

(43) 공개일자 2022년08월03일

- (71) 출연인
프라이م 플래닛 에너지 앤드 솔루션즈 가부시키가이샤
일본 도쿄도 주오구 니혼바시 무로마치 2초메 1반
1고
- (72) 발명자
에노키하라 가츠시
일본 도쿄도 추오구 니혼바시-무로마치 2-3-1 프
라이م 플래닛 에너지 앤드 솔루션즈 가부시키가이
샤 내
마시모 나오히로
일본 도쿄도 추오구 니혼바시-무로마치 2-3-1 프
라이م 플래닛 에너지 앤드 솔루션즈 가부시키가이
샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 성재동

(54) 발명의 명칭 습윤 분체를 포함하는 전극 재료 및 전극과 그 제조 방법 그리고 해당 전극을 구비하는 이차 전지

- (1) 고상과 액상과 기상이 펜듈라 상태 또는 퍼니쿨러 상태를 형성하고 있는 것; 및,
- (2) 전자 현미경 관찰에 있어서 해당 응집 입자의 외표면에 상기 용매의 층이 보이지 않는 것을 구비한다.

Figure 1 is a histogram showing the volume fraction of particles as a function of their volume in μm^3 . The x-axis, labeled '체적 / μm^3 ', ranges from 10 to 10000. The y-axis, labeled '체적 분율', ranges from 0 to 0.14. The distribution is highly skewed, with a primary peak around 50-60 μm^3 and a long tail extending to 10000 μm^3 .

Volume (μm^3)	Volume Fraction
10	0.000
20	0.035
30	0.072
40	0.060
50	0.040
60	0.032
70	0.028
80	0.022
90	0.018
100	0.015
120	0.018
140	0.018
160	0.015
180	0.012
200	0.015
220	0.008
240	0.015
260	0.002
280	0.005
300	0.008
320	0.002
340	0.005
360	0.010
380	0.010
400	0.005
420	0.002
440	0.005
460	0.002
480	0.002
500	0.002
520	0.005
540	0.002
560	0.012
580	0.005
600	0.005
620	0.012
640	0.005
660	0.005
680	0.005
700	0.005
720	0.005
740	0.005
760	0.005
780	0.005
800	0.005
820	0.018
840	0.005
860	0.005
880	0.005
900	0.005
920	0.005
940	0.005
960	0.005
980	0.005
1000	0.005
1020	0.005
1040	0.005
1060	0.005
1080	0.005
1100	0.005
1120	0.005
1140	0.005
1160	0.005
1180	0.005
1200	0.005
1220	0.005
1240	0.005
1260	0.005
1280	0.005
1300	0.005
1320	0.005
1340	0.005
1360	0.005
1380	0.005
1400	0.005
1420	0.005
1440	0.005
1460	0.005
1480	0.005
1500	0.005
1520	0.005
1540	0.005
1560	0.005
1580	0.005
1600	0.005
1620	0.005
1640	0.005
1660	0.005
1680	0.005
1700	0.005
1720	0.005
1740	0.005
1760	0.005
1780	0.005
1800	0.005
1820	0.005
1840	0.005
1860	0.005
1880	0.005
1900	0.005
1920	0.005
1940	0.005
1960	0.005
1980	0.005
2000	0.092
2020	0.005
2040	0.005
2060	0.005
2080	0.005
2100	0.005
2120	0.005
2140	0.005
2160	0.005
2180	0.005
2200	0.005
2220	0.005
2240	0.005
2260	0.005
2280	0.005
2300	0.005
2320	0.005
2340	0.005
2360	0.005
2380	0.005
2400	0.005
2420	0.005
2440	0.005
2460	0.005
2480	0.005
2500	0.005
2520	0.005
2540	0.005
2560	0.005
2580	0.005
2600	0.005
2620	0.005
2640	0.005
2660	0.005
2680	0.005
2700	0.005
2720	0.005
2740	0.005
2760	0.005
2780	0.005
2800	0.005
2820	0.005
2840	0.005
2860	0.005
2880	0.005
2900	0.005
2920	0.005
2940	0.005
2960	0.005
2980	0.005
3000	0.005
3020	0.005
3040	0.005
3060	0.005
3080	0.005
3100	0.0

(52) CPC특허분류

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/0435 (2013.01)

H01M 4/0471 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

시오노야 하루카

일본 도쿄도 추오구 니혼바시-무로마치 2-3-1 프라
임 플래닛 에너지 앤드 솔루션즈 가부시기가이샤
내

기타요시 마사노리

일본 도쿄도 추오구 니혼바시-무로마치 2-3-1 프라
임 플래닛 에너지 앤드 솔루션즈 가부시기가이샤
내

명세서

청구범위

청구항 1

정부극 어느 것의 전극 집전체 상에 전극 활물질층을 형성하기 위한 습윤 분체이며,
복수의 전극 활물질 입자와, 바인더 수지와, 용매를 포함하는 응집 입자에 의해 구성되어 있고,
상기 습윤 분체를 구성하는 적어도 50개 수% 이상의 상기 응집 입자는, 이하의 성질:
(1) 고상과 액상과 기상이 펜들라 상태 또는 퍼니쿨러 상태를 형성하고 있는 것; 및,
(2) 전자 현미경 관찰에 있어서 해당 응집 입자의 외표면에 상기 용매의 층이 보이지 않는 것;
을 구비하고 있는, 전극 활물질층 형성용 습윤 분체.

청구항 2

제1항에 있어서,
소정의 용적(mL)의 용기에 힘을 가하지 않고 레벨링으로 습윤 분체(g)를 넣어서 측정한 부피 비중을 느슨한 부피 비중 $X(g/mL)$ 로 하고,
기상이 존재하지 않는다고 가정하여 습윤 분체의 조성으로부터 산출되는 비중을 진비중 $Y(g/mL)$ 로 했을 때,
느슨한 부피 비중 X 와 진비중 Y 의 비: Y/X 가, 1.2 이상인, 전극 활물질층 형성용 습윤 분체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
해당 습윤 분체에 의해 상기 집전체 상에 막 두께가 $300\mu m$ 이상 $1000\mu m$ 이하인 도막을 형성하고, 프레스압 60MPa로 프레스했을 때, 해당 프레스압 후의 도막에 있어서의 기체 잔류율($(\text{공기의 체적}/\text{도막의 체적}) \times 100$)이 10vol% 이하인 것을 실현하는, 전극 활물질층 형성용 습윤 분체.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 프레스압 후의 도막에 대한 방사광 X선 라미노그래피법에 의한 공극 관찰에 기초하는 공극 분포에 있어서, 전체 공극 용적(100vol%)에 대한 $2000\mu m^3$ 이상의 용적의 공극 비율이 30vol% 이하인 것을 실현하는, 전극 활물질층 형성용 습윤 분체.

청구항 5

이차 전지의 정부극 어느 것의 전극이며,
전극 집전체와, 해당 집전체 상에 형성된 전극 활물질층을
구비하고 있고,
상기 전극 활물질층에 있어서의 $L_{cm} \times B_{cm}$ (L, B 는 3 이상의 정수)로 나타내어지는 기준 에어리어에 있어서의 표면적을, 서로 다른 n (n 은 5 이상의 정수)점에서 측정한 때의 평균 표면적이, $1.05 \times L \times B_{cm}^2$ 이상인, 전극.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 전극 활물질층에 있어서의 기체 잔류율($(\text{공기의 체적}/\text{도막의 체적}) \times 100$)이 10vol% 이하인, 전극.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 전극 활물질층에 대한 방사광 X선 라미노그래피법에 의한 공극 관찰에 기초하는 공극 분포에 있어서, 전체 공극 용적(100vol%)에 대한 $2000\mu\text{m}^3$ 이상의 용적의 공극 비율이 30vol% 이하인, 전극.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극 활물질층을, 해당 활물질층의 표면으로부터 상기 집전체에 이르는 두께 방향에 상층 및 하층의 2개의 층으로 균등하게 구분하고, 해당 상층 및 하층의 바인더 수지의 농도(mg/L)를, 각각, C1 및 C2로 했을 때,

$$0.8 \leq (C1/C2) \leq 1.2$$

의 관계를 구비하는, 전극.

청구항 9

정부극 어느 것의 전극 집전체 및 전극 활물질층을 갖는 전극의 제조 방법이며, 이하의 공정:

복수의 전극 활물질 입자와, 바인더 수지와, 용매를 포함하는 응집 입자에 의해 구성된 습윤 분체이며, 적어도 50개 수% 이상의 상기 응집 입자가 이하의 성질:

- (1) 고상과 액상과 기상이 펜들라 상태 또는 퍼니쿨러 상태를 형성하고 있는 것; 및,
- (2) 전자 현미경 관찰에 있어서 해당 응집 입자의 외표면에 상기 용매의 층이 보이지 않는 것;

을 구비하고 있는 습윤 분체를 준비하는 공정;

상기 습윤 분체를 상기 집전체 상에 도포하여 해당 습윤 분체를 포함하는 도막을 형성하는 공정; 및

상기 도막의 표면에 대하여 요철 형성 처리를 실시함으로써, 소정의 패턴으로 요철이 표면에 형성된 전극 활물질층을 형성하는 공정;

을 포함하는, 전극의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 요철 형성 처리는, 상기 전극 활물질층에 있어서의 $L_{cm} \times B_{cm}$ (L, B 는 3 이상의 정수)로 나타내어지는 기준 에어리어에 있어서의 표면적을, 서로 다른 n (n 은 5 이상의 정수)점에서 측정한 때의 평균 표면적이, $1.05 \times L \times B_{cm}^2$ 이상이 되는 요철면이 형성되도록 행해지는, 전극 제조 방법.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 도막 형성 공정은,

한 쌍의 회전 물간에 상기 습윤 분체를 공급하여 한쪽의 회전 물의 표면에 해당 습윤 분체를 포함하는 도막을 형성하고,

다른 회전 물 상에 반송된 상기 집전체의 표면에, 상기 도막을 전사함으로써 행해지는, 전극 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 요철 형성 처리는,

상기 도막을 갖는 집전체의 해당 도막의 표면에, 소정의 요철 패턴이 표면에 형성된 회전 물을 대고 누름으로써

행해지는, 전극 제조 방법.

청구항 13

정부극을 구비하는 이차 전지이며,

상기 정부극 중 적어도 한쪽의 전극으로서, 제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 전극이 구비되어 있는, 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 이차 전지의 전극과 그 제조 방법, 그리고, 이러한 전극을 구비한 이차 전지에 관한 것이다. 상세하게는, 기상이 제어된 습윤 분체를 사용하여 제조되는 이차 전지용 전극의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 리튬 이온 이차 전지 등의 이차 전지는, 경량이고 고에너지 밀도가 얻어지는 것으로부터, 전기 자동차, 하이브리드 자동차 등의 차량의 구동용 고출력 전원으로서 바람직하게 사용되어 있고, 금후 더욱더 수요 증대가 예상되고 있다.
- [0003] 이러한 종류의 이차 전지에 구비되는 정극 및 부극(이하, 정부극을 특별히 구별하지 않는 경우는 단순히 「전극」이라고 함)의 전형적인 구조로서, 박 형상의 전극 집전체의 편면 혹은 양면에 전극 활물질을 주성분으로 하는 전극 활물질층이 형성되어 있는 것을 들 수 있다.
- [0004] 이러한 전극 활물질층은, 전극 활물질, 결합제(바인더), 도전제 등의 고형분을 소정의 용매 중에 분산하여 조제한 슬러리(페이스트)상의 전극 합제(이하, 「합제 슬러리」라고 말함)를 집전체의 표면에 도포하여 도막을 형성하고, 그 도막을 건조시킨 후, 프레스압을 가하여 소정의 밀도, 두께로 함으로써 형성된다.
- [0005] 혹은, 이와 같은 합제 슬러리에 의한 성막 대신에, 합제 슬러리보다도 고형분의 비율이 비교적 높고, 용매가 활물질 입자의 표면과 바인더 분자의 표면에 보유 지지된 바와 같은 상태에서 입상 집합체가 형성된 소위 습윤 분체(Moisture Powder)를 사용하여 성막하는 습윤 분체 성막(Moisture Powder Sheetting: MPS)도 검토되어 있다. 예를 들어, 이하의 특허문헌 1 내지 4에는, 습윤 분체에 의해 활물질층을 형성한 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 전극의 제조 방법이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 출원 공개 제2020-136016호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 출원 공개 제2019-057383호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 출원 공개 제2018-137087호 공보
(특허문헌 0004) 일본 특허 출원 공개 제2018-037198호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 차량의 구동용 고출력 전원으로서 사용되는 이차 전지는, 가일층의 고성능화가 요망되고 있다. 예를 들어, 전지의 내부 저항의 저감, 하이 레이트 충방전 특성의 향상 등이 요구되고 있다. 이에 관해, 전극 집전체의 표면에 형성되는 전극 활물질층의 표면적을 종래보다도 증대시킬 수 있으면, 상기 요구에 따르는 하나의 어프로치가 될 수 있다.
- [0008] 그러나, 종래의 합제 슬러리에 의한 성막에서는, 전극 활물질층의 표면적을 증대시키는 것은 곤란하였다. 즉, 슬러리를 포함하는 도막에서는, 용매의 함유 비율이 높으므로, 도막 형성 후의 표면 장력에 의한

평탄화(레벨링) 작용이 강하고, 전극 활물질층의 표면적을 증대시킬 수 있을 정도의 요철을 전극 활물질층(도막)의 표면에 형성할 수 없다. 물론, 도막을 건조시킨 후의 전극 활물질층의 표면을 기계적으로 프레스하는 것은 가능하지만, 건조 후의 프레스로는 전연성이 나쁘기 때문에 원하는 깊이의 요철을 소정의 간격(피치)으로 반복해서 정확하게 형성하는 것이 곤란하다. 또한, 프레스에 의해 요철 성형된 표층이 부분적으로 치밀화되어 버려, 활물질층 전체에서 효율적인 도전 패스를 형성하는 관점에서 바람직하지 않다.

[0009] 한편, 종래의 습윤 분체에 의한 성막(MPS)에 의해서도, 전극 활물질층의 표면적을 충분히 증대시키는 것은 어려웠다. 즉, 종래의 습윤 분체는, 분체의 전체에 걸쳐서 액상이 연속적으로 형성된, 말하자면 후술하는 「모세관 상태」이며, 습윤 분체를 포함하는 도막에 있어서도 그 표면에는 용매가 비교적 많이 존재하고 있고, 전극 활물질층의 표면적을 증대시킬 수 있을 정도의 요철을 형성하는 것이 곤란하였다.

[0010] 그리고, 도막을 건조시킨 후의 전극 활물질층의 표면을 기계적으로 프레스 한 경우는, 상술한 합재 슬러리에 의한 성막의 경우와 마찬가지로, 전연성이 나쁘기 때문에 원하는 깊이의 요철을 정확하게 형성하는 것은 곤란하다.

[0011] 그래서, 본 발명은 상술한 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 전연성이 양호하고 건조 전의 도막 단계의 전극 활물질층의 표면적을 프레스 성형으로 용이하게 증대시킬 수 있는 전극 재료(합재)를 제공하고, 아울러 해당 전극 재료를 사용하여 표면적의 증대를 실현시킨 이차 전지용 전극과 그 제조 방법의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자는, 상기 목적을 실현하기 위해, MPS의 내용과 해당 MPS에 지금까지 채용되어 온 습윤 분체의 성상을 검토하였다. 지금까지의 습윤 분체는, 고형분의 함유율은 합재 슬러리(페이스트)의 그것보다도 높아져 있지만, 해당 분체를 구성하는 응집 입자의 고형분과 용매의 존재 형태로서는, 비교적 모세관 상태인 것, 즉, 습윤 분체를 구성하는 응집 입자의 내부에 비교적 다량의 용매가 밀하게 구속됨과 함께 해당 응집 입자의 표면에도 용매의 층이 형성되어 있는 것에 착안하였다. 또한, 해당 응집 입자에 존재하는 기상, 즉 공극의 존재 형태에 관해서는, 전혀 검토되어 있지 않은 것에 착안하였다.

[0013] 그리고, 종래의 습윤 분체와는 다르며, 고형분(고상)과 용매(액상)와 공극(기상)의 존재 형태를, 후술하는 펜들라 상태 또는 펜들라 상태에 가까운 퍼니쿨러 상태(퍼니쿨러 I 상태)로 하는 것, 바꿔 말하면, 해당 분체를 구성하는 응집 입자에 있어서, 해당 응집 입자를 형성하는 전극 활물질 입자간을 가교하는 데 과부족 없는 적량의 용매(액상)가 존재함과 함께 해당 응집 입자 내에 외부와 연통하는 공극이 형성되어 있고, 또한, 해당 응집 입자의 표면에는, 실질적인 용매의 층이 형성되지 않도록 함으로써, 집전체 상에 형성된 건조 전의 도막에 프레스 성형 등에 의해 원하는 요철을 형성하는 것이 가능하게 되고, 전극 활물질층의 표면적을 용이하게 증대할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0014] 즉, 여기서 개시되는 정부극 어느 것의 전극 집전체 상에 전극 활물질층을 형성하기 위한 습윤 분체는, 복수의 전극 활물질 입자와, 바인더 수지와, 용매를 포함하는 응집 입자에 의해 구성되어 있는 습윤 분체이다.

[0015] 그리고, 여기서 개시되는 습윤 분체는, 해당 분체를 구성하는 적어도 50개 수% 이상(보다 바람직하게는 70개 수% 이상, 특히는 80개 수% 이상)의 상기 응집 입자가, 이하의 성질:

[0016] (1) 고상과 액상과 기상이 펜들라 상태 또는 퍼니쿨러 상태를 형성하고 있는 것; 및,

[0017] (2) 전자 현미경 관찰에 있어서 해당 응집 입자의 외표면에 상기 용매의 층이 보이지 않는 것;을 구비하고 있는 것을 특징으로 한다.

[0018] 이러한 구성의 펜들라 상태 또는 퍼니쿨러 상태의 응집 입자를 포함하는 습윤 분체는, 상기한 바와 같이, 전극 활물질 입자간 그리고 전극 활물질 입자와 바인더 수지 사이를 용매(액상)가 가교한 상태를 유지하면서, 기상은 응집 입자 내에 외부와 연통하는 공극(연통 세공)이 형성되도록 제어된다.

[0019] 이 점에 의해, 여기서 개시되는 습윤 분체를 사용하여 집전체 상에 건조 전의 도막을 형성하면, 프레스 성형 등에 의해 원하는 요철 구조를 당해 도막의 표면에 형성하는 것이 가능하게 되고, 전극 활물질층의 단위 면적당의 표면적을 용이하게 증대시킬 수 있다.

[0020] 또한, 용매액 가교의 존재에 의해, 건조 후의 전극 활물질층을 소정의 두께까지 압축한 경우에도 당해 전극 활물질층의 표층 부분만이 부분적으로 치밀화되는 것을 방지할 수 있다. 또한, 연통 세공의 존재에 의해, 프레스 성형 등에 있어서도 용매가 가공 공구의 표면에 접촉하지 않고, 또한 도막의 이형 시에 통기 구멍으로서 활용되

고, 이형이 가능하게 된다.

- [0021] 또한, 슬러리나 모세관 상태의 습윤 분체를 포함하는 도막과 다르며, 전극 집전체 상에 형성된 도막에 있어서의 용매의 자유로운 이동이 규제되므로, 건조 과정에 있어서 도막 내의 바인더 수지의 편재가 발생하는 것을 방지할 수 있다.
- [0022] 여기서 개시되는 전극 활물질층 형성용 습윤 분체의 바람직한 일 양태에서는,
- [0023] 소정의 용적(mL)의 용기에 힘을 가하지 않고 레벨링으로 습윤 분체(g)를 넣어서 계측한 부피 비중을 느슨한 부피 비중 $X(\text{g/mL})$ 로 하고,
- [0024] 기상이 존재하지 않는다고 가정하여 습윤 분체의 조성으로부터 산출되는 비중을 진비중 $Y(\text{g/mL})$ 로 했을 때, 느슨한 부피 비중 X 와 진비중 Y 의 비: Y/X 가, 1.2 이상이다.
- [0025] 또한, 더욱 바람직한 일 양태의 습윤 분체에서는, 해당 습윤 분체에 의해 전극 집전체 상에 막 두께가 $300\mu\text{m}$ 이상 $1000\mu\text{m}$ 이하인 도막을 형성하고, 프레스압 60MPa 로 프레스했을 때, 해당 프레스압 후의 도막에 있어서의 기체 잔류율(즉, (공기의 체적/도막의 체적) $\times 100$ 을 말함)이 10vol% 이하인 것을 실현한다.
- [0026] 또한, 더욱 바람직한 일 양태의 습윤 분체에서는, 상기 프레스압 후의 도막에 대한 방사광 X선 라미노그래피법에 의한 공극 관찰에 기초하는 공극 분포에 있어서, 전체 공극 용적(100vol%)에 대한 $2000\mu\text{m}^3$ 이상의 용적의 공극 비율이 30vol% 이하인 것을 실현한다.
- [0027] 이들 특성을 실현할 수 있는 구성의 습윤 분체이면, 더욱 도전 패스 및 전하 담체(예를 들어 리튬 이온) 패스, 나아가 공극 패스가 우수한 전극 활물질층을 형성할 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 목적을 실현하기 위해 여기서 개시되는 이차 전지의 정부극 어느 것의 전극은, 전극 집전체와, 해당 집전체 상에 형성된 전극 활물질층을 구비한다. 그리고 이러한 전극은, 전극 활물질층에 있어서의 $L_{\text{cm}} \times B_{\text{cm}}$ (L , B 는 3 이상의 정수)로 나타내어지는 기준 에어리어에 있어서의 표면적을, 서로 다른 n (n 은 5 이상의 정수)점에 서 계측했을 때의 평균 표면적이, $1.05 \times L \times B_{\text{cm}}^2$ 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0029] 여기서 개시되는 습윤 분체에 의하면, $1.05 \times L \times B_{\text{cm}}^2$ 이상인 바와 같은 전극 활물질층의 표면적의 증대를 실현할 수 있다.
- [0030] 여기서 개시되는 이차 전지용 전극의 바람직한 일 양태에서는, 전극 활물질층에 있어서의 기체 잔류율((공기의 체적/도막의 체적) $\times 100$)이 10vol% 이하이다.
- [0031] 또한, 더욱 바람직한 일 양태의 이차 전지용 전극에서는, 상기 전극 활물질층에 대한 방사광 X선 라미노그래피법에 의한 공극 관찰에 기초하는 공극 분포에 있어서, 전체 공극 용적(100vol%)에 대한 $2000\mu\text{m}^3$ 이상의 용적의 공극 비율이 30vol% 이하이다.
- [0032] 이들 특성을 갖는 전극에 의하면, 보다 도전 패스가 우수한 전극 활물질층이 실현되어 있고, 특히 차량 구동용 전원으로서의 이차 전지의 성능 향상에 기여할 수 있다.
- [0033] 더욱 바람직한 일 양태의 이차 전지용 전극에서는, 전극 활물질층을 해당 활물질층의 표면으로부터 집전체에 이르는 두께 방향에 상층 및 하층의 2개의 층으로 균등하게 구분하고, 해당 상층 및 하층의 상기 바인더 수지의 농도(mg/L)를, 각각, C_1 및 C_2 로 했을 때,
- [0034] $0.8 \leq (C_1/C_2) \leq 1.2$ 의 관계를 구비한다.
- [0035] 여기서 개시되는 습윤 분체를 사용하여 전극 활물질층을 형성함으로써, 건조 과정에 있어서 바인더 수지의 편재가 발생하는 것을 억제할 수 있으므로, 전체에 걸쳐서 균질한 조성의 전극 활물질층을 형성할 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 목적을 실현하기 위한 본 교시의 다른 측면으로서, 정부극 어느 것의 전극 집전체 및 전극 활물질층을 갖는 전극의 제조 방법이 제공된다.
- [0037] 즉, 여기서 개시되는 전극 제조 방법은, 이하의 공정:
- [0038] 복수의 전극 활물질 입자와, 바인더 수지와, 용매를 포함하는 응집 입자에 의해 구성된 습윤 분체이며, 적어도 50개 수% 이상의 상기 응집 입자가 이하의 성질:

- [0039] (1) 고상과 액상과 기상이 펜듈라 상태 또는 퍼니쿨러 상태를 형성하고 있는 것; 및,
- [0040] (2) 전자 현미경 관찰에 있어서 해당 응집 입자의 외표면에 상기 용매의 층이 보이지 않는 것;
- [0041] 을 구비하고 있는 습윤 분체를 준비하는 공정;
- [0042] 상기 습윤 분체를 상기 집전체 상에 도포하여 해당 습윤 분체를 포함하는 도막을 형성하는 공정; 및
- [0043] 상기 도막의 표면에 대하여 요철 형성 처리를 실시함으로써, 소정의 패턴으로 요철이 표면에 형성된 전극 활물 질층을 형성하는 공정;
- [0044] 을 포함한다.
- [0045] 이러한 구성의 전극 제조 방법에 의해, 상술한 특성을 구비하는 적합한 이차 전지용 전극을 제공할 수 있다.
- [0046] 여기서 개시되는 전극 제조 방법의 바람직한 일 양태에서는, 상기 요철 형성 처리는, 전극 활물질층에 있어서의 $Lcm \times Bcm$ (L, B 는 3 이상의 정수)로 나타내어지는 기준 에어리어에 있어서의 표면적을, 서로 다른 n (n 은 5 이상의 정수)점에서 계측했을 때의 평균 표면적이, $1.05 \times L \times Bcm^2$ 이상이 되는 요철면이 형성되도록 행해진다.
- [0047] 여기서 개시되는 적합한 양태의 전극 제조 방법에 의하면, $1.05 \times L \times Bcm^2$ 이상인 바와 같은 전극 활물질층의 표면적의 증대가 실현된 이차 전지용 전극을 제공할 수 있다.
- [0048] 또한, 여기서 개시되는 전극 제조 방법의 바람직한 다른 일 양태에서는, 상기 도막 형성 공정은,
- [0049] 한 쌍의 회전 롤간에 상기 습윤 분체를 공급하여 한쪽의 회전 롤의 표면이 해당 습윤 분체를 포함하는 도막을 형성하고,
- [0050] 그 후, 다른 회전 롤 상에 반송된 상기 집전체의 표면에, 상기 도막을 전사함으로써 행해진다.
- [0051] 여기서 개시되는 습윤 분체를 포함하는 도막은, 해당 분체를 구성하는 응집 입자의 존재 형태가
- [0052] (1) 고상과 액상과 기상이 펜듈라 상태 또는 퍼니쿨러 상태를 형성하고 있는 것; 및,
- [0053] (2) 전자 현미경 관찰에 있어서 해당 응집 입자의 외표면에 상기 용매의 층이 보이지 않는 것;을 구비하는 것이므로, 전연성이 우수하다. 이에 의해, 소위 롤 성막에 의해 적합한 형태의 전극 활물질층을 형성할 수 있다.
- [0054] 따라서, 적합한 일 양태로서, 상기 요철 형성 처리를,
- [0055] 상기 도막을 갖는 집전체의 해당 도막의 표면에, 소정의 요철 패턴이 표면에 형성된 회전 롤을 대고 누름으로써 행하는 양태를 들 수 있다.
- [0056] 또한, 본 교시에 의해, 정부극을 구비하는 이차 전지이며, 정부극 중 적어도 한쪽의 전극으로서, 여기서 개시되는 어느 것의 양태의 전극이 구비되어 있는 이차 전지가 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0057] 도 1은 습윤 분체를 구성하는 응집 입자에 있어서의 고상(활물질 입자 등의 고형분), 액상(용매), 기상(공극)의 존재 형태를 모식적으로 도시하는 설명도이며, (A)는 펜듈라 상태, (B)는 퍼니쿨러 상태, (C)는 모세관 상태, (D)는 슬러리 상태를 나타낸다.
- 도 2는 여기서 개시되는 습윤 분체를 제조하는 데 사용되는 교반 조립기의 일례를 모식적으로 도시하는 설명도이다.
- 도 3은 일 실시 형태에 따른 전극 제조 방법의 대략적인 공정을 나타내는 흐름도이다.
- 도 4는 일 실시 형태에 따른 롤 성막 장치의 구성을 모식적으로 도시하는 설명도이다.
- 도 5는 일 실시 형태에 따른 롤 성막 유닛을 구비하는 전극 제조 장치의 구성을 모식적으로 도시하는 블록도이다.
- 도 6은 사용하는 재료 또는 상태에 따라서 도막(전극 활물질층)의 표면에 형성할 수 있는 요철 형상의 정도가 다른 것을 모식적으로 도시하는 설명도이며, (A)는 합제 슬러리(페이스트)로 형성된 도막의 경우, (B)는 종래의 습윤 분체로 형성된 도막의 경우, (C)는 여기서 개시되는 습윤 분체로 형성된 도막의 경우, (D)는 합제 슬러리

(페이스트)로 형성된 도막을 건조시킨 후의 전극 활물질층의 경우를 각각 나타내고 있다.

도 7a는 종래의 용매 풍부한 습윤 분체를 사용하여 형성한 부극 활물질층(프레스 전)의 구조를 나타내는 표면 SEM상이다.

도 7b는 종래의 용매 풍부한 습윤 분체를 사용하여 형성한 부극 활물질층(프레스 전)의 구조를 나타내는 단면 SEM상이다.

도 8a는 여기서 개시되는 기상 제어 습윤 분체를 사용하여 형성한 부극 활물질층(프레스 전)의 구조를 나타내는 표면 SEM상이다.

도 8b는 여기서 개시되는 기상 제어 습윤 분체를 사용하여 형성한 부극 활물질층(프레스 전)의 구조를 나타내는 단면 SEM상이다.

도 9a는 종래의 용매 풍부한 습윤 분체를 사용하여 형성한 부극 활물질층(60MPa로 프레스한 후, 건조 전의 부극 활물질층)에 대해서, 방사광 X선 라미노그래피법에 의해 관찰된 공극 구조를 나타내는 삼차원 화상이다.

도 9b는 여기서 개시되는 기상 제어 습윤 분체를 사용하여 형성한 부극 활물질층(60MPa로 프레스한 후, 건조 전의 부극 활물질층)에 대해서, 방사광 X선 라미노그래피법에 의해 관찰된 공극 구조를 나타내는 삼차원 화상이다.

도 10a는 종래의 용매 풍부한 습윤 분체를 사용하여 형성한 부극 활물질층(60MPa로 프레스한 후, 건조 전의 부극 활물질층)에 대해서, 방사광 X선 라미노그래피법에 의해 관찰된 공극 구조의 삼차원 화상 해석에 의해 산출된 공극 체적의 분포를 나타내는 그래프이다. 횡축은 공극의 크기(μm^3), 종축은 체적 분율이다.

도 10b는 여기서 개시되는 기상 제어 습윤 분체를 사용하여 형성한 부극 활물질층(60MPa로 프레스한 후, 건조 전의 부극 활물질층)에 대해서, 방사광 X선 라미노그래피법에 의해 관찰된 공극 구조의 삼차원 화상 해석에 의해 산출된 공극 체적의 분포를 나타내는 그래프이다. 횡축은 공극의 크기(μm^3), 종축은 체적 분율이다.

도 11은 여기서 개시되는 기상 제어 습윤 분체를 사용하여 형성한 정극 활물질층에 존재하는 바인더 수지(PVDF)의 분포를 나타내는 F매핑에 사용한 정극 활물질층의 단면 SEM-EDX상이다.

도 12는 일 실시 형태에 따른 리튬 이온 이차 전지를 모식적으로 도시하는 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0058] 이하, 이차 전지의 전형적인 리튬 이온 이차 전지에 적합하게 채용되는 전극을 예로서, 여기서 개시되는 습윤 분체와 해당 습윤 분체를 사용한 성막 프로세스(MPS)에 대해서, 상세하게 설명한다.
- [0059] 본 명세서에 있어서 특별히 언급하고 있는 사항 이외의 사항이며 실시예에 필요한 사항은, 당해 분야에 있어서의 종래 기술에 기초하는 당업자의 설계 사항으로서 파악될 수 있다. 여기서 개시되는 기술의 내용은, 본 명세서에 개시되어 있는 내용과 당해 분야에 있어서의 기술 상식에 기초하여 실시할 수 있다.
- [0060] 또한, 본 명세서에 있어서 수치 범위를 A 내지 B(여기서 A, B는 임의의 수치)라고 기재하고 있는 경우는, 일반적인 해석과 마찬가지로, A 이상 B 이하(A를 상회하지만 B를 하회하는 범위를 포함함)를 의미하는 것이다.
- [0061] 본 명세서에 있어서 「리튬 이온 이차 전지」란, 전해질 중의 리튬 이온이 전하의 이동을 담당하는 이차 전지를 말한다. 또한, 「전극체」란, 정극 및 부극으로 구성되는 전지의 주체를 이루는 구조체를 말한다. 본 명세서에서는, 정극 및 부극을 특별히 구별할 필요가 없을 때는, 단순히 전극이라고 기재하고 있다. 전극 활물질(즉 정극 활물질 또는 부극 활물질)은 전하 담체가 되는 화학종(리튬 이온 이차 전지에 있어서는 리튬 이온)을 가역적으로 흡장 및 방출 가능한 화합물을 말한다.
- [0062] 또한, 습윤 분체의 형태적인 분류에 관해서는, Capes C. E.저의 「Particle Size Enlargement」(Elsevier Scientific Publishing Company 간행, 1980년)에 기재되고, 현재는 주지가 되어 있는 4개의 분류를, 본 명세서에 있어서도 채용하고 있고, 여기서 개시되는 습윤 분체는 명료하게 규정되어 있다. 구체적으로는, 이하와 같다.
- [0063] 습윤 분체를 구성하는 응집 입자에 있어서의 고형분(고상), 용매(액상) 및 공극(기상)의 존재 형태(충전 상태)에 관해서는, 「펜듈라 상태」, 「퍼니클러 상태」, 「모세관 상태」 및 「슬러리 상태」의 4개로 분류할 수 있

다.

- [0064] 여기서 「펜듈라 상태」는, 도 1의 (A)에 도시한 바와 같이, 응집 입자(1) 중의 활물질 입자(고상)(2) 사이를 가교하도록 용매(액상)(3)가 불연속으로 존재하는 상태이며, 활물질 입자(고상)(2)는 서로 연결된(연속된) 상태로 존재할 수 있다. 도시된 바와 같이 용매(3)의 함유율은 상대적으로 낮고, 그 결과로서 응집 입자(1) 중에 존재하는 공극(기상)(4)의 대부분은, 연속해서 존재하고, 외부에 통하는 연통 구멍을 형성하고 있다. 그리고 펜듈라 상태에서는, 전자 현미경 관찰(SEM 관찰)에 있어서 응집 입자(1)의 외표면 전체에 걸쳐서 연속된 용매의 층이 보이지 않는 것이 특징으로 하여 예로 들 수 있다.
- [0065] 또한, 「퍼니쿨러 상태」는, 도 1의 (B)에 도시한 바와 같이, 응집 입자(1) 중의 용매 함유율이 펜듈라보다도 상대적으로 높은 상태이며, 응집 입자(1) 중의 활물질 입자(고상)(2)의 주위에 용매(액상)(3)가 연속해서 존재하는 상태가 되어 있다. 단, 용매량은 여전히 적으므로, 펜듈라 상태와 마찬가지로, 활물질 입자(고상)(2)는 서로 연결된(연속된) 상태로 존재한다. 한편, 응집 입자(1) 중에 존재하는 공극(기상)(4) 중, 외부에 통하는 연통 구멍의 비율은 약간 감소하고, 불연속인 고립 공극의 존재 비율이 증가해 가는 경향이 있지만 연통 구멍의 존재가 보인다.
- [0066] 퍼니쿨러 상태는, 펜듈라 상태와 모세관 상태 사이의 상태이며, 펜듈라 상태측의 퍼니쿨러 I 상태(즉, 비교적 용매량이 적은 상태의 것)와 모세관 상태측의 퍼니쿨러 II 상태(즉, 비교적 용매량이 많은 상태의 것)로 구분했을 때의 퍼니쿨러 I 상태에서는, 여전히, 전자 현미경 관찰(SEM 관찰)에 있어서 응집 입자(1)의 외표면에 용매의 층이 보이지 않는 상태를 포함한다.
- [0067] 「모세관 상태」는, 도 1의 (C)에 도시한 바와 같이, 응집 입자(1) 중의 용매 함유율이 증대하고, 응집 입자(1) 중의 용매량은 포화 상태에 가까워져, 활물질 입자(2)의 주위에 있어서 충분한 용매(3)가 연속해서 존재하는 결과, 활물질 입자(2)는 불연속인 상태로 존재한다. 응집 입자(1) 중에 존재하는 공극(기상)도, 용매량의 증대에 따라, 거의 모든 공극(예를 들어 전체 공극 체적의 80vol%)이 고립 공극으로서 존재하고, 응집 입자에 차지하는 공극의 존재 비율도 작아진다.
- [0068] 「슬러리 상태」는, 도 1의 (D)에 도시한 바와 같이, 이미 활물질 입자(2)는 용매(3) 중에 현탁한 상태이며, 응집 입자라고는 부를 수 없는 상태가 되어 있다. 기상은 거의 존재하지 않는다.
- [0069] 여기서 개시되는 습윤 분체는, (1) 상기 펜듈라 상태 및 퍼니쿨러 상태(특히 퍼니쿨러 I 상태)를 형성하고 있는 습윤 분체이다. 바람직하게는, (2) 전자 현미경 관찰(SEM 관찰)에 있어서 해당 응집 입자의 외표면 전체에 걸쳐서 상기 용매를 포함하는 층이 보이지 않는 것을 하나의 형태적 특징으로서 갖는다.
- [0070] 이하, 여기서 개시되는 상기 (1) 및 (2)의 요건을 구비하는 습윤 분체를 「기상 제어 습윤 분체」라고 말한다.
- [0071] 기상 제어 습윤 분체는, 종래의 모세관 상태의 습윤 분체를 제조하는 프로세스에 준하여 제조할 수 있다. 즉, 종래보다도 기상의 비율이 많아지도록, 구체적으로는 응집 입자의 내부에 외부에 이르는 연속된 공극(연통 구멍)이 많이 형성되도록, 용매량과 고형분(활물질 입자, 바인더 수지 등)의 배합을 조정함으로써, 상기 펜듈라 상태 혹은 퍼니쿨러 상태(특히 퍼니쿨러 I 상태)에 포함되는 전극 재료(전극 합제)로서의 습윤 분체를 제조할 수 있다.
- [0072] 또한, 최소의 용매로 활물질간의 액 가교를 실현하기 위해, 사용하는 분체 재료의 표면과 사용하는 용매에는, 적당한 친화성이 있는 것이 바람직하다.
- [0073] 바람직하게는, 여기서 개시되는 적합한 기상 제어 습윤 분체로서, 전자 현미경 관찰로 보게 되는 삼상의 상태가 펜듈라 상태 혹은 퍼니쿨러 상태(특히 퍼니쿨러 I 상태)이며, 또한, 얻어진 습윤 분체를 소정의 용적의 용기에 힘을 가하지 않고 레벨링하여 측정한 실측의 부피 비중인, 느슨한 부피 비중 $X(g/mL)$ 와, 기상이 존재하지 않는다고 가정하여 습윤 분체의 조성으로부터 산출되는 비중인, 원료 베이스의 진비중 $Y(g/mL)$ 로부터 산출된다
- [0074] 「느슨한 부피 비중 X 와 진비중 Y 의 비: Y/X 」가,
- [0075] 1.2 이상, 바람직하게는 1.4 이상(또는 1.6 이상)이며, 바람직하게는 2 이하인 바와 같은 습윤 분체를 들 수 있다.
- [0076] 재료로서는, 종래의 합제 슬러리(페이스트)나 습윤 분체를 제조하는 경우와 마찬가지로의 것을, 특별히 제한없이 사용할 수 있다.
- [0077] 고형분의 주성분인 전극 활물질로서는, 종래의 이차 전지(여기서는 리튬 이온 이차 전지)의 부극 활물질 또는

정극 활물질로서 채용되는 조성의 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 부극 활물질로서는, 흑연, 하드 카본, 소프트 카본 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 또한, 정극 활물질로서는, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, LiNiO_2 , LiCoO_2 , LiFeO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 등의 리튬 전이 금속 복합 산화물, LiFePO_4 등의 리튬 전이 금속 인산 화합물을 들 수 있다. 활물질 입자의 레이저 회절·산란 방식에 기초하는 평균 입자경(D_{50})은 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 정도가 적당하고, 1 내지 $20\mu\text{m}$ 정도가 바람직하다.

[0078] 그 밖의 고형분으로서, 종래의 합재 슬러리(페이스트)나 습윤 분체를 제조하는 경우와 마찬가지로, 바인더 수지, 도전제 등을 들 수 있다. 예를 들어, 바인더 수지로서는, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 카르복시메틸셀룰로스(CMC), 스티렌부타디엔 고무(SBR), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리아크릴산(PAA) 등을 들 수 있다. 사용하는 용매에 따라서 적절한 바인더 수지가 채용된다. 또한, 도전제로서는, 아세틸렌 블랙(AB) 등의 카본 블랙이나 카본 나노튜브와 같은 탄소 재료를 적합예로서 들 수 있다.

[0079] 이 외에, 사용하는 습윤 분체(전극 합재)가, 소위 전고체 전지의 전극 형성 용도의 경우, 고체 전해질이 고형분으로서 사용된다. 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, Li_2S , P_2S_5 , LiI , LiCl , LiBr , Li_2O , SiS_2 , B_2S_3 , ZmSn (여기서 m 및 n은 플러스의 수이며, Z는 Ge, Zn 또는 Ga), $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 등을 구성 요소로 하는 황화물 고체 전해질을 적합예로서 들 수 있다.

[0080] 또한, 용매로서는, 바인더 수지를 적합하게 분산(용해)할 수 있는 것이면, 특별히 제한없이 채용할 수 있다. 적합예로서, 물, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 부티르산부틸 등을 들 수 있다.

[0081] 상술한 바와 같은 재료를 사용하여 침윤 조립을 행하고, 목적으로 하는 습윤 분체를 제조한다. 예를 들어 도 2에 도시한 바와 같은 교반 조립기(플래니터리 믹서 등의 믹서)(10)를 사용하여 각 재료를 혼합함으로써, 습윤 분체(즉 응집 입자의 집합물)를 제조한다. 도시된 바와 같이, 이러한 종류의 교반 조립기(10)는 전형적으로는 원통형인 혼합 용기(12)와, 당해 혼합 용기(12)의 내부에 수용된 회전 블레이드(14)와, 회전축(16)을 통해 회전 블레이드(블레이드라고도 함)(14)에 접속된 모터(18)를 구비하고 있다.

[0082] 조립 공정에 있어서는, 상기한 각 재료 중, 우선, 용매를 제외하는 재료(고형 성분)를 미리 혼합하여 용매가 없는 건식 분산 처리를 행한다. 이에 의해, 각 고형 성분이 고도로 분산된 상태를 형성한다. 그 후, 당해 분산 상태의 혼합물에, 용매 그 밖의 액상 성분(예를 들어 액상의 바인더)을 첨가하거나 또한 혼합하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 각 고형 성분이 적합하게 혼합된 습윤 분체를 제조할 수 있다.

[0083] 구체적으로는, 교반 조립기(10)의 혼합 용기(12) 내에 고형분인 전극 활물질과 여러가지의 첨가물(바인더 수지, 증점제, 도전제 등)을 투입하고, 모터(18)를 구동시켜서 회전 블레이드(14)를, 예를 들어, 2000rpm 내지 5000rpm의 회전 속도로 1 내지 60초간(예를 들어 2 내지 30초) 정도, 회전시킴으로써 각 고형 성분의 혼합체를 제조한다. 그리고, 고형분이 70% 이상, 보다 바람직하게는 80% 이상(예를 들어 85 내지 98%)으로 되도록 계량된 적량의 용매를 혼합 용기(12) 내에 첨가하고, 교반 조립 처리를 행한다. 특별히 한정되는 것은 아니지만, 회전 블레이드(14)를 예를 들어 100rpm 내지 1000rpm의 회전 속도로 1 내지 60초간(예를 들어 2 내지 30초) 정도 더 회전시킨다. 이에 의해, 혼합 용기(12) 내의 각 재료와 용매가 혼합되어 습윤 상태의 조립체(습윤 분체)를 제조할 수 있다. 또한, 1000rpm 내지 3000rpm 정도의 회전 속도로 1 내지 5초간 정도가 짧은 교반을 단속적으로 행함으로써, 습윤 분체의 응집을 더 방지할 수 있다.

[0084] 얻어지는 조립체의 입경은, 후술하는 롤 성막 장치의 한 쌍의 롤간 갭의 폭보다도 큰 입경을 취할 수 있다. 갭의 폭이 $10\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 정도(예를 들어 $20\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$)인 경우, 조립체의 입경은 $50\mu\text{m}$ 이상(예를 들어 $100\mu\text{m}$ 내지 $300\mu\text{m}$)일 수 있다.

[0085] 여기서 개시되는 기상 제어 습윤 분체는, 고상과 액상과 기상이 펜들라 상태 또는 퍼니클러 상태(바람직하게는 퍼니클러 I 상태)를 형성하고 있고, 전자 현미경 관찰에 있어서 응집 입자의 외표면에 용매의 층이 보이지 않을 정도로 용매 함유율이 낮고(예를 들어 용매 분율이 2 내지 15% 정도, 3 내지 8%일 수 있음), 반대로 기상 부분은 상대적으로 크다.

[0086] 이와 같은 존재 형태로 하기 위해, 상술한 조립체 제조 공정에 있어서, 기상을 증대시킬 수 있는 여러가지의 처리나 조작을 도입할 수 있다. 예를 들어, 교반 조립 중 혹은 조립 후, 건조한 실온보다도 10 내지 50도 정도 가온된 가스(공기 또는 불활성 가스) 분위기 중에 조립체를 노출시킴으로써 잉여적인 용매를 증발시켜도 된다. 또한, 용매량이 적은 상태에서 펜들라 상태 또는 퍼니클러 I 상태인 응집 입자의 형성을 촉진시키기 위해, 활물질 입자 그 밖의 고형 성분끼리를 부착시키기 위해 압축 작용이 비교적 강한 압축 조립을 채용해도 된다. 예를

들어, 분말 원료를 연직 방향으로부터 한 쌍의 물간에 공급하면서 물간에서 압축력이 가해진 상태에서 조립하는 압축 조립기를 채용해도 된다.

[0087] 다음에, 여기서 개시되는 습윤 분체를 사용하여 긴 시트상의 전극 집전체 상에 도막(전극 활물질층)을 형성하여 전극을 제조하는 프로세스에 대하여 상세하게 설명한다. 도 3은, 전극 제조 방법의 대략적인 공정을 나타내는 흐름도이다.

[0088] 도 3에 도시한 바와 같이, 상술한 프로세스로 제조한 습윤 분체를 준비하고(S1), 다음에, 적당한 성막 장치에 의해 전극 집전체 상에 당해 습윤 분체를 소정의 두께가 되도록 공급하여 도막을 성막한다(S2). 이어서, 후술하는 요철 형성 처리를 행하고, 여기서 개시되는 습윤 분체를 포함하는 도막의 표면에 요철을 형성한다(S3). 그리고, 요철 표면이 형성된 도막 표면을 건조시키고(S4), 전극 활물질층이 형성된다.

[0089] 이러한 성막을 실시하기 위한 바람직한 성막 장치로서, 도 4에 모식적으로 도시한 바와 같은 롤 성막 장치(20)를 들 수 있다. 이러한 롤 성막 장치(20)는 제1 회전 롤(21)(이하 「공급 롤(21)」이라고 함)과 제2 회전 롤(22)(이하 「전사 롤(22)」이라고 함)을 포함하는 한 쌍의 회전 롤(21, 22)을 구비하고 있다. 공급 롤(21)의 외주면과 전사 롤(22)의 외주면은 서로 대향하고 있고, 이들 한 쌍의 회전 롤(21, 22)은 도 4의 화살표로 나타낸 바와 같이 역방향으로 회전할 수 있다.

[0090] 이러한 공급 롤(21)과 전사 롤(22)은 긴 시트상의 전극 집전체(31) 상에 성막하는 전극 합제층(도막)(33)의 원하는 두께에 따른 거리만큼 이격되어 있다. 즉, 공급 롤(21)과 전사 롤(22) 사이에는, 소정의 폭의 갭이 있고, 이러한 갭의 사이즈에 의해, 전사 롤(22)의 표면에 부착시키는 습윤 분체(전극 합제)(32)를 포함하는 도막(33)의 두께를 제어할 수 있다. 또한, 이러한 갭의 사이즈를 조정함으로써, 공급 롤(21)과 전사 롤(22) 사이를 통과하는 습윤 분체(32)를 압축하는 힘을 조정할 수도 있다. 이 때문에, 갭 사이즈를 비교적 크게 취함으로써, 펜들라 상태 또는 퍼니클러 상태로 제조된 습윤 분체(32)(구체적으로는 응집 입자 각각)의 기상을 유지할 수 있다.

[0091] 공급 롤(21) 및 전사 롤(22)의 폭 방향의 양단부에는, 격벽(25)이 마련되어 있다. 격벽(25)은 습윤 분체(32)를 공급 롤(21) 및 전사 롤(22) 상에 유지함과 함께, 2개의 격벽(25) 사이의 거리에 의해, 전극 집전체(31) 상에 성막되는 도막(전극 활물질층)(33)의 폭을 규정하는 역할을 한다. 이 2개의 격벽(25)의 사이에, 피더(도시하지 않음) 등에 의해 전극 재료(습윤 분체)(32)가 공급된다.

[0092] 본 실시 형태에 따른 성막 장치(20)에서는, 전사 롤(22)의 옆에 제3 회전 롤로서 백업 롤(23)이 배치되어 있다. 백업 롤(23)은 전극 집전체(31)를 전사 롤(22)까지 반송하는 역할을 한다. 전사 롤(22)과 백업 롤(23)은 도 4의 화살표에 나타낸 바와 같이, 역방향으로 회전한다.

[0093] 공급 롤(21), 전사 롤(22), 백업 롤(23)은 도시하지 않은 서로 독립한 구동 장치(모터)에 각각 접속되어 있고, 공급 롤(21), 전사 롤(22) 및 백업 롤(23)의 순서대로 각각의 회전 속도를 점차 높임으로써, 습윤 분체(32)를 전사 롤(22)을 따라서 반송하고, 전사 롤(22)의 원주면으로부터 백업 롤(23)에 의해 반송된 전극 집전체(31)의 표면 상에 당해 습윤 분체를 도막(33)으로서 전사할 수 있다.

[0094] 또한, 도 4에서는, 공급 롤(21), 전사 롤(22), 백업 롤(23)은 각각의 회전축이 수평하게 나열하도록 배치되어 있지만, 이에 한정되지 않고, 예를 들어 후술하는 도 5에 도시한 바와 같은 위치에 백업 롤(도 5 참조)이 배치되어도 된다.

[0095] 또한, 공급 롤(21), 전사 롤(22) 및 백업 롤(23)의 사이즈는 특별히 제한은 없고, 종래의 롤 성막 장치와 마찬가지로 되어도 되고, 예를 들어 직경이 각각 50mm 내지 500mm일 수 있다. 이들 3종의 회전 롤(21, 22, 23)의 직경은 동일한 직경이어도 되고, 다른 직경이어도 된다. 또한, 도막을 형성하는 폭에 대해서도 종래의 롤 성막 장치와 마찬가지로 되어도 되고, 도막을 형성하는 대상의 전극 집전체의 폭에 의해 적절히 결정할 수 있다. 또한, 이들 회전 롤(21, 22, 23)의 원주면의 재질은, 종래 공지된 롤 성막 장치에 있어서의 회전 롤의 재질과 동일해도 되고, 예를 들어 SUS 강, SUJ 강 등을 들 수 있다.

[0096] 다음에, 여기서 개시되는 습윤 분체를 사용하여 이차 전지용 전극을 제조하는 방법의 적합한 일 실시 형태를, 도면을 참조하면서 재차 설명한다. 도 5는, 본 실시 형태에 따른 롤 성막 유닛을 구비한 전극 제조 장치(70)의 개략 구성을 구성적으로 나타낸 설명도이다.

[0097] 본 실시 형태에 따른 전극 제조 장치(70)는, 대략적으로, 도시하지 않은 공급실로부터 반송된 시트상 집전체(31)의 표면 상에 습윤 분체(32)를 공급하여 도막(33)을 형성하는 성막 유닛(40)과, 해당 도막(33)을 두께 방향

으로 프레스하고, 해당 도막의 표면 요철 형성 처리를 행하는 도막 가공 유닛(50)과, 표면 요철 형성 처리 후의 도막(33)을 적절하게 건조시켜서 전극 활물질층을 형성하는 건조 유닛(60)을 구비한다.

- [0098] 성막 유닛(40)은 상술한 롤 성막 장치(도 4)와 마찬가지로, 도시하지 않은 서로 독립한 구동 장치(모터)에 각각 접속된 공급 롤(41), 전사 롤(42, 43, 44) 및 백업 롤(45)을 구비한다.
- [0099] 본 실시 형태에 따른 성막 유닛에서는, 도시되는 바와 같이, 전사 롤이 연속적으로 복수 구비되어 있다. 이 예에서는, 공급 롤(41)에 대항하는 제1 전사 롤(42), 해당 제1 전사 롤에 대항하는 제2 전사 롤(43) 및 해당 제2 전사 롤에 대항하고, 또한, 백업 롤(45)에도 대항하는 제3 전사 롤(44)을 구비하고 있다.
- [0100] 이와 같은 구성으로 함으로써, 각 롤간의 갭 G1 내지 G4의 사이즈를 다르게 하고, 습윤 분체의 연통 구멍을 유지하면서 적합한 도막을 형성할 수 있다. 이하, 이 점을 상세하게 설명한다.
- [0101] 도시한 바와 같이, 공급 롤(41)과 제1 전사 롤(42) 사이를 제1 갭 G1, 제1 전사 롤(42)과 제2 전사 롤(43) 사이를 제2 갭 G2, 제2 전사 롤(43)과 제3 전사 롤(44) 사이를 제3 갭 G3, 그리고 제3 전사 롤(44)과 백업 롤(45) 사이를 제4 갭 G4로 하면, 갭의 사이즈는, 제1 갭 G1이 상대적으로 최대이고, 제2 갭 G2, 제3 갭 G3, 제4 갭 G4의 순서대로 조금씩 작아지도록 설정되어 있다($G1 > G2 > G3 > G4$). 이와 같이 집전체(31)의 반송 방향(진행 방향)을 따라서 갭이 점차 작아지는 다단 롤 성막을 행함으로써, 적절하게 연통 구멍이 유지된 상태의 습윤 분체(32)를 포함하는 도막을 형성할 수 있다. 즉, 본 실시 형태에 따른 성막 유닛(40)은 이하와 같이 작동시킬 수 있다.
- [0102] 공급 롤(41), 제1 전사 롤(42), 제2 전사 롤(43), 제3 전사 롤(44) 및 백업 롤(45)은, 각각이 독립된 도시하지 않은 구동 장치(모터)에 접속되어 있으므로, 각각 다른 회전 속도로 회전시킬 수 있다. 구체적으로는, 공급 롤(41)의 회전 속도보다도 제1 전사 롤(42)의 회전 속도가 빠르고, 제1 전사 롤(42)의 회전 속도보다도 제2 전사 롤(43)의 회전 속도는 빠르고, 제2 전사 롤(43)의 회전 속도보다도 제3 전사 롤(44)의 회전 속도는 빠르고, 제3 전사 롤(44)의 회전 속도보다도 백업 롤(45)의 회전 속도는 빠르다.
- [0103] 이와 같이 각 회전 롤간에서 집전체 반송 방향(진행 방향)을 따라서 회전 속도를 조금씩 높여 감으로써, 도 4의 롤 성막 장치(20)와는 다른 다단 롤 성막을 행할 수 있다. 이때, 상기한 바와 같이, 제1 갭 G1, 제2 갭 G2, 제3 갭 G3, 제4 갭 G4를 이 순서대로 조금씩 작아지도록 설정함으로써, 본 성막 유닛(40)에 공급된 습윤 분체(32)는 적절하게 연통 구멍을 유지할 수 있다. 특별히 한정되는 것은 아니지만, 각 갭 G1 내지 G4의 사이즈(폭)는 10 μ m 내지 100 μ m 정도의 범위 내로부터 설정할 수 있다.
- [0104] 다음에, 본 실시 형태에 따른 전극 제조 장치(70)의 도막 가공 유닛(50)에 대하여 설명한다. 도 5에 도시한 바와 같이, 도막 가공 유닛(50)은 성막 유닛(40)으로부터 반송된 집전체(31)의 표면 상에 부여되어 있는 도막(33)의 성상을 조정하는 유닛이며, 본 실시 형태에 있어서는, 도막의 밀도나 막 두께를 조정하는 프레스 롤(52)과, 도막의 표면에 요철 형성을 실시하기 위한 요철 가공 롤(54)을 구비하고 있다.
- [0105] 프레스 롤(52)은 반송된 집전체(31)를 지지하면서 진행 방향으로 송출하는 백업 롤(52B)과, 백업 롤(52B)에 대항하는 위치에 배치되고, 도막(33)을 막 두께 방향으로 압박하여 압축하기 위한 워크롤(52A)을 구비하고 있다. 이러한 프레스 롤(52)은 반송된 집전체(31) 상에 형성(성막)된 펜듈라 상태 또는 퍼니컬러 상태(바람직하게는 퍼니컬러 I 상태)의 습윤 분체(32)를 포함하는 도막(33)을 고립 공극을 발생시키지 않을 정도로 프레스하여 압축할 수 있다.
- [0106] 이러한 프레스 롤(52)에 의한 적합한 프레스압은, 목적으로 하는 도막(전극 활물질층)의 막 두께나 밀도에 의해 다를 수 있으므로 특별히 한정되지 않지만, 대략 0.01MPa 내지 100MPa, 예를 들어 0.1MPa 내지 70MPa 정도로 설정할 수 있다.
- [0107] 프레스 롤(52)보다도 집전체 반송 방향(진행 방향)의 하류측에 배치되는 요철 가공 롤(54)은 프레스 롤(52)을 거쳐서 반송된 집전체(31)를 지지하면서 진행 방향으로 송출하는 백업 롤(54B)과, 백업 롤(54B)에 대항하는 위치에 배치되고, 도막(33)을 막 두께 방향으로 압박하고, 해당 도막 표면에 요철 형성을 실시하기 위한 워크롤(54A)을 구비하고 있다. 즉, 이러한 요철 가공 롤(54)은 제2 프레스 롤로서 기능하고, 또한, 그 때의 프레스압에 의해 도막 표면에 소정의 간격(피치) 및 패턴의 요철 표면을 연속적으로 형성한다. 따라서, 워크롤(54A)의 표면에는, 도막 표면에 소정의 간격(피치) 및 패턴의 요철면을 형성하기 위한 대응하는 요철면이 형성되어 있다.
- [0108] 이러한 요철 가공 롤(54)에 의한 적합한 프레스압은, 대상으로 하는 도막(전극 활물질층)의 표층 부분의 밀도, 형성하고자 하는 요철 패턴의 고저차(최대 산 높이와 최대 골 깊이 사이의 길이. 이하 동일함) 등에 의해 다를

수 있으므로 특별히 한정되지 않지만, 대략 1MPa 내지 150MPa, 예를 들어 5MPa 내지 100MPa 정도로 설정할 수 있다.

- [0109] 여기서 개시되는 습윤 분체(32)를 포함하는 도막(33)에서는, 안에 외부에 이르는 연통 구멍이 형성되어 있으므로, 고립 공극을 과잉으로 발생시키지 않고 압축할 수 있다. 또한, 전연성이 우수한 도막이므로, 건조 전의 습윤 상태임에도 불구하고, 소망하는 고저차를 실현한 요철 패턴을 형성하고, 해당 패턴을 유지할 수 있다. 도 6은, 이 점을 모식적으로 도시한 설명도이다.
- [0110] 즉, 합제 슬러리(페이스트)로 형성된 도막의 경우는, 도 6의 (A)로 도시한 바와 같이, 도막 표면에 존재하는 용매의 표면 장력에 의해, 요철 형성이 곤란하다.
- [0111] 또한, 종래의 모세관 상태의 습윤 분체로 형성된 도막의 경우는, 도 6의 (B)로 도시한 바와 같이, 도막 표면에 또한 용매가 비교적 많이 포함되어 있으므로, 요철 형성이 생기지 않거나 혹은 생겼다고 해도 요철 패턴의 고저차가 약간 미시적인 요철 형성만 가능하다.
- [0112] 또한, 합제 슬러리(페이스트)로 형성된 도막을 건조시키고, 건조 상태의 도막(즉 전극 활물질층)에 대하여 요철 형성을 행한 경우는, 도 6의 (D)로 도시한 바와 같이, 어느 정도의 요철이 형성된다고 해도 요철면이 형성된 표층 부분이 특이적으로 치밀화되어 버리거나, 혹은, 요철면이 형성 전극 활물질층의 표면에 크랙이나 부분적인 탈락(박리)이 발생할 우려도 있어, 충분한 요철 형성은 매우 곤란하다.
- [0113] 한편, 여기서 개시되는 펜들라 상태 또는 퍼니클러 상태(바람직하게는 퍼니클러 I 상태)의 습윤 분체(32)를 사용하여 도막(33)을 형성한 경우는, 도 6의 (C)로 도시한 바와 같이, 전연성이 우수한 도막이므로, 건조 전의 습윤 상태임에도 불구하고, 프레스 롤에 의해 용이하게 도막 표면에 대하여 요철 형성을 행하는 것이 가능하고, 소망하는 고저차를 실현한 요철 패턴을 형성, 유지할 수 있다.
- [0114] 도시된 장치에서는, 요철 가공 롤(54)은 한 쌍만 마련되어 있지만, 이에 한정되지 않고, 진행 방향을 따라서 복수의 요철 가공 롤을 배치하고, 각각의 프레스압이 다르게 마련해도 된다. 이와 같이 다단 배치함으로써, 습윤 분체(32)를 포함하는 도막(33)의 표면에, 고저차 혹은 패턴이 다른 복수의 요철을 형성할 수 있다.
- [0115] 도 5에 도시한 바와 같이, 본 실시 형태에 따른 전극 제조 장치(70)의 도막 가공 유닛(50)보다도 집전체 반송 방향의 하류측에는, 건조 유닛(60)으로서 도시하지 않은 가열기(히터)를 구비한 건조실(62)이 배치되고, 도막 가공 유닛(50)으로부터 반송된 집전체(31)의 표면 상의 도막(33)을 건조시킨다. 또한, 이러한 건조 유닛(60)은 종래의 이러한 종류의 전극 제조 장치에 있어서의 건조 유닛과 마찬가지로 되어도 되고, 특히 본 교시를 특징짓는 것이 아니므로, 이 이상의 상세한 설명은 생략한다.
- [0116] 도막(33)을 건조 후, 필요에 따라서 50 내지 200MPa 정도의 프레스 가공을 행함으로써, 리튬 이온 이차 전지용의 긴 시트상 전극이 제조된다. 이렇게 하여 제조된 시트상 전극은, 통상의 이러한 종류의 시트상 정극 또는 부극으로서 리튬 이온 이차 전지의 구축에 사용된다.
- [0117] 예를 들어, 본 실시 형태에 따른 시트상 전극을 사용하여 구축될 수 있는 리튬 이온 이차 전지(100)의 일례를 도 12에 도시하고 있다.
- [0118] 본 실시 형태의 리튬 이온 이차 전지(비수 전해액 이차 전지)(100)는, 편평 형상의 권회 전극체(80)와 비수 전해액(도시하지 않음)이 전지 케이스(즉 외장 용기)(71)에 수용된 전지이다. 전지 케이스(71)는 일단부(전지의 통상의 사용 상태에 있어서의 상단부에 상당함)에 개구부를 갖는 상자형(즉 바닥이 있는 직육면체 형상)의 케이스 본체(72)와, 해당 케이스 본체(72)의 개구부를 밀봉하는 덮개(74)로 구성된다. 여기서, 권회 전극체(80)는 해당 권회 전극체의 권회축이 옆으로 쓰러지는 자세(즉, 권회 전극체(80)의 권회축 방향과 덮개(74)의 면 방향과는 거의 평행함)이고, 전지 케이스(71)(케이스 본체(72)) 내에 수용되어 있다. 전지 케이스(71)의 재질로서는, 예를 들어, 알루미늄, 스테인리스강, 니켈 도금강과 같은 경량으로 열전도성이 좋은 금속 재료가 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0119] 또한, 도 12에 도시한 바와 같이, 덮개(74)에는 외부 접속용의 정극 단자(81) 및 부극 단자(86)가 마련되어 있다. 덮개(74)에는, 전지 케이스(71)의 내압이 소정 레벨 이상으로 상승한 경우에 해당 내압을 개방하도록 설정된 배기 밸브(76)와, 비수 전해액을 전지 케이스(71) 내에 주입하기 위한 주입구(도시하지 않음)가 마련되어 있다. 전지 케이스(71)는 덮개(74)를 전지 케이스 본체(72)의 개구부 주연에 용접함으로써, 해당 전지 케이스 본체(72)와 덮개(74)의 경계부를 접합(밀폐)할 수 있다.
- [0120] 권회 전극체(80)는 긴 시트상의 전형적으로는 알루미늄제의 정극 집전체(82)의 편면 또는 양면에 길이 방향을 따라서 정극 활물질층(84)이 형성된 정극 시트(83)와, 긴 시트상의 전형적으로는 구리제의 부극 집전체(87)의

편면 또는 양면에 길이 방향을 따라서 부극 활물질층(89)이 형성된 부극 시트(88)를 전형적으로는 다공성의 폴리올레핀 수지를 포함하는 2매의 긴 상의 세퍼레이터 시트(90)를 개재시켜 적층하여(중첩하여) 길이 방향으로 권회되어 있다.

[0121] 편평 형상의 권회 전극체(80)는, 예를 들어, 상술한 전극 제조 장치(70)에 의해 습윤 분체(32)를 포함하는 활물질층이 형성된 정극 시트(83), 부극 시트(88) 및 긴 시트상의 세퍼레이터(90)를 단면이 진원상의 원통 형상으로 되도록 권회한 후에, 해당 원통형의 권회체를 권회축에 대하여 직교하는 하나의 방향으로(전형적으로는 측면 방향으로부터) 압제하여(프레스하여) 찌부러뜨림으로써, 편평 형상으로 성형할 수 있다. 이러한 편평 형상으로 함으로써, 상자형(바닥이 있는 직육면체 형상)의 전지 케이스(71) 내에 적합하게 수용할 수 있다. 또한, 상기 권회 방법으로서, 예를 들어 원통 형상의 권회축의 주위에 정부극 및 세퍼레이터를 권회하는 방법을 적합하게 채용할 수 있다.

[0122] 특별히 한정되는 것은 아니지만, 권회 전극체(80)로서는, 정극 활물질층 비형성 부분(82a)(즉, 정극 활물질층(84)이 형성되지 않고 정극 집전체(82)가 노출된 부분)과 부극 활물질층 비형성 부분(87a)(즉, 부극 활물질층(89)이 형성되지 않고 부극 집전체(87)가 노출된 부분)이 권회축 방향의 양단부로부터 외측으로 비어져 나오도록 중첩되어 권회된 것일 수 있다. 그 결과, 권회 전극체(80)의 권회축 방향의 중앙부에는, 정극 시트(83)와 부극 시트(88)와 세퍼레이터(90)가 적층되어 권회된 권회 코어가 형성된다. 또한, 정극 시트(83)와 부극 시트(88)는, 정극 활물질층 비형성 부분(82a)과 정극 단자(81)(예를 들어 알루미늄제)가 정극 집전판(81a)을 통해 전기적으로 접속되고, 또한, 부극 활물질층 비형성 부분(87a)과 부극 단자(86)(예를 들어 구리 또는 니켈제)가 부극 집전판(86a)을 통해 전기적으로 접속될 수 있다. 또한, 정부극 집전판(81a, 86a)과 정부극 활물질층 비형성 부분(82a, 87a)은, 예를 들어, 초음파 용접, 저항 용접 등에 의해 각각 접합할 수 있다.

[0123] 또한, 비수 전해액으로서, 전형적으로는 적당한 비수계의 용매(전형적으로는 유기 용매) 중에 지지염을 함유시킨 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상온에서 액상의 비수 전해액을 바람직하게 사용할 수 있다. 비수계의 용매로서는, 일반적인 비수 전해액 이차 전지에 사용되는 각종의 유기 용매를 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 카르보네이트류, 에테르류, 에스테르류, 니트릴류, 술폰류, 락톤류 등의 비프로톤성 용매를, 특별히 한정없이 사용할 수 있다. 지지염으로서, LiPF_6 등의 리튬염을 적합하게 채용할 수 있다. 지지염의 농도는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 0.1 내지 2mol/L일 수 있다.

[0124] 또한, 여기서 개시되는 기술의 실시예에 있어서는, 전극체를 도시한 바와 같은 권회 전극체(80)에 한정할 필요는 없다. 예를 들어, 복수의 정극 시트 및 부극 시트를 세퍼레이터를 개재시켜 적층하여 형성되는 적층 타입의 전극체를 구비하는 리튬 이온 이차 전지이어도 된다. 또한, 본 명세서에 개시되는 기술 정보로부터 명백해진 바와 같이, 전지의 형상에 대해서도 상술한 각형 형상으로 한정되는 것은 아니다. 또한, 상술한 실시 형태는, 전해질이 비수 전해액인 비수 전해액 리튬 이온 이차 전지를 예로 들어 설명했지만, 이에 한정되지 않고, 예를 들어, 전해액 대신에 고체 전해질을 채용한 소위 전고체 전지에 대해서도, 여기서 개시된 기술을 적용할 수 있다. 그 경우에는, 펜듈라 상태 또는 퍼니쿨러 상태의 습윤 분체는, 고형분으로서 활물질에 추가하여 고체 전해질을 포함하도록 구성된다.

[0125] 비수 전해액이 공급되고, 전극체를 내부에 수용한 케이스가 밀폐된 전지 조립체에 대하여, 통상, 초기 충전 공정이 행해진다. 종래의 이러한 종류의 리튬 이온 이차 전지와 마찬가지로, 전지 조립체에 대하여 외부 접속용 정극 단자 및 부극 단자 사이에 외부 전원을 접속하고, 상온(전형적으로는 25℃ 정도)에서 정부극 단자간의 전압이 소정값이 될 때까지 초기 충전한다. 예를 들어 초기 충전은, 충전 개시로부터 단자간 전압이 소정값(예를 들어 4.3 내지 4.8V)에 도달할 때까지 0.1C 내지 10C 정도의 정전류로 충전하고, 이어서 SOC(State of Charge)가 60% 내지 100% 정도가 될 때까지 정전압으로 충전하는 정전류 정전압 충전(CC-CV 충전)에 의해 행할 수 있다.

[0126] 그 후, 에이징 처리를 행함으로써, 양호한 성능을 발휘할 수 있는 리튬 이온 이차 전지(100)를 제공할 수 있다. 에이징 처리는, 상기 초기 충전을 실시한 전지(100)를 35℃ 이상의 고온도역에 6시간 이상(바람직하게는 10시간 이상, 예를 들어 20시간 이상) 보유 지지하는 고온 에이징에 의해 행해진다. 이에 의해, 초기 충전 시에 부극의 표면에 발생할 수 있는 SEI(Solid Electrolyte Interphase) 피막의 안정성을 높여, 내부 저항을 저감할 수 있다. 또한, 고온 보존에 대한 리튬 이온 이차 전지의 내구성을 높일 수 있다. 에이징 온도는, 바람직하게는 35℃ 내지 85℃(보다 바람직하게는 40℃ 내지 80℃, 더욱 바람직하게는 50℃ 내지 70℃) 정도로 한다. 이 에이징 온도가 상기 범위보다 너무 낮으면, 초기 내부 저항의 저감 효과가 충분하지 않은 경우가 있다. 상기 범위보다 너무 높으면, 비수계 용매나 리튬염이 분해되거나 하여 전해액이 열화되고, 내부 저항이 증가하는 경우가

있다. 에이징 시간의 상한은 특별히 없지만, 50시간 정도를 초과하면, 초기 내부 저항의 저하가 현저하게 완만해지고, 해당 저항값이 거의 변화하지 않게 되는 경우가 있다. 따라서, 비용 저감의 관점에서, 에이징 시간은 6 내지 50시간(보다 바람직하게는 10 내지 40시간, 예를 들어 20 내지 30시간) 정도로 하는 것이 바람직하다.

[0127] 이하, 여기서 개시되는 펜들라 상태 또는 퍼니쿨러 상태의 기상 제어 습윤 분체를 전극 합체로서 사용한 경우의 몇 가지의 시험예를 설명하지만, 여기서 개시되는 기술을 이러한 구체예에 나타내는 것에 한정하는 것을 의도한 것은 아니다.

[0128] <시험예 1: 부극의 제조>

[0129] 부극 합체로서 적합하게 사용할 수 있는 기상 제어 습윤 분체를 제작하고, 이어서 해당 제작된 습윤 분체(부극 합체)를 사용하여 구리박 상에 부극 활물질층을 형성하였다.

[0130] 본 시험예에서는, 부극 활물질로서 레이저 회절·산란 방식에 기초하는 평균 입자경(D_{50})이 $10\mu\text{m}$ 인 흑연분, 바인더 수지로서 스티렌부타디엔 고무(SBR), 증점제로서 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 용매로서 물을 사용하였다.

[0131] 우선, 95질량부의 상기 흑연분, 1질량부의 CMC 및 1질량부의 SBR를 포함하는 고형분을, 도 2에 도시한 바와 같은 회전 블레이드를 갖는 교반 조립기(플래니터리 믹서나 하이 스피드 믹서)에 투입하고, 혼합 교반 처리를 행하였다.

[0132] 구체적으로는, 회전 블레이드를 갖는 교반 조립기 내에서 회전 블레이드의 회전 속도를 4500rpm으로 설정하고, 15초간의 교반 분산 처리를 행하고, 상기 고형 성분을 포함하는 분말 재료의 혼합물을 얻었다. 얻어진 혼합물에, 고형 분율이 90질량%가 되도록 용매인 물을 첨가하고, 300rpm의 회전 속도로 30초간의 교반 조립 복합화 처리를 행하고, 이어서 1000rpm의 회전 속도로 2초간 교반 미세화 처리를 계속하였다. 이에 의해 본 시험예에 관한 습윤 분체(부극 합체)를 제작하였다.

[0133] 얻어진 습윤 분체의 느슨한 부피 비중 X와 진비중 Y의 비: Y/X를 산출한 결과, 1.2 이상의 값이 보이고, 펜들라 상태 또는 퍼니쿨러 I 상태, 즉, 고립 공극이 아닌 연통 구멍으로 이루어지는 기상이 풍부한 기상 제어 습윤 분체(부극 합체)가 제작되었다.

[0134] 이어서, 상기 얻어진 기상 제어 습윤 분체(부극 합체)를 상기 전극 제조 장치(70)의 성막 유닛(40)(도 5)에 공급하고, 별도 준비한 구리박을 포함하는 부극 집전체의 표면에 도막을 전사하였다.

[0135] 그 후, 도막 가공 유닛에 도막 구비 부극 집전체를 반송하고, 프레스 몰로 약 60MPa의 프레스압으로 프레스한 후에 건조 유닛에 의해 가열 건조시켰다. 이에 의해, 부극 집전체 상에 기상 제어 습윤 분체를 포함하는 부극 활물질층이 형성된 전극(부극)을 얻었다.

[0136] 상기 얻어진 부극 활물질층의 건조 전의 상태를 SEM으로 관찰하였다.

[0137] 또한, 비교 대상으로서, 느슨한 부피 비중 X와 진비중 Y의 비: Y/X가 1.05 정도인 모세관 상태의 용매 풍부한 종래의 습윤 분체를 제작하고, 부극 집전체 상에 도포 시공하여 형성한 부극 활물질층에 대해서도 마찬가지로, 건조 전의 상태를 SEM으로 관찰하였다. 결과를 도 7a 내지 8b에 도시한다. 도 7a 및 7b는, 각각, 종래의 용매 풍부한 습윤 분체를 사용하여 형성한 부극 활물질층의 구조를 나타내는 표면 SEM상 및 단면 SEM상이다. 도 8a 및 8b는, 각각, 상기 Y/X가 1.2 이상인 기상 제어 습윤 분체를 사용하여 형성한 부극 활물질층의 구조를 나타내는 표면 SEM상 및 단면 SEM상이다.

[0138] 도 7a 및 7b의 SEM상으로부터 명백한 바와 같이, 종래의 용매 풍부한 습윤 분체로부터 형성된 건조 전의 상태의 부극 활물질층에서는, 부극 활물질간 및 부극 활물질층의 표면에 용매(여기서는 물)가 다량으로 존재한다. 이 때문에, 부극 활물질층의 표면에, $L_{cm} \times B_{cm}$ (L, B는 3 이상의 정수)로 나타내어지는 기준 에어리어를 설정하여 서로 다른 n(n은 5 이상의 정수)점에서 측정한 평균 표면적은, 대략 $L \times B_{cm}^2$ 가 되고, 해당 평균 표면적이 $1.05 \times L \times B_{cm}^2$ 이상을 실현하는 바와 같은 요철면을 부극 활물질층의 표면에 형성하는 것은 곤란하다.

[0139] 한편, 도 8a 및 8b의 SEM상으로부터 명백한 바와 같이, 기상 제어 습윤 분체로 형성한 부극 활물질층에서는, 잉여적인 용매가 분체를 구성하는 응집 입자의 표면에 존재하지 않는다. 이 때문에, 특히 도 8b에 잘 도시되어 있는 바와 같이, 기상 제어 습윤 분체로부터 형성된 부극 활물질층의 표면은 미세한 요철면으로 구성되어 있고, 표면 전체를 덮는 용매를 포함하는 층이 존재하지 않는다. 이러한 미세한 요철면은, 활물질층 표층의 표면적을 확대하는 것에 기여하고 있고, 바람직하게는 활물질층의 표면에, $L_{cm} \times B_{cm}$ (L, B는 3 이상의 정수)로 나타내어지

는 기준 에어리어를 설정하여 서로 다른 n (n 은 5 이상의 정수)점에서 측정한 평균 표면적은, 대략 $L \times B \text{ cm}^2$ 가 되고, 해당 평균 표면적이 $1.05 \times L \times B \text{ cm}^2$ 이상을 실현할 수 있다.

- [0140] 다음에, 상기 얻어진 60MPa 프레스 후(건조 전)의 부극 활물질층에 대해서, 방사광 X선 라미노그래피법에 의해 공극 구조를 조사하였다.
- [0141] 방사광 X선 라미노그래피법은, 두께가 1.2mm 이하인 시험편에 대해서도 적용 가능하고, 충분한 X선 투과 강도를 얻을 수 있으므로, 시험편의 내부에 있는 공극의 존재 형태를, 해당 시험편을 파괴하지 않고 관찰할 수 있다.
- [0142] 본 예에서는, 대형 방사광 시설인 「SPRING-8」 내에 설치된 도요타 빔라인(BL33XU: 가부시키가이샤 도요타 중앙 연구소 설치)을 사용해 왔다. 즉, 압축 지그를 구비하여 소정의 압에 의해 통 방향으로 압축 가능한 상태에서 샘플을 수용 가능한 원통상의 셀 내에, 미리 질량을 측정해 둔 활물질층 시험편을 수용하였다. 그 셀을 X선 출사구와 신틸레이터 사이의 광축 상에 배치하였다.
- [0143] 그리고, 에너지 29eV의 X선을 출사하고, 셀 내의 시료를 투과시킨 X선 투과상을 신틸레이터에 의해 가시광으로 변환한 후의 가시광의 상으로서 CCD 카메라로 촬영하였다. 이러한 X선 투과상(가시광으로 변환 후의 상)의 촬영은, 시료를 포함하는 셀을 360° 회전시키면서 0.1° 마다 촬영하였다.
- [0144] 이렇게 하여 얻어진 360도의 X선 투과상(가시광으로 변환 후의 상)을 재구성함으로써 삼차원 화상을 취득하였다.
- [0145] 공극 관찰 결과를 도 10a 및 도 10b에 도시한다. 도 10a는, 종래의 용매 풍부한 습윤 분체로 형성된 건조 전의 부극 활물질층에 대한 결과이며, 도 10b는, 상기 기상 제어 습윤 분체로 형성된 건조 전의 부극 활물질층에 대한 결과이다.
- [0146] 도시된 바와 같이, 종래의 용매 풍부한 습윤 분체로 형성된 부극 활물질층에 대해서는, 연통된 공극 패스가 보이지 않고, 고립된 공극(백색 부분)이 산재되었다.
- [0147] 한편, 여기서 개시되는 기상 제어 습윤 분체로 형성된 건조 후의 부극 활물질층에 대해서는, 큰 고립 공극은 보이지 않고, 전체에 걸쳐서 도처에 활물질층 내외를 연통하는 공극 패스의 존재가 보였다.
- [0148] 아울러 기체 잔류율(%)을 측정하였다. 구체적으로는, 기체 잔류율(%)은 (공기의 체적/도막 즉 건조 전의 활물질층 체적) $\times 100$ 에 의해 구하였다. 여기서 공기의 체적은 도막의 체적으로부터, (용매 질량/용매 밀도), (활물질 질량/활물질 밀도) 및 활물질 이외에 포함되는 고형분마다의 (고형분/고형분 밀도)를 모두 빼냄으로써 산출하였다.
- [0149] 그 결과, 도 10a에 도시하는 종래의 용매 풍부한 습윤 분체로 형성된 건조 전의 부극 활물질층에 대한 기체 잔류율은 약 15%이었다. 한편, 도 10b에 도시하는 기상 제어 습윤 분체로 형성된 건조 전의 부극 활물질층에 대한 기체 잔류율은 약 6%이었다.
- [0150] 이것은, 종래의 용매 풍부한 습윤 분체로 형성된 부극 활물질층에 대해서는, 연통된 공극 패스가 보이지 않고, 고립된 공극(백색 부분)이 많으므로, 프레스 후에도 활물질층 내부에 공극이 많이 잔존하는 것을 나타내고 있고, 한편, 기상 제어 습윤 분체로 형성된 부극 활물질층에 대해서는, 전체에 걸쳐서 도처에 활물질층 내외를 연통하는 공극 패스가 존재하므로, 프레스에 의해 기체 잔류율이 크게 저하될 수 있는 것을 나타내고 있다.
- [0151] 다음에, 방사광 X선 라미노그래피법에 의해 관찰한 삼차원 화상을 삼차원 해석하고, 공극 분포를 조사하였다. 구체적으로는, 시료의 체적이 상기 원통상 셀의 내부 공간의 체적과 일치하고 있다고 가정하고, 당해 셀의 상면 및 하면의 반경(R), 상하면간의 거리(H), 시료의 질량(M), 공극률을 0으로 가정한 경우의 시료 밀도(ρ_0)를 사용하여, 거시적인 공극률(E)을 구하였다($E=1-M/(\pi R^2 H \rho_0)$).
- [0152] 또한, 얻어진 삼차원 화상에 대해, 다른 복수의 역치($t_1, t_2, t_3, \dots$)를 채용하여 2치화 처리를 행하고, 시료의 전체 단면 상에 대한 공극률을 산출하고, 평균값(E_v)을 구하였다. 그리고 2치화의 역치(t_b)에 대한 공극률(E_v)의 변화를 선형으로 피팅($E_v=at_b+tb$, 여기서 a, b는 피팅 파라미터)하고, 상기 거시적인 공극률(E)과 일치할 때의 역치(t_b)를 본 예에 있어서의 2치화의 역치로 하였다.
- [0153] 이렇게 하여 2치화한 스택상을 프리한 화상 해석 소프트웨어로서 저명한 ImageJ/Fiji로 읽어들이고, 플러그인의

「3D Object Counter」를 실행하였다. 그리고, 「Parameters to calculate」에서 「Volume」을 선택하고, 「Maps to show」에서 「Objects」를 선택하여, 각각 삼차원의 접촉 판정에 의해서 하나의 공극의 덩어리라고 간주된 각 공극마다의 체적 및 그 매핑상(스택상)을 얻었다.

[0154] 그리고, 각 공극의 체적을 0 내지 $10000\mu\text{m}^3$ 의 사이에는 소정의 간격 및 $10000\mu\text{m}^3$ 초과로 구분하고, 총 체적을 1로 했을 때의 각 구분의 평균 체적 분율을 구하였다. 결과를 나타내는 그래프를 도 10a 및 도 10b에 도시했다. 도 10a는 종래의 용매 풍부한 습윤 분체를 사용하여 형성한 부극 활물질층에 관한 결과를 나타내고 있고, 도 10b는 기상 제어 습윤 분체를 사용하여 형성한 부극 활물질층에 대한 결과를 나타내고 있다.

[0155] 도 10a와 도 10b의 대비로부터 명백한 바와 같이, 방사광 X선 라미노그래피법에 의한 공극 관찰에 기초하여 산출된 공극 분포에 있어서, 기상 제어 습윤 분체를 사용하여 형성한 부극 활물질층에서는, 전체 공극 용적에 대한 $2000\mu\text{m}^3$ 이상의 용적의 체적 분율이 0.3 이하, 즉 전체 공극 용적(100vol%)에 대한 $2000\mu\text{m}^3$ 이상의 용적의 공극 비율이 30vol% 이하인 것을 확인할 수 있었다. 이것은, 비교적 큰 고립 공극이 활물질 층 내에 그다지 형성되어 있지 않은 것을 나타내고 있다.

[0156] 이에 반해, 종래의 용매 풍부한 습윤 분체를 사용하여 형성한 부극 활물질층에서는, 전체 공극 용적에 대한 $2000\mu\text{m}^3$ 이상의 용적의 체적 분율이 0.3을 초과, 즉 전체 공극 용적(100vol%)에 대한 $2000\mu\text{m}^3$ 이상의 용적의 공극 비율이 30vol%를 상회하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은, 종래의 용매 풍부한 습윤 분체를 사용하여 형성한 부극 활물질층에서는, 과잉인 용매에 의해 비교적 큰 고립 공극이 형성되기 쉬운 것을 나타내고 있다.

[0157] <시험예 2: 정극의 제조>

[0158] 정극 합제로서 적합하게 사용할 수 있는 기상 제어 습윤 분체를 제작하고, 이어서 해당 제작된 습윤 분체(정극 합제)를 사용하여 알루미늄박 상에 정극 활물질층을 형성하였다.

[0159] 본 시험예에서는, 정극 활물질로서 레이저 회절·산란 방식에 기초하는 평균 입자경(D_{50})이 $20\mu\text{m}$ 인 리튬 전이 금속 산화물($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$), 바인더 수지로서 폴리불화비닐리덴(PVDF), 도전제로서 아세틸렌 블랙, 비수 용매로서 NMP를 사용하였다.

[0160] 우선, 90질량부의 상기 정극 활물질, 2질량부의 PVDF 및 8질량부의 아세틸렌 블랙을 포함하는 고형분을, 도 2에 도시한 바와 같은 회전 블레이드를 갖는 교반 조립기(플래니터리 믹서)에 투입하고, 혼합 교반 처리를 행하였다.

[0161] 구체적으로는, 회전 블레이드를 갖는 교반 조립기 내에서 회전 블레이드의 회전 속도를 4500rpm으로 설정하고, 15초간의 교반 처리를 행하고, 상기 고형분을 포함하는 분말 재료의 혼합물을 얻었다. 얻어진 혼합물에, 고형분율이 90질량% 이상이 되도록 용매인 NMP를 첨가하고, 300rpm의 회전 속도로 30초간의 교반을 행하고, 이어서 4500rpm의 회전 속도로 2초간 교반을 계속하였다. 이에 의해 본 시험예에 관한 습윤 분체(정극 합제)를 제작하였다.

[0162] 얻어진 습윤 분체의 느슨한 부피 비중 X와 진비중 Y의 비: Y/X를 산출한 바, 1.3 이상의 값이 보이고, 펜듈라 상태 또는 퍼니쿨러 I 상태, 즉, 고립 공극이 아닌 연통 구멍으로 이루어지는 기상이 많은 기상 제어 습윤 분체(정극 합제)가 제작되었다.

[0163] 이어서, 상기 얻어진 기상 제어 습윤 분체(정극 합제)를 상기 전극 제조 장치(70)의 성막 유닛(40)(도 5)에 공급하고, 별도 준비한 알루미늄박을 포함하는 정극 집전체의 표면에 도막을 전사하였다. 본 시험예에서는, 마찬가지의 성막 유닛을 2연으로 준비하고, 정극 집전체의 양면에 도막을 형성하였다.

[0164] 그 후, 도막 가공 유닛에 도막 구비 정극 집전체를 반송하고, 프레스 롤에 의해 약 60MPa의 프레스압으로 프레스한 후에 건조 유닛에 의해 가열 건조시켰다. 이에 의해, 정극 집전체 상에 기상 제어 습윤 분체를 포함하는 정극 활물질층이 형성된 전극(정극)을 얻었다.

[0165] 이렇게 하여 얻어진 건조 후의 정극 활물질층에 존재하는 바인더 수지(PVDF)의 분포를 일반적인 SEM-EDX를 실시하고, 불소(F) 매핑에 의해 조사하였다.

[0166] 결과를 도 11에 도시한다. 도 11은, 본 시험예의 F매핑에 사용한 정극 활물질층의 단면 SEM-EDX상이다. 밝은 점이 F원자의 존재 위치(즉 PVDF의 존재 위치)를 나타내고 있다. 이 SEM상으로부터 명백한 바와 같이, 기상 제어 습윤 분체를 포함하는 정극 합제를 사용하여 제작된 정극 활물질층에서는, 정극 활물질층을 해당 활물질층의

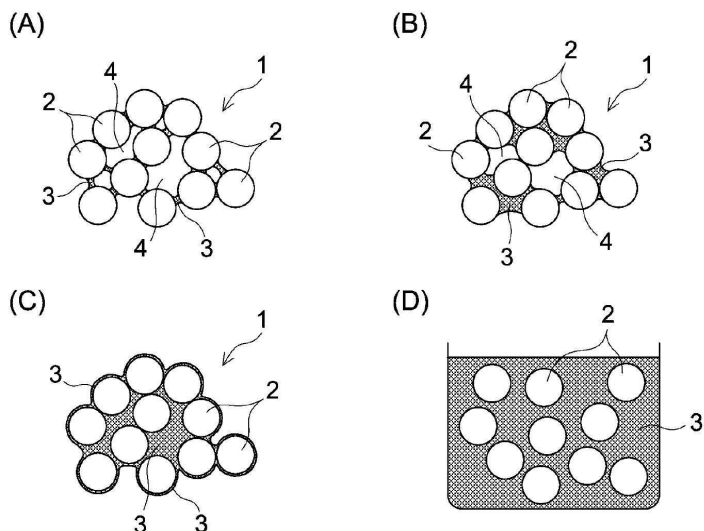
표면으로부터 집전체에 이르는 두께 방향에 상층 및 하층의 2개의 층으로 균등하게 구분하고, 해당 상층 및 하층의 바인더 수지(여기서는 PVDF)의 농도(mg/L)를, 각각, C1 및 C2로 했을 때, $0.8 \leq (C1/C2) \leq 1.2$ 의 관계를 구비하는(본 시험예에서는, C1/C2의 값은 약 1.1) 것이 확인되었다.

부호의 설명

- 1: 응집 입자
- 2: 활물질 입자(고상)
- 3: 용매(액상)
- 4: 공극(기상)
- 10: 교반 조립기
- 20: 롤 성막 장치
- 31: 전극 집전체
- 32: 습윤 분체(전극 합제)
- 33: 도막
- 70: 전극 제조 장치
- 40: 성막 유닛
- 50: 도막 가공 유닛
- 60: 건조 유닛
- 80: 권회 전극체
- 100: 리튬 이온 이차 전지

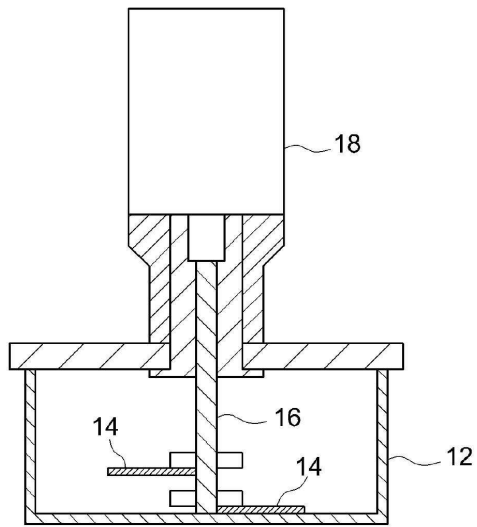
도면

도면1

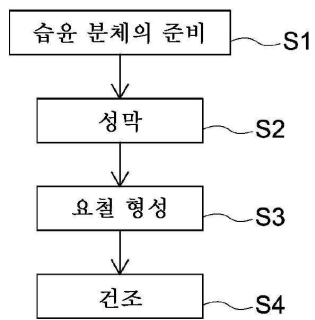


도면2

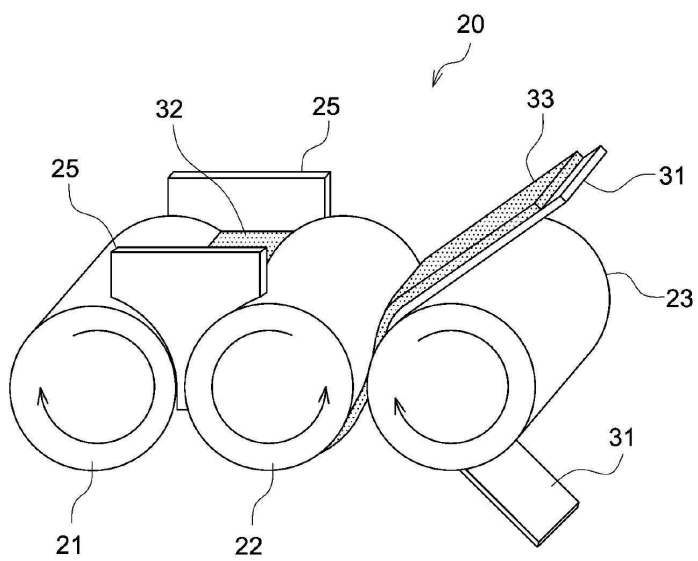
10



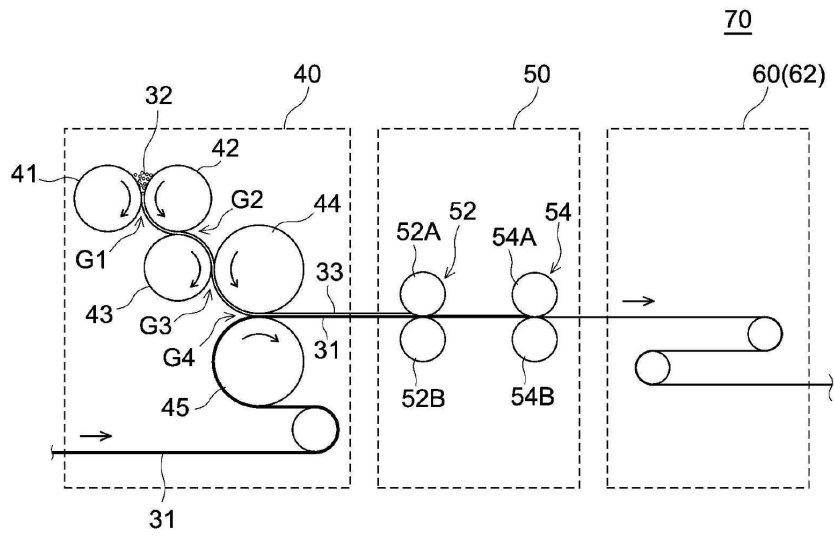
도면3



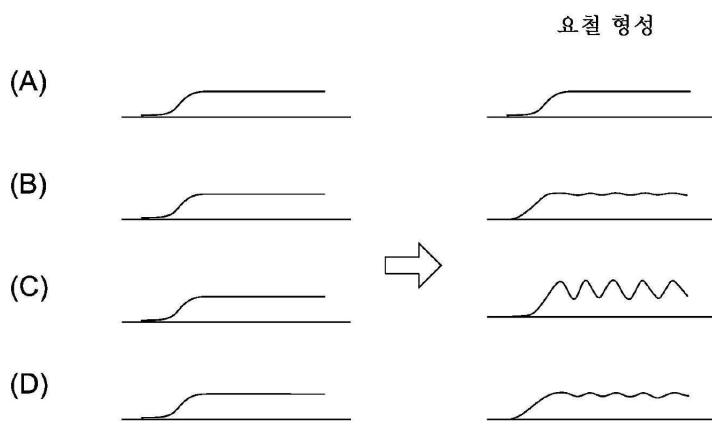
도면4



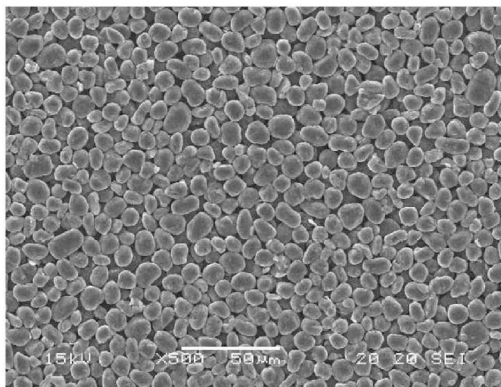
도면5



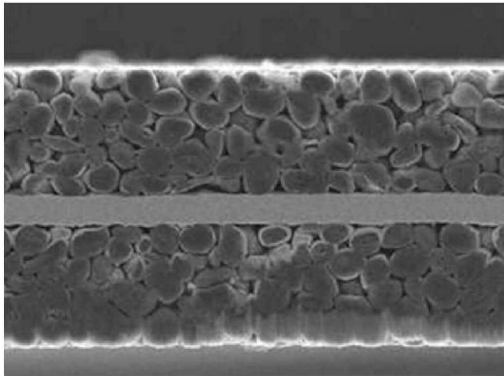
도면6



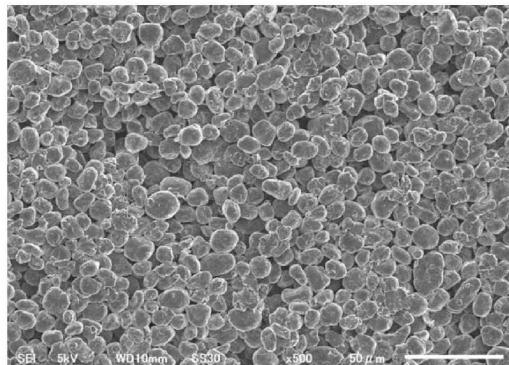
도면7a



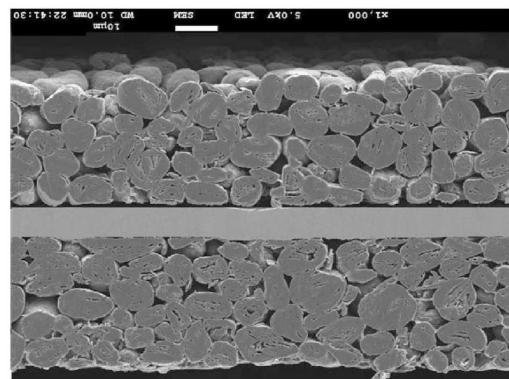
도면7b



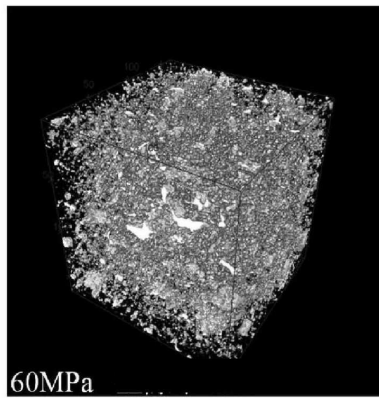
도면8a



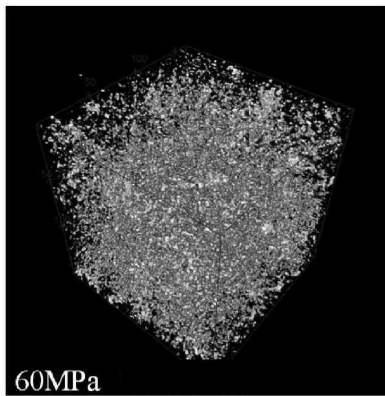
도면8b



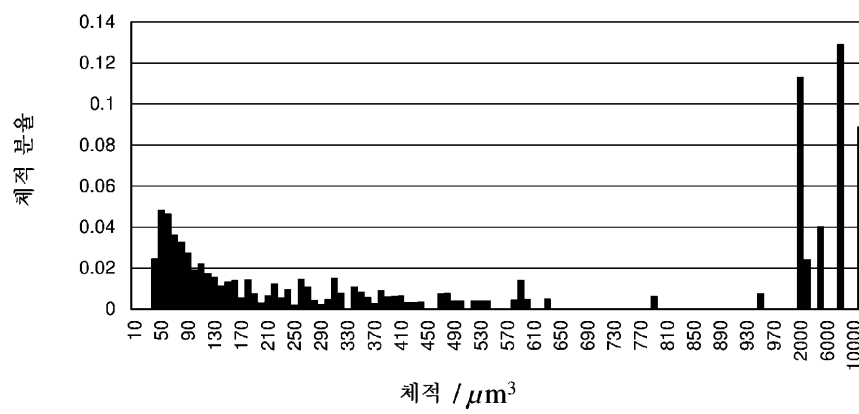
도면9a



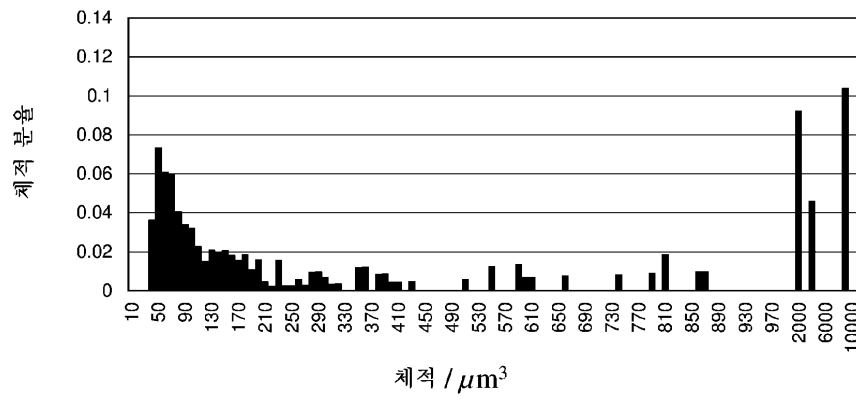
도면9b



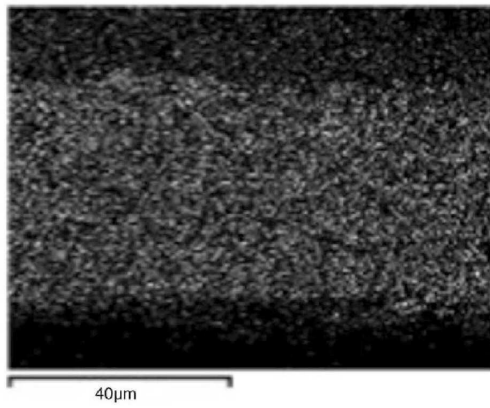
도면10a



도면10b



도면11



도면12

