

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3774980号  
(P3774980)

(45) 発行日 平成18年5月17日(2006.5.17)

(24) 登録日 平成18年3月3日(2006.3.3)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/04 (2006.01)

H O 1 M 4/04 A

H O 1 M 10/40 (2006.01)

H O 1 M 10/40 Z

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-75866	(73) 特許権者	304021440
(22) 出願日	平成9年3月27日(1997.3.27)		株式会社ジーエス・ユアサコーポレーショ
(65) 公開番号	特開平10-270023		ン
(43) 公開日	平成10年10月9日(1998.10.9)		京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
審査請求日	平成16年3月23日(2004.3.23)		1 番地
		(74) 代理人	100096840
			弁理士 後呂 和男
		(72) 発明者	吉田 浩明
			京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地
			日本電池株式会社内
		(72) 発明者	寺崎 正直
			京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地
			日本電池株式会社内
		審査官	原 賢一
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用電極の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極原料粉末をバインダー及び溶剤と共に混練した電極合剤ペーストを集電体上に積層して電極合剤層を形成する非水電解質二次電池用電極の製造方法であって、同一組成の前記電極合剤ペーストを前記集電体上に複数回に分けて積層・乾燥及びプレスすることを特徴とする非水電解質二次電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は集電体上に電極合剤層を形成してなる非水電解質二次電池用電極及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

例えば正極と負極との間で一方が放出したリチウムイオンを他方に吸蔵させるという可逆反応によって充放電を行う非水電解質二次電池としては、次のように製造された構造が公知である。例えば集電体としての金属アルミニウム箔に遷移金属のリチウム含有酸化物を含んだ電極合剤を積層して正極用のシート状の電極を製造し、集電体としての銅箔に層状構造の炭素材を含んだ電極合剤を積層して負極用のシート状の電極を製造する。そして、これらの正負の両電極をセパレータを挟んで巻回することで渦巻き状の多層構造となった電極体を製造し、これを非水電解質と共に電池缶に収容するのである。

10

20

## 【 0 0 0 3 】

ところで、上記各電極に電極合剤を積層するには、従来、例えばダイレクトコーター等のペースト塗布装置を用い、電極合剤の原料粉末をバインダー及び溶剤と共に混練した電極合剤ペーストを集電体上に所定の厚みとなるように塗布し、その後、ペースト表面に温風を当てて乾燥させ、必要に応じてプレス加工等を行ってシートを巻き取るようにしている。

## 【 0 0 0 4 】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところが、上記した従来の方法で製造すると、ペーストの乾燥に時間を要して生産性を十分に高められないという問題があった。かといって、短時間で乾燥させるべく温風の温度を上げたり、風量を増やすと、製造された電極合剤層が集電体から剥離し易くなるという問題を生ずる。

本発明者らの研究によれば、短時間乾燥によって電極合剤層と集電体との密着性が低下する理由は、次のようであった。すなわち、温風の高温化或いは大風量化を行うと、集電体上に塗布された合剤ペーストの表面において急速に溶剤が蒸発し、バインダ濃度が高まる。そして、表面近くの溶剤の蒸発によって下層からバインダを溶かし込んだ溶剤が毛管現象によって表面近くに上昇し、ここで蒸発して表面近くのバインダ濃度が一層高まる。この結果、集電体近くの電極合剤層中ではバインダ濃度が低下し、電極合剤層と集電体との密着性が低下するのである。

なお、このような密着性の低下を避けるべく、予めバインダの添加量を増大させておくこともできるが、バインダは絶縁物であるから、その添加量の増大は電池容量の減少等の電気的特性の劣化を招く。

## 【 0 0 0 5 】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、その目的は、生産性を高めながら、電極合剤層と集電体との密着性及び電気的特性の向上を可能にできる非水電解質二次電池の製造方法を提供するところにある。

## 【 0 0 0 6 】

## 【課題を解決するための手段】

請求項 1 に係る発明は、電極原料粉末をバインダー及び溶剤と共に混練した電極合剤ペーストを集電体上に積層して電極合剤層を形成する非水電解質二次電池用電極の製造方法であって、同一組成の電極合剤ペーストを集電体上に複数回に分けて積層・乾燥及びプレスするところに特徴を有する。

## 【 0 0 0 7 】

また、2 回のペースト積層工程を実行する場合、第 1 回のペースト積層工程においては、全体の電極合剤層の厚さの 1 0 ～ 7 0 % の電極合剤層が形成されるようにすることが好ましい。

## 【 0 0 0 8 】

## 【発明の作用及び効果】

電極合剤ペーストを複数回に分けて積層・乾燥及びプレスするから、1 回当たりの積層厚さは薄くなる。1 回当たりの積層厚さが薄くなると、その乾燥所要時間が短くなり、生産性を高めることが可能になる。しかも、複数回に分けられた各単位層中でのバインダ濃度の偏りが少なくなるため、電極合剤層の全体でのバインダの分布を従来に比べて均一化でき、バインダ添加量を増大させなくとも、集電体と電極合剤層との密着性及び電気的特性を高めることができる。

なお、電極合剤ペーストを複数回に分けて積層させることから、積層・乾燥及びプレス工程がその回数分必要になる。しかし、例えば電極合剤ペーストの積層厚さを  $1/2$  とすると乾燥所要時間は約  $1/4$  になるから、2 回の積層・乾燥及びプレス工程が必要になるとしても、従来の約  $1/2$  の時間で済むことになる。

また、2 回の積層工程で電極合剤層を形成する場合において、第 1 回の積層工程で  $10 \sim 70\%$  の積層厚の電極合剤層が形成されるようにすると、集電体との密着性が向上して

10

20

30

40

50

好ましい。10%以下の積層厚では第2回目以降の乾燥に時間を要して生産性向上の効果が少なく、70%を越えるとバインダの濃度分布が集電体側で低下する傾向を呈するためである。

【0009】

また、同一組成の電極合剤ペーストを使用するから、例えば同一の塗布装置で繰り返し積層工程を実行することができ、生産設備が簡単になる。

【0010】

【実施例】

<実施例1～10> いわゆるリチウムイオン型の非水電解質二次電池の負極の製造に関する実施例1～10について説明する。これらの実施例は、全て電極合剤層を上下二層に分けて積層・乾燥して製造したものである。

10

まず、電極原料粉末としての炭素材料、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン及び溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドンとを混合し、電極原料に対するバインダ量の割合が10重量%と8重量%となる2種類の電極合剤ペーストを調製した。

(第1積層工程) これらのペーストを、ダイレクトコーターを用いて厚さ20 $\mu$ mの銅箔上に均一に塗布して乾燥し、プレス成形して下層の電極合剤層を形成した。各電極合剤層のプレス成形後の厚みは各実施例毎に表1に示す通りである。

(第2積層工程) 次に、上記の下層の電極合剤層の上に第1積層工程のものと同一組成の電極合剤ペーストを同一のダイレクトコーターを用いて均一に塗布し、乾燥してプレス成形して上層の電極合剤層を形成した。上下二層の全体の厚みが150 $\mu$ mになるように上層の厚さを調整してある。

20

【0011】

なお比較例1、2として、電極原料に対するバインダ量の割合が10重量%と8重量%となる2種類の電極合剤ペーストを厚さ20 $\mu$ mの銅箔上に積層・乾燥し、プレス成形後の電極合剤層の厚さが150 $\mu$ mとなるような1層塗りの負極を作製した。なお、プレス成形は、各実施例1～10と比較例1、2ともに、電極合剤層の多孔度が30%になるように設定した。

(評価) これらの各電極は、対極に金属リチウムを用いたコイン型の試験セルとして組み立て、電解液として、エチレンカーボネイトとジエチルカーボネイトの混合溶媒に1モル/リットルの六フッ化リン酸リチウムを溶解させたものを用いた。これら試験セルを、負極板の電流密度が0.5mA/cm<sup>2</sup>に相当する定電流で0Vまで放電した後、同一電流で1.2Vまで充電し、これを放電させて炭素材料の単位重量当たりの放電容量を調べた。また、プレス成形後の電極を直径2mmの円柱に巻き付けた場合に見られる剥離の有無により、密着性を判断した。表1にこれらの結果を示す。

30

【0012】

【表1】

構 成	下層厚み ( $\mu\text{m}$ )	上層厚み ( $\mu\text{m}$ )	密着性及び放電容量 (Ah/kg)					
			バインダ量 8wt%			バインダ量 10wt%		
				密着性	放電容量		密着性	放電容量
一 層		150	比較例 1	×	—	比較例 2	○	330
二 層	15	135	実施例 1	○	350	実施例 6	○	343
	50	100	実施例 2	○	346	実施例 7	○	339
	75	75	実施例 3	○	344	実施例 8	○	337
	105	45	実施例 4	○	341	実施例 9	○	334
	125	25	実施例 5	△	339	実施例 10	○	332

## 【0013】

表 1 に示すように、バインダ量を 10 重量%とした比較例 2 では密着性試験で電極合剤層の剥離は認められないが、バインダ量を 8 重量%にした比較例 1 になると電極合剤層の剥離が発生する。

これに対して、二層構造にした実施例 1 ~ 5 では、バインダ量が比較例 1 と同一の 8 重量%であっても電極合剤層の剥離は生じない。

その理由は、電極合剤ペーストの塗布厚みが薄いと、バインダを溶かし込んだ溶剤が塗膜の乾燥時に表面近くに移動することなく集電体付近に残留したまま蒸発するためと考えられる。この結果、電極合剤層中でのバインダ濃度の偏りが少なくなり、集電体と電極合剤層との密着性が向上するのである。

## 【0014】

なお、バインダ量が8重量%であって下層厚さを $125\mu\text{m}$ (電極合剤層全体の83%)とした第5実施例では、剥離試験において電極合剤層の剥離が発生する。これは下層厚さが厚すぎるために、バインダ濃度分布の不均一が生じたためであると考えられる。しかし、電極合剤ペーストを2回に分けて積層・乾燥及びプレスするようにしていることから、全体の乾燥時間が短縮でき、生産性の向上という本発明の所期の目的は達成できる。バインダ量が8重量%の場合は、生産性のみならず密着性も併せて向上させるには、下層厚さが電極合剤層全体の70%以下であることが好ましい(実施例1~4)。

#### 【0015】

一方、上層及び下層の厚さが同じでバインダ量のみが相違する実施例1~5と実施例6~10とを比較すると、バインダ量が8重量%である前者が10重量%である後者よりも放電容量が大きくなる。これは電極合剤層中における絶縁物(バインダ)の割合が少なく、その分、電極材料が多くなることから当然に予想されることである。

しかし、同一のバインダ量の合剤ペーストを使用しながら、比較例2に比べて実施例6~10の方が放電容量が大きくなる。しかも、下層厚さが薄いほど放電容量が大きくなる傾向を呈する。その理由は、電極合剤ペーストを2回に分けて積層・乾燥及びプレスする実施例6~10の方が、合剤ペーストを1回だけ積層・乾燥及びプレスする比較例2に比べて集電体と電極合剤層との間の密着性が向上し、そのために、集電体と電極合剤層との間の導電経路がよりしっかりと確保されるためと考えられる。また、実施例6~10において、下層の電極合剤層の厚さを薄くすると放電容量が増大する理由も、密着性の向上が放電容量の向上に寄与しているものと考えられる。

#### 【0016】

以上のように、密着性の面ではバインダ量を増加させる方がよいが、放電容量の面ではバインダ量は減少させる方が好ましい。従来のように単層で塗工・乾燥及びプレスすると、集電体と電極合剤層を密着させるためにバインダ量は少なくとも10重量%必要であった。しかし、本発明のように複数回に分けて電極合剤ペーストを塗工・乾燥及びプレスするようにすれば、バインダ量を8重量%まで減少させることができる。この結果、密着性にも優れ、かつ放電容量の大きい電池を作製することができる。しかも、一層当たりの乾燥時間が短くなるため、生産性にも優れるという効果を奏する。

#### 【0017】

<実施例11~20> この実施例は、いわゆるリチウムイオン型の非水電解質二次電池の正極に関し、前記実施例1~10と同様に全て電極合剤層を上下二層に分けて積層・乾燥及びプレスして製造したものである。

電極原料粉末としての $\text{LiCoO}_2$ 粉末と、バインダであるポリフッ化ビニリデンと、溶剤である2-メチル-2-ピロリドンとを混合し、電極原料に対するバインダ量の割合が10重量%と8重量%となる2種類の電極合剤ペーストを調製した。集電体が厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔である点を除いて前記実施例1~10と全く同様にして製造している。すなわち、比較例3,4では電極合剤層の厚さが $150\mu\text{m}$ となるような1層塗りの正極を作製し、実施例11~20では表2に示すような上下二層に分けた積層・乾燥及びプレス工程によって電極合剤層全体の厚さが $150\mu\text{m}$ である正極を製造した。

#### 【0018】

これらの各電極は、やはり対極に金属リチウムを用いたコイン型の試験セルとして組み立て、電解液として、エチレンカーボネイトとジエチルカーボネイトの混合溶媒に1モル/リットルの六フッ化リン酸リチウムを溶解させたものを用いた。これら試験セルを、負極板の電流密度が $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ に相当する定電流で4.3Vまで充電した後、同一電流で3.0Vまで放電して、 $\text{LiCoO}_2$ の単位重量当たりの放電容量を調べるとともに、実施例1~10と同様な剥離試験を行った。

評価結果は表2に示す通りであり、負極の場合と全く同様な結果が得られた。

#### 【0019】

#### 【表2】

10

20

30

40

構 成	下層厚み ( $\mu\text{m}$ )	上層厚み ( $\mu\text{m}$ )	密着性及び放電容量 (Ah/kg)					
			バインダ量 8wt%			バインダ量 10wt%		
				密着性	放電容量		密着性	放電容量
一 層	150		比較例3	×	—	比較例4	○	152
二 層	15	135	実施例11	○	162	実施例16	○	159
	50	100	実施例12	○	160	実施例17	○	157
	75	75	実施例13	○	159	実施例18	○	156
	105	45	実施例14	○	157	実施例19	○	154
	125	25	実施例15	△	156	実施例20	○	153

10

## 【0020】

&lt; 他の実施例 &gt;

20

本発明は上記記述及び図面によって説明した実施例に限定されるものではなく、例えば次のような実施例も本発明の技術的範囲に含まれ、さらに、下記以外にも要旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することができる。

(1) 上記実施例では、電極合剤層を2層に分けて形成したが、これに限らず、3層以上の複数層で形成してもよい。

## 【0022】

(2) 上記各実施例では、ダイレクトコーターによって集電体に合剤ペーストを積層したが、これに限られないことは勿論である。また、各実施例に示した電極材料、電解質、バインダ或いは溶剤は例示的なものであり、これに限らず、他の材料を必要に応じて選択することができ、要は、電極合剤ペーストを複数回に分けて集電体に積層・乾燥及びプレスすれば、本発明の所期の目的を達成することができるものである。

30

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭63-121247(JP,A)  
特開平09-134718(JP,A)  
特開平09-298058(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 4/00-4/62