

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7400946号
(P7400946)

(45)発行日 令和5年12月19日(2023.12.19)

(24)登録日 令和5年12月11日(2023.12.11)

(51)国際特許分類	F I		
H 0 1 M 10/058(2010.01)	H 0 1 M	10/058	
H 0 1 M 10/0565(2010.01)	H 0 1 M	10/0565	
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M	10/0562	
H 0 1 M 4/66 (2006.01)	H 0 1 M	4/66	A

請求項の数 8 (全17頁)

(21)出願番号	特願2022-510357(P2022-510357)	(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2年3月27日(2020.3.27)	(74)代理人	100141139 弁理士 及川 周
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/014191	(74)代理人	100163496 弁理士 荒 則彦
(87)国際公開番号	WO2021/192258	(74)代理人	100169694 弁理士 荻野 彰広
(87)国際公開日	令和3年9月30日(2021.9.30)	(74)代理人	100114937 弁理士 松本 裕幸
審査請求日	令和4年7月15日(2022.7.15)	(72)発明者	野島 昭信 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内
		審査官	小森 利永子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電極体、蓄電素子および蓄電モジュール

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1面と、前記第1面と反対側を向く第2面と、を有し、樹脂を含む第1層と、前記第1層の前記第1面上にある第1金属層と、前記第1層の前記第2面上にある第2金属層と、を有する集電体と、

前記第1金属層に積層された第1活物質層と、

前記第2金属層に積層された第2活物質層と、

前記第1活物質層と前記第2活物質層とのうちの少なくとも一方と接するセパレータ又は固体電解質層と、

絶縁層と、を有し、

前記第1層の前記第1面は、前記第1金属層が積層された第1領域と、前記第1金属層の積層方向から見て前記第1金属層から露出する第2領域と、前記第1金属層の積層方向から見て前記第1金属層から露出し且つ第2領域と共に前記第1領域を挟む第3領域とを有し、

前記第1金属層の第1方向の長さは、前記第2金属層の前記第1方向の長さより短く、前記第1方向は、前記第2領域と前記第3領域とを最短距離で繋ぐ方向であり、

前記絶縁層は、前記第2領域と前記第3領域とのうち少なくとも一方に積層されている、電極体。

【請求項2】

前記絶縁層は、セラミックスを主成分とする絶縁体を含む、請求項1に記載の電極体。

【請求項 3】

前記第 1 層は、 1.0×10^9 ・ cm 以上の絶縁層である、請求項 1 又は 2 に記載の電極体。

【請求項 4】

前記第 1 層は、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリイミド (PI)、ポリアミドイミド (PAI)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、からなる群から選択されるいずれかを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の電極体。

【請求項 5】

前記第 1 金属層と前記第 2 金属層とはそれぞれ、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、銅、白金、金から選択されるいずれかである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の電極体。

10

【請求項 6】

前記第 1 金属層と前記第 2 金属層とは、異なる金属又は合金を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の電極体。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の電極体を備える、蓄電素子。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の蓄電素子を備える、蓄電モジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、電極体、蓄電素子および蓄電モジュールに関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、携帯電話、ノートパソコン等のモバイル機器やハイブリッドカー等の動力源としても広く用いられている。これらの分野の発展と共に、リチウムイオン二次電池は、より高い性能が求められている。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、樹脂集電体が記載されている。樹脂集電体は、樹脂層と、その両面に形成された金属層と、からなる。樹脂集電体を用いた二次電池は、二次電池の重量当たりの出力密度が高い。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】国際公開第 2019/031091 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

二次電池は、電池シートを積層又は巻回して作製される。積層又は巻回する際に、端面の位置がずれると、正極と負極とが短絡する場合がある。

40

【0006】

本開示は上記問題に鑑みてなされたものであり、正極と負極の短絡を抑制できる電極体、蓄電素子、および、それを用いた蓄電モジュールを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するため、以下の手段を提供する。

【0008】

(1) 第 1 の態様にかかる電極体は、第 1 面と、前記第 1 面と反対側を向く第 2 面と、を有し、樹脂を含む第 1 層と、前記第 1 層の前記第 1 面上にある第 1 金属層と、前記第 1 層の前記第 2 面上にある第 2 金属層と、を有する集電体と、前記第 1 金属層に積層された第

50

1 活物質層と、前記第 2 金属層に積層された第 2 活物質層と、前記第 1 活物質層と前記第 2 活物質層とのうちの少なくとも一方と接するセパレータ又は固体電解質層とを有し、前記第 1 層の前記第 1 面は、前記第 1 金属層が積層された第 1 領域と、前記第 1 金属層の積層方向から見て前記第 1 金属層から露出する第 2 領域と、前記第 1 金属層の積層方向から見て前記第 1 金属層から露出し且つ第 2 領域と共に前記第 1 領域を挟む第 3 領域とを有し、前記第 1 金属層の前記第 1 方向の長さは、前記第 2 金属層の前記第 1 方向の長さより短い。

【0009】

(2) 上記態様にかかる電極体において、前記第 2 領域と前記第 3 領域とのうちの少なくとも一方に積層された絶縁層をさらに備えてもよい。

10

【0010】

(3) 上記態様にかかる電極体において、前記絶縁層は、セラミックスを主成分とする絶縁体を含んでもよい。

【0011】

(4) 上記態様にかかる電極体において、前記第 1 層は、 1.0×10^9 cm 以上の絶縁層であってもよい。

【0012】

(5) 上記態様にかかる電極体において、前記第 1 層は、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリイミド (PI)、ポリアミドイミド (PAI)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、からなる群から選択されるいずれかを含んでもよい。

20

【0013】

(6) 上記態様にかかる電極体において、前記第 1 金属層と前記第 2 金属層とはそれぞれ、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、銅、白金、金から選択されるいずれかであってもよい。

【0014】

(7) 上記態様にかかる電極体において、前記第 1 金属層と前記第 2 金属層とは、異なる金属又は合金を含んでもよい。

【発明の効果】

【0015】

上記態様に係る電極体は、正極と負極との短絡を抑制できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図 1】第 1 実施形態に係る蓄電素子の模式図である。

【図 2】第 1 実施形態に係る電極体の断面図である。

【図 3】第 1 実施形態に係る電極体を展開した電池シートの第 1 端の断面図である。

【図 4】第 1 実施形態に係る電極体を展開した電池シートの集電体の両面をそれぞれ平面視した図である。

【図 5】第 1 実施形態に係る電極体を展開した電池シートの集電体の別の断面図である。

【図 6】第 2 実施形態に係る電極体を展開した電池シートの集電体の断面図である。

【図 7】第 1 実施形態に係る電極体を展開した電池シートの集電体の変形例の断面図である。

40

【図 8】第 3 実施形態に係る蓄電素子の電極体の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、添付された図面を参照して本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。

【0018】

本発明の実施例は当該技術分野の当業者に本発明を詳細に説明するために提供されるものであり、下記の実施例は多様な他の形態に変形され得、本発明の範囲は下記の実施例に限定されるものではない。

【0019】

50

また、以下の図面において各層の厚さや大きさは説明の便宜および明確性のために記載されたものであり、図面上で同一符号は同じ要素を指し示すものである。本明細書で使われた通り、用語「および/または」は該当列挙された項目のうちいずれか一つおよび一つ以上のすべての組み合わせを含むものである。

【0020】

本明細書で使われた用語は特定の実施例を説明するために使われるものであって、本発明を制限するためのものではない。本明細書で使われた通り、単数の形態は文脈上異なる場合を明確に指摘しない限り、複数の形態を含むことができる。また、本明細書で使われる場合、「含む」は言及した形状、数字、段階、動作、部材、要素および/またはこれらのグループの存在を特定するものであり、一つ以上の他の形状、数字、動作、部材、要素および/またはグループの存在または付加を排除するものではない。

10

【0021】

「下部」、「下」、「低い」、「上部」、「上」、「左」、「右」のような空間と関連した用語が、図面に図示された一つの要素または特徴と他の要素または特徴の容易な理解のために利用され得る。このような空間と関連した用語は本発明の多様な工程状態または使用状態により本発明を容易に理解するためのものであって、本発明を限定するためのものではない。例えば、図面の要素または特徴がひっくり返されると、「下部」または「下」で説明された要素または特徴は「上部」または「の上に」となる。したがって、「下部」は「上部」または「下」を包括する概念である。また図面の要素を見る方向によっては、「左」と「右」が反転する場合がある。

20

【0022】

「第1実施形態」

図1は、本実施形態にかかる蓄電素子の模式図である。蓄電素子200は、例えば、非水電解液二次電池、リチウムイオン二次電池である。図1では、理解を容易にするために、電極体100が外装体C内に收容される直前の状態を図示している。

【0023】

蓄電素子200は、電極体100と外装体Cとを備える。電極体100の構造については後述する。電極体100は、電解液と共に、外装体Cの收容空間Kに收容される。電極体100は、外部との電気的な接続を担うタブt1、t2を有する。タブt1、t2は、外装体Cから外部に突出する。タブt1は、後述する第1金属層12と接続され、タブt2は、後述する第2金属層13と接続される。

30

【0024】

タブt1、t2は金属を含んで構成される。金属としては、例えばアルミニウム、銅、ニッケル、SUS等である。

【0025】

タブt1、t2は、例えば、後述するz方向からの平面視で矩形であるが、同形状に限らず種々形状を採用可能である。

【0026】

外装体Cは、その内部に電極体100及び電解液を密封するものである。外装体Cは、電解液の外部への漏出や、外部からの電極体100への水分等の侵入等を抑止する。

40

【0027】

外装体Cは、例えば、金属箔を高分子膜で両側からコーティングした金属ラミネートフィルムである。金属箔は例えばアルミ箔であり、高分子膜は、例えばポリプロピレン等の樹脂である。外側の高分子膜は、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリアミド等であり、内側の高分子膜は、例えば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)等である。熱により溶着しやすくするために、内側の高分子膜は、例えば、外側の高分子膜より融点が低い。

【0028】

外装体Cと電極体100との間には、粘着性物質を含む粘着層を有してもよい。外装体Cは、電極体100の最外面を覆う。外装体Cの内面は、電極体100の最外面と対向す

50

る。粘着層は、例えば、外装体Cの電極体100と対向する面(内面)、電極体100の外装体Cと対向する面(電極体の最外面)にある。粘着層は、例えば、電解液耐性のある両面テープ等である。粘着層は、例えば、ポリプロピレン基材にポリイソブチレンゴムの粘着層が形成されたもの、ブチルゴム等のゴム、飽和炭化水素樹脂等でもよい。粘着層は、電極体100が外装体Cの内部で動くことを抑制する。また粘着層は、釘等の金属体が刺さった場合においても、釘等の金属体に粘着性物質が纏わりつくことで、短絡を抑制する。

【0029】

電解液は、例えば、リチウム塩等を含む非水電解液である。電解液は、非水溶媒に電解質が溶解されたものであり、非水溶媒として環状カーボネートと鎖状カーボネートとを含有してもよい。

10

【0030】

環状カーボネートは、電解質を溶媒和する。環状カーボネートは、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネートなどである。鎖状カーボネートは、環状カーボネートの粘性を低下させる。鎖状カーボネートは、例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートである。鎖状カーボネートとして、その他、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-ジエトキシエタンなどを混合して使用してもよい。環状カーボネートと鎖状カーボネートとの割合は、例えば、体積比にして1:9~1:1である。

20

【0031】

非水溶媒は、例えば、環状カーボネート又は鎖状カーボネートの水素の一部がフッ素に置換されたものでもよい。非水溶媒は、例えば、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート等を有してもよい。

【0032】

電解質は、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 等のリチウム塩である。これらのリチウム塩は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。電離度の観点から、電解質として LiPF_6 を含むことが好ましい。

30

【0033】

LiPF_6 を非水溶媒に溶解する際は、電解液中の電解質の濃度を、例えば、 0.5mol/L 以上 2.0mol/L 以下に調整する。電解質の濃度が 0.5mol/L 以上であると、非水電解液のリチウムイオン濃度を十分に確保することができ、充放電時に十分な容量が得られやすい。また、電解質の濃度を 2.0mol/L 以下に抑えることで、非水電解液の粘度上昇を抑え、リチウムイオンの移動度を十分に確保することができ、充放電時に十分な容量が得られやすくなる。

【0034】

LiPF_6 をその他の電解質と混合する場合にも、例えば、非水電解液中のリチウムイオン濃度が 0.5mol/L 以上 2.0mol/L 以下に調整し、 LiPF_6 からのリチウムイオン濃度がその $50\text{mol}\%$ 以上であることが好ましい。

40

【0035】

非水溶媒は、例えば、常温溶融塩を有してもよい。常温溶融塩は、カチオンとアニオンの組合せによって得られる100未満でも液体状の塩である。常温溶融塩は、イオンのみからなる液体であるため、静電的な相互作用が強く、不揮発性、不燃性と言う特徴を有する。

【0036】

常温溶融塩のカチオン成分としては、窒素を含む窒素系カチオン、リンを含むリン系カチオン、硫黄を含む硫黄系カチオンなどが挙げられる。これらのカチオン成分は、1種を

50

単独で含んでいてもよいし、2種以上を組合せて含んでいてもよい。

【0037】

窒素系カチオンとしては、イミダゾリウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、ピリジニウムカチオン、アゾニアスピロカチオンなど鎖状または環状のアンモニウムカチオンが挙げられる。

【0038】

リン系カチオンとしては、鎖状または環状のホスホニウムカチオンが挙げられる。

【0039】

硫黄系カチオンの例としては、鎖状または環状のスルホニウムカチオンが挙げられる。

【0040】

カチオン成分としては、特に、リチウムイミド塩を溶解させた際に、高いリチウムイオン伝導を有し、かつ広い酸化還元耐性をもつため、窒素系カチオンであるN-メチル-N-プロピル-ピロリジニウム(P13)が好ましい。

【0041】

常温溶融塩のアニオン成分としては、 $AlCl_4^-$ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 NbF_6^- 、 TaF_6^- 、 $F(HF)_{2.3}^-$ 、 $p-CH_3PhSO_3^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $C_3F_7CO_2^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ （ビス（フルオロスルホニル）イミド：FSI）、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ （ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド：TFSI）、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ （ビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミド）、 $(CF_3SO_2)(CF_3CO)N^-$ （（トリフルオロメタンスルホニル）（トリフルオロメタンカルボニル）イミド）、 $(CN)_2N^-$ （ジシアノイミド）等が挙げられる。これらのアニオン成分は、1種を単独で含んでいてもよいし、2種以上を組合せて含んでいてもよい。

【0042】

図2は、第1実施形態にかかる電極体100の断面図である。図2は、電極体100の巻軸方向と直交する電極体100の断面である。電極体100は、電池シートが第1端を軸に巻回されたものである。電池シートは、樹脂層11と正極Cdと負極Adとセパレータ40とを有する。電極体100は、例えば、セパレータ40、負極Ad、樹脂層11、正極Cdの順に、巻き内側から巻き外側に向かって、繰り返す。負極Adは、例えば、正極Cdより巻き内側にある。負極Adが巻き内側にあると、蓄電素子200のエネルギー密度が高まる。

【0043】

図3は、第1実施形態にかかる電極体100を展開した電池シートSの集電体10の第1端の断面図である。第1端は、電極体100の巻き内側となる端部である。図4は、第1実施形態にかかる電極体100を展開した電池シートSの集電体の両面をそれぞれ平面視した図である。図5は、第1実施形態にかかる電極体100を展開した電池シートSの集電体の別の断面図である。

【0044】

ここで方向について定義する。電池シートSの各層の積層方向をz方向とする。第2金属層13から第1金属層12へ向かう方向を+z方向、+z方向と反対の方向を-z方向とする。電池シートSの広がる面内の一方向をx方向とし、x方向と直交する方向をy方向とする。図3は、電池シートSのxz断面（図4のA-A線に沿った断面）であり、図5は集電体10のyz断面（図4のB-B線に沿った断面）である。

【0045】

電池シートSは、集電体10と正極活物質層20と負極活物質層30とセパレータ40とを有する。正極活物質層20は、集電体10の第1面10a側に形成されている。負極活物質層30は、集電体10の第2面10b側に形成されている。第2面10bは、集電体10において、第1面10aの反対側の面である。集電体10は、第1面10aと、第1面10とは反対側を向く第2面10bと、を有する。正極活物質層20は、第1活物質

10

20

30

40

50

層の一例である。負極活物質層 30 は、第 2 活物質層の一例である。セパレータ 40 は、正極活物質層 20 又は負極活物質層 30 に接する。セパレータ 40 は、電極体 100 が巻回された状態において、正極活物質層 20 と負極活物質層 30 との間にある。

【0046】

集電体 10 は、樹脂層 11 と第 1 金属層 12 と第 2 金属層 13 とを有する。第 1 金属層 12 は、樹脂層 11 の第 1 面 11 a 側に形成されている。第 2 金属層 13 は、樹脂層 11 の第 2 面 11 b 側に形成されている。第 2 面 11 b は、樹脂層 11 において第 1 面 11 a と反対側の面である。第 1 金属層 12 は、例えば、正極集電体である。第 2 金属層 13 は、例えば、負極集電体である。例えば、第 1 金属層 12 の樹脂層 11 と反対側の面に正極活物質層 20 が形成されている。この場合、第 1 金属層 12 と正極活物質層 20 とで正極 Cd となる。例えば、第 2 金属層 13 の樹脂層 11 と反対側の面に負極活物質層 30 が形成されている。この場合、第 2 金属層 13 と負極活物質層 30 とで負極 Ad となる。第 1 金属層 12 と第 2 金属層 13 との関係が反対であり、第 1 金属層 12 が負極集電体で、第 2 金属層 13 が正極集電体でもよい。第 1 金属層 12、第 2 金属層 13 は、導電層であればよい。

10

【0047】

樹脂層 11 の第 1 面 11 a は、第 1 領域 A1 と第 2 領域 A2 と第 3 領域 A3 とを有する。第 1 領域 A1 は、第 1 面 11 a において第 1 金属層 12 が積層されている領域であり、z 方向視において、第 1 金属層 12 と第 1 表面 11 a とが重なる領域である。第 2 領域 A2 は、第 1 面 11 a において、第 1 金属層 12 と離間する領域であり、第 1 領域 A1 の y 方向の側方にある。第 3 領域 A3 は、第 1 面 11 a において、第 1 金属層 12 と離間する領域であり、第 1 領域 A1 の第 2 領域 A2 と反対側の y 方向の側方にある。第 2 領域 A2 と第 3 領域 A3 とは、第 1 領域を y 方向に挟む。第 2 領域 A2 及び第 3 領域 A3 上には、例えば、開口 Op がある。第 2 領域 A2 及び第 3 領域 A3 において第 1 面 11 a が第 1 金属層 12 から露出している。

20

【0048】

樹脂層 11 と第 1 金属層 12 とは、x 方向における長さが、一致していてもよく、異なってもよい。樹脂層 11 の x 方向の端辺と第 1 金属層 12 の x 方向の端辺の位置は、一致していても異なってもよい。樹脂層 11 の x 方向における長さは、第 1 金属層 12 の x 方向における長さよりも、長いことが好ましい。

30

【0049】

また、第 1 金属層 12 の x 方向における長さ、第 2 金属層 13 の x 方向における長さとは、一致していてもよく、異なってもよい。第 1 金属層 12 の x 方向における長さは、第 2 金属層 13 の x 方向における長さより長いことが好ましい。

【0050】

第 1 金属層 12 は、y 方向において、樹脂層 11 の第 1 面 11 a を被覆する。第 1 金属層 12 の y 方向の長さ L12 は、樹脂層 11 の y 方向の長さ L11 より短い。

【0051】

第 2 金属層 13 は、y 方向において、樹脂層 11 の第 2 面 11 b の全面を被覆する。第 2 金属層 13 の y 方向の長さ L13 は、樹脂層 11 の y 方向の長さ L11 と一致する。第 1 金属層 12 の y 方向の長さ L12 は、第 2 金属層 13 の y 方向の長さ L13 より短い。

40

【0052】

なお、第 2 金属層 13 の y 方向の長さ L13 が樹脂層 11 の y 方向の長さ L11 と一致する、とは、樹脂層 11 の y 方向における長さ L11 と第 2 金属層 13 の y 方向における長さ L13 との差が 3% 以内であることを指す。

【0053】

樹脂層 11 は、絶縁性を有する材料を含んで構成されている。本明細書において、絶縁性とは、抵抗値が 1.0×10^9 ・ cm 以上を意味する。樹脂層 11 は、例えば、絶縁層である。樹脂層 11 は、第 1 層の一例である。樹脂層 11 は、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリイミド (PI)、ポリアミドイミド (PAI)、ポリプロピレン (

50

PP)、ポリエチレン(PE)、からなる群から選択されるいずれかを含む。樹脂層11は、例えば、PETフィルムである。樹脂層11は、第1金属層12と第2金属層13との間を絶縁する。樹脂層11の厚みは、例えば、3 μ m以上9 μ m以下であり、好ましくは4 μ m以上6 μ m以下である。

【0054】

第1金属層12と第2金属層13とは、それぞれ、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、銅、白金、金から選択されるいずれかである。第1金属層12と第2金属層13とは、例えば、異なる金属又は合金を含む。第1金属層12は、例えば、アルミニウムであり、第2金属層13は、例えば、銅である。第1金属層12と第2金属層13とは、同じ材質からなってもよい。例えば、第1金属層12と第2金属層13は、いずれもアルミニウムである。

10

【0055】

第1金属層12と第2金属層13とは、両方ともがアルミニウムである構成、または第1金属層12と第2金属層13とのうち一方がアルミニウムで他方が銅である構成が好ましい。

【0056】

第1金属層12と第2金属層13との厚みは同じであってもよく、違っていてもよい。第1金属層12と第2金属層13の厚みは、例えば、0.3 μ m以上2 μ m以下であることが好ましく、0.4 μ m以上1 μ m以下であることが好ましい。

【0057】

正極活物質層20は、例えば、正極活物質と導電助剤とバインダーとを有する。

20

【0058】

正極活物質は、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入(インターカレーション)、又は、リチウムイオンとカウンターアニオンのドーブ及び脱ドーブを可逆的に進行させることができる。

【0059】

正極活物質は、例えば、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)、ニッケル酸リチウム(LiNiO₂)、マンガン酸リチウム(LiMnO₂)、リチウムマンガンスピネル(LiMn₂O₄)、及び、一般式:LiNi_xCo_yMn_zMaO₂(x+y+z+a=1、0<x<1、0<y<1、0<z<1、0<a<1、MはAl、Mg、Nb、Ti、Cu、Zn、Cr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、リチウムバナジウム化合物(LiV₂O₅)、オリビン型LiMPO₄(ただし、Mは、Co、Ni、Mn、Fe、Mg、Nb、Ti、Al、Zrより選ばれる1種類以上の元素又はVOを示す)、チタン酸リチウム(Li₄Ti₅O₁₂)、LiNi_xCo_yAl_zO₂(0.9<x+y+z<1.1)等の複合金属酸化物、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、ポリアセンなどである。また正極活物質は、これらを混合したのもでもよい。

30

【0060】

導電助材は、正極活物質層内に点在している。導電助材は、正極活物質層における正極活物質の間の導電性を高める。導電助材は、例えば、カーボンブラック類等のカーボン粉末、カーボンナノチューブ、炭素材料、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属微粉、炭素材料及び金属微粉の混合物、ITO等の導電性酸化物である。導電助材は、カーボンブラック等の炭素材料が好ましい。活物質で十分な導電性を確保できる場合は、正極活物質層20は導電助材を含まなくてもよい。

40

【0061】

バインダーは、正極活物質層における正極活物質同士を結合する。バインダーは、公知のものを用いることができる。バインダーは、例えば、フッ素樹脂である。フッ素樹脂は、例えば、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-

50

テトラフルオロエチレン共重合体 (E T F E)、ポリクロロトリフルオロエチレン (P C T F E)、エチレン - クロロトリフルオロエチレン共重合体 (E C T F E)、ポリフッ化ビニル (P V F) 等である。

【 0 0 6 2 】

上記の他に、バインダーは、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 (V D F - H F P 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 (V D F - H F P - T F E 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 (V D F - P F P 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 (V D F - P F P - T F E 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 (V D F - P F M V E - T F E 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 (V D F - C T F E 系フッ素ゴム) 等のビニリデンフルオライド系フッ素ゴムでもよい。

10

【 0 0 6 3 】

負極活物質層 3 0 は、負極活物質を含む。また必要に応じて、導電助材、バインダー、固体電解質を含んでもよい。

【 0 0 6 4 】

負極活物質は、イオンを吸蔵・放出可能な化合物であればよく、公知のリチウムイオン二次電池に用いられる負極活物質を使用できる。負極活物質は、例えば、金属リチウム、リチウム合金、イオンを吸蔵・放出可能な黒鉛 (天然黒鉛、人造黒鉛)、カーボンナノチューブ、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、低温度焼成炭素等の炭素材料、アルミニウム、シリコン、スズ、ゲルマニウム等のリチウム等の金属と化合することのできる半金属または金属、 $S i O_x$ ($0 < x < 2$)、二酸化スズ等の酸化物を主体とする非晶質の化合物、チタン酸リチウム ($L i_4 T i_5 O_{12}$) 等を含む粒子である。

20

【 0 0 6 5 】

負極活物質層 3 0 は、上述のように例えば、シリコン、スズ、ゲルマニウムを含んでもよい。シリコン、スズ、ゲルマニウムは、単体元素として存在してもよいし、化合物として存在してもよい。化合物は、例えば、合金、酸化物等である。一例として、負極活物質がシリコンの場合、負極は S i 負極と呼ばれることがある。負極活物質は、例えば、シリコン、スズ、ゲルマニウムの単体又は化合物と炭素材との混合系でもよい。炭素材は、例えば天然黒鉛である。また負極活物質は、例えば、シリコン、スズ、ゲルマニウムの単体又は化合物の表面が炭素で被覆されたものでもよい。炭素材及び被覆された炭素は、負極活物質と導電助材との間の導電性を高める。負極活物質層がシリコン、スズ、ゲルマニウムを含むと、蓄電素子 2 0 0 の容量が大きくなる。

30

【 0 0 6 6 】

負極活物質層 3 0 は、上述のように例えば、リチウムを含んでもよい。リチウムは、金属リチウムでもリチウム合金でもよい。負極活物質層 3 0 は、金属リチウム又はリチウム合金でもよい。リチウム合金は、例えば、S i、S n、C、P t、I r、N i、C u、T i、N a、K、R b、C s、F r、B e、M g、C a、S r、S b、P b、I n、Z n、B a、R a、G e、A l からなる群から選択される 1 種以上の元素と、リチウムと、の合金である。一例として、負極活物質が金属リチウムの場合、負極は L i 負極と呼ばれることがある。負極活物質層 3 0 は、リチウムのシートでもよい。

40

【 0 0 6 7 】

負極は、作製時に負極活物質層 3 0 を有さずに、負極集電体 (第 2 金属層 1 3) のみであってもよい。蓄電素子 2 0 0 を充電すると、負極集電体の表面に金属リチウムが析出する。金属リチウムはリチウムイオンが析出した単体のリチウムであり、金属リチウムは負極活物質層として機能する。

【 0 0 6 8 】

導電助材及びバインダーは、正極活物質層 2 0 と同様のものを用いることができる。負

50

極活物質層 30 におけるバインダーは、正極活物質層 20 に挙げたものの他に、例えば、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、アクリル樹脂等でもよい。セルロースは、例えば、カルボキシメチルセルロース (CMC) でもよい。

【0069】

セパレータ 40 は、例えば、電気絶縁性の多孔質構造を有する。セパレータ 40 は、例えば、ポリエチレン又はポリプロピレン等のポリオレフィンからなるフィルム、単層体、積層体や上記樹脂の混合物の延伸膜、或いはセルロース、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリエチレン及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 種の構成材料からなる繊維不織布が挙げられる。

10

【0070】

セパレータ 40 に変えて、固体電解質層を設けてもよい。固体電解質層を用いる場合は、電解液が不要となる。固体電解質層とセパレータ 40 とを併用してもよい。

【0071】

固体電解質は、例えば、イオン電導度が $1.0 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上 $1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以下のイオン導電膜である。固体電解質は、例えば、高分子固体電解質、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質である。高分子固体電解質は、例えば、ポリエチレンオキサイド系高分子にアルカリ金属塩を溶解させたものである。酸化物系固体電解質は、例えば、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (ナシコン型)、 $\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.69}\text{Ti}_{1.46}(\text{PO}_4)_3$ (ガラスセラミックス)、 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_2$ (ペロブスカイト型)、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (ガーネット型)、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ (アモルファス、LIPON)、 $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_2\text{BO}_3$ (ガラス)、 $90\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot 10\text{Li}_2\text{SO}_4$ (ガラスセラミックス) である。硫化物系固体電解質は、例えば、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ (結晶)、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (結晶、LGPS)、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (結晶、アルジロダイト型)、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ (結晶)、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ (ガラスセラミックス)、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (ガラスセラミックス)、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ (ガラス)、 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ (ガラス)、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 17\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 33\text{LiBH}_4$ (ガラス)、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$ (ガラス)、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ (ガラス) である。

20

30

【0072】

次いで、蓄電素子の製造方法について説明する。まず、市販の樹脂フィルムの両面に第 1 金属層 12 と第 2 金属層 13 とを形成する。第 1 金属層 12 及び第 2 金属層 13 は、例えば、スパッタリング法、化学気相成長法 (CVD 法) 等で成膜できる。第 1 金属層 12 は、例えば、マスク等を利用して、樹脂フィルムの y 方向の両端部を除いて成膜する。樹脂フィルム的一面に第 1 金属層 12 を積層後に、両端部をエッチング等により除去してもよい。

【0073】

次いで、第 1 金属層 12 の表面に、正極スラリーを塗布する。正極スラリーは、正極活物質、バインダー及び溶媒を混合して、ペースト化したものである。正極スラリーは、例えば、スリットダイコート法、ドクターブレード法等で塗布できる。

40

【0074】

塗布後の正極スラリー中の溶媒を除去する。除去方法は特に限定されない。例えば、正極スラリーが塗布された集電体 10 を、80 ~ 150 の雰囲気下で乾燥させる。次いで、得られた塗膜をプレスして、正極活物質層 20 を高密度化する。プレスの手段は、例えばロールプレス機、静水圧プレス機等を用いることができる。

【0075】

次いで、正極スラリーを塗布した面と反対側の第 2 金属層 13 の表面に、負極スラリーを塗布する。負極スラリーは負極活物質、バインダー及び溶媒を混合して、ペースト化したものである。負極スラリーは、正極スラリーと同様の方法で塗布できる。塗布後の負極

50

スラリー中の溶媒は、乾燥により除去され、負極活物質層 30 となる。負極活物質が金属リチウムの場合は、第 2 金属層 13 にリチウム箔を貼り付けてもよい。

【0076】

次いで、正極活物質層 20 及び負極活物質層 30 の一部を除去し、第 1 金属層 12 にタブ t1 を、第 2 金属層 13 にタブ t2 を接合する。タブ t1、t2 は、例えば、超音波により金属層と溶着される。タブ t1、t2 は、金属層に接着してもよいし、ねじ止めしてもよいし、熱等により溶着してもよい。

【0077】

次いで、正極活物質層 20 又は負極活物質層 30 と接する位置にセパレータ 40 を設け、一端側を軸として巻回する。その後、電極体 100 を電解液と共に、外装体 C 内に封入する。封入は、減圧、加熱しながら行うことで、電極体 100 の内部まで、電解液が含侵する。外装体 C を熱等で封止すると、蓄電素子 200 が得られる。

10

【0078】

第 1 実施形態にかかる電極体 100 は、樹脂層 11 の第 1 面 11a の両端部に開口 Op を有する。電極体 100 において、第 1 金属層 12 及び正極活物質層 20 は、第 2 金属層 13 及び負極活物質層 30 より開口 Op 分だけ巻き軸方向（展開体における y 方向）の内側にある。そのため、例えば、電極体 100 を巻回する際に巻きずれが生じる等の要因により巻回する電池シート S の端部の位置にずれが生じた場合においても、正極 Cd と負極 Ad とが短絡することを抑制することができる。

【0079】

20

「第 2 実施形態」

図 6 は、第 2 実施形態にかかる電極体を展開した電池シートの集電体 10A の断面図である。図 6 は、集電体 10A の yz 断面である。

【0080】

第 2 実施形態にかかる集電体 10A は、絶縁層 14 を有する点が、第 1 実施形態にかかる集電体 10 と異なる。第 2 実施形態にかかる蓄電素子において、第 1 実施形態にかかる蓄電素子 200 と同様の構成については、説明を省く。

【0081】

絶縁層 14 は、第 2 領域 A2 と第 3 領域 A3 とのうち少なくとも一方を被覆する。絶縁層 14 は、例えば、第 2 領域 A2 及び第 3 領域 A3 上にある。図 6 に示す第 2 領域 A2 及び第 3 領域 A3 は、絶縁層 14 で被覆されている。絶縁層 14 は、セラミックスを主成分とする絶縁体を含む。セラミックスは、例えば、チタン酸バリウム、酸化アルミニウム、酸化チタンである。絶縁層 14 は、正極活物質層 20 の y 方向の側方であってもよい。

30

【0082】

第 2 実施形態にかかる電極体は、樹脂層 11 の第 1 面 11a の両端部に絶縁層 14 を有する。電極体において、第 1 金属層 12 及び正極活物質層 20 は、第 2 金属層 13 及び負極活物質層 30 より絶縁層 14 の分だけ巻き軸方向（展開体における y 方向）の内側にあり、第 1 金属層 12 の側面は絶縁層 14 で被覆されている。そのため、例えば、電極体を巻回する際に巻きずれが生じる等の要因により巻回する電池シートの端部の位置にずれが生じた場合においても、正極 Cd と負極 Ad とが短絡することを抑制することができる。

40

【0083】

第 1 実施形態及び第 2 実施形態では、第 2 領域 A2 と第 3 領域 A3 の y 方向の幅が同じ場合を例に説明したが、第 2 領域 A2 と第 3 領域 A3 の y 方向の幅は異なってもよい。図 7 は、図 5 の変形例であり、第 2 領域 A2 と第 3 領域 A3 との幅が異なる。

【0084】

「第 3 実施形態」

図 8 は、第 3 実施形態に係る蓄電素子の電極体 110 の断面図である。第 3 実施形態にかかる蓄電素子は、電極体 100 が巻回体から積層体に置き換わっている点異なる。

【0085】

電極体 110 は、複数の電池シート S2 が積層されている。電池シート S2 は、それぞ

50

れ、セパレータ 40、負極活物質層 30、集電体 10、正極活物質層 20 を有する。セパレータ 40、負極活物質層 30、集電体 10、正極活物質層 20 の構成は、第 1 実施形態にかかる電池シート S と同様である。

【0086】

第 1 金属層 12 は、例えば、樹脂層 11 の第 1 面を被覆する。第 1 金属層 12 の x 方向及び y 方向の長さは、樹脂層 11 の x 方向及び y 方向の長さより短い。

【0087】

第 2 金属層 13 は、例えば、x 方向及び y 方向において、樹脂層 11 の第 2 面の全面を被覆する。第 2 金属層 13 の x 方向及び y 方向の長さは、樹脂層 11 の x 方向及び y 方向の長さと一致する。そのため、第 1 金属層 12 の x 方向及び y 方向の長さは、第 2 金属層 13 の x 方向及び y 方向の長さより短い。

10

【0088】

第 3 実施形態にかかる電極体 110 は、樹脂層 11 の第 1 面 11a の周辺部に開口 Op を有する。電極体 110 において、第 1 金属層 12 及び正極活物質層 20 は、第 2 金属層 13 及び負極活物質層 30 より中心線 C に向かって x 方向の内側にある。そのため、例えば、電極体 110 を積層する際に、x 方向に各層の位置にずれが生じた場合においても、正極 Cd と負極 Ad とが短絡することを抑制することができる。

【0089】

以上、本発明の実施形態について図面を参照して詳述したが、各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨から逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。

20

【実施例】

【0090】

「実施例 1」

(集電体の作製)

まず樹脂層として、厚さ 6.0 μm の PET フィルムを長さ 100 mm、幅 10 mm に切り出した。次いで、樹脂層の第 1 面に、第 1 金属層として、厚み 1.0 μm のアルミニウムを積層した。樹脂層の y 方向の両端から 20 mm の範囲には、アルミニウムを積層しなかった。次いで、樹脂層の第 2 面に、第 2 金属層として、厚み 1.0 μm の銅を積層した。第 2 金属層は、樹脂層の第 2 面の全面に積層した。

30

【0091】

(正極活物質層の作製)

正極活物質には、コバルト酸リチウム (LiCoO₂) を用いた。この正極活物質を 1.90 質量部と、アセチレンブラックを 5 質量部と、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) を 5 質量部と、を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中に分散させ、スラリーを調製した。得られたスラリーを PET フィルムのアルミニウムが積層されている部分に塗布した。その後、温度 140 で 30 分間乾燥した。その後、ロールプレス装置を用いてプレス処理し正極活物質層を得た。

【0092】

(負極活物質層の作製)

天然黒鉛粉末 (負極活物質) を 90 質量部と、PVDF を 10 質量部とを、NMP 中に分散させてスラリーを調製した。得られたスラリーを PET フィルムの銅が積層されている部分に塗布した。その後温度 140 で 30 分間減圧乾燥した。その後、ロールプレス装置を用いてプレス処理し負極活物質層を得た。

40

【0093】

(セパレータの準備)

膜厚 20 μm のポリエチレン微多孔膜 (空孔率: 40%、シャットダウン温度: 134) を用意した。

【0094】

(電極体の作製)

50

正極活物質層及び負極活物質層の一部を、メチルエチルケトン（MEK）を染み込ませた綿棒で擦り剥がし、タブを接続した。次いで、セパレータを電池シートの一面に重ね、樹脂層の第1端を軸として巻回して電極体を作製した。

【0095】

（電解液）

電解質としてエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の混合溶媒に、 LiPF_6 を 1.0 mol/L となるように溶解させた非水電解質溶液を用意した。混合溶媒におけるECとDECとの体積比は、 $\text{EC}:\text{DEC}=30:70$ とした。

【0096】

（電池の作製）

電極体を非水電解液と共にアルミラミネートに封入し、実施例1の電池セルを作製した。

【0097】

同条件で10サンプルを作製し、正極と負極とが短絡していないかを確認した。実施例1にかかる蓄電素子は、10サンプル中で、短絡したものはなかった。

【0098】

「実施例2」

実施例2は、樹脂層のy方向の両端から 1.0 mm の範囲には、アルミニウムを積層せず、その部分にセラミック層を設けた点が、実施例1と異なる。セラミック層の主成分は、アルミナ（ Al_2O_3 ）とした。

【0099】

実施例2も実施例1と同様に、同条件の10サンプルを作製し、正極と負極とが短絡していないかを確認した。実施例2にかかる蓄電素子は、10サンプル中で、短絡したものはなかった。

【0100】

「比較例1」

比較例1は、樹脂層のy方向の両端から 20 mm の範囲にもアルミニウムを積層し、第1金属層を樹脂層の第2面の全面に積層した。実比較例1も実施例1と同様に、同条件の10サンプルを作製し、正極と負極とが短絡していないかを確認した。比較例1にかかる蓄電素子は、10サンプル中、6サンプルが短絡した。

【0101】

樹脂層の第1面の両端部に、開口又は絶縁層を有する実施例1、2は短絡がなかったのに対し、比較例1は一部のサンプルが短絡した。

【符号の説明】

【0102】

10 集電体

11 樹脂層

12 第1金属層

13 第2金属層

14 絶縁層

20 正極活物質層

30 負極活物質層

40 セパレータ

100、110 電極体

200 蓄電素子

A1 第1領域

A2 第2領域

A3 第3領域

Ad 負極

Cd 正極

C 外装体

10

20

30

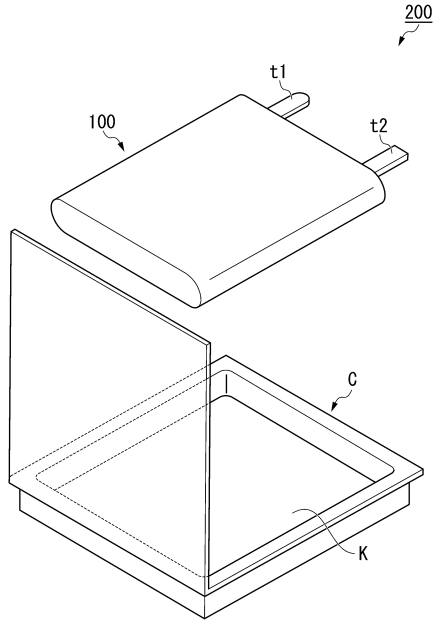
40

50

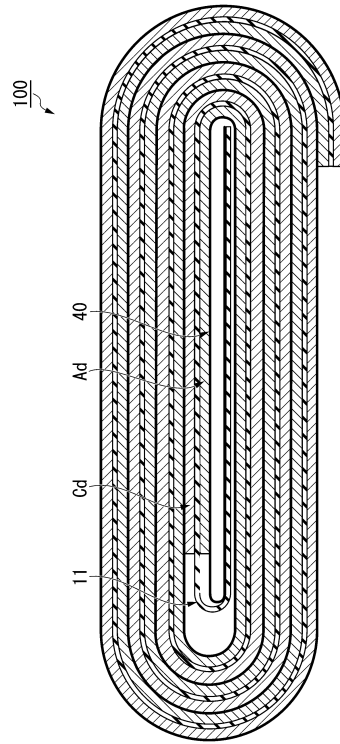
K 収容空間
Op 開口
S1、S2 電池シート
t1、t2 タブ

【図面】

【図1】



【図2】



10

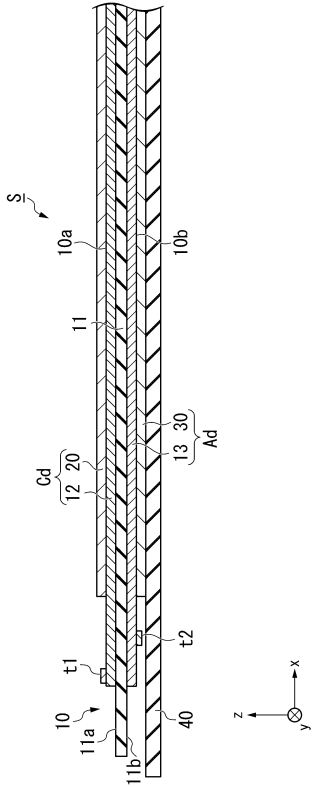
20

30

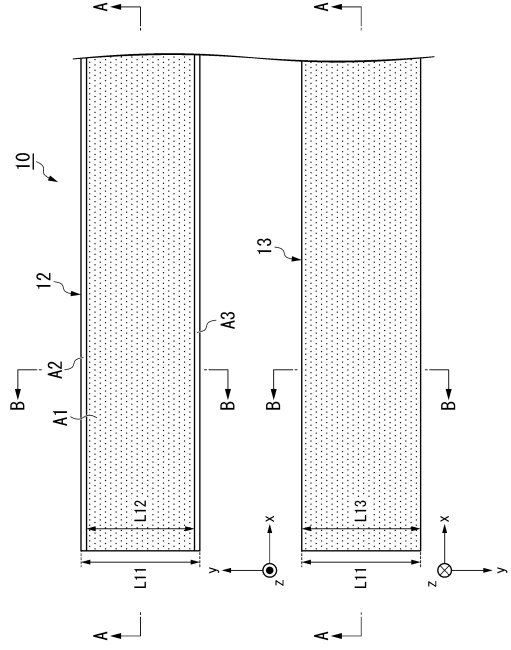
40

50

【 3 】



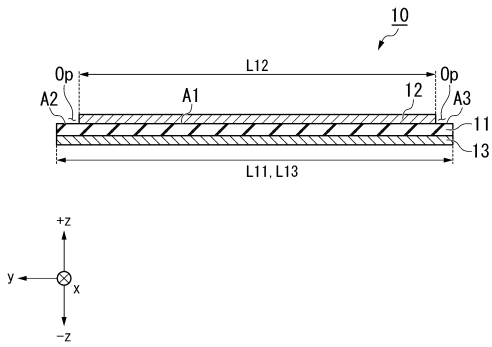
【 4 】



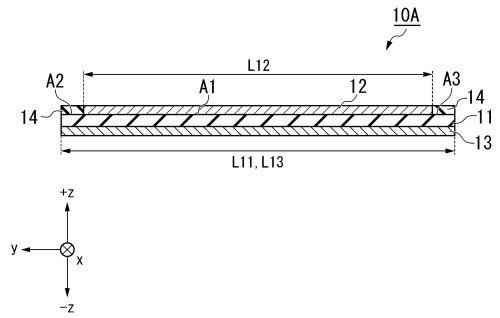
10

20

【 5 】



【 6 】

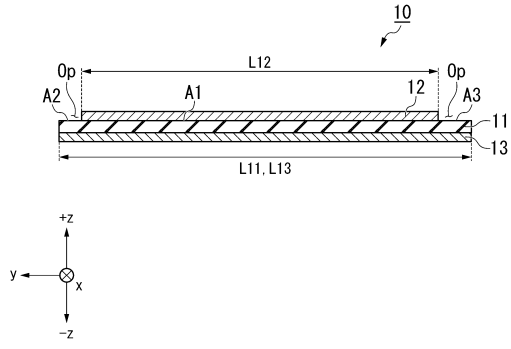


30

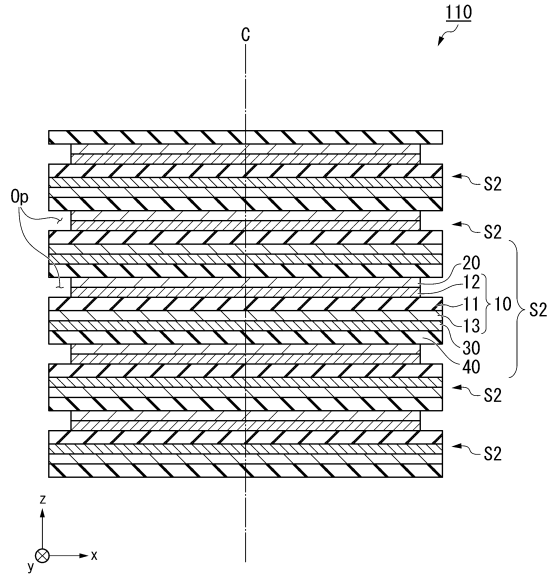
40

50

【 図 7 】



【 図 8 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2017-073374(JP,A)
特開2010-040488(JP,A)
特開2004-253350(JP,A)
特開2019-160553(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 10/058 - 10/0587
H01M 4/66 - 4/70