(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2013-149407
(P2013-149407A)
(43)公開日　平成25年8月1日(2013.8.1)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
H01M	***4/13***	***(2010.01)***	H01M	4/02	101	5H050
H01M	***4/62***	***(2006.01)***	H01M	4/62	Z	
H01M	***4/139***	***(2010.01)***	H01M	4/02	108	

審査請求 未請求　請求項の数 6　OL　（全 12 頁）

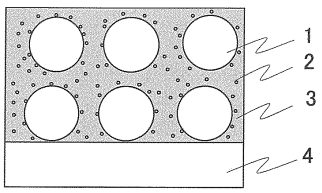
(21)出願番号　特願2012-7632(P2012-7632)
(22)出願日　平成24年1月18日(2012.1.18)

(71)出願人　000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内一丁目６番６号
(74)代理人　100100310
弁理士　井上　学
(74)代理人　100098660
弁理士　戸田　裕二
(74)代理人　100091720
弁理士　岩崎　重美
(72)発明者　石原　昌作
神奈川県横浜市戸塚区吉田町２９２番地
株式会社日立製作所横浜研究所内
(72)発明者　菊池　廣
神奈川県横浜市戸塚区吉田町２９２番地
株式会社日立製作所横浜研究所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウムイオン二次電池およびその製造方法

(57)【要約】
【課題】　本発明は、電極膜内でバインダの不均一分布を抑制することで、電極膜の高容量化を実現したリチウムイオン二次電池およびその製造方法を提供することを目的とする。
【解決手段】　本発明は集電箔の表面に形成された電極膜と、前記集電箔と電極膜とを接着させるバインダとを備え、前記電極膜の前記集電箔側の前記バインダ濃度が前記集電箔の反対側のバインダ濃度よりも高いことを特徴とするリチウムイオン二次電池を提供する。
【選択図】　図４

【図4】



【特許請求の範囲】
【請求項１】
集電箔の表面に形成された電極膜と、
前記集電箔と電極膜とを接着させるバインダとを備え、
前記電極膜の前記集電箔側の前記バインダ濃度が前記集電箔の反対側のバインダ濃度よりも高いことを特徴とするリチウムイオン二次電池。
【請求項２】
前記電極膜の前記集電箔側のバインダ濃度と前記集電箔の反対側のバインダ濃度との差が前記集電箔の反対側のバインダ濃度の50％以内であることを特徴とする請求項１に記載のリチウムイオン二次電池。
【請求項３】
前記バインダは、ポリビニリデンフルオライド系ポリマー、ゴム系ポリマーもしくはそれらの混合物であることを特徴とする請求項１に記載のリチウムイオン二次電池。
【請求項４】
集電箔面に液状の電極材ペーストを塗布する第１の工程と、
前記電極材ペーストに含まれる液体成分とは異なる液体成分を含む固化液を前記電極材ペーストと接触させ、前記電極材ペーストを固化する第２の工程と、
前記第２の工程で固化した前記電極材ペーストから液体成分を除去して乾燥する第３の工程とを行うことを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法。
【請求項５】
前記電極材ペーストに含まれる液体成分である第１の溶剤がＮ－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、γ－ブチロラクトンなどに代表される非プロトン性極性溶剤もしくはこれらの混合液であることを特徴とする請求項４に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。
【請求項６】
前記固化液として用いる第２の溶剤が水、エタノール、イソプロピルアルコール、酢酸などに代表されるプロトン性溶剤もしくはこれらの混合液であることを特徴とする請求項４または５に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、リチウムイオン二次電池およびその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
環境保護、省エネルギーの観点から、エンジンとモータを動力源として併用したハイブリッド電気自動車やモータのみを動力源とする電気自動車が開発、製品化されている。また、将来的には燃料電池をエンジン替わりに用いる燃料電池ハイブリッド自動車の開発も盛んになってきている。このハイブリッド電気自動車や電気自動車のエネルギー源として、電気を繰り返し充電放電可能な二次電池は必須の技術である。
【０００３】
なかでも、リチウムイオン二次電池はその動作電圧が高くまた高い出力を得やすいので有力な電池であり、ハイブリッド自動車や電気自動車の電源としてますます重要性が増してきている電池である。同様に、太陽光発電や夜間電力を有効利用するための電力貯蔵などの用途での重要性が増してきており、さらなる高容量化が求められるようになっている。
【０００４】
リチウムイオン二次電池の一般的な製造方法は特許文献１に示されているように電極膜スラリーを集電箔に塗工し乾燥させ電極膜を製造する。
【先行技術文献】
【特許文献】

【０００５】
【特許文献１】特開２００６－７３２３４
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
リチウムイオン二次電池の高容量化を達成するためには電池の電極膜の厚膜化が必要である。すなわち、電池を構成する固体部材は電極膜、集電箔およびセパレータであるが、電極膜を厚くすればするほど集電箔およびセパレータに対する電極膜体積割合が大きくなり、電池体積に占める電極膜体積、すなわち活物質割合が大きくなることで電池の高容量化が達成される。
【０００７】
しかしながら、特許文献１の製造方法では、以下の理由によって電極膜の厚膜化による高容量化は困難な状況である。
【０００８】
すなわち特許文献１の電極膜の製造工程においては、電極膜内のバインダが電極膜の厚さ方向で分布が発生し不均一となり、電極膜集電箔側と比較し電極膜表面側ではバインダが多くなり、また不均一分布の程度は厚電極膜を厚くすればするほどより顕著になる。バインダの不均一度の概略は図２に示すように、電極膜厚が100μｍの場合、電極膜表面側のバインダ量は集電箔側の約2倍、また電極膜厚を200μｍとした場合では約2.5倍、電極膜厚を500μｍとした場合では約4倍となる。バインダ量は電極膜の集電箔との密着強度から必要量が決定するため、電極膜を厚膜化する際にはバインダ添加量を増やさざるを得ない。その結果、電極膜内活物質割合が低減することで高容量化の障害となっている。
【０００９】
本発明の目的は、上述した電極膜内でバインダの不均一分布を抑制することで、電極膜の高容量化を実現したリチウムイオン二次電池およびその製造方法を提供することにある。
【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、集電箔の表面に形成された電極膜と、前記集電箔と電極膜とを接着させるバインダとを備え、前記電極膜の前記集電箔側の前記バインダ濃度が前記集電箔の反対側のバインダ濃度よりも高いことを特徴とするリチウムイオン二次電池を提供する。
【００１１】
また、本発明は、集電箔面に液状の電極材ペーストを塗布する第１の工程と、前記電極材ペーストに含まれる液体成分とは異なる液体成分を含む固化液を前記電極材ペーストと接触させ、前記電極材ペーストを固化する第２の工程と、前記第２の工程で固化した前記電極材ペーストから液体成分を除去して乾燥する第３の工程とを行うことを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法を提供する。
【発明の効果】
【００１２】
本発明によれば、電極膜の高容量化を実現したリチウムイオン二次電池およびその製造方法を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１３】
【図１】は本発明の電極膜厚さ方向のバインダ濃度を示す。
【図２】は従来の電極膜厚さ方向のバインダ濃度を示す。
【図３】は本発明の電極膜の表面側に対する集電箔４側のバインダ濃度比を示す。
【図４】は塗工直後の電極膜の構造を示す。
【図５】は従来の電極膜乾燥後のバインダ及び導電材２の電極膜表面側への濃縮を示す
【発明を実施するための形態】

【００１４】
本発明における実施の形態について図１－５を用いて説明する。
【００１５】
本実施形態におけるリチウムイオン電池の構造について説明する。リチウムイオン二次電池は、正極板と負極板の接触を防止するセパレータを介して捲回または積層されている。この捲回体または積層体を電池外装容器に収納した後、外装容器内に電解液が注入されている。正極板、負極板の構造について図４を用いて説明する。正極板、負極板は、それぞれ電池の電極となる集電箔４の表面に電極膜が形成され、電極膜は、充放電を行う活物質１と、電極膜内の電気導電性を高める導電材２とバインダが含まれる溶剤３を有する。これらを乾燥することにより、溶剤３が蒸発し、バインダによって、電極膜と集電箔４が接着される。
【００１６】
本実施形態では、集電箔４に活物質１、導電材２、溶剤３が含まれる液状の電極材ペーストを塗布する第１の工程と、電極材ペーストに含まれる液体成分とは異なる液体成分を含む固化液を電極材ペーストと接触させ、電極材ペーストを固化する第２の工程と、第２の工程で固化した電極材ペーストから液体成分を除去して乾燥する第３の工程とを行い、電極膜を製造して従来の課題を解決する。これらの工程によって、正極板と負極板のそれぞれを形成する。続いて、正極板と負極板の間に正極板と負極板との接触を防止しつつ、リチウムイオンを通過させる多孔質の絶縁材料からなるセパレータセパレータを挟み、正極板とセパレータと負極板を捲回する。これにより、捲回した正極板とセパレータと負極板からなる電極捲回体を形成することができる。次に、この電極捲回体を電池の外装容器に挿入して固定した後、外装容器の内部に電解液を注入する。そして、外装容器をキャップ封止することにより、リチウムイオン二次電池を製造することができる。以下、本実施形態について、より詳細に説明する。
【００１７】
従来の電極製造では、集電箔４に塗工した液状の電極材ペーストをそのまま乾燥室に導入して乾燥するのに対し、本実施形態の製造法では液状の電極材ペーストを固化する工程を追加し、該固化電極材を乾燥するのである。
【００１８】
この方法を用いることで上述した電極膜内のバインダの不均一分布は解消される。ここで、電極膜内にバインダの分布が不均一になるのは、塗工した電極膜の乾燥工程において塗工電極膜内の溶剤３が蒸発して乾燥するが、電極膜が集電箔４に塗工されており、溶剤３は塗工電極膜の表面から蒸発するためである。すなわち溶剤３は電極膜表面から蒸発するため、集電箔４側の溶剤３は電極膜表面側に移動し表面から蒸発してゆく。その結果、溶剤３に溶解しているバインダも溶剤３とともに電極膜表面側に移動してゆく。移動した溶剤３は表面から蒸発してゆくが溶解していたバインダは残る。このメカニズムによってバインダは電極膜表面側に濃縮され、図５に示すとおり、電極膜の集電箔４側と比較し電極膜表面側（集電箔４の反対側）ではバインダが多くなり、バインダ濃縮部５が形成されてしまう。
【００１９】
本実施形態の溶剤乾燥に伴うバインダの表面側での濃縮を防ぐためのバインダの固化手段は、本実施形態の第１の溶剤を含んでなる集電箔４上に保持した塗布膜に本実施形態の第２の溶剤を接触させ、塗布膜中の第１の溶剤を第２の溶剤で置換することでバインダを析出させる機能を有するものであればよく、第２の溶剤を溜めた液槽内を集電箔４上に保持した塗布膜を通過させる方式や、集電箔４上に保持した塗布膜に第２の溶剤をスプレーで吹きかける方式や、第２の溶剤を流下しながら供給する方式などが含まれるが、これらに限定されるものではない。
【００２０】
上記述べたように、第１の溶剤中に溶解しているバインダの析出による固化であるので、固化が瞬時の場合バインダの分布は基本的に塗布用電極膜液中のバインダの分布と同様

、すなわちバインダは電極膜中で均一分布となるが、実際のバインダ固化は電極膜表面（集電箔４の反対側）から集電箔４側へと進むため電極膜表面側から固化の進んでいない集電箔４側へとバインダが移動していき、集電箔４側のほうがバインダ量が多くなる。このバインダ分布は従来の電極膜表面側（集電箔４の反対側）のバインダが多いのとは逆であり、図１に示すように分布する。従って、電極膜と集電箔４との接着強度が維持されるため、厚膜化する場合でもバインダ量を多くする必要はない。

【００２１】

例えば電極膜の厚さが200μｍ、集電箔４側に必要なバインダ量を4%と仮定した場合、従来製造方法での電極膜集電箔４側のバインダ量は2.4%であるのでバインダ添加量は1.7倍必要となるのに対し、本実施形態では集電箔４側のバインダ量は4.4%であるのでバインダ添加量は約0.9倍で良い。

【００２２】

なお、厚さ約100μｍの塗工電極膜の一般的な乾燥工程における昇温速度は概略２～４℃/秒程度、また乾燥時間としては１～５分程度である。乾燥を緩やかに行えば行うほど上記述べたバインダの不均一度は小さくなり、昇温速度を1℃/秒程度とすることで、電極膜表面側バインダ量は電極膜厚が100μｍの場合で約1.5倍、電極膜厚を200μｍとした場合では約2倍、電極膜厚を500μｍとした場合では約3倍程度と改善されるが、昇温速度を遅くすることは電極膜製造の生産性が低下するため、安価なリチウムイオン二次電池を市場に供給するための障害となる。

【００２３】

また、固化に必要な接触時間の下限としては、概して、塗布膜内を第１の溶剤と第２の溶剤が相互拡散して置換する時間が必要であるが、電極膜厚さが1ｍｍ以下であれば、接触時間は１から１００秒が好ましく、より好ましくは２秒から５０秒、さらに好ましくは５秒から２０秒の程度となる。

【００２４】

浸漬時間を5秒とした時のバインダ分布は図１に示す通りである。またその時の集電箔４側と表面側のバインダ量差は図３に示す通りで、概略電極膜厚が100μｍで10%以下、電極膜厚が200μｍで20%以下、電極膜厚が500μｍで25%以下である。本実施形態によれば、電極膜厚を厚くしても、集電箔４側と表面側（集電箔４の反対側）のバインダ量差は50%以下にすることができる。これにより、電極膜を厚膜化する場合においてもバインダ濃度を増やす必要がなくなるため、充放電に寄与する活物質１の濃度の低下を抑制することができ、高容量化を実現することができる。

【００２５】

なお当然のことながら、上述したバインダ固化後乾燥という工程は、リチウムイオン二次電池の電極幕のうち、正極電極膜および負極電極膜のどちらかに限定されるものではなく両方に適用可能である。

【００２６】

さらに本実施形態のバインダ固化後の乾燥手段は、乾燥に伴うバインダの移動は起こらないため、一般的な温風乾燥に限定されるものではない。赤外線あるいは遠赤外線もしくは可視光といった電磁波を照射する加熱方式であってもよく、あるいは高周波電場による誘電加熱方式であってもよく、あるいは磁束の変化を利用する誘導加熱方式を用いることも可能である。さらにはヒーターを組み込んだ加熱ロールやホットプレートを利用する接触加熱方式も用いることができる。

【００２７】

また、本実施形態で用いるリチウムイオン電池の活物質１のうち正極に用いられる正極活物質は、コバルト酸リチウムや、マンガンを含有するスピネル構造のリチウム含有複合酸化物、もしくはニッケル、コバルト、マンガンを含んでなる複合酸化物、あるいはオリビン型リン酸鉄に代表されるオリビン型化合物などを使用するが、これらに限定されるわけではない。マンガンを含有するスピネル構造のリチウム含有複合酸化物は熱的安定性に優れているため、例えば、安全性の高い電池を構成することができる。また正極活物質に

は、マンガンを含有するスピネル構造のリチウム含有複合酸化物のみを用いてもよいが、他の正極活物質を併用してもよい。このような他の正極活物質としては、例えば、Ｌｉ１＋ｘＭＯ２(－０．１＜ｘ＜０．１、Ｍ：Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｚｒ、Ｔｉなど)で表わされるオリビン型化合物などが挙げられる。また層状構造のリチウム含有遷移金属酸化物の具体例としては、ＬｉＣｏＯ２やＬｉＮｉ１－ｘＣｏｘ－ｙＡｌｙＯ２(０．１≦ｘ≦０．３、０．０１≦ｙ≦０．２)などの他、少なくともＣｏ、ＮｉおよびＭｎを含む酸化物(ＬｉＭｎ１／３Ｎｉ１／３Ｃｏ１／３Ｏ２、ＬｉＭｎ５／１２Ｎｉ５／１２Ｃｏ１／６Ｏ２、ＬｉＮｉ３／５Ｍｎ１／５Ｃｏ１／５Ｏ２など)などを用いることができる。

【００２８】

本実施形態で用いる活物質１のうち負極に用いられる負極活物質は、例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛)、人造黒鉛、膨張黒鉛などの黒鉛材料；ピッチを焼成して得られるコークスなどの易黒鉛化性炭素質材料；フルフリルアルコール樹脂(ＰＦＡ)やポリパラフェニレン(ＰＰＰ)およびフェノール樹脂を低温焼成して得られる非晶質炭素などの難黒鉛化性炭素質材料などの炭素材料が挙げられる。また、炭素材料の他に、リチウムやリチウム含有化合物も負極活物質として用いることができる。リチウム含有化合物としては、Ｌｉ－Ａｌなどのリチウム合金や、Ｓｉ、Ｓｎなどのリチウムとの合金化が可能な元素を含む合金が挙げられる。更にＳｎ酸化物やＳｉ酸化物などの酸化物系材料も用いることも可能である。

【００２９】

本実施形態で用いる導電材２は、通常、正極合剤層に含有させる電子伝導助剤として用いるもので、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、カーボンナノチューブなどの炭素材料が好ましい。上記の炭素材料の中でも、添加量と導電性の効果、および正極合剤層含有組成物（後述する）の製造性の点から、アセチレンブラックまたはケッチェンブラックが特に好ましい。かかる導電材２は負極合剤に含んでなることも可能であり、好ましい場合もある。

【００３０】

本実施形態の固化材は、バインダ成分を本実施形態の固化材として用いることもできるので、以下に示すようなバインダを用いることができる。

【００３１】

本実施形態のバインダは、上記の活物質１および導電材２を結着するためのバインダも含有していることが好ましい。バインダとしては、例えば、ポリビニリデンフルオライド系ポリマー（主成分モノマーであるビニリデンフルオライドを８０質量％以上含有する含フッ素モノマー群の重合体）、ゴム系ポリマーなどが好適に用いられる。上記ポリマーは、２種以上を併用してもよい。また、本実施形態のバインダは、溶媒に溶解した溶液の形態で供されるものが好ましい。

【００３２】

上記ポリビニリデンフルオライド系ポリマーを合成するための含フッ素モノマー群としては、ビニリデンフルオライド；ビニリデンフルオライドと他のモノマーとの混合物で、ビニリデンフルオライドを８０質量％以上含有するモノマー混合物；などが挙げられる。

【００３３】

他のモノマーとしては、例えば、ビニルフルオライド、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フルオロアルキルビニルエーテルなどが挙げられる。

【００３４】

上記のゴム系ポリマーとしては、例えば、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、エチレンプロピレンジエンゴム、フッ素ゴムなどが挙げられる。

【００３５】

正、負極の乾燥後の電極膜中におけるバインダの含有量は、乾燥後の電極剤を基準として０．1質量％以上、より好ましくは０．３質量％以上であって、１０質量％以下、より

好ましくは５質量％以下であることが望ましい。バインダの含有量が少なすぎると、本実施形態の固化工程における固化が不十分となるばかりでなく、乾燥後の電極膜の機械的強度が不足し、電極膜が集電箔４から剥離する問題がある。また、バインダの含有量が多すぎると、電極膜中の活物質１の量が減少して、電池容量が低くなるおそれがある。

【００３６】

本実施形態の固化材は、上記のバインダと同じもの、もしくはこれらの混合物が用いられる。即ち、バインダそのものが固化材として固化する場合と、バインダは固化材としては固化しないが、バインダに含まれた混合物が固化材として固化する場合とがある。また、バインダとしての性能を持たず固化材としての性能を有する成分をバインダに加えて使用することも本実施形態では可能である。

【００３７】

本実施形態の塗布は、塗布する方法として、例えば、押出しコーター、リバースローラー、ドクターブレード、アプリケーターなどをはじめ、各種塗布方法を採用することができる。

【００３８】

本実施形態で用いる集電箔４は代表的に示したものであり、シート状の箔に限定されることはなく、その基体としては、例えば、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、チタンなどの純金属もしくは合金性導電材料を用いて、その形状として、網、パンチドメタル、フォームメタルや、板状に加工した箔などが用いられる。集電箔４の厚みとしては、例えば、5乃至３０μｍ、より好ましくは８乃至１６μｍが選択される。

【００３９】

また、集電箔４表面に形成される電極膜の厚みは、乾燥工程に続くプレス後の厚みで、例えば、１０乃至５００μｍ、より好ましくは３０乃至２５０μｍを選択できる。

【００４０】

本実施形態の溶剤３は第１の溶剤と第２の溶剤を適切に選択して使うのが重要である。かかる溶剤３は本実施形態の固化材もしくは固化材を兼用するバインダ成分の溶解性、溶剤相互の溶解性から選択されるべきで、第１の溶剤としてＮ－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、γ－ブチロラクトンなどに代表される非プロトン性極性溶剤もしくはこれらの混合液を選択できる。また、第２の溶剤としては、バインダ成分を固化させる溶剤である必要があり、水、エタノール、イソプロピルアルコール、酢酸などに代表されるプロトン性溶剤もしくはこれらの混合液を選択できるが、ここにあげた例に限定されるわけではない。場合によっては第２の溶剤として脂肪族飽和炭化水素、脂肪族アミン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン系各種溶剤などの選択も可能である。さらに、場合によっては第１の溶剤と第２の溶剤を交換する選択も可能である。かかる本実施形態の溶剤３の選択は電極材料に用いる固化成分の選択とそれに合致した２種の溶剤の組み合わせに依存するのである。

【００４１】

本実施形態の固化手段は、本実施形態の第１の溶剤を含んでなる集電箔４上に保持した塗布膜に本実施形態の第２の溶剤を接触させ、塗布膜中の第１の溶剤を第２の溶剤で置換する機能を有するものであればよく、第２の溶剤を溜めた液槽内を集電箔４上に保持した塗布膜を通過させる方式や、集電箔４上に保持した塗布膜に第２の溶剤をスプレーで吹きかける方式や、第２の溶剤を流下しながら供給する方式などが含まれるが、これらに限定されるものではない。

【００４２】

以上、本実施形態に係るバインダが均一に分布した電極膜を有するリチウムイオン二次電池およびその製造方法について述べたが、以下リチウムイオン二次電池を製造して評価した結果を以下実施例に基づいて述べる。

【実施例１】

【００４３】

ここでは、200μｍ厚さの正極電極膜を製造する場合について述べる。

【００４４】
正極電極膜の塗布用合剤のスラリーは以下の方法で作製した。活物質１としてリチウム遷移金属複合酸化物のリチウムマンガンコバルトニッケル複合酸化物粉末を用いた。このリチウムマンガンコバルトニッケル複合酸化物を８５重量部に対して、導電材２として黒鉛粉末を９重量部およびカーボンブラックを２重量部とを混合して正極合剤を調製した。この正極合剤にポリフッ化ビニリデン（以下、ＰＶＤＦと略記する。）が４重量部となるようにポリフッ化ビニリデンを溶解したＮ－メチル－２－ピロリドン（以下、ＮＭＰと略記する。）溶液（バインダ溶液）を加えるとともにＮＭＰに分散させてスラリー状とした。
【００４５】
はじめに正極電極板の塗布について述べる。アルミニウム集電箔４表面へ上記で作製した正極合剤スラリーをダイコータを使用し塗布した塗工電極膜を純水中に５秒間浸漬させバインダを固化させた後、温風乾燥炉にて昇温速度３℃/秒にて120℃で電極膜を乾燥させた。
【００４６】
続いて上記作製した正極電極膜を加熱しながらローラープレスして200μｍ厚さの電極を作製した。
【００４７】
作製した電極膜の電極膜の表面側のバインダ量は3.8％、また電極膜の集電箔４側のバインダ量は4.3％と13％多かった。
【００４８】
（比較例１）
ここでは実施例１の合剤層スラリーをダイコータを使用し塗布した塗工電極膜を温風乾燥炉にて昇温速度３℃/秒、120℃でバインダを固化させる工程を経ずに乾燥させ、ローラープレスして200μｍ厚さの電極膜を作製しバインダ量を測定した。本比較例における電極膜の表面側のバインダ量は5.6％、また電極膜の集電箔４側のバインダ量は2.2％と61％少なかった。
【実施例２】
【００４９】
ここでは、500μｍ厚さの正極電極膜を製造する場合について述べる。
【００５０】
実施例１と同様に塗工用の正極合剤スラリーを作製しアルミニウム集電箔４上に塗工した後、塗工電極膜を純水中に５秒間浸漬させバインダを固化させた後、温風乾燥炉にて昇温速度３℃/秒にて120℃で電極膜を乾燥させた。
【００５１】
続いて上記作製した正極電極膜を加熱しながらローラープレスして500μｍ厚さの電極膜を作製した。
【００５２】
作製した電極膜の電極膜の表面側のバインダ量は3.7％、また電極膜の集電箔４側のバインダ量は4.5％と22％多かった。
【００５３】
（比較例２）
ここでは実施例２の正極合剤層スラリーをダイコータを使用し塗布した塗工電極膜を温風乾燥炉にて昇温速度３℃/秒にて120℃でバインダを固化させる工程を経ずに乾燥させ、ローラープレスして500μｍ厚さの電極膜を作製しバインダ量を測定した。本比較例における電極膜の表面側のバインダ量は6.3％、また電極膜の集電箔４側のバインダ量は1.8％と71％少なかった。
【実施例３】
【００５４】
ここでは、ここでは、500μｍ厚さの正極電極膜を昇温速度６℃/秒で乾燥させ製造する

場合について述べる。

【００５５】

実施例１と同様に塗工用の正極合剤スラリーを作製しアルミニウム集電箔上に塗工した後、塗工電極膜を純水中に５秒間浸漬させバインダを固化させた後、温風乾燥炉にて昇温速度6℃/秒にて120℃で電極膜を乾燥させた。

【００５６】

続いて上記作製した正極電極膜を加熱しながらローラープレスして500μｍ厚さの電極膜を作製した。

【００５７】

作製した電極膜の電極表面側のバインダ量は3.7％、また集電箔４側のバインダ量は4.5％と22％多かった。

【００５８】

（比較例３）

ここでは実施例３の正極合剤層スラリーをダイコータを使用し塗布した塗工電極膜を温風乾燥炉にて昇温速度６℃/秒にて120℃でバインダを固化させる工程を経ずに乾燥させ、ローラープレスして500μｍ厚さの電極膜を作製しバインダ量を測定した。本比較例における電極膜の表面側のバインダ量は6.5％、また電極膜の集電箔４側のバインダ量は1.7％と74％少なかった。

【実施例４】

【００５９】

ここでは、ここでは、500μｍ厚さの負極電極膜を昇温速度３℃/秒で乾燥させ製造する場合について述べる。

【００６０】

負極合剤スラリーは以下の方法で作成した。活物質１として非晶質炭素粉末９３重量部に対して、カーボンブラック２重量部を混合して負極合剤を調製した。この負極合剤にＰＶＤＦが５重量部となるようバインダ溶液を加えるとともにＮＭＰに分散させてスラリー状とした。

【００６１】

続いて、銅集電箔表面へ上記で作製した負極合剤スラリーをダイコータを使用し塗布した塗工電極膜を純水中に５秒間浸漬させバインダを固化させた後、温風乾燥炉にて昇温速度３℃/秒にて120℃で電極膜を乾燥させた。

【００６２】

続いて上記作製した正極電極膜を加熱しながらローラープレスして500μｍ厚さの負極電極膜を作製した。作製した電極膜の電極膜の表面側のバインダ量は4.7％、また電極膜の集電箔４側のバインダ量は5.5％と17％多かった

（比較例４）

ここでは実施例４の負極合剤スラリーをダイコータを使用し塗布した塗工電極膜を温風乾燥炉にて昇温速度３℃/秒にて120℃でバインダを固化させる工程を経ずに乾燥させた後、ローラープレスして500μｍ厚さの電極膜を作製しバインダ量を測定した。本比較例における電極膜の表面側のバインダ量は7.6％、また電極膜の集電箔４側のバインダ量は2.4％と68％少なかった。

【００６３】

以上より、本実施形態によるリチウムイオン二次電池およびその製造方法によれば、電極膜内のバインダの不均一分布が解消される。これにより、バインダの濃度を増やす必要がなくなり、電極膜内の活物質１の割合を向上させることができ、電極膜の高容量化を実現することができる。

【００６４】

以上説明してきた本実施形態では、正極活物質のリチウム遷移金属複合酸化物にリチウムマンガンコバルトニッケル複合酸化物を例示、また負極活物質として非晶質炭素を例示したが本実施形態はこれらに限定されるものではない。同様に本実施形態ではバインダと

してＰＶＤＦを例示、また第１の溶剤としてＮ-メチル－２－ピロリドン、第２の溶剤として蒸留水を例示したがこれらに限定されるものではない。

【００６５】

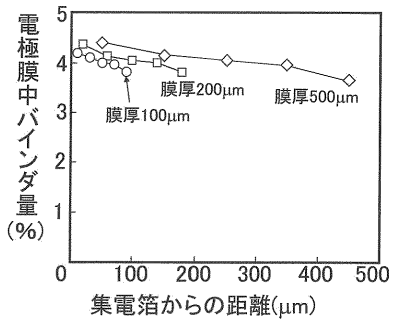
なお、本発明は、上記した実施形態に限定されるものではなく、さまざまな変形例が含まれる。例えば、上記した実施形態は、本発明を分かりやすく説明するために詳細に説明したものであり、必ずしも説明したすべての構成を備えるものに限定されるものではない。

【符号の説明】

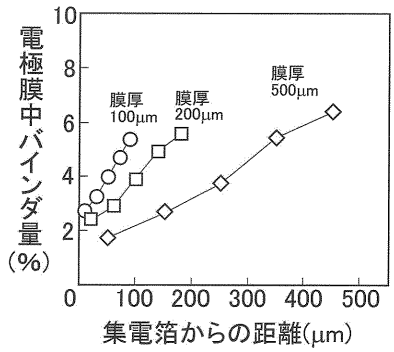
【００６６】

1　活物質
2　導電材
3　溶剤
4　集電箔
5　バインダ濃縮部

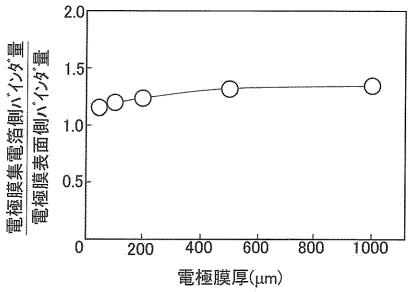
【図１】



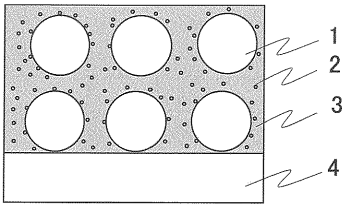
【図２】



【図３】

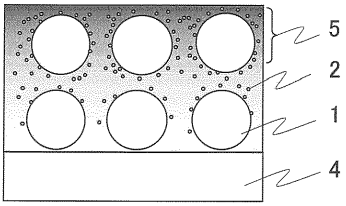


【図４】



【図５】

【図5】



フロントページの続き

(72)発明者　窪田　千恵美
神奈川県横浜市戸塚区吉田町２９２番地　株式会社日立製作所横浜研究所内
(72)発明者　佐藤　桂司
神奈川県横浜市戸塚区吉田町２９２番地　株式会社日立製作所横浜研究所内

Ｆターム(参考) 5H050 AA08 AA19 BA15 CA01 CA07 CA08 CA09 CB02 CB07 CB08
CB11 CB12 DA02 DA03 DA11 DA18 EA24 GA10 GA12 GA22
HA08