

(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2012-156109
(P2012-156109A)

(43) 公開日 平成24年8月16日(2012.8.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1	4 J O 3 8
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 6	5 H O 1 7
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A	5 H O 5 0
CO 9 D 5/24 (2006.01)	CO 9 D 5/24	
CO 9 D 7/12 (2006.01)	CO 9 D 7/12	
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2011-16761 (P2011-16761)	(71) 出願人 000004455
(22) 出願日 平成23年1月28日 (2011.1.28)	日立化成工業株式会社
	東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
	(74) 代理人 100145104
	弁理士 藤館 祥治
	(74) 代理人 100123032
	弁理士 小林 美貴
	(74) 代理人 100118072
	弁理士 醍醐 美知子
	(72) 発明者 白髭 稔
	千葉県香取郡多古町水戸1 日立化成工業株式会社内
	Fターム(参考) 4J038 BA091 CA041 CC041 CC051 CG141
	CJ031 HA026 HA036 KA12 KA20
	MA08 MA10 NA20 PA07 PB09
	最終頁に続く

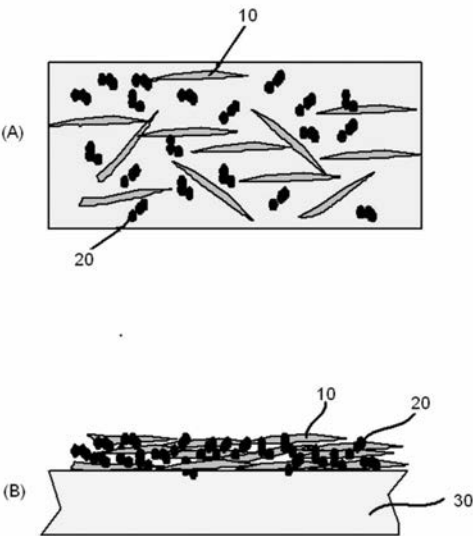
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池用の導電下地塗料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】リチウムイオン電池用電極における集電体と活物質間の接触抵抗を低減し、集電体と活物質含有層の密着性の向上に寄与し、膜厚6 μm以下で均一に塗工可能な導電下地塗料、これを用いたリチウムイオン電池用電極及びリチウムイオン電池を提供すること。

【解決手段】水系導電下地塗料は、集電体30及び活物質を含んでなるリチウムイオン電池用電極の導電下地被膜を形成する水系導電下地塗料である。前記導電下地塗料は、薄片化黒鉛10を含み、前記薄片化黒鉛は、50質量%レーザー回折径(X_{50dif})が0.3 μm~8 μm、50質量%ストークス径(X_{50st})が0.08 μm~3.5 μm、薄片化指数(X_{50dif}/X_{50st})が2.2~5である。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

集電体及び活物質を含んでなるリチウムイオン電池用電極の導電下地被膜を形成する水系導電下地塗料であり、

前記導電下地塗料は、薄片化黒鉛を含み、

前記薄片化黒鉛は、50質量%レーザー回折径($X_{50\text{dif}}$)が $8\mu\text{m}$ 以下、50質量%ストークス径($X_{50\text{st}}$)が $3.5\mu\text{m}$ 以下、薄片化指数($X_{50\text{dif}}/X_{50\text{st}}$)が2.2~5であるリチウムイオン電池用電極の水系導電下地塗料。

【請求項 2】

更に、カーボンブラックを含み、

前記薄片化黒鉛及びカーボンブラックの総含有率が、75~90質量%の範囲であり、
前記薄片化黒鉛と前記カーボンブラックの質量比率(薄片化黒鉛:カーボンブラック)が、97:3~1:8の範囲である請求項1に記載の水系導電下地塗料。

【請求項 3】

前記カーボンブラックの50質量%レーザー回折径 $X_{50\text{dif}}$ が、 $0.3\mu\text{m}$ 以下である、請求項1又は請求項2に記載の水系導電下地塗料。

【請求項 4】

更に、カルボキシメチルセルロースの塩と、300 で0.5時間後の質量減耗率が5%以下の熱可塑性樹脂と、を含む請求項1~請求項3のいずれか1項に記載の水系導電下地塗料。

【請求項 5】

前記熱可塑性樹脂の含有率が、5~15質量%の範囲である請求項4のいずれか1項に記載の水系導電下地塗料。

【請求項 6】

前記集電体がアルミニウムを含んで構成される請求項1~請求項5のいずれか1項に記載の水系導電下地塗料。

【請求項 7】

集電体と、

前記集電体上に設けられた、請求項1~請求項6のいずれか1項に記載の水系導電下地塗料により形成される導電下地被膜と、

前記導電下地被膜上に設けられた、活物質を含む活物質含有層と、
を有するリチウムイオン電池用電極。

【請求項 8】

前記導電下地被膜は、被膜密度が、 $0.85\sim 1.2\text{g/mL}$ であり、体積固有抵抗が $0.25\Omega\text{cm}$ 以下である請求項7に記載のリチウムイオン電池用電極。

【請求項 9】

前記導電下地被膜の被膜平滑度が、 $0.02\sim 0.6\mu\text{m}$ である請求項7又は請求項8に記載のリチウムイオン電池用電極。

【請求項 10】

前記導電下地被膜の平均厚みが、 $0.5\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ である請求項7~請求項9のいずれか1項に記載のリチウムイオン電池用電極。

【請求項 11】

前記集電体が、アルミニウムを含んで構成される請求項7~請求項10のいずれか1項に記載のリチウムイオン電池用電極。

【請求項 12】

前記活物質が、オリビン型の正極材料 LiFePO_4 である請求項7~請求項11のいずれか1項に記載のリチウムイオン電池用電極。

【請求項 13】

正極電極と、負極電極と、電解質とを有し、

前記正極電極及び負極電極の少なくとも一方が、請求項7~請求項12のいずれか1項

10

20

30

40

50

に記載のリチウムイオン電池用電極であるリチウムイオン電池。

【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用電極における集電体と活物質間の接触抵抗を低減し、集電体と活物質含有層の密着性の向上に寄与し、膜厚 6 μm 以下で均一に塗工可能な導電下地塗料、これを用いたリチウムイオン電池用電極及びリチウムイオン電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

10

リチウムイオン電池の内部抵抗の低減には、集電体と活物質層間の接触抵抗の低減や密着性向上が重要である。しかしながら、例えばアルミニウムを集電体とした電極においては、アルミニウムの表面に酸化被膜が形成され、導電性が低下するとともに、高抵抗の不働態被膜が形成される。

【0003】

アルミニウム表面の導電性改良には、例えば特許文献 1 には、真空蒸着法にてアルミニウム材の表面に炭素膜を形成した集電体を用い、その上に活物質を被覆することが記載されている。

また特許文献 2 には、集電体の表面に導電材を接合させ、更に導電材表面に凹凸を形成した集電体が提案されている。具体的には、集電体の表面への黒鉛やチタンカーバイドの吹き付けが検討されている。しかしこれらは導電材の固着が不十分なため、集電体と活物質層との密着性の向上が望まれる。

20

【0004】

特許文献 3 は、密着性の改善のため、アルミニウムで構成された集電体表面に、樹脂被覆した炭素含有粒子を付着させた後、炭化水素含有物質を含む空間にアルミニウムを配置して加熱するもので、アルミニウム表面には炭素含有粒子とアルミニウムの炭化物よりなる炭素被覆アルミニウム材が提案されている。しかし、アルミニウム集電体の製造コストが上昇してしまう。

【0005】

また、従来から、電気二重層キャパシタの生産性向上や内部抵抗の低減を目的として、分極性多孔質シートと集電体との接着性がよく、電気抵抗値の低い導電接着剤が提案されている。

30

例えば、特許文献 4 には、導電接着剤の組成が合成ゴム、炭素材として鱗片状黒鉛とカーボンブラックよりなる導電接着剤が提案されており、導電接着剤が分極性多孔質シートの空孔内に進入することで、密着性と内部抵抗の低減を達成するものである。本手法はキャパシタの生産性向上に寄与するものである。しかしこの手法を集電体に適用する場合には、接触抵抗の低減を更に考慮する必要があり、活物質との密着性向上には更なる改良を要する。生産費用を低減しつつ内部抵抗の低減を図る観点からは、薄くとも均一な膜が形成されることが望まれる。

【0006】

40

また、大電流を流すことを目的とした高出力なリチウムイオン電池においては、内部抵抗の低減と耐久性の向上は重要な課題であり、集電体と活物質含有層とを有する電極の内部抵抗を低減することが必要である。

【0007】

例えば、特許文献 5 には活物質含有層内に複数の集電体を配置することによって、集電体と活物質含有層の最大距離を短縮させた構造の電極が開示されている。この電極は、活物質含有層内の拡散抵抗の低減は期待できるが、電極内部抵抗のもう一つの要因である活物質含有層と集電体の界面抵抗の低減を図ることが困難である。この界面抵抗は、集電体にアルミニウムのような表面に強固な酸化皮膜を形成するような金属を用いる場合において顕著となる。

50

【 0 0 0 8 】

また、特許文献 6 には、アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔からなる集電体と、この集電体表面に形成され、活物質、導電剤及び結着剤を含む活物質含有層とを備え、導電剤は、アスペクト比が 1 を超え、その一部が集電体にその集電体の厚さに対して 20 ~ 50 % の深さで埋没される炭素粒子を含む炭素粒子群を含有し、かつ炭素粒子の長軸は、活物質含有層の厚さの 1 . 0 5 ~ 1 . 5 0 倍の長さを有する非水電解質電池用電極が提案されている。

【 0 0 0 9 】

集電体としてアルミニウム箔又はアルミニウム合金箔を用いると、表面に強固な酸化皮膜が形成され、活物質含有層と集電体の界面抵抗が大きくなる。この界面抵抗を低減させる手段として、特許文献 6 ではプレスにより集電体に炭素粒子を食い込ませ、いわゆる高いアンカー効果を発揮することで活物質層と集電体界面の界面抵抗を低減することを可能にするものである。この電極は、界面抵抗の低減が期待できるが、プレスによる界面抵抗のばらつきや、耐久試験後の信頼性の改善が必要である。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 0 - 1 6 4 4 6 6 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 6 - 2 8 6 4 2 7 号公報

【 特許文献 3 】 国際公開 2 0 1 0 / 0 8 6 9 6 1 A 1

20

【 特許文献 4 】 特許第 4 3 7 1 9 7 9 号明細書

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 8 - 1 6 0 0 5 3 号公報

【 特許文献 6 】 特開 2 0 0 9 - 0 3 8 0 1 7 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

上記状況を鑑み、本発明は、リチウムイオン電池用電極における集電体と活物質間の接触抵抗を低減し、集電体と活物質含有層の密着性の向上に寄与し、膜厚 6 μm 以下で均一に塗工可能な導電下地塗料、これを用いたリチウムイオン電池用電極及びリチウムイオン電池を提供することを課題とする。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 2 】

本発明は、次のものに関する。

< 1 > 集電体及び活物質を含んでなるリチウムイオン電池用電極の導電下地被膜を形成する水系導電下地塗料であり、

前記導電下地塗料は、薄片化黒鉛を含み、

前記薄片化黒鉛は、50 質量 % レーザ回折径 ($X_{50\text{dif}}$) が 8 μm 以下、50 質量 % ストックス径 ($X_{50\text{st}}$) が 3 . 5 μm 以下、薄片化指数 ($X_{50\text{dif}} / X_{50\text{st}}$) が 2 . 2 ~ 5 であるリチウムイオン電池用電極の水系導電下地塗料。

40

【 0 0 1 3 】

< 2 > 更に、カーボンブラックを含み、

前記薄片化黒鉛及びカーボンブラックの総含有率が、75 ~ 90 質量 % の範囲であり、

前記薄片化黒鉛と前記カーボンブラックの質量比率 (薄片化黒鉛 : カーボンブラック) が、97 : 3 ~ 1 : 8 の範囲である前記 < 1 > に記載の水系導電下地塗料。

【 0 0 1 4 】

< 3 > 前記カーボンブラックの 50 質量 % レーザ回折径 $X_{50\text{dif}}$ が、0 . 3 μm 以下である前記 < 1 > 又は < 2 > に記載の水系導電下地塗料。

【 0 0 1 5 】

< 4 > 更に、カルボキシメチルセルロースの塩と、300 で 0 . 5 時間後の質量減耗率が 5 % 以下の熱可塑性樹脂と、を含む前記 < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 項に記載の水系

50

導電下地塗料。

【0016】

< 5 > 前記熱可塑性樹脂の含有率が、5 ~ 15 質量%の範囲である前記< 4 >のいずれか1項に記載の水系導電下地塗料。

【0017】

< 6 > 前記集電体がアルミニウムを含んで構成される前記< 1 > ~ < 5 >のいずれか1項に記載の水系導電下地塗料。

【0018】

< 7 > 集電体と、

前記集電体上に設けられた、前記< 1 > ~ < 6 >のいずれか1項に記載の水系導電下地塗料により形成される導電下地被膜と、

前記導電下地被膜上に設けられた、活物質を含む活物質含有層と、
を有するリチウムイオン電池用電極。

【0019】

< 8 > 前記導電下地被膜は、被膜密度が0.85 g/mL ~ 1.2 g/mLであり、体積固有抵抗が0.25 Ω・cm以下である前記< 7 >に記載のリチウムイオン電池用電極。

【0020】

< 9 > 前記導電下地被膜の被膜平滑度が、0.02 μm ~ 0.6 μmである前記< 7 >又は< 8 >に記載のリチウムイオン電池用電極。

【0021】

< 10 > 前記導電下地被膜の平均厚みが、0.5 μm ~ 6 μmである前記< 7 > ~ < 9 >のいずれか1項に記載のリチウムイオン電池用電極。

【0022】

< 11 > 前記集電体が、アルミニウムを含んで構成される前記< 7 > ~ < 10 >のいずれか1項に記載のリチウムイオン電池用電極。

【0023】

< 12 > 前記活物質が、オリビン型の正極材料LiFePO₄である前記< 7 > ~ < 11 >のいずれか1項に記載のリチウムイオン電池用電極。

【0024】

< 13 > 正極電極と、負極電極と、電解質とを有し、

前記正極電極及び負極電極の少なくとも一方が、前記< 7 > ~ < 12 >のいずれか1項に記載のリチウムイオン電池用電極であるリチウムイオン電池。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、リチウムイオン電池用電極における集電体と活物質間の接触抵抗を低減し、集電体と活物質含有層の密着性の向上に寄与し、膜厚6 μm以下で均一に塗工可能な導電下地塗料、これを用いたリチウムイオン電池用電極及びリチウムイオン電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】図1(A)は、薄片化黒鉛とカーボンブラックとを含む水系導電下地塗料の一例を示す断面模式図であり、図1(B)は、図1(A)の水系導電下地塗料により形成された導電下地被膜の一例を示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

本明細書において「~」を用いて示された数値範囲は、「~」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

【0028】

< 水系導電下地塗料 >

本発明の水系導電下地塗料は、集電体及び活物質を含んでなるリチウムイオン電池用電

10

20

30

40

50

極の導電下地被膜を形成する水系導電下地塗料である。前記導電下地塗料は、薄片化黒鉛を含み、前記薄片黒鉛は、50質量%レーザー回折径($X_{50\text{dif}}$)が $8\mu\text{m}$ 以下、50質量%ストークス径($X_{50\text{st}}$)が $3.5\mu\text{m}$ 以下、薄片化指数($X_{50\text{dif}}/X_{50\text{st}}$)が2.2~5である。

【0029】

リチウムイオン電池は、自動車、各種移動体、電力貯蔵などの用途拡大に伴い、大型リチウム電池の検討が盛んに行われており、リチウムイオン電池用の電極に対して、安全性、資源量、コスト低減などが要求されている。

【0030】

例えば、正極の活物質として、資源量の多いオリビン型の LiFePO_4 が実用化されつつある。更なる電極の高容量及び高出力化を達成するために、正極材料の高密度化、厚膜化、及び小粒子化が進んでおり、活物質含有層の集電体への密着性の確保、電極の電気抵抗低減は、重要な課題となっている。

10

【0031】

特に、集電体がアルミニウムから構成される場合、集電体表面には不動態膜が生成する。そのため、この不動態膜と活物質含有層の接触抵抗を低減し、また、活物質を高密度充填する際に、集電体と活物質層間の密着性の向上が求められる。

【0032】

本発明では、特定形状の薄片化黒鉛を含む水系導電下地塗料により形成した導電下地被膜を、集電体と活物質含有層との間に設けることで、集電体と活物質間の接触抵抗が低減し、且つ集電体と活物質含有層の密着性が向上することを明らかにした。

20

【0033】

前記特定形状の薄片化黒鉛とは、具体的には、50質量%レーザー回折径($X_{50\text{dif}}$)が $8\mu\text{m}$ 以下、50質量%ストークス径($X_{50\text{st}}$)が $3.5\mu\text{m}$ 以下、薄片化指数($X_{50\text{dif}}/X_{50\text{st}}$)が2.2~5の薄片化黒鉛である。

【0034】

ここで、50質量%レーザー回折径($X_{50\text{dif}}$)とは、レーザー回折・散乱法を用いて測定され、重量累積粒度分布曲線を小粒径側から描いた場合に、重量累積が50%となる粒子径に対応する。レーザー回折法を用いた粒度分布測定は、レーザー回折散乱粒度分布測定装置(例えば、島津製作所製SALD-2100、日機装株式会社のマイクロトラックシリーズMT3300)を用いて行なうことができる。

30

【0035】

また、50質量%ストークス径($X_{50\text{st}}$)とは、液相沈降法において終末沈降速度から求まる粒径である。50質量%ストークス径($X_{50\text{st}}$)測定は、遠心沈降式粒度分布計(例えば、島津製作所製SA-CP-4L)を用いて行うことができる。

【0036】

本発明では、50質量%レーザー回折径($X_{50\text{dif}}$)と、50質量%ストークス径($X_{50\text{st}}$)とにより薄片化黒鉛の大きさを特定するとともに、薄片化指数($X_{50\text{dif}}/X_{50\text{st}}$)により薄片化黒鉛のアスペクト比を数値化して特定の範囲内とすることで、集電体と活物質間の接触抵抗の低減を図り、且つ集電体と活物質含有層の密着性を向上させる。

40

【0037】

ここで、薄片化指数($X_{50\text{dif}}/X_{50\text{st}}$)は、粒子の薄片化度を評価する指標であり、粒子が塊状に近づけば1に近くなり、薄片化が進めば1より大きくなる。なお、発明者らの検討の結果、薄片化指数($X_{50\text{dif}}/X_{50\text{st}}$)とアスペクト比とは、($X_{50\text{dif}}/X_{50\text{st}}$)が2.2の場合にはアスペクト比は約5程度、($X_{50\text{dif}}/X_{50\text{st}}$)が3.0の場合にはアスペクト比は10程度、($X_{50\text{dif}}/X_{50\text{st}}$)が5.0の場合にはアスペクト比は50程度、の関係にある。

【0038】

50質量%レーザー回折径($X_{50\text{dif}}$)が $8\mu\text{m}$ 以下、50質量%ストークス径($X_{50\text{st}}$)が $3.5\mu\text{m}$ 以下、薄片化指数($X_{50\text{dif}}/X_{50\text{st}}$)が2.2~5の薄片化黒鉛を含む水系導電下地塗料により形成した導電下地被膜を、集電体と活物質含有層との間に設けることで、集電体と活物質間の接触抵抗が低減し、且つ集電体と活物質含有層の密着性が向上することを明らかにした。

50

X_{50st}) が $3.5 \mu m$ 以下の大きさの薄片化黒鉛を用いると、膜厚を薄くしても抵抗値の低い塗膜が得られる。

【0039】

更に、本発明では、前記薄片化黒鉛の薄片化指数 (X_{50dif} / X_{50st}) を $2.2 \sim 5$ の範囲内とすることで、薄くとも低抵抗な塗膜を形成でき、且つこの塗膜を介して集電体と活物質含有層との密着性の向上が図れることを見出した。この理由を以下のように推測

するが、当該推測によって本発明は限定されない。

【0040】

図1(A)は、前記薄片化黒鉛10とカーボンブラック20とを含む水系導電下地塗料の模式図であり、図1(B)は、集電体30の上に、図1(A)の水系導電下地塗料により形成された導電下地被膜の断面模式図である。なお、本発明においては、少なくとも前記薄片化黒鉛10を含んでいればよく、カーボンブラック20の含有は任意である。より好適にはカーボンブラック20を含有する場合である。

10

【0041】

導電下地被膜中において、薄片化黒鉛10が前記範囲内の大きさ及び薄片化指数を有する場合には、薄片化黒鉛10が密な状態で配向し積層され、集電体30と活物質(不図示)間の接触抵抗が低減するものと考えられる。また、薄片化黒鉛10が密な状態で配向し積層されるため、導電下地被膜の厚みのばらつきが抑えられ、局所的に応力がかかるのが抑制された結果、密着性が向上するものと考えられる。

20

【0042】

以下、本発明の水系導電下地塗料に用いられる材料について、詳細に説明する。

【0043】

〔薄片化黒鉛〕

本発明における薄片化黒鉛は、上記範囲内の大きさ及び薄片化指数を有するものであれば、鱗状黒鉛・鱗片状黒鉛・土状黒鉛で分類される天然黒鉛、人造黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解黒鉛のいずれであってもよい。このなかでも、c軸方向の結晶性が発達しており、適度の乾式粉碎により薄片化が進み、アスペクトの高い、すなわち薄片度の大きい薄片状黒鉛が得られることから、結晶性の良好な鱗状黒鉛又は鱗片状黒鉛が好適である。

30

【0044】

薄片化黒鉛における50質量%レーザー回折径 (X_{50dif}) は、膜厚を薄くしても抵抗値の低い塗膜が得られる観点から、 $8 \mu m$ 以下であり、 $0.3 \mu m \sim 8 \mu m$ であることが好ましく、 $1 \mu m \sim 6 \mu m$ であることがより好ましく、 $1.5 \mu m \sim 5 \mu m$ であることが更に好ましい。

【0045】

薄片化黒鉛における50質量%ストークス径 (X_{50st}) は、膜厚を薄くしても抵抗値の低い塗膜が得られる観点から、 $3.5 \mu m$ 以下であり、 $0.08 \mu m \sim 3.5 \mu m$ であることが好ましく、 $0.3 \mu m \sim 3 \mu m$ であることがより好ましく、 $0.5 \mu m \sim 2 \mu m$ であることが更に好ましい。

40

【0046】

薄片化黒鉛における薄片化指数 (X_{50dif} / X_{50st}) は、抵抗値の低い塗膜が得られかつ密着性を向上させる観点から、 $2.2 \sim 5$ であり、 $2.5 \sim 4.5$ であることが好ましく、 $2.8 \sim 4.0$ であることが更に好ましい。

【0047】

黒鉛の薄片化処理法は特に限定されない。しかし、薄片化しやすい鱗状黒鉛又は鱗片状黒鉛を粉碎した場合においても、薄片化された黒鉛粒子の周辺に、粉碎カスである微粒子が付着したり、粉碎過程において黒鉛粒子の層間にクラックなどが入ったものの薄片化が進んでいない鱗片状黒鉛粒子が混在する。このような状態の鱗片状黒鉛を塗料化し、塗膜を形成した場合、均一な薄膜が形成されにくく、粒子間の結着性が低下する場合がある。また、塗膜中に薄片化黒鉛が高密度で充填されにくくなる場合がある。

50

【 0 0 4 8 】

そこで、薄片化処理法としては、以下の方法が好適である。すなわち、乾式粉碎で微粒子化された黒鉛を、更に湿式で粉碎・分散し、粒子表面に付着している微粒子を再分散させ、また黒鉛を形成する炭素の六角網面間（層間）にクラックが入り、網面間の結合力が弱くなった部分を更に広げて、薄片化することが好ましい。この薄片化処理は、水を介して行なうと、黒鉛の潤滑性が向上し、炭素網面間（層間）での薄片化が一層進むこととなる。

【 0 0 4 9 】

特に、カルボキシメチルロースの塩の溶液中に、黒鉛を分散させて薄片化処理することが好適である。カルボキシメチルセルロースの塩は、薄片化させた鱗片状黒鉛等の表面に吸着し、鱗片状黒鉛等の水中での分散安定性を高める。また、カルボキシメチルセルロースの塩は、リチウムイオン電池の非水系電解液に溶解せず、また電気化学的に安定なため、リチウムイオン電池用導電下地塗料に使用する分散剤として好適である。

10

【 0 0 5 0 】

前記カルボキシメチルセルロースの塩としては、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩又はアンモニウム塩が好ましく。特に、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を用いた場合は、薄片化黒鉛や導電助剤の分散安定性が良好であり、塗料が一部乾燥しても、水への再溶解性が良く、塗工前の攪拌により未溶解物が少ない塗料が作製できる。

【 0 0 5 1 】

黒鉛を分散したカルボキシメチルロース塩溶液における固形分及び粘度は、原料黒鉛の薄片化、黒鉛表面に付着している黒鉛微粒子の再分散を進める観点から、以下の範囲内に調製することが好ましい。

20

前記固形分は、15質量%～35質量%の範囲内であることが好ましく、20質量%～30質量%の範囲内であることがより好ましく、22質量%～28質量%の範囲内であることが更に好ましい。

また、前記粘度は、100～700 mPa・sの範囲内であることが好ましく、150～500 mPa・sの範囲内であることがより好ましく、200～300 mPa・sの範囲内であることが更に好ましい。

【 0 0 5 2 】

薄片化処理は、ビーズを媒体とした粉碎機を用い、装置に合わせ最適な条件を検討することで実施できる。

30

【 0 0 5 3 】

〔カーボンブラック〕

本発明の水系導電下地塗料は、更にカーボンブラックを含むことが好ましい。

黒鉛は炭素原子の六角網面が積み重なって、3, 354 の距離をファン・デア・ワールス力で結ばれている。六角網面に垂直に配向している π 結合は、 π 電子が六角網面を自由電子のように運動するため、黒鉛は径方向（c軸方向）において高い導電性を有する。一方で、網面間の結合力が弱いため、厚み方向での導電性は低い。ここで、導電下地被膜がカーボンブラックを含有する場合には、積層した薄片化黒鉛の間にカーボンブラックが分散されて存在するため、薄片化処理された黒鉛粒子のエッチ面からの導電パスが有効に活用され、厚み方向での導電性が向上するものと考えられる。

40

【 0 0 5 4 】

前記カーボンブラックの50質量%レーザー回折径 X_{50dif} は、0.3 μ m以下であることが好ましく、0.05 μ m～0.2 μ mがより好ましく、0.05 μ m～0.15 μ mが更に好ましい。50質量%レーザー回折径（ X_{50dif} ）が0.3 μ m以下の場合には、カーボンブラックが、薄片化黒鉛の間に均一に分散され、薄片化処理された黒鉛の配向への影響が少ない。

【 0 0 5 5 】

前記薄片化黒鉛及びカーボンブラックの総含有率は、75～90質量%の範囲内であることが好ましく、80～90質量%の範囲内であることがより好ましく、84～89質量

50

%の範囲内であることが更に好ましい。

導電下地被膜としての密着性と導電下地塗料としての分散性を考慮すると、導電下地被膜中の炭素材料は90質量%以下であることが好適であり、また、被膜の抵抗値や接触抵抗の低減効果を考慮すると75質量%以上であることが好適である。

【0056】

また、前記薄片化黒鉛と前記カーボンブラックの質量比率（薄片化黒鉛：カーボンブラック）は、カーボンブラックが均一的に配合されて更に被膜抵抗と接触抵抗の低減を図る観点から、97：3～1：8の範囲内であることが好ましく、9：1～1：8の範囲内であることがより好ましく、8：2～4：6の範囲内であることが更に好ましく、7：3～5：5の範囲内であることが更に好ましい。

10

【0057】

前記カーボンブラックとしては、ケッチェンブラック、アセチレンブラックが導電助剤として優れている。但し、ケッチェンブラックを用いる場合には、比表面積が大きく凝集し易いため、標準的な配合より配合量を少なくして十分な分散を行うことが望ましい。

【0058】

〔バインダー樹脂〕

本発明の水系導電下地塗料は、更にバインダー樹脂を含んでもよい。バインダー樹脂としては、300で0.5時間後の質量減耗率が5%以下の熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。リチウムイオン電池用電極の導電下地塗料に使用するバインダー樹脂は、200程度の乾燥において、物性面で変化が少なく、密着性、柔軟性に優れていることが好ましく、この指標として、300で0.5時間後の重量減耗率が5%以下であることが望ましい。

20

【0059】

熱可塑性樹脂における、300で0.5時間後の重量減耗率の測定方法は、以下の通りである。

熱可塑性樹脂1gをアルミ容器に取り分け、300の酸化雰囲気中の電気炉中に0.5時間置き、加熱前後での重量減少率を算出する。

【0060】

更なる密着性向上の点からは、水系導電下地塗料における前記熱可塑性樹脂の含有率は、5～15質量%の範囲内であることが好ましく、7～13質量%の範囲内であることがより好ましく、8～11質量%の範囲内であることが更に好ましい。

30

【0061】

バインダー樹脂としては、（メタ）アクリル酸エステル（共）重合体、スチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系エラストマー、スチレン・ブタジエン共重合体などのスチレン・ブタジエン系エラストマー、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、ポリブタジエンなどが使用できる。バインダー樹脂は、単一種で、或いは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0062】

また、集電体に導電下地被膜を設け、その上に活物質層を形成する場合、活物質層の密度を上げるためにプレス処理を行なうが、導電下地被膜に使用するバインダー樹脂を熱可塑性樹脂にすることで、プレスでの被膜の変形に対しても密着性が低下せず、また、活物質層と導電下地被膜界面からの界面剥離も防止できる。

40

【0063】

〔用途〕

本発明の水系導電下地塗料は、集電体及び活物質を含んでなるリチウムイオン電池用電極の導電下地被膜を形成するための塗料として好適に用いることができる。本発明の水系導電下地塗料により形成された導電下地被膜を有するリチウムイオン電池用電極では、集電体と活物質間の接触抵抗が低減され、且つ集電体と活物質含有層の密着性が向上する。

【0064】

本発明の導電下地塗料により形成された導電下地被膜は、膜厚が薄くとも、比較的粒径

50

の大きい薄片状の黒鉛が配向されて、高密度で充填されているため、集電体と導電下地被膜との界面、及び導電下地被膜と活物質含有層との界面において電子の移動が容易になり、黒鉛粒子間の接触抵抗も少なくなることで電極電気抵抗が著しく低減され、且つ集電体と活物質含有層の密着性が向上する。

【0065】

特に、集電体がアルミニウムを含んで構成される場合に、本発明の導電下地塗料は、アルミニウム表面に形成される不動態膜に起因した触抵抗の上昇を効果的に抑えることが明らかとなった。

【0066】

アルミニウム表面に形成される不動態膜は、10nm程度の被膜であり、この被膜中には電流が通過できる微細欠陥部分が数多く存在する。黒鉛は炭素の六角網面が積層した構造で、六角網面に垂直に配向している π 結合は、六角網面を自由電子のように運動する。アルミニウム箔表面に薄片化黒鉛を含む被膜を形成することで、黒鉛構造に存在する π 電子により、アルミニウム箔表面に形成される不動態膜中の微細欠陥部分からの電子の移動時を容易にし、接触抵抗を大幅に低減するものと推測される。

10

【0067】

また、活物質としてオリビン型の正極材料 LiFePO_4 を用いたりチウム電池用電極に、本発明の導電下地塗料を用いると、電気抵抗値の高い正極活物質含有層と平滑で抵抗値の低い導電下地被膜の密着性が良好なため、電子の移動がより容易になり導電下地被膜と活物質含有層間の接触抵抗を大幅に低減される。

20

【0068】

<リチウムイオン電池用電極>

本発明のリチウムイオン電池用電極は、集電体と、前記集電体上に設けられた、前記水系導電下地塗料により形成される導電下地被膜と、前記導電下地被膜上に設けられた、活物質を含む活物質含有層とを有する。

【0069】

被膜の抵抗値を低減し、集電体と活物質間の接触抵抗を低減し、且つ集電体と活物質含有層の密着性を向上させる観点から、導電下地被膜の被膜密度は、 $0.85 \sim 1.2 \text{ g/mL}$ であることが好ましく、 $0.9 \sim 1.2 \text{ g/mL}$ であることがより好ましく、 $0.95 \sim 1.2 \text{ g/mL}$ であることが更に好ましい。

30

本発明の水系導電下地塗料では炭素材料の分散が良好であり、乾燥過程で薄片化黒鉛の配向が進み、緻密な被膜を形成する。

導電下地被膜の被膜密度は、後述の実施例の方法に準じて測定した値である。

【0070】

被膜の体積固有抵抗は、 $0.25 \Omega \text{ cm}$ 以下であることが好ましく、 $0.1 \Omega \text{ cm}$ 以下であることがより好ましく、 $0.06 \Omega \text{ cm}$ 以下であることが更に好ましい。

本発明の水系導電下地塗料から緻密な被膜が形成されるため、被膜の抵抗値が低くなり、集電体と活物質との接触抵抗が低くなる。

被膜の体積固有抵抗は、後述の実施例の方法に準じて測定した値である。

【0071】

導電下地被膜の被膜平滑度は、 $0.02 \mu\text{m} \sim 0.6 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.15 \mu\text{m} \sim 0.35 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。平滑性の高い導電下地被膜は、薄片化黒鉛が均一に分散していることを示すものであり、活物質層の膜厚制御を容易にする効果がある。本発明の水系導電下地塗料を用いれば、上記範囲内の被膜平滑度を有する導電下地被膜を形成することができる。導電下地被膜の被膜平滑度は、後述の実施例の方法に準じて測定した値である。

40

【0072】

前記導電下地被膜の平均厚みは、製造コストの観点からは薄いほど望ましく、本発明の水系導電下地塗料を用いれば緻密な被膜が形成されるため、薄くとも均一な膜を形成することができる。具体的には、平均膜厚が $0.5 \mu\text{m} \sim 6 \mu\text{m}$ の導電下地被膜であっても、

50

均一な膜とすることができる。

【0073】

更に上述の通り、アルミニウムを含んで構成される集電体の場合であっても、導電下地塗料により形成された導電下地被膜を設ければ、接触抵抗が大幅に低減される。また、前記活物質としてオリビン型の正極材料 LiFePO_4 を用いた正極電極では、導電下地皮膜と活物質含有層間の接触抵抗を大幅に低減される。

【0074】

< リチウムイオン電池 >

本発明のリチウムイオン電池は、正極電極と、負極電極と、電解質とを有する。そして、前記正極電極及び負極電極の少なくとも一方が、前記リチウムイオン電池用電極である。本発明のリチウムイオン電池では、集電体と活物質間の接触抵抗が低減し、且つ集電体と活物質含有層の密着性が向上した電極を用いるため、内部抵抗の低減が図られる。

10

【実施例】

【0075】

以下に、この発明の実施例について説明するが、この発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

【0076】

< 黒鉛原料の調製 >

(鱗片状黒鉛 A)

結晶性が高い鱗片状黒鉛（ブラジル産、50質量%レーザー回折径（ X_{50dif} ）が $25\mu\text{m}$ ）をボールミルで乾式粉碎後、ジェットミルで粉碎・分級し、50質量%レーザー回折径（ X_{50dif} ）が $2\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ の試料をそれぞれ調製した。この原料黒鉛を鱗片状黒鉛 A とした。

20

【0077】

(鱗状黒鉛 B)

結晶性の比較的高い鱗状黒鉛（スリランカ産、50質量%レーザー回折径（ X_{50dif} ）が $18\mu\text{m}$ ）をボールミルで乾式粉碎後、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩の水溶液中に投入し、さらにボールミルで湿式粉碎を行った。その後、遠心分離機で精密分級し、50質量%レーザー回折径（ X_{50dif} ）が $0.38\mu\text{m}$ 、 $4.1\mu\text{m}$ の試料をそれぞれ調製した。この原料黒鉛を鱗状黒鉛 B とした。

30

【0078】

(土状黒鉛 C)

結晶性の低い土状黒鉛（中国産、50質量%レーザー回折径（ X_{50dif} ）が $5\mu\text{m}$ ）をジェットミルで粉碎、分級し、50質量%レーザー回折径（ X_{50dif} ）が $2\mu\text{m}$ の試料を調製した。この原料黒鉛を土状黒鉛 C とした。

【0079】

< 導電下地塗料の調製 >

(分散処理 1 による導電下地塗料の調製)

表 1 及び表 2 に示す配合（表中の数値は質量基準）で、下記方法により導電下地塗料を調製した。

40

カルボキシメチルセルロースナトリウム塩（CMC-Na）を純水に溶解した水溶液中に、上記調製した黒鉛原料と、導電助剤としてケッチェンブラック又はアセチレンブラックを配合し、ボールミルで 6 時間から 24 時間、粉碎処理及び分散処理を行なった。

【0080】

その後、スチレン-ブタジエン共重合体（SBR）系エマルジョン（日本ゼオン社製、商品名：MB-400B、300 で 0.5 時間後の質量減耗率が 2.8%）を配合し、30 分間攪拌した。黒鉛の均一分散には、分散時間、固形分、粘度の調整が重要であり、本実施例では固形分は 15 質量%～30 質量%の範囲、粘度は $100\sim400\text{mPa}\cdot\text{s}$ の範囲となるように調整し、原料黒鉛の薄片化、黒鉛表面に付着している黒鉛微粒子の再分散を進めた。

50

【 0 0 8 1 】

(分散処理 2 による導電下地塗料の調製)

表 1 及び表 2 に示す配合で、下記方法により導電下地塗料を調製した。

カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を純水に溶解した水溶液中に、上記調製した黒鉛原料と、導電助剤としてケッチェンブラック又はアセチレンブラックを配合し、ディスパーで 1 時間分散後、スチレン - ブタジエン共重合体 (SBR) 系エマルション (日本ゼオン社製、商品名: MB - 400B、300 で 0.5 時間後の質量減耗率が 2.8%) を配合して 30 分間攪拌した。

【 0 0 8 2 】

< 導電下地塗料の粘度評価 >

10

作製した塗料の粘度は、BL 型粘度計で、回転数 30 rpm にて測定した。測定温度は 25 とした。粘度の測定に際しては、塗料をプロペラ型の攪拌翼を有する攪拌機を用い、1000 rpm の攪拌条件で 30 分間攪拌してから行った。

【 0 0 8 3 】

< 導電下地塗料の粒度分布及び薄片化指数 >

20

レーザー回折式粒度分布計 (島津製作所製 SALD - 2100) を用いて 50 質量% レーザー回折径 (X_{50dif}) を測定した。屈折率は 2.00 - 0.1i を用いた。また遠心沈降式粒度分布計 (島津製作所製 SA - CP - 4L) を用いて 50 質量% ストークス径 (X_{50st}) を測定した。黒鉛粒子の 50 質量% レーザー回折径と 50 質量% ストークス径との比 (X_{50dif} / X_{50st}) を黒鉛粒子の薄片化指数として使用した。

【 0 0 8 4 】

< 導電下地被膜の作製及び塗布性の評価 >

調製した導電下地塗料を、ドクターブレードコーターを用い、厚さ 20 μm のアルミニウム箔上に塗工した。その後、105 で 20 分間の熱風乾燥し、厚さ 0.5 μm 、2 μm 、4 μm 、及び 6 μm の導電下地被膜をそれぞれ作製した。

得られた導電下地被膜を目視で観察し、均一に塗布されているものを○、塗布ムラがわずかに発生しているものを△、塗布ムラが発生しているものを×として、塗布性を確認した。

【 0 0 8 5 】

< 導電下地被膜の表面粗さ >

30

調製した導電下地塗料を、ドクターブレードコーターを用い、厚さ 20 μm のアルミニウム箔上に塗工した。その後、105 で 20 分間の熱風乾燥し、厚さ 3 ~ 6 μm の導電下地被膜を作製した。

表面粗さ形状測定機を用いて、作製した導電下地被膜の中心線平均粗さを計測した。測定の際、触針径は 2 μm を用い、測定速度 0.3 mm/s、測定長さ 4 mm、カットオフ値 0.8 mm とした。

【 0 0 8 6 】

< 導電下地被膜の密度評価 >

40

調製した導電下地塗料を、ドクターブレードコーターを用い、厚さ 20 μm のアルミニウム箔上に塗工した。その後、105 で 20 分間の熱風乾燥し、厚さ 20 μm の導電下地被膜を作製した。

乾燥後の導電下地被膜付きアルミニウム箔を $\phi 20\text{mm}$ の大きさに打ち抜き、電極重量を測定した。アルミニウム箔の重量を差し引き、被膜の密度を算出した。

【 0 0 8 7 】

< 導電下地被膜の体積固有抵抗値の評価 >

調製した導電下地塗料をガラス板上に塗工した後、105 で 20 分間の熱風乾燥し、厚さ 20 μm の導電下地被膜を作製した。このガラス板上の導電下地皮膜のシート抵抗値を四端針法にて測定した。膜厚を測定して体積固有抵抗を算出した。

【 0 0 8 8 】

< 導電下地被膜のピール強度の測定 >

50

調製した導電下地塗料を、ドクターブレードコーターを用い、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に塗工した。その後、 105° で20分間の熱風乾燥し、厚さ $3\sim 6\mu\text{m}$ の導電下地被膜を作製した。作製した導電下地被膜の表面に 18mm 幅のメンディングテープ（住友スリーエム社製、商品名：スコッチメンディングテープ810）を貼り、荷重 2kg のローラーで押さえた。その後、メンディングテープを 90° の角度で引き剥がし、導電下地皮膜の剥離強さを測定した。

【0089】

< 導電下地被膜の電気抵抗値の測定 >

調製した導電下地塗料を、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウムプレーン箔上に、ドクターブレードコーターを用いて塗工した後、 110° で15分乾燥して、 $2\sim 6\mu\text{m}$ の厚さの導電下地被膜を形成した。

乾燥後の導電下地被膜付きアルミニウム箔を $\phi 13\text{mm}$ の大きさに打ち抜き、これをAg板上に置いた後、Ag板とは反対側から $\phi 8\text{mm}$ のAg棒で挟み込み、Ag棒に 500g の加重をかけた。Ag板とAg棒間の抵抗値を測定することで、導電下地塗料を塗布したAl箔の厚み方向の抵抗値を測定した。

【0090】

< 正極ペーストの調製 >

ポリフッ化ビニリデン（PVDF）溶液（呉羽化学社製、商品名：KFバインダー#1120をN-メチルピロリドンで希釈溶解）に、カーボンブラック（電気化学工業社製、商品名：HS-100、50質量%レーザー回折径（ $X_{50\text{dif}}$ ）が $0.05\mu\text{m}$ ）、及びオリビン型 FePO_4 正極材を混合し、ディスパーで分散させることで正極ペーストを得た。配合比率は、質量基準で、 FePO_4 ：カーボンブラック：PVDF = 88：6：6とし、正極ペーストの固形分は52質量%とした。

【0091】

< 正極電極の作製 >

調製した導電下地塗料を、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウムプレーン箔上に、ドクターブレードコーターを用いて塗工した後、 110° で15分乾燥して、 $2\sim 6\mu\text{m}$ の厚さの導電下地被膜を形成した。この導電下地被膜上に、上記調製した正極ペーストを塗布し、 120° で20分乾燥させ、 $70\mu\text{m}$ 厚さの活物質含有層を形成し、正極電極を得た。

【0092】

< 正極電極の電気抵抗値の測定 >

次に、作製した正極電極を $\phi 13\text{mm}$ に打ち抜き、これをAg板上に置いた後、Ag板とは反対側から $\phi 8\text{mm}$ のAg棒で挟み込み、Ag棒に 500g の加重をかけた。Ag板とAg棒間の抵抗値を測定することで、正極電極の厚み方向の抵抗値を測定した。

また、導電下地塗料を塗布していないAl箔上に正極ペーストを塗布し、同様に正極電極を作製して電極抵抗値を測定し、比較を行った。さらに、表3又は4に示すプレス条件でプレスした後の電極抵抗値も確認した。電極抵抗の低減率が、50%以上のものを○、25%以上50%未満のものを△、25%未満を×とした。

【0093】

10

20

30

【表 1】

			実施 例1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	比較 例1	比較 例2	比較 例3	比較 例4	
塗料中の炭素材料粒度	黒鉛 (形状)	X _{50dif}	0.38	2.0	4.0	8.0	2.0	4.1	10.0	—	
		X _{50st}	0.08	0.59	1.3	3.3	1.9	3.8	4.5	—	
		X _{50dif} /X _{50st}	4.75	3.4	3.1	2.4	1.2	1.1	2.2	—	
		アスペクト比	30	14	12	6	1.1	1.1	4.5	—	
	カーボン ブラック	X _{50dif}	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.40	0.10	0.15	
塗料 配合 組成	黒鉛 (活物質)	鱗片状黒鉛A	—	(64)	(65)	(65)	—	—	(65)	(0)	
		鱗状黒鉛B	(61)	—	—	—	—	(65)	—	(0)	
		土状黒鉛C	—	—	—	—	(63)	—	—	(0)	
	カーボン ブラック	アセチレン ブラック	(20)	(20)	(20)	(20)	(20)	(20)	(20)	(87)	
	CMC-Na		(9)	(6)	(5)	(5)	(7)	(5)	(2)	(5)	
	SBR系エラストマー (固形分のみ)		(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(13)	(8)	
	純水		85	78	75	73	80	75	72	80	
	固形分		15	22	25	27	20	25	28	20	
分散処理			1	1	1	1	1	2	1	1	
塗布 性	被膜厚さ	0.5 μm	○	×	×	×	×	×	×	×	
		2 μm	○	○	○	×	×	×	×	○	
		4 μm	○	○	○	×	△	×	×	○	
		6 μm	○	○	○	○	○	△	×	○	
被膜 特性	塗膜ピール強度[kN/18mm]		3.5	6.0	6.5	6.8	3.8	4.0	7.0	4.1	
	被膜体積固有抵抗[Ωcm]		0.10	0.04	0.03	0.04	0.30	0.28	0.04	0.38	
	被膜密度[g/mL]		0.87	1.00	0.95	1.00	0.80	0.73	0.97	0.80	
	被膜表面粗さ[μm]		0.02	0.12	0.3	0.4	0.22	0.45	0.6	0.16	
	下地膜 抵抗	(AL箔+下地膜) [Ω]	0.25	0.19	0.25	0.48	0.32	0.25	0.19	0.51	
電極 特性	下地付き 電極抵抗 (プレスなし)	(AL箔+下地膜+ 正極材被膜) [Ω]	○ 6.5	○ 5.5	○ 5.5	○ 5.6	×	△ 7.3	○ 5.6	×	15
総合			○	○	○	○	×	×	×	×	

塗料配合組成中のカッコ内の数値は、乾燥被膜とした場合の配合質量比率を示す

【0094】

【表 2】

			実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
塗料中の炭素材料粒度	黒鉛 (形状)	X _{50dif}	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		X _{50st}	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
		X _{50dif} /X _{50dif} X	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
		アスペクト比	12	12	12	12	12	12
	カーボン ブラック	X _{50dif}	0.15	0.15	0.15	0.15	0.03	0.05
塗料配合組成	黒鉛 (活物質)	鱗片状黒鉛A	(6)	(10)	(76)	(90)	(81)	(76)
		鱗状黒鉛分級品B	(0)	(0)	(0)	—	—	—
		土状黒鉛粉碎粉C	(0)	(0)	(0)	—	—	—
	カーボン ブラック	アセチレンブラック	(81)	(77)	(10)	(0)	(0)	(6)
		ケッチェンブラック	(0)	(0)	(0)	(0)	(3)	(2)
	CMC-Na		(5)	(5)	(6)	(5)	(6)	(6)
	SBR系エラストマー(固形分のみ)		(8)	(8)	(8)	(5)	(10)	(10)
	純水		78	77	73	82	78	80
	固形分		22	23	27	28	22	20
分散処理方法			1	1	1	1	1	1
塗布性	被膜厚さ	0.5 μm	×	×	×	×	×	×
		2 μm	○	○	○	○	○	○
		4 μm	○	○	○	○	○	○
		6 μm	○	○	○	○	○	○
被膜特性	塗膜ピール強度[N/18mm]		4.0	3.9	3.7	3.0	4.0	3.6
	被膜体積固有抵抗[Ω cm]		0.25	0.15	0.09	0.20	0.09	0.06
	被膜密度[g/mL]		0.85	0.86	0.99	1.1	0.91	0.93
	被膜表面粗さ[μ m]		0.18	0.19	0.22	0.24	0.22	0.21
	下地膜 抵抗	(AL箔+下地膜) [Ω]	0.28	0.20	0.16	0.22	0.16	0.12
電極特性	下地付き 電極抵抗 (プレスなし)	(AL箔+下地+正極材) [Ω]	△ 8.2	○ 5.9	○ 5.5	○ 6.5	○ 5.4	○ 5.0
総合			△	○	○	○	○	○

塗料配合組成中のカッコ内の数値は、乾燥被膜とした場合の配合質量比率を示す
【 0 0 9 5 】

【表 3】

	下地膜厚	プレス条件	正極塗膜 密度	電極 抵抗	電極抵抗 低減率	判定
	[μm]	[kN/cm^2]	[g/mL]	[Ω]	[%]	
基準 (下地膜なし 電極)	—	0	1.51	90	0	×
	—	7	1.75	30	0	
	—	15	1.95	6	0	
実施例1	0.5	0	1.51	6.5	92.8%	○
	0.5	7	1.74	4.1	86.3%	
	0.5	15	1.92	3	50.0%	
実施例2	2	0	1.5	5.5	93.9%	○
	2	7	1.72	3.5	88.3%	
	2	15	1.9	2.8	53.3%	
実施例3	2	0	1.5	5.2	94.2%	○
	2	7	1.72	3.2	89.3%	
	2	15	1.9	2.4	60.0%	
実施例4	6	0	1.5	5.6	93.8%	○
	6	7	1.68	3.4	88.7%	
	6	15	1.88	2.6	56.7%	
実施例5	2	0	1.5	8.2	90.9%	△
	2	7	1.72	6.5	78.3%	
	2	15	1.9	4.1	31.7%	
実施例6	2	0	1.5	5.9	93.4%	○
	2	7	1.72	3.1	89.7%	
	2	15	1.9	2.8	53.3%	
実施例7	2	0	1.5	5.5	93.9%	○
	2	7	1.72	3.4	88.7%	
	2	15	1.9	2.7	55.0%	
実施例8	2	0	1.5	6.5	92.8%	○
	2	7	1.72	3.8	87.3%	
	2	15	1.9	3	50.0%	
実施例9	2	0	1.5	5.4	94.0%	○
	2	7	1.72	3	90.0%	
	2	15	1.9	2.2	63.3%	
実施例10	2	0	1.5	5.0	94.4%	○
	2	7	1.72	2.9	90.3%	
	2	15	1.9	2.1	65.0%	

10

20

30

40

【 0 0 9 6 】

【表 4】

	下地膜厚	プレス条件	正極塗膜 密度	電極抵抗	電極抵抗 低減率	判定
	[μm]	[kN/cm^2]	[g/mL]	[Ω]	[%]	
比較例 1	6	0	1.5	10	88.9%	×
	6	7	1.72	8.5	71.7%	
	6	15	1.9	5	16.7%	
比較例 4	2	0	1.5	15	83.3%	×
	2	7	1.72	10.5	65.0%	
	2	15	1.9	5.5	8.3%	

10

【0097】

比較例 1～3、実施例 1～4 は形状及び粒径の異なる黒鉛原料を用い、塗料化を行なった導電下地塗料の評価結果である（表 1）。

【0098】

比較例 1 は塗料中に分散している黒鉛の粒径が比較的小さく、薄片化指数（ $X_{50\text{dif}}/X_{50\text{st}}$ ）も小さい、すなわち使用している黒鉛のアスペクト比が小さく塊状化した黒鉛を使用した例である。

比較例 1 では、空隙の多い被膜になるため被膜密度が低く、その結果、粒子間の接触面積が低くなって導電パスが少なくなり、皮膜の体積固有抵抗が高くなる。また、塗工性の結果から、用いた黒鉛の 50 質量%レーザー回折径（ $X_{50\text{dif}}$ ）が $2.0\mu\text{m}$ にもかかわらず、膜厚 $4\mu\text{m}$ 未満の被膜では均一なものが得られていない。

20

【0099】

また、比較例 2 は、薄片化処理を進めていない分散処理 2 の方法で調製した例であり、薄片化指数（ $X_{50\text{dif}}/X_{50\text{st}}$ ）が小さく、すなわちアスペクト比の小さい形状になっているため、被膜密度が低くなり、被膜の体積固有抵抗も高い。

【0100】

また、比較例 3 では、用いた黒鉛の薄片化指数（ $X_{50\text{dif}}/X_{50\text{st}}$ ）は 2.2 であり薄片した形状になっているが、50 質量%レーザー回折径（ $X_{50\text{dif}}$ ）が $10.0\mu\text{m}$ であり、膜厚 $6\mu\text{m}$ 以下での均一塗工ができず、その結果、表面粗さが粗くなっている。

30

【0101】

これに対して、実施例 1～4 は、薄片化処理した塗料で、50 質量%レーザー回折径（ $X_{50\text{dif}}$ ）及び薄片化指数（ $X_{50\text{dif}}/X_{50\text{st}}$ ）を制御した例である。検討結果より、 $6\mu\text{m}$ 以下での均一塗工を考えると、50 質量%レーザー回折径（ $X_{50\text{dif}}$ ）は $8\mu\text{m}$ 以下、50 質量%ストークス径（ $X_{50\text{st}}$ ）は $3.5\mu\text{m}$ 以下、薄片化指数（ $X_{50\text{dif}}/X_{50\text{st}}$ ）は 2.2 以上が必要なことを見出した。

【0102】

更に、膜厚 $0.5\mu\text{m}$ での均一塗工の検討を行なったところ、50 質量%レーザー回折径（ $X_{50\text{dif}}$ ）が $0.38\mu\text{m}$ 、50 質量%ストークス径（ $X_{50\text{st}}$ ）が $0.08\mu\text{m}$ 、薄片化指数（ $X_{50\text{dif}}/X_{50\text{st}}$ ）が 4.75 である薄片化黒鉛を用いた実施例 1 において、膜厚 $0.5\mu\text{m}$ での均一塗工が可能なことを確認した。

40

【0103】

また、実施例 1～4 は塗膜密度も 0.85 以上となり高い数字を示し、塗膜の体積固有抵抗も $0.1\Omega\text{cm}$ 以下と低い値を示した。

また、カーボンブラックが均一に分散されているため、カーボンブラックの 50 質量%レーザー回折径（ $X_{50\text{dif}}$ ）は $0.3\mu\text{m}$ 以下となっている。そのため、得られる被膜では、薄片化処理された黒鉛が高密度に配向され、またカーボンブラックが均一に分散され、塗膜の表面粗さも $0.4\mu\text{m}$ 以下であった。本実施例の導電下地塗料は、薄膜で均

50

一な塗膜が形成でき、生産性向上、品質安定化にも寄与できる。

【0104】

比較例4、実施例5～10はカーボンブラックと黒鉛の比率を変えて効果を確認した例である。

比較例4は導電助剤としてカーボンブラックのみを用いており、被膜密度も低く、また被膜の体積固有抵抗値も高い値を示す。

【0105】

これに対して、少なくとも本発明に係る薄片化黒鉛を含む実施例5～10は、被膜密度が高く、また被膜の体積固有抵抗値も低い値を示す。特に、カーボンブラックと薄片化黒鉛の質量比率（薄片化黒鉛：カーボンブラック）が、97：3～1：8の範囲にある実施例6、7、9、10で、被膜密度が高く、体積固有抵抗も低下している。また、体積固有抵抗では実施例3で示した薄片化黒鉛：カーボンブラックの質量比率が3：1程度のときに最小になることを確認した。

10

【0106】

実施例10は、カーボンブラックとしてケッチェンブラックとアセチレンブラックを併用した例であり、導電助剤の最適化により塗膜の体積固有抵抗値の更なる低減が可能となる。

【0107】

表3は、比較例1、4、実施例1～10の導電下地塗料を用いた電極抵抗値と密着性の評価結果である。リチウムイオン電池用正極下地塗料には、電極抵抗の低減効果が大きく、プレス時の密着性維持が求められる。そこで、アルミニウム箔に直接正極ペーストを塗布した電極抵抗（導電下地被膜なしの正極電極）の測定結果を基準として、評価を行った。

20

【0108】

導電下地被膜のないプレス前の正極電極は、電極抵抗が90Ωであったが、15kN/cm²でプレスしたときには、塗膜密度の上昇と、アルミニウム集電体と正極層の接触抵抗の低下で、6Ωまで低減される。

これに対して、実施例1～10では、プレス前の電極抵抗は5.0Ω～8.2Ωであり、導電下地被膜のない電極抵抗を基準としたときの低減率は、90%以上と著しく向上することが確認できる。また、プレス後の電極抵抗の低減率は、50%以上であり、接触抵抗の低減効果が認められた。

30

また、実施例1～10では、プレス前とプレス後で正極被膜のピール強度の低下が認められず、密着性にも優れていた。

他方、比較例1、4では、プレス前の電極抵抗の低減率は、83.3%、88.9%と高いものの、実施例1～10に比べれば低い値である。更には、プレス後の電極抵抗の低減率は、8.3%、16.7%であり、実施例1～10に比べて著しく低い値であった。

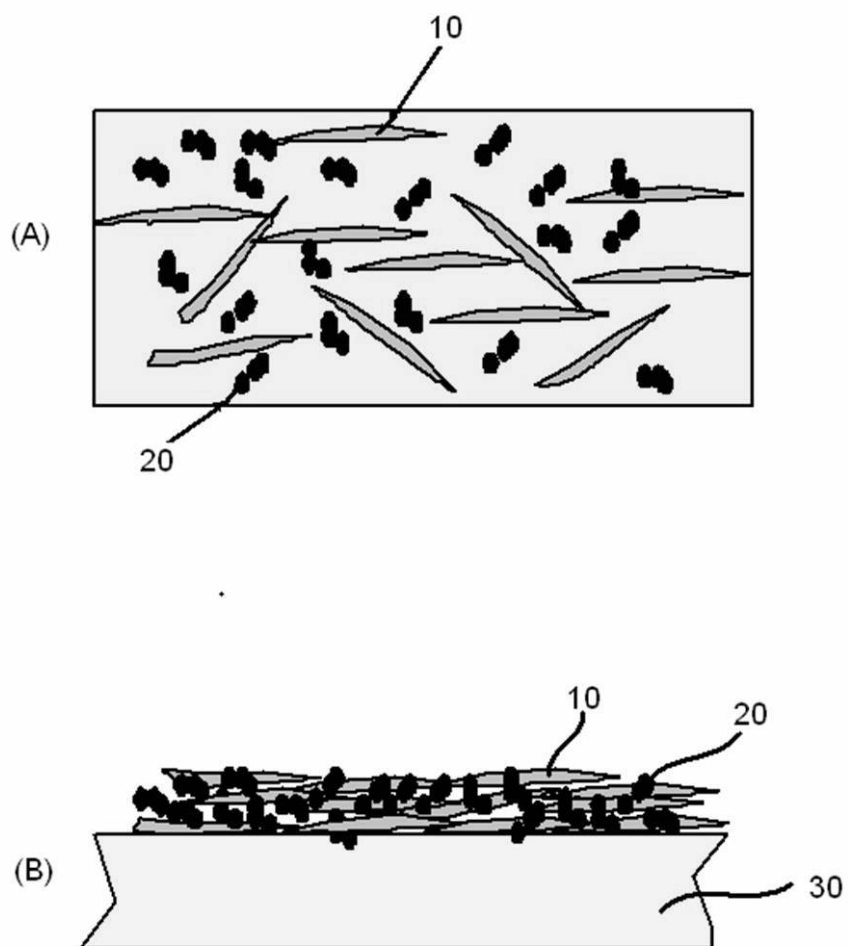
【符号の説明】

【0109】

- 10 前記薄片化黒鉛
- 20 カーボンブラック
- 30 集電体

40

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 9 D 201/00 (2006.01) C 0 9 D 201/00

F ターム(参考) 5H017 AA03 AS02 CC03 DD05 EE05 EE10
5H050 AA12 BA17 CA01 DA04 DA08 DA10 DA11 EA09 EA10 EA23
FA04 FA18 GA02 GA22 HA00 HA01 HA04 HA08 HA13 HA17