

(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9月14日(14.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/171646 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/139 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0585 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/008483

(22) 国際出願日: 2023年3月7日(07.03.2023)

(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 2022-036861 2022年3月10日(10.03.2022) JP

(71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 高橋 司(TAKAHASHI, Tsukasa);
〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 筑本 崇嗣(CHIKUMOTO, Takashi); 〒3620021 埼玉県上

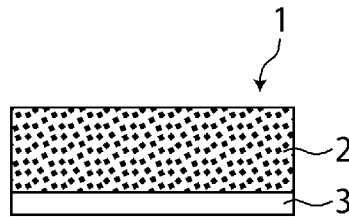
尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 小形 曜一郎(OGATA, Yoichiro); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人翔和国際特許事務所(SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目12番10号 H F 溜池ビルディング2階 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, 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,

(54) Title: ELECTRODE MEMBER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, BATTERY MEMBER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING BATTERY

(54) 発明の名称: 電極部材及びその製造方法、電池部材及びその製造方法、並びに電池の製造方法



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing an electrode member with which it is possible to manufacture a battery having a high degree of freedom for material selection and structure, and a method for manufacturing the same. An electrode member (1) has an active material layer (2) containing an active material, and a carrier layer (3) disposed on one surface side of the active material layer (2). It is preferable that the carrier layer (3) further has a solid electrolyte layer (4) containing a solid electrolyte disposed on the other surface side of the active material layer (2) which is preferably a carrier resin, a carrier glass, or a carrier metal foil. It is preferable that the solid electrolyte layer (4) contains a sulfide solid electrolyte. It is preferable that the solid electrolyte layer (4) includes a porous support member.

(57) 要約: 本発明の課題は、材料選択や構造の自由度が高い電池を製造し得る電極部材及びその製造方法を提供することにある。電極部材(1)は、活物質を含む活物質層(2)と、活物質層(2)の一面側に配置されたキャリア層(3)とを有する。キャリア層(3)は、キャリア樹脂、キャリアガラス又はキャリア金属箔であることが好適である活物質層(2)の他面側に配置された固体電解質を含む固体電解質層(4)を更に有することが好適である。固体電解質層(4)が硫化物固体電解質を含むことも好適である。固体電解質層(4)が多孔質支持部材を含むことも好適である。

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).

規則4.17に規定する申立て:

- 出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

電極部材及びその製造方法、電池部材及びその製造方法、並びに電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電極を構成する部材及びその製造方法に関する。また本発明は、電池を構成する部材及びその製造方法に関する。更に本発明は、電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電池は、携帯型電子機器や、EV、PHV等の自動車など、様々な分野において、様々な形状や構造のものが用いられている。したがって、電池の製造は、電池の形状や構造に応じて適切な材料や工程が採用されている。例えば特許文献1には、集電体に電極合剤を塗布して電池を製造することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：US2021/104778A1

発明の概要

[0004] しかし、電池の用途の幅が広がるに伴い、形状や構造が異なったとしても、材料選択や構造の自由度が高い電池が求められている。したがって本発明の課題は、材料選択や構造の自由度が高い電池を製造し得る電極部材及び電池部材並びにそれらの製造方法を提供することにある。

[0005] 本発明は、活物質を含む活物質層と、
前記活物質層の一面側に配置されたキャリア層とを有する電極部材を提供するものである。

[0006] また本発明は、前記の電極部材の好適な製造方法として、
活物質と溶剤とを含む電極スラリーを準備する工程と、

キャリア層の一面に前記電極スラリーを塗布し乾燥させて活物質層を形成する工程と、を有する電池部材の製造方法を提供するものである。

[0007] また本発明は、固体電解質層と、

前記固体電解質層の一方の面側に配置された、正極活物質を含む正極活物質層と、

前記固体電解質層の他方の面側に配置された、負極活物質を含む負極活物質層と、を有し、

前記正極活物質層及び前記負極活物質層が最外面を構成する、電池部材を提供するものである。

[0008] また本発明は、正極活物質を含む正極活物質層、及び前記正極活物質層の一方の面側に配置された第1のキャリア層を有する正極部材と、

負極活物質を含む負極活物質層、及び前記負極活物質層の一方の面側に配置された第2のキャリア層を有する負極部材と、

前記正極部材及び前記負極部材の間に配置された固体電解質層とを有し、

前記第1のキャリア層、前記正極活物質層、前記固体電解質層、前記負極活物質層及び前記第2のキャリア層が、この順で積層されている、電池部材を提供するものである。

[0009] 更に本発明は、前記の電池部材の好適な製造方法として、

正極活物質と溶剤とを含む正極スラリー、及び負極活物質と溶剤とを含む負極スラリーを準備する工程と、

第1のキャリア層の一面に前記正極スラリーを塗布し乾燥させて正極部材を形成するとともに、第2のキャリア層の一面に前記負極スラリーを塗布し乾燥させて負極部材を形成する工程と、

前記正極部材と前記負極部材との間に自己支持型の固体電解質層を配置し、前記第1のキャリア層、前記正極活物質層、前記固体電解質層、前記負極活物質層及び前記第2のキャリア層がこの順で積層された積層体を得る工程とを有する、電池部材の製造方法を提供するものである。

[0010] 更に本発明は、正極活物質と溶剤とを含む正極スラリー、及び負極活物質

と溶剤とを含む負極スラリーを準備する工程と、

第1のキャリア層の一面に前記正極スラリーを塗布し乾燥させて正極部材を形成するとともに、第2のキャリア層の一面に前記負極スラリーを塗布し乾燥させて負極部材を形成する工程と、

前記正極部材と前記負極部材との間に自己支持型の固体電解質層を配置し、前記第1のキャリア層、前記正極活物質層、前記固体電解質層、前記負極活物質層及び前記第2のキャリア層がこの順で積層された積層体を形成する工程と、

前記積層体を少なくとも厚み方向に圧縮する工程と、

圧縮後の前記積層体から、前記第1のキャリア層及び前記第2のキャリア層を剥離する工程と、

剥離後の前記積層体における、前記正極活物質層における前記固体電解質層の形成面とは反対の面側に第1の集電体を配置するとともに、前記負極活物質層における前記固体電解質層の形成面とは反対の面側に第2の集電体を配置する工程とを有する、電池の製造方法を提供するものである。

[0011] 更に本発明は、正極活物質と溶剤とを含む正極スラリー、及び負極活物質と溶剤とを含む負極スラリーを準備する工程と、

第1のキャリア層の一面に前記正極スラリーを塗布して乾燥させて正極部材を形成するとともに、第2のキャリア層の一面に前記負極スラリーを塗布し乾燥させて負極部材を形成する工程と、

前記正極部材と前記負極部材との間に自己支持型の固体電解質層を配置し、前記第1のキャリア層、前記正極活物質層、前記固体電解質層、前記負極活物質層及び前記第2のキャリア層がこの順で積層された積層体を形成する工程と、

前記積層体を少なくとも厚み方向に圧縮する工程と、

圧縮後の前記積層体から、前記第1のキャリア層及び前記第2のキャリア層を剥離する工程と、

集電体を介して、剥離後の2個以上の前記積層体が電氣的に接続されるよ

うにスタックする工程とを有する、電池の製造方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の電極部材の一実施形態の構造を示す模式図である。

[図2]図2は、本発明の電極部材の別の実施形態の構造を示す模式図である。

[図3]図3は、本発明の電極部材の一実施形態の構造を示す模式図である。

[図4]図4は、本発明の電極部材の別の実施形態の構造を示す模式図である。

[図5]図5は、本発明の電池部材の好適な製造方法を示す工程図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき図面を参照しながら説明する。

〔電極部材〕

図1には本発明の電極部材の一実施形態が示されている。電極部材は、電池の正極又は負極に用いられる部材である。電極部材は一般にシート状の形態を有している。同図に示す電極部材1は、活物質層2と、活物質層2の一面側に配置されたキャリア層3とを有するシート状のものである。本発明の電極部材は、固体電解質を含む固体電池に用いられる、いわゆる固体電池用の電極部材であることが好ましく、特にポリマー電解質以外の固体電解質を含む全固体電池に用いられる、いわゆる全固体電池用の電極部材であることが好ましい。

活物質層2は、電池の活物質の粒子を含んでいることが好ましい。活物質は正極活物質又は負極活物質があり得る。活物質層2は、更にバインダ、導電材及び固体電解質等を含んでいてもよい。活物質層2は、溶剤を含む塗膜の状態にあってもよく、あるいは溶剤をほとんど含んでいない乾燥膜の状態にあってもよい。電極部材1の取り扱い性を高める観点からは、活物質層2は、溶剤をほとんど含んでいない乾燥膜の状態にあることが有利である。「乾燥膜」である活物質層2に含まれる溶剤の量は、例えば2000ppm以下であることが好ましく、中でも1500ppm以下であることが好ましく、特に1000ppm以下、更には900ppm以下であることが好ましい。

。

活物質層2はその厚みが例えば0.1 μm 以上であることが好ましく、1 μm 以上であることが更に好ましい。一方、前記厚みは、例えば2 mm以下であることが好ましく、1 mm以下であることが更に好ましく、500 μm 以下、特に200 μm 以下であることが一層好ましい。活物質層2の厚みが前記範囲内であることで、電極部材1の取り扱いが容易となる。

[0014] 活物質層2に含まれる活物質は、目的とする電池の種類に応じて適切なものが用いられる。正極活物質としては、例えばリチウム遷移金属を含む酸化物活物質が挙げられる。具体的には、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等の岩塩層状型活物質、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (Mは、Al、Mg、Co、Fe、Ni、Znからなる群から選択される一種以上である。)等のスピネル型活物質、チタン酸リチウム (Li_xTiO_y)、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 等のオリビン型活物質等が挙げられる。一方、負極活物質としては、例えばSiやSi合金、グラファイトやハードカーボン等の炭素材料、チタン酸リチウム等の各種酸化物、金属リチウムやリチウム合金等が挙げられる。

[0015] 活物質層2に含まれる活物質の含有量は、電極としての機能を発揮できる程度であれば特に限定されない。活物質層2が正極活物質を含む場合には、活物質層2の総質量を100質量%としたときの正極活物質の含有量は、例えば50質量%以上であることが好ましく、65質量%以上であることが更に好ましく、75質量%以上であることが一層好ましい。一方、正極活物質の含有量は、例えば99質量%以下とすることができる。

活物質層2が負極活物質を含む場合には、活物質層2の総質量を100質量%としたときの負極活物質の含有量は、例えば20質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることが更に好ましく、70質量%以上であることが一層好ましい。一方、負極活物質の含有量は、例えば99質量%

以下とすることができる。

- [0016] 活物質層2は、固体電解質を含んでいてもよい。固体電解質としては特に限定されない。固体電解質の具体的な材料については、固体電解質層の項で説明する内容と同じであるため、ここでの記載は省略する。活物質層2に含まれる固体電解質の含有量は、活物質層2を含む電極が所望の機能を発揮する程度であれば特に限定されない。活物質層2の総質量を100質量%としたときの固体電解質の含有量は、例えば1質量%以上80質量%以下であってもよい。
- [0017] 活物質層2は、必要に応じて導電材やバインダ、各種添加剤を含んでいてもよい。導電材としては、例えば、VGCF（気相成長法炭素繊維、Vapor Grown Carbon Fiber）及びカーボンナノ繊維等の炭素材料並びに金属材等が挙げられる。バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ブタジエンゴム（BR）及びスチレンブタジエンゴム（SBR）等の材料、又はこれらを組み合わせた材料が挙げられる。
- [0018] キャリア層3は、活物質層2の支持体として用いられる。この観点からキャリア層3は、自己支持性を有することが好ましい。具体的には、電極部材1を用いた電池の製造工程において皺や撚れ等の発生が生じないような強度を有していることが好ましい。キャリア層3の厚みは、キャリア層3を構成する材料により適宜選択でき、キャリア層3が自己支持性を有する程度の厚みであることが好ましい。また、キャリア層3の厚みを調整することにより、フレキシブル性を有するキャリア層3としてもよい。キャリア層がフレキシブル性を有する場合には、電極部材を捲回体とすることができる。キャリア層3の厚みは特に限定されないが、例えば5 μm 以上であってもよく、10 μm 以上であってもよく、15 μm 以上であってもよい。一方、キャリア層3の厚みは、例えば、1000 μm 以下であってもよく、200 μm 以下であってもよく、100 μm 以下であってもよい。

キャリア層3は、透光性を有していてもよく、あるいは遮光性を有してい

てもよい。「光」は可視光に限定されない。キャリア層3を構成する材料は、例えば、樹脂、ガラス及び金属のうちの少なくとも一種であることが好ましい。つまりキャリア層3は、キャリア樹脂、キャリアガラス及びキャリア金属箔のうちの少なくとも一種であることが好ましい。キャリア層3は、例えばキャリア樹脂、キャリアガラス及びキャリア金属箔のうちの二種以上が積層された多層構造であってもよい。

[0019] キャリア樹脂に含まれる材料は、導電性を有していてもよく、導電性を有していなくてもよい。キャリア樹脂に含まれる材料としては、例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース誘導体樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリオレフィン、及びこれらの樹脂群の共重合体等の樹脂が挙げられる。キャリアガラスとしては、例えばガラス繊維の織物であるガラスクロスなどを用いることができる。キャリア金属箔を構成する材料としては、例えば銅、ステンレス、アルミニウム、ニッケル、銀、金、クロム、コバルト、スズ、亜鉛、黄銅、及びこれらの合金等が挙げられる。

[0020] 図1に示すとおり、活物質層2とキャリア層3とは直に接しており、両層間には他の層を有しなくてもよく、あるいは両層間に他の層を一又は二以上有していてもよい。いずれの場合であっても、活物質層2とキャリア層3とは剥離可能に積層されているか、又は剥離不能に積層されている。

活物質層2とキャリア層3とが剥離可能に積層されているとは、両層2, 3を、各層の構造が破壊されることなく剥離できることを意味する。両層2, 3の剥離強度は、例えば10N/10mm以下であることが好ましく、中でも7N/10mm以下であることが好ましく、特に4N/10mm以下であることが好ましい。

一方、活物質層2とキャリア層3とは剥離不能に積層されているとは、両層2, 3の剥離するときに、少なくとも一方の層の構造が破壊されてしまうことを意味する。両層2, 3の剥離強度はより高いことが好ましく、例えば50N/10mm以上であることが好ましく、中でも60N/10mm以上

であることが好ましく、 $120\text{ N}/10\text{ mm}$ 以上であることが好ましい。

[0021] 活物質層2とキャリア層3とを剥離可能に積層する場合には、キャリア層3が有する二つの主面のうち、活物質層2と対向する側の面を剥離処理することができる。剥離処理としては、例えば表面の平滑化剤や樹脂製剥離剤の塗布等が挙げられる。なお、剥離剤としては、活物質層とキャリア層とを剥離する機能を有していれば特に限定されず、一般的な剥離剤を用いることができる。

[0022] 活物質層2及びキャリア層3を備えた図1に示す実施形態の電極部材1はその全体の厚みが、例えば $150\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってもよい。一方、電極部材1の全体の厚みは、例えば $1100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $800\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよい。取り扱い性の観点から適切な厚みを選択することができる。電極部材1の厚みは例えばマイクロメーターを用いて測定できる。

[0023] [電極部材の製造方法]

図1に示す実施形態の電極部材1は例えば以下に述べる方法で好適に製造される。

先ず、活物質と溶剤とを含む電極スラリーを準備する。活物質は、上述のとおり正極活物質又は負極活物質であり、典型的には粒子の形態を有している。活物質の粒子のサイズは、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積50容量%における体積累積粒径 D_{50} で表して例えば 10 nm 以上であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが一層好ましい。一方、前記 D_{50} は、例えば $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが一層好ましい。

[0024] 溶剤としては、例えばヘプタン、メチルシクロヘキサン及びトルエン等の非極性溶剤、メチルイソブチルケトン及びシクロヘキサノン等の非プロトン性極性溶剤、又はこれらの混合液等が挙げられる。

[0025] 電極スラリーは、活物質及び溶剤に加えて他の材料を含んでいてもよい。他の材料としては、例えばバインダ、導電材及び固体電解質などが挙げられる。電極スラリーは、活物質及び溶剤、並びに必要に応じて、バインダ、導電材、固体電解質及び各種添加剤等を混合することで調製される。

電極スラリーの混合方法としては、例えば超音波ホモジナイザー、振盪器、薄膜旋廻型ミキサー、ディゾルバー、ホモミキサー、ニーダー、ロールミル、サンドミル、アトライター、ボールミル、バイブレーターミル、高速インペラーミル等が挙げられる。

電極スラリーの固形分濃度は、スラリーの塗布性の観点から、例えば40質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることが更に好ましく、60質量%以上であることが一層好ましい。一方、前記固形分濃度は、例えば90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることが更に好ましい。

[0026] 電極スラリーが準備できたら、これをキャリア層3の一面に塗布する。塗布方法としては、例えばドクターブレード法、ダイコート法、グラビアコート法、スプレー塗工法、静電塗工法、バー塗工法等が挙げられる。電極スラリーをキャリア層3の一面に塗布することで塗膜が形成される。塗膜が形成されたら、これを乾燥させて液体成分を除去する。乾燥条件を適宜設定することで、塗膜に含まれる液体分量を所望の範囲に調整することができる。乾燥方法としては、例えば温風乾燥、熱風乾燥、赤外線乾燥、減圧乾燥、誘電加熱乾燥等が挙げられる。これによって実質的に乾燥状態になった活物質層2が形成される。電極スラリーの塗布量を適切に調整することで、所望の厚みを有する活物質層2を形成することができる。

[0027] このようにして製造された電極部材1は、活物質層2がキャリア層3の一面に形成されているので、活物質層2の取り扱い性が良好である。したがって、活物質層2の材料選択や構造等に関し、電池製造の自由度が増すという利点がある。

[0028] [別の電極部材]

図2には、図1に示す電極部材1の別の実施形態が示されている。図2に示す電極部材1もシート状のものである。電極部材1は、活物質層2、及び活物質層2の一面側に配置されたキャリア層3に加え、活物質層2の他面側に配置された固体電解質層4を更に有している。

固体電解質層4は、固体電解質を含んでいることが好ましい。固体電解質は、目的とする電池の種類に応じて適切なものが用いられる。固体電解質層に含まれる固体電解質の種類は、1種であってもよく、あるいは2種以上であってもよい。電池が例えばリチウムイオンの伝導を用いた二次電池である場合には、固体電解質はリチウムイオン伝導性を有することが好ましい。そのような固体電解質としては、例えば硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、窒化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質等の無機固体電解質、ポリマー電解質等の有機高分子電解質が挙げられる。

[0029] リチウムイオン伝導性が高い観点から、固体電解質は硫化物固体電解質であることが好ましい。硫化物固体電解質については、一般的な固体電池に用いられる硫化物固体電解質と同様とすることができる。硫化物固体電解質は、例えば、Li及びSを含みリチウムイオン伝導性を有するものであり得る。

硫化物固体電解質は、結晶性材料、ガラスセラミックス、ガラスのいずれであってもよい。硫化物固体電解質は、アルジロダイト型結晶構造を有していてもよい。このような硫化物固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$ （「X」は一種以上のハロゲン元素を示す。）、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ （「X」は一種以上のハロゲン元素を示す。aは3.0以上9.0以下の数を表す。bは3.5以上6.0以下の数を表す。cは0.1以上3.0以下の数を表す。）で表される化合物などが挙げられる。この他にも、例えば、国際公開第2013/099834号パンフレット、国際公開第2015/001818号パンフレット

トに記載の硫化物固体電解質が挙げられる。

[0030] 固体電解質の形状は特に限定されず、例えば粒子状であってもよく、板状であってもよいが、特に粒子状であることが好ましい。固体電解質が粒子であるときの粒子サイズは、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積50容量%における体積累積粒径 D_{50} で表して、例えば $0.1\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $0.3\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上であってもよい。一方、前記 D_{50} は、例えば、 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $7\mu\text{m}$ 以下であることが一層好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下であることがより一層好ましい。

[0031] 固体電解質層4に含まれる固体電解質の割合は、固体電解質層としての機能を発揮できる程度であれば特に限定されない。固体電解質層4に含まれる固体電解質の割合は、例えば、50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることが更に好ましく、70質量%以上であることが一層好ましい。一方、前記含有量は、例えば、100質量%以下とすることができる。

[0032] 固体電解質層4は、固体電解質に加えて他の材料を含んでいてもよい。他の材料としては、例えば多孔質支持部材が挙げられる。固体電解質層4が多孔質支持部材を含むことで、該固体電解質層4の自己支持性や強度が高まるという利点がある。

多孔質支持部材における「基材」とは、板状、箔状、シート状、膜状、メッシュ状等を包含する。多孔質支持部材がシート状である場合、当該多孔質支持部材は、例えば、繊維シートであってもよい。繊維シートは、繊維をシート状に成形した構造物である。繊維シートとしては、例えば、不織布、織布、編布、紙等が挙げられる。また、多孔質支持部材が膜状である場合、当該多孔質支持部材は、例えば微多孔膜であってもよい。

[0033] 多孔質支持部材における「多孔質」とは、多数の細孔を有する状態を指す。多孔質支持部材は、多数の細孔を有していることが好ましい。この細孔は、複数の繊維状の材料により構成されていてもよい。多孔質支持部材は、内

部又は表面に、多孔質支持部材の一方の面側から他方の面側まで通じる細孔を有することが好ましい。細孔のサイズは、固体電解質の粒子少なくとも一部が充填される程度であればよい。多孔質支持部材における細孔は、例えば、マイクロ孔、メソ孔及びマクロ孔のいずれであってもよい。細孔は互いに連通していてもよい。また、多孔質支持部材が繊維シートである場合、「多孔質」は繊維どうしの隙間に生じる細孔を有する状態を指す。特に好ましい多孔質支持部材は、繊維シートの一種である不織布である。

[0034] 不織布には、不織布の製造に使用される繊維の種類（繊維長、繊維径、繊維の材料等）、製造方法の種類（例えば、ウェブの形成方法、ウェブの繊維結合方法等）等に応じて、様々な種類の不織布が存在する。不織布としては、例えば、繊維直交不織布、長繊維不織布、短繊維不織布、湿式不織布、乾式不織布、エアレイド不織布、カード式不織布、平行式不織布、クロス式不織布、ランダム不織布、スパンボンド不織布、メルトブローン不織布、フラッシュ紡糸不織布、ケミカルボンド不織布、水流交絡不織布、ニードルパンチ不織布、ステッチボンド不織布、サーマルボンド不織布、バーストファイバー不織布、トウ開織不織布、スプリットファイバー不織布、複合不織布、積層不織布、コーテッド不織布、ラミネート不織布等が挙げられる。これらのうち、クロス式不織布が好ましい。クロス式不織布は、長さ方向X及び幅方向Yの強度比、坪量等の調整が容易である点で好ましい。クロス式不織布の長さ方向X及び幅方向Yの強度比は、均一に調整することが好ましい。クロス式不織布は、低坪量であってもよいし、高坪量であってもよい。クロス式不織布としては、例えば、ポリオレフィンメッシュクロス（特開2007-259734参照）が挙げられる。なお、不織布の具体的な坪量については、例えば、特開2018-129307号公報に記載された内容と同様とすることができるため、ここでの説明は省略する。

[0035] 多孔質支持部材を構成する材料、空隙率、通気度や厚み等については、一般的な固体電池用シートに使用される多孔質支持部材と同様とすることができる。例えば、特開2018-129307号公報に記載された多孔質支持

部材と同様とすることができるため、ここでの説明は省略する。

[0036] 活物質層 2、キャリア層 3 及び固体電解質層 4 を備えた図 2 に示す実施形態の電極部材 1 はその全体の厚みが、例えば $200\ \mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $500\ \mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $1000\ \mu\text{m}$ 以上であってもよい。一方、電極部材 1 の全体の厚みは、例えば $3000\ \mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $2000\ \mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $1500\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。取り扱い性の観点から電極部材 1 の厚みを選択することができる。電極部材 1 の厚みは例えばマイクロメーターを用いて測定できる。

[0037] [別の電極部材の製造方法]

図 2 に示す実施形態の電極部材 1 は、図 1 に示す実施形態の電極部材を元にして好適に製造される。詳細には、先に述べた方法で図 1 に示す実施形態の電極部材を製造した後に、活物質層 2 の他面、すなわち、活物質層 2 の二つの面のうち、キャリア層 3 が形成されている面とは反対側の面に、固体電解質層 4 を積層する工程を行うことで、図 2 に示す実施形態の電極部材 1 を製造することができる。

[0038] 活物質層 2 に固体電解質層 4 を積層する方法としては、活物質層 2 の表面に、固体電解質層を形成するための固体電解質スラリーを塗工して乾燥させる方法や、予め形成された固体電解質層 4 を転写して積層する方法等が挙げられる。

活物質層 2 に固体電解質層 4 を積層するとき、該固体電解質層 4 として自己支持型のものを用いることが好ましい。自己支持型の固体電解質層 4 を用いることで、固体電解質層 4 の材料選択や構造の自由度を高めることができる。また、電極部材 1 の製造を効率化できる。自己支持型の固体電解質層 4 を用いる場合には、多孔質支持部材を含む固体電解質層 4 を予め準備して、該固体電解質層 4 を活物質層 2 に転写することで積層する方法を採用することが好ましい。より効率的な製法とすることができるからである。

[0039] 固体電解質層 4 として自己支持型のものを用いる場合、該固体電解質層 4 として、上述した多孔質支持部材を含むものを用いることが、自己支持性の

高さの観点から好ましい。自己支持型の固体電解質層とは、それ自身で固体電解質層としての形態を維持し得る性質のことである。自己支持型の固体電解質層 4 を製造するには、例えば多孔質支持部材に固体電解質を含むスラリーを含浸させることで、自己支持型の固体電解質層 4 を得ることができる。特に、多孔質支持部材の各面に前記スラリーを施し、次いで加圧することで、前記スラリーを多孔質支持部材に含浸させることが好ましい。

あるいは、特開 2018-129307 号公報に記載の方法を採用して自己支持型の固体電解質層 4 を得ることができる。具体的には、シート状の多孔質支持部材の少なくとも一方の面に、粘着剤層を形成するし、該粘着剤層上に固体電解質の粒子を付着させ、然る後に全体を加圧することで、粘着剤層を構成する粘着剤を、多孔質支持部材の細孔を画成する部位の表面に付着させるとともに、多孔質支持部材の細孔内に固体電解質の粒子を充填することで、自己支持型の固体電解質層 4 を製造できる。

[0040] 自己支持型の固体電解質層 4 の製造方法として、以下の (a) ないし (f) の工程を備えた方法を採用することもできる。

(a) 多孔質支持部材を準備する工程；

(b) 第 1 の支持層と、該第 1 の支持層の一方の面側に設けられた第 1 の固体電解質層とを備える第 1 の部材を準備する工程；

(c) 第 2 の支持層と、該第 2 の支持層の一方の面側に設けられた第 2 の固体電解質層とを備える第 2 の部材を準備する工程；

(d) 第 1 の部材及び第 2 の部材を、多孔質支持部材を介して第 1 の固体電解質層と第 2 の固体電解質層とが対向するように積層して積層体を得る工程；

(e) 積層体を厚さ方向にプレスして、固体電解質を多孔質支持部材の細孔に充填させる工程；並びに

(f) 第 1 の支持層及び第 2 の支持層を積層体から剥離して除去する工程。

[0041] 上述した各方法で、活物質層 2 の二つの面のうち、キャリア層 3 が形成されている面と反対側の面に、固体電解質層 4 を積層したら、これら全体を少

なくとも厚み方向に圧縮してもよい。例えば一軸プレス機を用いて厚み方向に圧縮することができる。あるいはCIP（冷間等方圧プレス）によって全体を等方的に圧縮することもできる。

[0042] 工程（e）におけるプレスは、固体電解質を多孔質支持部材の細孔に充填する程度の強度であることが好ましい。また、工程（e）におけるプレスは、第1の支持層及び第2の支持層が積層体から剥離できる程度の強度であることが好ましい。

プレスによって積層体から第1の支持層及び第2の支持層が剥離できる理由としては、以下のことが推測される。本工程（e）では、プレスによって固体電解質層に含まれる固体電解質の粒子が収縮する等して、第1の支持層及び第2の支持層との接触面が変化するのに対し、第1の支持層及び第2の支持層はプレスによっても固体電解質層との接触面に変化が生じることはない。そのことに起因して、固体電解質層と第1の支持層及び第2の支持層との界面で変化率に差が生じ、結果として第1の支持層及び第2の支持層が剥離可能になると考えられる。

[0043] [電池部材]

図3には、本発明の電池部材の一実施形態が示されている。電池部材は、電池の構成部材として用いられるものである。電池部材は一般にシート状の形態を有している。同図に示す電池部材10は、正極活物質層11と、負極活物質層12と、固体電解質層13とを有している。正極活物質層11は、固体電解質層13の一面に配置されている。負極活物質層12は、固体電解質層13の他面に配置されている。

[0044] 正極活物質層11は、一般に正極活物質の粒子を含んでおり、必要に応じて他の材料、例えば導電材や固体電解質を含んでいる。

負極活物質層12は、一般に負極活物質の粒子を含んでおり、必要に応じて他の材料、例えば導電材や固体電解質を含んでいる。

正極活物質、負極活物質及び固体電解質の詳細については、先に説明した図1に示す実施形態と同様なので、ここでの説明は省略する。

[0045] 図3に示す実施形態の電池部材10は、先に説明した図1に示す電極部材1を一对用い（ただし電極部材1における活物質層2は、正極活物質層と負極活物質層とで異ならせる）、一对の電極部材1における活物質層2を対向させた状態で、両電極部材1間に固体電解質層13を配し、これら全体を積層してプレスした後に、電極部材1からキャリア層3を剥離除去したものに相当する。この場合、電極部材1からキャリア層3が剥離可能になるメカニズムは、上述した自己支持型の固体電解質層4の製造過程において、第1の支持層及び第2の支持層が、固体電解質層が剥離可能になるメカニズムと同様である。すなわち、プレスすることによって電極部材1からキャリア層3が剥離可能になる。

[0046] 図3に示す実施形態の電池部材10は、先に説明した図2に示す電極部材1を一对用い（ただし電極部材1における活物質層2は、正極活物質層と負極活物質層とで異ならせる）、一对の電極部材1における固体電解質層4を対向させた状態で、これら全体を積層してプレスした後に、電極部材1からキャリア層3を剥離除去したのものにも相当する。電極部材1からキャリア層3が剥離可能になるメカニズムは、上述したメカニズムと同様である。

[0047] 電池部材10は、図3に示すとおり、三層構造のものであり、固体電解質層13と正極活物質層11とは直に接しており、両層間11, 13に他の層は介在していない。同様に、固体電解質層13と負極活物質層12とは直に接しており、両層12, 13間に他の層は介在していない。尤も、電池の具体的な種類によっては、固体電解質層13と正極活物質層11との間、及び／又は、固体電解質層13と負極活物質層12との間に、一又は二以上の他の層が介在していてもよい。

[0048] 電池部材10は、図3に示すとおり、正極活物質層11及び負極活物質層12が、電池部材10の最外面を構成している。換言すれば、電池部材10においては、正極活物質層11の表面、つまり正極活物質層11が有する二つの主面のうち、固体電解質層13と対向していない側に位置する面が外部に露出しており、正極活物質層11よりも外側には何らの層も存在していな

い。同様に、電池部材 10 においては、負極活物質層 12 の表面、つまり負極活物質層 12 が有する二つの主面のうち、固体電解質層 13 と対向していない側に位置する面が外部に露出しており、負極活物質層 12 よりも外側には何らの層も存在していない。電池部材 10 がこのような構造を有していることによって、該電池部材 10 を用いて電池を製造する場合に、材料選択や構造の自由度を高くできるという利点がある。この利点を一層顕著なものとする観点から、電池部材 10 においては、正極活物質層 11、固体電解質層 13 及び負極活物質層 12 が一体構造であることが好ましい。一体構造とは、隣り合う層どうしが単に重なり合った状態ではなく、隣り合う層どうしが一体不可分に密着していることをいう。具体的には、電池部材 10 においては、正極活物質層 11 と固体電解質層 13 とが一体不可分に密着しており、且つ、負極活物質層 12 と固体電解質層 13 とが一体不可分に密着している。

[0049] 正極活物質層 11 は、固体電解質層 13 に対して、好ましくは $20\text{ N}/10\text{ mm}$ 以上の剥離強度を有していることが、正極活物質層 11 と固体電解質層 13 との密着を確実にする観点から好ましい。この観点から、正極活物質層 11 は、固体電解質層 13 に対して、更に好ましくは $30\text{ N}/10\text{ mm}$ 以上、一層好ましくは $50\text{ N}/10\text{ mm}$ 以上の剥離強度を有している。同様の観点から、負極活物質層 12 は、固体電解質層 13 に対して、好ましくは $20\text{ N}/10\text{ mm}$ 以上、更に好ましくは $30\text{ N}/10\text{ mm}$ 以上、一層好ましくは $50\text{ N}/10\text{ mm}$ 以上の剥離強度を有している。剥離強度の測定方法としては、例えば、対象となる層が積層された積層体を 10 mm 幅の短冊状に切り出し、引張圧縮試験機を用いて層間剥離試験（ 180 度剥離、テストスピード $50\text{ mm}/\text{min}$ ）を行う方法が挙げられる。

[0050] 正極活物質層 11 又は負極活物質層 12 と、固体電解質層 13 との剥離強度を上述の値以上に設定するには、電池部材 10 の製造方法において、該電池部材 10 を少なくとも厚み方向に所定の圧力で加圧すればよい。

[0051] [別の電池部材]

図4には、本発明の電池部材の別の実施形態が示されている。同図に示す電池部材20は、図3に示す実施形態の電池部材10の前駆体となるものであり、図3に示す実施形態の電池部材10の構成をすべて備えている。

[0052] 電池部材20は、先に説明した電池部材10と同様にシート状のものであり得る。電池部材20は、正極部材21と、負極部材22と、固体電解質層13とを備えている。固体電解質層13は、正極部材21と負極部材22との間に配置されている。

[0053] 正極部材21は、正極活物質層11、及び正極活物質層11の一方の面側に配置された第1のキャリア層23を有する。正極活物質層11は、図3に示す実施形態における正極活物質と同様なので、ここでの説明は省略する。また、第1のキャリア層23は、図1に示す実施形態におけるキャリア層3と同様なので、ここでの説明は省略する。

正極活物質層11は正極活物質の粒子を含む。正極活物質の種類は、図1に示す実施形態における活物質層2に含まれるものと同様なので、ここでの説明は省略する。

[0054] 負極部材22は、負極活物質層12、及び負極活物質層12の一方の面側に配置された第2のキャリア層24を有する。負極活物質層12は、図3に示す実施形態における負極活物質と同様なので、ここでの説明は省略する。また、第2のキャリア層24は、図1に示す実施形態におけるキャリア層3と同様なので、ここでの説明は省略する。

負極活物質層12は負極活物質の粒子を含む。負極活物質の種類は、図1に示す実施形態における活物質層2に含まれるものと同様なので、ここでの説明は省略する。

[0055] 正極部材21と負極部材22との間に配置されている固体電解質層13の詳細については、先に説明した図2に示す実施形態と同様なので、ここでの説明は省略する。

[0056] 本実施形態においては図4に示すとおり、第1のキャリア層23、正極活物質層11、固体電解質層13、負極活物質層12及び第2のキャリア層2

4 が、この順で積層されている。つまり、正極部材 2 1 における正極活物質層 1 1 が固体電解質層 1 3 の一面に対向し、且つ、負極部材 2 2 における負極活物質層 1 2 が固体電解質層 1 3 の他面に対向するように、正極部材 2 1 と、固体電解質層 1 3 と、負極部材 2 2 とが積層されて電池部材 2 0 が構成されている。その結果、電池部材 2 0 においては、第 1 のキャリア層 2 3 及び第 2 のキャリア層 2 4 が、電池部材 2 0 の最外面を構成している。換言すれば、電池部材 2 0 においては、第 1 のキャリア層 2 3 の表面、つまり第 1 のキャリア層 2 3 が有する二つの主面のうち、正極活物質層 1 1 と対向していない側に位置する面が外部に露出しており、第 1 のキャリア層 2 3 よりも外側には何らの層も存在していない。同様に、電池部材 1 0 においては、第 2 のキャリア層 2 4 の表面、つまり第 2 のキャリア層 2 4 が有する二つの主面のうち、負極活物質層 1 2 と対向していない側に位置する面が外部に露出しており、第 2 のキャリア層 2 4 よりも外側には何らの層も存在していない。

[0057] 図 4 に示す本実施形態の電池部材 2 0 においては、第 1 のキャリア層 2 3 と正極活物質層 1 1 との間、及び第 2 のキャリア層 2 4 と負極活物質層 1 2 との間が剥離可能になっている場合、第 1 のキャリア層 2 3 を正極活物質層 1 1 から剥離し、且つ、第 2 のキャリア層 2 4 を負極活物質層 1 2 から剥離することで、図 3 に示す実施形態の電池部材 1 0 を得ることができる。この観点から、正極部材 2 1 においては、正極活物質層 1 1 と第 1 のキャリア層 2 3 との間には何らの層も介在しておらず、両層 1 1, 2 3 は直接に接していることが好ましい。同様に、負極部材 2 2 においては、負極活物質層 1 2 と第 2 のキャリア層 2 4 との間には何らの層も介在しておらず、両層 1 2, 2 4 は直接に接していることが好ましい。

[0058] [電池部材の製造方法]

図 4 に示す実施形態の電池部材 2 0 は例えば以下に述べる方法で好適に製造される。

先ず、正極活物質と溶剤とを含む正極スラリーを準備する。これとともに

、負極活物質と溶剤とを含む負極スラリーを準備する。正極スラリー及び負極スラリーの詳細については、図1に示す実施形態の電極部材1の製造に用いる電極スラリーについての説明が適用されるので、ここでの説明は省略する。

[0059] 正極スラリー及び負極スラリーが準備できたら、正極スラリーを第1のキャリア層23の一面に塗布する。これとともに、負極スラリーを第2のキャリア層24の一面に塗布する。正極スラリー及び負極スラリーの塗布方法は、図1に示す実施形態の電極部材1の製造に採用し得る電極スラリーの塗布方法と同様とすることができる。正極スラリー及び負極スラリーを第1のキャリア層23及び第2のキャリア層24の一面にそれぞれ塗布することで塗膜が形成される。塗膜が形成されたら、これを乾燥させて液体成分を除去する。これによって実質的に乾燥状態になった正極活物質層11及び負極活物質層12がそれぞれ形成される。正極スラリー及び負極スラリーの塗布量を適切に調整することで、所望の厚みを有する正極活物質層11及び負極活物質層12をそれぞれ形成することができる。このようにして正極部材21及び負極部材22が製造される。

必要に応じ、第1のキャリア層23及び第2のキャリア層24における正極スラリー及び負極スラリーが塗布される面を剥離処理してもよい。

[0060] 次に図5(a)に示すとおり、正極部材21と負極部材22との間に固体電解質層13を配置する。このとき、正極部材21における正極活物質層11が固体電解質層13と対向し、且つ、負極部材22における負極活物質層12が固体電解質層13と対向するように、各部材を配置する。このような配置状態で各部材を積層するときには、固体電解質層13が自己支持型であると、作業が容易になることが有利である。固体電解質層13を自己支持型とするには、先に述べたとおり、多孔質支持部材を含む固体電解質層13を用いればよい。

[0061] 図5(a)に示すとおり各部材を配置したら、それらを図5(b)に示すように積層する工程を行う。すなわち、正極部材21と負極部材22との

間に自己支持型の固体電解質層 13 を配置し、第 1 のキャリア層 23、正極活物質層 11、固体電解質層 13、負極活物質層 12 及び第 2 のキャリア層 24 がこの順で積層された積層体 30 を得る。この時点で、積層体 30 を構成する各部材は単に重なり合っている状態なので、各部材は一体化していない。そこで、各部材の一体化の目的で、積層体 30 を少なくとも厚み方向に圧縮することが好ましい。圧縮は、先に図 2 に示す電極部材 1 の圧縮と同様に行うことができる。例えば一軸プレス機を用いて厚み方向に圧縮することができる。あるいは CIP（冷間等方圧プレス）によって全体を等方的に圧縮することもできる。

[0062] 積層体 30 の圧縮は、正極活物質層 11 又は負極活物質層 12 が、固体電解質層 13 に対して、好ましくは $20\text{ N}/10\text{ mm}$ 以上、更に好ましくは $30\text{ N}/10\text{ mm}$ 以上、一層好ましくは $50\text{ N}/10\text{ mm}$ 以上の剥離強度となるように行うことが好ましい。剥離強度の測定方法は先に述べたとおりである。

[0063] 積層体 30 の圧縮によって図 5（c）に示すとおり、目的とする電池部材 20 が得られる。この電池部材 20 は、積層体 30 の圧縮によって製造されたものなので、電池部材 20 を構成する正極活物質層 11 と、固体電解質層 13 と、負極活物質層 12 とが剥離不能に一体化した状態になっている。

[0064] このようにして得られた電池部材 20 をそのまま電池の構成部材として用い、電池に組み込むことができる。あるいは、電池部材 20 に対して、つまり圧縮された積層体 30 に対して、後工程として、該電池部材 20 から第 1 のキャリア層 23 及び第 2 のキャリア層 24 を剥離する工程を行ってもよい。この剥離工程を行うことで、図 3 に示す形態の電池部材 10 を得ることができる。この場合、積層体 30 から第 1 のキャリア層 23 及び第 2 のキャリア層 24 が剥離可能になるメカニズムは、上述した自己支持型の固体電解質層 4 の製造過程において、第 1 の支持層及び第 2 の支持層が、固体電解質層から剥離可能になるメカニズムと同様である。すなわち、プレスすることによって積層体 30 から第 1 のキャリア層 23 及び第 2 のキャリア層 24 が剥

離可能になる。

[0065] 〔電池の製造方法〕

図3に示す電池部材10を電池の構成部材として用い、電池に組み込むこともできる。電池部材10を電池に組み込むのに先立ち、正極活物質層11における固体電解質層13の形成面とは反対の面側に第1の集電体（図示せず）を配置するとともに、負極活物質層12における固体電解質層13の形成面とは反対の面側に第2の集電体（図示せず）を配置する工程を行うことができる。つまり、電池部材10における正極活物質層11の表面に第1の集電体（図示せず）を配置するとともに、負極活物質層12の表面に第2の集電体（図示せず）を配置することができる。その後に、電池部材10を電池に組み込むことで、電池の製造を効率的に行うことができる。第1の集電体及び第2の集電体としては、導電性を有する材料であれば特に限定されず、一般的に電池の集電体に用いられる各種金属材料を用いることができる。第1の集電体を構成する材料と、第2の集電体を構成する材料とは、同一であってもよく、あるいは異なってもよい。

[0066] 図5（a）ないし図5（c）に示す方法の従い図3に示す電池部材10を製造したら、電池部材10を電池に組み込むのに先立ち、集電体を介して、2個以上の電池部材10が電氣的に接続されるように積層する工程を行ってもよい。例えば第1の電池部材及び第2の電池部材の二つの電池部材10用い、第1の電池部材の正極活物質層11の外面に集電体を配置するとともに、第2の電池部材の負極活物質層12の外面に集電体を配置し、両集電体を電氣的に接続することで、二つの電池部材10を直列に接続することができる。

あるいは、第1の電池部材及び第2の電池部材の二つの電池部材10用い、各電池部材の正極活物質層11及び負極活物質層12の外面それぞれに集電体を配置するとともに、第1の電池部材における正極活物質層11の集電体と、第2の電池部材における正極活物質層11の集電体とを電氣的に接続し、且つ、第1の電池部材における負極活物質層12の集電体と、第2の電

池部材における負極活物質層 12 の集電体とを電氣的に接続することで、二つの電池部材 10 を並列に接続することができる。

このように直列又は並列に接続された複数の電池部材 10 をスタックすることで、電池を製造することができる。本実施形態によれば、電池部材 10 はそれ単独で取り扱いが可能なので、電池部材 10 のスタックの方式を変更するだけの簡単な操作で、各電池部材 10 を直列に接続することができ、あるいは並列に接続することができる。

[0067] 以上、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明したが、本発明は前記実施形態に制限されない。

例えば前記実施形態においては、主としてリチウムイオン伝導性を有する固体電池に好適に用いられる電極部材及び電池部材について説明したが、本発明が対象とする電池はリチウムイオン伝導性を有する固体電池に限られない。

[0068] 上述した実施形態に関し、本発明は更に以下の電極部材、電池部材、電池部材の製造方法、及び電池の製造方法を開示する。

[1]

活物質を含む活物質層と、

前記活物質層の一面側に配置されたキャリア層とを有する電極部材。

[2]

前記キャリア層が、キャリア樹脂、キャリアガラス及びキャリア金属箔の少なくとも 1 種である、[1] に記載の電極部材。

[3]

前記活物質層の他面側に配置された固体電解質を含む固体電解質層を更に有する、[1] 又は [2] に記載の電極部材。

[4]

前記固体電解質層が硫化物固体電解質を含む、[3] に記載の電極部材。

[5]

前記固体電解質層が多孔質支持部材を含む、[3] 又は [4] に記載の電

極部材。

〔6〕

固体電解質層と、

前記固体電解質層の一方の面側に配置された、正極活物質を含む正極活物質層と、

前記固体電解質層の他方の面側に配置された、負極活物質を含む負極活物質層と、を有し、

前記正極活物質層及び前記負極活物質層が最外面を構成する、電池部材。

〔7〕

前記正極活物質層、前記固体電解質層及び前記負極活物質層が一体構造である、〔6〕に記載の電池部材。

〔8〕

前記固体電解質層が硫化物固体電解質を含む、〔6〕又は〔7〕に記載の電池部材。

〔9〕

前記固体電解質層は多孔質支持部材を含む、〔6〕ないし〔8〕のいずれか一つに記載の電池部材。

〔10〕

正極活物質を含む正極活物質層、及び前記正極活物質層の一方の面側に配置された第1のキャリア層を有する正極部材と、

負極活物質を含む負極活物質層、及び前記負極活物質層の一方の面側に配置された第2のキャリア層を有する負極部材と、

前記正極部材及び前記負極部材の間に配置された固体電解質層とを有し、

前記第1のキャリア層、前記正極活物質層、前記固体電解質層、前記負極活物質層及び前記第2のキャリア層が、この順で積層されている、電池部材。

〔11〕

前記キャリア層が、キャリア樹脂、キャリアガラス及びキャリア金属箔の

少なくとも一種である、〔１０〕に記載の電池部材。

〔１２〕

前記固体電解質層が硫化物固体電解質を含む、〔１０〕又は〔１１〕に記載の電池部材。

〔１３〕

前記固体電解質層が多孔質支持部材を含む、〔１０〕ないし〔１２〕のいずれか一つに記載の電池部材。

〔１４〕

活物質と溶剤とを含む電極スラリーを準備する工程と、
キャリア層の一面に前記電極スラリーを塗布し乾燥させて活物質層を形成する工程と、を有する電池部材の製造方法。

〔１５〕

前記キャリア層として、キャリア樹脂、キャリアガラス及びキャリア金属箔の少なくとも一種を用いる、〔１４〕に記載の製造方法。

〔１６〕

前記活物質層の前記キャリア層とは反対側の面に、自己支持型の固体電解質層を積層する工程を更に有する、〔１４〕又は〔１５〕に記載の製造方法。

〔１７〕

前記固体電解質層が硫化物固体電解質を含む、〔１６〕に記載の製造方法。

〔１８〕

前記固体電解質層が多孔質支持部材を含む、〔１６〕又は〔１７〕に記載の製造方法。

〔１９〕

正極活物質と溶剤とを含む正極スラリー、及び負極活物質と溶剤とを含む負極スラリーを準備する工程と、

第１のキャリア層の一面に前記正極スラリーを塗布し乾燥させて正極部材

を形成するとともに、第2のキャリア層の一面に前記負極スラリーを塗布し乾燥させて負極部材を形成する工程と、

前記正極部材と前記負極部材との間に自己支持型の固体電解質層を配置し、前記第1のキャリア層、前記正極活物質層、前記固体電解質層、前記負極活物質層及び前記第2のキャリア層がこの順で積層された積層体を得る工程とを有する、電池部材の製造方法。

〔20〕

前記積層体を少なくとも厚み方向に圧縮する工程を更に有する、〔19〕に記載の製造方法。

〔21〕

前記積層体を圧縮する工程の後に、前記第1のキャリア層及び前記第2のキャリア層を前記積層体から剥離する工程を有する、〔20〕に記載の製造方法。

〔22〕

正極活物質と溶剤とを含む正極スラリー、及び負極活物質と溶剤とを含む負極スラリーを準備する工程と、

第1のキャリア層の一面に前記正極スラリーを塗布し乾燥させて正極部材を形成するとともに、第2のキャリア層の一面に前記負極スラリーを塗布し乾燥させて負極部材を形成する工程と、

前記正極部材と前記負極部材との間に自己支持型の固体電解質層を配置し、前記第1のキャリア層、前記正極活物質層、前記固体電解質層、前記負極活物質層及び前記第2のキャリア層がこの順で積層された積層体を形成する工程と、

前記積層体を少なくとも厚み方向に圧縮する工程と、

圧縮後の前記積層体から、前記第1のキャリア層及び前記第2のキャリア層を剥離する工程と、

剥離後の前記積層体における、前記正極活物質層における前記固体電解質層の形成面とは反対の面側に第1の集電体を配置するとともに、前記負極活

物質層における前記固体電解質層の形成面とは反対の面側に第2の集電体を配置する工程とを有する、電池の製造方法。

〔23〕

正極活物質と溶剤とを含む正極スラリー、及び負極活物質と溶剤とを含む負極スラリーを準備する工程と、

第1のキャリア層の一面に前記正極スラリーを塗布して乾燥させて正極部材を形成するとともに、第2のキャリア層の一面に前記負極スラリーを塗布し乾燥させて負極部材を形成する工程と、

前記正極部材と前記負極部材との間に自己支持型の固体電解質層を配置し、前記第1のキャリア層、前記正極活物質層、前記固体電解質層、前記負極活物質層及び前記第2のキャリア層がこの順で積層された積層体を形成する工程と、

前記積層体を少なくとも厚み方向に圧縮する工程と、

圧縮後の前記積層体から、前記第1のキャリア層及び前記第2のキャリア層を剥離する工程と、

集電体を介して、剥離後の2個以上の前記積層体が電氣的に接続されるようにスタックする工程とを有する、電池の製造方法。

産業上の利用可能性

[0069] 本発明によれば、材料選択や構造の自由度が高い電池を製造し得る電極部材及び電池部材並びにそれらの製造方法が提供される。

請求の範囲

- [請求項1] 活物質を含む活物質層と、
前記活物質層の一面側に配置されたキャリア層とを有する電極部材
。
- [請求項2] 前記キャリア層が、キャリア樹脂、キャリアガラス及びキャリア金属箔の少なくとも１種である、請求項１に記載の電極部材。
- [請求項3] 前記活物質層の他面側に配置された固体電解質を含む固体電解質層を更に有する、請求項１又は２に記載の電極部材。
- [請求項4] 前記固体電解質層が硫化物固体電解質を含む、請求項３に記載の電極部材。
- [請求項5] 前記固体電解質層が多孔質支持部材を含む、請求項３に記載の電極部材。
- [請求項6] 固体電解質層と、
前記固体電解質層の一方の面側に配置された、正極活物質を含む正極活物質層と、
前記固体電解質層の他方の面側に配置された、負極活物質を含む負極活物質層と、を有し、
前記正極活物質層及び前記負極活物質層が最外面を構成する、電池部材。
- [請求項7] 前記正極活物質層、前記固体電解質層及び前記負極活物質層が一体構造である、請求項６に記載の電池部材。
- [請求項8] 前記固体電解質層が硫化物固体電解質を含む、請求項６又は７に記載の電池部材。
- [請求項9] 前記固体電解質層は多孔質支持部材を含む、請求項６又は７に記載の電池部材。
- [請求項10] 正極活物質を含む正極活物質層、及び前記正極活物質層の一方の面側に配置された第１のキャリア層を有する正極部材と、
負極活物質を含む負極活物質層、及び前記負極活物質層の一方の面

側に配置された第2のキャリア層を有する負極部材と、

前記正極部材及び前記負極部材の間に配置された固体電解質層とを有し、

前記第1のキャリア層、前記正極活物質層、前記固体電解質層、前記負極活物質層及び前記第2のキャリア層が、この順で積層されている、電池部材。

[請求項11] 前記キャリア層が、キャリア樹脂、キャリアガラス及びキャリア金属箔の少なくとも一種である、請求項10に記載の電池部材。

[請求項12] 前記固体電解質層が硫化物固体電解質を含む、請求項10又は11に記載の電池部材。

[請求項13] 前記固体電解質層が多孔質支持部材を含む、請求項10又は11に記載の電池部材。

[請求項14] 活物質と溶剤とを含む電極スラリーを準備する工程と、
キャリア層の一面に前記電極スラリーを塗布し乾燥させて活物質層を形成する工程と、を有する電池部材の製造方法。

[請求項15] 前記キャリア層として、キャリア樹脂、キャリアガラス及びキャリア金属箔の少なくとも一種を用いる、請求項14に記載の製造方法。

[請求項16] 前記活物質層の前記キャリア層とは反対側の面に、自己支持型の固体電解質層を積層する工程を更に有する、請求項14又は15に記載の製造方法。

[請求項17] 前記固体電解質層が硫化物固体電解質を含む、請求項16に記載の製造方法。

[請求項18] 前記固体電解質層が多孔質支持部材を含む、請求項16に記載の製造方法。

[請求項19] 正極活物質と溶剤とを含む正極スラリー、及び負極活物質と溶剤とを含む負極スラリーを準備する工程と、

第1のキャリア層の一面に前記正極スラリーを塗布し乾燥させて正極部材を形成するとともに、第2のキャリア層の一面に前記負極スラ

リーを塗布し乾燥させて負極部材を形成する工程と、

前記正極部材と前記負極部材との間に自己支持型の固体電解質層を配置し、前記第1のキャリア層、前記正極活物質層、前記固体電解質層、前記負極活物質層及び前記第2のキャリア層がこの順で積層された積層体を得る工程とを有する、電池部材の製造方法。

[請求項20] 前記積層体を少なくとも厚み方向に圧縮する工程を更に有する、請求項19に記載の製造方法。

[請求項21] 前記積層体を圧縮する工程の後に、前記第1のキャリア層及び前記第2のキャリア層を前記積層体から剥離する工程を有する、請求項20に記載の製造方法。

[請求項22] 正極活物質と溶剤とを含む正極スラリー、及び負極活物質と溶剤とを含む負極スラリーを準備する工程と、

第1のキャリア層の一面に前記正極スラリーを塗布し乾燥させて正極部材を形成するとともに、第2のキャリア層の一面に前記負極スラリーを塗布し乾燥させて負極部材を形成する工程と、

前記正極部材と前記負極部材との間に自己支持型の固体電解質層を配置し、前記第1のキャリア層、前記正極活物質層、前記固体電解質層、前記負極活物質層及び前記第2のキャリア層がこの順で積層された積層体を形成する工程と、

前記積層体を少なくとも厚み方向に圧縮する工程と、

圧縮後の前記積層体から、前記第1のキャリア層及び前記第2のキャリア層を剥離する工程と、

剥離後の前記積層体における、前記正極活物質層における前記固体電解質層の形成面とは反対の面側に第1の集電体を配置するとともに、前記負極活物質層における前記固体電解質層の形成面とは反対の面側に第2の集電体を配置する工程とを有する、電池の製造方法。

[請求項23] 正極活物質と溶剤とを含む正極スラリー、及び負極活物質と溶剤とを含む負極スラリーを準備する工程と、

第1のキャリア層の一面に前記正極スラリーを塗布して乾燥させて正極部材を形成するとともに、第2のキャリア層の一面に前記負極スラリーを塗布し乾燥させて負極部材を形成する工程と、

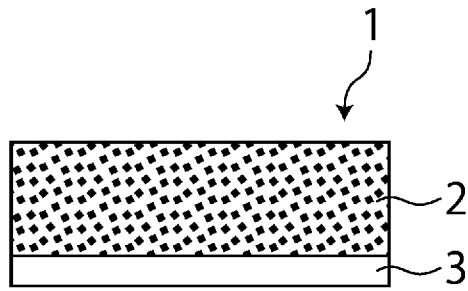
前記正極部材と前記負極部材との間に自己支持型の固体電解質層を配置し、前記第1のキャリア層、前記正極活物質層、前記固体電解質層、前記負極活物質層及び前記第2のキャリア層がこの順で積層された積層体を形成する工程と、

前記積層体を少なくとも厚み方向に圧縮する工程と、

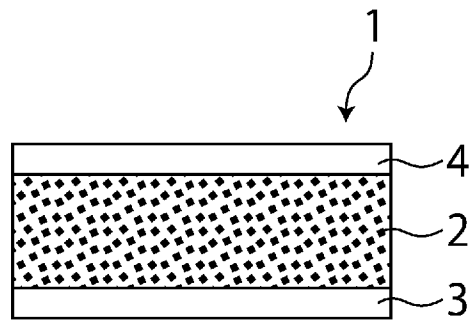
圧縮後の前記積層体から、前記第1のキャリア層及び前記第2のキャリア層を剥離する工程と、

集電体を介して、剥離後の2個以上の前記積層体が電氣的に接続されるようにスタックする工程とを有する、電池の製造方法。

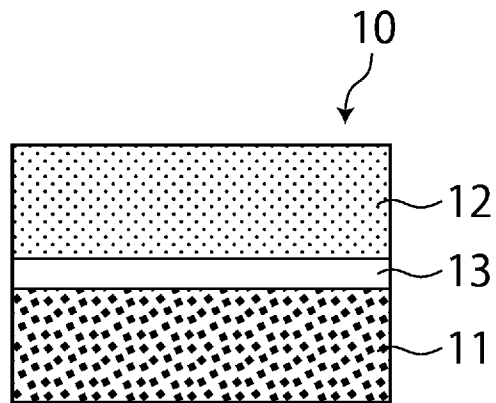
[図1]



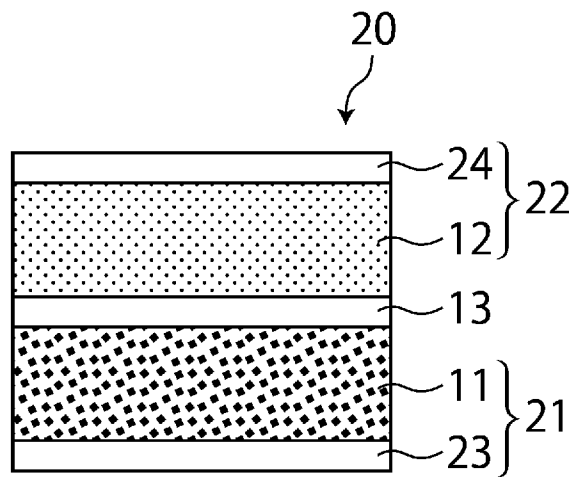
[図2]



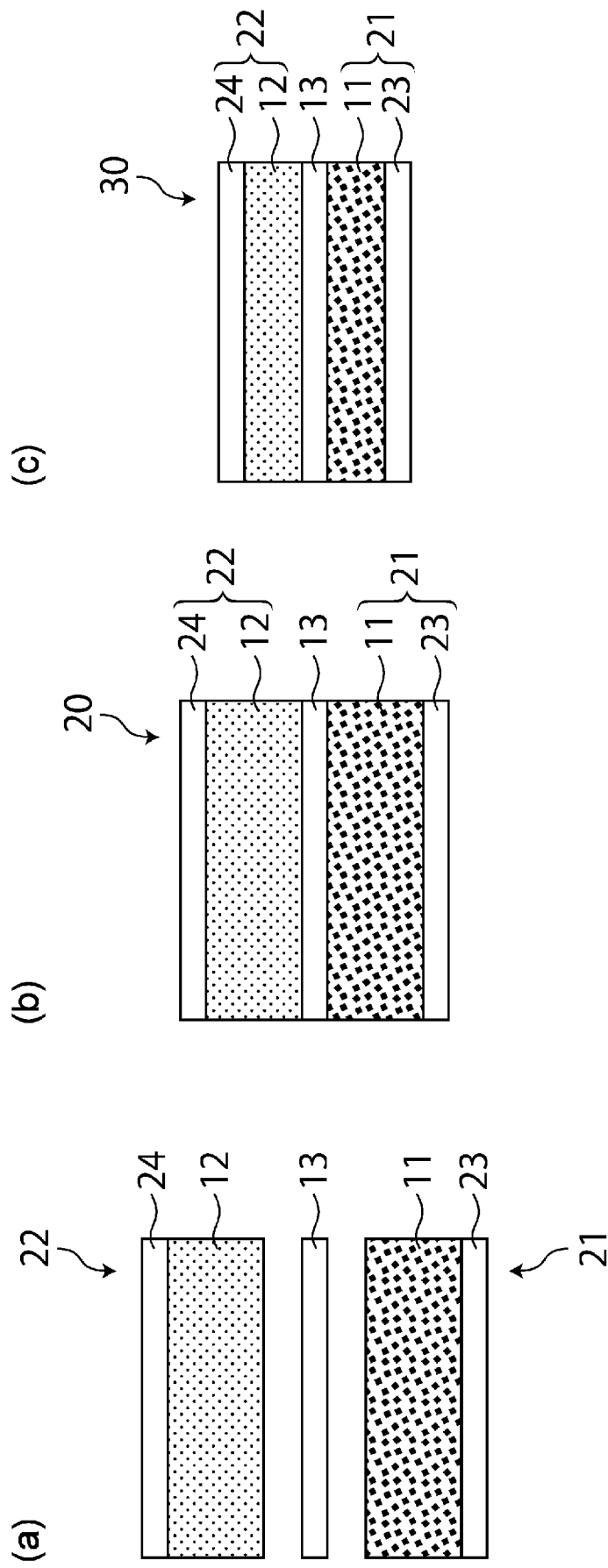
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/008483

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/139**(2010.01)i; **H01M 4/13**(2010.01)i; **H01M 10/0562**(2010.01)i; **H01M 10/0585**(2010.01)i

FI: H01M4/139; H01M10/0562; H01M10/0585; H01M4/13

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)

H01M4/139; H01M4/13; 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 1971-2023
 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.
X	JP 2021-163759 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 11 October 2021 (2021-10-11)	1-15, 19-21
Y	claims 1-2, paragraphs [0017], [0027], [0031], [0049]-[0054], fig. 1, 4	16-18, 22-23
X	JP 2021-096965 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.) 24 June 2021 (2021-06-24)	1-2, 14-15
Y	claim 1, paragraph [0030], example 1, fig. 1	16-18, 22-23
X	JP 2020-038761 A (NIPPON AEROSIL CO., LTD.) 12 March 2020 (2020-03-12)	1-2, 14-15
Y	claim 1, example 1, fig. 1	16-18, 22-23
X	JP 2011-154902 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 11 August 2011 (2011-08-11)	1-2, 14-15
Y	claim 1, example 1, fig. 1	16-18, 22-23
Y	JP 2021-150126 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 27 September 2021 (2021-09-27)	22
	claim 1, fig. 8	



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

10 May 2023

Date of mailing of the international search report

23 May 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

International application No.

PCT/JP2023/008483**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-002966 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 09 January 2014 (2014-01-09) claim 11, paragraph [0070], fig. 6	22
Y	JP 2016-01527 A (FDK CORP.) 07 January 2016 (2016-01-07) claim 1, fig. 1A	23
Y	WO 2014/170998 A1 (HITACHI, LTD.) 23 October 2014 (2014-10-23) claim 1, fig. 1	23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/008483

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-163759	A	11 October 2021	(Family: none)	
JP	2021-096965	A	24 June 2021	(Family: none)	
JP	2020-038761	A	12 March 2020	(Family: none)	
JP	2011-154902	A	11 August 2011	(Family: none)	
JP	2021-150126	A	27 September 2021	US 2021/0296689 A1 claim 1, fig. 8 DE 102021105471 A	
JP	2014-002966	A	09 January 2014	US 2015/0147597 A1 claim 11, paragraph [0103], fig. 6 WO 2013/190930 A1 EP 2866291 A1	
JP	2016-01527	A	07 January 2016	(Family: none)	
WO	2014/170998	A1	23 October 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i FI: H01M4/139; H01M10/0562; H01M10/0585; H01M4/13										
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）） H01M4/139; H01M4/13; 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 <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								
X	JP 2021-163759 A（三井金属鉱業株式会社）11.10.2021（2021-10-11） 請求項1-2, 段落0017, 0027, 0031, 0049-0054, 図1, 4	1-15, 19-21								
Y		16-18, 22-23								
X	JP 2021-096965 A（株式会社豊田中央研究所）24.06.2021（2021-06-24） 請求項1, 段落0030, 実施例1, 図1	1-2, 14-15								
Y		16-18, 22-23								
X	JP 2020-038761 A（日本アエロジル株式会社）12.03.2020（2020-03-12） 請求項1, 実施例1, 図1	1-2, 14-15								
Y		16-18, 22-23								
X	JP 2011-154902 A（トヨタ自動車株式会社）11.08.2011（2011-08-11） 請求項1, 実施例1, 図1	1-2, 14-15								
Y		16-18, 22-23								
Y	JP 2021-150126 A（トヨタ自動車株式会社）27.09.2021（2021-09-27） 請求項1, 図8	22								
☒ 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										
国際調査を完了した日 10.05.2023		国際調査報告の発送日 23.05.2023								
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） 鈴木 雅雄 4X 3493 電話番号 03-3581-1101 内線 3435								

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
Y	JP 2014-002966 A (トヨタ自動車株式会社) 09.01.2014 (2014 - 01 - 09) 請求項11, 段落0070, 図6	22
Y	JP 2016-01527 A (F D K株式会社) 07.01.2016 (2016 - 01 - 07) 請求項1, 図1A	23
Y	W0 2014/170998 A1 (株式会社 日立製作所) 23.10.2014 (2014 - 10 - 23) 請求項1, 図1	23

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/JP2023/008483

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2021-163759	A	11.10.2021	(ファミリーなし)	
JP	2021-096965	A	24.06.2021	(ファミリーなし)	
JP	2020-038761	A	12.03.2020	(ファミリーなし)	
JP	2011-154902	A	11.08.2011	(ファミリーなし)	
JP	2021-150126	A	27.09.2021	US 2021/0296689 A1	
				請求項1, 図8	
				DE 102021105471 A	
JP	2014-002966	A	09.01.2014	US 2015/0147597 A1	
				請求項11, 段落0103, 図6	
				WO 2013/190930 A1	
				EP 2866291 A1	
JP	2016-01527	A	07.01.2016	(ファミリーなし)	
WO	2014/170998	A1	23.10.2014	(ファミリーなし)	