

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009年7月16日 (16.07.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/087731 A1

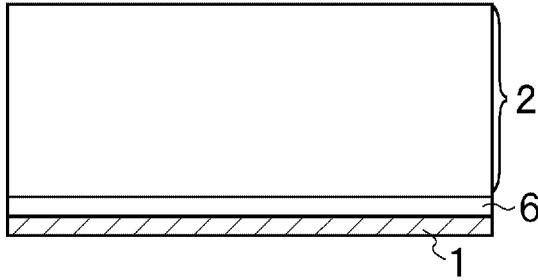
- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/04* (2006.01)      *H01M 4/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/003929
- (22) 国際出願日: 2008年12月24日 (24.12.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2008-002836 2008年1月10日 (10.01.2008) JP  
特願2008-051501 2008年3月3日 (03.03.2008) JP  
特願2008-138069 2008年5月27日 (27.05.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (*SANYO ELECTRIC CO., LTD.*) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 鉢谷伸宏 (*SAKITANI, Nobuhiro*) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP).  
井町直希 (*IMACHI, Naoki*) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 目次誠, 外 (*METSUGI, Makoto et al.*); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町1丁目5番4号 大同生命ビル6階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a nonaqueous electrolyte secondary battery wherein an electrode having a mixture layer formed on a collector by using an aqueous slurry is used. The nonaqueous electrolyte secondary battery can be efficiently produced, while exhibiting high adhesion strength within the electrode. In addition, the nonaqueous electrolyte secondary battery has improved battery performance. Specifically disclosed is a nonaqueous electrolyte secondary battery having a positive electrode, a negative electrode and a nonaqueous electrolyte. The nonaqueous electrolyte secondary battery is characterized in that at least one of the positive electrode and the

negative electrode is obtained by forming a precoat layer (6), which is composed of a latex binder and an aqueous dispersant, on a collector (1), then forming a mixture layer (2) on the precoat layer (6) by applying thereto an aqueous slurry containing an active material, a latex binder and an aqueous dispersant, and then drying the mixture layer (2).

(57) 要約: 水系スラリーを用いて集電体上に合剤層を形成した電極を用いた非水電解質二次電池において、効率良く生産することができ、電極内での密着強度が高く、電池性能を高めることができる非水電解質二次電池を得る。正極と、負極と、非水電解質とを有する非水電解質二次電池であって、正極及び負極のうちの少なくとも一方の電極が、集電体1上にラテックス系接着剤及び水系分散剤からなるプレコート層6を形成し、該プレコート層6の上に、活物質、ラテックス系接着剤及び水系分散剤を含む水系スラリーを塗布して合剤層2を形成した後乾燥して得られる電極であることを特徴としている。

WO 2009/087731 A1

## 明細書

### 非水電解質二次電池及びその製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池などの非水電解質二次電池及びその製造方法に関するものである。

#### 背景技術

[0002] 小型・軽量という特徴から、リチウムイオン二次電池は、携帯機器の駆動電源として広く普及している。近年では、電動工具やアシスト自転車、さらにはHEV等の用途への展開も期待されており、リチウムイオン二次電池の需要は高まる一方である。しかしながら、数量の伸び以上に価格低下は年々厳しさを増しており、コストダウンや市場の需要に応えるため生産体制を構築することが電池メーカーの責務となっている。

[0003] 電池の作製工程は、電極作製工程、電極巻取り工程、注液工程、検査工程に分類される。電極作製工程においては、集電体へのスラリーの塗工及び乾燥をどのように速めるかが重要である。乾燥を速めるためには、乾燥温度を高くすることが好ましい。しかしながら、電極を作製するためのスラリーには、複数の成分が混合して含まれており、電極の品質を高めるためには、電極の厚さ方向に均質な組成の電極を作製することが必要である。電極の組成が均質でなくなると、(1)電気抵抗のばらつき、(2)電極接着密度のばらつきなどを生じるおそれがある。乾燥温度を高くすると、電極の厚さ方向の組成が不均一になるというおそれがある。

[0004] 特に、近年においては、環境衛生面から、電極を作製するスラリーとして、有機溶剤を用いない水系スラリーが要望されている。このような水系スラリーを用いて電極を作製する場合、乾燥温度を高くすると、合剤層の集電体に対する密着強度が大きく低下するという課題があることを、本発明者らは見出した。合剤層と集電体との密着性を改善する方法として、特許文献1においては、集電体表面に負極合剤層と同一成分の薄膜を予め塗布して形成し

、密着性を改善することが提案されている。また、特許文献2及び特許文献3においては、負極活性物質層と集電体の間に、電子伝導性を有する高分子化合物層を形成することが提案されている。しかしながら、これらの従来技術は、溶剤系スラリーを用いて電極を作製する場合における密着性の改善や、接触抵抗の低減を図ろうとするものであり、水系スラリーを用いた場合において、乾燥温度を高くすることにより生じる密着強度の低下を改善するものではなかった。

特許文献1：特開平11-86850号公報

特許文献2：特開平5-135759号公報

特許文献3：特開平3-165458号公報

## 発明の開示

[0005] 本発明の目的は、水系スラリーを用いて集電体上に合剤層を形成した電極を用いた非水電解質二次電池において、効率良く生産することができ、電極内での密着強度が高く、電池性能を高めることができる非水電解質二次電池及びその製造方法を提供することにある。

[0006] 本発明の非水電解質二次電池は、正極と、負極と、非水電解質とを有する非水電解質二次電池であって、正極及び負極のうちの少なくとも一方の電極が、集電体上にラテックス系接着剤及び水系分散剤からなるプレコート層を形成し、該プレコート層の上に、活性物質、ラテックス系接着剤及び水系分散剤を含む水系スラリーを塗布して合剤層を形成した後乾燥して得られる電極であることを特徴としている。

[0007] 本発明者らは、水系スラリーを用いて集電体上に合剤層を形成した電極において、乾燥温度を高くした場合に密着強度が低下する原因について検討した結果、合剤層中に含有される接着剤が、乾燥の際、合剤層内に生じた熱的対流により移動し、合剤層の表面に偏在するためであることを見出した。

[0008] 図2は、合剤層内における対流による接着剤の移動を説明するための断面図である。図2(a)に示すように、集電体1の上に、合剤層2が設けられており、合剤層2中の接着剤3は、熱風4を当てて乾燥する際、合剤層2内

に生じた対流5により上方へ移動する。この結果、図2（b）に示すように、合剤層2の表面に結着剤3が偏在し、集電体1と合剤層2の界面における結着剤の量が減少するため、集電体1に対する合剤層2の密着強度が低下することがわかった。

[0009] 図1に示すように、本発明によれば、集電体1上にラテックス系結着剤及び水系分散剤からなるプレコート層6を形成し、該プレコート層6の上に、活物質、ラテックス系結着剤及び水系分散剤を含む水系スラリーを塗布して合剤層2を形成した後、これらを乾燥して電極を作製する。本発明では、このようにして得られる電極を、正極及び負極のうちの少なくとも一方の電極として用いている。

[0010] 本発明によれば、集電体と合剤層の間にラテックス系結着剤及び水系分散剤からなるプレコート層を形成しているので、合剤層を乾燥する際に、合剤層中のラテックス系結着剤が合剤層の表面に移動しても、集電体と合剤層の界面におけるラテックス系結着剤の濃度を高く保持することができる。このため、密着強度を高めることができる。また、乾燥温度を高めることができるので、電極の作製を効率良く行うことができる。

[0011] また、電極における密着強度を高めることができるので、電池性能を向上させることができ、高い信頼性を得ることができます。活物質材料は、充放電時に伴う膨張収縮の変化が大きく、電極に応力がかかり易い。このような充放電を繰り返すことにより、電極から活物質が剥離したりする場合があるが、本発明によれば、密着強度を高めることができるので、このような活物質の剥離等を抑制することができる。このため、電池性能を向上させることができ、長期における信頼性を高めることができる。

[0012] 本発明において、プレコート層のラテックス系結着剤は、必ずしも合剤層のラテックス系結着剤と同じものである必要はないが、合剤層のラテックス系結着剤と同じラテックス系結着剤を用いることにより、電極内の組成をより均一にすることができ、より密着強度を高めることができる。具体的には、プレコート層のラテックス系結着剤と合剤層のラテックス系結着剤とが、

同じ組成及び組成比を有することが好ましく、同じ組成、組成比及び重合度を有することがさらに好ましい。

[0013] また、本発明において、プレコート層の水系分散剤は、合剤層の水系分散剤と同じものである必要はないが、合剤層の水系分散剤と同じ水系分散剤を用いることにより、電極内の組成をより均一にすることができ、より密着強度を高めることができる。具体的には、プレコート層の水系分散剤と合剤層の水系分散剤とが、同じ組成及び組成比を有することが好ましく、同じ組成、組成比及び重合度を有することがさらに好ましい。

具体的には、例えば、プレコート層の水系分散剤と合剤層の水系分散剤との両方を、カルボキシメチルセルロースとすることが好ましく、同じ重合度のカルボキシメチルセルロースとすることがより好ましく、同じ重合度及びエーテル化度のカルボキシメチルセルロースとすることがさらに好ましい。

[0014] 本発明において用いるラテックス系接着剤は、特に限定されるものではなく、活物質を含む水系スラリーにおいて、接着剤として用いることができるものであればよい。具体的な例としては、スチレン-ブタジエンラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンラテックス、アクリル酸エステル系ラテックス、酢酸ビニル系ラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエンラテックス、及びこれらのカルボキシ変性体などが挙げられる。

[0015] 本発明において用いる水系分散剤としては、活物質を含む水系スラリーに含有させができる水系分散剤であれば、特に制限されることなく用いることができる。具体的な例としては、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。

水系分散剤として用いられるカルボキシメチルセルロースのエーテル化度は、0.5～0.8の範囲であることが好ましく、0.6～0.8の範囲であることがより好ましく、0.65～0.75の範囲であることがさらに好ましい。カルボキシメチルセルロースのエーテル化度を0.8以下とすることによって電極の密着強度をより高めることができる。カルボキシメチルセルロースのエーテル化度が0.5を下回ると、カルボキシメチルセルロース

の水に対する溶解度が低下する傾向にある。

- [0016] プレコート層におけるラテックス系接着剤と水系分散剤の重量比（ラテックス系接着剤：水系分散剤）は、0.5：1～10：1の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは、1：1～5：1の範囲内である。プレコート層中のラテックス系接着剤の比率を高めると合剤層の密着強度が高まる傾向にあるが、プレコート層の表面における粘着性も高まる傾向にあるため、その後の合剤層作製工程において問題が生じやすくなる傾向にある。また、プレコート層中のラテックス系接着剤の比率が少なくなると密着強度が低下する傾向にある。従って、ラテックス系接着剤とカルボキシメチルセルロースの重量比は0.5：1～10：1の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは、1：1～5：1の範囲内である。
- [0017] 本発明において、プレコート層の厚みは、1μm以下であることが好ましい。プレコート層の厚みが1μmを超えると、その上に合剤層を形成した後乾燥して得られる電極において、合剤層中の活物質と集電体との接触が不十分となり、良好な集電性が得られない場合がある。プレコート層の厚みの下限値は、特に限定されるものではないが、一般には0.01μm以上することが好ましい。プレコート層の厚みが薄くなりすぎると、密着強度が高められるという本発明の効果が十分に得られない場合がある。従って、プレコート層の厚みは、0.01～1μmの範囲であることが好ましくは、さらに好ましくは、0.1～1μmの範囲である。
- [0018] 本発明において、プレコート層を塗布する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、グラビアコート法が挙げられる。グラビアコート法を用いて塗布することにより、厚みが薄くても均一なプレコート層を形成することができる。
- [0019] 本発明に従い、プレコート層を形成する電極は、正極及び負極のいずれであってもよい。近年、負極の作製において、水系スラリーを用いることが検討されており、このような水系スラリーを用いる負極の形成において、本発明を適用することができる。しかしながら、水系スラリーを用いて正極を作

製する場合も、本発明を適用することができるものである。

- [0020] 負極活物質としては、特に限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池において負極活物質として用いることができるものであればいずれのものでもよい。例えば、グラファイト（黒鉛）、コークス、酸化スズ、金属リチウム、珪素、及びこれらの混合物などが挙げられる。
- [0021] また、正極活物質についても、リチウムイオン二次電池に用いることができる正極活物質であれば特に限定されるものではなく、コバルト酸リチウムなどのリチウム含有遷移金属酸化物を挙げることができる。コバルト酸リチウム以外の具体例としては、 $Ni-CO-Mn$  系のリチウム複合酸化物、 $Ni-Mn-Al$  系のリチウム複合酸化物、 $Ni-CO-Al$  系のリチウム複合酸化物などのニッケルを含むリチウム複合酸化物や、スピネル型マンガン酸リチウム、オリビン型燐酸鉄リチウムなどが挙げられる。
- [0022] 本発明において、プレコート層を形成するための水溶液におけるラテックス系接着剤及び水系分散剤の合計の濃度は、使用するラテックス系接着剤及び水系分散剤の種類などにより適宜調製されるものであるが、一般には、0.2～15重量%となるように調製することができる。
- [0023] 本発明における非水電解質は、特に限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池に用いることができる非水電解質を用いることができる。
- [0024] 非水電解質の溶質としては、例えば、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiPF_{6-x}(C_nF_{2n+1})_x$ （ただし、 $1 < x < 6$ 、 $n = 1$ または $2$ ）などが挙げられる。これらは1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。
- [0025] また、非水電解質二次電池の溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、γ-ブチロラクトン（GBL）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）などを用いることができる。好ましくは、環状カーボネートと、鎖状カーボネートとを組合せて用いられる。
- [0026] 非水電解質中における溶質の濃度としては、特に限定されるものではない

が、0.8～1.8モル／リットルの濃度が挙げられる。

[0027] 本発明の製造方法は、上記本発明の非水電解質二次電池を製造することができる方法であり、集電体の上にプレコート層を形成する工程と、プレコート層の上に、活物質、ラテックス系結着剤及び水系分散剤を含む水系スラリーを塗布して合剤層を形成した後乾燥させる工程とを備えることを特徴としている。

[0028] 本発明の非水電解質二次電池の製造方法は、上記の電極の製造方法を含むことを特徴とするものである。従って、上記の製造方法により得られた電極は、電極内の密着強度が高く、電池性能を高めることができる。また、水系スラリーを塗布した後、高い乾燥温度で乾燥することができるので、効率良く電極を生産することができる。

[0029] 水系スラリーを塗布した後、乾燥する際の乾燥温度は、特に限定されるものではないが、40～150°Cの範囲の温度が挙げられる。

[0030] 上記のようにしてプレコート層の上に合剤層を形成した後、通常の電極作製工程と同様に、電極を圧延することが好ましい。このような圧延工程により、合剤層中の活物質を集電体に効率良く接触させ、集電性を高めることができる。

#### (発明の効果)

[0031] 本発明によれば、水系スラリーを用いて集電体上に合剤層を形成した電極を用いた非水電解質二次電池において、効率良く生産することができ、電極内の密着強度が高く、電池性能を高めることができる非水電解質二次電池とすることができます。

#### 図面の簡単な説明

[0032] [図1]図1は、本発明に従い、集電体の上にプレコート層を形成し、プレコート層の上に合剤層を形成した状態を示す断面図である。

[図2]図2は、従来の電極において、乾燥工程により結着剤が合剤層表面に移動する状態を説明するための断面図である。

[図3]図3は、電極の断面を示す電子顕微鏡写真である。

## 符号の説明

- [0033] 1 … 集電体  
2 … 合剤層  
3 … 結着剤  
4 … 热風  
5 … 対流  
6 … プレコート層  
1 0 … 界面  
1 1 … 下層  
1 2 … 中層  
1 3 … 上層

## 発明を実施するための最良の形態

[0034] 以下、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

[0035] (実施例 1)

### [負極の作製]

カルボキシメチルセルロース (CMC : 品番「1380」: ダイセル化学工業株式会社製 : エーテル化度 1.0 ~ 1.5) を、純水に 1 重量% となるように溶解させ、この CMC 水溶液中に、スチレンブタジエンゴム (SBR) ラテックスを固形分重量比 (CMC : SBR) で 1 : 1 となるように添加し、混合した。

[0036] このように作製した CMC-SBR 水溶液を、集電体である銅箔の両面に、150 メッシュのグラビアロールを用いて、1.0 m/分の速度で塗布し、第 1 乾燥室 (70°C) と、第 2 乾燥室 (105°C) に通して乾燥し、プレコート層を形成した。プレコート層の両面における塗布量は、0.5 mg/10 cm<sup>2</sup> であり、片面におけるプレコート層の厚みは、0.2 μm とした。

[0037] 次に負極活性物質としての人造黒鉛と、上記と同じ CMC : 1380 及び S

B Rを重量比（活物質：CMC：S B R）で、98：1：1となるように純水中でこれらを混合し、水系スラリーを作製した。次に、プレコート層を両面に形成した銅箔の両面上に水系スラリーを塗布し、合剤層を形成した。形成した合剤層は、長さ4mの連続乾燥室を用いて乾燥した。第1乾燥室（長さ2m）の温度を115°Cとし、第2乾燥室（長さ2m）の乾燥温度を120°Cに設定し、1.5m／分の速度でこれらの乾燥室を通過させ、合剤層を乾燥させた。その後、充填密度1.60g／m<sup>3</sup>となるように圧延した。得られた電極を、本発明負極tとする。

[0038] [正極の作製]

正極活物質としてのコバルト酸リチウムと、炭素導電剤であるアセチレンブラックと、結着剤であるポリフッ化ビニリデン（P V D F）を、重量比（活物質：導電剤：結着剤）で、95：2.5：2.5となるようにN-メチルピロリドン（N M P）中に混合し、正極作製用スラリーを調製した。

[0039] 上記の正極作製用スラリーを、アルミニウム箔の両面上に塗布し、乾燥した後、充填密度が3.60g／m<sup>3</sup>となるように圧延した。

[0040] [非水電解液の調製]

エチレンカーボネート（E C）とジエチルカーボネート（D E C）の3：7の容積比の混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1.0モル／リットルとなるように溶解し、非水電解液として用いた。

[0041] [電池の組立]

正極及び負極のそれぞれにリード端子を取り付け、セパレータ（ポリエチレン製：膜厚16μm、空孔率47%）を介して、正極及び負極を重ね合せ、これを渦巻き状に巻き取ったものをプレスして、扁平状に押し潰した電極体を作製した。この電極体を電池外装体としてのアルミニウムラミネートに入れ、その後上記非水電解液を注入し、注入後封止して、リチウムイオン二次電池（本発明電池T）を作製した。この電池の設計容量は750mA hである。なお、電池の設計容量は、4.20Vまでの充電終止電圧を基準にして設計を行った。

## [0042] (実施例 2)

カルボキシメチルセルロース（CMC：1380）とスチレンブタジエンゴム（SBR）とを固形分重量比（CMC：SBR）で1：3となるように混合し、プレコート層を形成した以外は、上記実施例1と同様にして負極を作製した。この負極を、本発明負極t2とした。この本発明負極t2を用いる以外は、上記実施例1と同様にして本発明電池T2を作製した。

## [0043] (実施例 3)

カルボキシメチルセルロース（CMC：1380）とスチレンブタジエンゴム（SBR）とを固形分重量比（CMC：SBR）で1：5となるように混合し、プレコート層を形成した以外は、上記実施例1と同様にして負極を作製した。この負極を、本発明負極t3とした。この本発明負極t3を用いる以外は、上記実施例1と同様にして本発明電池T3を作製した。

## [0044] (実施例 4)

カルボキシメチルセルロース（CMC：品種「BSH-12」：第一工業製薬株式会社社製：エーテル化度0.65～0.75）を、純水に0.5重量%となるように溶解させ、このCMC水溶液中に、スチレンブタジエンゴム（SBR）ラテックスを固形分重量比（CMC：SBR）で1：3となるように添加し、混合して得られたCMC-SBR水溶液を用いてプレコート層を形成した以外は、上記実施例1と同様にして負極を作製した。この負極を、本発明負極t4とした。

## [0045] (実施例 5)

合剤層の形成に用いた水系スラリーの作製にカルボキシメチルセルロース（CMC：品種「BSH-12」：第一工業製薬株式会社社製：エーテル化度0.65～0.75）を用いたこと以外は、上記実施例2と同様にして負極を作製した。この負極を、本発明負極t5とした。

## [0046] (実施例 6)

カルボキシメチルセルロース（CMC：品種「B S H - 1 2」：第一工業製薬株式会社社製：エーテル化度0.65～0.75）を、純水に0.5重量%となるように溶解させ、このCMC水溶液中に、スチレンブタジエンゴム（SBR）ラテックスを固形分重量比（CMC：SBR）で1：3となるように添加し、混合して得られたCMC-SBR水溶液を用いてプレコート層を形成した以外は、上記実施例5と同様にして負極を作製した。この負極を、本発明負極t6とした。

[0047] (比較例1)

プレコート層を形成しない以外は、上記実施例1と同様にして負極を作製した。この負極を、比較負極r1とした。この比較負極r1を用いる以外は、上記実施例と同様にして比較電池R1を作製した。

[0048] (比較例2)

プレコート層を、CMC：1380のみを含む1重量%のCMC水溶液で形成すること以外は、上記実施例1と同様にして負極を作製した。この負極を比較負極r2とした。

[0049] (比較例3)

プレコート層を、SBRのみを含む1重量%のSBR水溶液で形成すること以外は、上記実施例1と同様にして負極を作製した。この負極を比較負極r3とした。

[0050] (比較例4)

第1乾燥室（長さ2m）の乾燥温度を60°Cとし、第2乾燥室（長さ2m）の乾燥温度を110°Cとし、1m/分の速度でこれらの乾燥室を通過させて乾燥する以外は、上記比較例1と同様にして負極を作製した。従って、ここでは、プレコート層を形成せずに負極を作製した。この負極を、比較負極r4とした。

[0051] (比較例5)

プレコート層を形成しないこと以外は、上記実施例5と同様にして負極を作製した。この負極を比較負極r5とした。

## [0052] [結着剤の分布状態の観測]

比較負極 r 1 の合剤層中の結着剤の分布状態を、以下のようにして観測した。

[0053] 圧延後の比較負極 r 1 について、クロスセクションポリッシャー（「SM-09010」、JEOL社製）で断面を切り出した。2重量%のOsO<sub>4</sub>水溶液0.3mlを、シャーレに滴下し、その近傍に直接触れないように、断面を切り出した負極を設置した。その後シャーレの蓋を閉め、2時間放置することによって、負極の合剤層中に含有されている結着剤が有する二重結合部にOsを吸着させた。すなわち、二重結合がOsによって酸化されることを利用し、Osの分布を測定することにより、間接的に電極内部における結着剤の分布を測定した。測定は、EDX（「JSM-6500F」、JEOL社製）を用いて行った。

[0054] 図3は、負極の断面を示す電子顕微鏡写真である。集電体1と合剤層2の界面10より上の部分について、二重結合の分布を測定した。合剤層2の上層13、中層12、及び下層11のそれぞれの部分における二重結合の割合（%）を測定し、表1にその結果を示した。

## [0055] [表1]

	結着剤の存在割合(%)
上層	44
中層	33
下層	23

[0056] 表1に示すように、結着剤の存在割合は、合剤層全体において均一ではなく、下層より中層が高く、中層より上層のほうが高くなっている、結着剤が

合剤層の表面近傍に偏在していることが確認された。

[0057] [プレコート層厚み測定]

なお、実施例1～3において、以下の方法でプレコート層の厚みを測定した。負極集電体上にプレコート層を形成した後、その表面にVG Microtech製SPUTTER COATER (SC7640) で金コート層を形成した。JEOL製クロスセクションポリッシャー (SM-09010) で断面を切り出し、JEOL製SEM (JSM-6500F) で集電体層と金コート層のギャップを測定することによってプレコート層の厚みを測定した。実施例1～3におけるプレコート層の厚みの測定結果を表3に示す。表3に示すように、実施例1～3の全てにおいて、厚み0.2μmのプレコート層が形成されていることを確認した。

[0058] [負極の密着強度の評価]

本発明負極t、及び比較負極r1～r4の負極について、密着強度を以下のようにして評価した。引張圧縮試験機（「SV-5」及び「DRS-5R」、今田製作所製）を用い、負極の合剤層表面に、3cm<sup>2</sup>の粘着テープ（3M製：Scotch Double-coatedtape 666）を取り付けた円形試験片を押し当て、一定の速度（300mm／分）で上方に引っ張り、剥離時の最大強度を測定した。測定結果を表2に示す。

[0059] [表2]

		密着強度(kg)
本発明負極t	CMC+SBR	0.99
比較負極r1	—	0.53
比較負極r2	CMC	0.22
比較負極r3	SBR	測定せず
比較負極r4	低温乾燥	0.71

[0060] 表2に示すように、本発明に従い、プレコート層を形成した後、その上に

合剤層を形成して作製した本発明負極 t は、プレコート層を形成せずに作製した比較負極 r 1に比べ、高い密着強度が得られている。また、低温で乾燥した比較負極 r 4と比較負極 r 1を比べると、低温で乾燥させた比較負極 r 4の方が高い密着強度が得られている。このことから、高温で乾燥させることにより、結着剤が合剤層中でマイグレーションし、密着強度が低下することがわかる。また、CMCのみをプレコート層に用いた比較負極 r 2では、密着強度が著しく低下している。また、プレコート層にSBRのみを用いた比較負極 r 3は、合剤層表面に粘着性があり、良好な塗布面を形成することができなかった。このため、密着強度の測定をすることができなかった。

[0061] 同様に本発明負極 t 2及びt 3の密着強度についても上記方法で測定した。

また、上記した180度剥離試験方法による負極の密着強度評価とは別に、以下の90度剥離試験方法を用いて本発明負極 t 2及びt 3、並びに比較負極 r 1の密着強度を評価した。

[0062] 120mm×30mmサイズのアクリル板上に100mm×25mmサイズの負極を70mm×20mmサイズの両面テープ（ニチバン株式会社社製「ナイスタック NW-20」）を用いて貼り付け、貼り付けられた負極の端部を日本電産シンポ株式会社社製小型卓上試験機（「FGS-TV」及び「FGP-5」）で負極合剤層表面に対して90度の方向に、一定速度（100mm/min）で上方に50mm引っ張り、剥離時の平均強度を測定した。測定結果を表2に示した結果と共に表3に示す。

[0063]

[表3]

	プレコート層厚み ( $\mu\text{m}$ )	密着強度 (kg) (180度剥離)	密着強度 (mN) (90度剥離)
本発明負極t CMC:SBR=1:1	0.2	0.99	85.0
本発明負極t2 CMC:SBR=1:3	0.2	1.16	137.8
本発明負極t3 CMC:SBR=1:5	0.2	1.19	130.7
比較負極r1	—	—	83.0
比較負極r2 CMCのみ	測定せず	0.22	測定せず
比較負極r3 SBRのみ	測定せず	測定せず	測定せず
比較負極r4 低温乾燥	—	0.71	測定せず

[0064] 表3に示すように、180度剥離試験と90度剥離試験とのいずれの評価結果においても同様の傾向がみられ、本発明に従い、プレコート層を形成し

後、その上に合剤層を形成して作製した本発明負極 t<sub>1</sub>、t<sub>2</sub>及びt<sub>3</sub>は、プレコート層を形成せずに作製した比較負極 r<sub>1</sub>に比べ、高い密着強度が得られている。また、本発明負極 t<sub>1</sub>、t<sub>2</sub>及びt<sub>3</sub>の測定結果から、プレコート層中に含まれるSBRの割合が増加するにつれて密着強度が高くなることがわかった。

[0065] これらのことから、プレコート層中のラテックス系接着剤の比率を高めると負極合剤層の密着強度が高まる傾向にあるが、プレコート層の表面における粘着性も高まるため、その後の合剤層作製工程において問題が生じやすくなる傾向にあることがわかる。密着強度を高めつつ、プレコート層の表面における粘着性を低くおさえる観点から、ラテックス系接着剤とカルボキシメチルセルロースの重量比は1：1～5：1の範囲にあることが特に好ましいことがわかる。

[0066] また、同様に、本発明負極 t<sub>4</sub>～t<sub>6</sub>及び比較負極 r<sub>5</sub>についても、上記90度剥離試験方法を用いて密着強度を評価した。結果を他の本発明負極及び比較負極の結果と合わせて下記表4に示す。

[0067]

[表4]

		CMCの種類(エーテル化度) 合剤層／プレコート層	密着強度(kg) (180度剥離)	密着強度(mN) (90度剥離)
本発明負極t 1	CMC:SBR=1:1	1380(1. 0~1. 5)／1380(1. 0~1. 5)	0.99	85.0
本発明負極t 2	CMC:SBR=1:3	1380(1. 0~1. 5)／1380(1. 0~1. 5)	1.16	137.8
本発明負極t 3	CMC:SBR=1:5	1380(1. 0~1. 5)／1380(1. 0~1. 5)	1.19	130.7
本発明負極t 4	CMC:SBR=1:3	1380(1. 0~1. 5)／BSH12(0. 65~0. 75)	測定せず	108.5
本発明負極t 5	CMC:SBR=1:3	BSH12(0. 65~0. 75)／1380(1. 0~1. 5)	測定せず	252.0
本発明負極t 6	CMC:SBR=1:3	BSH12(0. 65~0. 75)／BSH12(0. 65~0. 75)	測定せず	282.4
比較負極t 1	—	1380(1. 0~1. 5)／—	0.53	83.0
比較負極t 2	CMCのみ	1380(1. 0~1. 5)／1380(1. 0~1. 5)	0.22	測定せず
比較負極t 3	SBRのみ	1380(1. 0~1. 5)／—	測定せず	測定せず
比較負極t 4	低温乾燥	1380(1. 0~1. 5)／1380(1. 0~1. 5)	0.71	測定せず
比較負極t 5	—	BSH12(0. 65~0. 75)／—	測定せず	179.2

[0068] 表4に示すように、合剤層とプレコート層とで異なるカルボキシメチルセルロースを用いた本発明負極t4における密着強度は、プレコート層を形成しない比較負極r1の密着強度よりは高かったものの、合剤層とプレコート層とで同じカルボキシメチルセルロースを用いた本発明負極t2の密着強度よりは低かった。同様に、合剤層とプレコート層とで異なるカルボキシメチルセルロースを用いた本発明負極t5における密着強度は、プレコート層を形成しない比較負極r5の密着強度よりは高かったものの、合剤層とプレコート層とで同じカルボキシメチルセルロースを用いた本発明負極t6の密着強度よりは低かった。以上の結果から、合剤層とプレコート層とで異なるCMCを用いた場合でも電極の密着性を高めることができるが、合剤層とプレコート層とで同じカルボキシメチルセルロースを水系分散剤として用いることにより電極の密着性をより高くすることができる事がわかる。

[0069] また、水系分散剤として、エーテル化度が0.65～0.75であるCMC：B SH 12を用いた本発明負極t6の密着強度は、水系分散剤として、エーテル化度が1.0～1.5であるCMC：1380を用いた本発明負極t2の密着強度よりも高かった。この結果から、水系分散剤としてエーテル化度の低いCMCを用いることにより、電極の密着強度を高くすることができる事がわかる。

[0070] [負極合剤層と集電体の界面の結着剤及び活物質の割合]

本発明負極t及び比較負極r1について、負極合剤層と集電体の界面における結着剤と活物質の割合を測定した。上記の【結着剤の分布状態の観測】と同様にして、結着剤が有する二重結合部にO<sub>s</sub>を吸着させ、EDXでO<sub>s</sub>と炭素の量をそれぞれ測定することにより、結着剤と活物質の割合を求めた。炭素の量には、結着剤の炭素も含まれているので、O<sub>s</sub>の量から求めた結着剤の量に相当する炭素の量を差し引いて、活物質の量を算出した。

[0071] 結果を表5に示す。

[0072]

[表5]

	接着剤／活物質(重量%)	
	本発明負極t	比較負極r1
界面	1.7	0.4

[0073] 水系スラリー中における接着剤と活物質の固形分重量比（接着剤／活物質）は、1／98であり、1.02重量%である。本発明負極tにおいては、1.70重量%となっており、スラリー固形分濃度比よりも高くなっている。これに対し、比較負極r1においては、0.4重量%となっており、スラリー固形分濃度比よりも著しく低くなっている。これらのことから、本発明に従い、プレコート層を形成することにより、負極集電体と合剤層の界面における接着剤の濃度を高めることができることがわかる。また、このように界面における接着剤の濃度を高めることにより、表2に示すように、密着強度を高めることができる事がわかる。

#### [0074] [放電負荷試験]

本発明電池T及び比較電池R1について、以下の充放電条件で、充放電サイクルを1回行い、再度1Cで充電を行った後、3C（2250mA）で2.75Vまで定電流放電を行った。

#### [0075] ・充電条件

1C（750mA）の電流で4.20Vまで定電流充電を行い、4.20Vの定電圧で電流C/20（37.5mA）になるまで充電した。

#### [0076] ・放電条件

1C（750mA）の電流で2.75Vまで定電流放電を行った。

#### [0077] ・休止

充電と放電の間の間隔を10分とした。

[0078] 以上の充放電試験で測定された3Cでの放電容量及び1Cでの放電容量から、以下の計算式により、3C負荷特性を求め、結果を表6に示した。

[0079] 3C負荷特性 (%) = (3Cでの放電容量 / 1Cでの放電容量) × 100

[0080]

[表6]

	3C負荷特性
本発明電池T	79.1%
比較電池R1	79.5%

[0081] 表6に示すように、本発明電池Tと比較電池R1の負荷特性は、同等レベルであった。このことから、本発明に従い、集電体の上にプレコート層を形成し、このプレコート層の上に合剤層を形成した場合であっても、集電性が低下しないことがわかる。

[0082] また、本発明電池T2及びT3についても同様に、上記の方法で放電負荷試験を行った。結果を、表6に示す結果と共に表7に示す。

[表7]

	3C負荷特性
本発明電池T	79.1%
本発明電池T2	80.3%
本発明電池T3	80.0%
比較電池R1	79.5%

[0084] 表7に示すように、本発明電池T2及びT3の負荷特性も、比較電池R1の負荷特性と同等レベルであることから、表7に示す結果からも、本発明に従い、集電体上のプレコート層を形成し、このプレコート層の上に合剤層を形成した場合であっても、集電性が低下しないことがわかる。

[0085] 本発明によれば、電極内で高い密着強度を得ることができる。従って、このような高い密着強度により、充放電サイクルの繰り返しにより生じると考えられる活物質の剥離等を抑制することができ、電池性能を高めることができる。

[0086] また、本発明によれば、上述のように、高い乾燥温度で電極を作製することができる、電池を効率良く生産することができる。

[0087] 上記の実施例においては、負極に本発明を適用したが、正極について本発

明を適用しても、本発明の効果を得ることができる。

## 請求の範囲

- [1] 正極と、負極と、非水電解質とを有する非水電解質二次電池であって、前記正極及び前記負極のうちの少なくとも一方の電極が、集電体上にラテックス系結着剤及び水系分散剤からなるプレコート層を形成し、該プレコート層の上に、活物質、ラテックス系結着剤及び水系分散剤を含む水系スラリーを塗布して合剤層を形成した後乾燥して得られる電極であることを特徴とする非水電解質二次電池。
- [2] 前記プレコート層のラテックス系結着剤が、前記合剤層のラテックス系結着剤と同じものであることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [3] 前記プレコート層の水系分散剤が、前記合剤層の水系分散剤と同じものであることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [4] 前記プレコート層におけるラテックス系結着剤と水系分散剤との重量比が1：1～5：1であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [5] 前記水系分散剤が、カルボキシメチルセルロースであることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [6] 前記水系分散剤が、カルボキシメチルセルロースであることを特徴とする請求項3に記載の非水電解質二次電池。
- [7] 前記カルボキシメチルセルロースのエーテル化度が0.5～0.8の範囲であることを特徴とする請求項6に記載の非水電解質二次電池。
- [8] 前記プレコート層の厚みは、前記合剤層の厚みよりも薄いことを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [9] 前記プレコート層の厚みが1μm以下であることを特徴とする請求項8に記載の非水電解質二次電池。
- [10] 前記電極が負極であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [11] 前記合剤層の上層における前記ラテックス系結着剤の濃度は、前記合剤層

の前記上層以外の部分における前記ラテックス系結着剤の濃度よりも高いことを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

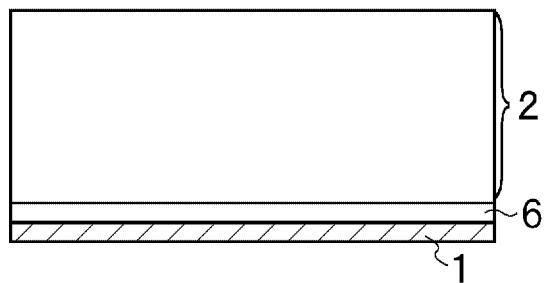
[12] 請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池を製造する方法であつて、

前記集電体の上に前記プレコート層を形成する工程と、

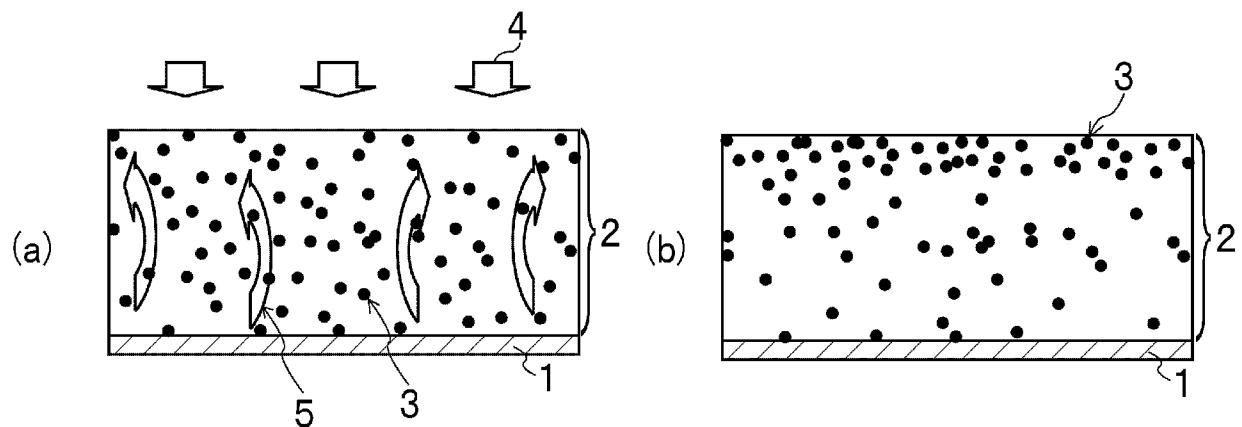
前記プレコート層の上に前記水系スラリーを塗布して前記合剤層を形成した後乾燥させる工程とを備えることを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

[13] 前記プレコート層を形成する工程は、前記プレコート層を形成するためのラテックス系結着剤と前記水系分散剤とを含む水溶液を前記集電体に塗布した後に乾燥させる工程を含むことを特徴とする請求項 12 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

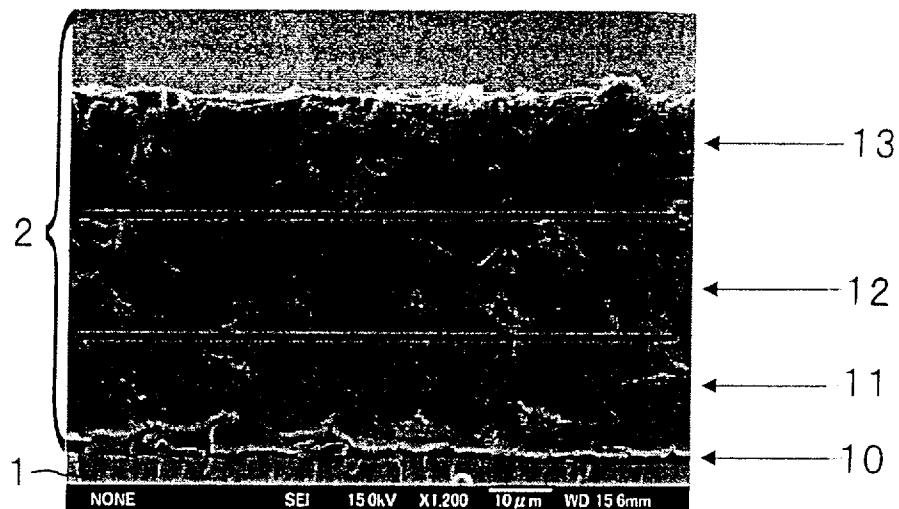
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/003929

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*H01M4/04 (2006.01) i, H01M4/02 (2006.01) i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
*H01M4/04, H01M4/02*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
*Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009*

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-19309 A (Ube Industries, Ltd.), 19 January, 2006 (19.01.06), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-13
A	JP 2000-11997 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 January, 2000 (14.01.00), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-13
A	JP 7-201362 A (TDK Corp.), 04 August, 1995 (04.08.95), Claims 1 to 6 & US 5589297 A1 & EP 662728 A1	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
*04 March, 2009 (04.03.09)*

Date of mailing of the international search report  
*17 March, 2009 (17.03.09)*

Name and mailing address of the ISA/  
*Japanese Patent Office*

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2008/003929

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-149810 A (Sony Corp.) , 02 June, 1998 (02.06.98), Claim 1 (Family: none)	1-13
A	JP 2003-151536 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 23 May, 2003 (23.05.03), Claims 1 to 7 (Family: none)	1-13
A	JP 2005-135826 A (Toshiba Corp.) , 26 May, 2005 (26.05.05), Claims 1, 2 (Family: none)	1-13
P,A	JP 2008-300302 A (Panasonic Corp.) , 11 December, 2008 (11.12.08), Claim 1 (Family: none)	1-13

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. H01M4/04(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. H01M4/04, H01M4/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2006-19309 A (宇部興産株式会社) 2006.01.19, 請求項 1 – 3 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2000-11997 A (富士写真フィルム株式会社) 2000.01.14, 請求項 1 – 3 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 7-201362 A (ティーディーケイ株式会社) 1995.08.04, 請求項 1 – 6 & US 5589297 A1 & EP 662728 A1	1-13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  04.03.2009	国際調査報告の発送日  17.03.2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 結城 佐織 電話番号 03-3581-1101 内線 3477 4X 3132

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-149810 A (ソニー株式会社) 1998.06.02, 請求項1 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2003-151536 A (株式会社豊田中央研究所) 2003.05.23, 請求項1-7 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2005-135826 A (株式会社東芝) 2005.05.26, 請求項1, 2 (ファミリーなし)	1-13
P, A	JP 2008-300302 A (パナソニック株式会社) 2008.12.11, 請求項1 (ファミリーなし)	1-13