



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119522498 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 25

(21) 申请号 202380052970.3

(22) 申请日 2023.06.23

(30) 优先权数据

2022-112552 2022.07.13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.01.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/023289 2023.06.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/014260 JA 2024.01.18

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本京都

(72) 发明人 笠岛贵

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

专利代理师 赵曦

(51) Int.Cl.

H01M 10/0585 (2006.01)

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 6/18 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

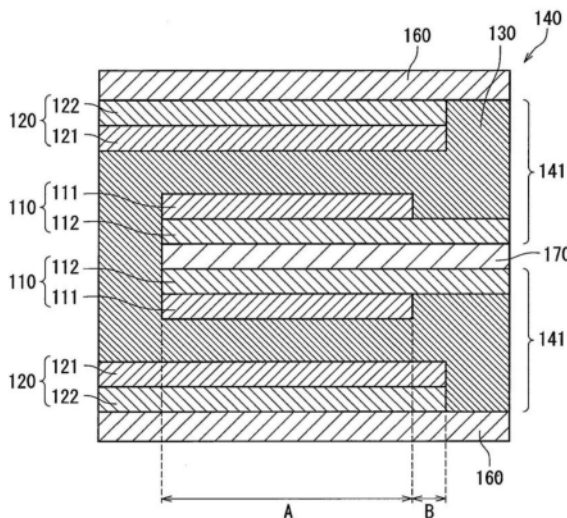
权利要求书2页 说明书17页 附图5页

(54) 发明名称

固体电池以及电子器件

(57) 摘要

提供能够缓和基于体积变化产生的应力的固体电池以及电子器件。所述固体电池具备：多个固体电池元件(141)，层叠有正极层(110)、负极层(120)及介于正极层(110)与负极层(120)之间的固体电解质层(130)；以及层间导通层(170)，位于各固体电池元件(141)之间，层间导通层(170)被一个固体电池元件(141)的正极层(110)或负极层(120)与另一个固体电池元件(141)的正极层(110)或负极层(120)夹持，夹持层间导通层(170)的正极层(110)或负极层(120)含有固体电解质，夹持层间导通层(170)的正极层(110)或负极层(120)的固体电解质比率以正极层(110)或负极层(120)整体为基准为40重量%以上且60重量%以下，层间导通层(170)的固体电解质比率以层间导通层(170)整体为基准为10重量%以上且35重量%以下。



1. 一种固体电池,具备:  
多个固体电池元件,层叠有正极层、负极层及介于所述正极层与所述负极层之间的固体电解质层;以及  
层间导通层,位于各所述固体电池元件之间,  
所述层间导通层被一个固体电池元件的正极层或负极层与另一个固体电池元件的正极层或负极层夹持,  
夹持所述层间导通层的所述正极层或负极层含有固体电解质,  
夹持所述层间导通层的所述正极层或负极层的固体电解质比率以含有固体电解质的层为基准为40重量%以上且60重量%以下,  
所述层间导通层的固体电解质比率以含有固体电解质的层为基准为10重量%以上且35重量%以下。
2. 根据权利要求1所述的固体电池,其中,  
所述正极层或所述负极层包含含有电极活性物质的活性物质层和与所述层间导通层相接的集电体层,  
所述集电体层含有所述固体电解质。
3. 根据权利要求2所述的固体电池,其中,  
在剖视观察时,所述集电体层设置到所述固体电池元件的端部为止,所述活性物质层位于比所述端部更靠内侧的位置。
4. 根据权利要求2或3所述的固体电池,其中,  
位于所述层间导通层的两侧的电极层的活性物质层配置在比与所述电极层对置的对电极的电极层更靠内侧的位置。
5. 根据权利要求4所述的固体电池,其中,  
与所述电极层对置的对电极的电极层包含含有电极活性物质的活性物质层和与所述层间导通层相接的集电体层,  
位于所述层间导通层的两侧的电极层的活性物质层配置在比所述活性物质层更靠内侧的位置。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的固体电池,其中,  
所述层间导通层被彼此相同极性的电极层夹持。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的固体电池,其中,  
多个所述固体电池元件相互并联电连接。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的固体电池,其中,  
所述层间导通层的单侧侧面和夹持所述层间导通层的所述正极层或所述负极层的单侧侧面被所述固体电解质层覆盖。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的固体电池,其中,  
所述固体电解质层以跨越夹持所述层间导通层的所述集电体层以及所述活性物质层的方式进行覆盖。
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的固体电池,其中,  
所述固体电池元件由烧结体构成。
11. 根据权利要求1至10中任一项所述的固体电池,其中,

所述固体电池以表面安装的方式被封装。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的固体电池,其中,所述正极层以及所述负极层成为能够嵌入脱嵌锂离子的层。

13. 一种电子器件,

表面安装有权利要求1至12中任一项所述的固体电池。

## 固体电池以及电子器件

### 技术领域

[0001] 本公开涉及固体电池以及电子器件。

### 背景技术

[0002] 以往,能够反复充放电的二次电池被用于各种用途。例如,二次电池被用作智能手机以及笔记本电脑等电子设备的电源。

[0003] 在二次电池中,通常使用液体电解质作为用于有助于充放电的离子移动的介质。即,所谓的电解液用于二次电池。然而,在这样的二次电池中,在电解液的防漏出方面通常要求安全性。另外,电解液中使用的有机溶剂等由于是可燃性物质,因此在这方面也要求安全性。

[0004] 因此,对使用了固体电解质来代替电解液的固体电池进行了研究。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2018-166020号公报

### 发明内容

[0008] 发明所要解决的技术问题

[0009] 一般而言,已知在电池的充放电时,正极或负极会发生体积变化,该基于体积变化产生的应力有可能导致电池发生破裂。针对该电池的破裂正在研究各种对策。

[0010] 例如,在专利文献1中,作为不会出现破裂、翘曲、或者层间裂纹、剥离的全固体电池,公开了正极层与固体电解质层以及负极层与固体电解质的界面相互交错的结构。根据专利文献1,通过使各层间的粘接强度增大,使得不易发生裂纹、翘曲、各层间的裂纹或剥离(参照专利文献1的[0022]段)。

[0011] 然而,专利文献1所记载的全固体电池并非是释放基于体积变化产生的应力的结构(缓和的结构),存在因应力积累而导致电池破裂的风险。

[0012] 本公开是鉴于这样的技术问题而完成的。即,本公开的主要目的在于提供能够缓和基于体积变化产生的应力的固体电池以及电子器件。

[0013] 用于解决技术问题的技术方案

[0014] 本申请的发明人不是在现有技术延伸扩展,而是通过在新的方向上采取措施来尝试解决上述技术问题。其结果是,完成了可实现上述主要目的的固体电池。

[0015] 本公开所涉及的固体电池,具备:

[0016] 多个固体电池元件,层叠有正极层、负极层及介于所述正极层与所述负极层之间的固体电解质层;以及

[0017] 层间导通层,位于各所述固体电池元件之间,

[0018] 所述层间导通层被一个固体电池元件的正极层或负极层与另一个固体电池元件的正极层或负极层夹持,

- [0019] 夹持所述层间导通层的所述正极层或负极层含有固体电解质，
- [0020] 夹持所述层间导通层的所述正极层或负极层的固体电解质比率，以正极层或负极层整体为基准，为40重量%以上且60重量%以下，
- [0021] 所述层间导通层的固体电解质比率，以层间导通层整体为基准，为10重量%以上且35重量%以下。
- [0022] 另外，本公开所涉及的电子器件表面安装有上述的固体电池。
- [0023] 发明的效果
- [0024] 根据本公开，能够提供能够缓和基于体积变化产生的应力的固体电池以及电子器件。

### 附图说明

- [0025] 图1是本公开的固体电池的主要部分剖视图。
- [0026] 图2是本公开的固体电池的变形例的主要部分剖视图。
- [0027] 图3是本公开的固体电池的变形例的主要部分剖视图。
- [0028] 图4是本公开的固体电池的剖视图。
- [0029] 图5是表示本公开的固体电池的制造工序的工序剖视图。

### 具体实施方式

[0030] 以下，详细地说明本公开的“固体电池”以及表面安装有固体电池的“电子器件”。虽然根据需要参照附图进行说明，但图示的内容仅仅是为了理解本公开而示意性且示例性地示出的，外观和尺寸比等可能与实物不同。

[0031] 首先，关于本公开的实施方式所涉及的“固体电池”进行说明。本公开中所说的“固体电池”广义上是指其构成要素由固体构成的电池，狭义上是指其电池构成要素（特别优选全部电池构成要素）由固体构成的全固体电池。在一个优选方式中，本公开中的固体电池是以构成电池结构单元的各层相互层叠的方式构成的层叠型固体电池，优选这样的各层为烧成体。需要说明的是，“固体电池”不仅包含能够反复进行充电以及放电的所谓的“二次电池”，还包含仅能够进行放电的“一次电池”。根据本公开的一个优选方式，“固体电池”是二次电池。“二次电池”不过分拘泥于其名称，例如也可以包含蓄电设备等。

[0032] 本说明书中所说的“俯视观察”是指基于沿着基于构成固体电池的各层的层叠方向的厚度方向从上侧或下侧观察对象物的情况下的形态。另外，本说明书中所说的“剖视观察”是指基于从相对于基于构成固体电池的各层的层叠方向的厚度方向大致垂直的方向观察的情况下的形态（简而言之，是以与厚度方向平行的面切割的情况下的形态）。在本说明书中直接或间接使用的“上下方向”以及“左右方向”分别相当于图中的上下方向以及左右方向。除非另有说明，相同的附图标记或记号表示相同部件/部位或相同的含义。在一个优选方式中，能够理解为铅垂方向朝下（即重力作用的方向）相当于“下方向”，其相反方向相当于“上方向”。另外，在本说明书的说明中，对方向或朝向等的提及仅仅是为了便于说明，除非另有明确的说明，否则无意限定本公开的范围。例如，“外（或外侧）”、“内（或内侧）”等相对术语以及它们的派生术语等应该理解是指如记载或图示的方向。即，除非另有特别明确的说明，发明并不一定仅限于特定的方向/朝向/形态等。另外，“设置”、“配置”等术

语以及它们的派生术语也是如此,除非另有特别明确的说明,不限于是直接的方式,也可以是有介入物等其他要素介入的方式。

[0033] [固体电池的结构]

[0034] 固体电池100(参照图1~4)具有层叠体140,该层叠体140具备:固体电池元件141,其包含由正极层110、负极层120及至少介于它们之间的固体电解质层130构成的电池结构单元;以及层间导通层170,其位于各固体电池元件141之间。层间导通层170由一个固体电池元件141的正极层110或负极层120和另一个固体电池元件141的正极层110或负极层120夹持。夹持层间导通层170的正极层110或负极层120含有固体电解质,夹持层间导通层170的正极层110或负极层120的固体电解质比率以含有固体电解质的层为基准为40重量%以上且60重量%以下,层间导通层170的固体电解质比率以含有固体电解质的层为基准为10重量%以上且35重量%以下。

[0035] 根据本公开的固体电池100,层间导通层170的固体电解质比率比夹持层间导通层170的正极层110或负极层120的固体电解质比率小。在此,如果固体电解质比率小,则层结构的强度降低。因此,层间导通层170的强度比夹持层间导通层170的正极层110或负极层120的强度低。因此,如果在固体电池的内部蓄积应力,则能够使应力集中于强度低的层间导通层170。作为一例,通过使层间导通层170产生龟裂,能够缓和应力。

[0036] 另外,层间导通层170与固体电池元件141相比,对固体电池特性的贡献更低。因此,即使应力集中在层间导通层170上并施加负荷而产生龟裂,对固体电池特性的影响也较小。换言之,通过对层间导通层170侧施加负荷,可以降低对固体电池元件141侧施加负荷,因此能够防止固体电池特性的恶化。

[0037] 此外,通过使夹持层间导通层170的正极层110或负极层120的固体电解质比率以及层间导通层170的固体电解质比率为上述数值范围,也能够维持固体电池的生产适应性。以下,将详细描述本公开的固体电池。

[0038] 1. 固体电池元件

[0039] 固体电池元件141是由正极层110、负极层120以及至少介于它们之间的固体电解质层130构成的电池结构单元。该固体电池元件141可以隔着层间导通层170层叠多个。作为一例,在图1中,两个固体电池元件141可以隔着层间导通层170层叠。另外,作为其他例子,在图3中,4个固体电池元件141可以隔着层间导通层170层叠。更详细而言,多个固体电池元件141可以相互并联电连接。通过并联电连接多个固体电池元件,能够得到所需的电池特性。

[0040] 固体电池元件141的各层可以通过烧成而形成。即,也可以是,正极层110、负极层120以及固体电解质层130等形成烧结层。优选为,正极层110、负极层120以及固体电解质层130可以分别相互一体烧成,由烧结体构成。进一步优选为,也可以使在多个固体电池元件141之间夹有层间导通层170的层叠体140一体烧结而形成一体烧结体。需要说明的是,在本说明书中,将正极层以及负极层层叠的方向(铅垂方向)称为“层叠方向”,与层叠方向交叉的方向是正极层以及负电极层延伸的水平方向。

[0041] 1-1. 正极层以及负极层

[0042] 正极层110可以是至少包括正极活性物质层111以及正极集电体层112的电极层。在一个优选方式中,正极活性物质层111可以由至少含有正极活性物质粒子和固体电解质

粒子的烧结体构成。另外,正极集电体层112可以进一步含有固体电解质。另一方面,负极层120可以是至少包括负极活性物质层121以及负极集电体层122的电极层。在一个优选方式中,负极活性物质层121可以由至少含有负极活性物质粒子和固体电解质粒子的烧结体构成。另外,负极集电体层122可以进一步含有固体电解质。

[0043] 在此,正极活性物质以及负极活性物质是在固体电池中参与电子的授受的物质。通过进行经由固体电解质的正极层与负极层之间的离子的移动(或传导)、和经由外部端子的正极层与负极层之间的电子的授受,从而进行充放电。

[0044] 图示例(图1~3)例示了每一个固体电池元件141层叠1层正极活性物质层111、1层正极集电体层112而成的正极层110、以及层叠1层负极活性物质层121、1层负极集电体层122而成的负极层120的结构。然而,层叠数不限于该例子,活性物质层以及集电体层也可以为2层以上。正极层110或负极层120的膜厚可以为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $60\mu\text{m}$ 以下,优选为 $8\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。另外,也可以为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。

[0045] (正极活性物质层)

[0046] 作为正极活性物质层111中含有的正极活性物质,例如可以为含锂化合物或含钠化合物。即,能够嵌入脱嵌锂离子或钠离子。含锂化合物的种类没有特别限定,例如为锂过渡金属复合氧化物和/或锂过渡金属磷酸化合物。锂过渡金属复合氧化物是含有锂和一种或两种以上的过渡金属元素作为构成元素的氧化物的总称。锂过渡金属磷酸化合物是含有锂和一种或两种以上的过渡金属元素作为构成元素的磷酸化合物的总称。过渡金属元素的种类没有特别限定,例如为钴(Co)、镍(Ni)、锰(Mn)和/或铁(Fe)等。

[0047] 锂过渡金属复合氧化物例如是分别由 $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 以及 $\text{Li}_y\text{M2O}_4$ 表示的化合物等。锂过渡金属磷酸盐化合物例如是由 $\text{Li}_z\text{M3PO}_4$ 表示的化合物等。其中,M1、M2以及M3分别为一种或两种以上的过渡金属元素。 $x$ 、 $y$ 以及 $z$ 的每一个的值是任意的。

[0048] 具体而言,锂过渡金属复合氧化物例如是 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiVO}_2$ 、 $\text{LiCrO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 以及 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等。另外,锂过渡金属磷酸盐化合物例如是 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 以及 $\text{LiMnPO}_4$ 等。锂过渡金属复合氧化物(特别是 $\text{LiCoO}_2$ )可以含有微量(数%左右)的添加元素。作为添加元素,例如可以列举出选自自由铝(Al)、镁(Mg)、镍(Ni)、锰(Mn)、钛(Ti)、硼(B)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)、锌(Zn)、钼(Mo)、锡(Sn)、钨(W)、锆(Zr)、钇(Y)、铌(Nb)、钙(Ca)、锶(Sr)、铋(Bi)、钠(Na)、钾(K)以及硅(Si)构成的组中的一种以上的元素。

[0049] 另外,作为能够嵌入脱嵌钠离子的正极活性物质,可以列举出选自自由具有NASICON型结构的含钠磷酸化合物、具有橄榄石型结构的含钠磷酸化合物、含钠层状氧化物以及具有尖晶石型结构的含钠氧化物等构成的组中的至少一种。例如,可以列举出选自自由含钠磷酸化合物的情况下的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{NaCoFe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 以及作为含钠层状氧化物的 $\text{NaFeO}_2$ 构成的组中的至少一种。

[0050] 此外,正极活性物质例如也可以是氧化物、二硫化物、硫族化物或导电性高分子等。氧化物例如也可以是氧化钛、氧化钒或二氧化锰等。二硫化物例如是二硫化钛或硫化钼等。硫族化物例如可以是硒化铌等。导电性高分子例如可以是二硫化物、聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩、聚对苯乙烯、聚乙炔或多并苯等。

[0051] 正极活性物质层111中的正极活性物质的含量通常相对于正极活性物质层111的

总量为50重量%以上,例如为60重量%以上。正极活性物质层111也可以含有两种以上的正极活性物质,在该情况下,它们的总含量在上述范围内即可。通过使该活性物质的含量为50质量%以上,能够特别提高电池的能量密度。

[0052] (负极活性物质层)

[0053] 作为负极活性物质层121中含有的负极活性物质,例如是碳材料、金属系材料、锂合金和/或含锂化合物等。

[0054] 具体而言,碳材料例如是石墨、易石墨化碳、难石墨化碳、中间相碳微球(MCMB)和/或高取向性石墨(HOPG)等。

[0055] 金属系材料是含有能够与锂形成合金的金属元素以及半金属元素中的任意一种或两种以上作为构成元素的材料总称。该金属系材料可以是单质,也可以是合金,还可以是化合物。在此说明的单质的纯度不一定限于100%,因此该单质也可以含有微量的杂质。

[0056] 金属元素以及半金属元素例如是硅(Si)、锡(Sn)、铝(Al)、铟(In)、镁(Mg)、硼(B)、镓(Ga)、锗(Ge)、铅(Pb)、铋(Bi)、镉(Cd)、钛(Ti)、铬(Cr)、铁(Fe)、铌(Nb)、钼(Mo)、银(Ag)、锌(Zn)、铪(Hf)、锆(Zr)、钇(Y)、钯(Pd)和/或铂(Pt)等。

[0057] 具体而言,金属系材料例如是Si、Sn、 $\text{SiB}_4$ 、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_v$  ( $0 < v \leq 2$ )、 $\text{LiSiO}$ 、 $\text{SnO}_w$  ( $0 < w \leq 2$ )、 $\text{SnSiO}_3$ 、 $\text{LiSnO}$ 和/或 $\text{Mg}_2\text{Sn}$ 等。

[0058] 含锂化合物例如是锂过渡金属复合氧化物等。关于锂过渡金属复合氧化物的定义如上所述。具体而言,锂过渡金属复合氧化物例如是 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 和/或 $\text{LiCuPO}_4$ 等。

[0059] 另外,作为能够嵌入脱嵌钠离子的负极活性物质,可以列举出选自具有NASICON型结构的含钠磷酸化合物、具有橄榄石型结构的含钠磷酸化合物以及具有尖晶石型结构的含钠氧化物等构成的组中的至少一种。

[0060] 负极活性物质层121中的负极活性物质的含量通常相对于负极活性物质部分的总量为50重量%以上,例如为60重量%以上。负极活性物质部分可以含有两种以上的负极活性物质,在该情况下,它们的总含量在上述范围内即可。通过使该活性物质的含量为50质量%以上,能够特别提高电池的能量密度。

[0061] 作为优选的活性物质层的方式,正极活性物质层111和/或负极活性物质层121可以含有导电材料。作为正极活性物质层111和/或负极活性物质层121中含有的导电材料,例如是碳材料以及金属材料等。具体而言,碳材料例如是石墨以及碳纳米管等。金属材料例如是铜(Cu)、镁(Mg)、钛(Ti)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、锌(Zn)、铝(Al)、锗(Ge)、铟(In)、金(Au)、铂(Pt)、银(Ag)和/或钯(Pd)等,也可以是它们的两种以上的合金。

[0062] 另外,正极活性物质层111和/或负极活性物质层121也可以含有粘结剂。作为粘结剂,例如是合成橡胶以及高分子材料等中的任意一种或两种以上。具体而言,合成橡胶例如是丁苯系橡胶、氟系橡胶和/或三元乙丙橡胶等。高分子材料例如能够列举出选自聚偏氟乙烯、聚酰亚胺以及丙烯酸树脂构成的组中的至少一种。

[0063] 另外,正极活性物质层111和/或负极活性物质层121也可以含有烧结助剂。作为烧结助剂,能够列举出选自锂氧化物、钠氧化物、钾氧化物、氧化硼、氧化硅、氧化铋以及氧化磷构成的组中的至少一种。

[0064] 另外,正极活性物质层111以及负极活性物质层121的各厚度没有特别限定,例如,

可以各自独立地为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,特别是 $5\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。

[0065] 另外,位于后述的层间导通层170的两侧的正极活性物质层111或负极活性物质层121可以配置在比对置的对电极的活性物质层更靠内侧的位置。具体而言,在图示例(图1)中,正极活性物质层111也可以配置在比对置的负极活性物质层121更靠内侧的位置。上述配置是由于,如果存在不与负极对置的正极部分,有可能在负极侧产生枝晶而发生短路。另外,在本公开的固体电池中,在相互对电极的活性物质层彼此对置的区域A中,通过充放电施加压缩应力,在相互对电极的活性物质层彼此不对置的区域B中,通过充放电施加拉伸应力,但通过后述的层间导通层170能够更适当地缓和应力。

[0066] (正极集电体层以及负极集电体层)

[0067] 正极集电体层112以及负极集电体层122优选具有比正极活性物质层111以及负极活性物质层121高的电子导电率。换言之,正极集电体层112以及负极集电体层122用于使正极层110彼此或负极层120彼此集电。作为具体的构成材料,正极集电体层112以及负极集电体层122可以含有导电材料以及固体电解质。

[0068] 正极集电体层112中使用的导电材料例如可以使用选自自由碳材料、银、钯、金、铂、铝、铜、镍锂过渡金属复合氧化物以及锂过渡金属磷酸化合物构成的组中的至少一种。

[0069] 负极集电体层122中使用的导电材料可以使用选自自由碳材料、银、钯、金、铂、铝、铜以及镍构成的组中的至少一种。

[0070] 固体电解质的具体材料将在后述的“1-2.固体电解质层”中详述。

[0071] 固体电解质的比率以正极集电体层112或负极集电体层122的整体为基准为40重量%以上且60重量%以下。需要说明的是,在本公开中,正极集电体层112以及负极集电体层122由导电材料以及固体电解质构成,因此在集电体层中的固体电解质比率以整体为基准为40重量%的情况下,导电材料为60重量%。另外,集电体层中的固体电解质比率以整体为基准为60重量%的情况下,导电材料为40重量%。如果满足该数值范围,则能够提高正极集电体层112以及负极集电体层122的强度。因此,即使在固体电池内部蓄积应力,也能够降低正极集电体层112以及负极集电体层122的破裂。需要说明的是,该固体电解质比率的数值范围的详细情况将在后述的“实施例”中详述。

[0072] 正极集电体层112和/或负极集电体层122可以具有烧成体的形态。即,可以由除了含有上述的导电材料、固体电解质以外还含有活性物质、粘结剂和/或烧结助剂的烧成体构成。此外,正极集电体层112和/或负极集电体层122可以含有耐热性树脂。在集电体层中含有耐热树脂的情况下,能够抑制因集电体层的膨胀而产生的龟裂。

[0073] 正极集电体层112以及负极集电体层122的各厚度没有特别限定,例如可以各自独立地为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,特别是 $1\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。

[0074] 作为优选的正极集电体层112以及负极集电体层122的方式,夹持层间导通层170的正极集电体层112或负极集电体层122可以从位于层间导通层170的两侧的正极活性物质层111或负极活性物质层121露出。本说明书中所说的“夹持层间导通层的集电体层从位于层间导通层的两侧的活性物质层露出的方式”是指夹持层间导通层的集电体层相对于位于层间导通层的两侧的活性物质层露出的方式。换言之,是指由于夹持层间导通层的集电体层的长度比位于层间导通层的两侧的活性物质层长,因此露出的方式。在图示例(图1)中,正极集电体层112以从固体电池元件141露出的方式延伸,但正极活性物质层111也可以不

以从固体电池元件141露出的方式延伸。通过采用这样的结构,能够将固体电池元件141露出的正极集电体层112以及负极集电体层122与端子电极151、152适当地布线。另外,也能够不使参与电子的授受的正极活性物质层111或负极活性物质层121露出而适当地进行保护。

#### [0075] 1-2. 固体电解质层

[0076] 构成固体电解质层130的固体电解质是能够传导锂离子或钠离子的材质。特别是在固体电池中构成电池结构单元的固体电解质,在正极层110和负极层120之间形成锂离子或钠离子能够传导的层。需要说明的是,固体电解质层至少设置在正极层110和负极层120之间即可。作为固体电解质层中含有的具体的固体电解质,例如可以含有结晶性固体电解质、玻璃系固体电解质以及玻璃陶瓷系固体电解质等中的任意一种或两种以上。

[0077] 结晶性固体电解质例如有氧化物系结晶材料以及硫化物系结晶材料等。氧化物系结晶材料例如可以列举出具有NASICON结构的含锂磷酸化合物、具有钙钛矿结构的氧化物、具有石榴石型或类石榴石型结构的氧化物、氧化物玻璃陶瓷系锂离子导体等。作为具有NASICON结构的含锂磷酸化合物,可以列举出选自 $\text{Li}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_3$  ( $1 \leq x \leq 2, 1 \leq y \leq 2, \text{M}$ 为选自自由钛(Ti)、锗(Ge)、铝(Al)、镓(Ga)以及锆(Zr)构成的组中的至少一种)。作为具有NASICON结构的含锂磷酸化合物的一例,例如可以列举出 $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$ 等。作为具有钙钛矿结构的氧化物的一例,可以列举出 $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 等。作为石榴石型或具有类石榴石型结构的氧化物的一例,可以列举出 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 等。另外,硫化物系结晶材料可以列举出thio-LISICON,例如 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 以及 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等。结晶性固体电解质也可以含有高分子材料(例如,聚环氧乙烷(PEO)等)。

[0078] 玻璃系固体电解质例如有氧化物系玻璃材料以及硫化物系玻璃材料等。氧化物系玻璃材料例如有 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $54\text{Li}_2\text{O} \cdot 11\text{SiO}_2 \cdot 35\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot 23.3\text{Li}_2\text{O}-76.7\text{GeO}_2$ 和/或 $60\text{Li}_2\text{O}-40\text{P}_2\text{O}_5$ 等。换言之,氧化物系玻璃材料可以含有选自自由锂、硅以及硼构成的组中的至少一种。另外,氧化物系玻璃材料中氧化锂是必须的,可以含有选自自由氧化锗、氧化硅、氧化硼以及氧化磷构成的组中的至少一种。另外,硫化物系玻璃材料例如有 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI} \cdot 63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 和/或 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 等。

[0079] 玻璃陶瓷系固体电解质例如有氧化物系玻璃陶瓷材料以及硫化物系玻璃陶瓷材料等。作为氧化物系玻璃陶瓷材料,例如能够使用在构成元素中含有锂、铝以及钛的磷酸化合物(LATP)、以及在构成元素中含有锂、铝以及锗的磷酸化合物(LAGP)。LATP例如是 $\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.69}\text{Ti}_{1.46}(\text{PO}_4)_3$ 等。另外,LAGP例如是 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 等。换言之,氧化物系玻璃陶瓷材料可以含有选自自由锂、硅以及硼构成的组中的至少一种。例如,可以列举出 $90\text{Li}_3\text{BO}_3-10\text{Li}_2\text{SO}_4$ 。另外,氧化物系玻璃陶瓷材料中氧化锂是必须的,可以含有选自自由氧化锗、氧化硅、氧化硼以及氧化磷构成的组中的至少一种。另外,作为硫化物系玻璃陶瓷材料,例如有 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 以及 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 等。

[0080] 如果更重视大气稳定性优异、能够容易地形成一体烧结的观点,则固体电解质可以含有选自自由氧化物系结晶材料、氧化物系玻璃材料以及氧化物系玻璃陶瓷材料构成的组中的至少一种。

[0081] 另外,作为能够传导钠离子的固体电解质,例如可以列举出具有NASICON结构的含

钠磷酸化合物、具有钙钛矿结构的氧化物、具有石榴石型或类石榴石型结构的氧化物等。作为具有NASICON结构的含钠磷酸化合物,可以列举出 $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_3$  ( $1 \leq x \leq 2, 1 \leq y \leq 2, \text{M}$ 为选自Ti、Ge、Al、Ga以及Zr构成的组中的至少一种)。

[0082] 固体电解质层可以含有粘结剂和/或烧结助剂。固体电解质层中含有的粘结剂和/或烧结助剂例如可以从与正极活性物质部分和/或负极活性物质部分中可包含的粘结剂和/或烧结助剂相同的材料中选择。

[0083] 固体电解质层的厚度没有特别限定,例如可以为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下,特别是 $1\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下。

[0084] 作为优选的固体电解质层130的方式,固体电解质层130可以覆盖层间导通层170的单侧侧面和夹持层间导通层170的正极层110或负极层120的单侧侧面。在图示例(图1)中,固体电解质层130可以覆盖夹持层间导通层170的正极活性物质层111和正极集电层112的单侧侧面以及层间导通层170的单侧侧面。通过这样的覆盖方式,由于正极层110或负极层120的单侧侧面被固体电解质层覆盖,因此能够防止电极层发生意外短路。

[0085] 作为更优选的固体电解质层130的覆盖方式,固体电解质层130可以以跨越夹持层间导通层170的集电层以及活性物质层的方式覆盖。换言之,可以是除了集电层从固体电池元件露出的侧面以外,集电层的外表面以及活性物质层的外表面被固体电解质层130覆盖。通过上述覆盖方式,能够有效地防止电极层发生意外短路。

#### [0086] 2.层间导通层

[0087] 层间导通层170位于固体电池元件141之间。详细而言,层间导通层170由一个固体电池元件141的正极层110或负极层120和另一个固体电池元件141的正极层110或负极层120夹持。

[0088] 在图1所示的一例中,层间导通层170可以由正极层110夹持。需要说明的是,并不限于该例,层间导通层170也可以由负极层120夹持(参照图2)。即,层间导通层170可以由彼此相同的极性的电极层夹持。由此,能够使相同极性彼此的电极层导通。

[0089] 层间导通层170具有导电性。因此,能够在层叠方向的两侧与层间导通层170相接的正极层110彼此或负极层120彼此导通。

[0090] 层间导通层170中使用的构成材料可以含有导电材料以及固体电解质。

[0091] 将正极集电层112彼此电连接的层间导通层170中使用的导电材料例如可以使用选自碳材料、银、钯、金、铂、铝、铜、镍锂过渡金属复合氧化物以及锂过渡金属磷酸化合物构成的组中的至少一种。

[0092] 将负极集电层122彼此电连接的层间导通层170中使用的导电材料可以使用选自碳材料、银、钯、金、铂、铝、铜以及镍构成的组中的至少一种。

[0093] 固体电解质的具体材料可以使用“1-2.固体电解质层”中详述过的材料。此外,固体电解质比率以层间导通层170的整体为基准为10重量%以上且35重量%以下。需要说明的是,在本公开中,层间导通层由导电材料以及固体电解质构成,因此层间导通层中的固体电解质比率以整体为基准为10重量%的情况下,导电材料为90重量%,层间导通层中的固体电解质比率以整体为基准为35重量%的情况下,导电材料为65重量%。如果包含在该数值范围内,则能够使层间导通层170的强度比夹持层间导通层170的正极层110或负极层120的强度低。因此,如果在固体电池的内部蓄积应力,则能够使应力集中于强度低的层间导通

层170, 作为一例, 能够通过使层间导通层170产生龟裂而缓和应力。需要说明的是, 如果层间导通层170的固体电解质为10重量%以下, 则难以维持作为烧结体的形状。因此, 层间导通层170至少使固体电解质为10重量%以上。固体电解质比率的数值范围的详细情况将在后述的“实施例”中详述。

[0094] 接着, 作为本公开的固体电池的附加结构, 对端子电极、绝缘外层、覆盖绝缘膜、无机膜、支承基板进行说明。

### [0095] 3. 端子电极

[0096] 端子电极设置在层叠体140的端面上。作为一例, 在图4中, 可以在位于与层叠体140层叠方向交叉的方向上的层叠体140的侧面分别设置端子电极151、152。

[0097] 更详细而言, 也可以是, 端子电极设置有与正极层110连接的正极侧的端子电极151和与负极层120连接的负极侧的端子电极152, 正极侧的端子电极151形成在一个侧面(在图4中为右侧), 负极侧的端子电极152以与正极侧的端子电极151对置的方式设置(在图4中为左侧)。

[0098] 端子电极151、152可以含有导电材料。导电材料是具有导电性的材料, 具体而言, 可以列举出碳材料和金属材料。需要说明的是, 本说明书中所说的“导电性”是指体积电阻率为 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0099] 金属材料只要具有导电性即可, 没有特别限制, 能够列举出选自由银、金、铂、铝、铜、钨、锌、锡以及镍构成的组中的至少一种。另外, 也可以是Ag涂层Cu、和/或Ag涂层CuNi等的复合金属。需要说明的是, 由于导电率高, 并且即使在高温高湿的环境下导电率的变化也小, 因此作为优选的金属材料, 可以列举出银。

### [0100] 4. 绝缘外层

[0101] 作为本公开的固体电池的附加结构, 可以具备绝缘外层160。具体而言, 可以在层叠体140的外侧设置绝缘外层160(参照图1~3)。绝缘外层160一般可以形成在层叠体140的最外侧, 用于电气、物理和/或化学地保护层叠体140。特别是, 绝缘外层160具备固体电池100的顶面侧的绝缘外层160以及底面侧的绝缘外层160。另外, 也可以在未设置端子电极151、152的层叠体140的侧面(图4中纸面垂直方向的固体电池元件141的侧面)上设置绝缘外层160。作为构成绝缘外层的材料, 优选绝缘性、耐久性和/或耐湿性优异, 对环境安全, 例如可以含有树脂材料、玻璃材料和/或陶瓷材料。此外, 由于绝缘外层是通过一体烧成来制造的, 因此也可以具有烧成体的形态。需要说明的是, 也可以不设置绝缘外层160, 而包含在其他树脂和陶瓷封装中。

### [0102] 5. 覆盖绝缘膜

[0103] 作为本公开的固体电池的附加结构, 可以具备覆盖绝缘膜200。覆盖绝缘膜200可以以覆盖端子电极151、152以及层叠体140的方式设置(参照图4)。覆盖绝缘膜200优选相当于树脂。即, 覆盖绝缘膜200优选含有树脂材料。从图4所示的方式可知, 意味着设置在支承基板400上的层叠体140被覆盖绝缘膜200的树脂材料密封。由这样的树脂材料构成的覆盖绝缘膜200与后述的无机膜300相互作用, 有助于适当地减少水分的侵入。

[0104] 覆盖绝缘膜的材质只要是呈现绝缘性的材质即可, 可以是任意种类。例如, 在覆盖绝缘膜含有树脂的情况下, 该树脂可以是热固化性树脂或热塑性树脂中的任一种。虽然没有特别限制, 但作为覆盖绝缘膜的具体的树脂材料, 例如能够列举出环氧系树脂、硅酮系树

脂和/或液晶聚合物等。虽然仅是示例,但覆盖绝缘膜的厚度可以为 $30\mu\text{m}$ 以上且 $1000\mu\text{m}$ 以下,例如为 $50\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下。

[0105] 需要说明的是,在固体电池中,覆盖绝缘膜并不是必须的,也可以考虑不设置覆盖绝缘膜的固体电池。

#### [0106] 6. 无机膜

[0107] 作为本公开的固体电池的附加结构,可以设置覆盖覆盖绝缘膜200的无机膜300。如图4所示,无机膜300位于覆盖绝缘膜200上,因此具有与覆盖绝缘膜200一起将支承基板400上的层叠体140整体上较大地包入的形态。

[0108] 无机膜300优选具有薄膜形态。只要是有助于具有薄膜形态的无机膜,无机膜的材质没有特别限制,可以是金属、玻璃、氧化物陶瓷或它们的混合物等。在一个优选方式中,无机膜可以含有金属成分。即,无机膜优选为金属薄膜。虽然仅是示例,但这样的无机膜的厚度可以为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,例如为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。

[0109] 特别是,根据制造方法,无机膜300可以是干式镀膜。该干式镀膜是通过物理气相沉积法(PVD)和化学气相沉积法(CVD)这样的气相法而得到的膜,具有纳米级或微米级的非常小的厚度。这样薄的干式镀膜有助于更紧凑的封装。

[0110] 干式镀膜例如可以由选自铝(Al)、镍(Ni)、钯(Pd)、银(Ag)、锡(Sn)、金(Au)、铜(Cu)、钛(Ti)、铂(Pt)、硅/Silicon(Si)以及SUS等构成的组中的至少一种金属成分/半金属成分、无机氧化物和/或玻璃成分等构成。由这样的成分构成的干式镀膜在化学和/或热方面稳定,因此能够得到耐药品性、耐候性和/或耐热性等优异,长期可靠性进一步提高的固体电池。

[0111] 需要说明的是,在固体电池中,无机膜并不是必须的,也可以考虑不设置无机膜的固体电池。

#### [0112] 7. 支承基板

[0113] 作为本公开的固体电池的附加结构,可以具备支承基板400。支承基板400是以支承层叠体140的方式设置的基板。为了提供“支承”,支承基板位于形成固体电池的主面的一侧。另外,由于是“基板”,因此整体上优选具有薄板状的形态。

[0114] 支承基板400例如可以是树脂基板、陶瓷基板,优选具有耐水性的基板。在一个优选方式中,支承基板400可以是陶瓷基板。即,支承基板400包含陶瓷,其可以占据基板的母材成分。由陶瓷构成的支承基板有助于防止水蒸气透过,在基板安装中的耐热性等方面也是优选的基板。这样的陶瓷基板能够通过烧成而得到,例如能够通过生片层叠体的烧成而得到。对此,陶瓷基板例如可以是LTCC基板(LTCC:Low Temperature Co-fired Ceramics:低温共烧陶瓷),或者也可以是HTCC基板(HTCC:High Temperature Co-fired Ceramics:高温共烧陶瓷)。虽然仅是示例,但支承基板的厚度可以为 $20\mu\text{m}$ 以上且 $1000\mu\text{m}$ 以下,例如为 $100\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下。

[0115] 另外,支承基板400可以作为层叠体140的端子基板发挥功能。即,能够将以夹着基板的方式被封装的固体电池安装在印刷布线板等其他的二次基板上。例如,能够通过回流焊等经由支承基板对固体电池进行表面安装。因此,被封装的固体电池可以是SMD型的电池。特别是在端子基板由陶瓷基板构成的情况下,固体电池的耐热性高,能够成为可焊接安装的SMD型的电池。

[0116] 由于是端子基板,因此优选具有布线,特别优选具备将上下表面或上下表层电接线的布线410(参照图4)。即,一个优选方式的支承基板具备将该基板的上下表面电接线的布线,可以是用于被封装的固体电池的外部端子的端子基板。

[0117] 端子基板中的布线410没有特别限制,只要有助于该基板上表面和下表面之间的电连接,则可以具有任意形态。由于有助于电连接,因此也可以说端子基板中的布线410是基板的导电性部分。这样的基板的导电性部分可以具有布线层、通孔和/或焊盘等形态。例如,在图4所示的形态中,在支承基板400上设置有通孔412和/或焊盘411。在此所说的“通孔”是指用于将支承基板的上下方向,即基板厚度方向电连接的部件,例如优选填充通孔等,另外,也可以是内部通孔的形态等。另外,本说明书中所说的“焊盘”是指设置在支承基板的上侧主面和/或下侧主面的用于电连接的端子部分/连接部分(优选与通孔连接的端子部分/连接部分),例如可以是方形焊盘,或者也可以是圆形焊盘等。

[0118] [电子器件的结构]

[0119] 本公开的电子器件表面安装有上述的固体电池。具体而言,能够通过支承基板400的布线进行固体电池的表面安装。本说明书中所说的“表面安装”是指将固体电池直接固定在形成于基板上的图案上的技术。作为一例,上述的固体电池1可以安装在印刷基板等上而被封装。此外,也可以搭载固体电池以外的电子部件。

[0120] [固体电池的制造方法]

[0121] 本公开的固体电池的制造经过包括(1)层叠体的准备、(2)端子电极材料的准备、(3)层叠体的烧成、(4)端子电极材料的涂布、(5)端子电极材料的固化、(6)向支承基板的固定、(7)覆盖绝缘膜以及无机膜的形成的工艺来进行。以下,按顺序进行说明。

[0122] (1)层叠体的准备(参照图5(a)、(b))

[0123] 在制造层叠体时,制作含有固体电解质的片材、正极活性物质层用糊剂、正极集电体层用糊剂、负极活性物质层用糊剂、负极集电体层用糊剂,层间导通层用糊剂。

[0124] 含有固体电解质的片材是将固体电解质、有机粘合剂、溶剂以及任意的添加剂混合而制备浆料,由制备的浆料通过烧成而形成片材。

[0125] 正极活性物质用糊剂是将正极活性物质、固体电解质、导电性材料、有机粘合剂、溶剂以及任意的添加剂混合而制作的。正极集电体层用糊剂是将固体电解质、导电性材料、有机粘合剂、溶剂以及任意的添加剂混合而制作的。正极集电体层用糊剂中的固体电解质比率以整体为基准为40重量%以上且60重量%以下。

[0126] 负极活性物质用糊剂是将负极活性物质、固体电解质、导电性材料、有机粘合剂、溶剂以及任意的添加剂混合而制作的。负极集电体层用糊剂是将固体电解质、导电性材料、有机粘合剂、溶剂以及任意的添加剂而制作的。负极集电体层用糊剂中的固体电解质比率以整体为基准为40重量%以上且60重量%以下。

[0127] 层间导通层用糊剂是将固体电解质、导电性材料、有机粘合剂、溶剂以及任意的添加剂混合而制作的。层间导通层用糊剂中的固体电解质比率以整体为基准为10重量%以上且35重量%以下。

[0128] 在准备了上述糊剂之后,接着进行层叠体的准备。在含有固体电解质的片材S上印刷负极集电体用糊剂P22,在负极集电体用糊剂P22上印刷负极活性物质用糊剂P21。另外,也可以根据需要印刷作为固体电解质发挥作用的固体电解质部N(参照图5(b))。固体电解

质部N是指将固体电解质、有机粘合剂、溶剂以及任意的添加剂混合而成的浆料。

[0129] 另外,在含有固体电解质的另一个片材S上印刷正极活性物质用糊剂P11,在正极活性物质用糊剂P11上印刷正极集电体层用糊剂P12。也可以根据需要印刷作为固体电解质发挥作用的固体电解质部N(参照图5(a))。在正极集电体层用糊剂上印刷层间导通层用糊剂P30。在层间导通层用糊剂P30上依次印刷正极集电体层用糊剂P12以及正极活性物质用糊剂P11。根据需要,也可以印刷作为固体电解质发挥作用的固体电解质部N。将这些印刷有负极用糊剂的片和印刷有正极用糊剂的片材交替层叠而得到层叠体。需要说明的是,关于层叠体的最外层(最上层和/或最下层),其可以是电解质层,也可以是绝缘层,或者也可以是电极层。

[0130] (2) 端子电极材料的准备

[0131] 首先,准备成为端子电极151、152的材料的端子电极材料(作为一例,导电性糊剂)。准备Ag作为导电材料。在此,作为附加要素,还可以进一步含有树脂以及溶剂作为端子电极材料。需要说明的是,本说明书中所说的“端子电极材料”是指能够形成流体力学意义上的流动的材料,或者能够维持这样的流动的材料。这样的材料的例子可以列举出糊剂、溶液或悬浮液等液状体。

[0132] 溶剂是溶解上述的树脂粘合剂的溶剂,例如可以使用有机溶剂。作为有机溶剂,没有特别限制,能够单独使用包含甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、己醇、环己醇的醇类,包含乙二醇、丙二醇的二醇类,包含甲乙酮、二乙基酮、甲基异丁基酮的酮类,包含 $\alpha$ -萘品醇、 $\beta$ -萘品醇、 $\gamma$ -萘品醇的萘烯类,乙二醇单烷基醚类,乙二醇二烷基醚类,二乙二醇单烷基醚类,二乙二醇二烷基醚类,乙二醇单烷基醚乙酸酯类,乙二醇二烷基醚乙酸酯类,二乙二醇单烷基醚乙酸酯类,二乙二醇二烷基醚乙酸酯类,丙二醇单烷基醚类,丙二醇二烷基醚类,丙二醇单烷基醚乙酸酯类,丙二醇二烷基醚乙酸酯类和/或单烷基溶纤剂类,除此以外,还能够使用由选自这些溶剂中的至少一种或两种以上的溶剂构成的混合物。作为有机溶剂的一例,优选使用萘品醇等醇系溶剂。另外,也可以在溶剂中添加分散材料。

[0133] 准备端子电极材料后,对电池素体中的正极露出侧面以及负极露出侧面涂布该端子电极材料。

[0134] (3) 层叠体的烧成

[0135] 虽然仅是示例,但层叠体的烧成通过在所需的烧成温度(例如,烧成峰值温度为 $300^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 的范围)下,在含有氧气的氮气气氛中或大气中进行加热来实施。烧成可以在层叠方向(根据情况为层叠方向以及与该层叠方向垂直的方向)上对层叠体前体加压的同时进行。

[0136] (4) 端子电极材料的涂布

[0137] 准备端子电极材料后,对层叠体中的正极露出侧面以及负极露出侧面涂布该端子电极材料。

[0138] (5) 端子电极材料的固化

[0139] 在所需的固化温度(例如, $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的范围)下,使对正极露出侧面以及负极露出侧面涂布的层叠体固化。

[0140] (6) 向支承基板的固定

[0141] 为了能够向二次基板进行表面安装,支承基板设置有通孔和/或焊盘。例如,能够

通过将多个生片层叠并烧成而得到。这尤其适用于支承基板为陶瓷基板的情况。支承基板的制备例如能够按照LTCC基板的制作来进行。

[0142] 支承基板中的通孔和/或焊盘的制造例如通过冲床或二氧化碳激光器等形成孔(直径尺寸:约50 $\mu\text{m}$ 以上且200 $\mu\text{m}$ 以下),在该孔中填充导电性糊剂材料的方法,或者使用印刷法的方法来制造。

[0143] 在制造支承基板之后,该支承基板的导电性部分和层叠体的端子电极以相互电连接的方式配置。另外,也可以在支承基板上提供导电性糊剂,由此,可以将支承基板的导电性部分和端子电极相互电连接。关于导电性糊剂,除了Ag导电糊剂以外,还能够使用纳米糊剂、合金系糊剂、焊料等在形成后不需要清洗焊剂等的导电性糊剂。

[0144] (7) 覆盖绝缘膜以及无机膜的形成

[0145] 接着,以覆盖支承基板上的层叠体的方式形成覆盖绝缘膜。因此,以支承基板上的电池素体被整体地覆盖的方式提供覆盖绝缘膜的原料。在覆盖绝缘膜由树脂材料构成的情况下,将树脂前体设置在支承基板上,进行固化等,成型覆盖绝缘膜。

[0146] 在一个优选方式中,也可以通过用模具加压来进行覆盖绝缘膜的成型。虽然仅是例示,但也可以通过压缩/模制来成型密封支承基板上的电池素体的覆盖绝缘膜。如果是一般在模制中使用的树脂材料,则覆盖绝缘膜的原料的形态可以是颗粒状,另外,其种类也可以是热塑性。需要说明的是,这样的成型不限于模具成型,也可以通过研磨加工、激光加工和/或化学处理等进行。

[0147] 接着,形成无机膜。无机膜例如可以实施干式镀敷,作为无机膜使用干式镀膜。更具体而言,实施干式镀敷,在覆盖前体的底面以外(即支承基板的底面以外)的露出面上形成无机膜。在一个优选方式中,实施溅射,在覆盖前体的底面以外的露出外表面上形成溅射膜。

[0148] 通过经过以上的工序,最终能够得到本公开的固体电池。

[0149] 实施例

[0150] 关于本公开的固体电池进行了验证试验。具体而言,制造了以下所示的实施例1~5以及比较例1~5的固体电池。

[0151] <实施例中的共同结构>

[0152] 作为实施例1~5的固体电池,如图1所示,采用了两个固体电池元件141隔着层间导通层170层叠,层间导通层170被正极层110夹持的结构。作为各层的材料,作为一例,将正极活性物质层111设为 $\text{LiCoO}_2$ ,将正极集电体层112、负极活性物质层121、负极集电体层122以及层间导通层170设为碳材料。需要说明的是,各层的材料以及层叠数等并不限定于该例。

[0153] <实施例1特有的结构>

[0154] 作为实施例1的固体电池,如下设定了正极集电体层以及层间导通层的固体电解质比率。

[0155] 正极集电体层:导电材料(50重量%)、固体电解质(50重量%)

[0156] 层间导通层:导电材料(80重量%)、固体电解质(20重量%)

[0157] <实施例2特有的结构>

[0158] 作为实施例2的固体电池,如下设定了正极集电体层以及层间导通层的固体电解

质比率。

[0159] 正极集电体层:导电材料(50重量%)、固体电解质(50重量%)

[0160] 层间导通层:导电材料(90重量%)、固体电解质(10重量%)

[0161] <实施例3特有的结构>

[0162] 作为实施例3的固体电池,如下设定了正极集电体层以及层间导通层的固体电解质比率。

[0163] 正极集电体层:导电材料(50重量%)、固体电解质(50重量%)

[0164] 层间导通层:导电材料(65重量%)、固体电解质(35重量%)

[0165] <实施例4特有的结构>

[0166] 作为实施例4的固体电池,如下设定了正极集电体层以及层间导通层的固体电解质比率。

[0167] 正极集电体层:导电材料(60重量%)、固体电解质(40重量%)

[0168] 层间导通层:导电材料(80重量%)、固体电解质(20重量%)

[0169] <实施例5特有的结构>

[0170] 作为实施例5的固体电池,如下设定了正极集电体层以及层间导通层的固体电解质比率。

[0171] 正极集电体层:导电材料(40重量%)、固体电解质(60重量%)

[0172] 层间导通层:导电材料(80重量%)、固体电解质(20重量%)

[0173] <比较例1的结构>

[0174] 作为比较例1的固体电池,制造了未设置层间导通层的固体电池。另外,正极集电体层如下设定。

[0175] 正极集电体层:导电材料(80重量%)、固体电解质(20重量%)

[0176] <比较例2的结构>

[0177] 作为比较例2的固体电池,代替实施例1的固体电池的固体电解质比率,如下设定。

[0178] 正极集电体层:导电材料(50重量%)、固体电解质(50重量%)

[0179] 层间导通层:导电材料(95重量%)、固体电解质(5重量%)

[0180] <比较例3的结构>

[0181] 作为比较例3的固体电池,代替实施例1的固体电池的固体电解质比率,如下设定。

[0182] 正极集电体层:导电材料(50重量%)、固体电解质(50重量%)

[0183] 层间导通层:导电材料(60重量%)、固体电解质(40重量%)

[0184] <比较例4的结构>

[0185] 作为比较例4的固体电池,代替实施例1的固体电池的固体电解质比率,如下设定。

[0186] 正极集电体层:导电材料(30重量%)、固体电解质(70重量%)

[0187] 层间导通层:导电材料(80重量%)、固体电解质(20重量%)

[0188] <比较例5的结构>

[0189] 作为比较例5的固体电池,代替实施例1的固体电池的固体电解质比率,如下设定。

[0190] 正极集电体层:导电材料(70重量%)、固体电解质(30重量%)

[0191] 层间导通层:导电材料(80重量%)、固体电解质(20重量%)

[0192] 对上述实施例1~5以及比较例1~5的固体电池进行了高温充放电循环短路试验

以及生产适应性试验。各试验的内容如下所示。

[0193] -高温充放电循环短路试验-

[0194] 使用东阳系统制造的充放电试验装置(TOSCAT-3100),以设计电压/设计电流进行充放电循环试验,确认了固体电池的短路发生率。需要说明的是,在本试验中,短路发生率的指标如下所述。

[0195] ◎:短路发生率20%以下

[0196] ○:短路发生率大于20%且在60%以下

[0197] ×:短路发生率大于60%

[0198] -生产适应性试验-

[0199] 生产适应性试验是在生产固体电池时目视检查有无形状异常。形状异常的发生率的指标如下所述。

[0200] ◎:形状异常率为10%以下

[0201] ○:形状异常率大于10%且在30%以下

[0202] ×:形状异常率大于30%

[0203] 上述试验结果如下表所示。

[0204] [表1]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
正极集电体层的 固体电解质比率	50重量%	50重量%	50重量%	40重量%	60重量%
层间导通层的 固体电解质比率	20重量%	10重量%	35重量%	20重量%	20重量%
高温充放电试验	◎	○	○	○	○
生产适应性试验	◎	○	◎	◎	◎

[0205]

	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
正极集电体层的 固体电解质比率	20重量%	50重量%	50重量%	70重量%	30重量%
层间导通层的 固体电解质比率	无	5重量%	40重量%	20重量%	20重量%
高温充放电试验	×	—	×	—	×
生产适应性试验	○	×	○	○	○

[0206] 根据上述试验结果,实施例1~实施例5的固体电池中,夹持层间导通层的正极层的固体电解质比率在40重量%以上且60重量%以下的范围内,层间导通层的固体电解质比率以含有固体电解质的层为基准在10重量%以上且35重量%以下,因此高温充放电试验以及生产适应性试验呈现出良好的结果。特别是实施例1的固体电池呈现出比实施例2~5的固体电池的验证试验更好的结果。

[0207] 另一方面,比较例1的固体电池由于不具备层间导通层,因此因固体电池的应力而发生了短路。比较例2的固体电池由于层间导通层的固体电解质比率低,因此无法维持烧结体的形状,从根本上就无法制造固体电池。比较例3以及比较例5的固体电池,由于层间导通

层的固体电解质比率与正极集电体层的固体电解质比率之差小,因此无法得到由强度差带来的应力缓和效果。比较例4的固体电池由于正极集电体层的固体电解质比率较高而成为高电阻,因此无法起到固体电池的作用,也就不能进行高温充放电试验。

[0208] 根据上述验证试验(高温充放电试验以及生产适应性试验),得到如下结果:如果夹持层间导通层的正极层或负极层的固体电解质比率处于40重量%以上且60重量%以下的范围,层间导通层的固体电解质比率以含有固体电解质的层为基准为10重量%以上且35重量%以下,则能够缓和基于体积变化产生的应力。

[0209] 本公开的固体电池以及电子器件的方式如下所述。

[0210] <1>一种固体电池,具备:

[0211] 多个固体电池元件,层叠有正极层、负极层及介于所述正极层与所述负极层之间的固体电解质层;以及

[0212] 层间导通层,位于各所述固体电池元件之间,

[0213] 所述层间导通层被一个固体电池元件的正极层或负极层与另一个固体电池元件的正极层或负极层夹持,

[0214] 夹持所述层间导通层的所述正极层或负极层含有固体电解质,

[0215] 夹持所述层间导通层的所述正极层或负极层的固体电解质比率,以含有固体电解质的层为基准,为40重量%以上且60重量%以下,

[0216] 所述层间导通层的固体电解质比率,以含有固体电解质的层为基准,为10重量%以上且35重量%以下。

[0217] <2>根据<1>所述的固体电池,所述正极层或所述负极层包含含有电极活性物质的活性物质层和与所述层间导通层相接的集电体层,

[0218] 所述集电体层含有所述固体电解质。

[0219] <3>根据<2>所述的固体电池,

[0220] 在剖视观察时,所述集电体层设置到所述固体电池元件的端部为止,所述活性物质层位于比所述端部更靠内侧的位置。

[0221] <4>根据<2>或<3>所述的固体电池,

[0222] 位于所述层间导通层的两侧的电极层的活性物质层配置在比与所述电极层对置的对电极的电极层更靠内侧的位置。

[0223] <5>根据<4>所述的固体电池,

[0224] 与所述电极层对置的对电极的电极层包含含有电极活性物质的活性物质层和与所述层间导通层相接的集电体层,

[0225] 位于所述层间导通层的两侧的电极层的活性物质层配置在比所述活性物质层更靠内侧的位置。

[0226] <6>根据<1>~<5>中任一项所述的固体电池,

[0227] 所述层间导通层被彼此相同极性的电极层夹持。

[0228] <7>根据<1>~<6>中任一项所述的固体电池,

[0229] 多个所述固体电池元件相互并联电连接。

[0230] <8>根据<1>~<7>中任一项所述的固体电池,

[0231] 所述层间导通层的单侧侧面和夹持所述层间导通层的所述正极层或所述负极层

的单侧侧面被所述固体电解质层覆盖。

[0232] <9>根据<1> ~ <8>中任一项所述的固体电池，

[0233] 所述固体电解质层以跨越夹持所述层间导通层的所述集电体层以及所述活性物质层的方式进行覆盖。

[0234] <10>根据<1> ~ <9>中任一项所述的固体电池，

[0235] 所述固体电池元件由烧结构成。

[0236] <11>根据<1> ~ <10>中任一项所述的固体电池，

[0237] 所述固体电池以表面安装的方式被封装。

[0238] <12>根据<1> ~ <11>中任一项所述的固体电池，

[0239] 所述正极层以及所述负极层成为能够嵌入脱嵌锂离子的层。

[0240] <13>一种电子器件，

[0241] 表面安装有<1> ~ <12>中任一项所述的固体电池。

[0242] 需要说明的是，本次公开的实施方式在所有方面都是例示，并不是限定性的解释的根据。因此，本公开的技术范围不仅限于上述的实施方式，而是基于权利要求书的记载来划定。另外，本公开的技术范围包括与权利要求等同的含义以及范围内的所有变更。例如，固体电池并不限定于大致六面体形状，也可以是多面体形状、圆筒形状、球体形状。

[0243] 产业上的可利用性

[0244] 本公开的被封装的固体电池能够应用于设想使用电池或蓄电的各种领域。虽然仅是示例，但本公开的被封装的固体电池能够用于电子安装领域。另外，本公开也能够应用于以下领域：使用移动设备等的电气/信息/通信领域（例如，包括移动电话、智能手机、笔记本电脑以及数码相机、活动量计、腕带式计算机、电子纸、RFID标签、卡型电子货币、智能手表等小型电子设备等的电气/电子设备领域或者移动设备领域）；家庭/小型产业用途（例如，电动工具、高尔夫球车、家用/看护用/产业用机器人的领域）；大型产业用途（例如，叉车、电梯、港口起重机的领域）；交通系统领域（例如，混合动力车、电动汽车、公共汽车、电车、电动助力自行车、电动摩托车等领域）；电力系统用途（例如，各种发电、负载调节器、智能电网、普通家庭设置型蓄电系统等领域的领域）；以及医疗用途（耳机助听器等医用设备领域）；医药用途（服用管理系统等领域）；IoT领域；宇宙/深海用途（例如，太空探测器、潜水调查船等领域）等。

[0245] 附图标记说明

[0246] 100:固体电池;110:正极层;111:正极活性物质层;112:正极集电体层;120:负极层;121:负极活性物质层;122:负极集电体层;130:固体电解质层;140:层叠体;141:固体电池元件;151:正极层侧端子电极;152:负极层侧端子电极;160:绝缘外层;170:层间导通层;200:覆盖绝缘膜;300:无机膜;400:支承基板;410:布线;411:焊盘;412:通孔;S:片材;P11:正极活性物质用糊剂;P12:正极集电体层用糊剂;P21:负极活性物质用糊剂;P22:负极集电体层用糊剂;P30:层间导通层用糊剂;N:固体电解质部。

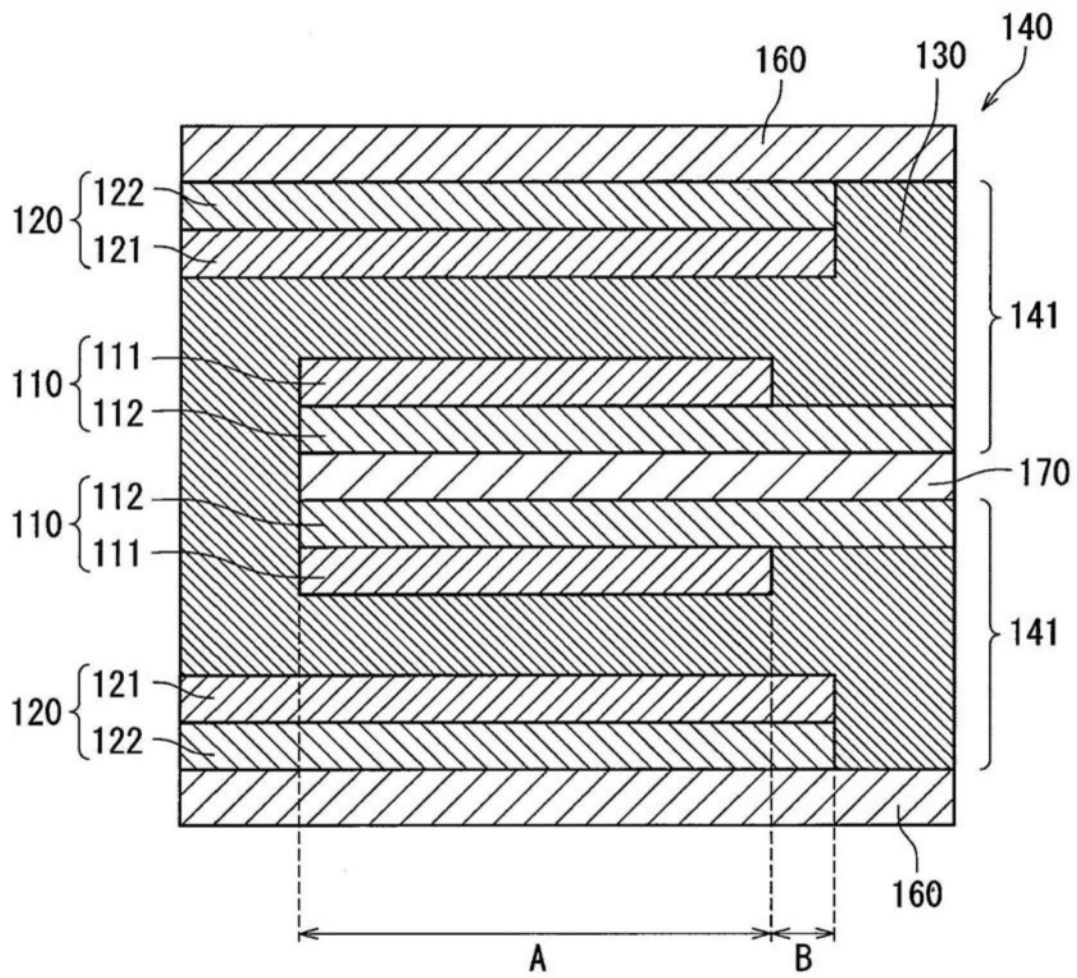


图1

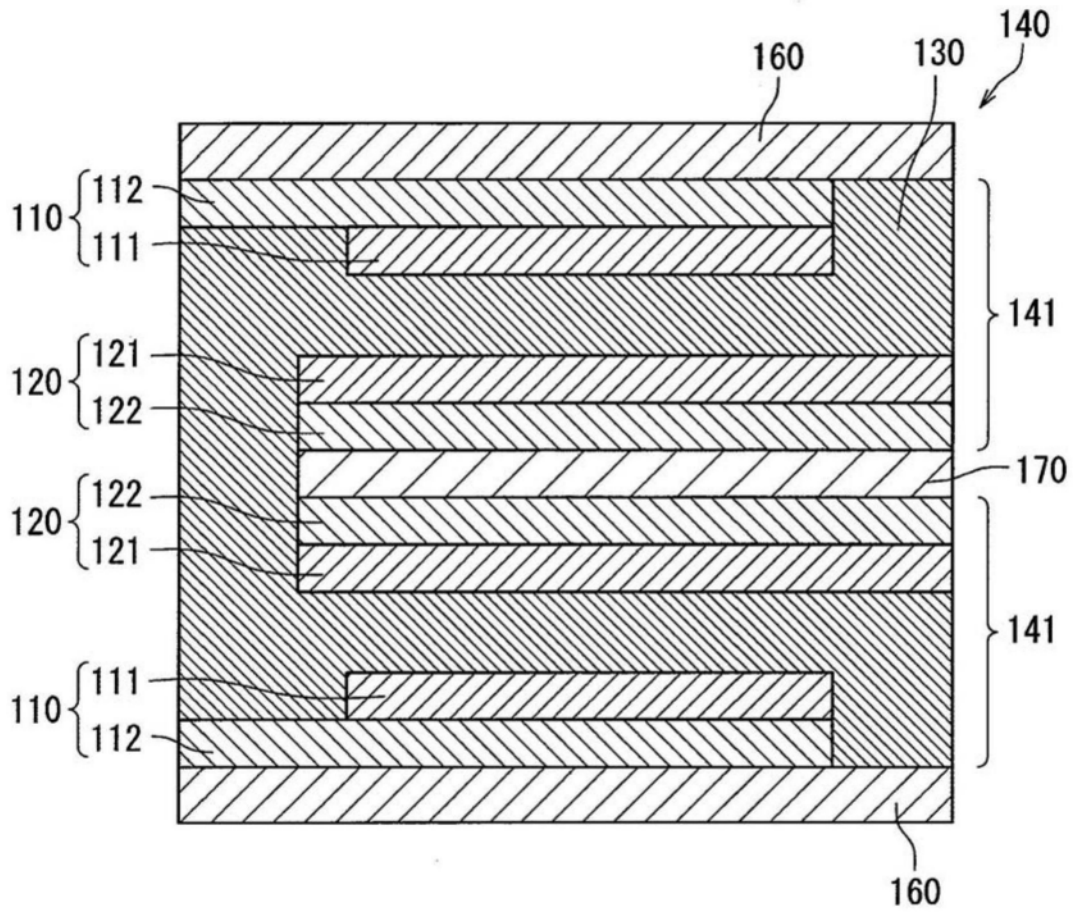


图2

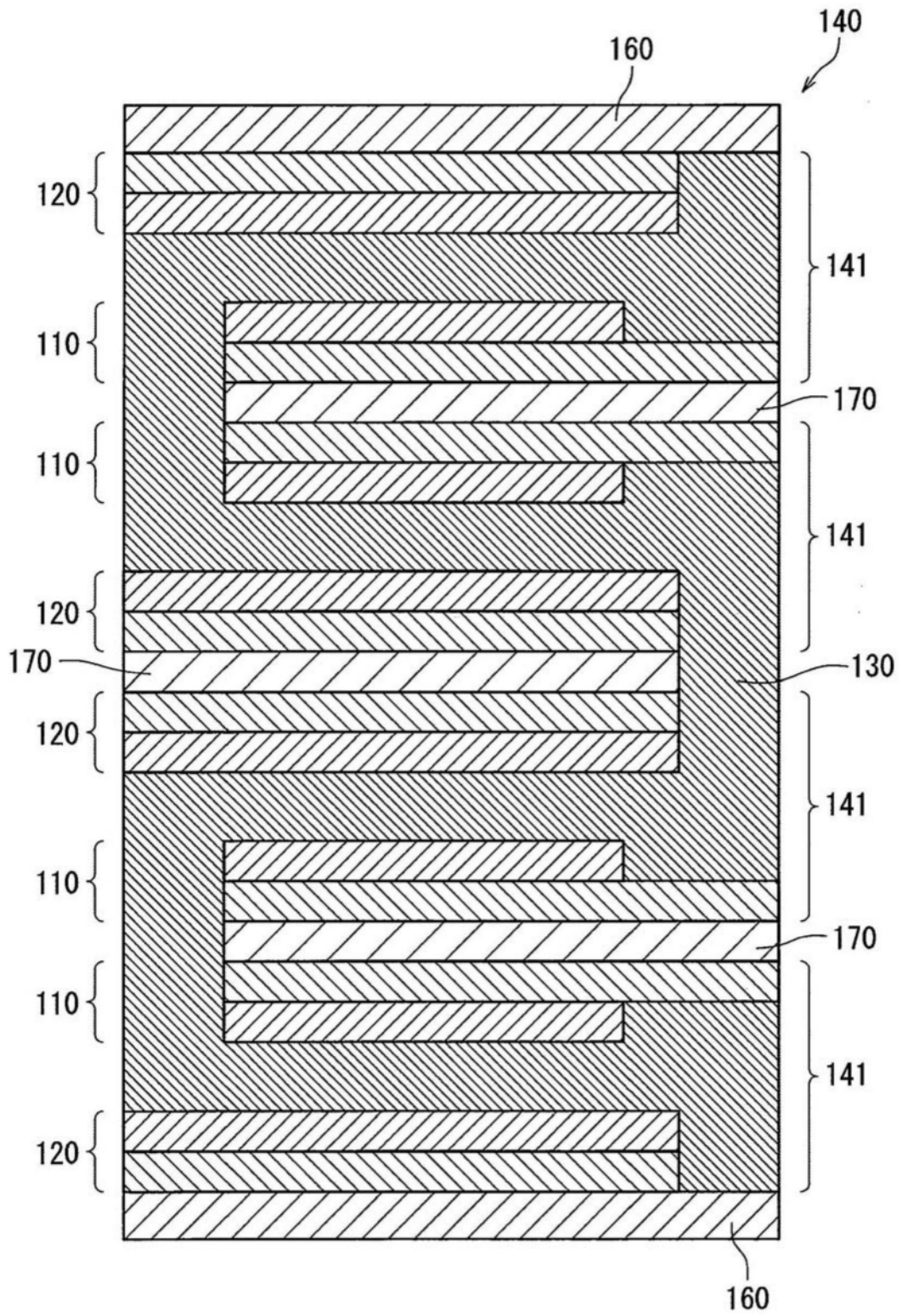


图3

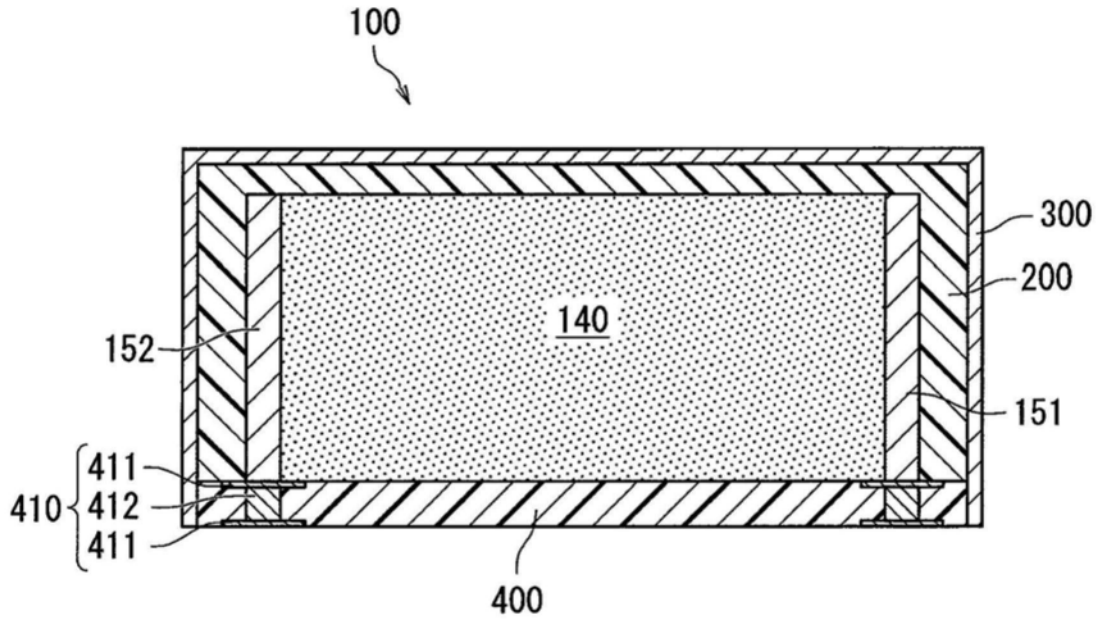


图4

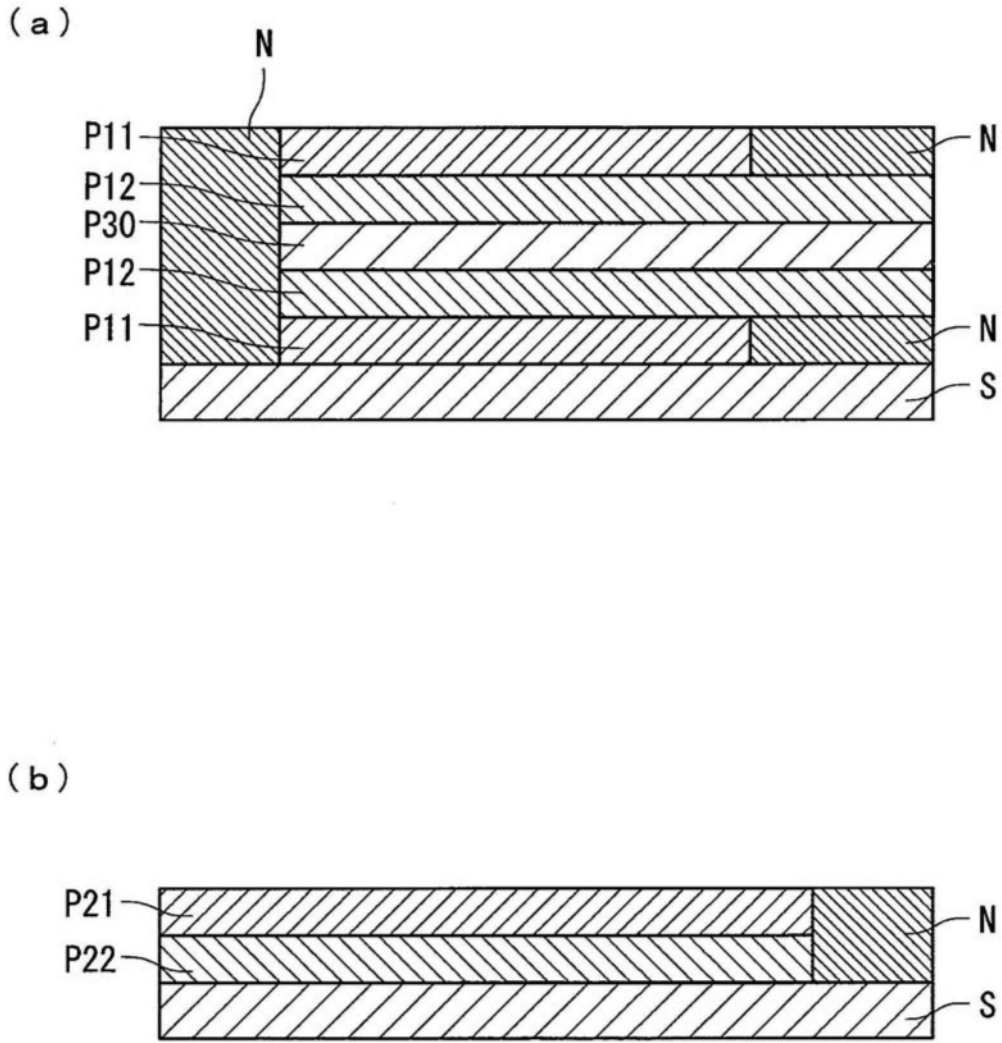


图5