(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104247111 B
(45)授权公告日 2017.06.30

(21)申请号 201380017834.7
(22)申请日 2013.03.15
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104247111 A
(43)申请公布日 2014.12.24
(30)优先权数据
2012-088655 2012.04.09 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.09.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/057478 2013.03.15
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/153916 JA 2013.10.17
(73)专利权人 昭和电工株式会社
地址 日本东京都
专利权人 大日精化工业株式会社
(72)发明人 新井良和 小林诚幸 土居诚司 横内仁 大森将弘
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 段承恩 杨光军
(51)Int.Cl.
H01M 4/66(2006.01)
H01G 11/66(2006.01)
H01M 4/13(2006.01)
H01M 4/139(2006.01)
H01M 4/64(2006.01)
(56)对比文件
WO 2011/024798 A1,2011.03.03,说明书第19-26、98-104段.
WO 2011/024797 A1,2011.03.03,权利要求第1-3,5-8,11-16项,说明书第31,35,87-148段.
CN 102971897 A,2013.03.13,
审查员 廖菊蓉
权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

电化学元件用集电体的制造方法、电化学元件用电极的制造方法、电化学元件用集电体、电化学元件、以及用于制作电化学元件用集电体的涂布液

(57)摘要

本发明的目的在于提供一种内阻低、能够进行快速充电的电化学元件用集电体的制造方法。本发明中的电化学元件用集电体的制造方法,具有在金属箔上涂布涂布液后,除去所述有机溶剂,在所述金属箔上形成被覆层的工序,所述涂布液含有:选自甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟乙基乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基淀粉、羟丙基淀粉、糊精、普鲁兰多糖、葡聚糖、瓜尔胶、和羟丙基瓜尔胶中的至少一种、2价以上的有机酸或其衍生物、碳粒子、和有机溶剂。

CN 104247111 B

1.一种电化学元件用集电体的制造方法,具有:

在金属箔上涂布涂布液的工序,所述涂布液含有:

选自羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基淀粉、羟丙基淀粉和羟丙基瓜尔胶中的至少一种,

2价以上的有机酸或其衍生物,

碳粒子,以及

有机溶剂;和

除去所述有机溶剂,在所述金属箔上形成被覆层的工序,

所述有机溶剂包含非质子性极性溶剂和质子性极性溶剂。

2.根据权利要求1所述的电化学元件用集电体的制造方法,所述碳粒子含有选自炭黑、石墨、气相法碳纤维、碳纳米管、碳纳米纤维、和石墨烯中的至少一种。

3.一种电化学元件用电极的制造方法,具有:

在金属箔上涂布涂布液的工序,所述涂布液含有:

选自羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基淀粉、羟丙基淀粉和羟丙基瓜尔胶中的至少一种,

2价以上的有机酸或其衍生物,

碳粒子,以及

有机溶剂;

除去所述有机溶剂,在所述金属箔上形成被覆层的工序;和

在所述被覆层上形成含有电极活性物质的被膜的工序,

所述有机溶剂包含非质子性极性溶剂和质子性极性溶剂。

4.一种电化学元件用集电体,是采用权利要求1所述的方法形成的。

5.一种电化学元件,是具有一对电极的电化学元件,所述一对电极中包含至少一个具有金属箔、在该金属箔上形成的被覆层、和在该被覆层上形成的含有电极活性物质的被膜的电极,所述被覆层是采用包括下述工序的方法形成的,

在所述金属箔上涂布涂布液的工序,所述涂布液含有:

选自羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基淀粉、羟丙基淀粉和羟丙基瓜尔胶中的至少一种,

2价以上的有机酸或其衍生物,

碳粒子,以及

有机溶剂;和

除去所述有机溶剂的工序,

所述有机溶剂包含非质子性极性溶剂和质子性极性溶剂。

6.一种用于制作电化学元件用集电体的涂布液,含有:

选自羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基淀粉、羟丙基淀粉和羟丙基瓜尔胶中的至少一种,

2价以上的有机酸或其衍生物,

碳粒子,以及

有机溶剂,

所述有机溶剂包含非质子性极性溶剂和质子性极性溶剂。

电化学元件用集电体的制造方法、电化学元件用电极的制造方法、电化学元件用集电体、电化学元件、以及用于制作电化学元件用集电体的涂布液

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学元件用集电体的制造方法、电化学元件用电极的制造方法、电化学元件用集电体、电化学元件、以及用于制作电化学元件用集电体的涂布液。

背景技术

[0002] 作为电化学元件的一例，锂二次电池由于能量密度高，现在被用于便携电话、笔记本计算机、以及摄像机等用途。锂离子电池之中小型的电池一般是正极活性物质使用钴酸锂或者锰酸锂，负极使用石墨。

[0003] 一般的锂二次电池的正极，作为正极活性物质的钴酸锂或锰酸锂、与具有电子传导性的碳粒子，在具有集电效果的金属箔上被固定化而构成。作为金属箔的材料一般是铝。另外，作为用于正极活性物质与碳粒子的固定化的粘合剂使用聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)等。

[0004] 另外，负极是负极活性物质在具有集电效果的金属箔上被固定化而构成的。作为金属箔的材料一般是铜。另外，作为用于负极活性物质的固定化的粘合剂使用聚偏二氟乙烯(PVDF)。

[0005] 近年，将这样的高性能二次电池应用于汽车等的动力源的动向变得活跃。因此，发生了在以往那样的小型电池中未曾预想过的问题。

[0006] 其一是快速充放电特性。

[0007] 要进行电化学元件的快速充放电，需要增大充放电电流。但是，在以往的电化学元件中如果在大电流下进行充放电，则由于电池的内阻，存在反复充放电时发生容量(电池容量维持率)的下降变得极大的不良情况。为改善这样的不良情况进行了许多尝试(参照例如专利文献1～3和非专利文献1)。

[0008] 另外，在例如锂二次电池的正极中，现在一般使用的电极活性物质的导电性低，因此添加碳材料等的导电性粒子调制电极合剂(混合材料)。但是从提高电池的能量密度的观点来看，导电性粒子的添加需要尽量减少。因此，曾进行了即使减少导电性粒子的添加，也能够减小电池的内阻的尝试(参照例如专利文献4～5)。

[0009] 在先技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1：日本特开2001-266850号公报

[0012] 专利文献2：日本特公平7-123053号公报

[0013] 专利文献3：日本特公平4-24831号公报

[0014] 专利文献4：日本特开平7-130356号公报

[0015] 专利文献5：日本特开2005-222772号公报

[0016] 非专利文献

[0017] 非专利文献1:第45次电池讨论会(平成16年)3C18

发明内容

[0018] 但是,上述各文献所记载的技术对于改善所述不良情况都是不充分的。

[0019] 本发明是鉴于上述情况完成的,目的在于提供一种内阻低、能够进行快速充放电的电化学元件用集电体的制造方法、电化学元件用电极的制造方法、电化学元件用集电体、以及电化学元件。

[0020] 另外,本发明的目的在于提供一种用于制作内阻低、能够进行快速充电的电化学元件用集电体的涂布液。

[0021] 低内阻不限于锂二次电池用的集电体,是在电化学元件用的集电体中共同要求的性能,因此本发明的集电体的制造方法不限于锂二次电池用的集电体的制造方法,可以作为电化学元件用的集电体的制造方法使用。

[0022] 对于电化学元件用正极、电化学元件用负极、电化学元件也是同样的。

[0023] 为解决上述课题,本发明采用以下的结构。

[0024] [1]一种电化学元件用集电体的制造方法,具有:

[0025] 在金属箔上涂布涂布液的工序,所述涂布液含有:选自甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟乙基乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基淀粉、羟丙基淀粉、糊精、普鲁兰多糖(Pululan)、葡聚糖(dextran)、瓜尔胶(guar gum)、和羟丙基瓜尔胶中的至少一种,2价以上的有机酸或其衍生物,碳粒子,以及有机溶剂;和

[0026] 除去所述有机溶剂,在所述金属箔上形成被覆层的工序。

[0027] [2]根据上述[1]所述的电化学元件用集电体的制造方法,所述碳粒子含有选自炭黑、石墨、气相法碳纤维、碳纳米管、碳纳米纤维、和石墨烯中的至少一种。

[0028] [3]一种电化学元件用电极的制造方法,具有:

[0029] 在金属箔上涂布涂布液的工序,所述涂布液含有:选自甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟乙基乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基淀粉、羟丙基淀粉、糊精、普鲁兰多糖、葡聚糖、瓜尔胶、和羟丙基瓜尔胶中的至少一种,2价以上的有机酸或其衍生物,碳粒子,以及有机溶剂;

[0030] 除去所述有机溶剂,在所述金属箔上形成被覆层的工序;和

[0031] 在所述被覆层上形成含有电极活性物质的被膜的工序。

[0032] [4]一种电化学元件用集电体,是采用上述[1]所述的方法形成的。

[0033] [5]一种电化学元件,是具有一对电极的电化学元件,所述一对电极中包含至少一个具有金属箔、在该金属箔上形成的被覆层、和在该被覆层上形成的含有电极活性物质的被膜的电极,所述被覆层是采用包括下述工序的方法形成的,在所述金属箔上涂布涂布液的工序,所述涂布液含有:选自甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟乙基乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基淀粉、羟丙基淀粉、糊精、普鲁兰多糖、葡聚糖、瓜尔胶、和羟丙基瓜尔胶中的至少一种;2价以上的有机酸或其衍生物,碳粒子,以及有机溶剂;和除去所述有机溶剂的工序。

[0034] [6]一种用于制作电化学元件用集电体的涂布液,含有:选自甲基纤维素、乙基纤

维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟乙基乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基淀粉、羟丙基淀粉、糊精、普鲁兰多糖、葡聚糖、瓜尔胶、和羟丙基瓜尔胶中的至少一种，2价以上的有机酸或其衍生物，碳粒子，以及有机溶剂。

[0035] 根据本发明，能够提供内阻低、能够进行快速充电的电化学元件用集电体的制造方法、电化学元件用电极的制造方法、电化学元件用集电体、以及电化学元件。

[0036] 另外，本发明能够提供用于制作内阻低、能够进行快速充电的电化学元件用集电体的涂布液。

具体实施方式

[0037] 以下，对于应用了本发明的电化学元件用集电体的制造方法、电化学元件用电极的制造方法、电化学元件用集电体、电化学元件、以及用于制作电化学元件用集电体的涂布液详细地说明。再者，在以下的说明中例示的材料、尺寸等是一个例子，本发明不限定于此，在不损害本发明的效果的范围可以适当变更来实施。另外，在本说明书中，铝意味着铝和铝合金。另外，铜意味着纯铜和铜合金。

[0038] 作为本发明中电化学元件的例子，可列举锂二次电池、双电层电容器。

[0039] 〔电化学元件用集电体的制造方法〕

[0040] 本发明的电化学元件用集电体的制造方法，具有下述工序：在金属箔上涂布涂布液后，除去有机溶剂，并在金属箔上形成被覆层，所述涂布液含有：选自甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟乙基乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基淀粉、羟丙基淀粉、糊精、普鲁兰多糖、葡聚糖、瓜尔胶、羟丙基瓜尔胶中的至少一种、2价以上的有机酸或其衍生物、碳粒子、和有机溶剂。

[0041] 〈集电体〉

[0042] 采用本发明的电化学元件用集电体的制造方法制造的集电体，由金属箔、和在金属箔的表面形成的被覆层构成。

[0043] (金属箔)

[0044] 在本发明中的电化学元件用集电体的制造方法中使用的金属箔典型的是铝箔或铜箔，但不限定于此。例如，也可以使用镍、钛和它们的合金、不锈钢、铂等以往公知的材料。

[0045] 作为本发明中能够使用的铝箔不特别限定，可以使用纯铝系的A1085材料、A3003材料等各种材料。另外其厚度优选大致为5μm～100μm。另外，铜箔也是同样的，优选使用轧制铜箔、电解铜箔。

[0046] 本发明的电化学元件在锂二次电池之中为锂离子二次电池的情况下，典型的是铝箔用于正极侧、铜箔用于负极侧，但不限定于此。

[0047] (被覆层)

[0048] 被覆层含有粘合剂和碳粒子。另外，被覆层可以在金属箔的单面形成，也可以在两面形成。

[0049] (粘合剂)

[0050] 作为本发明中的粘合剂，使用选自甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟乙基乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基淀粉、羟丙基淀粉、糊精、普鲁兰多糖、葡聚糖、瓜尔胶、羟丙基瓜尔胶(以下，将它们统称为含有葡萄糖

和/或半乳糖作为构成糖的、可溶于有机溶剂的多糖)中的至少一种。

[0051] 从交联点和对有机溶剂的溶解性方面来看,更优选羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基淀粉、羟丙基淀粉、羟丙基瓜尔胶。

[0052] 另外,也可以含有在粘合剂中含有上述葡萄糖和/或半乳糖作为构成糖的、可溶于有机溶剂的多糖以外的化合物,作为该化合物可列举例如,含有可溶于有机溶剂的葡萄糖和/或半乳糖作为构成糖的多糖以外的离子透过性化合物、交联剂等。

[0053] 作为该离子透过性化合物,是简单的具有离子透过性的化合物即可,例如,作为多糖类高分子化合物的、壳多糖(chitin)、壳聚糖(chitosan)、琼脂糖、直链淀粉(amylose)、支链淀粉、海藻酸、菊粉(inulin)、卡拉胶(carrageenan)、肝糖、葡甘露聚糖(glucomannan)、硫酸角质素(Keratan sulfate)、聚唾液酸(colominic acid)、硫酸软骨素(chondroitin sulfate)、纤维素、淀粉、透明质酸(hyaluronic acid)、果胶、果胶酸、硫酸乙酰肝素(heparan sulfate)、果聚糖(levan)、革兰明糖(graminan)、香菇多糖(lentinan)、凝胶多糖(curdlan)和它们的衍生物、聚乙烯醇、(甲基)丙烯酸及其衍生物的聚合物等,但不特别限制。

[0054] 从对金属箔的密合这一观点来看,更优选壳多糖、壳聚糖和它们的衍生物。

[0055] 作为交联剂,可以使用2价以上的有机酸或其衍生物。具体而言,作为2价以上的有机酸,可列举酞酸(phthalic acid)、异酞酸、对酞酸等的2价的芳香族羧酸;偏苯三酸(trimellitic acid)、苯均四酸(pyromellitic acid)、联苯四羧酸、二苯酮四羧酸等的3价以上的芳香族羧酸、琥珀酸、马来酸、酒石酸、苹果酸、胶酸、衣康酸、肥酸等的2价的链状脂肪族羧酸;柠檬酸、1,2,3,4-丁烷四羧酸等的3价以上的链状脂肪族羧酸、2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸等的有机酸和它们的酸酐、丙烯酰胺、o-或m-或p-苯二甲胺等的氨基化合物、丙烯腈等的腈化合物和o-或m-或p-二甲苯二异氰酸酯、2,4-或2,6-甲苯二异氰酸酯等的异氰酸酯化合物、或其衍生物等。可以使用与含有葡萄糖和/或半乳糖作为构成糖的、可溶于有机溶剂的多糖和其以外的离子透过性化合物发生反应由此作为交联剂发挥作用,在金属箔更牢固地配置碳粒子的交联剂。

[0056] 从交联点和耐经时劣化方面来看,更优选偏苯三酸或苯均四酸。

[0057] 被覆层中的粘合剂的量,相对于100质量份碳粒子,优选为10～300质量份、更优选为10～200质量份、进一步优选为15～100质量份。

[0058] (碳粒子)

[0059] 作为被用于被覆层的碳粒子,优选炭黑、石墨、气相法碳纤维、碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯等。

[0060] 作为炭黑的例子,可列举乙炔黑和炉黑等。另外,可以使用科琴黑等的市售品。这些碳粒子可以单独使用一种或组合使用2种以上。从取向性、价格等方面来看更优选乙炔黑。

[0061] 碳粒子可以是球状、鳞片状、块状、无规则形状等的粒子,也可以是针状、棒状、纤维状等的各向异性形状粒子。

[0062] 球状、鳞片状、块状、无规则形状等的碳粒子,其平均一次粒径优选为10nm～5μm、更优选为10nm～100nm。这些碳粒子的平均一次粒径通过使用电子显微镜测量500～1000个粒子的粒径,用数量基准取它们的平均值由此算出。再者,球状以外的形状的情况下,以最

大径(最长径)为粒径,同样地用数量基准取它们的平均值由此作为平均粒径。

[0063] 各向异性形状的碳粒子的单位质量的表面积大、与金属箔、电极活性物质等的接触面积大,因此以少量的添加也能够提高金属箔与电极活性物质之间或电极活性物质彼此间的导电性。作为特别有效的各向异性形状的碳粒子,可列举气相法碳纤维、碳纳米管或碳纳米纤维。从提高导电性的观点来看,气相法碳纤维、碳纳米管或碳纳米纤维的平均纤维径通常为0.001～0.5μm、优选为0.003～0.2μm、平均纤维长通常为1～100μm、优选为1～30μm。再者,平均纤维径和平均纤维长通过使用电子显微镜测量500～1000个的纤维的纤维径和纤维长,用数量基准取其平均值由此算出。

[0064] 碳粒子依据JIS K1469测定出的粉体电阻优选为$5.0\times10^{-1}\Omega\cdot cm$以下。

[0065] 碳粒子在被覆层之中优选含有20～90质量%、更优选含有25～85质量%、进一步优选含有30～80质量%。由此,能够得到具备与金属箔、电极合剂的密合性优异的被覆层的集电体。

[0066] 被覆层可以设置在金属箔表面的一部分,也可以同样地设置在整个面。作为设置在金属箔表面的一部分的形态,可以例示设置在除了金属箔的边缘部分以外的中央部的形态、以小点状、条纹状、网状、格子(grid)状、巢状、漩涡状等的图案设置的形态。被覆层的面积相对于金属箔的面积的比例A1,优选为50～100%、更优选为60～100%、特别优选为70～100%。

[0067] 被覆层的面积相对于金属箔的面积的比例A1的求法如下所述。

[0068] 从法线方向通过显微镜等以低倍率观察集电体上的被覆层的图案,以3处以上的视场对观察像进行照片拍摄。利用图像分析处理对该照片进行二值化,求出显示被覆层的部分的面积Sa和不显示的部分的面积Sb。利用式:A1＝(Sa)/(Sa+Sb)×100,算出被覆层的面积相对于金属箔的面积的比例A1。

[0069] 另外,在简单地利用大块的图案设置被覆层的情况下,也可以使用卡尺等测定长度计算被覆层的面积比例A1来求得。再者,在此金属箔的面积,在将被覆层设置在金属箔两面时是其两面的面积,在设置在金属箔单面时是单面的面积。

[0070] 设置于金属箔的被覆层的量优选为0.2～5g/m^2、更优选为0.5～3g/m^2、最优选为1～2g/m^2。如果设为这样的量,则集电体的贯穿电阻值大幅变低,通过使用该集电体能够构成内阻、阻抗低的锂二次电池等的电化学元件。

[0071] 被覆层的厚度为5μm以下、更优选为4μm以下、进一步优选为3μm以下。被覆层的厚度的下限只要是可发挥被覆层功能的范围就不特别限定,但优选为0.1μm。通过将被覆层的厚度设为上述范围,则被覆层的贯穿电阻值变小,能够减小锂二次电池等的电化学元件的内阻和阻抗。

[0072] (碳粒子的面积率)

[0073] 被覆层中的碳粒子的面积率优选为50%以上且低于100%、更优选为60%以上且低于100%、进一步优选为70%以上且低于100%。该面积率是碳粒子的面积相对于被覆层的面积的比例。通过将该面积率设为上述范围,集电体的贯穿电阻值变小,能够减小使用该集电体得到的锂二次电池的内阻和阻抗。

[0074] 再者,碳粒子的面积率如下地算出。

[0075] 首先,从法线方向通过显微镜等以高倍率观察集电体的设置有被覆层的部分,在3

处以上的视场对观察像进行照片拍摄。调整倍率以使得碳粒子在一个视场显示优选为100个以上、更优选为200个以上、进一步优选为300个以上。再者，调节光量以使得粒子的边界变得明确、并且不产生晕光(halation)。特别是在金属箔使用铝箔等的容易反射光的材料的情况下需要注意。利用图像分析处理对该照片进行二值化，求出显示导电性粒子的部分的面积S1和不显示的部分的面积S0。利用式：A2＝(S1)/(S1+S0)×100，算出碳粒子的面积相对于被覆层的面积的比例A2。将该A2作为碳粒子的面积率。在二值化处理中，照片图像的明暗水平在0～255进行数字值化，例如，将阈值定为110，将0～109判定为「黑」、将110～255判定为「白」。碳粒子在照片像中显示黑的情况较多，因此黑的部分的面积成为碳粒子的面积。

[0076] 面积率如后所述，可以通过变更形成被覆层时的分散介质(有机溶剂)的使用量、涂布液的调制方法、涂布液的涂布方法等来控制。

[0077] (有机溶剂)

[0078] 在电化学元件用集电体的制造方法中，涂布液所含有的有机溶剂只要可以分散碳粒子、粘合剂(选自甲基纤维素等中的至少一种)、和2价以上的有机酸或其衍生物就不特别限制，但可列举例如非质子性极性溶剂和质子性极性溶剂。

[0079] 作为非质子性极性溶剂，可列举醚类、碳酸酯类、酰胺类、酯类等。它们之中优选酰胺类、酯类。

[0080] 非质子性极性溶剂希望涂布后，在热处理的温度以下蒸发。具体而言，优选在常压下的沸点为50～300℃、更优选为100～220℃。如果使用具有这样的沸点的非质子性极性溶剂，则在涂布作业中被覆层涂布液(涂布液)的浓度难以变化，所以容易得到具有规定厚度或涂布量的被覆层。另外，可以通过热处理充分地除去分散介质(有机溶剂)。作为具有上述那样的沸点的非质子性极性溶剂，可列举N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-吡咯烷酮、γ-丁内酯。它们之中，优选N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0081] 另一方面，作为质子性极性溶剂，可列举醇类、多元醇类。

[0082] 如果被覆层涂布液中含有质子性极性溶剂，则能够使被覆层涂布液对于集电体的润湿性提高，使导电性粒子的面积率在上述的范围内均一。质子性极性溶剂希望涂布后，在热处理的温度以下蒸发。具体而言，质子性极性溶剂优选在常压下的沸点为100℃以下。作为优选的质子性极性溶剂，可列举醇类。作为更优选的质子性极性溶剂，可列举乙醇、异丙醇、正丙醇。

[0083] 被覆层涂布液中的分散介质的量优选为20～99质量%、更优选为65～98质量%、进一步优选为80～95质量%。质子性极性溶剂的量不特别限制，但以分散介质的总质量为基准，优选为1～20质量%。通过将分散介质的组成设为这样的值，涂布液成为适当的粘度，因此能够使涂布作业性优异、涂布量、被覆层的厚度以及碳粒子的面积率容易调整到上述范围内，并且在涂布面内均匀。再者，如果增加分散介质的使用量则碳粒子的面积率和被覆层的厚度变小，如果减少分散介质的使用量则碳粒子的面积率和被覆层的厚度变大。

[0084] 被覆层涂布液的粘度在常温下优选为100～50000mPa·s、更优选为100～10000mPa·s、进一步优选为100～5000mPa·s。粘度的测定使用B型粘度计，选择适合于测定的粘度范围的转子、转速来进行。例如在测定数百mPa·s左右的涂布液的粘度的情况下，是转子No.2、60rpm。

[0085] 在本发明中使用的被覆层涂布液，除了上述的碳粒子、粘合剂以外，也可以含有分散剂、增粘剂、防沉淀剂、防结皮剂、消泡剂、静电涂装性改良剂、防流挂剂、匀涂剂、消沫剂、交联催化剂等的添加剂。这些添加剂全都可以使用公知产品，其添加量优选相对于碳粒子与粘合剂的合计量100质量份为10质量份以下。

[0086] 涂布液可以通过使用混合(混炼)机将碳粒子、粘合剂、分散介质、以及根据需要添加的添加剂进行混合(混炼)来制造。涂布液所含有的各成分的混合顺序没有特别限制，但从容易得到均一的涂布液这一观点来看，优选首先调制混合了粘合剂与分散介质的液体，再向其中加入碳粒子进行混合。

[0087] 对于进行混炼时的混炼机没有特别限制，可列举例如，行星式混合机、脱泡捏合机、球磨机、涂料摇摆器(Paint Shaker)、振动磨机、Lodige混合机(Lodige Mixer)等。

[0088] 被覆层涂布液对金属箔的涂布方法没有特别限定。可列举例如浇注法、刮棒涂布法、浸渍法、印刷法等。

[0089] 作为用于调整面积率的手法，可列举凹版涂布机的涂布辊的图案设计、蜡纸型、丝网型的掩模的使用等。

[0090] 热处理为了除去分散介质而进行。热处理的方法没有特别限制，但更优选采用热风的方法。热处理温度优选为100～300℃、更优选为120～250℃。加热时间优选为10秒～10分钟。另外，热处理时也可以利用辊或平板压制被覆层。

[0091] 〔用于制作电化学元件用集电体的涂布液〕

[0092] 用于制作本发明中的电化学元件用集电体的涂布液，含有：选自甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟乙基乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基淀粉、羟丙基淀粉、糊精、普鲁兰多糖、葡聚糖、瓜尔胶、羟丙基瓜尔胶中的少一种；2价以上的有机酸或其衍生物；碳粒子；和有机溶剂。

[0093] 对于各构成要素，与本发明中的电化学元件用集电体的制造方法是同样的。

[0094] 〔电化学元件用电极的制造方法〕

[0095] 本发明中的电化学元件用电极的制造方法，具有：在金属箔上涂布涂布液后，除去所述有机溶剂，在所述金属箔上形成被覆层的工序，所述涂布液含有选自甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟乙基乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基淀粉、羟丙基淀粉、糊精、普鲁兰多糖、葡聚糖、瓜尔胶、羟丙基瓜尔胶中的至少一种、2价以上的有机酸或其衍生物、碳粒子、和有机溶剂；以及在所述被覆层上形成含有电极活性物质的被膜的工序。电极可以是电化学元件的正极，也可以是负极，但优选为正极。

[0096] 再者，对于在金属箔上形成被覆层的工序，与本发明中的电化学元件用集电体的制造方法是同样的。

[0097] 在被覆层上形成含有电极活性物质的被膜的工序，通过在被覆层上涂布含有电极材料和分散介质的电极合剂用涂布液，并除去分散介质来形成电极合剂。电极合剂用涂布液中添加粘合剂和根据需要添加的导电辅助材料。另外，作为其他溶剂，只要不使先形成的被覆层变质，就可以使用公知的溶剂。

[0098] (电极合剂)

[0099] 电极合剂是具备包含电极活性物质的电极材料而构成的。电极合剂在电极材料以

外包含粘合剂。另外，电极合剂中也可以包含导电辅助材料。

[0100] (电极材料)

[0101] 构成电极材料的电极活性物质可以使用公知的物质，例如，在电极为锂二次电池的正极的情况下，优选含锂复合氧化物、氧属(chalcogen)化合物或含锂的橄榄石型磷酸盐之中的1种以上。更具体而言，电极活性物质优选含有钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、钴锰镍酸锂、硫化钛(TiS_2)、橄榄石型磷酸铁锂或橄榄石型磷酸锰锂之中的任一种以上。

[0102] 另外，在电极为锂二次电池的负极的情况下，作为电极活性物质可以使用例如，人造石墨、天然石墨等的碳材料、Sn等的金属、Si等的半金属材料。另外，也可以使用钛酸锂等的锂复合氧化物、氧化钛等的金属氧化物。

[0103] 在作为正极的电极活性物质使用橄榄石型磷酸铁锂和橄榄石型磷酸锰锂的情况下、作为负极的电极活性物质使用Sn等的金属和Si等的半金属的情况下，也可以在电极活性物质的表面附着碳材料。

[0104] 电极活性物质的粒径，优选体积基准的50％累积粒径D50为0.01～50μm。D50若为50μm以下，则在粒子的内部与外部的锂的吸藏·脱离变得均一从而优选。另外，若为0.01μm以上，则粒子结构不会混乱，不会引起性能下降从而优选。

[0105] 在使用电极活性物质本身的比电阻高的物质的情况下，在上述粒径的范围之中，优选使用粒径小的物质。例如在使用橄榄石型磷酸铁锂或橄榄石型磷酸锰锂的情况下，平均粒径D50优选为0.01～0.5μm的范围。

[0106] 作为锂二次电池以外的电化学元件可列举双电层电容器。在电极为双电层电容器的电极的情况下，作为电极活性物质的例子可列举活性炭，其BET比表面积为800～2500m^2/g、采用Microtrac粒度分布计测定出的50％累积粒径(μm)(中径)优选为1μm～50μm。

[0107] 作为电极合剂的粘合剂，可以例示聚乙烯、聚丙烯、乙烯丙烯共聚物、乙烯丙烯三元共聚物、丁二烯橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶、丁基橡胶、聚四氟乙烯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚偏二氟乙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚环氧氯丙烷(polyepichlorohydrin)、聚磷腈(polyphosphazene)、聚丙烯腈等。粘合剂的添加量优选相对于电极合剂的干燥质量为0.1～10质量％。

[0108] 另外，如果可充分确保电极材料本身的电传导性就不需要特别添加导电辅助材料，但为了提高电极的性能也可以添加。但是，如果过量地添加则电极合剂中的电极材料的配合比相对地下降，充放电容量下降，因此有无添加导电辅助材料在弄清楚电极的特性后确定即可。

[0109] 作为导电辅助材料，可列举银粉等的导电性金属粉；炉黑、科琴黑、乙炔黑等的导电性碳粉等。添加导电辅助材料的情况下的添加量相对于正极合剂的干燥质量为5质量％以下，优选为2质量％以下，如果可充分确保正极合剂的电传导性也可以不添加。

[0110] 此外，电极合剂中根据需要也可以含有离子传导性化合物、增粘剂、分散剂、润滑材料等。作为离子传导性化合物，可列举壳多糖、壳聚糖等的多糖类、或者该多糖类的交联物等。作为增粘剂，可列举羧甲基纤维素、聚乙烯醇等。

[0111] 形成于金属箔的电极合剂的量优选为20～400g/m^2、更优选为30～300g/m^2、最优选为50～200g/m^2。若为该范围，则电极中的充放电容量变得充分，并且，也能够抑制电极合剂的剥离。

[0112] 将电极合剂成形后，优选利用辊、平板对正极合剂进行压制。通过压制，能够提高金属箔与正极合剂的密合性。压制压力优选为1t/cm^2～3t/cm^{2}左右。

[0113] 〔电化学元件用集电体〕

[0114] 本发明的电化学元件用集电体，在向金属箔上涂布涂布液后，除去有机溶剂，由此在金属箔上形成被覆层，所述涂布液含有选自甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟乙基乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基淀粉、羟丙基淀粉、糊精、普鲁兰多糖、葡聚糖、瓜尔胶、羟丙基瓜尔胶中的至少一种、2价以上的有机酸或其衍生物、碳粒子、和有机溶剂。

[0115] 再者，作为碳粒子、有机溶剂、和金属箔，可以使用上述的物质。

[0116] 〔电化学元件〕

[0117] 本发明的电化学元件是具有一对电极的电化学元件，所述一对电极中至少一方的电极具有：金属箔、在该金属箔上形成的被覆层、和在该被覆层上形成的含有电极活性物质的被膜，被覆层是在金属箔上涂布涂布液后，除去有机溶剂而形成的，所述涂布液含有选自甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟乙基乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基淀粉、羟丙基淀粉、糊精、普鲁兰多糖、葡聚糖、瓜尔胶、羟丙基瓜尔胶中的至少一种、2价以上的有机酸或其衍生物、碳粒子、和有机溶剂。

[0118] 再者，作为碳粒子、有机溶剂、金属箔和电极活性物质，可以使用上述的物质。

[0119] 本发明的电化学元件可以通过包括下述工序的制造方法制造：在金属箔上涂布涂布液后，除去有机溶剂，在金属箔上形成被覆层的工序，所述涂布液含有：选自甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟乙基乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基淀粉、羟丙基淀粉、糊精、普鲁兰多糖、葡聚糖、瓜尔胶、羟丙基瓜尔胶中的至少一种、2价以上的有机酸或其衍生物、碳粒子、和有机溶剂；在被覆层上形成含有电极活性物质的被膜，制作正极和负极之中的至少一方的电极的工序；以及将正极、隔板和负极依次重叠浸渗于有机电解液的工序。

[0120] 再者，对于在金属箔上形成被覆层的工序、以及在被覆层上形成含有电极活性物质的被膜制作电极的工序，与本发明中的电化学元件用电极的制造方法是同样的。

[0121] 在制造锂二次电池的情况下，锂二次电池通常将正极、负极、隔板、和非水电解质封入外装材中而制造。

[0122] 该情况下，可以对正极、负极的任一方使用本发明涉及的制造方法，也可以对正极、负极的两方使用本发明涉及的制造方法。由此，可得到能够进行快速充放电，即使在充放电电流大的条件下也能够维持高的电池容量维持率的锂二次电池。对正极和负极已进行了说明，所以在此对于构成锂二次电池的非水电解质和隔板进行说明。

[0123] (非水电解质)

[0124] 作为非水电解质，例如可以例示锂盐溶解于非质子性溶剂而形成的非水电解质。

[0125] 非质子性溶剂优选为选自碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、γ-丁内酯、和碳酸亚乙烯酯中的至少1种或2种以上的混合溶剂。

[0126] 另外，锂盐可列举$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiSO_3CF_3$、CH_3SO_3Li、CF_3SO_3Li等。

[0127] 另外作为非水电解质，也可以使用所谓的固体电解质、凝胶电解质或熔融盐电解质。作为固体电解质或凝胶电解质，可列举高分子电解质和无机固体电解质。作为高分子电

解质，可列举使用了磺化苯乙烯-烯烃共聚合物、聚环氧乙烷和$MgClO_4$的高分子电解质、具有三甲氧基酯(trimethylene oxide)结构的高分子电解质等。作为被用于高分子电解质的非水系溶剂，优选选自碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、γ-丁内酯、和碳酸亚乙烯酯中的至少1种。

[0128] (隔板)

[0129] 隔板可以使用公知的隔板，可列举例如，无纺布、纺布、微孔质膜等、将它们组合了的材料等，更具体而言，可以适当使用多孔质的聚丙烯膜、多孔质的聚乙烯膜等。也可以在隔板的表面形成含有陶瓷粒子等的耐热层。

[0130] 另外，作为上述非水电解质，在使用固体电解质或凝胶电解质的情况下，非水电解质也可以兼作为隔板。

[0131] (外装材)

[0132] 作为外装材通常使用金属罐、或者将铝箔等的金属箔插入聚对苯二甲酸乙二醇酯和尼龙等的耐热性树脂膜、聚丙烯等的热粘着性树脂而成的层压包装材料。从电池的小型化、轻量化的观点来看，外装材优选为层压包装材料。

[0133] 另外，在制造双电层电容器的情况下，双电层电容器通常是一对电极、和插入该电极之间的隔板根据需要原样地、或者卷绕、或者层叠，与电解质一同封入外装材中来制造。

[0134] 作为双电层电容器的隔板和外装材，可以使用与锂二次电池同样的材料。

[0135] 作为用于双电层电容器的电解质，公知的非水溶剂电解质溶液、水溶性电解质溶液的任一种都可以使用，此外在电解质溶液之外，也可以使用高分子固体电解质和高分子凝胶电解质、离子性液体。

[0136] 作为水溶性电解质溶液，可列举硫酸水溶液、硫酸钠水溶液、氢氧化钠水溶液等。

[0137] 作为非水溶剂电解质溶液，可列举使用将由以$R^1R^2R^3R^4N^+$或$R^1R^2R^3R^4P^+$表示的阳离子(R^1、R^2、R^3、R^4各自独立地是碳原子数1～10的烷基或烯丙基)、和BF^{4-}、PF^{6-}、ClO^{4-}等的阴离子构成的季铵盐或季磷盐作为电解质、使用碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等的碳酸酯系非水溶剂作为溶剂的溶液。电解质和溶剂也可以分别组合使用二种类以上。

[0138] 在此，以作为电化学元件制造锂二次电池和双电层电容器的情况为例，说明了本发明，但本发明不限定于此。如上所述，如果使用由本发明制造出的集电体，则能够降低电化学元件的内阻，本发明可以应用于需要降低内阻的所有电化学元件。

[0139] 本发明的电化学元件可以在各种领域中使用。例如，可列举个人计算机、平板计算机、笔记本计算机、便携电话、收音机、电子笔记体、电子辞典、PDA(Personal Digital Assistant)、电子仪表、电子钥匙、电子标签、电力储存装置、电动工具、玩具、数码照相机、数码摄像机、AV设备、清扫机等的电·电子设备；电动汽车、混合动力汽车、电动摩托车、混合动力摩托车、电动自行车、电动辅助自行车、铁路设施、航空器、船舶等的交通设施；太阳光发电系统、风力发电系统、潮力发电系统、地热发电系统、热差发电系统、振动发电系统等的发电系统等。

[0140] 接着，将锂二次电池作为电化学元件的例子，表示本发明的实施例和比较例，更具体地说明本发明。再者，本发明的范围不被本实施例所限制。

[0141] 采用本发明中的电化学元件用集电体的制造方法制造出的集电体的特性用以下的方法测定。

[0142] (贯穿电阻值)

[0143] 以宽度20mm、长度100mm的尺寸切取2枚集电体。以涂布面彼此相对的方式使切取的2枚集电体接触。其接触面调整为20mm×20mm，置于氯乙烯板上。对2枚集电体接触的部分施加1kg/cm^{2}的载荷使该接触部分固定。将集电体彼此不接触的各端部与AC毫欧表接合，测定了集电体的贯穿电阻值(直流电阻)。

[0144] (被覆层的厚度)

[0145] 用测微计分别测定在金属箔上形成的设置有被覆层的部分、和没有设置被覆层的部分，求得其差量，由此求得被覆层的厚度。

[0146] (涂布液和集电体的制造)

[0147] (实施例1～10)

[0148] 依据表1所示的配方将原材料放入溶解型搅拌机中，以300rpm的转速混合10分钟。接着，使用均质器(家田贸易株式会社制、制品名PRO200)以20000rpm处理30秒，得到了在分散介质中均匀地分散有碳粒子等的被覆层涂布液。再者，在表1中，碳粒子(A)、粘合剂(B)、交联剂(C)和分散介质的量之和为100质量份。

[0149] 准备由被碱洗涤了的A1085材构成的厚度30μm的铝箔。

[0150] 使用敷贴器，在铝箔的两面采用浇注法涂布上述的被覆层涂布液。其后，以180℃进行3分钟的热处理使其干燥，得到了设置有被覆层的集电体1～10。得到的集电体的特性示于表2。再者，表1中的简称的意思如下所述。

[0151] • NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[0152] • IPA:异丙醇

[0153] • AB:乙炔黑

[0154] • GP:石墨

[0155] (比较例1)

[0156] 直接利用由被碱洗涤了的A1085材构成的厚度30μm的铝箔，与实施例同样地测定了集电体的特性。将特性示于表2。

[0157]

表 1

		碳微粒(A)		粘合剂(B)		交联剂(C)		分散介质[质量份]		碳微粒的比率[质量%] (A)/{(A)+(B)+(C)}×100
		种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	NMP	IPA	
实施例	1	AB	2.5	羟乙基纤维素	2.5	苯均四酸	2.5	87.5	5	33.3
	2	GP	8	羟乙基纤维素	3	苯均四酸	3	81	5	57.1
	3	AB	5	羟丙基纤维素	2.5	苯均四酸	2.5	85	5	50.0
	4	GP	15	羟丙基纤维素	3	苯均四酸	3	74	5	71.4
	5	AB	10	羟乙基淀粉	2.5	苯均四酸	2	80	5.5	69.0
	6	GP	8	羟乙基淀粉	2.5	苯均四酸	2.5	82	5	61.5
	7	AB	15	羟丙基淀粉	2.5	苯均四酸	2	75	5.5	76.9
	8	GP	10	羟丙基淀粉	2.5	苯均四酸	2	80	5.5	69.0
	9	AB	5	羟丙基瓜尔胶	2	苯均四酸	2	81	10	55.6
	10	GP	10	羟丙基瓜尔胶	2	苯均四酸	2	71	15	71.4

[0158] 表2

[0159]

		被覆层的厚度[μm]	贯穿电阻值[mΩ]
集电体	1	0.5	145
	2	1.5	93
	3	1.1	133
	4	4.3	101
	5	2.5	81
	6	1.4	87
	7	3.2	77
	8	2.1	85
	9	1.0	118
	10	2.0	83
比较例	1	0	10000

[0160] (锂离子电池的制造和评价)

[0161] (实施例11～20、比较例2)

[0162] 将实施例1～10和比较例1中得到的集电体切取为10cm×10cm的大小。将钴酸锂(日本化学工业株式会社制、商品名セルシードC)95质量份、乙炔黑(电化学工业株式会社制、デンカブラック(粉状品))2质量份、聚偏二氟乙烯(株式会社クレハ制、商品名KF聚合物#1120)3质量份、和N-甲基-2-吡咯烷酮(工业用等级)95质量份混合得到浆液。将该浆液涂布到切取出的集电体的两面。其后,使其干燥,进行压制而形成单面50μm厚的正极活性物质层,将其作为正极。

[0163] 另一方面,将人造石墨(昭和电工株式会社制、商品名SCMG-AR)94质量份、乙炔黑(电化学工业株式会社制、商品名デンカブラック(粉状品))1质量份、聚偏二氟乙烯(株式会社クレハ制、商品名KF聚合物#9130)5质量份、和N-甲基-2-吡咯烷酮(工业用等级)94质量份混合得到浆液。将该浆液涂布到10μm厚的电解铜箔的两面,使其干燥,进行压制而形成单面55μm厚的负极活性物质,将其作为负极。

[0164] 在正极与负极之间插入隔板(POLYPORE International,inc.制、商品名Celgard2500),交替层叠设计容量1Ah所需要的枚数。利用超声波焊接机对正极安装铝片电极、对负极安装镍片电极。将它们放入袋状的铝层压包装材料中,利用60℃的真空干燥机除去水分。其后,作为有机电解液注入LiPF6溶液(キシダ化学株式会社制),在真空气氛浸渗24小时。用真空封口器将铝层压包装材料的开口部密封由此制造出锂二次电池。

[0165] 使用阻抗器采用AC阻抗法以1kHz的测定频率测定了得到的锂二次电池的内阻。

[0166] 采用如下的方法评价了得到的锂二次电池的循环特性。使用充放电装置(东洋系统株式会社制),将电流速率依次变为0.2C、2C、20C,测定了各自的200循环后的容量。以0.2C时的容量为基准,算出2C和20C时的容量维持率。再者,截止电压在2.7～4.2V下SOC为100%进行测定。结果示于表3。

[0167] 表3

[0168]

			容量维持率		
			内阻[mΩ]	2C[%]	20C[%]
实施例	11	集电体1	19	92	59
	12	集电体2	12	94	63
	13	集电体3	17	93	60
	14	集电体4	13	95	62
	15	集电体5	15	93	60
	16	集电体6	12	94	64
	17	集电体7	12	94	62
	18	集电体8	13	93	63
	19	集电体9	16	93	61
	20	集电体10	12	95	63
比较例	2	比较例1的集电体	51	90	20

[0169] 如表3所示，可知使用本发明的集电体制造出的锂二次电池，内阻小、无论电流速率如何循环特性都优异。