(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7611496号
(P7611496)

(45)発行日　令和7年1月10日(2025.1.10)

(24)登録日　令和6年12月26日(2024.12.26)

(51)国際特許分類

H01M 10/0585(2010.01)	H01M	10/0585	
H01M 10/052(2010.01)	H01M	10/052	
H01M 10/0562(2010.01)	H01M	10/0562	
H01M 4/64 (2006.01)	H01M	4/64	A
H01M 50/528(2021.01)	H01M	50/528	

請求項の数　14　（全21頁）

(21)出願番号　特願2021-572995(P2021-572995)
(86)(22)出願日　令和2年12月9日(2020.12.9)
(86)国際出願番号　PCT/JP2020/045749
(87)国際公開番号　WO2021/149382
(87)国際公開日　令和3年7月29日(2021.7.29)
審査請求日　令和5年9月13日(2023.9.13)
(31)優先権主張番号　特願2020-10170(P2020-10170)
(32)優先日　令和2年1月24日(2020.1.24)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　314012076
パナソニックＩＰマネジメント株式会社
大阪府門真市元町２２番６号
(74)代理人　100109210
弁理士　新居 広守
(74)代理人　100137235
弁理士　寺谷 英作
(74)代理人　100131417
弁理士　道坂 伸一
(72)発明者　古賀 英一
日本国大阪府門真市大字門真１００６番地 パナソニックホールディングス株式会社内
審査官　瀧口 博史

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

複数の固体電池セルと、

前記複数の固体電池セルの間に位置する接続層と、

を備え、

前記複数の固体電池セルは、それぞれ、正極集電体と、正極活物質層と、無機系固体電解質を含む固体電解質層と、負極活物質層と、負極集電体とが、この順で積層された構造を有し、

前記複数の固体電池セルは、電気的に直列に接続されており、

前記複数の固体電池セルのうち隣り合う２つの固体電池セルの一方の前記正極集電体と他方の前記負極集電体とは、前記接続層を介して積層されており、

前記接続層は、導電性材料を含み、

前記接続層のヤング率は、前記正極集電体、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負極集電体のヤング率よりも小さく、

前記接続層は、固体電解質を含む、

電池。

【請求項２】

前記接続層は、樹脂を含む、

請求項１に記載の電池。

【請求項３】

前記接続層は、空隙を有する、
請求項１又は２に記載の電池。
【請求項４】
前記接続層の厚みは、１μｍ以上２０μｍ以下である、
請求項１から３のいずれか一項に記載の電池。
【請求項５】
前記接続層は、平面視において、前記正極集電体及び前記負極集電体の外周より内側に位置する、
請求項１から４のいずれか一項に記載の電池。
【請求項６】
前記複数の固体電池セルの間に位置し、前記接続層とは異なる材料で構成される緩衝層をさらに備え、
前記緩衝層のヤング率は、前記正極集電体、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負極集電体のヤング率以下である、
請求項５に記載の電池。
【請求項７】
前記緩衝層は、平面視において、前記接続層の外周を囲むように設けられ、枠状である、
請求項６に記載の電池。
【請求項８】
前記緩衝層のヤング率は、前記接続層のヤング率よりも小さい、
請求項６又は７に記載の電池。
【請求項９】
前記緩衝層は、導電性材料を含まない、
請求項６から８のいずれか一項に記載の電池。
【請求項１０】
前記緩衝層は、前記無機系固体電解質を含む、
請求項６から９のいずれか一項に記載の電池。
【請求項１１】
前記無機系固体電解質は、リチウムイオン伝導性を有する、
請求項１から１０のいずれか一項に記載の電池。
【請求項１２】
複数の固体電池セルと、
前記複数の固体電池セルの間に位置する接続層と、
を備え、
前記複数の固体電池セルは、それぞれ、正極集電体と、正極活物質層と、無機系固体電解質を含む固体電解質層と、負極活物質層と、負極集電体とが、この順で積層された構造を有し、
前記複数の固体電池セルは、電気的に直列に接続されており、
前記複数の固体電池セルのうち隣り合う２つの固体電池セルの一方の前記正極集電体と他方の前記負極集電体とは、前記接続層を介して積層されており、
前記接続層は、導電性材料を含み、
前記接続層のヤング率は、前記正極集電体、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負極集電体のヤング率よりも小さく、
前記接続層は、空隙を有する、
電池。
【請求項１３】
複数の固体電池セルと、
前記複数の固体電池セルの間に位置する接続層と、
前記複数の固体電池セルの間に位置し、前記接続層とは異なる材料で構成される緩衝層と、

を備え、
前記複数の固体電池セルは、それぞれ、正極集電体と、正極活物質層と、無機系固体電解質を含む固体電解質層と、負極活物質層と、負極集電体とが、この順で積層された構造を有し、
前記複数の固体電池セルは、電気的に直列に接続されており、
前記複数の固体電池セルのうち隣り合う２つの固体電池セルの一方の前記正極集電体と他方の前記負極集電体とは、前記接続層を介して積層されており、
前記接続層は、導電性材料を含み、
前記接続層のヤング率は、前記正極集電体、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負極集電体のヤング率よりも小さく、
前記緩衝層のヤング率は、前記正極集電体、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負極集電体のヤング率以下であり、
前記緩衝層のヤング率は、前記接続層のヤング率よりも小さい、
電池。
【請求項１４】
複数の固体電池セルと、
前記複数の固体電池セルの間に位置する接続層と、
前記複数の固体電池セルの間に位置し、前記接続層とは異なる材料で構成される緩衝層と、
を備え、
前記複数の固体電池セルは、それぞれ、正極集電体と、正極活物質層と、無機系固体電解質を含む固体電解質層と、負極活物質層と、負極集電体とが、この順で積層された構造を有し、
前記複数の固体電池セルは、電気的に直列に接続されており、
前記複数の固体電池セルのうち隣り合う２つの固体電池セルの一方の前記正極集電体と他方の前記負極集電体とは、前記接続層を介して積層されており、
前記接続層は、導電性材料を含み、
前記接続層のヤング率は、前記正極集電体、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負極集電体のヤング率よりも小さく、
前記緩衝層のヤング率は、前記正極集電体、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負極集電体のヤング率以下であり、
前記緩衝層は、前記無機系固体電解質を含む、
電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
電池は、電池セル等の単電池を電気的に直列に接続することによって、電圧及び出力を増加させることができる。このような直列接続型の電池に関連する技術として、例えば、特許文献１には、正極及び負極との複合集電体でバイポーラ電極を形成した全固体電池が開示されている。また、特許文献２には、集電体を接着する、金属フィラー及びカーボンフィラーとエポキシ樹脂とからなる接着層を有するバイポーラ電極と、ゲルポリマー電解質とを用いた電池が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【文献】特開２０００－１９５４９５号公報
【文献】特開２００５－３１７４６８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、信頼性の高い直列接続型の電池が求められている。そこで、本開示では、信頼性の高い直列接続型の電池を提供する。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
本開示の一形態に係る電池は、複数の固体電池セルと、前記複数の固体電池セルの間に位置する接続層と、を備え、前記複数の固体電池セルは、それぞれ、正極集電体と、正極活物質層と、無機系固体電解質を含む固体電解質層と、負極活物質層と、負極集電体とが、この順で積層された構造を有し、前記複数の固体電池セルは、電気的に直列に接続されており、前記複数の固体電池セルのうち隣り合う２つの固体電池セルの一方の前記正極集電体と他方の前記負極集電体とは、前記接続層を介して積層されており、前記接続層は、導電性材料を含み、前記接続層のヤング率は、前記正極集電体、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負極集電体のヤング率よりも小さい。
【発明の効果】
【０００６】
本開示によれば、信頼性の高い直列接続型の電池を提供できる。
【図面の簡単な説明】
【０００７】
【図１】図１は、実施の形態に係る電池の概略構成を示す図である。
【図２】図２は、実施の形態の変形例１に係る電池の概略構成を示す図である。
【図３】図３は、実施の形態の変形例２に係る電池の概略構成を示す図である。
【発明を実施するための形態】
【０００８】
（本開示の一態様を得るに至った経緯）
高い電圧の電池を得るためには、例えば、一方の面に正極活物質層が積層され、他方の面に負極活物質層が積層されるバイポーラ集電体を介して電池セルを直列接続させる。しかしながら、電池セルの積層（接続）時、並びに、外的な衝撃及び冷熱サイクルなどにより、バイポーラ集電体に１箇所でもピンホール又は破れ等の欠陥が生じると、電池の電圧が低下するなど、所望の特性は得られなくなる。このような問題は、電池を大判化、すなわち、極板面積の拡大及び接続数を増加によって、より一層顕在化する。例えば、一般に、バイポーラ集電体を有する電池は、バイポーラ集電体の表裏の一方の面に正極活物質層を塗工し、他方の面に負極活物質層を塗工し、それぞれの電池セルを形成して、それらを加圧して一体化することで作製される。その作製過程のなかで、バイポーラ電極の表裏においては、活物質層厚みの面内変動、又は、加圧時の圧縮特性の違い等があると、バイポーラ電極は、活物質層に挟まれるため、バイポーラ電極に応力が集中しやすく、バイポーラ電極の破れ等の欠陥を発生しやすい。また、複数の電池セルが積層されるため、電池セルの各構成要素の温度変化による膨張又は収縮によって生じる、各電池セルへの応力が大きくなりやすく、電池が破損しやすい。このように、複数の電池セルが電気的に直列接続された直列接続型の電池では、信頼性の向上が望まれている。
【０００９】
そこで、本開示は、信頼性の高い直列接続型の電池を提供する。
【００１０】
（本開示の概要）
本開示の一形態の概要は、以下の通りである。
【００１１】
本開示の一態様における電池は、複数の固体電池セルと、前記複数の固体電池セルの間に位置する接続層と、を備え、前記複数の固体電池セルは、それぞれ、正極集電体と、正極活物質層と、無機系固体電解質を含む固体電解質層と、負極活物質層と、負極集電体と

が、この順で積層された構造を有し、前記複数の固体電池セルは、電気的に直列に接続されており、前記複数の固体電池セルのうち隣り合う２つの固体電池セルの一方の前記正極集電体と他方の前記負極集電体とは、前記接続層を介して積層されており、前記接続層は、導電性材料を含み、前記接続層のヤング率は、前記正極集電体、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負極集電体のヤング率よりも小さい。

【００１２】

このように、複数の固体電池セルが電気的に直列に接続されているため、本態様に係る電池は、直列接続型の電池である。また、複数の固体電池セルの各構成要素のヤング率より小さいために変形しやすい接続層を介して、隣り合う固体電池セルの一方の正極集電体と他方の負極集電体とが積層される。そのため、複数の固体電池セルの各構成要素の温度変化による膨張又は収縮、及び、繰り返しの充放電等によって生じる複数の固体電池セルへの応力が、接続層の変形によって緩和される。その結果、複数の固体電池セルの各構成要素の破損が抑制される。また、電池への外的な熱、衝撃及び振動等に起因する応力も、同様に接続層が緩和する。よって、本態様によれば、信頼性の高い直列接続型の電池を実現できる。

【００１３】

また、例えば、前記接続層は、樹脂を含んでもよい。

【００１４】

これにより、金属又はセラミックス等と比べて柔らかい材料である樹脂を含むため、ヤング率の小さい接続層を形成しやすくなる。また、樹脂は、無機系材料よりも比重が小さくなりやすいため、接続層に樹脂が含まれることにより、電池の重量エネルギー密度を高めることができる。

【００１５】

また、例えば、前記接続層は、固体電解質を含んでもよい。

【００１６】

これにより、加圧によって変形しやすい材料である固体電解質を含むため、固体電池セルへの応力を緩和しやすくなる。よって、電池の信頼性を高めることができる。

【００１７】

また、例えば、前記接続層は、空隙を有してもよい。

【００１８】

これにより、接続層が有する空隙も、複数の固体電池セルへの応力を緩和する。また、空隙の形状及び体積等を変化させることによって接続層のヤング率を広範囲で制御できる。

【００１９】

また、例えば、前記接続層の厚みは、１μｍ以上２０μｍ以下であってもよい。

【００２０】

これにより、体積エネルギー密度の低下を抑制しつつ、固体電池セルへの応力を緩和できるため、電池の信頼性と体積エネルギー密度とを両立できる。

【００２１】

また、例えば、前記接続層は、平面視において、前記正極集電体及び前記負極集電体の外周より内側に位置してもよい。

【００２２】

これにより、接続層が、接続層に含まれている導電性材料の成長によって正極活物質層又は負極活物質層の側面へ接触したり、積層した固体電池セルを切断した場合などにおける正極活物質層又は負極活物質層の側面へ接触及び付着したりすることを抑制できる。その結果、電池の短絡及び特性悪化を抑制できるため、電池の信頼性を向上できる。

【００２３】

また、例えば、前記複数の固体電池セルの間に位置し、前記接続層とは異なる材料で構成される緩衝層をさらに備え、前記緩衝層のヤング率は、前記正極集電体、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負極集電体のヤング率以下であってもよい。

【００２４】
これにより、複数の固体電池セルは、異なる材料で構成される接続層と緩衝層とを介して積層されるため、より広い条件下での複数の固体電池セルへの応力が緩和される。
【００２５】
また、例えば、前記緩衝層は、平面視において、前記接続層の外周を囲むように設けられ、枠状であってもよい。
【００２６】
これにより、緩衝層が接続層の外周を囲むため、いずれの方向から応力に対しても、複数の固体電池セルの間の緩衝層及び接続層が均等に変形しやすくなる。
【００２７】
また、例えば、前記緩衝層のヤング率は、前記接続層のヤング率よりも小さくてもよい。
【００２８】
これにより、緩衝層は、接続層よりも変形しやすいため、接続層よりも先に変形して応力を緩和することができるため、複数の固体電池セルへの応力の緩和効果を高めることができる。
【００２９】
また、例えば、前記緩衝層は、導電性材料を含まなくてもよい。
【００３０】
このように、緩衝層は、導電性材料を含まないことから、柔らかくなり、熱伝導率が低下する。その結果、変形しやく、温度変化しにくくなるため、外的な衝撃及び熱衝撃に対する緩衝性材として機能し、複数の固体電池セルへの応力の緩和効果を高めることができる。
【００３１】
また、例えば、前記緩衝層は、前記無機系固体電解質を含んでもよい。
【００３２】
このように、緩衝層の材料として固体電解質層と同じ無機系固体電解質を用いることにより、製造プロセス上、効率よく電池を作製することができる。
【００３３】
また、例えば、前記無機系固体電解質は、リチウムイオン伝導性を有してもよい。
【００３４】
これにより、直列接続型のリチウムイオン電池において、電池の信頼性を向上させることができる。
【００３５】
以下、実施の形態について図面を参照しながら具体的に説明する。
【００３６】
なお、以下で説明する実施の形態は、いずれも包括的又は具体的な例を示すものである。以下の実施の形態で示される数値、形状、材料、構成要素、構成要素の配置位置及び接続形態などは、一例であり、本開示を限定する主旨ではない。また、以下の実施の形態における構成要素のうち、最上位概念を示す独立請求項に記載されていない構成要素については、任意の構成要素として説明される。
【００３７】
また、各図は、必ずしも厳密に図示したものではない。各図において、実質的に同一の構成については同一の符号を付し、重複する説明は省略又は簡略化する。
【００３８】
また、本明細書及び図面において、ｘ軸、ｙ軸及びｚ軸は、三次元直交座標系の三軸を示している。各実施の形態では、ｚ軸方向を電池の厚み方向としている。また、本明細書において、「厚み方向」とは、各層が積層された面に垂直な方向のことである。
【００３９】
また、本明細書において「平面視」とは、電池における積層方向に沿って電池を見た場合を意味し、本明細書における「厚み」とは、電池及び各層の積層方向の長さである。

【００４０】
また、本明細書において「内側」及び「外側」などにおける「内」及び「外」とは、電池における積層方向に沿って電池を見た場合における内、外のことである。
【００４１】
また、本明細書において、電池の構成における「上」及び「下」という用語は、絶対的な空間認識における上方向（鉛直上方）及び下方向（鉛直下方）を指すものではなく、積層構成における積層順を基に相対的な位置関係により規定される用語として用いる。また、「上方」及び「下方」という用語は、２つの構成要素が互いに間隔を空けて配置されて２つの構成要素の間に別の構成要素が存在する場合のみならず、２つの構成要素が互いに密着して配置されて２つの構成要素が接する場合にも適用される。
【００４２】
（実施の形態）
［積層電池の概要］
まず、本実施の形態に係る電池について説明する。
【００４３】
図１は、本実施の形態に係る電池の概略構成を示す図である。具体的には、図１の（ａ）は、本実施の形態に係る電池１００の断面図であり、図１の（ｂ）は、電池１００をｚ軸方向上側から見た平面視図である。図１の（ａ）には、図１の（ｂ）のＩ－Ｉ線で示される位置での断面が示されている。図１の（ｂ）は、電池１００を上方から見た場合における電池の各構成要素の平面視形状を実線で表している。
【００４４】
図１に示されるよう、電池１００は、２つの固体電池セル１ａ及び１ｂが積層された構造を有し、固体電池セル１ａ及び１ｂと、固体電池セル１ａ及び１ｂの間に位置する接続層１６とを備える。電池１００は、直列接続型の電池であり、固体電池セル１ａ及び１ｂは、電気的に直列接続されている。例えば、接続層１６によって、固体電池セル１ａと固体電池セル１ｂとが電気的に直列接続される。
【００４５】
固体電池セル１ａ及び１ｂは、それぞれ、正極集電体１１と、正極集電体１１に接して配置される正極活物質層１２と、負極集電体１３と、負極集電体１３に接して配置される負極活物質層１４と、正極活物質層１２と負極活物質層１４との間に配置され、無機系固体電解質を含む固体電解質層１５と、を有する。正極活物質層１２及び負極活物質層１４は、正極集電体１１と負極集電体１３との間に配置されている。固体電池セル１ａ及び１ｂは、それぞれ、下から正極集電体１１と、正極活物質層１２と、固体電解質層１５と、負極活物質層１４と、負極集電体１３とが、この順で積層された構造を有する。
【００４６】
正極集電体１１、正極活物質層１２、固体電解質層１５、負極活物質層１４及び負極集電体１３は、それぞれ、平面視で矩形である。正極集電体１１、正極活物質層１２、固体電解質層１５、負極活物質層１４及び負極集電体１３の平面視での形状は、特に制限されず、円形、楕円形又は多角形等の矩形以外の形状であってもよい。正極集電体１１、正極活物質層１２、固体電解質層１５、負極活物質層１４及び負極集電体１３は、平面視での形状、位置及び大きさが同じである。
【００４７】
隣り合う２つの固体電池セルの一方の固体電池セル１ａの正極集電体１１と、他方の固体電池セル１ｂの負極集電体１３とは、接続層１６を介して積層されている。つまり、隣り合う２つの固体電池セル１ａと固体電池セル１ｂとは、上下の向きが同方向になるように、接続層１６を介して、積層されている。固体電池セル１ａ及び１ｂと、接続層１６とは、平面視での形状、位置及び大きさが同じである。固体電池セル１ａと固体電池セル１ｂとは、接続層１６を挟んで離間している。
【００４８】
固体電池セル１ａ及び１ｂそれぞれの正極集電体１１、負極集電体１３及び固体電解質

層１５は、平面視での形状、位置及び大きさが同じである。固体電池セル１ａの正極集電体１１及び固体電池セル１ｂの負極集電体１３は、接続層１６と接している。なお、本明細書において、正極集電体１１及び負極集電体１３を総称して、単に「集電体」と称する場合がある。集電体は、導電性を有する材料で形成されていればよく、特に限定されない。

【００４９】

集電体は、例えば、ステンレス、ニッケル、アルミニウム、鉄、チタン、銅、パラジウム、金及び白金、又は、これらの２種以上の合金などからなる箔状体、板状体若しくは網目状体などが用いられてもよい。集電体の材料は、製造プロセス、や使用温度、及び、使用圧力で溶融及び分解しないこと、並びに、集電体にかかる電池動作電位及び導電性を考慮して適宜選択されてよい。また、集電体の材料は、要求される引張強度及びと耐熱性に応じても選択されうる。集電体は、高強度電解銅箔、又は、異種金属箔を積層したクラッド材であってもよい。

【００５０】

集電体の厚さは、例えば、１０μｍ以上、１００μｍ以下である。

【００５１】

なお、集電体の接続層１６と接する面は、接続層１６との密着性が向上し、固体電池セル１ａ及び１ｂの積層構造を強固にする観点から、凹凸のある粗面に加工されたものを用いてもよい。また、集電体の接続層１６と接する面には、導電性の有機バインダ等の接着成分が塗布されていてもよい。これにより、集電体と接続層１６との接着性を向上させることができる。

【００５２】

正極活物質層１２は、正極集電体１１の一方の面に接して積層されている。正極活物質層１２は、少なくとも正極活物質を含む。正極活物質層１２は、主に、正極活物質などの正極材料から構成される層である。正極活物質は、負極よりも高い電位で結晶構造内にリチウム（Ｌｉ）イオン又はマグネシウム（Ｍｇ）イオンなどの金属イオンが挿入又は離脱され、それに伴って酸化又は還元が行われる物質である。正極活物質の種類は、電池の種類に応じて適宜選択することができ、公知の正極活物質が用いられうる。

【００５３】

正極活物質には、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む化合物が挙げられ、具体的には、リチウムと遷移金属元素を含む酸化物、及び、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物などが挙げられる。リチウムと遷移金属元素を含む酸化物としては、例えば、$LiNi_xM_{1-x}O_2$（ここで、Ｍは、Ｃｏ、Ａｌ、Ｍｎ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ及びＷ、のうち少なくとも１つの元素であり、ｘは、$0 < x \leqq 1$である）などのリチウムニッケル複合酸化物、コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）、ニッケル酸リチウム（$LiNiO_2$）、マンガン酸リチウム（$LiMn_2O_4$）等の層状酸化物及びスピネル構造を持つマンガン酸リチウム（例えば、$LiMn_2O_4$、Li_2MnO_3及び$LiMO_2$）などが用いられる。リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物としては、例えば、オリビン構造を持つリン酸鉄リチウム（$LiFePO_4$）などが用いられる。また、正極活物質には、硫黄（Ｓ）、硫化リチウム（Li_2S）などの硫化物を用いることもでき、その場合、正極活物質粒子に、ニオブ酸リチウム（$LiNbO_3$）などをコーティング、又は、添加したものを正極活物質として用いることができる。なお、正極活物質には、これらの材料の１種のみが用いられてもよいし、これらの材料のうちの２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

【００５４】

上述のとおり、正極活物質層１２は、少なくとも正極活物質を含んでいればよい。正極活物質層１２は、正極活物質と他の添加材料との合剤から構成される合剤層であってもよい。他の添加材料としては、例えば、酸化物系固体電解質又は硫化物系固体電解質などの固体電解質、アセチレンブラックなどの導電助材、及び、ポリエチレンオキシド又はポリフッ化ビニリデンなどの結着用バインダなどが用いられうる。正極活物質層１２は、正極活物質と固体電解質などの他の添加材料とを所定の割合で混合することにより、正極活物

質層１２内でのリチウムイオン伝導性等のイオン伝導性を向上させることができるとともに、電子伝導性を向上させることができる。

【００５５】

正極活物質層１２の厚みは、例えば、５μｍ以上３００μｍ以下である。

【００５６】

負極活物質層１４は、負極集電体１３の一方の面に接して積層されている。負極活物質層１４は、少なくとも負極活物質を含む。負極活物質層１４は、主に、負極活物質などの負極材料から構成される層である。負極活物質は、正極よりも低い電位で結晶構造内にリチウム（Ｌｉ）イオン又はマグネシウム（Ｍｇ）イオンなどの金属イオンが挿入又は離脱され、それに伴って酸化又は還元が行われる物質をいう。正極負極活物質の種類は、電池の種類に応じて適宜選択することができ、公知の負極活物質が用いられうる。

【００５７】

負極活物質には、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛炭素繊維又は樹脂焼成炭素などの炭素材料、及び、固体電解質と合剤化される合金系材料などが用いられうる。合金系材料としては、例えば、ＬｉＡｌ、ＬｉＺｎ、Li_3Bi、Li_3Cd、Li_3Sb、Li_4Si、$Li_{4.4}Pb$、$Li_{4.4}Sn$、$Li_{0.17}C$又はLiC_6などのリチウム合金、チタン酸リチウム（$Li_4Ti_5O_{12}$）などのリチウムと遷移金属元素との酸化物、酸化亜鉛（ＺｎＯ）及び酸化ケイ素（SiO_x）などの金属酸化物などが用いられうる。なお、負極活物質には、これらの材料の１種のみが用いられてもよいし、これらの材料のうちの２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

【００５８】

上述のとおり、負極活物質層１４は、少なくとも負極活物質を含んでいればよい。負極活物質層１４は、負極活物質と他の添加材料との合剤から構成される合剤層であってもよい。他の添加材料としては、例えば、酸化物系固体電解質又は硫化物系固体電解質などの固体電解質、アセチレンブラックなどの導電助材、及び、ポリエチレンオキシド又はポリフッ化ビニリデンなどの結着用バインダなどが用いられうる。負極活物質層１４は、正極負極活物質と固体電解質などの他の添加材料とを所定の割合で混合することにより、負極活物質層１４内でのリチウムイオン伝導性等のイオン伝導性を向上させることができるとともに、電子伝導性を向上させることできる。

【００５９】

負極活物質層１４の厚みは、例えば、５μｍ以上３００μｍ以下である。

【００６０】

固体電池セル１ａ及び１ｂそれぞれの正極活物質層１２及び負極活物質層１４は、平面視での形状、位置及び大きさが同じである。

【００６１】

固体電池セル１ａ及び１ｂそれぞれの固体電解質層１５は、正極活物質層１２と負極活物質層１４との間に配置され、正極活物質層１２及び負極活物質層１４に接している。

【００６２】

固体電解質層１５は、少なくとも固体電解質として無機系固体電解質を含む。固体電解質層１５は、例えば、主成分として無機系固体電解質を含む。無機系固体電解質は、電子伝導性を有さず、イオン伝導性を有する公知の電池用の無機系固体電解質であればよい。無機系固体電解質には、例えば、リチウムイオン又はマグネシウムイオンなどの金属イオンを伝導する無機系固体電解質が用いられうる。無機系固体電解質の種類は、伝導イオン種に応じて適宜選択すればよい。無機系固体電解質としては、例えば、硫化物系固体電解質、ハロゲン系固体電解質及び酸化物系固体電解質などの固体電解質が用いられうる。無機系固体電解質としては、リチウムイオン伝導性を有する硫化物系固体電解質、ハロゲン系固体電解質又は酸化物系固体電解質が用いられてもよい。

【００６３】

硫化物系固体電解質としては、例えば、$Li_2S-P_2S_5$系、Li_2S-SiS_2系、$Li_2S-B_2S_3$系、Li_2S-GeS_2系、Li_2S-SiS_2-LiI系、Li_2S

－SiS_2－Li_3PO_4系、Li_2S－Ge_2S_2系、Li_2S－GeS_2－P_2S_5系又はLi_2S－GeS_2－ＺｎＳ系などのリチウム含有硫化物が用いられうる。酸化物系固体電解質としては、例えば、Li_2O－SiO_2又はLi_2O－SiO_2－P_2O_5などのリチウム含有金属酸化物、$Li_xP_yO_{1-z}N_z$などのリチウム含有金属窒化物、リン酸リチウム（Li_3PO_4）、及び、リチウムチタン酸化物などのリチウム含有遷移金属酸化物などが用いられうる。固体電解質としては、これらの材料の１種のみが用いられてもよいし、これらの材料のうちの２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

【００６４】

ハロゲン系固体電解質は、ハロゲン化物を含む固体電解質である。ハロゲン化物は、例えば、Ｌｉ、Ｍ’及びＸ’からなる化合物である。Ｍ’は、Ｌｉ以外の金属元素及び半金属元素からなる群より選択される少なくとも１種の元素である。Ｘ’は、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩからなる群より選択される少なくとも１種の元素である。「金属元素」は、周期表第１族から第１２族中に含まれる全ての元素（ただし、水素を除く）、並びに、周期表第１３族から第１６族中に含まれる全ての元素（ただし、Ｂ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ａｓ、Ｓｂ、Ｔｅ、Ｃ、Ｎ、Ｐ、Ｏ、Ｓ及びＳｅを除く）を表す。「半金属元素」は、Ｂ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ａｓ、Ｓｂ及びＴｅを表す。例えば、Ｍ’は、Ｙ（イットリウム）を含んでもよい。Ｙを含むハロゲン化物としては、Li_3YCl_6及びLi_3YBr_6が挙げられる。

【００６５】

他のハロゲン化物としては、例えば、$Li_2MgX'_4$、$Li_2FeX'_4$、Ｌｉ（Ａｌ，Ｇａ，Ｉｎ）Ｘ’$_4$、Li_3（Ａｌ，Ｇａ，Ｉｎ）Ｘ’$_6$、ＬｉＯＸ’及びＬｉＸ’が挙げられる。具体的には、ハロゲン化物としては、例えば、Li_3InBr_6、Li_3InCl_6、Li_2FeCl_4、Li_2CrCl_4、Li_3OCl及びＬｉＩが挙げられる。

【００６６】

酸化物系固体電解質としては、例えば、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$（ＬＬＺ）、$Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$（ＬＡＴＰ）又は（Ｌａ，Ｌｉ）$TiO_3$（ＬＬＴＯ）などが用いられる。

【００６７】

固体電解質層１５は、上記無機系固体電解質に加えて、ポリエチレンオキシド又はポリフッ化ビニリデンなどの結着用バインダなどを含んでいてもよい。

【００６８】

固体電解質層１５の厚みは、例えば、５μｍ以上１５０μｍ以下である。

【００６９】

無機系固体電解質の材料は、粒子の凝集体で構成されてもよい。また、無機系固体電解質の材料は、焼結組織で構成されていてもよい。

【００７０】

図１に示されるように、固体電池セル１ａ及び１ｂそれぞれの正極集電体１１及び負極集電体１３と、接続層１６とは、平面視での形状、位置及び大きさが同じである。固体電池セル１ａの正極集電体１１及び固体電池セル１ｂの負極集電体１３は、接続層１６側の面が、全て接続層１６と接している。

【００７１】

接続層１６のヤング率は、正極集電体１１及び負極集電体１３のヤング率よりも小さい。これにより、温度変化による集電体の膨張又は収縮によって生じる、固体電池セル１ａ及び１ｂへの応力が、接続層１６の変形によって緩和される。さらに、接続層１６が、電池１００の製造における積層プロセスの加圧で集電体の間で変形し、接続層１６と接続層１６の上下の集電体との接合性が向上する。また、外的な衝撃及び冷熱サイクル等に起因して、集電体と接続層１６との界面で生じる剥離及びクラックが抑制される。そのため、電池１００の信頼性が向上する。

【００７２】

また、接続層１６のヤング率は、固体電解質層１５のヤング率よりも小さい。これにより、温度変化及び繰り返しの充放電による固体電解質層１５の膨張又は収縮によって生じ

る、固体電池セル１ａ及び１ｂへの応力が、接続層１６の変形によって緩和される。そのため、電池１００の信頼性が向上する。

【００７３】

また、接続層１６のヤング率は、正極活物質層１２及び負極活物質層１４のヤング率よりも小さい。これにより、温度変化及び繰り返しの充放電による正極活物質層１２及び負極活物質層１４の膨張又は収縮によって生じる、固体電池セル１ａ及び１ｂへの応力が、接続層１６の変形によって緩和される。そのため、電池１００の信頼性が向上する。

【００７４】

これらのヤング率の相対的関係は、積層方向に沿って各構成要素にプローブを押し込んだときの圧力に対する変位特性、又は、凹みの大小等の相対的関係を比較することにより測定することができる。

【００７５】

接続層１６には、電子伝導性を有する材料が使用される。つまり、接続層１６は、導電性材料を含む。接続層１６には、樹脂材料及び固体電解質材料などの絶縁性を有する絶縁性材料と電子伝導性を有する導電性材料とを混合した材料が用いられうる。接続層１６の材料は、製造プロセス上のつくりやすさ、応力の緩和性能、耐熱衝撃性及び耐冷熱サイクル性等を鑑みて、材料の種類及び配合を調整して使用されてもよい。接続層１６には、集電体との積層圧着時の接合性、及び、温度変化による集電体の膨張又は収縮によって生じる、固体電池セル１ａ及び１ｂへの応力を緩和する観点から、例えば、導電性の金属と、集電体等よりも柔らかい、固体電解質又は各種の樹脂材料とを混合したものが使用されうる。

【００７６】

接続層１６に含まれる導電性材料としては、例えば、銀、銅、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、パラジウム、金、プラチナ又はこれらの金属を組み合わせた合金が挙げられる。接続層１６に含まれる導電性材料は、半導体材料であってもよい。

【００７７】

また、接続層１６は、固体電解質を含んでいてもよい。接続層１６に用いられる固体電解質としては、上述の固体電解質層１５に用いられる無機系固体電解質が挙げられる。接続層１６に用いられる固体電解質と、固体電解質層１５に用いられる無機系固体電解質とは、同じ種類であってもよく、異なる種類であってもよい。電池１００を生産性よく簡易に製造する観点からは、接続層１６は、固体電解質層１５と同じ材料を含んでいてもよい。特に、硫化物系固体電解質などに代表される柔らかい固体電解質は、加圧によって変形し、固体電解質の粒子間に接合界面を形成しやすいことがよく知られている。このような特性を有する固体電解質が接続層１６に含まれることにより、温度変化による集電体の膨張又は収縮によって生じる、固体電池セル１ａ及び１ｂへの応力をより緩和しやすくなる。その結果、電池１００の耐熱衝撃性及び耐冷熱サイクル性が向上する。

【００７８】

また、接続層１６は、樹脂を含んでいてもよい。これにより、集電体等よりも柔らかく、ヤング率の小さい接続層１６を形成しやすくなる。また、樹脂は、無機系材料よりも比重が小さくなりやすいため、接続層１６に樹脂が含まれることにより、電池１００の重量エネルギー密度を高めることができる。

【００７９】

接続層１６に用いられる樹脂としては、熱可塑性樹脂であってもよく、熱硬化性樹脂であってもよい。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、フッ素化炭化水素系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、スチレン－ブタジエン－スチレン共重合体（ＳＢＳ）、スチレン－エチレン－ブタジエン－スチレン共重合体（ＳＥＢＳ）、エチレン－プロピレンゴム、ブチルゴム、クロロプレンゴム及びアクリロニトリル－ブタジエンゴム等が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、例えば、（ｉ）

尿素樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂等のアミノ樹脂、（ｉｉ）ビスフェノールＡ型、ビスフェノールＦ型、フェノールノボラック型、脂環式等のエポキシ樹脂、（ｉｉｉ）オキセタン樹脂、（ｉｖ）レゾール型、ノボラック型等のフェノール樹脂、及び、（ｖ）シリコーンエポキシ、シリコーンポリエステル等のシリコーン変性有機樹脂等が挙げられる。これらの中でも、接続強度の観点から、接続層１６に用いられる熱硬化性樹脂は、フェノール樹脂であってもよい。また、同様に接続強度の観点から、接続層１６に用いられる熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂であってもよい。

【００８０】

また、接続層１６は、固体電解質又は樹脂に導電性材料の粒子又は半導体材料の粒子を含有させた材料から構成されていてもよい。また、接続層１６は、導電性材料を主成分として含んでいてもよい。例えば、接続層１６は、固体電解質及び導電性材料から構成される。これにより、上述のような、温度変化による集電体等の膨張又は収縮によって生じる応力を緩和しつつ、電気抵抗成分を減少させることができるため、電気的な損失の小さい、電池１００を実現することができる。

【００８１】

また、接続層１６は、金属及び樹脂を主成分として含む、熱硬化性の導体ペーストで構成されていてもよい。

【００８２】

また、接続層１６は、接続層１６の熱膨張率及び柔らかさ（ヤング率）を調整できる観点から、上記導体ペーストに、固体電解質等を含有させた材料から構成されていてもよい。

【００８３】

また、接続層１６は、空気などを含む気孔又は気泡等の空隙を有していてもよい。空隙は、接続層１６の材料によって囲まれることで形成されていてもよく、接続層１６と集電体とによって囲まれることで形成されていてもよい。接続層１６が有する空隙により、固体電池セル１ａ及び１ｂへの応力を緩和することができる。また、空隙の形状及び体積等を変化させることによって接続層１６の柔らかさ（ヤング率）を広範囲で制御できる。そのため、温度変化による集電体等の膨張又は収縮によって生じる、固体電池セル１ａ及び１ｂへの応力をより緩和することができる。空隙を形成する方法には特に制限は無く、空隙は、例えば、接続層１６が粉体材料の凝集体で構成されることによって形成される。また、空隙は、接続層１６が、気泡を含ませた樹脂で構成されることによって形成されてもよい。

【００８４】

また、接続層１６は、金属、セラミックス又は固体電解質等の不燃性の材料を含んでいてもよい。接続層１６に不燃性の材料が含まれる場合、電池が異常発熱したときに、類焼抑制する層壁としての作用効果も有する。

【００８５】

また、接続層１６は、接する集電体の面の全面に形成されていなくてもよく、接する集電体の面にパターン形成される等によって、部分的に形成されていてもよい。

【００８６】

なお、接続層１６は複数の異なる材料の層で構成されていてもよい。

【００８７】

接続層１６の厚みは、特に限定されないが、電池の体積エネルギー密度の観点から薄い方が有利となる。接続層１６の厚みは、体積エネルギー密度の観点から、集電体の厚みよりも薄くてもよい。接続層１６の厚みは、例えば、１μｍ以上２０μｍ以下であり、好ましくは２μｍ以上１０μｍ以下である。接続層１６の厚みが、上述の範囲であることにより、体積エネルギー密度の低下を抑制しつつ、温度変化による集電体等の膨張又は収縮によって生じる応力を緩和しやすい。

【００８８】

また、接続層１６の比重は、特に限定されないが、重量エネルギー密度の観点から、小さい方が好ましい。接続層１６の比重は、集電体の比重よりも小さくてもよい。これによ

り、重量エネルギー密度への影響を低減できるため、高エネルギー密度の電池が得られる。
【００８９】
以上、本実施の形態に係る電池１００は、複数の固体電池セル１ａ及び１ｂと、複数の固体電池セル１ａ及び１ｂの間に位置する接続層１６とを備える。複数の固体電池セル１ａ及び１ｂは、それぞれ、正極集電体１１と、正極活物質層１２と、無機系固体電解質を含む固体電解質層１５と、負極活物質層１４と、負極集電体１３とが、この順で積層された構造を有する。複数の固体電池セル１ａ及び１ｂは、電気的に直列に接続されている。固体電池セル１ａの正極集電体１１と固体電池セル１ｂの負極集電体１３とは、接続層１６を介して積層されている。接続層１６は、導電性材料を含み、接続層１６のヤング率は、正極集電体１１、正極活物質層１２、固体電解質層１５、負極活物質層１４及び負極集電体１３のヤング率よりも小さい。
【００９０】
このように、複数の固体電池セル１ａ及び１ｂは、電気的に直列に接続されているため、電池１００は直列接続型の電池である。また、固体電池セル１ａ及び１ｂの各構成要素よりもヤング率が小さいために変形しやすい接続層１６を介して、固体電池セル１ａの正極集電体１１と固体電池セル１ｂの負極集電体１３とが積層される。そのため、固体電池セル１ａ及び１ｂの各構成要素の温度変化による膨張又は収縮、及び、繰り返しの充放電等によって生じる固体電池セル１ａ及び１ｂへの応力が、接続層１６の変形によって緩和される。その結果、固体電池セル１ａ及び１ｂの各構成要素の破損が抑制される。また、電池１００への外的な熱、衝撃及び振動に起因する応力も、同様に接続層１６が緩和する。よって、信頼性の高い直列接続型の電池１００を実現できる。
【００９１】
また、このような接続層１６を含むことで、例えば、電池をさらなる多層化及び大判化した場合であっても固体電池セルの各構成要素が破損しにくくなる。そのため、信頼性が高く、かつ、高出力及び大容量の電池を実現できる。
【００９２】
また、固体電池セル１ａの正極活物質層１２と固体電池セル１ｂの負極活物質層１４との間に、２つの集電体及び接続層１７が存在することから、一方の集電体が破損した場合であっても、固体電池セル１ａの正極活物質層１２と固体電池セル１ｂの負極活物質層１４とが接触せず、電池１００の電池特性が維持される。
【００９３】
本実施の形態に係る電池１００の構成と、特許文献１及び特許文献２に記載の電池の構成と、を比較すると、下記の差異がある。
【００９４】
特許文献１には、複合集電体でバイポーラ電極を形成した全固体電池が開示されている。しかしながら、特許文献１に記載の複合集電体は、２つの集電体を金属結合で形成したものであり、例えば、２つの集電体がメッキ又はクラッド材で接合されている。そのため、当該複合集電体は、応力の緩和作用を有する接続部を有さない。したがって、金属材料で接合された接続部は、本実施の形態に係る電池１００の接続層１６のような応力の緩和作用を得ることができない。このため、電池を多層化する場合、積層プロセス及び熱衝撃等により、バイポーラ電極に生じる応力によって、破損、並びに、集電体と発電要素との間の接着不良及び空隙が発生しやすい。このため、多層化したバイポーラ電池を形成することには課題がある。
【００９５】
また、特許文献２には、集電体を接続する接着層を有するバイポーラ電極と、ゲルポリマー電解質とを用いたバイポーラ電池が開示されている。しかしながら、集電体を金属フィラー及びエポキシ樹脂等からなる接着層で接続するだけでは、本実施の形態に係る電池１００のような、接着層の応力の緩和特性による信頼性向上効果が得られない。本実施の形態に係る電池１００のように接続層１６が応力を緩和するためには、接着層が、集電体及び電解質などの電池の構成要素よりも柔らかいことが不可欠である。したがって、電解

質にゲルポリマー電解質のような柔らかい材料を用いる構成では、接着層は、バイポーラ電極間で応力の緩和効果を発現させることができない。このため、多層化した積層電池では、バイポーラ電極に生じる応力によって、構造欠陥及び特性悪化を生じやすく、電池の多層化には課題がある。これらに対して、本実施の形態に係る電池１００によれば、接続層１６によって、固体電池セル１ａ及び１ｂで発生する応力が緩和されるため、上述のような問題の発生が抑制される。また、特許文献１及び特許文献２には、本実施の形態に係る接続層１６を有する、直列接続型の電池の開示及び示唆もされていない。

【００９６】

［変形例１］

以下では、実施の形態の変形例１について説明する。なお、以下の変形例１の説明において、実施の形態との相違点を中心に説明し、共通点の説明を省略又は簡略化する。

【００９７】

図２は、実施の形態の変形例１に係る電池の概略構成を示す図である。具体的には、図２の（ａ）は、本実施の形態に係る電池１１０の断面図であり、図２の（ｂ）は、電池１１０をｚ軸方向上側から見た平面視図である。図２の（ａ）には、図２の（ｂ）のＩＩ－ＩＩ線で示される位置での断面が示されている。図２の（ｂ）は、電池１１０を上方から見た場合における電池の各構成要素の平面視形状を実線又は破線で表している。

【００９８】

図２に示されるように、実施の形態の変形例１に係る電池１１０は、実施の形態における電池１００と比較して、接続層１６の代わりに、平面視で集電体の外周より内側に配置されている接続層１７を備えている点で相違する。

【００９９】

電池１１０は、２つの固体電池セル１ａ及び１ｂが積層された構造を有し、固体電池セル１ａ及び１ｂと、固体電池セル１ａ及び１ｂの間に位置する接続層１７とを備える。

【０１００】

隣り合う２つの固体電池セルの一方の固体電池セル１ａの正極集電体１１と、他方の固体電池セル１ｂの負極集電体１３とは、接続層１７を介して積層されている。つまり、固体電池セル１ａと固体電池セル１ｂとは、上下の向きが同方向になるように、接続層１７を介して、積層されている。

【０１０１】

接続層１７は、平面視で、正極集電体１１及び負極集電体１３よりも面積が小さい。また、接続層１７は、平面視で、正極集電体１１及び負極集電体１３の外周より内側に位置する。接続層１７に用いられる材料及び接続層１７の特性等は、接続層１６と同様である。

【０１０２】

接続層１７が、平面視で、正極集電体１１及び負極集電体１３の外周より内側に位置することにより、接続層１７に含まれている金属等の導電性材料が、マイグレーション（つまり、接続層１７に含まれている金属等の導電性材料の成長）により、正極活物質層１２又は負極活物質層１４の側面へ接触したり、積層した固体電池セルをトムソン刃等で切断した場合などに正極活物質層１２又は負極活物質層１４の側面へ接触及び付着したりすることを抑制できる。その結果、電池１１０の短絡及び特性悪化を抑制できるため、信頼性の高い直列接続型の電池１１０を実現できる。

【０１０３】

［変形例２］

以下では、実施の形態の変形例２について説明する。なお、以下の変形例２の説明において、変形例１との相違点を中心に説明し、共通点の説明を省略又は簡略化する。

【０１０４】

図３は、実施の形態の変形例２に係る電池の概略構成を示す図である。具体的には、図３の（ａ）は、本実施の形態に係る電池１２０の断面図であり、図３の（ｂ）は、電池１２０をｚ軸方向上側から見た平面視図である。図３の（ａ）には、図３の（ｂ）のＩＩＩ－ＩＩＩ線で示される位置での断面が示されている。図３の（ｂ）は、電池１１０を上方

から見た場合における電池の各構成要素の平面視形状を実線又は破線で表している。

【０１０５】

図３に示されるように、実施の形態の変形例２に係る電池１２０は、変形例１における電池１１０と比較して、接続層１７の外周を囲むように設けられた緩衝層１８をさらに備える点で相違する。

【０１０６】

電池１２０は、２つの固体電池セル１ａ及び１ｂが積層された構造を有し、固体電池セル１ａ及び１ｂと、固体電池セル１ａ及び１ｂの間に位置する接続層１７及び緩衝層１８とを備える。

【０１０７】

固体電池セル１ａの正極集電体１１と、固体電池セル１ｂの負極集電体１３とは、接続層１７及び緩衝層１８を介して積層されている。つまり、固体電池セル１ａと固体電池セル１ｂとは、上下の向きが同方向になるように、接続層１７及び緩衝層１８を介して、積層されている。

【０１０８】

緩衝層１８は、固体電池セル１ａの正極集電体１１及び固体電池セル１ｂの負極集電体１３と接している。平面視において、緩衝層１８の外周は、正極集電体１１、正極活物質層１２、固体電解質層１５、負極活物質層１４及び負極集電体１３の外周と重なる。緩衝層１８は、平面視において、接続層１７を囲むように設けられ、枠状である。緩衝層１８は、接続層１７の全ての側面に接している。なお、緩衝層１８と接続層１７とは離間して配置されていてもよい。また、緩衝層１８の外周は、正極集電体１１及び負極集電体１３の外周より内側に位置していてもよい。

【０１０９】

緩衝層１８のヤング率は、正極集電体１１、正極活物質層１２、固体電解質層１５、負極活物質層１４及び負極集電体１３のヤング率以下である。また、緩衝層１８は、接続層１７とは異なる材料で構成される。このように、固体電池セル１ａと固体電池セル１ｂとは、異なる材料で構成される接続層１７と緩衝層１８とを介して積層されているため、より広い条件下での固体電池セル１ａ及び１ｂへの応力が緩和される。

【０１１０】

緩衝層１８のヤング率は、接続層１７のヤング率よりも小さくてもよい。これにより、緩衝層１８は、接続層１７よりも変形しやすいため、接続層１７よりも先に変形して応力を緩和することができるため、電池１２０における固体電池セル１ａ及び１ｂへの応力の緩和効果を高めることができる。

【０１１１】

緩衝層１８は、固体電解質層１５に用いられる無機系固体電解質を含んでいてもよい。緩衝層１８は、例えば、固体電解質層１５に用いられる無機系固体電解質と同じ材料を用いて形成される。緩衝層１８の材料として固体電池セル１ａ及び１ｂの構成要素である固体電解質層１５の材料を用いることにより、製造プロセス上、効率よく電池１２０を作製することができる。

【０１１２】

なお、緩衝層１８の形成には、例えば、通常の厚膜プロセスにおける、ダイコートなどの塗工、並びに、スクリーン及びメタルマスクによる印刷プロセスによって作製することができる。接続層１７を形成してから、緩衝層１８を形成してもよいし、その逆順に形成してもよい。また、固体電池セル１ａと固体電池セル１ｂとの間の導電性を損なわなければ、接続層１７の材料と緩衝層１８の材料とを混ぜ合わせたペーストを用いて、混合組織の層が形成されてもよい。

【０１１３】

また、緩衝層１８は、固体電池セル１ａ及び１ｂの正極活物質層１２及び負極活物質層１４に用いられる、固体電解質、正極活物質及び負極活物質の少なくとも１種以上を含んでいてもよい。これにより、固体電池セル１ａと固体電池セル１ｂとの間の緩衝層１８の

、柔らかさ、加圧時の圧縮特性及び熱的な膨張収縮特性などを、正極活物質層１２及び負極活物質層１４の特性に近づけることができるため、多層化した電池の信頼性を向上できる。また、固体電池セル１ａと固体電池セル１ｂとの間に、電子伝導性を有する接続層１７と緩衝層１８とが存在することにより、固体電池セル１ａ及び１ｂへの応力の緩和性能を広い範囲で制御できることとなる。このような効果は、緩衝層１８が、固体電解質層１５に用いられる無機系固体電解質を含む場合でも発現する。

【０１１４】

また、緩衝層１８は、導電性材料を含まなくてもよい。例えば、緩衝層１８は、接続層１７の構成材料から、導電性材料を除去した材料で構成されてもよい。緩衝層１８の材料から金属等の導電性材料を除去することにより、ヤング率及び熱伝導率の大きい材料が除去されることとなる。緩衝層１８は、導電性材料を含まないことから、接続層１７よりも柔らかくなりやすく、熱伝導性も低下する。これにより、緩衝層１８は、変形しやすく、温度変化しにくくなるため、外的な衝撃及び熱衝撃に対する緩衝性材として機能し、固体電池セル１ａ及び１ｂへの応力の緩和効果を高めることができる。また、緩衝層１８が変形しやすくなることにより、緩衝層１８と接する集電体との接合性が向上する。

【０１１５】

［電池の製造方法］

次に、本実施の形態に係る電池の製造方法の一例を説明する。以下では、上述した実施の形態の変形例２に係る電池１２０の製造方法を説明する。

【０１１６】

まず、正極活物質層１２と負極活物質層１４との印刷形成に用いる各ペーストを作製する。正極活物質層１２及び負極活物質層１４それぞれの合剤に用いる固体電解質として、例えば、平均粒子径が約１０μｍであり、三斜晶系結晶を主成分とする$Li_2S-P_2S_5$系硫化物のガラス粉末が、準備される。このガラス粉末としては、例えば、２～３×10^{-3}Ｓ／ｃｍ程度の高いイオン伝導性を有するガラス粉末が、使用されうる。正極活物質として、例えば、平均粒子径が約５μｍであり、層状構造のＬｉ・Ｎｉ・Ｃｏ・Ａｌ複合酸化物（$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$）の粉末が、用いられる。上述の正極活物質と上述のガラス粉末とを含有させた合剤を有機溶剤等に分散させ、正極活物質層用ペーストが、作製される。また、負極活物質として、例えば、平均粒子径が約１０μｍである天然黒鉛の粉末が、用いられる。上述の負極活物質と上述のガラス粉末とを含有させた合剤を有機溶剤等に分散させ、負極活物質層用ペーストが、同様に作製される。

【０１１７】

次いで、正極集電体１１及び負極集電体１３として用いられる材質として、例えば、約３０μｍの厚みの銅箔が、準備される。例えば、スクリーン印刷法により、正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストが、それぞれの銅箔の片方の表面上に、それぞれ所定形状、及び、約５０μｍ～１００μｍの厚みで、印刷される。正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストは、８０℃～１３０℃で乾燥され、３０μｍ～６０μｍの厚みになる。これにより、正極活物質層１２が形成された正極集電体１１として正極板及び負極活物質層１４が形成された負極集電体１３として負極板が得られる。

【０１１８】

次いで、固体電解質層１５との印刷形成に用いるペーストを作製する。上述のガラス粉末を含有させた合剤を有機溶剤等に分散させ、固体電解質層用ペーストが、作製される。正極板の正極活物質層１２及び負極板の負極活物質層１４それぞれの面上に、メタルマスクを用いて、上述の固体電解質層用ペーストが、例えば、約１００μｍの厚みで、印刷される。その後、固体電解質層用ペーストが印刷された正極板及び負極板は、８０℃～１３０℃で、乾燥される。

【０１１９】

次いで、正極板の正極活物質層１２上に印刷された固体電解質と負極板の負極活物質層１４上に印刷された固体電解質とが、互いに接して対向するようにして、正極板と負極板とが積層される。

【０１２０】
次いで、積層された積層体を加圧金型で加圧する。具体的には、積層体と加圧金型板との間に、つまり、積層体の集電体上面に、厚み７０μｍ、弾性率５×１０^{6}Ｐａ程度の弾性体シートが挿入される。この構成により、積層体は、弾性体シートを介して圧力が印加される。その後、加圧金型を圧力３００ＭＰａにて５０℃に加温しながら、９０秒間加圧する。これにより固体電池セル１ａが得られる。また、上記と同様の方法で固体電池セル１ｂが得られる。
【０１２１】
次いで、以上のように作製された固体電池セル１ｂの負極集電体１３表面に、接続層１７の材料として、平均粒子径が０．５μｍの銀粒子を含む熱硬化性の導体ペーストが約３０μｍの厚みで、スクリーン印刷によってパターン印刷される。この際、導体ペーストは、平面視における負極集電体１３の外周より内側に印刷される。次いで、緩衝層１８の材料として固体電解質層用ペーストが、メタルマスクでパターン印刷される。この際、固体電解質層用ペーストは、平面視における導体ペーストの外周を囲むように印刷される。これにより、接続層１７及び緩衝層１８が、固体電池セル１ｂの負極集電体１３上に形成される。
【０１２２】
次いで、固体電池セル１ａの正極集電体１１が、固体電池セル１ｂの負極集電体１３上に形成された接続層１７と緩衝層１８に接するように、所定の位置に配置して圧着する。この後、例えば約１ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力を印加しながら、固体電池セル１ａと固体電池セル１ｂとが動かないようにして、大気中で約１００℃～３００℃にて６０分間の熱硬化処理を施し、室温まで冷却する。これにより、電池１２０が得られる。３つ以上の固体電池セルを積層する場合には、積層する数の固体電池セルを準備し、上記接続層１７及び緩衝層１８の形成と、固体電池セルの積層を繰り返す。
【０１２３】
なお、電池の形成の方法及び順序は、上述の例に限られない。
【０１２４】
なお、上述の製造方法では、正極活物質層用ペースト、負極活物質層用ペースト、固体電解質層用ペースト及び導体ペーストを印刷により塗布する例を示したが、これに限られない。印刷方法としては、例えば、ドクターブレード法、カレンダー法、スピンコート法、ディップコート法、インクジェット法、オフセット法、ダイコート法、スプレー法などを用いてもよい。
【０１２５】
上述の製造方法では、導体ペーストとして、銀の金属粒子を含む熱硬化性の導体ペーストを例に示したが、これに限らない。導体ペーストは、例えば、金属粒子と樹脂と主成分として含む導電性の樹脂ペーストである。導体ペーストとしては、高融点の高導電性金属粒子、低融点の金属粒子及び樹脂を含む熱硬化性の導体ペーストが用いられる。高融点の高導電性金属粒子の融点は、例えば、４００℃以上である。高融点の高導電性金属粒子の材料としては、例えば、銀、銅、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、パラジウム、金、プラチナ及びこれらの金属を組み合わせた合金が挙げられる。低融点の金属粒子の融点は、導体ペーストの硬化温度以下であってもよく、例えば、３００℃以下である。融点が３００℃以下の低融点の金属粒子の材料としては、例えば、スズ、スズ－亜鉛合金、スズ－銀合金、スズ－銅合金、スズ－アルミニウム合金、スズ－鉛合金、インジウム、インジウム－銀合金、インジウム－亜鉛合金、インジウム－スズ合金、ビスマス、ビスマス－銀合金、ビスマス－ニッケル合金、ビスマス－スズ合金、ビスマス－亜鉛合金又はビスマス－鉛合金などが挙げられる。このような低融点の金属粒子を含有する導体ペーストを使用することで、高融点の高導電性金属粒子の融点よりも低い熱硬化温度であっても、導体ペースト中の金属粒子と、集電体を構成する金属との接触部位において、固相及び液相反応が進行する。それにより、導体ペーストと集電体の表面との界面において、固相及び液相反応により合金化した拡散領域が上記接触部位周辺に形成される。形成される合金の例としては

、高融点の高導電性金属粒子に銀又は銀合金を使用し、集電体に銅を使用した場合には、高導電性合金の銀－銅系合金が挙げられる。さらに、高融点の高導電性金属粒子と集電体との組み合わせにより、銀－ニッケル合金又は銀－パラジウム合金なども形成されうる。この構成により、接続層１７と接する集電体が、より強固に接合される、例えば、冷熱サイクル又は衝撃等によって接続層１７と集電体との接合部が剥離してしまうことが抑制される。

【０１２６】

なお、高融点の高導電性金属粒子及び低融点の金属粒子の形状は、球状、りん片状、針状等、どのような形状のものであってもよい。また、高融点の高導電性金属粒子及び低融点の金属粒子の粒子サイズは、特に限定されない。例えば、粒子サイズの小さい方が、低温度で合金反応や拡散が進行するため、プロセス設計及び電池特性への熱履歴の影響を考慮し、粒子サイズ及び形状が適宜選択される。

【０１２７】

また、熱硬化性の導体ペーストに用いられる樹脂は、結着用バインダとして機能するものであればよく、さらには印刷性及び塗布性など、採用する製造プロセスによって適当なものが選択される。熱硬化性の導体ペーストに用いられる樹脂は、例えば、熱硬化性樹脂を含む。熱硬化性樹脂としては、例えば、（ｉ）尿素樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂等のアミノ樹脂、（ｉｉ）ビスフェノールＡ型、ビスフェノールＦ型、フェノールノボラック型、脂環式等のエポキシ樹脂、（ｉｉｉ）オキセタン樹脂、（ｉｖ）レゾール型、ノボラック型等のフェノール樹脂、及び、（ｖ）シリコーンエポキシ、シリコーンポリエステル等のシリコーン変性有機樹脂等が挙げられる。樹脂には、これらの材料の１種のみが用いられてもよいし、これらの材料のうちの２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

【０１２８】

（他の実施の形態）

以上、本開示に係る電池について、実施の形態に基づいて説明したが、本開示は、これらの実施の形態に限定されるものではない。本開示の主旨を逸脱しない限り、当業者が思いつく各種変形を実施の形態に施したものや、実施の形態における一部の構成要素を組み合わせて構築される別の形態も、本開示の範囲に含まれる。

【０１２９】

例えば、上記実施の形態及び各変形例では、正極集電体１１、正極活物質層１２、固体電解質層１５、負極活物質層１４及び負極集電体１３は、平面視での形状、位置及び大きさが同じであったが、これに限らない。平面視において、正極集電体１１、負極集電体１３及び固体電解質層１５の面積は、正極活物質層１２及び負極活物質層１４の面積よりも大きく、固体電解質層１５が正極活物質層１２及び負極活物質層１４の側面、並びに、正極集電体１１及び負極集電体１３と接していてもよい。つまり、正極集電体１１には、正極活物質層１２及び固体電解質層１５が接しており、負極集電体１３には負極活物質層１４及び固体電解質層１５が接する。このように、正極集電体１１及び負極集電体１３に、異なる材料の複数の層が接している場合であっても、正極集電体１１と負極集電体１３とが接続層１６を介して積層されることにより、いずれの層の材料に起因する応力を接続層１６によって緩和できる。よって、当該応力によって正極集電体１１及び負極集電体１３が破損することが抑制される。また、平面視において、負極活物質層１４の面積が、正極活物質層１２の面積よりも大きくてもよい。

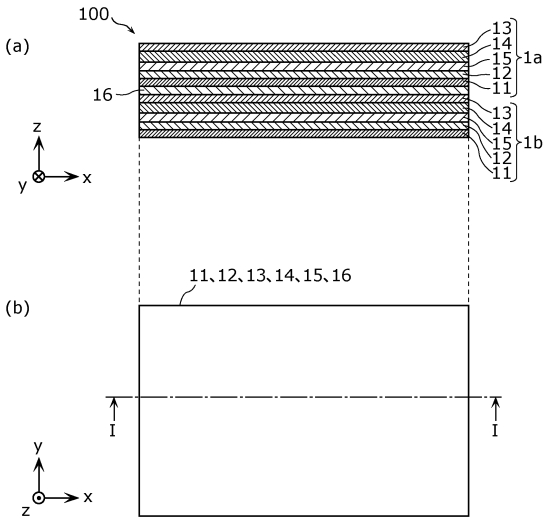
【０１３０】

上記実施の形態の変形例２では、緩衝層１８は、平面視において、接続層１７を囲むように設けられ、枠状であったが、これに限らない。緩衝層１８と接続層１７との配置は、固体電池セル１ａと固体電池セル１ｂとの間の導電性を損なわなければ、特に制限されず、例えば、緩衝層１８は、少なくとも接続層１７の１つの側面の外側に設けられていてもよい。また、緩衝層１８は、接続層１７に囲まれるように設けられていてもよい。また、緩衝層１８と接続層１７とが、ストライプ状に交互に配置されていてもよい。

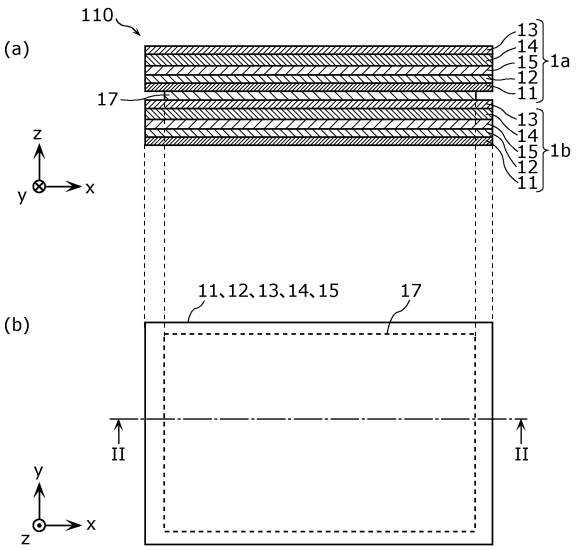
【０１３１】
　また、上記の実施の形態は、特許請求の範囲又はその均等の範囲において種々の変更、置き換え、付加、省略などを行うことができる。
【産業上の利用可能性】
【０１３２】
　本開示に係る電池は、例えば、各種の電子機器又は自動車などに用いられる全固体電池などの二次電池として利用されうる。
【符号の説明】
【０１３３】
１１　正極集電体
１２　正極活物質層
１３　負極集電体
１４　負極活物質層
１５　固体電解質層
１６、１７　接続層
１８　緩衝層
１００、１１０、１２０　電池

【図面】

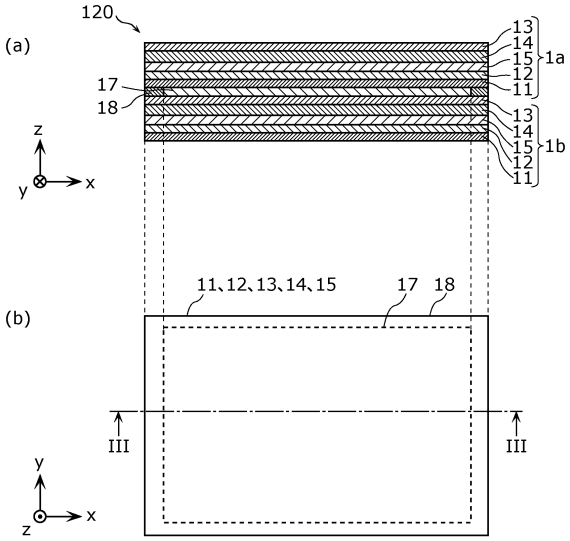
【図１】


100
(a)
13
14
15
12
11
1a
16
13
14
15
12
11
1b
z
y
x
11、12、13、14、15、16
(b)
I
I
y
x
z

【図２】


110
(a)
13
14
15
12
11
1a
17
13
14
15
12
11
1b
z
y
x
11、12、13、14、15
17
(b)
II
II
y
x
z

【図３】


120
(a)
13
14
15
12
11
1a
17
18
13
14
15
12
11
1b
z
y
x
11、12、13、14、15
17
18
(b)
III
III
y
x
z

フロントページの続き

(56)参考文献　特開２０１９－０９６４７６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１３／１４０５６５（WO，Ａ１）
特開２０１９－１１７７６８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　１０／０５８５
Ｈ０１Ｍ　１０／０５２
Ｈ０１Ｍ　１０／０５６２
Ｈ０１Ｍ　　４／６４
Ｈ０１Ｍ　５０／５２８