



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116830342 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 29

(21) 申请号 202280013253.5

(22) 申请日 2022.01.07

(30) 优先权数据

2021-055338 2021.03.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.08.03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/000421 2022.01.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/209114 JA 2022.10.06

(71) 申请人 FDK株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 三谷明洋 樋口聪 中野年章

小林正一 铃木美那子

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 顾营安 褚瑶杨

(51) Int.Cl.

H01M 10/058 (2006.01)

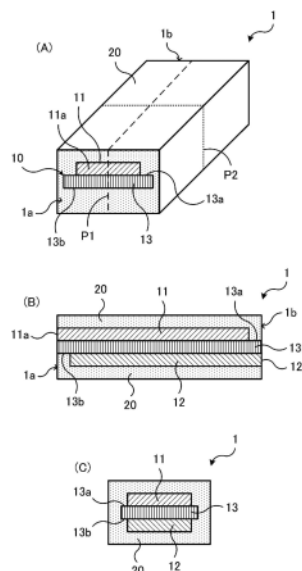
权利要求书1页 说明书16页 附图16页

(54) 发明名称

固态电池和固态电池的制造方法

(57) 摘要

本发明实现具有优异的强度的固态电池。固态电池(1)包含固态电池主体(10)和涂布膜(20)。固态电池主体(10)具有包含固体电解质的电解质层(13)、设置在电解质层(13)的一个主面(13a)的一部分的正极层(11)、以及设置在与电解质层(13)的主面(13a)相反侧的另一主面(13b)的一部分的负极层(12)。涂布膜(20)具有绝缘性,按照正极层(11)的部位(11a)和负极层(12)的部位(12a)露出的方式覆盖固态电池主体(10)。作为该涂布膜(20),使用比固态电池主体(10)中包含的固体电解质具有更高硬度的膜,由此可提高固态电池(1)的强度,抑制破裂、缺损、起因于此的水分等的侵入所致的性能降低。



1. 一种固态电池,其特征在于,其包含:

层积体,其具有包含固体电解质的电解质层、设置在所述电解质层的第1主面的一部分的正极层、以及设置在所述电解质层的与所述第1主面相反侧的第2主面的一部分的负极层;以及

绝缘性的涂布膜,其按照所述正极层的第1部位和所述负极层的第2部位露出的方式覆盖所述层积体,具有比所述固体电解质高的硬度。

2. 如权利要求1所述的固态电池,其特征在于,所述涂布膜包括玻璃或陶瓷。

3. 如权利要求1所述的固态电池,其特征在于,

按照与在所述第1主面的一部分设有所述正极层的所述电解质层的所述第1主面的另一部分、以及与所述正极层的除了从所述层积体露出的所述第1部位以外的表面相接的方式设置所述涂布膜,

按照与在所述第2主面的一部分设有所述负极层的所述电解质层的所述第2主面的另一部分、以及与所述负极层的除了从所述层积体露出的所述第2部位以外的表面相接的方式设置所述涂布膜。

4. 如权利要求1所述的固态电池,其特征在于,其包含:

与所述正极层的所述第1部位和所述涂布膜相接的第1外部电极;以及

与所述负极层的所述第2部位和所述涂布膜相接的第2外部电极。

5. 如权利要求1所述的固态电池,其特征在于,所述涂布膜包含具有第1硬度的第1材料相、以及具有比所述第1硬度高的第2硬度的第2材料相。

6. 一种固态电池的制造方法,其特征在于,其包括形成结构体的工序和形成绝缘性涂布膜的工序,

所述形成结构体的工序中,该结构体包含:

层积体,其具有包含固体电解质的电解质层、设置在所述电解质层的第1主面的一部分的正极层、以及设置在所述电解质层的与所述第1主面相反侧的第2主面的一部分的负极层;以及

涂布材料,其按照所述正极层的第1部位和所述负极层的第2部位露出的方式覆盖所述层积体;

所述形成绝缘性涂布膜的工序中,将所述结构体在第1温度下进行烧制,由所述涂布材料形成具有比所述固体电解质高的硬度的绝缘性涂布膜。

7. 如权利要求6所述的固态电池的制造方法,其特征在于,在将所述结构体在所述第1温度下进行烧制的工序中,使所述固体电解质烧结,同时形成所述涂布膜。

固态电池和固态电池的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及固态电池和固态电池的制造方法。

背景技术

[0002] 作为电解质,已知有使用固体电解质代替电解液的固态电池。关于固态电池,已知有对于在对置的正极层与负极层之间设有固体电解质层的电池要素,利用包含高分子化合物的保护层覆盖该电池要素的表面的技术。此外还已知有下述技术:利用由树脂以外的绝缘性物质构成的保护层(与包含高分子化合物的保护层相比,其不容易发生因水分和气体的吸附所致的破裂和脱落,与电池要素的接合强度高,不容易发生因振动和冲击等所致的脱落)覆盖电池要素的表面的技术、作为这样的绝缘性物质使用玻璃、陶瓷的技术。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开W02020/054544号公报

[0006] 专利文献2:国际公开W02020/054549号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 另外,对于具有电解质层以及分别部分地设置在其两主面的正极层和负极层的固态电池主体,已知有利用使用了固体电解质的保护层覆盖该固态电池主体的固态电池。但是,在像这样将固体电解质用于保护层中的固态电池中,根据其安装、使用的环境,有时得不到充分的强度。固态电池的强度不足会招致保护层的破裂或缺损、起因于此的水分和气体向固态电池内部的侵入等,可能使固态电池的性能降低。

[0009] 本发明的一个方面的目的在于实现具有优异的强度的固态电池。

[0010] 解决课题的手段

[0011] 在一个方式中,提供一种固态电池,其包含层积体和绝缘性的涂布膜,该层积体具有包含固体电解质的电解质层、设置在上述电解质层的第1主面的一部分的正极层、以及设置在上述电解质层的与上述第1主面相反侧的第2主面的一部分的负极层,该绝缘性的涂布膜按照上述正极层的第1部位和上述负极层的第2部位露出的方式覆盖上述层积体,具有比上述固体电解质高的硬度。

[0012] 另外,在一个方式中提供上述的固态电池的制造方法。

[0013] 发明的效果

[0014] 在一个方面中能够实现具有优异的强度的固态电池。

[0015] 通过表现作为本发明示例的优选实施方式的附图、以及相关的下述说明,可明确本发明的目的、特征和优点。

附图说明

- [0016] 图1是对固态电池的一例进行说明的图。
- [0017] 图2是对固态电池的构成例进行说明的图(之一)。
- [0018] 图3是对固态电池的构成例进行说明的图(之二)。
- [0019] 图4是对固态电池的涂布膜的一例进行说明的图。
- [0020] 图5是对正极层部件的形成工序的一例进行说明的图(之一)。
- [0021] 图6是对正极层部件的形成工序的一例进行说明的图(之二)。
- [0022] 图7是对负极层部件的形成工序的一例进行说明的图(之一)。
- [0023] 图8是对负极层部件的形成工序的一例进行说明的图(之二)。
- [0024] 图9是对结构体的形成工序的一例进行说明的图。
- [0025] 图10是对结构体的形成工序的另一例进行说明的图(之一)。
- [0026] 图11是对结构体的形成工序的另一例进行说明的图(之二)。
- [0027] 图12是对结构体的切断工序的一例进行说明的图。
- [0028] 图13是对结构体的热处理工序的一例进行说明的图。
- [0029] 图14是对固态电池的制造方法的另一例进行说明的图(之一)。
- [0030] 图15是对固态电池的制造方法的另一例进行说明的图(之二)。
- [0031] 图16是对固态电池的制造方法的另一例进行说明的图(之三)。

具体实施方式

[0032] [固态电池]

[0033] 图1是对固态电池的一例进行说明的图。图1(A)中示意性示出了固态电池的一例的要部立体图。图1(B)中示意性示出了沿着图1(A)的虚线P1的截面图的一例,图1(C)中示意性示出了沿着图1(A)的虚线P2的截面图的一例。

[0034] 图1(A)~图1(C)所示的固态电池1是芯片形电池的一例。固态电池1包含固态电池主体10和涂布膜20。

[0035] 固态电池主体10具有电解质层13、以及分别层积在其一个主面13a(也称为第1主面)和与其相反侧的另一个主面13b(也称为第2主面)的正极层11和负极层12。固态电池主体10是电解质层13、正极层11和负极层12的层积体的一例。

[0036] 电解质层13包含固体电解质。电解质层13的固体电解质中可以使用氧化物固体电解质。例如,电解质层13中使用作为NASICON(Na超离子导体)型(也称为“NASICON型”)氧化物固体电解质的1种的LAGP。LAGP是由通式 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x \leq 1$)所表示的氧化物固体电解质,被称为铝取代磷酸锆锂等。例如,作为电解质层13的LAGP,使用组成比 $x=0.5$ 的 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 。

[0037] 层积在电解质层13的一个主面13a的正极层11包含正极活性物质。正极层11的正极活性物质例如使用焦磷酸钴锂($\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$,下文称为“LCP0”)。正极层11中,除了正极活性物质以外,还可以包含固体电解质和导电助剂。在正极层11的固体电解质例如使用与电解质层13中使用的氧化物固体电解质同种的材料。即,该例中,作为正极层11的氧化物固体电解质,使用LAGP。正极层11的导电助剂例如使用碳纤维、炭黑、石墨、石墨烯、碳纳米管等碳材料。

[0038] 层积在电解质层13另一个主面13b的负极层12包含负极活性物质。负极层12的负极活性物质例如使用氧化钛(TiO_2)。负极层12除了包含负极活性物质以外,还可以包含固体电解质和导电助剂。负极层12的固体电解质例如使用与电解质层13中使用的氧化物固体电解质同种的材料。即,该例中,作为负极层12的氧化物固体电解质,使用LAGP。负极层12的导电助剂例如使用碳纤维、炭黑、石墨、石墨烯、碳纳米管等碳材料。

[0039] 作为电解质层13、正极层11和负极层12的层积体的固态电池主体10中,正极层11设于电解质层13的主面13a的一部分,负极层12设于电解质层13的主面13b的一部分,正极层11和负极层12按照隔着电解质层13相互部分地重复的方式设置。

[0040] 固态电池主体10中,在其充电时,锂离子从正极层11经由电解质层13而传导并进入到负极层12中,在放电时,锂离子从负极层12经由电解质层13传导并进入到正极层11中。在固态电池主体10中,通过这样的锂离子传导而实现充放电动作。

[0041] 涂布膜20按照固态电池主体10的正极层11的一部分和负极层12的一部分、本例中按照正极层11的侧面的部位11a(也称为第1部位)和负极层12的侧面的部位12a(也称为第2部位)露出的方式覆盖固态电池主体10。正极层11的部位11a和负极层12的部位12a在与电解质层13、正极层11和负极层12的层积方向正交的方向上处于对置的位置关系。从涂布膜20露出的正极层11的部位11a和负极层12的部位12a被用于与固态电池主体10的外部进行电气连接。此处,将固态电池1的正极层11的部位11a从涂布膜20露出的侧面称为正极引出面1a,将负极层12的部位12a从涂布膜20露出的侧面称为负极引出面1b。

[0042] 涂布膜20按照与在主面13a的一部分设有正极层11的电解质层13的该主面13a的另一部分、以及与正极层11的除了从正极引出面1a露出的部位11a以外的表面相接的方式覆盖固态电池主体10。涂布膜20按照与在主面13b的一部分设有负极层12的电解质层13的该主面13b的另一部分、以及与负极层12的除了从负极引出面1b露出的部位12a以外的表面相接的方式覆盖固态电池主体10。进而,涂布膜20按照与除了正极引出面1a和负极引出面1b以外的电解质层13的侧面(将主面13a与主面13b之间连接的表面)相接的方式覆盖固态电池主体10。

[0043] 作为按照正极层11的部位11a和负极层12的部位12a分别从固态电池1的正极引出面1a和负极引出面1b露出的方式覆盖固态电池主体10的涂布膜20,使用比固态电池主体10中使用的固体电解质具有更高硬度的绝缘性涂布膜20。例如使用比电解质层13中使用的固体电解质具有更高硬度的绝缘性涂布膜20。或者使用比电解质层13中使用的固体电解质、正极层11和负极层12中使用的固体电解质具有更高硬度的绝缘性的涂布膜20。需要说明的是,涂布膜20的绝缘性是指对于固态电池主体10的锂离子传导、电子传导无影响或影响足够低的性质。比固态电池主体10中使用的固体电解质具有更高硬度的绝缘性涂布膜20例如使用玻璃或陶瓷。

[0044] 涂布膜20具有保护固态电池主体10免受从外部施加的力或外部环境的影响的功能。因此,涂布膜20使用下述的膜:其具有上述的硬度和绝缘性,此外对水分或氢、氧等气体的透过性低,能够实现良好的密闭性。进而,涂布膜20优选使用与固态电池主体10的电解质层13、正极层11和负极层12的各层具有同等程度的热膨胀系数的材料,并且优选使用与各层的密合性良好的材料。玻璃或陶瓷是能够兼具这些性质的材料中的1种,适合作为用于形成覆盖固态电池主体10的涂布膜20的材料。

[0045] 具有上述构成的固态电池1的制造例如通过下述步骤进行。首先形成结构体,该结构体包含:具有电解质层13、以及分别层积在其主面13a和主面13b的正极层11和负极层12的固态电池主体10;以及按照用于与外部电气连接的正极层11的部位11a和负极层12的部位12a露出的方式覆盖固态电池主体10的材料(称为“涂布材料”)。之后,将该结构体在规定的温度(也称为第1温度)下进行烧制。通过该烧制,对覆盖固态电池主体10的涂布材料进行烧结,由该涂布材料形成比固态电池主体10中使用的固体电解质具有更高硬度的绝缘性涂布膜20。

[0046] 该烧制时,例如可以在对固态电池主体10中使用的固体电解质进行烧结的同时,对覆盖固态电池主体10的涂布材料进行烧结而形成涂布膜20。即,在固态电池主体10中使用的固体电解质与覆盖固态电池主体10的涂布材料使用烧结温度相同或同等或同程度的材料,可以通过一种条件的烧制而将固体电解质和涂布材料一起进行烧结。

[0047] 如上所述,在固态电池1中,对于固态电池主体10,利用比其所使用的固体电解质具有更高硬度的涂布膜20按照正极层11的部位11a在正极引出面1a露出、负极层12的部位12a在负极引出面1b露出的方式进行覆盖。通过将这样的涂布膜20用作固态电池主体10的保护层,例如与保护层使用固体电解质的情况相比,可抑制来自外部的力所致的破裂、缺损的发生,有效地抑制水分、气体从发生了破裂、缺损的部分的侵入,并有效地抑制基于此的短路、电阻增大等固态电池1的性能降低。

[0048] 固态电池1中,在电解质层13的主面13a中未设有正极层11的部位以及主面13b中未设有负极层12的部位、即从电解质层13的侧面向内侧凹陷的部位设有上述的硬度高的涂布膜20的一部分。通过在固态电池主体10的表面所形成的凹凸处设置涂布膜20,涂布膜20与固态电池主体10的接合强度提高,可有效地抑制涂布膜20从固态电池主体10的剥离。

[0049] 通过使用上述的涂布膜20作为上述固态电池主体10的保护层,可实现强度优异、耐环境性优异的固态电池1。

[0050] 另外,在固态电池1中,通过在该涂布膜20中使用与固态电池主体10的各层具有同程度的热膨胀系数的材料,可抑制因外部温度环境而各层膨胀和收缩时与之相伴的层间剥离。另外,在固态电池1中,通过在该涂布膜20中使用与固态电池主体10的各层的密合性良好的材料,在从外部施加力时或各层发生膨胀和收缩时,可抑制涂布膜20从固态电池主体10的剥离。另外,在固态电池1中,通过在该涂布膜20中使用烧结温度为900℃以下这样比较低的温度、例如为650℃以下这样的与固体电解质的烧结温度相同或同等或同程度的材料作为,可抑制与涂布膜20的形成相伴的固态电池主体10的热劣化,进而可通过涂布材料与固体电解质一起进行烧结而抑制工时的增大。利用这样的涂布膜20也可实现强度优异、耐环境性优异的固态电池1,并且可有效地制造这样的固态电池1。

[0051] [固态电池的构成例]

[0052] 接着对固态电池的构成例进行说明。

[0053] 图2和图3是对固态电池的构成例进行说明的图。图2(A)中示意性示出固态电池的一例的要部立体图,图2(B)中示意性示出沿着图2(A)的虚线P3的截面图的一例。图3(A)中示意性示出固态电池的一例的要部立体图,图3(B)中示意性示出沿着图3(A)的虚线P4的截面图的一例。需要说明的是,图2和图3是示意性示出该固态电池的图、且是用于说明该固态电池的不同位置的截面结构的图。

[0054] 图2(A)和图2(B)以及图3(A)和图3(B)所示的固态电池1A是芯片形电池的一例。固态电池1A包含固态电池主体10A、涂布膜20A、外部电极31(也称为第1外部电极)和外部电极32(也称为第2外部电极)。

[0055] 如图2(B)和图3(B)所示,固态电池主体10A具有复数个电解质层13、复数个正极层11和复数个负极层12。固态电池主体10A的复数个电解质层13、复数个正极层11和复数个负极层12按照在一对正极层11与负极层12之间夹设1层电解质层13的方式进行层积。即,在该例所示的固态电池主体10A中,构成从下起依次层积负极层12、电解质层13、正极层11、电解质层13、负极层12、电解质层13、正极层11而成的结构。固态电池主体10A中,各正极层11设置在其所层积的电解质层13的主面13a(也称为第1主面)的一部分,各负极层12设置在其所层积的电解质层13的主面13b(也称为第2主面)的一部分,隔着1层电解质层13对置的一对正极层11和负极层12按照隔着电解质层13相互部分地重复的方式进行设置。固态电池主体10A是复数个电解质层13、复数个正极层11和复数个负极层12像这样层积而成的层积体的一例。

[0056] 在固态电池主体10A的各电解质层13中例如使用包含氧化物固体电解质LAGP的材料。在固态电池主体10A的各正极层11中例如使用包含正极活性物质LCP0、氧化物固体电解质LAGP、以及导电助剂碳材料的材料。固态电池主体10A的各负极层12中例如使用包含负极活性物质 TiO_2 、氧化物固体电解质LAGP、以及导电助剂碳材料的材料。

[0057] 在固态电池主体10A,在其充电时,锂离子从正极层11经由电解质层13传导并进入到负极层12中,在放电时,锂离子从负极层12经由电解质层13传导并进入到正极层11中。在固态电池主体10A,通过对置的正极层11和负极层12与夹设在它们之间的电解质层13中的这样的锂离子传导,可实现充放电动作。

[0058] 如图2(B)所示,涂布膜20A按照固态电池主体10A的各正极层11的侧面的部位11a(也称为第1部位)以及各负极层12的侧面的部位12a(也称为第2部位)露出的方式覆盖固态电池主体10A。固态电池1A的正极层11的部位11a从涂布膜20A露出的侧面成为正极引出面1Aa,负极层12的部位12a从涂布膜20A露出的侧面成为负极引出面1Ab。

[0059] 如图2(B)和图3(B)所示,涂布膜20A按照与在主面13a的一部分设有正极层11的电解质层13的该主面13a的另一部分、以及与正极层11的除了从正极引出面1Aa露出的部位11a以外的表面相接的方式覆盖固态电池主体10A。涂布膜20A按照与在主面13b的一部分设有负极层12的电解质层13的该主面13b的另一部分、以及与负极层12的除了从负极引出面1Ab露出的部位12a以外的表面相接的方式覆盖固态电池主体10A。进而,涂布膜20A按照与除了正极引出面1Aa和负极引出面1Ab以外的电解质层13的侧面相接的方式覆盖固态电池主体10A。在固态电池1A中,在电解质层13的主面13a中未设置正极层11的部位以及主面13b中未设置负极层12的部位、即从电解质层13的侧面向内侧凹陷的部位设有涂布膜20A的一部分。

[0060] 涂布膜20A中使用比固态电池主体10A中使用的固体电解质(例如比电解质层13的固体电解质或者电解质层13、正极层11和负极层12中使用的固体电解质)具有更高硬度的绝缘性涂布膜20A。涂布膜20A中使用除了具有高硬度和绝缘性以外,水分、气体的透过性也低且能够实现良好的密闭性的材料。进而,在涂布膜20A中优选使用与构成固态电池主体10A的各层具有同程度的热膨胀系数的材料,并且优选使用与各层的密合性良好的材料。涂

布膜20A中例如使用玻璃或陶瓷。

[0061] 如图2(B)所示,外部电极31被设于固态电池1A的正极引出面1Aa,与从正极引出面1Aa露出的固态电池主体10A的正极层11的部位11a(以及该例中的电解质层13的侧面的一部分)连接。如图2(B)所示,外部电极32被设于固态电池1A的负极引出面1Ab,与从负极引出面1Ab露出的固态电池主体10A的负极层12的部位12a(以及该例中的电解质层13的侧面的一部分)连接。外部电极31和外部电极32可以使用各种导体材料。例如外部电极31和外部电极32使用将含有银(Ag)等金属颗粒、碳颗粒等导电性颗粒的导电性糊剂干燥、固化而成的电极;或者通过使用溅射法、镀覆法等各种金属的堆积而形成的电极。

[0062] 如上所述,固态电池1A中,除了正极引出面1Aa和负极引出面1Ab以外,固态电池主体10A利用比其所使用的固体电解质具有更高硬度的涂布膜20A覆盖。由此可抑制涂布膜20A因从外部施加的力而发生破裂、缺损,有效地抑制水分、气体从发生了破裂、缺损的部分的侵入,并有效地抑制基于此的短路、电阻增大等固态电池1A的性能的降低。

[0063] 固态电池1A中,通过在从电解质层13的侧面向内侧凹陷的部位设置涂布膜20A的一部分,可表现出锚定效应,有效地抑制涂布膜20A从固态电池主体10A的剥离。

[0064] 进而,在正极引出面1Aa,通过在夹着负极层12而对置的一对电解质层13间的从它们的侧面向内侧凹陷的部位设置涂布膜20A的一部分,该一对电解质层13间的强度提高,它们分别层积的正极层11的支撑增强。由此,正极引出面1Aa的正极层11的强度提高,可抑制其破裂、缺损的发生。同样地,在负极引出面1Ab,通过在夹着正极层11而对置的一对电解质层13间的从它们的侧面向内侧凹陷的部位设置涂布膜20A的一部分,该一对电解质层13间的强度提高,它们分别层积的负极层12的支撑增强。由此,负极引出面1Ab的负极层12的强度提高,可抑制其破裂、缺损的发生。

[0065] 通过使用上述的涂布膜20A作为上述固态电池主体10A的保护层,可实现强度优异、耐环境性优异的固态电池1A。

[0066] 另外,在固态电池1A中,通过在该涂布膜20A使用与固态电池主体10A的各层具有同程度的热膨胀系数的材料,可抑制因外部温度环境而各层膨胀和收缩时与之相伴的层间剥离。另外,在固态电池1A中,通过在该涂布膜20A中使用与固态电池主体10A的各层的密合性良好的材料,从外部施加力时或各层发生膨胀和收缩时可抑制涂布膜20A从固态电池主体10A的剥离。利用这样的涂布膜20A,也可实现强度优异、耐环境性优异的固态电池1A。

[0067] 在固态电池1A的制造中,例如首先形成包含固态电池主体10A和涂布材料的结构体,该固态电池主体10A具有电解质层13以及分别层积在其主面13a和主面13b的正极层11和负极层12,该涂布材料按照与外部电极31和外部电极32分别连接的正极层11的部位11a和负极层12的部位12a露出的方式覆盖固态电池主体10A。并且,通过将该结构体在规定的温度(也称为第1温度)下进行烧制,可对覆盖固态电池主体10A的涂布材料进行烧结,形成涂布膜20A。此处,作为涂布材料使用烧结温度为900℃以下这样比较低的温度、例如烧结温度为650℃以下的材料时,可抑制与涂布膜20A的形成相伴的固态电池主体10A的热劣化。进而,作为涂布材料使用与固态电池主体10A中使用的固体电解质的烧结温度相同或同等或同程度的烧结温度的材料时,可通过一种条件的烧制而将固体电解质和涂布材料一起进行烧结。需要说明的是,关于固态电池1A的制造方法的详细内容如下文所述。

[0068] 在通过涂布材料的烧制而形成的涂布膜20A中例如使用玻璃或陶瓷。涂布膜20A可

以采用玻璃、结晶化玻璃、多晶、单晶之类的各种形态。在涂布膜20A中可以使用由1种材料相构成的膜,也可以使用包含2种以上的材料相的膜。在涂布膜20A中可以包含物性不同的2种以上的材料相,例如包含硬度不同的2种以上的材料相。

[0069] 图4是对固态电池的涂布膜的一例进行说明的图。图4(A)中示意性示出固态电池的一例的要部截面图(沿着图3(A)的虚线P4的截面图),图4(B)中示意性示出图4(A)的部分Q1的放大图。

[0070] 在图4(A)所示的覆盖固态电池1A的固态电池主体10A的涂布膜20A中,例如如图4(B)所示,可以包含2种材料相21(也称为第1材料相)和材料相22(也称为第2材料相)。作为一例,涂布膜20A中包含具有规定硬度(也称为第1硬度)的玻璃或陶瓷的材料相21、以及具有比该材料相21更高的硬度(也称为第2硬度)的材料相22。作为具有比材料相21更高的硬度的材料相22,例如使用陶瓷。作为陶瓷的材料相22,例如使用氧化铝(Al_2O_3)。材料相22例如以图4(B)所示的颗粒状形态包含在材料相21内。需要说明的是,颗粒状的材料相22未必需要均匀分散包含在材料相21内。另外,图4(B)中示出了颗粒状的材料相22,但在材料相21内也可以包含具有比其更高的硬度的纤维状、片状形态的材料相,还可以包含多种形态的材料相。

[0071] 通过使涂布膜20A为在玻璃或陶瓷的材料相21内包含具有比其更高的硬度的材料相22的构成,与仅为材料相21的情况相比,能够进一步提高作为涂布膜20A的硬度。通过利用这样的涂布膜20A覆盖固态电池主体10A,可实现强度更进一步优异、耐环境性优异的固态电池1A。

[0072] [固态电池的制造方法]

[0073] 接着对具有上述构成的固态电池的制造方法进行说明。

[0074] 首先分别对电解质糊剂、正极糊剂、负极糊剂和涂布材料糊剂以及涂布材料片的形成的一例进行说明。

[0075] (电解质糊剂)

[0076] 准备包含固体电解质、粘合剂、增塑剂、分散剂和稀释剂的电解质糊剂。作为一例,准备在固体电解质中使用作为氧化物固体电解质的LAGP的电解质糊剂。

[0077] (正极糊剂)

[0078] 准备包含正极活性物质、固体电解质、导电助剂、粘合剂、增塑剂、分散剂和稀释剂的正极糊剂。作为一例,准备在正极活性物质中使用LCPO、在固体电解质中使用作为氧化物固体电解质的LAGP、在导电助剂中使用碳纳米纤维的正极糊剂。

[0079] (负极糊剂)

[0080] 准备包含负极活性物质、固体电解质、导电助剂、粘合剂、增塑剂、分散剂和稀释剂的负极糊剂。作为一例,准备在负极活性物质中使用 TiO_2 、在固体电解质中使用作为氧化物固体电解质的LAGP、在导电助剂中使用碳纳米纤维的负极糊剂。

[0081] (涂布材料糊剂和涂布材料片)

[0082] 作为涂布材料糊剂,准备包含玻璃成分的玻璃糊剂。例如准备包含可通过600℃附近的烧制而熔融、烧结的、被称为所谓低熔点玻璃的玻璃成分的玻璃糊剂。通过将所准备的玻璃糊剂进行涂布和干燥,可形成作为涂布材料片的玻璃片。需要说明的是,涂布材料糊剂和涂布材料片是通过烧制而形成成为涂布膜20A的涂布材料的一个形态。

[0083] 在涂布材料糊剂和涂布材料片中使用烧制后的硬度比烧制后的电解质层13、正极层11和负极层12中所包含的固体电解质的硬度增高的材料。另外,在涂布材料糊剂和涂布材料片中优选使用烧制后的热膨胀系数成为与烧制后的电解质层13、正极层11和负极层12同程度的热膨胀系数的材料。另外,在涂布材料糊剂和涂布材料片中,优选使用在烧制后可得到与烧制后的电解质层13、正极层11和负极层12之间良好的密合性的材料。另外,在涂布材料糊剂和涂布材料片中可以添加颗粒状 Al_2O_3 等陶瓷材料。这种情况下,涂布材料糊剂和涂布材料片中所包含的玻璃成分成为第1材料相,颗粒状 Al_2O_3 等陶瓷材料成为第2材料相。

[0084] 接着,参照图5~图9对使用了如上述那样准备的电解质糊剂、正极糊剂、负极糊剂和涂布材料糊剂以及涂布材料片的结构体形成的第1例进行进行说明。

[0085] <第1例>

[0086] (正极层部件的形成)

[0087] 图5和图6是对正极层部件的形成工序的一例进行说明的图。图5(A)中示意性示出支撑体的准备工序的一例的要部立体图。图5(B)中示意性示出正极层的形成工序的一例的要部立体图。图5(C)中示意性示出第1涂布材料层的形成工序的一例的要部立体图。图5(D)中示意性示出电解质层的形成工序的一例的要部立体图。图5(E)中示意性示出第2涂布材料层的形成工序的一例的要部立体图。另外,图6(A)中示意性示出作为与图5(E)相对应的要部立体图的正极层部件的一例的要部立体图。图6(B)中示意性示出沿着图6(A)的虚线P3a的截面图的一例。图6(C)中示意性示出沿着图6(A)的虚线P4a的截面图的一例。

[0088] 图5(A)所示的支撑体50中例如使用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜。在图5(A)所示的已准备的支撑体50的一部分上,使用丝网印刷法,如图5(B)所示涂布正极糊剂并将所涂布的正极糊剂干燥,形成正极层11。在正极层11形成后,在支撑体50的一部分上形成的正极层11的周围,使用丝网印刷法,如图5(C)所示进行涂布材料糊剂的涂布并将所涂布的涂布材料糊剂干燥,形成涂布材料层24。涂布材料层24也被称作埋入层。

[0089] 接下来,在正极层11上以及在其周围形成的涂布材料层24的一部分上,使用丝网印刷法,如图5(D)所示涂布电解质糊剂并将所涂布的电解质糊剂干燥,形成电解质层13。在电解质层13形成后,在未被其覆盖的涂布材料层24的一部分上,使用丝网印刷法,如图5(E)所示进行涂布材料糊剂的涂布并将所涂布的涂布材料糊剂干燥,形成涂布材料层24(埋入层)。

[0090] 例如,通过图5(A)~图5(E)所示的工序形成在图6(A)所示的虚线P3a的位置具有图6(B)所示的截面结构、在图6(A)所示的虚线P4a的位置具有图6(C)所示的截面结构的部件。可以将图6(A)~图6(C)(以及图5(E))所示的部件作为正极层部件使用。此外,也可以将从图6(A)~图6(C)所示的部件剥离支撑体50后得到的部件作为正极层部件使用。另外,也可以将形成电解质层13之前的图5(C)所示的部件或从该部件剥离支撑体50后得到的部件作为正极层部件使用。

[0091] 需要说明的是,关于形成正极层部件时在支撑体50上进行的正极糊剂的涂布及其周围的涂布材料糊剂的涂布,为了对正极层11的厚度和活性物质量进行调整等,可以交替地反复进行复数次。这种情况下,正极糊剂和涂布材料糊剂的干燥可以在各涂布后每次都进行,也可以在正极糊剂和涂布材料糊剂的复数次涂布后统一进行。

[0092] 另外,关于形成正极层部件时的电解质糊剂的涂布及其外侧的涂布材料糊剂的涂

布,为了对电解质层13的厚度进行调整等,可以交替地反复进行复数次。这种情况下,电解质糊剂和涂布材料糊剂的干燥可以在各涂布后每次都进行,也可以在电解质糊剂和涂布材料糊剂的复数次涂布后统一进行。

[0093] 另外,图5(A)~图5(E)以及图6(A)~图6(C)中示出了在支撑体50上形成正极层11以及其周围的涂布材料层24,其后进行电解质层13及其外侧的涂布材料层24的形成的示例,但该顺序也可以颠倒。即,也可以在支撑体50上按照上述示例进行电解质层13及其外侧的涂布材料层24的形成,其后进行正极层11及其周围的涂布材料层24的形成。

[0094] (负极层部件的形成)

[0095] 图7和图8是对负极层部件的形成工序的一例进行说明的图。图7(A)中示意性示出支撑体的准备工序的一例的要部立体图。图7(B)中示意性示出负极层的形成工序的一例的要部立体图。图7(C)中示意性示出第1涂布材料层的形成工序的一例的要部立体图。图7(D)中示意性示出电解质层的形成工序的一例的要部立体图。图7(E)中示意性示出第2涂布材料层的形成工序的一例的要部立体图。另外,图8(A)中示意性示出作为与图7(E)相对应的要部立体图的负极层部件的一例的要部立体图。图8(B)中示意性示出沿着图8(A)的虚线P3b的截面图的一例。图8(C)中示意性示出沿着图8(A)的虚线P4b的截面图的一例。

[0096] 在图7(A)所示的PET膜等支撑体50的一部分上,使用丝网印刷法,如图7(B)所示涂布负极糊剂并将所涂布的负极糊剂干燥,形成负极层12。在负极层12形成后,在支撑体50的一部分上形成的负极层12的周围,使用丝网印刷法,如图7(C)所示进行涂布材料糊剂的涂布并将所涂布的涂布材料糊剂干燥,形成涂布材料层24(埋入层)。

[0097] 接下来,在负极层12上以及在其周围形成的涂布材料层24的一部分上,使用丝网印刷法,如图7(D)所示涂布电解质糊剂并将所涂布的电解质糊剂干燥,形成电解质层13。在电解质层13形成后,在未被其覆盖的涂布材料层24的一部分上,使用丝网印刷法,如图7(E)所示进行涂布材料糊剂的涂布并将所涂布的涂布材料糊剂干燥,形成涂布材料层24(埋入层)。

[0098] 例如,通过图7(A)~图7(E)所示的工序形成在图8(A)所示的虚线P3b的位置具有图8(B)所示的截面结构、在图8(A)所示的虚线P4b的位置具有图8(C)所示的截面结构的部件。可以将图8(A)~图8(C)(以及图7(E))所示的部件作为负极层部件使用。此外,也可以将从图8(A)~图8(C)所示的部件剥离支撑体50后得到的部件作为负极层部件使用。另外,也可以将形成电解质层13之前的图7(C)所示的部件或从该部件剥离支撑体50后得到的部件作为负极层部件使用。

[0099] 需要说明的是,关于形成负极层部件时在支撑体50上进行的负极糊剂的涂布及其周围的涂布材料糊剂的涂布,为了对负极层12的厚度和活性物质量进行调整等,可以交替地反复进行复数次。这种情况下,负极糊剂和涂布材料糊剂的干燥可以在各涂布后每次都进行,也可以在负极糊剂和涂布材料糊剂的复数次涂布后统一进行。

[0100] 另外,关于形成负极层部件时的电解质糊剂的涂布及其外侧的涂布材料糊剂的涂布,为了对电解质层13的厚度进行调整等,可以交替地反复进行复数次。这种情况下,电解质糊剂和涂布材料糊剂的干燥可以在各涂布后每次都进行,也可以在电解质糊剂和涂布材料糊剂的复数次涂布后统一进行。

[0101] 另外,图7(A)~图7(E)以及图8(A)~图8(C)中示出了在支撑体50上形成负极层12

以及其周围的涂布材料层24,其后进行电解质层13及其外侧的涂布材料层24的形成的示例,但该顺序也可以颠倒。即,也可以在支撑体50上按照上述示例进行电解质层13及其外侧的涂布材料层24的形成,其后进行负极层12及其周围的涂布材料层24的形成。

[0102] (结构体的形成)

[0103] 图9是对结构体的形成工序的一例进行说明的图。图9(A)中示意性示出部件组的层积工序的一例的要部截面图。图9(B)中示意性示出涂布材料片的层积工序的一例的要部截面图。需要说明的是,图9(A)和图9(B)中示意性示出部件组的与上述图6(A)的虚线P3a和图8(A)的虚线P3b的位置相对应的截面。

[0104] 如上述那样得到的规定形态的正极层部件和负极层部件例如如图9(A)所示进行层积。该例中,在图8(B)所示的带有支撑体50的负极层部件上层积从图6(B)所示的正极层部件剥离支撑体50后得到的部件,在其上层积从图8(B)所示的负极层部件剥离支撑体50后得到的部件,在其上层积从图5(C)所示的正极层部件剥离支撑体50后得到的部件。之后从图9(A)所示的结构剥离支撑体50,在最下层和最上层层积涂布材料片23,或者使用涂布材料糊剂形成涂布材料片23,将它们在规定的压力和温度条件下进行热压接,形成图9(B)所示的结构体5。

[0105] 像这样形成结构体5时,按照在图9(A)和图9(B)所示的截面处隔着电解质层13对置的负极层12和正极层11部分地重复的方式进行正极层部件和负极层部件的层积。或者,在正极层部件和负极层部件的形成工序中,在将它们进行层积时,按照在图9(A)和图9(B)所示的截面处成为隔着电解质层13对置的负极层12和正极层11部分地重复的位置关系的方式进行涂布。

[0106] 需要说明的是,按照在与图9(A)和图9(B)所示的截面正交的截面处隔着电解质层13对置的负极层12和正极层11整体地重复的方式进行正极层部件和负极层部件的层积。或者,在正极层部件和负极层部件的形成工序中,在将它们进行层积时,按照在与图9(A)和图9(B)所示的截面正交的截面处成为隔着电解质层13对置的负极层12和正极层11整体地重复的位置关系的方式进行涂布。

[0107] 例如,通过图9(A)和图9(B)所示的工序形成结构体5,该结构体5包含:具有正极层11和负极层12以及夹设在它们之间的电解质层13的层积体(上述固态电池主体10A的基本结构);以及按照覆盖该层积体的方式设置的涂布材料片23和涂布材料层24(上述涂布膜20A的基本结构)。

[0108] 接着,参照图10和图11对使用了如上述那样准备的电解质糊剂、正极糊剂、负极糊剂和涂布材料糊剂以及涂布材料片的结构体形成的第2例进行说明。

[0109] <第2例>

[0110] 图10和图11是对结构体的形成工序的另一例进行说明的图。图10(A)~图10(D)和图11(A)~图11(D)中分别示意性示出结构体形成的各工序的一例的要部截面图。

[0111] 该第2例中,首先如图10(A)所示,在涂布材料片23的一部分上涂布负极糊剂,将其干燥,形成负极层12。其后,如图10(A)所示,在形成在涂布材料片23的一部分上的负极层12的周围进行涂布材料糊剂的涂布,将其干燥,形成涂布材料层24(埋入层)。

[0112] 接下来,如图10(B)所示,在负极层12及其周围的涂布材料层24的一部分上涂布电解质糊剂,将其干燥,形成电解质层13。尽管此处省略图示,但在电解质层13形成后,在未被

其覆盖的涂布材料层24的一部分上,使用丝网印刷法进行涂布材料糊剂的涂布,将所涂布的涂布材料糊剂干燥,形成涂布材料层24(埋入层)。之后,如图10(C)所示,在电解质层13的一部分上涂布正极糊剂,将其干燥,形成正极层11。其后,如图10(D)所示,在形成在电解质层13的一部分上的正极层11的周围进行涂布材料糊剂的涂布,将其干燥,形成涂布材料层24(埋入层)。

[0113] 接下来,如图11(A)所示,在正极层11及其周围的涂布材料层24的一部分上涂布电解质糊剂,将其干燥,形成电解质层13。尽管此处省略图示,但在电解质层13形成后,在未被其覆盖的涂布材料层24的一部分上,使用丝网印刷法进行涂布材料糊剂的涂布,将所涂布的涂布材料糊剂干燥,形成涂布材料层24(埋入层)。之后,如图11(B)所示,在电解质层13的一部分上涂布负极糊剂,将其干燥,形成负极层12。其后,如图11(C)所示,在形成在电解质层13的一部分上的负极层12的周围进行涂布材料糊剂的涂布,将其干燥,形成涂布材料层24(埋入层)。

[0114] 其后,利用与上述同样的步骤,如图11(D)所示,在负极层12及其周围的涂布材料层24的一部分上使用电解质糊剂形成电解质层13,在其外侧使用涂布材料糊剂形成涂布材料层24(埋入层、未图示),在电解质层13的一部分上使用正极糊剂形成正极层11。进而,在形成在电解质层13的一部分上的正极层11的周围使用涂布材料糊剂形成涂布材料层24(埋入层)。之后,在正极层11及其周围的涂布材料层24上使用涂布材料糊剂形成涂布材料片23,或者层积预先准备的涂布材料片23。由此形成图11(D)所示的结构体5。

[0115] 需要说明的是,关于在涂布材料片23上进行的负极糊剂的涂布和涂布材料糊剂的涂布(图10(A))、以及在电解质层13上进行的负极糊剂的涂布和涂布材料糊剂的涂布(图11(B)和图11(C)),为了对负极层12的厚度和活性物质量进行调整等,可以交替地反复进行复数次。这种情况下,负极糊剂和涂布材料糊剂的干燥可以在各涂布后每次都进行,也可以在负极糊剂和涂布材料糊剂的复数次涂布后统一进行。

[0116] 另外,关于在电解质层13上进行的正极糊剂的涂布和涂布材料糊剂的涂布(图10(C)和图10(D)以及图11(D)),为了对正极层11的厚度和活性物质量进行调整等,可以交替地反复进行复数次。这种情况下,正极糊剂和涂布材料糊剂的干燥可以在各涂布后每次都进行,也可以在正极糊剂和涂布材料糊剂的复数次涂布后统一进行。

[0117] 例如,通过图10(A)~图10(D)以及图11(A)~图11(D)所示的工序可以形成结构体5,该结构体5包含:具有正极层11和负极层12以及夹设在它们之间的电解质层13的层积体(上述固态电池主体10A的基本结构);以及按照覆盖该层积体的方式设置的涂布材料片23和涂布材料层24(上述涂布膜20A的基本结构)。

[0118] (结构体的切断)

[0119] 图12是对结构体的切断工序的一例进行说明的图。图12(A)和图12(B)中示意性示出结构体的切断工序的一例的要部截面图。

[0120] 对于利用上述第1例(图5~图9)或上述第2例(图10和图11)所示的方法形成的结构体5,在图12(A)所示的规定位置C1和位置C2进行切断。结构体5在正极层11的端面在一个截面露出的位置C1、以及负极层12的端面在另一截面露出的位置C2切断。通过在这样的位置C1和位置C2进行切断,形成图12(B)所示的正极层11和负极层12的端面在截面露出的结构体5a。结构体5a中的正极层11和负极层12的端面露出的截面分别成为后述的正极引出面

1Aa和负极引出面1Ab。

[0121] (结构体的热处理)

[0122] 图13是对结构体的热处理工序的一例进行说明的图。图13(A)和图13(B)中示意性示出结构体的热处理工序的一例的要部截面图。

[0123] 关于通过切断得到的结构体5a,如图13(A)所示,传送至热处理炉40中,在规定的的气氛、温度和时间条件下进行热处理。例如,对于传送至热处理炉40的结构体5a进行主要用于对粘合剂等有机成分进行烧失使其脱脂的热处理、主要用于对固体电解质和涂布材料进行烧结将其烧制的热处理。作为一例,用于脱脂的热处理可以使用在包含氧的气氛下在500℃保持10小时的条件来进行。用于烧制的热处理可以使用在包含氮或氧的气氛下在600℃保持2小时的条件来进行。作为涂布材料使用具有与结构体5a中包含的固体电解质的烧结温度相同或同等或同程度的烧结温度的材料时,可以通过一种条件的烧制而将固体电解质和涂布材料一起进行烧结。

[0124] 通过用于烧制的热处理,对结构体5a中包含的电解质层13内的固体电解质进行烧结。另外,对结构体5a中包含的正极层11内和负极层12内的固体电解质进行烧结。由此形成图13(B)所示的具有正极层11和负极层12以及夹设在它们之间的电解质层13的固态电池主体10A。

[0125] 进而,通过用于烧制的热处理,对结构体5a中包含的涂布材料片23内以及涂布材料层24内的涂布材料进行烧结,将它们相互一体化。由此,由涂布材料片23和涂布材料层24形成图13(B)所示的绝缘性涂布膜20A,该绝缘性涂布膜20A覆盖固态电池主体10A且比其所包含的烧制后的固体电解质具有更高硬度。

[0126] 通过烧制形成的涂布膜20A可以采用玻璃、结晶化玻璃、多晶、单晶之类的各种形态,可以由1种材料相构成,也可以包含物性不同的2种以上的材料相。在涂布膜20A的涂布材料中添加颗粒状 Al_2O_3 等陶瓷材料的情况下,与使用未添加这些材料的涂布材料的情况相比,可形成具有更高硬度的涂布膜20A。涂布膜20A通过该热处理而与固态电池主体10A的电解质层13、正极层11和负极层12接合。需要说明的是,对于通过烧制得到的涂布膜20A,根据其所使用的涂布材料的特性,可以具有与固态电池主体10A的各层同程度的热膨胀系数,可以与各层具有良好的密合性。

[0127] 图13(B)所示的结构体5a中正极层11的端面露出的截面、即上述位置C1的截面成为正极引出面1Aa,从正极引出面1Aa露出的正极层11的端面成为与外部电极31连接的部位11a。图13(B)所示的结构体5a中负极层12的端面露出的截面、即上述位置C2的截面成为负极引出面1Ab,从负极引出面1Ab露出的负极层12的端面成为与外部电极32连接的部位12a。

[0128] 在热处理后,在结构体5a的正极引出面1Aa形成外部电极31,在负极引出面1Ab形成外部电极32。例如使用对导电性糊剂进行涂布、干燥、使其固化的方法;利用溅射法、镀覆法等使金属堆积的方法,在热处理后的结构体5a的正极引出面1Aa和负极引出面1Ab分别形成外部电极31和外部电极32。由此得到上述图2(A)和图2(B)(以及图3(A)和图3(B))所示的固态电池1A。

[0129] 在固态电池1A中,除了正极引出面1Aa和负极引出面1Ab以外,固态电池主体10A被比其所使用的固体电解质具有更高硬度的涂布膜20A覆盖。由此可有效地抑制涂布膜20A的破裂或缺损的发生、起因于此的水分或气体的侵入、固态电池1A的性能的降低。进而,在固

态电池1A中,在从电解质层13的侧面向内侧凹陷的部位设有涂布膜20A的一部分作为埋入层。由此可通过锚定效应有效地抑制涂布膜20A的剥离,此外可提高正极引出面1Aa的正极层11和负极引出面1Ab的负极层12的支撑和强度。

[0130] 通过以上所述的制造方法可以制造出强度优异、耐环境性优异的固态电池1A。

[0131] 需要说明的是,在固态电池的制造中也可以采用下述图14~图16所示的方法。

[0132] 图14~图16是对固态电池的制造方法的另一例进行说明的图。此处,图14和图15是对电极层部件的形成工序的一例进行说明的图。图14(A)中示意性示出支撑体的准备工序的一例的要部立体图。图14(B)中示意性示出电极层的形成工序的一例的要部立体图。图14(C)中示意性示出第1涂布材料层的形成工序的一例的要部立体图。图14(D)中示意性示出电解质层的形成工序的一例的要部立体图。图14(E)中示意性示出第2涂布材料层的形成工序的一例的要部立体图。另外,图15(A)中示出了作为与图14(E)相对应的要部立体图的电极层部件的一例的要部立体图。图15(B)中示意性示出沿着图15(A)的虚线P3c的截面图的一例。图15(C)中示意性示出了沿着图15(A)的虚线P4c的截面图的一例。另外,图16是对结构体和外部电极的形成工序的一例进行说明的图。图16(A)中示意性示出部件组的层积工序的一例的要部截面图。图16(B)中示意性示出结构体的切断工序的一例的要部截面图。图16(C)中示意性示出在热处理后的结构体上形成外部电极的形成工序的一例的要部截面图。

[0133] 在图14(A)所示的PET膜等支撑体50的一部分上,使用丝网印刷法,如图14(B)所示涂布正极糊剂或负极糊剂(也称为“电极糊剂”),将涂布后的正极糊剂或负极糊剂干燥,形成正极层11或负极层12(也称为“电极层”)。在正极层11或负极层12的电极层形成后,在形成于支撑体50的一部分上的电极层的周围,使用丝网印刷法,如图14(C)所示进行涂布材料糊剂的涂布并将涂布后的涂布材料糊剂干燥,形成涂布材料层24(埋入层)。

[0134] 接下来、在正极层11或负极层12的电极层上以及形成在其周围的涂布材料层24的一部分上,使用丝网印刷法,如图14(D)所示涂布电解质糊剂并将涂布后的电解质糊剂干燥,形成电解质层13。电解质层13按照未被电解质层13覆盖的涂布材料层24残留在其整个周围的方式形成。在电解质层13形成后,在其整个周围,使用丝网印刷法,如图14(E)所示进行涂布材料糊剂的涂布并将涂布后的涂布材料糊剂干燥,形成涂布材料层24(埋入层)。

[0135] 例如,通过图14(A)~图14(E)所示的工序,形成在图15(A)所示的虚线P3c的位置具有图15(B)所示的截面结构、在图15(A)所示的虚线P4c的位置具有图15(C)所示的截面结构的部件。可以将图15(A)~图15(C)(以及图14(E))所示的部件根据其电极层的种类作为正极层部件或负极层部件(也称为“电极层部件”)使用。此外,也可以将从图15(A)~图15(C)所示的部件剥离支撑体50后得到的部件作为电极层部件使用。另外,也可以将形成电解质层13之前的图14(C)所示的部件或从该部件剥离支撑体50后得到的部件作为电极层部件使用。

[0136] 此处,作为电极层部件形成正极层部件的情况下,按照正极层11的一部分(成为后述的正极引出面1Ba侧的一部分)溢出到电解质层13的外侧的方式形成正极层11和电解质层13。另外,作为电极层部件形成负极层部件的情况下,按照负极层12的一部分(成为后述的负极引出面1Bb侧的一部分)溢出到电解质层13的外侧的方式形成负极层12和电解质层13。

[0137] 需要说明的是,图14(A)~图14(E)以及图15(A)~图15(C)中示出了在支撑体50上形成正极层11或负极层12的电极层及其周围的涂布材料层24,其后进行电解质层13及其周围的涂布材料层24的形成的示例,但该顺序也可颠倒。即,也可以在支撑体50上按照上述示例进行电解质层13及其周围的涂布材料层24的形成,其后进行正极层11或负极层12的电极层及其周围的涂布材料层24的形成。

[0138] 使用像这样形成的电极层部件,按照上述第1例(图5~图9)所示方法的示例,如图16(A)所示进行规定形态的正极层部件和负极层部件以及涂布材料片23的层积、进行热压接,形成结构体7。

[0139] 另外,在上述第2例(图10和图11)所示的方法中,可以根据该图14(A)~图14(E)和图15(A)~图15(C)所示的示例进行正极层11或负极层12的形成、其周围的涂布材料层24的形成、它们之上的电解质层13的形成及其周围的涂布材料层24的形成,得到图16(A)所示的结构体7。

[0140] 对于图16(A)所示的所形成的结构体7,在正极层11和负极层12的端面露出的位置进行切断,形成图16(B)所示的结构体7a。在结构体7a,在电解质层13、正极层11和负极层12中,仅正极层11(其部位11a)从正极引出面1Ba露出,除了负极层12以外,电解质层13也没有从正极引出面1Ba露出。另外,在结构体7a,在电解质层13、正极层11和负极层12中,仅负极层12(其部位12a)从负极引出面1Bb露出,除了正极层11以外,电解质层13也没有从负极引出面1Bb露出。

[0141] 并且,对于图16(B)所示的切断后的结构体7a,进行用于脱脂和烧制的热处理,由此,粘合剂等有机成分被烧失,固体电解质和涂布材料被烧结。由此形成图16(C)所示的具有正极层11和负极层12以及夹设在它们之间的电解质层13的固态电池主体10B、以及覆盖固态电池主体10B且比其所使用的固体电解质具有更高硬度的涂布膜20B。其后,在正极引出面1Ba和负极引出面1Bb分别形成外部电极31和外部电极32,得到图16(C)所示的固态电池1B。

[0142] 在固态电池1B中,在正极引出面1Ba,仅固态电池主体10B的正极层11(其部位11a)露出,正极层11被硬度比电解质层13高的涂布膜20B的一部分支撑。另外,在负极引出面1Bb,仅固态电池主体10B的负极层12(其部位12a)露出,负极层12被硬度比电解质层13高的涂布膜20B的一部分支撑。由此,在固态电池1B中,正极引出面1Ba的正极层11和负极引出面1Bb的负极层12的支撑以及强度更进一步提高。

[0143] [涂布膜的评价]

[0144] 接着说明对于固态电池中使用的涂布膜的硬度进行评价的结果。将结果示于表1。

[0145] [表 1]

[0146]	涂布膜材料	维氏硬度[GPa]
	电解质	4.58
	玻璃1	5.80
	玻璃2	5.72
	玻璃1+10重量% Al_2O_3	6.65
	玻璃2+10重量% Al_2O_3	6.25

[0147] 为了对涂布膜的硬度进行评价,准备下述样品:对于在上述固态电池1A、1B的涂布

膜20A、20B的形成中使用的涂布材料糊剂,利用与固态电池1A、1B的制造时相同的条件进行涂布、干燥、热处理,得到样品。此处,作为样品,准备下述样品:将包含不同的玻璃成分的2种涂布材料糊剂分别在规定的条件下进行涂布、干燥、热处理,得到样品(表1的“玻璃1”和“玻璃2”)。进而,作为样品,准备下述样品:在包含不同的玻璃成分的2种涂布材料糊剂中分别添加10重量%的 Al_2O_3 颗粒,得到样品(表1的“玻璃1+10重量% Al_2O_3 ”和“玻璃2+10重量% Al_2O_3 ”)。另外,为了进行比较,作为样品,准备下述样品:对于在上述固态电池1A、1B的电解质层13的形成中使用的电解质糊剂,利用与固态电池1A、1B的制造时相同的条件进行涂布、干燥、热处理,得到样品(表1的“电解质”)。对于所准备的这5种样品分别实施镜面加工,之后使用维氏硬度计在200g、500g、1000g的各负荷下进行5次以上的测定,求出其平均值,作为维氏硬度[GPa]。

[0148] 由表1确认到,在由包含不同的玻璃成分的2种涂布材料糊剂分别形成的样品(“玻璃1”和“玻璃2”)中,与由电解质糊剂形成的样品(“电解质”)相比,得到了高的维氏硬度。进而确认到,分别将10重量%的 Al_2O_3 颗粒添加至包含不同的玻璃成分的2种涂布材料糊剂中,在由此得到的材料所形成的样品(“玻璃1+10重量% Al_2O_3 ”和“玻璃2+10重量% Al_2O_3 ”)中,与未添加 Al_2O_3 颗粒的材料(“玻璃1”和“玻璃2”)相比,得到了更高的维氏硬度。

[0149] 根据这样的评价结果,可以说,通过使用包含玻璃成分的涂布材料糊剂、或者在其中进一步添加有 Al_2O_3 颗粒的涂布材料糊剂作为用于形成固态电池1A、1B的涂布膜20A、20B的材料,可以将固态电池主体10A、10B利用比其所使用的固体电解质具有更高硬度的涂布膜20A、20B覆盖。

[0150] [变形例]

[0151] 在以上的说明中,示出了利用涂布膜20覆盖各包含1层正极层11和负极层12的固态电池主体10、利用涂布膜20A、20B覆盖各包含2层正极层11和负极层12的固态电池主体10A、10B的示例。利用涂布膜覆盖的固态电池主体中包含的正极层11和负极层12各自的层数并不限定于上述示例,也可以利用上述涂布膜覆盖各自包含3层以上的固态电池主体。

[0152] 另外,在以上的说明中,在涂布材料片23和构成埋入层的涂布材料层24中可以使用由组成相互不同的涂布材料糊剂形成的层。例如,若通过上述热处理对涂布材料片23和涂布材料层24进行烧结、一体化,得到比固态电池主体10A、10B中使用的固体电解质具有更高硬度的涂布膜20A、20B,则在涂布材料片23和涂布材料层24中可以使用由组成相互不同的涂布材料糊剂形成的层。另外,在经过涂布材料糊剂的复数次涂布而形成涂布材料层24的情况下,在不同次的涂布中也可以使用不同的涂布材料糊剂。

[0153] 另外,在以上的说明中示出了在电解质层13、正极层11和负极层12中使用氧化物固体电解质,作为该氧化物固体电解质使用LAGP的示例,但在LAGP中,除了非晶态的LAGP以外,也可以使用结晶态的LAGP、结晶态和非晶态这两种形态的LAGP。

[0154] 电解质层13的LAGP中并不限于 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 的组成,也可以使用 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 这样的其他组成的NASICON型LAGP。在电解质层13中,除了LAGP以外,还可以使用作为NASICON型LATP(通式 $\text{Li}_{1+z}\text{Al}_z\text{Ti}_{2-z}(\text{PO}_4)_3$, $0 < z \leq 1$)的1种的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、石榴石型的锆酸镧锂($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,下文称为“LLZ”)、钙钛矿型的钛酸镧锂($\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$,下文称为“LLT”)、部分氮化的 γ -磷酸锂($\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$,下文称为“LiPON”)等其他氧化物固体电解质。

[0155] 在正极层11和负极层12中,只要通过与所使用的活性物质的组合可实现一定的性能,则除了LAGP以外,也可以使用LATP、LLZ、LLT、LiPON等其他氧化物固体电解质。

[0156] 例如,在电解质层13、正极层11和负极层12中,通式 $\text{Li}_{1+y}\text{Al}_y\text{M}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ 所表示的NASICON型的氧化物固体电解质是合适的。此处,组成比 y 为 $0 < y \leq 1$ 的范围, M 为锗(Ge)和钛(Ti)中的一者或两者。

[0157] 在电解质层13、正极层11和负极层12中可以使用种类相互相同的氧化物固体电解质,也可以使用种类相互不同的氧化物固体电解质。在电解质层13、正极层11和负极层12中分别可以使用1种氧化物固体电解质,也可以使用2种以上的氧化物固体电解质。

[0158] 另外,在以上的说明中,作为正极层11中包含的正极活性物质例示出了LCP0,但正极活性物质中也可以使用磷酸钴锂(LiCoPO_4)、磷酸钒锂($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$,下文称为“LVP”)等。在正极层11中,作为正极活性物质可以使用1种材料,也可以使用2种以上的材料。

[0159] 另外,在以上的说明中,作为负极层12中所包含的负极活性物质例示出了 TiO_2 ,但负极活性物质中也可以使用LATP、LVP、氧化铌(Nb_2O_5)、镍(Ni)等的金属硅化物等。

[0160] 上述内容仅为例示。而且,对于本领域技术人员来说,可以进行多种变形、变更,本发明并不限于上文示出且描述的准确的构成和应用例,相对应的全部变形例和等同物均被视作落入由所附的权利要求及其等同物确定的本发明的范围中。

[0161] 符号说明

[0162] 1、1A、1B固态电池

[0163] 1A、1Aa、1Ba正极引出面

[0164] 1b、1Ab、1Bb负极引出面

[0165] 5、5A、7、7a结构体

[0166] 10、10A、10B固态电池主体

[0167] 11正极层

[0168] 11a、12a部位

[0169] 12负极层

[0170] 13电解质层

[0171] 13a、13b主面

[0172] 20、20A、20B涂布膜

[0173] 21、22材料相

[0174] 23涂布材料片

[0175] 24涂布材料层

[0176] 31、32外部电极

[0177] 40热处理炉

[0178] 50支撑体

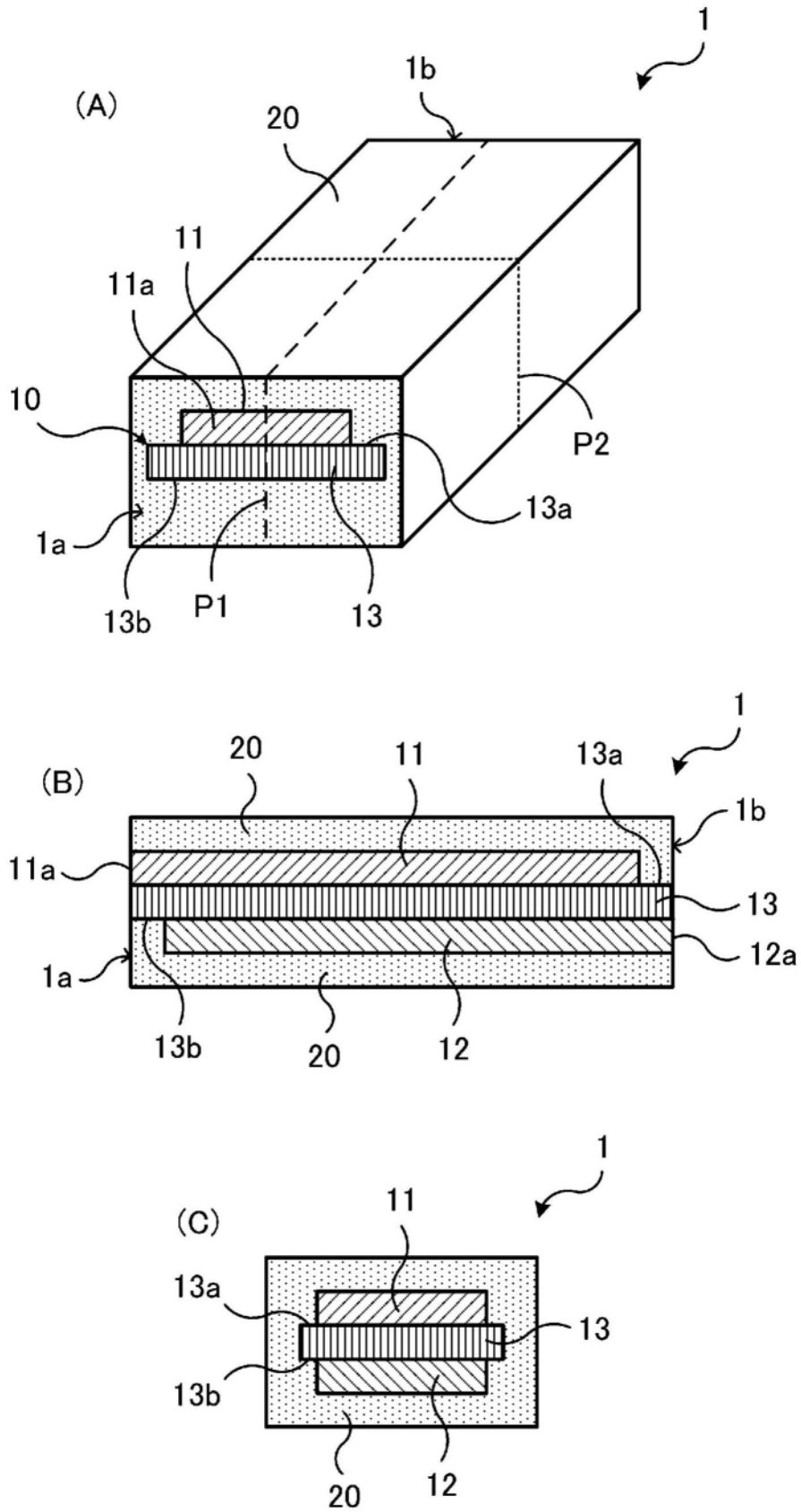


图1

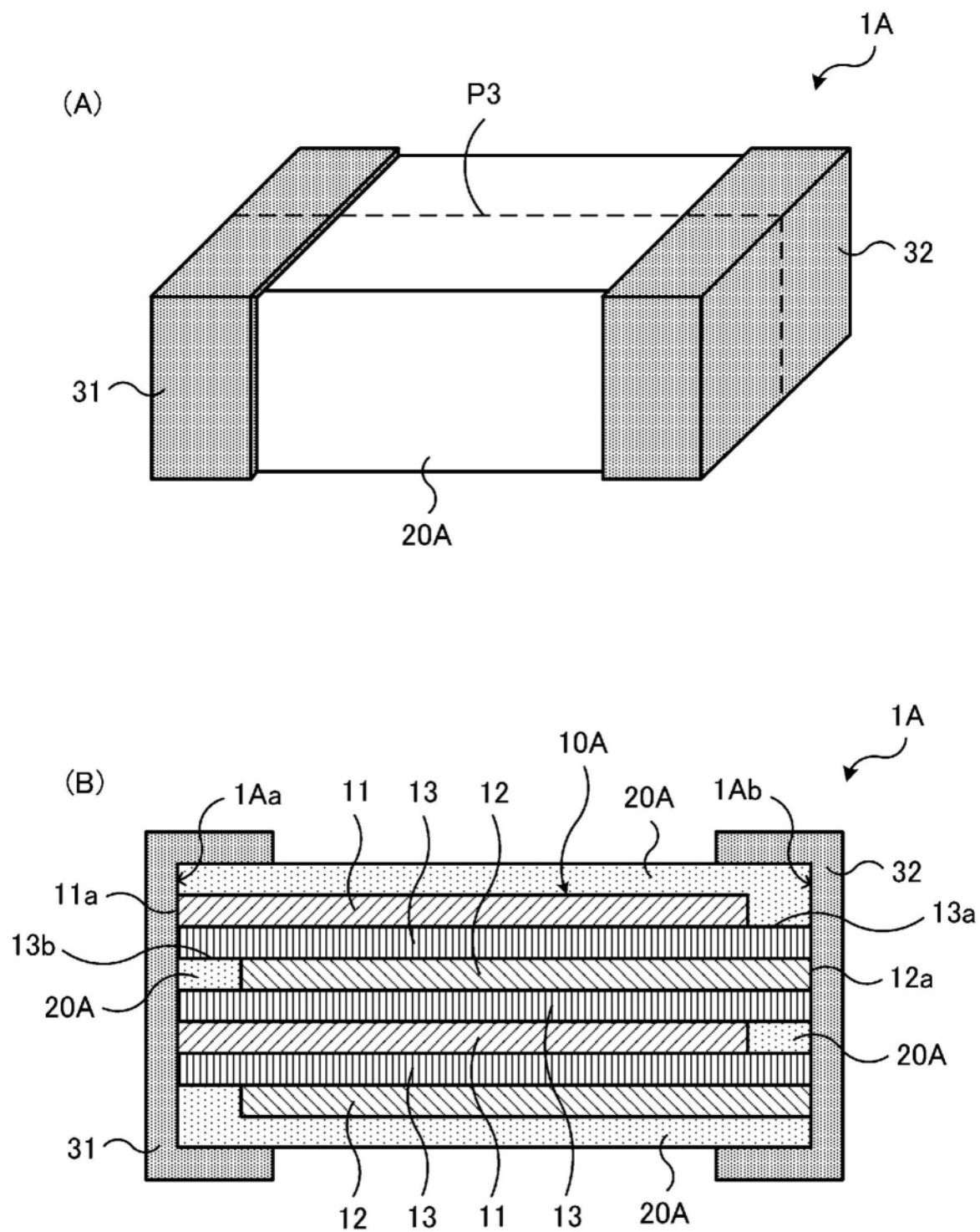


图2

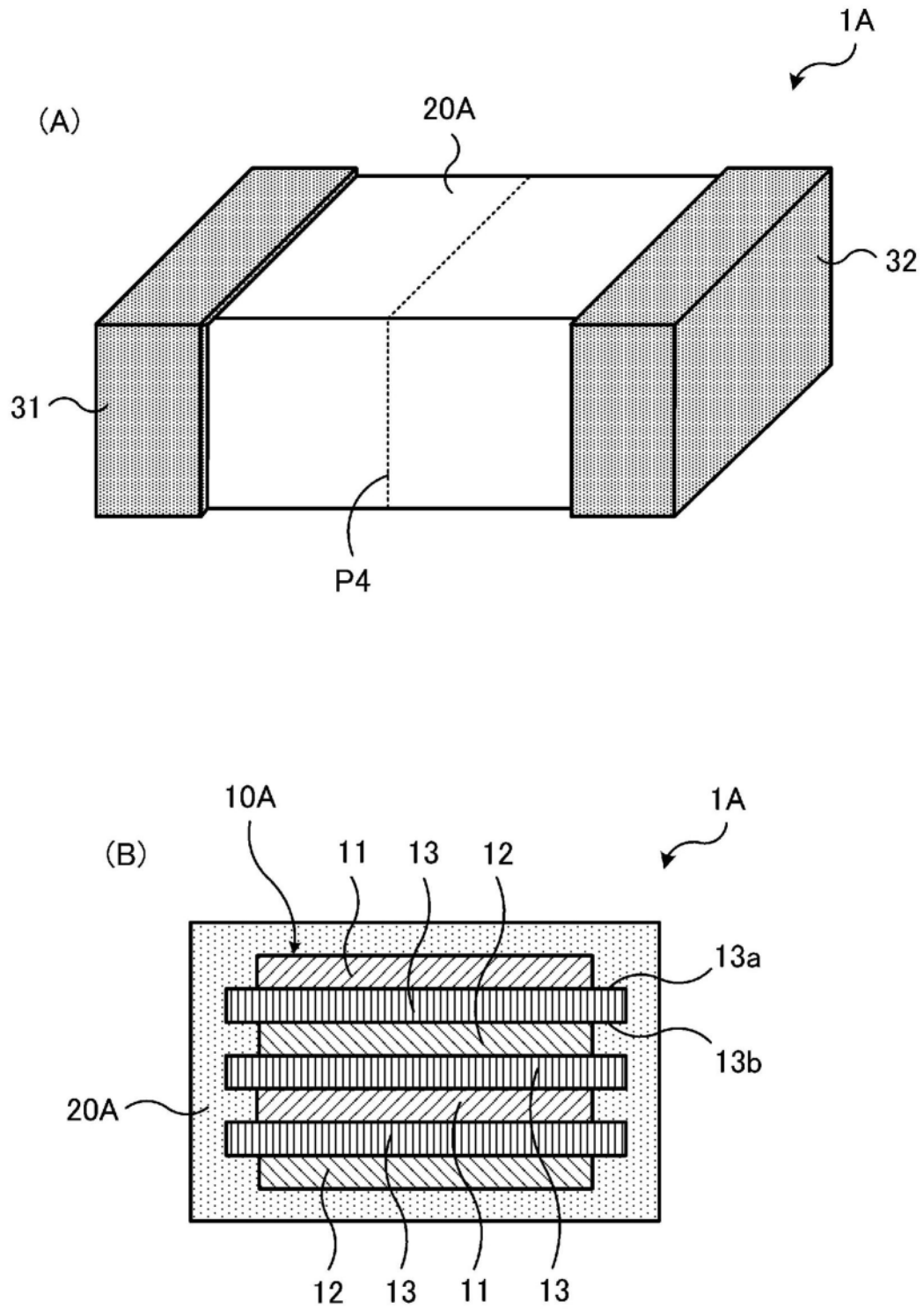


图3

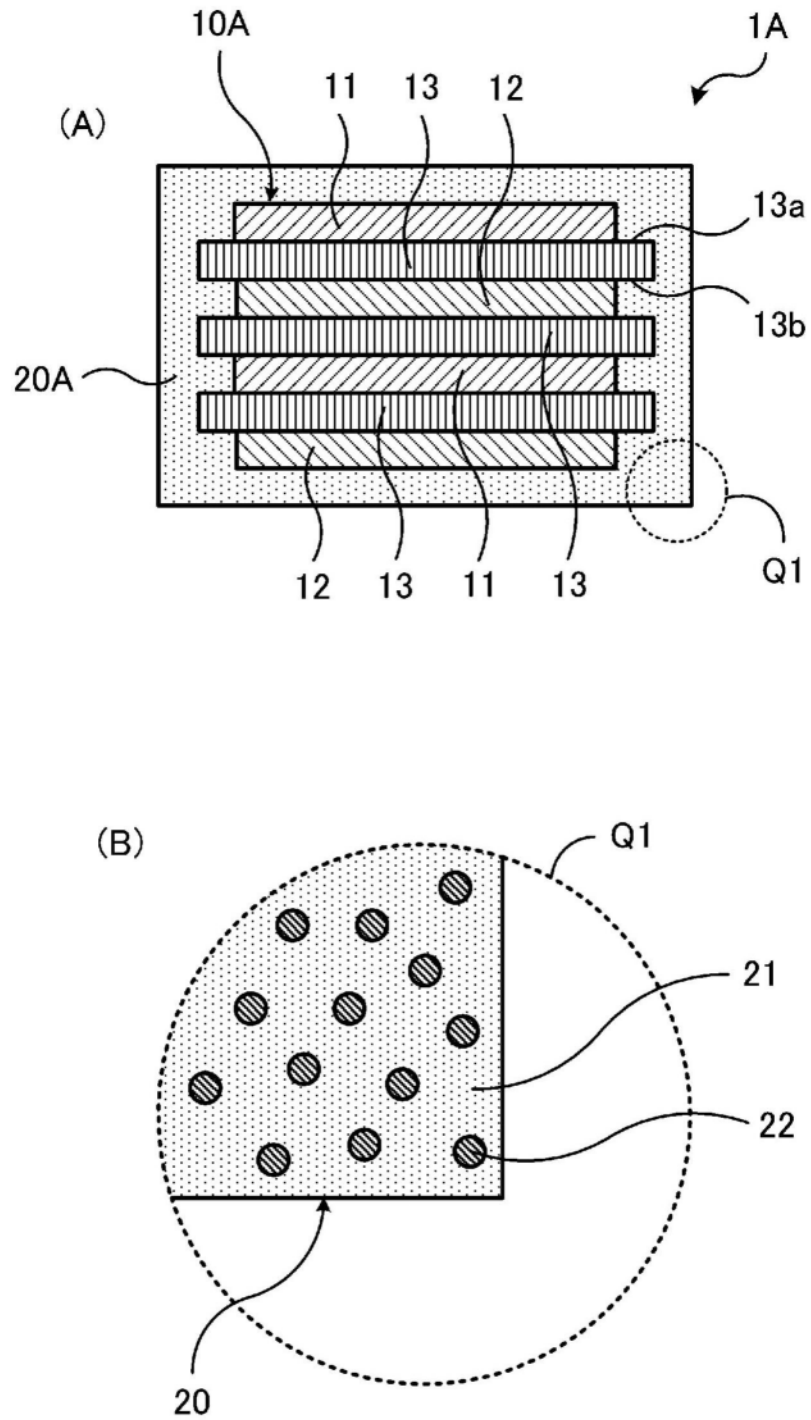


图4

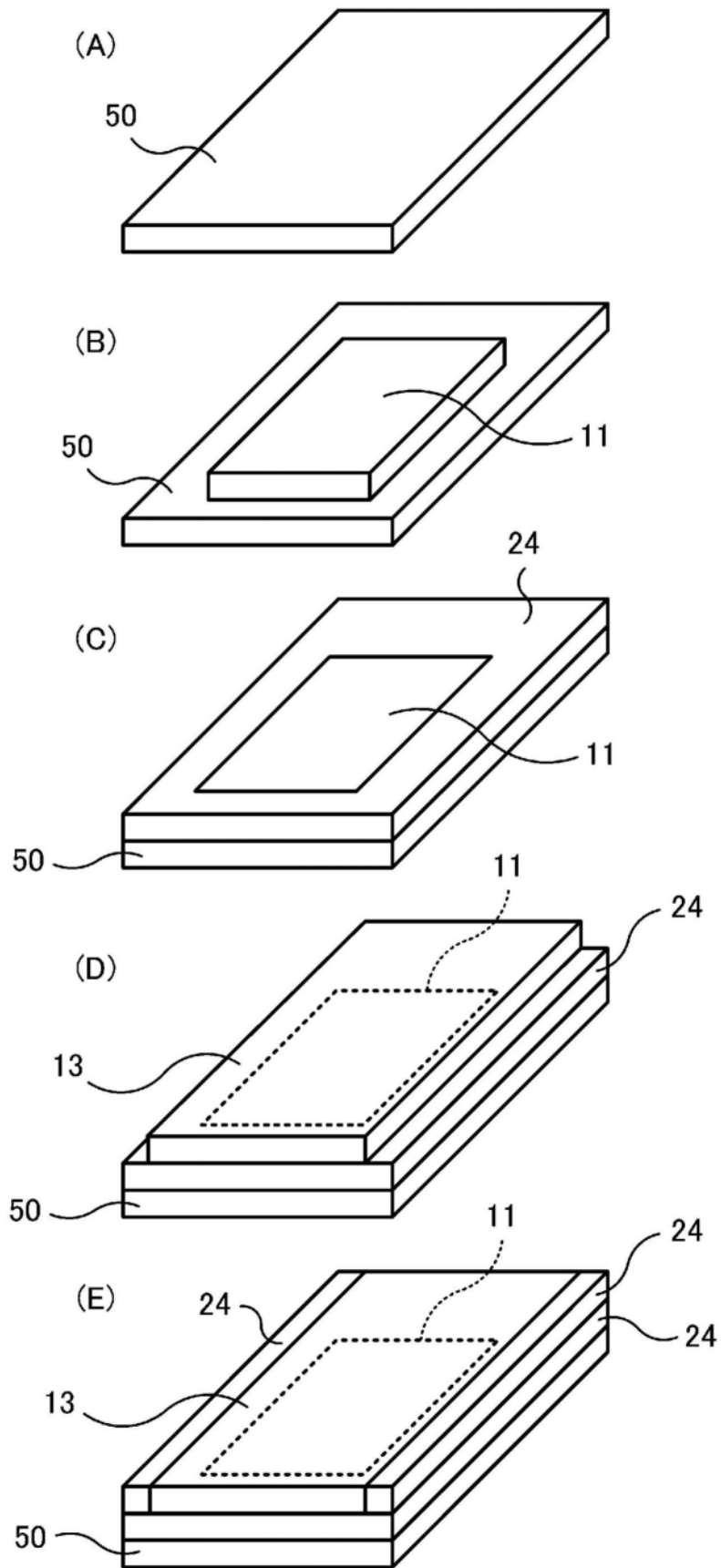


图5

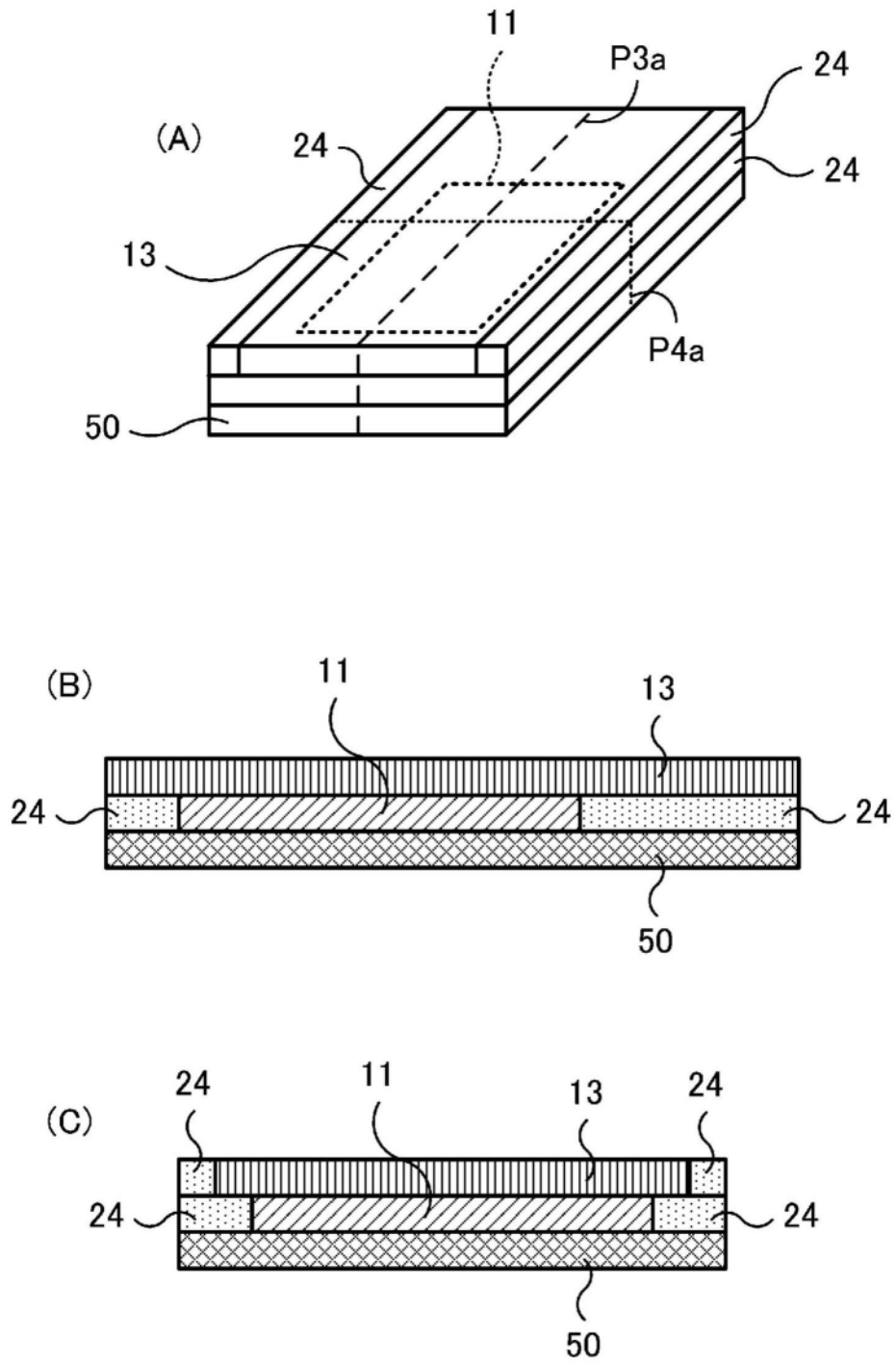


图6

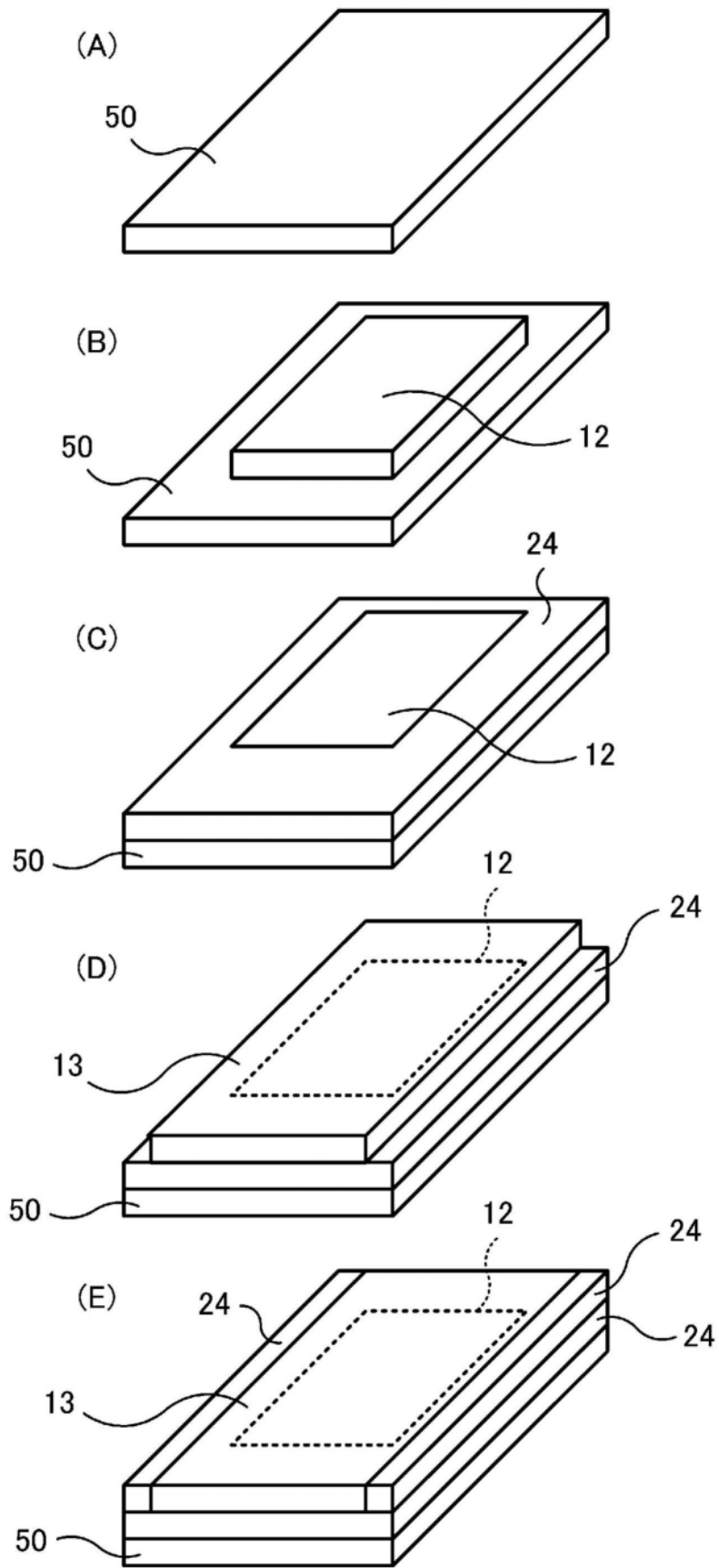


图7

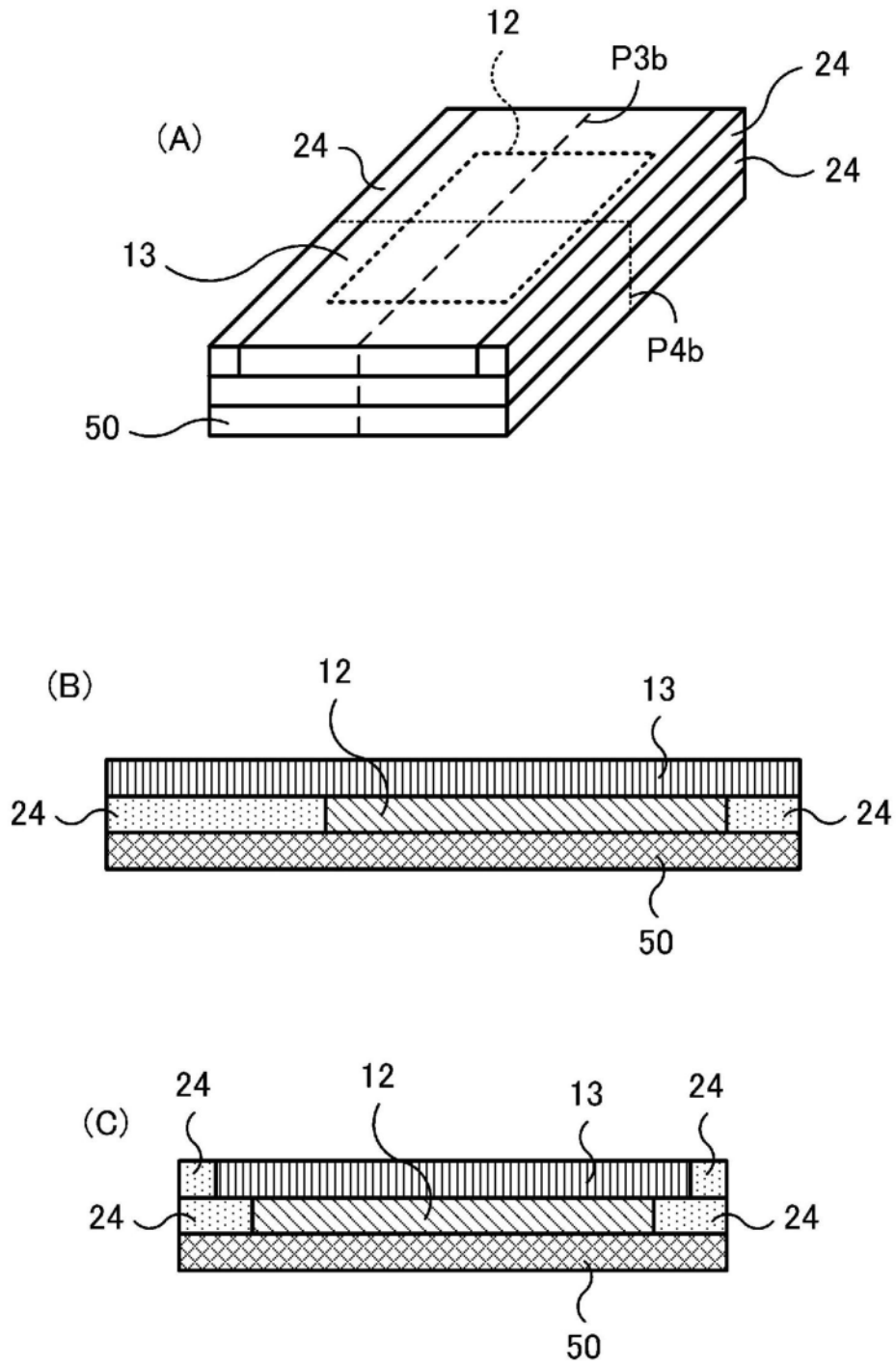


图8

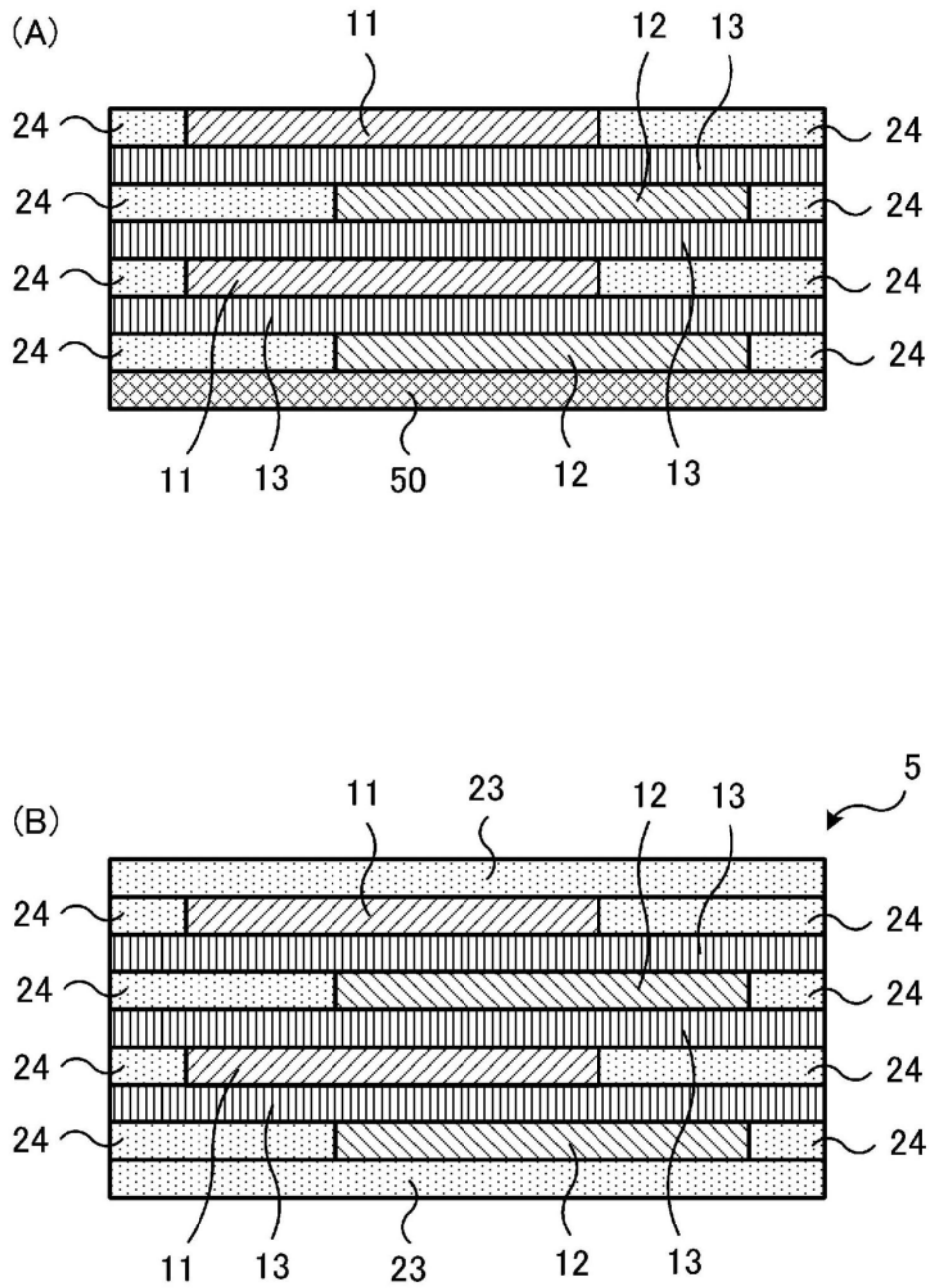


图9

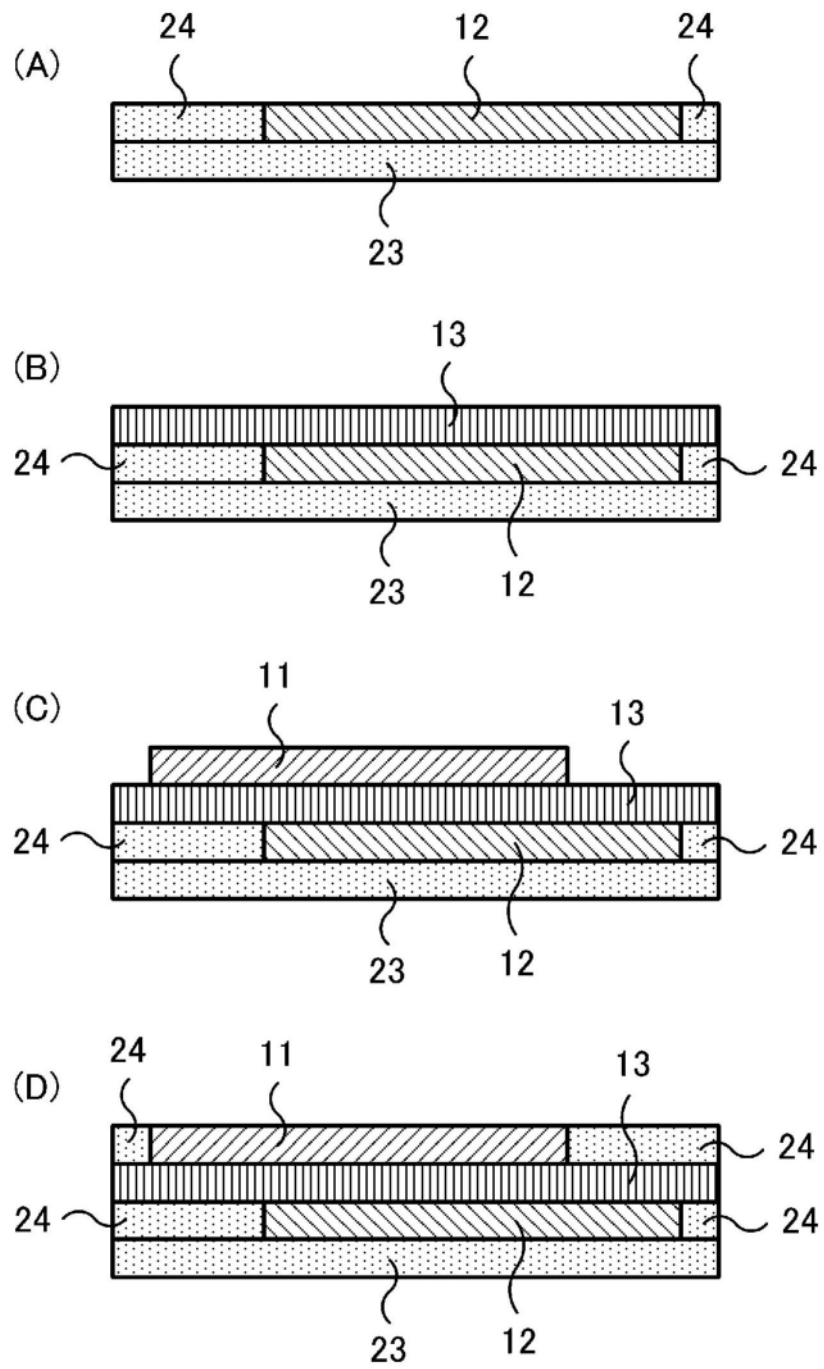


图10

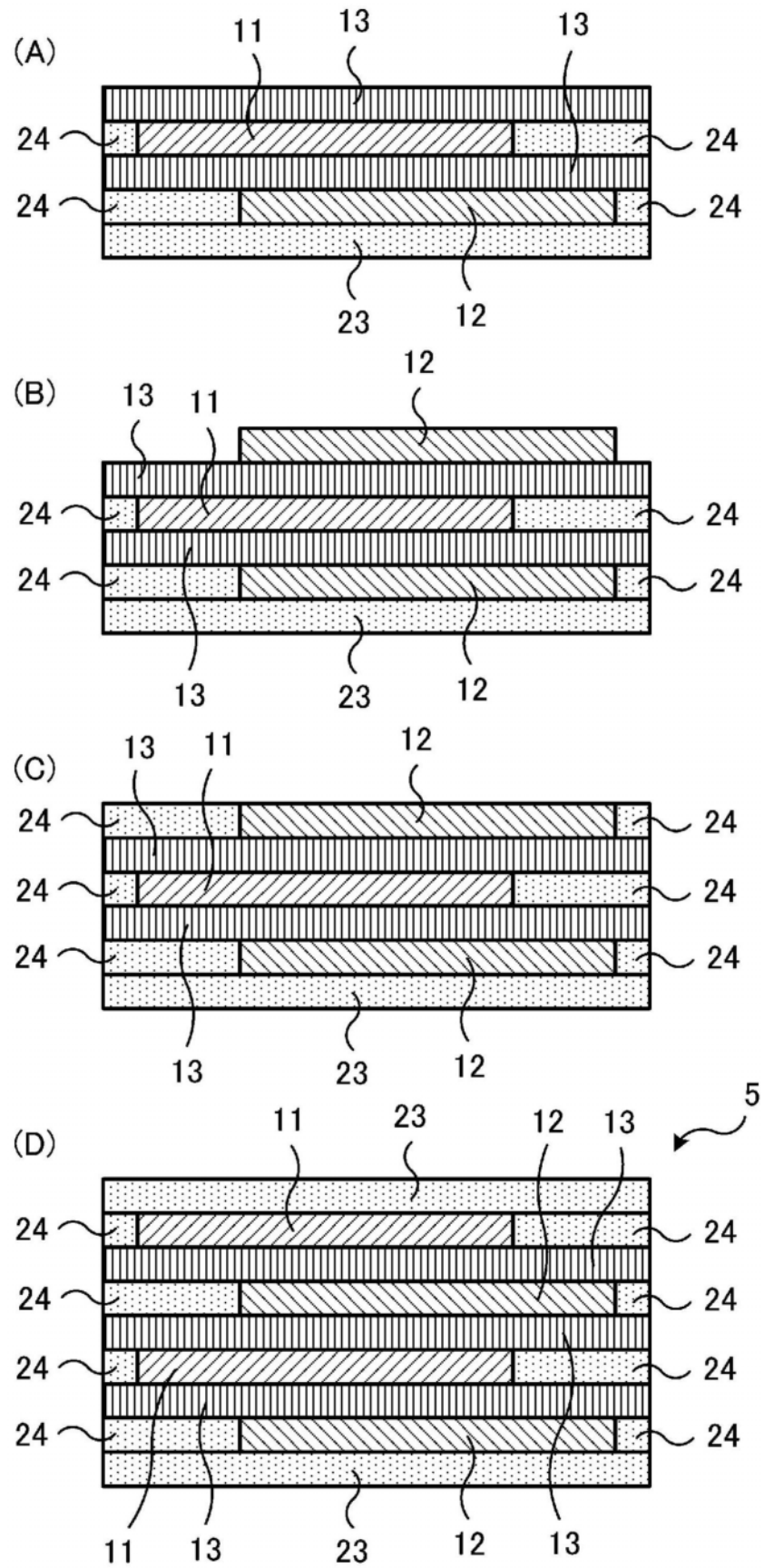


图11

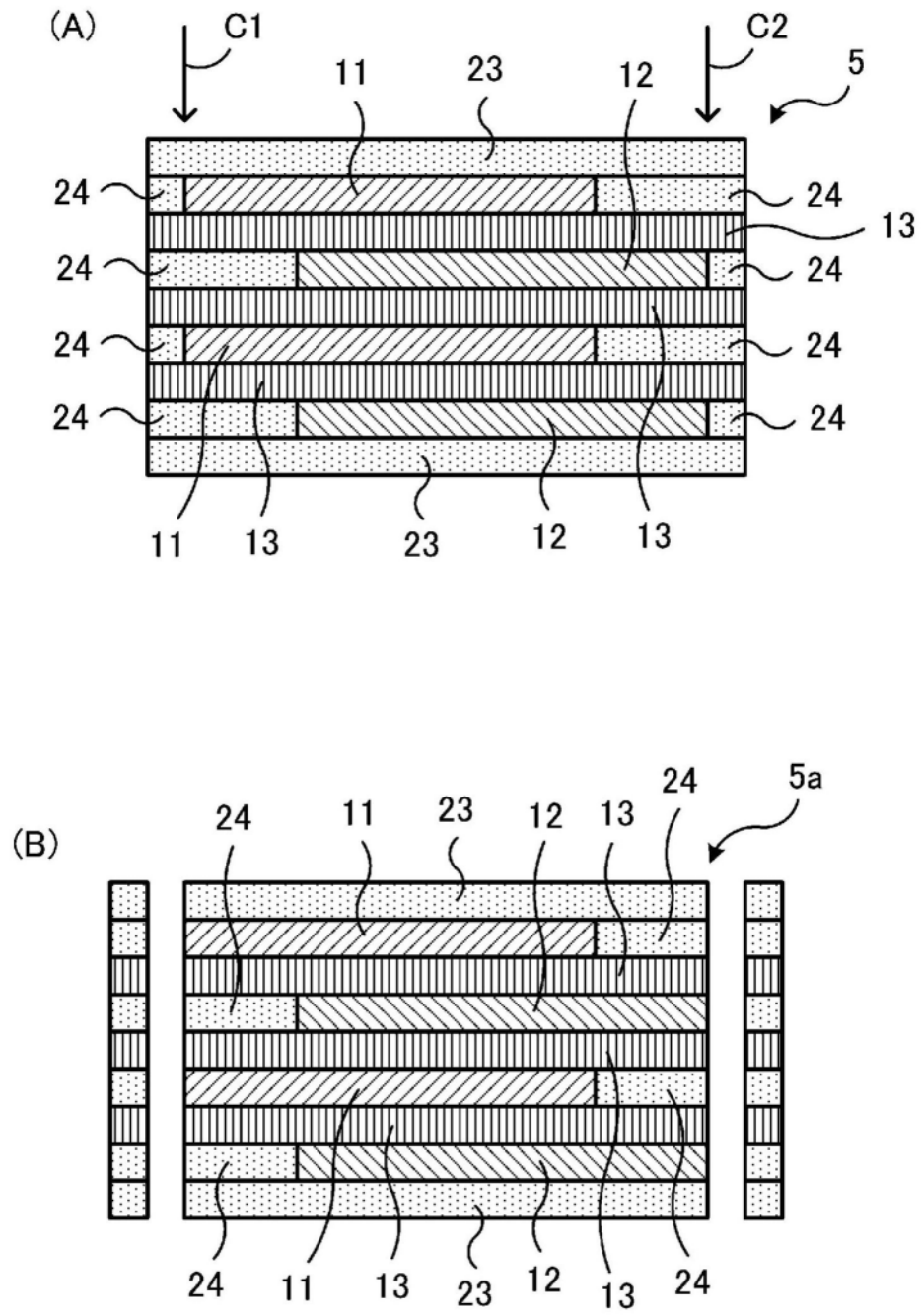


图12

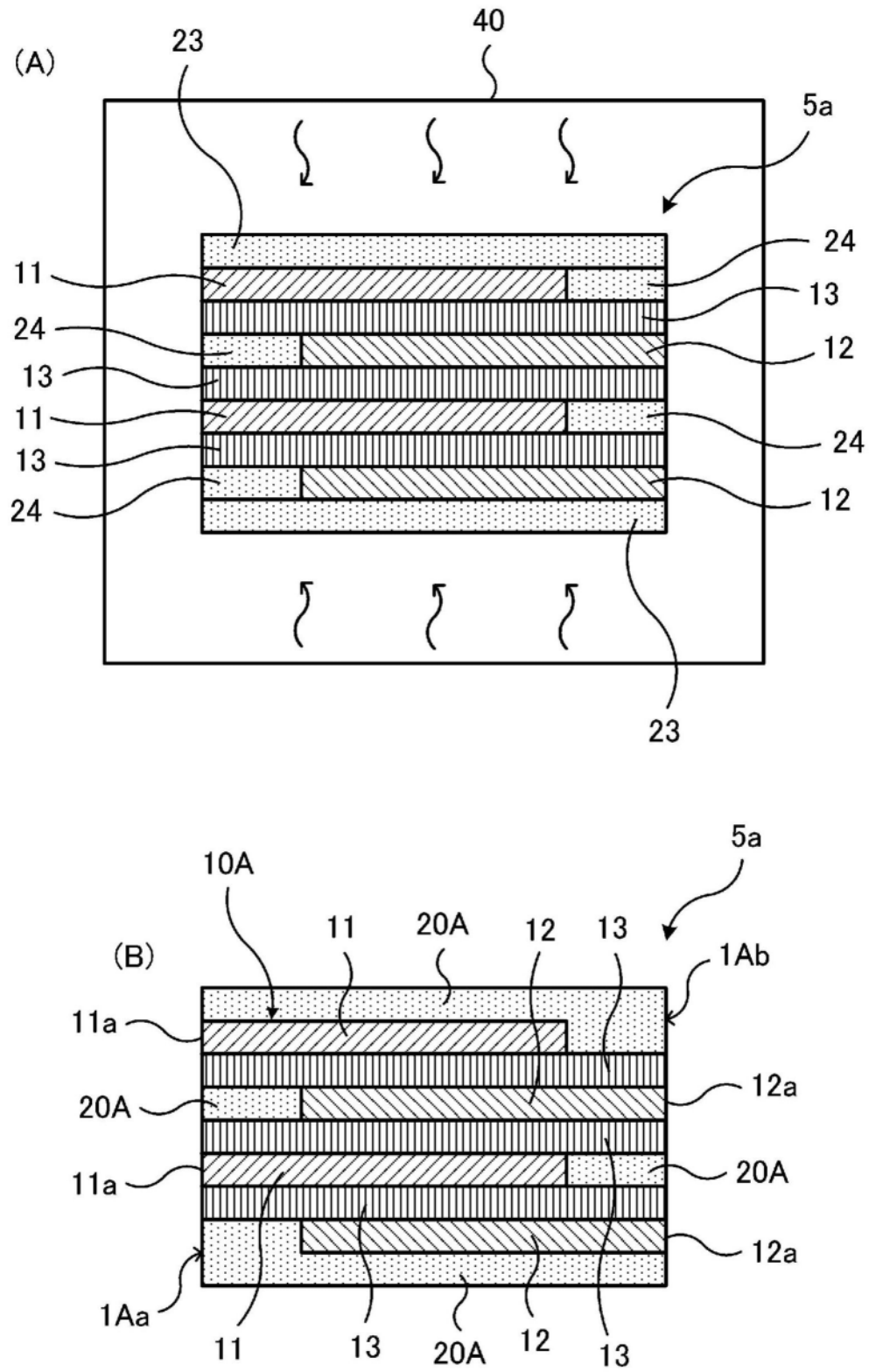


图13

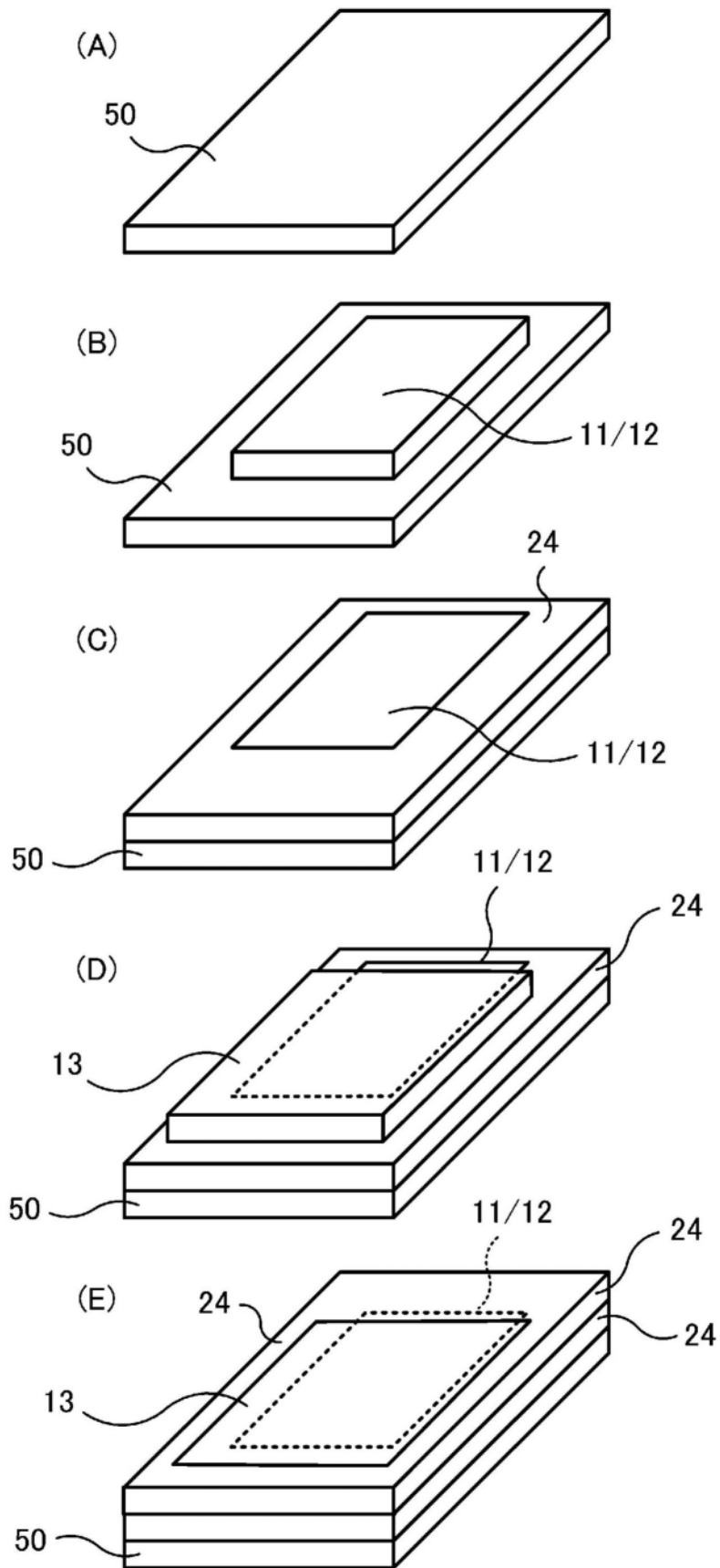


图14

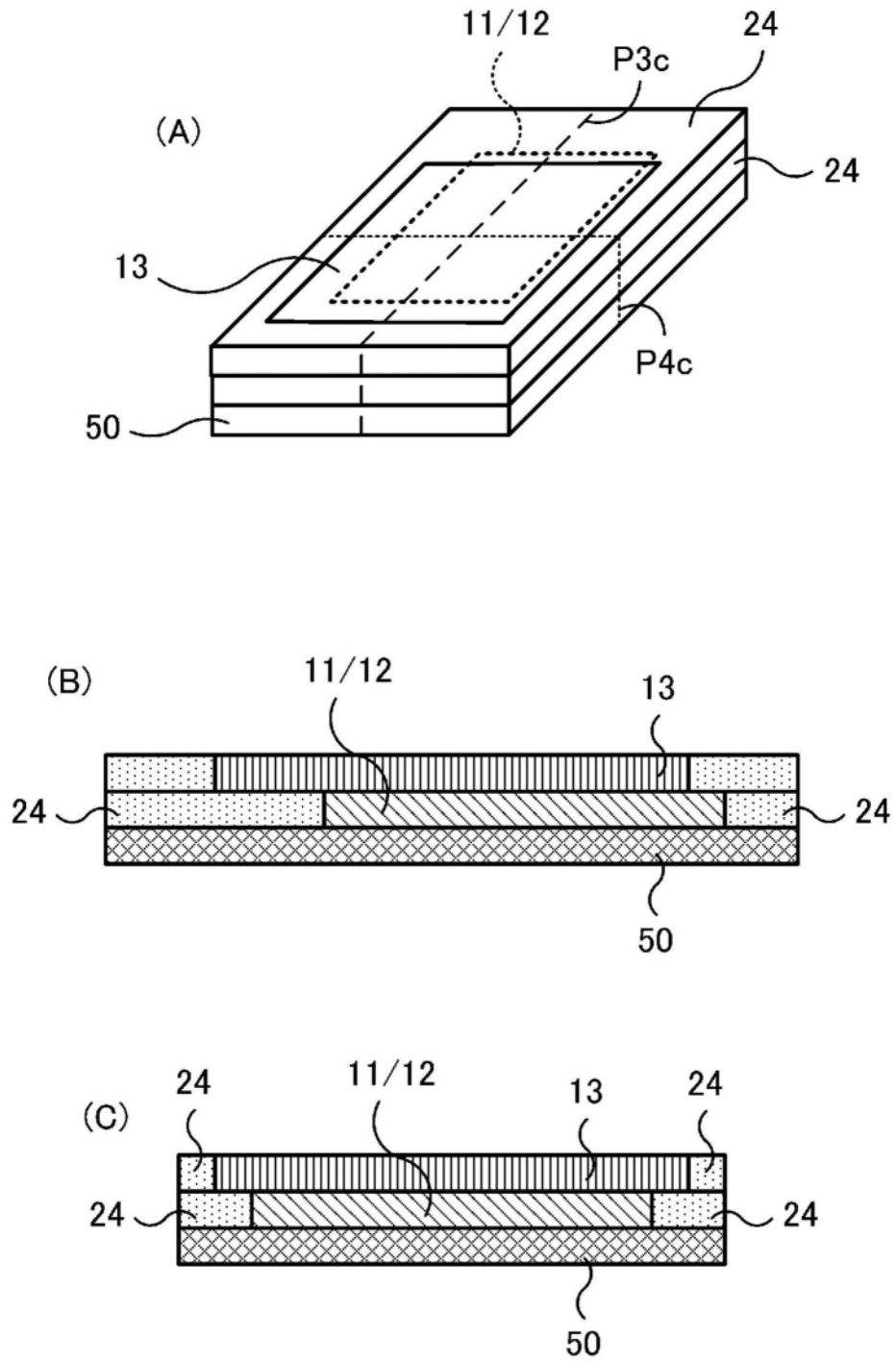


图15

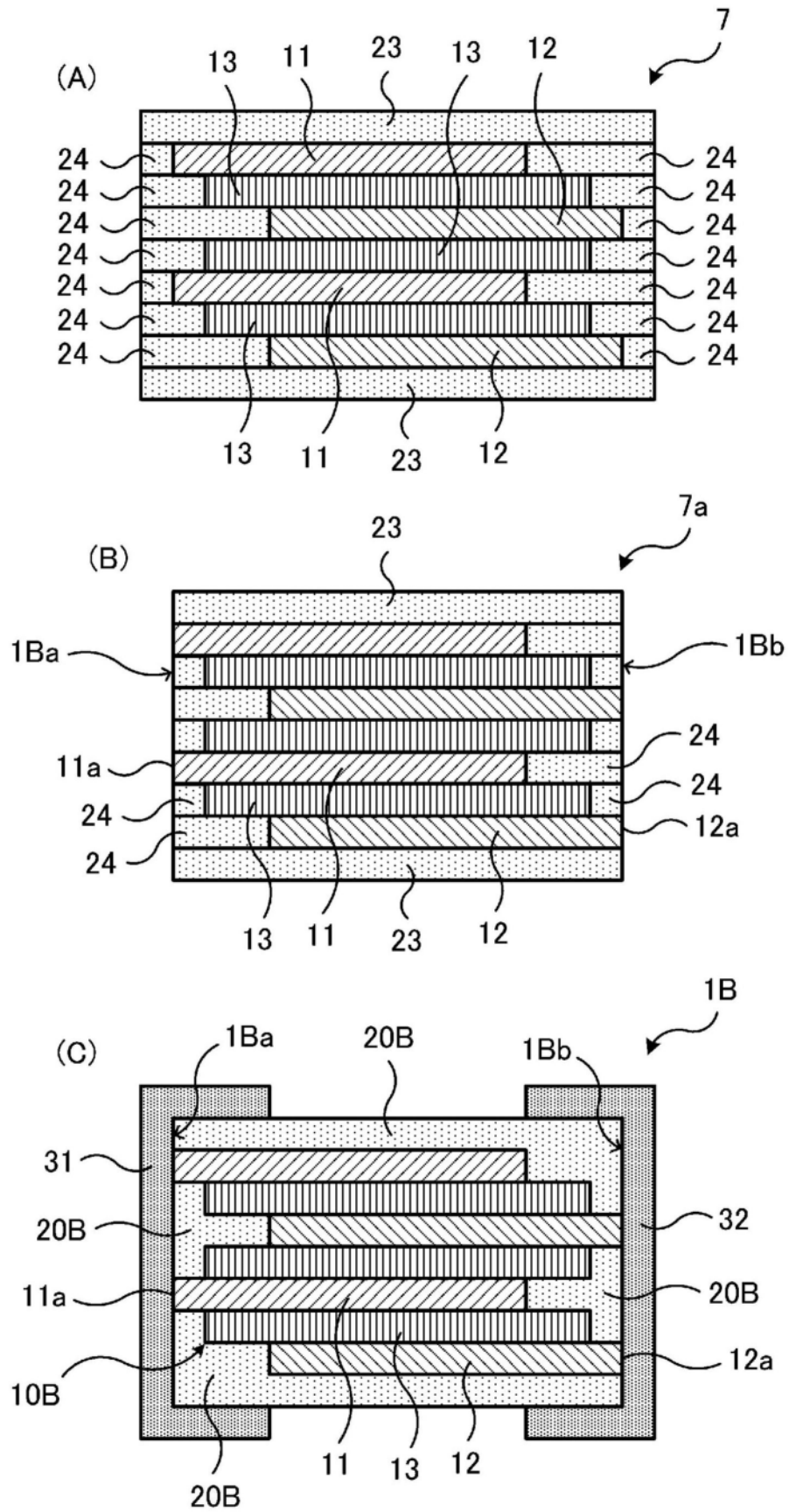


图16