

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4403524号
(P4403524)

(45) 発行日 平成22年1月27日 (2010. 1. 27)

(24) 登録日 平成21年11月13日 (2009. 11. 13)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/13 (2010. 01)	HO 1 M 4/02 1 O 1
HO 1 M 4/139 (2010. 01)	HO 1 M 4/02 1 O 8
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/66 (2006. 01)	HO 1 M 4/66 A
HO 1 M 4/06 (2006. 01)	HO 1 M 4/06 K
請求項の数 10 (全 21 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2008-4071 (P2008-4071)	(73) 特許権者	000003207
(22) 出願日	平成20年1月11日 (2008. 1. 11)		トヨタ自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2009-170132 (P2009-170132A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43) 公開日	平成21年7月30日 (2009. 7. 30)	(74) 代理人	100117606
審査請求日	平成21年2月24日 (2009. 2. 24)		弁理士 安部 誠
		(74) 代理人	100136423
			弁理士 大井 道子
		(74) 代理人	100115510
			弁理士 手島 勝
		(72) 発明者	高畑 浩二
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		審査官	近野 光知
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電極およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極活物質を主成分とする活物質層が金属製の集電体に保持された電極であって、
前記集電体の表面に設けられた層であって非水溶性ポリマー材料と導電材とを含有する
バリア層と、

前記バリア層と前記活物質層との間に介在された層であってポリマー材料と導電材とを
含有し、前記バリア層よりも導電性の高い連絡層と、
を備える、電極。

【請求項 2】

前記バリア層における導電材／ポリマー材料の質量比 R_B と前記連絡層における導電材
／ポリマー材料の質量比 R_C との関係が $R_B < R_C$ を満たす、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】

前記バリア層および前記連絡層はそれぞれ粒状の導電材を含み、前記バリア層に含まれる
粒状導電材の平均粒径 D_B と前記連絡層に含まれる粒状導電材の平均粒径 D_C との関係
が $D_B > D_C$ を満たす、請求項 1 または 2 に記載の電極。

【請求項 4】

前記活物質層は粒状の導電材を含み、該活物質層に含まれる粒状導電材の平均粒径 D_A
と前記連絡層に含まれる粒状導電材の平均粒径 D_C との関係が $D_A > D_C$ を満たす、請求
項 1 から 3 のいずれかに記載の電極。

【請求項 5】

前記連絡層は炭素繊維を含み、該炭素繊維の少なくとも一部は前記連絡層から前記活物質層および／または前記バリア層に跨って配置されている、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の電極。

【請求項 6】

電極活物質を主成分とする活物質層が金属製の集電体に保持された電極を製造する方法であって：

導電材と非水溶性ポリマー材料と該ポリマー材料を溶解する溶媒とを含むバリア層形成用組成物を前記集電体に付与して該集電体の表面にバリア層を形成すること；

前記バリア層の上から、導電材とポリマー材料と該ポリマー材料を溶解する溶媒とを含む連絡層形成用組成物を付与して、前記バリア層よりも導電性の高い連絡層を形成すること；および、

前記連絡層の上から水系の活物質組成物を付与して活物質層を形成すること；
を包含する、電極製造方法。

【請求項 7】

前記バリア層形成用組成物を構成する溶媒は有機溶剤である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

請求項 1 から 5 のいずれかに記載の電極を用いて構築された電池。

【請求項 9】

請求項 1 から 5 のいずれかに記載の電極を正極に用いて構築されたりチウムイオン電池。

【請求項 10】

請求項 9 に記載のリチウムイオン電池を備える車両。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池（例えばリチウムイオン電池）の構成要素として用いられる電極およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電荷担体として機能する化学種を放出し得る材料を集電体に保持した構成の電極が知られている。この種の電極の一例として、該化学種を可逆的に吸蔵および放出し得る材料（活物質）を金属製集電体に保持した構成の二次電池用電極が挙げられる。かかる電極は、対極との間に介在された電解質（典型的には非水電解質）をリチウムイオンが行き来することにより充放電するリチウムイオン電池を構築する正極または負極として好ましく使用され得る。活物質を集電体に保持させる代表的な方法として、該活物質の粉末を溶媒に分散させたペーストまたはスラリー状の組成物（活物質組成物）を電極集電体に付与して活物質主体の層（活物質層）を形成する方法が挙げられる。この方法に使用する活物質組成物としては、環境負荷の軽減、材料費の低減、設備の簡略化、廃棄物の減量、取扱性の向上等の観点から、上記媒体（活物質粉末等の分散媒）を構成する溶媒が水系溶媒である水系の活物質組成物が好ましい。

【0003】

しかしながら、活物質の内容によっては水系組成物の使用により電池容量の低下あるいは初期内部抵抗の増大による放電特性の低下といった問題が生じ得る。これらはペーストに含まれる活物質と水との反応に起因し得る。例えば、正極活物質としてリチウムニッケル系酸化物等のリチウム遷移金属酸化物（リチウムと一種または二種以上の遷移金属元素とを構成金属元素として含む酸化物をいう。以下同じ。）を用いる場合、水系溶媒に分散した正極活物質の表面でプロトンとリチウムイオンの交換反応が生じ、その結果として水系活物質組成物の pH が高い値（すなわちアルカリ性）となり得る。かかる高 pH の水系活物質組成物を正極集電体（例えばアルミニウム製）に付与すると、該集電体の表面に高電気抵抗性を示す化合物（例えば酸化物、水酸化物）が生成し易くなることがある。この

ような高電気抵抗性化合物の生成は、電池の初期内部抵抗増大の要因（ひいては、高出力化を妨げる要因）となり得る。

【0004】

この点に関し、特許文献1には、集電体の表面に有機溶剤可溶性ポリマー（結着材）および導電材を含む層（導電層）を設け、この層を水と集電体との直接接触を阻止するバリア層として利用することにより、該層の上から水系活物質組成物を付与して活物質層を形成する際に上記高電気抵抗性化合物が生成する事象を回避する技術が記載されている。

【特許文献1】特開2006-4739号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

ここで、上述のようなバリア層には耐水性（水と集電体との直接接触を阻止して上記高電気抵抗性化合物の生成を防止する性能）とともに導電性（換言すれば、活物質層と集電体層との間の抵抗を過度に上昇させないこと）が求められる。しかしながら、通常これらの二特性は背反する関係にある。例えば、バリア層における導電材の含有割合を多くすることは該バリア層を有する電極の導電性向上にとって有利であるが、そうすると結着材の含有割合が相対的に少なくなるためバリア層の耐水性は低下傾向となる。逆に、バリア層の耐水性向上のために結着材の含有割合を多くすると、導電材の含有割合が相対的に少なくなると導電性が低下傾向となる。

【0006】

20

そこで本発明は、水系の活物質組成物を使用して電極（例えばリチウムイオン電池用正極）を製造する場合の問題をより高いレベルで解決し、水系の活物質組成物を用いて製造しても安定した高性能を発揮する電極を提供することを目的とする。本発明の他の目的は、水系の活物質組成物を使用して高性能な電極を製造する方法の提供である。また本発明は、かかる電極を用いて構築されたリチウムイオン電池その他の電池および該電池を備えた車両の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によると、電極活物質を主成分とする活物質層が金属製の集電体に保持された電極（例えば、リチウムイオン電池用正極）が提供される。その電極は、前記集電体の表面に設けられたバリア層を備える。該バリア層は、非水溶性ポリマー材料と導電材とを含有する。上記電極は、また、前記バリア層と前記活物質層との間に介在された連絡層を備える。この連絡層は、ポリマー材料と導電材とを含有し、且つ前記バリア層よりも高い導電性を有する。

30

【0008】

かかる構成の電極によると、バリア層と活物質層との間に設けられた高導電性の連絡層を利用して、バリア層と連絡層との間および連絡層と活物質層との間の電子移動を効率よく行うことができる。これにより、上記連絡層を有しない電極（すなわち、バリア層の上に活物質層が直接形成された構成の電極）に比べて、活物質層と集電体との間の抵抗を低くすることができる。したがって、上記バリア層における非水溶性ポリマー材料（バリア層の耐水性に寄与する被膜形成成分として機能し得る。）の含有割合が比較的高くても、このことによる導電性の低下を上記連絡層の設置によって補うことができる。その結果、バリア層における高耐水性（例えば、水系の活物質組成物を用いて活物質層を形成する場合においても上記高電気抵抗性化合物の生成を実用上十分に防止することのできる耐水性）を確保しつつ上記活物質層－集電体間の導電性が改善された、高性能な電極が提供され得る。かかる電極を備える電池は、より高性能（例えば高出力）なものとなり得る。

40

【0009】

なお、本明細書において「電池」とは、電気エネルギーを取り出し可能な蓄電デバイス一般を指す用語であって、二次電池（リチウムイオン電池、金属リチウム二次電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池等のいわゆる蓄電池ならびに電気二重層キャパシ

50

タ等の蓄電素子を包含する。)および一次電池を含む概念である。

【0010】

ここに開示される電極の好ましい一態様では、該電極が、前記バリア層における導電材／ポリマー材料の質量比 R_B と前記連絡層における導電材／ポリマー材料の質量比 R_C との関係が $R_B < R_C$ を満たすように構成されている。すなわち、各層に含まれるポリマー材料の質量に対し、連絡層はバリア層よりも高い比率で導電材を含有する。かかる連絡層を設けることは、バリア層－活物質層間の導電パス形成に役立ち得る。したがって、かかる構成の電極によると、バリア層－活物質層間の電子移動がより効率よく行われ得る。その結果、より高性能な電極が提供され得る。

【0011】

ここに開示される電極の好ましい他の一態様では、前記バリア層および前記連絡層がそれぞれ粒状の導電材を含む。そして、前記バリア層に含まれる粒状導電材の平均粒径 D_B と前記連絡層に含まれる粒状導電材の平均粒径 D_C との関係が $D_B > D_C$ を満たす。すなわち、連絡層に含まれる粒状導電材はバリア層に含まれる粒状導電材よりも全体として細かい粒子によって構成されている。かかる構成の電極によると、バリア層－連絡層間の導電パスがよりよく形成され、したがって上記層間の電子移動がより効率よく行われ得る。その結果、より高性能な電極が提供され得る。

【0012】

ここに開示される電極の好ましい他の一態様では、前記活物質層が粒状の導電材を含む。そして、該活物質層に含まれる粒状導電材の平均粒径 D_A と前記連絡層に含まれる粒状導電材の平均粒径 D_C との関係が $D_A > D_C$ を満たす。すなわち、連絡層に含まれる粒状導電材は、活物質層に含まれる粒状導電材よりも全体として細かい粒子によって構成されている。かかる構成の電極によると、連絡層－活物質層間の導電パスがよりよく形成され、したがって上記層間の電子移動がより効率よく行われ得る。その結果、より高性能な電極が提供され得る。

【0013】

ここに開示される電極の好ましい他の一態様では、前記連絡層が炭素繊維を含む。そして、該炭素繊維の少なくとも一部は、前記連絡層から前記活物質層および／または前記バリア層に跨って配置されている。かかる構成の電極によると、上記層間に跨って配置された炭素繊維を通じて、バリア層－連絡層間および／または連絡層－活物質層間の電子移動を効率よく行うことができる。その結果、より高性能な電極が提供され得る。

【0014】

本発明によると、また、電極活物質を主成分とする活物質層が金属製の集電体に保持された構成の電極（例えば、リチウムイオン電池用正極）を製造する方法が提供される。その方法は、導電材と非水溶性ポリマー材料と該ポリマー材料を溶解する溶媒とを含むバリア層形成用組成物を前記集電体に付与して該集電体の表面にバリア層を形成することを包含する。上記製造方法は、また、前記バリア層の上から、導電材とポリマー材料と該ポリマー材料を溶解する溶媒とを含む連絡層形成用組成物を付与して、前記バリア層よりも導電性の高い連絡層を形成することを包含する。上記製造方法は、さらに、前記連絡層の上から水系の活物質組成物を付与して活物質層を形成することを包含する。

【0015】

かかる製造方法によると、活物質組成物の付与に先立って集電体表面にバリア層が形成されているので、該バリア層によって水系の活物質組成物と集電体表面との接触を阻むことができる。したがって、水系の活物質組成物の使用に拘らず、上記高電気抵抗性化合物の生成が適切に防止され得る。また、バリア層と活物質層との間に上記連絡層を形成することにより、該連絡層を利用してバリア層－連絡層間および連絡層－活物質層間の電子移動を効率よく行うことができる。したがって、バリア層における高耐水性を確保しつつ上記活物質層－集電体間の抵抗の上昇が抑制された高性能な電極（ひいては、より高性能な電池を構築し得る電極）を製造することができる。

【0016】

ここに開示される電極製造方法の好ましい一態様では、前記バリア層形成用組成物を構成する溶媒が有機溶剤である。かかる組成のバリア層形成用組成物（すなわち溶剤系組成物）を用いることにより、より耐水性のよい（例えば、より長時間に亘って水と集電体表面との接触を阻止し得る）バリア層が形成され得る。

【0017】

本発明によると、また、ここに開示されるいずれかの電極を用いて構築された電池（例えば二次電池、好ましくは非水系二次電池）が提供される。かかる電極を用いてなる電池は、該電極を構成する集電体表面において上記高電気抵抗性化合物の生成が防止され且つ活物質層—集電体間の導電性が向上されているので、より高性能なものとなり得る。ここに開示されるいずれかの電極を正極に用いて構築されたりリチウムイオン電池は、本発明により提供される電池の一典型例である。

10

【0018】

本発明によると、また、ここに開示されるいずれかのリチウムイオン電池（ここに開示されるいずれかの方法により製造された電極を例えば正極に用いてなるリチウムイオン電池であり得る。）を備える車両が提供される。上記リチウムイオン電池は、車両に搭載されるリチウムイオン電池として適した高性能（例えば、安定して高出力を発揮すること）を実現するものであり得る。したがって、自動車等の車両に搭載されるモーター（電動機）用の電源として好適に使用され得る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

20

以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

【0020】

ここに開示される技術は、例えば、集電体に活物質層が保持された構成の電極であって該活物質層の形成に水系の活物質組成物を用いる場合に該組成物の液性がアルカリ性となりやすい活物質（典型的には、水と接触してその液性をアルカリ側にシフトさせ得る活物質）を備えた各種の電極およびその製造に好ましく適用され得る。かかる活物質の代表例として、リチウムニッケル系酸化物等のリチウム遷移金属酸化物が挙げられる。

30

【0021】

電極を構成する集電体の材質が、アルカリ性の水系組成物と接触することにより表面に高電気抵抗性を示す化合物を生成し得る材質である場合には、ここに開示される技術を適用することによる効果が特によく発揮され得る。かかる材質の代表例として、アルミニウム（Al）、アルミニウムを主成分とする合金（アルミニウム合金）等のアルミニウム材料が挙げられる。他の例としては、亜鉛（Zn）、スズ（Sn）等の両性金属およびこれらの金属のいずれかを主成分とする合金が挙げられる。

【0022】

使用する集電体の形状は、得られた電極を用いて構築される電池（典型的には二次電池）の形状等に応じて異なり得るため特に制限はなく、棒状、板状、シート状、箔状、メッシュ状等の種々の形態であり得る。ここに開示される技術は、例えばシート状もしくは箔状の集電体を用いた電極の製造に好ましく適用することができる。かかる方法により製造された電極を用いて構築される電池の好ましい一態様として、シート状の正極および負極を典型的にはシート状のセパレータとともに捲回してなる電極体（捲回電極体）を備える電池が挙げられる。該電池の外形は特に限定されず、例えば直方体状、扁平形状、円筒状等の外形であり得る。

40

【0023】

ここに開示される技術が好ましく適用される電極の典型例として、リチウム遷移金属酸化物を活物質とし、該活物質を主成分とする活物質層がアルミニウム材料製の集電体に保持された構成のリチウムイオン電池用正極が挙げられる。以下、主として本発明をリチウ

50

ムイオン電池用正極およびその製造ならびに該電極を用いて構築されたりチウムイオン電池に適用する場合を例として本発明をより詳しく説明するが、本発明の適用対象をかか

る電極または電池に限定する意図ではない。

【0024】

リチウムイオン電池用正極の活物質（活物質層の主成分）たるリチウム遷移金属酸化物（典型的には粒子状）としては、この種のリチウムイオン電池の正極活物質として機能し得る層状構造の酸化物あるいはスピネル構造の酸化物を適宜選択して使用することができる。例えば、リチウムニッケル系酸化物、リチウムコバルト系酸化物およびリチウムマンガン系酸化物から選択される一種または二種以上のリチウム遷移金属酸化物の使用が好ましい。ここに開示される技術の特に好ましい適用対象は、正極活物質としてリチウムニッケル系酸化物を用いてなる（典型的には、正極活物質が実質的にリチウムニッケル系酸化物からなる）正極である。リチウムニッケル系酸化物は、リチウムコバルト系酸化物やリチウムマンガン系酸化物に比べて、水系溶媒に分散された場合にLiがより溶出しやすい（したがって水性活物質組成物の液性をアルカリ側にシフトさせる作用が強い）傾向にある。したがって、正極活物質としてリチウムニッケル系酸化物を用いる電極の製造においては、ここに開示される方法を適用することによる効果が特によく発揮され得る。

10

【0025】

ここで「リチウムニッケル系酸化物」とは、LiとNiとを構成金属元素とする酸化物の他、LiおよびNi以外に他の一種または二種以上の金属元素（すなわち、LiおよびNi以外の遷移金属元素および／または典型金属元素）をNiよりも少ない割合（原子数換算。LiおよびNi以外の金属元素を二種以上含む場合にはそれらのいずれについてもNiよりも少ない割合）で含む複合酸化物をも包含する意味である。かかる金属元素は、例えば、Co, Al, Mn, Cr, Fe, V, Mg, Ti, Zr, Nb, Mo, W, 銅, Zn, Ga, In, Sn, LaおよびCeからなる群から選択される一種または二種以上の元素であり得る。同様に、「リチウムコバルト系酸化物」とはLiおよびCo以外に他の一種または二種以上の金属元素をCoよりも少ない割合で含む複合酸化物をも包含する意味であり、「リチウムマンガン系酸化物」とはLiおよびMn以外に他の一種または二種以上の金属元素をMnよりも少ない割合で含む複合酸化物をも包含する意味である。

20

【0026】

このようなリチウム遷移金属酸化物（典型的には粒子状）としては、例えば、従来公知の方法で調製・提供されるリチウム遷移金属酸化物粉末（以下、活物質粉末ということもある。）をそのまま使用することができる。例えば、平均粒径が凡そ1 μm～25 μm（典型的には凡そ2 μm～15 μm）の範囲にある二次粒子によって実質的に構成されたりチウム遷移金属酸化物粉末を、ここに開示される技術における正極活物質として好ましく採用することができる。

30

【0027】

ここに開示される方法に使用される正極活物質組成物は、このような活物質が水系溶媒に分散した形態の水系組成物であり得る。また、ここに開示される正極活物質は、かかる水系組成物を用いて形成されたものであり得る。ここで「水系溶媒」とは、水または水を主体とする混合溶媒を指す概念である。該混合溶媒を構成する水以外の溶媒としては、水と均一に混合し得る有機溶剤（低級アルコール、低級ケトン等）の一種または二種以上を適宜選択して用いることができる。例えば、該水系溶媒の凡そ80質量%以上（より好ましくは凡そ90質量%以上、さらに好ましくは凡そ95質量%以上）が水である水系溶媒の使用が好ましい。特に好ましい例として、実質的に水からなる水系溶媒が挙げられる。特に限定するものではないが、正極活物質組成物の固形分濃度（不揮発分、すなわち活物質層形成成分の割合）は、例えば凡そ40～60質量%程度であり得る。

40

【0028】

上記正極活物質組成物は、典型的には、正極活物質および水系溶媒の他に、該組成物から形成される正極活物質層の導電性を高める導電材を含有する。かかる導電材としては例えばカーボン粉末やカーボンファイバー等のカーボン材料が好ましく用いられる。あるいは

50

は、ニッケル粉末等の導電性金属粉末等を用いてもよい。これらのうち一種のみを用いてもよく二種以上を併用してもよい。カーボン粉末としては、種々のカーボンブラック（例えば、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック）、グラファイト粉末、等のカーボン粉末を用いることができる。これらのうちアセチレンブラックを好ましく採用することができる。例えば、構成粒子（典型的には一次粒子）の平均粒径が凡そ10nm～200nm（例えば凡そ20nm～100nm）の範囲にある粒状導電材（例えば、アセチレンブラック等の粒状カーボン材料）の使用が好ましい。

【0029】

その他、上記正極活物質組成物は、一般的なりチウムイオン電池正極の製造において正極活物質組成物（典型的には水性組成物）に配合され得る一種または二種以上の材料を必要に応じて含有することができる。そのような材料の例として、正極活物質の結着材（バインダ）として機能し得る各種のポリマー材料が挙げられる。かかるポリマー材料としては、水系の活物質組成物を調製するにあたって結着材として従来用いられているポリマー材料を適宜選択して使用することができる。有機溶剤に対して実質的に不溶性であって水に溶解または分散するポリマー材料の使用が好ましい。例えば、水に溶解する（水溶性の）ポリマー材料としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース（MC）、酢酸フタル酸セルロース（CAP）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート（HPMCP）等のセルロース誘導体；ポリビニルアルコール（PVA）；等の水溶性ポリマーが挙げられる。なかでもCMCを好ましく採用し得る。また、水に分散する（水分散性の）ポリマー材料としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）等のフッ素系樹脂、酢酸ビニル共重合体、スチレンブタジエンプロック共重合体（SBR）、アクリル酸変性SBR樹脂（SBR系ラテックス）、アラビアゴム等のゴム類が例示される。なかでもPTFE等のフッ素系樹脂を好ましく使用し得る。このようなポリマー材料のうち一種のみを用いてもよく二種以上を併用してもよい。

【0030】

正極活物質層全体に占める正極活物質の割合（典型的には、正極活物質組成物の固形分に占める正極活物質の割合と概ね一致する。）が凡そ50質量%以上（典型的には50～95質量%）であることが好ましく、凡そ75～90質量%であることがより好ましい。導電材を含む組成の正極活物質層では、該活物質層に占める導電材の割合を例えば凡そ3～25質量%とすることができ、凡そ3～15質量%とすることが好ましい。この場合において、該活物質層に占める正極活物質の割合は凡そ80～95質量%（例えば85～95質量%）とすることが適当である。

【0031】

また、正極活物質および導電材以外の正極活物質層形成成分（例えばポリマー材料）を含有する組成物では、それら任意成分の合計含有割合（正極活物質層形成成分全体に占める割合）を凡そ7質量%以下とすることが好ましく、凡そ5質量%以下（例えば凡そ1～5質量%）とすることがより好ましい。上記任意成分の合計含有割合が凡そ3質量%以下（例えば凡そ1～3質量%）であってもよい。

【0032】

ここに開示される方法では、あらかじめバリア層および連絡層がこの順に設けられた集電体を用意し、該集電体に、上記連絡層の上から上記正極活物質組成物を付与して活物質層を形成する。以下、これらバリア層および連絡層の構成および形成方法を説明する。

【0033】

上記バリア層は、非水溶性ポリマー材料（典型的には、中性からアルカリ性の水に対して実質的に不溶性のポリマー材料）と導電材とを含有する。この非水溶性ポリマー材料としては、集電体表面に耐水性のある被膜を形成し得る一種または二種以上の材料を適宜選択して使用することができる。当該電極を用いて構築される電池（典型的にはリチウムイ

10

20

30

40

50

オン電池)の電解質(典型的には液状の電解質、すなわち電解液)や電池反応に対して耐性を有する材料を採用することが好ましい。かかる非水溶性ポリマー材料として、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、ポリエチレンオキサイド(PEO)、ポリプロピレンオキサイド(PPO)、ポリエチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体(PEO-PPO)等を用いることができる。なかでもPVDFの使用が好ましい。

【0034】

バリア層の構成に使用する導電材としては、活物質組成物(活物質層)の構成成分として例示した導電材と同様のもの等を好ましく用いることができる。これらのうち一種のみを用いてもよく二種以上を併用してもよい。例えば、構成粒子(典型的には一次粒子)の平均粒径が凡そ10nm~200nm(例えば凡そ20nm~100nm)の範囲にある粒状導電材(例えば、アセチレンブラック等の粒状カーボン材料)の使用が好ましい。

10

【0035】

かかるバリア層は、典型的には、上記導電材と非水溶性ポリマー材料とを適当な(典型的には、該ポリマー材料を溶解可能な)溶媒に添加混合して調製されたバリア層形成用組成物を集電体の表面に付与して乾燥させることにより形成され得る。該組成物を構成する溶媒は、使用する非水溶性ポリマー材料との組み合わせを考慮して適宜選択することができる。従来の溶剤系活物質層形成用ペーストの調製に用いられる有機溶剤(非水系溶媒)が好適に用いられ得る。かかる有機溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)、メチルエチルケトン、トルエン等が例示される。これらのうち例えばNMPを好ましく採用することができる。特に限定するものではないが、バリア層形成用組成物の固形分濃度は例えば凡そ1~30質量%(好ましくは凡そ5~15質量%)程度であり得る。この固形分濃度が高すぎるとバリア層形成用組成物の取扱性(例えば、該組成物を集電体(特に箔状集電体)に付与する際の塗工性等)が低下しやすくなることがある。また、固形分濃度が低すぎると使用する有機溶剤量が多くなるのでコスト高となりがちである。

20

【0036】

バリア層における導電材/ポリマー材料の質量比 R_B (典型的には、バリア層形成用組成物に含まれる導電材/ポリマー材料の質量比と概ね一致する。)は、例えば凡そ50/50以下(典型的には凡そ5/95~50/50)とすることができ、凡そ30/70以下(典型的には凡そ10/90~30/70)とすることが好ましい。上記範囲よりも R_B が大きすぎるとバリア層の耐水性が低下傾向となることがある。一方、上記範囲よりも R_B が小さすぎると、バリア層において十分な導電経路(導電パス)を確保することが困難となり、電極の導電性が低下傾向となることがある。

30

【0037】

バリア層形成用組成物を集電体表面に付与する操作は、従来公知の適当な塗布装置(スリットコーター、ダイコーター、コンマコーター、グラビアコーター等)を使用して好適に行うことができる。塗布後、塗布物を乾燥することによって(このとき、必要に応じて適当な乾燥促進手段(ヒータ等)を用いてもよい。)バリア層が形成される。バリア層形成用組成物の塗布量は特に限定されないが、該塗布量が少なすぎると形成されるバリア層の耐水性が低下傾向となりやすく、塗布量が多すぎるとバリア層(ひいては電極)の導電性が低下しがちとなることがある。これら耐水性と導電性との兼ね合いから、通常は、該塗布量を集電体の片面当たり凡そ0.1~10g/m²(固形分基準)とすることが適当であり、例えば凡そ1~5g/m²(固形分基準)とすることが好ましい。

40

【0038】

ここに開示される技術では、上記バリア層と活物質層との間に、ポリマー材料と導電材とを含有する連絡層を介在させる。連絡層を構成する導電材としては、活物質組成物(活物質層)の構成成分として例示した導電材と同様のもの等を好ましく用いることができる。これらのうち一種のみを用いてもよく二種以上を併用してもよい。例えば、アセチレンブラック等のカーボンブラック(粒状導電材、典型的には粒状カーボン材料)を好ましく用いることができる。構成粒子(典型的には一次粒子)の平均粒径が凡そ5nm~100

50

nm（例えば凡そ10nm～50nm）の範囲にある粒状導電材の使用が好ましい。また、連絡層に使用する導電材の他の好適例として、カーボンファイバー等の繊維状導電材（例えば繊維状カーボン材料）が挙げられる。カーボンファイバーとしては、PAN系、ピッチ系等の一般的な炭素繊維の他、カーボンナノチューブ（単層でも多層でもよい）、気相法により合成された炭素繊維（いわゆる気相法炭素繊維、例えば昭和電工株式会社から入手可能な商品名「VGCF」）等が例示される。例えば、繊維長10μm～20μm程度の繊維状カーボン材料を連絡層用の導電材として好ましく使用することができる。粒状導電材と繊維状導電材とを任意の割合で併用してもよい。

【0039】

かかる連絡層は、典型的には、上記導電材とポリマー材料とを適当な溶媒に添加混合して調製された連絡層形成用組成物を上記バリア層の上から付与して乾燥させることにより形成され得る。上記ポリマー材料は、連絡層を構成する導電材を結着可能なものであればよく、水溶性であるか非水溶性（例えば有機溶剤可溶性）であるかを問わない。例えば、活物質層組成物（活物質層）の構成成分として例示した水溶性ポリマー材料や水分散性ポリマー材料、バリア層の構成成分として例示した非水溶性ポリマー材料、等から選択される一種または二種以上のポリマー材料を用いることができる。

【0040】

また、連絡層形成用組成物を構成する溶媒は、水系（例えば上述した水系溶媒）であるか溶剤系（例えば上述した有機溶剤）であるかを問わず、使用するポリマー材料との組み合わせを考慮して適宜選択することができる。例えば、連絡層形成用組成物を構成する溶媒として水系溶媒（典型的には水）を採用することにより（すなわち、水系の連絡層形成用組成物を使用することにより）、電極の製造に使用する有機溶剤の量を低減し得る。また、連絡層形成用組成物を構成する溶媒として有機溶剤を採用する（すなわち、溶剤系の連絡層形成用組成物を使用する）場合には、該組成物から形成される連絡層が全体として疎水性となることから、水系の活物質組成物と集電体表面との接触がより確実に阻止され得る。有機溶媒としては、バリア層の構成成分として例示した有機溶剤と同様のもの（例えばNMP）等を好ましく使用することができる。特に限定するものではないが、連絡層形成用組成物の固形分濃度は例えば凡そ40～60質量％程度であり得る。

【0041】

連絡層における導電材／ポリマー材料の質量比 R_C （典型的には、連絡層形成用組成物に含まれる導電材／ポリマー材料の質量比と概ね一致する。）は、上述したバリア層の R_C よりも大きい比率であることが好ましく、例えば凡そ70／30以上（典型的には凡そ70／30～99．5／0．5）であり得る。この質量比 R_C が凡そ80／20以上（典型的には凡そ80／20～99／1）であることがより好ましい。上記範囲よりも R_C が大きすぎると、導電材の結着性（連絡層の成膜性）が不足気味となりやすい。一方、上記範囲よりも R_C が小さすぎると、該連絡層による導電性向上効果が低下傾向となることがある。なお、通常、連絡層の R_C がバリア層の R_B よりも大きければ（例えば、 R_C/R_B が凡そ5以上、好ましくは凡そ10以上）、その連絡層は該バリア層よりも高い導電性を有するものと推察される。

【0042】

連絡層形成用組成物をバリア層上に付与して連絡層を形成する操作（典型的には、組成物の塗布操作および塗布物の乾燥操作を包含する。）は、バリア層形成用組成物を集電体表面に付与してバリア層を形成する操作と同様にして行うことができる。連絡層形成用組成物の塗布量は特に限定されないが、該塗布量が少なすぎると連絡層を配置することによる効果（電極の導電性を改善する効果）が低くなりがちである。一方、該塗布量が多すぎると、電極の体積当たりに含まれる活物質量が少なくなるため、電極（ひいては該電極を用いて構築される電池）の体積当たりの容量が低下傾向となることがある。したがって、通常は該塗布量を集電体の片面当たり凡そ0．5～3g/m²（固形分基準）とすることが適当であり、例えば凡そ1～2g/m²（固形分基準）とすることが好ましい。

【0043】

この連絡層の上から活物質組成物を付与して活物質層を形成する操作（典型的には、組成物の塗布操作および塗布物の乾燥操作を包含する。）は、バリア層形成用組成物を集電体表面に付与してバリア層を形成する操作と同様にして行うことができる。活物質組成物の塗布量は特に限定されず、正極および電池の形状や用途に応じて適宜異なり得る。例えば、バリア層および連絡層の合計厚さと活物質層との厚みの比率（バリア層＋連絡層：活物質層）が、概ね1：5～1：100（典型的にはプレス後の厚み比率）となるように、活物質層を比較的厚く形成することが好ましい。

【0044】

このようにして得られた積層物（正極）を所望により厚み方向にプレスすることによって、目的とする厚みの正極シートを得ることができる。上記プレスを行う方法としては、

10

【0045】

なお、バリア層に含まれる導電材と連絡層に含まれる導電材とは、同種の材料（例えば、いずれもアセチレンブラック）であってもよく異種の材料（例えば、アセチレンブラックとケッチェンブラックの組み合わせ、アセチレンブラックとカーボンファイバーの組み合わせ等）であってもよい。また、バリア層に含まれる導電材と連絡層に含まれる導電材との大きさ（粒状導電材同士では平均粒子径、繊維状導電材同士では繊維長やアスペクト比等により比較され得る。）は同一であってもよく異なってもよい。

【0046】

バリア層および連絡層がいずれも粒状導電材（典型的には同種の導電材、例えばアセチレンブラック）を含む場合、バリア層に含まれる粒状導電材の平均粒径 D_B と連絡層に含まれる粒状導電材の平均粒径 D_C との関係が $D_B > D_C$ を満たすように粒状導電材を選択することが好ましい。例えば、バリア層用の粒状導電材として平均粒径 D_B が20nm～100nm（典型的には40nm～60nm）のものを使用する場合、連絡層用の粒子状導電材としては、平均粒径 D_C が上記 D_B の概ね90%以下（すなわち、 D_C/D_B が90%以下、典型的には10～90%程度）、より好ましくは80%以下（典型的には20～80%程度、例えば30～70%程度）のものを好ましく採用することができる。

20

【0047】

また、活物質層が導電材を含む組成である場合、該導電材とバリア層または連絡層に含まれる導電材とは同種の材料であってもよく異種の材料であってもよい。また、活物質層に含まれる導電材とバリア層または連絡層に含まれる導電材との大きさは同一であってもよく異なってもよい。

30

【0048】

活物質層および連絡層がいずれも粒状導電材（典型的には同種の導電材、例えばアセチレンブラック）を含む場合、活物質層に含まれる粒状導電材の平均粒径 D_A と連絡層に含まれる粒状導電材の平均粒径 D_C との関係が $D_A > D_C$ を満たすように粒状導電材を選択することが好ましい。例えば、活物質層用の粒状導電材として平均粒径 D_A が20nm～100nm（典型的には40nm～60nm）のものを使用する場合、連絡層用の粒子状導電材としては、平均粒径 D_C が上記 D_A の概ね90%以下（すなわち、 D_C/D_A が90%以下、典型的には10～90%程度）、より好ましくは80%以下（典型的には20～80%程度、例えば30～70%程度）のものを好ましく採用することができる。

40

【0049】

連絡層が繊維状導電材（例えば気相法炭素繊維）を含む組成である場合、該繊維状導電材の少なくとも一部（すなわち、該導電材を構成する繊維のうち一部）は、該連絡層から前記活物質層および／または前記バリア層に跨って配置されていることが好ましい。このように導電性の繊維がいわば連絡層から活物質層および／またはバリア層に突き刺さった構成によると、該導電性繊維を通じてバリア層－連絡層間および／または連絡層－活物質層間の電子移動を効率よく行うことができる。例えば、バリア層形成用組成物および連絡層形成用組成物がいずれも溶剤系（好ましくは同種の有機溶剤、例えばNMPを用いた組成）である場合には、バリア層の上から連絡層形成用組成物を塗布することにより、バリ

50

ア層の表面付近（連絡層との界面）が部分的に溶解または膨潤し、この部分に連絡層形成用組成物中の導電材繊維の一部が進入し得る。かかる状態で連絡層形成用組成物を乾燥させることにより、一部の繊維状導電材を連絡層からバリア層に跨って配置することができる。また、例えば連絡層形成用組成物および活物質組成物がいずれも水系である場合には、連絡層の上から活物質組成物を塗布することにより、連絡層の表面付近が部分的に溶解または膨潤し、この部分に含まれていた導電材繊維の一部が活物質組成物中に進入し得る。かかる状態で活物質組成物を乾燥させることにより、一部の繊維状導電材（一部がバリア層に進入した繊維であり得る。）を連絡層から活物質層に跨って配置することができる。このように連絡層形成用組成物中の繊維状導電材を上下の層に進入させるためには、該組成物の固形分に占める繊維状導電材の割合を高くする（例えば、 R_c が $80/20$ 以上、より好ましくは $90/10$ 以上とする）ことが好ましい。

10

【0050】

電極の製造に使用する導電材としてカーボン材料（繊維状、粒状等）を使用する場合、該カーボン材料（例えばアセチレンブラック）としては、揮発分の少ないものを選択することが好ましい。カーボン材料の揮発分が少ないことは、該カーボン材料の表面に官能基が少ないことに関連づけられ得る。表面官能基の少ないカーボン材料は、例えば該カーボン材料を用いて電池を構築して常法によりコンディショニングを行う際に、該カーボン材料と電解質（典型的には電解液）との接触によりガスを生じさせる作用が少ない（その結果、コンディショニングにより発生するガス量が少ない）傾向にあるので好ましい。例えば、JIS K6221に準じて測定される揮発分が凡そ1%以下（典型的には凡そ0.1~1%）であるカーボン材料の使用が好ましい。

20

【0051】

ここに開示される製造方法によって電極（例えばリチウムイオン電池用正極）を製造する好ましい一態様を、図1に示す電極断面図（集電体の片面側のみを示している。）および図2に示すフローチャートに沿って説明すれば、以下のとおりである。すなわち、まず集電体（例えばアルミニウム箔）32を用意する（ステップS100）。その集電体32の片面または両面に、導電材332およびポリマー材料334を含む溶剤系のバリア層形成用組成物を付与し、該付与物を乾燥させてバリア層33を形成する（ステップS110）。次に、ステップS110で形成したバリア層33の上から、導電材342とポリマー材料344とを含む例えば溶剤系の連絡層形成用組成物を付与し、その付与物を乾燥させて連絡層34を形成する（ステップS120）。さらに、ステップS120で形成した連絡層34の上から、活物質（例えばリチウムニッケル系酸化物粉末）351と導電材352とポリマー材料354とを含む水系の活物質組成物を付与し、該付与物を乾燥させて活物質層35を形成する（ステップS130）。その後、必要に応じて全体をプレスしたり所望の大きさに裁断したりして、目的とする厚みおよびサイズの電極30を得る。

30

【0052】

ここで、活物質組成物を付与してから該付与物を乾燥させるまでの時間は、当該電極を構成するバリア層の耐水性の程度を考慮して設定することができる。例えば、該バリア層の耐水期間（後述する実施例の記載の耐水性試験により把握され得る。）よりも短時間のうちに上記活物質組成物を乾燥させるとよい。このことによって、高性能な（例えば、上記高電気抵抗性化合物の生成がよりよく防止された、すなわち高出力の電池を構築するのに適した）電極を安定的に製造することができる。電極の生産効率やライン設計の自由度等の観点から、ここに開示される電極の実用上好ましい一態様は、後述する実施例の記載の耐水性試験において凡そ3分以上の耐水性（耐水期間）を実現するバリア層である。該耐水期間が凡そ3.5分以上であるバリア層がより好ましい。また、後述する実施例に記載の膜抵抗測定において膜抵抗が $10\text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ 以下（より好ましくは $8\text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ 以下）であるバリア層が好ましい。

40

【0053】

このようにして形成された電極は、例えば図1に示す模式的断面図のように、バリア層33と活物質層35との間に両層よりも導電材濃度の高い連絡層34が介在されているこ

50

とにより、この連絡層 3 4 に含まれる導電材 3 4 2 を介してバリア層 3 3 と活物質層 3 5 との間により多くの導電パスを形成し、両層 3 3, 3 5 間の電子移動（典型的には、これらの層に含まれる導電材 3 3 2, 3 5 2 間の電子移動）をより効率よく行うことができる（すなわち、界面抵抗を低減し得る）。連絡層 3 4 に含まれる導電材 3 4 2 としては、バリア層 3 3 および活物質層 3 5 に含まれる導電材 3 3 2, 3 5 2 よりも平均粒径の小さな（細かな）導電材を使用することが好ましい。これにより、連絡層 3 4 とバリア層 3 3 との界面および連絡層 3 4 と活物質層 3 5 との界面により多くの導電材（例えば、より多数の粒状導電材）3 4 2 を存在させることができる。その結果、バリア層 3 3 と活物質層 3 5 との間の電子移動をより効率よく行うことができる。

【0054】

10

本発明により提供される電極は、各種形態の電池を構築するための電極（例えば正極）として好ましく利用される。例えば、上記電極を用いてなる正極と、負極集電体に負極活物質層が保持された負極と、該正負極間に配置される電解質と、典型的には正負極集電体を離隔するセパレータ（電解質が固体である場合には不要であり得る。）とを備えるリチウムイオン電池の構成要素として好適である。かかる電池を構成する外容器の構造（例えば金属製の筐体やラミネートフィルム構造物）やサイズ、あるいは正負極集電体を主構成要素とする電極体の構造（例えば捲回構造や積層構造）等について特に制限はない。

【0055】

以下、本発明により提供される正極および該正極を備えるリチウムイオン電池の一実施形態につき、図 1 および図 3～図 5 に示す模式図を参照しつつ説明する。

20

【0056】

図示されるように、本実施形態に係るリチウムイオン電池 1 0 は、金属製（樹脂製又はラミネートフィルム製も好適である。）の筐体（外容器）1 2 を備えており、この筐体 1 2 の中には、長尺シート状の正極シート 3 0、セパレータ 5 0 A、負極シート 4 0 およびセパレータ 5 0 B をこの順に積層し次いで扁平形状に捲回することにより構成された捲回電極体 2 0 が収容される。

【0057】

正極 3 0 は、ここに開示されるいずれかの方法を適用して製造されたものであって、長尺シート状の正極集電体 3 2 と、該集電体の片面または両面に形成されたバリア層 3 3（図 1 参照）と、該バリア層の上に形成された連絡層 3 4（図 1 参照）と、該連絡層の上に形成された正極活物質層 3 5 とを備える。これらの層 3 3, 3 4, 3 5 は、典型的には正極集電体 3 2 の略同一範囲に（互いに略完全に重なり合うように）形成されていることが好ましい。あるいは、例えば活物質層 3 5 よりも広範囲にバリア層 3 3 が設けられていてもよい。活物質層 3 5 が形成される範囲全体を含むようにバリア層 3 3 が設けられていることが好ましい。連絡層 3 4 が形成される範囲は、バリア層 3 3 と活物質層 3 5 とが重なり合う範囲と略同一または該範囲の全体を含むことが好ましいが、例えば上記重なり合う範囲の一部（好ましくは凡そ 5 0 % 以上、より好ましくは凡そ 7 0 %、さらに好ましくは凡そ 9 0 % 以上）であってもよい。

30

【0058】

他方、負極 4 0 は、長尺シート状の負極集電体 4 2 とその表面に形成された負極活物質層 4 5 とを備える。負極集電体 4 2 としては銅等の金属から成るシート材（典型的には銅箔等の金属箔）を好ましく使用し得る。負極活物質としては、少なくとも一部にグラファイト構造（層状構造）を含む炭素材料（例えば天然黒鉛）を好適に使用することができる。このような負極活物質をバインダ（正極側の活物質層におけるポリマー材料と同様のもの等を使用することができる。）および必要に応じて用いられる導電材（正極側の活物質層と同様のもの等を使用することができる。）と混合して調製した負極活物質組成物（好ましくは水系組成物）を負極集電体 4 2 の片面または両面に塗布する。次いで該塗布物を乾燥させることにより、集電体 4 2 の所望する部位に負極活物質層 4 5 を形成することができる（図 4）。特に限定するものではないが、負極活物質 1 0 0 質量部に対するバインダの使用量は例えば 0.5～10 質量部の範囲とすることができる。

40

50

【0059】

また、正負極シートと重ね合わせて使用されるセパレータ50A、50Bとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂から成る多孔質フィルムを好適に使用し得る。

【0060】

図4に示すように、正極シート30および負極シート40の長手方向に沿う一方の端部には上記活物質組成物を塗布せず、よって活物質層35、45が形成されない部分を形成する。正負極シート30、40を二枚のセパレータ50A、50Bとともに重ね合わせる際には、両活物質層35、45が重ね合わさると同時に正極シートの活物質層未形成部分と負極シートの活物質層未形成部分とが長手方向に沿う一方の端部と他方の端部に別々に配置されるように、正負極シート30、40をややずらして重ね合わせる。この状態で計四枚のシート30、40、50A、50Bを捲回し、次いで得られた捲回体を側面方向から押しつぶして拉げさせることによって扁平形状の捲回電極体20が得られる。

10

【0061】

次いで、得られた捲回電極体20を筐体12に収容するとともに(図5)、上記正極および負極の活物質層未形成部分を、一部が筐体12の外部に配置される外部接続用正極端子14および外部接続用負極端子16の各々と電氣的に接続する。そして、適当な非水電解液(例えば、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との混合溶媒にLiPF₆等のリチウム塩(支持塩)を適当量溶解させたもの)を筐体12内に配置(注液)し、筐体12の開口部を当該筐体とそれに対応する蓋部材13との溶接等により封止して、リチウムイオン電池10の構築(組み立て)が完成する。なお、筐体12の封止プロセスや電解液の配置(注液)プロセスは、従来のリチウムイオン電池の製造で行われている手法と同様でよく、本発明を特徴付けるものではない。

20

【0062】

本発明に係るリチウムイオン電池は、上記のように優れた性能(出力性能等)を有することから、例えば、自動車等の車両に搭載されるモータ(電動機)用電源として好適に使用され得る。かかるリチウムイオン電池は、それらの複数個を直列および／または並列に接続してなる組電池の形態で使用されてもよい。したがって本発明は、図6に模式的に示すように、かかるリチウムイオン電池(組電池の形態であり得る。)10を電源として備える車両(典型的には自動車、特にハイブリッド自動車、電気自動車、燃料電池自動車のような電動機を備える自動車)1を提供する。

30

【0063】

以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明をかかる具体例に示すものに限定することを意図したものではない。

【0064】

<例1>

アルミニウム箔を集電体とし、正極活物質としてLiNiO₂で表される組成のリチウムニッケル系酸化物(ニッケル酸リチウム)を有するシート状電極を作製した。

【0065】

すなわち、平均粒径48nmのアセチレンブラック(導電材)とPVDF(ポリマー材料)とを、導電材／ポリマー材料の質量比(R_B)が凡そ30／70となり且つ固形分濃度が約10質量%となるようにNMP(有機溶剤)と混合して、溶剤系のバリア層形成用組成物を調製した。

40

【0066】

また、平均粒径48nmのアセチレンブラック(導電材)とPVDF(ポリマー材料)とを、導電材／ポリマー材料の質量比(R_C)が凡そ90／10となり且つ固形分濃度が約20質量%となるようにNMPと混合して、本例に係る連絡層形成用組成物(溶剤系)を調製した。

【0067】

また、ニッケル酸リチウム粉末(正極活物質)と、平均粒径48nmのアセチレンブラ

50

ック（導電材）と、CMC（ポリマー材料）とを、これら材料の質量比が87：10：3となり且つ固形分濃度が約45質量%となるようにイオン交換水と混合して、水系の活物質組成物を調製した。

【0068】

厚さ15 μm の長尺状アルミニウム箔（集電体）の両面に上記バリア層形成用組成物を塗布して乾燥させることにより、該集電体の両面にバリア層を形成した。このとき、バリア層形成用組成物の塗布量（目付け）は、集電体の片面当たり約2 g/m^2 （固形分基準）となるように調整した。

【0069】

次いで、上記バリア層が形成された集電体に該バリア層の上から上記連絡層形成用組成物を塗布して乾燥させることにより、各バリア層上にそれぞれ連絡層を形成した。このとき、連絡層形成用組成物の塗布量は、片面当たり約1.5 g/m^2 （固形分基準）となるように調整した。

【0070】

その後、上記バリア層および上記連絡層が形成された集電体に該連絡層の上から上記活物質組成物を塗布して乾燥させることにより、各連絡層上にそれぞれ活物質層を形成した。活物質組成物の塗布量（固形分基準）は、両面合わせて約12.8 g/m^2 となるように調整した。また、塗布された活物質組成物の乾燥条件は、該活物質組成物が集電体（より具体的には連絡層の表面）に付与されてからほぼ乾燥した状態となるまでの所要時間が概ね3分以内となるように設定した。

【0071】

活物質組成物を乾燥させたままの状態において、集電体とその両面に形成された電極膜（バリア層、連絡層および活物質層）とを含む全体の厚みは約82 μm であった。これを全体の厚みが約64 μm となるように（すなわち、「プレス後の全体厚／プレス前の全体厚」として定義される厚み圧縮比が0.78となるように）プレスした。このようにして本例に係るシート状電極（電極シート）を作製した。

【0072】

<例2>

本例では、連絡層形成用組成物の調製において、上記アセチレンブラックとPVDFとを質量比（ R_C ）が凡そ95／5となるようにNMPと混合した。その他の点については例1と同様にして、例2に係る電極シートを作製した。

【0073】

<例3>

本例では、連絡層形成用組成物の調製において、上記アセチレンブラックとPVDFとを質量比（ R_C ）が凡そ97／3となるようにNMPと混合した。その他の点については例1と同様にして、例3に係る電極シートを作製した。

【0074】

<例4>

本例では、連絡層形成用組成物の調製において、平均粒径48 nmのアセチレンブラックに代えて平均粒径30 nmのアセチレンブラックを使用した。その他の点については例3と同様にして、例4に係る電極シートを作製した。すなわち、バリア層および活物質層の形成には例1～3と同様に平均粒径48 nmのアセチレンブラックを使用した。

【0075】

<例5>

本例では、連絡層形成用組成物の調製において、平均粒径48 nmのアセチレンブラックに代えて平均粒径16 nmのアセチレンブラックを使用した。その他の点については例3と同様にして（したがって、バリア層および活物質層の形成には例1～3と同様に平均粒径48 nmのアセチレンブラックを使用して）、例5に係る電極シートを作製した。

【0076】

<例6>

本例では、例１と同様にバリア層を形成した後、該バリア層の上から直接活物質組成物を塗布して（すなわち、連絡層を形成することなく）活物質層を形成した。その他の点については例１と同様にして、例６に係る電極シートを作製した。

【００７７】

〔電極性能の評価〕

上記例１～６の各例に係る電極シートを二枚重ね合わせて２５００Ｎの圧力を加え、この状態でＪＩＳ Ｋ７１９４に準じた四端子四探針法によりシート抵抗 $[\Omega \cdot \text{cm}^2]$ を測定した。その結果を表１に示す。表１には、各電極シートの大まかな構成を併せて示している。なお、表１中の「ＡＢ」はアセチレンブラックを表す。

【００７８】

【表１】

表 １

	バリア層	連絡層			活物質層	シート抵抗 [mΩ・cm ²]
	AB 平均粒径	組成(質量比)		AB 平均粒径	AB 平均粒径	
		AB	PVDF			
例1	φ 48nm	90	10	φ 48nm	φ 48nm	50
例2	↓	95	5	↓	↓	48
例3	↓	97	3	↓	↓	44
例4	↓	↓	↓	φ 30nm	↓	37
例5	↓	↓	↓	φ 16nm	↓	35
例6	↓	(連絡層なし)			↓	73

【００７９】

表１に示されるように、バリア層の上に直接活物質層を形成してなる（連絡層を有しない）例６の電極シートに比べて、バリア層と活物質層との間に連絡層を配置した例１～例５に係る電極シートによるとシート抵抗を３０％以上も低減することができた。これら例１～６に係る電極シートはいずれも同じ組成のバリア層を有する。したがって、上記連絡層を設けることにより、バリア層の性能（典型的には水系の活物質組成物と集電体との接触を阻止する性能）を犠牲にすることなく電極の導電性を改善できることが確認された。

【００８０】

なお、例１～６に係る電極シートに具備されるバリア層（いずれも同組成）につき、以下の耐水性試験を行った。

【００８１】

すなわち、例１と同様にして集電体の両面に片面当たり約 2 g/m^2 （固形分基準）のバリア層を形成することにより（すなわち、該バリア層の上に連絡層や活物質層を形成することなく）、耐水性評価用の試験片を作製した。この試験片の表面（すなわちバリア層の表面）に 0.1 mol/L の水酸化ナトリウム（ NaOH ）水溶液を滴下して３００秒間（すなわち５分間）放置し、バリア層が剥れるまでの時間（耐水期間）を観測した。その結果、上記バリア層は３００秒間の耐水性試験に耐えることが確認された。

【００８２】

また、例１と同様にして集電体の両面に片面当たり約 2 g/m^2 （固形分基準）のバリア層を形成することにより（すなわち、該バリア層の上に連絡層や活物質層を形成することなく）、該バリア層単独での膜抵抗を測定するための試験片を作製した。この試験片を二枚の銅板の間に挟んで２５００Ｎの圧力を加え、ＪＩＳ Ｋ７１９４に準じた四端子四探針法によりシート抵抗 $[\Omega \cdot \text{cm}^2]$ を測定した。かかる膜抵抗測定の結果、上記バリア層の膜抵抗は $7.5 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ であった。

【００８３】

〔リチウムイオン電池の作製および評価〕

例４に係る電極シートの製造において活物質層の形成後にプレスを行う際における厚み

10

20

30

40

50

圧縮比をそれぞれ 0.67 (例 4 a)、0.71 (例 4 b)、0.75 (例 4 c)、0.78 (例 4 d; 上記例 4 の圧縮比と同じ。)、0.82 (例 4 e)、0.86 (例 4 f)、0.90 (例 4 g) および 0.96 (例 4 h) とし、他の点については例 4 と同様にして、厚み圧縮比の異なる計 8 種の電極シートを作製した。これら例 4 a～例 4 h に係る電極シートを正極に使用して、以下に示す手順で、直径 18 mm、高さ 65 mm (すなわち 18650 型) の一般的な円筒型リチウムイオン電池 100 (図 7 参照) を作製した。

【0084】

負極としては以下のものを使用した。すなわち、天然黒鉛 (粉末) と SBR と CMC とを、これら材料の質量比が 98 : 1 : 1 であり且つ固形分濃度が 45 質量% となるようにイオン交換水と混合して、水系の活物質組成物 (負極活物質組成物) を調製した。この組成物を厚み約 15 μm の長尺状銅箔 (負極集電体) の両面に塗布して乾燥させることにより負極活物質層を形成した。負極活物質組成物を乾燥させたままの状態において、集電体とその両面に形成された負極活物質層とを含む全体の厚みは約 120 μm であった。これを全体の厚さが 85 μm となるようにプレスした。このようにしてシート状の負極 (負極シート) を作製した。

【0085】

上記負極シートと各例に係る電極シート (正極シート) とを二枚の長尺状セパレータ (ここでは多孔質ポリエチレンシートを用いた。) とともに積層し、その積層シートを長尺方向に捲回して捲回電極体を作製した。該電極体を非水電解質とともに円筒型容器に収容し、容器開口部を封止してリチウムイオン電池を構築した。上記非水電解質 (電解液) としては、EC と DEC との 3 : 7 (体積比) 混合溶媒に 1 mol/L の濃度で支持塩 (ここでは LiPF₆) を溶解した組成の非水電解質 (電解液) を使用した。その後、適当なコンディショニング処理 (例えば、1/10C の充電レートで 3 時間の定電流充電を行い、次いで 1/3C の充電レートで 4.1 V まで定電流定電圧で充電する操作と、1/3C の放電レートで 3.0 V まで定電流放電させる操作とを 2～3 回繰り返す初期充放電処理) を行った。このようにして、例 4 a～例 4 h に係る各正極シートに対応する計 8 種の 18650 型リチウムイオン電池を得た。

【0086】

これらのリチウムイオン電池につき、測定周波数をスイープして交流インピーダンス測定を行い、得られたインピーダンス (Z) の Cole-Cole プロットから直流抵抗および反応抵抗を読み取った。それらの結果を図 8 に示す。図中、黒菱形で示したプロットは直流抵抗 [$\text{m}\Omega$]、黒四角で示したプロットは反応抵抗 [$\text{m}\Omega$] の値である。

【0087】

図示されるように、厚み圧縮比が 0.74～0.82 の範囲にある正極シート (例 4 c、例 4 d、例 4 e) を用いて構築されたリチウムイオン電池は、直流抵抗および反応抵抗の値がいずれも低く、車両動力源用その他の用途に使用されるリチウムイオン電池として特に良好な性能を示すものであった。この結果は、バリア層、連絡層および活物質層のいずれにも粒状導電材 (ここではアセチレンブラック) を用いた構成の正極シートでは、該シートの厚み圧縮比を 0.74～0.82 とすることにより特に良好な結果が実現され得ることを支持するものである。

【0088】

なお、上記例 1～3 において連絡層の形成に使用した導電材 (例 1～6 においてバリア層および活物質層の形成に使用した導電材と同じ。) は、揮発分が 1% のアセチレンブラック (平均粒径 48 nm) である。連絡層形成用組成物の調製において上記アセチレンブラックの代わりに揮発分が 0.7% のアセチレンブラック (平均粒径 48 nm) を使用し、その他の点については例 3 と同様にして (すなわち、バリア層および活物質層の形成には揮発分 1% のアセチレンブラックを使用して)、例 3 b に係る正極シートを作製した。また、連絡層形成用組成物の調製において上記アセチレンブラックの代わりに揮発分が 1.4% のアセチレンブラック (平均粒径 48 nm) を使用し、その他の点については例 3 と同様にして、例 3 c に係る正極シートを作製した。これら連絡層を構成する導電材の揮

発分が異なる三種類の正極シートを、上記 18650 型リチウムイオン電池の作製に使用したものと同組成の負極シートおよびセパレータシートと積層して捲回し、捲回型電極体を作製した。この電極体を上記非水電解液とともにラミネートフィルム製の容器に収容して容量約 500 mA のリチウムイオン電池を構築し、上記 18650 型リチウムイオン電池と同様の条件でコンディショニングを行った後、水上置換法によりガスの発生量を測定した。その結果、例 3（揮発分 1%）に係る正極シートを用いた電池のガス発生量は 2.1 mL であり、例 3b（揮発分 0.7%）に係る電池では 1.7 mL、例 3c（揮発分 1.4%）に係る電池では 3.3 mL であった。以上より、より揮発分の少ない（好ましくは揮発分が 1% 以下の）カーボン材料を導電材に用いて連絡層を構成することにより、発生ガス量をより低減する効果が得られることが確認された。

10

【0089】

<例 7>

本例では、連絡層の形成に用いる導電材として、例 1～5 で用いたアセチレンブラック（粒状）に代えて、気相法により合成された炭素繊維（昭和電工株式会社から入手可能な高結晶性のカーボンナノファイバー、商品名「VGCF」）を使用した。すなわち、この気相法炭素繊維と PVDF とを質量比（ R_c ）が凡そ 90/10 となるように NMP と混合して連絡層形成用組成物を調製した。かかる連絡層形成用組成物を使用した点以外は例 1 と同様にして（したがって、バリア層および活物質層の形成には例 1～3 と同様に平均粒径 48 nm のアセチレンブラックを使用して）、例 7 に係る電極シートを作製した。

20

【0090】

<例 8>

本例では、連絡層形成用組成物の調製において、上記気相法炭素繊維と PVDF とを質量比（ R_c ）が凡そ 95/5 となるように NMP と混合した。その他の点については例 7 と同様にして、例 8 に係る電極シートを作製した。

【0091】

<例 9>

本例では、連絡層形成用組成物の調製において、上記気相法炭素繊維と PVDF とを質量比（ R_c ）が凡そ 97/3 となるように NMP と混合した。その他の点については例 7 と同様にして、例 9 に係る電極シートを作製した。

30

【0092】

[電極性能の評価]

上記例 7～9 の各例に係る電極シートについて、例 1～6 に係る電極シートと同様にシート抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] を測定した。その結果を、連絡層を有しない例 6 に係る電極シートのシート抵抗測定結果とともに表 2 に示す。表 2 には、各電極シートの具備される連絡層の組成を併せて示している。

【0093】

【表 2】

表 2

	連絡層組成(質量比)		シート抵抗 [$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$]
	VGCF	PVDF	
例7	90	10	46
例8	95	5	43
例9	97	3	41
例6	(連絡層なし)		73

40

【0094】

表 1 に示されるように、バリア層の上に直接活物質層を形成してなる（連絡層を有しない）例 6 の電極シートに比べて、バリア層と活物質層との間に連絡層を配置した例 7～9 に係る電極シートによるとシート抵抗を 35% 以上も低減することができた。これら例

50

6～9に係る電極シートはいずれも同じ組成のバリア層を有する。したがって、上記連絡層を設けることにより、バリア層の性能（典型的には水系の活物質組成物と集電体との接触を阻止する性能）を犠牲にすることなく電極の導電性を改善できることが確認された。

【0095】

[リチウムイオン電池の作製および評価]

例8に係る電極シートの製造において活物質層の形成後にプレスを行う際における厚み圧縮比をそれぞれ0.59（例8a）、0.63（例8b）、0.67（例8c）、0.71（例8d）、0.75（例8e）、0.78（例8f；上記例8の圧縮比と同じ。）
10、0.83（例8g）、0.86（例8h）、0.90（例8i）および0.94（例8j）とし、他の点については例8と同様にして、厚み圧縮比の異なる計10種の電極シートを作製した。例4a～例4hに係る電極シートに代えてこれら例8a～例8jに係る電極シートを正極に使用した点以外は上記と同様にして、各正極シートに対応する計10種の18650型リチウムイオン電池を作製した。

【0096】

これらのリチウムイオン電池につき、上記と同様に交流インピーダンス測定を行って直流抵抗および反応抵抗を求めた。それらの結果を図9に示す。図中、黒菱形で示したプロットは直流抵抗[mΩ]、黒四角で示したプロットは反応抵抗[mΩ]の値である。

【0097】

図示されるように、厚み圧縮比が0.67～0.82の範囲にある正極シート（例8c、例8d、例8e、例8f、例8e）を用いて構築されたりチウムイオン電池は、直流抵抗および反応抵抗の値がいずれも低く、車両動力源用その他の用途に使用されるリチウムイオン電池として特に良好な性能を示すものであった。この結果は、バリア層および活物質層には粒状導電材（ここではアセチレンブラック）を用い、連絡層には繊維状導電材（ここでは気相法炭素繊維）を用いた構成の正極シートでは、該シートの厚み圧縮比を0.67～0.82とすることにより特に良好な結果が実現され得ることを支持するものである。

【0098】

以上、本発明を詳細に説明したが、上記実施形態は例示にすぎず、ここで開示される発明には上述の具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

【図面の簡単な説明】

【0099】

【図1】一実施形態に係る電極の機能を説明するための模式的断面図である。

【図2】一実施形態に係る電極の概略製造方法を例示するフローチャートである。

【図3】一実施形態に係る電池を示す模式的斜視図である。

【図4】一実施形態に係る電池を構成する正負極およびセパレータを示す模式的平面図である。

【図5】図3のV-V線断面図である。

【図6】一実施形態に係るリチウムイオン電池を備えた車両（自動車）を示す模式的側面図である。

【図7】18650型リチウムイオン電池の形状を模式的に示す斜視図である。

【図8】厚み圧縮比と直流抵抗および反応抵抗との関係を示すグラフである。

【図9】厚み圧縮比と直流抵抗および反応抵抗との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

【0100】

1・・・車両（自動車）

10, 100・・・リチウムイオン電池（電池）

12・・・筐体

20・・・捲回電極体

30・・・正極（電極）

32・・・正極集電体（集電体）

10

20

30

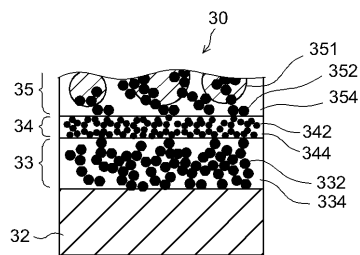
40

50

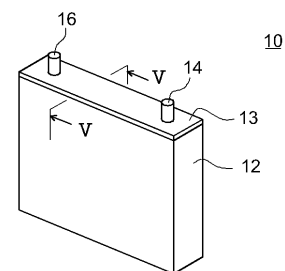
3 3 . . . バリア層
 3 3 2 . . . 導電材
 3 3 4 . . . ポリマー材料
 3 4 . . . 連絡層
 3 4 2 . . . 導電材
 3 4 4 . . . ポリマー材料
 3 5 . . . 正極活物質層（活物質層）
 3 5 1 . . . 正極活物質（活物質）
 3 5 2 . . . 導電材
 3 5 4 . . . ポリマー材料
 4 0 . . . 負極
 5 0 A, 5 0 B . . . セパレータ

10

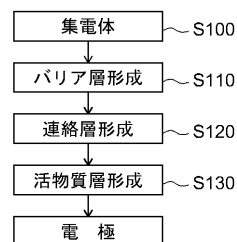
【図 1】



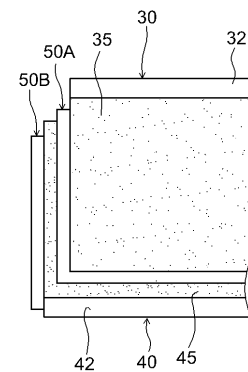
【図 3】



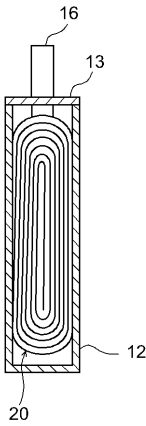
【図 2】



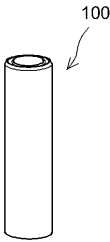
【図 4】



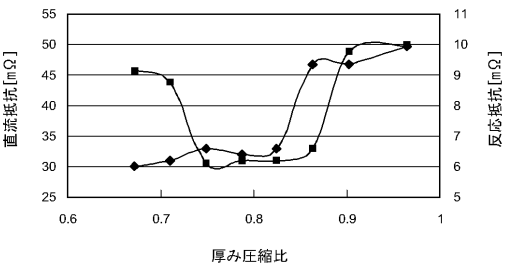
【図 5】



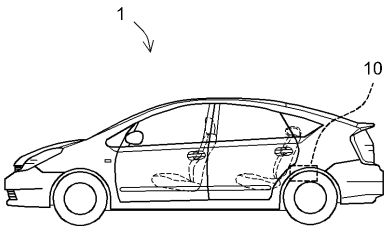
【図 7】



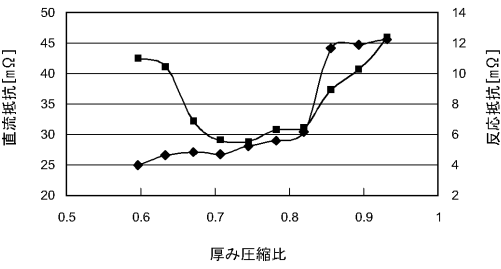
【図 8】



【図 6】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 G 9/058 (2006.01) H 0 1 G 9/00 3 0 1 A

(56)参考文献 国際公開第 9 6 / 0 0 4 6 8 9 (WO, A 1)
特開 2 0 0 6 - 0 0 4 7 3 9 (JP, A)
特開 2 0 0 3 - 1 5 7 8 5 2 (JP, A)
特開平 0 9 - 0 9 7 6 2 5 (JP, A)
実開昭 6 2 - 0 9 1 3 5 6 (JP, U)
特開昭 5 6 - 0 3 2 6 7 7 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 4 / 0 2
H 0 1 G 9 / 0 5 8
H 0 1 M 4 / 0 4
H 0 1 M 4 / 0 6
H 0 1 M 4 / 6 2
H 0 1 M 4 / 6 6