



(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, IR, IS, IT, 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, 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 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

restoring force, and good electrical conduction between the planar section 31 of the sealing can 3 and the power-generating element 4 is maintained.

(57) 要約 : 電池性能を維持することができる全固体電池 1 を提供する。全固体電池 1 は、底部 2 1 を有する外装缶 2 と、平面部 3 1 を有し、外装缶 2 に対向する封口缶 3 と、外装缶 2 と封口缶 3 との間に收容された発電要素 4 とを備え、外装缶 2 の底部 2 1 の内面及び封口缶 3 の平面部 3 1 の内面の少なくとも一方は、凹凸構造を有する。それぞれの内面のうち、凹凸構造を有する内面と発電要素 4 との間に、押圧に対し復元性を有する導電性シート 5 を含む。導電性シート 5 の押圧に対する復元率は、7%以上である。導電性シート 5 は、可撓性を有し、適度な復元力によって外装缶 2 の底部 2 1 と発電要素 4 との良好な導通を維持し、封口缶 3 の平面部 3 1 と発電要素 4 との良好な導通を維持する。

## 明 細 書

**発明の名称**：全固体電池

### 技術分野

[0001] 本開示は、全固体電池に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、特開2017-152299号公報は、正極缶の内底面及び負極缶の内蓋面に平坦部と凹部とからなる凹凸構造を設けた非水電解質電池を開示している（特許文献1）。従来の非水電解質電池は、この凹凸構造により、凹部の内部に正極又は負極の一部が入り込む。これにより、従来の非水電解質電池は、正極缶の内底面又は負極缶の内蓋面と電極との接触面積を増加させ、内部抵抗を低減して優れた放電特性を得ることができる。

[0003] 従来の非水電解質電池は、凹凸構造に接触している正極又は負極が運搬時の振動又は衝撃等によって破損しない。正極及び負極に含有されるバインダが活物質を接着して固定しており、また、正極と負極との間に配置されたセパレータが振動又は衝撃等を吸収するためである。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2017-152299号公報

特許文献2：特開2005-228705号公報

特許文献3：特許第5804053号公報

### 発明の概要

[0005] しかしながら、全固体電池において、仮に正極缶の内底面又は負極缶の内蓋面に凹凸構造を設けたとすると、凹凸構造に接触した正極又は負極が破損する場合がある。全固体電池には、正極と負極との間に配置されたセパレータがないためである。特に、正極及び負極がバインダレスで形成されている場合には、電極の破損の問題を生じやすくなる。そのため、正極缶の内底面又は負極缶の内蓋面に凹凸構造を設けた全固体電池は、電池性能が著しく低

下し、その性能を維持できないという問題が生じ得る。

[0006] そこで、本開示は、電池性能を維持できる全固体電池を提供することを課題とする。

[0007] 上記課題を解決するために、本開示は次のように構成した。すなわち、本開示に係る全固体電池は、底部を有する外装缶と、平面部を有し、外装缶に対向する封口缶と、外装缶と封口缶との間に收容され、正極材と負極材と前記正極材と前記負極材との間に配置される固体電解質とを含む発電要素とを備え、外装缶の底部の内面及び封口缶の平面部の内面の少なくとも一方は、凹凸構造を有してよい。凹凸構造を有する少なくとも一方の内面と発電要素との間に、押圧に対し復元性を有する導電性シートを含んでよい。導電性シートの押圧に対する復元率は、7%以上であってよい。

[0008] 本開示に係る全固体電池によれば、電池性能を維持することができる。

### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、本実施形態に係る全固体電池の構造を示す断面図である。

[図2]図2は、本実施形態に係る外装缶の構造を示す平面図である。

[図3]図3は、本実施形態に係る外装缶の凹部の構造を示す断面図である。

[図4]図4は、他の実施形態に係る全固体電池の構造を示す断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0010] 実施の形態に係る全固体電池は、底部を有する外装缶と、平面部を有し、外装缶に対向する封口缶と、外装缶と封口缶との間に收容され、正極材と負極材と前記正極材と前記負極材との間に配置される固体電解質とを含む発電要素とを備え、外装缶の底部の内面及び封口缶の平面部の内面の少なくとも一方は、凹凸構造を有してよい。凹凸構造を有する少なくとも一方の内面と発電要素との間に、押圧に対し復元性を有する導電性シートを含んでよい。導電性シートの押圧に対する復元率は、7%以上であってよい。

[0011] なお、復元率とは、導電性シートの厚みを $t_1$ とし、導電性シートを所定の押圧力で圧縮したときの厚みを $t_2$ とし、押圧力を除いたときの導電性シートの厚みを $t_3$ としたときに、以下の式により表されるものをいう。また

、導電性シートの復元率が一定以上である場合に復元性を有するものとする。

$$(t_3 - t_2) / (t_1 - t_2) \times 100 (\%)$$

復元率は、日本産業規格 J I S R 3 4 5 3 2 0 0 1 (ジョイントシート) に記載された方法で測定することができる。

[0012] 導電性シートは、黒鉛シートであってよい。

[0013] 外装缶の底部の内面及び封口缶の平面部の内面のうち、凹凸構造を有する一方の内面と発電要素との間に、導電性シート、例えば、黒鉛シートや導電性テープなどを備えることにより、凹凸構造に発電要素が接触して破損する問題を防ぐことができる。

[0014] 押圧に対し復元性を有する導電性シートは、優れた導電性及び可撓性を有する。そのため、導電性シートは、集電体として機能することができるとともに、発電要素の充放電による膨張及び収縮、または、外装缶と封口缶とをカシメる際の押圧力を吸収することができる。これにより、全固体電池は、発電要素の損傷や隙間の形成による電池性能の低下を抑制することができる。

[0015] また、導電性シートは、発電要素の充電による膨張、または、外装缶と封口缶とをカシメる際の押圧力による圧縮に対し、復元率を7%以上とする適度な復元性を有している。これにより、全固体電池は、導電性シートが発電要素を適度に押圧するために、外装缶の底部の内面と発電要素との導通を良好に維持することができ、封口缶の平面部の内面と発電要素との導通を良好に維持することができ、電池性能を維持することができる。

[0016] 導電性シートは、外装缶の底部の内面及び封口缶の平面部の内面の少なくとも一方に形成した凹凸構造により、凹凸構造を有する少なくとも一方の内面との接触面積、すなわち、集電面積を増加させることができる。これにより、全固体電池は、より電池性能を維持することができる。

[0017] 導電性シートが黒鉛シートである場合に、好ましくは、黒鉛シートは、 $0.3 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ のみかけ密度を有してよい。このみかけ密度が低すぎ

ると黒鉛シートの導電性が低くなり、みかけ密度が高すぎると可撓性が低下するためである。

[0018] 好ましくは、導電性シートは、0.05～0.5mmの厚みを有してよい。この厚みが小さすぎると、圧縮に対する導電性シートの復元性が不十分となり、厚みが大きすぎると導電性シートが全固体電池の内部空間のスペースを圧迫し、発電要素の容量が減少するためである。

[0019] (実施形態1)

以下、導電性シートとして黒鉛シートを用いた本開示の実施形態1について、図1を用いて具体的に説明する。まず、図1に示すように、全固体電池1は、基本的には、外装缶2と、封口缶3と、発電要素4と、外装缶2と発電要素4との間に配置された黒鉛シート5と、封口缶3と発電要素4との間に配置された黒鉛シート5とから構成されている。なお、本実施形態では、全固体電池1は、扁平形電池である。また、導電性シートは、導電性テープであってもよい。

[0020] 外装缶2は、円形状の底部21と、底部21の外周から連続して形成される円筒状の筒状側壁部22とを備える。筒状側壁部22は、縦断面視で、底部21に対して略垂直に延びるように設けられている。外装缶2は、ステンレスなどの金属材料によって形成されている。

[0021] 外装缶2の底部21の内面は、凹凸構造を有している。凹部23は、底部21の内面にローレット加工によって形成される。凹部23は、底部21の内面において、発電要素4の下面と対向する面に形成される。図2は、外装缶2の底部21の内面の構造を示す平面図である。図2に示すように、凹部23は、均一の間隔で図示の上下方向に延びる複数の溝状と、均一の間隔で図示の左右方向に延びる複数の溝状とによって、略格子状に形成されている。凸部24は、凹部23と隣り合って形成されている。このように凹凸構造を形成したことにより、後述する黒鉛シート5は、底部21の内面との接触面積、すなわち、集電面積を増加させることができる。なお、凹部23は、平面視略格子状に限られるものではない、例えば、凹部23の平面視形状は

、上下方向に平行に延びる縦縞状であってもよく、円形状やリング状等の凹部23が複数所定のバランスで配置された水玉状等であってもよい。逆に、円形状やリング状の凸部24が複数所定のバランスで配置された水玉状等であってもよい。また、凹凸構造は、底部21の一部に凹部23を設けた構造も含み、また、底部21の一部に凸部24を設けた構造も含む。外装缶2の底部21の内面が凹凸構造を有することにより、外装缶2の底部21と黒鉛シート5との摩擦が大きくなる（図1を参照。）。これにより、全固体電池1は、振動や衝撃を受けた際に、黒鉛シート5の位置ズレを防止することができる。

[0022] 図3に示すように、凹部23は、深さaが0.01mm、開口側の幅bが0.06mm、底側の幅cが0.05mmの寸法で形成されている。凸部24は、幅dが0.49mmの寸法で形成されている。

[0023] 凹部23の深さaは0.005mm以上が好ましく、より好ましくは0.007mm以上であり、深さaは0.02mm以下が好ましく、より好ましくは0.015mm以下である。凹部23の開口側の幅bは0.03mm以上が好ましく、より好ましくは0.04mm以上であり、幅bは0.09mm以下が好ましく、より好ましくは0.08mm以下である。凹部23の底側の幅cは0.02mm以上が好ましく、より好ましくは0.03mm以上であり、幅cは0.08mm以下が好ましく、より好ましくは0.07mm以下である。凸部24の幅dは0.30mm以上が好ましく、より好ましくは0.35mm以上であり、幅dは0.70mm以下が好ましく、より好ましくは0.65mm以下である。

[0024] かかる寸法で凹凸構造を形成することにより、外装缶2の底部21の内面に黒鉛シート5を接触させやすくなる。すなわち、凹部23の深さaが深すぎると凹部23に黒鉛シート5に接触しにくくなり、深さaが浅すぎると黒鉛シート5との接触面積が減少する。また、凹部23の開口側の幅bが狭すぎると凹部23に黒鉛シート5が入り込みにくくなり、開口側の幅bが広すぎると凸部24の幅dが狭くなる。凸部24の幅dが狭くなると、凸部24

の上面において、黒鉛シート5を面で受けにくくなる。例えば、上述のように凹部23を格子状に形成した場合、凸部24の上面は幅dが狭くなるにつれて平面視四角形の上面が狭い凸状になる。黒鉛シート5は、発電要素4によって外装缶2の底部21側に押圧されるため、この凸状に当たって破損するおそれがある。そのため、凸部24の幅dは、凹部23の開口側の幅bよりも広く形成するのがよい。換言すれば、黒鉛シート5は、比較的広く形成した凸部24の上面と接触するのがよい。このように、凹部23の深さa、開口側の幅c及び凸部24の幅dは、バランスよく決定されることが好ましい。なお、凹部23の底側の幅cは、黒鉛シート5との接触しやすさという観点から、開口側の幅bよりも狭く形成するのがよい。

[0025] 封口缶3は、円形状の平面部31と、平面部31の外周から連続して形成される円筒状の周壁部32とを備える。封口缶3の開口は、外装缶2の開口と対向している。封口缶3は、ステンレスなどの金属材料によって形成されている。

[0026] 封口缶3の平面部31の内面にも、凹凸構造が形成されている。なお、凹部33及び凸部34は、上述した外装缶2の凹部23及び凸部24の構成と同様であるため、説明を省略する。また、封口缶3の平面部31の内面が凹凸構造を有することにより、封口缶3の平面部31と黒鉛シート5との摩擦が大きくなる(図1を参照。)。これにより、全固体電池1は、振動や衝撃を受けた際に、黒鉛シート5の位置ズレを防止することができる。

[0027] 外装缶2と封口缶3とは、発電要素4と黒鉛シート5とを内部空間に収容したのち、外装缶2の筒状側壁部22と封口缶3の周壁部32との間にガスケット6を介してカシメられる。具体的には、外装缶2と封口缶3とは、外装缶2と封口缶3の互いの開口を対向させ、外装缶2の筒状側壁部22の内側に封口缶3の周壁部32を挿入したのち、筒状側壁部22と周壁部32との間にガスケット6を介してカシメられる。これにより、外装缶2と封口缶3によって形成された内部空間は、密閉状態となる。なお、外装缶2、封口缶3及びガスケット6の構成は、周知の扁平形電池と同様であり、その素材

、形状等は特に限定されるものではない。

[0028] 発電要素4は、正極材41と負極材42と固体電解質43とを含んでいる。固体電解質43は、正極材41と負極材42との間に配置されている。発電要素4は、外装缶2の底部21側（図示の下方）から正極材41、固体電解質43、負極材42の順で積層されている。発電要素4は、円柱形状に形成されている。発電要素4は、外装缶2の底部21の内面に黒鉛シート5を介して配置されている。よって、外装缶2は、正極缶として機能する。また、発電要素4は、封口缶3の平面部31の内面に黒鉛シート5を介して接している。よって、封口缶3は、負極缶として機能する。なお、発電要素4は、円柱形状に限られず、直方体形状や多角柱形状等、全固体電池1の形状に応じて、種々変更することができる。

[0029] 正極材41は、リチウムイオン二次電池に用いられる正極活物質として、平均粒径 $3\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ と、硫化物固体電解質（ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ）と、導電助剤であるカーボンナノチューブとを質量比で55：40：5の割合で含有した180mgの正極合剤を直径10mmの金型に入れて円柱形状に成形した正極ペレットである。なお、正極材41は、発電要素4の正極材として機能することができれば、特に限定されるものではなく、例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物、オリビン型複合酸化物等であってもよく、これらを適宜混合したものであってもよい。また、正極材41のサイズや形状は、円柱形状に限定されるものではなく、全固体電池1のサイズや形状に応じて種々変更可能である。

[0030] 負極材42は、リチウムイオン二次電池に用いられる負極活物質として、LTO（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、チタン酸リチウム）と、硫化物固体電解質（ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ）と、カーボンナノチューブとを重量比で50：45：5の割合で含有した300mgの負極合剤を円柱形状に成形した負極ペレットである。なお、負極材42は、発電要素4の負極材として機能することができれば、特に限定されるものではなく、例えば、金属リチウム、リチウム合金、黒鉛

、低結晶カーボンなどの炭素材料や、 $\text{SiO}$ 、 $\text{LTO}$  ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、チタン酸リチウム) 等であってもよく、これらを適宜混合したものであってもよい。また、負極材42のサイズや形状は、円柱形状に限定されるものではなく、全固体電池1のサイズや形状に応じて種々変更可能である。

[0031] 固体電解質43は、60mgの硫化物固体電解質 ( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ) を円柱形状に成形したものである。なお、固体電解質43は、特に限定はされないが、イオン伝導性の点から他のアルジロナイト型などの硫黄系固体電解質であってもよい。硫黄系固体電解質を用いる場合には、正極活物質との反応を防ぐために、正極活物質の表面をニオブ酸化物で被覆することが好ましい。また、固体電解質43は、水素化物系固体電解質や酸化物系固体電解質等であってもよい。また、固体電解質43のサイズや形状は、円柱形状に限定されるものではなく、全固体電池1のサイズや形状に応じて種々変更可能である。

[0032] 黒鉛シート5は、外装缶2の底部21及び発電要素4の正極材41の間、並びに、封口缶3の平面部31及び発電要素4の負極材42の間のそれぞれに配置されている。すなわち、図1に示すように、外装缶2の底部21の内面及び封口缶3の平面部33の内面の両方に凹凸構造を有する場合は、発電要素4の上面及び下面の両方に黒鉛シート5（導電性シート）が配置される。黒鉛シート5は、膨張黒鉛を圧延して形成されている。黒鉛シート5の平面視形状は、全固体電池1の内部空間の平面視形状と略相似形状に形成されている。そのため、黒鉛シート5は、平面視略円形状に形成されている。外装缶2側の黒鉛シート5の上面の面積は、発電要素4の正極材41の下面の面積と同じであってもよく、或いは、発電要素4の正極材41の下面の面積より広くてもよい。また、封口缶3側の黒鉛シート5の下面の面積は、発電要素4の負極材42の上面の面積と同じであってもよく、或いは、発電要素4の負極材42の上面の面積より広くてもよい。すなわち、外装缶2側の黒鉛シート5の上面は、正極材41の下面を覆っていればよい。また、封口缶3側の黒鉛シート5の下面は、負極材42の上面を覆っていればよい。なお

、黒鉛シート5は、平面視略円形状に限られず、楕円形状、平面視略多角形状等、全固体電池1の平面視形状に応じて種々変更することができる。

[0033] 黒鉛シート5は、より具体的には、以下のように製造される。まず、天然黒鉛に酸処理を施した酸処理黒鉛の粒子を加熱する。そうすると、酸処理黒鉛は、その層間にある酸が気化して発泡することによって膨張する。この膨張化した黒鉛（膨張黒鉛）をフェルト状に成型し、さらに、ロール圧延機を用いて圧延することによりシート体を形成する。黒鉛シート5は、この膨張黒鉛のシート体を円形状にくり抜くことにより製造される。上述の通り、膨張黒鉛は、酸が気化して酸処理黒鉛が発泡することによって形成される。そのため、黒鉛シート5は、多孔質シートに形成されている。したがって、黒鉛シート5は、黒鉛自体がもつ導電性ととも、多孔質による優れた可撓性をも有する。なお、黒鉛シート5の製造方法はこれに限られず、どのような方法で黒鉛シート5を製造してもよい。

[0034] 黒鉛シート5のみかけ密度は、 $0.3\text{ g/cm}^3$ 以上が好ましく、より好ましくは $0.7\text{ g/cm}^3$ 以上であり、 $1.5\text{ g/cm}^3$ 以下が好ましく、より好ましくは $1.3\text{ g/cm}^3$ 以下とするのがよい。黒鉛シート5のみかけ密度が低すぎると黒鉛シート5が破損しやすくなり、みかけ密度が高すぎると可撓性が低下するためである。

[0035] 黒鉛シート5（導電性シート）の厚みは、 $0.05\text{ mm}$ 以上が好ましく、より好ましくは $0.07\text{ mm}$ 以上とするのがよく、 $0.5\text{ mm}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.2\text{ mm}$ 以下とするのがよい。黒鉛シート5の厚みが小さすぎると黒鉛シート5の圧縮に対する復元性が不十分となり、厚みが大きすぎると黒鉛シート5が全固体電池1の内部空間のスペースを圧迫し、発電要素4の容量が減少するためである。

[0036] 上記の式によって得られる黒鉛シート5（導電性シート）の復元率は、 $7\%$ 以上とするのがよい。このような適度な復元性を黒鉛シート5（導電性シート）が有することにより、黒鉛シート5（導電性シート）が適度に発電要素4を押圧する。これにより、外装缶2の底部21の内面と発電要素4との

導通を良好に維持することができ、封口缶3の平面部31の内面と発電要素4での導通を良好に維持することができる。復元率は、導通を良好に維持するという観点から、10%以上とするのがより好ましい。

[0037] したがって、黒鉛シート5のみかけ密度又は厚みは、可撓性と、復元性と、内部空間のスペースを有効に利用することを考慮し、バランスよく決定されることが好ましい。

[0038] 黒鉛シート5は、上述の通り、優れた導電性及び可撓性を有する。そのため、黒鉛シート5は、集電体として機能することができるとともに、発電要素4の充放電による膨張及び収縮、または、外装缶2と封口缶3とをカシメる際の押圧力を吸収することができる。これにより、全固体電池1は、発電要素4の損傷や隙間の形成による電池性能の低下を抑制することができる。

[0039] また、可撓性を有する黒鉛シート5は、発電要素の充電による膨張、または、外装缶2と封口缶3とをカシメる際の押圧力による圧縮に対し、上述の通り、適度な復元性を有している。これにより、全固体電池1は、外装缶2の底部21の内面と発電要素4との導通を良好に維持することができ、封口缶3の平面部31の内面と発電要素4との導通を良好に維持することができ、電池性能を維持することができる。

[0040] また、黒鉛シート5は、底部21の内面に形成した凹凸構造及び平面部31に形成した凹凸構造により、底部21及び平面部31との接触面積、すなわち、集電面積を増加させることができる。これにより、全固体電池1は、より電池性能を維持することができる。

[0041] (変形例)

図4に示すように、外装缶2の底部21の内面にのみ凹凸構造を設け、封口缶3の平面部31の内面を平面に形成してもよい。或いは、図示はしないが、封口缶3の平面部31の内面にのみ凹凸構造を設け、外装缶2の底部21の内面を平面に形成してもよい。この場合でも、上述した効果を得ることができる。なお、図4では、凹凸構造を設けていない封口缶3の内面に隣接して黒鉛シート5を配置しているが、黒鉛シート5を取り除いて封口缶3の

平面部 31 の内面に発電要素 4 を直接接触させてもよい。この場合にも、黒鉛シート 5 が発電要素 4 を押圧することにより、封口缶 3 の平面部 31 の内面と発電要素 4 との導通を良好に維持することができる。

[0042] 以上、実施形態について説明したが、本開示は、上記実施形態に限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない限りにおいて種々の変更が可能である。

### 実施例

[0043] 次に、本開示に係る全固体電池 1 の実施例について説明する。

[0044] (実施例)

#### <正極材の作製>

平均粒子径  $3\ \mu\text{m}$  の  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  と、硫化物固体電解質 ( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ) と、導電助剤であるカーボンナノチューブ〔昭和電工社製「VGCF」(商品名)〕とを質量比で 55 : 40 : 5 の割合で混合し、よく混練して正極合剤を調製した。次に、正極合剤 : 90 mg を直径 10 mm の粉末成形金型に入れ、プレス機を用いて 10 トン /  $\text{cm}^2$  の条件で加圧成形を行い、正極合剤成形体よりなる正極材 41 を作製した。

[0045] <固体電解質の形成>

次に、粉末成形金型内の正極材 41 の上に、硫化物固体電解質 ( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ) : 45 mg を投入し、プレス機を用いて加圧成形を行い、正極材 41 の上に固体電解質 43 を形成した。

[0046] <負極材の作製>

平均粒子径  $3.5\ \mu\text{m}$  のチタン酸リチウムと、硫化物固体電解質 ( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ) と、導電助剤である黒鉛粉末とを質量比で 55 : 40 : 5 の割合で混合し、よく混練して負極合剤を調製した。次に、負極合剤 : 150 mg を粉末成形金型内の固体電解質 43 の上に投入し、プレス機を用いて加圧成形を行い、固体電解質 43 の上に負極合剤成形体よりなる負極材 42 を形成した。このようにして、正極材 41、固体電解質 43 及び負極材 42 が積層された発電要素 4 を作製した。

## [0047] &lt;電池の組み立て&gt;

発電要素4を收容する金属容器として、ステンレス鋼製の外装缶2及び封口缶3を用意した。図1～3に示すように、外装缶2の底部21の内面と封口缶3の平面部31の内面には、それぞれ凹凸構造（凹部23、33及び凸部24、34）をローレット加工により形成した。

[0048] 次に、可撓性を有する黒鉛シート5を2枚用意した。黒鉛シート5の各々は、厚みが0.1mmであり、みかけ密度が1.0g/cm<sup>3</sup>であり、復元率が15%であり、直径10mmの円形状に打ち抜かれたものである。黒鉛シート5の各々は、集電体として用いた。

[0049] 封口缶3にポリフェニレンスルフィド製のガスケット6を装着した後、封口缶3の開口側を上に向けた状態（平面部31を下にした状態）で、2枚のうち一方の黒鉛シート5を封口缶3の平面部31の内面に配置し、その上に負極材42が黒鉛シート5と対向するようにして発電要素4を重ねた。更に、他方の黒鉛シート5を発電要素4の正極材41側に載置した。そして、その上から外装缶2をかぶせた後、外装缶2と封口缶3とをカシメて封止することにより、コイン形の形状を有する全固体電池1を作製した。

## [0050] （比較例1）

比較例1の全固体電池は、基本的な構成が実施例の全固体電池1と同様であって、黒鉛シート5に代えて炭素繊維製の不織布を集電体として用いた点で異なる。炭素繊維製の不織布の厚みは、0.2mmであり、復元率は4%である。

## [0051] （比較例2）

比較例2の全固体電池は、基本的な構成が実施例の全固体電池1と同様であって、外装缶の底部の内面と封口缶の平面部の内面とにローレット加工による凹凸構造を有していない点で異なる。

## [0052] （比較試験）

実施例の全固体電池1、比較例1の全固体電池及び比較例2の全固体電池を用い、それぞれ以下の条件で容量維持率を算出し、比較した。

[0053] 各全固体電池に対し、0.2Cの電流値で電圧が3.1Vになるまで定電流充電を行い、続いて3.1Vの電圧で電流値が0.02Cになるまで定電圧充電を行い、その後0.2Cの電流値で電圧が1.2Vになるまで定電流放電させた。この充放電サイクルを300サイクル繰り返し、2サイクル目の放電容量に対する300サイクル目の放電容量の割合（容量維持率）を算出した。

[0054] その結果、実施例の全固体電池1は、容量維持率が98%であり、300サイクル目であっても充放電サイクルを開始した直後とほぼ同じ放電容量を維持していることが分かった。比較例1の全固体電池は、容量維持率が72%であり、300サイクル目において充放電サイクルを開始した直後から約30%も放電容量が低下していることが分かった。

[0055] このように、実施例の全固体電池1は、集電体として可撓性を有する黒鉛シート5を用いたことにより、適度な復元性を有するため、比較例1の全固体電池、すなわち、炭素繊維の不織布を用いた全固体電池に比べ、電池性能を維持できることが分かった。

[0056] なお、比較例2の全固体電池は、容量維持率が90%であり、実施例と比較するとやや容量維持率が低下している。よって、実施例1の全固体電池1は、外装缶2の底部21の内面と封口缶3の平面部31の内面とに凹凸構造（凹部23、33及び凸部24、34）を設けて集電面積を増加させたことにより、より電池性能を維持できることが分かった。

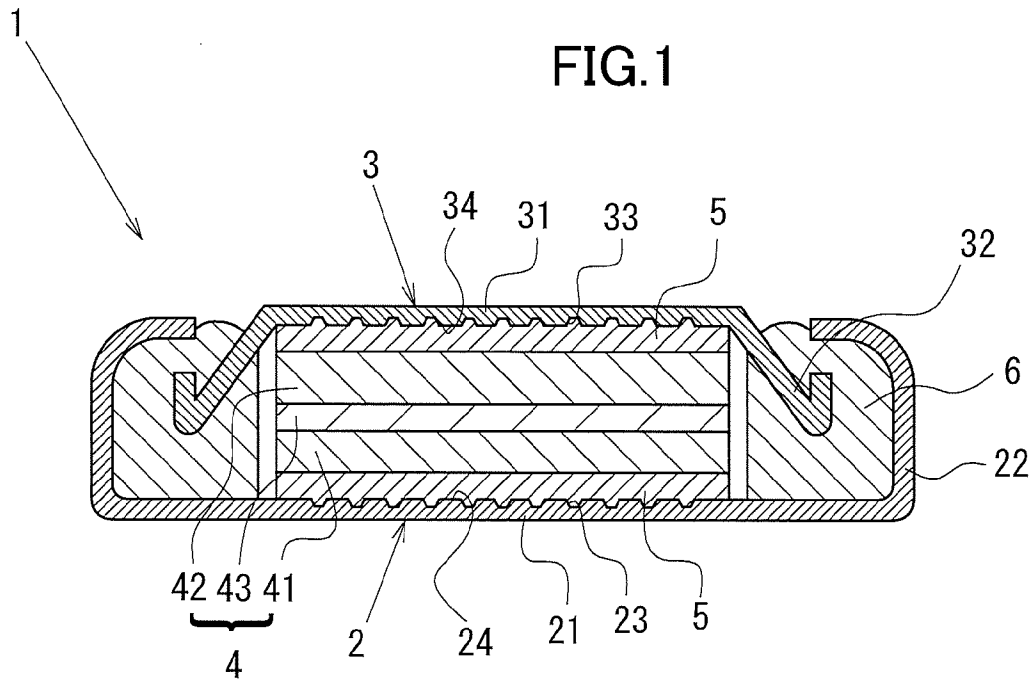
## 符号の説明

- [0057]
- 1 全固体電池
  - 2 外装缶、21 底部、22 筒状側壁部、23 凹部、24 凸部
  - 3 封口缶、31 平面部、32 周壁部、33 凹部、34 凸部
  - 4 発電要素、41 正極材、42 負極材、43 固体電解質
  - 5 黒鉛シート（導電性シート）
  - 6 ガスケット

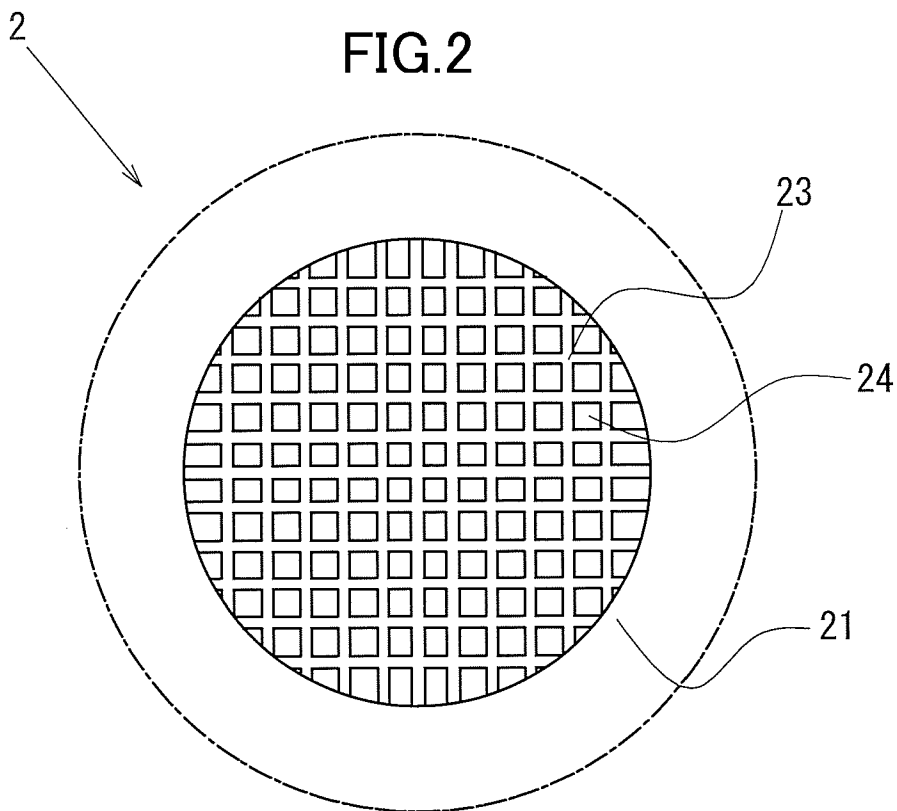
## 請求の範囲

- [請求項1] 底部を有する外装缶と、  
平面部を有し、前記外装缶に対向する封口缶と、  
前記外装缶と前記封口缶との間に收容され、正極材と負極材と前記正極材と前記負極材との間に配置される固体電解質とを含む発電要素とを備え、  
前記外装缶の底部の内面及び前記封口缶の平面部の内面の少なくとも一方は、凹凸構造を有し、  
前記凹凸構造を有する少なくとも一方の内面と前記発電要素との間に、押圧に対し復元性を有する導電性シートを含み、  
前記導電性シートの押圧に対する復元率は、7%以上である、全固体電池。
- [請求項2] 請求項1に記載の全固体電池であって、  
前記導電性シートは、黒鉛シートである、全固体電池。
- [請求項3] 請求項2に記載の全固体電池であって、  
前記黒鉛シートは、 $0.3 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ のみかけ密度を有する、全固体電池。
- [請求項4] 請求項1に記載の全固体電池であって、  
前記導電性シートは、 $0.05 \sim 0.5 \text{ mm}$ の厚みを有する、全固体電池。

[図1]

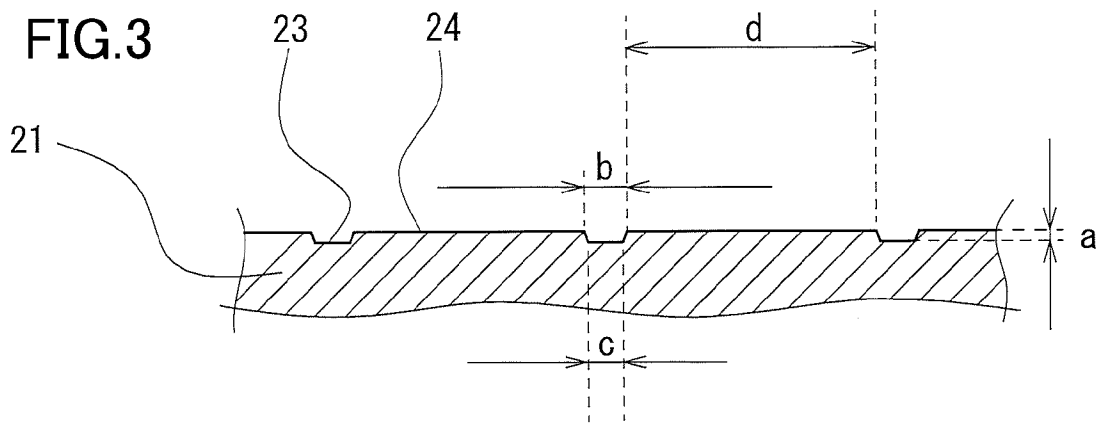


[図2]



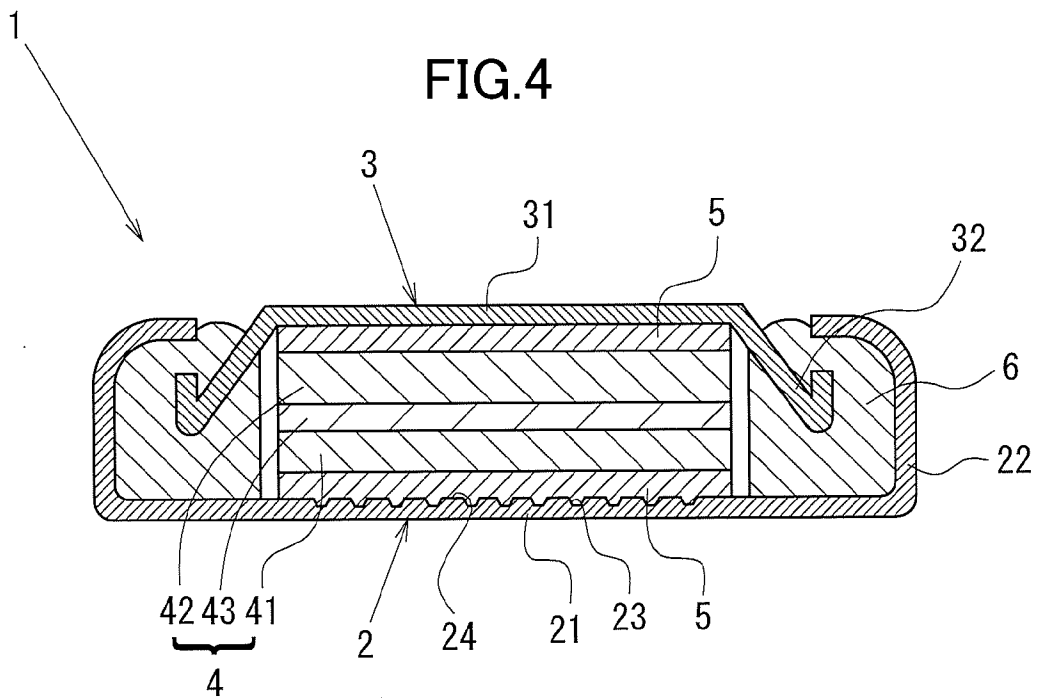
[図3]

FIG.3



[図4]

FIG.4



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/030619

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01M 6/16(2006.01)i; H01M 6/18(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01) i; H01M 50/10(2021.01) i; H01M 50/147(2021.01) i

FI: H01M10/052; H01M6/16 C; H01M6/18 Z; H01M2/02 J; H01M2/04 J; H01M10/0585; H01M10/0562

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)

H01M6/16; H01M6/18; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585; H01M2/02; H01M2/04

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 8-115710 A (HITACHI MAXELL, LTD.) 07.05.1996 (1996-05-07) claims	1-4
A	JP 4-26050 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 29.01.1992 (1992-01-29) claims	1-4
A	JP 2002-42744 A (TOSHIBA BATTERY CO., LTD.) 08.02.2002 (2002-02-08) claims	1-4
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 13461/1983 (Laid-open No. 119563/1984) (NEC HOME ELECTRONICS, LTD.) 11.08.1984 (1984-08-11) claims	1-4
A	JP 2005-56827 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 03.03.2005 (2005-03-03) claims	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 01 October 2020 (01.10.2020)	Date of mailing of the international search report 20 October 2020 (20.10.2020)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 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/JP2020/030619

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 8-115710 A	07 May 1996	(Family: none)	
JP 4-26050 A	29 Jan. 1992	(Family: none)	
JP 2002-42744 A	08 Feb. 2002	(Family: none)	
JP 59-119563 U1	11 Aug. 1984	(Family: none)	
JP 2005-56827 A	03 Mar. 2005	US 2005/0019663 A1 claims CN 1577940 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 6/16(2006.01)i; H01M 6/18(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i;                  H01M 10/0585(2010.01)i; H01M 50/10(2021.01)i; H01M 50/147(2021.01)i                  FI: H01M10/052; H01M6/16 C; H01M6/18 Z; H01M2/02 J; H01M2/04 J; H01M10/0585; H01M10/0562</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））</p> <p>H01M6/16; H01M6/18; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585; H01M2/02; H01M2/04</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 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020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 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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 - 2020年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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>A</td> <td>JP 8-115710 A (日立マクセル株式会社) 07.05.1996 (1996 - 05 - 07) 特許請求の範囲</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 4-26050 A (松下電器産業株式会社) 29.01.1992 (1992 - 01 - 29) 特許請求の範囲</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2002-42744 A (東芝電池株式会社) 08.02.2002 (2002 - 02 - 08) 特許請求の範囲</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>日本国実用新案登録出願58-13461号(日本国実用新案登録出願公開59-119563号)の願 書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (日本電気ホームエ レクトロニクス株式会社) 11.08.1984 (1984-08-11) 実用新案登録請求の範囲</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2005-56827 A (松下電器産業株式会社) 03.03.2005 (2005 - 03 - 03) 特許請求の範囲</td> <td>1-4</td> </tr> </tbody> </table>			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 8-115710 A (日立マクセル株式会社) 07.05.1996 (1996 - 05 - 07) 特許請求の範囲	1-4	A	JP 4-26050 A (松下電器産業株式会社) 29.01.1992 (1992 - 01 - 29) 特許請求の範囲	1-4	A	JP 2002-42744 A (東芝電池株式会社) 08.02.2002 (2002 - 02 - 08) 特許請求の範囲	1-4	A	日本国実用新案登録出願58-13461号(日本国実用新案登録出願公開59-119563号)の願 書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (日本電気ホームエ レクトロニクス株式会社) 11.08.1984 (1984-08-11) 実用新案登録請求の範囲	1-4	A	JP 2005-56827 A (松下電器産業株式会社) 03.03.2005 (2005 - 03 - 03) 特許請求の範囲	1-4
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 8-115710 A (日立マクセル株式会社) 07.05.1996 (1996 - 05 - 07) 特許請求の範囲	1-4																		
A	JP 4-26050 A (松下電器産業株式会社) 29.01.1992 (1992 - 01 - 29) 特許請求の範囲	1-4																		
A	JP 2002-42744 A (東芝電池株式会社) 08.02.2002 (2002 - 02 - 08) 特許請求の範囲	1-4																		
A	日本国実用新案登録出願58-13461号(日本国実用新案登録出願公開59-119563号)の願 書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (日本電気ホームエ レクトロニクス株式会社) 11.08.1984 (1984-08-11) 実用新案登録請求の範囲	1-4																		
A	JP 2005-56827 A (松下電器産業株式会社) 03.03.2005 (2005 - 03 - 03) 特許請求の範囲	1-4																		
<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>																				
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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							
* 引用文献のカテゴリー	“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																			
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“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																			
“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	“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																			
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																			
“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																				
<p>国際調査を完了した日</p> <p>01.10.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>20.10.2020</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>渡部 朋也 4X 3641</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>																			

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/JP2020/030619

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 8-115710 A	07.05.1996	(ファミリーなし)	
JP 4-26050 A	29.01.1992	(ファミリーなし)	
JP 2002-42744 A	08.02.2002	(ファミリーなし)	
JP 59-119563 U1	11.08.1984	(ファミリーなし)	
JP 2005-56827 A	03.03.2005	US 2005/0019663 A1 claims CN 1577940 A	