

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年11月14日(14.11.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/232144 A1

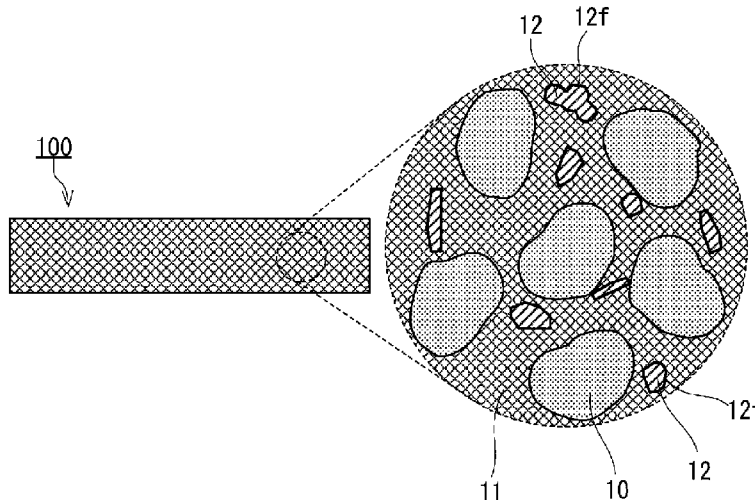
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/006946
- (22) 国際出願日: 2024年2月27日(27.02.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-077410 2023年5月9日(09.05.2023) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5710057 大阪府門真市元町2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 上武 央季(KAMITAKE Hiroki). 大島 龍也(OSHIMA Tatsuya). 田村 隆明(TAMURA Takaaki). 森岡 一裕(MORIOKA Kazuhiro). 西山 誠司(NISHIYAMA Seiji).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5710057 大阪府門真市元町2番6

号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 Osaka (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) Title: ELECTRODE AND BATTERY

(54) 発明の名称: 電極および電池



(57) Abstract: An electrode according to the present disclosure includes an active material, a solid electrolyte, and a conductive assistant, wherein the length of the interfaces of the conductive assistant per unit area of a cross section of the electrode is greater than $0.58 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$.

(57) 要約: 本開示の電極は、活物質と、固体電解質と、導電助剤と、を含む電極であって、前記電極の断面の単位面積あたりの前記導電助剤の界面の長さが $0.58 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ より大きい。

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：電極および電池

技術分野

[0001] 本開示は、電極および電池に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1は、集電体と、集電体の少なくとも一面に接する活物質層とを備えた負極を開示している。活物質層は、複数の活物質の一部又は複数の導電助剤の一部が凝集した凝集物を有している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2021-044195号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 従来技術においては、電池の放電容量維持率のさらなる向上が望まれる。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の電極は、
活物質と、
固体電解質と、
導電助剤と、
を含む電極であって、
前記電極の断面の単位面積あたりの前記導電助剤の界面の長さが0.58
 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ より大きい。

発明の効果

[0006] 本開示によれば、電池の放電容量維持率を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、実施の形態1における電極の概略構成を示す断面図である。

[図2]図2は、実施の形態2における電池の概略構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0008] (本開示の基礎となった知見)

活物質および固体電解質を含む電極材料には、電子伝導度を向上させる目的で、導電助剤が加えられる。例えば、電極材料を含むスラリーを集電体に塗布して電極を作製すると、凝集した導電助剤が重力方向に沈み込むことにより、電極の内部における導電助剤の分布が不均一になることがある。導電助剤の分布が不均一になると、良好な電子伝導パスが形成されにくい。その結果、電池の放電容量維持率が低下する。

[0009] 本発明者らは、電池の放電容量維持率を向上させるため、鋭意検討した。その結果、本開示の電極を想到するに至った。

[0010] 以下、本開示の実施の形態が、図面を参照しながら説明される。本開示は、以下の実施の形態に限定されない。

[0011] (実施の形態1)

図1は、実施の形態1における電極100の概略構成を示す断面図である。

[0012] 電極100は、活物質10、固体電解質11、および導電助剤12を含む。

[0013] ここで、固体電解質11または活物質10と導電助剤12とが接触することによって形成された導電助剤12の界面を界面12fと定義する。電極100の断面を観察した際の観察面積をA(単位： μm^2)と定義する。観察面積内に確認される界面12fの長さの合計をL(単位： μm)と定義する。このとき、 L/A として求められる値を界面周囲長Zと定義する。界面周囲長Zは、電極100の断面の単位面積あたりの導電助剤12の界面12fの長さを表す。実施の形態1における電極100では、界面周囲長Zが $0.58\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ より大きいので、良好な電子伝導パスが形成されうる。その結果、電池の放電容量維持率が向上しうる。

[0014] 電極の内部において導電助剤はしばしば凝集体を形成する。凝集体のサイ

ズが大きすぎると、あるいは、凝集体の量が多すぎると、電極の内部における導電助剤の分布が不均一になることがある。導電助剤の分布が不均一になると、良好な電子伝導パスが形成されにくい。その結果、電池の放電容量維持率が低下する。

[0015] 本発明者らは、鋭意検討した結果、電極の断面において、電極の断面の単位面積あたりの導電助剤の界面の長さ、すなわち界面周囲長 Z が、導電助剤の分散状態を反映しうることを見出した。界面周囲長 Z が大きければ大きいほど、導電助剤がより均一に分散し、電極に存在する活物質の電子授受が容易になる。本実施の形態における電極100では、界面周囲長 Z が $0.58 \mu\text{m} / \mu\text{m}^2$ より大きいので、良好な電子伝導パスが形成されうる。その結果、電池の放電容量維持率が向上しうる。

[0016] 界面周囲長 Z を算出する方法として、以下の方法を用いる。

[0017] 電極100をクロスセクションポリッシャにより加工し、平滑な断面を形成する。このとき、断面加工の方向は電極100のいずれの方向であってもよい。例えば、電極100が板状の形状を有するとき、板状の電極100の面内方向に平行な断面が形成されてもよく、板状の電極100の厚さ方向に平行な断面が形成されてもよく、面内方向および厚さ方向の両方向に非平行な断面が形成されてもよい。

[0018] 形成された断面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、断面像（倍率500倍）を取得する。電極100の平均的な形態が評価されることが望ましいことから、電極100に含まれる活物質10の粒子群のメジアン径に対して、十分広い領域がSEMによって観察されることが望ましい。例えば、電極100に含まれる活物質10の粒子のメジアン径を D （単位： μm ）とした場合、測定領域の面積 A は、 $A \geq (20D)^2$ を満たすことが望ましい。

[0019] 次に、得られた断面像から、測定領域の面積 A が $A \geq (20D)^2$ を満たす測定領域を選び、画像処理ソフトImage Jによって解析する。Image JのAnalyze Particles機能を用いることで、電極100の断面像において、導電助剤

- 12を粒子として判定する。導電助剤12と固体電解質11または活物質10との界面12fの長さを算出する。この画像解析方法によって、導電助剤12の粒子の界面12fの長さの合計Lが算出される。
- [0020] 導電助剤12と固体電解質11または活物質10との界面12fにおいて、バインダー、分散剤などの他の物質が存在している可能性もある。ただし、断面像において、それらの物質が明確に確認されない場合には、注目する導電助剤12の粒子を界面12fの長さの合計Lの算出の対象とする。
- [0021] 次に、界面12fの長さの合計Lを観察面積Aで除算することで、電極100の断面の単位面積あたりの導電助剤12の界面12fの長さ、すなわち界面周囲長Zを算出する。
- [0022] なお、断面像において、導電助剤12同士が繋がり、一つの集合体を形成している場合には、この集合体の周囲の長さが導電助剤12と固体電解質11または活物質10との界面12fの長さを意味する。
- [0023] 空隙、導電助剤12と固体電解質11または活物質10とのコントラストが低いといった原因により、画像解析による界面12fの長さの合計Lの算出が困難な場合は、適宜、画像処理ソフトにて粒子判定されやすいように断面像を画像処理してもよい。断面像を用いた画像処理が困難な場合には、断面像中の界面12fをトレースした別画像を用意し、別画像を画像処理することで界面周囲長Zを算出してもよい。本明細書において、「粒子判定」とは、粒子が存在するかどうかを判定することを意味する。
- [0024] また、画像処理後のノイズ除去のため、粒子判定された導電助剤12の粒子のうち粒子面積が5ピクセル以下の粒子に関しては、界面周囲長Zの算出には適用しない。
- [0025] 電極100における界面周囲長Zは、 $0.60 \mu\text{m} / \mu\text{m}^2$ 以上であってもよい。このような構成によれば、電池の放電容量維持率がより向上しうる。
- [0026] 電極100における界面周囲長Zは、 $0.70 \mu\text{m} / \mu\text{m}^2$ 以上であってもよく、さらに、 $0.80 \mu\text{m} / \mu\text{m}^2$ 以上であってもよい。
- [0027] 電極100における界面周囲長Zは、 $5 \mu\text{m} / \mu\text{m}^2$ 以下であってもよい。

界面周囲長 Z が $5\ \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下であると、導電助剤12によって固体電解質11が担うイオン伝導パスが形成されやすい。その結果、電極100の内部抵抗が低下しうる。これにより、電池のより高出力での動作が可能となる。

[0028] (導電助剤)

導電助剤12として、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維、気相法炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子化合物などが用いられうる。導電助剤12は、これらの材料のいずれか1つを含んでいてもよく、これらの材料の2つ以上を含んでいてもよい。導電助剤12は、これらの材料のいずれか1つから構成されていてもよく、これらの材料の2つ以上から構成されていてもよい。

[0029] 導電助剤12は炭素材料を含んでいてもよい。以上の構成によれば、低コストで電極100を作製できる。

[0030] 導電助剤12は、繊維状炭素材料および粒子状炭素材料からなる群から選択される少なくとも1つを含んでいてもよい。以上の構成によれば、電極100における導電助剤12の分散性が向上しやすいので、電池の放電容量維持率がより向上しうる。

[0031] 導電助剤12は、繊維状炭素材料を含んでいることが望ましい。以上の構成によれば、導電助剤12によって固体電解質11が担うイオン伝導パスがより形成されやすい。その結果、電極100の内部抵抗がより低下しうる。

[0032] 繊維状炭素材料は、 $50\ \mu\text{m}$ 以下の平均繊維直径を有していてもよい。以上の構成によれば、導電助剤12が凝集しにくいので、電極100における導電助剤12の分散性がより向上しうる。

[0033] 繊維状炭素材料の平均繊維直径の下限は、特に限定されない。繊維状炭素

材料の平均繊維直径の下限は、例えば、0.4 nmであってもよい。

[0034] 繊維状炭素材料は、5 nm以上の平均長さを有していてもよい。以上の構成によれば、導電助剤12が凝集しにくいので、電極100における導電助剤12の分散性がより向上しうる。

[0035] 繊維状炭素材料の平均長さの上限は、特に限定されない。繊維状炭素材料の平均長さの上限は、例えば、500 μmであってもよい。

[0036] 繊維状炭素材料の平均繊維直径および平均長さは、以下の方法により求める。まず、溶媒を用いて電極100から繊維状炭素材料を分離する。次に、試料台上に分散させた繊維状炭素材料（例えば、5本）をSEMにより観察し、繊維直径および長さを画像解析等によって測定する。測定した繊維直径および長さをそれぞれ平均することにより、繊維状炭素材料の平均繊維直径および平均長さを求める。繊維状炭素材料のサイズが小さい場合には、SEMに代えて透過型電子顕微鏡（TEM）により観察することで、繊維状炭素材料の平均繊維直径および平均長さを求めてもよい。

[0037] 粒子状炭素材料は、100 nm以下のメジアン径を有していてもよい。以上の構成によれば、電極100における導電助剤12の分散性が向上しやすい。

[0038] 粒子状炭素材料のメジアン径の下限は、特に限定されない。粒子状炭素材料のメジアン径の下限は、例えば、3 nmであってもよい。

[0039] 導電助剤12は、繊維状炭素材料と粒子状炭素材料との混合物であってもよい。例えば、導電助剤12は、気相法炭素繊維とアセチレンブラック粒子との混合物であってもよい。繊維状炭素材料と粒子状炭素材料との混合物を用いることで、電極100の内部における良好な電子伝導パスを確保しつつ、低コスト化を図ることができる。

[0040] 導電助剤12のメジアン径は、活物質10のメジアン径よりも小さくてもよい。これにより、活物質10と導電助剤12とが良好な分散状態を形成できる。その結果、電極100の内部の電子伝導度がより向上しうる。

[0041] （固体電解質）

固体電解質 11 は、ハロゲン化物固体電解質、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、および錯体水素化物固体電解質からなる群から選択される少なくとも1つを含んでいてもよい。

[0042] 固体電解質 11 は、ハロゲン化物固体電解質および硫化物固体電解質からなる群から選択される少なくとも1つを含んでいてもよい。以上の構成によれば、電池の出力密度が向上しうる。

[0043] 固体電解質 11 は、ハロゲン化物固体電解質を含んでいてもよい。固体電解質 11 は、ハロゲン化物固体電解質であってもよい。

[0044] ハロゲン化物固体電解質は、例えば、下記の組成式 (1) により表される。組成式 (1) において、 α 、 β 、および γ は、それぞれ独立して、0より大きい値である。Mは、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素を含む。Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つを含む。

[0045] $Li_{\alpha}M_{\beta}X_{\gamma}$ ・・・式 (1)

[0046] 半金属元素は、B、Si、Ge、As、Sb、およびTeを含む。金属元素は、水素を除く周期表1族から12族に含まれる全ての元素、ならびに、B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S、およびSeを除く13族から16族に含まれる全ての元素を含む。すなわち、金属元素は、ハロゲン化合物と無機化合物を形成した際にカチオンとなりうる元素群である。

[0047] ハロゲン化物固体電解質として、例えば、 Li_3YX_6 、 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_4 、 $Li(Al, Ga, In)X_4$ 、 $Li_3(Al, Ga, In)X_6$ 、 $Li_3(Al, Ti)X_6$ (X: F、Cl、Br、I) などが用いられうる。

[0048] 本開示において、式中の元素を「(Al, Ga, In)」のように表すとき、この表記は、括弧内の元素群より選択される少なくとも1種の元素を示す。すなわち、「(Al, Ga, In)」は、「Al、Ga、およびInからなる群より選択される少なくとも1種」と同義である。他の元素の場合でも同様である。ハロゲン化物固体電解質は、優れたイオン伝導性を示す。

[0049] 以上の構成によれば、電池の出力密度が向上しうる。また、電池の熱的安定性が向上し、硫化水素などの有害ガスの発生が抑制される。

[0050] 組成式(1)において、Mは、Y(イットリウム)を含んでいてもよい。すなわち、ハロゲン化物固体電解質は、金属元素としてYを含んでいてもよい。

[0051] Yを含むハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式(2)により表される化合物であってもよい。

[0052] $Li_aM_bY_cX_6$ ・・・式(2)

[0053] 組成式(2)は、 $a+mb+3c=6$ 、かつ、 $c>0$ を満たす。組成式(2)において、Mは、LiおよびY以外の金属元素ならびに半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素を含む。mは、Mの価数である。Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つを含む。Mは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、Ta、およびNbからなる群より選択される少なくとも1つを含む。

[0054] Yを含むハロゲン化物固体電解質として、具体的には、 Li_3YF_6 、 Li_3YCl_6 、 Li_3YBr_6 、 Li_3YI_6 、 Li_3YBrCl_5 、 $Li_3YBr_3Cl_3$ 、 Li_3YBr_5Cl 、 Li_3YBr_5I 、 $Li_3YBr_3I_3$ 、 Li_3YBrI_5 、 Li_3YClI_5 、 $Li_3YClI_3I_3$ 、 Li_3YCl_5I 、 $Li_3YBr_2Cl_2I_2$ 、 Li_3YBrCl_4I 、 $Li_{2.7}Y_{1.1}Cl_6$ 、 $Li_{2.5}Y_{0.5}Zr_{0.5}Cl_6$ 、 $Li_{2.5}Y_{0.3}Zr_{0.7}Cl_6$ などが用いられうる。

[0055] 以上の構成によれば、電池の出力密度がより向上しうる。

[0056] ハロゲン化物固体電解質は、フッ化物固体電解質であってもよい。フッ化物固体電解質は高電位耐性が高いため、例えば、電池の初期抵抗の低減が期待される。

[0057] フッ化物固体電解質は、Fを含む限り、任意の組成を有しうる。フッ化物固体電解質は、例えば、LiとFとを含んでいてもよい。

[0058] フッ化物固体電解質は、例えば、下記の組成式（3）により表される化合物であってもよい。

[0059] $Li_{6-nx}M_xF_6$ ・・・式（3）

[0060] 組成式（3）において、 x は、 $0 < x < 2$ を満たす。 M は、半金属原子と、 Li を除く金属原子とからなる群より選択される少なくとも1種である。 n は、 M の酸化数を示す。

[0061] 組成式（3）において、 M は、単一の原子からなってもよいし、複数種の原子からなってもよい。 M が複数種の原子からなる場合、 n は、各原子の酸化数の加重平均を示す。

[0062] 例えば、 M が、 Ti （酸化数＝＋4）および Al （酸化数＝＋3）を含み、 Ti と Al とのモル比が「 $Ti/Al = 3/7$ 」であり、かつ $x = 1$ である時、算式「 $n = 0.3 \times 4 + 0.7 \times 3$ 」により、 n は3.3となる。

[0063] 組成式（3）において、 x は、例えば、 $0.1 \leq x \leq 1.9$ 、 $0.2 \leq x \leq 1.8$ 、 $0.3 \leq x \leq 1.7$ 、 $0.4 \leq x \leq 1.6$ 、 $0.5 \leq x \leq 1.5$ 、 $0.6 \leq x \leq 1.4$ 、 $0.7 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、または $0.9 \leq x \leq 1.1$ を満たしていてもよい。 M は、例えば、＋4の酸化数を有する原子を含んでいてもよい。 M は、例えば、＋3の酸化数を有する原子を含んでいてもよい。 M は、例えば、＋4の酸化数を有する原子と、＋3の酸化数を有する原子とを含んでいてもよい。

[0064] 組成式（3）において、 M は、例えば、 Ca 、 Mg 、 Al 、 Y 、 Ti 、および Zr からなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてもよい。 M は、例えば、 Al 、 Y 、および Ti からなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてもよい。 M は、例えば、 Al および Ti からなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてもよい。

[0065] フッ化物固体電解質は、例えば、下記の組成式（4）により表される化合物であってもよい。

[0066] $Li_{3-x}Ti_xAl_{1-x}F_6$ ・・・式（4）

[0067] 組成式（4）において、 x は、例えば、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.9$

、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、または $0.4 \leq x \leq 0.6$ を満たしていてもよい。

[0068] 固体電解質11は、硫化物固体電解質を含んでいてもよい。固体電解質11は、硫化物固体電解質であってもよい。

[0069] 硫化物固体電解質は、高いイオン伝導度を示しうる。そのため、固体電解質11が硫化物固体電解質を含む場合、電池の出力密度が向上しうる。

[0070] 硫化物固体電解質は、S（硫黄）を含む限り、任意の組成を有しうる。硫化物固体電解質は、例えば、Li、P、およびSを含んでいてもよい。また、硫化物固体電解質は、例えば、O、Ge、Siなどをさらに含んでいてもよい。

[0071] 硫化物固体電解質は、例えば、ハロゲンなどをさらに含んでいてもよい。

[0072] 硫化物固体電解質は、例えばガラスセラミックス型であってもよいし、アルジロダイト型であってもよい。硫化物固体電解質は、例えば、 $LiI-LiBr-Li_3PS_4$ 、 Li_2S-SiS_2 、 $LiI-Li_2S-SiS_2$ 、 $Li_2S-B_2S_3$ 、 $LiI-Li_2S-P_2S_5$ 、 $LiI-Li_2O-Li_2S-P_2S_5$ 、 $LiI-Li_2S-P_2O_5$ 、 $LiI-Li_3PO_4-P_2S_5$ 、 Li_2S-GeS_2 、 $Li_2S-GeS_2-P_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_4P_2S_6$ 、 $Li_7P_3S_{11}$ 、および Li_3PS_4 からなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてもよい。

[0073] 硫化物固体電解質は、 $LiI-LiBr-Li_3PS_4$ であってもよい。以下では、「 $LiI-LiBr-Li_3PS_4$ 」を「LPS」と称することがある。

[0074] 以上の構成によれば、電池の出力密度がより向上しうる。

[0075] 固体電解質11は、酸化物固体電解質を含んでいてもよい。固体電解質11は、酸化物固体電解質であってもよい。

[0076] 酸化物固体電解質としては、例えば、 $LiTi_2(PO_4)_3$ およびその元素置換体を代表とするNASICON型固体電解質、 $(LaLi)TiO_3$ 系のペロブスカイト型固体電解質、 $Li_{14}ZnGe_4O_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 $LiGeO_4$ およびその元素置換体を代表とするLISICON型固体電解質、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ およびその元素置換体を代表とするガーネット型固体電解質、 Li_3

NおよびそのH置換体、 Li_3PO_4 およびそのN置換体、 LiBO_2 、 Li_3BO_3 などのLi-B-O化合物を含むベース材料に Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 などの材料が添加されたガラスまたはガラスセラミックスなどが用いられうる。

[0077] 固体電解質11は、高分子固体電解質を含んでいてもよい。固体電解質11は、高分子固体電解質であってもよい。

[0078] 高分子固体電解質としては、例えば、高分子化合物と、リチウム塩との化合物が用いられうる。高分子化合物はエチレンオキシド構造を有していてもよい。エチレンオキシド構造を有することで、リチウム塩を多く含有することができ、イオン伝導度をより高めることができる。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、など、が使用されうる。リチウム塩として、これらから選択される1種のリチウム塩が、単独で、使用されうる。もしくは、リチウム塩として、これらから選択される2種以上のリチウム塩の混合物が、使用されうる。

[0079] 固体電解質11は、錯体水素化物固体電解質を含んでいてもよい。固体電解質11は、錯体水素化物固体電解質であってもよい。

[0080] 錯体水素化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ など、が用いられうる。

[0081] 固体電解質11の形状は、特に限定されない。固体電解質11の形状は、例えば、針状、球状、楕円球状、など、であってもよい。例えば、固体電解質11の形状は、粒子状であってもよい。

[0082] 例えば、固体電解質11の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、メジアン径は、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。メジアン径が $0.01\ \mu\text{m}$ 以上の場合、固体電解質11の粒子同士の接触界面が増加しすぎず、電極100の内部のイオン抵抗の増加が抑制されうる。このため、電池の高出力での動作が可能となる。メジアン径が $100\ \mu\text{m}$ 以下である場合、活物質10と固体電解質11とが電極100において良好な分散状態を形成

しやすい。このため、電池の高容量化が容易となる。

[0083] 固体電解質 11 のメジアン径は、活物質 10 のメジアン径より小さくてもよい。これにより、電極 100 において固体電解質 11 と活物質 10 とが、より良好な分散状態を形成できる。

[0084] (活物質)

活物質 10 は金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵および放出する特性を有する材料を含む。

[0085] 活物質 10 は、例えば、正極活物質を含んでもよい。正極活物質として、例えば、遷移元素を含む複合酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン材料、フッ素化ポリアニオン材料、遷移金属硫化物、遷移金属オキシ硫化物、および遷移金属オキシ窒化物などが用いられうる。特に、正極活物質として、リチウム含有遷移金属酸化物を用いた場合には、製造コストを安くでき、かつ、電池の平均放電電圧を高めることができる。

[0086] 活物質 10 は、例えば、負極活物質を含んでもよい。負極活物質として、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、珪素化合物、など、が使用されうる。金属材料は、単体の金属であってもよい。もしくは、金属材料は、合金であってもよい。金属材料の例として、リチウム金属、リチウム合金、など、が挙げられる。炭素材料の例として、天然黒鉛、コークス、黒鉛化途上炭素、炭素繊維、球状炭素、人造黒鉛、非晶質炭素、など、が挙げられる。容量密度の観点から、珪素 (Si)、錫 (Sn)、珪素化合物、錫化合物、を好適に使用できる。

[0087] 活物質 10 は、遷移元素を含む複合酸化物を含んでもよい。活物質 10 は、遷移元素を含む複合酸化物であってもよい。以上の構成によれば、電池の平均放電電圧を高めることができる。活物質 10 として選択される遷移元素を含む複合酸化物は、Li と、Mn、Co、Ni、および Al からなる群より選択される少なくとも 1 種の元素とを含んでもよい。そのような材料としては、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 などが挙げられる。

- [0088] 活物質10は、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ を含んでいてもよい。活物質10は、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ であってもよい。以上の構成によれば、電池のエネルギー密度をより高めることができる。以下では、「 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 」を「NCA」と称することがある。
- [0089] 活物質10は、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ を含んでいてもよい。活物質10は、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ であってもよい。以上の構成によれば、電池のエネルギー密度をより高めることができる。
- [0090] 活物質10は、単一の活物質を含んでいてもよく、互いに異なる組成を有する複数の活物質を含んでいてもよい。以上の構成によれば、電池の充電容量が向上しうる。
- [0091] 活物質10の少なくとも一部は、被覆材料によって被覆されていてもよい。以上の構成によれば、界面抵抗増加の抑制効果や、イオン伝導度の制御がより容易となり、電極100の構成を、より広い範囲で設計することが可能となる。被覆材料として、ハロゲン化物固体電解質、硫化物固体電解質、酸化物材料、酸化物固体電解質、炭酸塩などが用いられうる。
- [0092] 被覆材料からなる被覆層は、複数の被覆層を含んでいてもよい。被覆層は、例えば、活物質10の表面の少なくとも一部を被覆する第一被覆層と、活物質10の表面および第一被覆層の少なくとも一部を被覆する第二被覆層とを含んでいてもよい。これにより、被覆層中の活物質に接する領域には高電位安定性を示す材料を用いつつ、被覆層中の活物質に接しない領域にはイオン伝導度が高い固体電解質を用いるというように、幅広い材料設計が可能になり、電池寿命や入出力特性の改善が期待できる。
- [0093] 被覆材料として用いられるハロゲン化物固体電解質および硫化物固体電解質として、固体電解質11として例示した材料を使用できる。酸化物材料としては、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 ZrO_2 などが用いられうる。酸化物固体電解質としては、例えば、 LiNbO_3 などの $\text{Li}-\text{Nb}-\text{O}$ 化合物、 LiBO_2 、 Li_3BO_3 などの $\text{Li}-\text{B}-\text{O}$ 化合物、 LiAlO_2 などの $\text{Li}-\text{Al}-\text{O}$ 化合物、 Li_4SiO_4 などの $\text{Li}-\text{Si}-$

O化合物、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などのLi-Ti-O化合物、 Li_2ZrO_3 などのLi-Zr-O化合物、 Li_2MoO_3 などのLi-Mo-O化合物、 LiV_2O_5 などのLi-V-O化合物、 Li_2WO_4 などのLi-W-O化合物などが用いられうる。炭酸塩としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸水素リチウムなどが用いられうる。

[0094] 被覆材料は、ハロゲン化物固体電解質を含んでいてもよい。ハロゲン化物固体電解質は、イオン伝導度が高く、高電位安定性が高い。このため、被覆材料にハロゲン化物固体電解質を用いることで、電池の充放電効率をより向上できる。

[0095] 被覆材料は $\text{Li}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{F}_6$ を含んでいてもよい。 $\text{Li}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{F}_6$ は、イオン伝導度がより高く、高電位安定性がより高い。したがって、 $\text{Li}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{F}_6$ を用いることで、充放電効率をより向上することができる。以下では、「 $\text{Li}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{F}_6$ 」を「L T A F」と称することがある。

[0096] 被覆材料は、硫化物固体電解質を含んでいてもよい。硫化物固体電解質はイオン伝導度が高い。このため、被覆材料に硫化物固体電解質を用いることで、電池の入出力特性をより向上することができる。

[0097] 活物質10は、活物質10の表面の少なくとも一部を被覆するハロゲン化物固体電解質と、活物質10の表面およびハロゲン化物固体電解質の少なくとも一部を被覆する硫化物固体電解質とを備えた複合活物質であってもよい。活物質10は、例えば、活物質10としてのNCAの表面の少なくとも一部を被覆するL T A Fと、NCAの表面およびL T A Fの少なくとも一部を被覆する $\text{LiI-LiBr-Li}_3\text{PS}_4$ (L P S) とを備えた複合活物質であってもよい。

[0098] 上記のような構成の複合活物質を用いることで、電池の充放電容量、充放電効率、および入出力特性をより向上させることができる。

[0099] 活物質10のメジアン径は、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。活物質10のメジアン径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上である場合、電極100において、活物質10と固体電解質11とが良好な分散状態を形成しやすい

い。この結果、電池の充電特性が向上する。活物質10のメジアン径が100 μm 以下である場合、活物質10内のリチウムの拡散速度が十分に確保される。このため、電池の高出力での動作が可能となる。

[0100] 活物質10のメジアン径は、固体電解質11のメジアン径よりも、大きくてもよい。これにより、活物質10と固体電解質11とが、良好な分散状態を形成できる。

[0101] 図1に示すように、電極100において、活物質10と固体電解質11と導電助剤12とは、互いに接触していてもよい。

[0102] 電極100は、複数の活物質10の粒子、複数の固体電解質11の粒子、および複数の導電助剤12の粒子を含んでいてもよい。

[0103] 電極100における、活物質10の含有量と固体電解質11の含有量とは、互いに同じであってもよく、異なってもよい。

[0104] [電極の製造方法]

電極100の製造方法は、活物質10、固体電解質11、導電助剤12、および溶媒を含む電極スラリーを支持体に塗布して電極100を形成することを含む。支持体は、集電体であってもよい。電極100における界面周囲長 Z が0.58 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ より大きい。当該製造方法によれば、電池の放電容量維持率を向上しうる電極100を製造できる。

[0105] より具体的には、電極100の製造方法は、活物質10、固体電解質11、導電助剤12、および溶媒を混合して電極スラリーを調製すること（ステップS1）と、電極スラリーを支持体に塗布して電極100を形成すること（ステップS2）とを含む。

[0106] ステップS1において、電極スラリーにさらにバインダーを加えてもよい。ステップS2において、電極スラリーを支持体に塗布した後、加温されたホットプレート上で乾燥させることで電極100を形成してもよい。

[0107] 電極100における界面周囲長 Z を制御する手法は特に限定されない。例えば、界面周囲長 Z は、ステップS1において制御されうる。ステップS1において、電極スラリーにせん断力を付加して混合してもよい。例えば、自

動乳鉢、自転公転攪拌機、攪拌羽根を有する回転攪拌具形混合機などを用いて混合してもよい。また、ステップS 1において、電極スラリーに超音波を付与して混合してもよい。例えば、超音波ホモジナイザーなどを用いて混合してもよい。また、ステップS 1において、電極スラリーに圧力変動を付与して混合してもよい。例えば、高圧ホモジナイザーなどを用いて混合してもよい。

[0108] ステップS 1により調製された電極スラリーでは、活物質10と固体電解質11と導電助剤12とが良好な分散状態を形成している。良好な分散状態を形成するために必要な処理時間は、電極スラリーに含まれる材料によって異なる。そのため、ステップS 1の実施中に電極スラリーの一部を回収し、電極100を作製して界面周囲長Zを測定することを繰り返すことで、所望の界面周囲長Zを満たす電極100を形成可能な電極スラリーを調製してもよい。

[0109] (実施の形態2)

図2は、実施の形態2における電池200の概略構成を示す断面図である。

[0110] 電池200は、正極201、負極202、および正極201と負極202との間に位置する電解質層203を備える。正極201および負極202からなる群より選択される少なくとも1つは、実施の形態1における電極100を含む。以上の構成によれば、電池200の放電容量維持率が向上しうる。

[0111] 電池200では、正極201および負極202からなる群より選択される少なくとも1つが実施の形態1における電極100を含むことにより、電極100における界面周囲長Zが $0.58 \mu\text{m} / \mu\text{m}^2$ より大きい。そのため、正極201および負極202からなる群より選択される少なくとも1つにおいて良好な電子伝導パスが形成されうる。その結果、電池200の放電容量維持率が向上しうる。

[0112] 図2は、正極201が実施の形態1における電極100を含む場合を例示

している。図2に示す例では、正極201における界面周囲長 Z が $0.58 \mu\text{m} / \mu\text{m}^2$ より大きい。

[0113] 図2に示すように、正極201が実施の形態1における電極100を含んでいてもよい。以上の構成によれば、電池200の放電容量維持率が向上しうる。

[0114] 図示は省略するが、負極202が実施の形態1における電極100を含んでいてもよい。以上の構成によれば、電池200の放電容量維持率が向上しうる。

[0115] 図示は省略するが、正極201および負極202のいずれもが実施の形態1における電極100を含んでいてもよい。以上の構成によれば、電池200の放電容量維持率がより向上しうる。

[0116] (正極)

正極201は、例えば、正極活物質を含む。正極活物質は金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵および放出する特性を有する材料を含む。正極活物質として、実施の形態1で活物質10として例示した材料を用いてもよい。

[0117] 正極201は、電子伝導度を高める目的で、導電助剤を含んでいてもよい。導電助剤として、実施の形態1で導電助剤12として例示した材料を用いてもよい。

[0118] 正極201は、固体電解質を含んでいてもよい。以上の構成によれば、正極201内部のイオン伝導度が向上するので、電池200の高出力での動作が可能となる。固体電解質として、実施の形態1で固体電解質11として例示した材料を用いてもよい。

[0119] 正極201に含まれる正極活物質の体積(v_1)と固体電解質の体積($100 - v_1$)との比率「 $v_1 : 100 - v_1$ 」について、 $30 \leq v_1 \leq 95$ が満たされてもよい。 $30 \leq v_1$ が満たされる場合、電池200のエネルギー密度が十分に確保される。 $v_1 \leq 95$ が満たされる場合、電池200の高出力での動作が可能となる。

[0120] 正極201の厚みは、 $10\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下であってもよい。正極201の厚みが $10\mu\text{m}$ 以上である場合、電池200のエネルギー密度が十分に確保される。正極201の厚みが $500\mu\text{m}$ 以下である場合、電池200の高出力での動作が可能となる。

[0121] (負極)

負極202は、例えば、負極活物質を含む。負極活物質は金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵および放出する特性を有する材料を含む。負極活物質として、実施の形態1で活物質10として例示した材料を用いてもよい。

[0122] 負極202は、電子伝導度を高める目的で、導電助剤を含んでいてもよい。導電助剤として、実施の形態1で導電助剤12として例示した材料を用いてもよい。

[0123] 負極202は、固体電解質を含んでいてもよい。以上の構成によれば、負極202内部のイオン伝導度が向上するので、電池200の高出力での動作が可能となる。固体電解質として、実施の形態1で固体電解質11として例示した材料を用いてもよい。

[0124] 負極202に含まれる負極活物質の体積(v_2)と固体電解質の体積($100 - v_2$)との比率「 $v_2 : 100 - v_2$ 」について、 $30 \leq v_2 \leq 95$ が満たされてもよい。 $30 \leq v_2$ が満たされる場合、電池200のエネルギー密度が十分に確保される。 $v_2 \leq 95$ が満たされる場合、電池200の高出力での動作が可能となる。

[0125] 負極202の厚みは、 $10\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下であってもよい。負極202の厚みが $10\mu\text{m}$ 以上である場合、電池200のエネルギー密度が十分に確保される。負極202の厚みが $500\mu\text{m}$ 以下である場合、電池200の高出力での動作が可能となる。

[0126] (電解質層)

電解質層203は、電解質を含む層である。当該電解質は、例えば、固体電解質である。すなわち、電解質層203は、固体電解質層であってもよい。

。固体電解質として、実施の形態1で固体電解質11として例示した材料を用いてもよい。

[0127] 電解質層203の厚みは、1 μ m以上300 μ m以下であってもよい。電解質層203の厚みが1 μ m以上である場合、正極201と負極202とが短絡しにくい。電解質層203の厚みが300 μ m以下である場合、電池200の高出力での動作が可能となる。

[0128] 電解質層203は実施の形態1で固体電解質11として例示した材料から選択される2種類以上の固体電解質を含んでもよい。

[0129] 正極201、負極202、および電解質層203のうちの少なくとも1つには、粒子同士の密着性を向上する目的で、バインダーが含まれてもよい。バインダーは、電極材料の結着性を向上するために、用いられる。バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルホン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。また、バインダーとしては、スチレン系エラストマーが用いられてもよい。

[0130] スチレン系エラストマーとしては、スチレン-エチレン/ブチレン-スチレンブロック共重合体 (SEBS)、スチレン-エチレン/プロピレン-スチレンブロック共重合体 (SEPS)、スチレン-エチレン/エチレン/プロピレン-スチレンブロック共重合体 (SEEPS)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SBS)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体 (SIS)、水素化スチレン-ブタジエンゴム (HSBR) などが挙げられる。

[0131] また、バインダーとしては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、ヘキサジエンより選択された2種以上の材料の共重合体が用いられうる。

[0132] 上記のバインダーのうちから選択された2種以上が混合されて、バインダーとして用いられてもよい。

[0133] 実施の形態2における電池200は、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、積層型などの種々の形状の電池として構成されうる。

[0134] (他の実施の形態)

(付記)

以上の実施の形態の記載により、下記の技術が開示される。

[0135] (技術1)

活物質と、

固体電解質と、

導電助剤と、

を含む電極であって、

前記電極の断面の単位面積あたりの前記導電助剤の界面の長さが $0.58 \mu\text{m} / \mu\text{m}^2$ より大きい、

電極。

[0136] 技術1の電極によれば、電池の放電容量維持率が向上しうる。

[0137] (技術2)

前記導電助剤は、炭素材料を含む、技術1に記載の電極。このような構成によれば、低コストで電極を作製できる。

[0138] (技術3)

前記固体電解質は、ハロゲン化物固体電解質および硫化物固体電解質からなる群から選択される少なくとも1つを含む、技術1または2に記載の電極。このような構成によれば、電池の出力密度が向上しうる。

[0139] (技術4)

前記活物質は、遷移元素を含む複合酸化物を含む、技術1から3のいずれか一項に記載の電極。このような構成によれば、電池の平均放電電圧が向上しうる。

[0140] (技術5)

正極と、

負極と、

前記正極と前記負極との間に位置する電解質層と、

を備え、

前記正極および前記負極からなる群より選択される少なくとも1つは、技術1から4のいずれか一項に記載の電極を含む、

電池。

[0141] 技術5の電池では、放電容量維持率が向上しうる。

実施例

[0142] 以下、実施例および参照例を用いて、本開示の詳細が説明される。

[0143] [正極]

以下の方法により、実施例1から5および参照例1の正極を作製した。

[0144] 《実施例1》

(複合活物質)

メカノケミカルミリング法によって、 LiF 、 TiF_4 、および AlF_3 を混合し、フッ化物固体電解質を合成した。得られたフッ化物固体電解質は、 $\text{Li}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{F}_6$ (LTA F) の組成を有していた。

[0145] 露点 -60°C 以下のアルゴングローブボックス内で、 Li_2S と P_2S_5 とをモル比で $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 75 : 25$ となるように秤量した。これらを乳鉢で粉碎および混合して混合物を得た。その後、遊星型ボールミル (フリッチュ社製、P-7型) によって、10時間、 510rpm の条件で混合物をミリング処理した。これにより、ガラス状の固体電解質を得た。ガラス状の固体電解質を、不活性雰囲気中、 270°C 、2時間の条件で熱処理した。これによ

り、ガラスセラミックス状の硫化物固体電解質である $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ (LPS) を得た。

[0146] 正極活物質として、 $5\ \mu\text{m}$ のメジアン径を有する $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ (NCA) を準備した。NCAとLTA Fとが重量換算で97.4 : 2.6の比率になるように混合し、混合物を得た。その後、粒子複合化装置を用いて、混合物に対して複合化処理を施すことによって、NCAの表面にLTA Fが被覆された被覆活物質を作製した。以下では、NCAの表面にLTA Fが被覆された被覆活物質を「LTA F/NCA」と称することがある。粒子複合化装置として、ホソカワミクロン社製のノビルタNOB-MINIを用いた。装置の運転条件は下記のとおりであった。

電力：材料1 gあたり12 W

回転数：6000 rpm

処理時間：30分間

[0147] 分散装置によって、有機溶媒としてのテトラリン (THN) の中にLPSを分散し、固形分比率30%のLPS分散液を準備した。分散装置として、超音波ホモジナイザーを用いた。次に、9000質量部のLTA F/NCAと、275.1質量部のLPS分散液を混合装置に供給した。混合装置として、プラネタリミキサを用いた。下記順序で混合と溶媒追加とを交互に繰り返すことにより、LTA F/NCAの表面にLPSが被覆された複合活物質を作製した。以下では、LTA F/NCAの表面にLPSが被覆された複合活物質を「LPS/LTA F/NCA」と称することがある。以上の操作はすべて、露点温度が -70°C 以下に制御された環境下で実施した。混合装置の運転条件は、下記のとおりであった。

(1) 混合 回転数：70 rpm、時間：15分間

(2) 溶媒の追加 THN (34質量部)

(3) 混合 回転数：100 rpm、時間：15分間

(4) 溶媒の追加 THN (30質量部)

(5) 混合 回転数：100 rpm、時間：15分間

(6) 溶媒の追加 THN (23質量部)

(7) 混合 回転数：100rpm、時間：3時間

[0148] (バインダー溶液)

露点 -60°C 以下のアルゴングローブボックス内で、バインダーAをテトラリン中に溶解させ、固形分比率5%のバインダー溶液Aを作製した。バインダーAとして、スチレンブタジエンゴム(SBR)を用いた。粘度測定装置によって、作製されたバインダー溶液Aの粘度を測定した。粘度測定装置として、Thermo Scientific社製のHAAKE MARS40を用いた。バインダー溶液Aの粘度は、測定温度 25°C 、せん断速度 $40/\text{s}$ において $388\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0149] (正極スラリー)

正極活物質としてLPS/LTAF/NCAを準備した。固体電解質としてLPSを準備した。導電助剤として、アセチレンブラック(デンカ社製、Li-435、平均粒径： 23nm)および気相法炭素繊維(レゾナック社製、VGCF-H、平均繊維径： 150nm 、平均長さ： $6\mu\text{m}$)を準備した。以下では、上記アセチレンブラックを「AB」、上記気相法炭素繊維を「VGCF」(登録商標)と称することがある。

[0150] まず、露点 -60°C 以下のアルゴングローブボックス内で、正極活物質、固体電解質、分散剤、バインダー溶液A、およびテトラリンを混合して、第一混合液を得た。超音波ホモジナイザーによって、第一混合液を30分間分散させ、第一分散液を得た。次に、第一分散液に導電助剤を添加して混合し、第二混合液を得た。超音波ホモジナイザーによって、第二混合液を50分間分散させて正極スラリーを得た。以下では、超音波ホモジナイザーによる第二混合液の分散時間を「第二分散時間」と称する。

[0151] 正極スラリーの固形分の配合比は、LPS/LTAF/NCA:LPS:分散剤:バインダーA:VGCF:AB= $80.7:16.5:0.0740:0.310:2.24:0.221$ (質量比)であった。正極スラリーの固形分率は、 72.0% であった。

[0152] 露点 -60°C 以下のアルゴングローブボックス内で、正極集電体としてのアルミニウム箔の一方の面に正極スラリーを塗布し、 120°C に加温されたホットプレート上で10分間乾燥させた。このようにして、実施例1の正極を得た。

[0153] 《実施例2》

第二分散時間を30分間に変更したことを除き、実施例1と同じ方法により実施例2の正極を得た。

[0154] 《実施例3》

第二分散時間を20分間に変更したことを除き、実施例1と同じ方法により実施例3の正極を得た。

[0155] 《実施例4》

(バインダー溶液)

露点 -60°C 以下のアルゴングローブボックス内で、バインダーBをテトラリン中に溶解させ、固形分比率5%のバインダー溶液Bを作製した。バインダーBとして、バインダーAとは組成が異なるスチレン-ブタジエンゴム(SBR)を用いた。粘度測定装置(Thermo Scientific社製、HAAKE MARS40)によって、作製されたバインダー溶液Bの粘度を測定した。バインダー溶液Bの粘度は、測定温度 25°C 、せん断速度 $40/\text{s}$ において $187\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0156] バインダーAに代えてバインダーBを用いたこと、および第二分散時間を90分間に変更したことを除き、実施例1と同じ方法により実施例4の正極を得た。

[0157] 《実施例5》

第二分散時間を30分間に変更したことを除き、実施例4と同じ方法により実施例5の正極を得た。

[0158] 《参照例1》

第二分散時間を20分間に変更したことを除き、実施例4と同じ方法により参照例1の正極を得た。

[0159] [界面周囲長の測定]

実施例 1 から 5 および参照例 1 の正極をそれぞれ用いて、下記の方法により、正極における界面周囲長 Z を測定した。

[0160] まず、金型中で、アルミニウム箔の一方の面に形成された正極を正極同士が対面するように積層し、積層体を得た。120℃に昇温された平板の熱プレス機によって積層体を加圧した。これにより、アルミニウム箔、正極、およびアルミニウム箔がこの順に積層された電極ペレットを得た。

[0161] 次に、電極ペレットをクロスセクションポリッシャ（JEOL社製、SM-09010）により加工することで、平滑な断面を形成した。このとき、電極ペレットの厚さ方向に平行な断面が形成されるように断面加工を実施した。

[0162] 電極ペレットの断面をSEM（日立ハイテクノロジーズ社製、SU-70）により観察し、断面像（倍率500倍）を取得した。このときの断面像の測定領域の面積 A は $4.5 \times 10^4 \mu\text{m}^2$ であった。活物質であるNCAのメジアン径 D が $5 \mu\text{m}$ であったことから、測定領域の面積 A は、 $A \geq (20D)^2$ を満たしていた。

[0163] 次に、断面像を画像処理ソフトImage Jによって解析した。まず、SEM観察領域に対し、バックグラウンドに白色を指定して二値化画像を得た。次に、Analyze Particles機能を用いることで、二値化画像から導電助剤の粒子判定を行い、粒子と判定された導電助剤の粒子の界面の長さの合計 L を算出した。なお、画像処理後のノイズ除去のため、粒子判定された導電助剤の粒子のうち粒子面積が5ピクセル以下の粒子に関しては、界面周囲長の算出には適用しなかった。最後に、合計 L を観察領域 A で除算することで、電極の断面の単位面積あたりの導電助剤の界面の長さ、すなわち界面周囲長 Z を算出した。上記の方法により取得した実施例 1 から 5 および参照例 1 の正極における界面周囲長 Z を表 1 に示す。

[0164] [負極]

以下の方法により、実施例 1 から 5 および参照例 1 の負極を作製した。

[0165] 負極活物質として、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を準備した。以下では、「 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 」を「LTO」と称することがある。固体電解質として、LPSを準備した。導電助剤として、VGCFを準備した。バインダー溶液として、実施例4と同じバインダー溶液Bを準備した。

[0166] まず、露点 -60°C 以下のアルゴングローブボックス内で、負極活物質、固体電解質、分散剤、およびバインダー溶液Aを混合して、第一混合液を得た。超音波ホモジナイザーによって、第一混合液を30分間分散させ、第一分散液を得た。次に、第一分散液に導電助剤を添加して混合し、第二混合液を得た。超音波ホモジナイザーによって、第二混合液を50分間分散させて負極スラリーを得た。

[0167] 負極スラリーの固形分の配合比は、LTO/分散剤/LPS/VGCF/バインダーA=100/1.88/33.6/1.1/0.86（質量比）であった。スラリーの固形分率は、56.0%であった。

[0168] 露点 -60°C 以下のアルゴングローブボックス内で、負極集電体としてのアルミニウム箔の一方の面に負極スラリーを塗布し、 120°C に加熱されたホットプレート上で10分間乾燥させた。このようにして、負極を得た。

[0169] 実施例1から5および参照例1の負極において、アルミニウム箔の一方の面上に作製された負極の目付量は、下記の通りに調整した。アルミニウム箔の一方の面上に作製された正極の単位面積当たりの充電容量に対し、アルミニウム箔の一方の面上に作製された負極の単位面積当たりの充電容量が1.1となるように調整した。このとき、正極活物質の単位質量あたりの充電容量として、 210mAh/g の値（理論容量）を用いた。また、負極活物質の単位質量あたりの充電容量として、 175mAh/g の値（理論容量）を用いた。

[0170] [電解質層]

以下の方法により、実施例1から5および参照例1の電解質層を作製した。

[0171] 固体電解質として、LPSを準備した。バインダー溶液として、実施例4

と同じバインダー溶液Bを準備した。

[0172] まず、露点−60℃以下のアルゴングローブボックス内で、固体電解質、分散剤、およびバインダー溶液Aを混合して、混合液を得た。超音波ホモジナイザーによって、混合液をテトラリンの中に分散させて固体電解質スラリーを得た。

[0173] 露点−60℃以下のアルゴングローブボックス内で、固体電解質スラリーをアルミニウム箔の一方の面に塗布し、120℃に加温されたホットプレート上で10分間乾燥させた。このようにして、電解質層を得た。

[0174] [負極対向電極]

以下の方法により、実施例1から5および参照例1の負極対向電極を作製した。

[0175] 金属箔の一方の面に形成された電解質層とアルミニウム箔の一方の面に形成された負極とが対向するように、負極に電解質層を積層し、積層体を得た。120℃に昇温された平板の熱プレス機によって積層体を加圧した。熱プレス後、電解質層から金属箔を除去した。このようにして、電解質層、負極、およびアルミニウム箔がこの順に積層された負極対向電極を得た。

[0176] [電池]

以下の方法により、実施例1から5および参照例1の電池を作製した。

[0177] まず、金型中で、アルミニウム箔の一方の面に形成された正極と負極対向電極の電解質層とが対向するように、負極対向電極に正極を積層し、積層体を得た。120℃に昇温された平板の熱プレス機によって積層体を加圧した。このようにして、アルミニウム箔、正極、電解質層、負極、およびアルミニウム箔がこの順に積層された発電要素を得た。

[0178] 次に、アルミニウム箔のそれぞれにカーボンテープを用いて、集電リードを取り付けた。最後に、アルミラミネートフィルムを用いて、発電要素を外気雰囲気から遮断することで、電池を作製した。

[0179] なお、アルミニウム箔に取り付けられた集電リードは、アルミラミネートフィルムによって発電要素が密閉された空間から、密閉されていない外部ま

で延びていた。充放電測定の際は、発電要素と測定装置とが集電リードを介して電氣的に接続されるように付設された。また、集電リードは、アルミラミネートフィルムに含まれるアルミ蒸着膜と、電氣的に接触していなかった。

[0180] [充放電試験]

実施例1から5および参照例1の電池を用いて、以下の条件で、充放電試験を実施した。

[0181] 電池を25℃の恒温槽に配置した。

[0182] 電池の理論容量に対して0.333Cレート（3時間率）となる電流値0.68mAで定電流充電し、電圧が2.7Vに到達した時点で充電を終了した。

[0183] 次に、電圧2.7Vで定電圧充電し、0.01Cレートとなる電流値20μAを下回った時点で充電を終了した。

[0184] 10分間休止後、同じく電池の理論容量に対して0.333Cレート（3時間率）となる電流値0.68mAで定電流放電し、電圧が1.5Vに到達した時点で放電を終了した。

[0185] 次に、電圧1.5Vで定電圧放電し、0.01Cレートとなる電流値20μAを下回った時点で放電を終了した。

[0186] 上述の方法と同じ方法で、合計2回の充放電試験を実施し、2回目の充放電試験時に、0.333Cレートで定電流放電した際の放電容量 $C_{0.333}$ を測定した。

[0187] 次に、電池の理論容量に対して0.333Cレート（3時間率）となる電流値0.68mAで定電流充電し、電圧が2.7Vに到達した時点で充電を終了した。

[0188] 次に、電圧2.7Vで定電圧充電し、0.01Cレートとなる電流値20μAを下回った時点で充電を終了した。

[0189] 10分間休止後、電池の理論容量に対して20Cレートとなる電流値40mAで定電流放電し、電圧が1.5Vに到達した時点で放電を終了した。

[0190] 次に、電圧 1.5 V で定電圧放電し、0.01 C レートとなる電流値 20 μ A を下回った時点で放電を終了した。

[0191] 20 C レートで定電流放電した際の放電容量 C_{20} を測定した。

[0192] 放電容量 C_{20} を放電容量 $C_{0.333}$ で除した値 ($C_{20}/C_{0.333}$) \times 100 により求められる比率を放電容量維持率 (%) とした。結果を表 1 に示す。

[0193] [表1]

	正極			電池
	バインダー	第二分散時間 (分)	界面周囲長 Z ($\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$)	放電容量維持率 (%)
実施例 1	A (溶液粘度: 388mPa \cdot s)	50	0.91	76.9
実施例 2	A (溶液粘度: 388mPa \cdot s)	30	0.80	76.5
実施例 3	A (溶液粘度: 388mPa \cdot s)	20	0.72	71.2
実施例 4	B (溶液粘度: 187mPa \cdot s)	90	0.61	70.8
実施例 5	B (溶液粘度: 187mPa \cdot s)	30	0.61	70.6
参照例 1	B (溶液粘度: 187mPa \cdot s)	20	0.58	70.3

[0194] 《考察》

表 1 に示されるように、実施例 1 から 5 の正極における界面周囲長 Z は、0.58 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ よりも大きかった。一方、参照例 1 の正極における界面周囲長 Z は、0.58 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ であった。実施例 4 および 5 と参照例 1 との比較からわかるように、参照例 1 の正極では、第二分散時間が実施例 4 および 5 に比べて小さかったことで導電助剤の凝集体が形成されやすく、導電助剤の分散性が低下したことにより、界面周囲長 Z が低下したと推測される。また、実施例 3 および参照例 1 の第二分散時間はいずれも 20 分間であったが、参照例 1 の正極における界面周囲長 Z は、実施例 3 の正極における界面周囲長 Z よりも小さかった。これは、バインダー溶液 B の粘度がバインダー溶液 A の粘度よりも小さく、1/2 以下であったことで導電助剤の凝集体が形成されやすく、導電助剤の分散性が低下したことにより、界面周囲長 Z

が低下したと推測される。実施例1から5の正極を用いることで、電池の放電容量維持率が向上した。

[0195] なお、上記実施例では、本開示の電極を正極として用いたが、本開示の電極を負極として用いた場合も、同様の効果が見込まれる。

[0196] 以上のように、本開示によれば、電池の放電容量維持率の向上に適した電極を提供することができる。

産業上の利用可能性

[0197] 本開示の電極は、例えば、電池（例えば、全固体リチウムイオン二次電池）において利用される。

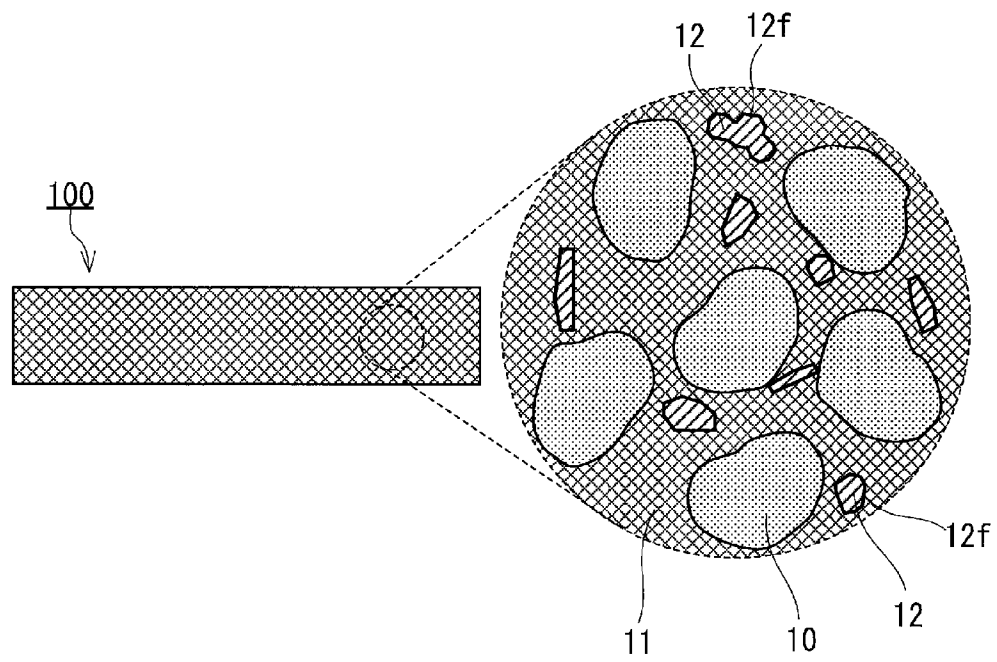
符号の説明

- [0198] 100 電極
- 10 活物質
- 11 固体電解質
- 12 導電助剤
- 12f 界面
- 200 電池
- 201 正極
- 202 負極
- 203 電解質層

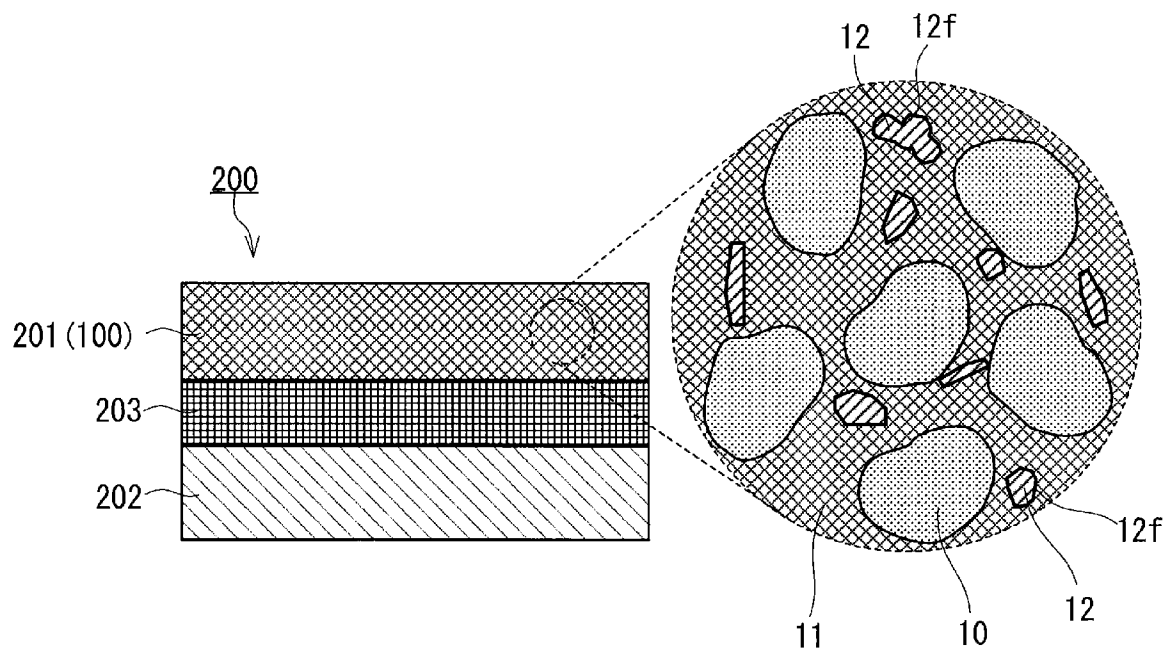
請求の範囲

- [請求項1] 活物質と、
固体電解質と、
導電助剤と、
を含む電極であって、
前記電極の断面の単位面積あたりの前記導電助剤の界面の長さが0.58 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ より大きい、
電極。
- [請求項2] 前記導電助剤は、炭素材料を含む、
請求項1に記載の電極。
- [請求項3] 前記固体電解質は、ハロゲン化物固体電解質および硫化物固体電解質からなる群から選択される少なくとも1つを含む、
請求項1に記載の電極。
- [請求項4] 前記活物質は、遷移元素を含む複合酸化物を含む、
請求項1に記載の電極。
- [請求項5] 正極と、
負極と、
前記正極と前記負極との間に位置する電解質層と、
を備え、
前記正極および前記負極からなる群より選択される少なくとも1つは、請求項1から4のいずれか一項に記載の電極を含む、
電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/006946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/131(2010.01)i; **H01M 4/13**(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i
 FI: H01M4/131; H01M4/13; 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)

H01M4/131; H01M4/13; H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2021-44195 A (TDK CORPORATION) 18 March 2021 (2021-03-18)	1-5
A	WO 2021/187443 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 23 September 2021 (2021-09-23)	1-5
A	WO 2021/176759 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 10 September 2021 (2021-09-10)	1-5
P, A	WO 2023/189818 A1 (MAXELL, LTD.) 05 October 2023 (2023-10-05)	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 May 2024

Date of mailing of the international search report

14 May 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/006946

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-44195 A	18 March 2021	(Family: none)	
WO 2021/187443 A1	23 September 2021	US 2023/0006200 A1 EP 4123750 A1 CN 115280569 A	
WO 2021/176759 A1	10 September 2021	US 2022/0416219 A1 EP 4117056 A1 CN 115152061 A	
WO 2023/189818 A1	05 October 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: H01M4/131; H01M4/13; H01M4/62 Z		
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）） H01M4/131; H01M4/13; H01M4/62 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2021-44195 A (TDK株式会社) 18.03.2021 (2021 - 03 - 18)	1-5
A	WO 2021/187443 A1 (株式会社村田製作所) 23.09.2021 (2021 - 09 - 23)	1-5
A	WO 2021/176759 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 10.09.2021 (2021 - 09 - 10)	1-5
P, A	WO 2023/189818 A1 (マクセル株式会社) 05.10.2023 (2023 - 10 - 05)	1-5
<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。		
* 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 01.05.2024	国際調査報告の発送日 14.05.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 小森 利永子 4M 4491 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/JP2024/006946

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-44195 A	18.03.2021	(ファミリーなし)	
WO 2021/187443 A1	23.09.2021	US 2023/0006200 A1 EP 4123750 A1 CN 115280569 A	
WO 2021/176759 A1	10.09.2021	US 2022/0416219 A1 EP 4117056 A1 CN 115152061 A	
WO 2023/189818 A1	05.10.2023	(ファミリーなし)	