

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5318215号
(P5318215)

(45) 発行日 平成25年10月16日 (2013. 10. 16)

(24) 登録日 平成25年7月19日 (2013. 7. 19)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 B 1/24 (2006. 01)	HO 1 B 1/24 A
HO 1 B 5/14 (2006. 01)	HO 1 B 5/14 Z
HO 1 M 4/13 (2010. 01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 4/139 (2010. 01)	HO 1 M 4/139
HO 1 M 4/66 (2006. 01)	HO 1 M 4/66 A
請求項の数 20 (全 29 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2011-528794 (P2011-528794)	(73) 特許権者	000002820
(86) (22) 出願日	平成22年8月24日 (2010. 8. 24)		大日精化工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/064263		東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番 6 号
(87) 国際公開番号	W02011/024798	(74) 代理人	100098707
(87) 国際公開日	平成23年3月3日 (2011. 3. 3)		弁理士 近藤 利英子
審査請求日	平成24年1月17日 (2012. 1. 17)	(74) 代理人	100135987
(31) 優先権主張番号	特願2009-197036 (P2009-197036)		弁理士 菅野 重慶
(32) 優先日	平成21年8月27日 (2009. 8. 27)	(74) 代理人	100169812
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 阿部 寛志
		(72) 発明者	小林 誠幸
			東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番 6 号
			大日精化工業株式会社内
		(72) 発明者	山南 隆徳
			東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番 6 号
			大日精化工業株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水系の炭素フィラー分散塗工液、導電性付与材料、蓄電装置用電極板、蓄電装置用電極板の製造方法及び蓄電装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性の塗工膜を形成するための水系の炭素フィラー分散塗工液であって、
少なくとも極性溶媒である水を含む水系媒体に、

(1) 樹脂バインダーであるヒドロキシアルキルキトサンと、

(2) 導電性炭素フィラーと、

(3) 多塩基酸又はその誘導体と、

を含んでなり、

塗工液 100 質量部中に、上記 (1) のヒドロキシアルキルキトサンが 0.1 ~ 20 質量部、上記 (2) の導電性炭素フィラーが 1 ~ 30 質量部の範囲で含有されていることを特徴とする水系の炭素フィラー分散塗工液。

【請求項 2】

前記ヒドロキシアルキルキトサンが、グリセリル化キトサン、ヒドロキシエチルキトサン、ヒドロキシプロピルキトサン、ヒドロキシブチルキトサン及びヒドロキシブチルヒドロキシプロピルキトサンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の水系の炭素フィラー分散塗工液。

【請求項 3】

前記ヒドロキシアルキルキトサンの重量平均分子量が、2,000 ~ 350,000 である請求項 1 又は 2 に記載の水系の炭素フィラー分散塗工液。

【請求項 4】

前記ヒドロキシアルキルキトサンのヒドロキシアルキル化度が、0.5以上4以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の水系の炭素フィラー分散塗工液。

【請求項5】

前記多塩基酸又はその誘導体が、前記ヒドロキシアルキルキトサン100質量部当たり20～300質量部の範囲で含有されている請求項1～4のいずれか1項に記載の水系の炭素フィラー分散塗工液。

【請求項6】

前記導電性炭素フィラーが、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、ファーンズブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンナノファイバー及びカーボンナノチューブからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～5のいずれか1項に記載の水系の炭素フィラー分散塗工液。

10

【請求項7】

前記多塩基酸が、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、クエン酸、1,2,3-プロパントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、トリメリット酸、1,4,5,8-ナフタレントトラカルボン酸及び1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～6のいずれか1項に記載の水系の炭素フィラー分散塗工液。

【請求項8】

更に、ヒドロキシアルキルキトサン100質量部当たり10～2,000質量部の範囲で、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリアクリル酸、含フッ素高分子、セルロース系高分子、澱粉系高分子、スチレン系重合体、アクリル系重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリアミド、ポリイミド及びポリアミドイミドから選ばれる少なくとも1種の樹脂成分をバインダーとして含む請求項1～7のいずれか1項に記載の水系の炭素フィラー分散塗工液。

20

【請求項9】

請求項1～8のいずれか1項に記載の水系の炭素フィラー分散塗工液を、アルミニウム、銅、ガラス、天然樹脂、合成樹脂、セラミックス、紙、繊維、織布、不織布及び皮革からなる群から選ばれる少なくとも1種である被塗工物の表面に塗布及び乾燥してなる塗工膜を有することを特徴とする導電性付与材料。

30

【請求項10】

集電体と電極活物質層との間に、請求項1～8のいずれか1項に記載の水系の炭素フィラー分散塗工液によって形成された塗工膜が配置されていることを特徴とする蓄電装置用電極板。

【請求項11】

前記塗工膜の膜厚が、固形分換算にて0.1～10 μ mであり、かつ、その表面抵抗率が3,000 Ω /□以下である請求項10に記載の蓄電装置用電極板。

【請求項12】

前記集電体が、アルミニウム箔であり、電極活物質層が、正極活物質を含んでなる請求項10又は11に記載の蓄電装置用正極電極板。

40

【請求項13】

前記集電体が、銅箔であり、電極活物質層が、負極活物質を含んでなる請求項10又は11に記載の蓄電装置用負極電極板。

【請求項14】

前記集電体が、アルミニウム箔であり、電極活物質層が、分極性電極を含んでなる請求項10又は11に記載の蓄電装置用電極板。

【請求項15】

集電体の表面に、請求項1～8のいずれか1項に記載の水系の炭素フィラー分散塗工液を塗布して塗工膜を形成後、該塗工膜上に電極活物質層を形成することを特徴とする蓄電装置用電極板の製造方法。

50

【請求項 16】

前記塗工膜を形成する際に、前記塗工液を塗布した後、水系媒体を加熱除去し、又は除去しながら、100 以上250 以下で、1秒以上60分間以下、加熱処理する請求項15に記載の蓄電装置用電極板の製造方法。

【請求項 17】

請求項10～14のいずれか1項に記載の電極板を有してなることを特徴とする蓄電装置。

【請求項 18】

二次電池又はキャパシタである請求項17に記載の蓄電装置。

【請求項 19】

請求項1～8のいずれか1項に記載の水系の炭素フィラー分散塗工液が表面に塗布された後、加熱処理されて表面に塗工膜が形成された集電体。

【請求項 20】

前記塗工膜の上に、さらに電極層が形成された請求項19に記載の集電体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、導電性炭素フィラーが均一に分散されている、環境負荷の少ない導電性の塗工膜の形成を可能にする水系の炭素フィラー分散塗工液及びその利用技術に関する。更に詳しくは、特に、二次電池やキャパシタなどの蓄電装置において、集電体と電極活物質層（以下、電極層と呼ぶ）との間に耐溶剤性に優れた塗工膜を配置することにより、集電体と電極層の密着性を高めるとともに、内部抵抗を低減し、サイクル特性を向上するのにも有効な、蓄電装置用電極板及び該電極板を含む蓄電装置の提供を可能とする技術に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、機能性材料を含有させたスラリー又はペーストなど（以下スラリーと記載）を塗工液となし、この塗工液を塗布することにより形成させた塗工膜の機能性を利用する試みが様々な分野で検討されている。

【0003】

例えば、導電性フィラー、バインダー樹脂、硬化剤、溶媒などからなるペースト状の導電性塗工液は、用途により導電性接着剤、導電性塗料、導電性インキなどとして用いられている（非特許文献1）。又、オーディオテープ、ビデオテープ、フロッピーディスクなどの塗布型の磁気記録媒体は、サブミクロンサイズの磁性粒子を高分子溶液中に均一に分散させた磁性塗料を、ポリエステルなどのベースフィルムに塗布することにより作られている。又、リチウムイオン二次電池の電極構造は、活物質と導電助材にバインダー（結着材）を混合してスラリーを調整し、集電体箔に塗布し、乾燥して現実化される（非特許文献2）。

【0004】

上記の各種塗工液がその機能性を十分発揮できる共通の属性は、分散質が分散媒に均一に分散しており、しかも形成される塗工膜が高い密着性を実現するということである。換言すれば、機能性フィラーを含有させたスラリーを使用し、該フィラーの機能性を十分に発現させるためには、スラリーの状態が機能性発現に適正であること、即ち、フィラーが均一かつ安定的に分散されており、しかも密着性の高い塗工膜を形成できることが必須条件になる。このような目的から、まず、フィラーの分散性を中心にして適正な溶媒を考えると、スラリーの溶媒（分散媒）には、フィラーの均一分散性に優れ、高い密着力を示し、乾燥が容易である非水系（有機溶媒系）の溶媒（分散媒）が圧倒的に有利であり、実際広く用いられてきた。

【0005】

しかしながら、有機溶剤は揮発性で環境への負荷が大きいばかりでなく、遺伝毒性も考

10

20

30

40

50

慮しなければならず、安全性、作業性においても課題を残している。近年、多くの産業分野で環境保護や健康被害防止に対する意識が高まってきており、上記のような課題を持つ有機溶剤の使用に対して、VOC低減、無溶剤化などへの要求が高まりつつあり、環境や人に優しい製品への転換が求められている。

【 0 0 0 6 】

そこで、環境や人に優しい製品として最も注目されるのが、水系製品或いは生物由来の原料からなる製品であり、無溶剤化或いは脱石油製品の一翼を担うものとして期待されている。しかしながら、導電性炭素フィラー含有スラリーにおいて、有機溶媒の代わりに水を溶媒として用いる場合、様々な問題点が生じてくる。例えば、水系スラリーにおいては、フィラー粒子が荷電状態にあるとスラリー中で粒子が凝集しやすく、更に、溶媒と溶質の比重差が大きいために沈降し易く、均一な分散が非常に難しいという問題がある。更に、従来の石油由来の原料に代わり得る塗膜形成能や分散能を発揮する生物由来の原料を見出すことは容易なことではない。

10

【 0 0 0 7 】

ここで、一般的な分散不良対策としては、分散剤の添加、フィラーの表面処理、マイクロカプセル化、超音波処理、ポリマーへの極性基の導入などが考えられる。実際に、分散剤添加では、塗料、インキ、ゴム・プラスチック、電子材料などに使用される微粒子化された黒色無機酸化物を含むスラリー組成物に対して、水溶性の両性系分散剤を用いる試み（特許文献1）や、導電助剤を含む電池用組成物において、塩基性官能基を有する化合物を使用する試み（特許文献2）がある。又、フィラー表面処理では、金属酸化物微粒子フィラー表面の金属酸化物と親水性シランカップリング剤とを反応させて表面処理層を形成させる試み（特許文献3）など種々提案されている。その他、無機酸化物フィラーを含むペーストに超音波振動を加えて該フィラーを分散させることや、導電性フィラーの表面に絶縁性樹脂を形成させてマイクロカプセル型導電性フィラーとすることなどについての提案もある。

20

【 0 0 0 8 】

しかしながら、これらの提案で用いられる分散媒は有機溶剤を中心として使用されており、水系を使用する例は非常に少ない。これに対し、近年の環境保護や健康被害防止に対する意識の高まりから、環境に優しく、安価で、安全性も高い水系スラリーを用い、なおかつフィラーが均一に分散される手法の登場が強く望まれている。

30

【 0 0 0 9 】

水系スラリーのフィラー分散安定化を試みる場合も、上記の各手法が考えられるが、製造プロセスや塗工系の簡素化、更にはコストの点を考慮すると、分散剤の使用が有利である。水系スラリーで使用される分散剤は、塗料分野で使用されるポリカルボン酸塩やリン酸系アミン塩（非特許文献3）、高分子分散剤としてのポリアクリル酸アミド（非特許文献4）などが考えられるが、環境負荷低減化を考慮すると、石油系の物質でなく、生物由来の物質であることが好ましい。これに対し、非水電解質二次電池電極製造時に、カルボキシメチルセルロースを水系分散剤として用いることについての提案（特許文献4）がなされている。しかし、本発明者らの検討によれば、分散効果において改良の余地を残している。又、強固な塗工膜を形成するためには、石油系のバインダー樹脂を用いる必要があり、生物由来の物質でありながら、石油系のバインダー樹脂と遜色のない密着性を発現し得るバインダー樹脂が求められている。

40

【 0 0 1 0 】

上記の水系スラリー組成物の期待される用途としては、特に近年その成長が著しい、二次電池やキャパシタなどの蓄電装置電極板用塗工液が考えられる。電極板は、蓄電装置の性能に大きく影響を及ぼし、電極層や集電体などの単位部材を一体化した電極部材であるが、電極板に関しては、充放電サイクル寿命を延長させ、かつ、高エネルギー密度化のために薄膜大面積化を図ることが提案されている。例えば、リチウムイオン電池について、特許文献5や特許文献6などに記載されているように、金属酸化物、硫化物、ハロゲン化物などの正極活物質粉末に、導電性材料及びバインダーを適当な溶媒に分散溶解させて、

50

ペースト状の塗工液を調製し、アルミニウムなどの金属箔からなる集電体を基体とし、該基体表面に上記塗工液を塗布して塗工膜層を形成して得られる正極電極板が開示されている。

【0011】

又、分極性電極板と電解質との界面で形成される電気二重層を利用したキャパシタは、メモリバックアップ電源として使用され、又、電気自動車用電源などの大出力を必要とする用途への適用も注目され、大出力のために高い静電容量と低い内部抵抗の両立が求められている。上記キャパシタ用の電極板は、上記電池の負極板と同様に、一般にバインダーと導電性材料などを混合した塗工液を集電体に塗布及び乾燥して製造されている。

【0012】

上記リチウムイオン電池及びキャパシタなどの蓄電装置の電極板用塗工液に使用するバインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系樹脂、又はシリコン・アクリル共重合体が用いられている。又、負極電極板（電池）及び分極性電極板（キャパシタ）は、炭素質材料などの活物質に、バインダーを適当な溶媒に溶解させたものを加えて、ペースト状の塗工液を調製し、これを集電体に塗布して得られる。上記塗布型の電極板において、塗工液の調製に用いられるバインダーは、非水電解液に対して電気化学的に安定であって、電池又はキャパシタの電解液へ溶出しないうこと、電解液によって大きく膨潤しないこと、更には塗布することから何らかの溶媒に可溶であることが必要である。

【0013】

一方、集電体の素材金属であるアルミニウムなどの金属材料表面の保護皮膜を、各種樹脂の溶液を塗布して形成することが行われているが、形成される皮膜の金属表面に対する密着性は優れているが、該皮膜は有機溶剤に対する耐久性が不十分であるという問題がある。

【0014】

更に、集電体であるアルミニウム箔や銅箔などの表面に塗布する前記の塗工液を集電体に塗布して得られる電池及びキャパシタの電極板において、塗布及び乾燥されて形成される塗工膜層は、集電体に対する密着性及び可撓性が不十分であり、集電体に対する接触抵抗が大であり、又、電池やキャパシタの組立工程及び充放電時に、塗工膜層の剥離、脱落、ひび割れなどが生じるという問題があった。

【0015】

従来の電池及びキャパシタにおいては、上記のように電極層と集電体（基板）との密着性不良、電極層と基板との界面の高抵抗という問題があった。これらの課題を解決するために種々の塗工液が提案されているが、これらの塗工液により形成された塗工膜層により、上記密着性の問題は改善されるものの、電極層と集電体との間の抵抗がより一層高くなり、課題の解決には至っていない。近年、上記のリチウムイオン電池や電気二重層キャパシタといった蓄電装置並びにそれらの関連製品に対しても、環境に配慮した製品作りが求められるようになってきており、環境に対して負荷の少ない成分、材料、製造方法を用いた塗工液や蓄電装置が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】特開2009-148681号公報

【特許文献2】特開2009-26744号公報

【特許文献3】特開2008-184485号公報

【特許文献4】特開2009-238720号公報

【特許文献5】特開昭63-10456号公報

【特許文献6】特開平3-285262号公報

【非特許文献】

【0017】

【非特許文献1】藤山光美：「第一章、導電性フィラーの混練・分散不良要因とその対策

10

20

30

40

50

」、**「導電性フィラーの新しい混練・分散技術とその不良対策」**技術情報協会、第20頁、2004年

【非特許文献2】立花和宏：**「リチウムイオン二次電池用正極スラリーの調整と塗布・乾燥と電極動作の理解」**、Material stage、技術情報協会、第8巻、第12号、第72頁～第75頁、2009年

【非特許文献3】城清和：**「水系塗料用分散剤の技術開発」**、J E T I、第44巻、第10号、第110頁～第112頁、1996年

【非特許文献4】神谷秀博：**「水系における微粒子凝集・分散挙動の評価と制御」**、Material stage、第2巻、第1号、第54頁～第60頁、2002年

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

したがって、本発明の目的は、上記の問題を解決し、環境に対する負荷が少ない生物由来の物質でありながら、炭素フィラーに対する優れた分散機能を有し、しかもバインダーとしても優れた機能を示し、密着性に優れる導電性の塗工膜の形成を可能とし得る天然系ポリマーを見出して、有用な水系の炭素フィラー分散塗工液を提供することにある。より具体的には、長期間保存しても粘度が維持され、炭素フィラーの沈降分離が起こりにくく、分散性の高い安価な水系の炭素フィラー分散塗工液を提供することにある。このような塗工液が提供されれば、炭素フィラーが均一に分散されてなる密着性に優れる導電性の塗工膜の形成が可能になるため、電池に限らず、電子材料塗料、インキ、トナー、ゴム・プラスチック、セラミック、磁性体、接着剤、液晶カラーフィルターなど、多方面での利用が期待できる。本発明の目的は、社会問題になっている環境保護や健康被害防止に寄与することができる多くの産業分野での利用が可能な技術を提供することにある。特に、本発明の目的は、炭素フィラー分散塗工液を蓄電装置の電極板用とし、該塗工液で形成される塗工膜を集電体と電極層の間に配置することにより、電極層とアルミニウム箔や銅箔などからなる集電体との界面に対して密着性と耐電解液性が優れ、かつ、集電体との接触抵抗も改良されている蓄電装置用電極板及び該電極板を含む蓄電装置を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0019】

上記の目的は、下記の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、導電性の塗工膜を形成するための水系の炭素フィラー分散塗工液であって、少なくとも極性溶媒である水を含む水系媒体に、

30

(1) 樹脂バインダーであるヒドロキシアルキルキトサンと、

(2) 導電性炭素フィラーと、

(3) 多塩基酸又はその誘導体と、を含んでなり、

塗工液100質量部中に、上記(1)のヒドロキシアルキルキトサンが0.1～20質量部、上記(2)の導電性炭素フィラーが1～30質量部の範囲で含有されていることを特徴とする水系の炭素フィラー分散塗工液を提供する。

【0020】

本発明の水系の炭素フィラー分散塗工液の好ましい形態としては、下記のもの挙げられる。上記ヒドロキシアルキルキトサンが、グリセリル化キトサン、ヒドロキシエチルキトサン、ヒドロキシプロピルキトサン、ヒドロキシブチルキトサン及びヒドロキシプロピルキトサンからなる群から選ばれる少なくとも1種であること。上記ヒドロキシアルキルキトサンの重量平均分子量が、2,000～350,000であること。上記ヒドロキシアルキルキトサンのヒドロキシアルキル化度が、0.5以上4以下であること。上記多塩基酸及び/又はそれらの酸無水物が、上記ヒドロキシアルキルキトサン100質量部当たり20～300質量部の範囲で含有されていること。

40

【0021】

上記導電性炭素フィラーが、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、ファーネスブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンナノファイバー及びカーボン

50

ナノチューブからなる群から選ばれる少なくとも1種であること。上記多塩基酸又はその誘導体が、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、クエン酸、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、トリメリット酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸及び1, 2, 3, 4, 5, 6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種であること。更に、ヒドロキシアルキルキトサン100質量部当たり10~2,000質量部の範囲で、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリアクリル酸、含フッ素高分子、セルロース系高分子、澱粉系高分子、スチレン系重合体、アクリル系重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリアミド、ポリイミド及びポリアミドイミドから選ばれる少なくとも1種の樹脂成分をバインダーとして含むこと。

10

【0022】

本発明の別の実施形態では、上記いずれかの水系の炭素フィラー分散塗工液を、アルミニウム、銅、ガラス、天然樹脂、合成樹脂、セラミックス、紙、繊維、織布、不織布及び皮革からなる群から選ばれる少なくとも1種である被塗工物の表面に塗布及び乾燥してなる塗工膜を有することを特徴とする導電性付与材料を提供する。

【0023】

本発明の別の実施形態では、集電体と電極活物質層との間に、上記いずれかの水系の炭素フィラー分散塗工液によって形成された塗工膜が配置されていることを特徴とする蓄電装置用電極板を提供する。

20

【0024】

本発明の蓄電装置用電極板の好ましい形態としては、下記のものが挙げられる。塗工膜の膜厚が、固形分換算にて0.1~10 μ mであり、かつ、その表面抵抗率が3,000 Ω /□以下であること。上記集電体が、アルミニウム箔であり、電極活物質層が、正極活物質を含んでなること。上記集電体が、銅箔であり、電極活物質層が、負極活物質を含んでなること。上記集電体が、アルミニウム箔であり、電極活物質層が、分極性電極を含んでなること。

【0025】

本発明の別の実施形態では、集電体の表面に、上記いずれかの水系の炭素フィラー分散塗工液を塗布して塗工膜を形成後、該塗工膜上に電極活物質層を形成することを特徴とする蓄電装置用電極板の製造方法を提供する。該蓄電装置用電極板の製造方法の好ましい形態としては、上記塗工膜を形成する際に、前記塗工液を塗布した後、水系媒体を加熱除去し、又は除去しながら、100以上250以下で、1秒以上60分間以下、加熱処理することが挙げられる。

30

【0026】

本発明の別の実施形態としては、上記いずれかの電極板を有してなることを特徴とする蓄電装置を提供する。該蓄電装置としては、リチウムイオン電池などの二次電池や、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタなどのキャパシタが挙げられる。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、グリセリル化キトサンなどのヒドロキシアルキルキトサンは、環境に対する負荷が少ない生物由来の天然系ポリマーでありながら、炭素フィラーに対する優れた分散機能と、樹脂バインダーとしての機能を併せ持つため、炭素フィラーの沈降分離が抑制され、高い分散性と分散安定性とが具備されたヒドロキシアルキルキトサンを含有してなる塗工液が提供される。本発明によれば、該塗工液を用いることで、炭素フィラーが均一に分散され、しかも密着性と耐溶剤性に優れた導電性の塗工膜の提供が可能となる。本発明によれば、特に、上記の炭素フィラー分散塗工液を蓄電装置の電極板用とし、該塗工液で形成される塗工膜を集電体と電極層の間に配置することにより、電極層とアルミニウム箔や銅箔などからなる集電体との界面に対して密着性と耐電解液性に優れ、かつ、集電体との接触抵抗も改良されている蓄電装置用電極板及び該電極板を含む蓄電装置

40

50

が提供される。上記した炭素フィラー分散塗工液は、多方面での利用が期待できるため、本発明は、近年、国際的な社会問題である環境保護や健康被害防止に寄与するものになる。

【発明を実施するための形態】

【0028】

次に発明を実施するための好ましい形態を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

本発明者らは、従来技術の課題を解決すべく鋭意研究の結果、生物由来の物質であるヒドロキシアシルキシルキトサンを樹脂バインダーとして含んでなる水系の塗工液は、密着性と耐電解液性に優れた水系の塗工膜を与えることができ、しかも、該ヒドロキシアシルキシルキトサンは、炭素フィラーに対して優れた分散性を示し、分散剤としても良好に機能し得る有用な材料であることを見出して本発明に至った。

10

【0029】

(1) ヒドロキシアシルキシルキトサン

以下、本発明を特徴づけるヒドロキシアシルキシルキトサンについて説明する。本発明で使用するヒドロキシアシルキシルキトサンは、生物由来の天然系ポリマーであり、環境に対する負荷の少ないものである。本発明においては、特に、ヒドロキシエチルキトサン、ヒドロキシプロピルキトサン、ヒドロキシブチルキトサン、ヒドロキシブチルヒドロキシプロピルキトサン、及びグリセリル化キトサンからなる群から選ばれるものが好適である。

【0030】

本発明を特徴づけるヒドロキシアシルキシルキトサンは、キトサンのアミノ基にアルキレンオキサイドやオキシランメタノールが付加した構造を有しており、キトサンとアルキレンオキサイド、又は、オキシランメタノールとを反応させて製造したものが好ましい。しかし、本発明で使用するヒドロキシアシルキシルキトサンはこれに限定されるものではなく、他の方法で製造されたヒドロキシアシルキシルキトサンも同様に使用することができる。又、上記のアルキレンオキサイドやオキシランメタノールは単独で使用してもよいし、複数種を混合して使用してもよい。

20

【0031】

キトサンとアルキレンオキサイドとを反応させて、本発明で使用するヒドロキシアシルキシルキトサンを製造する場合は、例えば、含水イソプロピルアルコールなどに、キトサンを攪拌分散しておき、これに水酸化ナトリウムとブチレンオキサイドを添加し、次いで加熱攪拌することによってヒドロキシブチルキトサンを得ることができる。

30

【0032】

又、キトサンとオキシランメタノールとを反応させて、本発明で使用するグリセリル化キトサンを製造する場合には、例えば、含水イソプロピルアルコールなどに、キトサンを攪拌分散しておき、これにオキシランメタノールを添加し、次いで加熱攪拌することによりグリセリル化キトサンを得ることができる。

【0033】

本発明に用いるヒドロキシアシルキシルキトサンは、炭素フィラーの分散性の点から、ヒドロキシアシルキシル化度が0.5以上4以下の範囲のヒドロキシアシルキシルキトサンが好適に用いられる。ここで、「ヒドロキシアシルキシル化度(単位なし)」とは、アルキレンオキサイド又はオキシランメタノールのキトサンへの付加率を言う。すなわち、本発明では、キトサンを構成しているピラノース環1個(1モル)当たり、0.5モル以上4モル以下であることが好ましい。このようなヒドロキシアシルキシル化度を得るためには、前記方法を実施するにあたり、キトサンを構成するピラノース環1個(1モル)当たり0.6モル以上10モル以下のアルキレンオキサイド又はオキシランメタノールを加えて反応するとよい。使用するヒドロキシアシルキシルキトサンのヒドロキシアシルキシル化度が0.5未満であると、炭素フィラー分散性、分散後のスラリー安定性の点で不十分であり、一方、該ヒドロキシアシルキシル化度が4を超えても炭素フィラー分散性は変わらないため、ヒドロキシアシルキシル化度をそれより大きくすることは不経済である。

40

【0034】

50

又、本発明では、重量平均分子量が2,000以上350,000以下の範囲のヒドロキシルキシルキトサン、特に、5,000以上250,000以下のヒドロキシルキシルキトサンを用いることが好ましい。重量平均分子量が2,000未満では、炭素フィラーの分散性の点で不十分であるので好ましくない。一方、重量平均分子量が350,000を超えると、分散剤の粘度が上昇し、これを用いてスラリーなどの分散液を調製した場合に、分散液中の炭素フィラーの固形分濃度を上げにくくなるため、好ましくない。

【0035】

(2) 導電性炭素フィラー

本発明の水系の炭素フィラー分散塗工液は、樹脂バインダーとして上記のヒドロキシルキシルキトサンを含み、これと共に導電性炭素フィラーを少なくとも含み、該炭素フィラーが、少なくとも極性溶媒である水を含む水系媒体に分散されてなる。この際に用いられる導電性炭素フィラーは、粒状、フレーク状及び短繊維状のものがいずれも使用できる。粒状のものとしては、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、ファーネスブラックなどが挙げられる。又、フレーク状のものとしては、天然黒鉛、キッシュ黒鉛、人工（人造）黒鉛などが挙げられる。又、短繊維状のものとしては、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブなどが挙げられる。より好適に用いられる炭素フィラーとしては、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、ファーネスブラック、天然黒鉛、人工（人造）黒鉛、キッシュ黒鉛、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブなどが挙げられる。

【0036】

本発明の水系の炭素フィラー分散塗工液における上記した導電性炭素フィラーの使用量は、塗工液100質量部に対して1～30質量部である。より好ましくは1～20質量部、更に好ましくは1～15質量部である。炭素フィラーの使用量が下限値よりも少ないと、形成される塗工膜層の導電性が不足する場合がある。一方、炭素フィラーの使用量が上限値を超えると、他の成分が不足し、形成される塗工膜層の性能が低下する場合がある。

【0037】

(3) 多塩基酸又はその誘導体

本発明の炭素フィラー分散塗工液は、多塩基酸又はその誘導体（以下、多塩基酸類と呼ぶ）を必須成分として含む。多塩基酸類を含有させることで、本発明の塗工液を塗布し、その後に加熱乾燥した時に、多塩基酸及び/又はその誘導体が、ヒドロキシルキシルキトサンや任意に添加される樹脂成分の架橋剤として作用する。この結果、形成される塗工膜は、被塗工物、特に金属材料表面や集電体に対して、優れた接着性及び耐溶剤性を有するものとなる。

【0038】

この際に使用する多塩基酸類としては、従来公知のものが使用できる。すなわち、多塩基酸自体、それらの酸無水物、それらの多塩基酸の一部又は全部のカルボキシル基の塩、特にアンモニウム塩やアミン塩、多塩基酸の一部又は全部のカルボキシル基のアルキルエステル、アミド、イミド、アミドイミド、これらの化合物のカルボキシル基をN-ヒドロキシスクシンイミド、N-ヒドロキシルホスフィンイミド、又はこれらの誘導体によって1つ以上修飾した誘導体などが用いられる。これらの多塩基酸の誘導体としては、後に塗工液によって形成される塗工膜層の加熱時に多塩基酸を再生する化合物であることが好ましい。

【0039】

本発明で使用する多塩基酸類は、前記した樹脂バインダーとして使用するヒドロキシルキシルキトサン、又は任意に添加される樹脂成分に対する架橋性の面から、2価以上、特に3価以上の多塩基酸を用いることが好ましい。具体的には、下記のものからなる群から選ばれる少なくとも1種の多塩基酸又はその誘導体、特にその酸無水物を用いることが好ましい。

<2塩基酸> シュウ酸、マロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、メチルグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸

、メチルマレイン酸、フマル酸、メチルフマル酸、イタコン酸、ムコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、アセチレンジカルボン酸、酒石酸、リンゴ酸、スピクリスボール酸、グルタミン酸、グルタチオン、アスパラギン酸、シスチン、アセチルシスチン、ジグリコール酸、イミノジ酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、チオジグリコール酸、チオニルジグリコール酸、スルホニルジグリコール酸、ポリエチレンオキシドジグリコール酸（PEG酸）、ピリジンジカルボン酸、ピラジンジカルボン酸、エポキシコハク酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロルフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルメタンジカルボン酸

< 3 塩基酸 > クエン酸、1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸、1, 2, 4 - ブタントリカルボン酸、2 - ホスホノ - 1, 2, 4 - ブタントリカルボン酸、トリメリット酸、1, 2, 4 - シクロヘキサントリカルボン酸

< 4 塩基酸 > エチレンジアミンテトラ酢酸、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサントテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8 - ナフタレントテトラカルボン酸

< 6 塩基酸 > 1, 2, 3, 4, 5, 6 - シクロヘキサンヘキサカルボン酸

【0040】

なお、本発明においては、上記以外でも、下記に挙げるようなその他の多塩基酸を併用してもよい。例えば、イソクエン酸、アコニット酸、ニトリロ三酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、カルボキシエチルチオコハク酸、トリメシン酸等の3塩基酸、エチレンジアミンN, N' - コハク酸、ペンテンテトラカルボン酸、ヘキセンテトラカルボン酸、グルタミン酸二酢酸、マレイン化メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸、フランテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、フタロシアニンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸などの単環式テトラカルボン酸類、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸、ビスクロ[2, 2, 2]オクタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸などに代表されるビスクロ環、或いはノルボルナン環、テトラシクロ環構造を持つ多環式テトラカルボン酸類等の4塩基酸、ジエチレントリアミン五酢酸等の5塩基酸、フタロシアニンポリカルボン酸、フィチン酸、ヘキサメタリン酸、ポリリン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリマレイン酸及びそれらの共重合体、スチレン・マレイン酸共重合体、イソブチレン・マレイン酸共重合体、ビニルエーテル・マレイン酸共重合体、ペクチン酸、ポリグルタミン酸、ポリリンゴ酸、ポリアスパラギン酸、アクリル酸・マレイン酸・ビニルアルコール共重合体などが挙げられる。

【0041】

本発明では上記塗工液における多塩基酸類の使用量は、ヒドロキシアルキルキトサン100質量部当たり20～300質量部が好ましく、50～200質量部がより好ましい。又、塗工液100質量部当たりの多塩基酸類の誘導体の使用量は0.01～20質量部であり、0.02～10質量部が好ましい。この場合、多塩基酸類の使用量が0.01質量部未満であると、形成される炭素フィラー含有複合材の被塗工物に対する接着性及び有機溶媒に対する不溶解性、非膨潤性の点で不十分となるので好ましくない。一方、上記使用量が20質量部を超えると形成される皮膜あるいは炭素フィラー含有複合材の可撓性が低下するとともに不経済であるので好ましくない。

【0042】

(4) 水系媒体

本発明の炭素フィラー分散塗工液は、少なくとも極性溶媒である水を含む水系媒体に、上記したヒドロキシアルキルキトサン、導電性炭素フィラー及び多塩基酸類が、溶解或いは分散されてなる。本発明を構成する水系分散媒としては、水と共に、水と混和可能な有機溶媒を混合してなる混合分散媒も好適に用いられる。水と混和可能な有機溶媒としては、下記に挙げるような、従来公知のものが使用できる。例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール（IPA）、n - ブチ

10

20

30

40

50

ルアルコール、s-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコールなどのアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸メトキシブチル、酢酸セロソルブ、酢酸アミル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類などが挙げられる。これらの中でも、アルコール類が好適に用いられ、IPAが特に好適に用いられる。又、これらの水と混和可能な有機溶媒は、単独で用いても混合して用いてもよい。

【0043】

本発明の炭素フィラー分散塗工液を構成する水系分散媒において、上記したような有機溶媒を用いる場合、その使用量は特に限定されず、例えば、有機溶媒/水の量は、1~70質量部の間で任意に添加できる。更には、有機溶媒を5~60質量部の間の範囲で含む混合分散媒がより好適に用いられる。例えば、IPA/水の混合分散媒を用いる場合、IPA含有量が1~40質量部とすることが好ましいが、更には、5~40質量部の混合分散媒が好ましい。

【0044】

本発明の水系の炭素フィラー分散塗工液は、特に、塗工液100質量部を基準にして、ヒドロキシアルキルキトサンの添加量が0.1~20質量部であり、導電性炭素フィラーの添加量が1~30質量部である配合のものである。

【0045】

(5) その他の添加樹脂

本発明の炭素フィラー分散塗工液は、これによって形成される塗工膜に、物理的強度、耐久性、耐摩耗性、被塗工物に対する接着性などを付与したい場合には、塗工膜のバインダーとして、その他の樹脂成分を添加することができる。本発明の炭素フィラー分散塗工液に使用するその他の樹脂成分としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリアクリル酸、含フッ素高分子、セルロース系高分子、澱粉系高分子、スチレン系重合体、アクリル系重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリアミド、ポリイミド及びポリアミドイミドなど、従来公知の樹脂が挙げられる。これらの樹脂成分は市場から入手してそのまま使用できるが、分散媒に対する溶解性の点を考慮して調製してなる、それらの誘導体がより好ましい。

【0046】

上記樹脂成分の使用量は、ヒドロキシアルキルキトサン100質量部当たり10~2,000質量部であり、100~1,000質量部が好ましい。又、上記塗工液100質量部当たりの樹脂成分の使用量は固形分量で1~40質量部であり、5~20質量部が好ましい。この場合、樹脂成分の使用量が1質量部未満であると、形成される塗工膜層の強度や被塗工物に対する接着性が不足し、塗工膜層から塗工膜成分が脱落しやすくなり、一方、上記使用量が40質量部を超えると均一な溶液を得にくくなると共に、分散質である炭素フィラーが樹脂成分に覆い隠されて炭素フィラーの持つ機能性が十分発揮されなくなる。

【0047】

本発明の炭素フィラー分散塗工液に上記の樹脂成分を添加した場合、この塗工液を使用して塗工膜層を形成すると、加熱乾燥時に多塩基酸類が、ヒドロキシアルキルキトサン及び適宜に添加されるその他の樹脂成分の架橋剤として作用し、被塗工物、特に金属材料表面や集電体に対して非常に優れた接着性及び耐溶剤性を有する塗工膜層が形成される。

【0048】

上記に挙げたようなその他の樹脂成分を使用した場合の塗工液における多塩基酸類の使用量は、上記樹脂成分100質量部当たり1~150質量部であり、2~100質量部が好ましい。上記多塩基酸類の使用量が1質量部未満であると、架橋ポリマーの架橋密度が低く、形成される塗工膜層の集電体に対する密着性及び架橋ポリマーの電解液に対する不

10

20

30

40

50

溶解性、非膨潤性、電気化学的安定性の点で不十分である。一方、上記使用量が150質量部を超えると、形成される皮膜あるいは塗工膜層の可撓性が低下するとともに不経済である。

【0049】

(炭素フィラー分散塗工液の調製等)

本発明で炭素フィラー分散塗工液に使用する多塩基酸類及び有機溶媒類は、一般市販品をそのまま用いることができるが、必要に応じて精製してから使用してもよい。又、上記塗工液の製造において、ヒドロキシアルキルキトサン及び必要に応じて添加する樹脂成分などのポリマー類と、多塩基酸類とを、水系分散媒に溶解するにあたり、水系分散媒に添加する順番は、ポリマー類又は多塩基酸類のうちどちらを先にしても、同時としてもよい。溶解方法は室温撈拌で十分であるが、必要に応じて加熱してもよい。

10

【0050】

本発明の炭素フィラー分散塗工液は、分散媒に、ヒドロキシアルキルキトサン及び導電性フィラー、多塩基酸類、更に必要に応じて塗工膜補強成分としての樹脂成分を添加して混練することによって得られる。該塗工液における各成分の割合は、塗工液を100質量部とした場合、ヒドロキシアルキルキトサンが0.1～20質量部、炭素フィラーが1～30質量部、その他の樹脂成分が1～20質量部、多塩基酸類が0.05～20質量部であることが特に好ましい。又、塗工液の固形分は1～40質量部であることが好ましい。

【0051】

更に本発明の炭素フィラー分散塗工液は、上記成分以外の任意の成分、例えば、他の架橋剤などを含み得る。その他の架橋剤としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテルの如きエポキシ化合物；トリレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、フェニルジイソシアナートの如きイソシアナート化合物やそれらをフェノール類、アルコール類、活性メチレン類、メルカプタン類、酸アミド類、イミド類、アミン類、イミダゾール類、尿素類、カルバミン酸類、イミン類、オキシム類、亜硫酸類などのブロック剤でブロックしたブロックイソシアナート化合物；グリオキサール、グルタルアルデヒド、ジアルデヒド澱粉の如きアルデヒド化合物が挙げられる。

20

【0052】

又、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ヘキサンジオールジアクリレートの如き(メタ)アクリレート化合物；メチロールメラミン、ジメチロール尿素の如きメチロール化合物；酢酸ジルコニル、炭酸ジルコニル、乳酸チタンの如き有機酸金属塩；アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリブトキシド、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトラブトキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、アルミニウムジプロポキシドアセチルアセトネート、チタニウムジメトキシドビス(アセチルアセトネート)、チタニウムジブトキシドビス(エチルアセトアセテート)の如き金属アルコキシド化合物が挙げられる。

30

【0053】

又、ビニルメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、イミダゾールシランの如きシランカップリング剤；メチルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシランの如きシラン化合物；カルボジイミド化合物などが挙げられる。これらの架橋剤の使用は必須ではないが、使用する場合には、架橋剤の量は、ヒドロキシアルキルキトサン量に樹脂分量を加えた量の1～100質量部が好適である。

40

【0054】

本発明の炭素フィラー分散塗工液の具体的な調製方法について説明する。先ず、ヒドロキシアルキルキトサン、炭素フィラー、多塩基酸類、必要に応じて樹脂成分を前記の割合

50

となるように水系分散媒に添加し、従来公知の混合機を用いて混合分散することによって塗工液が調製される。混合機としては、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサーなどを用いることができる。又、炭素フィラーを擂潰機、プラネタリーミキサー、ヘンシェルミキサー、オムニミキサーなどの混合機を用いて先ず混合し、次いでヒドロキシアルキルキトサン、必要に応じて樹脂成分、及び多塩基酸類を添加して均一に混合する方法も好ましい。これらの方法を採用することにより、容易に均一な塗工液を得ることができる。

【0055】

上記の塗工液を各種の被塗工物に塗布する際の塗布量は特に制限されないが、乾燥した後形成される塗工膜層の厚さが、通常、 $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ になる量が一般的である。

10

【0056】

<導電性付与材料>

本発明は、上記した構成の炭素フィラー分散塗工液を被塗工物の表面に塗布し、これを乾燥することにより得られる導電性付与材料を提供する。上記の被塗工物としては、アルミニウムや銅などの金属、ガラス、天然樹脂、合成樹脂、セラミックス、紙、繊維、織布、不織布、皮革などが挙げられるが、好ましい被塗工物としてアルミニウム箔や銅箔などの蓄電装置用集電体が挙げられる。

【0057】

<蓄電装置用電極板>

20

本発明の炭素フィラー分散塗工液は、二次電池やキャパシタなどの蓄電装置電極板に使用することができる。この場合、本発明の炭素フィラー分散塗工液を蓄電装置の集電体表面に、固形分換算にて、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の厚みに塗布して塗工膜層を形成する。更に、その上に電池用正極電極層、電池用負極電極層、或いはキャパシタ用正極電極層、キャパシタ用負極電極層、分極性電極層を形成することにより、電極層と集電体との間の抵抗を何ら高めることなく、むしろ抵抗を低くして、電極層と集電体との密着性を著しく向上させることができる。

【0058】

本発明では、上記塗工液から形成される塗工膜層が、集電体と電極層との間に形成・配置されていることを特徴とする電池用電極板又はキャパシタ用電極板、及び該電極板を有することを特徴とする電池（二次電池）又はキャパシタを提供する。

30

【0059】

上記電極板における電極層を形成するためのバインダーは、本発明において炭素フィラー分散塗工液に用いられる樹脂成分溶液であってもよく、更に従来公知のバインダーでもよい。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、シリコーンアクリル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体ゴムなどが挙げられる。特に上記したようなバインダーの場合には、従来は、電極層と集電体との密着性を向上させるために、例えば、アルミニウム箔の表面を化成処理することが必須であった。しかし、本発明の塗工液を用いることで、このような煩雑かつ高コストの化成処理は不要となり、一層優れた密着性と低抵抗化が実現できるので、高効率かつ長寿命の電池及びキャパシタの提供が可能になる。

40

【0060】

更に、本発明の炭素フィラー分散塗工液により形成される塗工膜は、表面抵抗率を $3,000 \Omega/\square$ 以下とすることが好ましい。すなわち、表面抵抗率が $3,000 \Omega/\square$ を超える塗工膜を電極板に適用した場合には、内部抵抗が高くなるため、高効率かつ長寿命の電池及びキャパシタを得ることが困難となる。このため、本発明では、表面抵抗率を $3,000 \Omega/\square$ 以下、より望ましくは $1,000 \Omega/\square$ 以下の塗工膜を形成することが好ましい。

【0061】

（表面抵抗率の測定）

50

本発明における塗工膜を特定する表面抵抗率は、次のような方法によって測定したものである。本発明における塗工膜を形成させる塗工液を、硝子板上に塗布した後、200で1分間乾燥し、塗工膜（乾燥膜厚4 μ m）を形成した。塗工膜の表面抵抗率をJISK 7194に従い、四探針法により求めた。本発明では、測定は、三菱化学アナリティック製口レスターGP、MCP-T610を用い、25、相対湿度60%の条件下で測定した。

【0062】

本発明の炭素フィラー分散塗工液は、水系媒体中に、ヒドロキシアルキルキトサンや、必要に応じて添加するポリビニルアルコールなど、水酸基及び/又はアミノ基を持つ樹脂や多塩基酸類を含んでいる。従来、その分子中に水酸基あるいはアミノ基を有するポリマーは、アルミニウムなどの金属材料に優れた密着性を有する皮膜を与えることが知られている。しかし、該皮膜は、例えば、水やN-メチルピロリドンなどの極性溶媒により膨潤し、金属材料表面から容易に剥離するという課題があった。又、上記のポリマーを、電極板を製造するための塗工液のバインダーとして使用すると、形成される塗工膜層の集電体に対する密着性は優れているが、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネートなどの電池の電解液に対する耐久性（耐電解液性）が低いという課題がある。

【0063】

本発明者は、上記ポリマー類から形成される皮膜の耐有機溶剤性を改善すべく検討した結果、上記したように、ヒドロキシアルキルキトサンを含むポリマー類を多塩基酸類とともに極性溶媒に加えて形成してなる塗工液が、金属材料表面に優れた密着性と耐溶剤性を有する耐久性に優れた皮膜を与えることを見いだした。又、該塗工液を使用して塗工膜層を形成すると、加熱乾燥時に、塗工液中に含有させた多塩基酸類が、ヒドロキシアルキルキトサンを含むポリマー類の架橋剤として作用し、該ポリマー類によって形成した皮膜は、有機溶剤や電解液に対する溶解性・膨潤性がなくなり、金属材料表面や集電体に対して優れた密着性及び耐溶剤性を有する塗工膜層となることを見いだした。

【0064】

本発明の電極板の製造方法は、上記構成を有する本発明の炭素フィラー分散塗工液を用いて、二次電池やキャパシタなどの蓄電装置の集電体と電極の間に塗工膜を形成・配置することを特徴とする。電極板の製造に用いる集電体は、導電性を有し、かつ電気化学的に耐久性のある材料が用いられる。中でも、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン、ニッケル、ハフニウム、ジルコニウム、亜鉛、タングステン、ビスマス、アンチモン、ステンレス鋼、銅、金、白金などの金属材料が好ましく、電解液に優れた耐食性を有し、軽量で機械加工が容易なアルミニウムや銅が特に好ましい。集電体の形状は特に制限されないが、通常、厚さ5～30 μ m程度のシート状のもの（金属箔）を用いる。これらの集電体の表面は予めシラン系、チタネート系、アルミニウム系などのカップリング剤により処理しておくことができる。

【0065】

本発明の塗工液を前記集電体の表面に、グラビアコート、グラビアリバースコート、ロールコート、マイヤーバーコート、ブレードコート、ナイフコート、エアナイフコート、コンマコート、スロットダイコート、スライドダイコート、ディップコート、エクストルージョンコート、スプレーコート、ハケ塗りなどの各種塗工方法を用いて、固形分換算（乾燥厚み）で0.1～10 μ m、好ましくは0.1～5 μ m、より好ましくは0.1～2 μ mの範囲で塗布し、その後、加熱乾燥して先に述べた優れた特性を有する塗工膜層が得られる。塗工膜の膜厚が0.1 μ m未満では均一に塗工するのが難しく、10 μ mを超えると塗膜の可撓性が低下する場合がある。

【0066】

加熱乾燥に際しては、100以上で1秒間以上、より好ましくは100以上250以下で、1秒以上60分間以下、加熱することが好ましい。これらの条件であれば、塗工液中のヒドロキシアルキルキトサン、必要に応じて添加する樹脂成分などのポリマー類を十分に架橋させ、形成される塗工膜層の集電体に対する接着性及び電解液に対する上記

ポリマー類の電気化学的安定性を向上させることができる。加熱処理条件が100 未満又は1秒未満では、塗工膜層の集電体に対する塗工膜層の接着性及び電解液に対する上記ポリマー類の電気化学的安定性が満足できない場合があるので好ましくない。

【0067】

更に、上記のようにして塗工液を塗工及び乾燥処理して形成された塗工膜層の上に電極層を塗工し電極板を形成する。均質性をより向上させるために、該電極層に金属ロール、加熱ロール、シートプレス機などを用いてプレス処理を施し、本発明の電極板を形成することも好ましい。この際のプレス条件としては、 $500 \sim 7,500 \text{ kgf/cm}^2$ の範囲が好ましい。これは、 500 kgf/cm^2 未満では電極層の均一性が得られにくく、又、 $7,500 \text{ kgf/cm}^2$ を超えると、集電体を含めた電極板自体が破損してしまうおそれがあるからである。

10

【0068】

以上の如くして得られる電極板は、被塗工物である集電体上に、ヒドロキシアルキルキトサンにより適度に分散された炭素フィラーと、多塩基酸類で架橋されたヒドロキシアルキルキトサンや樹脂成分などのポリマー類とからなる塗工膜層が形成・配置されており、該塗工膜層は前記の通りの特性を有している。

【0069】

<蓄電装置>

(二次電池)

以上のようにして作製した本発明の正極及び負極の電極板を用いて、非水電解液二次電池、例えば、リチウム系二次電池を作製する場合には、電解液として、溶質のリチウム塩を、下記に挙げるような有機溶剤やイオン液体に溶かした非水電解液が用いられる。非水電解液を形成する溶質のリチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr などの無機リチウム塩、及び $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ などの有機リチウム塩などが用いられる。

20

【0070】

上記有機溶剤としては、環状エステル類、鎖状エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類などが用いられる。環状エステル類としては、例えば、エチレンカーボネート、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、ピニレンカーボネート、2-メチル- γ -ブチロラクトン、アセチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンなどが挙げられる。

30

【0071】

鎖状エステル類としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルブチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルプロピルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステルなどが挙げられる。

【0072】

環状エーテル類としては、例えば、テトラヒドロフラン、アルキルテトラヒドロフラン、ジアルキルアルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アルキル-1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキソランなどが挙げられる。鎖状エーテル類としては、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテルなどが挙げられる。

40

【0073】

リチウム塩を溶かすイオン液体は、有機カチオンとアニオンの組み合わせによるイオンのみからなる液体である。有機カチオンとしては、例えば、1-エチル-3-メチルイミ

50

ダゾリウムイオンなどのジアルキルイミダゾリウムカチオン、1, 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウムイオンなどのトリアルキルイミダゾリウムカチオン、ジメチルエチルメトキシアンモニウムイオンなどのテトラアルキルアンモニウムイオン、1 - ブチルピリジニウムイオンなどのアルキルピリジニウムイオン、メチルプロピルピロリジニウムイオンなどのジアルキルピロリジニウムイオン、メチルプロピルピペリジニウムイオンなどのジアルキルピペリジニウムイオンの少なくとも一種が挙げられる。

【0074】

これらの有機カチオンの対となるアニオンとしては、 $AlCl_4^-$ 、 PF_6^- 、 $PF_3(C_2F_5)_3^-$ 、 $PF_3(CF_3)_3^-$ 、 BF_4^- 、 $BF_2(CF_3)_2^-$ 、 $BF_3(CF_3)^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ (TfO; トリフレートアニオン)、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ (TFSI; トリフルオロメタンスルフォニル)、 $(FSO_2)_2N^-$ (FSI; フルオロスルフォニル)、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ (TFSM) などを用いることができる。なお、電池の他の構成は従来技術の場合と同様である。

10

【0075】

(キャパシタ)

本発明の炭素フィラー分散塗工液より形成される塗工膜を、キャパシタ用電極板及びキャパシタの製造に応用する場合を以下に説明する。キャパシタ用電極板用の塗工液も、水を含む水系媒体、ヒドロキシアシルキシルキトサン、炭素フィラー、多塩基酸類、必要に応じて樹脂成分などを含有してなる。

【0076】

20

上記塗工膜を形成する際に用いる塗工液における樹脂バインダーであるヒドロキシアシルキシルキトサンの量は、塗工液 100 質量部あたり 0.1 ~ 20 質量部、より好ましくは 0.5 ~ 10 質量部である。ヒドロキシアシルキシルキトサンの量が少なすぎると塗工膜層から塗工膜成分が脱落しやすくなり、逆に多すぎると炭素フィラーが樹脂成分に覆い隠されて電極板の内部抵抗が増大する恐れがあるので好ましくない。

【0077】

多塩基酸類としては、従来公知のフリーな酸又はその誘導体を使用することができるが、樹脂バインダーとして使用されるヒドロキシアシルキシルキトサンを含むポリマー成分の架橋性の面から、2 価以上、特に 3 価以上の多塩基酸類が好ましい。この際に使用できる好ましいものとしては、1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸、1, 2, 4 - シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサントテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - ブタントテトラカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 4, 5, 8 - ナフタレントテトラカルボン酸及び 1, 2, 3, 4, 5, 6 - シクロヘキサンヘキサカルボン酸及びそれらの酸無水物が挙げられる。これらの多塩基酸類は上記塗工液に混合して使用する。

30

【0078】

上記塗工膜を形成する際に用いる塗工液における多塩基酸類の使用量は、上記ヒドロキシアシルキシルキトサンを含むポリマー成分 100 質量部当たり 1 ~ 200 質量部であり、2 ~ 100 質量部であることが好ましい。上記多塩基酸類の使用量が 1 質量部未満であると、架橋樹脂の架橋密度が低く、形成される塗工膜層の集電体に対する密着性及び架橋樹脂の電解液に対する不溶解性、非膨潤性、電気的安定性の点で不十分な場合あり、一方、上記使用量が 150 質量部を超えると形成される皮膜あるいは塗工膜層の可撓性が低下するとともに不経済であるので好ましくない。

40

【0079】

炭素フィラーとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラックなどの導電性カーボンを使用することができ、これらは上記塗工液に混合して使用する。炭素フィラーは、塗工膜の電気的接触度を向上させ、キャパシタの内部抵抗を低くし、かつ容量密度を高くする役割を有する。炭素フィラーの使用量は、塗工液 100 質量部に対して通常 1 ~ 20 質量部、好ましくは 2 ~ 10 質量部である。

【0080】

50

塗工液は、ヒドロキシアルキルキトサン、炭素フィラー、多塩基酸類、必要に応じて樹脂成分を含む溶液を、混合機を用いて混合して製造できる。混合機としては、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサーなどを用いることができる。又、炭素フィラーを擂潰機、プラネタリーミキサー、ヘンシェルミキサー、オムニミキサーなどの混合機を用いて先ず混合し、次いで樹脂バインダーである樹脂成分溶液を添加して均一に混合する方法も好ましい。この方法を採用することにより、容易に均一な塗工液を得ることができる。

【0081】

本発明のキャパシタ用電極板は、樹脂バインダーであるヒドロキシアルキルキトサン、炭素フィラー、多塩基酸類、必要に応じてその他の樹脂成分を含む本発明の塗工液を、集電体と電極層間に塗布及び乾燥して塗工膜層を形成してなる。集電体は、導電性を有しかつ電気化学的に耐久性のある材料が用いられる。中でも、耐熱性を有するとの観点から、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼、金、白金などの金属材料が好ましく、アルミニウム及び白金が特に好ましい。集電体の形状は特に制限されないが、通常、厚さ0.001～0.5mm程度のシート状のものを用いる。

10

【0082】

塗工膜層の形成方法は特に限定されないが、好ましくは、前記のキャパシタ電極用の炭素フィラー分散塗工液を集電体・電極層間に塗布し、乾燥して集電体・電極層間に塗工膜層を形成する方法が挙げられる。上記塗工液の塗布方法としては、例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法、スプレーコート法などの方法が挙げられる。

20

【0083】

上記の場合における塗工液の粘度は、塗工機の種類や塗工ラインの形状によっても異なるが、通常10～100,000mPa・s、好ましくは、50～50,000mPa・s、より好ましくは100～20,000mPa・sである。塗布する塗工液の量は特に制限されないが、乾燥して溶剤を除去した後に形成される塗工膜層の厚さが、通常、0.05～100μm、好ましくは0.1～10μmになる量が一般的である。上記塗工膜層の乾燥方法及び乾燥条件などは、前記電池用電極板における場合と同様である。

【0084】

上記の電極板を有する本発明のキャパシタは、上記の電極板、電解液、セパレーターなどの部品を用いて、常法に従って製造することができる。具体的には、例えば、セパレータを介して電極板を重ね合わせ、これをキャパシタ形状に応じて巻く、折るなどして容器に入れ、容器に電解液を注入して封口して製造できる。

30

【0085】

電解液は、特に限定されないが、電解質を有機溶媒に溶解した非水電解液が好ましい。例えば、電気二重層キャパシタ用の電解質としては、従来より公知のものがいずれも使用でき、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルモノメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラエチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェートなどが挙げられる。又、リチウムイオンキャパシタ用の電解質としては、例えば、LiI、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiPF₆などのリチウム塩が挙げられる。

40

【0086】

これらの電解質を溶解させる溶媒（電解液溶媒）も、一般的に電解液溶媒として用いられるものであれば特に限定されない。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどのカーボネート類；γ-ブチロラクトンなどのラクトン類；スルホラン類；アセトニトリルなどのニトリル類が挙げられ、これらは単独又は二種以上の混合溶媒として使用することができる。中でも、耐電圧が高いのでカーボネート類が好ましい。電解液の濃度は通常0.5モル/L以上、好ましくは0.8モル/L以上である。

【0087】

セパレーターとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン製の微孔

50

膜又は不織布；一般に電解コンデンサ紙と呼ばれるパルプを主原料とする多孔質膜；など公知のものを用いることができる。又、無機セラミック粉末と樹脂バインダーとを溶剤に分散させ、電極層上に塗布、乾燥してセパレーターを形成してもよい。セパレーターに代えて固体電解質あるいはゲル電解質を用いてもよい。又、容器などの他の材料については通常のキャパシタに用いられるものをいずれも使用できる。

【実施例】

【0088】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、文中の「部」又は「%」は質量基準である。又、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

10

<各塗工液用のポリマー溶液>

表1に、実施例及び比較例で用いた各種塗工液用のポリマー溶液の組成を示した。該ポリマー溶液の作製に使用したヒドロキシアルキルキトサンは、ヒドロキシエチルキトサンをH E C、ヒドロキシプロピルキトサンをH P C、ヒドロキシブチルキトサンをH B C、ヒドロキシブチルヒドロキシプロピルキトサンをH B P C、グリセリル化キトサンをD H P Cと略記した。又、該ポリマー溶液の作製に使用した多塩基酸は、1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸をP T C、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸をB T Cと略記した。又、該ポリマー溶液に使用した有機溶媒は、メチルアルコールをM e O H、エチルアルコールをE t O H、イソプロピルアルコールをI P A、N - メチル - 2 - ピロリドンに略記した。

20

【0089】

<例1 - 1>

イオン交換水90部に、D H P C〔ヒドロキシアルキル化度(H A 化度)0.6、重量平均分子量(M W)50,000〕5部を分散した。次に該分散液にB T Cを5部加えた後、室温で4時間攪拌溶解し、100部の塗工液用の水系のポリマー溶液を調製した。

【0090】

<例1 - 2 ~ 1 - 10>

表1に示したように、ヒドロキシアルキルキトサンの種類、H A 化度、M W及び使用量(質量)、多塩基酸の種類及び使用量、水系分散媒の種類及び使用量を変え、例1 - 1と同様の方法によって、本発明の塗工液用の水系の各ポリマー溶液を調製した。

30

【0091】

<例1 - 11>

比較のために、イオン交換水87部に、キトサン(H A 化度0.0、M W100,000)5部を分散し、該分散液にクエン酸8部を加えた後、室温で4時間攪拌溶解して、100部の塗工液用のポリマー溶液を調製した。

【0092】

表 1：塗工液用のポリマー溶液

	ヒドロキシアルキルキトサン				多塩基酸		水系分散媒	
	種類	HA化度	MW	質量	種類	質量	種類	質量
例 1-1	DHPC	0.6	50,000	5	BTC	5	水	90
例 1-2	DHPC	1.1	80,000	10	BTC	10	水	80
例 1-3	DHPC	2.3	160,000	5	PTC	5	水/IPA (7/3)	90
例 1-4	DHPC	3.7	230,000	3	ピロメリット酸	5	水/NMP (3/7)	92
例 1-5	DHPC	1.5	12,000	10	クエン酸	5	水	85
例 1-6	DHPC	0.9	5,000	10	BTC	5	水	85
例 1-7	HEC	1.0	70,000	5	BTC	10	水/MeOH (5/5)	85
例 1-8	HPC	1.2	60,000	10	BTC	10	水/EtOH (8/2)	80
例 1-9	HBC	1.5	90,000	5	ピロメリット酸	5	水/IPA (6/4)	90
例 1-10	HBPC	1.1	130,000	5	ピロメリット酸	5	水/IPA (9/1)	90
例 1-11	キトサン		100,000	5	クエン酸	8	水	87

10

20

【 0 0 9 3 】

< 炭素フィラー分散塗工液の作製並びに分散性、保存安定性の評価 >

[実施例 1]

本実施例で用いた炭素フィラー分散塗工液を以下の方法により作製した。炭素フィラーとしてのファースブラック（東海カーボン（株）社製、トーカブラック # 4 5 0 0）を 1 0 部、及び表 1 に示した例 1 - 3 の塗工液用のポリマー溶液を 9 0 部の配合比で、プラネタリーミキサーにて回転数 6 0 r p m で 1 2 0 分間攪拌混合させて炭素フィラー分散塗工液を得た。

30

【 0 0 9 4 】

得られた炭素フィラー分散塗工液をバーコーター N o . 6 を用いてガラス板に塗布展色し、塗膜の外観を目視にて確認し、炭素フィラーの分散性を評価した。塗膜が均一でブツ、スジ、ムラが見られない場合を分散性「良」とし、塗膜にブツやスジ、ムラが見られる場合を分散性「不良」と評価した。

【 0 0 9 5 】

更に、上記で得られた炭素フィラー分散塗工液の保存安定性を確認するため、炭素フィラー分散塗工液を 5 0 0 m l ガラス容器に入れ、1 ヶ月間、室温に静置して保存し、目視にて保存後の状態観察を行い評価した。上澄み液の発生並びにフィラー沈降がないものを A、上澄み液発生とフィラー沈降がみられるものの、容器を軽く振ればフィラーが再分散するものを B、上澄み液発生とフィラー沈降があり、容器を軽く振った程度ではフィラーは再分散せず、分散機による再分散が必要なものを C と評価した。

40

【 0 0 9 6 】

[実施例 2 ～ 1 0、比較例 1 ～ 2]

実施例 1 における例 1 - 3 の塗工液用のポリマー溶液に代えて、表 2 に記載した各塗工液用のポリマー溶液を使用した以外は、実施例 1 と同様にして炭素フィラー分散塗工液を作製した。そして、得られた塗工液の分散性、保存安定性を調べて評価した。その結果を、表 2 に示した。なお、比較例 2 では、ポリマー溶液に、ポリビニリデンフルオライドの 5 % N M P 溶液（P V D F 溶液）を用いた。

50

【 0 0 9 7 】

表 2: 炭素フィラー分散塗工液の組成と評価

実施例 比較例	塗工液用 ポリマー溶液	炭素フィラー分散塗工液 100部当たりの フィラーの種類と使用量		分散性	保存 安定性
		種類	部		
実施例 1	例 1-3	FB	10	良	B
実施例 2	例 1-1	AB	20	良	A
実施例 3	例 1-2	AB	15	良	A
実施例 4	例 1-4	AB	10	良	B
実施例 5	例 1-5	KB	5	良	A
実施例 6	例 1-6	CNT	5	良	A
実施例 7	例 1-7	FB	8	良	B
実施例 8	例 1-8	AB	10	良	A
実施例 9	例 1-9	AB	5	良	B
実施例 10	例 1-10	AB	10	良	A
比較例 1	例 1-11	FB	5	不良	C
比較例 2	PVDF 溶液	AB	5	良	A

FB: フェーンブラック〔東海カーボン(株)社製、トーカブラック#4500〕

AB: アセチレンブラック〔電気化学工業(株)社製、デンカブラックHS-100〕

KB: ケッチエンブラック〔ライオン(株)社製、ECP600JD〕

CNT: カーボンナノチューブ〔東京化成工業(株)、多層型、直径40-60nm、長さ1-2 μ m〕

【 0 0 9 8 】

〔電池への応用〕

〔実施例 11 (正極電極板、負極電極板、電池)〕

(正極電極板)

実施例 1 の炭素フィラー分散塗工液を用い、厚さ 20 μ m のアルミニウム箔からなる集電体を基体として、該基体上の片面にコンマロールコーターにて塗工液を塗工後、110 のオープンで2分間乾燥処理した。更に、180 のオープンで2分間乾燥して溶媒を除去するとともにポリマー成分を架橋させて、集電体上に乾燥膜厚が1 μ m の塗工膜層を形成した。

【 0 0 9 9 】

次に、正極活物質を含む正極液を以下の方法により作製した。正極液の材料としては、1 ~ 100 μ m の粒径を有する LiCoO_2 粉末を90部、導電助剤としてアセチレンブラックを5部、バインダーとしてポリビニリデンフルオライドの5% NMP 溶液 (PVDF 溶液) 50部の配合比で用いた。これらの材料を、プラネタリーミキサーにて、回転数 60 rpm で120分間攪拌混合することにより、スラリー状の正極活物質を含む正極液を得た。

【 0 1 0 0 】

上記で得られた正極液を用い、先に形成した正極集電体塗工膜層の表面にコンマロールコーターにて塗布後、110 のオープンで2分間乾燥処理した。更に、これを180 のオープンで2分間乾燥して溶媒を除去して、塗工膜層上に、乾燥膜厚が100 μ m の活物質層を形成して正極複合層を得た。以上の方法で得られた正極複合層を、5,000 kgf/cm^2 の条件でプレスを行って膜を均一にした。次に、80 の真空オープン中で48時間エージングして揮発分(水や溶剤など)を十分に除去して正極電極板を得た。

【 0 1 0 1 】

(負極電極板)

実施例 1 の炭素フィラー分散塗工液を用い、銅箔集電体を基体として、該基体上の片面

にコンマロールコーターにて炭素フィラー分散塗工液を塗工後、110 のオープンで2分間乾燥処理した。更に、これを180 のオープンで2分間乾燥して溶媒を除去するとともにポリマー成分を架橋させて、集電体上に乾燥膜厚が1 μm の塗工膜層を形成した。

【0102】

次に、負極活物質を含む負極液を以下の方法により作製した。負極液の材料としては、石炭コークスを1,200 で熱分解して得られるカーボン粉末を90部、導電助剤としてアセチレンブラックを5部、バインダーとしてポリビニリデンフルオライドの5% NMP溶液(PVDF溶液)50部の配合比で用いた。これらの材料を、プラネタリーミキサーにて回転数60 rpmで120分間攪拌混合することによりスラリー状の負極活物質を含む負極液を得た。

10

【0103】

上記で得られた負極液を用い、先に形成した塗工膜層の表面にコンマロールコーターにて塗布後、110 のオープンで2分間乾燥処理した。更に、これを180 のオープンで2分間乾燥して溶媒を除去して、塗工膜層上に、乾燥膜厚が100 μm の活物質層を形成した負極複合層を得た。以上の方法で得られた負極複合層を5,000 kgf/cm²の条件でプレスを行って膜を均一にした。次に、80 の真空オープン中で48時間エージングして揮発分(水や溶剤など)を十分に除去して負極電極板を得た。

【0104】

(電池)

以上のようにして得た正極電極板及び負極電極板を用い、正極電極板より幅広の三次元空孔構造(海綿状)を有するポリオレフィン系(ポリプロピレン、ポリエチレン又はそれらの共重合体)の多孔性フィルムからなるセパレータを介して、渦巻き状に捲回して、先ず電極体を構成した。次に、この電極体を、負極端子を兼ねる有底円筒状のステンレス容器内に挿入し、AAサイズで定格容量500 mAhの電池を組み立てた。この電池に、EC(エチレンカーボネート):PC(プロピレンカーボネート):DME(ジメトキシエタン)をそれぞれ体積比1:1:2で全量1リットルになるように調製した混合溶媒に、支持塩として1モルのLiPF₆を溶解したものを電解液として注液した。

20

【0105】

電池特性の測定には、充放電測定装置を用い、25 の温度条件で下記のようにして充放電特性を測定した。各20セルずつ、充電電流0.2 CAの電流値で、先ず充電方向から電池電圧4.1 Vになるまで充電し、10分間の休止の後、同一電流で2.75 Vになるまで放電し、10分間の休止の後、以下同一条件で100サイクルの充放電を繰り返して充放電特性を測定した。1サイクル目の充放電容量値を100とした場合、100回目の充放電容量値(以下、充放電容量維持率と略記)は97%であった。

30

【0106】

[実施例12~16、比較例3(正極電極板、負極電極板、電池)]

実施例11で用いた正極電極板及び負極電極板の作製に使用した実施例1の炭素フィラー分散塗工液に代えて、表3に記載した各炭素フィラー分散塗工液をそれぞれに使用した以外は、実施例11と同様にして、電極板及び電池を作製した。得られた各電池について、実施例11と同様にして充放電特性を測定した。結果を表3に示した。

40

【0107】

表 3：正極電極板、負極電極板、電池

	正極電極板の作製に用いた 炭素フィラー分散塗工液	負極電極板の作製に用いた 炭素フィラー分散塗工液	充放電容量 維持率
実施例 11	実施例1の塗工液	実施例1の塗工液	97%
実施例 12	実施例2の塗工液	実施例2の塗工液	99%
実施例 13	実施例4の塗工液	実施例4の塗工液	98%
実施例 14	実施例5の塗工液	実施例5の塗工液	97%
実施例 15	実施例6の塗工液	実施例6の塗工液	96%
実施例 16	実施例9の塗工液	実施例9の塗工液	93%
比較例 3	比較例2の塗工液	比較例2の塗工液	81%

10

【0108】

〔キャパシタへの応用〕

〔実施例17（キャパシタ）〕

20

実施例1の炭素フィラー分散塗工液を用い、厚さ20 μ mのアルミニウム箔からなる集電体を基体として、該基体上の片面にコンマロールコーターにて塗工液を塗工後、110のオープンで2分間乾燥処理した。更に、これを180のオープンで2分間乾燥して、溶媒を除去するとともに樹脂バインダーを架橋させて、集電体上に乾燥膜厚が0.5 μ mの塗工膜層を形成した。

【0109】

次に、活物質を含む電極液を以下の方法により作製した。電極液の材料としては、比表面積1,500 m^2/g 、平均粒径10 μ mの高純度活性炭粉末を100部、導電性材料としてアセチレンブラックを8部用いた。これらの材料をプラネタリーミキサーに仕込み、全固形分の濃度が45%となるようにポリビニリデンフルオライドNMP溶液を加えて60分間混合した。その後、固形分濃度が42%になるようにNMPで希釈して更に10分間混合し、電極液を得た。この電極液を、先に形成した塗工膜層上にドクターブレードを用いて塗布し、80で30分、送風乾燥機にて乾燥した。その後、ロールプレス機を用いてプレスを行い、厚さ80 μ m、密度0.6 g/cm^3 のキャパシタ用分極性電極板を得た。

30

【0110】

上記により製造したキャパシタ用分極性電極板を直径15mmの円形に切り抜いたものを2枚作成し、200で20時間乾燥させた。この2枚の電極板の電極層面を対向させ、直径18mm、厚さ40 μ mの円形セルロース製セパレータを挟んだ。これを、ポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器（直径20mm、高さ1.8mm、ステンレス鋼厚さ0.25mm）中に収納した。この容器中に、電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ0.2mmのステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、容器を封止して、直径20mm、厚さ約2mmのコイン型キャパシタを製造した。なお、電解液には、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを、プロピレンカーボネートに1モル/リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。このようにして得たキャパシタについて、静電容量及び内部抵抗を測定した。得られた結果を表4に示した。

40

【0111】

〔実施例18～21（キャパシタ）〕

実施例17で用いた実施例1の炭素フィラー分散塗工液に代えて、表4に記載の炭素フ

50

ィラー分散塗工液をそれぞれに使用した以外は、実施例 17 と同様にして、分極性電極板及びキャパシタを作成した。そして得られた各キャパシタの特性を評価し、結果を表 4 に示した。

【 0 1 1 2 】

比較例 4

実施例 17 で用いた実施例 1 の炭素フィラー分散塗工液に代えて、比較例 2 の炭素フィラー分散塗工液を使用した以外は実施例 17 と同様にして、電極板及びキャパシタを作製した。そして、内部抵抗及び静電容量を測定し、実施例の分極性電極板及びキャパシタを評価する基準とした。

【 0 1 1 3 】

表 4 における内部抵抗及び静電容量については、次のようにして測定を行い、下記の基準で評価した。それぞれのキャパシタについて、電流密度 $20 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で静電容量及び内部抵抗を測定した。そして、比較例 4 のキャパシタを基準として、各実施例のキャパシタの性能を以下の基準で評価した。静電容量は大きいほど、又、内部抵抗は小さいほど、キャパシタとしての性能が良好であることを示す。

【 0 1 1 4 】

(静電容量の評価基準)

A : 比較例 4 のものよりも静電容量が 20 % 以上大きい。

B : 比較例 4 のものよりも静電容量が 10 % 以上 20 % 未満大きい。

C : 比較例 4 のものと静電容量が同等以下である。

(内部抵抗の評価基準)

A : 比較例 4 のものよりも内部抵抗が 20 % 以上小さい。

B : 比較例 4 のものよりも内部抵抗が 10 % 以上 20 % 未満小さい。

C : 比較例 4 のものと内部抵抗が同等以下である。

【 0 1 1 5 】

表 4 : 電極板及びキャパシタの特性評価

	分極性電極板の作製に用いた炭素フィラー分散塗工液	静電容量	内部抵抗
実施例 17	実施例 1 の塗工液	B	B
実施例 18	実施例 3 の塗工液	B	B
実施例 19	実施例 5 の塗工液	B	B
実施例 20	実施例 8 の塗工液	B	A
実施例 21	実施例 10 の塗工液	B	A
比較例 4	比較例 2 の塗工液	—	—

【 0 1 1 6 】

上記の実施例及び比較例より明らかなように、本発明の炭素フィラー分散塗工液からなる塗工膜層が設けられた電極板を作成し、該電極板を用いてキャパシタを製造すると、静電容量が大きく、内部抵抗の小さいキャパシタを得ることができることが確認された。

【 0 1 1 7 】

< 各塗工液用のポリマー溶液の作製 >

表 5 に、実施例及び比較例で用いた塗工液用のポリマー溶液の組成を示した。表 5 に示した成分についての下記以外の略記は、表 1 と同様である。該ポリマー溶液に使用した多塩基酸の C H H C は、1, 2, 3, 4, 5, 6 - シクロヘキサンヘキサカルボン酸の略記

である。該ポリマー溶液に使用した極性溶媒のDMSOは、ジメチルスルホキシドの略記である。

【0118】

<例2-1>

水80部中にDHPC〔ヒドロキシアルキル化度(HA化度)1.1、重量平均分子量(MW)90,000〕を10部分散し、該分散液にBTC10部を加えた後、50で2時間攪拌溶解し、100部のジヒドロキシプロピルキトサン溶液を調製した。

【0119】

<例2-2～2-6>

表5に示すように、ポリマーの種類及び使用量(質量)、多塩基酸の種類及び使用量、極性溶媒の種類及び使用量を変えて、例2-1と同様の方法で本発明の塗工液用のポリマー溶液を調製した。

【0120】

表5: 塗工液用のポリマー溶液

例	ヒドロキシアルキルキトサン				多塩基酸		極性溶媒	
	種類	HA化度	MW	部	種類	部	種類	部
2-1	DHPC	1.1	90,000	10	BTC	10	水	80
2-2	DHPC	1.1	90,000	5	BTC	5	水/IPA=90/10	90
2-3	DHPC	1.1	90,000	5	ピロメリット酸	5	水	90
2-4	DHPC	1.6	120,000	5	ピロメリット酸	3	水/EtOH=50/50	92
2-5	HEC	1.2	80,000	5	CHHC	2	DMSO	93
2-6	DHPC	1.6	120,000	5	ピロメリット酸	5	NMP	90

【0121】

<炭素フィラー分散塗工液及び塗工膜の作製並びに塗工膜の評価>

[実施例22]

本実施例の炭素フィラー分散塗工液を以下の方法により作製した。炭素フィラーとしてのアセチレンブラック(AB)を7部、及び表5の例2-1のポリマー溶液を93部の配合比で、プラネタリーミキサーにて回転数60rpmで120分間攪拌混合させて、スラリー状の塗工液を得た。

【0122】

上記で得られた塗工液を用い、厚さ20μmのアルミニウム箔からなる集電体を基体として、該基体上の片面にコンマロールコーターにて塗工液を塗工後、110のオーブンで2分間乾燥処理した。更に、これを180のオーブンで2分間乾燥して溶媒を除去するとともにポリマー成分を架橋させて、集電体上に乾燥膜厚が1μmの塗工膜を形成した。

【0123】

上記の塗工膜層にカッターを用いて直交する縦横11本ずつの平行線を1mmの間隔で引いて、1cm²の中に100個の升目を形成した。この面にメンディングテープを貼り付け、その後、テープ剥離を行い、剥離しなかった升目の個数を求め、集電体との密着性の尺度とした。10回の平均値は99.0個であった。又、上記升目を形成した塗工膜層を、EC(エチレンカーボネート):PC(プロピレンカーボネート):DME(ジメトキシエタン)をそれぞれ体積比1:1:2で配合した混合溶媒に、支持塩として1モルの

LiPF₆を溶解した溶液に、70 で72時間浸漬した。そして、その後の塗工膜層の状態を目視にて観察し、変化のないものを溶解・膨潤性「なし」とし、塗工膜層が剥離又は膨潤したものを溶解・膨潤性「あり」として表示した。

【0124】

更に、上記で得た塗工膜層の導電性を評価するため、コンマロールコーターにて塗工液を硝子板上に塗工した後、200 のオープンで1分間乾燥処理し、導電性塗工膜（乾燥膜厚4 μm）を形成した。

【0125】

得られた塗工膜の表面抵抗率をJIS K 7194に従い、四探針法により求めた。測定は三菱化学アナリテック製口レスターGP、MCP-T610を用い、25 、相対湿度60%の条件下で測定した。

【0126】

[実施例23～25、比較例5～7、参考例1、2]

実施例22における例2-1のポリマー溶液に代えて、それぞれ表6に記載のポリマー溶液を使用した以外は、実施例22と同様にして塗工膜を作製した。そして、各塗工膜について、実施例22と同様にして、密着性、溶解・膨潤性、表面抵抗率を調べ、表6に記載の結果を得た。なお、比較例5ではポリビニリデンフルオライドの5%NMP溶液（PVDF溶液）を、比較例6ではスチレンブタジエン共重合体ラテックス（増粘剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウムを使用）を用いた。

【0127】

表6:炭素フィラー分散塗工液の組成及び塗工膜の特性

参考例 実施例 比較例	塗工液用 ポリマー溶液	塗工液100部当たり			密着性 (平均値)	溶解・ 膨潤性	表面抵抗率 (Ω/□)
		樹脂 使用量 部 (固形分)	フィラーの種類 と使用量				
			種類	部			
実施例22	例2-1	9.3	AB	7	99	なし	1790
実施例23	例2-2	4.6	AB	8	100	なし	620
実施例24	例2-3	4.7	AB	7	100	なし	850
実施例25	例2-4	4.8	AB	5	99	なし	1210
参考例1	例2-5	4.8	AB	5	97	なし	920
参考例2	例2-6	4.7	AB	7	100	なし	770
比較例5	PVDF溶液	4.8	AB	5	37	あり	1,800
比較例6	SBR+CMC 分散液	3.0	AB	5	95	あり	1,060

- ・SBR:スチレンブタジエン共重合体ラテックス
〔日本エイアンドエル(株)製、ナルスターSR-112〕
- ・CMC:カルボキシメチルセルロースナトリウム
〔日本製紙ケミカル(株)製、サンローズF-600LC〕

【0128】

[電池への応用]

[実施例26（正極電極板、負極電極板、電池）]

（正極電極板）

正極活物質を含む正極液を以下の方法により作製した。正極液の材料としては、1～100 μmの粒径を有するLiCoO₂粉末を90部、導電助剤としてアセチレンブラックを5部、バインダーとしてポリビニリデンフルオライドの5%NMP溶液（PVDF溶液）50部の配合比で用いた。そして、これらをプラネタリーミキサーにて、回転数60rpmで120分間攪拌混合することにより、スラリー状の正極活物質を含む正極液を得た。

【 0 1 2 9 】

上記で得られた正極液を用い、実施例 2 2 の塗工液で先に形成した塗工膜層の表面にコンマロールコーターにて正極液を塗布後、110 のオープンで2分間乾燥処理した。更に、これを180 のオープンで2分間乾燥して溶媒を除去して、塗工膜層上に乾燥膜厚が100 μm の活物質層を形成した正極複合層を得た。以上の方法で得られた正極複合層を5,000 kgf/cm^2 の条件でプレスを行って膜を均一にした。次に、80 の真空オープン中で48時間エージングして揮発分(溶剤や未反応の多塩基酸類など)を十分に除去して正極電極板を得た。

【 0 1 3 0 】

(負極電極板)

実施例 2 2 の塗工液を用い、銅箔集電体を基体として、該基体上の片面にコンマロールコーターにて塗工液を塗工後、110 のオープンで2分間乾燥処理し、更に180 のオープンで2分間乾燥して溶媒を除去するとともに樹脂バインダーを架橋させて、集電体上に乾燥膜厚が1 μm の塗工膜層を形成した。

【 0 1 3 1 】

次に、負極活物質を含む負極液を以下の方法により作製した。負極液の材料としては、石炭コークスを1,200 で熱分解して得られるカーボン粉末を90部、導電助剤としてアセチレンブラックを5部、バインダーとしてポリビニリデンフルオライドの5% NMP 溶液(PVDF 溶液)を50部の配合比で用いた。そして、これを、プラネタリーミキサーにて、回転数60 rpm で120分間攪拌混合することにより、スラリー状の負極活物質を含む負極液を得た。

【 0 1 3 2 】

上記で得られた負極液を用い、先に形成した塗工膜層の表面にコンマロールコーターにて塗布後、110 のオープンで2分間乾燥処理した。更に、これを180 のオープンで2分間乾燥して溶媒を除去して、塗工膜層上に乾燥膜厚が100 μm の活物質層を形成した負極複合層を得た。以上の方法で得られた負極複合層を5,000 kgf/cm^2 の条件でプレスを行って膜を均一にした。次に、80 の真空オープン中で48時間エージングして、揮発分(溶剤や未反応の多塩基酸類など)を十分に除去して負極電極板を得た。

【 0 1 3 3 】

(電池)

以上のようにして得た正極電極板及び負極電極板を用い、正極電極板より幅広の三次元空孔構造(海綿状)を有するポリオレフィン系(ポリプロピレン、ポリエチレン又はそれらの共重合体)の多孔性フィルムからなるセパレータを介して、渦巻き状に捲回して、先ず電極体を構成した。そして、この電極体を用い、実施例 1 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 1 3 4 】

電池特性の測定は、充放電測定装置を用い、実施例 1 1 で行ったと同様の条件で充放電特性を測定して行った。その結果、1 サイクル目の充放電容量値を100とした場合、100 回目の充放電容量値(充放電容量維持率)は97%であった。

【 0 1 3 5 】

[実施例 2 7、2 8、比較例 7、参考例 3]

(正極電極板、負極電極板、電池)

実施例 2 6 で用いた正極電極板及び負極電極板の作製に使用した実施例 2 2 の塗工液及び塗工膜に代えて、下記表 7 に記載の塗工液及び塗工膜を使用した以外は、実施例 2 6 と同様にして、電極板及び電池を作製し、充放電特性を測定した。結果を表 7 に示す。

【 0 1 3 6 】

表 7: 正極電極板、負極電極板、電池

	正極電極板の作製 に使用した塗工膜	負極電極板の作製 に使用した塗工液	充放電 容量維持率
実施例 26	実施例 22 の塗工膜	実施例 22 の塗工液	97 %
実施例 27	実施例 23 の塗工膜	実施例 23 の塗工液	99 %
実施例 28	実施例 24 の塗工膜	実施例 24 の塗工液	99 %
参考例 3	参考例 2 の塗工膜	参考例 2 の塗工液	98 %
比較例 7	比較例 5 の塗工膜	比較例 5 の塗工液	83 %

10

【 0 1 3 7 】

〔キャパシタへの応用〕

〔実施例 29 (キャパシタ)〕

実施例 23 の塗工液を用い、厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体を基体として、該基体上の片面にコンマロールコーターにて塗工液を塗工後、 110°C のオーブンで 2 分間乾燥処理し、更に 180°C のオーブンで 2 分間乾燥して溶媒を除去するとともに樹脂

20

脂バインダーを架橋させて、集電体上に乾燥膜厚が $0.5\ \mu\text{m}$ の塗工膜層を形成した。

【 0 1 3 8 】

次に、活物質を含む電極液を以下の方法により作製した。電極液の材料としては、比表面積 $1,500\ \text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ の高純度活性炭粉末を 100 部、炭素フィラーとしてアセチレンブラック 8 部をプラネタリーミキサーに仕込み、全固形分の濃度が 45 % となるようにポリビニリデンフルオライド NMP 溶液を加えて 60 分間混合した。その後、固形分濃度が 42 % になるように NMP で希釈して更に 10 分間混合し、電極液を得た。この電極液を前記塗工膜層上にドクターブレードを用いて塗布し、 80°C で 30 分、送風乾燥機にて乾燥した。その後、ロールプレス機を用いてプレスを行い、厚さ $80\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.6\ \text{g}/\text{cm}^3$ のキャパシタ用分極性電極板を得た。

30

【 0 1 3 9 】

上記により製造したキャパシタ用分極性電極板を直径 $15\ \text{mm}$ の円形に切り抜いたものを 2 枚作成し、 200°C で 20 時間乾燥させた。この 2 枚の電極板の電極層面を対向させ、直径 $18\ \text{mm}$ 、厚さ $40\ \mu\text{m}$ の円形セルロース製セパレータを挟んだ。これを、ポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器 (直径 $20\ \text{mm}$ 、高さ $1.8\ \text{mm}$ 、ステンレス鋼厚さ $0.25\ \text{mm}$) 中に収納した。そして、実施例 17 と同様にして、分極性電極板を有するキャパシタを作製した。得られたキャパシタについて、静電容量及び内部抵抗を測定し、結果を表 8 に示した。

【 0 1 4 0 】

〔実施例 30、参考例 4 (キャパシタ)〕

実施例 29 で用いた実施例 23 の塗工液に代えて、表 8 に記載の塗工液を使用した以外は、実施例 29 と同様にして、分極性電極板及びキャパシタを作成し、各特性を評価した。結果を表 8 に示した。

40

【 0 1 4 1 】

〔比較例 8〕

実施例 29 で用いた実施例 23 の塗工液に代えて、比較例 5 の塗工液を使用した以外は実施例 29 と同様にして、分極性電極板及びキャパシタを作成し、各特性を評価した。結果を表 8 に示した。

【 0 1 4 2 】

表 8 における内部抵抗及び静電容量については、次のようにして測定を行い、下記の基

50

準で評価した。それぞれのキャパシタについて、電流密度 $20 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で静電容量及び内部抵抗を測定した。そして、比較例 8 のキャパシタを基準として、各実施例のキャパシタの性能を以下の基準で評価した。静電容量は大きいほど、又、内部抵抗は小さいほど、キャパシタとしての性能が良好であることを示す。

【 0 1 4 3 】

(静電容量の評価基準)

A : 比較例 8 のものよりも静電容量が 2 0 % 以上大きい。

B : 比較例 8 のものよりも静電容量が 1 0 % 以上 2 0 % 未満大きい。

C : 比較例 8 のものと静電容量が同等以下である。

(内部抵抗の評価基準)

A : 比較例 8 のものよりも内部抵抗が 2 0 % 以上小さい。

B : 比較例 8 のものよりも内部抵抗が 1 0 % 以上 2 0 % 未満小さい。

C : 比較例 8 のものと内部抵抗が同等以下である。

【 0 1 4 4 】

表 8 : 電極板及びキャパシタの特性評価

実施例 比較例	分極性電極板の作製 に使用した塗工液	静電容量	内部抵抗
実施例 29	実施例 23 の塗工液	A	A
実施例 30	実施例 24 の塗工液	A	A
参考例 4	参考例 2 の塗工液	A	A
比較例 8	比較例 5 の塗工液	—	—

【 0 1 4 5 】

上記の実施例及び比較例より明らかなように、本発明の塗工膜を含む電極板を作成し、該電極板を用いてキャパシタを製造すると、静電容量が大きく、内部抵抗の小さいキャパシタを得ることができる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 4 6 】

以上説明したように、本発明によれば、グリセリル化キトサンなどのヒドロキシアルキルキトサンは、環境に対する負荷が少ない生物由来の天然系ポリマーでありながら、炭素フィラーに対する優れた分散機能と、樹脂バインダーとしての機能を併せ持つため、炭素フィラーの沈降分離が抑制され、高い分散性と分散安定性とが具備された優れた特性の塗工液となる。本発明によれば、該塗工液を用いることで、炭素フィラーが均一に分散され、しかも密着性ととともに耐溶剤性に優れた導電性の塗工膜の提供が可能となる。このため、本発明によれば、特に、上記の炭素フィラー分散塗工液を蓄電装置の電極板用とし、該塗工液で形成される塗工膜を集電体と電極層の間に配置することにより、電極層とアルミニウム箔や銅箔などからなる集電体との界面に対して密着性と耐電解液性に優れ、かつ、集電体との接触抵抗も改良されている蓄電装置用電極板及び該電極板を含む蓄電装置が提供される。上記した炭素フィラー分散塗工液は、金属、樹脂、セラミックス、蓄電装置集電体などの各種被塗工物に塗工処理することにより、炭素フィラーの持つ導電性が効果的に発揮された、優れた性能の導電性付与材料が提供されるので、多方面での利用が期待できる。このため、本発明は、近年、国際的な社会問題である環境保護や健康被害防止に資する有用なものとなり得る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C 0 9 D 105/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D 105/00</i>	
<i>C 0 9 D 5/24</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D 5/24</i>	
<i>C 0 9 D 7/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D 7/12</i>	
<i>C 0 9 D 201/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D 201/00</i>	
<i>H 0 1 G 11/22</i>	<i>(2013.01)</i>	<i>H 0 1 G 9/00</i>	<i>3 0 1 A</i>

(72)発明者 土田 真也
東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番 6 号 大日精化工業株式会社内

(72)発明者 飯島 義彦
東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番 6 号 大日精化工業株式会社内

審査官 石井 徹

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 0 6 0 0 6 0 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 2 2 4 2 6 3 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 2 8 6 3 4 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 B	1 / 2 4
C 0 9 D	5 / 2 4
C 0 9 D	7 / 1 2
C 0 9 D	1 0 5 / 0 0
C 0 9 D	2 0 1 / 0 0
H 0 1 B	5 / 1 4
H 0 1 G	1 1 / 2 2
H 0 1 M	4 / 1 3
H 0 1 M	4 / 1 3 9
H 0 1 M	4 / 6 6