

(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
2023年11月23日(23.11.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/223064 A1

(51) 国際特許分類:

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

(21) 国際出願番号: PCT/IB2022/000285

(22) 国際出願日: 2022年5月19日(19.05.2022)

(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). ルノー エス.ア.エス. (RENAULT S.A.S.) [FR/FR]; 〒92100 ブーローニュービヤンクール, アヴェニュー デュ ジェネラル ルクレール, 1 2 2 - 1 2 2 ビス Boulogne-Billancourt (FR).

(72) 発明者: 齋藤 直人(SAITO, Naoto); 〒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). 坂本和幸(SAKAMOTO, Kazuyuki); 〒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: IBC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, 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, ME, MG, MK, MN, 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, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ALL-SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 全固体電池

(57) Abstract: Provided is a means applicable to an all-solid-state battery provided with a positive electrode active material layer including a binder, said means being capable of improving strength of the positive electrode active material layer while minimizing decrease in energy density and decrease in energy output. This all-solid-state battery has a power generation element, wherein the power generation element includes a positive electrode including a positive electrode active material layer that contains a positive electrode active material and a binder, a negative electrode, and a solid electrolyte layer that is interposed between the positive electrode and the negative electrode and that contains a solid electrolyte; the orientation rate of the binder included in the positive electrode active material layer in the direction perpendicular to the lamination direction of the power generation element is 60% or more.

(57) 要約: バインダを含む正極活物質層を備えた全固体電池において、エネルギー密度の低下やエネルギー出力の低下を最小限に抑制しつつ、正極活物質層の強度を向上させうる手段を提供する。正極活物質及びバインダを含有する正極活物質層を含む正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に介在し、固体電解質を含有する固体電解質層と、を含む発電要素を有する全固体電池であって、前記正極活物質層に含まれる前記バインダの、前記発電要素の積層方向と垂直な方向への配向率が60%以上である、全固体電池。

WO 2023/223064 A1

明 細 書

発明の名称：全固体電池

技術分野

[0001] 本発明は、全固体電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化に対処するため、二酸化炭素量の低減が切に望まれている。自動車業界では、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）の導入による二酸化炭素排出量の低減に期待が集まっており、これらの実用化の鍵を握るモータ駆動用二次電池などの全固体電池の開発が盛んに行われている。

[0003] モータ駆動用二次電池としては、携帯電話やノートパソコン等に使用される民生用リチウム二次電池と比較して極めて高い出力特性、及び高いエネルギーを有することが求められている。したがって、現実的な全ての電池の中で最も高い理論エネルギーを有するリチウム二次電池が注目を集めており、現在急速に開発が進められている。

[0004] ここで、現在一般に普及しているリチウム二次電池は、電解質に可燃性の有機電解液を用いている。このような液系リチウム二次電池では、液漏れ、短絡、過充電などに対する安全対策が他の電池よりも厳しく求められる。

[0005] そこで近年、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二次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、全固体二次電池においては、従来の液系リチウム二次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。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及びエネルギー密度の大幅な向上が図れる。

[0006] しかしながら、全固体二次電池では、電池の一部を構成する正極活物質層が比較的脆く、短絡などの故障の原因となることが知られている。これに対

し、例えば、特開2019-021459号公報には、正極活物質層にバインダを含めることにより、正極活物質層を安定的に製造する方法が開示されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、本発明者らが検討したところ、特開2019-021459号公報に記載の正極活物質層では、正極活物質層の外周端部における強度を十分に改善できないことが判明した。一方で、強度を十分に改善するために、正極活物質層のバインダの含有率を増やすとエネルギー密度の低下やエネルギー出力の低下につながるという問題も判明した。

[0008] そこで本発明は、バインダを含む正極活物質層を備えた全固体電池において、エネルギー密度の低下やエネルギー出力の低下を最小限に抑制しつつ、正極活物質層の強度を向上させうる手段を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 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、正極活物質層に含まれるバインダの配向率を一定以上とすることで、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] 本発明の一形態に係る全固体電池は、正極活物質及びバインダを含有する正極活物質層を含む正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に介在し、固体電解質を含有する固体電解質層と、を含む発電要素を有する。そして、当該全固体電池は、前記正極活物質層に含まれる前記バインダの、前記発電要素の積層方向と垂直な方向への配向率が60%以上である点に特徴を有する。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る積層型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は、図1及び図2に示す積層型電池の発電要素を構成する単電池層の断面を拡大して表示した概略図である。

[図4]図4は、バインダの縦横比の算出方法を説明するための図である。

[図5]図5は、分岐鎖状である繊維状バインダの一例を表す模式図である。

[図6]図6は、正極活物質層を製造するための製造方法の一実施形態における成形工程の一例を模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の一形態は、正極活物質及びバインダを含有する正極活物質層を含む正極と、負極と、正極と負極との間に介在し、固体電解質を含有する固体電解質層と、を含む発電要素を有する全固体電池であって、正極活物質層に含まれるバインダの、発電要素の積層方向と垂直な方向への配向率が60%以上である、全固体電池である。本発明によれば、バインダを含む正極活物質層を備えた全固体電池において、エネルギー密度の低下やエネルギー出力の低下を最小限に抑制しつつ、正極活物質層の強度を向上させることができる。

[0013] 以下、図面を参照しながら、上述した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。以下では、全固体電池の一形態である、非双極型（内部並列接続型）で扁平積層型の全固体二次電池（以下、単に「積層型電池」や「全固体電池」とも称する）を例に挙げて本発明を説明する。上述したように、全固体二次電池を構成する固体電解質は、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、全固体二次電池においては、従来の液系リチウム二次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及びエネルギー密度の大幅な向上が図れるという利点もある。

- [0014] 図1は、本発明の一実施形態に係る積層型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。
- [0015] 図1に示すように、積層型電池10aは、長形状の扁平な形状を有しており、その両側部からは電力を取り出すための正極集電板27、負極集電板25が引き出されている。発電要素21は、積層型電池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、正極集電板27及び負極集電板25を外部に引き出した状態で密封されている。
- [0016] また、図1に示す集電板（27、25）の取り出しに関しても、特に制限されるものではない。正極集電板27と負極集電板25とを同じ辺から引き出すようにしてもよいし、正極集電板27と負極集電板25をそれぞれ複数に分けて、各辺から取り出し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。
- [0017] 図2に示すように、本実施形態の積層型電池10aは、実際に充放電反応が進行する扁平略矩形の発電要素21が、電池外装材であるラミネートフィルム29の内部に封止された構造を有する。ここで、発電要素21は、正極と、固体電解質層17と、負極とを積層した構成を有している。正極は、正極集電体11”の両面に正極活物質を含有する正極活物質層15が配置された構造を有する。負極は、負極集電体11’の両面に負極活物質を含有する負極活物質層13が配置された構造を有する。具体的には、1つの正極活物質層15とこれに隣接する負極活物質層13とが、固体電解質層17を介して対向するようにして、正極、固体電解質層及び負極がこの順に積層されている。これにより、隣接する正極、固体電解質層及び負極は、1つの単電池層19を構成する。したがって、図1に示す積層型電池10aは、単電池層19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。
- [0018] 正極集電体11”及び負極集電体11’には、各電極（正極及び負極）と

導通される正極集電板（タブ）27及び負極集電板（タブ）25がそれぞれ取り付けられ、電池外装材であるラミネートフィルム29の端部に挟まれるようにしてラミネートフィルム29の外部に導出される構造を有している。正極集電板27及び負極集電板25はそれぞれ、必要に応じて正極リード及び負極リード（図示せず）を介して、各電極の正極集電体11”及び負極集電体11’に超音波溶接や抵抗溶接などにより取り付けられていてもよい。

[0019] 図3は、図1及び図2に示す積層型電池10aの発電要素21を構成する単電池層19の断面を拡大して表示した概略図である。図3に示すように、本実施形態に係る単電池層19は、単電池層19を構成する負極集電体11’と、負極活物質層13と、固体電解質層17と、正極活物質層15と、正極集電体11”と、が順に積層された積層体である。そして、正極活物質層15にはバインダ30が含まれており、当該バインダは、発電要素の積層方向に対して垂直な方向（図中の矢印方向）への配向率が60%以上である。なお、「バインダの配向率」の詳細については、後述する。

[0020] 以下、本形態に係る全固体二次電池の主要な構成部材について説明する。

[0021] [集電体]

集電体は、電極活物質層からの電子の移動を媒介する機能を有する。集電体を構成する材料に特に制限はない。集電体の構成材料としては、例えば、金属や、導電性を有する樹脂が採用されうる。

[0022] 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。これらの他、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、集電体へのスパッタリングによる負極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。

[0023] また、導電性を有する樹脂としては、導電性高分子材料のほか、非導電性高分子材料に導電性フィラーが添加された樹脂が挙げられる。

[0024] 導電性フィラーは、導電性を有する物質であれば特に制限なく用いることができる。例えば、導電性、耐電位性、又はリチウムイオン遮断性に優れた材料として、金属及び導電性カーボンなどが挙げられる。

[0025] 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。

[0026] [正極活物質層]

本形態に係る正極活物質層は、正極活物質及びバインダを含む。

[0027] (正極活物質)

正極活物質の種類としては、特に制限されないが、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiVO_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、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が挙げられる。なかでも、リチウムとニッケルとを含有する複合酸化物が好ましく用いられ、さらに好ましくは $\text{Li}(\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Co})\text{O}_2$ 及びこれらの遷移金属の一部が他の元素により置換されたもの（以下、単に「NMC複合酸化物」とも称する）が用いられる。NMC複合酸化物は、リチウム原子層と遷移金属（Mn、Ni及びCoが秩序正しく配置）原子層とが酸素原子層を介して交互に積み重なった層状結晶構造を持ち、遷移金属Mの1原子あたり1個のLi原子が含まれ、取り出せるLi量が、スピネル系リチウムマンガン酸化物の2倍、つまり供給能力が2倍になり、高い容量を持つことができる。

[0028] NMC複合酸化物は、上述したように、遷移金属元素の一部が他の金属元素により置換されている複合酸化物も含む。その場合の他の元素としては、Ti、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、Sr、Cr、Fe、B

、Ga、In、Si、Mo、Y、Sn、V、Cu、Ag、Znなどが挙げられ、好ましくは、Ti、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、Sr、Crであり、より好ましくは、Ti、Zr、P、Al、Mg、Crであり、サイクル特性向上の観点から、さらに好ましくは、Ti、Zr、Al、Mg、Crである。

[0029] さらに、硫黄系正極活物質が用いられるのも好ましい実施形態の1つである。硫黄系正極活物質としては、有機硫黄化合物又は無機硫黄化合物の粒子又は薄膜が挙げられ、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。

[0030] 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。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、例えば、35～99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い。

[0031] (バインダ)

本形態に係る正極活物質層はバインダを含有し、当該バインダの、発電要素の積層方向と垂直な方向（単に「面方向」ともいう）への配向率が60%以上である。本形態に係る全固体電池によれば、正極活物質層におけるバインダの配向率が面方向に60%以上であることにより、エネルギー密度の低下や出力低下を最小限に抑制しつつ、正極活物質層の強度を向上させることができる。

[0032] 上記のような効果が奏されるメカニズムは完全には明らかとはなっていないが、以下のようなものが推定されている。すなわち、面方向へ配向するようにバインダが配置されることで、正極活物質層に対して積層方向からの外力（例えば、圧縮応力や曲げ応力）が加わったとしても、これに対抗する内力が生じ得る結果、正極活物質層の強度が十分なものとなる。同様に、正極活物質層に対して面方向からの外力（例えば、引っ張り応力やせん断応力）

が加わった際にも、上記のようにバインダが配置されることで、外力に対抗し得る内力が生じ得る結果、正極活物質層の強度が十分なものとなる。これにより、全固体電池が充放電により膨張収縮を繰り返した際も、外力による正極活物質層の割れや崩壊が生じにくくなり、全固体電池の出力低下を防ぐことができると考えられる。

[0033] また、正極活物質層の強度を上げる方法として、正極活物質層に含まれるバインダの含有量を増やすことが考えられるが、その場合、全固体電池のエネルギー密度が低下する。本形態に係る正極活物質層においては、面方向へ配向するようにバインダが配置されることで、上述したメカニズムにより、十分な強度を保つことができることから、バインダの含有量を減らすことができる。これにより、バインダの含有量が少なくとも、十分な強度を保ち、かつエネルギー密度が高い全固体電池を得ることができると考えられる。

[0034] 本形態に係る二次電池において、正極活物質層におけるバインダの配向率は以下のように算出することができる。

[0035] まず、発電要素の積層方向に対して平行な正極活物質層の断面におけるバインダの配置の状態を特定する。バインダの配置状態は、SEM-EDXにより断面を観察し、バインダに特有の元素をマッピングすることで特定することができる。なお、SEM-EDXと同等の結果が得られるのであれば、AES（オージェ電子分光分析法）、EPMA（電子プローブマイクロアナリシス）等を用いて断面におけるバインダのマッピングを行ってもよい。

[0036] 続いて、正極活物質層の断面における個々のバインダの配置状態から、バインダの縦横比の平均値を算出する。バインダの縦横比の平均値は、以下のように算出される。まず、断面の観察画像に含まれる全バインダから100個以上のバインダを抽出する。

[0037] 続いて、抽出された夫々のバインダについて縦横比を算出する。具体的には、上記の観察画像において、図4に示すように、発電要素の積層方向に対して平行な辺（縦辺、図4中のH）と、垂直な辺（横辺、図4中のW）と、を有する長方形（図4における破線で示した長方形）を、バインダ30が内

接するように設定する。そして、当該長方形の横辺の長さを縦辺の長さで除した値を縦横比 ($1 / \tan \theta$) として算出する。そして、抽出された各バイндаの縦横比の平均値を算出し、バイндаの縦横比の平均値 ($1 / \tan \theta$) とする。

[0038] 続いて、算出した縦横比の平均値 ($1 / \tan \theta$) から、 θ [°] を算出する。続いて、この θ の値から、以下の式1に基づき算出する値を、その正極活物質層におけるバイндаの配向率 (%) とする。

[0039] [数1]

$$\text{配向率 (\%)} = (1 - \theta / 90) \times 100 \dots (\text{式1})$$

[0040] なお、バイндаは正極活物質層において均一に分散していると考えられるため、少なくとも1つの正極活物質層断面を観察し算出した配向率を、正極活物質層全体のバイндаの配向率とすることができる。

[0041] 本形態に係る正極活物質層におけるバイндаの配向率の下限値は60%以上であるが、65%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、75%以上であることがさらに好ましく、80%以上であることが特に好ましく、85%以上であることが最も好ましい。バイндаの配向率の値が当該範囲にあることにより、正極活物質層に対して積層方向から外力（例えば、圧縮応力や曲げ応力）が加わった場合に、正極活物質層の強度をより十分なものとすることができる。また、本形態に係るバイндаの配向率の上限値は、90%以下であることが好ましい。バイндаの配向率の値が当該範囲にあることにより、積層方向に対して垂直な方向から外力（例えば、引っ張り応力やせん断応力）が加わった場合に、正極活物質層が十分な内力を発揮することができる。すなわち、本形態に係るバイндаの配向率は、60%以上90%以下であることが好ましく、65%以上90%以下であることがより好ましく、70%以上90%以下であることがさらに好ましく、75%以上90%以下であることがよりさらに好ましく、80%以上90%以下であることが特に好ましく、85%以上90%以下であることが最も好ましい。

[0042] 本形態に係る正極活物質層におけるバインダの含有量の上限値は、正極活物質層の全質量に対して、3.2質量%以下であることが好ましく、3.1質量%以下であることがより好ましく、3.0質量%以下であることがさらに好ましい。バインダの含有量が当該範囲にあることにより、全固体電池のエネルギー密度やエネルギー出力が十分に高いものとなる。一方、本形態に係る正極活物質層におけるバインダの含有量の下限値は、0.6質量%以上であることが好ましく、0.7質量%以上であることがより好ましく、0.8質量%以上であることがさらに好ましく、1.0質量%以上であることが特に好ましく、1.5質量%であることが最も好ましい。バインダの含有量が当該範囲にあることにより、正極活物質層の強度をより十分なものとすることができる。すなわち、本形態に係る正極活物質層におけるバインダの含有量は、正極活物質層の全質量に対して、0.6質量%以上3.2質量%以下であることが好ましく、0.7質量%以上3.1質量%以下であることがより好ましく、0.8質量%以上3.0質量%以下であることがさらに好ましく、1.0質量%以上3.0質量%以下であることが特に好ましく、1.5質量%以上3.0質量%以下であることが最も好ましい。

[0043] バインダとしては、特に限定されないが、例えば、以下の材料が挙げられる。

[0044] 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（P V D F）（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、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（S B R）、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及びその水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体及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（F E P）、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ー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ーヘキサフルオロプロピレンー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ー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ーペンタフルオロプロピレンー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ーパーフルオロメチルビニルエーテルー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ー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、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、他の成分と絡み合うことで正極活物質層の強度をより十分なものとすることができるという観点から、バインダは繊維状バインダを含むことが好ましい。本明細書において、「繊維状バインダ」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 μm 以下である繊維から主に構成されるバインダを指す。ここで、アスペクト比は、バインダの最大フェレー径を最小フェレー径で除すことにより算出される。なお、最大フェレー径とは、バインダの輪郭を平行な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、バインダの輪郭を平行な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。あるバインダが上記繊維から「主に構成される」とは、SEM観察画像における当該バインダの総面積に占める、上記繊維部分の面積割合が50%以上であることを意味する。1つの繊維状バインダは、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

μm 以下である繊維以外の部分（アスペクト比が10未満である部分または最小フェレー径が $0.2\mu\text{m}$ を超える部分）を含みうる。ただし、SEM観察画像における繊維状バイндаの総面積に占める、繊維以外の部分の面積割合は、50%未満であることが必須であり、20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましく、5%以下であることがさらに好ましい（下限値は0%）。繊維状バイндаは、1本の繊維のみから構成されるものだけでなく、2本以上の繊維が互いに連結された構成を有するものも含む。2本以上の繊維が互いに連結された構成を有するバイндаの具体的な形状としては、分岐鎖状、放射状および網目状並びにこれらを組み合わせた形状が挙げられる。ここで、2本以上の繊維が互いに連結された構成を有するバイндаにおける最大フェレー径および最小フェレー径の求め方について説明する。図5は、分岐鎖状である繊維状バイндаの一例を表す模式図である。図5に示すバイнда30は、繊維X、繊維Yおよび繊維Zが互いに連結された構成を有する。各破線は、繊維の幅の中心（ $1/2$ 幅）を結んだ線を表し、点A、点Bおよび点Cは、各破線の端を表す。なお、各破線の端は、繊維の端と一致する。点Dは、3本の破線の交点を表す。すなわち、図5に示されるバイнда30は、点Aから点Dまでの繊維Xと、点Bから点Dまでの繊維Yと、点Cから点Dまでの繊維Zとが、点Dにおいて結合した形状を有しているとも言える。図5に示すバイнда30における繊維Xの最大フェレー径は、点Aから点Dまでの距離として定義される。同様に、繊維Yの最大フェレー径は、点Bから点Dまでの距離であり、繊維Zの最大フェレー径は、点Cから点Dまでの距離である。また、繊維Xの最小フェレー径は点Aから点Dまでの間のバイнда（繊維）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Yおよび繊維Zの最小フェレー径についても同様である。図5に示すバイнда30において、繊維Yおよび繊維Zは、アスペクト比が10以上であり、かつ、最小フェレー径が $0.2\mu\text{m}$ 以下である繊維であるが、繊維Xは、アスペクト比が10未満である。ただし、バイнда30の総面積に占める、繊維X部分の面積は50%未満

であるため、図5に示されるバインダは、繊維状バインダであると言える。繊維状バインダの種類としては、正極活物質層において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、せん断力を加えることによりフィブリル化するバインダを好適に使用できる。このようなフィブリル化するバインダの種類としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、セルロースナノファイバなどのナノファイバ及びケブラー（Kevlar、登録商標、ポリパラフェニレンテレフタルアミド）繊維が好ましく、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）がより好ましい。繊維状バインダは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。なお、本明細書において、バインダについての化合物名の記載は、当該化合物名が示す化合物のみならず、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。

[0045] 繊維状バインダの長さは5～50 μm であることが好ましく、8～15 μm であることがより好ましい。また、繊維状バインダの直径は20～500nmであることが好ましく、50～200nmであることがより好ましい。バインダの大きさをこのような範囲とすることにより、正極活物質層の強度がより十分なものとなる。なお、繊維状バインダの長さ及び直径は、透過型電子顕微鏡（TEM）又は走査型電子顕微鏡（SEM）などを用いて実測した数～数十個の平均値とすることができる。

[0046] （固体電解質）

正極活物質層は、固体電解質をさらに含むことが好ましい。正極活物質層が固体電解質を含むことにより、正極活物質層のイオン伝導性を向上させることができる。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、イオン伝導度が高いという観点からは、硫化物固

体電解質を含むことが好ましい。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。

[0047] 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 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O-LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-B}_2\text{S}_3\text{-LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Z}_m\text{S}_n$ （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 及び 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。

[0048] 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。

[0049] また、硫化物固体電解質が $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系である場合、 Li_2S 及び P_2S_5 の割合は、モル比で、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=50:50\sim 100:0$ の範囲内であることが好ましく、なかでも $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=70:30\sim 80:20$ であることが好ましい。

[0050] また、硫化物固体電解質は、硫化物ガラスであってもよく、結晶化硫化物ガラスであってもよく、固相法により得られる結晶質材料であってもよい。なお、硫化物ガラスは、例えば原料組成物に対してメカニカルミリング（ボールミル等）を行うことにより得ることができる。また、結晶化硫化物ガラスは、例えば硫化物ガラスを結晶化温度以上の温度で熱処理を行うことにより得ることができる。また、硫化物固体電解質の常温（25℃）におけるイオン伝導度（例えば、 Li イオン伝導度）は、例えば、 $1\times 10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上であることが好ましく、 $1\times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ 以上であることがより好ましい。なお、固体電解質の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。

[0051] 固体電解質の形状としては、例えば、真球状、楕円球状等の粒子形状、薄膜形状等が挙げられる。固体電解質が粒子形状である場合、その平均粒子径（ D_{50} ）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（ D_{50} ）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。

[0052] 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。

[0053] (導電助剤)

本形態に係る正極活物質層は導電助剤を含み得る。正極活物質層が導電助剤を含むと、正極活物質層の内部における電子ネットワークが効果的に形成され、電池の出力特性の向上に寄与しうる。導電助剤としては、例えば、アルミニウム、ステンレス (SUS)、銀、金、銅、チタン等の金属、これらの金属を含む合金又は金属酸化物；炭素繊維 (具体的には、気相成長炭素繊維 (VGCF)、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維、活性炭素繊維等)、カーボンナノチューブ (CNT)、カーボンブラック (具体的には、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、サーマルランプブラック等) 等のカーボンが挙げられるが、これらに限定されない。また、粒子状のセラミック材料や樹脂材料の周りに上記金属材料をめっき等でコーティングしたのも導電助剤として使用できる。これらの導電助剤の中でも、電氣的安定性の観点から、アルミニウム、ステンレス、銀、金、銅、チタン、及びカーボンからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、アルミニウム、ステンレス、銀、金、及びカーボンからなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましく、カーボンを少なくとも1種を含むことがさらに好ましい。これらの導電助剤は、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。導電助剤の電子伝導率は、 1 S/m 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^2\text{ S/m}$ 以上であることがより好ましく、 $1 \times 10^4\text{ S/m}$ 以上であることがさらに好ましく、 $1 \times 10^5\text{ S/m}$ 以上であることがさらに好ましい。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 $1 \times 10^7\text{ S/m}$ 以下である。

[0054] 導電助剤の形状は、特に制限されないが、繊維状又は扁平状であることが好ましく、繊維状であることがより好ましい。導電助剤がこれらの形状であることにより正極活物質層の強度が十分なものとなり、特に導電助剤の形状が繊維状であることにより、導電助剤が正極活物質層の他の成分と絡み合うことで、正極活物質層の強度がより十分なものとなる。

- [0055] 繊維状の導電助剤としては、例えば、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維等の炭素繊維、合成繊維の中に導電性のよい金属や黒鉛を均一に分散させてなる導電性繊維、ステンレス鋼のような金属を繊維化した金属繊維、有機物繊維の表面を金属で被覆した導電性繊維、有機物繊維の表面を、導電性物質を含む樹脂で被覆した導電性繊維等が挙げられる。なかでも、導電性に優れ、軽量であることから炭素繊維が好ましい。
- [0056] 導電助剤が繊維状の場合は、その長さは5～20 μm であることが好ましく、8～15 μm であることがより好ましい。また、導電助剤が繊維状の場合には、導電助剤の直径が20～500 nmであることが好ましく、50～300 nmであることがより好ましい。導電助剤の大きさをこのような範囲とすることにより、正極活物質層の強度がより十分なものとなる。なお、繊維状の導電助剤の長さ及び直径は、透過型電子顕微鏡（TEM）又は走査型電子顕微鏡（SEM）などを用いて実測した数～数十個の平均値とすることができる。
- [0057] 導電助剤の形状は、繊維状のほか、粒子状であってもよく、粒子の形状は特に限定されず、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構わない。導電助剤が粒子状である場合の平均粒子径（一次粒子径）は、特に限定されるものではないが、電池の電気特性の観点から、0.01～10 μm であることが好ましい。なお、本明細書中において、「導電助剤の粒子径」とは、導電助剤の輪郭線上の任意の2点間における距離のうち、最大の距離Lを意味する。「導電助剤の平均粒子径」の値としては、走査型電子顕微鏡（SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）などの観察手段を用い、数～数十視野中に観察される粒子の粒子径の平均値として算出される値を採用するものとする。
- [0058] 正極活物質層が導電助剤を含む場合、当該正極活物質層における導電助剤の含有量は特に制限されないが、正極活物質層の合計質量に対して、好ましくは0～10質量%であり、より好ましくは1.0～8質量%であり、さらに好ましくは2.0～5.0質量%である。このような範囲であれば、正極

活物質層においてより強固な電子伝導パスを形成することが可能となり、電池特性の向上に有効に寄与することが可能である。

[0059] 本形態に係る正極活物質層における導電助剤の発電要素の積層方向と垂直な方向（面方向）への配向率の下限値は、面方向へ55%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましく、65%以上であることがさらに好ましく、70%以上であることが特に好ましい。導電助剤の配向率が上記の範囲内にあることにより、正極活物質層の強度をより十分なものとすることができる。また、本形態に係る導電助剤の配向率の上限値は、90%以下であることが好ましい。導電助剤の配向率の上限が当該範囲にあることにより、正極活物質層に対して面方向から外力（例えば、引っ張り応力やせん断応力）が加わった場合に、正極活物質層が十分な内力を発揮することができる。すなわち、本形態に係る導電助剤の配向率は、55%以上90%以下であることが好ましく、60%以上90%以下であることがより好ましく、65%以上90%以下であることがさらに好ましく、70%以上90%以下であることが特に好ましい。なお、導電助剤の配向率は、前述したバイндаの配向率と同様の方法を用いて算出する。

[0060] 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、より好ましくは40~100 μm である。

[0061] [固体電解質層]

固体電解質層は、固体電解質を主成分として含有し、負極活物質層と正極活物質層との間に介在する層である。固体電解質層に含有される固体電解質の具体的な形態については上述したものと同様であるため、ここでは詳細な説明を省略する。

[0062] 固体電解質層における固体電解質の含有量は、例えば、10~100質量%の範囲内であることが好ましく、50~100質量%の範囲内であることがより好ましく、90~100質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0063] 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。固体電解質層に含有されうるバインダの具体的な形態については上述したものと同様であるため、ここでは詳細な説明を省略する。

[0064] 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、電池の体積エネルギー密度を向上させようという観点からは、好ましくは $600\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $500\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $400\ \mu\text{m}$ 以下である。一方、固体電解質層の厚みの下限値について特に制限はないが、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上である。

[0065] [負極活物質層]

負極活物質層は、負極活物質を含む。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金属を用いてもよい。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、金属リチウムのほか、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、金属リチウム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、金属リチウム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、負極活物質が金属リチウムまたはリチウム含有合金を用いる場合、本形態に係る全固体電池は、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りうる。したがって、このような形態では、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の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。

[0066] 一方、全固体電池がリチウム析出型のものではない場合、負極活物質層は

、上述した正極活物質層と同様に、負極活物質に加えて、固体電解質、バインダ、および導電助剤をさらに含むことが好ましい。これらの材料の具体例や好ましい形態などについては、正極活物質層の欄において上述した通りである。

[0067] 負極活物質層における負極活物質の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば、40～99質量%の範囲内であることが好ましく、50～90質量%の範囲内であることがより好ましい。

[0068] [正極リード及び負極リード]

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。正極及び負極リードの構成材料としては、公知のリチウムイオン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。

[0069] [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及び図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を用いた袋状のケースが用いられうる。

[0070] 以上、全固体電池の一実施形態を説明したが、本発明は上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。

[0071] 例えば、本形態に係る全固体電池において、固体電解質層は、従来公知の液体電解質（電解液）をさらに含有していてもよい。固体電解質層に含まれる液体電解質（電解液）の量について特に制限はないが、固体電解質により形成された固体電解質層の形状が保持され、液体電解質（電解液）の液漏れが生じない程度の量であることが好ましい。

[0072] [全固体電池（正極活物質層）の製造方法]

本形態に係る全固体電池の製造方法は、特に制限されない。ここでは、本形態に係る全固体電池の特徴的な構成である正極活物質層の作製方法の一例を説明する。当該作製方法においては、まず、正極活物質およびバインダ、並びに必要に応じて固体電解質および導電助剤を含有する粉体組成物（正極合剤）を調製する。次いで、この粉体組成物（正極合剤）をロールプレス機にて圧延処理を施すことで、正極活物質層を作製する。すなわち、本発明の他の形態によれば、本発明の一形態に係る全固体電池に用いるための正極活物質層の製造方法もまた、提供される。この製造方法は、正極活物質およびバインダ（並びに、必要に応じて固体電解質および導電助剤）を含有する粉体組成物（正極合剤）をロールプレス機に供給し、前記ロールプレス機を用いて前記粉体組成物に対して2回以上のロール圧延処理を施してシート状に成形することにより前記正極活物質層を得る成形工程を有する点に特徴がある。

[0073] なお、本明細書において「ロールプレス機」とは、外周面を対向して平行に配置された少なくとも一対の円柱型加圧ロールと上記ロールの回転駆動機構とを備え、上記の一対のロールの間で上述した粉体組成物（正極合剤）を挟んでシート状に圧延する機械である。ロールの材質および大きさ、回転機構の様式並びに上記ロールおよび回転機構の配置等は特に制限されない。また、上記の一対のロールの間から正極活物質層が吐出される方向は特に限定されず、水平方向であっても下向きであってもよい。

[0074] ここではまず、上述した製造方法において原料として用いられる粉体組成物（電極合剤）について説明する。この粉体組成物は、正極活物質およびバインダを必須に含有し、好ましくは固体電解質および導電助剤をさらに含有する。「粉体組成物」とは、溶媒等の液体成分を実質的に含有しない状態の固形分から構成される混合物を意味する。なお、粉体組成物における液体成分の含有量は、粉体組成物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。

[0075] 粉体組成物を得るための方法について特に制限はなく、粉体組成物を構成する各成分を任意の順序で添加して混合すればよい。この際の混合手段についても特に制限はなく、従来公知の乳鉢、ミキサーやミル等の混合手段を用いた方法が適宜採用されうる。ここで、粉体混合物にバインダを配合する手法について特に制限はなく、バインダを別途準備して他の成分と混合してもよい。また、粉体混合物に繊維状バインダを含ませたい場合には、繊維状バインダの前駆体であるフィブリル化しうるバインダを他の成分とともに混合する際に当該フィブリル化しうるバインダに対してせん断力を加えてフィブリル化させることで、繊維状バインダを粉体組成物中に生成させてもよい。

[0076] 本形態に係る製造方法では、正極活物質およびバインダ（並びに、必要に応じて固体電解質および導電助剤）を含有する粉体組成物（正極合剤）をロールプレス機に供給し、前記ロールプレス機を用いて前記粉体組成物に対して圧延処理を施してシート状に成形する。この際、前記ロールプレス機を用いて前記粉体組成物に対して2回以上のロール圧延処理を施してシート状に成形する。

[0077] 図6は、正極活物質層15を製造するための製造方法の一実施形態における成形工程の一例を模式的に示す図である。図6に示すように、本形態に係る製造方法の成形工程では、粉体組成物（正極合剤）100をロールプレス機に供給し、前記ロールプレス機を用いて（具体的には、ロールプレス機が有するロール110により圧縮して）、前記粉体組成物（正極合剤）100に対して圧延処理を施してシート状に成形する。シート状に成形された粉体組成物（正極合剤）100は、正極活物質層15となり、水平方向に排出された後、基材200表面に積層される。なお、成形工程においてシート状に成形された粉体組成物（正極合剤）を排出する方向は特に限定されず、正極活物質層が例えば鉛直方向に排出されていてもよい。

[0078] 粉体組成物（正極合剤）100が成形される速度に応じて、基材200を一方向に移動させてもよい。基材200を一方向に移動させる手段は特に限

定されないが、図6に示すように、載置部210aと駆動部210bとからなる基材搬送手段210により、基材200を一方向（図6中、矢印Aで示す方向）に移動させてもよい。また、基材200自身が十分な機械的強度を有している場合には、載置部210aを設けることなく、駆動部210b上に直接基材200を配置する等の方法によって、基材200を一方向に移動させてもよい。

[0079] 製造方法においては、ロールプレス機を用いて粉体組成物に対して2回以上のロール圧延処理を施してシート状に成形する。この際、ロールプレス機の線圧や圧延処理の回数、ロールの回転速度などの条件を適宜調節することにより、本発明の一形態に係る全固体電池に用いるための正極活物質層が得られる。

[0080] 粉体組成物に対してロールプレス機を用いて圧延処理を施す回数については、一義的には規定しにくいだが、好ましくは4～10回であり、より好ましくは5～6回である。圧延処理の実施回数を上記の範囲とすることで、バインダ（さらには導電助剤）の配向率を所望の値としやすくなる。

[0081] ロールプレス機が粉体組成物に加える線圧は、35～3500N/cmであることが好ましい。なお、ロールプレス機が粉体組成物に加える線圧は、ロールプレス機に付属するロードセルによる得られる荷重とプレス後の電極幅とにより計算した線圧を意味する。ロールプレス機が有するロールの間隔としては、特に限定されないが、粉体組成物に加える線圧の観点、正極活物質層の膜厚を調整する観点から、100～1000 μ mであることが好ましい。また、ロールプレス機のロールの回転速度としては、特に限定されないが、十分なプレス保持時間を保つ観点から、1～20m/分であることが好ましい。

[0082] 本形態に係る製造方法によれば、正極活物質を含む粉体組成物をロールプレス機により成形するという簡便な操作で正極活物質層を得ることができるため、成形ミスが起こりにくく、歩留まりが高い。また、粉体組成物に含まれるバインダに対して成形時にロールプレスの流れ方向のせん断力を印加す

ることができる。このような圧延処理を複数回行う結果、粉体組成物の状態ではランダムな配向を有していたバインダ（好ましくは繊維状バインダ）は、発電要素の積層方向と垂直な方向（面方向）へ配向することとなる。

[0083] ロールプレス機を用いた2回目以降の圧延処理は、例えば、1回以上の圧延処理を施して得られた正極活物質層を折りたたんで積層体とし、当該積層体の厚さの半分以下の厚さとなるようにロールプレス機のロール間のギャップを設定して実施してもよい。正極活物質層の折りたたみ方は特に制限されないが、例えば、二つ折り、三つ折り、四つ折りなどが挙げられる。

[0084] なお、上記のようにして製造された正極活物質層を有する全固体電池は、例えば以下のように製造される。まず、正極集電体と、正極活物質層と、固体電解質層と、負極集電体と、をこの順に積層し、静水圧プレス等により張り合わせ発電要素を得る。次いで得られた発電要素に正極リード及び負極リードを接続して、アルミニウムラミネートフィルムなどの電池外装体の内部に入れ、真空封止する。これにより、本実施形態に係る全固体電池を作製することができる。なお、固体電解質層と、負極集電体と、の間には、必要に応じて負極活物質層を設けることもできる。

[0085] 以上、全固体電池の一実施形態を説明したが、本発明は上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。

実施例

[0086] 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。

[0087] 《正極活物質層、固体電解質層及び試験用セルの作製》

（正極活物質層の作製）

[比較例1]

正極活物質層の構成材料として、正極活物質であるNMC複合酸化物（ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ ）と、リチウムイオン伝導性のハロゲン含有硫化物固体電解質であるアルジロダイト型固体電解質（ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、平均

粒子径 (D50) 0.8 μm) と、繊維状の導電助剤である気相成長炭素繊維 (VGCF) と、フィブリル化するバインダであるポリテトラフルオロエチレン (polytetrafluoroethylene, PTFE) とを準備した。露点 -68°C 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、NMC 複合酸化物、固体電解質、バインダ (PTFE)、及び繊維状の導電助剤 (VGCF) を 78.8 : 15.3 : 2.9 : 3.0 の質量比となるように秤量し、メノウ乳鉢で混合した後、遊星ボールミルでさらに混合攪拌した。これによりバインダ (PTFE) をフィブリル化させて、粉体組成物 (正極合剤) を得た。PTFE がフィブリル化して繊維状となったことを確認した後、得られた粉体組成物 (正極合剤) をロールプレス機にセットされた粉体投入口に供給した。そして、ロールプレス機 (条件については以下に示す) を用いて当該粉体組成物に対して圧延処理を施すことにより当該粉体組成物をシート状に成形して、比較例 1 の正極活物質層を作製した。正極活物質層におけるバインダの含有量は 2.9 質量% であり、導電助剤の含有量は 3.0 質量% であった。

[0088] (ロールプレス機の条件)

- ・ロールサイズ : 250 mm ϕ \times 400 mm
- ・ロール回転速度 : 1 m / 分
- ・圧力 : 10 kN (線圧 : 25 kN / m)。

[0089] [比較例 2 の正極活物質層]

正極活物質層におけるバインダの含有量を 3.3 質量% とした以外は、比較例 1 と同様の方法で比較例 2 の正極活物質層を得た。

[0090] [比較例 3 の正極活物質層]

正極活物質層におけるバインダの含有量を 0.5 質量% とした以外は比較例 1 と同様の用法で比較例 3 の正極活物質層を作製した。

[0091] [比較例 4 の正極活物質層]

比較例 1 と同様の方法で正極活物質層を得、当該正極活物質層を 2 つに折りたたみ、ロールプレス機を用いて圧縮する圧延処理を 2 回行った以外は同

様にして、比較例4の正極活物質層を作製した。ここで、2回目以降の圧延処理は、ロール間のギャップを、供給される粉体組成物の厚みよりも半分以下として圧縮することで行った（以下同様）。

[0092] [実施例1の正極活物質層]

比較例4の方法で作成した正極活物質層を、さらに2つに折りたたみ、ロールプレス機を用いて圧縮する圧延処理を2回行った以外は同様にして、実施例1の正極活物質層を作製した。

[0093] [実施例2の正極活物質層]

比較例1と同様の方法で正極活物質層を得、当該正極活物質層を3つに折りたたみ、ロールプレス機を用いて圧縮する圧延処理を4回行った以外は同様にして、実施例1の正極活物質層を作製した。

[0094] [実施例3の正極活物質層]

実施例2の方法で得た正極活物質層を、さらに3つに折りたたみ、ロールプレス機を用いて圧縮する圧延処理を1回行った以外は同様にして、実施例3の正極活物質層を作製した。

[0095] [実施例4の正極活物質層]

導電助剤をカーボンブラック（CB）とした以外は、比較例1と同様の方法で、正極活物質層を作製した。続いて、当該正極活物質層を3つに折りたたみ、ロールプレス機を用いて圧縮する圧延処理を4回行い、さらに4つに折りたたみ、ロールプレス機を用いて圧縮する圧延処理を2回行い、実施例4の正極活物質層を作製した。

[0096] (固体電解質層の作製)

リチウムイオン伝導性のハロゲン含有硫化物固体電解質であるアルジロダイト型固体電解質（ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、平均粒子径（D50） $3\mu\text{m}$ ）とバインダであるポリフッ化ビニリデン（PVdF）を95：5の質量比で混合し、適量の酢酸ブチルを溶媒として添加し、混合して固体電解質スラリーを調製した。上記で調製した固体電解質スラリーを、負極集電体としてのステンレス（SUS430LX）箔（厚さ $10\mu\text{m}$ ）の一方の表面に塗工し、乾燥

することにより固体電解質層（目付量 3.7 mg/cm^2 、プレス後の厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ ）を形成した。これにより、固体電解質層と負極集電体との積層体を得た。

[0097] （試験用セルの作製）

正極集電体としてのアルミニウム箔（厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ ）と、上記で作製した比較例1～4及び実施例1～4の正極活物質層と、上記で作製した固体電解質層と負極集電体との積層体と、を正極集電体／正極活物質層／固体電解質層／負極集電体の順番になるように重ねた後、静水圧プレス（ 700 MPa 、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、1分間）により貼り合わせ、正極集電体／正極活物質層／固体電解質層／負極集電体の積層体を得た。次いで得られた積層体に正極リード及び負極リードを接続してアルミニウムラミネートフィルムの内部に入れ、真空封止することにより、比較例1～4及び実施例1～4の試験用セルを作製した。

[0098] 《正極活物質層の評価》

（バインダの配向率の評価）

上述の比較例1～4及び実施例1～4で得られた正極活物質層の断面を観察し、試験用セルの積層方向と垂直な方向（面方向）へのバインダの配向率を算出した。

[0099] まず、比較例1～4及び実施例1～4の正極活物質層の断面だしを行い、正極活物質層の断面について、SEM-EDXを用いて、当該断面におけるバインダの配置の状態を特定した。具体的には、SEM-EDXにより断面を観察し、バインダに特有の元素（ここではフッ素（F）元素）をマッピングすることでバインダの配置の状態を特定した。SEM（走査型電子顕微鏡）は日立ハイテク社製、Regulus 8230を、EDX（エネルギー分散型X線分析装置）は、オックスフォード・インストゥルメンツ社製、Ultim（登録商標）Extremeを用いた。

[0100]

続いて、得られたマッピングのデータを、画像処理装置に入力し、断面の

観察画像に含まれる全バイндаから100個以上のバイндаを抽出した。そして、抽出されたバイндаのそれぞれについて、図4に示すように、当該バイндаが内接する長方形の縦辺と横辺の長さを測定し、縦横比（横辺の長さ／縦辺の長さ； $1/\tan\theta$ ）を算出した。そして、各バイндаの縦横比の平均値を算出し、バイндаの縦横比の平均値とした。結果を表1に示す。

[0101] 続いて、得られたバイндаの縦横比の平均値（ $1/\tan\theta$ ）の値から、 θ [°] を算出し、さらに、以下の式1に基づき、バイндаの配向率（%）を算出した。結果を表1に示す。

[0102] [数2]

$$\text{配向率 (\%)} = (1 - \theta / 90) \times 100 \cdots (\text{式1})$$

[0103] （導電助剤の配向率の評価）

上述の比較例1～4及び実施例1～4で得られた正極活物質層の断面を観察し、試験用セルの積層方向と垂直な方向（面方向）への導電助剤の配向率を算出した。

[0104] まず、比較例1～4及び実施例1～4の正極活物質層の断面だしを行い、正極活物質層の断面について、SEM-EDXを用いて、当該断面におけるバイндаの配置の状態を特定した。具体的には、SEM-EDXにより断面を観察し、導電助剤を構成する元素（ここでは炭素（C）元素）をマッピングし、バイндаのマッピング結果との差分から導電助剤の配置の状態を特定した。

[0105] 続いて、得られたマッピングのデータを、画像処理装置に入力し、断面の観察画像に含まれる全バイндаから100個以上のバイндаを抽出した。そして、抽出された導電助剤のそれぞれについて、図4に示すように、当該導電助剤が内接する長方形の縦辺と横辺の長さを測定し、縦横比（横辺の長さ／縦辺の長さ； $1/\tan\theta$ ）を算出した。そして、各導電助剤の縦横比の平均値を算出し、導電助剤の縦横比の平均値とした。結果を表1に示す。

[0106] 続いて、得られた縦横比の平均値（ $1/\tan\theta$ ）の値から、 θ [°] を算出し、さらに、上述の式1に基づき、導電助剤の配向率（%）を算出した

。結果を表1に示す。

[0107] (正極活物質層の引張試験)

引張弾性率の測定は、引張試験機を用いてJIS K7161:2014に準じて行った。試料としては、比較例1~4及び実施例1~4で得られた正極活物質層をダンベル状に打ち抜いたものを用いた。試験速度は1mm/とし、上記面方向を引張方向として、試験片が切断されるまで行った。結果は、それぞれの比較例及び実施例の試験結果を、比較例1の試験結果で除した値として、表1に示す。

[0108] 《試験用セルの評価》

(試験用セルの性能評価)

電気化学診断装置(BioLogic社製、VSP-300)を用い、25℃に設定した定温恒温槽中で、以下のサイクル試験により、上記で作製した比較例1~4及び実施例1~4の試験用セルのサイクル耐久性を評価した。

[0109] 25℃で0.05C-3.1V定電流定電圧充電でカットオフ電流0.01Cの条件で満充電した後に、カットオフ電圧1.1Vで0.05C放電した。そして、50サイクル目における放電容量の初回サイクル時の放電容量に対する百分率として、50サイクル目放電容量維持率[%]を算出した。表1に示す結果は、比較例2及び実施例1~4の放電容量維持率を、比較例2の放電容量維持率で除した値である。なお、比較例1、2及び4では、50サイクル目を迎える前に短絡が生じた。

[0110] (正極活物質層の割れの評価)

上記のサイクル試験後、比較例1~4及び実施例1~4の試験用セルを解体し、正極活物質層の割れの有無を目視で確認した。結果を表1に示す。

[0111]

[表1]

	バインダ				導電助剤				評価		
	含有量 (質量%)	縦横比の 平均値	θ ($^{\circ}$)	配向率 (%)	種類	縦横比の 平均値	θ ($^{\circ}$)	配向率 (%)	引張試験	割れ	性能
比較例1	2.9	1.00	45.00	50.00	VGCF	1.00	45.00	50.00	1.00	有	評価不可
比較例2	3.3	1.01	44.71	50.32	VGCF	1.00	45.00	50.00	1.10	無	1.00
比較例3	0.5	1.11	42.02	53.31	VGCF	1.00	45.00	50.00	0.78	有	評価不可
比較例4	2.9	1.22	39.34	56.29	VGCF	1.08	42.80	52.45	1.00	有	評価不可
実施例1	2.9	1.50	33.69	62.57	VGCF	1.32	37.15	58.73	1.12	無	1.05
実施例2	2.9	2.70	20.32	77.42	VGCF	1.56	32.66	63.71	1.21	無	1.16
実施例3	2.9	4.26	13.21	85.32	VGCF	2.22	24.25	73.06	1.38	無	1.26
実施例4	2.9	3.80	14.74	83.62	CB	2.20	24.44	72.84	1.20	無	1.09

[0112] バインダの配向率が60%以上である実施例1～4の正極活物質層は、配

向率が60%に満たない比較例1～4よりも、引張試験の強度が優れた結果となった。また、同様に、実施例1～4の試験用セルは、サイクル試験において、比較例1～4よりも優れた性能を示し、さらにサイクル試験後の正極活物質層の割れもないという結果になった。

符号の説明

- [0113] 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、
30 バインダ、
110 ロール、
200 基材、
210 基材搬送手段、
210a 載置部、
210b 駆動部、
H 縦辺、
W 横辺。

請求の範囲

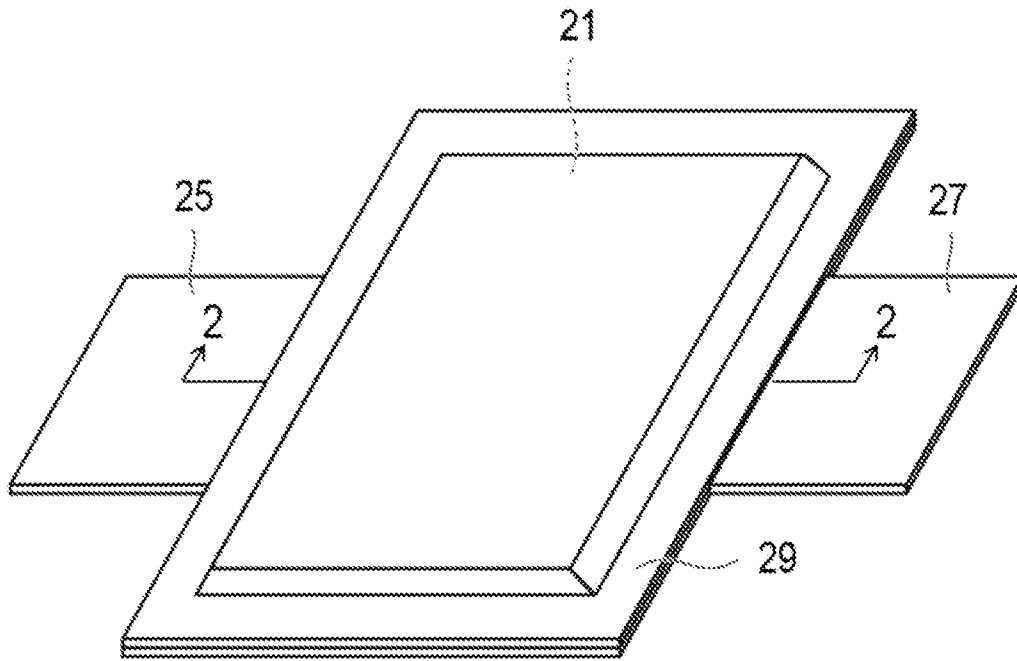
- [請求項1] 正極活物質及びバインダを含有する正極活物質層を含む正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に介在し、固体電解質を含有する固体電解質層と、を含む発電要素を有する全固体電池であって、前記正極活物質層に含まれる前記バインダの、前記発電要素の積層方向と垂直な方向への配向率が60%以上である、全固体電池。
- [請求項2] 前記バインダの配向率が60%以上90%以下である、請求項1に記載の全固体電池。
- [請求項3] 前記バインダの配向率が75%以上90%以下である、請求項1に記載の全固体電池。
- [請求項4] 前記正極活物質層における前記バインダの含有量が、前記正極活物質層の全質量に対して、0.6質量%以上3.2質量%以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の全固体電池。
- [請求項5] 前記バインダが繊維状バインダを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の全固体電池。
- [請求項6] 前記繊維状バインダがポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、セルロースナノファイバなどのナノファイバ及びケブラー繊維からなる群から選択される1種又は2種以上を含む、請求項5に記載の全固体電池。
- [請求項7] 前記正極活物質層が導電助剤をさらに含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の全固体電池。
- [請求項8] 前記正極活物質層に含まれる前記導電助剤の、前記発電要素の積層方向と垂直な方向への配向率が55%以上である、請求項7に記載の全固体電池。
- [請求項9] 前記導電助剤の形状が繊維状又は扁平状である、請求項7に記載の全固体電池。

[請求項10] 請求項1に記載の全固体電池に用いるための正極活物質層の製造方法であって、

前記正極活物質及びバインダを含有する粉体組成物をロールプレス機に供給し、前記ロールプレス機を用いて前記粉体組成物に対して2回以上の圧延処理を施してシート状に成形することにより前記電極活物質層を得る成形工程を有する、全固体電池用正極活物質層の製造方法。

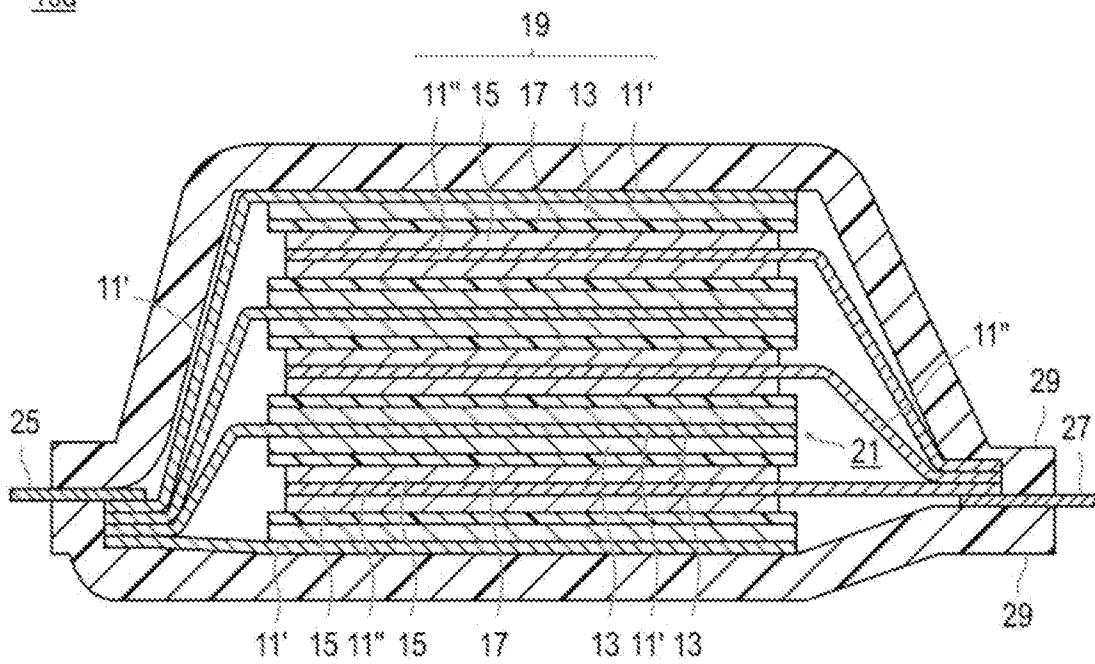
[圖1]

10a



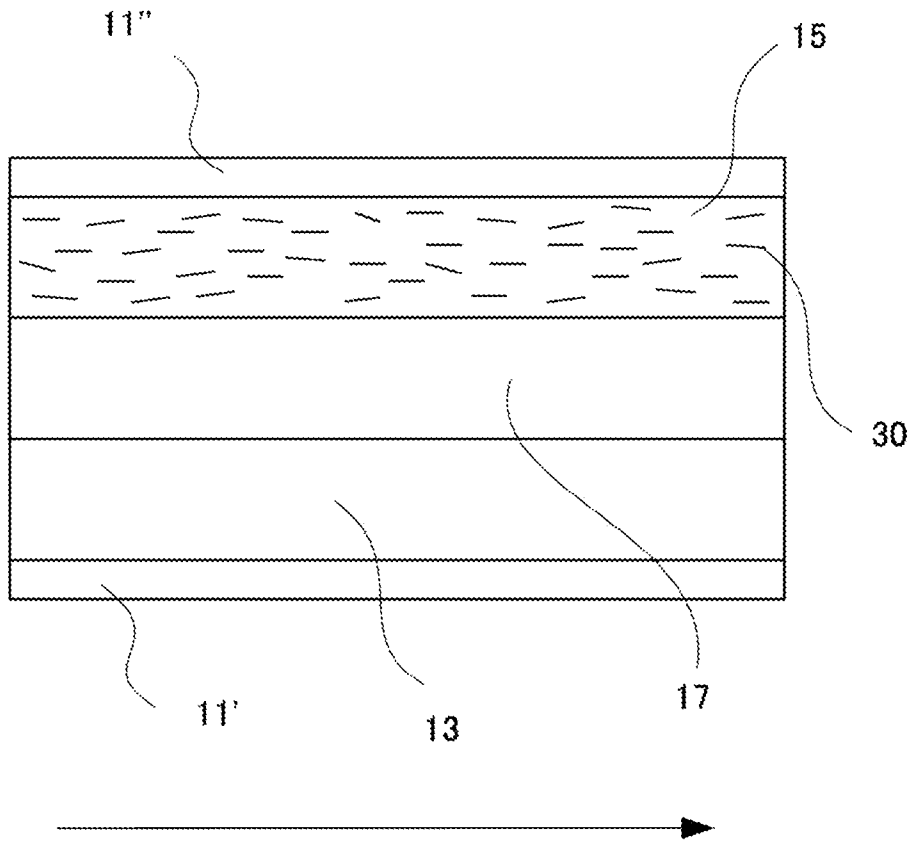
[圖2]

10a

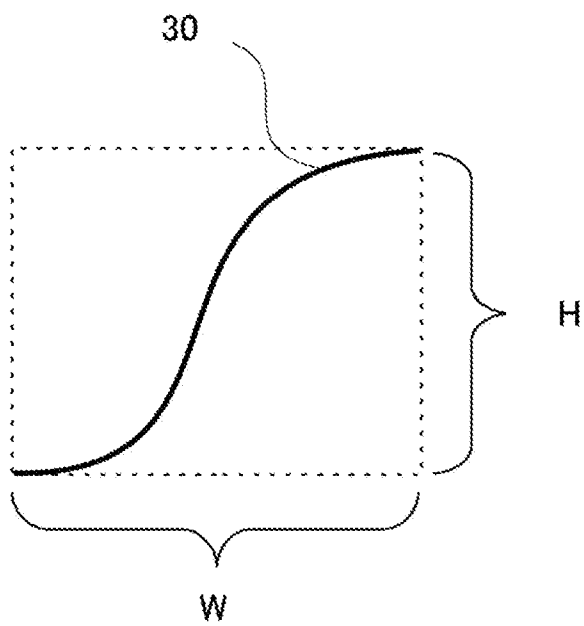


[圖3]

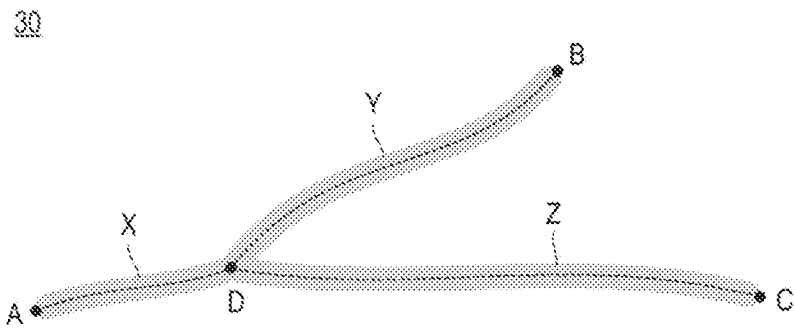
19



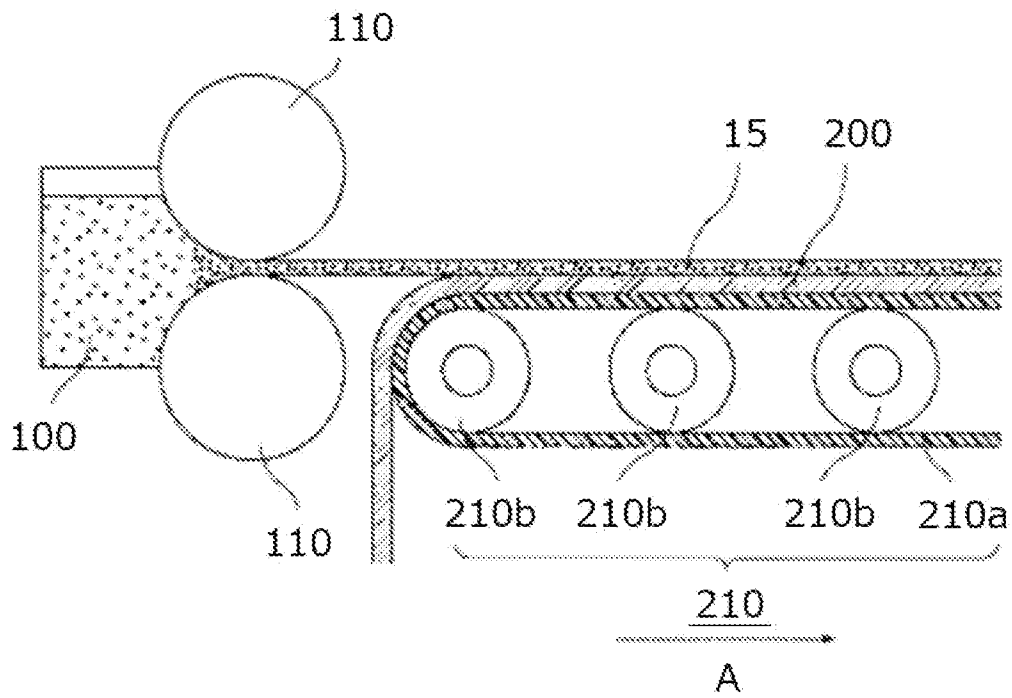
[圖4]



[圖5]



[圖6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2022/000285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/0562</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/139</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i FI: H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/13; H01M4/139; H01M4/62 Z		
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) H01M10/0562; H01M4/13; H01M4/139; H01M4/62; H01M10/052		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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.
X	JP 2022-514039 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V) 09 February 2022 (2022-02-09) claims 1-13, paragraphs [0001]-[0049], fig. 1-16, in particular, paragraphs [0020]-[0023], [0031]-[0048], fig. 3	1-10
Y		1-10
Y	WO 2022/050251 A1 (DAIKIN IND LTD) 10 March 2022 (2022-03-10) claims 1-14, paragraphs [0001]-[0126], examples, fig. 1, in particular, examples 1-8	1-10
E, X	JP 2022-103142 A (DAIKIN IND LTD) 07 July 2022 (2022-07-07) claims 1-15, paragraphs [0001]-[0140], examples, fig. 1, in particular, paragraphs [0130]-[0132], examples 1-11	1-10
A	WO 2015/030230 A1 (NIHON GORE CO LTD) 05 March 2015 (2015-03-05)	1-10
A	JP 08-329962 A (JAPAN GORE TEX INC) 13 December 1996 (1996-12-13)	1-10
A	JP 2011-009203 A (NISSAN MOTOR CO LTD) 13 January 2011 (2011-01-13)	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 September 2022		Date of mailing of the international search report 13 September 2022
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/IB2022/000285

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2022-514039	A	09 February 2022	US 2022/0029242 A1 claims 1-13, paragraphs [0001]-[0063], fig. 1-16, in particular, paragraphs [0019]-[0022], [0046]-[0062], fig. 3	
				WO 2020/127223 A2	
				EP 3900075 A2	
				DE 102018222142 A1	
				KR 10-2021-0113995 A	
WO	2022/050251	A1	10 March 2022	(Family: none)	
JP	2022-103142	A	07 July 2022	WO 2022/138942 A1 claims 1-15, paragraphs [0001]-[0140], examples, fig. 1, in particular, paragraphs [0130]-[0132], examples 1-11	
WO	2015/030230	A1	05 March 2015	KR 10-2016-0032245 A	
				EP 3043402 A1	
				US 2016/0204476 A1	
				CN 105794018 A	
JP	08-329962	A	13 December 1996	EP 718903 A1	
				US 6054230 A	
JP	2011-009203	A	13 January 2011	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i FI: H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/13; H01M4/139; H01M4/62 Z</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M10/0562; H01M4/13; H01M4/139; H01M4/62; H01M10/052</p> <p>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</p> <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 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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 - 2022年																									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2022-514039 A（フラウンホーファーゲゼルシャフト ツウア フェアデルング デア アンゲヴァンドテン フォアシュング エー. ファウ.）09.02.2022（2022 - 02 - 09） 請求項1-13,段落[0001]-[0049], 図1-16、特に段落[0020]-[0023],[0031]-[0048], 図3</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2022/050251 A1（ダイキン工業株式会社）10.03.2022（2022 - 03 - 10） 請求項1-14,段落[0001]-[0126], 実施例, 図1、特に実施例1-8</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>E, X</td> <td>JP 2022-103142 A（ダイキン工業株式会社）07.07.2022（2022 - 07 - 07） 請求項1-15,段落[0001]-[0140], 実施例, 図1、特に段落[0130]-[0132], 実施例1- 11</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2015/030230 A1（日本ゴア株式会社）05.03.2015（2015 - 03 - 05）</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 08-329962 A（ジャパングアテックス株式会社）13.12.1996（1996 - 12 - 13）</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-009203 A（日産自動車株式会社）13.01.2011（2011 - 01 - 13）</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “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</p>			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	X	JP 2022-514039 A（フラウンホーファーゲゼルシャフト ツウア フェアデルング デア アンゲヴァンドテン フォアシュング エー. ファウ.）09.02.2022（2022 - 02 - 09） 請求項1-13,段落[0001]-[0049], 図1-16、特に段落[0020]-[0023],[0031]-[0048], 図3	1-10	Y		1-10	Y	WO 2022/050251 A1（ダイキン工業株式会社）10.03.2022（2022 - 03 - 10） 請求項1-14,段落[0001]-[0126], 実施例, 図1、特に実施例1-8	1-10	E, X	JP 2022-103142 A（ダイキン工業株式会社）07.07.2022（2022 - 07 - 07） 請求項1-15,段落[0001]-[0140], 実施例, 図1、特に段落[0130]-[0132], 実施例1- 11	1-10	A	WO 2015/030230 A1（日本ゴア株式会社）05.03.2015（2015 - 03 - 05）	1-10	A	JP 08-329962 A（ジャパングアテックス株式会社）13.12.1996（1996 - 12 - 13）	1-10	A	JP 2011-009203 A（日産自動車株式会社）13.01.2011（2011 - 01 - 13）	1-10
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																								
X	JP 2022-514039 A（フラウンホーファーゲゼルシャフト ツウア フェアデルング デア アンゲヴァンドテン フォアシュング エー. ファウ.）09.02.2022（2022 - 02 - 09） 請求項1-13,段落[0001]-[0049], 図1-16、特に段落[0020]-[0023],[0031]-[0048], 図3	1-10																								
Y		1-10																								
Y	WO 2022/050251 A1（ダイキン工業株式会社）10.03.2022（2022 - 03 - 10） 請求項1-14,段落[0001]-[0126], 実施例, 図1、特に実施例1-8	1-10																								
E, X	JP 2022-103142 A（ダイキン工業株式会社）07.07.2022（2022 - 07 - 07） 請求項1-15,段落[0001]-[0140], 実施例, 図1、特に段落[0130]-[0132], 実施例1- 11	1-10																								
A	WO 2015/030230 A1（日本ゴア株式会社）05.03.2015（2015 - 03 - 05）	1-10																								
A	JP 08-329962 A（ジャパングアテックス株式会社）13.12.1996（1996 - 12 - 13）	1-10																								
A	JP 2011-009203 A（日産自動車株式会社）13.01.2011（2011 - 01 - 13）	1-10																								
国際調査を完了した日	05.09.2022	国際調査報告の発送日	13.09.2022																							
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）	宮田 透 4X 4863 電話番号 03-3581-1101 内線 3477																							

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/IB2022/000285

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2022-514039 A	09.02.2022	US 2022/0029242 A1 請求項1-13,段落[0001]- [0063], 図1-16、特に段 落[0019]-[0022], [0046]- [0062], 図3 WO 2020/127223 A2 EP 3900075 A2 DE 102018222142 A1 KR 10-2021-0113995 A	
WO 2022/050251 A1	10.03.2022	(ファミリーなし)	
JP 2022-103142 A	07.07.2022	WO 2022/138942 A1 請求項1-15,段落[0001]- [0140],実施例, 図1、特に 段落[0130]-[0132],実施例 1-11	
WO 2015/030230 A1	05.03.2015	KR 10-2016-0032245 A EP 3043402 A1 US 2016/0204476 A1 CN 105794018 A	
JP 08-329962 A	13.12.1996	EP 718903 A1 US 6054230 A	
JP 2011-009203 A	13.01.2011	(ファミリーなし)	