

(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2008-10419

(P2008-10419A)

(43) 公開日 平成20年1月17日(2008.1.17)

(51) Int.CI.

F 1

テーマコード(参考)

HO 1 M	4/04	(2006.01)
HO 1 M	4/48	(2006.01)
HO 1 M	4/70	(2006.01)

HO 1 M	4/02	1 O 8
HO 1 M	4/48	1 O 1
HO 1 M	4/70	A

5 H O 1 7

5 H O 5 0

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2007-146759 (P2007-146759)
 (22) 出願日 平成19年6月1日 (2007.6.1)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-154263 (P2006-154263)
 (32) 優先日 平成18年6月2日 (2006.6.2)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005821
 松下電器産業株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100072431
 弁理士 石井 和郎
 (74) 代理人 100117972
 弁理士 河崎 真一
 (74) 代理人 100103344
 弁理士 斎藤 進
 (72) 発明者 小川 裕子
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下
 電器産業株式会社内
 (72) 発明者 本田 和義
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下
 電器産業株式会社内

最終頁に続く

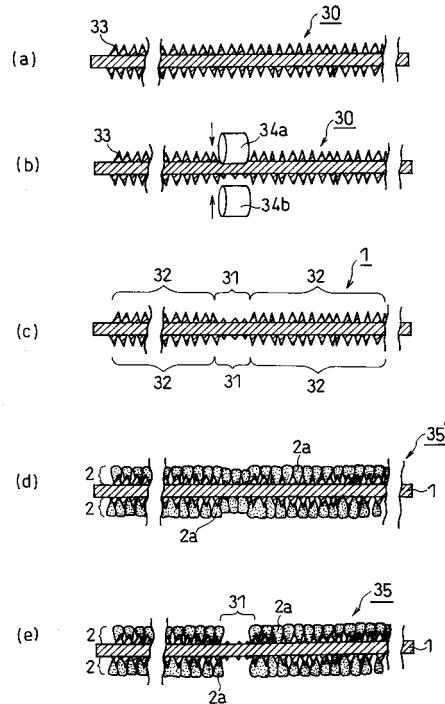
(54) 【発明の名称】電気化学素子用電極およびこれを含む電気化学素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】集電体の機械強度を保持したままで容量および電極の生産性を高める電気化学素子用電極の製造方法を提供する。

【解決手段】所定の表面粗さ R_a を有する箔の一部に機械的な応力を加えることにより、応力が加えられて表面粗さが小さくなった第1の領域と、応力が加えられていない第2の領域と、を有する集電体を形成する工程と、集電体上にリチウムイオンを吸収および放出する活物質を付与することにより、活物質層を形成する第2の工程と、第1の領域上に付与された前記活物質の少なくとも一部を除去する工程と、を有することを特徴とする電気化学素子用電極の製造方法。

【選択図】図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

所定の表面粗さ R_a を有する箔の一部に機械的な応力を加えることにより、前記応力が加えられて表面粗さが小さくなつた第 1 の領域と、前記応力が加えられていない第 2 の領域と、を有する集電体を形成する工程と、

前記集電体上にリチウムイオンを吸収および放出する活物質を付与することにより、活物質層を形成する第 2 の工程と、

前記第 1 の領域上に付与された前記活物質の少なくとも一部を除去する工程と、を有することを特徴とする電気化学素子用電極の製造方法。

【請求項 2】

前記集電体が、長尺形状であり、前記集電体を形成する工程は、複数の前記第 1 の領域と前記第 2 の領域とを、前記箔の長手方向にそれぞれ平行になるように交互に形成する工程である、請求項 1 記載の電気化学素子用電極の製造方法。

【請求項 3】

前記第 1 の領域の表面粗さ R_a は、 $0.05 \mu m$ 以上、 $3 \mu m$ 以下である、請求項 1 または 2 記載の電気化学素子用電極の製造方法。

【請求項 4】

前記活物質の少なくとも一部を除去する工程は、前記第 1 の領域上に形成された前記活物質の少なくとも一部を、空気の圧力で剥離する工程である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電気化学素子用電極の製造方法。

【請求項 5】

更に、前記第 1 の領域で前記集電体を裁断する工程を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電気化学素子用電極の製造方法。

【請求項 6】

前記活物質の少なくとも一部を除去する工程を、前記第 1 の領域で前記集電体を裁断する工程と同時に、または、前記第 1 の領域で前記集電体を裁断する工程の後に行う、請求項 5 記載の電気化学素子用電極の製造方法。

【請求項 7】

前記活物質は、 Si の酸化物を含み、前記酸化物が、 SiO_x ($0 < x < 1.2$) で表される、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の電気化学素子用電極の製造方法。

【請求項 8】

第 1 電極を作製する工程、第 2 電極を作製する工程、および前記第 1 電極と前記第 2 電極とを組み合わせて電極群を構成する工程を含み、

前記第 1 電極を作製する工程および前記第 2 電極を作製する工程のうちの少なくとも一方が、

所定の表面粗さ R_a を有する箔の一部に機械的な応力を加えることにより、前記応力が加えられて表面粗さが小さくなつた第 1 の領域と、前記応力が加えられていない第 2 の領域と、を有する集電体を形成する工程と、

前記集電体上にリチウムイオンを吸収および放出する活物質を付与することにより、活物質層を形成する第 2 の工程と、

前記第 1 の領域上に付与された前記活物質の少なくとも一部を除去する工程と、を有することを特徴とする電気化学素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、電気化学素子用電極およびこれを含む電気化学素子の製造方法に関し、特にリチウム二次電池用電極の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話などのポータブル機器の開発に伴い、その電

源としての電気化学素子の需要が増大している。上記のような用途に用いられる電気化学素子には、高エネルギー密度と優れたサイクル特性が要望される。

【0003】

電気化学素子の体積当たりの容量を高めるために、金属などからなり、電極の構成要素である集電体自体を薄くして、これに活物質を担持させる工程が提案されている。

【0004】

しかし、集電体を薄くすると、機械強度が低下するため、電気化学素子の充放電中に集電体が破断するおそれがある。

また、集電体を薄くするためには、集電体の表面粗さを小さくする必要がある。しかし、集電体の表面粗さが小さい場合には、活物質と集電体表面との密着性が低くなるため、接触抵抗値が大きくなる。さらに、充放電時に活物質が集電体表面から剥離するなど、電池特性が劣化しやすい。

【0005】

そこで、例えば集電体の表面をエッティング処理することによって、表面粗さが大きい領域と、相対的に表面粗さが小さい領域とを含む集電体を製造する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。表面粗さが大きい領域に活物質層を形成すると、活物質層と集電体との密着性を高めることができる。

【0006】

ところで、活物質を含む活物質層の形成方法としては、活物質の粉体を液状成分と混合し、得られたペーストを集電体に塗工する工程を有するウェットプロセスが挙げられる。また、それ以外に、蒸着法、スパッタ法、CVD法などの真空プロセスを用いて活物質層を成膜することができる。真空プロセスを用いて量産性良く活物質層を生産する方法として、ロールに巻かれた集電体を巻き出し、集電体上に活物質層を形成し、活物質層を有する集電体をロールに巻き取る方法がある。

次に、活物質層が形成された集電体を必要な長さに切り出し、端子タブを取り付けて電極とする。この方法によれば、集電体上に活物質層を連続的に形成することができる。ただし、端子タブを取り付ける際には、活物質層を担持していない集電体露出部が必要となる。

【0007】

そこで、真空プロセスを用いて集電体上に活物質層を形成する際に、マスクで集電体の一部をカバーし、活物質層を担持しない集電体露出部を形成する方法が知られている。

【特許文献1】特開2005-2371号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1記載の方法によれば、活物質層と集電体との密着性を高めることができる。しかし、集電体の表面にエッティング液を接触させ、乾燥させる工程が必要であり、製造コストが高くなる。さらに、エッティング処理されていない部分の集電体厚みは、エッティング処理された部分より厚いため、電池容量を向上する上で不利である。

また、マスクを用いて集電体露出部を形成する場合、開閉可能なシャッター形式のマスクや、走行する集電体に沿って移動するマスクを用いる必要があり、装置の構造が複雑になる。また、マスクの機械的動作によって、マスクの表面に堆積した活物質が落下したり、装置内の真空度が変化したりしやすくなる。

【0009】

以上を鑑み、本発明は、充放電時に活物質の集電体表面からの剥離が起こりにくく、集電体上に活物質層の成膜部分と非成膜部分（集電体露出部）とを容易に形成することができる電気化学素子用電極の製造方法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】

【0010】

本発明の電気化学素子用電極の製造方法は、所定の表面粗さRaを有する箔の一部に機

10

20

30

40

50

械的な応力を加えることにより、応力が加えられて表面粗さが小さくなつた第1の領域と、応力が加えられていない第2の領域と、を有する集電体を形成する工程と、集電体上にリチウムイオンを吸蔵および放出する活物質を付与することにより、活物質層を形成する第2の工程と、第1の領域上に付与された活物質の少なくとも一部を除去する工程と、を有することを特徴とする。

【0011】

第1の領域および第2の領域を形成する前の箔のRaは、好ましくは0.3~10μm、より好ましくは0.5~10μmである。

活物質層を形成する際には、真空プロセスにより、集電体上に活物質を付与することが好ましい。

10

集電体が、長尺形状である場合には、集電体を形成する工程では、例えば、複数の第1の領域と複数の第2の領域とを、箔の長手方向にそれぞれ平行になるように、交互に形成する。

【0012】

第1の領域の表面粗さRaは、例えば0.05μm以上、3μm以下であり、好ましくは0.05μm以上、0.5μm以下である。

活物質の少なくとも一部を除去する工程では、例えば、第1の領域上に形成された活物質の少なくとも一部を、空気の圧力で剥離する。

【0013】

本発明の電気化学素子用電極の製造方法は、更に、第1の領域で集電体を裁断する工程を含むことができる。

20

活物質の少なくとも一部を除去する工程は、第1の領域で集電体を裁断する工程とともに、または、第1の領域で集電体を裁断する工程の後に行なうことが好ましい。

活物質は、Si酸化物を含むことが好ましい。Si酸化物は、 SiO_x (0 < x < 1.2)で表されることが好ましい。

【0014】

本発明は、また、第1電極を作製する工程、第2電極を作製する工程、および第1電極と第2電極とを組み合わせて電極群を構成する工程を含む、電気化学素子の製造方法に関する。ここで、第1電極および第2電極のうちの少なくとも一方は、上記の電極の製造方法で作製される。

30

【発明の効果】

【0015】

本発明の電気化学素子用電極(以下、電極とも言う)の製造方法によれば、集電体の第1の領域(以下、平滑部分とも言う)と第2の領域(以下、粗面部分とも言う)とに活物質層を連続形成した後、容易に平滑部分上の活物質層を剥離することができる。よって、活物質層の非成膜部分(集電体露出部)を容易に形成することができる。

【0016】

また、集電体の平滑部分に形成された活物質層の少なくとも一部を除去することで、電極リードを集電体の平滑部分に堅牢に接合することができる。活物質層の除去により、平滑部分では、活物質の膨張収縮による破損が生じにくくなっている。また、平滑部分は、粗面部分に比べて薄くなっているため、電極における集電体の体積占有率を小さくできる。よって、電気化学素子全体における活物質の体積占有率の増加を図ることができる。これらの効果により、集電体となる金属箔の機械強度を保持したまま、電極の生産性および電気化学素子の容量を向上することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら説明する。

図1は、本発明の一実施形態に係る電気化学素子用電極(以下、電極とも言う)の製造方法を示す概略断面図である。

図1(a)は、本実施形態で使用する箔の概略断面図である。図1(a)において、箔

50

30の表面には、表面粗さRaが0.5μm以上、10μm以下となるように凹凸33が予め設けられている。表面粗さRaが0.3μm未満では、集電体と活物質層との密着性が低下しやすく、表面粗さRaが10μm以上になると、電極における集電体の体積占有率が大きくなる。

【0018】

箔30には、例えば、銅、ニッケル、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金などの金属箔を用いることが出来る。箔30の表面に形成されている凹凸33（特に凸部）には、後に活物質が担持される。

表面粗さRaは、日本工業規格（JIS B 0601 1994）に定められており、例えば市販の表面粗さ計（例えばレーザー顕微鏡）等により測定することができる。

10

【0019】

次に、箔30に機械的な応力を加える。箔30に機械的な応力を加える方法としては、例えば、図1（b）に示すように、箔30よりも機械的な強度が高い一対の金属製ロール34a、34bなどで箔30を挟み込む方法を例示できる。

【0020】

箔30に機械的な応力を加えることで、図1（c）に示すような集電体1を形成することができる（第1の工程）。集電体1は、応力が加えられて表面粗さが小さくなつた第1の領域31と、応力が加えられていない第2の領域32と、を有する。

【0021】

次いで、図1（d）に示すように、集電体1上に、リチウムイオンを吸蔵および放出する活物質を、例えば真空プロセスで付与し、活物質層2を形成する（第2の工程）。こうして得られた電極の前駆体35'は、第1の領域にも活物質を担持している。しかし、第1の領域は第2の領域に対して相対的に平滑であるため、第1の領域に担持された活物質は僅かな応力で剥離しやすい。

20

【0022】

よって、図1（e）に示すように、第1の領域31に担持された活物質の少なくとも一部を除去する（第3の工程）ことは容易であり、集電体露出部を有する電極35を容易に得ることができる。

【0023】

第1の領域31の表面粗さRaは、0.05μm以上、3μm以下であることが好ましく、0.05μm以上、0.5μm以下であることが更に好ましい。第1の領域31のRaが3μmを超えると、第3の工程で、第1の領域から活物質層2の一部を除去することが困難となる場合がある。Raが小さいほど、第3の工程で、活物質層2の一部の除去が容易となるが、Raを0.05μmより小さくすると、第3の工程に到達する前に、第1の領域31から活物質が脱離してしまうおそれがある。

30

【0024】

第1の領域31の膜厚は、本発明の効果を奏する範囲であれば良く、例えば3μm以上、30μm以下である。第2の領域32の膜厚は、本発明の効果を奏する範囲であれば良く、例えば4μm以上、50μm以下である。

40

【0025】

ここで、第1の領域31および第2の領域32の膜厚とは、これらの領域における凹凸33を含む総高さである。膜厚は、例えば市販のマイクロメータやレーザ変位計などによって測定することができる。なお、凹凸33を含む総高さとは、図1に示すような集電体の場合、集電体の片面の凸部頂部から、他方の面の凸部頂部までの距離である。

【0026】

本発明で用いる活物質は、リチウムイオンを吸蔵および放出するものであれば特に限定されない。

リチウム二次電池の負極を作製する場合には、負極活物質としてシリコン、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化錫などを用いることが、高エネルギー密度の負極を得る上で好ましい。また、これらの材料は、リチウムとの反応性と、充放電の繰り返しに対する耐久性

50

が高いという観点から、非晶質または低結晶性であることが好ましい。ここで、低結晶性とは、結晶粒（crystallite）の粒径が 50 nm 以下であることを言う。結晶粒の粒径は、X線回折分析で得られる回折像の中で最も強度の大きなピークの半価幅から、 Scheerrer の式によって算出される。また、非晶質とは、X線回折分析で得られる回折像において、 $2\theta = 15 \sim 40^\circ$ の範囲にプロードなピークを有することを言う。

【0027】

リチウム二次電池の正極を作製する場合には、正極活物質として、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄などのリチウム含有遷移金属酸化物を用いることが、高エネルギー密度の正極を得る上で好ましい。これらの材料は、リチウムとの反応性と、充放電の繰り返しに対する耐久性が高いという観点から、結晶質であることが好ましい。

10

【0028】

第2の工程において、活物質層2を真空プロセスで形成する方法について説明する。

真空プロセスとしては、蒸着法、スパッタ法、CVD法などを用いることができる。中でも蒸着法が、効率的に活物質層を形成できる観点から特に望ましい。蒸着法は、電子ビーム蒸着を行っても良く、抵抗加熱蒸着を行っても良い。

【0029】

負極活物質、例えばシリコンや錫の酸化物や窒化物の蒸着を行う場合には、蒸発させる材料（蒸発源）として、これらの酸化物や窒化物自体を用いてもよく、シリコンや錫の単体を用いてもよい。例えば、酸素ガスや窒素ガス、またはこれらのガスをイオン化あるいはラジカル化したものを含む雰囲気中で、シリコンや錫の単体を蒸発させることにより、反応蒸着を行っても良い。

20

正極活物質、例えばLiCoO₂の蒸着を行う場合には、正極薄膜等の結晶性を確保する観点から、スパッタ法を用いることが有効である。

【0030】

活物質層2の厚さは、必要な容量などにもよるが、通常は 4 μm ~ 50 μm 程度ある。活物質層は、図2のように、柱状粒子2aを含むことが好ましい。活物質層の厚さは、例えば市販のマイクロメータやレーザ変位計などによって測定することができる。なお、図2に示すような活物質層の場合、その厚さは、集電体の凸部頂部から柱状粒子2aの頂部までの距離である。

30

【0031】

次に、第1の工程および第2の工程を実施する製造装置の一例について説明する。図2は、本発明に係る電極の製造装置の一例を示す概略断面図である。

図2では、排気ポンプ3で排気されている真空槽4の中で、表面粗さRaが0.5 μm以上、10 μm以下の長尺の箔30が、巻き出しロール5から矢印の方向に巻き出される。巻き出された箔30は、一対のプレスロール6a、6bの間を通過する。一方のロールの周面には、回転軸と平行にリブ6cが設けてある。よって、プレスロール6a、6bの間を通過するときに、箔30に機械的な応力が間欠的に加えられ、第1の領域31が形成される。箔30の表面のうち、リブ6cからの機械的な応力を受けない領域は、第2の領域32となる。こうして集電体1が作製される（第1の工程）。

40

【0032】

プレスロール6a、6bの回転に伴って、第1の領域31と第2の領域32とが交互に形成される。プレスロールの回転周期を変化させることにより、隣接する第1の領域31間の間隔を変化させることができる。また、ロール6a上のリブ6cとロール6bと間のギャップの距離で、第1の領域31の膜厚を制御することができる。

【0033】

次に、集電体1は搬送ローラ7aを経由して、円筒状のキャン8の周面に沿って走行する。キャン8の下方に設置された活物質源10より、活物質源の蒸気12が供給される。反応蒸着を行う場合には、真空槽内に酸素ガスなどのガスを導入するためのノズル13を設置する。マスク11の開口部を通過した蒸気12により、集電体1の表面に、活物質層2が形成される（第2の工程）。その後、活物質層2を有する集電体1（電極の前駆体3

50

5')は、搬送ローラ7bを経由して巻き取りロール9に巻き取られる。

【0034】

なお、第1の工程は、真空槽4の外で実施し、加工された箔を真空槽4に供給しても良い。ただし、真空槽内で第1の領域31を形成する工程と、第1の領域31と第2の領域32との両方に活物質層2を成膜する工程とを、連続して行うことが、生産性の点で望ましい。

【0035】

このようにして得られた電極の前駆体35'は、その後、第3の工程に移行する。第3の工程では、第1の領域31上に形成された活物質層2の一部を除去する。活物質を剥離する際には、第1の領域31のみに剥離力が及ぶようにしておくことが好ましい。

【0036】

図3は第1の領域31上に形成された活物質を除去する装置の一例を示す模式図である。活物質層2が形成された集電体1(電極の前駆体35')を巻き出しロール14から巻き取りロール105に送る間に、エアノズル106a、106bから、例えば圧力0.1MPa以上のエアが両面の活物質層に同時に吹き付けられる。この時、活物質と集電体との密着性の低い第1の領域31上に形成された活物質だけが剥離されて、電極35を得ることができる。このような操作をエア剥離という。エア剥離は、真空槽外で行っても、真空槽内で、活物質層を成膜後に、集電体を巻き取るまでの間に行っても良い。

【0037】

剥離方法については、テープ剥離、バニッキングおよびブラシ等により、第1の領域31から機械的に活物質を除去することも可能である。ここで、バニッキングとは、粒度#120~#800のサンドペーパーを用い、軽い面圧(例えば10g/cm²程度)で活物質層の表面を擦る操作をいう。

【0038】

こうして作製された電極35は、それが負極の場合、セパレータを介して正極と対向するよう捲回または積層され、捲回型電池や積層型電池などの電極群を構成する。電極群は、電解質とともに所定の電池ケースに収容される。

【0039】

電解質は、溶媒と共に溶解する溶質を含む。例えばリチウム二次電池の電解質には、溶媒として、エチレンカーボネートなどの環状カーボネート類とジメチルカーボネートなどの鎖状カーボネート類との混合溶媒が好ましく用いられ、溶質として、6フッ化リン酸リチウム、4フッ化ホウ酸リチウムなどが好ましく用いられる。リチウム二次電池の正極は、活物質として、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄などを含むことが好ましい。

【0040】

捲回型リチウム二次電池の構造の一例について、図面を参照しながら説明する。

図4は、本発明に係る捲回型リチウム二次電池の概略断面図である。図4において、帯状の正極15と電極35からなる負極16とは、それらの間に配置された、両電極よりも幅広な帯状のセパレータ17とともに捲回され、電極群25を形成している。正極15にはアルミニウムなどからなる正極リード18が接続され、その一端は周縁にポリプロピレンなどからなる絶縁パッキン24が配された封口板23に接続されている。負極16には銅などからなる負極リード19が接続され、その一端は電極群25を収容する電池缶22に接続されている。電極群25の上下には、それぞれ上部絶縁リング20および下部絶縁リング21が配されている。電極群25には、リチウムイオン伝導性を有する電解質(図示せず)が含浸されている。電池缶22の開口は、封口板23で塞がれている。

【0041】

この他にも、扁平型、コイン型、角形等の様々な形状の電池が製造可能であり、高容量で優れた電池を得ることができる。次に本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0042】

10

20

30

40

50

《実施例 1》

(i) 第 1 の工程

集電体の前駆体である箔として、表面粗さ R_a が $2 \mu m$ の電解銅箔（幅 $100 mm$ 、厚み $47 \mu m$ 、古河サーキットフォイル（株）製）を用いた。前記電解銅箔の一部に表面粗さが小さい第 1 の領域を形成した。

表面粗さが小さい第 1 の領域の形成は、電解銅箔の長手方向に沿う幅 $10 mm$ の領域に、 $30 kg/cm$ の線圧をストライプ状に加えることによって行った。線圧は、金属製ロールを用いて電解銅箔に印加した。これにより、表面の凹凸がつぶれて表面粗さが小さくなった第 1 の領域と、その間の機械的応力が加えられていない第 2 の領域とを有する集電体を得た。

【0043】

図 5 に得られた集電体 1 の上面図を示す。集電体 1 には、ストライプ状に第 1 の領域が形成されれている。第 1 の領域の表面粗さ R_a は $0.1 \mu m$ であった。第 1 の領域 31 間の第 2 の領域 32 には、電解銅箔の凹凸がそのまま残されているため、表面粗さ R_a は $2 \mu m$ であった。デジタルダイヤルゲージ（（株）尾崎製作所製）を用いて測定した第 1 の領域の厚みは $37 \mu m$ であり、第 2 の領域の厚みは $47 \mu m$ のままであった。

【0044】

金属製ロールでプレスする前の電解銅箔の表面の 3 次元画像を図 6 に、プレスされた後の第 1 の領域の表面の 3 次元画像を図 7 に示す。

なお、3 次元画像はレーザー顕微鏡（（株）キーエンス）を用いて測定した。図 6 および 7 より、プレスされた後の第 1 の領域の表面粗さが小さくなっていることが目視でも確認できた。

【0045】

(ii) 第 2 の工程

次に、電子ビームを加熱手段（図示せず）として具備する図 2 に示すような蒸着装置（（株）アルバック製）を用いて、集電体 1 上に活物質層を形成した。

蒸着装置には、プレスロールは設置せず、集電体 1 を巻いた巻き出しロール、キャンロール、巻き取りロールおよび搬送ロールを配置した。集電体 1 は、 $1 cm/min$ の速度で巻き出しロールから、搬送ロール、キャンロール（直径 $191 mm$ ）に沿って移動させ、巻き取りロールで巻き取った。活物質源は、マスク開口部（ $80 mm$ 角）の下方のキャンから $126 mm$ 離れた位置に配置されたカーボン製の坩堝に入れた。活物質源には、純度 9.9999% のケイ素を用いた。

【0046】

真空槽内には酸素ガスを導入するための酸素ノズルを設置した。酸素ノズルは、ガス配管（図示せず）に接続し、ガス配管は、マスフローコントローラを経由して、酸素ボンベと接続した。酸素ノズルからは集電体に向かって、流量 $60 sccm$ の酸素ガスを導入した。このとき排気ポンプによって真空中度 $0.01 Pa$ まで真空槽内を排気した。

【0047】

電子銃より、加速電圧 $-10 kV$ 、エミッション電流 $600 mA$ に設定した電子ビームを活物質源に照射して加熱した。集電体 1 がキャンロールに沿って移動し、マスク開口部の上方を通過するときに、活物質源からの蒸気と酸素により、酸化ケイ素 (SiO_x) からなる活物質が、集電体の第 1 の領域および第 2 の領域に付与された。活物質は $20 \mu m$ の厚みになるまで堆積させた。このとき、活物質の膜厚が一定になるように電子銃のパワーを調整した。

【0048】

以上の条件で、 SiO_x （酸化ケイ素）からなる活物質層を第 1 の領域および第 2 の領域上に有する電極 A を得た。

得られた活物質層に含まれる酸素量を燃焼法により定量した結果、 SiO_x の組成は $SiO_{0.6}$ であった。

【0049】

10

20

30

40

50

(iii) 第3の工程

次に、第1の領域に沿って、集電体を裁断し、その後、第1の領域上に形成された活物質層の剥離を行った。

上記条件で作製した電極Aの第1の領域に沿って、図3に示すような装置を用いて、エアノズルから圧縮空気を圧力約0.4 MPaで60秒間噴きつけた。その結果、第1の領域からは活物質が剥離し、集電体露出部を形成することができた。一方、第2の領域では活物質の剥離は見られなかった。

【0050】

また、集電体を裁断する前に、粒度#120～#800のサンドペーパーを用い、 $10\text{ g}/\text{cm}^2$ 程度の軽い面圧で第1の領域上の活物質層を擦るバニッキングを行ったところ、第1の領域では活物質を削り取ることができたが、第2の領域では活物質を削り取ることができなかつた。

【0051】

[評価]

タッキング試験機（株式会社レスカ製のTAC-II）を用い、集電体に対する活物質の密着強度を測定した。

測定は、測定子（先端直径2mm）の先端に両面テープ（日東电工（株）製のNo.515）を取り付け、押し込み速度30mm/min、押し込み時間10秒、荷重400gf、引き上げ速度600mm/minでおこなつた。電極Aを $2\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ に切り出し、測定子に対向する位置に先の両面テープで貼り付け、固定した。

【0052】

第1の領域では、タッキング試験において $10\text{ kgf}/\text{cm}^2$ の密着力を示したが、第2の領域では $30\text{ kgf}/\text{cm}^2$ 以上の密着力を示した。

第1の領域においては、電極-テープ間に活物質の剥離が見られたが、第2の領域では、剥離がほとんど見られなかつた。

第2の領域では、活物質の剥離が確認されなかつたため、活物質と第2の領域との密着力は測定限界以上であると考えられた。

【0053】

次に、第1の領域上の活物質を除去して形成した集電体露出部を裁断して、 $3\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ の大きさの試験片を作製した。この試験片に電極リードを重ねて、超音波溶接法でリードと試験片とを接着した。その結果、集電体露出部からなる試験片と電極リードとを容易に接合することができ、十分な接着強度を確保できた。一方、活物質を担持している第2領域と電極リードとの接着を試みたが、電極リードが接合しないことを確認した。

【0054】

《比較例1》

表面粗さRaが全面にわたって $2\text{ }\mu\text{m}$ （幅100mm、厚み47μm）の電解銅箔を用い、実施例1と同様の方法で活物質層を形成した。得られた電極を電極Bとした。

電極Bに対して、実施例1と同様の剥離方法を用いて、集電体上から活物質の一部を剥離させるための工程を行つた。しかし、エアノズルから圧縮空気を噴きつけた場合、および、バニッキングを行つた場合のいずれにおいても、集電体上から十分量の活物質を除去することはできなかつた。

【0055】

また、タッキング試験の結果、電極Bの活物質層と集電体との密着強度は、 $30\text{ kgf}/\text{cm}^2$ 以上であった。電極-テープ間に活物質の剥離はほとんど見られなかつた。次に、電極B上に実施例1と同様の方法で電極リードを接着しようとしたが、活物質上では接合しないことを確認した。

【0056】

《比較例2》

表面粗さRaが全面にわたって $0.7\text{ }\mu\text{m}$ （幅100mm、厚み47μm）の電解銅箔を用い、実施例1と同様の方法で活物質層を形成した。得られた電極を電極Cとした。

10

20

30

40

50

電極 C に対して、実施例 1 と同様の剥離方法を用いて、集電体上から活物質の一部を剥離させるための工程を行った。しかし、エアノズルから圧縮空気を噴きつけた場合、および、バニッキングを行った場合のいずれにおいても、集電体上から十分量の活物質を除去することはできなかった。

【0057】

また、タッキング試験の結果、電極 C の活物質層と集電体との密着強度は、 27 kgf/cm^2 であった。電極 - テープ間ににおいて、活物質の剥離はほとんど見られなかった。次に、電極 C 上に実施例 1 と同様の方法で電極リードを接着しようとしたが、活物質上では接合しないことを確認した。

タッキング試験の結果を表 1 に示す。

10

【0058】

【表 1】

電極	表面粗さ	タッキング強度	極板 - テープ間
A	$0.1 \mu\text{m}$	10 kgf/cm^2	剥離あり
B	$2.0 \mu\text{m}$	30 kgf/cm^2	剥離なし
C	$0.7 \mu\text{m}$	27 kgf/cm^2	剥離なし

20

【0059】

以上の結果から、集電体表面の一部を機械的な応力によって加工して平滑にすることで、平滑部の密着強度を小さくすることができ、集電体上の活物質を部分的に除去できることが確認された。これにより、機械的な応力によって平滑加工を施されていない集電体領域と活物質層との密着強度を確保し、かつ電極リードと集電体を容易に接合することができる。また、活物質を除去した領域を裁断することで、スリット刃の摩耗を抑えるという効果もある。

30

【産業上の利用可能性】

【0060】

本発明の電極の製造方法は、電気化学素子用電極、特にリチウム二次電池用電極の製造方法として有用である。本発明の製造方法により得られる電極は、電池産業分野に限らず、電気化学素子全般への応用が可能である。

40

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図 1】本発明の一実施形態に係る電気化学素子用電極の製造方法を示す概略断面図である。

【図 2】本発明に係る電極の製造装置の一例を示す概略断面図である。

【図 3】第 1 の領域上に形成された活物質を除去する装置の一例を示す模式図である。

【図 4】本発明の一実施形態に係る捲回型リチウム二次電池の概略断面図である。

【図 5】実施例 1 で得られた集電体の上面図である。

【図 6】実施例 1 で用いた電解銅箔のプレスされる前の表面の 3 次元画像である。

【図 7】実施例 1 で用いた電解銅箔のプレスされた後の表面の 3 次元画像である。

50

【符号の説明】

【0062】

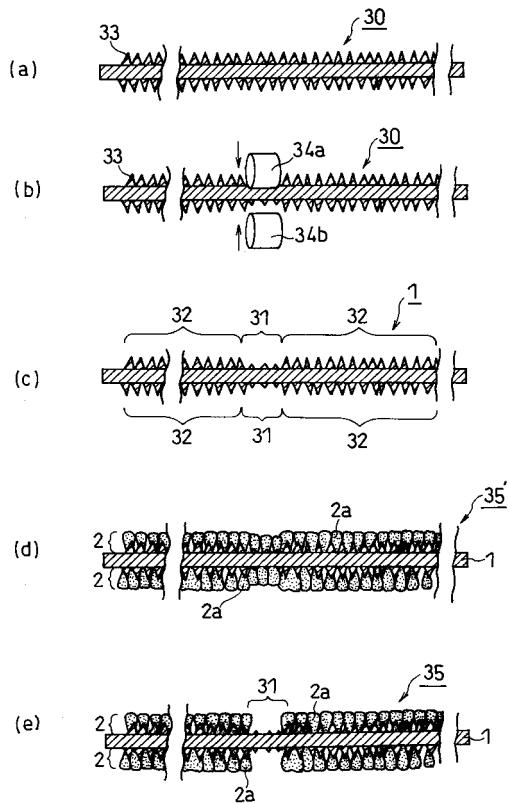
- 1 集電体
 2 活物質層
 2 a 柱状粒子
 3 排気ポンプ
 4 真空槽
 5 巻き出しロール
 6 a、6 b プレスロール
 6 c リブ
 7 a、7 b 搬送ローラ
 8 キャン
 9 巻き取りロール
 10 活物質源
 11 マスク
 12 活物質源の蒸気
 13 ノズル
 14 巻き出しロール
 105 巻き取りロール
 106 a、106 b エアノズル
 15 正極
 16 負極
 17 セパレータ
 18 正極リード
 19 負極リード
 20 上部絶縁リング
 21 下部絶縁リング
 22 電池缶
 23 封口板
 24 絶縁パッキン
 25 電極群
 30 箔
 31 第1の領域
 32 第2の領域
 33 凹凸
 34 a、34 b 金属製ロール
 35' 電極の前駆体
 35 電極

10

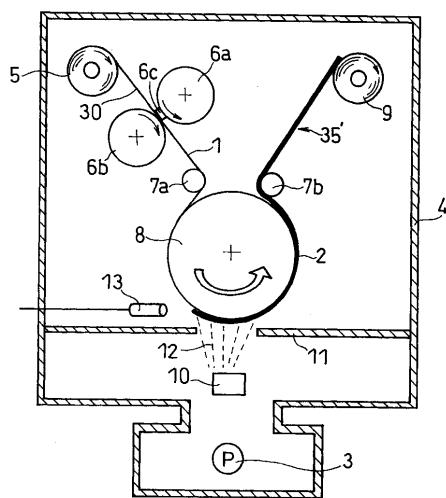
20

30

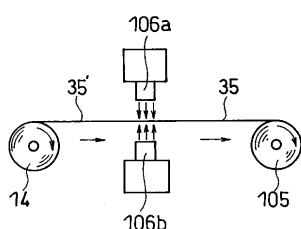
【図1】



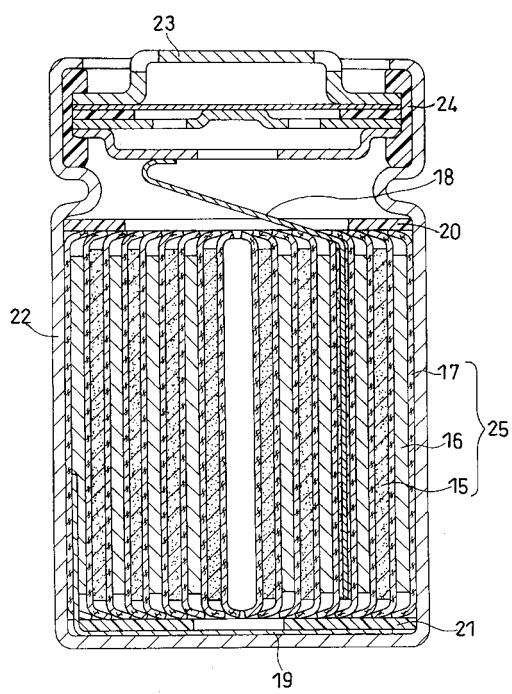
【図2】



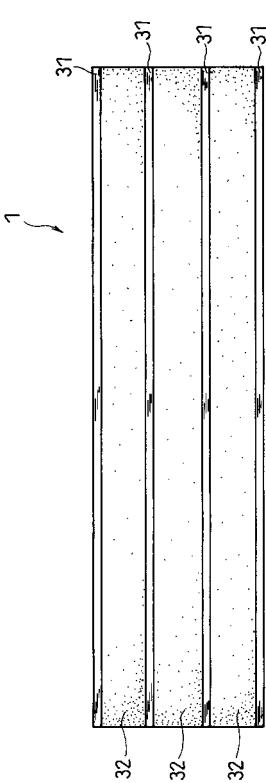
【図3】



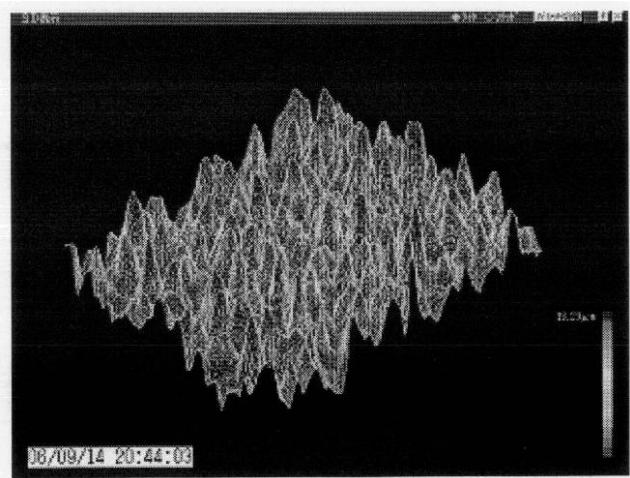
【図4】



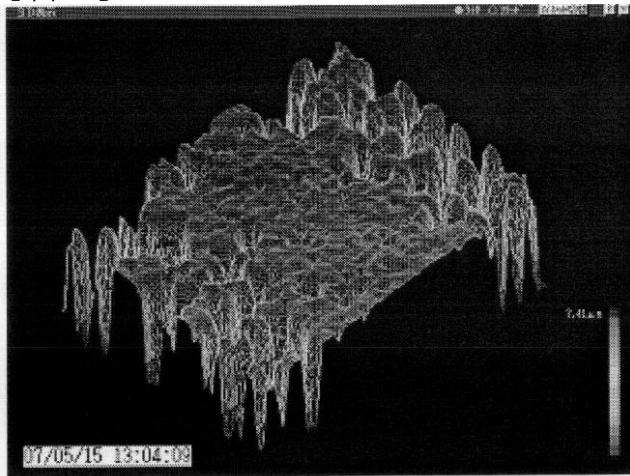
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 澄谷 聰

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

F ターム(参考) 5H017 AA03 BB06 BB08 BB14 BB15 CC01 DD01 EE01 EE04 EE05

HH00 HH05

5H050 AA08 AA19 BA16 CA08 CA09 CB02 DA03 DA06 DA07 DA08

FA02 FA05 FA12 FA15 GA03 GA04 GA12 GA22 GA25 HA00

HA02 HA12