

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7392828号
(P7392828)

(45)発行日 令和5年12月6日(2023.12.6)

(24)登録日 令和5年11月28日(2023.11.28)

(51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 4/70 (2006.01) H 0 1 M 4/70 Z
H 0 1 M 10/052 (2010.01) H 0 1 M 10/052

請求項の数 23 (全45頁)

(21)出願番号	特願2022-508492(P2022-508492)	(73)特許権者	000003067 T D K株式会社 東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(86)(22)出願日	令和3年3月30日(2021.3.30)	(74)代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/013638	(74)代理人	100113435 弁理士 黒木 義樹
(87)国際公開番号	WO2022/208682	(74)代理人	100124062 弁理士 三上 敬史
(87)国際公開日	令和4年10月6日(2022.10.6)	(72)発明者	青木 卓也 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内
審査請求日	令和4年2月9日(2022.2.9)	(72)発明者	東 修二 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 蓄電デバイス用電極およびリチウムイオン二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1表面および前記第1表面と反対側に位置する第2表面を有する樹脂層と、
前記樹脂層の前記第1表面側に位置する第1導電層と、
前記第1導電層の前記樹脂層と反対側に位置する第1粒子層と、
を含み、
前記樹脂層の厚さ方向に平行な断面において、
前記第1導電層は、前記樹脂層側に全体的に凸状に湾曲した凸部を複数含むとともに、
前記樹脂層側に対して全体的に凹状に湾曲するとともに前記複数の凸部のうち隣り合う2
つの凸部の間に配置された凹部を複数含む第1形状を有し、
前記隣り合う2つの凸部の頂点の一方から、前記凹部の底点までの前記厚さ方向におけ
る距離Hは、前記樹脂層の厚さよりも小さく、
前記複数の凹部の深さの平均が0.1 μm以上3.0 μm以下であり、かつ、前記第1粒
子層に含まれる粒子の平均粒子径が1~10 μmである、蓄電デバイス用電極。

10

【請求項2】

第1表面および前記第1表面と反対側に位置する第2表面を有する樹脂層と、
前記樹脂層の前記第1表面側に位置する第1導電層と、
前記第1導電層の前記樹脂層と反対側に位置する第1粒子層と、
を含み、
前記樹脂層の厚さ方向に平行な断面において、前記第1導電層は、第1形状を有し、前

20

記第 1 形状は、前記樹脂層側に全体的に凸状に湾曲した複数の凸部を含む第 1 の波形形状であり、前記第 1 の波形形状の前記厚さ方向における振幅は、前記樹脂層の厚さよりも小さく、

前記樹脂層の厚さは $3 \mu\text{m}$ 以上 $12 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ、前記第 1 粒子層に含まれる粒子の平均粒子径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である、蓄電デバイス用電極。

【請求項 3】

前記厚さ方向に平行な断面において、前記第 1 導電層の前記第 1 形状は、前記複数の凸部のうちの 1 つの凸部の両側に位置する 2 つの凹部を有し、

前記第 1 粒子層に含まれる粒子の少なくとも一部は、前記 2 つの凹部の間に位置する、請求項 1 または 2 に記載の蓄電デバイス用電極。

10

【請求項 4】

前記厚さ方向に平行な断面において、前記樹脂層の前記第 1 表面は、複数の第 1 凹領域を含み、

前記複数の第 1 凹領域のそれぞれの内部に、前記複数の凸部のうちの 1 つの凸部の少なくとも一部が位置している、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の蓄電デバイス用電極。

【請求項 5】

前記第 1 粒子層は、複数の活物質粒子を含む、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の蓄電デバイス用電極。

【請求項 6】

前記厚さ方向に平行な断面において、

前記第 1 導電層と前記樹脂層の前記第 1 表面との間に、1 以上の隙間を有し、

各隙間は、前記複数の凸部のうちの隣り合う 2 つの凸部の間に位置する、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の蓄電デバイス用電極。

20

【請求項 7】

前記厚さ方向に平行な断面であって、かつ、前記樹脂層の前記厚さ方向に垂直な幅方向の長さ L が $25 \mu\text{m}$ である単位断面において、

前記第 1 導電層の第 1 形状は、複数の凹部を有し、前記複数の凹部のそれぞれは、前記複数の凸部のうちの隣り合う 2 つの凸部の間に位置し、前記複数の凹部のうち、前記 1 以上の隙間に接する凹部の数は、1 以上 10 以下である、請求項 6 に記載の蓄電デバイス用電極。

30

【請求項 8】

前記厚さ方向に平行な断面であって、前記樹脂層の前記厚さ方向に垂直な幅方向の長さ L が $25 \mu\text{m}$ である単位断面において、前記長さ L に対する、前記 1 以上の隙間の、前記厚さ方向に垂直な幅 w_g の合計 T_w の割合 T_w / L は、 0.02 以上 0.5 以下である、請求項 6 または 7 に記載の蓄電デバイス用電極。

【請求項 9】

前記厚さ方向に平行な断面において、

前記第 1 導電層の前記複数の凸部は、前記樹脂層の前記第 1 表面に接する 2 つの凸部を含み、

前記第 1 導電層は、前記第 1 表面に接する 2 つの凸部の間に、前記第 1 表面から離れた第 1 部分を有する、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の蓄電デバイス用電極。

40

【請求項 10】

前記厚さ方向に平行な断面であって、前記樹脂層の前記厚さ方向に垂直な幅方向の長さ L が $25 \mu\text{m}$ である単位断面において、前記長さ L に対する、前記第 1 部分の前記幅方向における長さの合計 L_X の割合 L_X / L は、 0.02 以上 0.5 以下である、請求項 9 に記載の蓄電デバイス用電極。

【請求項 11】

前記厚さ方向に平行な断面であって、かつ、前記樹脂層の前記厚さ方向に垂直な幅方向の長さが $25 \mu\text{m}$ である単位断面において、前記複数の凸部の数は 2 以上 10 以下である、請求項 1 から 10 のいずれかに記載の蓄電デバイス用電極。

50

【請求項 1 2】

前記厚さ方向に平行な断面であって、かつ、前記樹脂層の前記厚さ方向に垂直な幅方向の長さが $25 \mu\text{m}$ である単位断面において、前記複数の第 1 凹領域の数は、1 以上 10 以下である、請求項 4 に記載の蓄電デバイス用電極。

【請求項 1 3】

前記厚さ方向に平行な断面であって、前記樹脂層の前記厚さ方向に垂直な幅方向の長さ L が $25 \mu\text{m}$ である単位断面において、前記長さ L に対する、前記第 1 導電層の前記樹脂層側の表面の長さ L_m の割合 L_m / L は、 1.04 以上 1.20 以下である、請求項 1 から 1 2 のいずれかに記載の蓄電デバイス用電極。

【請求項 1 4】

前記厚さ方向に平行な断面であって、かつ、前記樹脂層の前記厚さ方向に垂直な幅方向の長さ L が $25 \mu\text{m}$ である単位断面において、前記複数の凸部のうちの隣り合う 2 つの凸部の頂点を結ぶ線分と、その間に位置する凹部のうち前記線分から最も離れた点との距離 d_2 の最大値は、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 から 1 3 のいずれかに記載の蓄電デバイス用電極。

【請求項 1 5】

前記単位断面において、前記各隙間の前記厚さ方向に垂直な高さ h_g は、0 より大きく $3 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 7 または 8 に記載の蓄電デバイス用電極。

【請求項 1 6】

前記単位断面において、前記各隙間の前記厚さ方向に沿った高さ h_g と、前記厚さ方向に垂直な幅 w_g との比 w_g / h_g は 1 以上 2.0 以下である、請求項 7、8 および 1 5 のいずれかに記載の蓄電デバイス用電極。

【請求項 1 7】

前記厚さ方向に平行な断面であって、かつ、前記樹脂層の前記厚さ方向に垂直な幅方向の長さが $25 \mu\text{m}$ である単位断面において、前記第 1 導電層のうち最も薄い部分は、前記複数の凸部のいずれかに位置する、請求項 1 から 1 6 のいずれかに記載の蓄電デバイス用電極。

【請求項 1 8】

前記厚さ方向に平行な断面において、前記距離 H は、前記樹脂層の厚さの $1/2$ 未満である、請求項 1 に記載の蓄電デバイス用電極。

【請求項 1 9】

前記蓄電デバイス用電極は、
前記樹脂層の前記第 2 表面の側に位置する第 2 導電層と、
前記第 2 導電層の前記樹脂層と反対側に位置する第 2 粒子層と、
をさらに含み、
前記厚さ方向に平行な断面において、前記第 2 導電層は、前記樹脂層側に凸状に湾曲した複数の第 2 凸部を含む第 2 形状を有する、請求項 1 から 1 8 のいずれかに記載の蓄電デバイス用電極。

【請求項 2 0】

前記厚さ方向に平行な断面において、
前記複数の第 2 凸部は、前記厚さ方向において、前記第 1 形状における前記複数の凸部の 1 つと少なくとも部分的に重なる凸部と、前記複数の凸部のいずれとも重ならない凸部とを含む、請求項 1 9 に記載の蓄電デバイス用電極。

【請求項 2 1】

前記第 1 導電層は、前記樹脂層よりも薄く、前記第 1 導電層の厚さは、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $1.5 \mu\text{m}$ 以下であり、前記樹脂層の厚さは、 $3 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 から 2 0 のいずれかに記載の蓄電デバイス用電極。

【請求項 2 2】

前記第 1 導電層はアルミニウムを主成分として含み、
前記樹脂層は、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリイミ

10

20

30

40

50

ド、ポリエチレン、ポリスチレン、フェノール樹脂およびエポキシ樹脂のいずれか 1 種を少なくとも含む、請求項 1 から 2 1 のいずれかに記載の蓄電デバイス用電極。

【請求項 2 3】

正極と、

負極と、

前記負極と前記正極との間に配置されるセパレータと、

リチウムイオンを含む非水電解質と、を備え、

前記正極は、請求項 1 から 2 2 のいずれかに記載の蓄電デバイス用電極である、リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本開示は、蓄電デバイス用電極およびリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

二次電池の集電体として、樹脂フィルムの両面に金属層を形成した複合材を用いることが提案されている。下記の特許文献 1 および 2 は、そのような複合材を集電体に適用した二次電池用の電極を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0003】

【文献】米国特許出願公開第 2 0 2 0 / 0 3 7 3 5 8 4 号明細書

【文献】特開 2 0 1 4 - 7 5 1 9 1 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

リチウムイオン二次電池のような蓄電デバイスにおいては、レート特性のさらなる向上が求められている。

【0005】

本開示の一実施形態は、蓄電デバイスのレート特性を向上させることの可能な蓄電デバイス用電極を提供する。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示の一実施形態による蓄電デバイス用電極は、第 1 表面および前記第 1 表面と反対側に位置する第 2 表面を有する樹脂層と、前記樹脂層の前記第 1 表面側に位置する第 1 導電層と、前記第 1 導電層の前記樹脂層と反対側に位置する第 1 粒子層と、を含み、前記樹脂層の厚さ方向に平行な断面において、前記第 1 導電層は、前記樹脂層側に凸状に湾曲した複数の凸部と、前記複数の凸部のうち隣り合う 2 つの凸部の間に配置された凹部と、を含む第 1 形状を有し、前記隣り合う 2 つの凸部の頂点の一方から、前記凹部の底点までの前記厚さ方向における距離 H は、前記樹脂層の厚さよりも小さい。

40

【0007】

本開示の他の実施形態による蓄電デバイス用電極は、第 1 表面および前記第 1 表面と反対側に位置する第 2 表面を有する樹脂層と、前記樹脂層の前記第 1 表面側に位置する第 1 導電層と、前記第 1 導電層の前記樹脂層と反対側に位置する第 1 粒子層と、を含み、前記樹脂層の厚さ方向に平行な断面において、前記第 1 導電層は、第 1 形状を有し、前記第 1 形状は、前記樹脂層側に凸状に湾曲した複数の凸部を含む第 1 の波形形状であり、前記第 1 の波形形状の前記厚さ方向における振幅は、前記樹脂層の厚さよりも小さい。

【発明の効果】

【0008】

本開示の実施形態によると、蓄電デバイスのレート特性を向上させ得る蓄電デバイス用

50

電極が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本開示のある実施形態による第1電極を示す分解斜視図である。

【図2】図1に示す第1電極のXZ面に平行な断面の一部を示す模式的な断面図である。

【図3】第1導電層の形状を説明するための、第1電極の一部を示す模式的な断面図である。

【図4】図1に示す第1電極のYZ面に平行な断面の一部を示す模式的な断面図である。

【図5】第1電極の断面の一部を示す図であり、断面SEM像に基づく模式図である。

【図6】粒子層の粒子と第1導電層との関係を説明するための、第1電極の一部を示す模式的な断面図である。

10

【図7A】第1電極の他の例の一部を示す模式的な断面図である。

【図7B】第1電極の他の例の一部を示す模式的な断面図である。

【図8】第1電極のさらに他の例の一部を示す模式的な断面図である。

【図9】本開示の他の実施形態による第1電極を示す分解斜視図である。

【図10】図1に示す第1電極の一部を示す模式的な断面図である。

【図11】Z方向の特定方法を説明するための、第1電極の単位断面を示す模式的な断面図である。

【図12】距離Hを説明するための、第1電池の単位断面の一部を示す模式的な断面図である。

20

【図13】第1電極の単位断面の一部を示す図であり、断面SEM像に基づく模式図である。

【図14】凸部高さ d_1 および凹部深さ d_2 を説明するための第1電極の単位断面の一部を示す模式的な断面図である。

【図15】実施例2の電池2の単位断面 $U_2 - 1$ を示す断面SEM像に基づく模式図である。

【図16】第1電極の単位断面の一部を示す図であり、断面SEM像に基づく模式図である。

【図17】隙間 g のパラメータを説明するための、第1電極の単位断面を示す模式的な断面図である。

30

【図18】粒子層を形成する前における積層膜の断面の一部を示す図であり、断面SEM像に基づく模式図である。

【図19】蓄電デバイスの一例を示す部分切り取り図である。

【図20】図19に示す蓄電デバイスからセルを取り出して示す分解斜視図である。

【図21】蓄電デバイスの他の一例を示す部分切り取り図である。

【図22】図21に示す蓄電デバイスからセルおよびリードを取り出して示す分解斜視図である。

【図23】実施例の電池6の単位断面 $U_6 - 1$ を示す断面SEM像に基づく模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

40

以下、図面を参照しながら、本開示の実施形態を説明する。以下の説明で提示される数値、形状、材料、ステップ、そのステップの順序などは、あくまでも一例であって、技術的に矛盾が生じない限りにおいて種々の改変が可能である。また、以下に説明する各実施形態も、あくまでも例示であり、技術的に矛盾が生じない限りにおいて種々の組み合わせが可能である。

【0011】

本開示の図面に表された部材のそれぞれの寸法、形状等は、説明の便宜のために誇張されていることがある。また、本開示の図面では、過度の複雑さを避けるために、一部の部材を取り出して図示したり、一部の要素の図示を省略したりすることがある。そのため、本開示の図面に表された部材のそれぞれの寸法および部材間の配置は、実際のデバイスに

50

おける部材のそれぞれの寸法および部材間の配置を反映しないことがある。本開示における「垂直」および「直交」は、2つの直線、辺、面等が厳密に90°の角度をなしていることに限られず、90°から±5°程度の範囲にある場合を含む。また、「平行」は、2つの直線、辺、面等が0°から±5°程度の範囲にある場合を含む。

【0012】

本明細書において、「セル」の用語は、少なくとも一対の正極および負極が一体的に組み立てられた構造を指す。本明細書の「電池」の用語は、互いに電気的に接続された1以上の「セル」を有する、電池モジュール、電池パック等の種々の形態を包括する用語として用いられる。

【0013】

(実施形態)

本開示による蓄電デバイス用電極(以下、単に「電極」と略す。)の一実施形態は、第1表面および第2表面を有する樹脂層と、樹脂層の第1表面に位置する第1導電層と、第1粒子層とを備える。「粒子層」は、複数の粒子を含む層であり、この層は粒子以外の材料を含んでいてもよい。粒子の形状およびサイズは、第1粒子層が樹脂層に固着され得る限り、特に限定されない。第1粒子層は、第1導電層の樹脂層と反対側に位置する。第1粒子層は、例えば、複数の活物質粒子を含む活物質粒子層である。

【0014】

本実施形態の電極では、第1導電層および樹脂層を含む積層膜は、集電体として機能し得る。本明細書では、このような積層膜を「複合フィルム」と呼ぶことがある。複合フィルムは、樹脂層の第2表面に位置する導電層をさらに有してもよい。つまり、複合フィルムは、樹脂層の両面にそれぞれ導電層が設けられた積層構造を有してもよい。この場合、樹脂層の第2表面に形成された導電層を「第2導電層」と呼ぶ。第2導電層も、第1導電層と同様に、粒子層の厚さ方向に平行な断面において、樹脂層側に凸状に湾曲した複数の凸部を含む形状を有してもよい。このような断面形状を「第2形状」と呼ぶ。本明細書において、第1導電層および第2導電層を「導電層」と総称することがある。

【0015】

本実施形態の電極は、リチウムイオン二次電池などの蓄電デバイスの正極、負極、またはその両方に用いられ得る。蓄電デバイスは、一対の正極および負極からなる単層型セルを有してもよいし、正極および負極を複数対有する積層型セルを有してもよい。これらの蓄電デバイスおよびセルにおいて、正極および負極のうち的一方を「第1電極」、他方を「第2電極」と呼ぶことがある。また、正極および負極を「電極」と総称することがある。

【0016】

以下、図面を参照しながら、本実施形態の電極、および、本実施形態を用いた蓄電デバイスをより具体的に説明する。

【0017】

[電極構造]

図1および図2は、本実施形態の蓄電デバイス用電極(以下、単に「電極」と略す。)の一例を示す模式図である。図1は、電極の模式的な分解図である。図2は、図1に示す電極の模式的な断面図であり、図中に点線で囲まれた領域の拡大断面図を併せて示す。簡単のため、正極および負極を一対のみ有する単層型セルに用いられる電極を例示している。本明細書では、説明の便宜のために、図面に、互いに直交する3つの方向であるX方向、Y方向およびZ方向を示す矢印が示されている。図2は、Z方向に平行な断面(XY面に垂直な断面)を示す。

【0018】

図1に示すように、第1電極110は、複合フィルム100と、複合フィルム100に支持された第1材料層111とを有する。複合フィルム100は、上面100aおよび下面100bを有する。第1材料層111は、複合フィルム100の上面100aに配置されている。図示する例では、複合フィルム100の一部の領域のみに第1材料層111が配置されている。複合フィルム100は、Z方向から見て第1材料層111に重なる領域

10

20

30

40

50

110eと、Z方向から見て第1材料層111の外側に位置する(第1材料層111と重ならない)タブ領域100tとを含む。タブ領域100tは、例えば、リードとの接続に使用される。

【0019】

図2に示すように、複合フィルム100は、樹脂層30と、樹脂層30に支持された第1導電層10とを有する。図2に示す例において、樹脂層30、第1導電層10および第1材料層111は、Z方向に沿って積層されている。Z方向を「樹脂層30の厚さ方向」と呼ぶことがある。

【0020】

樹脂層30は、第1表面31、および、第1表面31と反対側に位置する第2表面32を有する。樹脂層30は厚さTを有する。厚さTは、後述するように、例えば、第1表面31と第2表面32とのZ方向における平均距離である。

10

【0021】

第1導電層10は、樹脂層30の第1表面31側に位置している。第1導電層10は、樹脂層30と反対側に位置する外側表面10a、および、樹脂層30側に位置する内側表面10bを有する。

【0022】

第1材料層111は、第1導電層10の樹脂層30と反対側に位置している。つまり、第1材料層111は、第1導電層10の外側表面10a側に位置している。第1材料層111は、複数の粒子を含む粒子層である。「粒子層」は、前述したように、複数の粒子を含む層であればよく、粒子以外の物質(例えばバインダ)を含んでいてもよい。複数の粒子の材料は特に限定されない。複数の粒子は、例えば、活物質粒子、導電性粒子、またはその両方を含んでもよい。

20

【0023】

図示する例では、複合フィルム100の上面100aは、例えば、第1導電層10の外側表面10aである。複合フィルム100の下面100bは、例えば、樹脂層30の第2表面32である。後述するように、複合フィルム100は、樹脂層30の第2表面32側に位置する第2導電層をさらに有してもよい。その場合には、複合フィルム100の下面100bは、第2導電層の外側表面であってもよい。なお、本明細書においては、「上面」、「下面」、「上層」および「下層」等の、「上」または「下」を含む用語を使用することがある。しかしながら、これは、部材間の相対的な配置を説明するための便宜であって蓄電デバイスの使用時の姿勢を限定する意図ではない。例えば、「上面」は、図のZ方向の正側に位置する面を指し、「下面」は、図のZ方向の負側に位置する面を指す。

30

【0024】

次に、図2に示す拡大図を参照して、本実施形態における電極構造をさらに詳細に説明する。本明細書では、第1導電層および樹脂層の形状の説明は、主にZ方向に平行な断面を用いて行う。以下の説明で、「Z方向に平行な断面において」を、単に「断面視において」と記載する場合がある。

【0025】

<第1導電層の第1形状>

40

図2に拡大して示すように、Z方向に平行な断面において、第1電極110の第1導電層10は、複数の凸部(「第1凸部」と呼ぶことがある)11を含む第1形状を有する。第1形状は、隣り合う2つの凸部11の間に位置する凹部12(「第1凹部」と呼ぶことがある)をさらに含んでもよい。図2に示す例では、第1形状は、複数の凸部11および複数の凹部12を有する。

【0026】

各凸部11は、断面視において、樹脂層30側に凸状に湾曲している湾曲部である。つまり、第1導電層10の両面(外側表面10aおよび内側表面10b)は、凸部11において、樹脂層30側に凸状に曲がっている。図示する例では、「樹脂層側」は、Z方向の負側(-Z側)である。凸部11において、第1導電層10の外側表面10aおよび内側

50

表面 10 b は、同じ方向（樹脂層 30 側）に凸状に湾曲しているが、互いに平行でなくてもよい。Z 方向に平行な断面において、凸部 11 は、全体として、樹脂層 30 側に凸状に湾曲していればよく、凸部 11 の上面および / または下面（この例では、第 1 導電層 10 の外側表面 10 a および内側表面 10 b のうち凸部 11 に位置する部分）が、段差や、直線で表される平坦面などを含んでもよい。

【0027】

本明細書では、断面視において、ある層（またはある面）が「湾曲する」とは、その層（または面）の断面形状が、全体として曲がっている形状を意味する。従って、断面視において「湾曲した形状」とは、角部のない 1 以上の弧状部分によって構成される形状だけでなく、弧状部分および直線部分によって構成される形状も含んでいてもよい。なお、「弧状」は、断面視において曲線状であることを意味し、弓なりの形状を有すること、あるいは、円弧を描いていることに限定されない。

10

【0028】

各凸部 11 は、頂点 11 a を有する。「凸部の頂点」は、例えば、Z 方向に平行な断面において、第 1 導電層 10 の内側表面 10 b のうち、その凸部 11 の最も - Z 側（すなわち樹脂層 30 の第 2 表面 32 側）に位置する点である。図 2 に例示する断面では、頂点 11 a は、その凸部 11 の樹脂層側の表面の極小点となる点である。つまり、各頂点 11 a は、断面視において、内側表面 10 b の形状を曲線とみなしたときの極小点に相当する点である。凸部 11 は、頂部に略平坦な頂面を有してもよい。凸部 11 の頂面が XY 面に平行な場合には、頂点 11 a は、頂面における任意の一点であってもよい。

20

【0029】

各凹部 12 は、隣り合う 2 つの凸部 11 の間に位置する部分であればよく、凹部 12 の断面形状は特に限定されない。各凹部 12 は、断面視において、樹脂層 30 に対して凹状に湾曲した湾曲部を含んでもよいし、湾曲していない平坦部分を含んでもよい。あるいは、凹状に湾曲した湾曲部と平坦部分とを含んでもよい。「平坦部分」は、例えば、断面視において、第 1 導電層 10 の外側表面 10 a および内側表面 10 b が、互いに平行な直線で示される部分を含む。図 2 に例示する断面では、各凹部 12 は、樹脂層 30 に対して凹状に湾曲している。つまり、第 1 導電層 10 の外側表面 10 a および内側表面 10 b は、凹部 12 において、樹脂層 30 に対して凹状に曲がっている。凹部 12 において、第 1 導電層 10 の外側表面 10 a および内側表面 10 b は、同じ方向に湾曲しているが、互いに平行でなくてもよい。

30

【0030】

各凹部 12 は、底点 12 b を有する。「凹部の底点」は、例えば、Z 方向に平行な断面において、第 1 導電層 10 の内側表面 10 b のうち、その凹部 12 の最も + Z 側に位置する点である。図示する断面では、底点 12 b は、凹部 12 の樹脂層側の表面の極大点となる点である。つまり、各底点 12 b は、断面視において、内側表面 10 b の形状を曲線とみなしたときの極大点に相当する点である。なお、各凹部 12 の樹脂層側の表面は、XY 面に平行な底面を有してもよい。この場合の底点は、底面における任意の 1 点であってもよい。

【0031】

凸部 11 と凹部 12 との境界は、例えば、以下のようにして定義することができる。図 3 は、第 1 導電層の形状を説明するための部分拡大図である。Z 方向に平行な断面において、第 1 導電層 10 の内側表面 10 b を示す曲線は、例えば、1 つの凸部 11 の頂点（ここでは極小点）11 a 1 と、凸部 11 の - X 側に位置する凹部 12 の底点（ここでは極大点）12 b 1 と、凸部 11 の + X 側に位置する凹部 12 の底点 12 b 2 と、頂点 11 a 1 と底点 12 b 1 との間に位置する変曲点 c 1 と、頂点 11 a 1 と底点 12 b 2 との間に位置する変曲点 c 2 とを有する。「変曲点」は、曲線が下に凸から上に凸へ変化する点、または、下に凸から上に凸に変化する点を指す。変曲点 c 1 を通る Z 方向に平行な線 15、および、変曲点 c 2 を通る Z 方向に平行な線 16 を、それぞれ、凸部 11 とその両側に位置する凹部 12 との境界線としてもよい。凸部 11 の X 方向における幅は、例えば、線 1

40

50

5と線16と間の距離となる。なお、Z方向に平行な断面において、第1導電層10の内側表面10bを示す線が段差や直線部分を含む場合には、例えば画像解析によって、内側表面10bを示す近似的な曲線を求め、その曲線から変曲点を求めてもよい。

【0032】

本実施形態では、図2に示すように、Z方向に平行な断面において、第1導電層10の隣り合う2つの凸部11の頂点11aの一方から、凹部12の底点12bまでのZ方向における距離Hは、樹脂層30の厚さTよりも小さい。例えば、Z方向に平行な断面であり、かつ、所定の幅（Z方向に垂直な幅）を有する断面において、複数の凸部11のそれぞれの距離Hは、いずれも厚さTよりも小さくてもよい。所定の幅は、例えば、後述する基準長さL（例えば25 μ m）であってもよい。

10

【0033】

図2に示すように、第1導電層10の第1形状は、波形形状であってもよい。「波形形状」は、例えば、複数の凸部11と複数の凹部12とを繰り返し有する「うねり」のような形状を含む。波形形状では、樹脂層30側に凸状に湾曲した凸部11と、樹脂層30側に凹状に湾曲した部分を含む凹部12とが交互に配置されていてもよい。波形形状は、波の高さ、振幅、または波長がランダムに変化するものを含む。なお、第1導電層10は全体として波形形状を有していればよく、例えば、凸部間に平坦部分を含んでもよい。図示する例では、第1導電層10の波形形状（「第1の波形形状」と呼ぶことがある）は、樹脂層30の厚さTよりも小さい振幅Amを有する。振幅Amは、例えば、画像解析ソフトを用いて、Z方向に平行な断面における、第1導電層10の内側表面10bのプロファイルから求めてもよい。振幅の観察、解析、測定などは、他の方法で行ってもよい。観察は観察用サンプルを作製して行うことができる。例えば、電極を樹脂に包埋し、研磨で断面を露出させた後、イオンミリングで断面の精密仕上げを行うことにより、観察用サンプルを作製する。次いで、例えば、キーエンスのマイクロスコープなどを用いて観察用サンプルの観察および解析を行うことで、振幅Amを求めてもよい。あるいは、例えば、Z方向に平行な断面であり、かつ、所定の幅（基準長さL）を有する断面写真から、波形形状の最も-Z側に位置する点と、最も+Z側に位置する点とのZ方向における距離の1/2を求めて、波形形状の振幅としてもよい。

20

【0034】

本明細書では、「第1形状」および「波形形状」は、凹部12および凸部11の配列に規則性を有しない形状も含む。例えば、隣接する2つの凸部11の頂点11aのX方向における距離（波形の波長に相当する）は一定でなくともよい。図示するように、凸部11の配列ピッチはランダムであってもよい。凸部11の配列ピッチは、例えば、凸部11の頂点11a間のX方向における距離である。また、複数の凸部11のサイズおよび複数の凹部12のサイズは均一でなくともよい。第1形状における凸部11の配列ピッチ、凸部11および凹部12のサイズなどは、後述するように、Z方向に平行な断面を示す顕微鏡画像から求めることができる。

30

【0035】

図2に示す拡大図は、第1電極110のX方向に平行な断面（XZ断面）を示している。本実施形態の第1導電層10は、XY面に垂直な断面のうち、X方向に交差する他の方向（例えばY方向）に平行な断面においても、複数の凸部11を含む第1形状を有し得る。

40

【0036】

図4は、図1に示す第1電極110のYZ断面の一部を拡大して示す模式図である。図4に示すように、X方向に直交するY方向に平行な断面においても、第1導電層10は、複数の凸部11を含む第1形状を有している。ここでは、X方向、Y方向以外の方向における断面を図示していないが、XY面における3以上の異なる方向の断面においても、第1導電層10は第1形状を有してもよい。これにより、第1導電層10の面内において、応力の集中を抑え、より均等に応力を緩和できる。複数の凸部11は、XY面においてランダムに配置されていてもよい。

【0037】

50

なお、第1形状における凸部11および凹部12の配置は上記に限定されない。複数の凸部11および複数の凹部12は、規則的に配列されたものであってもよい。「規則的に配列される」とは、凸部の配列ピッチ、凸部および/または凹部のサイズなどが、周期的に変化するように配置された場合も含む。

【0038】

図2に示す第1電極110では、樹脂層30に支持された第1導電層10が上述したような第1形状を有し、かつ、樹脂層30の厚さTが第1形状の距離Hよりも大きい。または、第1導電層10の第1形状は波形形状であり、樹脂層30の厚さTよりも小さい振幅Amを有する。これにより、粒子層である第1材料層111から第1導電層10にかかる応力を、第1導電層10および樹脂層30の変形によって緩和できる。従って、第1電極110の導電性の低下などの劣化を抑制できる。ここでいう「第1材料層から第1導電層にかかる応力」は、第1導電層10上に粒子層を形成する工程（例えばカレンダ工程）において第1導電層10にかかる応力、蓄電デバイスの動作時に粒子層の膨張・収縮によって第1導電層10にかかる応力などを含み得る。後述するように、第1電極110は、第1形状を有する第1導電層10と樹脂層30との間において隙間を有し得る。これにより、第1導電層10の形成時に生じた第1導電層10の内部応力を低減できるので、内部応力に起因する導電性の低下を抑制できる。

10

【0039】

・第1形状の形成領域

図2を参照して、第1形状が形成されている範囲の一例を説明する。第1導電層10は、少なくとも部分的に第1形状を有していればよい。第1導電層10のうち第1形状を有する部分を「第1領域」と呼ぶ。第1領域は、Z方向において、第1材料層111と少なくとも部分的に重なっている。Z方向において第1領域の全体が第1材料層111と重なっていてもよい。つまり、第1電極110のうち、Z方向において第1材料層111に重なる領域100eの全体に亘って、第1形状が形成されていてもよい。第1材料層111と樹脂層30との間において、第1導電層10が第1形状を有することで、第1電極110を用いた蓄電デバイスにおいて、第1材料層111の膨張・収縮によって第1導電層10にかかる応力を緩和することができる。

20

【0040】

一例として、第1導電層10のうち領域100eに位置する部分が第1形状を有する第1領域であり、タブ領域100tに位置する部分が平坦領域であってもよい。平坦領域は、例えば、第1導電層10の内側表面10bおよび外側表面10aがXY面に平行となる領域である。平坦領域は、第1導電層10の内側表面10bのZ方向における高低差が、タブ領域100tにおける第1導電層10の厚さの5%以内の領域を含む。

30

【0041】

<樹脂層の第1表面の形状>

図2に示すように、Z方向に平行な断面において、樹脂層30の第1表面31は、複数の凹領域（「第1凹領域」と呼ぶことがある）312を含んでもよい。第1表面31は、複数の凹領域312のうち隣り合う2つの凹領域312の間に凸領域（「第1凸領域」と呼ぶことがある）311を含んでもよい。本実施形態では、樹脂層30の第1表面31は、複数の凹領域312および複数の凸領域311を含む。

40

【0042】

各凹領域312は、断面視において、第1表面31のうち凹状に湾曲した領域であり、例えば、第1表面31に形成された「窪み」を含む。図2に示す例では、各凹領域312は、Z方向において、第1導電層10における複数の凸部11の1つに対応して配置されている。凸部11に「対応して配置される」とは、Z方向から見たときに、各凹領域312が、対応する凸部11と少なくとも部分的に重なる場合を含む。例えば、各凹領域312において最も-Z側に位置する点が、Z方向から見たときに、対応する凸部11に重なっていてもよい。

【0043】

50

凸領域 3 1 1 は、凸状に湾曲した領域であってもよいし、略平坦（例えば X Y 面に平行）であってもよい。各凸領域 3 1 1 は、Z 方向において、第 1 導電層 1 0 における複数の凹部 1 2 の 1 つに対応して配置されていてもよい。つまり、Z 方向から見たときに、各凸領域 3 1 1 は、対応する 1 つの凹部 1 2 と少なくとも部分的に重なっていてもよい。例えば、各凸領域 3 1 1 のうち最も + Z 側に位置する点が、Z 方向から見たときに、対応する 1 つの凹部 1 2 に重なっていてもよい。

【 0 0 4 4 】

樹脂層 3 0 の第 1 表面 3 1 における凹領域 3 1 2 の配列はランダムであってもよい。また、凹領域 3 1 2 および凸領域 3 1 1 のサイズも均一でなくてもよい。

【 0 0 4 5 】

樹脂層 3 0 の第 1 表面 3 1 は、例えば、複数の凹領域 3 1 2 を含む波形形状であってもよい。第 1 表面 3 1 には、凸領域 3 1 1 と凹領域 3 1 2 とが交互に配置されていてもよい。なお、「波形形状」は、第 1 導電層 1 0 における波形形状と同様に、凹領域 3 1 2 の配列に規則性を有しない形状を含む。また、第 1 表面 3 1 が全体として波形形状を有していればよく、例えば、凹領域 3 1 2 間に平坦部分を有してもよい。

【 0 0 4 6 】

図示する例では、樹脂層 3 0 と第 1 導電層 1 0 とは直接接しているが、樹脂層 3 0 と第 1 導電層 1 0 との間に、部分的に隙間が形成されていてもよい。また、後述するように、樹脂層 3 0 と第 1 導電層 1 0 との間に、他の固体層が介在していてもよい。

【 0 0 4 7 】

< 第 1 導電層および樹脂層の形状と粒子層との関係 >

次いで、粒子層である第 1 材料層における 1 つの粒子と、第 1 導電層の第 1 形状および樹脂層の第 1 表面の形状との関係の一例を説明する。

【 0 0 4 8 】

図 5 は、第 1 電極 1 1 0 の断面の一部を示す図であり、走査電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）で観察して得られた断面 SEM 像に基づく模式図である。図 5 に示すように、Z 方向に平行な断面において、第 1 材料層（粒子層）1 1 1 に含まれる複数の粒子のうち、第 1 材料層 1 1 1 と複合フィルム 1 0 0 との界面近傍に位置するある粒子 p 1 は、第 1 導電層 1 0 における 1 つの凸部 1 1 p に対応して配置されていてもよい。また、凸部 1 1 p は、樹脂層 3 0 の 1 つの凹領域 3 1 2 p に対応して配置されていてもよい。同様に、他の粒子 q 1 は、第 1 導電層 1 0 の凸部 1 1 q に対応して配置され、凸部 1 1 q は、樹脂層 3 0 の凹領域 3 1 2 q に対応して配置されていてもよい。「対応して配置される」とは、前述したように、Z 方向において少なくとも部分的に重なる場合を含む。図示するように、第 1 導電層 1 0 の厚さは、Z 方向において粒子 p 1 に重なる部分で、その両側に位置する部分よりも小さくなり得る。つまり、第 1 導電層 1 0 の厚さは、凸部 1 1 p で、凹部 1 2 よりも小さくなり得る。ここで、「第 1 導電層の厚さ」は、第 1 導電層 1 0 の外側表面 1 0 a と内側表面 1 0 b との Z 方向における距離を指す。

【 0 0 4 9 】

図 6 は、第 1 材料層 1 1 1 の 1 つの粒子 p 1 と、第 1 導電層 1 0 および樹脂層 3 0 の第 1 表面 3 1 との関係を示すための模式的な断面図である。図 6 に示すように、Z 方向に平行な断面において、第 1 材料層 1 1 1 に含まれる粒子 p 1 の少なくとも一部は、第 1 導電層 1 0 における凸部 1 1 p の両側に位置する 2 つの凹部 1 2 の間に位置している。粒子 p 1 は、例えば活物質粒子である。粒子 p 1 は、凸部 1 1 p の上面に直接接していてもよいし、接していなくてもよい。凸部 1 1 p の少なくとも一部は、樹脂層 3 0 の 1 つの凹領域 3 1 2 p の内部に位置していてもよい。この例では、凸部 1 1 p は、凹領域 3 1 2 p の上面に直接接しているが、接していなくてもよい。

【 0 0 5 0 】

このような関係から、第 1 導電層 1 0 における凸部 1 1 p は、第 1 材料層 1 1 1 に含まれる粒子 p 1 の少なくとも一部を受けている（receive）といえる。また、第 1 導

10

20

30

40

50

電層 10 は、粒子 p 1 の少なくとも一部を受け入れることができる（収容できる）ように湾曲しているともいえる。

【0051】

図示する例では、樹脂層 30 における凹領域 312 p は、第 1 導電層 10 における凸部 11 p の少なくとも一部を受けている。つまり、凹領域 312 p の内部に、凸部 11 p の少なくとも一部を受け入れて（収容して）いる。凹領域 312 のそれぞれが、対応する 1 つの凸部 11 の少なくとも一部を受けていてもよい。

【0052】

粒子 p 1 と第 1 導電層 10 および樹脂層 30 とが上記の関係を有することで、例えば、第 1 電極 110 を用いた電池において、第 1 材料層 111 に含まれる粒子（例えば活物質粒子）p 1 の膨張・収縮に起因する力を、第 1 導電層 10 の凸部 11 および樹脂層 30 の凹領域 312 の局所的な変形で吸収できる。この結果、粒子 p 1 の膨張・収縮によって、複合フィルム 100 全体が大きく変形したり、第 1 導電層 10 に著しく薄い部分が形成されたり、クラック（亀裂）や破れが生じたりすることが抑制されるので、第 1 導電層 10 の抵抗の増大を抑制できる。

【0053】

上記の構造を得るためには、例えば、凸部 11 p の両側に位置する 2 つの凹部 12 の底点 12 b の X 方向における距離 L b は、粒子 p 1 のサイズ（例えば X 方向の最大幅）の 1 倍以上 3 倍以下であってもよい。一例として、SEM で観察された断面において、第 1 材料層 111 の粒子 p 1 の X 方向の最大幅 L p が 2 ~ 3 μm であるとき、距離 L b は、4 ~ 9 μm であってもよい。

【0054】

なお、第 1 導電層 10 のうちの少なくとも 1 つの凸部 11 が、第 1 材料層 111 の粒子を受けていればよく、全ての凸部 11 が粒子と対応して配置されていなくてもよい。同様に、樹脂層 30 の凹領域 312 の少なくとも 1 つが、粒子を受けている凸部 11 に対応して配置されていればよい。また、樹脂層 30 と第 1 導電層 10 との間に他の層が介在する場合には、樹脂層 30 の第 1 表面 31 に、粒子および凸部に対応した凹領域が形成されないこともある。

【0055】

< 第 1 導電層と樹脂層との隙間 >

図 7 A および図 7 B は、それぞれ、第 1 電極の他の例を示す模式的な拡大断面図であり、第 1 導電層 10 と樹脂層 30 との界面近傍を示す。

【0056】

図 7 A に示すように、第 1 電極 110 は、Z 方向に平行な断面において、第 1 導電層 10 の内側表面 10 b と樹脂層 30 の第 1 表面 31 との間に、1 以上の隙間（gap）g を有してもよい。各隙間 g は、Z 方向に直交する方向（ここでは X 方向）において、複数の凸部 11 のうちの 2 つの凸部 11 の間に位置する。隙間 g は、空気層を含んでいてもよい。隙間 g の内部に、電解質等の他の物質を含んでもよい。

【0057】

本明細書では、「隙間」は、第 1 電極 110 において Z 方向に積層された複数の固体層のうち、上下に隣り合う 2 つの固体層（「第 1 固体層」および「第 2 固体層」と呼ぶ）が、Z 方向に部分的に互いに離れることで生じた部分（例えば空間）を指す。隙間 g は、第 1 固体層および第 2 固体層で囲まれた内部空間であってもよい。図示する例では、第 1 固体層が樹脂層 30 であり、第 2 固体層が第 1 導電層 10 であり、樹脂層 30 と第 1 導電層 10 とが部分的に離れることで隙間 g が形成されている。なお、隙間 g は、Z 方向において、第 1 導電層 10 と樹脂層 30 の第 1 表面 31 との間に配置されていればよい。後述するように、第 1 導電層 10 と樹脂層 30 との間に他の固体層が設けられる場合には、他の固体層と、樹脂層 30 または第 1 導電層 10 との間に隙間が設けられてもよい。

【0058】

図 7 A に示す例では、2 つの隙間 g は、第 1 導電層 10 の隣り合う 2 つの凸部 11 の間

10

20

30

40

50

に配置されている。隙間 g は、例えば空気層である。隙間 g は、第 1 導電層 10 の内側表面 10 b および樹脂層 30 の第 1 表面 31 の間に位置し、内側表面 10 b および第 1 表面 31 に接している。隙間 g は、内側表面 10 b および第 1 表面 31 で囲まれていてもよい。言い換えると、第 1 導電層 10 は、樹脂層 30 の第 1 表面 31 に接する部分と、第 1 表面 31 から離れた (spaced apart) 第 1 部分 10 X とを有する。ここで、「第 1 表面に接する凸部」とは、凸部 11 の少なくとも一部 (例えば凸部 11 の頂点 11 a を含む部分) が第 1 表面 31 に接している場合を含む。第 1 部分 10 X は、第 1 表面 31 に接していない。第 1 部分 10 X は、樹脂層 30 の第 1 表面 31 に接する 2 つの凸部 11 の間に配置されている。

【0059】

図 7 B に示すように、隙間 g は、Z 方向に垂直な方向に、2 以上の凸部 11 に亘って延びていてもよい。図示する例では、第 1 導電層 10 は、+X 方向に、凸部 11 i、凸部 11 j および凸部 11 k をこの順で有している。隙間 g は、凸部 11 i と凸部 11 k との間において、凸部 11 i 側から、凸部 11 j を超えて凸部 11 k 側に +X 方向に延びている。この場合には、第 1 導電層 10 のうち隙間 g に接する部分全体が、1 つの第 1 部分 10 X となる。つまり、図示する例では、第 1 導電層 10 において、第 1 部分 10 X は、樹脂層 30 の第 1 表面 31 に接する 2 つの凸部 11 i および 11 k の間に位置する。

【0060】

第 1 導電層 10 と樹脂層 30 との間に隙間 g が配置されていると、第 1 導電層 10 の内部応力を低減できる。また、第 1 材料層 111 から第 1 導電層 10 にかかる応力をより効果的に緩和できる。

【0061】

第 1 導電層 10 の内側表面 10 b は、隙間 g に接していることが好ましい。これにより、第 1 導電層 10 の内部応力をより効果的に低減できる。内側表面 10 b が「隙間 g に接する」とは、内側表面 10 b の一部が、隙間 g を規定する面の一部である場合を含む。隙間 g は空気層を含み、第 1 導電層 10 の内側表面 10 b が空気層に接していることがより好ましい。これにより、第 1 導電層 10 の内部応力をさらに効果的に緩和できる。

【0062】

図 8 は、電極のさらに他の例を示す部分断面図である。図 8 に示す例では、第 1 導電層 10 と樹脂層 30 との間に、他の固体層 70 が設けられている。このような構成では、隙間 g は、例えば、第 1 導電層 10 と固体層 70 との間に配置されていてもよい。図示していないが、隙間 g は、固体層 70 と樹脂層 30 との間に配置されていてもよい。

【0063】

< 電極の変形例 >

本実施形態の電極は、樹脂層の第 2 表面に第 2 導電層をさらに有してもよい。第 2 導電層の樹脂層と反対側には、第 2 粒子層が設けられていてもよい。このような電極は、例えば、複数対の正極および負極を有する積層型セルに用いられ得る。

【0064】

図 9 は、本実施形態の電極の他の例を示す模式的な分解図である。図 10 は、図 9 に示す電極の模式的な断面図であり、図中に点線で囲まれた領域の拡大断面図を併せて示す。図 10 は、Z 方向に平行な断面である。以下の説明では、図 2 と同様の構成要素については、同じ参照符号を付し、適宜説明を省略している。

【0065】

図 9 に示すように、第 1 電極 110 A は、上面 100 a および下面 100 b を有する複合フィルム 100 A と、複合フィルム 100 A の上面 100 a に位置する第 1 材料層 111 と、複合フィルム 100 A の下面 100 b に位置する第 2 材料層 112 とを備える。図 1 に示した電極 110 と同様に、複合フィルム 100 A のタブ領域 100 t には、第 1 材料層 111 および第 2 材料層 112 が設けられていなくてもよい。

【0066】

図 10 に示すように、複合フィルム 100 A は、樹脂層 30、第 1 導電層 10 および第

10

20

30

40

50

2導電層20を含む。断面視において、第2材料層112、第2導電層20、樹脂層30、第1導電層10および第1材料層111は、Z方向に積層されている。

【0067】

第1電極110Aは、樹脂層30の第1表面31側に第1導電層10および第1材料層111を有している。樹脂層30の第1表面31の形状および第1導電層10の第1形状については、図2を参照して前述した形状と同様であり得る。

【0068】

第1電極110Aは、樹脂層30の第2表面32側に第2導電層20および第2材料層112を有する点で、図2に示す第1電極110と異なる。

【0069】

第2導電層20は、樹脂層30の第2表面32側に位置している。第2導電層20は、第1導電層10と同じ導電材料を含んでもよい。第2導電層20は、樹脂層30と反対側に位置する外側表面20a、および、樹脂層30側に位置する内側表面20bを有する。

【0070】

第2材料層112は、第2導電層20の樹脂層30と反対側に位置している。つまり、第2材料層112は、第2導電層20の外側表面20a側に位置している。第2材料層112は、複数の粒子を含む粒子層である。第2材料層112は、第1材料層111と同じ材料を含んでもよい。

【0071】

図10に拡大して示すように、Z方向に平行な断面において、第2導電層20は、樹脂層30側に凸状に湾曲した複数の凸部21を含む第2形状を有してもよい。第2形状は、第1導電層10の第1形状と同様の形状であり得る。すなわち、Z方向に平行な断面において、第2導電層20は、さらに、複数の凹部22を含んでもよい。各凹部22は、例えば、複数の凸部21のうち隣り合う2つの凸部21の間に位置する。各凹部22は、樹脂層30に対して凹状に湾曲してもよいし、略平坦であってもよい。また、第2導電層20においても、隣り合う2つの凸部21の頂点21aの一方から凹部22の底点22bまでの、Z方向における距離Hは、樹脂層30の厚さTよりも小さくてもよい。第2形状は、波形形状（「第2の波形形状」と呼ぶことがある）であってもよい。波形形状は、樹脂層30の厚さTよりも小さい振幅Amを有する。第2導電層20が第2形状を有することで、第2材料層112から第2導電層20にかかる応力を緩和できる。

【0072】

樹脂層30の第2表面32は、第1表面31と同様に、凸部21に対応して配置された複数の凹領域322を含んでもよい。各凹領域322は、第1表面31側（図示する例では、Z方向の正側）に凹状に湾曲した領域である。第2表面32は、さらに、複数の凸領域321を含んでもよい。各凸領域321は、例えば、複数の凹領域322のうち隣り合う2つの凹領域322の間に位置する。凸領域321は、第1導電層10側に凸状に湾曲した領域であってもよいし、略平坦（例えばXY面に略平行）であってもよい。

【0073】

各凹領域322は、Z方向において、第2導電層20における複数の凸部21の1つに対応して配置されている。例えば、Z方向から見たときに、各凹領域322は、対応する1つの凸部21と少なくとも部分的に重なっていてもよい。または、例えば、各凹領域322において最も第1表面31側（+Z側）に位置する点が、Z方向から見たときに、対応する凸部21に重なっていてもよい。

【0074】

第1電極110Aは、Z方向に平行な断面において、第2導電層20の内側表面20bと樹脂層30の第2表面32との間に、1以上の隙間gを有してもよい。各隙間gは、複数の凸部21のうちの隣り合う2つの凸部21の間に位置する。隙間gと第2導電層20および樹脂層30との位置関係については、図7Aおよび図7Bを参照して前述した隙間gと第1導電層10および樹脂層30との関係と同様であり得る。第1電極110Aが第2導電層20と樹脂層30との間に隙間gを有することで、第2導電層20の内部応力を

10

20

30

40

50

緩和できるので、第2導電層20の内部応力に起因する導電性の低下を抑制できる。

【0075】

なお、第2導電層20の断面形状は特に限定されない。第2導電層20の断面は、第2形状を有していなくてもよい。例えば、第2導電層20の外側表面20aおよび内側表面20bは、略平坦な面であってもよい。ただし、図示するように、第1導電層10および第2導電層20の両方が、樹脂層30側に湾曲した凸部を有することが好ましい。これにより、複合フィルム100Aの両側に配置された第1材料層111および第2材料層112からの応力を緩和できる。従って、複合フィルム100Aの変形や劣化を抑えることができるので、第1電極110Aの電気抵抗の増加を抑制できる。

【0076】

・第1形状と第2形状との関係

第1導電層10の第1形状と、第2導電層20の第2形状との関係の一例を説明する。

【0077】

図10に示す例では、Z方向に垂直な面内(例えばXY面内)において、第2形状における複数の凸部21の位置は、第1形状における複数の凸部11の位置とは対応していない。例えば、Z方向に平行な断面において、第2形状の複数の凸部21は、Z方向において、第1形状の複数の凸部11の1つと少なくとも部分的に重なる凸部21uと、複数の凸部11のいずれとも重ならない凸部21vとを含んでもよい。このように、XY面内において、第1形状および第2形状の凸部の位置が互いに対応していないことで、樹脂層30に局所的に大きな応力がかかることを抑制できる。

【0078】

また、Z方向に垂直な方向(例えばX方向)において、第1形状を有する第1導電層10と樹脂層30との間に位置する隙間gの位置と、第2形状を有する第2導電層20と樹脂層30との間に位置する隙間gの位置とも、対応していなくてもよい。

【0079】

<導電層の断面形状および樹脂層の表面形状に関するパラメータ>

本実施形態の電極は、複合フィルム上に粒子層が形成された構造を有する。このため、複合フィルムのXY面全体に亘って、導電層や樹脂層の形状を直接解析することは難しい。そこで、本願発明者は、電極のX方向に平行な断面を観察することで求めることができ、かつ、電極の特性に影響を与え得るパラメータを見出し、電極の特性との関係を調べた。

【0080】

電極の断面を観察する方法は特に限定されない。本実施形態では、電極の積層方向(Z方向)に平行な断面を、走査電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)で観察する。

【0081】

本明細書では、Z方向に平行な断面であって、かつ、Z方向に垂直な方向(以下、「幅方向」と呼ぶ)DWの長さが、所定の長さLである断面を「単位断面」と呼ぶ。単位断面の方向DWは、X方向またはY方向に平行でもよいし、X方向およびY方向と交差する方向であってもよい。長さLは、20μm以上であればよい。本明細書では、長さLを25μmとする。1つの電極から、幅方向DWを異ならせて複数の観察用サンプルを作製し、複数の単位断面を観察することが好ましい。

【0082】

さらに、以下では、各パラメータについて、SEM等の顕微鏡で観察可能な単位断面における好適な数値範囲の具体例を説明する場合がある。この場合、少なくとも任意の1つの単位断面を観察することで得られるパラメータの数値が、好適とされる範囲内であればよい。3以上の単位断面におけるパラメータの数値の平均値が、好適とされる範囲内であることが好ましい。3以上の単位断面は、互いに幅方向の異なる単位断面であることが好ましく、例えば、互いに直交する幅方向DWを有する2つの単位断面を含んでもよい。5以上の単位断面における平均値が、好適な範囲内であることがより好ましい。

【0083】

10

20

30

40

50

以下、図 1 1 ~ 図 1 7 を参照しながら、本実施形態の電極における、導電層の断面形状、導電層と樹脂層との界面の状態（隙間の位置、形状を含む）などの電極構造を最適化するためのパラメータを説明する。第 1 導電層の第 1 形状および第 2 導電層の第 2 形状のパラメータの好適な範囲は同じであり、樹脂層の第 1 表面および第 2 表面のパラメータの好適な範囲は同じであり得る。このため、以下では、第 1 電極の第 1 導電層の第 1 形状を例に、導電層の断面形状を説明することがあり、樹脂層の第 1 表面の形状を例に、樹脂層の表面形状を説明することがある。

【 0 0 8 4 】

(a) Z 方向

図 2 に示したように、樹脂層 3 0 の第 2 表面 3 2 が略平坦な場合、電極の断面 S E M 像などの断面顕微鏡画像において、樹脂層 3 0 の第 2 表面 3 2 の法線方向が「Z 方向」となる。一方、図 1 0 に示すように、樹脂層 3 0 の第 1 表面 3 1 および第 2 表面 3 2 がいずれも表面凹凸を有する場合には、「Z 方向」の特定が困難な場合がある。そこで、断面観察によって、Z 方向を特定する方法の一例を説明する。

10

【 0 0 8 5 】

図 1 1 は、電極 1 1 0 A の単位断面の一部を示す模式的な断面図である。図 1 1 に示すように、単位断面において、第 1 表面 3 1 および第 2 表面 3 2 のいずれか一方の表面（ここでは第 1 表面 3 1）の仮想的な基準面 3 1 S を引き、基準面 3 1 S の法線方向を「Z 方向」としてもよい。基準面 3 1 S は、例えば、旭化成エンジニアリング（株）製の「A 像くん」（登録商標）などの画像解析ソフト等を用いて求めてもよい。例えば、単位断面の画像を解析し、樹脂層 3 0 の第 1 表面 3 1 のプロファイルから算出した平均面を、基準面 3 1 S とし、平均面の法線方向を Z 方向としてもよい。

20

【 0 0 8 6 】

または、基準面 3 1 S は、単位断面において、基準面 3 1 S と、複数の第 1 表面 3 1 のうち基準面 3 1 S よりも上方に位置する部分とで規定される領域 3 5 の合計面積と、基準面 3 1 S と、複数の第 1 表面 3 1 のうち基準面 3 1 S よりも下方に位置する部分とで規定される領域 3 6 の合計面積とが略同じとなる面であってもよい。

【 0 0 8 7 】

(b) 樹脂層 3 0 の厚さ T

図 1 1 を参照して、樹脂層 3 0 の厚さ T を説明する。樹脂層 3 0 の厚さ T は、例えば、ある単位断面において、樹脂層 3 0 の第 2 表面 3 2 と第 1 表面 3 1 との Z 方向における距離の平均として求めることができる。

30

【 0 0 8 8 】

なお、タブ領域（図 2 に示すタブ領域 1 0 0 t）において、樹脂層 3 0 の第 1 表面 3 1 および第 2 表面 3 2 が略平坦な場合には、タブ領域における樹脂層 3 0 の厚さを測定し、近似的に厚さ T を求めてもよい。ただし、タブ領域における樹脂層 3 0 の厚さは、第 1 材料層 1 1 1 に重なる領域（図 2 に示す領域 1 0 0 e）における樹脂層 3 0 の厚さ T よりも大きい（例えば 1 ~ 1.1 倍程度）場合がある。

【 0 0 8 9 】

樹脂層 3 0 の厚さ T は、例えば、3 μm 以上である。厚さ T が 3 μm 以上であれば、導電層にかかる応力をより効果的に吸収できる。また、集電体としての強度を確保できる。好ましくは、厚さ T は 5 μm 以上である。一方、エネルギー密度の向上の観点から、厚さ T は 12 μm 以下、好ましくは 6 μm 以下であってもよい。

40

【 0 0 9 0 】

(c) 距離 H

第 1 導電層の第 1 形状の Z 方向における高低差に関するパラメータの 1 つとして、距離 H を求めることができる。

【 0 0 9 1 】

図 1 2 は、第 1 電極 1 1 0 の単位断面の一部を示す模式的な断面図である。図 1 2 に示すように、ある単位断面において、各凸部 1 1 の頂点 1 1 a と、その両側に隣接する 2 つ

50

の凹部 1 2 の底点 1 2 b との、Z 方向における距離 $h_1 \sim h_n$ (n は 2 以上の整数) を求め、それらの距離の最大値 $h(\max)$ を「距離 H」としてもよい。より好ましくは、2 以上の単位断面のそれぞれについて、距離 $h_1 \sim h_n$ の最大値 $h(\max)$ を求め、その平均値を「距離 H」とする。前述したように、本実施形態では、距離 H は、樹脂層 3 0 の厚さ T よりも小さい。これにより、第 1 導電層 1 0 の第 1 形状にかかる応力を、十分な厚さの樹脂層 3 0 で緩和することができるので、第 1 導電層 1 0 の導電性の低下を抑制できる。距離 H は、樹脂層 3 0 の厚さ T の $1/2$ 未満であってもよい。

【0092】

一方、距離 H は、例えば、第 1 導電層 1 0 の厚さ t の $1/10$ 以上であってもよい。または、距離 H は、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上であってもよい。これにより、より効果的に応力を緩和する効果が得られる。また、粒子層の粒子のサイズにもよるが、粒子を第 1 形状で受けやすくなるので、粒子による局所的な応力を緩和することができる。「第 1 導電層の厚さ t 」は、例えば、各単位断面における、第 1 導電層 1 0 の外側表面と内側表面との Z 方向における距離の平均値である。または、複合フィルムのタブ領域 (図 2 に示すタブ領域 1 0 0 t) が平坦領域である場合には、厚さ t として、タブ領域における第 1 導電層 1 0 の厚さを測定してもよい。

10

【0093】

また、断面視において、第 1 導電層 1 0 が波形形状を有する場合、波形形状の振幅 A_m も単位断面から求めることができる。振幅 A_m は、例えば、距離 H の $1/2$ として求められる。なお、前述したように、画素解析ソフトを用いて振幅 A_m を求めてもよい。

20

【0094】

本実施形態では、振幅 A_m は樹脂層 3 0 の厚さ T よりも小さい。これにより、第 1 材料層 1 1 1 から第 1 導電層 1 0 にかかる応力を効果的に低減できる。断面視において、第 1 導電層 1 0 および第 2 導電層 2 0 が波形形状を有する場合、それぞれの導電層の波形形状の振幅 A_m が厚さ T よりも小さくてもよい。

【0095】

なお、図 1 0 に示したように、樹脂層 3 0 の両面にある第 1 導電層 1 0 および第 2 導電層 2 0 が、それぞれ、複数の凸部を含む断面形状を有する場合、第 1 導電層 1 0 および第 2 導電層 2 0 の距離 H は、それぞれ、厚さ T よりも小さいことが好ましく、より好ましくは厚さ T の $1/2$ 未満であってもよい。これにより、樹脂層 3 0 の両面に形成される凹領域が互いに繋がってしまうことを、より確実に防止できる。従って、電極の変形による導電性の低下を抑制できる。

30

【0096】

(d) 凸部高さ d_1 、凹部深さ d_2 、距離 d_{m1} 、距離 d_{m2} 、

第 1 形状における凹凸のサイズのパラメータとして、例えば、以下に説明する距離 d_{m1} および/または距離 d_{m2} を用いる。距離 d_{m1} は、各単位断面に含まれる凸部の高さ(「凸部高さ」ともいう) d_1 の平均に相当し、距離 d_{m2} は、各単位断面に含まれる凹部 1 2 の深さ(「凹部深さ」ともいう) d_2 の平均に相当する。

【0097】

図 1 3 は、第 1 電極の断面の一部を示す図であり、断面 SEM 像に基づく模式図である。図 1 4 は、第 1 電極の単位断面の一部を示す模式図である。

40

【0098】

凸部高さ d_1 は、例えば次のようにして測定できる。図 1 3 および図 1 4 に示すように、まず、単位断面において、第 1 導電層 1 0 の内側表面のうち、測定対象となる 1 つの凸部 1 1 n の -DW 側に位置する凹部 1 2 n 1 の底点と、凸部 1 1 n の +DW 側に位置する凹部 1 2 n 2 の底点とを結ぶ線(線分) f_1 を引く。この例では、線 f_1 は、上記 2 つの凹部の接線である。次いで、線 f_1 の垂直方向に、線 f_1 と凸部 1 1 n との距離を測定する。凸部 1 1 n のうち、線 f_1 から垂直方向に最も離れた点 n_1 と線 f_1 との距離 d_1 を「凸部高さ」とする。点 n_1 は、例えば凸部 1 1 n の頂点であり得る。

【0099】

50

同様に、凹部深さ d_2 は次のようにして測定できる。図 1 3 および図 1 4 に示すように、まず、単位断面において、第 1 導電層 1 0 の内側表面のうち、測定対象となる 1 つの凹部 1 2 m の - DW 側に位置する凸部 1 1 m 1 の頂点と、凹部 1 2 m の + DW X 側に位置する凸部 1 1 m 2 の頂点とを結ぶ線 f_2 を引く。この例では、線 f_2 は、上記 2 つの凸部の接線である。次いで、線 f_2 の垂直方向に、線 f_2 と凹部 1 2 m との距離を測定する。凹部 1 2 m のうち、線 f_2 から垂直方向に最も離れた点 m_1 と線 f_2 との距離 d_2 を「凹部深さ」とする。点 m_1 は、例えば凹部 1 2 の底点であり得る。

【 0 1 0 0 】

本実施形態では、1 つまたは複数の単位断面に含まれる凸部 1 1 のそれぞれについて、凸部高さ d_1 を測定し、その平均値を距離 d_{m1} とする。また、1 つまたは複数の単位断面に含まれる凹部 1 2 のそれぞれについて、凹部深さ d_2 を測定し、その平均値を距離 d_{m2} とする。距離 d_{m1} および距離 d_{m2} を算出するときに、上記方法で測定した凸部高さ d_1 および凹部深さ d_2 のうち、例えば、 $0.1 \mu\text{m}$ 未満（あるいは第 1 導電層 1 0 の厚さの $1/10$ 未満）の値を含めない。これにより、第 1 導電層 1 0 の微細な凹凸を無視し、応力緩和により大きく貢献し得る凹凸の平均を求めることができる。なお、本実施形態では、凹凸のサイズのパラメータとして、距離 d_{m1} および距離 d_{m2} の少なくとも一方を求めればよい。

10

【 0 1 0 1 】

距離 d_{m1} の平均値は、例えば、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下である。同様に、距離 d_{m2} は、例えば、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下である。距離 d_{m1} および / または距離 d_{m2} が $0.1 \mu\text{m}$ 以上であれば、より効果的に第 1 材料層 1 1 1 から第 1 導電層 1 0 にかかる応力を緩和できる。距離 d_{m1} および / または距離 d_{m2} は、好ましくは、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上である。一方、距離 d_{m1} および / または距離 d_{m2} が $3.0 \mu\text{m}$ 以下であれば、第 1 導電層 1 0 が局所的に大きく変形することによる、電極の変形や第 1 導電層 1 0 の抵抗の増加を抑制できる。

20

【 0 1 0 2 】

さらに、1 以上の単位断面に含まれる凸部 1 1 の高さ d_1 の最大値は、例えば、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。同様に、1 以上の単位断面に含まれる凹部 1 2 の深さ d_2 の最大値は、例えば、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。これにより、電極の変形を抑えつつ、より効果的に第 1 材料層 1 1 1 から第 1 導電層 1 0 にかかる応力を緩和できる。

30

【 0 1 0 3 】

(e) 凸部および凹部の特定

第 1 形状の比較・検討を行うにあたり、単位断面における第 1 導電層の内側表面に形成された微細な凹凸を除去することが好ましい。微細な凹凸の除去に、例えば、上述した凸部高さ d_1 の測定方法を利用できる。図 1 5 を利用して、その方法を説明する。

【 0 1 0 4 】

図 1 5 は、後述する実施例で作製した電極の断面 SEM 像の一部を線図で表したものであり、電極の幅（長さ） L の単位断面の一例を示す。まず、図 1 5 に示すように、第 1 導電層 1 0 において + Z 側に凸状に湾曲した凸状部分 $a_1 \sim a_{10}$ を選択する。次いで、選択した凸状部分 $a_1 \sim a_{10}$ について、図 1 3 および図 1 4 に示した方法で、凸状部分の高さ d_1 を求める。次いで、凸状部分 $a_1 \sim a_{10}$ の高さ d_1 と、所定の距離（例えば $0.1 \mu\text{m}$ ）との大小関係を調べる。凸状部分 $a_1 \sim a_{10}$ のうち高さ d_1 が所定の距離以上の凸状部分のみを「凸部 1 1」とする。なお、所定の距離は、 $0.1 \mu\text{m}$ に限定されず、例えば第 1 導電層 1 0 の厚さ t の $1/10$ であってもよい。

40

【 0 1 0 5 】

図 1 5 に示す例では、凸状部分 $a_1 \sim a_{10}$ のうち、高さ d_1 が $0.1 \mu\text{m}$ 以上である凸状部分 $a_1 \sim a_5$ 、 a_7 、 a_8 および a_{10} を、第 1 導電層 1 0 の凸部 1 1 とする。凸状部分 a_6 、 a_9 は、高さ d_1 が $0.1 \mu\text{m}$ 未満の微細な凸状部であるため、凸部に含めない。同様に、凹部 1 2 についても、凹状の部分を選択し、凹状部分の深さとなる距離 d

50

2が、上記の所定の距離以上のものを凹部12としてもよい。

【0106】

さらに、凸部11と凹部12との境界が必要な場合には、図3を参照して前述したように、第1導電層10の内側表面10bにおいて、凸部11頂点と凹部12の底点との間に位置する変曲点を求め、変曲点を通り、かつ、Z方向に平行な線15を境界線としてもよい。なお、図15では、凸部11の頂点11aを黒丸で示し、凹部12の底点12bを白抜きの菱形で示している。

【0107】

(f)凸部11の数 N_a 、凹部12の数 N_b 、凹領域312の数

図15を参照して、単位断面における凸部11、凹部12および凹領域312の数について説明する。第1導電層における凸部の密度(あるいは配列ピッチ)もパラメータの一つと考えられるが、断面から密度を測定することは難しい。そこで、単位断面における凸部の数 N_a を、第1形状における凸部11の密度に代わるパラメータと用いてもよい。単位断面における凸部の数 N_a と、単位断面の長さ(幅) L との関係から、凸部の配列ピッチを求めることも可能である。凸部の数 N_a に代わりに、凹部の数 N_b を用いてもよい。

10

【0108】

単位断面における凸部11の数 N_a は、例えば、2以上10以下である。2以上であれば、例えば、第1材料層111から第1導電層10にかかる応力をより効果的に低減できる。10を超えると、凸部11の幅が第1材料層111の粒子よりも小さくなり、粒子を受けることが難しい場合がある。第1材料層111の粒子のサイズにもよるが、凸部11の数 N_a が、例えば2以上10以下であれば、隣接する凹部12の間隔は、第1材料層111の粒子を受け入れやすいサイズとなるので、第1材料層111の膨張・収縮による電極の変形を抑制できる。図15に示した単位断面では、第1導電層10の凸部11の数 N_a は5、第2導電層20の凸部21の数 N_a は3である。ここでいう「凸部の数 N_a 」は、高さ d_1 が $0.1\mu\text{m}$ 以上の凸状部分の数であり、第1導電層10の厚さに対して著しく小さい凸状部分は含まない。

20

【0109】

凸部11の数 N_a の代わりに、単位断面における凹部12の数 N_b を求めてもよい。凹部12の数 N_b は、凸部11の数 N_a と同様に、例えば、2以上10以下である。

【0110】

単位断面において、樹脂層30の第1表面31の凹領域312の数は、例えば、凸部11の同数または凸部の数よりも小さくなる。第1導電層10の樹脂層側への変形に追従できない場合も生じ得るからである。従って、凹領域312の数は、例えば、1以上10以下である。

30

【0111】

(g)第1導電層10の内側表面10bの長さ L_m の割合 L_m/L

図15を参照して、第1導電層10の内側表面10bの長さ L_m の割合 L_m/L を説明する。単位断面において、長さ L (ここでは $2.5\mu\text{m}$)に対する、第1導電層10の内側表面10bの長さ L_m の割合 L_m/L は、第1導電層10の蛇行の程度を示すパラメータとして用いることができる。後述するように、第1材料層111の形成時の押圧を利用して、略平坦な第1導電層10を第1形状に変形させる場合には、長さ L_m の割合 L_m/L は、第1導電層10の幅方向 DW における伸び率を示すといえる。

40

【0112】

第1導電層10の内側表面10b長さ L_m は、単位断面を解析することで算出され得る。

【0113】

割合 L_m/L は、例えば、 1.04 以上 1.20 以下である。 1.04 以上であれば、より効果的に第1材料層111から第1導電層10にかかる応力を緩和できる。 1.20 以下であれば、第1導電層10が伸びて薄くなることによる、第1導電層10の抵抗の増加を抑制できる。

【0114】

50

(h) 第1導電層10の厚さ

図15を参照して、第1導電層10の厚さ t を説明する。単位断面において、第1導電層10のZ方向における厚さ t は、例えば $0.3\mu\text{m}$ 以上 $1.5\mu\text{m}$ 以下である。厚さ t は、第1導電層10における内側表面10bと外側表面10aとのZ方向における距離の平均である。

【0115】

厚さ t が $0.3\mu\text{m}$ 以上であれば、第1導電層10の抵抗を低く抑えることが可能である。第1導電層10は厚すぎると、変形し難いので、第1導電層10および樹脂層30の変形によって、第1材料層111からの応力を緩和する効果が小さくなる。第1導電層10の厚さが、例えば $1.5\mu\text{m}$ 以下であれば、第1導電層10を変形させやすいので、第1材料層111からの応力を第1導電層10および樹脂層30の変形で緩和する効果が顕著になる。さらに、複合フィルム100全体の薄膜化、軽量化を実現できる。

10

【0116】

第1導電層10の厚さ t は、凸部11で、凹部12よりも薄くてもよい。図15に例示するように、例えば、単位断面において、第1導電層10のうち最も薄い部分 $t_{1\text{min}}$ は、複数の凸部11のいずれかに位置してもよい。同様に、第2導電層20のうち最も薄い部分 $t_{2\text{min}}$ は、複数の凸部21のいずれかに位置してもよい。第1導電層10および第2導電層20の最も薄い部分 $t_{1\text{min}}$ 、 $t_{2\text{min}}$ は、 $0.3\mu\text{m}$ 以上、または厚さ t_m の $1/2$ 以上であることが好ましい。これにより、導電層の導電性の低下を抑制できる。

20

【0117】

(i) 隙間 g のサイズ、形状

図16は、第1電極110Aの断面の一部を示す図であり、断面SEM像に基づく模式的な断面図である。図17は、第1電極110Aの断面の一部を示す模式的な断面図である。

【0118】

図16および図17に例示するように、単位断面における各隙間 g のサイズを表すパラメータとして、隙間 g のZ方向における最大距離(高さ) h_g 、および、隙間 g の幅方向DWの最大長さ(幅) w_g を用いることができる。また、隙間 g の断面形状を表すパラメータとして、高さ h_g と幅 w_g との比 h_g/w_g を用いてもよい。図16に示す例では、隙間 g の周縁(輪郭)は、樹脂層30の第1表面と第1導電層10の内側表面とで規定されている。言い換えると、隙間 g は、樹脂層30の第1表面と第1導電層10の内側表面とで囲まれている。この場合、隙間 g の高さ h_g は、樹脂層30と第1導電層10とのZ方向における剥離距離に相当し、隙間 g の幅 w_g は、樹脂層30と第1導電層10との幅方向DWにおける剥離距離に相当する。

30

【0119】

単位断面において、第1導電層10と樹脂層30との間に位置する1以上の隙間 g の高さ h_g の平均は、例えば、0より大きく $3\mu\text{m}$ 以下である。 $3\mu\text{m}$ 以下であれば、第1導電層10を樹脂層30でより確実に支持できるので、第1導電層10のうち樹脂層30から離れた部分が破損したり、折れ曲がったりすることによる導電性の低下を抑制できる。同様に、第2導電層20と樹脂層30との間に位置する1以上の隙間 g の高さ h_g の平均も、例えば、0より大きく $3\mu\text{m}$ 以下である。

40

【0120】

また、単位断面において、第1導電層10と樹脂層30との間に位置する1以上の隙間 g の高さ h_g と幅 w_g との比 h_g/w_g の平均は、例えば、1以上20以下である。1以上であれば、隙間 g によって、第1導電層10の内部応力をより効果的に緩和できる。20以下であれば、第1導電層10を樹脂層30によってより確実に支持できる。このため、第1導電層10にかかる応力を樹脂層30で緩和しやすい。同様に、第2導電層20と樹脂層30との間に位置する1以上の隙間 g の比 h_g/w_g の平均も、例えば、1以上20以下である。

【0121】

50

(j) 隙間 g の割合

図 17 を参照して、隙間 g の割合を説明する。第 1 導電層 10 の応力緩和の観点から、複合フィルム 100A における隙間の割合、例えば、Z 方向から見たときの数密度や隙間の面積率などが、所定の値以上であることが好ましい。本実施形態では、隙間の数密度に代わるパラメータとして、単位断面に含まれる第 1 導電層 10 の凹部 12 のうち、Z 方向において隙間 g に重なる凹部 12 の数 N_g を用いる。

【 0 1 2 2 】

単位断面において、第 1 導電層 10 が 1 以上の凹部 12 を有し、1 以上の凹部 12 のうち、Z 方向において隙間 g と少なくとも部分的に重なる凹部 12 の数 N_g は、例えば、1 以上 10 以下であってもよい。1 以上であれば、より効果的に、第 1 導電層 10 の内部応力を緩和できる。10 以下であれば、第 1 導電層 10 を樹脂層 30 でより確実に支持できるので、第 1 導電層 10 にかかる応力を樹脂層 30 の変形によって吸収できる。隙間 g の数は、特に限定しないが、3 以上 10 以下であってもよい。

10

【 0 1 2 3 】

なお、図 17 に例示するように、第 1 導電層 10 と樹脂層 30 とが部分的に接する（すなわち、第 1 導電層 10 と樹脂層 30 との間に他の層が介在していない）例では、上述した凹部 12 の数 N_g は、隙間 g に接する凹部 12 の数 N_g である。「隙間に接する凹部」は、凹部 12 の一部または全体が、樹脂層 30 の第 1 表面 31 から離れ、第 1 表面 31 と凹部 12 との間に隙間 g を形成する凹部を含む。

【 0 1 2 4 】

図 17 に示す例では、第 1 導電層 10 と樹脂層 30 との間に 2 つの隙間 g が配置されている。この例では、第 1 導電層 10 における隙間 g に接する凹部 12 の数 N_g は 3 であり、第 2 導電層 20 における隙間 g に接する凹部 22 の数 N_g は 1 である。

20

【 0 1 2 5 】

また、隙間 g の面積率に代わるパラメータとして、単位断面の長さ L に対する、単位断面に含まれる 1 以上の隙間 g の幅方向 DW における幅 w_g の合計 T_w の割合 T_w / L を用いることができる。または、第 1 導電層 10 のうち隙間 g に接する第 1 部分 10X の合計長さ L_X の、単位断面の長さ L に対する割合 L_X / L を用いてもよい。合計長さ L_X は、単位断面に含まれる 1 以上の第 1 部分 10X の幅方向 DW における長さの合計である。

【 0 1 2 6 】

割合 T_w / L および割合 L_X / L は、いずれも、例えば、0.02 以上 0.5 以下である。0.02 以上であれば、第 1 導電層 10 の内部応力をより効果的に緩和できる。0.5 以下であれば、第 1 導電層 10 を樹脂層 30 でより確実に支持できるので、第 1 導電層 10 にかかる応力を樹脂層 30 の変形によって吸収できる。 T_w / L は、0.2 以上 0.5 以下であってもよい。

30

【 0 1 2 7 】

[効果]

従来の電極では、例えば、導電膜上に粒子層を形成する工程（例えばカレンダ工程）において、さらには、蓄電デバイスの動作時に粒子層の膨張・収縮によって、導電膜に局所的に大きな応力がかかる結果、導電膜の導電性を低下させる可能性があった。これに対し、本実施形態によると、樹脂層に支持された導電層上に粒子層を形成するので、粒子層を形成する際の粒子による押圧の少なくとも一部を導電層および樹脂層の変形によって吸収することができる。また、本実施形態の電極を用いた蓄電デバイスでは、蓄電デバイスの動作に伴う粒子層の膨張・収縮によって導電層にかかる応力を、第 1 形状（または第 2 形状）を有する導電層および樹脂層で吸収できる。粒子層の粒子を、樹脂層側に凸状に湾曲した導電層の凸部で受けることができるので、導電層に局所的に大きな応力がかかることを抑制できる。この結果、導電層の導電性の低下などの電極の劣化を抑制できる。

40

【 0 1 2 8 】

さらに、導電層と樹脂層との間に部分的に隙間を有することで、導電層を形成する際に生じた内部応力を緩和できる。これにより、導電層の内部応力に起因する電極の導電性の

50

低下を抑制できる。

【0129】

従って、本実施形態の電極を、二次電池などの蓄電デバイスの正極または負極に用いることで、蓄電デバイスのレート特性を向上できる。また、蓄電デバイスの信頼性を向上できる。

【0130】

[電極の製造方法]

本実施形態の電極の製造方法は、例えば、樹脂層と、樹脂層に支持された導電層とを有する積層膜を準備する工程(STEP1)、樹脂層に支持された導電層を、所定の形状に変形させる工程(STEP2)、および、樹脂層に支持された導電層上に、材料層(ここでは粒子層)を形成する工程(STEP3)を含む。

10

【0131】

STEP2およびSTEP3は、同時に行ってもよい。例えば、導電層上に、複数の粒子を含む粒子層を形成する際に、所定の条件下で、複数の粒子が導電層を押圧することで、導電層のうち粒子で押圧された各部分を樹脂層側に凸状に湾曲させることができる。これは、粒子が導電層を押圧するとき、導電層には深さ方向に局所的な力がかかり、この局所的な力を、導電層および樹脂層の局所的な変形によって吸収することにより、導電層が塑性変形するからと考えられる。粒子層を形成した後の導電層は、例えば、これらの粒子に対応した凸部を含む第1形状(または第2形状)を有する。このとき、導電層の変形に伴い、樹脂層の表面も変形し得る。例えば、導電層の凸部を受けるように、樹脂層の表面に凹領域が形成され得る。樹脂層が導電層の変形に十分に追従できない場合には、導電層と樹脂層表面との間の一部に隙間が生じ得る。

20

【0132】

導電層の形状および樹脂層の表面形状は、種々の条件を調整することで形成される。導電層の形状を調整する条件として、例えば、樹脂層の固さ・厚さ、導電層の種類(展延性・厚さ、粒子層における粒子の種類、粒子層の粉末としての形態、粒子層を形成した後(加圧後)の粒子の形状・サイズ、粒子層形成時の加圧条件・温度条件などが挙げられる。これらの条件を調整することで、所定の形状を有する導電層が実現される。

【0133】

各層の種類、厚さ、主な形成方法等は後述する。粒子層形成時にカレンダー処理などの加圧を行う場合、加圧条件としては、例えば、導電層がアルミニウム層の場合、線圧を5000N/cm以上30000N/cm以下、送り速度を5m/min以上30m/min以下の範囲で設定してもよい。導電層が銅層の場合、線圧を600N/cm以上35000N/cm以下、送り速度を5m/min以上30m/min以下の範囲で設定してもよい。粒子層の加圧は室温で行ってもよいし、例えば30以上80以下の温度で行ってもよい(熱プレス)。熱プレスを行うことで、導電層および樹脂層を変形させやすくなる。

30

【0134】

なお、従来は、カレンダー処理における集電体の変形に起因する劣化を抑えることを重視して、各層の材料、厚さおよび粒子層の形成条件が選択されていた。集電体として複合フィルムを用いる場合でも同様であり、導電層を故意に変形させるような製造条件は選択されないと考えられる。これに対し、本実施形態では、あえて、導電層および樹脂層を、所定の形状に変形させるような条件で、各層の材料・厚さ、および、粒子層の形成条件を設定する。また、電極の内部に故意に隙間を生じさせるような条件を設定することもある。これらの条件は、互いに関連し合っている。例えば、導電層の厚さが異なれば、適切な加圧条件は異なる。

40

【0135】

図2に示す第1電極110Aを例に、本実施形態の電極の製造方法をより具体的に説明する。

【0136】

まず、樹脂層30、第1導電層10および第2導電層20を含む積層膜を準備する。こ

50

ここでは、樹脂層 30 の第 1 表面 31 に第 1 導電層 10 を形成し、樹脂層 30 の第 2 表面 32 に第 2 導電層 20 を形成することで、積層膜を得る。第 1 導電層 10 および第 2 導電層 20 の形成方法は、特に限定しないが、例えば、蒸着、スパッタリング、電解めっき、無電解めっき等を用いてもよい。または、樹脂層 30 の第 1 表面 31 および第 2 表面 32 に、それぞれ、第 1 導電層 10 および第 2 導電層 20 となる金属箔を貼り合わせてもよい。

【0137】

樹脂層 30 として、例えばポリエチレンテレフタレート膜を用いる。樹脂層 30 の表面は略平坦であってもよい。あるいは、接着性を高める等の目的で、表面凹凸を有してもよい。

【0138】

第 1 導電層 10 および第 2 導電層 20 として、第 1 電極 110A が、例えばリチウムイオン二次電池の正極の場合には、例えばアルミニウム膜を用いる。アルミニウム膜は、樹脂層 30 の両面に、蒸着等により形成され得る。第 1 電極 110A が負極の場合、第 1 導電層 10 および第 2 導電層 20 として、例えば銅膜を用いる。例えば、樹脂層 30 の両面に、スパッタリングによりニッケルクロム (NiCr) または銅のシード層を形成した後、電解めっきによりシード層上に銅膜を形成してもよい。このようにして、複合フィルムの前駆体である積層膜を得る。

【0139】

図 18 は、上記方法で得られた積層膜の一部の断面形状を示す図であり、断面 SEM 像に基づく模式図である。図 18 に例示するように、この時点では、積層膜 100B の第 1 導電層 10 および第 2 導電層 20 は、湾曲部を有していなくてもよい。この例では、積層膜の上面 (ここでは、第 1 導電層 10 の外側表面 10a) および積層膜の下面 (ここでは、第 2 導電層 20 の外側表面 20a) は、略平坦である。なお、各導電層は、樹脂層 30 の表面形状を反映した凹凸を有してもよい。

【0140】

この後、積層膜の上面に、粒子層である第 1 材料層 111 を形成し、積層膜の下面に、粒子層である第 2 材料層 112 を形成する。具体的には、まず、活物質、バインダーおよび溶媒を含むスラリーを調製し、積層膜の上面および下面のそれぞれにスラリーを付与する。溶媒には、メタノール、エタノール、プロパノール、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等の有機溶媒、あるいは、水を用いることができる。スラリーの付与には、ドクターブレードコーター、スリットダイコーター、バーコーター等を適用できる。あるいは、スラリーの付与にスクリーン印刷またはグラビア印刷を適用してもよい。このとき、積層膜の全面にはスラリーを付与せずに、スラリーの付与されない領域を残す。積層膜にスラリーを付与した後、乾燥により、スラリー中の溶媒を除去する。

【0141】

スラリーの層を乾燥した後、ロールプレス装置等により、スラリーの層を加圧する。前述したように、加圧時の圧力、温度などの条件を適切に設定することで、積層膜における第 1 導電層 10 および第 2 導電層 20 を湾曲させる。ここでは、第 1 導電層 10 のうち樹脂層 30 と第 1 材料層 111 との間に位置する部分を、加圧によって湾曲させ、第 1 形状を有するように変形させる。同様に、第 2 導電層 20 のうち樹脂層 30 と第 2 材料層 112 との間に位置する部分を、加圧によって湾曲させ、第 2 形状を有するように変形させる。このようにして、第 1 導電層 10 および第 2 導電層 20 を変形させるとともに、第 1 導電層 10 上に第 1 材料層 111 を形成し、第 2 導電層 20 上に第 2 材料層 112 を形成する。なお、第 1 導電層 10 および第 2 導電層 20 のうちスラリーが付与されなかった領域は、加圧によって湾曲しなくてもよい。この領域は、加圧後も、略平坦な表面を有してもよい。

【0142】

この後、積層膜と、第 1 材料層 111 および第 2 材料層 112 とを、スラリーの付与されない領域を含む所定の形状に切り出すことにより、複合フィルム 100 と、複合フィルム 100 の両面に設けられた材料層 111 および 112 とを有する第 1 電極 110A を得

10

20

30

40

50

る。積層膜のうちスラリーの付与されない領域は、複合フィルム100Aのタブ領域100tとなる。

【0143】

上記方法で作製し、セルに組み込まれる前(すなわち充放電を行う前)の第1電極110Aの断面をSEMで観察したところ、前述した図18に示した積層膜100Bとは異なり、第1導電層10および第2導電層20が湾曲していることが分かった。つまり、上記方法により、材料層(粒子層)を形成する際の押圧を利用して、第1導電層10および第2導電層20を所定の形状に変形できることが確認される。

【0144】

なお、上記では、導電層を変形させる工程(STEP2)を、粒子層を形成する工程(STEP3)と同時に示したが、導電層を変形させる工程を別途行ってもよい。例えば、樹脂層の表面に導電層を形成した後、導電層および樹脂層を含む積層膜を加工することで、導電層を、第1形状(または第2形状)を有するように変形させる。この後、変形させた導電層上に粒子層を形成してもよい。

【0145】

[蓄電デバイスの構成]

次に、本実施形態の電極を用いた蓄電デバイスの構成の一例を、リチウムイオン二次電池を例に説明する。

【0146】

図19は、蓄電デバイスの構成の一例を示す模式的な外観図であり、図20は、図19に示す蓄電デバイスにおけるセルを取り出して示す分解斜視図である。ここでは、蓄電デバイスとして、パウチ型あるいはラミネート型と呼ばれるリチウムイオン二次電池を例示する。図示するリチウムイオン二次電池は、単層であるが、後述するように積層型であってもよい。図示する例において、セルを構成する正極、セパレータおよび負極は、図のZ方向に沿って積層されている。

【0147】

図19に示すように、リチウムイオン二次電池1001は、セル2001と、セル2001に接続された一対のリード250および260と、セル2001を覆う外装体300と、電解質290とを有する。

【0148】

セル2001は、第1電極110と、第2電極120と、第1電極110と第2電極120との間に配置された第1層170とを含む。例えば、第1電極110は正極であり、第2電極120は負極である。第1層170は、例えば絶縁材料を含み、セパレータとしての機能を有する。図示する例では、セル2001は、一対の電極を含む単層セルである。

【0149】

リード250は、セル2001の第1電極110に電氣的に接続され、リード260は、セル2001の第2電極120に電氣的に接続されている。この例では、外装体300の内部において、リード250は、第1電極110の複合フィルム100のタブ領域100tに接続され、リード260は、第2電極120の複合フィルム200のタブ領域200tに接続されている。リード250の一部およびリード260の一部は、外装体300の外側に位置してもよい。リード250のうち外装体300の外側に引き出された部分は、蓄電デバイスとしてのリチウムイオン二次電池1001の第1端子(ここでは正極端子)として機能する。リード260のうち外装体300の外側に引き出された部分は、リチウムイオン二次電池1001の第2端子(ここでは負極端子)として機能する。

【0150】

外装体300の内側の空間には、電解質290がさらに配置される。電解質290は、例えば非水電解質である。電解質290に非水電解液を適用した場合、典型的には、外装体300とリード250との間、および、外装体300とリード260との間に、電解液の漏出を防止するための封止材(例えば、ポリプロピレン等の樹脂フィルム、図19において不図示)が配置される。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 1 】

第 1 電極 1 1 0 は、図 1 および図 2 を参照しながら前述した構成を有する。図 2 0 に示すように、第 2 電極 1 2 0 は、第 1 電極 1 1 0 と同様に、複合フィルム 2 0 0 を含む。第 2 電極 1 2 0 は、複合フィルム 2 0 0 と、複合フィルム 2 0 0 上に位置する第 1 材料層 2 1 1 とを有する。第 1 電極 1 1 0 および第 2 電極 1 2 0 は、第 1 層 1 7 0 を介して、第 1 材料層 1 1 1 と第 1 材料層 2 1 1 とが向かい合うように配置されている。図示する例では、複合フィルム 2 0 0 の一部上のみ第 1 材料層 2 1 1 が配置されている。第 1 材料層 2 1 1 は、例えば、活物質層として機能する。複合フィルム 2 0 0 は、Z 方向において第 1 材料層 2 1 1 の外側に位置する（第 1 材料層 2 1 1 と重ならない）タブ領域 2 0 0 t を含む。なお、ここでは、第 2 電極 1 2 0 に、集電体として機能し得る複合フィルム 2 0 0 を適用する例を示したが、第 2 電極 1 2 0 は金属箔などの金属集電体であってもよい。

10

【 0 1 5 2 】

第 2 電極 1 2 0 は、第 1 電極 1 1 0 と同様の構造を有してもよい。すなわち、第 2 電極 1 2 0 の第 1 材料層 2 1 1 は、複数の粒子を含む粒子層であり、Z 方向に平行な断面において、複合フィルム 2 0 0 の導電層は第 1 形状を有していてもよい。なお、第 2 電極 1 2 0 では、第 1 材料層 2 1 1 は粒子層でなくてもよい。また、Z 方向に平行な断面において、複合フィルム 2 0 0 の導電層は第 1 形状または第 2 形状を有していなくてもよい。例えば、第 2 電極 1 2 0 は、略平坦な内側表面および外側表面を有してもよい。さらに、第 2 電極 1 2 0 は、複合フィルムを有していなくてもよい。この場合、第 2 電極 1 2 0 は、集電体として機能する金属箔と、金属箔の上に位置する材料層とを備えてもよい。

20

【 0 1 5 3 】

[蓄電デバイスの構成例 2]

図 2 1 は、蓄電デバイスの構成の他の例を示す模式的な外観図であり、図 2 2 は、図 2 1 に示す蓄電デバイスにおけるセルを取り出して示す分解斜視図である。ここでは、蓄電デバイスとして、積層型のリチウムイオン二次電池を例示する。図 1 9 および図 2 0 に示すリチウムイオン二次電池 1 0 0 1 と同様の構成要素については、同じ参照符号を付し、適宜説明を省略している。

【 0 1 5 4 】

図 2 1 に示すように、リチウムイオン二次電池 1 0 0 2 は、セル 2 0 0 2 と、セル 2 0 0 2 に接続された一対のリード 2 5 0 および 2 6 0 と、セル 2 0 0 2 を覆う外装体 3 0 0 と、電解質 2 9 0 とを有する。

30

【 0 1 5 5 】

図 2 2 に示すように、セル 2 0 0 2 は、1 以上の第 1 電極 1 1 0 A と、1 以上の第 2 電極 1 2 0 A と、1 以上の第 1 層 1 7 0 A とを含む。図 2 2 に例示する構成において、これらの第 1 電極 1 1 0 A、第 2 電極 1 2 0 A および第 1 層 1 7 0 A のいずれもシート状である。図 2 2 に示す例において、第 1 電極 1 1 0 A、第 2 電極 1 2 0 A および第 1 層 1 7 0 A は、図の Z 方向に沿って積層されている。

【 0 1 5 6 】

図 2 2 に模式的に示すように、セル 2 0 0 2 は、第 1 層 1 7 0 A を介して第 1 電極 1 1 0 A および第 2 電極 1 2 0 A を交互に積層した構造を有する。例えば、第 1 電極 1 1 0 A は正極であり、第 2 電極 1 2 0 A は負極である。セル 2 0 0 2 は、例えば、1 9 枚の第 1 電極 1 1 0 A と、2 0 枚の第 2 電極 1 2 0 A とを含む。この場合、セル 2 0 0 2 は、それぞれが第 1 電極 1 1 0 A と第 2 電極 1 2 0 A との間に位置する合計 1 9 枚の第 1 層 1 7 0 A を含む。

40

【 0 1 5 7 】

各第 1 電極 1 1 0 A は、図 9 および図 1 0 を参照しながら前述した構成を有し得る。図 2 2 に示すように、各第 2 電極 1 2 0 A は、第 1 電極 1 1 0 A と同様に、複合フィルム 2 0 0 A を含む。第 2 電極 1 2 0 A は、複合フィルム 2 0 0 A と、複合フィルム 2 0 0 A の上面に位置する第 1 材料層 2 1 1 と、複合フィルム 2 0 0 A の下面に位置する第 2 材料層 2 1 2 を有する。第 1 材料層 2 1 1 および第 2 材料層 2 1 2 は、例えば、活物質層として

50

機能する。複合フィルム 200A は、XY 面において第 1 材料層 211 および第 2 材料層 212 の外側に位置する（Z 方向において第 1 材料層 211 および第 2 材料層 212 と重ならない）タブ領域 200At を含む。

【0158】

各第 2 電極 120A の構造は、第 1 電極 110A と同様であってもよいし、異なってもよい。すなわち、第 2 電極 120A の第 1 材料層 211 および第 2 材料層 212 は、複数の粒子を含む粒子層であり、Z 方向に平行な断面において、複合フィルム 200A の第 1 導電層は第 1 形状を有し、第 2 導電層は第 2 形状を有していてもよい。なお、第 2 電極 120A の第 1 材料層 211 および第 2 材料層 212 は、粒子層でなくてもよい。また、Z 方向に平行な断面において、複合フィルム 200A の第 1 導電層および第 2 導電層は、湾曲した凸部を有していてもよく、例えば、略平坦な内側表面および外側表面を有してもよい。また、第 2 電極 120A に複合フィルムを適用しない場合、第 2 電極 120A は、集電体として機能する金属箔と、金属箔の両側に位置する材料層とを備えてもよい。

10

【0159】

第 1 層 170A のそれぞれは、第 1 電極 110A と、その第 1 電極 110A の最も近くに位置する第 2 電極 120A との間に配置される。第 1 層 170A は、樹脂等の絶縁材料から形成され、第 1 電極 110A の粒子層と、第 2 電極 120A の粒子層との間の直接の接触を防止する。

【0160】

図 22 に示す例では、リード 250 は、複数の第 1 電極 110A に電氣的に接続されている。リード 260 は、複数の第 2 電極 120A に電氣的に接続されている。

20

【0161】

図 22 に示すように、複数の第 2 電極 120A のうち、第 1 電極 110A および第 2 電極 120A の積層構造の最上層に位置する第 2 電極 120A は、上面に第 1 材料層 211 を有してもよいし、有していてもよい。同様に、複数の第 2 電極 120A のうち、第 1 電極 110A および第 2 電極 120A の積層構造の最下層に位置する第 2 電極 120A は、下面に第 2 材料層 212 を有してもよいし、有していてもよい。

【0162】

なお、本実施形態の電極を適用可能な蓄電デバイスは、リチウムイオン二次電池に限定されない。本実施形態の電極は、例えば、電気二重層キャパシタなどにも好適に用いられ得る。

30

【0163】

[構成要素の説明]

以下、図 21 に示すリチウムイオン二次電池 1002 および図 22 に示すセル 2002 を例に、本実施形態の蓄電デバイスの各構成要素をより詳細に説明する。

【0164】

リチウムイオン二次電池 1002 では、第 1 電極 110A および第 2 電極 120A の一方は正極であり、他方が負極である。正極および負極のそれぞれは、樹脂層の表面に導電層が設けられた複合フィルムと、複合フィルムに支持された材料層とを有し得る。以下の説明では、正極に用いられる複合フィルムを「正極複合フィルム」、正極複合フィルムの樹脂層を「正極樹脂層」、正極複合フィルムの導電層（第 1 導電層および第 2 導電層）を「正極導電層」、正極の材料層を「正極材料層」と呼ぶ。同様に、負極に用いられる複合フィルムを「負極複合フィルム」、負極複合フィルムの樹脂層を「負極樹脂層」、負極複合フィルムの導電層（第 1 導電層および第 2 導電層）を「負極導電層」、負極の粒子層を「負極材料層」と呼ぶ。

40

【0165】

（正極複合フィルム）

・正極樹脂層

正極複合フィルムの正極樹脂層は、例えば、熱可塑性樹脂を母材とするシートである。正極樹脂層の母材としては、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエチレン系樹

50

脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン系樹脂、アセタール系樹脂、セロファンおよびエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン(PS)、ポリイミドおよびポリ塩化ビニル等を用いることができる。ポリオレフィン系樹脂の例は、ポリエチレン(PE)およびポリプロピレン(PP)等である。ポリオレフィン系樹脂は、酸変性ポリオレフィン系樹脂であってもよい。ポリエステル系樹脂の例は、ポリブチレンテレフタレート(PBT)およびポリエチレンナフタレート等である。ポリアミド系樹脂の例は、ナイロン6、ナイロン66およびポリメタキシリレンアジパミド(MXD6)等である。例えば、ポリエチレンテレフタレートの一軸延伸シートもしくは二軸延伸シート、または、ポリプロピレンの二軸延伸シートを正極樹脂層に好適に用いることができる。本実施形態では、樹脂層30は、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレン、ポリスチレン、フェノール樹脂およびエポキシ樹脂のいずれか1種を少なくとも含んでもよい。

10

【0166】

正極樹脂層の母材に、セパレータの材料と同様の材料を適用することも可能である。正極樹脂層は、上述した材料の2種以上を含むラミネートフィルムの形態で提供されてもよい。正極樹脂層は、防炎加工剤等をさらに含有していてもよい。

【0167】

正極樹脂層の厚さは、例えば、3 μm 以上12 μm 以下である。なお、正極樹脂層は、樹脂フィルムの形態に限定されない。正極樹脂層は、熱可塑性樹脂を含有する不織布または多孔質フィルムであってもよい。正極樹脂層は、単層構造を有していてもよいし、複数の層の積層構造を有していてもよい。

20

【0168】

・正極導電層

正極複合フィルムの正極導電層の材料として、アルミニウム、チタン、クロム、ステンレスもしくはニッケル、または、これらの1種以上を含む合金を用いることができる。正極導電層は、例えば、アルミニウム膜、アルミニウム合金膜などのアルミニウムを含有する導電膜である。正極導電層として、アルミニウムを主成分とする導電膜を用いてもよい。「主成分として」とは、導電膜におけるアルミニウムの含有割合が、例えば80重量%以上のものを含む。これにより、後述する方法によって、正極導電層を所定の形状に塑性変形させやすいので有利である。正極樹脂層の第1表面に配置される第1導電層の材料と、正極樹脂層の第2表面に配置される第2導電層の材料とは、典型的には同じであるが、互いに異なってもよい。

30

【0169】

正極導電層は、公知の半導体プロセスにより形成できる。例えば、蒸着、スパッタリング、電解めっき、無電解めっき等を用いてもよい。正極導電層のそれぞれの厚さは、例えば50nm以上5 μm 以下、好ましくは100nm以上2 μm 以下であってもよい。より好ましくは、0.5 μm 以上1 μm 以下である。正極導電層は、単層膜に限定されない。正極導電層の一方または両方が複数の層を含んでもよい。正極導電層の表面に、酸化抑制のための保護層等がさらに形成されてもよい。

40

【0170】

なお、図9に例示したように、正極導電層と正極樹脂層との間に他の固体層(図8に例示する固体層70)が介在されることもあり得る。固体層は、例えば、樹脂層への導電材料の結合を強化するためのアンダーコート層またはアンカーコート層であってもよい。アンダーコート層またはアンカーコート層は、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂などの有機層でもよいし、スパッタリング法などで形成される金属層でもよい。アンダーコート層を設けることにより、正極樹脂層に対する正極導電層の結合をより強固とする効果、および/または、正極導電層へのピンホール形成を抑制する効果が得られる。

【0171】

(正極材料層)

50

正極材料層は、例えば、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な材料を正極活物質として含有する。正極材料層中の正極活物質の含有量は、例えば80～97質量%である。正極材料層は、さらに、バインダー、導電助剤等を含有し得る。正極複合フィルムと正極材料層との間に、カーボン含有アンダーコート層を介在させてもよい。

【0172】

正極材料層が粒子層である場合、粒子層に含まれる粒子p1(図5)は、正極活物質粒子でもよいし、導電助剤として用いられる導電性粒子などであってもよい。好ましくは、粒子p1は正極活物質粒子である。

【0173】

正極材料層の形成に使用される正極活物質の平均粒子径は、例えば1～10 μm であり、粒子のアスペクト比は、例えば1～5である。または、このような粒子を造粒した2次粒子(例えば2次粒子径:10～30 μm)を用いて正極材料層を形成してもよい。なお、正極材料層を形成する際のカレンダ処理等によって、正極活物質の粒子は変形され得る。一部の粒子に割れやクラックが生じることもある。従って、活物質層の形成条件にもよるが、形成された正極材料層内に含まれる正極活物質粒子のサイズは、上述した粒子のサイズと異なる場合がある。正極材料層中の正極活物質粒子の粒子径や形状等は、前述した「A像くん」を用いた粒子解析で求めることができる。

【0174】

リチウムイオンを吸蔵および放出可能な材料の例は、リチウム含有する複合金属酸化物である。このような複合金属酸化物としては、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(LiMnO_2)、リチウムマンガンスピネル(LiMn_2O_4)、リチウムバナジウム化合物(LiV_2O_5)、オリビン型 LiMPO_4 (ただし、Mは、Co、Ni、Mn、Fe、Mg、Nb、Ti、Al、Zrからなる群より選ばれる1種類以上の元素またはバナジウム酸化物)、チタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、一般式: $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_a\text{O}_2$ ($x+y+z+a=1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < a < 1$ 、上記一般式中のMは、Al、Mg、Nb、Ti、Cu、Zn、Crからなる群より選ばれる1種類以上の元素)で表される複合金属酸化物、および、一般式: $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0.9 < x+y+z < 1.1$)で表される複合金属酸化物等を挙げるることができる。正極材料層は、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な材料として、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセン等を含有することがある。

【0175】

バインダーには、公知の種々の材料を用いることができる。正極材料層中のバインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)およびポリフッ化ビニル(PVF)等のフッ素樹脂を用いることができる。

【0176】

バインダーとして、ビニリデンフルオライド系フッ素ゴムを用いてもよい。例えば、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム(VDF-HFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-HFP-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム(VDF-PFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-PFP-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-PFME-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-クロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-CTFE系フッ素ゴム)等を正極材料層のバインダーに適用してもよい。

【0177】

導電助剤の例は、カーボン粉末、カーボンナノチューブ等の炭素材料である。カーボン粉末には、カーボンブラック等を適用できる。正極材料層の導電助剤の他の例は、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属粉末、および、ITO等の導電性酸化物の粉末である。上述した材料の2種以上を混合して正極材料層に含有させてもよい。

【0178】

(負極複合フィルム)

・負極樹脂層

負極複合フィルムの負極樹脂層の材料としては、正極樹脂層に適用可能として例示した材料を適用できる。なお、負極樹脂層の材料は、正極樹脂層の材料と共通であってもよいし、互いに異なってもよい。また、負極樹脂層の好適な厚さの範囲は、正極樹脂層で例示した範囲と同様であり得る。

10

【0179】

・負極導電層

負極複合フィルムの負極導電層の材料として、例えば、銅膜、銅合金膜などの銅を含有する導電膜を用いることができる。負極樹脂層の第1表面に配置される第1導電層の材料と、負極樹脂層の第2表面に配置される第2導電層の材料とは、典型的には同じであるが、互いに異なってもよい。

【0180】

負極導電層は、公知の半導体プロセスによって形成できる。例えば、蒸着、スパッタリング、電解めっき、無電解めっき等を用いてもよい。例えば、スパッタリング法により負極樹脂層の表面にニッケルクロム(NiCr)のシード層を形成した後、電解めっきによりシード層上に銅膜を形成することによって負極導電層を得ることができる。負極導電層も単層膜の形態に限定されない。負極導電層の厚さは、例えば50nm以上5μm以下、好ましくは100nm以上2μm以下であってもよい。より好ましくは、0.5μm以上1μm以下である。負極導電層と負極樹脂層との間にアンダーコート層等を介在させてもよい。また、負極導電層の表面に保護層等を設けてもよい。

20

【0181】

(負極材料層)

負極材料層は、例えば、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な材料を負極活物質として含有する。正極材料層と同様に、負極材料層は、バインダー、導電助剤等をさらに含有していてもよい。複合フィルムと負極材料層との間に、カーボンを含有するアンダーコート層を介在させてもよい。

30

【0182】

リチウムイオンを吸蔵および放出可能な材料の例は、天然または人造の黒鉛、カーボンナノチューブ、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素(ソフトカーボン)、低温焼成炭素等の炭素材料である。負極材料層に適用可能な材料の他の例は、金属リチウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属、ならびに、リチウム等の金属と化合物を形成できる、スズ等の金属またはシリコンである。シリコン・カーボン複合材を負極材料層に適用してもよい。負極材料層は、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な材料として、酸化物を主体とする非晶質の化合物(SiO_x ($0 < x < 2$))、二酸化スズ等)、チタン酸リチウム($Li_4Ti_5O_{12}$)等の粒子を含有していてもよい。

40

【0183】

負極材料層のバインダーおよび導電助剤には、正極材料層に適用可能なバインダーおよび導電助剤としてそれぞれ例示した材料を適用できる。負極材料層のバインダーとしては、上述した材料のほかに、セルロース、スチレン・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、アクリル樹脂等を用いることもできる。

【0184】

(リード250、260)

リード250およびリード260は、導電材料から形成される板状の部材である。リー

50

ド 250 およびリード 260 のうち正極側のリードの材料は、例えば、アルミニウムおよびアルミニウム合金であり、負極側のリードの材料は、例えば、ニッケルおよびニッケル合金である。

【0185】

リード 250 およびリード 260 のそれぞれは、例えば、矩形の導体板である。リード 250 およびリード 260 の形状は、矩形の板状に限定されない。XY 面に垂直に見たときに L 字に折れ曲っているような形状、貫通孔を有する形状、Z 方向に折れ曲がった形状等、種々の形状を採用し得る。

【0186】

(第 1 層 170A)

第 1 層 170A は、第 1 電極 110A と第 2 電極 120A と間の電氣的な短絡を防止しつつ、リチウムイオンの通過を許容する絶縁性の部材である。第 1 層 170A は、その表面にセラミックスのコート層を有していてもよい。セラミックスのコート層の厚さは、例えば、2 μm 以上 5 μm 以下の範囲である。第 1 層 170A は、例えば、5 μm 以上 30 μm 以下の範囲の厚さを有する。第 1 層 170A の厚さが 8 μm 以上 20 μm 以下の範囲にあるとより好ましい。

【0187】

電解質 290 に電解液を適用する場合、第 1 層 170A には、絶縁性の多孔質材が用いられる。このような多孔質材の典型例は、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンの単層フィルムもしくは積層フィルム、または、セルロース、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド（例えば芳香族ポリアミド）、ポリエチレンおよびポリプロピレンからなる群より選択される少なくとも 1 種の繊維の不織布である。あるいは、第 1 層 170A は、多孔質フィルムであってもよい。電解液は、第 1 電極 110A 側の材料層と第 1 層 170A の間、および、第 2 電極 120A 側の材料層と第 1 層 170A の間だけでなく、第 1 層 170A 中の空隙内にも配置される。

【0188】

(電解質 290)

電解質 290 としては、例えば、リチウム塩等の金属塩および有機溶媒を含有する非水電解液を用いることができる。リチウム塩には、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2$ 、 LiBOB 等を使用できる。これらのリチウム塩の 1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を混合させてもよい。電離度の観点から、電解質 290 が LiPF_6 を含有していることが好ましい。

【0189】

電解質 290 の溶媒には、例えば、環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを含有する有機溶媒を適用できる。電解質 290 に適用可能な環状カーボネートの例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等である。有機溶媒が、環状カーボネートとして少なくともプロピレンカーボネートを含有していると有益である。鎖状カーボネートの添加は、有機溶媒の動粘度を低下させる。鎖状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネートまたはエチルメチルカーボネートを用いることができる。非水溶媒中の環状カーボネートと鎖状カーボネートとの間の体積比は、1 : 9 ~ 1 : 1 の範囲にあることが好ましい。有機溶媒は、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等をさらに含有していてもよい。

【0190】

非水電解液中の電解質の濃度が 0.5 mol/L 以上 2.0 mol/L 以下の範囲にあると有益である。電解質の濃度が 0.5 mol/L 以上であると、非水電解液中のリチウムイオン濃度が必要十分となり、非水電解液中のリチウムイオンのイオン伝導が好適であるため充放電時に十分な容量を得やすい。電解質の濃度が 2.0 mol/L 以下であると

10

20

30

40

50

、電解質のリチウムイオンが溶媒によって十分に配位することができるため、非水電解液中のリチウムイオンのイオン伝導の低下を抑制して、充放電時に十分な容量を得やすくなる。

【0191】

電解質290として、固体電解質層も採用し得る。固体電解質層の材料としては、 $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ 等のペロブスカイト型化合物、 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 等のリシコン型化合物、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 等のガーネット型化合物、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 等のナシコン(NASICON)型化合物、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 Li_3PS_4 等のチオリシコン(thio-LISICON)型化合物、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 等のガラス化合物、および、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_3.3\text{N}_{0.46}$ 等のリン酸化合物からなる群から選択される少なくとも一種を用いることができる。

【0192】

(外装体300)

外装体300は、その内部にセル2002および電解質290を保持する被覆部材である。外装体300は、外部の水分等からセル2002および電解質290を保護する機能を有する。電解液を電解質290に用いる構成においては、外装体300は、外部への電解液の漏出を防止する機能も有する。

【0193】

外装体300は、例えば、金属箔の両面に樹脂膜を形成した積層フィルムである。外装体300としての積層フィルムに用いられる金属箔の代表例は、アルミニウム箔である。金属箔を被覆する樹脂には、例えば、ポリプロピレン等の高分子を適用できる。金属箔のセル2002側の表面(外装体300の内側の面)を被覆する樹脂膜の材料と、セル2002とは反対側の表面を被覆する樹脂膜の材料とは、同じであってもよいし、異なってもよい。例えば、金属箔の表面のうちセル2002側の表面をポリエチレン、ポリプロピレン等で被覆し、より高い融点を示す樹脂材料、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリアミド(PA)等で反対側の表面を被覆してもよい。

【0194】

外装体300としては、積層フィルムのほかに、金属の缶等を適用できる。金属の缶を外装体300に適用する場合、内部で発生したガスを排出するための弁が缶に設けられることがある。また、正極および負極ともに、集電体としての複合フィルムの両面に活物質層を設けることもあり得る。このような構成においては、セル2002の最も外側に活物質層が位置することになり、外装体300としての缶と、セル2002との間に、電気的絶縁を確保するための絶縁性の保護部材等が配置されることもある。このような保護部材の材料としては、セパレータ270と同様の材料を適用し得る。

【0195】

外装体300は、エポキシ樹脂等の硬化により形成した樹脂の被覆部材であってもよい。言い換えれば、外装体300は、ポッティングにより形成された樹脂そのものであってもよい。

【0196】

(実施例)

[電極の導電層の形状と電池特性との関係1]

電極の導電層の形状と電池特性との関係を検討する。ここでは、樹脂層の両面に導電層を含む複合フィルムを正極に適用した電池1~4を作製する。各電池の負極には、集電体として金属箔を用いる。次いで、各電池の充放電試験を行い、レート特性を評価する。その後、各電池から正極を取り出し、正極の断面観察を行う。

【0197】

<電極1>

(電池の作製)

電極 1 は、正極の集電体として複合フィルムを用い、負極の集電体として銅箔を用いる。

【0198】

まず、樹脂層の両面に、導電層としてアルミニウム膜を形成した複合フィルムを準備する。樹脂層として、厚さが $6 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートのシートを用いる。次いで、ポリエチレンテレフタレートのシートの両面に、蒸着により、厚さが $0.8 \mu\text{m} \sim 0.9 \mu\text{m}$ となるようにアルミニウム膜を形成し、厚さが約 $8 \mu\text{m}$ の複合フィルムを得る。

【0199】

次いで、複合フィルムの両面に、粒子層として、正極活物質粒子層を形成する。本実施例では、正極活物質として、 LiCoO_2 (LCO) を用いる。正極活物質 100 質量部に対して、導電助剤としてアセチレンブラックを 1 ~ 3 質量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF) を 1 ~ 3 質量部の割合で秤量し、これらを混合して正極合剤を得る。続いて、正極合剤を N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させてペースト状の正極合剤塗料とする。この塗料を、複合フィルムの両面のそれぞれに、正極活物質の塗布量が $10 \sim 20 \text{mg/cm}^2$ となるように塗布し、 $60 \sim 100$ で乾燥することで正極活物質粒子層を形成する。なお、複合フィルムのうちタブ領域となる部分上には正極活物質粒子層を形成しない。その後、ロールプレスにより加圧成形する。

【0200】

前述したように、ロールプレスの条件 (温度、線圧、送り速度など) は、導電層の材料・厚さ、樹脂層の厚さ・柔らかさなどによって、所望の第 1 形状が得られるように適宜設定される。ロールプレスの線圧は、例えば、 $10000 \sim 30000 \text{N/cm}$ に設定され得る。また、ロールプレス時のローラーの温度 (以下、「ロールプレス時の温度」と略す) は、例えば、 $25 \sim 80$ に設定され得る。電池 1 では、ロールプレスの線圧を 25000N/cm とし、ロールプレス時の温度を室温 (例えば 25) とする。送り速度を $10 \sim 20 \text{m/min}$ とする。このようにして、正極が作製される。

【0201】

続いて、負極を作製する。本実施例では、負極活物質として黒鉛を用いる。負極活物質 100 質量部に対して、導電助剤としてアセチレンブラックを 0 ~ 3 質量部、バインダーとしてスチレンブタジエンゴム (SBR) を 1 ~ 3 質量部の割合で秤量し、これらを混合して負極合剤を得る。続いて、負極合剤をカルボキシメチルセルロース水溶液 (CMC) に分散させてペースト状の負極合剤塗料とする。この塗料を、厚さ $8 \mu\text{m}$ の電解銅箔の両面のそれぞれに、負極活物質の塗布量が $7 \sim 12 \text{mg/cm}^2$ となるように塗布し、 $80 \sim 110$ で乾燥することで負極活物質層を形成する。銅箔のうちタブ領域となる部分上には、負極活物質層を形成しない。続いて、負極活物質層をロールプレスによりプレス処理する。ロールプレスの条件は、線圧を $10000 \sim 30000 \text{N/cm}$ 、送り速度を $10 \sim 20 \text{m/min}$ とした。このようにして、負極が作製される。

【0202】

続いて、作製した負極と正極とを、厚さが $12 \mu\text{m}$ のポリエチレン製のセパレータを介して交互に積層し、負極 6 枚と正極 5 枚とを含む積層体を作製する。続いて、積層体の負極のタブ領域にニッケル製の負極リードを取り付け、積層体の正極のタブ領域にアルミニウム製の正極リードを超音波溶接機によって取り付ける。

【0203】

この後、積層体を、アルミラミネートフィルムの外装体内に挿入し、外装体の 1 箇所を除いてヒートシールすることにより開口部を形成する。外装体内には、非水電解液を注入する。ここでは、EC (エチレンカーボネート) / DEC (ジエチルカーボネート) が体積比 3 : 7 の割合で配合された溶媒中に、リチウム塩として $1 \text{M} (\text{mol/L})$ の LiPF_6 が添加された非水電解液を用いる。続いて、残りの 1 箇所を真空シール機によって減圧しながらヒートシールで密封する。このようにして、電池 1 として、リチウムイオン二次電池を作製する。

【0204】

(レート特性の測定)

続いて、作製した電池について、充放電サイクル試験を行い、レート特性を測定する。

【0205】

上記で作製した電池1について、二次電池充放電試験装置（北斗電工株式会社製）を用い、まず、充電レート0.2C（25で定電流充電を行ったときに5時間で充電終了となる電流値）の定電流充電で、電池電圧が4.2Vとなるまで充電を行う。その後、放電レート0.2Cの定電流放電で、電池電圧が2.8Vとなるまで放電を行い、初回放電容量 C_1 を求める。

【0206】

続いて、充電レート0.2C（25で定電流充電を行ったときに5時間で充電終了となる電流値）の定電流充電で、電池電圧が4.2Vとなるまで充電を行う。その後、放電レート2C（25で定電流充電を行ったときに0.5時間で充電終了となる電流値）の定電流放電で、電池電圧が2.8Vとなるまで放電を行い、2C放電容量 C_2 を求める。

10

【0207】

次いで、初回放電容量 C_1 および2C放電容量 C_2 から、下式に従い、2Cレート特性を求める。

$$2C \text{ レート特性 } [\%] = C_2 / C_1 \times 100$$

【0208】

（正極断面の観察）

特性評価後、電池を分解して正極を取り出し、炭酸ジメチル（DMC：Dimethyl carbonate）で洗浄した後、乾燥させる。その後、ミリング装置にて正極の断面を研磨し、得られた観察用サンプルをSEMで観察する。観察倍率を5000倍とする。

20

【0209】

ここでは、各電池の正極について、断面の方向の異なる5つの観察用サンプルを作製し、5つの単位断面を観察する。各単位断面の幅（長さ） L を25 μm とする。まず、前述した方法で、各単位断面のZ方向、および、凸部の頂点を特定する。続いて、各単位断面の画像を解析し、第1導電層および第2導電層のそれぞれについて、距離 H 、凸部の数 N_a 、および、凹部深さ d_2 を測定する。その後、5つの単位断面の距離 H 、凸部の数 N_a および距離 d_m （凹部深さ d_2 の平均）を求める。さらに、これらの単位断面から、各導電層と樹脂層との間に位置する隙間 g の有無を調べる。

30

【0210】

<電池2～4>

正極活物質粒子層を形成する際のロールプレス時の温度以外は、電池1と同様の方法で電池2、電池3および電池4を作製する。ロールプレス時の温度は、電池2では50、電池3では60、電池4では80に設定する。電池1～4のプレス条件を表1に示す。電池2、電池3および電池4についても、電池1と同様の方法でレート特性を測定し、その後、正極の断面の観察を行う。

【0211】

40

50

【表 1】

	プレス条件	
	線圧 (N/cm)	温度 (°C)
電池 1	25000	25
電池 2	25000	50
電池 3	25000	60
電池 4	25000	80
電池 5	25000	50
電池 6	30000	50
電池 7	30000	40
電池 8	30000	25

10

【0212】

(結果)

・レート特性と正極の導電層の形状(凹部深さ d_2)との関係

電池 1 ~ 4 の正極の断面観察により、どの電池にも、導電層と樹脂層との間において隙間 g が形成されていないことが分かる。また、各電池について、5つの単位断面の距離 H の平均は、樹脂層の厚さ T よりも十分に小さいことが確認される。

20

【0213】

表 2 に、電池 1 ~ 4 のレート特性の測定結果と、正極の距離 d_{m2} の測定結果とを併せて示す。表 2 に示す距離 d_{m2} は、各電池の正極の第 1 導電層および第 2 導電層における凹部深さ d_2 の平均値である。

【0214】

【表 2】

	距離 d_{m2} (μm)	レート特性 (%)
電池 1	0.18	73
電池 2	0.25	81
電池 3	0.46	82
電池 4	0.71	75

30

【0215】

表 2 から、電池 1 ~ 4 はいずれも高いレート特性を有することが確認される。また、電池 1 ~ 4 の正極の距離 d_{m2} は、ロールプレス時の温度を高くするにつれて大きくなることが分かる。

【0216】

表 2 に示す結果から、正極の距離 d_{m2} が大きくなるにつれてレート特性が向上することが分かる。これは、距離 d_{m2} (すなわち導電層の凹部の深さ)が大きくなるほど、導電層にかかる応力をより効果的に低減でき、正極の導電性の低下を抑制できるからと考えられる。一方、距離 d_{m2} が一定の値を超えると、逆にレート特性が低下する傾向があることが分かる。これは、導電層の凹部の深さが、粒子のサイズに対して大きくなりすぎるので、上述したような応力を低減する効果が小さくなるからと考えられる。

40

【0217】

・正極の観察結果

電池 2 の正極を例に、正極の断面観察によって求めた各パラメータの値を表 3 および表 4 に示す。ここでは、電池 2 に使用した 1 枚の正極について、5つの単位断面 $U_2 - 1 \sim$

50

U 2 - 5 の画像を解析する。なお、前述した図 1 5 は、電池 2 の単位断面 U 2 - 1 の S E M 像を線図で表したものである。

【 0 2 1 8 】

【表 3】

電池 2 の単位断面		距離 H (μm)	凸部の数 Na	凹部の数 Nb	凹部深さ d 2 (μm)			
U 2 - 1	第 1 導電層	0. 6	5	4	0.27	0.47	0.33	0.31
	第 2 導電層	0. 4	3	1	0.31			
U 2 - 2	第 1 導電層	0. 4	2	1	0.21			
	第 2 導電層	0. 9	5	3	0.87	0.22	0.21	
U 2 - 3	第 1 導電層	0. 7	5	4	0.55	0.23	0.25	0.15
	第 2 導電層	0. 5	5	1	0.12			
U 2 - 4	第 1 導電層	0. 5	6	4	0.21	0.16	0.19	0.12
	第 2 導電層	0. 3	6	5	0.23	0.21	0.17	0.17
U 2 - 5	第 1 導電層	0. 4	5	3	0.23	0.23	0.12	
	第 2 導電層	0. 3	5	3	0.23	0.14	0.10	

【 0 2 1 9 】

【表 4】

	電池 2 全体	第 1 導電層	第 2 導電層
距離 H (5 つの単位断面の平均値)	0. 5	0. 5	0. 5
距離 H の最大値	0. 9	0. 7	0. 9
凸部の数 Na (平均値)	2. 9	3. 2	2. 6
距離 dm 1 (d 1 の平均値)	0. 24	0. 25	0. 23
凸部高さ d 1 の最大値	0. 67	0. 67	0. 65
凹部の数 Nb (平均値)	2. 9	3. 2	2. 6
距離 dm 2 (d 2 の平均値)	0. 25	0. 25	0. 25
凹部深さ d 2 の最大値	0. 87	0. 55	0. 87
隙間 g の割合 R g	-		

【 0 2 2 0 】

[電極の導電層の形状と電池特性との関係 2]

電極の導電層の形状および電極内部の隙間 g の形状と、電池特性との関係を検討する。ここでは、樹脂層の両面に導電層を含む複合フィルムを正極に適用した電池 5 ~ 8 を作製する。導電層と樹脂層との間に隙間 g を有する正極を作製する点で、電池 1 ~ 4 と異なる。

【 0 2 2 1 】

< 電池 5 ~ 8 >

正極活物質粒子層を形成する際のプレス条件 (ロースプレス時の温度、ロールプレス時の線圧) 以外は、電池 1 と同様の方法で電池 5 ~ 電池 8 を作製する。電池 5 では、ロールプレス時の温度を 5 0 、線圧を 2 5 0 0 0 N / c m、電池 6 では、ロールプレス時の温度を 5 0 、線圧を 3 0 0 0 0 N / c m、電池 7 では、ロールプレス時の温度を 4 0 、線圧を 3 0 0 0 0 N / c m、電池 8 では、ロールプレス時の温度を 2 5 、線圧を 3 0 0 0 0 N / c m に設定する。電池 5 ~ 8 のプレス条件も、表 1 にまとめて示す。

【 0 2 2 2 】

次いで、作製した電池 5 ~ 電池 8 のレート特性を測定する。測定方法は、電池 1 の測定方法と同様である。特性評価後、電池を分解して正極を取り出し、電池 1 と同様の方法で、正極の観察用サンプルを作製し、正極の断面を S E M で観察する。

【 0 2 2 3 】

ここでは、断面の方向の異なる 3 つの観察用サンプルを作製し、3 つの単位断面を観察

する。各单位断面の幅（長さ） L を $25\ \mu\text{m}$ とする。

【0224】

まず、電池1と同様の方法で、各電池の正極について、5つの単位断面の距離 H 、凸部の数 N_a および凹部深さ d_2 の平均を求める。また、電池5～8の正極は、内部に隙間 g を有するので、隙間 g の解析も行う。具体的には、各单位断面において、第1導電層および第2導電層のそれぞれについて、隙間 g の合計幅 T_w の割合 T_w/L （すなわち隙間 g に接する第1部分の合計長さ L_X の割合 L_X/L ）、および、隙間 g に接する凹部の数 N_g を測定し、3つの単位断面の平均を求める。さらに、各单位断面において、第1導電層および第2導電層と樹脂層との間に位置する各隙間 g の高さ h_g および幅 w_g を測定し、3つの単位断面に含まれる隙間 g の高さ h_g 、幅 w_g および h_g/w_g の平均を求める。

10

【0225】

（結果）

・レート特性と正極の形状（距離 d_{m2} ）および隙間 g の形状との関係

電池5～8の正極の断面観察により、全ての電池で、導電層と樹脂層との間に隙間 g が形成されていることが確認される。また、各電池について、3つの単位断面の距離 H の平均は、樹脂層の厚さ T よりも十分に小さい。さらに、隙間 g の h_g/w_g の平均値は、プレス条件（ここでは、ロールプレス時の温度および線圧）によって変わり得ることが分かる。従って、例えばプレス条件を調整することで、隙間 g の h_g/w_g を制御できることが確認される。

20

【0226】

表5に、電池5～8のレート特性の測定結果と、距離 d_{m2} および h_g/w_g の測定結果とを併せて示す。表5に示す距離 d_{m2} は、各電池の正極の第1導電層および第2導電層における距離 d_2 の平均値である。表5に示す h_g/w_g は、各電池の正極の第1導電層および第2導電層と樹脂層との間に位置する隙間の h_g/w_g の平均値である。

【0227】

【表5】

	距離 d_{m2} (μm)	隙間 g の h_g/w_g	レート特性 (%)
電池5	0.27	9.8	81
電池6	0.25	16.7	85
電池7	0.22	16.2	87
電池8	0.29	28.1	82

30

【0228】

表5から、電池5～8の距離 d_{m2} は、前述した電極2の距離 d_{m2} （0.25）と同程度であるが、電池5～8のレート特性は、電池2のレート特性（81%）と同程度以上である。このことから、導電層と樹脂層との間に隙間 g を設けることで、レート特性をさらに向上し得ることが確認される。これは、導電層の内部応力が隙間 g によって緩和され、内部応力に起因する電極の高抵抗化や劣化が抑制されるからと考えられる。

【0229】

また、電池5～8のなかでは、電池6および電池7のレート特性が他の電池よりも高い。この結果から、隙間 g の h_g/w_g が大きくなるにつれてレート特性が向上するものの、 h_g/w_g が一定の値を超えると、逆にレート特性が低下する傾向があることが分かる。これは、 h_g/w_g （すなわち隙間の幅に対する高さの割合）が大きくなるほど、導電層の内部応力を緩和する効果が大きくなるからと考えられる。一方、 h_g/w_g が大きくなりすぎると、隙間の存在によって、粒子層から導電層にかかる応力を樹脂層で吸収しにくくなるので、導電層の導電性が低下するからと考えられる。

40

【0230】

・正極の観察結果

電池6および電池7の正極を例に、正極の断面観察によって求めた各パラメータの値を

50

表6および表7に示す。ここでは、電池6に使用した1枚の正極について、3つの単位断面U6-1~U6-3の画像を解析する。図23は、実施例の電池6の単位断面U6-1のSEM像を線図で表した模式図である。図23において、隙間に接する凹部には、g1~g8の符号を付している。

【0231】

表6および表7に示すように、電池6および電池7では、いずれも、隙間gの割合に相当する割合 $X L / L$ は、0.28以上であり、各電池の導電層の全凹部の数に対する、隙間に接する凹部の数は0.8以上である。従って、断面形状が適切に制御された隙間を高い割合（例えば $X L / L$ が0.28以上）で含むことで、特に優れたレート特性を実現できると考えられる。

【0232】

【表6】

パラメータ	電池6全体	第1導電層	第2導電層
距離H（平均値）	0.6	0.8	0.4
距離Hの最大値	1.0	1.0	0.4
凸部の数 N_a （平均値）	4.0	4.0	4.0
距離 d_{m2} （電池全体の平均値）	0.25		
割合 T_w / L （平均値）	0.35	0.43	0.27
隙間に接する凹部の数 N_g （平均値）	3.0	3.0	3.0
凹部の総数に対する N_g の割合 （電池全体の平均値）	0.81		
隙間の高さ h_g （平均値）	0.18	0.25	0.13
隙間の h_g / h_w （平均値）	16.7	16.0	17.4

【0233】

【表7】

パラメータ	電池7全体	第1導電層	第2導電層
距離H（平均値）	0.5	0.5	0.5
距離Hの最大値	0.7	0.6	0.7
凸部の数 N_a （平均値）	4.5	5.0	4.0
距離 d_{m2} （電池全体の平均値）	0.22		
割合 T_w / L （平均値）	0.28	0.30	0.25
隙間に接する凹部の数 N_g （平均値）	4.5	5.0	4.0
凹部の総数に対する N_g の割合 （電池全体の平均値）	0.87		
隙間の高さ h_g （平均値）	0.12	0.13	0.11
隙間の h_g / h_w （平均値）	16.2	13.4	19.9

【産業上の利用可能性】

【0234】

本開示の実施形態による蓄電デバイス用電極は、各種電子機器、電動機等の電源に有用である。本開示の実施形態による蓄電デバイスは、例えば、自転車および乗用車等に代表される車両用の電源、スマートフォン等に代表される通信機器用の電源、各種センサー用の電源、無人機（Unmanned extended Vehicle (UxV)）の動力用電源に適用可能である。

【符号の説明】

10

20

30

40

50

【 0 2 3 5 】

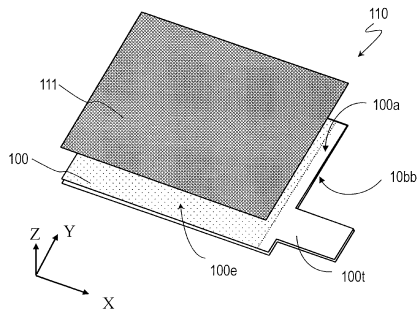
1 0	: 第 1 導電層	
1 0 a	: 第 1 導電層の外側表面	
1 0 b	: 第 1 導電層の内側表面	
1 0 X	: 第 1 導電層の第 1 部分	
1 1	: 凸部	
1 1 a	: 頂点	
1 2	: 凹部	
1 2 b	: 底点	
2 0	: 第 2 導電層	10
2 0 a	: 第 2 導電層の外側表面	
2 0 b	: 第 2 導電層の内側表面	
2 1	: 凸部	
2 1 a	: 頂点	
2 2	: 凹部	
2 2 b	: 底点	
3 0	: 樹脂層	
3 1	: 樹脂層の第 1 表面	
3 1 S	: 基準面	
3 2	: 樹脂層の第 2 表面	20
7 0	: 固体層	
1 0 0、1 0 0 A、2 0 0、2 0 0 A	: 複合フィルム	
1 0 0 t、2 0 0 t	: タブ領域	
1 0 0 a	: 複合フィルムの上面	
1 0 0 b	: 複合フィルムの下面	
1 1 0、1 1 0 A	: 第 1 電極	
1 1 1、1 1 2	: 材料層 (粒子層)	
p 1、p 2、p 3	: 粒子	
1 2 0、1 2 0 A	: 第 2 電極	
1 7 0、1 7 0 A	: 第 1 層	30
2 1 1、2 1 2	: 正極材料層	
2 5 0、2 6 0	: リード	
2 9 0	: 電解質	
3 0 0	: 外装体	
3 1 1、3 2 1	: 凸領域	
3 1 2、3 2 2	: 凹領域	
1 0 0 1、1 0 0 2	: 蓄電デバイス (リチウムイオン二次電池)	
2 0 0 1、2 0 0 2	: セル	

40

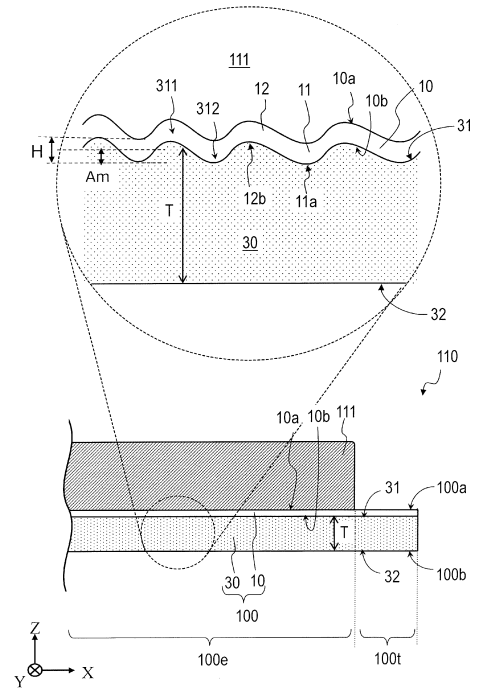
50

【図面】

【図 1】



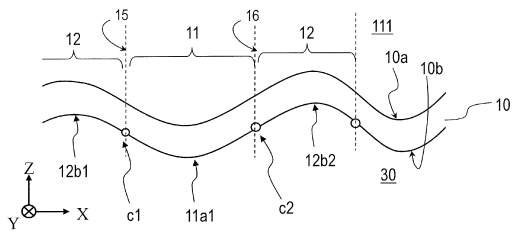
【図 2】



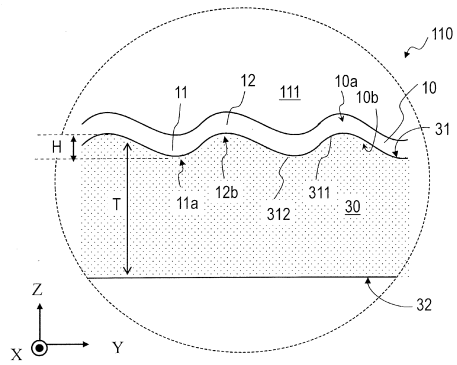
10

20

【図 3】



【図 4】

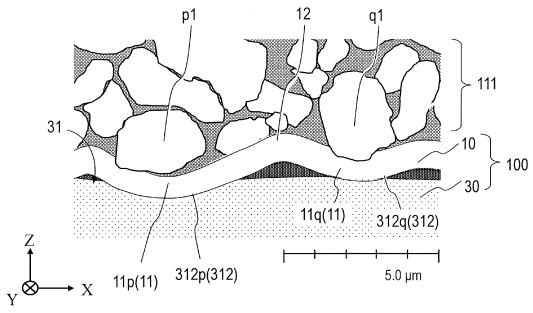


30

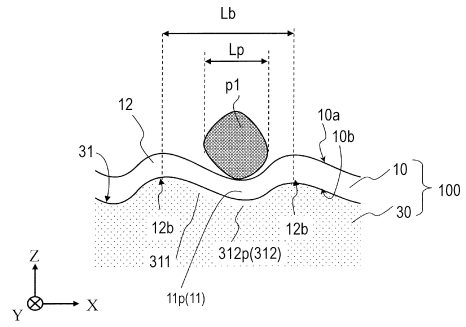
40

50

【図 5】

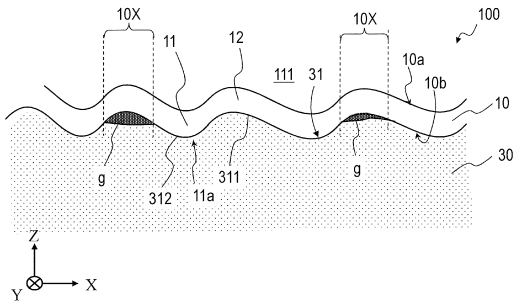


【図 6】

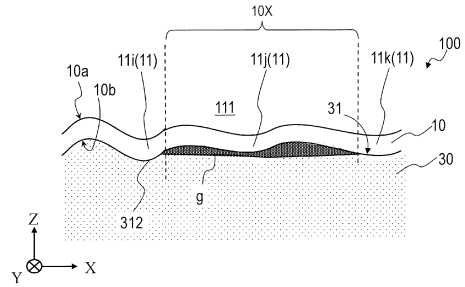


10

【図 7 A】

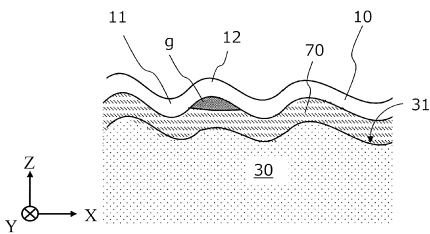


【図 7 B】

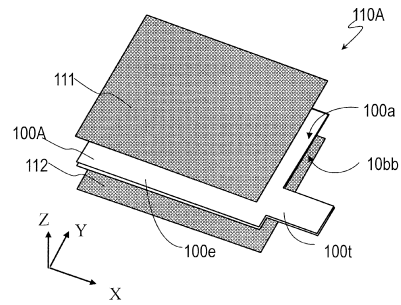


20

【図 8】



【図 9】

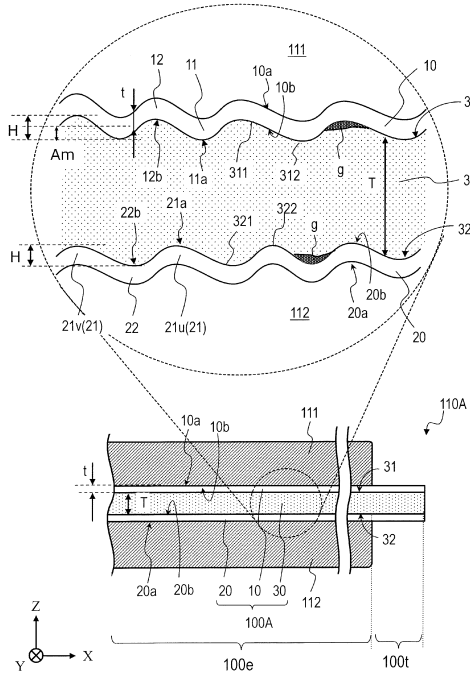


30

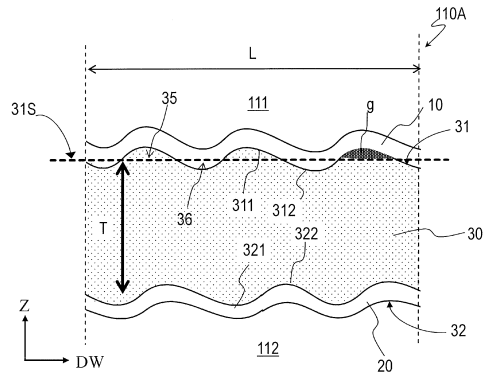
40

50

【 10 】



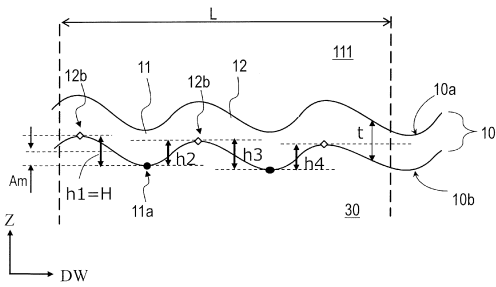
【 11 】



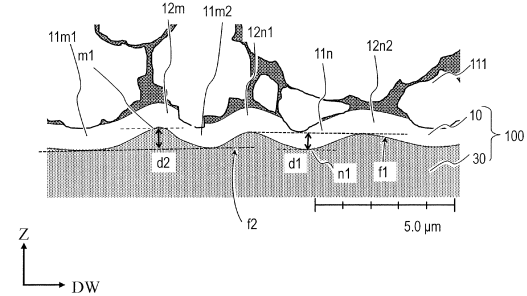
10

20

【 12 】



【 13 】

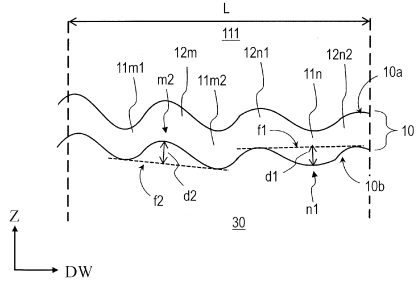


30

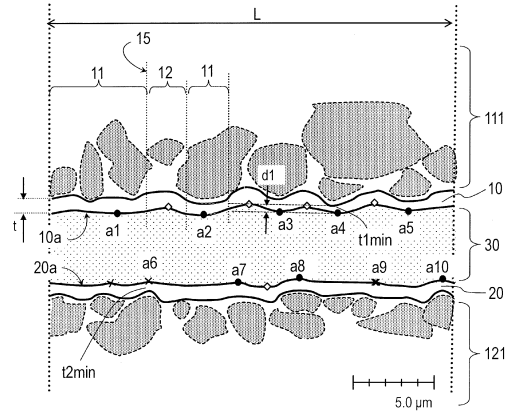
40

50

【 14 】

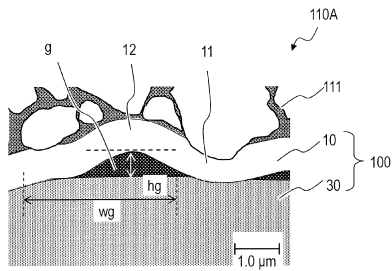


【 15 】

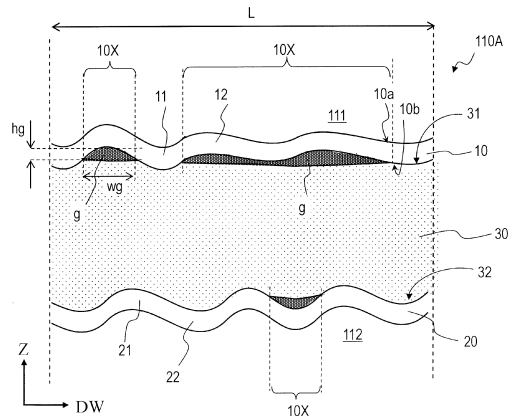


10

【 16 】



【 17 】



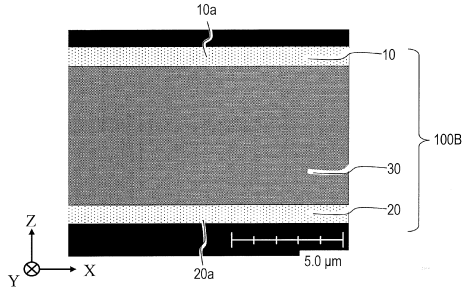
20

30

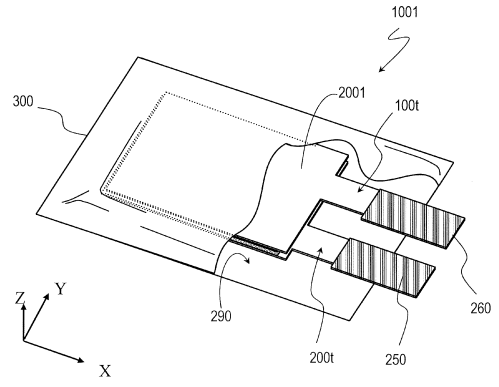
40

50

【図 18】

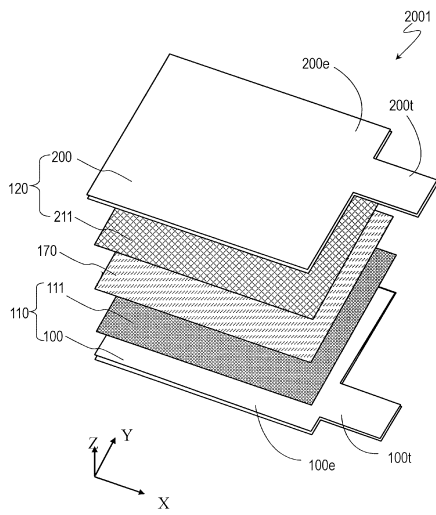


【図 19】

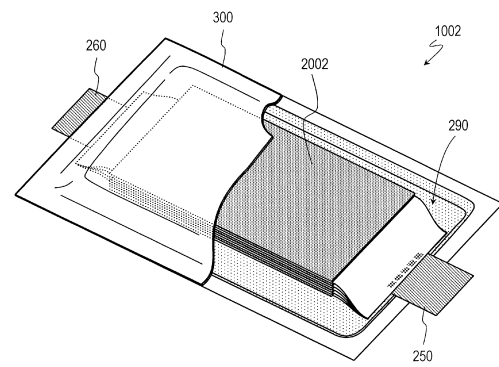


10

【図 20】



【図 21】



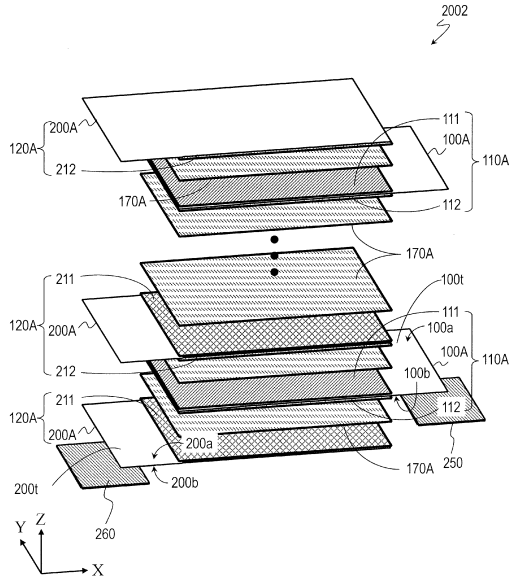
20

30

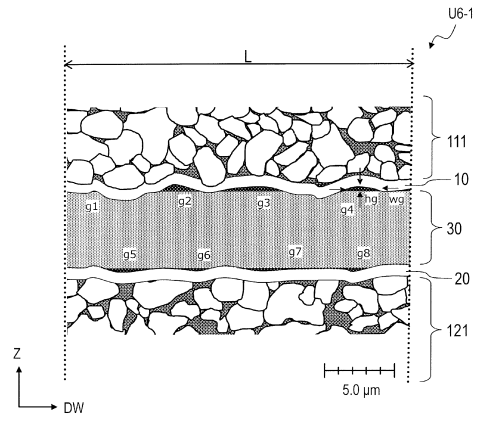
40

50

【 2 2 】



【 2 3 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 塚本 修司
東京都中央区日本橋二丁目5番1号 TDK株式会社内
- (72)発明者 立寄 主祐
東京都中央区日本橋二丁目5番1号 TDK株式会社内
- (72)発明者 田中 浩介
東京都中央区日本橋二丁目5番1号 TDK株式会社内
- 審査官 川村 裕二
- (56)参考文献 特開2018-081909(JP,A)
特開2004-022466(JP,A)
国際公開第2014/010707(WO,A1)
国際公開第2014/010681(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 4/00 - 4/84
H01M 10/00 - 10/39
H01M 6/00 - 6/48
H01G 11/00 - 11/86