

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4352349号  
(P4352349)

(45) 発行日 平成21年10月28日(2009.10.28)

(24) 登録日 平成21年8月7日(2009.8.7)

(51) Int. Cl.		F 1			
HO 1 M	4/02	(2006.01)	HO 1 M	4/02	1 O 2
HO 1 M	4/04	(2006.01)	HO 1 M	4/02	1 O 9
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z
			HO 1 M	4/04	1 O 1 Z

請求項の数 9 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2008-13095 (P2008-13095)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成20年1月23日(2008.1.23)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2009-176540 (P2009-176540A)	(74) 代理人	100117606 弁理士 安部 誠
(43) 公開日	平成21年8月6日(2009.8.6)	(74) 代理人	100136423 弁理士 大井 道子
審査請求日	平成21年2月24日(2009.2.24)	(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	瀧 恭子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極および電極製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電極活物質としてのリチウム遷移金属酸化物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、

前記活物質層は水系の活物質組成物を用いて形成されたものであり、

前記集電体の表面には導電材と非水溶性ポリマー材料とを含有するバリア層が設けられており、

ここで、前記導電材は、所定の平均粒径の第一導電粉末と該第一導電粉末よりも平均粒径の大きな第二導電粉末とを少なくとも含み、且つ前記バリア層に含まれる前記第一導電粉末と前記第二導電粉末との質量比が10：1～3：1である、電池用電極。

10

【請求項2】

前記第二導電粉末の平均粒径は前記第一導電粉末の平均粒径の2倍以上である、請求項1に記載の電池用電極。

【請求項3】

前記第二導電粉末の平均粒径が前記バリア層の厚さよりも大きい、請求項1または2に記載の電池用電極。

【請求項4】

電極活物質としてのリチウム遷移金属酸化物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池用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

20

用組成物を調製すること；

前記集電体に前記バリア層形成用組成物を付与して該集電体の表面にバリア層を形成すること；および、

前記バリア層が形成された集電体に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；

を包含し、

ここで、前記バリア層形成用組成物は、前記導電材として所定の平均粒径の第一導電粉末と該第一導電粉末よりも平均粒径の大きな第二導電粉末とを少なくとも使用し、且つ前記第一導電粉末と前記第二導電粉末との含有割合が質量比で  $10 : 1 \sim 3 : 1$  となるように調製される、電池用電極製造方法。

10

【請求項 5】

前記バリア層形成用組成物は、前記第二導電粉末および前記非水溶性ポリマー材料を前記溶媒と混合した後、該混合物に前記第一導電粉末を混合して調製される、請求項 4 に記載の電池用電極製造方法。

【請求項 6】

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 5 に記載の電池用電極製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 から 3 のいずれかに記載の電池用電極を用いて構築された電池。

【請求項 8】

請求項 1 から 3 のいずれかに記載の電池用電極を正極に用いて構築されたリチウムイオン電池。

20

【請求項 9】

請求項 8 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】

30

【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。

40

【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

50

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

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【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、上記割合を単純に多くするのでは結着材の含有割合は相対的に少なくなるためバリア層の耐水性が低下傾向となる。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って導電性が低下傾向となる。

20

【0006】

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りリチウムイオン電池その他の電池ならびに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】

30

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。前記集電体の表面には、導電材と非水溶性ポリマー材料とを含有するバリア層が設けられている。前記導電材は、所定の平均粒径（当該粉末を構成する粒子の平均粒径をいう。以下同じ。）の第一導電粉末と該第一導電粉末よりも平均粒径の大きな第二導電粉末とを少なくとも含む。前記バリア層における前記第一導電粉末の含有割合は前記第二導電粉末の含有割合よりも多くすることが好ましい。

【0008】

かかる構成の電極によると、相対的に小粒径の第一導電粉末と相対的に大粒径の第二導電粉末を混在させる（併用する）ことにより、導電材として単純に第一導電粉末のみを用いる場合に比べて、該導電材の含有量増加に伴う耐水性の低下を抑制することができる。すなわち、耐水性の低下を抑えつつバリア層の導電性を向上させることができる。したがって、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）を維持しつつ該バリア層の導電性（ひいては活物質層 - 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

50

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】

前記第二導電粉末の平均粒径は、前記第一導電粉末の平均粒径の凡そ2倍以上(典型的には凡そ2倍~500倍)であることが好ましい。このように第一導電粉末に比べて粒径が顕著に大きい第二導電粉末を用いることにより、当該バリア層の構成成分を適当な溶媒に溶解または分散させた組成物(バリア層形成用組成物)において、導電材の含有量の割に該組成物の粘度を低くすることができる。したがって、上記組成物を用いて集電体表面にバリア層を形成する際の取扱性(該組成物を集電体に付与(例えばグラビア塗工)する際の塗工性等)が実用上十分に良好な範囲で、上記組成物の固形分濃度をより高くすることができ、このことは、バリア層形成用組成物の乾燥に要する時間とエネルギーの削減、溶媒使用量削減等の観点から好ましい。

10

【0011】

ここに開示される電極の好ましい一態様では、前記第二導電粉末の平均粒径が前記バリア層の厚さよりも大きい。すなわち、バリア層の表面には第二導電粉末を構成する粒子が突出することによって複数(典型的には多数)の凸部が形成されている。このように表面を凸凹形状にすることによりバリア層の表面積(活物質層との接触面積)が増大する。かかる構成の電極によると、バリア層-活物質層間の導電パスがよりよく形成され、上記層間の電子移動がより効率よく行われ得る(換言すれば、バリア層と活物質層との界面抵抗を低減し得る)。したがって、より高性能な電極が提供され得る。

20

【0012】

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調製することを含む。ここで、前記バリア層形成用組成物は、前記導電材として所定の平均粒径の第一導電粉末と該第一導電粉末よりも平均粒径の大きな第二導電粉末とを少なくとも使用し、且つ前記第一導電粉末の含有割合が前記第二導電粉末の含有割合よりも多くなるように調製される。ここに開示される電極製造方法は、また、前記集電体に前記バリア層形成用組成物を付与して該集電体の表面にバリア層を形成することを含む。また、前記バリア層が形成された集電体に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含む。

30

【0013】

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、上記バリア層形成用組成物を用いて形成されるバリア層は上述のように導電剤粉末の含有量増加に伴うバリア性低下が抑制されている。したがって上記製造方法によると、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。

40

【0014】

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の調製を、前記第二導電粉末および前記非水溶性ポリマー材料を前記溶媒と混合した後、該混合物に前記第一導電粉末を混合することにより行う。上記調製態様によると、バリア層形成用組成物において、相対的に粒径の小さい第一導電粉末をより均一に分散させることができる。かかる組成物によると、第一導電粉末がより均一に分散しており、したがってより導電性のよいバリア層を形成することができる。

【0015】

ここに開示される電極製造方法の他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。かかる組成物のバリア層形成用組成物(すなわち溶剤系

50

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。

【0016】

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。

【0017】

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】

【0018】

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。

【0019】

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。

【0020】

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(A1)、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。

【0021】

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。

【0022】

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

10

20

30

40

50

電極または電池に限定する意図ではない。

【0023】

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

【0024】

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

【0025】

このようなり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 $\mu$ m～25 $\mu$ m（典型的には凡そ2 $\mu$ m～15 $\mu$ m）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

【0026】

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

【0027】

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、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

50

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。

#### 【0028】

その他、上記正極活物質組成物は、一般的なリ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-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-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、エチレン-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ブロック共重合体(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。

#### 【0029】

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。

#### 【0030】

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。

#### 【0031】

ここに開示される方法では、集電体表面にあらかじめバリア層を設けておき、上記バリア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、該バリア層の構成および形成方法につき詳しく説明する。

#### 【0032】

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

10

20

30

40

50

、ポリフッ化ビニリデン ( P V D F )、ポリ塩化ビニリデン ( P V D C )、ポリエチレンオキサイド ( P E O )、ポリプロピレンオキサイド ( P P O )、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 ( P E O - P P O ) 等を用いることができる。なかでも P V D F の使用が好ましい。

【 0 0 3 3 】

バリア層の構成に使用する導電材は、第一導電粉末と、該第一導電粉末よりも平均粒径の大きな第二導電粉末とを少なくとも含む。各導電粉末を構成する粒子のサイズは実質的同一 ( すなわち単分散 ) であってもよいが、通常は所定の粒径分布を有する第一および第二導電粉末が好ましく用いられる。このように各々粒径分布を有し且つ互いに平均粒径の異なる二種類の粉末 ( ここでは第一、第二導電粉末 ) を含む導電材全体の粒径分布は、典型的にはバイモーダルとなる。

10

【 0 0 3 4 】

これら第一、第二導電粉末の各々としては、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に、カーボン材料、導電性金属粉末等を用いることができる。なかでも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。第一導電粉末と第二導電粉末とは、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。平均粒径の異なる同種材料の組み合わせ ( 特にアセチレンブラック同士の組み合わせ ) を好ましく採用し得る。

【 0 0 3 5 】

特に限定するものではないが、第一導電粉末の平均粒径は凡そ  $10 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$  ( より好ましくは凡そ  $20 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 、例えば凡そ  $20 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$  ) の範囲にあることが好ましい。一方、第二導電粉末としては第一導電粉末よりも平均粒径の大きなものを使用する。例えば、第一導電粉末の平均粒径  $D_1$  に対する第二導電粉末の平均粒径  $D_2$  の倍率 ( すなわち  $D_2 / D_1$  ) が凡そ  $1.2$  以上であることが好ましく、凡そ  $1.5$  以上であることがより好ましく、凡そ  $2$  以上であることがさらに好ましい。 $D_2 / D_1$  の上限は特に限定されないが、通常は  $200$  以下であることが好ましい。例えば、平均粒径が  $30 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$  ( より好ましくは  $50 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$  ) であっても且つ上記  $D_2 / D_1$  を満たす第二導電粉末を好ましく使用することができる。

20

【 0 0 3 6 】

第一導電粉末および第二導電粉末のより好ましい平均粒径は、バリア層の厚さによっても異なり得る。例えば第一導電粉末としては、平均粒径  $D_1$  がバリア層の厚さ  $T_B$  の凡そ  $1/20$  以下 ( 典型的には凡そ  $1/200 \sim 1/20$ 、好ましくは凡そ  $1/100 \sim 1/40$  ) であるものを好ましく用いることができる。一方、第二導電粉末としては、平均粒径  $D_2$  が  $D_1$  よりも大きく ( すなわち  $D_1 < D_2$  ) 且つ  $D_2$  がバリア層の厚さ  $T_B$  の凡そ  $1/60$  以上 ( 典型的には凡そ  $1/40$  以上 ) であるものが好ましい。 $D_2$  が  $T_B$  よりも大きい第二導電粉末も好ましく用いることができる。 $D_2$  の上限は特に限定されないが、通常は、バリア層の厚さ  $T_B$  の  $4$  倍以下 ( 好ましくは  $3$  倍以下 ) とすることが好ましい。なお、上記のように  $D_2 > T_B$  の第二導電粉末を用いる場合において「バリア層の厚さ」とは、単位面積当たりに形成されたバリア層の質量を該バリア層の密度で除して算出される厚さ ( 平均厚さ ) をいう。

30

40

【 0 0 3 7 】

バリア層における導電材 ( 第一および第二導電粉末を含む。 ) / ポリマー材料の質量比 ( 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  $60/40$  以下 ( 典型的には凡そ  $10/90 \sim 60/40$  ) とすることができ、凡そ  $50/50$  以下 ( 典型的には凡そ  $20/80 \sim 50/50$ 、例えば凡そ  $30/70 \sim 40/60$  ) とすることが好ましい。該質量比が上記範囲よりも小さすぎると、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。一方、導電材 / ポリマー材料の質量比が上記範囲よりも大きすぎると、バリア層の耐水性が低下傾向となることがある。

50



## 【 0 0 3 8 】

ここに開示されるバリア層は、第二導電粉末よりも第一導電粉末を多い割合（質量比）で含むことが好ましい。例えば、第一導電粉末 100 質量部に対して第二導電粉末を凡そ 1 質量部以上 100 質量部未満（より好ましくは凡そ 10 ~ 50 質量部）の割合で含むバリア層が好ましい。第一導電粉末に対する第二導電粉末の使用割合が上記割合よりも少なすぎると、両粉末を併用することによる効果が十分に発揮され難くなることがある。一方、第一導電粉末に対する第二導電粉末の使用割合が多すぎると耐水性が低下しやすくなることがある。

## 【 0 0 3 9 】

かかるバリア層は、典型的には、上記導電材（少なくとも第一、第二導電粉末を含む。）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（不揮発分、すなわちバリア層形成成分の割合。以下「NV」と表記する。）は例えば凡そ 1 ~ 30 質量%（好ましくは凡そ 5 ~ 20 質量%）程度であり得る。NV 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、NV 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。

## 【 0 0 4 0 】

特に限定するものではないが、上記バリア層形成用組成物を調製するにあたっては、まず第二導電粉末とポリマー材料とを溶媒と混合した後（ポリマー材料および第二導電粉末が均一に溶解・分散するまで混合することが好ましい。）、この混合物に第一導電粉末を投入して混合・分散させる態様を好ましく採用することができる。かかる態様は、相対的に平均粒径の小さい（したがって均一分散が困難な傾向にある）第一導電粉末が均一分散したバリア層形成用組成物を調製するのに適している。上記第一導電粉末の投入は、一度に行ってもよく、何回かに分割して行ってもよく、徐々に（連続的に）行ってもよい。例えば、使用する第一導電粉末の全量を 2 ~ 50 回（より好ましくは 3 ~ 20 回、例えば 5 ~ 10 回）に分け（典型的には等分し）、それらを所定の間隔（例えば 3 ~ 10 分程度の間隔）で投入することが好ましい。なお、ポリマー材料と第二導電粉末とはいずれを先に溶媒と混合してもよく、両者を略同時に溶媒と混合してもよい。

## 【 0 0 4 1 】

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 ~ 10 g / m<sup>2</sup>（固形分基準）とすることが適当であり、例えば凡そ 1 ~ 5 g / m<sup>2</sup>（固形分基準）とすることが好ましい。

## 【 0 0 4 2 】

このバリア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

10

20

30

40

50

えば、バリア層の厚さと活物質層との厚みの比率（バリア層：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。

【0043】

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、従来公知のロールプレス法、平板プレス法等を適宜採用することができる。

【0044】

なお、電極の製造に使用する導電材としてカーボン材料を使用する場合、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 K 6221 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。

【0045】

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）。一方、第一導電粉末 331、第二導電粉末 332 および非水溶性ポリマー材料 334 を含むバリア層形成用組成物を用意する（ステップ S110）。そして、集電体 32 の片面または両面に、ステップ S110 で用意したバリア層形成用組成物を付与し、その付与物を乾燥させてバリア層 33 を形成する（ステップ S120）。次に、ステップ S120 で形成したバリア層 33 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。

【0046】

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 2 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 分以上（さらに好ましくは 4 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  $7 \text{ m} / \text{cm}^2$  以下（より好ましくは  $6 \text{ m} / \text{cm}^2$  以下）であるバリア層が好ましい。

【0047】

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、集電体 32 の表面に導電材 330 と非水溶性ポリマー材料 334 とを含むバリア層 33 を備え、該バリア層 33 の上に活物質 351 と導電材 352 とポリマー材料 354 とを含む活物質層 35 が形成されている。バリア層 33 に含まれる導電材 330 は、相対的に小さな第一導電粉末 331 と、相対的に大きな第二導電粉末 332 とからなる。

【0048】

ここで、図 10 に示す模式的断面図のように、バリア層 33 を構成する導電材 330 と

10

20

30

40

50

して例えば図 1 に示す第一導電粉末 3 3 1 と同程度の粒径を有する導電材のみを含む構成のバリア層 3 3 では、実用上十分な耐水性を確保しようとする導電材 3 3 0 の間がポリマー材料 3 3 4 により遮られて活物質層 3 5 と集電体 3 2 との間の導電パスが少なくなり、あるいは導電材 3 3 0 の粒径が小さいことから導電パスが細くなりがちである。

【 0 0 4 9 】

図 1 に示す構成の電極によると、図 1 0 に示す構成に第二導電粉末 3 3 2 が添加されていることにより、第一導電粉末 3 3 1 間に第二導電粉末 3 3 2 を介して太い導電パスを形成することができ、これにより活物質層 3 5 と集電体 3 2 との間の電子移動をより効率よく行うことができる。その結果、バリア層 3 3 の導電性を向上させることができる。

【 0 0 5 0 】

なお、ここに開示される技術におけるバリア層は、導電材として実質的に第一導電粉末および第二導電粉末のみを含む組成であってもよく、あるいは本発明の効果を大きく損なわない範囲で第一および第二導電粉末に加えて三種類目以降の導電粉末を含んでもよい。好ましい一態様では、バリア層に含まれる導電材が実質的に第一導電粉末および第二導電粉末のみから構成される。

【 0 0 5 1 】

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。

【 0 0 5 2 】

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 , 3 ~ 5 に示す模式図を参照しつつ説明する。

【 0 0 5 3 】

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。

【 0 0 5 4 】

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正極活物質層 3 5 とを備える。これらの層 3 3 , 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。

【 0 0 5 5 】

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

10

20

30

40

50

できる(図4)。特に限定するものではないが、負極活物質100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。

【0056】

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。

【0057】

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上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。

【0058】

次いで、得られた捲回電極体20を筐体12に收容するとともに(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の各々と電気的に接続する。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LiPF<sub>6</sub>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。

【0059】

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。

【0060】

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。

【0061】

<例1>

アルミニウム箔を集電体とし、正極活物質としてLiNiO<sub>2</sub>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。

【0062】

すなわち、平均粒径35nmのアセチレンブラック(AB)(導電材)とPVDF(ポリマー材料)とを、これら材料の質量比が30:70となり且つNVが約9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。

【0063】

このバリア層形成用組成物を厚さ15μmの長尺状アルミニウム箔(集電体)の両面に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。ここで、上記組成物の塗布にはグラビアコーターを用い、その塗布量(目付け)は、集電体の片面当たり約2g/m<sup>2</sup>(固形分基準)となるように調整した。なお、この目付け値[g/m<sup>2</sup>]は、乾燥後に形成されるバリア層の厚さ(すなわち乾燥膜厚)[μm]と概ね同等である。

すなわち、上記塗布量によると厚さ約 2  $\mu\text{m}$  のバリア層が形成される。

【 0 0 6 4 】

< 例 2 >

平均粒径 35 nm の A B と P V D F との質量比を 3 5 : 6 5 とした点以外は例 1 と同様にしてバリア層形成用組成物を調製した。この組成物を用いて例 1 と同様に集電体の両面に厚さ約 2  $\mu\text{m}$  のバリア層を形成した。

【 0 0 6 5 】

< 例 3 >

本例では、導電材として平均粒径 35 nm の A B ( 第一導電粉末 ) および平均粒径 55 nm の A B ( 第二導電粉末 ) を使用した。上記第一、第二導電粉末と P V D F とを、これら材料の質量比が 3 0 : 5 : 6 5 となり且つ N V が約 9 質量 % となるように N M P と混合してバリア層形成用組成物を調製した。この組成物を用いて例 1 と同様に集電体の両面に厚さ約 2  $\mu\text{m}$  のバリア層を形成した。

【 0 0 6 6 】

例 1 ~ 3 により作製したバリア層付集電体の性能を、以下の耐水性試験および膜抵抗測定により評価した。その結果を、各例に係るバリア層の概略構成とともに表 1 に示す。

【 0 0 6 7 】

[ 耐水性試験 ]

各例に係るバリア層付集電体の表面 ( すなわちバリア層の表面 ) に 0 . 1 モル / L の水酸化ナトリウム ( N a O H ) 水溶液を滴下して 3 0 0 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。

【 0 0 6 8 】

[ 膜抵抗測定 ]

各例に係るバリア層付集電体を二枚の銅板の間に挟んで 2 5 0 0 N の圧力を加え、 J I S K 7 1 9 4 に準じた四端子四探針法によりシート抵抗 [  $\cdot\text{cm}^2$  ] を測定した。

【 0 0 6 9 】

【 表 1 】

表 1

	$\phi$ 35nm [部]	$\phi$ 55nm [部]	ポリマー材料 [部]	耐水性 [秒]	膜抵抗 [ $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ]
例1	30	—	70	300	7.5
例2	35	—	65	30	4.2
例3	30	5	65	270	4.9

【 0 0 7 0 】

表 1 に示されるように、導電材として平均粒径 35 nm の A B のみを用いた例 1 および例 2 では、該導電材の含有割合を 3 0 質量 % から 3 5 質量 % に高めると、バリア層の導電性は向上したものの耐水期間が著しく短くなってしまった。

【 0 0 7 1 】

一方、平均粒径 35 nm の A B の含有割合は変えずに平均粒径 55 nm の A B を 5 質量 % 含有させることにより導電材の含有割合を増加させた例 3 によると、実用上十分な耐水期間を維持しつつ、バリア層の導電性を大幅に向上させることができた。

【 0 0 7 2 】

なお、平均粒径 35 nm の A B と P V D F との質量比を 4 0 : 6 0 とした点以外は上記と同様にバリア層を作製したバリア層付集電体 ( 例 4 ) の膜抵抗は 4 . 2  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、耐水性は 3 0 秒未満であり、例 2 に比べてさらに耐水性が低下した。一方、平均粒径 35 nm の A B ( 第一導電粉末 ) と平均粒径 55 nm の A B ( 第二導電粉末 ) と P V D F との質量比を 3 0 : 1 0 : 6 0 とした点以外は上記と同様にバリア層を作製したバリア層付集電体 ( 例 5 ) の膜抵抗は 4 . 3  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  であり、耐水性は 4 5 秒であった。すなわち

、これらの例 4 , 5 においても、第一、第二導電粉末を併用することにより、導電材含有割合増加に伴う耐水性低下を抑制する効果が得られることが確認された。

【 0 0 7 3 】

また、導電材として平均粒径 35 nm の A B を 30 部含む例 1 に係る組成物 ( N V 9 質量 % ) の粘度は 12200 m P a · s であったのに対し、同 A B の含有量を 40 部に増加させた例 4 に係る組成物 ( N V 9 質量 % ) の粘度は 14350 m P a · s であり、例 1 に係る組成物に比べて大きく上昇した。一方、例 4 で使用した平均粒径 35 nm の A B 40 部のうち 10 部を平均粒径 76 nm の A B に置き換えた組成物 ( すなわち、平均粒径 35 nm の A B と平均粒径 76 nm の A B と P V D F とを 30 : 10 : 70 の質量比で含む、 N V 9 質量 % の組成物 ) は、例 4 に係る組成物に比べて著しく低粘度であった。そこで、  
10  
バリア層形成用組成物の粘度を例 1 に係る組成物と同等以下に抑えつつ、該組成物の N V をより高くした。具体的には、第一、第二導電粉末とポリマー材料との質量比 30 : 10 : 60 を維持しつつ N M P の使用量を減らして、 N V 約 12 質量 % のバリア層形成用組成物を調製した ( 例 6 ) 。この例 6 に係る組成物の粘度は 10350 m P a · s であった。当該組成物を例 1 と同じグラビア塗工条件で集電体に塗布して乾燥させることにより、該集電体の両面に厚さ約 2 . 5 μ m のバリア層が形成されたバリア層付集電体を得た。なお、以上においてバリア層形成用組成物の粘度はいずれも B 型粘度計を用いて 25 において測定した。

【 0 0 7 4 】

例 6 に係るバリア層付集電体につき、例 1 ~ 5 と同様にして耐水性試験および膜抵抗測定を行った。それらの結果および各例に係るバリア層の概略構成を表 2 に示す。この表には例 1 および例 4 のデータを併せて示している。  
20

【 0 0 7 5 】

【表 2】

表 2

	φ 35nm [部]	φ 76nm [部]	ポリマー材料 [部]	粘度 [mPa·s]	NV [%]	塗布量 [g/m <sup>2</sup> ]	耐水性 [秒]	膜抵抗 [mΩ·cm <sup>2</sup> ]
例1	30	—	70	12200	9	2	300	7.5
例4	40	—	60	14350	9	2	<30	4.2
例6	30	10	60	10350	12	2.5	>200	3.5

【 0 0 7 6 】

表 2 に示されるように、例 6 に係るバリア層形成用組成物では、導電材として第一導電粉末と該第一導電粉末の 2 倍以上の平均粒径を有する第二導電粉末とを用いたことにより、第一導電粉末のみを用いた例 1 および例 4 に比べて N V を 1 . 5 倍に高めてもなお、例 1 に係る組成物と同様のグラビア塗工条件で良好に塗布可能な粘度の組成物とすることができた。このように高固形分の組成物を例 1 と同じ塗工条件で塗布したことにより、例 6 によると例 1 に比べてより厚い ( 目付けの多い ) バリア層が形成された。この例 6 に係るバリア層は耐水期間 200 秒以上という十分な耐水性を示し、導電性も良好であった。  
40

【 0 0 7 7 】

< 例 7 >

本例では、導電材として平均粒径 35 nm の A B ( 第一導電粉末 ) および平均粒径 4 μ m の A B ( 第二導電粉末 ) を使用した。上記第一、第二導電粉末と P V D F とを、これら材料の質量比が 30 : 3 : 67 となり且つ N V が約 9 質量 % となるように N M P と混合してバリア層形成用組成物を調製した。この組成物を片面当たり約 2 g / m<sup>2</sup> ( 固形分基準 ) の塗布量となるように集電体の両面にグラビア塗工して乾燥させることにより、集電体の両面に厚さ ( 平均厚さ ) 約 2 μ m のバリア層を形成した。すなわち、本例で用いた第二導電粉末の平均粒径はバリア層の平均厚さよりも大きい。

【 0 0 7 8 】

10

20

30

40

50

## &lt; 例 8 ~ 例 1 1 &gt;

平均粒径 35 nm の A B と平均粒径 4 μ m の A B と P V D F との質量比をそれぞれ 30 : 6 : 64 (例 8)、30 : 9 : 61 (例 9)、30 : 12 : 58 (例 10) および 30 : 15 : 55 (例 11) とした点以外は例 7 と同様にして、集電体の両面に厚さ (平均厚さ) 約 2 μ m のバリア層を形成した。

## 【 0 0 7 9 】

例 7 ~ 11 の各例に係るバリア層付集電体につき、上記と同様にして耐水性試験および膜抵抗測定を行った。

## 【 0 0 8 0 】

また、例 1 および例 7 ~ 11 の各例に係るバリア層付集電体を用いてシート状電極 (電極シート) を作製した。すなわち、ニッケル酸リチウム粉末 (正極活物質) と平均粒径 48 nm のアセチレンブラック (導電材) と C M C (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 N V 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。各例に係るサンプル (バリア層付集電体) に、該バリア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<sup>2</sup> となるように調整した。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 (バリア層および活物質層) とを含む全体の厚みは約 80 μ m であった。これを全体の厚みが 64 μ m となるようにプレスした。

## 【 0 0 8 1 】

このようにして得られた例 1, 7 ~ 11 に係る電極シートのシート抵抗を以下のようにして測定した。

## 【 0 0 8 2 】

## [ シート抵抗測定 ]

例 1 および例 7 ~ 11 の各例に係る電極シートを二枚重ね合わせて 2500 N の圧力を加え、この状態で J I S K 7 1 9 4 に準じた四端子四探針法によりシート抵抗 [ Ω · c m<sup>2</sup> ] を測定した。

## 【 0 0 8 3 】

上記耐水性評価、膜抵抗測定およびシート抵抗測定の結果および各例に係るバリア層の概略構成を表 3 および図 8 に示す。

## 【 0 0 8 4 】

## 【 表 3 】

表 3

	φ 35nm [部]	φ 4 μ m [部]	ポリマー材料 [部]	粘度 [mPa·s]	耐水性 [秒]	膜抵抗 [mΩ·cm <sup>2</sup> ]	シート抵抗 [mΩ·cm <sup>2</sup> ]
例 1	30	—	70	12200	300	7.5	73
例 7	30	3	67	11120	280	5.6	60
例 8	30	6	64	9950	260	5.0	57
例 9	30	9	61	8780	230	4.8	55
例 10	30	12	58	7630	60	4.5	50
例 11	30	15	55	6315	30	3.8	49

## 【 0 0 8 5 】

表 3 および図 8 に示されるように、導電材として平均粒径の異なる第一導電粉末と第二導電粉末とを凡そ 10 : 1 ~ 3 : 1 の割合で且つ合計含有量が凡そ 33 ~ 40 質量% となるように併用した例 7 ~ 9 によると、耐水期間 3.5 分以上の良好な耐水性を確保しつつ、膜抵抗およびシート抵抗を低減することができた。なお、後述する例 13 ~ 16 (表 6 参照) は、第二導電粉末として平均粒径 4 μ m の A B に代えて平均粒径 70 nm の A B を、それぞれ例 7 ~ 10 と同じ割合で用いた例である。これら例 7 ~ 10 と例 13 ~ 16 と

の比較からわかるように、第二導電粉末としてバリア層の厚さよりも平均粒径の大きな A B を用いた例 7 ~ 10 では、第二導電粉末の含有割合が同じ場合、例 13 ~ 16 よりも一層膜抵抗の低い（導電性の高い）バリア層を形成することができた。これは、図 7 に示す模式図のように、バリア層 33 の厚さよりも大きな第二導電粉末 332 の粒子が突出してバリア層 33 の表面が凸凹形状となっているためバリア層 33 と活物質層 35 との接触面積が大きいこと、および / または、第二導電粉末 332 がバリア層 33 の厚みを貫通して配置されていることにより該第二導電粉末 332 を介して活物質層 35 と集電体 32 との間に良好な導電パスが形成され得ること、に起因するものと考えられる。

**【 0 0 8 6 】**

なお、第二導電粉末の含有割合が 10 部よりも多い（より具体的には 12 部以上）である例 10 および例 11 ではバリア層の耐水性が低下した。ここで、例 10 および例 11 に係るバリア層付集電体に水系の活物質組成物を付与して作製した電極シートについて特にシート抵抗の低下がみられなかったのは、今回の実験では活物質組成物を付与してから該組成物を乾燥させるまでの時間が短かったためと考えられる。

10

**【 0 0 8 7 】**

また、例 7 ~ 11 に係るバリア層形成用組成物においても、該組成物に含まれる導電材の分量のうち一部が平均粒径の大きな第二導電粉末であることにより、第一導電粉末のみからなる導電材を同分量含む組成物に比べて該組成物の粘度を低くできることが確認された。したがって、これら例 7 ~ 11 に係るバリア層形成用組成物も例 6 と同様に塗工性を損なうことなく高固形分化（例えば NV 12 % 程度またはそれ以上、典型的には NV 12 ~ 20 % 程度）し得るものと考えられる。かかる高固形分のバリア層形成用組成物によると、より耐水性および導電性の良好なバリア層が形成され得る。

20

**【 0 0 8 8 】**

< 例 8 a ~ d >

例 8 に係るバリア層組成物において、バリア層形成用組成物を調製する際の操作（調製条件）が膜抵抗に及ぼす影響を検討した。

**【 0 0 8 9 】**

すなわち上記例 8 では、調製に使用する第二導電粉末の全量と P V D F の全量とを N M P の全量とともに攪拌機（プライミクス株式会社から入手可能な 3 軸遊星方式の混練機、商品名「T . K . ハイビスディスパーミックス」を使用した。）に投入して均一に溶解・分散させた。ここに、使用する第一導電粉末の全量（ここでは 100 g）を一回当たり 15 g ずつ（ただし最後の一回は 10 g）、5 分間隔で順次投入してバリア層形成用組成物を調製した。

30

**【 0 0 9 0 】**

例 8 a ~ d に係るバリア層形成用組成物の調製では、一回当たりに投入する第一導電粉末の量を例 8 とは異ならせた。すなわち、5 分間隔で投入する第一導電粉末の量（すなわち、第一導電粉末の投入レート）を、一回当たりそれぞれ 5 g（例 8 a）、10 g（例 8 a b）、20 g（例 8 c）および 25 g（例 8 d）とした。その他の点については上記例 8 に係るバリア層形成用組成物の調製と同様にして、例 8 a ~ d に係るバリア層形成用組成物を調製した。なお、例 8 および例 8 a ~ d のいずれにおいても攪拌速度は一定条件（周速 7 m / 秒）とし、全体の攪拌時間も同一とした。

40

**【 0 0 9 1 】**

例 8 a ~ d に係るバリア層形成用組成物を用いて例 8 と同様にバリア層付集電体を作製し、それらの膜抵抗を測定した。得られた結果を表 4 および図 9 に示す。

**【 0 0 9 2 】**



## 【表 4】

表 4

	添加レート [g/5分]	膜抵抗 [mΩ・cm <sup>2</sup> ]
例8a	5	6.2
例8b	10	5.6
例8	15	5
例8c	20	5.4
例8d	25	6

10

## 【0093】

これらの図表に示されるように、上記例のなかでは例8と同じ添加レートより調製したバリア層形成用組成物が最も導電性のよいバリア層を与えるものであった。また、使用する第一導電粉末全量に対し、一回あたりに投入する第一導電粉末の量を全量の1/10(例8b)~1/5(例8c)の範囲とすることにより、一回あたりの投入量がより多い場合あるいはより少ない場合に比べて導電性のよいバリア層を形成することができた。

## 【0094】

<例8e>

例8で使用した平均粒径35nmのAB(第一導電粉末)の揮発分は1%であり、平均粒径4μmのAB(第二導電粉末)の揮発分は0.7%である。本例では、これら揮発分含有量の少ないABに代えて、平均粒径が35nmであり揮発分が1.4%であるAB(第一導電粉末)と、平均粒径が4μmであり揮発分が1.2%であるAB(第二導電粉末)とを用いて、例8と同組成のバリア層形成用組成物(すなわち、第一導電粉末:第二導電粉末:PVDfを30:6:64の質量比で含むNV9質量%の溶剤系組成物)を同様に調製した。この組成物を用いて例8と同様にバリア層を形成し、さらに上記と同様に活物質層を形成して例8eに係る電極シートを得た。

20

## 【0095】

例8および例8eに係る電極シートを正極に使用してリチウムイオン電池を作製した。

## 【0096】

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NV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15μm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120μmであった。これを全体の厚さが85μm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。

30

## 【0097】

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。この電極体を非水電解質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500mAのリチウムイオン電池を構築した。上記非水電解質としては、ECとDECとの3:7(体積比)混合溶媒に1mol/Lの濃度で支持塩(ここではLiPF<sub>6</sub>)を溶解した組成の電解液を使用した。

40

## 【0098】

上記で構築したリチウムイオン電池に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4.1V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3.0V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)を行った後、水上置換法によりガスの発

50

生量を測定した。その結果を、各例に使用した導電材の揮発分とともに表5に示す。

【0099】

【表5】

表5

	第一導電粉末 の揮発分[%]	第二導電粉末 の揮発分[%]	ガス発生量 [mL]
例8	1.0	0.7	1.5
例8e	1.4	1.2	3.3

10

【0100】

表5に示すように、第一、第二導電粉末のいずれにも揮発分が1%以下のABを用いた例8に係る電池のガス発生量は1.5mLであったのに対し、より揮発分の多いABを用いた例8eに係る電池のガス発生量は3.3mL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バリア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。

【0101】

<例12>

平均粒径40nmのABとPVDFとを、これら材料の質量比が30:70となり且つNVが約9質量%となるようにNMPと混合してバリア層形成用組成物を調製した。この組成物を用いて例1と同様に集電体の両面に厚さ約2μmのバリア層を形成した。

20

【0102】

<例13>

本例では、導電材として平均粒径40nmのAB(第一導電粉末)および平均粒径70nmのAB(第二導電粉末)を使用した。上記第一、第二導電粉末とPVDFとを、これら材料の質量比が30:3:67となり且つNVが約9質量%となるようにNMPと混合してバリア層形成用組成物を調製した。この組成物を用いて例1と同様に集電体の両面に厚さ約2μmのバリア層を形成した。

【0103】

<例14~16>

平均粒径40nmのABと平均粒径70nmのABとPVDFとの質量比を30:6:64(例14)、30:9:61(例15)および30:12:58(例16)とした点以外は例13と同様にして、集電体の両面に厚さ約2μmのバリア層を形成した。

30

【0104】

例12~16により作製したバリア層付集電体の耐水性および膜抵抗を上記と同様にして測定した。それらの結果を、各例に係るサンプルの概略構成および例1のデータとともに表6に示す。

【0105】

また、例1および例12~16により作製したバリア層付集電体を温度20℃、相対湿度65%の室内に3日間保持した後、各バリア層付集電体に含まれる水分量(吸着水分量)を一般的なカールフィッシャー法により測定した。得られた結果を表6に併せて示す。

40

【0106】

なお、上記で使用した平均粒径35nmのABの比表面積は68m<sup>2</sup>/gであり、平均粒径40nmのABの比表面積は58m<sup>2</sup>/g、平均粒径70nmのABの比表面積は27m<sup>2</sup>/gである。これら比表面積の値および各バリア層の組成および厚さ(ここではいずれも2μm)から、各例に係るバリア層の単位面積(1cm<sup>2</sup>)あたりに含まれる導電材の比表面積(すなわち、1cm×1cm×2μmのバリア層に含まれる導電材の合計表面積、以下「含有表面積」という。)を算出した。その結果を表6に併せて示す。

【0107】

【表 6】

表 6

	φ35nm [部]	φ40nm [部]	φ70nm [部]	ポリマー 材料[部]	含有表面積 [cm <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup> ・2μm]	水分 [ppm]	耐水性 [秒]	膜抵抗 [mΩ・cm <sup>2</sup> ]
例 1	30	—	—	70	46.8	380	300	7.5
例12	—	30	—	70	34.8	183	320	7.6
例13	—	30	3	67	36.4	190	290	6
例14	—	30	6	64	38.0	195	280	5.7
例15	—	30	9	61	40.0	219	270	5.4
例16	—	30	12	59	41.3	230	60	5

10

## 【0108】

表 6 に示されるように、一種類の A B のみを同じ含有割合で用いた例 1 および例 1 2 に係るバリア層では、より平均粒径の大きい（比表面積の小さい）A B を用いることにより上記含有表面積は小さくなる。この含有表面積が小さくなるとバリア層の吸着水分量は減少する。かかる吸着水分量の減少は、当該バリア層を有する電極シートを備えた電極体を非水電解質とともに筐体に収容して電池（例えばリチウムイオン電池）を構築する際、該筐体内への水分持込量を減らすために役立ち得る。筐体内への水分持込を減らすことは、例えば電池構築後に常法によりコンディショニングを行う際に発生するガス量を減らす効果があるので好ましい。ただし、平均粒径 35 nm の A B を単純に平均粒径 40 nm の A B に置き換えた例 1 2 では、例 1 との比較においてバリア層の導電性を向上させる効果は得られない。

20

## 【0109】

一方、第一導電粉末と該粉末よりも平均粒径の大きな第二導電粉末とを用いた例 1 3 ~ 1 6 によると、導電材の含有割合の上昇に伴う上記含有表面積の上昇（ひいては吸着水分量の増大）を抑えつつ、バリア層の導電性を向上させることができた。なかでも、導電材として平均粒径の異なる第一導電粉末と第二導電粉末とを凡そ 10 : 1 ~ 3 : 1 の割合で且つ合計含有量が凡そ 33 ~ 40 質量%となるように併用した例 1 3 ~ 1 5（上記含有表面積は 40 cm<sup>2</sup> / cm<sup>2</sup> ・ 2 μm 以下、より具体的には 35 ~ 40 cm<sup>2</sup> / cm<sup>2</sup> ・ 2 μm の範囲にある。）では、良好な耐水性を確保しつつ導電性を向上させ、且つ吸着水分量を抑えることができた。

30

## 【0110】

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】

## 【0111】

【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。

40

【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】他の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 8】第二導電粉末の含有量と膜抵抗および耐水性との関係を示すグラフである。

【図 9】第一導電粉末の添加レートと膜抵抗との関係を示すグラフである。

【図 10】第二導電粉末を含まない電極の機能を説明するための模式的断面図である。

## 【符号の説明】

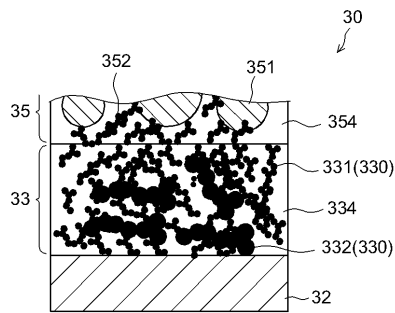
50

【 0 1 1 2 】

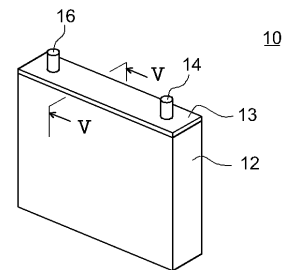
- 1 . . . 車両 (自動車)
- 1 0 . . . リチウムイオン電池 (電池)
- 1 2 . . . 筐体
- 2 0 . . . 捲回電極体
- 3 0 . . . 正極 (電極)
- 3 2 . . . 正極集電体 (集電体)
- 3 3 . . . バリア層
- 3 3 0 . . . 導電材
- 3 3 1 . . . 第一導電粉末 (導電材)
- 3 3 2 . . . 第二導電粉末 (導電材)
- 3 3 4 . . . ポリマー材料
- 3 5 . . . 正極活物質層 (活物質層)
- 3 5 1 . . . 正極活物質 (活物質)
- 3 5 2 . . . 導電材
- 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

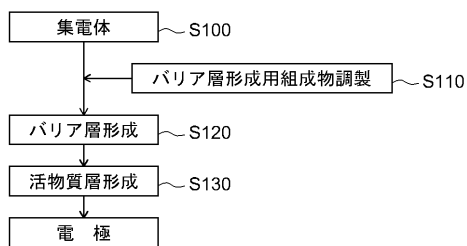
【 図 1 】



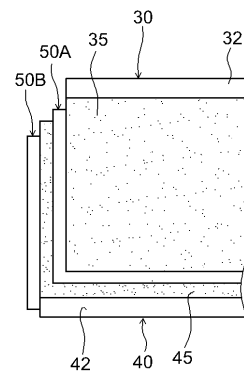
【 図 3 】



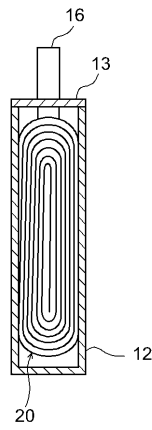
【 図 2 】



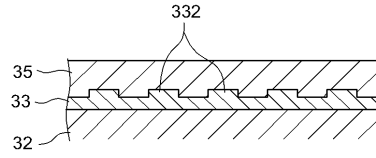
【 図 4 】



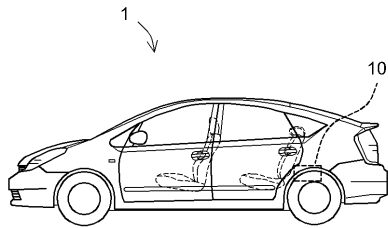
【図5】



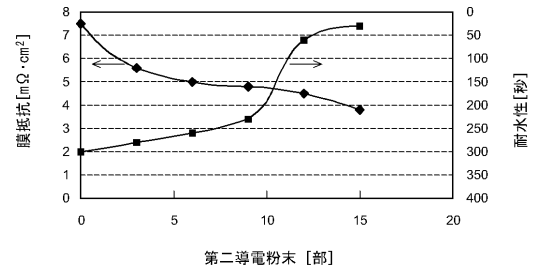
【図7】



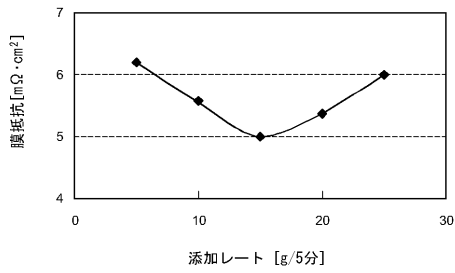
【図6】



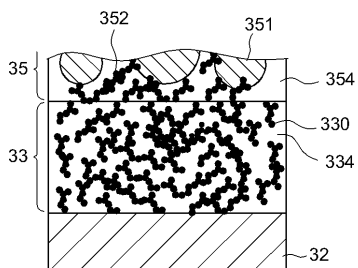
【図8】



【図9】



【図10】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-004739(JP,A)  
特開2007-080652(JP,A)  
特開平11-283628(JP,A)  
特開2003-157852(JP,A)  
特開平09-097625(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62, 6/00 - 6/22,  
10/00 - 10/40  
H01G 9/00