

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年10月17日(17.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/153916 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/66 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01G 11/66 (2013.01) H01M 4/64 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057478
- (22) 国際出願日: 2013年3月15日(15.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-088655 2012年4月9日(09.04.2012) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)
[JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP). 大日精化工業株式会社
(DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 新井 良和(ARAI Yoshikazu); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 小林 誠幸(KOBAYASHI Nobuyuki); 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 土居 誠司(DOI Seiji); 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 横内 仁(YOKOUCHI Hitoshi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 大森 将弘(OHMORI Masahiro); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COLLECTOR FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENTS, METHOD FOR PRODUCING ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENTS, COLLECTOR FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENTS, ELECTROCHEMICAL ELEMENT, AND COATING LIQUID FOR FORMING COLLECTOR FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENTS

(54) 発明の名称: 電気化学素子用集電体の製造方法、電気化学素子用電極の製造方法、電気化学素子用集電体、電気化学素子、及び、電気化学素子用集電体を作製するための塗工液

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for producing a collector for electrochemical elements, said collector having low internal resistance and enabling quick charging. A method for producing a collector for electrochemical elements according to the present invention comprises a step wherein a coating layer is formed on a metal foil by applying a coating liquid, which contains a divalent or higher-valent organic acid or a derivative thereof, carbon particles, an organic solvent, and at least one substance that is selected from the group consisting of methyl cellulose, ethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, hydroxyethyl methyl cellulose, hydroxyethyl ethyl cellulose, hydroxypropyl methyl cellulose, hydroxyethyl starch, hydroxypropyl starch, dextrin, pullulan, dextran, guar gum and hydroxypropyl guar gum, onto the metal foil and then removing the organic solvent.

(57) 要約: 本発明は、内部抵抗が低く、急速充電を可能とする電気化学素子用集電体の製造方法を提供することを目的とする。本発明における電気化学素子用集電体の製造方法は、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルデンプン、ヒドロキシプロピルデンプン、デキストリン、プルラン、デキストラン、グァーガム、及びヒドロキシプロピルグァーガムからなる群より選択される少なくとも1つ、2価以上の有機酸またはその誘導体、炭素粒子、及び有機溶媒を含む塗工液を金属箔上に塗布した後、前記有機溶媒を除去し、前記金属箔上に被覆層を形成する工程を有する。



WO 2013/153916 A1

明 細 書

発明の名称：

電気化学素子用集電体の製造方法、電気化学素子用電極の製造方法、電気化学素子用集電体、電気化学素子、及び、電気化学素子用集電体を作製するための塗工液

技術分野

[0001] 本発明は、電気化学素子用集電体の製造方法、電気化学素子用電極の製造方法、電気化学素子用集電体、電気化学素子、及び、電気化学素子用集電体を作製するための塗工液に関するものである。

背景技術

[0002] 電気化学素子の一例として、リチウム二次電池は、エネルギー密度の高さから現在、携帯電話やノートパソコン、さらにビデオカメラ等の用途に用いられている。リチウムイオン電池のうち小型のものは、正極活物質にコバルト酸リチウム、あるいはマンガン酸リチウムを用い、負極にグラファイトを用いるのが一般的である。

[0003] 一般的なりチウム二次電池の正極は、正極活物質であるコバルト酸リチウム又はマンガン酸リチウムと、電子伝導性を有する炭素粒子とが、集電効果のある金属箔上に固定化されて構成されている。金属箔の材料としては、アルミニウムが一般的である。また、正極活物質と炭素粒子との固定化に用いるバインダーとしてはポリフッ化ビニリデン（P V D F）やポリテトラフルオロエチレン（P T F E）などが用いられている。

また、負極は、負極活物質が、集電効果のある金属箔上に固定化されて構成されている。金属箔の材料としては銅が一般的である。また、負極活物質の固定化に用いるバインダーとしてはポリフッ化ビニリデン（P V D F）が用いられている。

[0004] 近年、こうした高性能の二次電池を自動車等の動力源に応用しようとする動きが活発となってきている。そのため、従来のような、小型電池では予想

もされなかった問題も発生してきている。

[0005] その1つが、急速充放電特性である。

電気化学素子の急速充放電を行うには、充放電電流を大きくすることが必須である。しかしながら、従来の電気化学素子では大きな電流で充放電を行うと、電池の内部抵抗により、充放電を繰り返した際の容量（電池容量維持率）の低下が極端に大きくなる不具合が生じるという問題があった。こうした不具合を改善するために多くの試みがなされている（例えば特許文献1～3および非特許文献1を参照）。

また例えばリチウム二次電池の正極においては、現在一般的に用いられている電極活物質は導電性が低いため、炭素材料などの導電性粒子を添加して電極合材を調製されている。しかし電池のエネルギー密度向上の観点からは、導電性粒子の添加はなるべく少なくする必要がある。そこで、導電性粒子の添加を少なくしても、電池の内部抵抗を小さくできるようにする試みがなされている（例えば特許文献4～5を参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2001-266850号公報
特許文献2：特公平7-123053号公報
特許文献3：特公平4-24831号公報
特許文献4：特開平7-130356号公報
特許文献5：特開2005-222772号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：第45回電池討論会（平成16年） 3C18

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかし、上記各文献に記載された技術は、いずれも前記不具合を改善するために十分ではなかった。

[0009] 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、内部抵抗が低く、急速充放電を可能とする電気化学素子用集電体の製造方法、電気化学素子用電極の製造方法、電気化学素子用集電体、及び、電気化学素子を提供することを目的とする。

また、本発明は、内部抵抗が低く、急速充電を可能とする電気化学素子用集電体を作製するための塗工液を提供することを目的とする。

低内部抵抗はリチウム二次電池用の集電体に限らず、電気化学素子用の集電体に共通して求められる性能であるため、本発明の集電体の製造方法は、リチウム二次電池用の集電体の製造方法に限らず、電気化学素子用の集電体の製造方法として用いることができる。

電気化学素子用正極、電気化学素子用負極、電気化学素子についても同様である。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を採用する。

[1] メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルデンプン、ヒドロキシプロピルデンプン、デキストリン、プルラン、デキストラン、グァーガム、及びヒドロキシプロピルグァーガムからなる群より選択される少なくとも1つ；2価以上の有機酸またはその誘導体；炭素粒子；並びに有機溶媒；を含む塗工液を金属箔上に塗布する工程；及び前記有機溶媒を除去し、前記金属箔上に被覆層を形成する工程；を有する、電気化学素子用集電体の製造方法。

[2] 前記炭素粒子が、カーボンブラック、グラファイト、気相法炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、及びグラフェンからなる群より選択される少なくとも1つを含む、上記[1]に記載の電気化学素子用集電体の製造方法。

[3] メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース

、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルデンブロン、ヒドロキシプロピルデンブロン、デキストリン、プルラン、デキストラン、グァーガム、及びヒドロキシプロピルグァーガムからなる群より選択される少なくとも1つ；2価以上の有機酸またはその誘導体；炭素粒子；並びに有機溶媒；を含む塗工液を金属箔上に塗布する工程；前記有機溶媒を除去し、前記金属箔上に被覆層を形成する工程；及び前記被覆層上に電極活物質を含む被膜を形成する工程；を有する電気化学素子用電極の製造方法。

[4] 上記[1]に記載の方法により形成される電気化学素子用集電体。

[5] 金属箔、該金属箔上に形成された被覆層、及び該被覆層上に形成された電極活物質を含む被膜を有する電極を少なくとも一つ含む、一对の電極を有する電気化学素子であって、前記被覆層が、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルデンブロン、ヒドロキシプロピルデンブロン、デキストリン、プルラン、デキストラン、グァーガム、及びヒドロキシプロピルグァーガムからなる群より選択される少なくとも1つ；2価以上の有機酸またはその誘導体；炭素粒子；並びに有機溶媒；を含む塗工液を前記金属箔上に塗布する工程；及び前記有機溶媒を除去する工程；を含む方法により形成されたものである電気化学素子。

[6] メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルデンブロン、ヒドロキシプロピルデンブロン、デキストリン、プルラン、デキストラン、グァーガム、及びヒドロキシプロピルグァーガムからなる群より選択される少なくとも1つ；2価以上の有機酸またはその誘導体；炭素粒子；並びに有機溶媒；を含む、電気化学素子用集電体を作製す

るための塗工液。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、内部抵抗が低く、急速充電を可能とする電気化学素子用集電体の製造方法、電気化学素子用電極の製造方法、電気化学素子用集電体、及び、電気化学素子を提供できる。

また、本発明は、内部抵抗が低く、急速充電を可能とする電気化学素子用集電体を作製するための塗工液を提供できる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を適用した、電気化学素子用集電体の製造方法、電気化学素子用電極の製造方法、電気化学素子用集電体、電気化学素子、及び、電気化学素子用集電体を作製するための塗工液について詳細に説明する。なお、以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で適宜変更して実施することが可能である。また、本明細書において、アルミニウムとはアルミニウムおよびアルミニウム合金を意味する。また、銅は純銅および銅合金を意味する。

本発明における電気化学素子の例としては、リチウム二次電池、電気二重層キャパシタが挙げられる。

[0013] [電気化学素子用集電体の製造方法]

本発明の電気化学素子用集電体の製造方法は、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルデンプン、ヒドロキシプロピルデンプン、デキストリン、プルラン、デキストラン、グァーガム、ヒドロキシプロピルグァーガムからなる群から選択された少なくとも1つと、2価以上の有機酸またはその誘導体と、炭素粒子と、有機溶媒とを含む塗工液を、金属箔上に塗布した後、有機溶媒を除去し、金属箔上に被覆層を形成する工程を有する。

[0014] <集電体>

本発明の電気化学素子用集電体の製造方法によって製造される集電体は、金属箔と、金属箔の表面に形成された被覆層とから構成される。

[0015] (金属箔)

本発明における電気化学素子用集電体の製造方法において用いる金属箔は典型的には、アルミニウム箔又は銅箔であるが、これらに限定されない。例えば、ニッケル、チタン及びそれらの合金、ステンレス鋼、白金等、従来公知の材料も使用できる。

本発明で用いることができるアルミニウム箔としては、特に限定されたものではなく、純アルミ系であるA1085材や、A3003材など種々のものが使用できる。またその厚さは、既ね5 μ m~100 μ mが好ましい。また、銅箔も同様であり、圧延銅箔や電解銅箔が好んで用いられる。

本発明の電気化学素子が、リチウム二次電池の中でも、リチウムイオン二次電池である場合、典型的には、アルミニウム箔は正極側、銅箔は負極側に用いられるが、これに限定されない。

[0016] (被覆層)

被覆層はバインダーと炭素粒子とが含有されている。また、被覆層は金属箔の片面に形成されてもよいし、両面に形成されてもよい。

[0017] (バインダー)

本発明におけるバインダーとして、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルデンプン、ヒドロキシプロピルデンプン、デキストリン、プルラン、デキストラン、グァーガム、ヒドロキシプロピルグァーガム（以下、これらを総称してグルコースおよび／またはガラクトースを構成糖として含む、有機溶媒に可溶性多糖と呼ぶ）からなる群から選択された少なくとも1つを用いる。

架橋点と有機溶媒への溶解性の点から、ヒドロキシエチルセルロース、ヒ

ドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルデンプン、ヒドロキシプロピルデンプン、ヒドロキシプロピルグァーガムがより好ましい。

[0018] また、バインダー中に上記グルコースおよび／またはガラクトースを構成糖として含む、有機溶媒に可溶性多糖以外の化合物を含んでもよく、かかる化合物としては例えば、有機溶媒に可溶性グルコースおよび／またはガラクトースを構成糖として含む多糖以外のイオン透過性化合物や架橋剤などが挙げられる。

かかるイオン透過性化合物としては、単にイオン透過性を有する化合物であれば良く、例えば、多糖類高分子化合物である、キチン、キトサン、アガロース、アミロース、アミロペクチン、アルギン酸、イヌリン、カラギーナン、グリコーゲン、グルコマンナン、ケラタン硫酸、コロミン酸、コンドロイチン硫酸、セルロース、デンプン、ヒアルロン酸、ペクチン、ペクチン酸、ヘパラン硫酸、レバン、グラミナン、レンチナン、カードランおよびそれらの誘導体、ポリビニルアルコール、(メタ)アクリル酸およびその誘導体の重合体などが挙げられるが、特に制限はない。

金属箔への密着という観点から、キチン、キトサンおよびそれらの誘導体がより好ましい。

[0019] 架橋剤としては、2価以上の有機酸またはその誘導体を用いることができる。具体的には、2価以上の有機酸として、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの2価の芳香族カルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸などの3価以上の芳香族カルボン酸、こはく酸、マレイン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルタル酸、イタコン酸、アジピン酸などの2価の鎖状脂肪族カルボン酸；クエン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸などの3価以上の鎖状脂肪族カルボン酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸などの有機酸およびそれらの無水物、アクリルアミド、*o*-もしくは*m*-もしくは*p*-キシレンジアミンなどのアミノ化合物、アクリロニトリル等のニトリル化合物および*o*-もしくは*m*-もしくは*p*-キシレンジイソシアネート、2

、4-もしくは2, 6-トリレンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物、又はこれの誘導体などが挙げられる。グルコースおよび／またはガラクトースを構成糖として含む、有機溶媒に可溶性多糖およびそれ以外のイオン透過性化合物と反応することで架橋剤として働き、金属箔に炭素粒子をより強固に配置することができる架橋剤を使用できる。

架橋点および耐経時劣化の点から、トリメリット酸若しくはピロメリット酸がより好ましい。

被覆層におけるバインダーの量は、炭素粒子100質量部に対して、好ましくは10~300質量部、より好ましくは10~200質量部、さらに好ましくは15~100質量部である。

[0020] (炭素粒子)

被覆層に用いられる炭素粒子としては、カーボンブラック、グラファイト、気相法炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェンなどが好適である。

カーボンブラックの例としては、アセチレンブラックやファーネスブラックなどが挙げられる。また、ケッチェンブラックなどの市販品を用いることができる。これらの炭素粒子は1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。配向性、価格などの点からアセチレンブラックがより好ましい。

[0021] 炭素粒子は、球状、鱗片状、塊状、不定形状などの粒子であってもよいし、針状、棒状、繊維状などの異形状粒子であってもよい。

球状、鱗片状、塊状、不定形状などの炭素粒子は、平均一次粒径が10nm~5μmのものが好ましく、10nm~100nmのものがより好ましい。これら炭素粒子の平均一次粒径は、電子顕微鏡を用いて500~1000個の粒子の粒径を計測し、これらを数基準で平均することによって算出される。なお、球状以外の形状の場合は、最大径(最長径)をもって粒径とし、同様にこれらを数基準で平均することで平均粒径とする。

異形状の炭素粒子は質量あたりの表面積が大きく、金属箔や電極活物質

などとの接触面積が大きくなるので、少量の添加でも金属箔と電極活物質との間もしくは電極活物質同士の導電性を高くすることができる。特に効果的な異形状の炭素粒子としては、気相法炭素繊維、カーボンナノチューブ若しくはカーボンナノファイバーが挙げられる。気相法炭素繊維、カーボンナノチューブ若しくはカーボンナノファイバーは、導電性向上の観点から、平均繊維径が通常 $0.001\sim 0.5\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.003\sim 0.2\mu\text{m}$ であり、平均繊維長が通常 $1\sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim 30\mu\text{m}$ である。なお、平均繊維径および平均繊維長は、電子顕微鏡を用いて $500\sim 1000$ 個の繊維の繊維径および繊維長を計測し、これらを数基準で平均することによって算出される。

[0022] 炭素粒子は、JIS K1469に準拠して測定した粉体電気抵抗が $5.0\times 10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下のものが好ましい。

炭素粒子は、被覆層の中に、好ましくは $20\sim 90$ 質量%、より好ましくは $25\sim 85$ 質量%、さらに好ましくは $30\sim 80$ 質量%含まれる。これにより、金属箔や電極合材との密着性に優れた被覆層を備えた集電体を得ることができる。

[0023] 被覆層は、金属箔表面の一部分に設けてもよいし、全面に一樣に設けてもよい。金属箔表面の一部分に設ける形態としては、金属箔の縁部分を除いた中央部に設ける形態、ドット状、ストライプ状、網状、格子（グリッド）状、入れ子状、渦巻き状などのパターンで設ける形態を例示できる。金属箔の面積に対する被覆層の面積の割合A1は、好ましくは $50\sim 100\%$ 、より好ましくは $60\sim 100\%$ 、特に好ましくは $70\sim 100\%$ である。

[0024] 金属箔の面積に対する被覆層の面積の割合A1の求め方は次のとおりである。

集電体上の被覆層のパターンを法線方向から顕微鏡等を通して低倍率で観察し、3ヶ所以上の視野で観察像を写真撮影する。該写真を画像解析処理にて二値化し、被覆層が写っている部分の面積 S_a と写っていない部分の面積 S_b を求める。式： $A1 = (S_a) / (S_a + S_b) \times 100$ にて、金属箔

の面積に対する被覆層の面積の割合 A_1 を算出する。

[0025] また、単純で大柄のパターンで被覆層を設けた場合は、ノギス等を用いて長さを測定し被覆層の面積割合 A_1 を計算で求めてもよい。なお、ここで金属箔の面積は、被覆層を金属箔両面に設けたときはその両面の面積であり、金属箔片面に設けたときは片面の面積である。

[0026] 金属箔に設ける被覆層の量は、好ましくは $0.2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $0.5 \sim 3 \text{ g/m}^2$ 、最も好ましくは $1 \sim 2 \text{ g/m}^2$ である。このような量にすると、集電体の貫通抵抗値が大幅に低くなり、この集電体を用いることによって内部抵抗やインピーダンスが低いリチウム二次電池等の電気化学素子を構成できる。

[0027] 被覆層の厚みは、 $5 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以下である。被覆層の厚みの下限は、被覆層の機能が発揮される範囲であれば特に限定されないが、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ である。被覆層の厚みを上記範囲にすると、被覆層の貫通抵抗値が小さくなり、リチウム二次電池等の電気化学素子の内部抵抗およびインピーダンスを小さくできる。

[0028] (炭素粒子の面積率)

被覆層における炭素粒子の面積率は、好ましくは 50% 以上 100% 未満、より好ましくは 60% 以上 100% 未満、さらに好ましくは 70% 以上 100% 未満である。この面積率は、被覆層の面積に対する炭素粒子の面積の割合である。当該面積率を上記範囲にすることによって、集電体の貫通抵抗値が小さくなり、この集電体を用いて得られるリチウム二次電池の内部抵抗やインピーダンスを小さくすることができる。

[0029] なお、炭素粒子の面積率は、次のようにして算出する。

まず、集電体の被覆層が設けられている部分を法線方向から顕微鏡等を通して、高倍率で観察し、3ヶ所以上の視野で観察像を写真撮影する。炭素粒子が、一視野に、好ましくは 100 個以上、より好ましくは 200 個以上、さらに好ましくは 300 個以上、写るように倍率を調整する。なお、粒子の境界が明確になるように、またハレーションが生じないように光量を調節す

る。特に金属箔にアルミニウム箔などの光を反射しやすい材料を用いている場合には注意を要する。この写真を画像解析処理にて二値化し、導電性粒子が写っている部分の面積 S_1 と写っていない部分の面積 S_0 を求める。式： $A_2 = (S_1) / (S_1 + S_0) \times 100$ にて、被覆層の面積に対する炭素粒子の面積の割合 A_2 を算出する。この A_2 を炭素粒子の面積率とする。二値化処理では、写真画像の濃淡レベルを0～255にデジタル値化し、例えば、閾値を110と定めて、0～109を「黒」、110～255を「白」と判定した。炭素粒子は、写真像において黒く写る場合が多いので、黒の部分の面積が炭素粒子の面積となる。

[0030] 面積率は後述するように、被覆層を形成する際の分散媒（有機溶媒）の使用量、塗工液の調製方法、塗工液の塗布方法などを変更することによって制御できる。

[0031] （有機溶媒）

電気化学素子用集電体の製造方法において、塗工液に含まれる有機溶媒は、炭素粒子、バインダー（メチルセルロース等からなる群から選択された少なくとも一つ）、及び、2価以上の有機酸若しくはその誘導体を分散させることができるものであれば、特に制限されないが、例えば、非プロトン性極性溶媒やプロトン性極性溶媒が挙げられる。

[0032] 非プロトン性極性溶媒としては、エーテル類、カーボネート類、アミド類、エステル類などが挙げられる。これらのうち、アミド類、エステル類が好ましい。

非プロトン性極性溶媒は、塗布後、熱処理の温度以下で蒸発するものが望ましい。具体的には、常圧での沸点が50～300℃のものが好ましく、100～220℃のものがより好ましい。このような沸点を持つ非プロトン性極性溶媒を用いると、塗工作业中に被覆層塗工液（塗工液）の濃度が変化し難いので、所定の厚さまたは塗布量を有する被覆層を得やすい。また、熱処理により分散媒（有機溶媒）を十分に除去することができる。上記のような沸点を有する非プロトン性極性溶媒としては、N，N-ジメチルアセトアミ

ド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-ピロリドン、 γ -ブチロラクトンが挙げられる。これらのうち、N-メチル-2-ピロリドンが好ましい。

[0033] 一方、プロトン性極性溶媒としては、アルコール類、多価アルコール類が挙げられる。

被覆層塗工液にプロトン性極性溶媒を含むと、被覆層塗工液の集電体に対する濡れ性を向上させ、導電性粒子の面積率を上述の範囲内で均一なものとすることができる。プロトン性極性溶媒は塗布後、熱処理の温度以下で蒸発するものが望ましい。具体的にプロトン性極性溶媒は、常圧での沸点が100℃以下であることが好ましい。好ましいプロトン性極性溶媒としては、アルコール類が挙げられる。より好ましいプロトン性極性溶媒としては、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコールが挙げられる。

[0034] 被覆層塗工液中の分散媒の量は、好ましくは20~99質量%、より好ましくは65~98質量%、さらに好ましくは80~95質量%である。プロトン性極性溶媒の量は、特に制限はないが、分散媒の総質量を基準にして、好ましくは1~20質量%である。分散媒の組成をこのような値とすることにより、塗工液が適度な粘度となるので、塗工作業性に優れ、塗布量、被覆層の厚さならびに炭素粒子の面積率を上記範囲内に調整しやすく、また塗布面内で均一にすることができる。なお、分散媒の使用量を増やすと炭素粒子の面積率および被覆層の厚さが小さくなり、分散媒の使用量を減らすと炭素粒子の面積率および被覆層の厚さが大きくなる。

[0035] 被覆層塗工液の粘度は、常温で、好ましくは100~50000 mPa·s、より好ましくは100~10000 mPa·s、さらに好ましくは100~5000 mPa·sである。粘度の測定は、B型粘度計を用いて、測定する粘度レンジに適したロータ、回転数を選択して行う。例えば数百 mPa·s 程度の塗工液の粘度を測定する場合、ロータ No. 2、60 rpm である。

[0036] 本発明において用いられる被覆層塗工液は、上述の炭素粒子、バインダー

の他に、分散剤、増粘剤、沈降防止剤、皮張り防止剤、消泡剤、静電塗装性改良剤、タレ防止剤、レベリング剤、ハジキ防止剤、架橋触媒などの添加剤が含まれていてもよい。これらの添加剤はいずれも公知のものを用いることができ、その添加量は炭素粒子とバインダーの合計量100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましい。

[0037] 塗工液は、炭素粒子、バインダー、分散媒、ならびに必要なに応じて添加される添加剤を、混合（混練）機を用いて混合（混練）することによって製造できる。塗工液に含有される各成分の混合順序は特に制限されないが、均一な塗工液を容易に得やすいという観点から、バインダーと分散媒とを混合した液を先ず調製し、これに炭素粒子を加えて混合することが好ましい。

混練を行なう際の混練機については特に制限はなく、例えば、プラネタリーミキサー、脱泡ニーダー、ボールミル、ペイントシェーカー、振動ミル、レディゲミキサーなどが挙げられる。

[0038] 被覆層塗工液の金属箔への塗布方法は特に限定されない。例えば、キャスト法、バーコーター法、ディップ法、印刷法などが挙げられる。

面積率を調整するための手法として、グラビアコーターのコーティングロールのパターン設計、ステンシルタイプやワイヤーメッシュタイプのマスクの使用などが挙げられる。

[0039] 熱処理は、分散媒を除去するために行われる。熱処理の方法は特に制限されないが、熱風による方法がより好ましい。熱処理温度は、好ましくは100～300℃、より好ましくは120～250℃である。加熱時間は、好ましくは10秒間～10分間である。また、熱処理時において被覆層をロールや平板でプレスしてもよい。

[0040] [電気化学素子用集電体を作製するための塗工液]

本発明における電気化学素子用集電体を作製するための塗工液は、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエ

チルデンペン、ヒドロキシプロピルデンペン、デキストリン、プルラン、デキストラン、グァーガム、ヒドロキシプロピルグァーガムからなる群から選択された少なくとも1つと、2価以上の有機酸またはその誘導体と、炭素粒子と、有機溶媒とを含む。

[0041] 各構成要素については、本発明における電気化学素子用集電体の製造方法と同様である。

[0042] [電気化学素子用電極の製造方法]

本発明における電気化学素子用電極の製造方法は、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルデンペン、ヒドロキシプロピルデンペン、デキストリン、プルラン、デキストラン、グァーガム、ヒドロキシプロピルグァーガムからなる群から選択された少なくとも1つと、2価以上の有機酸またはその誘導体と、炭素粒子と、有機溶媒とを含む塗工液を、金属箔上に塗布した後、前記有機溶媒を除去し、前記金属箔上に被覆層を形成する工程と、前記被覆層上に電極活物質を含む被膜を形成する工程とを有する。電極は、電気化学素子の正極であっても、負極であってもよいが、正極であることが好ましい。

なお、金属箔上に被覆層を形成する工程については、本発明における電気化学素子用集電体の製造方法と同様である。

[0043] 被覆層上に電極活物質を含む被膜を形成する工程は、被覆層上に、電極材料と分散媒とを含む電極合材用塗工液を塗布し、分散媒を除去することで、電極合材を形成する。電極合材用塗工液には、バインダーと必要に応じて導電助材を添加する。また、別の溶媒としては、先に形成した被覆層を変質させるものでなければ、公知の溶媒を用いることができる。

[0044] (電極合材)

電極合材は、電極活物質からなる電極材料を具備して構成されている。電極合材には、電極材料の他にバインダーが含まれる。また、電極合材には、

導電助材が含まれていても良い。

[0045] (電極材料)

電極材料を構成する電極活物質は公知のものを用いることができ、例えば、電極がリチウム二次電池の正極である場合、リチウム含有複合酸化物、カルコゲン化合物またはリチウム含有オリビン酸塩のうちの1種以上であることが好ましい。より具体的には、電極活物質は、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルトマンガンニッケル酸リチウム、硫化チタン (TiS_2)、オリビン酸鉄リチウムまたはオリビン酸マンガンリチウムのうちいずれか一種以上を含むことが好ましい。

また電極がリチウム二次電池の負極である場合、電極活物質としては例えば、人造黒鉛、天然黒鉛などの炭素材料や、Sn等の金属、Si等の半金属材料を用いることができる。また、チタン酸リチウム等のリチウム複合酸化物や、酸化チタンなどの金属酸化物を用いてもよい。

正極の電極活物質としてオリビン酸鉄リチウムおよびオリビン酸マンガンリチウムを用いる場合や、負極の電極活物質としてSn等の金属およびSi等の半金属を用いる場合は、電極活物質の表面に、炭素材料を付着させても良い。

[0046] 電極活物質の粒径は、体積基準の50%累積粒子径 D_{50} が、0.01~50 μm であることが好ましい。 D_{50} が50 μm 以下であれば、粒子の内部と外部でのリチウムの吸蔵・脱離が均一になるので好ましい。また、0.01 μm 以上であれば、粒子構造が乱れることがなく性能低下が起こらないので好ましい。

[0047] 電極活物質自体の比抵抗が高いものを用いる場合、上記粒径の範囲の中でも、粒径が小さいものを用いることが好ましい。例えばオリビン酸鉄リチウムまたはオリビン酸マンガンリチウムを用いる場合は、平均粒径 D_{50} は、0.01~0.5 μm の範囲がよい。

リチウム二次電池以外の電気化学素子としては電気二重層キャパシタが挙げられる。電極が電気二重層キャパシタの電極である場合、電極活物質の例

としては活性炭が挙げられ、そのBET比表面積が $800\sim 2500\text{ m}^2/\text{g}$ 、マイクロトラック粒度分布計により測定した50%累積粒子径(μm) (メジアン径)が $1\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ のものが好ましい。

[0048] 電極合材のバインダーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンコポリマー、エチレンプロピレンターポリマー、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ(メタ)アクリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエピクロロヒドリン、ポリファスファゼン、ポリアクリロニトリル、等を例示できる。バインダーの添加量は電極合材の乾燥質量に対して0.1~10質量%であることが好ましい。

[0049] また、導電助材は、電極材料自体の電気伝導性が十分に確保されていれば特に添加する必要はないが、電極の性能向上のために添加しても良い。ただし、過剰に添加すると電極合材における電極材料の配合比が相対的に低下して充放電容量が低下するので、導電助材の添加の有無は電極の特性を見極めて決定すればよい。

導電助材としては、銀粉などの導電性金属粉；ファーネスブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラックなどの導電性カーボン粉などが挙げられる。導電助材を添加する場合の添加量は正極合材の乾燥質量に対して5質量%以下であり、2質量%以下が好ましく、正極合材の電気伝導性が十分に確保されていれば添加しなくてもよい。

[0050] 更に、電極合材には、必要に応じて、イオン伝導性化合物、増粘剤、分散剤、滑材などが含まれていてもよい。イオン伝導性化合物としては、キチン、キトサンなどの多糖類、または該多糖類の架橋物などが挙げられる。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

[0051] 金属箔に形成する電極合材の量は、好ましくは $20\sim 400\text{ g}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $30\sim 300\text{ g}/\text{m}^2$ 、最も好ましくは $50\sim 200\text{ g}/\text{m}^2$ である。この範囲であれば、電極における充放電容量が十分なものとなり、また、

電極合材の剥離も抑制できる。

[0052] 電極合材を成形後、正極合材をロールや平板でプレスすることが好ましい。プレスによって、金属箔と正極合材との密着性を高めることができる。プレス圧力は $1 \text{ t} / \text{cm}^2 \sim 3 \text{ t} / \text{cm}^2$ 程度が好ましい。

[0053] [電気化学素子用集電体]

本発明の電気化学素子用集電体は、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルデンプン、ヒドロキシプロピルデンプン、デキストリン、プルラン、デキストラン、グァーガム、ヒドロキシプロピルグァーガムからなる群から選択された少なくとも1つと、2価以上の有機酸またはその誘導体と、炭素粒子と、有機溶媒とを含む塗工液を、金属箔上に塗布した後、有機溶媒を除去することにより、金属箔上に被覆層が形成されたものである。

なお、炭素粒子、有機溶媒、及び、金属箔としては、上述したものをを用いることができる。

[0054] [電気化学素子]

本発明の電気化学素子は、少なくとも一方の電極が、金属箔と、該金属箔上に形成された被覆層と、該被覆層上に形成された電極活物質を含む被膜とを有する一対の電極を有する電気化学素子であって、被覆層が、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルデンプン、ヒドロキシプロピルデンプン、デキストリン、プルラン、デキストラン、グァーガム、ヒドロキシプロピルグァーガムからなる群から選択された少なくとも1つと、2価以上の有機酸またはその誘導体と、炭素粒子と、有機溶媒とを含む塗工液を、金属箔上に塗布した後、有機溶媒を除去して形成されたものである。

なお、炭素粒子、有機溶媒、金属箔、及び、電極活物質としては、上述したものをを用いることができる。

[0055] 本発明の電気化学素子は、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルデンブロン、ヒドロキシプロピルデンブロン、デキストリン、プルラン、デキストラン、グァーガム、ヒドロキシプロピルグァーガムからなる群から選択された少なくとも1つと、2価以上の有機酸またはその誘導体と、炭素粒子と、有機溶媒とを含む塗工液を、金属箔上に塗布した後、有機溶媒を除去し、金属箔上に被覆層を形成する工程と、被覆層上に電極活物質を含む被膜を形成して正極および負極のうち、少なくとも一方の電極とする工程と、正極とセパレータと負極とをこの順に重ねて有機電解液に含浸させる工程とを含む製造方法によって製造できる。

なお、金属箔上に被覆層を形成する工程、及び、被覆層上に電極活物質を含む被膜を形成して電極とする工程については、本発明における電気化学素子用電極の製造方法と同様である。

[0056] リチウム二次電池を製造する場合、リチウム二次電池は通常、正極と、負極と、セパレータと、非水電解質とを、外装材に封入して製造する。

この場合、正極、負極のいずれか一方を本発明に係る製造方法を用いることができ、正極、負極の両方を本発明に係る製造方法を用いてもよい。これにより、急速充放電を可能とし、充放電電流が大きな条件でも電池容量維持率を高く維持することが可能なリチウム二次電池が得られる。正極及び負極については既に説明しているので、ここでは、リチウム二次電池を構成する非水電解質及びセパレータについて説明する。

[0057] (非水電解質)

非水電解質としては、例えば、非プロトン性溶媒にリチウム塩が溶解されてなる非水電解質を例示できる。

[0058] 非プロトン性溶媒は、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ

メチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、およびビニレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種または2種以上の混合溶媒が好ましい。

また、リチウム塩には、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等が挙げられる。

[0059] また非水電解質として、いわゆる固体電解質、ゲル電解質または熔融塩電解質を用いることもできる。固体電解質またはゲル電解質としては、高分子電解質および無機固体電解質が挙げられる。高分子電解質としては、スルホン化スチレン-オレフィン共重合体、ポリエチレンオキシドと MgClO_4 を用いた高分子電解質、トリメチレンオキシド構造を有する高分子電解質などが挙げられる。高分子電解質に用いられる非水系溶媒としては、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、およびビニレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0060] (セパレータ)

セパレータは公知のものを用いることができ、例えば、不織布、織布、微細孔質フィルムなどや、それらを組み合わせたものなどが挙げられ、より具体的には、多孔質のポリプロピレンフィルム、多孔質のポリエチレンフィルム等を適宜使用できる。セパレータの表面には、セラミック粒子などを含む耐熱層が形成されていてもよい。

また、上記非水電解質として、固体電解質またはゲル電解質を用いる場合、非水電解質がセパレータを兼ねるようにしてもよい。

(外装材)

外装材としては通常、金属缶または、アルミニウム箔などの金属箔を、ポリエチレンテレフタレートおよびナイロンなどの耐熱性樹脂フィルムと、ポリプロピレンなどの熱接着性樹脂とではさみこんだラミネート包材が用いら

れる。電池の小型化、軽量化の観点から、外装材はラミネート包材であることが好ましい。

また電気二重層キャパシタを製造する場合、電気二重層キャパシタは通常、一对の電極と、該電極の間に挿入されたセパレータとが必要に応じてそのまま、あるいは巻き回し、あるいは積層して、電解質とともに外装材に封入して製造する。

電気二重層キャパシタのセパレータおよび外装材としては、リチウム二次電池と同様のものを用いることができる。

電気二重層キャパシタに用いる電解質としては、公知の非水溶媒電解質溶液、水溶性電解質溶液のいずれも使用可能であり、さらに電解質溶液の他に、高分子固体電解質及び高分子ゲル電解質、イオン性液体も使用することができる。

水溶性電解質溶液としては、硫酸水溶液、硫酸ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液等が挙げられる。

非水溶媒電解質溶液としては、 $R^1R^2R^3R^4N^+$ または $R^1R^2R^3R^4P^+$ で表されるカチオン（ R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基またはアリル基である）と、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 等のアニオンとからなる4級アンモニウム塩または4級ホスホニウム塩を電解質として用い、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系非水溶媒を溶媒として用いたものが挙げられる。電解質および溶媒は、それぞれ二種類以上を組み合わせ用いることもできる。

[0061] ここまで、電気化学素子としてリチウム二次電池及び電気二重層キャパシタを製造する場合を例に、本発明を説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。上述の通り、本発明により製造された集電体を用いれば、電気化学素子の内部抵抗を低減することができ、本発明は、内部抵抗の低減を必要とするあらゆる電気化学素子に適用することができる。

本発明の電気化学素子は、種々な分野において用いることができる。例えば、パーソナルコンピュータ、タブレット型コンピュータ、ノート型コンピ

ュータ、携帯電話、無線機、電子手帳、電子辞書、PDA (Personal Digital Assistant)、電子メーター、電子キー、電子タグ、電力貯蔵装置、電動工具、玩具、デジタルカメラ、デジタルビデオ、AV機器、掃除機などの電気・電子機器；電気自動車、ハイブリッド自動車、電動バイク、ハイブリッドバイク、電動自転車、電動アシスト自転車、鉄道機関、航空機、船舶などの交通機関；太陽光発電システム、風力発電システム、潮力発電システム、地熱発電システム、熱差発電システム、振動発電システムなどの発電システムなどが挙げられる。

実施例

[0062] 次に、リチウム二次電池を電気化学素子の例として、本発明の実施例および比較例を示し、本発明を更に具体的に説明する。なお、本発明は、本実施例によってその範囲が制限されるものではない。

[0063] 本発明における電気化学素子用集電体の製造方法によって製造された集電体の特性を以下の方法で測定した。

(貫通抵抗値)

集電体を幅20mm、長さ100mmのサイズで2枚切り出した。切り出した2枚を塗工面同士が向かい合うように接触させた。その接触面が20mm×20mmになるように調整し、塩化ビニル板上に置いた。2枚の集電体が接触している部分に荷重1kg/cm²を加えて該接触部分を固着させた。集電体同士が接触していない各々の端部をACミリオームメーターに結合し、集電体の貫通抵抗値(直流抵抗)を測定した。

(被覆層の厚さ)

金属箔上に形成された被覆層が設けられている部分と、被覆層が設けられていない部分とを、マイクロメーターでそれぞれ測定し、その差分を求めることで、被覆層の厚さを求めた。

[0064] (塗工液および集電体の製造)

(実施例1～10)

表1に示す処方に従って原材料をディゾルバータイプの攪拌機に入れて、

回転数300rpmで10分間混合した。次いで、ホモジナイザー（家田貿易株式会社製、製品名PRO200）を用いて20000rpmで30秒間処理し、分散媒中に炭素粒子等が均一に分散された被覆層塗工液を得た。なお、表1において、炭素粒子（A）とバインダー（B）と架橋剤（C）と分散媒の量の和は100質量部である。

アルカリ洗浄されたA1085材からなる厚さ30 μ mのアルミニウム箔を用意した。

アプリケーションを用いて、アルミニウム箔の両面に、上記の被覆層塗工液をキャスト法によって塗工した。その後、180 $^{\circ}$ Cにて3分間熱処理し乾燥させて、被覆層が設けられた集電体1～10を得た。得られた集電体の特性を表2に示す。なお、表1中の略語の意味は以下に示す通りである。

- ・NMP：N-メチル-2-ピロリドン
- ・IPA：イソプロピルアルコール
- ・AB：アセチレンブラック
- ・GP：グラファイト

[0065]（比較例1）

アルカリ洗浄されたA1085材からなる厚さ30 μ mのアルミニウム箔のままで、集電体の特性を実施例同様に測定した。特性を表2に示す。

[0066]

[表1]

	炭素微粒子(A)		バインダー(B)		架橋剤(C)		分散媒 [質量部]		炭素微粒子の比率 [質量%] (A)/[(A)+(B)+(C)] × 100	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	NMP	IPA		
実施例	1	AB	2.5	ヒドロキシエチルセルロース	2.5	ヒドロリット酸	2.5	87.5	5	33.3
	2	GP	8	ヒドロキシエチルセルロース	3	ヒドロリット酸	3	81	5	57.1
	3	AB	5	ヒドロキシプロピルセルロース	2.5	ヒドロリット酸	2.5	85	5	50.0
	4	GP	15	ヒドロキシプロピルセルロース	3	ヒドロリット酸	3	74	5	71.4
	5	AB	10	ヒドロキシエチルデンプン	2.5	ヒドロリット酸	2	80	5.5	69.0
	6	GP	8	ヒドロキシエチルデンプン	2.5	トリメリット酸	2.5	82	5	61.5
	7	AB	15	ヒドロキシプロピルデンプン	2.5	ヒドロリット酸	2	75	5.5	76.9
	8	GP	10	ヒドロキシプロピルデンプン	2.5	ヒドロリット酸	2	80	5.5	69.0
	9	AB	5	ヒドロキシプロピルメチルアガム	2	ヒドロリット酸	2	81	10	55.6
	10	GP	10	ヒドロキシプロピルメチルアガム	2	ヒドロリット酸	2	71	15	71.4

[表2]

		被覆層の厚み[μm]	貫通抵抗値[m Ω]
集電体	1	0.5	145
	2	1.5	93
	3	1.1	133
	4	4.3	101
	5	2.5	81
	6	1.4	87
	7	3.2	77
	8	2.1	85
	9	1.0	118
	10	2.0	83
比較例	1	0	10000

[0068] (リチウムイオン電池の製造および評価)

(実施例 1 1 ~ 2 0、比較例 2)

実施例 1 ~ 1 0 および比較例 1 で得られた集電体を 1 0 c m × 1 0 c m の大きさに切り出した。コバルト酸リチウム (日本化学工業株式会社製、商品名セルシード C) 9 5 質量部、アセチレンブラック (電気化学工業株式会社製、デンカブラック (粉状品)) 2 質量部、ポリフッ化ビニリデン (株式会社クレハ製、商品名 K F ポリマー # 1 1 2 0) 3 質量部、および N - メチル - 2 - ピロリドン (工業用グレード) 9 5 質量部を混合してスラリーを得た。このスラリーを切り出した集電体の両面に塗布した。その後、乾燥させ、プレスして片面 5 0 μm 厚の正極活物質層を形成させ、これを正極とした。

一方、人造黒鉛 (昭和電工株式会社製、商品名 S C M G - A R) 9 4 質量部、アセチレンブラック (電気化学工業株式会社製、商品名デンカブラック (粉状品)) 1 質量部、ポリフッ化ビニリデン (株式会社クレハ製、商品名 K F ポリマー # 9 1 3 0) 5 質量部、および N - メチル - 2 - ピロリドン (工業用グレード) 9 4 質量部を混合してスラリーを得た。このスラリーを 1 0 μm 厚の電解銅箔の両面に塗布し、乾燥させ、プレスして片面 5 5 μm 厚の負極活物質を形成させ、これを負極とした。

正極と負極との間にセパレータ (POLYPORE International, inc. 製、商品名Celgard 2500) を組み込み、設計容量 1 Ah に必要な枚数を交互に積層した。正極にはアルミタブ電極を、負極にはニッケルタブ電極をそれぞれ超音波溶接機で取り付けた。これらを袋状のアルミラミネート包材に入れ、60℃の真空乾燥機で水分を除去した。その後、有機電解液としてLiPF₆溶液 (キシダ化学株式会社製) を注入し、真空雰囲気中で24時間含浸させた。アルミラミネート包材の開口部を真空シーラーで封入することでリチウム二次電池を製造した。

[0069] 得られたリチウム二次電池の内部抵抗をインピーダンスメーターを用いてACインピーダンス法で測定周波数1kHzにて測定した。

得られたリチウム二次電池のサイクル特性を次のような手法で評価した。充放電装置 (東洋システム株式会社製) を用いて、電流レートを0.2C、2C、20C、と順次変えて、それぞれにおける200サイクル後の容量を測定した。0.2Cにおける容量を基準として、2Cおよび20Cにおける容量維持率を算出した。なお、カット電圧は2.7~4.2VでSOCは100%として測定した。結果を表3に示す。

[0070] [表3]

			容量維持率		
			内部抵抗[mΩ]	2C[%]	20C[%]
実施例	11	集電体 1	19	92	59
	12	集電体 2	12	94	63
	13	集電体 3	17	93	60
	14	集電体 4	13	95	62
	15	集電体 5	15	93	60
	16	集電体 6	12	94	64
	17	集電体 7	12	94	62
	18	集電体 8	13	93	63
	19	集電体 9	16	93	61
	20	集電体 10	12	95	63
比較例	2	比較例 1 の集電体	51	90	20

[0071] 表3に示すように、本発明の集電体を用いて製造されたリチウム二次電池は、内部抵抗が小さく、電流レートにかかわらずサイクル特性も優れていることが判った。

請求の範囲

- [請求項1] メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルデンブロン、ヒドロキシプロピルデンブロン、デキストリン、プルラン、デキストラン、グァーガム、及びヒドロキシプロピルグァーガムからなる群より選択される少なくとも1つ；
- 2価以上の有機酸またはその誘導体；
- 炭素粒子；並びに
- 有機溶媒；
- を含む塗工液を金属箔上に塗布する工程；及び
- 前記有機溶媒を除去し、前記金属箔上に被覆層を形成する工程；
- を有する、電気化学素子用集電体の製造方法。
- [請求項2] 前記炭素粒子が、カーボンブラック、グラファイト、気相法炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、及びグラフェンからなる群より選択される少なくとも1つを含む、請求項1に記載の電気化学素子用集電体の製造方法。
- [請求項3] メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルデンブロン、ヒドロキシプロピルデンブロン、デキストリン、プルラン、デキストラン、グァーガム、及びヒドロキシプロピルグァーガムからなる群より選択される少なくとも1つ；
- 2価以上の有機酸またはその誘導体；
- 炭素粒子；並びに
- 有機溶媒；

を含む塗工液を金属箔上に塗布する工程；

前記有機溶媒を除去し、前記金属箔上に被覆層を形成する工程；及び

前記被覆層上に電極活物質を含む被膜を形成する工程；
を有する電気化学素子用電極の製造方法。

[請求項4] 請求項1に記載の方法により形成される電気化学素子用集電体。

[請求項5] 金属箔、該金属箔上に形成された被覆層、及び該被覆層上に形成された電極活物質を含む被膜を有する電極を少なくとも一つ含む、一対の電極を有する電気化学素子であって、前記被覆層が、

メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルデンプン、ヒドロキシプロピルデンプン、デキストリン、プルラン、デキストラン、グァーガム、及びヒドロキシプロピルグァーガムからなる群より選択される少なくとも一つ；

2価以上の有機酸またはその誘導体；

炭素粒子；並びに

有機溶媒；

を含む塗工液を前記金属箔上に塗布する工程；及び

前記有機溶媒を除去する工程；

を含む方法により形成されたものである電気化学素子。

[請求項6] メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルデンプン、ヒドロキシプロピルデンプン、デキストリン、プルラン、デキストラン、グァーガム、及びヒドロキシプロピルグァーガムからなる群より選択される少なくとも1

つ；

2価以上の有機酸またはその誘導体；

炭素粒子；並びに

有機溶媒；

を含む、電気化学素子用集電体を作製するための塗工液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057478

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/66(2006.01) i, H01G11/66(2013.01) i, H01M4/13(2010.01) i, H01M4/139
(2010.01) i, H01M4/64(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/66, H01G11/66, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/024797 A1 (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 03 March 2011 (03.03.2011), claims 1 to 3, 5 to 8, 11 to 16; paragraphs [0031], [0035], [0087] to [0148] & US 2012/0156562 A1 & EP 2471869 A1	1-6
A	JP 2000-311681 A (Canon Inc.), 07 November 2000 (07.11.2000), paragraphs [0001], [0072] to [0074] & US 2005/0175901 A1 & US 2007/0031730 A1 & EP 1039568 A1 & EP 1033767 A1 & WO 2000/017948 A1 & WO 2000/017949 A1	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 April, 2013 (02.04.13)

Date of mailing of the international search report
16 April, 2013 (16.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057478

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-214182 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 29 July 2004 (29.07.2004), paragraphs [0001], [0037] to [0042] & US 2005/0191550 A1 & US 2009/0117473 A1 & EP 1575104 A1 & WO 2004/055925 A1	1-6
A	JP 2004-87227 A (Mitsui Mining Co., Ltd.), 18 March 2004 (18.03.2004), paragraphs [0001], [0045], [0046] (Family: none)	1-6
A	JP 2009-277660 A (Kyoritsu Chemical & Co., Ltd.), 26 November 2009 (26.11.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 9-97625 A (Seiko Instruments Inc.), 08 April 1997 (08.04.1997), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/66(2006.01)i, H01G11/66(2013.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/64(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/66, H01G11/66, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/64

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2011/024797 A1 (大日精化工業株式会社) 2011.03.03, 請求項 1-3, 5-8, 11-16, 段落 [0031], [0035], [0087]-[0148] & US 2012/0156562 A1 & EP 2471869 A1	1-6
A	JP 2000-311681 A (キヤノン株式会社) 2000.11.07, 段落 【0001】 , 【0072】 - 【0074】 & US 2005/0175901 A1 & US 2007/0031730 A1 & EP 1039568 A1 & EP 1033767 A1 & WO 2000/017948 A1 & WO 2000/017949 A1	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.04.2013

国際調査報告の発送日

16.04.2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

4863

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-214182 A (三菱化学株式会社) 2004. 07. 29, 段落【0001】 , 【0037】 - 【0042】 & US 2005/0191550 A1 & US 2009/0117473 A1 & EP 1575104 A1 & WO 2004/055925 A1	1-6
A	JP 2004-87227 A (三井鉱山株式会社) 2004. 03. 18, 段落【0001】 , 【0045】 , 【0046】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2009-277660 A (協立化学産業株式会社) 2009. 11. 26, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 9-97625 A (セイコー電子工業株式会社) 1997. 04. 08, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6