

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 登録実用新案公報(U)

(11) 実用新案登録番号
実用新案登録第3227744号
(U3227744)

(45) 発行日 令和2年9月17日(2020.9.17)

(24) 登録日 令和2年8月26日(2020.8.26)

(51) Int.Cl. F I

HO 1 M 4/13 (2010.01)

HO 1 M 4/62 (2006.01)

HO 1 M 4/36 (2006.01)

HO 1 M 4/587 (2010.01)

HO 1 M 4/525 (2010.01)

HO 1 M 4/13

HO 1 M 4/62

HO 1 M 4/36 A

HO 1 M 4/36 D

HO 1 M 4/587

評価書の請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	実願2020-2218 (U2020-2218)	(73) 実用新案権者	520032376
(22) 出願日	令和2年6月9日 (2020.6.9)		エンパワー、インコーポレイテッド
出願変更の表示	特願2020-527844 (P2020-527844) の変更		アメリカ合衆国、アリゾナ州 85027
原出願日	平成30年7月25日 (2018.7.25)		、フェニックス、エスティーイー ビー
(31) 優先権主張番号	15/663,524		109, 777 ダブリュー ビナクル
(32) 優先日	平成29年7月28日 (2017.7.28)	(74) 代理人	ピーク ロード
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		100114775
(31) 優先権主張番号	15/961,032	(74) 代理人	弁理士 高岡 亮一
(32) 優先日	平成30年4月24日 (2018.4.24)	(74) 代理人	100121511
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	弁理士 小田 直
		(74) 代理人	100202751
		(74) 代理人	弁理士 岩堀 明代
		(74) 代理人	100191086
		(74) 代理人	弁理士 高橋 香元

最終頁に続く

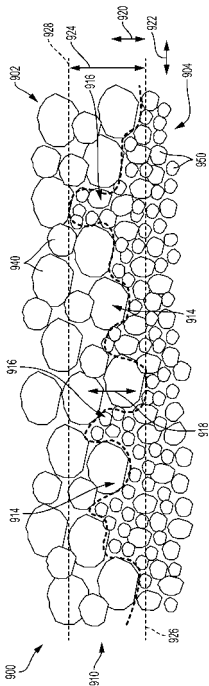
(54) 【考案の名称】 中間相構造を有する電極

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】二次電池のような電気化学エネルギー貯蔵装置と共に使用するのに適した中間相構造を有する電極を提供する。

【解決手段】電極部分900は、2つの活物質複合層902、904を備え、第1の活物質複合層902は、集電体から離れており、セパレータにより近く、第2の活物質複合層904は、集電体により近く、セパレータから離れている。第1の活物質複合層902は、複数の第1の活物質粒子940と、バインダと、導電性添加剤とを含む。第2の活物質複合層904は、複数の第2の活物質粒子950と、バインダと、導電性添加剤とを含む。中間相910は、2つの活物質複合層902、904に相互貫入し、2つの活物質複合層902、904を結合する。第1の活物質粒子902は、第1の粒径分布を形成する異なる体積を有する多数の粒子を含む。第2の活物質粒子904は、第2の粒径分布を形成する異なる体積を有する多数の粒子を含む。

【選択図】図9



【実用新案登録請求の範囲】**【請求項 1】**

電極であって、

集電体基板と前記集電体基板上に積層された活物質複合体とを含む電気化学セル電極であって、前記活物質複合体は、

第 1 のバインダによって互いに接着された複数の第 1 の活物質粒子を含む第 1 の層であって、前記第 1 の活物質粒子は第 1 の平均粒径を有する、第 1 の層と、

第 2 のバインダによって互いに接着された複数の第 2 の活物質粒子を含む第 2 の層であって、前記第 2 の活物質粒子は第 2 の平均粒径を有する、第 2 の層と、

前記第 1 の層を前記第 2 の層に接着する中間相層であって、前記第 1 の層および前記第 2 の層が相互貫入され、前記中間相層が前記第 1 の平均粒径と前記第 2 の平均粒径との間の第 3 の平均粒径を有するように、前記第 1 の層と前記第 2 の層との間の非平面境界を含む、中間相層と、

を備える、電気化学セル電極

を備える、電極であり、

前記非平面境界は、前記第 2 の活物質粒子の複数の実質的に分離した第 2 のフィンガと絡合した前記第 1 の活物質粒子の複数の実質的に分離した第 1 のフィンガを含み、前記第 1 のフィンガは、前記第 1 の平均粒径および前記第 2 の平均粒径のより小さい方の約 2 倍より大きい長さを各々有する、電極。

【請求項 2】

前記第 1 の層は、前記集電体基板と直接接触する第 1 の面を有し、前記第 2 の層は、セパレータと接触する第 2 の面を有する、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】

前記中間相層は、前記第 1 の活物質粒子および前記第 2 の活物質粒子によって少なくとも部分的に画定された複数の流体流路を含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 4】

前記複数の流体流路はさらに、複数の導電性添加剤粒子によって画定される、請求項 3 に記載の電極。

【請求項 5】

前記電気化学セル電極はアノードであり、前記第 1 の活物質粒子は炭素を含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 6】

前記電気化学セル電極はカソードであり、前記第 1 の活物質粒子はニッケル含有酸化物を含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 7】

電極であって、

集電体基板と前記集電体基板上に積層された活物質複合体とを含む電気化学セル電極であって、前記活物質複合体は、

第 1 の粒径分布を有する複数の第 1 の活物質粒子を含む第 1 の層と、

第 2 の粒径分布を有する複数の第 2 の活物質粒子を含む第 2 の層と、

前記第 1 の層を前記第 2 の層に接着する中間相層であって、前記第 1 の層の第 1 のフィンガが前記第 2 の層の第 2 のフィンガと絡合する前記第 1 の層および前記第 2 の層の非平面状相互貫入を含む、中間相層と、

を備える、電気化学セル電極

を備える、電極。

【請求項 8】

前記第 1 のフィンガは、約 2 ミクロンより大きい長さを各々有する、請求項 7 に記載の電極。

【請求項 9】

前記第 1 の層は、前記集電体基板と直接接触する第 1 の面を有し、前記第 2 の層は、セ

10

20

30

40

50

パレータと接触する第２の面を有する、請求項７に記載の電極。

【請求項１０】

前記第１の層は、第１の空隙率を有し、前記第２の層は、異なる第２の空隙率を有し、前記中間相層は、前記第１の空隙率と前記第２の空隙率との中間の第３の空隙率を有する、請求項７に記載の電極。

【請求項１１】

前記中間相層は、前記第１の活物質粒子および前記第２の活物質粒子によって少なくとも部分的に画定された複数の流体流路を含む、請求項７に記載の電極。

【請求項１２】

前記第１のフィンガは、前記第１の活物質粒子の平均粒径および前記第２の活物質粒子の平均粒径のより小さい方の約２倍より大きい長さを各々有する、請求項７に記載の電極。

10

【請求項１３】

前記中間相層の全厚は、前記第１のフィンガによって到達される最大貫入と前記第２のフィンガによって到達される最大貫入との間の距離として定義され、前記中間相層の全厚は、前記第１の活物質粒子の平均粒径および前記第２の活物質粒子の平均粒径のより小さい方の約３倍より大きい、請求項７に記載の電極。

【考案の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本開示は、複合多孔質電極を含む電気化学装置のための装置および方法に関する。より詳細には、開示される実施形態は、電池用の多層電極に関する。

20

【背景技術】

【０００２】

化石燃料への依存が望ましくなくなったので、環境に優しいエネルギー源がますます重要になってきている。太陽光、風などのほとんどの非化石燃料エネルギー源は、有用性を最大限に高めるために、ある種のエネルギー貯蔵要素を必要とする。したがって、電池技術は、エネルギー生成および分配の将来の重要な側面となっている。本開示に最も関係するのは、二次（すなわち、再充電可能な）電池の需要が増加したことである。これらの種類の電池には、例えば、鉛酸、ニッケルカドミウム（NiCad）、ニッケル水素（NiMH）、リチウムイオン（Li-ion）、リチウムイオンポリマー（Liイオンポリマー）のような電極材料および電解質のさまざまな組み合わせが使用されている。

30

【考案の概要】

【０００３】

本開示は、スーパーキャパシタ、ハイブリッド型バッテリー・キャパシタ、および二次電池のような電気化学エネルギー貯蔵装置と共に使用するのに適した中間相構造を有する電極に関連するシステム、装置、および方法を提供する。二次電池としては、現在市販されている技術（例えば、ニッケルカドミウム、リチウムイオン電池）および開発技術（例えば、フッ化物イオン、マグネシウムイオン、ナトリウムイオン、アルミニウムイオン）が挙げられる。

40

【０００４】

いくつかの実施形態では、本開示の態様の電極は、集電体基板および集電体基板上に積層された活物質複合体を含む電気化学セル電極を含み得、活物質複合体は、第１のバインダによって互いに接着され、第１の平均粒径を有する複数の第１の活物質粒子を含む第１の層と、第２のバインダによって互いに接着され、第２の平均粒径を有する複数の第２の活物質粒子を含む第２の層と、第１の層を第２の層に接着する中間相層であって、第１の層および第２の層が相互貫入し、中間相層が第１の平均粒径と第２のとの間の第３の平均粒径を有するように第１の層と第２の層との間に非平面境界を含む中間相層とを備え、非平面境界は、第２の活物質粒子の複数の実質的に分離した第２のフィンガと絡合した第１の活物質粒子の複数の実質的に分離した第１のフィンガを備え、第１のフィンガは、第１

50

の平均粒径および第 2 の平均粒径のより小さい方の約 2 倍より大きい長さを各々有する。

【 0 0 0 5 】

いくつかの実施形態では、本開示の態様の電極は、集電体基板および集電体基板上に積層された活物質複合材料を含む電気化学セル電極を含み得、活物質複合体は、第 1 の粒径分布を有する複数の第 1 の活物質粒子を含む第 1 の層と、第 2 の粒径分布を有する複数の第 2 の活物質粒子を含む第 2 の層と、第 1 の層を第 2 の層に接着する中間相層であって、第 1 の層の第 1 のフィンガが第 2 の層のフィンガと絡合する第 1 の層と第 2 の層との非平面状相互貫入を含む中間相層とを備える。

【 0 0 0 6 】

いくつかの実施形態では、本開示の態様の電極の製造方法は、スロットダイ・コーティングヘッド・ディスペンサの第 1 の流体スロットを使用して、第 1 の平均粒径および第 1 の粘度を有する複数の第 1 の活物質粒子および第 1 のバインダを含む第 1 の活物質複合スラリーの第 1 の層を金属箔基板に塗布することと、スロットダイ・コーティングヘッド・ディスペンサの第 2 の流体スロットを使用して、第 1 の層が湿っている状態で、第 2 の平均粒径および第 2 の粘度を有する複数の第 2 の活物質粒子および第 2 のバインダを含む第 2 の活物質複合スラリーの第 2 の層を第 1 の層に塗布することと、を含み得、第 1 の層と第 2 の層との間に相互貫入境界層が形成される。

【 0 0 0 7 】

特徴、機能および利点は、本開示の様々な実施形態において別々に達成され得るか、またはさらに他の実施形態において組み合わせられ得るが、そのさらなる詳細は、以下の説明および図面を参照することで理解され得る。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 8 】

【図 1】例示的な電気化学セルの概略断面図である。

【図 2】図 1 のセルの一部の拡大図である。

【図 3】本開示の態様に係る、例示的な電極部分の概略側面図である。

【図 4】本開示の態様に係る、別の例示的な電極部分の概略側面図である。

【図 5】本開示の態様に係る、別の例示的な電極部分の概略側面図である。

【図 6】本開示の態様に係る、別の例示的な電極部分の概略側面図である。

【図 7】実質的に平面状の境界上に中間クラスト層を有する例示的な電極部分の断面図である。

【図 8】本教示に従う、中間相層を有する例示的な電極部分の断面図である。

【図 9】本開示の態様に係る、絡合フィンガを有する別の例示的な電極部分の概略側面図である。

【図 10】本開示の態様に係る、絡合フィンガを有する別の例示的な電極部分の概略側面図である。

【図 11】本教示に従う、絡合フィンガを含む中間相層を有する例示的な電極部分の断面図である。

【図 12】本開示の態様に係る、中間相層を有する電極の例示的な製造方法のステップを示すフローチャートである。

【図 13】図 12 の方法で使用するのに適した装置の概略図である。

【考案を実施するための形態】

【 0 0 0 9 】

中間相層を有する電極および関連する装置ならびに方法の様々な態様および実施例について、以下で説明し、添付図面に示す。特に明記しない限り、本明細書に記載されている中間相構造を有する電極および / またはその様々な構成要素は、本明細書に記載され、例示され、および / または本明細書に組み込まれる構造、構成要素、機能性、および / または変形形態の少なくとも 1 つを含み得るが、含む必要はない。さらに、特に除外しない限り、本明細書に記載され、例示され、および / または本明細書に組み込まれるプロセスステップ、構造、構成要素、機能性、および / または変形形態は、開示される実施形態間で

入れ替え可能であることを含む、他の同様の装置および方法に含まれ得る。種々の実施例に関する以下の説明は、本質的に例示的な説明に過ぎず、本開示、その応用、または使用を制限することを意図するものではない。さらに、以下に記載されている実施例および実施形態によってもたらされる利点は、本質的に例示的な利点であり、全ての実施例および実施形態が同じ利点または同程度の利点をもたらすわけではない。

定義

【0010】

以下の定義は、別段の指示がない限り、本明細書において適用される。

【0011】

「実質的に」は、その用語によって修飾された特定の寸法、範囲、形状、概念またはその他の側面におおよそ一致することを意味するので、特徴または構成要素が必ずしも正確に一致する必要はない。例えば、「実質的に円筒形」の物体は、物体が円筒に似ていることを意味するが、真の円筒から1つ以上の偏差を有し得る。

10

【0012】

「備える」、「含む」、および「有する」（およびその活用形）は、必ずしも限定されるわけではないが、含むという意味を示すために区別なく使用され、追加の列挙されていない要素または方法ステップを除外することを意図していない開放形式の用語である。

【0013】

「第1の」、「第2の」、および「第3の」のような用語は、グループのさまざまな部材などを区別または識別するために使用され、シリアルまたは数値限定を示すことを意図するものではない。

20

【0014】

「結合される」とは、永久的にまたは解放可能に、直接的または介在する要素を介して間接的に接続されることを意味する。

【0015】

「二次電池」とは、再充電可能な電池、例えば、充電され、負荷によって放電され、複数回再充電され得る電池の種類を意味する。

概要

【0016】

一般的に、本明細書に記載されている中間相構造を有する電極は、異なる微細構造を有する少なくとも2つのゾーンまたは層を含むパイポーラ装置（例えば、リチウムイオンバッテリー）で使用するための電極を含み得る。いくつかの実施例では、層は、異なる空隙率、異なる材料化学、および/または異なる活物質粒径を有する。いくつかの実施例では、電極は、少なくとも1つの層を有し、その中に、活物質化学物質の勾配、粒径の勾配、および/または、活物質粒径の多峰性分布が存在する。以下にさらに説明するように、2つの層は、2つの層間の非平面状遷移ゾーンを備え得る中間相を介して互いに接着され得る。いくつかの実施例では、中間相は、より高い濃度のバインダ分子を含む。

30

【0017】

2つ以上のゾーンまたは層を有する電極は、低空隙率の領域と高空隙率の領域とを有し得、その結果、電極全体は、同等の負荷または厚さの均質な電極と比較して、さらに高いエネルギー密度を有する。中間相を含むことにより、電極は、電力密度および耐久性（例えば、電極の膨張および収縮中の機械的完全性を維持すること）、電子パーコレーション（すなわち、電子的に接続されること）、イオン伝導、固体電解質界面（SEI）蓄積に対する耐性、および製造コスト効率を維持し得る。

40

【0018】

電極は、集電体と電極の対向面との間で、電極が接着される集電体の平面に垂直な距離として測定される厚さを有し得る。対向面（上面とも呼ばれる）は、実質的に平面状であり得る。電極のこの上面は、電極がセル内に含まれるときに、セパレータ、ゲル電解質、または固体電解質と接合し得る。いくつかの実施例では、本開示の中間相を含む電極は、 $20\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ mm}$ の厚さを有し得る。

50

実施例、構成要素、および代替形態**【 0 0 1 9 】**

以下のセクションでは、中間相構造を含む電極を有する例示的な装置ならびに関連するシステムおよび／または方法の選択された態様について説明する。これらのセクションの実施例は、例示することを意図したものであり、本開示の範囲全体を限定するものとして解釈すべきではない。各セクションは、1つ以上の別個の実施形態または実施例、および／または文脈情報もしくは関連情報、機能、および／または構造を含み得る。

(A) 例示的な電池**【 0 0 2 0 】**

本教示は、新規なバイポーラ電気化学装置（例えば、電池または電気化学セル）およびその中に含まれる電極を開示する。例えば、本明細書に開示されている実施形態は、リチウムイオン電池セルを含み得るか、リチウムイオン電池セルにおける使用に適し得る。

10

【 0 0 2 1 】

図1を参照すると、2つの電極、すなわち、負極（別名、アノード102）と正極（別名、カソード104）とを含むリチウムイオン電池セル100が示されている。金属箔または他の適切な基板を備え得る集電体106、108は、2つの電極に電気的に結合される。集電体は、電子の流れを可能にし、そのことによって電流の各電極への流入および各電極からの流出を可能にする。電解質110は、電極102、104間のイオンの輸送を可能にする。本実施例では、電解質110は、電極102、104間のイオン結合を促進する溶解イオンを含む液体である。

20

【 0 0 2 2 】

電解質110は、典型的には、カソードとアノードとの間の空間を物理的に仕切るとともに、透液性であり、電解質110内および各電極間のイオンの流れを可能にするセパレータ112によって補助される。いくつかの実施形態では、ポリマーゲルまたは固体イオン伝導体は、セパレータを増強するか、またはセパレータの代わりになる（およびセパレータの機能を果たす）。

【 0 0 2 3 】

電極自体は、複合構造であり、活物質粒子、バインダ、導電性添加剤、および電解質が浸透するための細孔（空隙）を備える。電極の構成部品の配置は、微細構造、より具体的には、電極微細構造と呼ばれる。

30

【 0 0 2 4 】

バインダは、典型的には、ポリマー、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）であり、導電性添加剤は、典型的には、ナノメートルサイズの炭素、例えば、カーボンブラック、または黒鉛を含む。いくつかの実施例では、バインダは、カルボキシルメチルセルローズ（CMC）とスチレンブタジエンゴム（SBR）との混合物である。いくつかの実施例では、導電性添加剤は、ケッチェンブラック、黒鉛状炭素、低次元炭素（例えば、カーボンナノチューブ）、または炭素繊維を含む。

【 0 0 2 5 】

活物質粒子の化学的性質は、アノード102とカソード104とでは異なる。例えば、アノードは、黒鉛、チタン酸塩、チタニア、一般的な遷移金属、14族の元素（例えば、炭素、ケイ素、スズ、ゲルマニウムなど）、酸化物、硫化物、遷移金属、ハロゲン化物、およびカルコゲニドを含み得る。カソードは、遷移金属（例えば、ニッケル、コバルト、マンガン、銅、亜鉛、バナジウム、クロム、鉄）、およびそれらの酸化物、リン酸塩、亜リン酸塩、およびケイ酸塩を含み得る。カソードはさらに、アルカリ属ならびにアルカリ土類金属、アルミニウム、酸化アルミニウムならびにリン酸アルミニウム、およびハロゲン化物ならびにカルコゲニドを含み得る。電気化学装置において、活物質は、エネルギーを貯蔵または放出するための作用イオン（リチウムイオン電池においては、リチウムイオンが、作用イオンである）を使用した電気化学反応またはプロセスに参与する。

40

【 0 0 2 6 】

本実施例では、リチウムイオン電池の動作中、リチウムイオンは、活物質粒子中に含ま

50

れる状態と、電解質中で溶媒和される状態と間を行き来する。電極（またはセル）の全質量で除された活物質の質量は、活物質分率として知られている。電極（またはセル）の全体積で除された活物質の体積は、活性体積分率として知られている。

【0027】

図2は、セル100の拡大された部分を示す。この実施例では、他のこのような電池では該当しないが、電極は、第1の層114、第2の層116、中間相層118で積層される。これらの構造体の各々について、以下でさらに詳細に説明する。

(B) 例示的な電極層構造

【0028】

電池技術において、現在入手可能な装置よりも(1)高いエネルギー密度、(2)高い電力密度、および(3)低いコストを有する装置を可能にするという、3つの課題がある。電気化学セルのエネルギー密度および電力密度は、電極、セパレータ、集電体、および電解質の電気化学的特性および物理的特性を含む、セルの物理的特性および電気化学的特性の複雑な相互作用の結果である。

【0029】

電極は、電気化学エネルギー貯蔵装置（例えば、リチウムイオン電池またはスーパーキャパシタ）のエネルギー貯蔵要素であり、上述したように、高分子バインダマトリックス中に埋め込まれた活物質粒子および導電性粒子からなる複合構造体であることが多い。

【0030】

電極の電気的および電気化学的性能を決定する物理的特性としては、活物質粒子の平均粒径（例えば、体積）ならびに粒径分布、活性粒子の形状ならびに形態、電極の空隙率、電極の厚さ、活性質量分率、および（電極内かつ電極から外部回路への）電流収集の方法ならびに有効性が挙げられる。これらのパラメータは、電極インピーダンスを減少させ、電池性能を向上させるように、広く調整され得る。

【0031】

電極（ひいては電気化学エネルギー貯蔵装置）のエネルギー密度に影響を及ぼす主な要因は、電極活性質量負荷である。電極の活性質量負荷が大きいほど、電極のエネルギー貯蔵容量は大きくなる。したがって、装置のエネルギー密度を向上させるための第1の方策は、高活性質量負荷（すなわち、高容量）電極を使用することである。この第1の方策は、不活性要素（例えば、集電体、セパレータ）の質量（または体積）と比較して、活物質の質量（または体積）を増加させることによって、セルのエネルギー密度を増大させるのに有効である。このようにして、パッケージ化されたセルの活性質量分率（または等価的に活性体積分率）の増加が達成され得る。さらに、より高い活性質量負荷電極は、単位エネルギー当たりのセルのコストの減少をもたらす。エネルギー密度を向上させる第2の方策は、活物質粒子を（例えば、所与の体積中に）緻密に充填することにより、活物質分率を増加させることである。

【0032】

しかしながら、これらの方策はともに、セル性能の他の態様を制限する望ましくない結果を有する場合がある。例えば、密度を増加させずに活性質量負荷を増大させることは、電極の厚さを増加させる。電極の厚さを増加させることは、電力性能に悪影響を及ぼし得る。一般的に、電池電極は、集電体基板上にスラリーの均一な単一層をコーティングすることによって製造される。電極の厚さが増加すると、集電体から最も遠くにある活物質粒子と集電体自体との間の距離が大きくなる。1つの結果として、電子が集電体から最も遠くにある活物質粒子に到達するのに通らなければならない経路の長さは増加する。別の結果として、イオンが電極の外側の位置から集電体の近くに位置する活物質粒子まで移動しなければならない経路もまた長くなる。したがって、電極の厚さの増加は、電極の厚さ全体にわたるオーム抵抗の増加およびイオン伝導率の減少をもたらす。電極の電力密度は電極と電解質との間のイオンおよび電子の輸送に関連するので、これらの伝導率の減少は、電力密度を低下させ、その結果、電池の厚さと電力密度との間の反比例の関係をもたらす。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

同様に、活物質粒子の充填密度が増加した場合にも、悪影響が認められる。例えば、充填密度の増加は、電極内の空隙を減少させ、空隙の接続ネットワークが少なくなり得る。結果として、イオンが所与の活物質粒子の表面に到達するために移動しなければならない経路の長さは、イオンがより多孔性の電極内で移動し得る経路の長さと比較して、より蛇行した状態になり得る（したがって、より長くなり得る）。このように、充填密度を増加させることは、電極内のイオン伝導率を低下させ、電力密度に悪影響を及ぼし得る。

【 0 0 3 4 】

さらに、典型的な実施例では、活物質の密度および微細構造の空隙率は、電極全体にわたって均一である。活物質粒子を密接に充填する、および／または電極を非常に厚くすることにより、装置が速い速度で動作する（例えば、急速充電または放電する）ときに、濃度勾配のあるリチウムイオンが複合電極細孔内に蓄積し得る。この現象は、分極として既知であり、装置における速度性能（ひいては、電力密度）を制限する。これらの考慮事項の全てに基づいて、セルを設計する際に、典型的には、エネルギー密度と電力密度との間には明らかなトレードオフが存在する。

【 0 0 3 5 】

電池電極の最大厚さは、一般に、最新の用途では、100ミクロンに制限される。この最大厚さを200ミクロン以上に増加させることは、体積エネルギー密度および重量エネルギー密度を35%まで増加させることであると理解される。また、電極の厚さおよび／または密度を増加させることは、電池製造、パッケージング、および家電機器から輸送ならびにグリッドストレージにまで及ぶ多数の用途における最終使用の経済的側面に大きな影響を及ぼすことであると理解される。エネルギー密度と電力とのトレードオフを緩和するまたは克服する構造を有する電極を設計することは非常に有利であろう。

【 0 0 3 6 】

飛躍的な進歩が成し遂げられたとはいえ、既存の解決策は、これらの問題を解決するには不十分である。これらの課題に少なくとも部分的に対処するために、不均一な微細構造を有する電極が提案されている。一実施例では、電極は、異なる微細構造（例えば、異なる活物質、空隙率、粒径分布）を有する少なくとも2つの層を含む。これらの層は、層上の微細構造の連続的な変化をさらに含み得る。しかしながら、中間相の形成および特性を伴う解決策は、ほとんど無視されてきた。

【 0 0 3 7 】

電極能力の限界における厳しい条件下でのエネルギー貯蔵装置の動作は、電池電極の充電および放電中に体積膨張（膨潤）および収縮によって引き起こされる応力の調整を必要とする。これは、4つの相互に関係する課題をもたらす。第1のケースでは、第1の電極層および第2の電極層が互いに接着した状態のままである（すなわち、機械的に安定である）ように、電極の機械的完全性（コヒーレンス）が維持されなければならない。第2のケースでは、第1の層および第2の層は、電子的に接続された状態（浸透状態）を維持しなければならない。第1の層から第2の層へ、および第2の層から第1の層への電子の流れを可能にする。第3のケースでは、層間の界面は、層間の電解質分極を生じさせるイオンの流れを阻止または阻害すべきではない。第4のケースでは、特に、アノードの場合、層間の界面は、高密度化領域を形成すべきではなく、この領域は、層間の界面における固体電解質中間相（SEI）の蓄積をもたらす。この蓄積が、後に、細孔を塞ぎ、リチウムめっきを引き起こす。これらの問題は、2つの別個の層間の接合を制御することによって高性能の多層電極を製造する際の主な課題である。

【 0 0 3 8 】

本開示は、電力密度を低下させることなく、不均一な（例えば、勾配のある）電極微細構造を達成し、ひいては、エネルギー密度を増加させる構造および装置を提供するものである。図3は、2つの活物質複合ゾーンまたは層302、304を備える例示的な電極部分300の概略図である。活物質複合層は、電極が接着される集電体に略平行な平面内にそれぞれが存在する隣接層であり得る。集電体に垂直な平面は、活物質複合層302、3

10

20

30

40

50

04が第2の方向322ならびに図面の紙面に入入りする方向に略平行であるように、320で示された方向に位置し得る。

【0039】

本実施例では、第1の活物質複合層302は、集電体から離れており、セパレータにより近く、第2の活物質複合層304は、集電体により近く、セパレータから離れている。第1の活物質複合層302は、複数の第1の活物質粒子340と、バインダ342と、導電性添加剤とを含む。第2の活物質複合層304は、複数の第2の活物質粒子350と、バインダ352と、導電性添加剤とを含む。バインダ342、352は、種類または濃度のいずれかにおいて、同一であっても異なってもよい。第1の導電性添加剤および第2の導電性添加剤は、種類および/または濃度のいずれかにおいて、同一であっても異な

10

【0040】

中間相310は、2つの活物質複合層302、304に相互貫入し、2つの活物質複合層302、304を結合する。第1の活物質粒子340は、第1の粒径分布を形成する異なる体積を有する多数の粒子を含む。第2の活物質粒子350は、第2の粒径分布を形成する異なる体積を有する多数の粒子を含む。第1の分布および第2の分布は、実質的に同一のものであっても異なるものであってもよい。一方または両方の分布は、単峰性または多峰性であり得る。第1の活物質粒子および第2の活物質粒子は、実質的に同一もしくは異なる平均表面積を有し得る、または実質的に同一もしくは異なるモードの表面積の分布を有し得る。一般に、第1の複数の活物質粒子340および第2の複数の活物質粒子350は、化学組成、種類、または形態において同一であっても異なってもよい。

20

【0041】

中間相310は、第1の活物質粒子の濃度を上昇させた第1の活物質粒子と第2の活物質粒子との混合物を含み得、または第2の活物質粒子の濃度を上昇させた第1の活物質粒子と第2の活物質粒子との混合物を含み得る。中間相310は、第1の層または第2の層と同じ組成を有し得る、第1の層の組成物と第2の層の組成物との混合物である組成物を有し得る。

【0042】

本実施例の中間相310は、第1の複合ゾーン302および/または第2の複合ゾーン304と比較して、濃度が上昇したバインダ分子312を含む。いくつかの実施例の中間相310は、第1の複合ゾーン302および/または第2の複合ゾーン304と比較して、濃度が上昇した導電性添加剤分子および導電性添加剤粒子を含む。例えば、中間相310は、カーボンブラック、黒鉛状炭素、非晶質炭素、低次元カーボンナノ構造、例えば、グラフェン、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、バッキーボール、遷移金属および半金属粒子ならびに錯体などを含み得る。

30

【0043】

さらに、これらの添加剤は、第1のゾーン302と第2のゾーン304との間のイオン伝導を改善するためにリチウムを伝導する化学基、官能基、部分または残基を含み得る。これらの添加剤は、第1のゾーンと第2のゾーンとの間の電子伝導を改善するために電子を伝導する化学基、官能基、部分または残基を含み得る。さらなる実施例では、第1の活物質粒子の第1の仕事関数は、第2の活物質粒子の第2の仕事関数とは実質的に異な

40

【0044】

この実施例では、中間相310は、第1の仕事関数と第2の仕事関数との間の第3の仕事関数を有する導電性添加剤を含み得る。したがって、中間相310は、第1の複数の活物質粒子と第2の複数の活物質粒子と間の電気インピーダンスを減少させ得る。いくつかの実施例では、中間相310は、第1の複合ゾーン302および/または第2の複合ゾーン304と比較して、濃度が上昇したバインダおよび濃度が上昇した導電性添加剤を含む。本開示のために、バインダは、当該技術分野で一般的に周知のもの（例えば、PVdF、CMC、SBR）および追加の長鎖ポリマー化学種、さらにポリマーの組み合わせなら

50

びに置換、他の長鎖分子などを含み得る。

【0045】

一実施例では、電極部分300は、リチウムイオンセルに含まれるカソードの一部である。この実施例では、リチウムイオンセルの充電中に、第1の活物質粒子340および第2の活物質粒子350は、脱リチウム化する。このプロセスの間、活物質粒子は収縮して、電極部分300（および電極全体）を収縮させ得る。一方、セルの放電中は、活物質粒子はリチウム化して膨潤し、電極部分300および電極全体を膨潤させる。

【0046】

代替の実施例では、電極部分300は、リチウムイオンセルに含まれるアノードの一部である。この実施例では、リチウムイオンセルの充電中に、第1の活物質粒子340および第2の活物質粒子350は、リチウム化する。このプロセスの間、活物質粒子は膨潤して、電極部分300（および電極全体）を膨潤させ得る。一方、セルの放電中は、活物質粒子340、350は脱リチウム化して収縮し、電極を収縮させる。

10

【0047】

これらの実施例のいずれにおいても、膨潤および収縮中に、電極部分300はコヒーレントな状態のままであり得、第1の電極ゾーンと第2の電極ゾーンとは、中間相310によって結合された状態のままである。一般に、第1の電極ゾーン302および/または第2の電極ゾーン304におけるこれらの構成物質の濃度に対するバインダおよび/または導電性添加剤の濃度の上昇は、2つのゾーンを互いに接着するように機能する。

【0048】

いくつかの実施例では、中間相310は電解質バッファ層を含み得る。一実施例では、バインダまたは添加剤分子は、電解質溶媒および/またはイオンを容易に吸着するような多孔質構造を有する中間相310内に含まれる。別の実施例では、バインダまたは添加剤のような機能性分子の質量は、機能性分子が第1のゾーン302、第2のゾーン304、または中間相310の少なくとも1つに出入りする電解質の輸送を改善するために電解質溶媒またはイオンと相互作用する基、部分または残基を含む、中間相310内に含まれる。

20

【0049】

図4は、別の例示的な電極部分400の概略図である。本実施例では、第1のゾーンまたは層402の複数の第1の粒子440は、第2のゾーンまたは層404の複数の第2の粒子450の平均体積よりも小さい平均値を有する体積分布、すなわち、小さい平均粒径を有する。いくつかの実施例では、第1の粒子440は、第2の粒子450の集成的表面積よりも大きい集成的表面積を有する。集電体に略垂直な平面は、集電体に平行な平面が第2の方向422に平行な線ならびに図面の紙面に出入りする方向に平行な線を含むように、方向420に位置し得る。

30

【0050】

いくつかの実施例では、第1の粒子440は、集電体から離れており、セパレータにより近く、第2の粒子450は、集電体により近く、セパレータから離れている。他の実施例では、その逆も言える。2つの複数の粒子440、450は、相互貫入し、中間相層410内で互いに結合する。

40

【0051】

本実施例では、機械的絡合は、第1の粒子と第2の粒子との間の体積差のために、中間相410内の第1の粒子440と第2の粒子450との間で生じる。機械的絡合は、電極部分400の凝集力を強化する。このように、中間相410は、活物質粒子440、450のリチウム化および脱リチウム化中に、電極部分400（および電極全体）を機械的に安定化させる。

【0052】

図5は、別の例示的な電極部分500の概略図である。図5は、方向520が集電体および/またはセパレータに実質的に垂直であり、方向522が集電体および/またはセパレータに実質的に平行であるような断面図である。電極部分500は、第1のゾーンまた

50

は層 5 0 2 の複数の第 1 の活性粒子 5 4 0 と、第 2 のゾーンまたは層 5 0 4 の複数の第 2 の活性粒子 5 5 0 と、中間相 5 1 0 とを含む。中間相 5 1 0 は、方向 5 2 0 において 8 ミクロン未満の厚さ 5 1 2 を有し得る。さらなる実施例では、厚さ 5 1 2 は、1 0 ミクロン未満、2 0 ミクロン未満、4 0 ミクロン未満、6 0 ミクロン未満、および / または 8 0 ミクロン未満であり得る。

【 0 0 5 3 】

本実施例では、粒子 5 5 0 間の平均距離 5 5 2 (方向 5 2 2) は、(方向 5 2 0 に沿って) 第 1 の粒子 5 4 0 に近くなるほど、第 1 の粒子から最も遠く離れて配置された第 2 の粒子 5 5 0 間の平均距離 5 5 8 よりも大きくなる。さらに、第 2 の粒子間の平均距離 5 5 4 (方向 5 2 2) は、(方向 5 2 0 に沿って) 第 1 の粒子に向かうほど、第 1 の粒子から最も遠く離れて配置された第 2 の粒子間の平均距離 5 5 6 よりも大きくなる。本実施例では、第 1 の粒子 5 4 0 間の平均距離 5 4 2 は、平均距離 5 5 2 と実質的に同じである。

【 0 0 5 4 】

本実施例の構造は、複合体の第 1 の層上に複合体の第 2 の層をコーティングするステップを含む電極の形成方法 (図 1 2 に関して後述する方法と同様の方法) によって得られる。この実施例では、第 1 の層は、第 2 の層のコーティングの前には、その空隙率に関して実質的に均質である。第 2 の層をコーティングすることにより、第 2 の層のコーティングからの溶媒が第 1 の層に相互貫入して、第 1 の層内で膨潤を引き起こす。その結果、第 1 の層内に含まれる複数の活物質粒子間の平均距離は、第 2 の層の最も近くに配置された部分活物質粒子に対して増加する。

【 0 0 5 5 】

図 6 は、別の例示的な電極部分 6 0 0 の概略図である。上記の実施例と同様に、電極部分 6 0 0 は、第 1 のゾーンまたは層 6 0 2 の複数の第 1 の活性粒子 6 4 0 と、第 2 のゾーンまたは層 6 0 4 の複数の第 2 の活性粒子 6 5 0 と、中間相 6 1 0 とを含む。この実施例では、電極部分 6 0 0 はさらに、複数の第 3 の活物質粒子 6 6 0 を含む。粒子 6 6 0 は、第 2 の粒子のサブセットである。ここで、粒子 6 6 0 は、例えば、カレンダー加工プロセス中に、圧縮され、第 2 の粒子 6 5 0 の残りと比較して歪んだ形状を有する。この押し潰されたまたは平坦化された活物質の層は、平面境界を形成し、「クラスト」と呼ばれることもある。このような境界は、多くの状況において望ましくない場合がある。例えば、クラストは、2 つの粒子タイプの相互貫入または混合を低減し得るので、中間相層の効果が低下する。図 7 は、2 つのこのようなクラストが存在する電極 7 0 0 の断面図である。電極 7 0 0 は、底部の集電体 7 1 0 と上部のセパレータ 7 1 2 との間に、第 1 の粒子 7 0 4 を有する第 1 の層 7 0 2 と、第 2 の粒子 7 0 8 を有する第 2 の層 7 0 6 とを含む。図 7 に示されているように、第 2 の粒子 7 0 8 はプレス加工またはカレンダー加工されることにより、2 つの層間の明確な平面境界にクラスト 7 1 4 が形成される。第 2 のクラスト 7 1 6 は、第 1 の粒子とセパレータとの間の境界に存在し、ここで、電極層は、セパレータへの付着のために全体的にカレンダー加工されている。本開示を通して説明されているように、このタイプの電極は、2 つの活物質複合層間の機械的完全性、電子パーコレーション、イオン伝導および S E I 蓄積の課題に耐えるのに十分とは言えない。

【 0 0 5 6 】

図 8 は、電極部分 4 0 0 または電極部分 5 0 0 と同様の例示的な電極部分 8 0 0 を示す断面図である。この実施例では、活物質 8 0 2 は、集電体基板 8 0 4 上に積層されている。活物質は、第 1 のバインダによって互いに接着された複数の第 1 の活物質粒子 8 0 8 を含む第 1 の層 8 0 6 を備える。第 1 の粒子は、第 1 の平均粒径を有する。活物質 8 0 2 はさらに、第 2 のバインダによって互いに接着された複数の第 2 の活物質粒子 8 1 2 を含む第 2 の層 8 1 0 を備える。第 2 の粒子は、第 1 の平均粒径とは異なる第 2 の平均粒径を有する。この実施例では、第 2 の粒子は、第 1 の粒子よりも小さい。

【 0 0 5 7 】

電極部分 8 0 0 はさらに、第 1 の層 8 0 6 と第 2 の層 8 1 0 とを接着する中間相層 8 1 4 を含む。本実施例では、中間相 8 1 4 は、第 1 の層 8 0 6 、第 2 の層 8 1 0 、または 2

つの層の物理的混合物に実質的に類似した組成を有し得る。また、本実施例では、中間相 8 1 4 は、第 1 の層 8 0 6、第 2 の層 8 1 0、または 2 つの層の物理的混合物に実質的に類似したバインダの組成および濃度を有し得る。さらに、本実施例では、中間相 8 1 4 は、第 1 の層 8 0 6、第 2 の層 8 1 0、または 2 つの層の物理的混合物に実質的に類似した導電性添加剤の組成および濃度を有し得る。中間相層 8 1 4 は、第 1 の粒子と第 2 の粒子との混合または相互貫入を含み、その結果、中間相層は、第 1 の平均粒径よりも小さく、第 2 の平均粒径よりも大きい第 3 の平均粒径を有する。換言すれば、中間相層 8 1 4 は、第 1 の層 8 0 6 の第 1 の粒子から第 2 の層 8 1 0 の第 2 の粒子への段階的遷移を含む。セパレータ 8 1 6 は、第 2 の層 8 1 0 に接着される。

【0058】

図 9 は、2 つの活物質複合層 9 0 2、9 0 4 を備える別の例示的な電極部分 9 0 0 の概略図である。活物質複合層は、電極が接着される集電体に略平行な平面内にそれぞれが存在する隣接層であり得る。集電体に垂直な平面は、活物質複合層 9 0 2、9 0 4 が第 2 の方向 9 2 2 ならびに図面の紙面に入出力する方向に略平行であるように、9 2 0 で示された方向に位置し得る。

【0059】

本実施例では、第 1 の活物質複合層 9 0 2 は、集電体から離れており、セパレータにより近く、第 2 の活物質複合層 9 0 4 は、集電体により近く、セパレータから離れている。第 1 の活物質複合層 9 0 2 は、複数の第 1 の活物質粒子 9 4 0 と、バインダと、導電性添加剤とを含む。第 2 の活物質複合層 9 0 4 は、複数の第 2 の活物質粒子 9 5 0 と、バインダと、導電性添加剤とを含む。

【0060】

中間相 9 1 0 は、2 つの活物質複合層 9 0 2、9 0 4 に相互貫入し、2 つの活物質複合層 9 0 2、9 0 4 を結合する。第 1 の活物質粒子 9 0 2 は、第 1 の粒径分布を形成する異なる体積を有する多数の粒子を含む。第 2 の活物質粒子 9 0 4 は、第 2 の粒径分布を形成する異なる体積を有する多数の粒子を含む。第 1 の粒径分布および第 2 の粒径分布は、実質的に同一であっても異なってもよい。一方または両方の粒径分布は、単峰性または多峰性であり得る。第 1 の活物質粒子および第 2 の活物質粒子は、実質的に同一もしくは異なる平均表面積を有し得る、または実質的に同一もしくは異なるモードの表面積の分布を有し得る。

【0061】

本実施例の中間相 9 1 0 は、第 1 の活物質複合層 9 0 2 と第 2 の活物質複合層 9 0 4 との間の非平面境界を含む。第 1 の活物質複合層 9 0 2 および第 2 の活物質複合層 9 0 4 は、2 つの活物質複合層を絡合させる、三次元的な相互貫入フィンガ 9 1 4、9 1 6 をそれぞれ有し、電極の膨張および収縮による応力に耐えることができる機械的に堅牢な中間相を形成する。さらに、第 1 のフィンガ 9 1 4 および第 2 のフィンガ 9 1 6 によって画定される非平面状表面は、中間相境界の全表面積の増加を表しており、このことにより、第 1 の活物質複合層と第 2 の活物質複合層との間により多くの結合部位が形成される。フィンガ 9 1 4、9 1 6 は、フィンガ、凸部、延長部、突起部などと呼ばれ得る。さらに、フィンガ 9 1 4、9 1 6 間の関係は、絡合、相互貫入、相互噛合、相互嵌合、相互接続、相互連結などとして示され得る。

【0062】

フィンガ 9 1 4 およびフィンガ 9 1 6 は、複数の実質的に別個の相互貫入部であり、フィンガ 9 1 4 は、一般的には第 1 の活物質粒子 9 4 0 で構成され、フィンガ 9 1 6 は、一般的には第 2 の活物質粒子 9 5 0 で構成される。フィンガは、レゴブロックのスタッド・チューブ構造の不規則な形状に類似して、三次元的に相互嵌合される。したがって、フィンガ 9 1 4、9 1 6 は、典型的には、図 9 の断面に垂直な断面も図 9 に示されているのと同様の非平面状波形境界を示すように、電極のいずれの方向にも広がらない。フィンガ 9 1 4、9 1 6 は、サイズまたは形状が均一でなくてもよいが、フィンガは平均的または典型的な長さ 9 1 8 を有し得る。いくつかの実施例では、フィンガ 9 1 4、9 1 6 の長さ

918は、第1の活物質複合層または第2の活物質複合層のうちのどちらか小さい方の平均活物質粒径の2倍～5倍の範囲内であり得る。いくつかの実施例では、フィンガ914、916の長さ918は、第1の活物質複合層または第2の活物質複合層のうちのどちらか小さい方の平均活物質粒径の6倍～10倍の範囲内であり得る。いくつかの実施例では、フィンガ914、916の長さ918は、第1の活物質複合層または第2の活物質複合層のうちのどちらか小さい方の平均活物質粒径の11倍～50倍の範囲内であり得る。いくつかの実施例では、フィンガ914、916の長さ918は、第1の活物質複合層または第2の活物質複合層のうちのどちらか小さい方の平均活物質粒径の50倍を超える長さであり得る。

【0063】

いくつかの実施例では、フィンガ914、916の長さ918は、約2 μm ～約5 μm の範囲であり得る。いくつかの実施例では、フィンガ914、916の長さ918は、約6 μm ～約10 μm の範囲であり得る。別の実施例では、フィンガ914、916の長さ918は、約11 μm ～約50 μm の範囲であり得る。別の実施例では、フィンガ914、916の長さ918は、約50 μm を超える長さであり得る。

【0064】

本実施例では、中間相領域910の全厚924は、2つの活物質複合層間の相互貫入のレベルによって定義される。下限926は、第1の活物質複合層902によって（すなわち、フィンガ914によって）到達される最下点によって定義され得る。上限928は、第2の活物質複合層904によって（すなわち、フィンガ916によって）到達される最上点によって定義され得る。中間相領域910の全厚924は、限界926、928間の隔たりまたは距離として定義され得る。いくつかの実施例では、中間相領域910の全厚は、例えば、第1の活物質複合層または第2の活物質複合層のうちのどちらか小さい方の平均活物質粒径の約200%（2倍）～約500%（5倍）、約500%（5倍）～約1000%（10倍）、約1000%（10倍）～約5000%（50倍）、および/または約5000%（50倍）を超える、さまざまな相対的範囲の1つ以上の範囲内であり得る。

【0065】

いくつかの実施例では、中間相領域910の全厚924は、例えば、約3 μm ～約10 μm 、約10 μm ～約50 μm 、約50 μm ～約100 μm 、約100 μm ～約150 μm 、および/または約150 μm を超える、さまざまな絶対単位表記の範囲の1つ以上の範囲内であり得る。

【0066】

本実施例では、第1の活物質複合層902の第1の活物質粒子940は、第2の活物質複合層904の第2の活物質粒子950の平均体積よりも大きい平均値を有する体積分布、すなわち、大きい平均粒径を有する。いくつかの実施例では、第1の活物質粒子940は、第2の活物質粒子950の集合的表面積よりも小さい集合的表面積を有する。他の実施例では、その逆も言える。第1の活物質粒子940は、第2の活物質粒子950の平均体積よりも小さい平均値を有する体積分布、すなわち、小さい平均粒径を有する。いくつかの実施例では、第1の活物質粒子940は、第2の活物質粒子950の集合的表面積よりも大きい集合的表面積を有する。

【0067】

本実施例では、第1の活物質粒子940および第2の活物質粒子950は、粒子形態では、実質的に球状である。他の実施例では、いずれかの活物質複合層の複数の活物質粒子の一方または両方は、フレーク状、小平板状、不規則形状、ジャガイモ形状、長楕円形、破碎された形状、より小さい粒子タイプの凝集物、および/またはこれらの組み合わせである粒子形態を有し得る。

【0068】

電極部分900の粒子がリチウム化または脱リチウム化されると、電極300に関して上述したように、（すなわち、膨潤および収縮中は）、電極部分900は、コヒーレント

10

20

30

40

50

な状態のままであり、第1の活物質複合層および第2の活物質複合層は、中間相910によって結合された状態のままである。一般に、フィンガ914、916の相互嵌合または相互貫入、および中間相境界の増加した表面積は、2つのゾーンを互いに接着する機能を果たす。

【0069】

図10は、絡合フィンガ1014、1016を有する中間相1010を形成する2つの活物質複合層1002、1004を備える別の例示的な電極部分1000の概略図である。活物質複合層は、電極が接着される集電体に略平行な平面内にそれぞれが存在する隣接層であり得る。集電体に垂直な平面は、活物質複合層1002、1004が第2の方向1022ならびに図面の紙面に入出入りする方向に略平行であるように、1020で示された方向に位置し得る。

10

【0070】

本実施例では、第1の活物質複合層1002は、集電体から離れており、セパレータにより近く、第2の活物質複合層1004は、集電体により近く、セパレータから離れている。第1の活物質複合層1002は、複数の第1の活物質粒子1040と、バインダと、導電性添加剤とを含む。第2の活物質複合層1004は、複数の第2の活物質粒子1050と、バインダと、導電性添加剤とを含む。

【0071】

電極1000は、電極900と実質的に同様であり、一般的には、同様の用語で説明することができる。しかしながら、図10の本実施例では、第1の活物質複合層1002の第1の活物質粒子1040の粒子形態は実質的に球状であるが、第2の活物質複合層1004の第2の活物質粒子1050の粒子形態は、球状、フレーク状、小平板状、不規則形状、ジャガイモ形状、長楕円形、破碎された形状、より小さい粒子タイプの凝集物、またはこれらの組み合わせである。他の実施例では、その逆も言える。

20

【0072】

図11は、電極部分900および電極部分1000と同様の例示的な電極部分1100の断面図である。この実施例では、活物質粒子1102は、集電体基板1104上に積層されている。活物質は、第1のバインダによって互いに接着された複数の第1の活物質粒子1108を含む第1の活物質複合層1106を含む。第1の活物質粒子1108は、第1の平均粒径1118を有する。活物質粒子1102はさらに、第2のバインダによって互いに接着された複数の第2の活物質粒子1112を含む第2の活物質複合層1110を含む。第2の活物質粒子1112は、第1の平均粒径とは異なる第2の平均粒径1120を有する。この実施例では、第2の活物質粒子1112は、第1の活物質粒子1108よりも小さい。他の実施例では、その逆も言える。

30

【0073】

実質的に非平面状の中間相境界1114は、第1の活物質複合層1106と第2の活物質複合層1110との間に配置される。第1の活物質複合層は、第2の活物質複合層へと延在するフィンガ1122を有し、第2の活物質複合層は、第1の活物質複合層へと延在するフィンガ1124を有する。中間相領域の下限1126および上限1128は、それぞれ第1のフィンガ1122によって到達される最下点および第2のフィンガ1124によって到達される最上点によって定義される。

40

【0074】

図9～図11の構造は、活物質複合スラリーの第1の層上に第2の活物質複合スラリーをコーティングするステップを含む電極の形成方法（例えば、図12に関して後述する方法）によって得られる。2つの層をコーティングすることにより、第1の活物質複合スラリーおよび第2の活物質複合スラリーからの溶媒は、限定的に混合され、相互貫入フィンガ構造を形成する。

【0075】

上述の様々な電極部分は、中間相によって結合された2つの活物質複合層を有するものとして図示され、説明されているが、本開示に係る電極は、合計3つまたは4つの活物質

50

複合層のように、追加の層を含み得る。追加の層の各々は、おおむね本明細書に記載されるように、それぞれの中間相によって（一つまたは複数の）隣接層に接着され得る。いくつかの実施例では、中間相層の各々は、同じタイプのものであり得る。いくつかの実施例では、異なる中間相タイプが、同じ電極内に（すなわち、異なる活物質複合層対間に）存在し得る。

【0076】

上述した実施例および実施形態は、いかなる様式でも限定することを意図するものではなく、多くの順列および組み合わせでまとめて考慮され得る。上述の実施例は、リチウムイオン電池を含むが、電解質媒体がマイクロ構造またはナノ構造の電極に相互貫入するような液体/固体界面、気体/固体界面、または固体/固体界面を有する任意の電気化学装置またはバイポーラ装置のためにさらなる実施例および実施形態を使用することが可能である。

10

（C）例示的な方法

【0077】

このセクションは、中間相を含む電極を形成するための例示的な方法1200のステップを説明する（図12を参照）。本明細書に記載されている電極および製造装置の態様は、以下に説明する方法ステップにおいて利用され得る。必要に応じて、各ステップを実施する際に使用され得る構成要素およびシステムについて言及する場合がある。これらの言及は例示のためであって、本方法の特定のステップを実施する可能性のある方法を限定することを意図するものではない。

20

【0078】

図12は、例示的な方法において実行されるステップを示すフローチャートであり、該方法の完全なプロセスまたは全てステップを列挙することはできない。方法1200の様々なステップは、以下で説明され、図12に示されているが、ステップは必ずしも全てが実行される必要はなく、場合によっては、同時に、または図示されている順序とは異なる順序で実行されてもよい。

【0079】

方法1200のステップ1202は、基板を提供するステップを含む。いくつかの実施例では、基板は、上述した集電体106、108（および他の集電体）のような集電体を備える。いくつかの実施例では、基板は、金属箔を備える。

30

【0080】

方法1200は、次に、基板の少なくとも一部が活物質複合体でコーティングされる複数のステップを含む。これは、以下に説明するように基板をコーティングする活物質複合ディスペンサ（またはその逆）に対して基板を移動させること（またはその逆）によって行われ得る。

【0081】

方法1200のステップ1204は、複合電極の第1の層を基板の第1の側にコーティングするステップを含む。いくつかの実施例では、第1の層は、第1のバインダによって互いに接着された複数の第1の粒子を含み得、第1の粒子は第1の平均粒径を有する。

【0082】

ステップ1204のコーティングプロセスは、スロットダイ、ブレードコーティング、噴霧コーティング、静電ジェットコーティングなどのような任意の適切な（一つまたは複数の）コーティング方法を含み得る。いくつかの実施例では、第1の層は、溶媒（水、またはNMP）、バインダ、導電性添加剤、および活物質の湿潤スラリーとしてコーティングされる。いくつかの実施例では、第1の層は、バインダおよび/または導電性添加剤を有する活物質として乾燥コーティングされる。ステップ1204は、複合電極の第1の層を乾燥させるステップを任意で含み得る。

40

【0083】

方法1200のステップ1206は、複合電極の第2の層を基板の第1の側で、第1の層の上にコーティングして、多層（層状）構造を形成するステップを含む。第2の層は、

50

第2のバインダによって互いに接着された複数の第2の粒子を含み得、第2の粒子は第2の平均粒径を有する。

【0084】

方法1200のステップ1208は、第1の層を第2の層に接着する中間相層を形成するステップを含む。この中間相層を形成するステップは、第2の層の第1の層への相互貫入を引き起こすことによって行われ得る。このことは、バインダおよび/または導電性添加剤の濃度を増加または減少させ得る。第1の層および第2の層が異なる粒径を有する場合、中間相層は、第1の粒子と第2の粒子との混合を含み、そのことにより、第1の層の第1の粒子と第2の層の第2の粒子との絡合が存在する。

【0085】

いくつかの実施例では、ステップ1208は、ステップ1206と同時にまたはステップ1206の直後に行われる。これらの実施例が複合電極の第1の層を乾燥させるステップを含む場合、ステップ1206（第1の層上に第2の層をコーティングするステップ）の間に第1の層の再湿潤が行われる。第1の層の再湿潤は、中間相内の第1層および/または活物質粒子内の活物質粒子間の空隙率の勾配をもたらす。あるいは、第2の層からの溶媒による第1の層の再湿潤が第1の層内のバインダを再溶媒和して、第1の活物質粒子と第2の活物質粒子との混合を生じさせ、その結果、相互貫入フィンガが形成される。

【0086】

いくつかの実施例では、ステップ1208において中間相を形成するステップは、第2の層をコーティングする前に、第1の層上への物質の追加堆積またはコーティングを含む。例えば、第3のタイプのバインダが第1の層上に堆積され得る。

【0087】

いくつかの実施例では、ステップ1204およびステップ1206は、ステップ1208の中間相が相互貫入フィンガ（例えば、フィンガ914、916）として形成されるように、実質的に同時に実行され得る。これらのフィンガは、両方の活物質スラリーをそれぞれのオリフィスを通して同時に押し出すことによって形成される。これは、移動する基板上に2層のスラリーピースおよびコーティングを形成する。第1の活物質スラリーと第2の活物質スラリーとの間の粘度差、表面張力差、密度差、固形分含量差、および/または使用される異なる溶媒は、2つの活物質複合層間の境界で相互貫入フィンガ構造を生じさせるように調整され得る。いくつかの実施形態では、粘度、表面張力、密度、固形分含量、および/または溶媒は、実質的に同じであり得る。相互貫入構造の形成は、第1の活物質電極スラリーと第2の活物質電極スラリーとの間の湿潤界面での乱流によって促進され、2つの活物質電極スラリーの部分的な混合を生じさせる。

【0088】

2つの活物質電極スラリー間の混合が多すぎると、得られた乾燥電極複合体における機能勾配が失われる可能性があり、一方で、2つの活物質電極スラリー間の混合が少なすぎると、好ましくない実質的に平面状の中間相境界が形成される可能性がある。さらに、乾燥プロセスにおける適切な硬化を確実にするために、第1の層（集電体に最も近い）は、得られた乾燥コーティングにスキンオーバー効果およびプリスターを生じさせないように、第2の層（集電体から遠い）の前に溶媒から乾燥されるように構成される。

【0089】

一般に、第1の活物質複合スラリーは、第1の粘度を有し、第2の活物質複合スラリーは、第1の粘度とは異なる第2の粘度を有する。いくつかの実施例では、第1の活物質電極スラリーと第2の活物質電極スラリーとの間の粘度差の目標は、100~1,000センチポアズ（cP）である。他の実施例では、第1の活物質電極スラリーと第2の活物質電極スラリーとの間の粘度差の目標は、2,000~5,000cPである。他の実施例では、第1の活物質電極スラリーと第2の活物質電極スラリーとの間の粘度差の目標は、6,000~10,000cPである。他の実施例では、第1の活物質電極スラリーと第2の活物質電極スラリーとの間の粘度差の目標は、10,000cPを超える値である。

【0090】

10

20

30

40

50

いくつかの実施例では、第1の活物質電極スラリーと第2の活物質電極スラリーとの間の表面張力差の目標は、 $0.5 \sim 1 \text{ dy n (} 0.000005 \sim 0.00001 \text{ N) / cm}$ である。他の実施例では、第1の活物質電極スラリーと第2の活物質電極スラリーとの間の表面張力差の目標は、 $1 \sim 5 \text{ dy n (} 0.00001 \sim 0.00005 \text{ N) / cm}$ である。他の実施例では、第1の活物質電極スラリーと第2の活物質電極スラリーとの間の表面張力差の目標は、 $6 \sim 10 \text{ dy n (} 0.00006 \sim 0.0001 \text{ N) / cm}$ である。他の実施例では、第1の活物質電極スラリーと第2の活物質電極スラリーとの間の表面張力差の目標は、 $10 \text{ dy n (} 0.0001 \text{ N) / cm}$ を超える値である。

【0091】

いくつかの実施例では、第1の活物質電極スラリーと第2の活物質電極スラリーとの間の密度差の目標は、 $0.01 \sim 0.1 \text{ g / cc}$ である。他の実施例では、第1の活物質電極スラリーと第2の活物質電極スラリーとの間の密度差の目標は、 $0.2 \sim 0.5 \text{ g / cc}$ である。他の実施例では、第1の活物質電極スラリーと第2の活物質電極スラリーとの間の密度差の目標は、 $0.5 \sim 1 \text{ g / cc}$ である。他の実施例では、第1の活物質電極スラリーと第2の活物質電極スラリーとの間の密度差の目標は、 1 g / cc を超える値である。

【0092】

いくつかの実施例では、第1の活物質電極スラリーと第2の活物質電極スラリーとの間の固形分含量の差の目標は、 $0.25\% \sim 1\%$ である。他の実施例では、第1の活物質電極スラリーと第2の活物質電極スラリーとの間の固形分含量の差の目標は、 $2\% \sim 5\%$ である。他の実施例では、第1の活物質電極スラリーと第2の活物質電極スラリーとの間の固形分含量の差の目標は、 $6\% \sim 10\%$ である。他の実施例では、第1の活物質電極スラリーと第2の活物質電極スラリーとの間の固形分含量の差の目標は、 10% を超える値である。

【0093】

いくつかの実施例では、第1または第2の活物質電極スラリーで使用される（一つまたは複数の）溶媒は、水、ジメチルホルムアミド、エタノール、プロパノール、プロパン-2-オール、ブタノール、2-メチルプロパン-1-オール、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、ジメチルエーテルおよびエチルメチルエーテルからなる群からの1つ以上の溶媒からなり得る。

【0094】

方法1200は、ステップ1210の複合電極を乾燥させるステップ、およびステップ1212の複合電極をカレンダー加工するステップを任意で含み得る。これらの任意のステップでは、第1の層および第2の層の両方に、複合構造として乾燥プロセスおよびカレンダー加工プロセスが施され得る。いくつかの実施例では、ステップ1210およびステップ1212は、（例えば、熱間圧延プロセスにおいて）組み合わせられ得る。いくつかの実施例では、乾燥ステップ1210は、乾燥プロセスを促進するために、電極の加熱および電極に対するエネルギー輸送（例えば対流、伝導、放射）の形態を含む。いくつかの実施例では、カレンダー加工するステップ1212は、別の圧縮プロセス、プレスプロセス、または圧密プロセスで置き換えられる。いくつかの実施例では、電極をカレンダー加工するステップは、不均一な形で電極密度が増加し、第1の層が第1の空隙率を有し、第2の層が第1の空隙率より小さい第2の空隙率を有するように、組み合わせられた第1の層および第2の層を基板に対してプレスすることによって実施され得る。

(D) 例示的なディスペンサ装置

【0095】

このセクションは、方法1200と共に使用するのに適した例示的なシステム1300について説明する。いくつかの実施例では、少なくとも2つの流体スロット、流体キャビティ、流体ライン、および流体ポンプを有するスロットダイ・コーティングヘッドを使用して、活物質複合層間の少なくとも1つの相互貫入境界層を特徴とする電池電極を製造することができる。いくつかの実施例では、活物質複合層間の1つの相互貫入境界層を特徴

10

20

30

40

50

とする電池電極を製造するために、デュアルキャビティ・スロットダイ・コーティングヘッドが使用される。いくつかの実施例では、3つの活物質複合層間に配置された2つの相互貫入境界層を特徴とする電池電極を製造するために、トリプルキャビティ・スロットダイ・コーティングヘッドが使用される。他の実施例では、追加の層を形成するために追加のキャビティが使用される。システム1300は、デュアルキャビティ・スロットダイ・コーティングヘッドを含む。

【0096】

システム1300は、金属箔基板1302（例えば、集電体基板804）が、回転バックキングロール1304によって固定ディスペンサ装置1306を通過するように搬送される製造システムである。ディスペンサ装置1306は、方法1200のステップ1204およびステップ1206に関して説明したように、活物質スラリーの1つ以上の層を基板上に均一にコーティングするように構成された任意の適切なディスペンサを含み得る。いくつかの実施例では、ディスペンサヘッドが移動する間、基板は静止状態で保持され得る。いくつかの実施例では、両方が移動状態であり得る。

【0097】

ディスペンサ装置1306は、例えば、2つのオリフィス1310、1312付きのコーティングヘッド1308を有するデュアルチャンバ・スロットダイ・コーティング装置を含み得る。スラリー送達システムは、圧力下で2つの異なる活物質スラリーをコーティングヘッドに供給する。バックキングロール1304の回転する性質により、下部オリフィスまたはスロット1310を出る物質は、上部オリフィスまたはスロット1312を出る物質の前に基板1302と接触する。したがって、第1の層1314は基板に塗布され、第2の層1316は第1の層の上部に塗布される。

【0098】

したがって、方法1200の対応するステップは、以下のように特徴付けられ得る。集電体基板および活物質複合ディスペンサを互いに対して移動させるステップ、およびディスペンサを使用して基板の少なくとも一部を活物質複合体でコーティングするステップ。この場合、コーティングするステップは、ディスペンサの第1のオリフィスまたはスロットを使用して第1のスラリー層を基板に塗布するステップ、およびディスペンサの第2のオリフィスまたはスロットを使用して異なる第2のスラリー層を第1の層に塗布するステップを含む。これらのステップにより、中間相層が形成されて、第1の層が第2の層に接着される。上述したように、2つのスラリー間の異なる特性に基づいて、中間相層は、第1の層の第1のフィンガが第2の層の第2のフィンガと絡合する第1の層および第2の層の相互貫入を含み得る。

(E) 追加の実施例および例示的な組み合わせ

【0099】

このセクションでは、中間相構造を有する電極のさらなる態様ならびに特徴、および関連する方法について説明するが、これらは、限定的ではないが一連の項目として提示され、その一部または全ては、明確性および効率性を考えて英数字で指定され得る。これらの項目はそれぞれ、任意の適切な方法で、1つ以上の他の項目および/または本願における他の部分からの開示と組み合わせられ得る。以下の項目の一部は、他の項目について明示的に言及し、さらに限定するものであり、適切な組み合わせのいくつかの実施例を示しているが、これらに限定されない。

【0100】

(A0)

集電体基板、および

基板上に積層された活物質複合体

を備える電極であって、該活物質複合体は、

第1のバインダによって互いに接着された複数の第1の活物質粒子を含む第1の層であって、第1の活物質粒子は第1の平均粒径を有する、第1の層と、

第2のバインダによって互いに接着された複数の第2の活物質粒子を含む第2の層で

あって、第 2 の活物質粒子は第 2 の平均粒径を有する、第 2 の層と、

第 1 の層を第 2 の層に接着する中間相層であって、第 1 の平均活物質粒径と第 2 の平均活物質粒径との間の大きさである第 3 の平均活物質粒径を有するように、第 1 の活物質粒子と第 2 の活物質粒子との混合を含む中間相層と

を備える、電極。

(A 1) 中間相層はさらに、第 1 の活物質粒子を第 2 の活物質粒子に接着する第 3 のバインダを含み、第 3 のバインダは、第 1 のバインダおよび第 2 のバインダより高い濃度を有する、A 0 に記載の電極。

(A 2) 活物質複合体は、集電体基板と直接接触する第 1 の面と、第 1 の面の反対側の第 2 の面であって、セパレータと接触する第 2 の面とを備える、A 0 または A 1 に記載の電極。

10

(A 3) 中間相層は、第 1 の層の第 1 の活物質粒子から第 2 の層の第 2 の活物質粒子への段階的遷移を含むように、第 1 の活物質粒子と第 2 の活物質粒子との混合を含む、項目 A 0 ~ A 2 のいずれか 1 つに記載の電極。

(A 4) 中間相層は、第 1 の活物質粒子および第 2 の活物質粒子によって少なくとも部分的に画定された複数の流体流路を含む、項目 A 0 ~ A 3 のいずれか 1 つに記載の電極。

(A 5) 複数の流体流路はさらに、複数の導電性添加剤粒子によって画定される、A 4 に記載の電極。

(A 6) 項目 A 0 ~ A 5 のいずれか 1 つに記載の電極を備える二次電池。

(A 7) 電極はアノードであり、第 1 の粒子は黒鉛状炭素を含む、項目 A 0 ~ A 6 のいずれか 1 つに記載の電極。

20

(A 8) 第 2 の粒子は、炭素を含む、A 7 に記載の電極。

(B 0)

集電体基板、および

基板上に積層された活物質複合体

を備える電極であって、該活物質複合体は、

第 1 のバインダによって互いに接着された複数の第 1 の活物質粒子を含む第 1 の層であって、第 1 の活物質粒子は第 1 の平均粒径を有する、第 1 の層と、

第 2 のバインダによって互いに接着された複数の第 2 の活物質粒子を含む第 2 の層であって、第 2 の活物質粒子は第 2 の平均粒径を有する、第 2 の層と、

30

第 1 の層を第 2 の層に接着する中間相層であって、第 1 の層の第 1 の活物質粒子から第 2 の層の第 2 の活物質粒子への段階的遷移を含むように、第 1 の活物質粒子と第 2 の活物質粒子との混合を含む中間相層と

を備える、電極。

(B 1) 中間相層はさらに、第 1 の活物質粒子を第 2 の活物質粒子に接着する第 3 のバインダを含む、B 0 に記載の電極。

(B 2) 活物質複合体は、集電体基板と直接接触する第 1 の面と、第 1 の面の反対側の第 2 の面であって、セパレータと接触する第 2 の面とを備える、B 0 または B 1 に記載の電極。

(B 3) 中間相層は、第 1 の平均活物質粒径と第 2 の平均活物質粒径との中間の第 3 の平均活物質粒径を有するように、第 1 の活物質粒子と第 2 の活物質粒子との混合を含む、項目 B 0 ~ B 2 のいずれか 1 つに記載の電極。

40

(B 4) 中間相層は、第 1 の活物質粒子および第 2 の活物質粒子によって少なくとも部分的に画定された複数の流体流路を含む、項目 B 0 ~ B 3 のいずれか 1 つに記載の電極。

(B 5) 複数の流体流路はさらに、複数の導電性添加剤粒子によって画定される、B 4 に記載の電極。

(C 0) 電極の製造方法であって、該方法は、

集電体基板および活物質複合ディスペンサを互いに対して移動させるステップと、

ディスペンサを使用して基板の少なくとも一部を活物質複合体でコーティングするステップと、を含み、コーティングするステップは、

50

ディスペンサの第 1 のオリフィスを使用して、第 1 の平均粒径を有する複数の第 1 の活物質粒子と第 1 のバインダとを含む第 1 の層を基板に塗布するステップと、

ディスペンサの第 2 のオリフィスを使用して、第 2 の平均粒径を有する複数の第 2 の活物質粒子と第 2 のバインダとを含む第 2 の層を第 1 の層に塗布するステップと、

第 1 の層を第 2 の層に接着する中間相層であって、第 1 の層の第 1 の活物質粒子から第 2 の層の第 2 の活物質粒子への段階的遷移を含むように、第 1 の活物質粒子と第 2 の活物質粒子との混合を含む中間相層を形成するステップと

を含む、製造方法。

(C 1) 中間相層は、第 1 の平均活物質粒径と第 2 の平均活物質粒径との間のサイズの第 3 の平均活物質粒径を有するように、第 1 の活物質粒子と第 2 の活物質粒子との混合を含む、C 0 に記載の方法。

(C 2) 基板およびディスペンサを互いに対して移動させるステップは、バックアップロールを使用して基板を移動させるステップを含む、C 0 または C 1 に記載の方法。

(C 3) ディスペンサは、デュアルチャンバ・スロットダイ・コーティングヘッドを備え、第 1 のオリフィスがコーティングヘッドの第 1 のスロットであり、第 2 のオリフィスがコーティングヘッドの第 2 のスロットである、項目 C 0 ~ C 2 のいずれか 1 つに記載の方法。

(C 4) 第 2 の層を塗布する前に第 1 の層を乾燥させるステップをさらに含む、項目 C 0 ~ C 3 のいずれか 1 つに記載の方法。

(C 5) 組み合わせられた第 1 の層および第 2 の層を基板に対してプレスすることにより電極をカレンダー加工して、電極全体の密度を増加させ、電極全体の空隙率を減少させるステップをさらに含む、項目 C 0 ~ C 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

(D 0)

集電体基板、および

基板上に積層された活物質複合体

を備える電極であって、該活物質複合体は、

第 1 のバインダによって互いに接着された複数の第 1 の活物質粒子を含む第 1 の層であって、第 1 の活物質粒子は第 1 の平均粒径を有する、第 1 の層と、

第 2 のバインダによって互いに接着された複数の第 2 の活物質粒子を含む第 2 の層であって、第 2 の活物質粒子は第 2 の平均粒径を有する、第 2 の層と、

第 1 の層を第 2 の層に接着する中間相層であって、第 1 の層および第 2 の層が相互貫入され、中間相層が第 1 の平均粒径と第 2 の平均粒径との間の大きさである第 3 の平均粒径を有するように、第 1 の層と第 2 の層との間の非平面境界を含む中間相層と

を備える、電極。

(D 1) 非平面境界は、第 2 の活物質粒子の複数の実質的に分離した第 2 のフィンガと絡合した第 1 の活物質粒子の複数の実質的に分離した第 1 のフィンガを含む、D 0 に記載の電極。

(D 2) 第 1 のフィンガは、第 1 の平均粒径および第 2 の平均粒径のより小さい方の約 2 倍より大きい長さを各々有する、D 1 の電極。

(D 3) 第 1 の層は、集電体基板と直接接触する第 1 の面を含み、第 2 の層は、セパレータと接触する第 2 の面（例えば、第 2 の面は、活物質複合体の第 1 の面の反対側にある）を含む、項目 D 0 ~ D 2 のいずれか 1 つに記載の電極。

(D 4) 中間相層は、第 1 の活物質粒子および第 2 の活物質粒子によって少なくとも部分的に画定された複数の流体流路を含む、項目 D 0 ~ D 3 のいずれか 1 つに記載の電極。

(D 5) 複数の流体流路はさらに、複数の導電性添加剤粒子によって画定される、D 4 に記載の電極。

(D 6) 項目 D 0 ~ D 5 のいずれか 1 つに記載の電極を備える二次電池。

(D 7) 電極はアノードであり、第 1 の活物質粒子は炭素を含む、項目 D 0 ~ D 7 のいずれか 1 つに記載の電極。

(E 0)

10

20

30

40

50

集電体基板、および

基板上に積層された活物質複合体

を備える電極であって、該活物質複合体は、

第1の粒径分布を有する複数の第1の活物質粒子を含む第1の層と、

第2の粒径分布を有する複数の第2の活物質粒子を含む第2の層と、

第1の層を第2の層に接着する中間相層であって、第1の層の第1のフィンガが第2の層の第2のフィンガと絡合する第1の層および第2の層の非平面状相互貫入を含む中間相層と

を備える、電極。

(E1) 第1のフィンガは、約2ミクロンより大きい長さを各々有する、E0に記載の電極。

(E2) 第1の層は、集電体基板と直接接触する第1の面を有し、第2の層は、セパレータと接触する第2の面(例えば、第2の面と第1の面は、活物質複合体の反対側にある)を有する、項目E0またはE1に記載の電極。

(E3) 第1の層は、第1の空隙率を有し、第2の層は、異なる第2の空隙率を有し、中間相層は、第1の空隙率と第2の空隙率との中間の第3の空隙率を有する、項目E0～E2のいずれか1つに記載の電極。

(E4) 中間相層は、第1の粒子および第2の粒子によって少なくとも部分的に画定された複数の流体流路を含む、項目E0～E3のいずれか1つに記載の電極。

(E5) 項目E0～E4のいずれか1つに記載の電極を備える二次電池。

(F0) 電極の製造方法であって、該方法は、

集電体基板および活物質複合ディスペンサを互いに対して移動させるステップと、

ディスペンサを使用して基板の少なくとも一部を活物質複合体でコーティングするステップと、を含み、コーティングするステップは、

ディスペンサの第1のオリフィスを使用して、第1の平均粒径および第1の粘度を有する複数の第1の活物質粒子と第1のバインダとを有する第1の活物質複合スラリーを含む第1の層を基板に塗布するステップと、

ディスペンサの第2のオリフィスを使用して、第2の平均粒径および第2の粘度を有する複数の第2の活物質粒子と第2のバインダとを有する第2の活物質複合スラリーを含む第2の層を第1の層に塗布するステップと、

第1の層を第2の層に接着する中間相層であって、第1の層の第1のフィンガが第2の層の第2のフィンガと絡合する第1の層および第2の層の相互貫入を含む中間相層を形成するステップと

を含む、前記製造方法。

(F1) 中間相層は、第1の平均活物質粒径と第2の平均活物質粒径との間の第3の平均活物質粒径を有する、F0に記載の方法。

(F2) 基板およびディスペンサを互いに対して移動させるステップは、バックアップロールを使用して基板を移動させるステップを含む、F0またはF1に記載の方法。

(F3) ディスペンサは、デュアルチャンバ・スロットダイ・コーティングヘッドを備え、第1のオリフィスがコーティングヘッドの第1のスロットであり、第2のオリフィスがコーティングヘッドの第2のスロットである、項目F0～F2のいずれか1つに記載の方法。

(F4) 第1の粘度と第2の粘度は、少なくとも100センチポアズ(cP)だけ異なる、項目F0～F3のいずれか1つに記載の方法。

(F5) 不均一な形で電極密度が増加し、第1の層が第1の空隙率を有し、第2の層が第1の空隙率より小さい第2の空隙率を有するように、組み合わせられた第1の層および第2の層を基板に対してプレスすることによって電極をカレンダー加工するステップをさらに含む、項目F0～F4のいずれか1つに記載の方法。

(G0) 第2の粒子の領域と絡合する第1の粒子の領域を含むフィンガを含む、D0、E0、またはF0に記載の電極。

10

20

30

40

50

(G1) 中間相の境界は、第1の層と第2の層との間の実質的に平面状の境界の少なくとも2倍の大きさの表面積を有する、D0、E0、またはF0に記載の電極。

(G2) 第1の層は、第1の空隙率を有する第1の均質構造を含み、第2の層は、第1の空隙率とは異なる第2の空隙率を有する第2の均質構造を含む、D0、E0、またはF0に記載の電極。

(H0) 電気化学セル用の電極の製造方法であって、該方法は、
集電体基板および活物質複合ディスペンサを互いに対して移動させるステップと、
ディスペンサを使用して集電体基板の少なくとも一部を活物質複合体でコーティングして電気化学セル電極を製造するステップと、を含み、コーティングするステップは、

ディスペンサの第1のオリフィスを使用して、第1の平均粒径および第1の粘度を有する複数の第1の活物質粒子と第1のバインダとを有する第1の活物質複合スラリーを含む第1の層を集電体基板に塗布するステップと、

ディスペンサの第2のオリフィスを使用して、第1の層が濡れている間に、第2の平均粒径および第2の粘度を有する複数の第2の活物質粒子と第2のバインダとを有する第2の活物質複合スラリーを含む第2の層を第1の層に塗布するステップと、

第1の層を第2の層に接着する中間相層であって、第1の層の第1のフィンガが第2の層の第2のフィンガと絡合する第1の層および第2の層の相互貫入を含む中間相層を形成するステップと

を含む、前記製造方法。

(H1) 中間相層は、第1の平均活物質粒径と第2の平均活物質粒径との間の第3の平均活物質粒径を有する、H0に記載の方法。

(H2) 集電体基板およびディスペンサを互いに対して移動させるステップは、バックアップロールを使用して集電体基板を移動させるステップを含む、H0またはH1に記載の方法。

(H3) ディスペンサは、デュアルチャンバ・スロットダイ・コーティングヘッドを備え、第1のオリフィスがコーティングヘッドの第1のスロットであり、第2のオリフィスがコーティングヘッドの第2のスロットである、項目H0～H2のいずれか1つに記載の方法。

(H4) 第1の粘度と第2の粘度は、少なくとも100センチポアズ(cP)だけ異なる、項目H0～H3のいずれか1つに記載の方法。

(H5) 不均一な形で電極密度が増加し、第1の層が第1の空隙率を有し、第2の層が第1の空隙率より小さい第2の空隙率を有するように、組み合わせられた第1の層および第2の層を集電体基板に対してプレスすることによって電気化学セル電極をカレンダー加工するステップをさらに含む、項目H0～H4のいずれか1つに記載の方法。

(H6) 電気化学セル電極は、正確には1つのクラスト層を含む、H5に記載の方法。

(H7) 第1の層と第2層との間の境界は、集電体基板に平行に切り取られた平面断面の少なくとも2倍の大きさの表面積を有する、項目H0～H6のいずれか1つに記載の方法。

(J0) 電気化学セル用の電極の製造方法であって、該方法は、
集電体基板および活物質複合ディスペンサを互いに対して移動させるステップと、
ディスペンサを使用して集電体基板の少なくとも一部を活物質複合体でコーティングするステップと、を含み、コーティングするステップは、

ディスペンサの第1のオリフィスを使用して、第1の平均粒径を有する複数の第1の活物質粒子と第1のバインダとを含む第1の層を集電体基板に塗布するステップと、

ディスペンサの第2のオリフィスを使用して、第1の層が濡れている間に、第2の平均粒径を有する複数の第2の活物質粒子と第2のバインダとを含む第2の層を第1の層に塗布するステップと、

第1の層を第2の層に接着する中間相層であって、第1の層の第1の活物質粒子から第2の層の第2の活物質粒子への段階的遷移を含むように、第1の活物質粒子と第2の活物質粒子との混合を含む中間相層を形成するステップと

10

20

30

40

50

を含む、製造方法。

(J1) 中間相層は、第1の平均活物質粒径と第2の平均活物質粒径との間のサイズの第3の平均活物質粒径を有するように、第1の活物質粒子と第2の活物質粒子との混合を含む、J0に記載の方法。

(J2) 集電体基板およびディスペンサを互いに対して移動させるステップは、バックアップロールを使用して基板を移動させるステップを含む、J0またはJ1に記載の方法。

(J3) ディスペンサは、デュアルチャンバ・スロットダイ・コーティングヘッドを備え、第1のオリフィスがコーティングヘッドの第1のスロットであり、第2のオリフィスがコーティングヘッドの第2のスロットである、項目J0～J2のいずれか1つに記載の方法。

(J4) 組み合わせられた第1の層および第2の層を集電体基板に対してプレスすることにより電極をカレンダー加工して、電極全体の密度を増加させ、電極全体の空隙率を減少させるステップをさらに含む、項目J0～J3のいずれか1つに記載の方法。

(K0) 電気化学セル用の電極の製造方法であって、該方法は、

スロットダイ・コーティングヘッド・ディスペンサの第1の流体スロットを使用して、第1の平均粒径および第1の粘度を有する複数の第1の活物質粒子と第1のバインダとを含む第1の活物質複合スラリーの第1の層を金属箔基板に塗布するステップと、

スロットダイ・コーティングヘッド・ディスペンサの第2のスロットを使用して、第1の層が濡れている間に、第2の平均粒径および第2の粘度を有する複数の第2の活物質粒子と第2のバインダとを含む第2の活物質複合スラリーの第2の層を第1の層に塗布するステップと含み、

相互貫入境界層が第1の層と第2の層との間に形成される、製造方法。

(K1) 金属箔基板およびディスペンサを互いに対して移動させるステップをさらに含む、K0に記載の方法。

(K2) ディスペンサは、デュアルチャンバ・スロットダイ・コーティングヘッドを備える、項目K0またはK1に記載の方法。

(K3) 第1の粘度と第2の粘度は、少なくとも100センチポアズ(cP)だけ異なる、項目K0～K2のいずれか1つに記載の方法。

(K4) 不均一な形で電極密度が増加し、第1の層が第1の空隙率を有し、第2の層が第1の空隙率より小さい第2の空隙率を有するように、組み合わせられた第1の層および第2の層を金属箔基板に対してカレンダー加工するステップをさらに含む、項目K0～K3のいずれか1つに記載の方法。

(K5) 電気化学セル電極は、正確には1つのクラスト層を含む、K4に記載の方法。

(K6) 境界層は、金属箔基板に平行に切り取られた平面断面の少なくとも2倍の大きさの表面積を有する、項目K0～K5のいずれか1つに記載の方法。

(L0)

集電体基板と集電体基板上に積層された活物質複合体とを含む電気化学セル電極を備える電極であって、活物質複合体は、

第1のバインダによって互いに接着された複数の第1の活物質粒子を含む第1の層であって、第1の活物質粒子は第1の平均粒径を有する、第1の層と、

第2のバインダによって互いに接着された複数の第2の活物質粒子を含む第2の層であって、第2の活物質粒子は第2の平均粒径を有する、第2の層と、

第1の層を第2の層に接着する中間相層であって、第1の層および第2の層が相互貫入され、中間相層が第1の平均粒径と第2の平均粒径との間の第3の平均粒径を有するように、第1の層と第2の層との間の非平面境界を含む中間相層とを備え、

非平面境界は、第2の活物質粒子の複数の実質的に分離した第2のフィンガと絡合した第1の活物質粒子の複数の実質的に分離した第1のフィンガを含み、第1のフィンガは、第1の平均粒径および第2の平均粒径のより小さい方の約2倍より大きい長さを各々有する、電極。

10

20

30

40

50

(L1) 第1の層は、集電体基板と直接接触する第1の面を有し、第2の層は、セパレータと接触する第2の面を有する、項目L0に記載の電極。

(L2) 中間相層は、第1の活物質粒子および第2の活物質粒子によって少なくとも部分的に画定された複数の流体流路を含む、項目L0またはL1に記載の電極。

(L3) 複数の流体流路はさらに、複数の導電性添加剤粒子によって画定される、L2に記載の電極。

(L4) 項目L0～L3のいずれか1つに記載の電極を備える二次電池。

(L5) 電気化学セル電極はアノードであり、第1の活物質粒子は炭素を含む、項目L0～L4のいずれか1つに記載の電極。

(L6) 電気化学セル電極はカソードであり、第1の活物質粒子はニッケル含有酸化物を含む、項目L0～L4のいずれか1つに記載の電極。 10

(M0)

集電体基板と集電体基板上に積層された活物質複合体とを含む電気化学セル電極を備える電極であって、活物質複合体は、

第1の粒径分布を有する複数の第1の活物質粒子を含む第1の層と、

第2の粒径分布を有する複数の第2の活物質粒子を含む第2の層と、

第1の層を第2の層に接着する中間相層であって、第1の層の第1のフィンガが第2の層の第2のフィンガと絡合する第1の層および第2の層の非平面状相互貫入を含む中間相層と

を備える、電極。 20

(M1) 第1のフィンガは、約2ミクロンより大きい長さを各々有する、M0に記載の電極。

(M2) 第1の層は、集電体基板と直接接触する第1の面を有し、第2の層は、セパレータと接触する第2の面を有する、項目M0～M1のいずれか1つの記載の電極。

(M3) 第1の層は、第1の空隙率を有し、第2の層は、異なる第2の空隙率を有し、中間相層は、第1の空隙率と第2の空隙率との中間の第3の空隙率を有する、項目M0～M2のいずれか1つに記載の電極。

(M4) 中間相層は、第1の活物質粒子および第2の活物質粒子によって少なくとも部分的に画定された複数の流体流路を含む、項目M0～M3のいずれか1つに記載の電極。

(M5) 第1のフィンガは、第1の活物質粒子の平均粒径および第2の活物質粒子の第2の平均粒径のより小さい方の約2倍より大きい長さを各々有する、項目M0～M4のいずれか1つに記載の電極。 30

(M6) 中間相層の全厚は、第1のフィンガによって到達される最大貫入と第2のフィンガによって到達される最大貫入との間の距離として定義され、中間相層の全厚は、第1の活物質粒子の平均粒径および第2の活物質粒子の平均粒径のより小さい方の約3倍より大きい、項目M0～M5のいずれか1つに記載の電極。

利点、特徴、利益

【0101】

本明細書に記載されている電極構造および関連する方法の様々な実施形態および実施例は、既知の解決策に勝るいくつかの利点を提供する。例えば、本明細書に記載されている例示的な実施形態および実施例は、実質的に平面状の中間層境界を有する実施例と比較して、イオン伝達の向上を促進する。本開示の中間相層は、活物質複合層の相互貫入および絡合が2つの層間のインピーダンスを低下させるので、機械的完全性、電気的通信、イオン伝導、およびSEI蓄積に対する耐性を向上させる。 40

【0102】

さらに、いくつかある利益の中でも特に、本明細書に記載されている例示的な実施形態および実施例は、活物質粒子、バインダおよび/または炭素添加剤によって画定される流体流路網を含む中間相層を有する。これらの流体流路は、カレンダー加工による粒子の機械的または形態学的状態における変化によって妨げられることはない。一方、実質的に平面状の境界は、後続のカレンダー加工の際に、クラスト層の形成に関連することが多い。 50

このようなクラスト層は、上述したように、電子パーコレーションにとって不利であり、また、中間相領域を通るイオン伝導を著しく妨げる働きをする。これは、イオンが電極の厚さを通過するときに、イオンが電極複合体内の障壁にぶつかるので、電極全体の屈曲度を増加させ、電池の電力密度を著しく低下させる。さらに、このようなクラスト層は、効果的に細孔容積の減少をもたらす活物質粒子の局部圧密を表し、これはアノード電極にとって特に重要な問題であり得る。さらに、アノード電極の場合、活物質粒子上のSEI膜蓄積は、より速い速度で細孔を詰まらせ、セル分極およびリチウムめっきの増加をもたらす、最終的には、サイクル寿命が短くなり、安全性が損なわれる。

【0103】

さらに、いくつかある利益の中でも特に、本明細書に記載されている例示的な実施形態および実施例は、活物質および導電性添加剤の相互貫入または混合が2つの層間のインピーダンスを低下させるので、電気通信を改善する。

10

【0104】

さらに、いくつかある利益の中でも特に、本明細書に記載されている例示的な実施形態および実施例は、電極の機械的コヒーレンスを改善することができる。剥離強度は、2つの層が中間相で優先的に分離しないような強度である。

【0105】

さらに、いくつかある利益の中でも特に、本明細書に記載されている例示的な実施形態および実施例は、電池に組み立てられたときに、充電および放電プロセス中の体積膨張および収縮によって引き起こされる応力に適應するのに十分な電極構造の機械的完全性を向上させ、電池のサイクル寿命を改善する。

20

【0106】

さらに、いくつかある利益の中でも特に、本明細書に記載されている例示的な実施形態および実施例は、2つの活物質複合層間の非平面境界を提供し、そのことにより、第1の活物質複合層の活物質粒子は、第2の活物質複合層の活物質粒子との改善された電子パーコレーションを有し、その逆も同様であり、その結果、電極およびセル全体のインピーダンスを低下させる。

【0107】

既知のシステムまたは装置は、これらの機能を果たすことができない。しかしながら、本明細書に記載されている全ての実施形態および実施例が、同じ利点または同程度の利点を提供するわけではない。

30

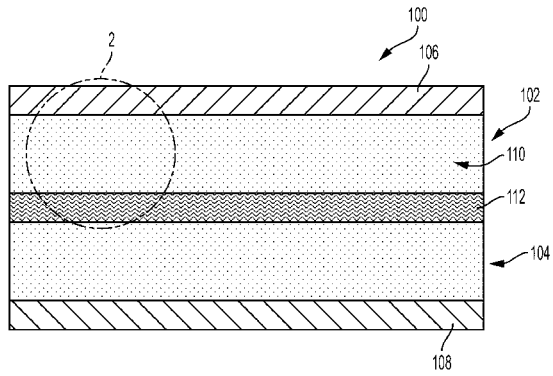
結論

【0108】

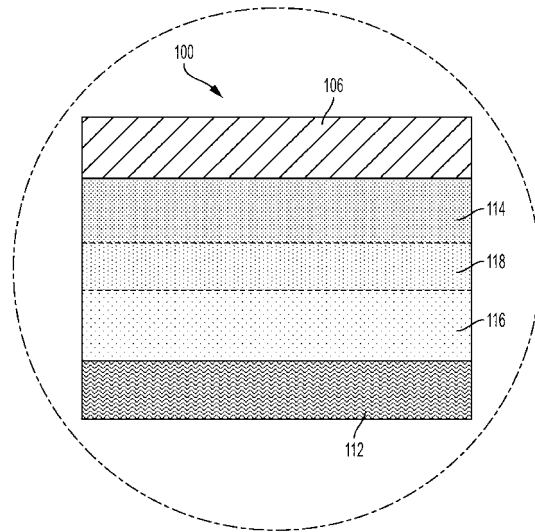
上述の開示内容は、独立した有用性を有する複数の別個の実施例を包含し得る。これらの実施例の各々は、その（一つまたは複数の）好適な形態で開示されているが、本明細書に開示され例示されているようなその特定の実施形態は、多数の変形形態が可能であるので、限定的な意味で捉えられるべきではない。セクションの見出しが本開示内で使用される範囲では、そのような見出しは、構成のみを目的としたものである。本開示の主題は、本明細書内に開示されている様々な要素、特徴、機能、および/または特性の全ての新規かつ非自明の組み合わせおよび部分的組み合わせを含む。以下の実用新案登録請求の範囲は、新規かつ非自明であると見なされる特定の組み合わせおよび部分的組み合わせを特に指摘するものである。特徴、機能、要素および/または特性の他の組み合わせおよび部分的組み合わせは、本出願または関連出願からの優先権を主張する出願において実用新案登録請求され得る。このような実用新案登録請求の範囲は、元の実用新案登録請求の範囲より広いか、狭いか、元の実用新案登録請求の範囲と等しいか、または異なるかどうかにかかわらず、本開示の主題の範囲内に含まれるものと見なされる。

40

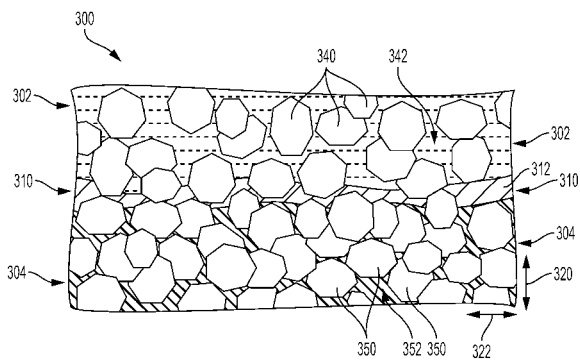
【図 1】



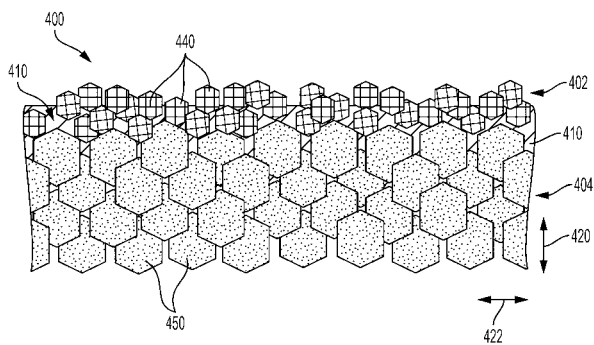
【図 2】



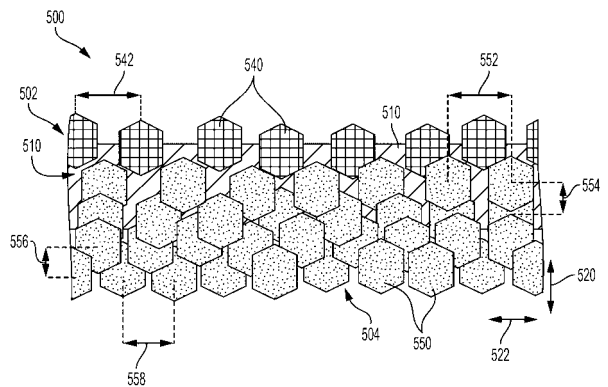
【図 3】



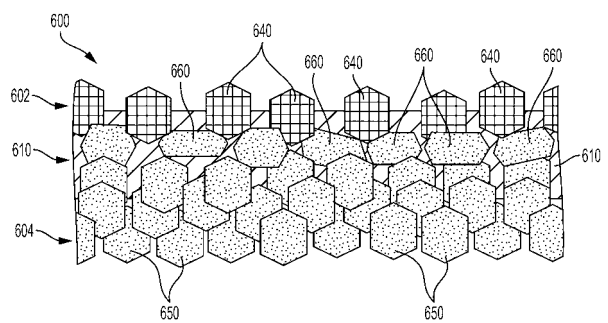
【図 4】



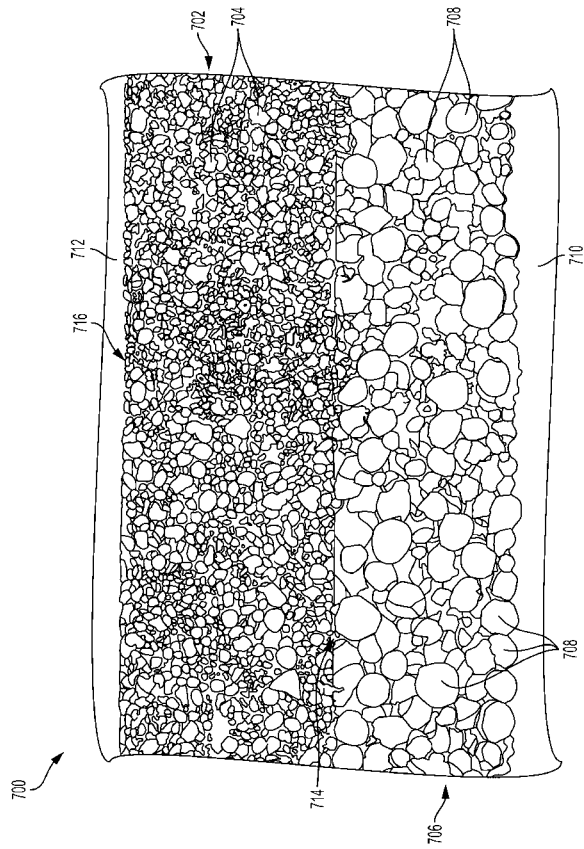
【図 5】



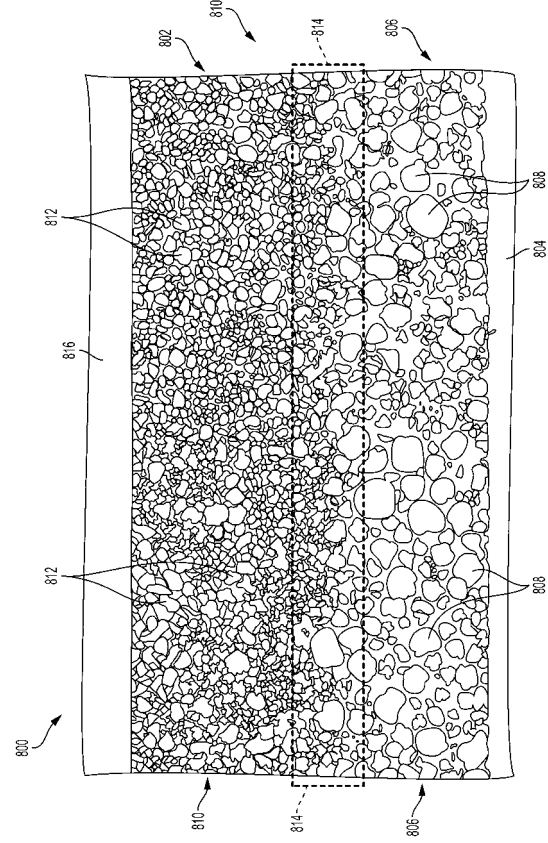
【図 6】



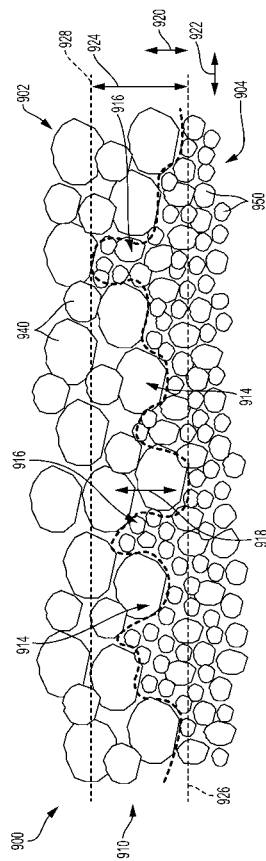
【図 7】



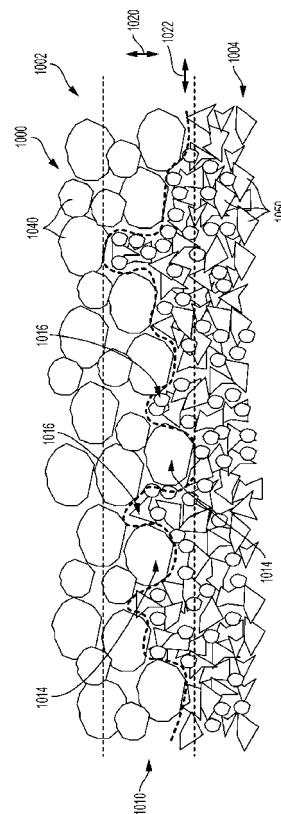
【図 8】



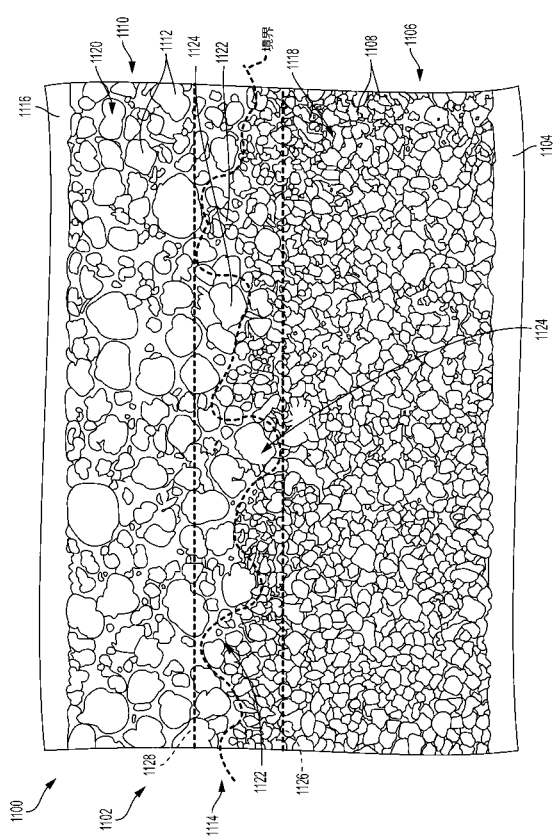
【図 9】



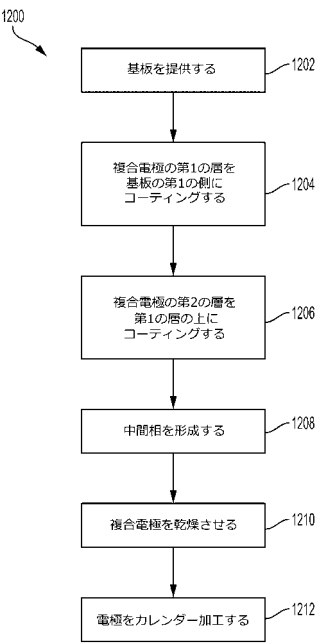
【図 10】



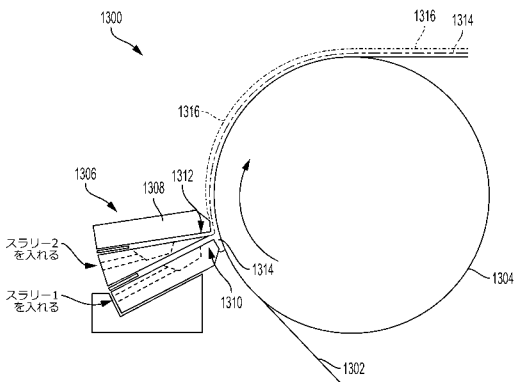
【図 1 1】



【図 1 2】



【図 1 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 M 4/525

(72)考案者 シュローダー, シェル ウィリアム

アメリカ合衆国, アリゾナ州 8 5 0 2 7, フェニックス, エスティーイー ビー - 1 0 9, 7 7
7 ダブリュー ピナクル ピーク ロード, エンパワー, インコーポレイテッド内

(72)考案者 ヤオ, エイドリアン

アメリカ合衆国, アリゾナ州 8 5 0 2 7, フェニックス, エスティーイー ビー - 1 0 9, 7 7
7 ダブリュー ピナクル ピーク ロード, エンパワー, インコーポレイテッド内

(72)考案者 シン, ニーラム

アメリカ合衆国, アリゾナ州 8 5 0 2 7, フェニックス, エスティーイー ビー - 1 0 9, 7 7
7 ダブリュー ピナクル ピーク ロード, エンパワー, インコーポレイテッド内