

(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2015-23058
(P2015-23058A)

(43) 公開日 平成27年2月2日 (2015. 2. 2)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
H O 1 G	11/22	(2013. 01)	H O 1 G	9/00	3 O 1 A	5 E 0 7 8
H O 1 G	9/00	(2006. 01)	H O 1 G	9/24	B	5 H O 5 0
H O 1 M	4/04	(2006. 01)	H O 1 M	4/04	Z	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2013-147837 (P2013-147837)	(71) 出願人	591001282 大同メタル工業株式会社 愛知県名古屋市中区栄二丁目3番1号 名古屋 広小路ビルヂング13階
(22) 出願日	平成25年7月16日 (2013. 7. 16)	(74) 代理人	100095577 弁理士 小西 富雅
		(74) 代理人	100100424 弁理士 中村 知公
		(74) 代理人	100179202 弁理士 木村 誠司
		(72) 発明者	越智 真志 愛知県犬山市大字前原字天道新田 大同メ タル工業株式会社内

最終頁に続く

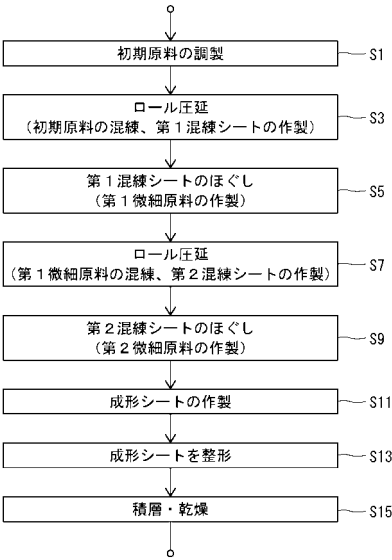
(54) 【発明の名称】 電極シート及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】電極シートにおける活物質の分散性の向上とその制御を簡易に行える、新規な電極シートの製造方法を提供する。

【解決手段】この発明の電極シートの製造方法は、成形シートを成形する際に使用する最終原料を次のように調製する。即ち、この最終原料には、初期原料を混練して第1混練体を得る第1混練ステップと、第1混練体をほぐして微細化する第1ほぐしステップと、第1ほぐしステップで得られた微細原料を混練して第2混練体を形成する第2混練ステップと、第2混練体をほぐして微細化する第2ほぐしステップと、を経て得られた微細原料が含有される。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

最終原料を作製する最終原料作製ステップと、
最終原料を混練かつ圧延して成形シートを作製する成形シート作製ステップと、
を含む電極シートの製造方法であって、
前記最終原料作製ステップで作製する前記最終原料には、
初期原料を混練して第 1 混練体を得る第 1 混練ステップと、
前記第 1 混練体をほぐして微細化する第 1 ほぐしステップと、
前記第 1 ほぐしステップで得られた微細原料を混練して第 2 混練体を形成する第 2 混練
ステップと、
前記第 2 混練体をほぐして微細化する第 2 ほぐしステップと、
を経て得られた微細原料が含有される、電極シートの製造方法。

10

【請求項 2】

前記最終原料は、第 1 最終原料と第 2 最終原料とを含み、前記第 2 最終原料は前記第 1
最終原料に比べて強く混練してある、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記第 1 最終原料は第 n ほぐしステップで得られた微細原料を含んでおり、
前記第 2 最終原料は第 $n + 1$ ほぐしステップで得られた微細原料を含んでおり、
上記において、 n は 2 以上の整数である、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記第 2 最終原料は過剰混練されて、そのみでは前記成形シート作製ステップを実行
したとき得られる成形シートの機械的強度が不十分となり、
前記第 1 最終原料は適正混練されて、そのみで前記成形シート作製ステップを実行し
たとき得られる成形シートが十分な機械的強度を有する、請求項 2 又は 3 に記載の製造方
法。

20

【請求項 5】

前記第 1 最終原料と前記第 2 最終原料との混合物において前記第 2 最終原料の配合比は
3 5 質量 % 以下である、請求項 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記最終原料には前記第 1 ほぐしステップで得られた微細原料が含有される、請求項 1
～ 5 のいずれかに記載の製造方法。

30

【請求項 7】

前記最終原料には、前記成形シート作製ステップで得られた成形シートの側縁を切除す
るステップと、該切除された側縁をほぐして微細化するステップとを経て得られた微細原
料が含有される請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 8】

活物質、導電助剤及びバインダを含む材料を混練して得られる電極シートであって、表
面において空隙の占める割合が 5 ～ 14 面積 % であり、かつ、該空隙の面積の標準偏差が
 $1.0 \sim 8.0 \mu\text{m}^2$ である電極シート。

【請求項 9】

最終原料を作製する最終原料作製ステップと、
最終原料を混練かつ圧延して成形シートを作製する成形シート作製ステップと、
を含む電極シートの製造方法であって、
前記最終原料作製ステップで作製する前記最終原料には、
初期原料を混練して第 1 混練体を得る第 1 混練ステップと、
前記第 1 混練体をほぐして微細化する第 1 ほぐしステップと、により得られた第 1 微細
原料、及び

40

該第 1 微細原料を前記成形シート作製ステップへ導入して得られたシートの側縁を切除
するステップと、該切除された側縁をほぐして微細化するステップと、により得られた微
細原料、が含有される、電極シートの製造方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電極シート及びその製造方法の改良に関する。この電極シートは電気二重層コンデンサや二次電池等に利用される。

【背景技術】

【0002】

電極シートの製造では環境に対する影響を考慮して、有機溶剤の使用が制限されつつある。このような電極シートの製造方法の例が特許文献1に示されている。

まず、粉末状の活物質と導電助剤とを混合して第1混合物を得る。この第1混合物に水とバインダを加えて混合し、初期原料とする。

10

この初期原料をロール圧延して混練シートを形成する。ロール圧延により原料が混練かつ圧延され、シート状に附形される。この混練シートをほぐして微細化する。得られた微細原料を成形シート作製の最終段階の原料（最終原料）として、これをロール圧延して成形シートを作成する。この成形シートを整形し、金属箔と積層し、更に乾燥して電極シートとなす。

ロール圧延して得られた混練シートを一旦ほぐして微細化し、得られた微細原料を再度ロール圧延することにより、原料に対する混練の度合いが増大する。混練の度合いが大きくなると、原料中において活物質の塊がより緻密化（微細化）されかつ均一に分散される。

20

更には、原料に対する混練の度合いが増大すると、原料中のバインダに加わるせん断力の積分値（せん断力の大きさ×時間）が増大し、もってその繊維化が促進されて粘性が高くなると考えられる。これにより、成形シート自体の機械的強度が増大し、かつ成形シート内において、活物質同士がより強く結合されて活物質の分散状態（緻密かつ均一分散）が安定する。

活物質が緻密化されかつ均一に分散された、即ち活物質の分散性に優れた成形シートを用いた電極シートは、その電気特性が向上し、例えばコンデンサの電極として利用したときにはその静電容量（単位体積当たり）が向上する。

【0003】

他方、電極シート自体の特性としてその空隙率をみたとき、特許文献2によれば、電極シート表面において空隙の占める割合を15～20面積%とすることが好ましいとされていた。

30

その他、本願発明に関連する技術を紹介する特許文献3～5を参照されたい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2011-18687号公報

【特許文献2】特開2007-53278号公報

【特許文献3】特開2006-332438号公報

【特許文献4】特開2007-258611号公報

【特許文献5】特開2002-353076号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1に記載の製造方法によれば、電極シートにおいて活物質はある程度緻密化されてかつ均一に分散されている。

しかしながら、昨今のコンデンサにはより大きな静電容量が求められており、特許文献1に記載の製造方法で得られた電極シートでは、当該要求に十分に答えられないおそれがあった。

そこでこの発明は、電極シートにおける活物質の分散性の向上とその制御を簡易に行え

50

る、新規な電極シートの製造方法を提供することを一つの目的とする。

また、当該新規な製造方法で得られる新規な電極シートの提供を他の目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

特許文献1には、原料に対する混練の度合いを大きくすれば、成形シート内における活物質の分散性が向上し、もって電極シートの静電容量等の電気特性が向上することが示唆されている。

そこで本発明者らは、特許文献1に記載の混練シートをほぐして得られた微細原料を更にロール圧延して混練シートを形成し、得られた混練シートを再度ほぐして微細化し、この微細原料を用いて成形シートを作製してみた。このようにして得られた成形シートを用いた電極シートはより優れた電気特性を備えるものとなった。

10

【0007】

本発明者らによる上記の新たな知見に基づきこの発明は完成された。即ち、この発明の第1局面は次のように規定される。

最終原料を作製する最終原料作製ステップと、

最終原料を混練かつ圧延して成形シートを作製する成形シート作製ステップを含む電極シートの製造方法であって、

前記最終原料作製ステップで作製する前記最終原料には、

初期原料を混練して第1混練体を得る第1混練ステップと、

前記第1混練体をほぐして微細化する第1ほぐしステップと、

20

前記第1ほぐしステップで得られた微細原料を混練して第2混練体を形成する第2混練ステップと、

前記第2混練体をほぐして微細化する第2ほぐしステップと、

を経て得られた微細原料が含有される、電極シートの製造方法。

【0008】

このように規定されるこの発明の第1局面によれば、第2混練ステップを実行することにより、原料に対する混練の度合いが向上する。その結果、成形シートにおける活物質の分散性が向上し、かかる成形シートを用いる電極シートの電気特性が向上する。

各混練ステップにおける混練の方法や条件、更には得られる混練体の形状は任意に設定可能である。

30

混練ステップを実行する混練装置としては、実施例で紹介するロール圧延機の他にニーダータイプの混練機を用いることができる。

ここにおいて、第2混練ステップでは、第1混練ステップで用いる混練機を転用でき、同じく第2ほぐしステップにおいても、第1ほぐしステップで用いたほぐし装置を転用できるので、製造装置として新たな設備の負担を要しない。即ち、製造コストの上昇を抑制できる。

【0009】

上記において、最終原料に含有される微細原料は、第2ほぐしステップを経たものであればよい。換言すれば、第 n （ただし、 $n = 2$ 以上の整数）ほぐしステップで得られた微細原料が最終原料に含有される。勿論、第 n ほぐしステップで得られた微細原料とともに、その前の段階のほぐしステップ（第 $n - 1$ 、...、第 $n - k$ ほぐしステップ、ただし、 $n - k \geq 2$ ）のいずれか1つのステップ、若しくは複数のステップで得られた微細原料を含有させられる。

40

【0010】

これまで、混練の度合いが異なる複数種の微細原料からなる最終原料を用いる電極シートの製造方法及び電極シートは、無かった。

前述のように異なる段階のほぐしステップで得られた微細原料、即ち第1最終原料と該第1最終原料より強く混練された第2最終原料とをともに最終原料として用いることができる（第2局面）。

混練の度合いの異なる複数の原料（第1最終原料、第2最終原料）を準備し、これらの

50

混合比を制御すれば成形シートにおける活物質の分散性をより細かく制御できる。

ここに混練の度合いは、(A)混練時間、(B)混練温度、(C)混練速度、(D)微細原料の特性、(E)ほぐし条件等を調整することにより制御可能であると考えられる。なお、混練機としてロール圧延機を採用したときには、(B)混練温度としてのロール温度、(C)混練速度としてのロール回転数、更には(F)混練時に加える圧力としてのロール間距離などが混練の度合いを調整するパラメータとなる。

【0011】

しかしながら、単独のパラメータ(A)～(F)の変化と混練の度合いとを具体的に関係付けることは容易ではなく、さらに、パラメータが複数になるとそれらの変化と混練の度合いとを関連付けることは更に困難である。

これに対し、混練ステップとほぐしステップとを実行数nで制御すれば、混練の度合いの制御が極めて容易となる。

そこで、この発明の第3の局面は次のように規定される。即ち、

前記第1最終原料は第nほぐしステップで得られた微細原料を含んでおり、

前記第2最終原料は第n+1ほぐしステップで得られた微細原料を含んでおり、

上記において、nは2以上の整数である。

このように、混練ステップを経たほぐしステップの実行数nを調整することで成形シートの原料の混練の度合いを制御すれば、成形シートにおける活物質の分散性の制御が簡易となる。

【0012】

原料に対する混練の度合いを高めると、成形シート中において活物質の分散性(緻密化及び均一化)は向上する。

一方、混練ステップとほぐしステップの実行数nが所定のしきい値を超えると、即ち、原料に対する混練の度合いが過度になると、換言すれば、原料に与えられるせん断力の積分値が所定のしきい値を超えると、繊維化したバインダが破壊され易い。その場合、成形シートの機械的強度が低下する(即ち、脆くなる)のみならず、バインダが本来有すべき活物質に対する結着力が低下し、活物質同士の結合のばらつきが生じてその分散性が低下する。

【0013】

本発明者らは、第2最終原料として、これ単独では混練の度合いが過剰であって、成形シート作製のロール圧延機にかけたときに得られる成形シートの機械的強度が弱くなってしまうものを採用してみた。過剰混練の第2最終原料を採用することにより引き起こされる成形シートの機械的強度の低下を、第1最終原料の併用により減殺でき、他方、第1最終原料のみでは達成できない高い分散性を、過剰混練された第2最終原料に担わすことができる考えた。即ち、この発明の第4の局面は次のように規定される。

第2又は第3の局面に規定の製造方法において、前記第2最終原料は過剰混練されており、そのみでは前記成形シート作製ステップを実行したとき得られる成形シートの機械的強度が不十分となるものとし、

前記第1最終原料は、そのみで成形シート作製ステップを実行したとき、十分な機械的強度の成形シートを得られるものとする。

【0014】

第1最終原料と第2最終原料との好適な混合比を探索した結果、第1最終原料と過剰に混練された第2最終原料との混合物において第2最終原料の配合比を35質量%以下とすると、成形シートに十分な機械的強度を確保しつつ高い活物質の分散性を得ることができた。即ち、この発明の第5の局面は次のように規定される。

第4の局面の製造方法において、前記第1最終原料と前記第2最終原料との混合物において前記第2最終原料の配合比を35質量%以下とする。

更に好ましい配合比は25質量%以下である。

【0015】

かかる第2最終原料と混合される第1最終原料についていえば、この第1最終原料は第

10

20

30

40

50

2 最終原料に比べて混練の度合いが小さい。混練ステップとほぐしステップの実行数 n を制御することにより最終原料の混練の度合いを制御する場合、第 1 最終原料に施されるほぐしステップの n 数は、第 2 最終原料に施されるほぐしステップの n 数より小さくなる。

なお、混練ステップとほぐしステップの実行数 n が 2 以上のとき、第 1 ほぐしステップで得られた微細原料（従来技術の最終原料）を併用可能である。

即ち、この発明の第 6 の局面は次のように規定される。

第 1 ～ 第 4 のいずれかの局面に記載の製造方法において、前記最終原料には前記第 1 ほぐしステップで得られた微細原料が含有される。

【0016】

一般的に圧延して得られるシートの側縁には亀裂が入りやすく、成形シート作製ステップで形成される成形シートにおいてもその側縁には亀裂が入ることが多い。そこで、その両側縁を切除して、残りの部分を真の成形シートとして採用する。換言すれば、成形シート作製ステップにおいて作製されるシートの側縁部分は廃棄されていた。

微細原料の供給源としてこの側縁部分をみると、最終原料である第 n 微細原料の供給源である第 n 混練シートよりも、強く混練されたものといえる。

なお、この明細書で第 n 混練シートとは、 $(n - 1)$ 回、ただし $n = 2$ 以上の整数、の混練作業回を経た原料を混練して得られた混練シートをいい、第 n 微細原料とは当該第 n 混練シートをほぐして得られた微細原料をさす。

【0017】

本発明者らは、切除された側縁部分を既述の第 2 最終原料として使用できるのではないかと考え、この発明の第 7 の局面に想到した。即ち、

第 1 ～ 6 の局面のいずれかに記載の製造方法において、前記最終原料には、前記成形シート作製ステップで得られた成形シートの側縁を切除するステップと、該切除された側縁をほぐして微細化するステップを経て得られた微細原料が含有される。

これにより、材料の歩留まりが向上する。本来廃棄されるべき成形シートの側縁を第 2 最終原料として利用できるからである。

なお、成形シートの側縁とは、最終原料を混練かつ圧延して得られた成形シートにおいて、亀裂が入るおそれがある両側縁の領域を指し、その幅は混練条件、圧延条件及び最終原料の特性等により、任意に定めることができる。

【0018】

上記で説明したこの発明の第 1 ～ 第 7 の局面の製造方法を実行すると、原料をより強く混練することとなるので、原料に含まれる固形成分はより緻密化される。その結果、成形シート中の空隙の存在が少なくなる。また、空隙ができたとしても空隙自体が小さくなり、かつその大きさが均一になる。更には、成形シートにおいて空隙の分散も均一化される。

本発明者らの検討によれば、上記第 1 ～ 第 7 の局面の製造方法を実行して得られた電極シートにおいて、好適な電気特性を示すものの表面を観察したとき、空隙の占める割合は 5 ～ 14 面積 % であり、かつ、その空隙の面積の標準偏差は $1.0 \sim 8.0 \mu\text{m}^2$ であった。

即ち、この発明の第 8 の局面は次のように規定される。

活物質、導電助剤及びバインダを含む材料を混練して得られた電極シートであって、表面において空隙の占める割合が 5 ～ 14 面積 % であり、かつ、該空隙の面積の標準偏差が $1.0 \sim 8.0 \mu\text{m}^2$ である電極シート。

なお、上記空隙の占める割合は 7 ～ 11 面積 % が好ましく、より好ましくは 8 ～ 10 面積 % である。上記空隙率の標準偏差も $1.2 \sim 4.5 \mu\text{m}^2$ が好ましく、より好ましい標準偏差は $1.5 \sim 3.5 \mu\text{m}^2$ である。

【0019】

この発明の第 9 の局面では、第 7 の局面と同様に、成形シート作製ステップで得られた成形シートの側縁に着目した。従来の方法、即ち、第 1 混練ステップと第 1 ほぐしステップを経たものを最終原料としていた従来の方法において、この最終原料を用いて成形シ

10

20

30

40

50

ト作製ステップを実行して得られた成形シートの側縁に注目すると、この側縁をほぐして得られた微細原料は第 1 ほぐしステップ実行後の第 1 微細原料よりも強く混練されている。

かかる側縁を最終原料に利用することは従来何ら提案されていなかった。

即ち、この発明の第 9 の側面は次のように規定される。

最終原料を作製する最終原料作製ステップと、

最終原料を混練かつ圧延して成形シートを作製する成形シート作製ステップと、

を含む電極シートの製造方法であって、

前記最終原料作製ステップで作製する前記最終原料には、

初期原料を混練して第 1 混練体を得る第 1 混練ステップと、

前記第 1 混練体をほぐして微細化する第 1 ほぐしステップと、により得られた第 1 微細原料、及び

該第 1 微細原料を前記成形シート作製ステップへ導入して得られたシートの側縁を切除するステップと、該切除された側縁をほぐして微細化するステップと、により得られた微細原料、が含有される、電極シートの製造方法。

【0020】

このように規定される第 9 の局面の製造方法によれば、従来の製造方法に比べて、成形シート作製ステップで成形された成形シートにおいて従来は切除かつ廃棄されていたその側縁を再利用するので、歩留まりが向上する。更には、当該側縁は第 1 微細原料よりも強く混練されているので、これを最終原料に含有させることにより、成形シートにおける活物質の分散性が向上し、かかる成形シートを用いる電極シートの電気特性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図 1】この発明の第 1 実施例の製造方法を示すフローチャートである。

【図 2】この発明の第 2 実施例の製造方法を示すフローチャートである。

【図 3】この発明の第 3 実施例の製造方法を示すフローチャートである。

【図 4】この発明の第 4 実施例の製造方法を示すフローチャートである。

【図 5】この発明の第 5 実施例の製造方法を示すフローチャートである。

【図 6】この発明の第 5 実施例の変形態様の製造方法を示すフローチャートである。

【図 7】この発明の第 5 実施例の他の変形態様の製造方法を示すフローチャートである。

【図 8】この発明の第 6 実施例の製造方法を示すフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

上記において、初期原料には汎用的な粉末状の活物質、導電助剤及びバインダ並びに成形助剤が含まれている。各材料及びその配合比は、電極シートの用途や使用条件に応じて、適宜選択されることは言うまでもない。

活物質として、最も汎用される活性炭の他、カーボンナノチューブ及び繊維状炭素等の粒子状の炭素材料や、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム等の粒子状の金属化合物を用いることができる。活性炭を採用する場合、その平均粒径は $2 \sim 20 \mu\text{m}$ とすることができる。好ましい粒径範囲は $5 \sim 15 \mu\text{m}$ である。

導電助剤は粒子状の活物質の隙間をうめて成形シート全体の導電性の均一化をはかるものであり、活物質より小径な導電性粒子が採用される。例えば、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の粒径のカーボンブラックを用いることができる。

活物質に対する導電助剤の配合量は特に限定されるものではないが、 $1 \sim 20$ 質量%程度とすることが好ましい。

活物質と導電助剤との混合方法はそれらの特性に応じて任意に選択可能であるが、例えば攪拌羽根を備えたミキサー（カッターミキサー、アキシアルミキサー等）で混合することができる。この混合により第 1 混合物が得られる。

【0023】

バインダは活物質及び導電助剤を結着するためのものであり、電気分解されにくい P T

10

20

30

40

50

F E (ポリテトラフルオロエチレン) が汎用的に用いられる。

バインダを分散させる成形助剤には水系、油系、若しくは水と油の混合系が適宜選択される。

環境対策として水系の成形助剤を用いることが好ましい。

成形助剤として水を用いる場合、これに P T F E を分散させて、第 1 混合物と混合する。

第 1 混合物に対する P T F E の量は、活物質や導電助剤の材質や電極シートの使用条件等に応じて任意に選択される。例えば、第 1 混合物に対して 5 ~ 20 質量 % の P T F E を用いることができる。第 1 混合物に対するより好ましい P T F E の配合量は 8 ~ 15 質量 % である。

10

【0024】

このようにして得られた初期原料は混練されて第 1 混練体となる。

混練の方法や条件、更には第 1 混練体の形状は任意に設定可能であるが、実施の形態では汎用的なロール圧延機を用いて、シート状の混練体とする。

このロール圧延機は対向する一対のローラ間に供給された原料を加熱圧縮しシート状に附形するものであり、ローラ間において原料は混練される。一対のローラの間隔、ローラの温度、ローラの回転数等により原料に対する混練の度合いが調製される。

ロール圧延機に投入される原料自体の特性 (温度、粒度、粒度の均一性、粘度、供給量等) によっても、その原料が受ける混練の度合いは変化する。

ロール圧延機の他に、ニーダータイプの混練機の採用が可能である。

20

【0025】

各段階の混練ステップにおいて、混練機は同一のものとすることが好ましい。

この発明の実施の形態として、第 1 混練ステップにおいて初期原料を混練する混練機を、他の混練ステップにおいてもそのまま使用することが好ましい。製造装置の共通化のためである。勿論、各混練ステップにおける混練の条件を異なるものとすることが出来る。

第 1 最終原料と第 2 最終原料を調製するため、それぞれ専用の混練機を準備してもよいし、同じ混練機の混練条件を第 1 最終原料と第 2 最終原料に応じて調整してもよい。

【0026】

成形シート作製ステップでは、微細原料を含む最終原料を混練してかつ圧延してこれをシート状に附形する。混練装置と圧延装置とを別体としてもよい。

30

この発明の実施の形態では、混練かつ圧延を実行する手段としてロール圧延機を採用する。このロール圧延機は、混練ステップにおいて混練機として用いるロール圧延機とは別に準備することが好ましい。後者が原料の混練を主目的するのに対して前者が成形シートの附形を主目的とするため、ロールの圧延条件が異なる場合が多いからである。

【0027】

各段階のほぐしステップにおいて、混練シートをほぐして微細化するほぐし装置は同一のものを用いることができる。製造装置の共通化のためである。

この発明の実施の形態では、各混練ステップで得られた混練シートをほぐすために汎用的な粉碎機を使用する。かかる粉碎機は、混練シートを粉碎できるものであれば、その方式は特に制限されない。勿論、各ほぐしステップにおけるほぐしの条件は共通化しても、異なるものとしてもよい。

40

第 1 最終原料と第 2 最終原料を調製するため、それぞれ専用の粉碎機を準備してもよい。

これらほぐしステップにより得られた微細原料の粒度は、当該微細原料が投入されるロール圧延機に応じて任意に選択される。微細原料をロール圧延機へ導入する前に、微細原料を篩にかけて、その粒度調整を行うことが好ましい。

【0028】

混練ステップ及びほぐしステップにおける、混練とほぐしの実行数 n は、混練装置の特性、原料の特性及び電極シートの使用条件等に応じて任意に選択される。

【実施例】

50

【 0 0 2 9 】

次にこの発明の第 1 実施例について説明する（図 1 参照）。

（ 初期原料の調製 S 1 ）

活物質として活性炭（クラレケミカル社製、商品名：YP50F）90質量%と導電助剤としてカーボンプラック（電気化学工業社製、商品名：デンカブラック）10質量%とをミキサーに投入して、攪拌して、第 1 混合物を得た。

第1混合物をミキサーに留めたまま（これを50質量%とする）、PTFEディスパージョン（三井・デュポンフロケミカル社製、商品名：PTFE 31-JR）を10質量%、純水40質量%を添加し、攪拌して、スラリー状の初期原料を得た。

【 0 0 3 0 】

（ 第 1 混練ステップ S 3 ）

得られたスラリー状の初期原料を横型ロール圧延機に投入し、これをロール圧延して、第 1 混練シート（第 1 混練体）を得た。

ここに、ロール圧延の条件は、ロール温度 5 0 として、線圧が 0 . 1 0 ~ 0 . 8 0 k N / m m、より好ましくは 0 . 1 5 ~ 0 . 2 5 k N / m m となるように、ロールギャップや投入材料幅を調整した。

【 0 0 3 1 】

（ 第 1 ほぐしステップ S 5 ）

第 1 混練ステップ S 3 で得られた第 1 混練シートをほぐすために、ミキサーで粉碎、微細化し、第 1 微細原料を得た。このときの粉碎条件は 3 6 0 0 r p m、3 0 秒であった。

得られた第 1 微細原料は目開き 2 m m の篩にかけて、その粒度調整を図った。

【 0 0 3 2 】

（ 第 2 混練ステップ S 7 ）

第 1 ほぐしステップ S 5 で得られた第 1 微細原料を、第 1 混練ステップ S 3 で用いた横型ロール圧延機へ、同じロール圧延条件となるように、投入し、第 2 混練シート（第 2 混練体）を得た。

（ 第 2 ほぐしステップ S 9 ）

このステップでは、ステップ S 7 で得られた第 2 混練シートを第 1 ほぐしステップ S 5 で用いたカッターミキサーへ、同じ粉碎条件となるように、投入して更に篩にかけ、第 2 微細原料を得た。

この例では、ステップ S 1 , S 3 , S 5 , S 7 及び S 9 により最終原料作製ステップが構成される。

【 0 0 3 3 】

（ 成形シート作製ステップ S 1 1 ）

このステップでは、第 2 のほぐしステップ S 9 で得られた第 2 微細原料を最終原料として、横型ロール圧延機（ステップ S 3、S 7 で用いたものと同型のもの）へ投入し、成形シートを得た。

このとき、ロール圧延の条件は、ロール温度 5 0 として、線圧が 0 . 0 5 ~ 0 . 5 0 k N / m m、より好ましくは 0 . 0 8 ~ 0 . 1 5 k N / m m となるように、ロールギャップや投入材料幅を調整した。

【 0 0 3 4 】

（ 成形シートの整形ステップ S 1 3 ）

本実施例では、得られた成形シートを、汎用的な圧延機により所定の厚さ（本実施例では 2 5 0 μ m ）にまで圧延し、更には、シートの側縁部を切除して、成形シートを整形した。

（ 積層・乾燥ステップ S 1 5 ）

本実施例では、得られた成形シートへ、導電性接着材を介してアルミ箔製の集電体を積層し、この積層体を乾燥させて電極シートとした。

上記において、整形ステップ S 1 3、積層・乾燥ステップ S 1 5 は汎用的な工程である。

10

20

30

40

50

成形シートはそれ自身で、即ち集電体を積層することなく、電極シートとすることができる。

【0035】

(第2実施例)

この発明の第2実施例を図2に基づき説明する。なお、図1と同じステップには同一の符号を付してその説明を省略する。

この例では、第2混練ステップ及び第2ほぐしステップ以降においても混練ステップとほぐしステップを繰り返した(ステップS17、19)。

図2において、混練ステップとほぐしステップの実行数 n の上限値 S (ステップS20参照)は任意に設定できるが、この実施例では $S=3$ とした。なお実行数 n は2以上の整数である。

その場合、 $S=4$ 、即ち混練ステップとほぐしの実行数 n が4以上となると、得られた微細原料は過剰混練状態となり、これを最終原料としてそのまま成形シートの作製ステップS11にかけたとき、得られた成形シートは十分な機械的強度を持たない。

【0036】

実行数 $n=2$ のときにステップS19で得られた第2微細原料(調整用粉碎物=第1最終原料)と、実行数 $n=3$ のときにステップS19で得られた第3微細原料(第2最終原料)とをステップS30で混合した。両者の混合比は任意に選択できる。第1最終原料に比べて第2最終原料の方が強く混練されているので、後者の比率を多くすればするほど、電極シートにおける活物質の分散性が向上する。

この例では、ステップS1、S3、S5、S17、S19、S20及びS30により最終原料調製ステップが構成される。

【0037】

(第3実施例)

この発明の第3実施例を図3に基づき説明する。なお、図2と同じステップには同一の符号を付してその説明を省略する。

この例では、過剰($n=S+1$ 、この実施例では $n=4$ 、ステップS21参照)に混練した最終原料を第2最終原料として準備した。

当該第2最終原料は、ステップS30において、第1最終原料($n=S$ 、この実施例では $n=3$ 、過剰混練直前の混練強さ)と混合された。

本発明者らの検討によれば、ステップS30で得られた混合物において過剰混練された第2最終原料の配合比は35質量%以下とすることが好ましい。この場合の第2最終原料の配合比が35質量%を超えると、第2最終原料における過剰混練の影響が電極シートに表れ、その機械的強度が低下するおそれがある。

なお、第2最終原料の配合比を10質量%以上とすることにより、過剰混練された第2最終原料による活物質の高分散性の効果が表れる。

この例ではステップS1、S3、S5、S17、S19、S21及びS30により最終原料調製ステップが構成される。

【0038】

(第4実施例)

この発明の第4実施例を図4に基づき説明する。なお、図2と同じステップには同一の符号を付してその説明を省略する。

この例では、ステップS5で得られた第1微細原料を第 n ほぐしステップS19で得られた第 n 微細原料と混合して最終原料とした(ステップS31)。

この第4実施例においても、成形シートを構成する原料には第 n ほぐしステップS19を経たものが混合されているので、活物質の分散性が向上した。

この例ではステップS1、S3、S5、S17、S19、S20及びS31により最終原料調製ステップが構成される。

【0039】

(第5実施例)

この発明の第5実施例を図5に基づき説明する。なお、図2及び図3と

10

20

30

40

50

同じステップには同一の符号を付してその説明を省略する。

この例では、前のロットでの成形シートの整形ステップ S 1 3 においてシートから切除された側縁部の所定量を、粉砕機へ投入し、第 n ほぐしステップ (ステップ S 1 9) を実行した。その第 n ほぐしステップ S 1 9 で得られた微細原料を最終原料とした。成形シートの側縁部を最終原料とみたときは混練の度合いが過剰となっている場合もあるが、このように過剰混練された微細原料 (第 2 最終原料) と過剰混練されていない最終原料 (n = S, 第 1 最終原料) とを所定の配合比 (前者が 3 5 質量 % 以下) で混合すれば、十分な機械的強度を確保しつつ活物質の高い分散性を確保できる。

この例では、ステップ S 1, S 3, S 5, S 1 3, S 1 7, S 1 9 及び S 2 0 により最終原料調製ステップが構成される。

10

なお、第 5 実施例の変形態様として、図 6 に示すように、切除した側縁部を専用にはぐす側縁部のほぐしステップ (ステップ S 3 9) を別途設け、そこで得られた微細原料と第 n 微細原料とを混合してもよい (ステップ S 3 1)。側縁部のほぐしステップ S 3 9 も他のほぐしステップ同じ粉砕機を利用できる。

この例では、ステップ S 1, S 3, S 5, S 1 3, S 1 7, S 1 9, S 2 0, S 3 1 及び S 3 9 により最終原料調製ステップが構成される。

更には、図 7 に示すように、切除した側縁部の所定量を第 1 ほぐしステップ (ステップ S 3) に導入してもよい。

この例では、ステップ S 1, S 3, S 5, S 1 3, S 1 7, S 1 9 及び S 2 0 により最終原料調製ステップが構成される。

20

【0040】

(第 6 実施例)

この発明の第 6 実施例を図 8 に基づき説明する、図 8 において、図 6 と同じステップには同一の符号を付してその説明を省略する。

この実施例では、切除された側縁部をほぐしステップ S 3 9 で微細化し、得られた微細原料を、第 1 微細原料と混合した (ステップ S 4 1)。

第 1 混練シートに比べ側縁部はより強く混練されている。従って、第 1 混練シートをほぐして得られる第 1 微細原料のみから得られる成形シートに比べ、切除された側縁部をほぐしてなる微細原料を混合させることで、得られる成形シートが活物質の分散性にすぐれたものとなる。

30

この例では、ステップ S 1, S 3, S 5, S 1 3, S 3 9 及び S 4 1 により最終原料調製ステップが構成される。

【0041】

以下、各実施例の電極シートの物性を示す。

電極シートの電気特性の代表的な指標として静電容量を採りあげる。この実施例では各実施例の静電容量を次のようにして測定した。

得られた電極シートを 30 mm × 30 mm にカットし、ピーカセルを組んだ。ピーカに入れる電解液には炭酸プロピレンに四フッ化ホウ酸トリエチルメチルアンモニウムを 1 . 0 モル / L の濃度で溶解させたものを用い、充電条件：定電流電圧法、放電条件：定電流法、充電電流：30 mA / cm²、放電電流：30 mA / cm²、充電電圧：2 . 7 V、充電時間：60 分、放電電圧 0 V、放電温度 25 の条件にて実施した。なお、静電容量はエネルギー換算法を用いて、活物質層の体積当たりの静電容量として算出した。

40

【0042】

また、電極シートの表面の空隙率は次のように算出した。

電極シートを 10 mm × 10 mm にカットし、その表面を電子顕微鏡 (J E O L 社製、型式：J X A - 8 2 0 0) にて 1000 倍の倍率で撮影する。得られた画像を、画像処理ソフト (プラネトロン社製、Image Plus) を用いて、二値化処理して、空隙率を演算した。

空隙の標準偏差も同じソフトの機能を用いて演算した。

【0043】

50

実施例 1, 3 及びこれらに対する比較例の電極シートの静電容量、空隙率及び空隙の標準偏差を表 1 に示す。なお、表 1 において、静電容量の値は、比較例 1 の値を 100 としたときの相対値である。

実施例 1 は図 1 に示す製造方法を実行して得られた電極シートであり、比較例 1 は図 1 において第 1 ほぐしステップ S 5 で得られた第 1 微細原料のみを用いて成形シートを作製したものである。

実施例 3 - 1、3 - 2、3 - 3 は図 3 に示す第 3 実施例の製造方法の実行に際し、第 2 最終原料 (n = 4、過剰混練されたもの) と第 1 最終原料 (n = 3、過剰混練直前のもの) 混合物において、第 2 最終原料の配合比率をそれぞれ表に示す比率としたものである。

比較例 2 は、第 3 実施例の製造方法の実行に際し、混合物の粒度調節を目開き 3 mm の篩により行って、第 2 最終原料と第 1 最終原料との混合物において、第 2 最終原料の配合比率を 40 質量%としたものである。

【表 1】

	第2最終原料の 配合比率	静電容量	空隙率 (面積%)	空隙の標準偏 差(μm^2)	成形シートの 機械的強度
実施例1	—	104	10.0	4.08	良好
比較例1	—	100	15.0	8.69	良好
実施例3-1	10質量%	107	9.6	3.33	良好
実施例3-2	20質量%	108	8.2	1.80	良好
実施例3-3	30質量%	104	10.5	3.81	良好
比較例2	40質量%	100	14.4	5.14	脆い

【0044】

表 1 の結果より、第 2 混練ステップと第 2 ほぐしステップを実行することにより強く混練を行った実施例 1 の電極シートは、比較例 1 の電極シートに比べて、静電容量が増大していることが分る。

【0045】

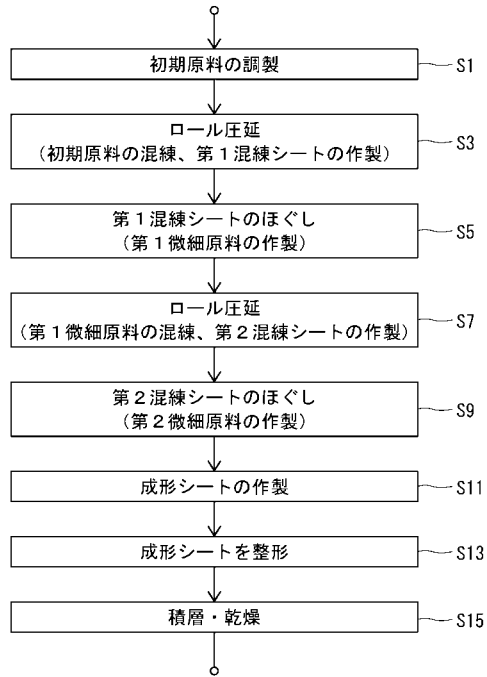
この発明は、上記発明の実施形態の説明に何ら限定されるものではない。特許請求の範囲の記載を逸脱せず、当業者が容易に想到できる範囲で種々の変形態様もこの発明に含まれる。

10

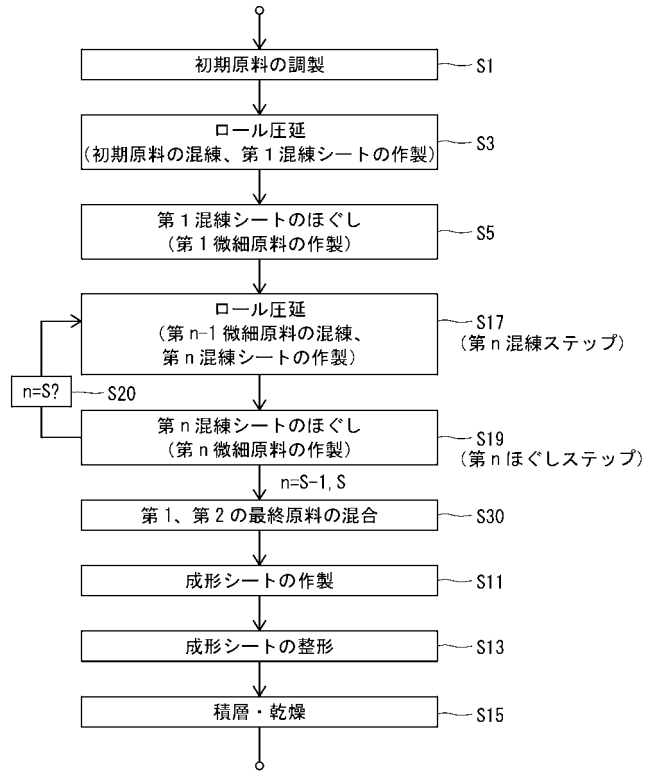
20

30

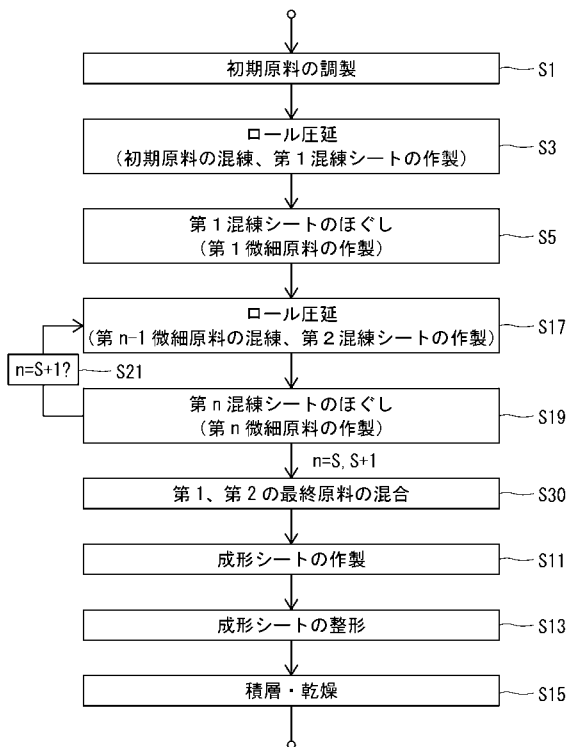
【図 1】



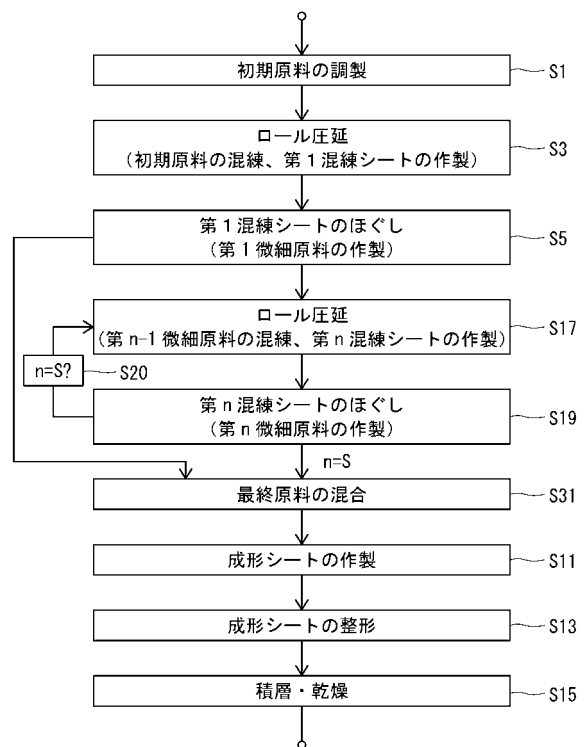
【図 2】



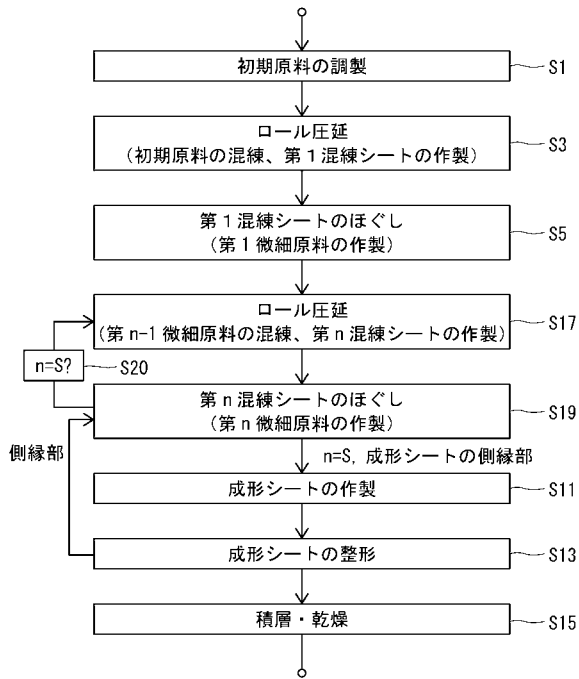
【図 3】



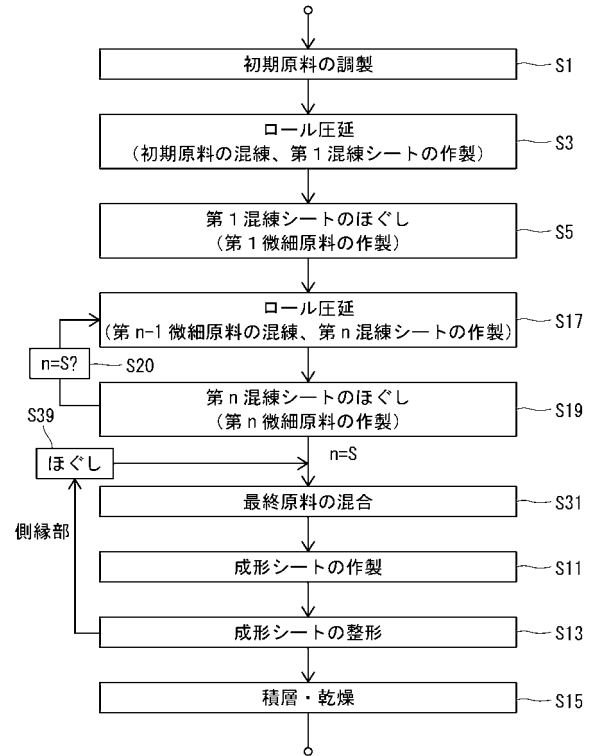
【図 4】



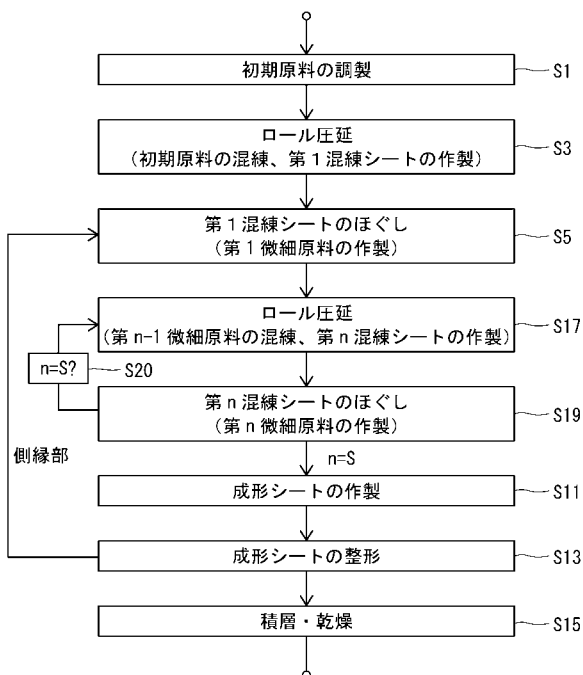
【図 5】



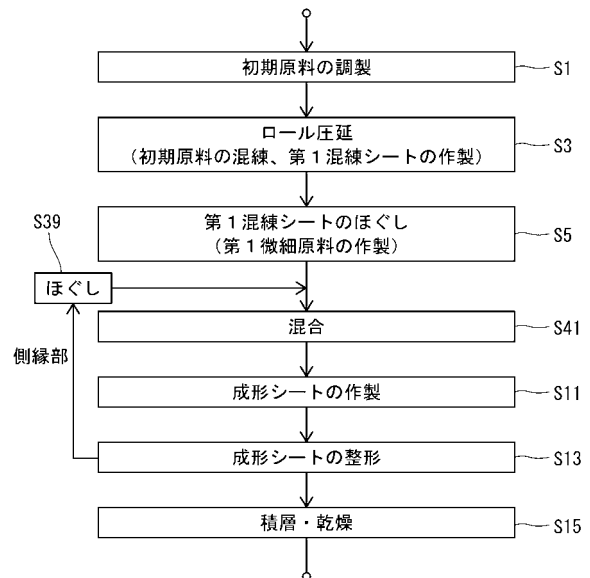
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 平松 雅男

愛知県犬山市大字前原字天道新田 大同メタル工業株式会社内

Fターム(参考) 5E078 AA01 AB02 BA02 BA05 BA12 BA13 BA30 BA44 BA53 BA69

BB21 BB24 BB27 FA13 LA08

5H050 BA01 BA11 BA15 GA03 GA10