

(11) 特許出願公開番号

特開2014-182971

(P2014-182971A)

(43) 公開日 平成26年9月29日(2014.9.29)

(51) Int. Cl.
H01M 4/04

F I
H O 1 M 4/04

テーマコード (参考)
5H050

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2013-57581 (P2013-57581)
(22) 出願日 平成25年3月21日 (2013. 3. 21)

(71) 出願人	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町一丁目3番2号	
(74) 代理人	100085372 弁理士 須田 正義	
(72) 発明者	柳 繁成 茨城県那珂市向山1002番地14	三菱マテリアル株式会社中央研究所内
(72) 発明者	秋草 順 茨城県那珂市向山1002番地14	三菱マテリアル株式会社中央研究所内
(72) 発明者	中村 賢蔵 茨城県那珂市向山1002番地14	三菱マテリアル株式会社中央研究所内

[最終頁に続く](#)

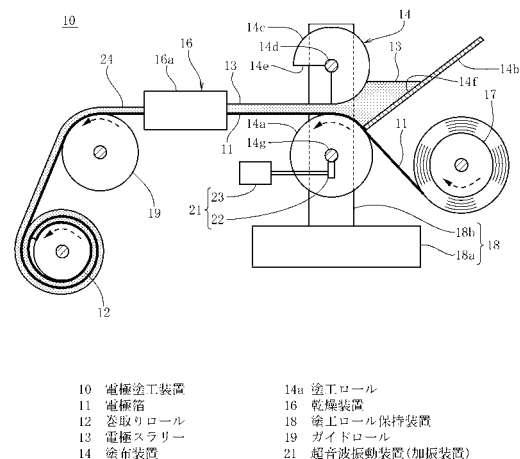
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池の電極塗工方法及びその装置

(57) 【要約】

【課題】電極箔に塗布された電極スラリー中で活物質等を均質な状態に保ったまま、電極スラリーを乾燥させることにより、電極スラリーを乾燥させて得られた活物質層の電気的特性を良好に保つ。

【解決手段】リチウムイオン二次電池の電極塗工装置 10は、電極箔 11 を巻取りロール 12 により引出しながら活物質及び導電助剤が分散した電極スラリー 13 を電極箔 11 に塗布する塗布装置 14 と、電極箔 11 に塗布された電極スラリー 13 を乾燥させる乾燥装置 16 とをこの順に備える。また塗布装置 14 と乾燥装置 16 との間に、電極スラリー 13 に振動を加える加振装置 21 が設けられる。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極箔を巻取りロールにより引出しながら、活物質及び導電助剤が分散した電極スラリーを前記電極箔に塗布して乾燥させるリチウムイオン二次電池の電極塗工方法において、前記電極箔に塗布された前記電極スラリーの乾燥前又は乾燥中のいずれか一方又は双方に、前記電極スラリーに振動を加えることを特徴とするリチウムイオン二次電池の電極塗工方法。

【請求項 2】

前記電極スラリーの前記電極箔への塗布部における前記電極箔の両面のうち前記電極スラリーの塗布面とは反対側の面を受ける塗工ロールが回転可能に設けられ、前記塗工ロールを振動させることにより、前記電極箔を介して前記電極スラリーに振動を加える請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池の電極塗工方法。

10

【請求項 3】

前記塗工ロールを回転可能に保持する塗工ロール保持装置を振動させることにより、前記塗工ロール及び前記電極箔を介して前記電極スラリーに振動を加える請求項 2 記載のリチウムイオン二次電池の電極塗工方法。

【請求項 4】

前記電極スラリーの前記電極箔への塗布部と前記巻取りロールとの間に前記電極箔の両面のうち前記電極スラリーの塗布面とは反対側の面を受ける加振ロールが設けられ、前記加振ロールを振動させることにより、前記電極箔を介して前記電極スラリーに振動を加える請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池の電極塗工方法。

20

【請求項 5】

前記塗布された電極スラリーを乾燥させた後の前記電極箔を前記巻取りロールに案内するガイドロールを振動させることにより、前記電極箔を介して前記電極スラリーに振動を加える請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池の電極塗工方法。

【請求項 6】

電極箔を巻取りロールにより引出しながら活物質及び導電助剤が分散した電極スラリーを前記電極箔に塗布する塗布装置と、前記電極箔に塗布された前記電極スラリーを乾燥させる乾燥装置とをこの順に備えたりチウムイオン二次電池の電極塗工装置において、

前記塗布装置と前記乾燥装置との間、或いは前記乾燥装置と前記巻取りロールとの間に、前記電極スラリーに振動を加える加振装置が設けられたことを特徴とするリチウムイオン二次電池の電極塗工装置。

30

【請求項 7】

前記電極スラリーの前記電極箔への塗布部における前記電極箔の両面のうち前記電極スラリーの塗布面とは反対側の面を受ける塗工ロールが回転可能に設けられ、前記加振装置が前記塗工ロールを振動させることにより、前記電極箔を介して前記電極スラリーに振動を加えるように構成された請求項 6 記載のリチウムイオン二次電池の電極塗工装置。

【請求項 8】

前記加振装置が前記塗工ロールを回転可能に保持する塗工ロール保持装置を振動させることにより、前記塗工ロール及び前記電極箔を介して前記電極スラリーに振動を加えるように構成された請求項 7 記載のリチウムイオン二次電池の電極塗工装置。

40

【請求項 9】

前記電極スラリーの前記電極箔への塗布部と前記巻取りロールとの間に前記電極箔の両面のうち前記電極スラリーの塗布面とは反対側の面を受ける加振ロールが設けられ、前記加振装置が前記加振ロールを振動させることにより、前記電極箔を介して前記電極スラリーに振動を加えるように構成された請求項 6 記載のリチウムイオン二次電池の電極塗工装置。

【請求項 10】

前記乾燥装置と前記巻取りロールとの間に、前記塗布された電極スラリーを乾燥させた後の前記電極箔を前記巻取りロールに案内するガイドロールが設けられ、前記加振装置が

50

前記ガイドロールを振動させることにより、前記電極箔を介して前記電極スラリーに振動を加えるように構成された請求項6記載のリチウムイオン二次電池の電極塗工装置。

【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の電極箔に、活物質、導電助剤、バインダ及び溶媒を含む電極スラリーを塗工する方法と、その装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、スラリー補給槽とスラリー浴とを有し、このスラリー浴にカーボニルニッケル粉末をカルボキシメチルセルロース或いはメチルセルロースなどの水溶液に分散させたスラリーが貯留され、スラリー浴中に帯状の多孔性金属芯材を通過させてスラリーを塗布させるように構成されたアルカリ電池用焼結基板の製造装置が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。このアルカリ電池用焼結基板の製造装置では、スラリーが貯留されたスラリー補給槽に電氣的或いは機械的振動器が設けられ、この振動器の振動によりスラリーの粘度を調節してスラリー浴に補給するように構成される。またスラリー浴中を通過させてスラリーが塗布された帯状の多孔性金属芯材を、所定の間隙の厚み調節用スリットに通すことにより、塗膜の厚さを調整し、赤外線ランプによって130℃に設定された雰囲気中で乾燥して水分を除去するように構成される。

【0003】

このように構成されたアルカリ電池用焼結基板の製造装置では、帯状の多孔性金属芯材にスラリーを連続的に塗布する工程において、スラリー浴に補給するスラリーの粘度をスラリー浴内のスラリーの粘度と同じにすることにより、塗膜厚さのバラツキの少ない焼結基板を得ることができる。また上記厚み調節用スリットの間隙を常時調節することなく、塗膜厚さのバラツキの少ない焼結基板を製造できるようになっている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特公平3-45865号公報（請求項1、第3欄第1行～同欄第6行、第3欄第32行～第4欄第1行、第1図）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、上記従来の特許文献1に示されたアルカリ電池用焼結基板の製造装置では、スラリー補給器内でスラリーに振動が付与されて、スラリーの粘度が調整されても、スラリー中の比重の高いカーボニルニッケル粉末が、スラリー浴中で重力の影響を受けて沈降し、更に多孔性金属芯材に塗布された後であって乾燥される前のスラリー中で沈降してしまい、スラリー中で上記粉末を均質な状態に保つことができない不具合があった。このため、スラリーの乾燥後に得られる膜が不均質になり、膜の電気特性が低下するおそれがあった。

【0006】

本発明の目的は、電極箔に塗布された電極スラリー中で活物質等を均質な状態に保ったまま、電極スラリーを乾燥させることにより、電極スラリーを乾燥させて得られた活物質層の電氣的特性を良好に保つことができる、リチウムイオン二次電池の電極塗工方法及びその装置を提供することにある。本発明において、電極スラリーが電極箔への塗布後の液体状態であるときに、超音波振動をこの液状の電極スラリーに与えることにより、電極スラリー中の比重の高い活物質を振動させて、重力の影響を受けずにスラリー中で均質な組成を保ったまま、電極スラリーを乾燥させることが可能となる。即ち、液状の電極スラリーが乾燥前又は乾燥中のいずれか一方又は双方で、この液状の電極スラリーに微振動が常に加わっているため、従来のような比重が高く比較的大きな活物質が電極箔付近に沈降す

ることがなくなる。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の第1の観点は、電極箔を巻取りロールにより引出しながら、活物質及び導電助剤が分散した電極スラリーを電極箔に塗布して乾燥させるリチウムイオン二次電池の電極塗工方法において、電極箔に塗布された電極スラリーの乾燥前又は乾燥中のいずれか一方又は双方に、電極スラリーに振動を加えることを特徴とする。

【0008】

本発明の第2の観点は、第1の観点に基づく発明であって、更に電極スラリーの電極箔への塗布部における電極箔の両面のうち電極スラリーの塗布面とは反対側の面を受ける塗工ロールが回転可能に設けられ、この塗工ロールを振動させることにより、電極箔を介して電極スラリーに振動を加えることを特徴とする。

10

【0009】

本発明の第3の観点は、第2の観点に基づく発明であって、更に塗工ロールを回転可能に保持する塗工ロール保持装置を振動させることにより、塗工ロール及び電極箔を介して電極スラリーに振動を加えることを特徴とする。

【0010】

本発明の第4の観点は、第1の観点に基づく発明であって、更に電極スラリーの電極箔への塗布部と巻取りロールとの間に電極箔の両面のうち電極スラリーの塗布面とは反対側の面を受ける加振ロールが設けられ、この加振ロールを振動させることにより、電極箔を介して電極スラリーに振動を加えることを特徴とする。

20

【0011】

本発明の第5の観点は、第1の観点に基づく発明であって、更に上記塗布された電極スラリーを乾燥させた後の電極箔を巻取りロールに案内するガイドロールを振動させることにより、電極箔を介して電極スラリーに振動を加えることを特徴とする。

【0012】

本発明の第6の観点は、電極箔を巻取りロールにより引出しながら活物質及び導電助剤が分散した電極スラリーを電極箔に塗布する塗布装置と、電極箔に塗布された電極スラリーを乾燥させる乾燥装置とをこの順に備えたりチウムイオン二次電池の電極塗工装置において、塗布装置と乾燥装置との間、或いは乾燥装置と巻取りロールとの間に、電極スラリーに振動を加える加振装置が設けられたことを特徴とする。

30

【0013】

本発明の第7の観点は、第6の観点に基づく発明であって、更に電極スラリーの電極箔への塗布部における電極箔の両面のうち電極スラリーの塗布面とは反対側の面を受ける塗工ロールが回転可能に設けられ、加振装置が塗工ロールを振動させることにより、電極箔を介して電極スラリーに振動を加えるように構成されたことを特徴とする。

【0014】

本発明の第8の観点は、第7の観点に基づく発明であって、更に加振装置が塗工ロールを回転可能に保持する塗工ロール保持装置を振動させることにより、塗工ロール及び電極箔を介して電極スラリーに振動を加えるように構成されたことを特徴とする。

40

【0015】

本発明の第9の観点は、第6の観点に基づく発明であって、更に電極スラリーの電極箔への塗布部と巻取りロールとの間に電極箔の両面のうち電極スラリーの塗布面とは反対側の面を受ける加振ロールが設けられ、加振装置が加振ロールを振動させることにより、電極箔を介して電極スラリーに振動を加えるように構成されたことを特徴とする。

【0016】

本発明の第10の観点は、第6の観点に基づく発明であって、更に乾燥装置と巻取りロールとの間に、上記塗布された電極スラリーを乾燥させた後の電極箔を巻取りロールに案内するガイドロールが設けられ、加振装置がガイドロールを振動させることにより、電極箔を介して電極スラリーに振動を加えるように構成されたことを特徴とする。

50

【発明の効果】

【0017】

本発明の第1～第5の観点の電極塗工方法では、電極箔に塗布された電極スラリーの乾燥前又は乾燥中のいずれか一方又は双方に、電極スラリーに振動を加えるので、電極箔に塗布された電極スラリー中で活物質等を均質な状態に保ったまま、電極スラリーを乾燥させることができる。この結果、電極スラリーを乾燥させて得られた活物質層の電気特性を良好に保つことができる。

【0018】

本発明の第6～第10の観点の電極塗工装置では、塗布装置と乾燥装置との間、或いは乾燥装置と巻取りロールとの間に、電極スラリーに振動を加える加振装置を設けたので、電極スラリーの乾燥前及び乾燥中のいずれか一方又は双方に加振装置で電極スラリーに振動を加えることにより、電極箔に塗布された電極スラリー中で活物質等を均質な状態に保ったまま、電極スラリーを乾燥させることができる。この結果、電極スラリーを乾燥させて得られた活物質層の電気特性を良好に保つことができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明第1実施形態のリチウムイオン二次電池の電極塗工装置を示す要部構成図である。

【図2】本発明第2実施形態のリチウムイオン二次電池の電極塗工装置を示す要部構成図である。

【図3】本発明第3実施形態のリチウムイオン二次電池の電極塗工装置を示す要部構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

次に本発明を実施するための形態を図面に基づいて説明する。

【0021】

<第1の実施の形態>

図1に示すように、リチウムイオン二次電池の電極塗工装置10は、電極箔11を巻取りロール12により引出しながら活物質等が分散した電極スラリー13を電極箔11に塗布する塗布装置14と、電極箔11に塗布された電極スラリー13を乾燥させる乾燥装置16とをこの順に備える。上記電極箔11としては、正極用のアルミ箔等や、負極用の銅箔、ステンレス鋼箔、アルミ箔等が挙げられる。また上記電極スラリー13は、正極活物質又は負極活物質と、導電助剤と、バインダ（結着剤）と、溶媒とを含む。正極活物質としては、 LiCoO_2 [LCO]、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ [NMC]、 LiMn_2O_4 [LMO]、 LiFePO_4 [LFP]等の粉末が挙げられ、負極活物質としては、黒鉛（天然黒鉛、或いは人造黒鉛等のカーボン粉末）及びSiO（無機質粉末）の混合物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [LTO]、Sn、SnCo等の粉末が挙げられる。また導電助剤としては、アセチレンブラック [AB]、カーボンナノチューブ [CNT]、ケッチェンブラック [KB]、燐片状黒鉛等の粉末が挙げられる。更にバインダ（結着剤）としては、有機溶剤を溶媒とするポリフッ化ビニリデン [PVDF]、或いは水を溶媒とするスチレンブタジエンゴム [SBR]が挙げられる。バインダ（結着剤）がPVDFである場合、N-メチルピロリドン [NMP]等の有機溶剤が溶媒として用いられ、バインダ（結着剤）がSBRである場合、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース [CMC]が添加される。

【0022】

一方、電極スラリー13が未だ塗布されておらずこれから電極スラリー13が塗布される電極箔11は繰出しロール17に巻付けられ、塗布装置14により電極スラリー13が塗布されかつ乾燥装置16により電極スラリー13が乾燥された電極箔11は上記巻取りロール12により巻取られる。巻取りロール12には、繰出しロール17に巻付けられた電極箔11を引出す駆動装置（図示せず）が接続され、繰出しロール17には、電極箔1

1の引出し速度を調整するためのブレーキ機構（図示せず）が設けられる。また塗布装置14は、繰出しロール17と巻取りロール12との間に設けられ、繰出しロール17から繰出された電極箔11を受けてこの電極箔11上に電極スラリー13を塗布するために設けられた塗工ロール14aと、この塗工ロール14aの上部外周面に斜め上方から接近して設けられたプレート14bとを有する。上記塗工ロール14aは、電極スラリー13の電極箔11への塗布部における電極箔11の両面のうち電極スラリー13の塗布面とは反対側の面を受けるように構成される。またプレート14b下端と塗工ロール14a外周面との間には所定の隙間が形成される。この所定の隙間は、電極箔11を摺動可能に挿通できるけれども、電極箔11の挿通時に電極スラリー13がプレート14b下端を通過不能な大きさに設定される。

10

【0023】

また塗工ロール14aの上方には所定の間隔をあけてコンマロールコータ14cが回転不能に設けられる。このコンマロールコータ14cには、コンマロールコータ14cを保持するコータ用軸14dから鉛直下方に延びる鉛直面と、コータ用軸14dから乾燥装置16側に水平方向に延びる水平面とで切欠かれた横断面略扇形の切欠き部14eが形成され、電極箔11上に塗布された電極スラリー13の塗膜のうち目標厚さを越える部分を掻き落とす機能を有する。また上記プレート14bの上面と塗工ロール14aの上部外周面とコンマロールコータ14cの下部外周面とにより受け部14fが形成され、この受け部14fに電極スラリー13が貯留される。更に塗工ロール14aとコンマロールコータ14cとは塗工ロール保持装置18により保持される。この塗工ロール保持装置18は、ベース18aと、このベース18aに立設された一对の支柱18bとを有する。一对の支柱18bには、塗工ロール14aの中心に挿通された塗工ロール用軸14gが回転可能に架設されるとともに、コンマロールコータ14cの中心に挿通された上記コータ用軸14dが回転不能に架設される。なお、コータ用軸14dは鉛直方向に微調整可能に構成され、これにより塗工ロール14a及びコンマロールコータ14c間の所定の間隔、即ち電極箔11上に塗布された電極スラリー13の塗膜の厚さを調整できるようになっている。

20

【0024】

一方、乾燥装置16は塗工ロール14aと巻取りロール12との間に設けられる。この乾燥装置16は、電極スラリー13が塗布された電極箔11が通過可能な偏平な通孔（図示せず）が形成された筐体16aと、この筐体16aに収容され電極箔11上の電極スラリー13を加熱する遠赤外線ヒータ（図示せず）とを有する。なお、図1中の符号19は、乾燥装置16と巻取りロール12との間に設けられたガイドロールである。このガイドロール19は、上記塗布された電極スラリー13を乾燥させた後の電極箔11を巻取りロール12に案内するように構成される。

30

【0025】

一方、塗布装置14と乾燥装置16との間には、電極スラリー13に振動を加える加振装置21が設けられる。この加振装置21は、この実施の形態では、塗布装置14の塗工ロール14aに振動を加える超音波振動装置である。この超音波振動装置21は、塗工ロール用軸14gに超音波を発振して塗工ロール用軸14gを所定の周波数で振動させる超音波発振子22と、この超音波発振子22を制御する制御装置23とを有する。超音波発振子22は、塗工ロール用軸14gの両端外周面に接するように一对の支柱にそれぞれ取付けられる。また制御装置23は、所定の周波数の超音波を発振する発振器（図示せず）と、この発振器の発振した超音波を増幅して超音波発振子22に送出する駆動用増幅器（図示せず）とからなる。そして上記超音波振動装置21が塗工ロール用軸14gを介して塗工ロール14aを振動させることにより、電極箔11を介して電極スラリー13に振動を加えるように構成される。また、上記超音波発振子22が発振する振動の周波数は10kHz～5000kHzの範囲内であることが好ましく、50kHz～200kHzの範囲内であることが更に好ましい。更に、上記超音波発振子22が発振する振動の出力は10W～1000Wの範囲内であることが好ましく、50W～500Wの範囲内であることが更に好ましい。ここで、超音波発振子22が発振する振動の周波数を10kHz～50

40

50

00kHzの範囲内に限定したのは、10kHz未満では周期（1サイクルに要する時間）が長すぎて、活物質が振動しせず、5000kHzを越えると微振動になりすぎて、即ち周期が短すぎて、活物質が電極スラリー中で大きく動かなくなってしまうからである。また超音波発振子22が発振する振動の出力を10W～1000Wの範囲内に限定したのは、10W未満では振動力が低下してしまい、1000Wを越えると過剰な振動が発生し、発熱してしまうからである。なお、活物質及び導電助剤の比重や粒径に応じて、或いは電極スラリー13の粘度に応じて、超音波振動子22が発振する振動の周波数及び出力を上記範囲内で適宜調整することにより、活物質及び導電助剤の比重や粒径が異なっている、或いは電極スラリー13の粘度が異なっている、電極スラリー13中に活物質等を均質に分散可能となる。

10

【0026】

このように構成されたりチウムイオン二次電池の電極塗工装置10を用いて、電極箔11に電極スラリー13を塗布し乾燥する方法を説明する。繰出しロール17に巻回された電極箔11が、巻取りロール12により引出されて、塗布装置14及び乾燥装置16を通り、更にガイドロール19を通して巻取りロール12に巻取られる。上記塗布装置14の塗工ロール14a上で電極スラリー13が電極箔11に塗布され、その後、乾燥装置16でこの電極箔11に塗布された電極スラリー13が乾燥される。この塗布工程から乾燥工程にかけて、超音波振動装置21の超音波振動子22が塗工ロール用軸14gを介して塗工ロール14aを振動させているので、この振動が電極箔11を介して電極スラリー13に加えられる。即ち、電極箔11に塗布された電極スラリー13の乾燥前及び乾燥中に、電極スラリー13に振動を加えるので、電極箔11に塗布された電極スラリー13中の活物質及び導電助剤等の比重が溶媒に対して大きくても、活物質及び導電助剤等を均質な状態に保ったまま、電極スラリー13を乾燥させることができる。この結果、電極スラリー13を乾燥させて得られた活物質層24の電気特性を良好に保つことができる。なお、電極スラリー13の乾燥中に電極スラリー13に振動が加えられても、振動の周波数及び出力を適切な値にそれぞれ設定することにより、振動で電極スラリー13に作用する力より、バインダによる活物質及び導電助剤等の結着力の方が大きいため、乾燥後の活物質層24が分離して飛散することはない。また、上記超音波振動子22が発振する振動の出力を小さくすることにより、電極スラリーに13加えられる振動を、電極スラリー13の乾燥前及び乾燥中ではなく、電極スラリー13の乾燥前のみに加えることができる。

20

30

【0027】

<第2の実施の形態>

図2は本発明の第2の実施の形態を示す。図2において図1と同一符号は同一部品を示す。この実施の形態では、塗工ロール14aを回転可能に保持する塗工ロール保持装置18を振動させることにより、塗工ロール14a及び電極箔11を介して電極スラリー13に振動を加える。即ち、超音波振動装置51が塗工ロール保持装置18を振動させることにより、塗工ロール14a及び電極箔11を介して電極スラリー13に振動を加えるように構成される。この超音波振動装置51の上面は塗工ロール保持装置18のベース18aの下面と略同一形状に形成され、ベース18aを超音波振動装置51に載置可能に構成される。また超音波振動装置51としては、この実施の形態では、超音波発振子と制御装置とが一体的に設けられたものが用いられる。そして超音波振動装置51の周波数及び出力を制御することにより、活物質及び導電助剤等の比重や粒径が異なるか或いは電極スラリー13の粘度が異なる電極スラリー13中に活物質及び導電助剤等を均質に分散可能となる。上記以外は第1の実施の形態と同一に構成される。

40

【0028】

このように構成されたりチウムイオン二次電池の電極塗工装置50では、第1の実施の形態のような塗工ロール保持装置の支柱に超音波発振子を取付けるための機械加工を施すことなく、塗工ロール保持装置18を超音波振動装置51に載置するだけで済むため、第1の実施の形態より超音波振動装置51の組付工数を低減できる。また上記電極塗工装置50を用いて、電極箔11に電極スラリー13を塗布し乾燥する方法では、超音波振動装

50

置 5 1 が塗工ロール保持装置 1 8 を振動させることにより、塗工ロール 1 4 a 及び電極箔 1 1 を介して電極スラリー 1 3 に振動を加えること以外は、第 1 の実施の形態と略同様であるので、繰返しの説明を省略する。

【0029】

＜第 3 の実施の形態＞

図 3 は本発明の第 3 の実施の形態を示す。図 3 において図 1 と同一符号は同一部品を示す。この実施の形態では、塗工ロール 1 4 a とは別に設けられた加振ロール 8 1 を振動させることにより、電極箔 1 1 を介して電極スラリー 1 3 に振動を加える。具体的には、電極スラリー 1 3 の電極箔 1 1 への塗布部と巻取りロール 1 2 との間に電極箔 1 1 の両面のうち電極スラリー 1 3 の塗布面とは反対側の面を受ける加振ロール 8 1 が設けられる。即ち、塗工ロール 1 4 a と乾燥装置 1 6 との間の電極箔 1 1 下面に接するように加振ロール 8 1 が設けられる。そして超音波振動装置 9 1 が加振ロール 8 1 を振動させることにより、電極箔 1 1 を介して電極スラリー 1 3 に振動を加えるように構成される。上記加振ロール 8 1 は加振ロール保持装置 8 2 により保持される。またこの超音波振動装置 9 1 の上面は加振ロール保持装置 8 2 の下面と略同一形状に形成され、加振ロール保持装置 8 2 を超音波振動装置 9 1 に載置可能に構成される。更に超音波振動装置 9 1 としては、超音波発振子と制御装置とが一体的に設けられたものが用いられる。そして超音波振動装置 9 1 の周波数及び出力を制御することにより、活物質及び導電助剤等の比重や粒径が異なるか或いは電極スラリー 1 3 の粘度が異なる電極スラリー 1 3 中に活物質及び導電助剤等を均質に分散可能となる。上記以外は第 1 の実施の形態と同一に構成される。

【0030】

このように構成されたりチウムイオン二次電池の電極塗工装置 8 0 では、加振ロール 8 1 を乾燥装置 1 6 に近付けることができるため、第 1 の実施の形態より確実に電極スラリー 1 3 の乾燥中に電極スラリー 1 3 に振動を加えることができる。また上記電極塗工装置 8 0 を用いて、電極箔 1 1 に電極スラリー 1 3 を塗布し乾燥する方法では、超音波振動装置 9 1 が加振ロール保持装置 8 2 を介して加振ロール 8 1 を振動させることにより、電極箔 1 1 を介して電極スラリー 1 3 に振動を加えること以外は、第 1 の実施の形態と略同様であるので、繰返しの説明を省略する。

【0031】

なお、上記第 1 の実施の形態では、塗工ロールを振動させることにより、電極箔を介して電極スラリーに振動を加え、第 2 の実施の形態では、塗工ロール保持装置を振動させることにより、塗工ロール及び電極箔を介して電極スラリーに振動を加え、第 3 の実施の形態では、加振ロールを振動させることにより、電極箔を介して電極スラリーに振動を加えたが、ガイドロールを超音波振動装置で振動させることにより、電極箔を介して電極スラリーに振動を加えてもよい。また、上記第 1 ～第 3 の実施の形態では、電極箔に電極スラリーを塗布するためにコンマロールコータを用いた塗布装置を挙げたが、スロットダイを用いた塗布装置や、転写ロールを用いた塗布装置等を用いて、電極箔に電極スラリーを塗布してもよい。ここで、塗布装置としてスロットダイを用いた場合、塗工ロールは不要になるため、第 3 の実施の形態のように、加振装置により加振ロールを振動させることにより、電極スラリーに振動を加えることが好ましい。また、上記第 1 ～第 3 の実施の形態では、加振装置として超音波振動装置を挙げたが、加振装置として電磁吸着装置を用いてもよい。この電磁吸着装置は、磁芯にコイルを巻いた電磁コイルを有し、この電磁コイルを磁性材料製の塗工ロール用軸等に接近させて設け、上記コイルに所定の周波数の交流電流を流すことにより、塗工ロール等が塗工ロール用軸等を介して電磁力により振動するように構成される。更に、上記第 1 ～第 3 の実施の形態では、遠赤外線ヒータを有する乾燥装置を挙げたが、電熱ヒータやガスヒータ等を有する乾燥装置を用いてもよい。

【実施例】

【0032】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

【0033】

<実施例 1>

図 3 に示すように、繰出しロール 17、塗布装置 14、乾燥装置 16、ガイドロール 19 及び巻取りロール 12 を備えた電極塗工装置 80 を用意した。そして塗布装置 14 の塗工ロール 14a と乾燥装置 16 との間の電極箔 11 下面に接するように加振ロール 81 を設け、超音波振動装置 91 により加振ロール 81 及び電極箔 11 を介して電極スラリー 13 に所定の周波数及び出力の振動を加えた。更に正極活物質、導電助剤及びバインダを溶媒に混合して電極スラリー 13 を調製した。ここで、正極活物質として平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ の LiCoO_2 [LCO] を用い、導電助剤として平均粒径 $50\text{ }\mu\text{m}$ のアセチレンブラック [AB] (電気化学工業社製: HS100) を用い、バインダとしてポリフッ化ビニリデン [PVDF] (クレハ・バッテリー・マテリアルズ・ジャパン社製: #7200) を用いた。また LCO、AB 及び PVDF の混合割合を質量比で 94:3:3 とした。更に溶媒として N-メチルピロリドン [NMP] を用い、この NMP の添加量で電極スラリー 13 の粘度を $5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 程度に調整した。

【0034】

一方、電極箔 11 として幅及び厚さがそれぞれ 30 cm 及び $15\text{ }\mu\text{m}$ であるアルミ箔を用い、このアルミ箔の巻取りロール 12 による巻取り速度を 1 m/分 に設定した。また塗工ロール 14a 及び巻取りロール 12 の直径は 150 mm であった。また超音波振動装置 91 により加振ロール 81 及び電極箔 11 を介して電極スラリー 13 に加えられた振動の周波数及び出力を 200 kHz 及び 100 W にそれぞれ設定し、コンマロールコート 14c の下端 (ナイフ部分) と電極箔 11 との間隔 (ギャップ) を $120\text{ }\mu\text{m}$ に設定し、電極箔 11 に塗布される活物質の電池容量を 2.0 mAh/cm^2 になるように調整した。

【0035】

上記電極塗工装置 80 を用いて電極箔 11 に電極スラリー 13 を塗布し乾燥して正極シートを得た。この正極シートを縦及び横がそれぞれ 3 cm 及び 4 cm となるようにカットポンチで打抜いた。また金属リチウムを上記正極シートと同じサイズに打ち抜いて負極シートを作製した。上記正極シート及び負極シートでポリエチレン製の微細多孔質セパレータを挟んで、アルミラミネートパックに挿入した。次にエチレンカーボネート [EC] とジエチルカーボネート [DEC] を質量比で 1:1 に混合した溶媒中に 1 モルの LiPF_6 を含む電解液を上記アルミラミネートパックに注入した後に、真空パックを行い、ラミネートセルを作製した。このラミネートセルを実施例 1 とした。なお、本明細書において、活物質等の平均粒径は、粒度分布測定装置 (堀場製作所製 LA-950) を用いて測定した粒径であり、体積基準平均粒径である。

【0036】

<実施例 2>

図 1 に示すように、塗布装置 14 の塗工ロール用軸 14g に超音波振動装置 21 の超音波発振子 22 を接して設け、超音波振動装置 21 により塗工ロール用軸 14g、塗工ロール 14a 及び電極箔 11 を介して電極スラリー 13 に所定の周波数及び出力の振動を加えたこと以外は、実施例 1 と同様にしてラミネートパックを作製した。このラミネートセルを実施例 2 とした。

【0037】

<実施例 3>

ガイドロールに超音波振動装置の超音波発振子を接して設け、超音波振動装置によりガイドロール及び電極箔を介して電極スラリーに所定の周波数及び出力の振動を加えたこと以外は、実施例 1 と同様にしてラミネートパックを作製した。このラミネートセルを実施例 3 とした。

【0038】

<実施例 4>

正極活物質として平均粒径 $11\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ [NMC] を用い、超音波振動装置により加振ロール及び電極箔を介して電極スラリーに加えられた振動の周波数及び出力を 50 kHz 及び 150 W に設定したこと以外は、実施例 1 と同様にし

てラミネートパックを作製した。このラミネートセルを実施例 4 とした。

【0039】

＜実施例 5＞

正極活物質として平均粒径 $15\text{ }\mu\text{m}$ の LiMn_2O_4 [LMO] を用い、超音波振動装置により加振ロール及び電極箔を介して電極スラリーに加えられた振動の周波数及び出力を 10kHz 及び 150W にそれぞれ設定したこと以外は、実施例 1 と同様にしてラミネートパックを作製した。このラミネートセルを実施例 5 とした。

【0040】

＜実施例 6＞

正極活物質として平均粒径 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の LiFePO_4 [LFP] を用い、LFP、A
B 及び P V D F の混合割合を質量比で $92:5:3$ とし、超音波振動装置により加振ロール及び電極箔を介して電極スラリーに加えられた振動の周波数及び出力を 5000kHz (5MHz) 及び 1000W にそれぞれ設定したこと以外は、実施例 1 と同様にしてラミネートパックを作製した。このラミネートセルを実施例 6 とした。なお、LFP の混合割合を $92\text{質量}\%$ と実施例 1 の LCO の混合割合 ($94\text{質量}\%$) より若干少なくし、P V D F の混合割合を $5\text{質量}\%$ と実施例 1 の P V D F の混合割合 ($3\text{質量}\%$) より若干多くしたのは、LFP の平均粒径が LCO、NMC、LMO の平均粒径と比較して小さく、P V D F を多く必要とするためである。

【0041】

＜実施例 7＞

活物質として負極活物質を用いた。そして負極活物質、導電助剤、バインダ及び増粘剤を溶媒に混合して電極スラリーを調製した。ここで、負極活物質として平均粒径 $15\text{ }\mu\text{m}$ の天然黒鉛と平均粒径 $3\text{ }\mu\text{m}$ の SiO を用い、導電助剤として平均直径（外径）及び平均長さがそれぞれ 20nm 及び $1\text{ }\mu\text{m}$ であるカーボンナノチューブ [CNT] を用い、バインダとしてスチレンブタジエンゴム [SBR] を用い、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース [CMC] を用いた。また天然黒鉛、SiO、CNT、SBR 及び CMC の混合割合を質量比で $87:10:1:1:1$ とした。なお、本明細書において、導電助剤の平均直径（外径）及び平均長さは、粒度分布測定装置（堀場製作所製 LA-950）を用いて測定した直径及び長さであり、体積基準の平均直径及び平均長さである。

【0042】

具体的には、先ず上記 CMC を水に溶かした水溶液に天然黒鉛及び SiO を入れ、自転公転ハイブリッドミキサーを用いて攪拌し、スラリーを調製した。次にこのスラリーに CNT を入れ、再び自転公転ハイブリッドミキサーを用いて攪拌した後、このスラリーに SBR の分散した液を入れ、再び自転公転ハイブリッドミキサーにより攪拌して電極スラリーを調製した。更にこの電極スラリーに多少の水を加えて十分に攪拌することにより、電極スラリーの粘度を $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 程度に調整した。

【0043】

電極箔として幅及び厚さがそれぞれ 30cm 及び $15\text{ }\mu\text{m}$ である銅箔を用い、この銅箔の巻取りロールによる巻取り速度を $5\text{m}/\text{分}$ に設定した。また塗工ロール及び巻取りロールの直径は 150mm であった。また実施例 1 と同様に、塗布装置の塗工ロールと乾燥装置との間の電極箔下面に接するように加振ロールを設け、超音波振動装置により加振ロール及び電極箔を介して電極スラリーに所定の周波数及び出力の振動を加えた。但し、超音波振動装置による加振ロールの振動時における周波数及び出力を 500kHz 及び 100W にそれぞれ設定し、コンマロールコートの下端（ナイフ部分）と電極箔との間隔（ギャップ）を $90\text{ }\mu\text{m}$ に設定し、電極箔に塗布される活物質の電池容量を $2.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ になるように調整した。

【0044】

上記電極塗工装置を用いて電極箔に電極スラリーを塗布し乾燥して負極シートを得た。この負極シートを縦及び横がそれぞれ 3cm 及び 4cm となるようにカットポンチで打抜いた。また金属リチウムを上記負極シートと同じサイズに打ち抜いて正極シートを作製し

10

20

30

40

50

た。上記負極シート及び正極シートでポリエチレン製の微細多孔質セパレータを挟んで、アルミラミネートパックに挿入した。次にエチレンカーボネート〔EC〕とジエチルカーボネート〔DEC〕を質量比で1：1に混合した溶媒中に1モルの LiPF_6 を含む電解液を上記アルミラミネートパックに注入した後に、真空パックを行い、ラミネートセルを作製した。このラミネートセルを実施例7とした。

【0045】

<実施例8>

負極活物質として平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 〔LTO〕を用い、導電助剤として平均粒径 $50\text{ }\mu\text{m}$ のアセチレンブラック〔AB〕を用い、LTO、AB、SBR及びCMCの混合割合を質量比で95：3：1：1とし、更に超音波振動装置により加振ロール及び電極箔を介して電極スラリーに加えられた振動の周波数及び出力を10kHz及び100Wにそれぞれ設定したこと以外は、実施例7と同様にしてラミネートパックを作製した。このラミネートセルを実施例8とした。

10

【0046】

<比較例1>

加振ロール及び超音波振動装置を用いなかった、即ち超音波振動装置により加振ロール及び電極箔を介して電極スラリーに振動を加えなかったこと以外は、実施例1と同様にしてラミネートパックを作製した。このラミネートセルを比較例1とした。

【0047】

<比較例2>

加振ロール及び超音波振動装置を用いなかった、即ち超音波振動装置により加振ロール及び電極箔を介して電極スラリーに振動を加えなかったこと以外は、実施例4と同様にしてラミネートパックを作製した。このラミネートセルを比較例2とした。

20

【0048】

<比較例3>

加振ロール及び超音波振動装置を用いなかった、即ち超音波振動装置により加振ロール及び電極箔を介して電極スラリーに振動を加えなかったこと以外は、実施例5と同様にしてラミネートパックを作製した。このラミネートセルを比較例3とした。

【0049】

<比較例4>

加振ロール及び超音波振動装置を用いなかった、即ち超音波振動装置により加振ロール及び電極箔を介して電極スラリーに振動を加えなかったこと以外は、実施例6と同様にしてラミネートパックを作製した。このラミネートセルを比較例4とした。

30

【0050】

<比較例5>

加振ロール及び超音波振動装置を用いなかった、即ち超音波振動装置により加振ロール及び電極箔を介して電極スラリーに振動を加えなかったこと以外は、実施例7と同様にしてラミネートパックを作製した。このラミネートセルを比較例5とした。

【0051】

<比較例6>

加振ロール及び超音波振動装置を用いなかった、即ち超音波振動装置により加振ロール及び電極箔を介して電極スラリーに振動を加えなかったこと以外は、実施例8と同様にしてラミネートパックを作製した。このラミネートセルを比較例6とした。

40

【0052】

<比較試験1及び評価>

実施例1～8及び比較例1～6のラミネートセルの放電容量を測定した。具体的には、実施例1～5及び比較例1～3のラミネートセルでは、充電は、0.2Cレート一定、電圧4.2Vの条件でCC-CV方式（定電流一定電圧方式）により行い、放電は、0.2Cレート一定でのCC方式（定電流方式）により行い、3サイクル後の放電容量を測定した。なお、測定温度は25℃で一定とした。また、放電時のカットオフ電圧は3.0V一

50

定とし、この電位まで低下した場合には、Cレートの所定の時間を待つことなく測定を停止した。ここで、「Cレート」とは、充放電レートを意味し、電池の全容量を1時間で放電させるだけの電流量を1 Cレート充放電といい、その電流量の例えば2倍であるとき2 Cレート充放電という。

【0053】

実施例6及び比較例4のラミネートセルでは、充電は、0.2 Cレート一定、電圧3.6 Vの条件でCC-CV方式（定電流一定電圧方式）により行い、放電は、0.2 Cレート一定でのCC方式（定電流方式）により行い、3サイクル後の放電容量を測定した。なお、測定温度は25℃一定とした。また、放電時のカットオフ電圧は2.5 V一定とし、この電位まで低下した場合には、Cレートの所定の時間を待つことなく測定を停止した。

10

【0054】

実施例7及び比較例5のラミネートセルでは、充電は、0.2 Cレート一定、電圧0.02 Vの条件でCC-CV方式（定電流一定電圧方式）により行い、放電は、0.2 Cレート一定でのCC方式（定電流方式）により行い、3サイクル後の放電容量を測定した。なお、測定温度は25℃一定とした。また、放電時のカットオフ電圧は1.0 V一定とし、この電位まで低下した場合には、Cレートの所定の時間を待つことなく測定を停止した。

【0055】

実施例8及び比較例6のラミネートセルでは、充電は、0.2 Cレート一定、電圧1.2 Vの条件でCC-CV方式（定電流一定電圧方式）により行い、放電は、0.2 Cレート一定でのCC方式（定電流方式）により行い、3サイクル後の放電容量を測定した。なお、測定温度は25℃一定とした。また、放電時のカットオフ電圧は2.0 V一定とし、この電位まで低下した場合には、Cレートの所定の時間を待つことなく測定を停止した。上記3サイクル後の放電容量を表1に示す。なお、表1には、電極スラリーの各成分の種類及び含有割合と、超音波振動装置により振動を加えた部材及び振動の周波数を記載した。

20

【0056】

【表 1】

	電極スラリー								超音波振動装置		3サイクル後の放電容量 (mAh/g)
	活物質		導電助剤		バインダ		増粘剤		振動を加えた部材	振動の周波数 kHz	
	種類	添加量 質量%	種類	添加量 質量%	種類	添加量 質量%	種類	添加量 質量%			
実施例1	LCO	94	AB	3	PVDF	3	—	—	加振ロール	200	131
実施例2	LCO	94	AB	3	PVDF	3	—	—	塗工ロール	200	128
実施例3	LCO	94	AB	3	PVDF	3	—	—	ガイドロール	200	125
実施例4	NMC	94	AB	3	PVDF	3	—	—	加振ロール	50	125
実施例5	LMO	94	AB	3	PVDF	3	—	—	加振ロール	10	98
実施例6	LFP	92	AB	5	PVDF	3	—	—	加振ロール	5000	133
実施例7	天然黒鉛 SiO	87 10	CNT	1	SBR	1	CMC	1	加振ロール	500	125
実施例8	LT0	95	AB	3	SBR	1	CMC	1	加振ロール	10	129
比較例1	LCO	94	AB	3	PVDF	3	—	—	なし	—	86
比較例2	NMC	94	AB	3	PVDF	3	—	—	なし	—	71
比較例3	LMO	94	AB	3	PVDF	3	—	—	なし	—	54
比較例4	LFP	92	AB	5	PVDF	3	—	—	なし	—	90
比較例5	天然黒鉛 SiO	87 10	CNT	1	SBR	1	CMC	1	なし	—	71
比較例6	LT0	95	AB	3	SBR	1	CMC	1	なし	—	95

【0057】

表1から明らかなように、正極活物質としてLCOを用いた場合、加振ロールに振動を加えなかった比較例1では放電容量が86mAh/gと低かったのに対し、加振ロールやガイドロールに振動を加えた実施例1～3では放電容量が125～131mAh/gと増大した。また、正極活物質としてNMCを用いた場合、加振ロールに振動を加えなかった比較例2では放電容量が71mAh/gと低かったのに対し、加振ロールに振動を加えた実施例4では放電容量が125mAh/gと増大した。また、正極活物質としてLMOを用いた場合、加振ロールに振動を加えなかった比較例3では放電容量が54mAh/gと低かったのに対し、加振ロールに振動を加えた実施例5では放電容量が98mAh/gと増大した。

【0058】

また、正極活物質としてLFPを用いた場合、加振ロールに振動を加えなかった比較例4では放電容量が90mAh/gと低かったのに対し、加振ロールに振動を加えた実施例6では放電容量が133mAh/gと増大した。また、負極活物質として天然黒鉛及びSiOを用いた場合、加振ロールに振動を加えなかった比較例5では放電容量が71mAh/gと低かったのに対し、加振ロールに振動を加えた実施例7では放電容量が125mAh/gと増大した。更に、負極活物質としてLT0を用いた場合、加振ロールに振動を加えなかった比較例6では放電容量が95mAh/gと低かったのに対し、加振ロールに振

動を加えた実施例 8 では放電容量が 129 mAh/g と増大した。上述のことから、電極スラリーの乾燥前又は乾燥中、或いは乾燥前及び乾燥中に、電極スラリーに所定の周波数及び出力の振動を加えることにより、電極スラリーを乾燥させて得られた活物質層を有するラミネートセル（リチウムイオン二次電池）の放電容量が増大することが分かった。これは、電極箔に塗布された電極スラリー中で活物質等を均質な状態に保ったまま、電極スラリーを乾燥できたからであると考えられる。

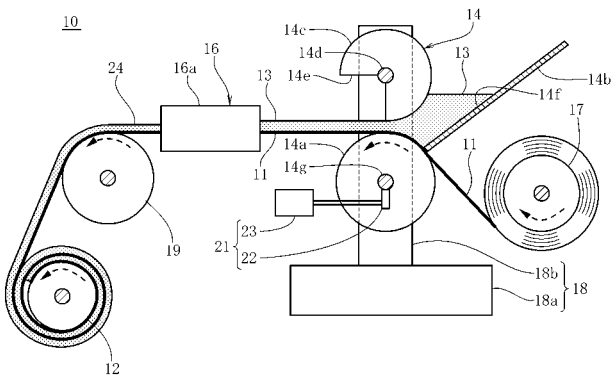
【符号の説明】

【0059】

- 10, 50, 80 電極塗工装置
 11 電極箔
 12 巻取りロール
 13 電極スラリー
 14 塗布装置
 14a 塗工ロール
 16 乾燥装置
 18 塗工ロール保持装置
 19 ガイドロール
 21, 51, 91 超音波振動装置（加振装置）
 81 加振ロール

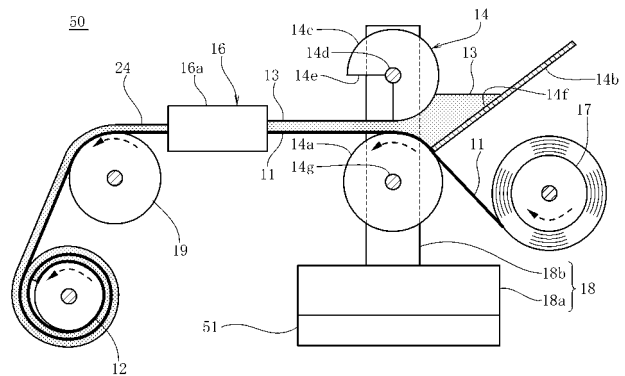
10

【図 1】



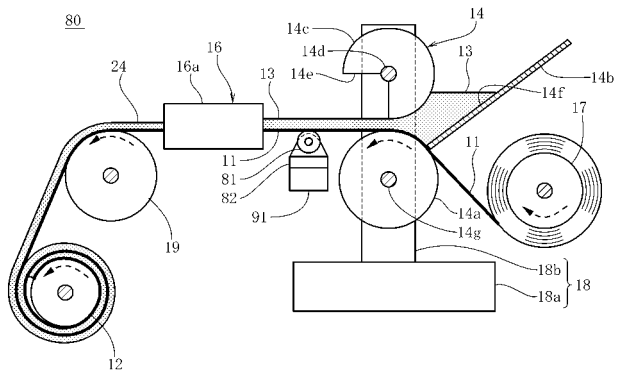
- 10 電極塗工装置
 11 電極箔
 12 巻取りロール
 13 電極スラリー
 14 塗布装置
 14a 塗工ロール
 16 乾燥装置
 18 塗工ロール保持装置
 19 ガイドロール
 21 超音波振動装置（加振装置）

【図 2】



- 11 電極箔
 12 巻取りロール
 13 電極スラリー
 14 塗布装置
 14a 塗工ロール
 16 乾燥装置
 18 塗工ロール保持装置
 19 ガイドロール
 50 電極塗工装置
 51 超音波振動装置（加振装置）

【図 3】



- | | |
|------------|------------------|
| 11 電極箔 | 18 塗工ロール保持装置 |
| 12 巻取りロール | 19 ガイドロール |
| 13 電極スラリヤー | 80 電極塗工装置 |
| 14 塗布装置 | 81 加振ロール |
| 14a 塗工ロール | 91 超音波振動装置(加振装置) |
| 16 乾燥装置 | |

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA12 AA19 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CB01 CB02
CB03 CB08 CB11 CB29 GA01 GA02 GA22 HA12