

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-199198

(P2012-199198A)

(43) 公開日 平成24年10月18日(2012.10.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/133 (2010.01)	H O 1 M 4/02 1 O 4	5 H O 5 O
H O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M 4/62 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2011-63992 (P2011-63992)	(71) 出願人	000001889
(22) 出願日	平成23年3月23日 (2011. 3. 23)		三洋電機株式会社
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
		(74) 代理人	100126963
			弁理士 来代 哲男
		(74) 代理人	100131864
			弁理士 田村 正憲
		(72) 発明者	谷 祐児
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
			洋電機株式会社内
		(72) 発明者	堂上 和範
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
			洋電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池用電極及びこれを用いた非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】電極合剤を厚塗りして極板を作製した場合であっても、塗工乾燥時に極板に亀裂等が生じ難くて極板の品質を良好に維持することが可能な非水電解質電池用電極、並びにこの非水電解質電池用電極を用いてなる非水電解質電池を提供すること。

【解決手段】電極活物質およびカルボキシメチルセルローズ(CMC)を含有する電極活物質層を集電体上に形成してなる非水電解質電池用電極において、電極活物質層の重量を $250 \sim 350 \text{ g/m}^2$ 、CMCのエーテル化度を $0.5 \sim 1.0$ 、CMCの平均重合度を $1600 \sim 1800$ 、電極活物質を 100 質量%とした場合におけるCMCの配合割合を $0.4 \sim 0.75$ 質量%とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

電極活物質およびカルボキシメチルセルロースを含有する電極活物質層を集電体上に形成してなる非水電解質電池用電極であって、

前記電極活物質層の重量が $250 \sim 350 \text{ g/m}^2$ であり、

前記カルボキシメチルセルロースが、エーテル化度が $0.5 \sim 1.0$ 、平均重合度が $600 \sim 1800$ であり、

前記電極活物質層において、前記電極活物質を 100 質量%とした場合に、前記カルボキシメチルセルロースが $0.4 \sim 0.75$ 質量%含有されていることを特徴とする非水電解質電池用電極。

10

【請求項 2】

前記電極活物質層において、前記電極活物質を 100 質量%とした場合に、前記カルボキシメチルセルロースが $0.4 \sim 0.625$ 質量%含有されている、請求項 1 に記載の非水電解質電池用電極。

【請求項 3】

前記電極活物質が負極活物質である、請求項 1 または請求項 2 に記載の非水電解質電池用電極。

【請求項 4】

前記電極活物質が炭素材料である、請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の非水電解質電池用電極。

20

【請求項 5】

前記電極活物質が黒鉛である、請求項 4 に記載の非水電解質電池用電極。

【請求項 6】

前記集電体が金属箔である、請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載の非水電解質電池用電極。

【請求項 7】

前記電極活物質層がスチレンブタジエンゴムを含有する請求項 1 から請求項 6 のいずれかに記載の非水電解質電池用電極。

【請求項 8】

請求項 1 から請求項 7 のいずれかに記載の非水電解質電池用電極を備える非水電解質電池。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、リチウムイオン電池或いはポリマー電池等の非水電解質電池に用いられる電極及びこれを用いてなる非水電解質電池の改良に関し、特に高品質で信頼性に優れた非水電解質電池用負極に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

近年、携帯電話、ノートパソコン、PDA等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しており、その駆動電源としての電池にはさらなる高容量化や低コスト化が要求されている。充放電に伴い、リチウムイオンが正、負極間を移動することにより充放電を行う非水電解質電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるので、上記のような移動情報端末の駆動電源として広く利用されている。さらに、これらの移動情報端末は動画再生、ゲームといった機能の充実がすすみ、更に消費電力は向上する傾向にあり、駆動電源である非水電解質電池には長時間再生や出力改善等の高容量且つ高性能化や低コスト化が強く望まれている。

40

【0003】

ここで、リチウムイオン電池の高容量化は、発電要素に関与しない電池缶、セパレータ、集電体（アルミ箔や銅箔）の部材の薄型化や、活物質の高充填化（電極充填密度の向上

50

）と共に負極や正極において活物質の塗布量を増すことにより、電池缶内に含まれる発電要素に関与しない部材の割合を相対的に減らす試みがなされている。また、上記のように活物質の塗布量を増すこと（即ち厚塗り）によって部材を減らすことは、電池の低コスト化に資するものともなっている。

【0004】

しかしながら、上記のように厚塗りをして極板を作製した場合、電極合剤を塗工して乾燥させた際に極板に亀裂が生じ、これにより極板の品質が低下するという問題がある。

【0005】

ところで、従来、下記特許文献1ないし3に開示されているように、電極合剤に粘性を付与する等の機能を有する高分子材料としてカルボキシメチルセルロース（以下、CMCとも称す）を添加し、活物質の結着性や電極合剤層の均一性、塗工面質等を良好とするようにした電極の改良が種々提案されている。

10

【0006】

特許文献1では、エーテル化度が0.5～1、平均重合度が300～1800のCMCを含有する結着剤を用い、電極活物質の結着性や集電性を良好とすることが開示されている。

【0007】

特許文献2では、電極合剤層の均一性を向上させることを目的とする非水電解質電池用電極の製造方法が開示され、エーテル化度0.7、重合度1700のCMCを増粘剤として用いることが例示されている。

20

【0008】

特許文献3では、CMCの選択により、塗工乾燥後の極板の面質等を良好とすることが開示され、エーテル化度0.7、重合度1700のCMCを用いることが比較例として例示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平11-67213号公報

【特許文献2】特開2011-14262号公報

【特許文献3】特開2009-140637号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

ところが、上記特許文献1ないし3では、前述したような、厚塗りをして極板を作製した場合における極板の品質の低下という問題を解決することについては考慮されていない。例えば、特許文献1では、電極用組成物を 200 g/m^2 の厚さで塗工することが例示され、特許文献3では、活物質層用塗布組成物の塗工量を約 240 g/m^2 とすることが例示されているが、この程度の塗工量では、厚塗りという水準に及ぶものとは言い難く、したがって亀裂が生じて極板の品質が低下するといった問題を特に考慮する必要もないものと考えられる。一方、特許文献1では、電極用組成物を 400 g/m^2 の厚さで塗工することが例示され、特許文献2では、厚さ $160\text{ }\mu\text{m}$ の電極合剤層（負極合剤層）を両面に形成したとの記載があり、負極活物質層の密度を 1.2 g/m^3 と仮定すると、この負極活物質層の塗工量（形成量）は 384 g/m^2 と考えられるが、活物質層の塗工量（形成量）がこのように過大となると、極板の密着性が低下したり、また、十分に乾燥させることが難しくなって極板内のバインダが偏在したりするといった事態が懸念される。即ち、上記特許文献1に記載の 400 g/m^2 や特許文献2に記載の 384 g/m^2 といった水準では、塗工量（形成量）が逆に多すぎて、電極活物質の厚塗りとして適当な範囲をやはり逸脱しているものといえることができる。

40

【0011】

本発明は、上記の点に鑑み、電極合剤を厚塗りして極板を作製した場合であっても、塗

50

工乾燥時に極板に亀裂等が生じ難くて極板の品質を良好に維持することが可能な非水電解質電池用電極、並びにこの非水電解質電池用電極を用いてなる非水電解質電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的を達成する為に、本発明に係る非水電解質電池用電極は、電極活物質およびカルボキシメチルセルロースを含有する電極活物質層を集電体上に形成してなる非水電解質電池用電極であって、

前記電極活物質層の重量が $250 \sim 350 \text{ g/m}^2$ であり、

前記カルボキシメチルセルロースが、エーテル化度が $0.5 \sim 1.0$ 、平均重合度が $1600 \sim 1800$ であり、

前記電極活物質層において、前記電極活物質を 100 質量%とした場合に、前記カルボキシメチルセルロースが $0.4 \sim 0.75$ 質量%含有されていることを特徴とする。

【0013】

本発明においては、厚塗りした場合における電極合剤の塗工量（形成量）すなわち電極活物質層の重量を $250 \sim 350 \text{ g/m}^2$ としている。電極活物質層の重量が 250 g/m^2 以上となると、塗工乾燥時に極板に亀裂等が生じて極板の品質が低下することとなりやすいため、本発明の構成による効果が特に発揮される。一方、電極活物質層の重量が 350 g/m^2 を超えると、極板の密着性が低下する虞がある。また、十分に乾燥させることが難しく、極板内のバインダが偏在するといった事態が懸念される。したがって、電極活物質層の重量は 350 g/m^2 以下であることが望ましい。

【0014】

なお本発明において、電極活物質層の重量とは、集電体の両面に形成される両電極活物質層の重量の合計を意味する。

【0015】

上記のように電極合剤を厚塗りする場合には、電極合剤スラリーに一定の粘度が必要となる。そこで、例えば重合度が 1600 未満のCMCを用いて電極合剤スラリーに粘度を付与するには、電極活物質に対するCMCの配合割合を高くする必要がある。ところが、CMCの量を増大させると、塗工乾燥時に極板に亀裂等が生じやすくなってしまふ。一方、CMCの重合度が 1800 を超えると、電極合剤スラリーの粘度が過度に高くなってしまふ。そこで、電極合剤スラリーの粘度を低く抑えるためにCMCの配合割合を低く（例えば 0.4 重量部未満）すると、CMCによる電極活物質表面の被覆が不十分となる。なお、CMCで電極活物質の表面を被覆するのは、バインダを添加した際の電極活物質の凝集を抑制するためである。

【0016】

これに対し、本発明においては、上述の通りCMCの平均重合度を $1600 \sim 1800$ としているので、CMCの量を増大させて極板の亀裂等を生じやすくするといったことなく電極合剤スラリーに粘度を付与することができるとともに、CMCの量を低減して電極活物質表面の被覆を不十分とするといったことなく電極合剤スラリーの粘度を高過ぎない適度な範囲内とすることができる。

【0017】

また、本発明においては、上述の通りCMCのエーテル化度を $0.5 \sim 1.0$ としている。エーテル化度が 0.5 未満のCMCでは、水に不溶であるため、使用に適さない。一方、前述の通り、電極活物質は、バインダを添加した際の凝集を抑制するため、CMCで表面を被覆する必要があるが、エーテル化度が 1.0 を超えるCMCでは電極活物質の表面に十分に吸着せず、このため電極活物質表面の被覆が不十分となって安定した電極合剤スラリーが得られ難くなる。

【0018】

また、本発明においては、上述の通り、電極活物質層において、電極活物質を 100 質量%とした場合のCMCの含有量を $0.4 \sim 0.75$ 質量%としている。重合度が規定の

10

20

30

40

50

範囲（例えば 1600～1800）の CMC では、含有量を 0.75 質量%より大とすると、電極合剤スラリー中に残存している CMC が電極活物質の乾燥時に凝集して極板のワレを生じることとなりやすい。一方、含有量を 0.4 質量%未満とすると、CMC の量が過少となるため、電極活物質表面の被覆が不十分となって安定した電極合剤スラリーが得られ難くなる。

【0019】

以上の通り、本発明の構成によれば、電極合剤を厚塗りした場合における極板の亀裂等の発生を防止して極板の品質を良好に維持することができる。

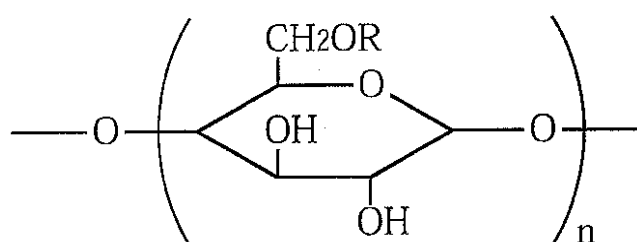
【0020】

本発明に用いられるカルボキシメチルセルロース（CMC）は、例えば、下記化 1 の構造を有するものである。

10

【0021】

【化 1】



20

【0022】

（化 1 中、R は -H 又は -CH₂COOX から選択される基を示し、X は Na、NH₄、Ca、K、Al、Mg 及び H から成る群から選択される基を示し、R および X が複数存在する場合には、それぞれ同一でも異なっても良い。また、n は 1600～1800 の整数である。）

【0023】

上記化 1 で表される化学構造は、セルロースの水酸基にカルボキシメチル基がエーテル結合したものである。一般に、CMC はナトリウム塩のものを指すが、アンモニウム塩やカルシウム塩等がある。本発明に用いられる CMC としてはいずれのものでも良いが、中でもアンモニウム塩、ナトリウム塩のものが好ましい。

30

【0024】

前記電極活物質層において、前記電極活物質を 100 質量%とした場合に、前記カルボキシメチルセルロースが 0.4～0.625 質量%含有されていることが望ましい。

【0025】

重合度が規定の範囲（例えば 1600～1800）の CMC では、含有量を 0.4 質量%未満とすると、前述の通り、CMC の量が過少となるため、電極活物質表面の被覆が不十分となって安定した電極合剤スラリーが得られ難くなる。一方、含有量を 0.625 質量%より大とすると、後述する評価試験 4 における本発明電池 A 4（実施例 4）にも表れているように、乾燥後の電極活物質層に僅かに空孔が生じることがある。

40

【0026】

前記電極活物質が負極活物質であることが望ましい。

【0027】

電極活物質としては、正極活物質であってもよいが、負極活物質である場合に特に本発明の効果が発揮される。

【0028】

負極活物質としては、炭素材料、酸化スズや珪素、酸化珪素などを使用できる。

【0029】

50

前記電極活物質が炭素材料であることが望ましい。

【0030】

例えば電極活物質が負極活物質である場合、前に例示した負極材料の中でも、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素材料が、容量や初期効率、サイクル寿命といった各種特性の総合的な評価が高く好適に使用される。さらに、炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛、黒鉛化されたピッチ系炭素繊維、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、熱分解炭素、ガラス状炭素、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭、コークス、などが好適に使用できる。

【0031】

前記電極活物質が黒鉛であることが望ましい。

10

【0032】

前に例示した各種炭素材料のなかでも、初期サイクルにおける充放電効率の高さ、電位平坦性等から、黒鉛系の炭素系材料が特に望ましい。

【0033】

前記電極活物質層には、スチレンブタジエンゴム（以下、SBRとも称す）等から成るCMC以外の結着剤が含まれていることが望ましい。この結着剤は、密着強度よりも電極の柔軟性の確保に効果を示すので、電池の作製工程における電極活物質の剥離等が問題ないレベルの柔軟性を確保するためには、電極活物質を100質量%とした場合におけるCMC以外の結着剤の量が0.5質量%から1.5質量%であることが望ましい。CMC以外の結着剤の量が0.5～1.5質量%の範囲内であれば、柔軟性に優れかつ電池特性に優れた極板が得られる。

20

【0034】

前記集電体が金属箔であることが望ましい。

【0035】

集電体としては、例えば網目状（メッシュ状）の集電体を用いてもよいが、金属箔の場合には、網目状集電体の場合よりも電極活物質との結着性に劣り、一方、本発明の電極活物質によれば結着性を良好とすることができるので、集電体が金属箔の場合に特にその効果が発揮される。

【0036】

また、上記目的を達成する為に、本発明に係る非水電解質電池は、前記非水電解質電池用電極を備えるものである。

30

【0037】

上記本発明の構成によれば、電極合剤を厚塗りした場合における極板の亀裂等の発生を防止して極板の品質を良好に維持することができるので、電池特性を損なうことなく、活物質の塗布量を増すこと即ち厚塗りによって部材を減らし、これにより電池を高容量化および低コスト化することができる。

【発明の効果】

【0038】

本発明の非水電解質電池用電極によれば、電極合剤を厚塗りして極板を作製した場合であっても、塗工乾燥時に極板に亀裂等が生じ難くて極板の品質を良好に維持することが可能な非水電解質電池用電極を得ることができる。また、電池特性を損なうことなく電極合剤の厚塗りにより効果的に部材を減らして高容量かつ低コストとした非水電解質電池が得られる。

40

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】本発明の一実施形態である積層式電池の斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0040】

以下、本発明の最良の形態を更に詳細に説明するが、本発明はこの最良の形態になんら限定されるものではなく、その趣旨を変更しない範囲において適宜変更して実施すること

50

が可能なものである。

【0041】

〔負極の作製〕

プライミクス社製ロボミックス（T・K・ロボミックス）を用いて、後述する規定の配合割合のCMCを脱イオン水に溶解させた。次に、負極活物質としての人造黒鉛（平均粒径 $21\mu\text{m}$ 、表面積 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ ）とCMC水溶液とをプライミクス社製ハイビスミックス（T・K・ハイビスミックス、2P-1）で混合した。この混合物に、1質量%のSBRおよび粘度調整用の脱イオン水を添加して混合することにより、負極合剤スラリーを得た。この後、この負極合剤スラリーをリバースコート方式で負極集電体としての銅箔の両面に塗工し、さらに60℃で乾燥した。次いで、ローラーで厚み 0.14mm まで圧延した後、幅 90mm 、高さ 90mm になるように切断して、両面に負極活物質層を有する負極（負極板）を作製した。この際、負極の端部から幅 30mm 、高さ 20mm の活物質未塗布部を延出させて負極集電タブとした。

10

【0042】

〔CMCのエーテル化度の決定〕

CMCの試料 $0.5\sim0.7\text{g}$ を精密に測り、ろ紙に包んで磁製ルツボ中で灰化した。冷却した後、これを 500ml ビーカーに移し、水約 250ml 、さらにピペットで 0.05mol/l 硫酸 35ml を加えて30分間煮沸した。これを冷却し、フェノールフタレイン指示薬を加えて、過剰の酸を 0.1mol/l 水酸化カリウムで逆滴定して、次式（I）、（II）によりエーテルへの置換度を算出した。

20

$$A = (af - bf) / \text{試料 (g)} - \text{アルカリ度} \quad (\text{I})$$

$$\text{エーテル化度} = (162 \times A) / (10000 - 80A) \quad (\text{II})$$

【0043】

式（I）、（II）中、記号は以下の内容を表す。

A：試料 1g 中の結合アルカリに消費された 0.05mol/l 硫酸の量（ ml ）

a： 0.05mol/l 硫酸の使用量（ ml ）

f： 0.05mol/l 硫酸の力価

b： 0.1mol/l 水酸化カリウムの滴定量（ ml ）

【0044】

〔CMCの重合度の決定〕

CMCの平均重合度を粘度法を用いた値で算出した。 0.1N-NaCl を溶媒とするウペローデ粘度計によって極限粘度 η 求め、次式（III）により算出した。

30

$$\{\eta\} 0.1\text{-NaCl} = 16.6 K_m \times P \quad (\text{III})$$

式（III）中、 K_m は定数、 P は平均重合度を示す。

【0045】

〔正極の作製〕

正極活物質としての LiCoO_2 を90質量%と、導電剤としてのカーボンブラックを5質量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを5質量%と、溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドン（NMP）溶液とを混合して正極用スラリーを調製した。この正極用スラリーを、正極集電体としてのアルミニウム箔（厚み： $15\mu\text{m}$ ）の両面に塗布した。その後、加熱することにより溶剤を除去し、ローラーで厚み 0.18mm にまで圧縮した後、幅 85mm 、高さ 85mm になるように切断して、両面に正極活物質層を有する正極（正極板）を作製した。この際、正極の端部から幅 30mm 、高さ 20mm の活物質未塗布部を延出させて正極集電タブとした。

40

【0046】

〔正極が内部に配置された袋状セパレータの作製〕

幅 90mm および高さ 94mm を有する2枚の方形状のポリプロピレン（PP）製のセパレータ（厚み $30\mu\text{m}$ ）の間に正極を配置した後、セパレータにおいて正極集電タブが突出する辺以外の3辺を熱溶着して、正極が内部に収納・配置された袋状セパレータを作製した。

50

【 0 0 4 7 】

〔 積層電極体の作製 〕

上記正極が内部に配置された袋状セパレータを 4 枚、負極を 5 枚調製し、交互に積層した。その際、積層方向における両端部に負極が位置するようにし、さらにその両外側に、セパレータと同寸法、同形状のポリプロピレン（ P P ）製の絶縁シートをそれぞれ配置するようにした。ついで、この積層体の両端面を形状保持のための絶縁テープで接続して、積層電極体を得た。

【 0 0 4 8 】

〔 集電端子の溶接 〕

正極集電タブおよび負極集電タブのそれぞれの延出端部に、幅 3 0 m m、厚み 0 . 4 m m のアルミニウム板よりなる正極集電端子ならびに幅 3 0 m m、厚み 0 . 4 m m の銅板よりなる負極集電端子を、それぞれ超音波溶接法により接合した。

10

【 0 0 4 9 】

〔 外装体への封入 〕

あらかじめ電極体が設置できるように成形したラミネートフィルムで構成した外装体に、上記積層電極体を挿入し、正極集電端子および負極集電端子のみが外装体より外部に突出するようにして、正極集電端子および負極集電端子がある辺を除く 3 辺のうち 1 辺を残し、3 辺を熱融着した。

【 0 0 5 0 】

〔 電解液の封入、密封化 〕

上記外装体の熱溶着していない 1 辺から、エチレンカーボネート（ E C ）とメチルエチルカーボネート（ M E C ）とが体積比で 3 0 : 7 0 の割合で混合された混合溶媒に、 L i P F ₆ が 1 M（モル / リットル）の割合で溶解された電解液を注入した。最後に外装体における熱溶着していない 1 辺を減圧状態で熱溶着して、図 1 に示す積層式電池を作製した。

20

【 0 0 5 1 】

〔 充放電試験 〕

上記積層式電池を用い、最大電流値を 1 A として 4 . 2 V にて定電圧充電し、電流値が 2 5 m A まで低下した時点で充電を終了した。その後、1 A にて定電流放電し、電圧値が 2 . 9 V まで低下した時点で放電を終了した。充電と放電との間の休止時間は 3 0 分とした。

30

【 0 0 5 2 】

〔 実施例 〕

（ 実施例 1 ）

上記最良の形態で説明した積層式電池において、エーテル化度 0 . 6 5 ~ 0 . 7 5、重合度 1 7 0 0 の C M C を用い、負極活物質 1 0 0 質量 % に対し C M C を 0 . 4 質量 % とし、負極合剤スラリーを調製し、1 質量 % の S B R および粘度調整用の脱イオン水を添加して混合するようにして、試験用電池を作製した。

このようにして作製した試験用電池を、以下、本発明電池 A 1 と称す。

【 0 0 5 3 】

40

（ 実施例 2 ）

負極活物質 1 0 0 質量 % に対し C M C を 0 . 5 質量 % とした点以外は、前記本発明電池 A 1 の場合と同様にして試験用電池を作製した。

このようにして作製した試験用電池を、以下、本発明電池 A 2 と称す。

【 0 0 5 4 】

（ 実施例 3 ）

負極活物質 1 0 0 質量 % に対し C M C を 0 . 6 2 5 質量 % とした点以外は、前記本発明電池 A 1 の場合と同様にして試験用電池を作製した。

このようにして作製した試験用電池を、以下、本発明電池 A 3 と称す。

【 0 0 5 5 】

50

(実施例 4)

負極活物質 100 質量%に対し CMC を 0.75 質量%とした点以外は、前記本発明電池 A1 の場合と同様にして試験用電池を作製した。

このようにして作製した試験用電池を、以下、本発明電池 A4 と称す。

【0056】

(比較例 1)

負極活物質 100 質量%に対し CMC を 0.1 質量%とした点以外は、前記本発明電池 A1 の場合と同様にして試験用電池を作製した。

このようにして作製した試験用電池を、以下、比較電池 R1 と称す。

【0057】

(比較例 2)

負極活物質 100 質量%に対し CMC を 1.0 質量%とした点以外は、前記本発明電池 A1 の場合と同様にして試験用電池を作製した。

このようにして作製した試験用電池を、以下、比較電池 R2 と称す。

【0058】

(比較例 3)

エーテル化度 1.15 ~ 1.45、重合度 1400 の CMC を用い、負極活物質 100 質量%に対し CMC を 0.5 質量%とした点以外は、前記本発明電池 A1 の場合と同様にして試験用電池を作製した。

このようにして作製した試験用電池を、以下、比較電池 R3 と称す。

【0059】

(比較例 4)

エーテル化度 0.65 ~ 0.75、重合度 875 の CMC を用い、負極活物質 100 質量%に対し CMC を 0.5 質量%とした点以外は、前記本発明電池 A1 の場合と同様にして試験用電池を作製した。

このようにして作製した試験用電池を、以下、比較電池 R4 と称す。

【0060】

(比較例 5)

エーテル化度 0.65 ~ 0.75、重合度 1160 の CMC を用い、負極活物質 100 質量%に対し CMC を 0.5 質量%とした点以外は、前記本発明電池 A1 の場合と同様にして試験用電池を作製した。

このようにして作製した試験用電池を、以下、比較電池 R5 と称す。

【0061】

(比較例 6)

エーテル化度 0.65 ~ 0.75、重合度 1350 の CMC を用い、負極活物質 100 質量%に対し CMC を 0.5 質量%とした点以外は、前記本発明電池 A1 の場合と同様にして試験用電池を作製した。

このようにして作製した試験用電池を、以下、比較電池 R6 と称す。

【0062】

< 評価試験 1 (CMC の配合割合について) >

CMC のエーテル化度が 0.65 ~ 0.75、重合度が 1700 と等しく、CMC の配合割合が異なる本発明電池 A1 ~ A4 ならびに比較電池 R1、R2 について、負極スラリーの状態および極板の品質を確認した。結果を表 1 に示す。なお、表 1 中、スラリーの状態としては、集電体に塗工可能なスラリーとなったものを「○」、塗工不可能なスラリーとなったものを「×」と評価した。また、極板品質としては、スジないし空孔がないものを「○」、僅かに空孔があるものを「△」とし、塗工不可能なものについては極板品質を評価しなかった。

【0063】

10

20

30

40

【表 1】

試験用電池	CMC			スラリーの 状態	極板品質
	エーテル化度	重合度	配合割合 (質量%)		
比較電池 R 1	0.65~0.75	1700	0.1	×	—
本発明電池 A 1			0.4	○	○
本発明電池 A 2			0.5	○	○
本発明電池 A 3			0.625	○	○
本発明電池 A 4			0.75	○	△
比較電池 R 2			1.0	×	—

10

【0064】

本評価試験 1 においては、以下のような状況がみられた。

比較電池 R 1（負極活物質 100 質量%に対し CMC 0.1 質量%）：

20

SBR を添加するとスラリーが凝集して塗工が不可能であった。

比較電池 R 2（負極活物質 100 質量%に対し CMC 1.0 質量%）：

CMC 単体でゲル状になってしまい、負極活物質との混練が不可能であった。

本発明電池 A 4（負極活物質 100 質量%に対し CMC 0.75 質量%）：

スラリーの塗工（厚塗り）は可能であったが、乾燥後の負極活物質層には僅かに空孔が生じた。これは、負極スラリーの粘度が本発明電池 A 1～A 3 よりも高いため、負極スラリー中における気泡の極板表面側への移動が抑制され、気泡が塗工膜から出るのが妨げられ、乾燥中に気泡が破裂した結果、極板に空孔が生じたものと考えられる。

【0065】

< 評価試験 2（CMC のエーテル化度について）>

30

CMC の配合割合が 0.5 質量%と等しく、かつ CMC の重合度が 1400、1350 とほぼ同等であって、CMC のエーテル化度が 1.15～1.45、0.65～0.75 と異なる比較電池 R 3、R 6 について、負極スラリーの状態および極板の品質を確認した。結果を表 2 に示す。なお、表 2 中、スラリーの状態としては、表 1 と同様に「○」および「×」で評価した。また、極板品質としては、スジないし空孔が明瞭に認められたものを「×」とした。

【0066】

【表 2】

試験用電池	CMC			スラリーの 状態	極板品質
	エーテル化度	重合度	配合割合 (質量%)		
比較電池 R 3	1.15~1.45	1400	0.5	×	—
比較電池 R 6	0.65~0.75	1350		○	×

40

【0067】

本評価試験 2 において、CMC の重合度が比較電池 R 6 とほぼ同等で、エーテル化度が 1.15～1.45 と比較電池 R 6 よりも高い比較電池 R 3 では、SBR を添加したとこ

50

ろ、スラリーがゲル化して塗工は不可能であった。エーテル化度が高いＣＭＣは炭素との吸着性に劣るため、ＳＢＲが炭素と直接吸着することとなってスラリーがゲル化したものと考えられる。ＣＭＣの量（濃度）を減らして厚塗り用のスラリーを調製するには、ＣＭＣのエーテル化度を１．０以下にする必要がある。

【００６８】

< 評価試験３（ＣＭＣの重合度について）>

ＣＭＣのエーテル化度が０．６５～０．７５、配合割合が０．５質量％と等しく、ＣＭＣの重合度が異なる本発明電池Ａ２ならびに比較電池Ｒ４～Ｒ６について、負極スラリーの状態および極板の品質を確認した。結果を表３に示す。なお、表３中、スラリーの状態としては、表１と同様に「○」および「×」で評価した。また、極板品質としては、表１

10

【００６９】

【表３】

試験用電池	CMC			スラリーの状態	極板品質
	エーテル化度	重合度	配合割合 (質量%)		
比較電池Ｒ４	0.65～0.75	875	0.5	×	—
比較電池Ｒ５		1160		×	—
比較電池Ｒ６		1350		○	×
本発明電池Ａ２		1700		○	○

20

【００７０】

本評価試験３においては、以下のような状況がみられた。

比較電池Ｒ４、Ｒ５（ＣＭＣの重合度８７５、１１６０）：

ＳＢＲを添加するとスラリーが凝集して塗工が不可能であった。

比較電池Ｒ６（ＣＭＣの重合度１３５０）：

良好に塗工可能で好ましいスラリーが得られた。

30

本発明電池Ａ２（ＣＭＣの重合度１７００）：

良好に塗工可能で好ましいスラリーが得られ、極板にスジも空孔もみられなかった。

【００７１】

< 評価試験４（負極活物質層の量について）>

ＣＭＣのエーテル化度が０．６５～０．７５、配合割合が０．５質量％と等しく、ＣＭＣの重合度が１３５０、１７００と異なる本比較電池Ｒ６および発明電池Ａ２について、負極活物質層の量すなわち塗工量（形成量）を段階的に変量しつつ、負極スラリーの塗工性（極板の品質）を確認した。結果を表４に示す。なお、表４中、スラリーの塗工性が良好であったものを「○」、極板に僅かに縦スジがみられたものを「△」、極板に明瞭に縦スジがみられたものや合剤層に亀裂がみられたものを「×」と評価した。また、負極活物質層の量は、負極集電体の両面に形成された両負極活物質層の重量の合計である。

40

【００７２】

【表 4】

	CMC			活物質層の量 (g/m^2)				
	エーテル化度	重合度	配合割合 (質量%)	240	250	280	320	360
比較電池 R 6	0.65~0.75	1350	0.5	○	△	△	×	×
本発明電池 A 2		1700		○	○	○	○	○

10

【0073】

本評価試験 4 においては、以下のような状況がみられた。

比較電池 R 6 (CMC の重合度 1350) :

負極活物質層の量が $250 \text{ g}/\text{m}^2$ 以上では縦スジが発生した。

本発明電池 A 2 (CMC の重合度 1700) :

負極活物質層の量が $300 \text{ g}/\text{m}^2$ 以上でも縦スジは発生せず、塗工性 (極板の品質) は良好であった。

【0074】

比較電池 R 6 は本発明電池 A 2 よりも CMC の重合度が低いぶんスラリーの粘度が低く、このため負極活物質層の乾燥時に水分が蒸発しやすくなり、負極活物質層の量 (塗布量) が $250 \text{ g}/\text{m}^2$ 以上では縦ワレが発生したものと考えられる。

20

【0075】

< 電池特性 >

本発明電池 A 2 を用い、上記最良の形態で記述した条件で充放電試験を行ったところ、設計値の 1000 mAh の容量が得られた。

【0076】

〔その他の事項〕

(1) 本発明に係る非水電解質電池用電極の構成は、上記実施形態におけるようナリチウムイオン電池の負極に限定されず、これ以外の非水電解質電池用電極にも広汎に適用することができる。

30

【0077】

(2) 正極活物質としては、上記コバルト酸リチウムに限定されるものではなく、コバルト - ニッケル - マンガン、アルミニウム - ニッケル - マンガン、アルミニウム - ニッケル - コバルト等のコバルト、ニッケル或いはマンガンを含むリチウム複合酸化物や、ニッケル酸リチウム、スピネル型マンガン酸リチウム等でも構わない。

【0078】

(3) 負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛以外にも、黒鉛化されたピッチ系炭素繊維、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、熱分解炭素、ガラス状炭素、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭、コークス、酸化スズ、珪素、酸化珪素、及びそれらの混合物等、リチウムイオンを挿入脱離できうるものであれば構わない。

40

【0079】

(4) 電解液としても特に本実施例で示したものに限定されるものではなく、リチウム塩としては例えば LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_6 \cdot x(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ [但し、 $1 < x < 6$ 、 $n = 1$ 又は 2] 等が挙げられ、これらの 1 種もしくは 2 種以上を混合して使用できる。支持塩の濃度は特に限定されないが、電解液 1 リットル当り $0.8 \sim 1.8$ モルが望ましい。また、溶媒種としては上記 EC や MEC 以外にも、プロピレンカーボネート (PC)、 γ -ブチロラクトン (GBL)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC) 等のカーボネート系溶媒が好ましく、更に好ましくは

50

環状カーボネートと鎖状カーボネートの組合せが望ましい。

【 0 0 8 0 】

(5) 電池形態としては、上記積層式電池以外にも、例えば正負極板をセパレータを介して捲回した電極体を外装体に封入した捲回式電池等としてもよい。

【 0 0 8 1 】

(6) 外装体としては、上記ラミネートフィルムより構成されるラミネート外装体以外にも、例えば電池缶等を用いるようにしてもよい。ラミネート外装体としては、例えば、金属層としてアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス等を、内層（電池内側）としてポリエチレン、ポリプロピレン等を、外層（電池外側）としてナイロン、ポリエチレンテレフタレート（ P E T ）、 P E T / ナイロンの積層膜等を、それぞれ用いて構成されるものが挙げられる。

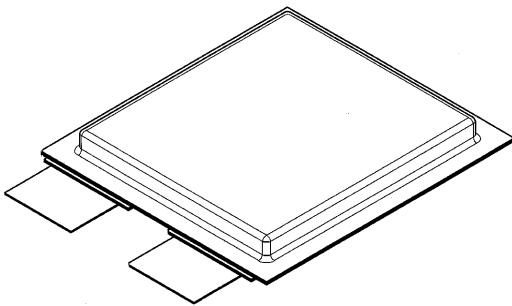
10

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 2 】

本発明は、例えばロボットや電気自動車等に搭載される動力、バックアップ電源などの高出力用途の電源に好適に適用することができる。

【 図 1 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H050 AA08 AA19 BA17 BA18 CA08 CB07 CB08 DA04 DA08 DA10
DA11 EA10 EA23 FA02 FA18 GA02 GA03 GA10 GA22 HA00
HA01 HA11