



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219602 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100141311

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 11 日

(51)Int. Cl. : **C23F1/36 (2006.01)**

H01M4/1391 (2010.01)

H01M4/66 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/11 日本

2010-253037

2010/12/08 日本

2010-273955

(71)申請人：M E C 股份有限公司 (日本) MEC COMPANY LTD. (JP)

日本

(72)發明人：秋山大作 AKIYAMA, DAISAKU (JP)；石田輝和 ISHIDA, TERUKAZU (JP)；高橋勝 TAKAHASHI, MASARU (JP)；矢熊紀子 YAGUMA, NORIKO (JP)；大串亮 OGUSHI, RYO (JP)；出口友香里 DEGUCHI, YUKARI (JP)

(74)代理人：莊志強

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：16 共 45 頁

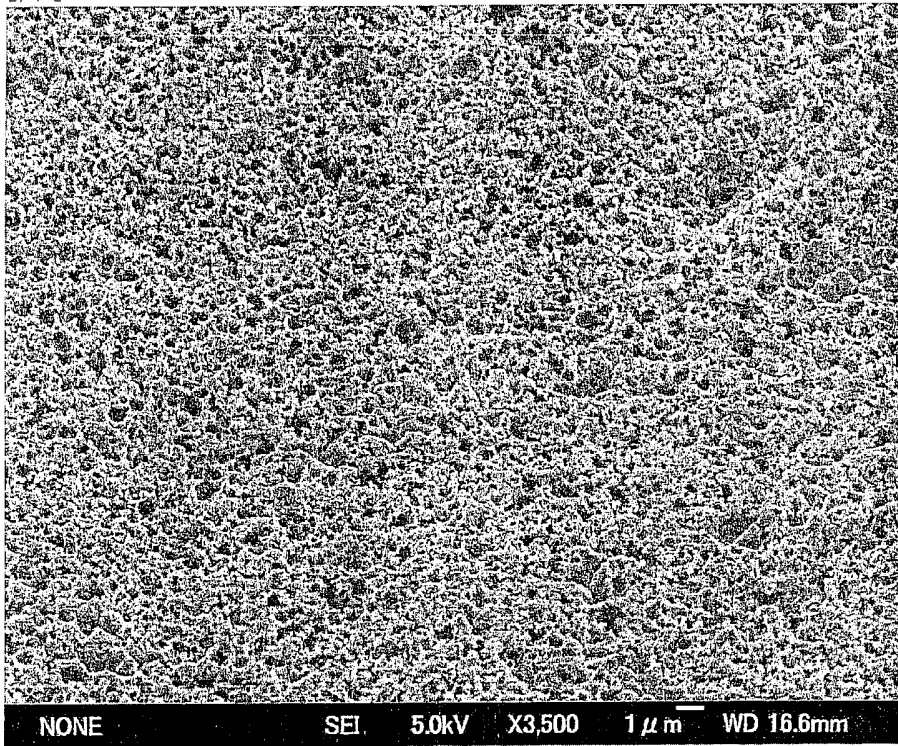
(54)名稱

非水電解質二次電池用正極集電體的製造方法及非水電解質二次電池用正極的製造方法

METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE COLLECTOR FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)摘要

本發明提供可提升活性物質與集電體之間的電子傳導性之非水電解質二次電池用正極集電體的製造方法、及非水電解質二次電池用正極之製造方法。本發明的非水電解質二次電池用正極集電體之製造方法係以蝕刻劑粗化處理鋁製集電基材之表面的非水電解質二次電池用正極集電體之製造方法，其特徵在於：前述蝕刻劑係由包含鹼源與兩性金屬離子之鹼性水溶液系蝕刻劑、及包含三價鐵離子源、二價銅離子源、錳離子源、與無機酸之三價鐵離子水溶液系蝕刻劑中所選出的一種以上。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219602 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100141311

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 11 日

(51)Int. Cl. : **C23F1/36 (2006.01)**

H01M4/1391 (2010.01)

H01M4/66 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/11 日本

2010-253037

2010/12/08 日本

2010-273955

(71)申請人：M E C 股份有限公司 (日本) MEC COMPANY LTD. (JP)

日本

(72)發明人：秋山大作 AKIYAMA, DAISAKU (JP)；石田輝和 ISHIDA, TERUKAZU (JP)；高橋勝 TAKAHASHI, MASARU (JP)；矢熊紀子 YAGUMA, NORIKO (JP)；大串亮 OGUSHI, RYO (JP)；出口友香里 DEGUCHI, YUKARI (JP)

(74)代理人：莊志強

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：16 共 45 頁

(54)名稱

非水電解質二次電池用正極集電體的製造方法及非水電解質二次電池用正極的製造方法

METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE COLLECTOR FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)摘要

本發明提供可提升活性物質與集電體之間的電子傳導性之非水電解質二次電池用正極集電體的製造方法、及非水電解質二次電池用正極之製造方法。本發明的非水電解質二次電池用正極集電體之製造方法係以蝕刻劑粗化處理鋁製集電基材之表面的非水電解質二次電池用正極集電體之製造方法，其特徵在於：前述蝕刻劑係由包含鹼源與兩性金屬離子之鹼性水溶液系蝕刻劑、及包含三價鐵離子源、二價銅離子源、錳離子源、與無機酸之三價鐵離子水溶液系蝕刻劑中所選出的一種以上。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於使用於鋰離子二次電池等之非水電解質二次電池的正極集電體之製造方法、及正極之製造方法。

【先前技術】

非水電解質二次電池因堪重負荷放電、能藉由充電來重複使用，而作為可攜式電源用於行動電話、筆記型電腦等各式各樣的電子機器。伴隨著為了一步步實現此等電子機器之小型化/輕量化，對於作為可攜式電源之非水電解質二次電池，要求更小型化/輕量化/高能量密度化之要求亦高漲。

而近年在石油資源之上漲、國際地球環境保護運動的高漲的背景之下，電動汽車、混合動力汽車、燃料電池汽車等備受注目，且其一部份被實用化。此等驅動系統中，作為補助用電源等的二次電池係不可欠缺，而期望著可對應汽車之急起動/急加速的高輸出之二次電池。由於這樣的背景，係展望二次電池中能量密度最高、且可展現高輸出之非水電解質二次電池。

回應此等要求之非水電解質二次電池之中，特別以鋰離子二次電池因可得到高能量密度而被廣為使用，市場亦顯著成長中。

鋰離子二次電池之正極係通常於以鋁等所構成之集電體上，形成包含鋰鈷氧化物、鋰鎳氧化物、鋰錳氧化物、鋰鐵氧化物、磷酸鋰鐵等含有鋰之過渡金屬化合物的活性物質層。例如，下述專利文獻 1 中，已記載為了防止因伴隨著充放電之活性物質的膨脹收縮等使活性物質與集電體

之界面的密著性惡化，使集電體表面在氫氯酸中陽極氧化再粗化後，於該粗化面形成活性物質層之正極的製造方法。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻 1 日本特開 2008-210564 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

但是，本案發明人經研討發現，過去的正極之製造方法有提升活性物質與集電體之間的電子傳導性之困難。

本發明係有鑒於上述實情，提供可提升活性物質與集電體之間的電子傳導性之非水電解質二次電池用正極集電體之製造方法、及非水電解質二次電池用正極之製造方法。

用以解決課題之手段

本發明之非水電解質二次電池用正極集電體之製造方法，係以蝕刻劑粗化處理鋁製集電基材之表面之非水電解質二次電池用正極集電體之製造方法，

前述蝕刻劑係由包含鹼源與兩性金屬離子之鹼性水溶液系蝕刻劑、及包含三價鐵離子源、二價銅離子源、錳離子源、與無機酸之三價鐵離子水溶液系蝕刻劑中所選出的一種以上蝕刻劑。

本發明之非水電解質二次電池用正極之製造方法，係於鋁製正極集電體上形成活性物質層之非水電解質二次電池用正極之製造方法，

其中前述鋁製正極集電體係以上述本發明之非水電解質

二次電池用正極集電體之製造方法所製得的正極集電體，

再於前述正極集電體之經粗化處理的表面上形成前述活性物質層。

又，上述本發明之「鋁」可為由鋁所構成者，亦可為由鋁合金所構成者。而本說明中「鋁」係指鋁或鋁合金。

發明效果

依據本發明的非水電解質二次電池用正極集電體之製造方法及非水電解質二次電池用正極之製造方法，因以特定蝕刻劑粗化處理鋁製集電基材之表面，而增加了集電體與活性物質之接觸面積，被認為可提升活性物質與集電體之間的電子傳導性。

【實施方式】

〔鋁製集電基材〕

可使用於本發明之鋁製集電基材（以下僅稱為「基材」）係只要可使用於非水電解質二次電池的正極，即無特別限，可使用各種形狀者。可使用例如箔狀、多孔金屬狀、穿孔金屬狀、發泡金屬狀、網狀等形狀之基材，由形成均勻的粗化面之觀點來看，較佳為箔狀基材。又，可使用於本發明之基材的厚度由得到充分之強度的觀點來看，較佳為 10 μ m 以上、更佳為 15 μ m 以上。又，由提升活性物質的填充量的觀點來看，較佳為 50 μ m 以下、更佳為 30 μ m 以下。

〔蝕刻劑〕

本發明中，粗化處理基材之蝕刻劑，係使用由前述鹼性水溶液系蝕刻劑及前述三價鐵離子水溶液系蝕刻劑中選出的一種以上。本發明中，因以前述特定蝕刻劑粗化處理

鋁製集電基材之表面，增加了集電體與活性物質的接觸面積，而被認為可提升活性物質與集電體之間的電子傳導性。由得到適合電子傳導之良好的粗化形狀之觀點來看，蝕刻劑較佳使用前述鹼性水溶液系蝕刻劑。以下，說明可使用於本發明之蝕刻劑的各成分。

（鹼性水溶液系蝕刻劑）

首先，說明鹼性水溶液系蝕刻劑。鹼性水溶液系蝕刻劑係包含鹼源與兩性金屬離子，可依需要含有硫化合物、氧化劑、各種添加劑等。

＜鹼源＞

鹼源未特別限定，由鋁之溶解性的觀點、及降低成本的觀點來看，較佳為 NaOH、KOH。鹼源的含量由得到良好之粗化形狀的觀點來看，較佳氫氧根離子占 0.60 重量%以上、更佳為 1.45 重量%以上、還要更佳為 2.50 重量%以上。又，由得到適當之粗化處理速度的觀點來看，鹼源之含量，較佳為氫氧根離子占 22.80 重量%以下、更佳為 16.30 重量%以下、還要更佳為 12.25 重量%以下。

＜兩性金屬離子＞

兩性金屬離子只要是 Al 離子以外即無特別限定，可例示 Zn 離子、Pb 離子、Sn 離子、Sb 離子、Cd 離子等，由得到適合電子傳導之良好的粗化形狀、及降低環境負荷之觀點來看，較佳為 Zn 離子、Sn 離子，更佳為 Zn 離子。兩性金屬離子之含量，由得到適合電子傳導之良好的粗化形狀之觀點來看，較佳為 0.2 重量%以上、更佳為 0.5 重量%以上、還要更佳為 1.0 重量%以上。又，由得到適切之粗化處理速度的觀點來看，兩性金屬離子之含量較佳為 6.0 重量

%以下、更佳為 4.4 重量%以下、還要更佳為 3.5 重量%以下。

經由調配兩性金屬離子源，鹼性水溶液系蝕刻劑中可含有兩性金屬離子。兩性金屬離子源的範例，在 Zn 離子源之情形，可舉出硝酸鋅、硼酸鋅、氯化鋅、硫酸鋅、溴化鋅、鹼性碳酸鋅、氧化鋅、硫化鋅等。又，在 Sn 離子源之情形，可舉出氯化錫(IV)、氯化錫(II)、醋酸錫(II)、溴化錫(II)、二磷酸錫(II)、草酸錫(II)、氧化錫(II)、碘化錫(II)、硫酸錫(II)、硫化錫(IV)、硬脂錫(II)等。

< 硫化合物 >

可使用於本發明之鹼性水溶液系蝕刻劑中，就經由進行緻密的粗化處理來得到適合電子傳導之良好的粗化形狀的觀點來看，亦可調配硫化合物。於調配硫化合物之情形，由相同的觀點來看，硫化合物之含量較佳為 0.05 重量%以上、更佳為 0.1 重量%以上、還要更佳為 0.2 重量%以上。由相同的觀點來看，硫化合物之含量較佳為 25.0 重量%以下、更佳為 20.0 重量%以下、還要更佳為 15.0 重量%以下。

硫化合物未特別限定，由得到適合電子傳導之良好的粗化形狀的觀點來看，較佳為由硫代硫酸離子及碳數 1~7 之硫化合物所選出的一種以上，更佳為由硫代硫酸離子及碳數 1~3 之硫化合物所選出的一種以上。其中，經由調配其離子源，鹼性水溶液系蝕刻劑中可含有硫代硫酸離子等離子。

上述碳數 1~7 之硫化合物可舉出硫脲（碳數 1）、硫乙醇酸銨（碳數 2）、硫乙醇酸（碳數 2）、硫丙三醇（碳數 3

)、L-硫代脯氨酸(碳數4)、二硫代二甘醇酸(碳數4)、 β,β' -硫代二丙酸(碳數5)、N,N-二乙基二硫代胺基甲酸鈉三水合物(碳數5)、3,3'-二硫代二丙酸(碳數6)、3,3'-二硫代二丙醇(碳數6)、鄰甲苯硫酚(碳數7)、對甲苯硫酚(碳數7)等。

<氧化劑>

可使用於本發明之鹼性水溶液系蝕刻劑中，為了再溶解於鋁的粗化處理中在與鋁取代反應時析出於基材表面上之兩性金屬，亦可調配氧化劑。在調配氧化劑之情形，由兩性金屬之再溶解性的觀點來看，氧化劑之含量較佳為0.5重量%以上、更佳為1.0重量%以上、還要更佳為2.0重量%以上。又，由得到適合電子傳導之良好粗化形狀的觀點來看，氧化劑的含量較佳為10.0重量%以下、更佳為8.4重量%以下、還要更佳為6.0重量%以下。

前述氧化劑可舉出亞氯酸、次氯酸等氯酸及其鹽，過錳酸鹽、鉻酸鹽、重鉻酸鹽、銻(IV)鹽等氧化性金屬鹽類、含有硝基之化合物、過氧化氫、過硫酸鹽等過氧化物、硝酸離子等。其中由在鹼性水溶液系蝕刻劑中的安定性之觀點來看，較佳為硝酸離子。

經由調配硝酸離子源，鹼性水溶液系蝕刻劑中可含有硝酸離子。硝酸離子源的範例可舉出硝酸、硝酸鈉、硝酸鉀、硝酸鋇、硝酸鈣、硝酸銨、硝酸鋅等。

可使用於本發明之鹼性水溶液系蝕刻劑中，為了防止因指紋等表面污染物使粗化不均而可添加界面活性劑，亦可依需要添加其他添加劑。其他添加劑，可例示為了抑制伴隨鋁之溶解而產生汙漬用的添加劑，例如單乙醇胺、二

乙醇胺、三乙醇胺等醇胺、咪唑等唑類、檸檬酸、蘋果酸、葡萄糖酸等羥基羧酸及彼等之鹽等。在添加此等其他成分之情形，其含量較佳為 0.1~5 重量%左右。

可使用於本發明之鹼性水溶液系蝕刻劑，藉由將前述之各成分溶解於去離子水等而可容易地調配。

（三價鐵離子水溶液系蝕刻劑）

接著說明三價鐵離子水溶液系蝕刻劑。三價鐵離子水溶液系蝕刻劑係包含三價鐵離子源、二價銅離子源、錳離子源、及無機酸，可依需要包含各種添加劑等。

＜三價鐵離子源＞

可使用於本發明之三價鐵離子水溶液系蝕刻劑的三價鐵離子源係將鋁氧化之成分。前述三價鐵離子源可舉出硝酸鐵(III)、硫酸鐵(III)、氯化鐵(III)等。前述三價鐵離子源之中，氯化三價鐵就溶解性優良、便宜之點來看係較佳。

前述三價鐵離子源的含量，較佳為鐵離子占 1.5~9.0 重量%、更佳為 2.5~7.0 重量%、還要更佳為 4.0~6.0 重量%。前述含量若為 1.5 重量%以上，則可防止鋁的粗化速度（溶解速度）降低。另一方面，若前述含量為 9.0 重量%以下，因可使粗化速度維持適當，而能均勻地粗化。

＜二價銅離子源＞

可使用於本發明之三價鐵離子水溶液系蝕刻劑的二價銅離子源，係用於快速地除去形成於處理前的基材表面之氧化膜的成分。前述二價銅離子源可舉出硫酸銅(II)、氯化銅(II)、硝酸銅(II)、氫氧化銅(II)等。前述二價銅離子源之中，硫酸銅就便宜之點來看係較佳。

二價銅離子源之含量，較佳為銅離子占 0.05~1.0 重量%

、更佳為 0.10~0.8 重量%、還要更佳為 0.15~0.4 重量%。前述含量若為 0.05 重量%以上，可容易地除去氧化物層。另一方面，若前述含量為 1.0 重量%以下，可防止基材表面之金屬銅取代析出。

< 錳離子源 >

可使用於本發明之三價鐵離子水溶液系蝕刻劑的錳離子源，係用於沒有凹凸不平且均勻地粗化基材表面之成分。前述錳離子源可舉出硫酸錳、氯化錳、醋酸錳、氟化錳、硝酸錳等。前述錳離子源之中，硫酸錳與氯化錳就便宜之點來看係較佳。

錳離子源之含量，較佳為錳離子占 0.02~1.5 重量%、更佳為 0.06~0.6 重量%、還要更佳為 0.10~0.5 重量%。若前述含量為 0.02 重量%以上，則可充分發揮添加錳離子源之效果。另一方面，若前述含量為 1.5 重量%以下，則容易減少成本。

< 無機酸 >

可使用於本發明之三價鐵離子水溶液系蝕刻劑的無機酸，係以三價鐵離子溶解被氧化之鋁的成分。前述無機酸可舉出氫氯酸、硫酸、硝酸、磷酸、過氯酸、磺胺酸等。前述無機酸之中幾乎沒有臭味，由便宜之點來看，較佳為硫酸。

前述無機酸之含量較佳為 5~30 重量%、更佳為 7~25 重量%、還要更佳為 12~18 重量%。前述含量若為 5 重量%以上，則可防止鋁的粗化速度（溶解速度）降低。另一方面，若前述含量為 30 重量%以下，因可防止在液溫降低時析出鋁鹽的結晶，而可提升作業性。

可使用於本發明之三價鐵離子水溶液系蝕刻劑中，為了防止因指紋等表面污染物使粗化不均而可添加界面活性劑，亦可依需要添加其他添加劑。

本發明之三價鐵離子水溶液系蝕刻劑，藉由將前述之各成分溶解於去離子水等而可容易地調製。

接著，說明使用上述蝕刻劑粗化處理基材表面之方法。首先，說明使用鹼性水溶液系蝕刻劑之情形。

在使用鹼性水溶液系蝕刻劑粗化處理時，於處理對象物之基材表面有機油等明顯污染的情況，在進行去油脂後，進行使用前述三價鐵離子水溶液系蝕刻劑之粗化處理即可。粗化處理方法可舉出用浸漬、噴霧等處理方法。處理溫度較佳為 20~40℃，處理時間較佳為 10~300 秒左右。前述處理後可進行一般的水洗、乾燥。

本發明中，使用鹼性水溶液系蝕刻劑進行粗化處理後，較佳以除去析出之兩性金屬為目的，對粗化面酸洗淨。使用於酸洗淨之酸只要可溶解兩性金屬即無特別限定，較佳特別以由硝酸水溶液、硫酸水溶液、及含有硫酸與過氧化氫之水溶液中選出之一種以上水溶液處理粗化面。若除去於基材表面析出之兩性金屬，則因可同時進行基材表面的再鈍化，而可提升對高電位之抗氧化性。前述水溶液之處理可舉出以浸漬、噴霧等處理。處理溫度較佳為 20~40℃，處理時間較佳為 5~40 秒左右。前述處理後可進行通常的水洗、乾燥。

在使用硝酸水溶液之情形，由除去兩性金屬之性能及對鋁之腐蝕性的觀點來看，硝酸之濃度較佳為 5~65 重量%、更佳為 25~45 重量%。在使用硫酸水溶液之情形，由除去

兩性金屬之性能及對鋁之腐蝕性的觀點來看，硫酸之濃度較佳為 5~60 重量%、更佳為 20~40 重量%。

在使用含有硫酸與過氧化氫之水溶液的情形，由除去兩性金屬之性能及對鋁之腐蝕性的觀點來看，硫酸之濃度較佳為 5~60 重量%、更佳為 20~40 重量%。由相同的觀點來看，過氧化氫之濃度較佳為 1~40 重量%、更佳為 5~30 重量%。

本發明中，上述酸洗淨，特別是在以由硝酸水溶液、硫酸水溶液、及含有硫酸與過氧化氫之水溶液中所選出之一種以上水溶液處理粗化面後，亦可進一步對該處理面進行陽極氧化處理（防蝕鋁處理）。進行前述陽極氧化處理後，可進一步提升對高電位之抗氧化性。

又，本發明中，使用鹼性水溶液系蝕刻劑粗化處理後，亦可使用選自氫氯酸、氫溴酸等氫鹵酸、或包含由鹼金屬及鹼土金屬中選出的一種以上金屬之氫氧化物的鹼性水溶液來洗淨粗化面。若以氫鹵酸或鹼性水溶液進行粗化面之洗淨，因粗化面被稍稍蝕刻，而可控制粗化面之形狀。藉此，可形成所使用之正極活性物質粒子的大小及形狀適切的粗化面形狀。為了形成具有更深的凹部之粗化面，較佳以氫鹵酸處理。又，前述鹼性水溶液係不包含兩性金屬離子之水溶液。

在以前述氫鹵酸洗淨之情形，由容易控制粗化面的形狀之觀點來看，較佳使用鹵化氫的濃度為 1~35 重量%之氫鹵酸。氫鹵酸由成本及使用性的觀點來看，較佳為氫氯酸。

在以前述氫鹵酸洗淨之情形，處理方法可舉出以浸漬

、噴霧等處理。處理溫度較佳為 20~40℃，處理時間較佳為 5~300 秒左右。前述處理後可進行通常的水洗、乾燥。

在以前述鹼性水溶液洗淨之情形，由容易控制粗化面之形狀的觀點來看，較佳使用氫氧化物的濃度為 1~48 重量 % 之鹼性水溶液。氫氧化物由成本及使用性的觀點來看，較佳為氫氧化鉀、氫氧化鈉。

在以前述鹼性水溶液洗淨之情形，處理方法可舉出以浸漬、噴霧等處理。處理溫度較佳為 20~40℃，處理時間較佳為 5~300 秒左右。前述處理後可進行通常的水洗、乾燥。又，在以前述鹼性水溶液洗淨粗化面之情形，較佳為對洗淨後之粗化面進一步以酸洗淨。於前述鹼性水溶液系蝕刻劑之處理可除去析出之兩性金屬。使用前述酸洗淨之酸及處理條件等，係與上述以除去兩性金屬為目的所進行的酸洗淨之情形相同。

接著，說明使用三價鐵離子水溶液系蝕刻劑之情形。在使用三價鐵離子水溶液系蝕刻劑之情形，於處理對象物之基材表面有機油等明顯汙染的情況，在進行去油脂後，進行使用前述三價鐵離子水溶液系蝕刻劑之粗化處理即可。粗化處理方法可舉出用浸漬、噴霧等處理方法。處理溫度較佳為 20~30℃，處理時間較佳為 10~300 秒左右。前述處理後可進行通常的水洗、乾燥。

若使用三價鐵離子水溶液系蝕刻劑來粗化處理，會有基材表面的凹凸變得過細緻之情形，在此情況下，以濃度 1~5 重量 % 左右的氫氧化鈉水溶液僅將過細緻之部分溶解除去即可。於此情形，以氫氧化鈉水溶液處理後，較佳以稀硝酸溶解除去殘留於表面之污漬。粗化基材後的三價鐵

離子水溶液系蝕刻劑經過加入氫氧化鈉、氫氧化鈣等予以中和，因可容易地凝集於溶解之鋁再被沈殿，故廢液處理容易。

以使用前述鹼性水溶液系蝕刻劑或三價鐵離子水溶液系蝕刻劑之粗化處理，使基材表面粗化成凹凸形狀。此時鋁的深度方向蝕刻量（溶解量）係已溶解的鋁之重量，在由比重與表面積算出之情形，較佳為 $0.1\sim 3.0\mu\text{m}$ 、更佳為 $0.2\sim 2.5\mu\text{m}$ 、還要更佳為 $0.5\sim 2.0\mu\text{m}$ 。蝕刻量若在上述範圍內，則可得到適合電子傳導之良好的粗化形狀。蝕刻量可藉處理溫度及處理時間等調整。

又，本發明中，使用前述鹼性水溶液系蝕刻劑或三價鐵離子水溶液系蝕刻劑粗化處理基材時，可粗化處理整面的基材表面，亦可部分地粗化處理只有形成活性物質層之面。

又，本發明亦可合併使用用前述鹼性水溶液系蝕刻劑之處理、及用三價鐵離子水溶液系蝕刻劑之處理。此時的處理順序沒有限定。又，在不損及本發明之效果的範圍內，亦可合併使用用其他蝕刻劑之濕式蝕刻、及各種乾式蝕刻。

經上述之粗化處理而得到的非水電解質二次電池用正極集電體（以下僅稱為「集電體」），藉由在經該粗化處理之表面上形成活性物質層，可得到非水電解質二次電池用正極（以下僅稱為「正極」）。以下，以正極之製造方法的一實施形態，說明鋰離子二次電池用正極的範例。

構成鋰離子二次電池用正極的活性物質層之活性物質只要具有可吸藏/放出鋰之機能即無特別限制，可例示金屬

硫化物系之正極材料。具體而言，可使用鋰鈷氧化物、鋰鎳氧化物、鋰錳氧化物、鋰鐵氧化物、含有鋰之鎳鈷複合氧化物（二元系正極材料）、含有鋰之鎳錳鈷複合氧化物（三元系正極材料）、或磷酸鋰鐵及磷酸鋰錳等含有鋰之橄欖石型過渡金屬磷酸鹽等含有鋰之過渡金屬化合物；二氧化錳等過渡金屬化合物；氟化石墨等碳質材料等。更具體而言，可使用 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 、 LiFePO_4 、以及彼等之非整比化合物與將彼等所包含之過渡金屬的一部分取代為其他過渡金屬的過渡金屬化合物、 MnO_2 、 TiS_2 、 FeS_2 、 Nb_3S_4 、 Mo_3S_4 、 CoS_2 、 V_2O_5 、 P_2O_5 、 CrO_3 、 V_3O_3 、 TeO_2 、 GeO_2 等。彼等可使用單獨 1 種，亦可合併 2 種以上使用。其中，由熱安定性、容量、輸出特性優良之觀點來看，較佳為含有鋰之過渡金屬化合物。而磷酸鋰鐵與含有其他鋰之過渡金屬化合物相比係電子傳導電阻高，若使用以本發明之方法所得到的集電體，可提升包含磷酸鋰鐵之活性物質與集電體之間的電子傳導性。也就是說，使用如磷酸鋰鐵般電子傳導電阻高的活性物質，依據本發明，因增加了集電體與活性物質的接觸面積，亦被認為可提升活性物質與集電體之間的電子傳導性。

活性物質層的構成材料亦可使用導電劑。導電劑只要是在使用之活性物質的充放電電位不起化學變化之電子傳導性材料的話，什麼都可以。例如可單獨、或以混合物形式含有天然石墨（鱗片狀石墨等）、人造石墨等石墨類、乙炔黑、導電碳黑(ketjen black)、槽法碳黑、爐黑、燈黑、熱黑等碳黑類、碳纖維、金屬纖維等導電性纖維類、四氟化碳、鋁等金屬粉末類、氧化鋅、鈦酸鉀等導電性晶鬚類、

氧化鈦等導電性金屬氧化物類、聚苯衍生物等有機導電性材料等。此等導電劑之中特佳為人造石墨、乙炔黑。導電劑的添加量雖未特別限定，但相對於活性物質 100 重量份，較佳為 1~50 重量份、更佳為 1~30 重量份。

於集電體的粗化處理面上形成活性物質層之方法未特別限定，可採用眾所皆知的活性物質層形成方法，例如，可採用調製混合了活性物質、導電劑、接著劑、及溶劑之漿液，將此漿液塗布於集電體的經粗化處理之表面上，再乾燥來形成之方法。

上述接著劑可使用過去用於形成正極之任意接著劑，可適當使用聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚醯胺醯亞胺、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等。相對於活性物質 100 重量份，接著劑之含量較佳為 1~20 重量份，更佳為 1~10 重量份。

上述溶劑可使用過去用於形成正極的任意溶劑，例如可適當使用 N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP)、二甲基甲醯胺 (DMF)、二甲基乙醯胺、甲乙酮、四氫呋喃、丙酮、乙醇、乙酸乙酯等。又，可將過去使用於形成正極之眾所皆知的任意添加劑添加於漿液。

上述漿液於 25°C 之黏度由使所得之活性物質層的厚度在適當之範圍的觀點來看，較佳為 1000mPa·s 以上、更佳為 2000mPa·s 以上。又，由對集電體之塗布性的觀點來看，上述黏度較佳為 15000mPa·s 以下、更佳為 10000mPa·s 以下。而活性物質層的厚度通常為 1 μ m 以上、較佳為 3 μ m 以上，又通常為 100 μ m 以下、較佳為 80 μ m 以下、更佳為 60 μ m 以下。

由較佳的漿液黏度的觀點來看，漿液的固體含量濃度較佳為 20~60 重量%，更佳為 25~55 重量%。

依以上方法得到之正極，係於鋰離子二次電池的製造製程中與負極、隔板積層（或捲繞）在一起。然後，經由將電解液及聚合物電解質等注入此積層體（或捲繞體），來製造鋰離子二次電池。

以上說明本發明之一實施形態，但本發明並非限定於上述實施形態。例如，上述實施形態中係說明於基材上直接形成活性物質層之方法的例子，但亦可於基材上形成由石墨等構成之中間層，再於該中間層上形成活性物質層。

又，上述實施形態中係說明鋰離子二次電池用正極的範例，但本發明係藉由最佳化集電體表面構造、並控制集電體/活性物質層（或中間層）間之界面，來提升活性物質與集電體之間的電子傳導性之技術，不限定於鋰離子二次電池用正極。例如亦可適用於鎂離子二次電池及鈣離子二次電池等鋰離子二次電池以外的非水電解質二次電池用正極。

[實施例]

接著，與比較例一起說明本發明之實施例。但本發明不可解釋成限定於下述實施例。

（集電體之製作）

首先，調製表 1 所示之組成的水溶液。將 JIS A1050H H18 中所規定的鋁箔（厚度 20 μ m）浸漬於所得到的水溶液（30℃）中並予以搖動，僅蝕刻表 1 所示之蝕刻量後進行水洗，再浸漬於 35 重量%之硝酸水溶液（30℃）中，並予以搖動 20 秒，再水洗、乾燥。使用掃描式電子顯微鏡（SEM

）觀察所得到的集電體之中，實施例 1~5 及比較例 1~3 的集電體之粗化面。此時的 SEM 相片示於圖 1~10。任意實施例都被均勻地粗化，但比較例 2 及比較例 3 為不均勻的凹凸形狀。

[表 1]

	蝕刻劑		深度方向之蝕刻量
	成分	調配量(重量%)	
實施例 1	NaOH	29.50 (氫氧根離子占 10 重量%)	1.0 μm (相當於 2.70g/m ²)
	氯化鋅	4.17 (鋅離子占 2 重量%)	
	去離子水	72.33	
實施例 2	NaOH	23.50 (氫氧根離子占 10 重量%)	0.5 μm (相當於 1.35g/m ²)
	氯化鋅	4.17 (鋅離子占 2 重量%)	
	硫乙醇酸	7.00	
	硝酸鈉	5.50 (硝酸根離子占 4 重量%)	
	去離子水	59.83	
實施例 3	同上	同上	1.0 μm (相當於 2.70g/m ²)
實施例 4	氯化鐵(III)六水合物	24.20 (鐵離子占 5 重量%)	0.5 μm (相當於 1.35g/m ²)
	硫酸銅(II)五水合物	1.18 (銅離子占 0.3 重量%)	
	一水合硫酸錳	0.92 (錳離子占 0.3 重量%)	
	硫酸	15.00	
	去離子水	58.70	
實施例 5	同上	同上	1.0 μm (相當於 2.70g/m ²)
實施例 6	KOH	8.50 (氫氧根離子占 2.6 重量%)	0.2 μm (相當於 0.54g/m ²)
	氯化錫(IV)五水合物	3.10 (錫離子占 1.1 重量%)	
	去離子水	88.40	
實施例 7	同上	同上	2.0 μm (相當於 5.40g/m ²)
實施例 8	NaOH	47.00 (氫氧根離子占 20 重量%)	0.5 μm (相當於 1.35g/m ²)
	氯化錫(IV)五水合物	17.71 (錫離子占 6 重量%)	
	硫代硫酸鈉	2.50 (硫代硫酸根離子占 1.8 重量%)	
	去離子水	32.79	
實施例 9	同上	同上	1.0 μm (相當於 2.70g/m ²)
實施例 10	KOH	33.00 (氫氧根離子占 10 重量%)	0.1 μm (相當於 0.27g/m ²)
	氯化鋅	0.42 (鋅離子占 0.2 重量%)	
	鄰甲苯硫酚	5.00	
	去離子水	61.58	
實施例 11	同上	同上	3.0 μm (相當於 8.10g/m ²)
比較例 1	未蝕刻		
比較例 2	NaOH	10.00	1.0 μm (相當於 2.70g/m ²)
	去離子水	90.00	
比較例 3	HCl	10.00	1.0 μm (相當於 2.70g/m ²)
	去離子水	90.00	

(正極之製作)

首先，混合 LiMn₂O₄ (64.0 重量%)、乙炔黑 (3.6 重量

%)、聚偏二氟乙烯 (4.0 重量%)、及 N-甲基-2-吡咯啉酮 (28.4 重量%) 以調製正極活性物質漿液。接著，將上述漿液塗布於上述集電體的粗化面上，再予以乾燥，得到於集電體上形成有厚度 60 μm 之活性物質層的正極 (14mm $\times$ 20mm)。而所得之正極的活性物質層之密度為 2.4g/cm³。

(交流阻抗(AC Impedance)之測定)

使用 Solartron 公司製之電池測試系統 147060BEC 型，在 25°C 之環境下，對上述正極施加 0.1Hz、1.0Hz、1kHz、20kHz 的交流電，測定此時的交流阻抗。結果示於表 2。而高頻範圍的交流阻抗因受活性物質層中的離子傳導抑制，而有容易受主要來自電子傳導之電阻的影響之傾向。

[表 2]

	0.1Hz	1.0Hz	1kHz	20kHz
實施例 1	5.107 Ω	3.974 Ω	1.707 Ω	1.286 Ω
實施例 2	5.015 Ω	3.841 Ω	1.537 Ω	1.094 Ω
實施例 3	4.924 Ω	3.788 Ω	1.352 Ω	0.941 Ω
實施例 4	5.058 Ω	4.006 Ω	1.629 Ω	1.212 Ω
實施例 5	5.104 Ω	3.941 Ω	1.556 Ω	1.175 Ω
實施例 6	5.118 Ω	4.003 Ω	1.764 Ω	1.225 Ω
實施例 7	4.938 Ω	3.847 Ω	1.541 Ω	1.169 Ω
實施例 8	4.985 Ω	3.830 Ω	1.494 Ω	1.099 Ω
實施例 9	4.931 Ω	3.825 Ω	1.381 Ω	0.993 Ω
實施例 10	5.084 Ω	4.104 Ω	1.717 Ω	1.296 Ω
實施例 11	4.940 Ω	3.776 Ω	1.359 Ω	0.961 Ω
比較例 1	5.201 Ω	4.229 Ω	1.902 Ω	1.375 Ω
比較例 2	5.226 Ω	4.197 Ω	1.949 Ω	1.437 Ω
比較例 3	5.183 Ω	4.078 Ω	1.852 Ω	1.306 Ω

如表 2 所示般，於 1kHz 以上的頻率範圍，任意實施例與比較例相比均可降低交流阻抗值。

（試驗電池之製作）

首先，混合中間相微碳球（65.7 重量%）、乙炔黑（1.4 重量%）、聚偏二氟乙烯（3.5 重量%）、及 N-甲基-2-吡咯啉酮（29.4 重量%）以調製負極活性物質漿液。接著，將上述漿液塗布於厚度 20 μm 的軋延銅箔（未表面處理）上，再予以乾燥，得到於軋延銅箔上形成有厚度 35 μm 之活性物質層的負極（14mm $\times$ 21mm）。而所得之負極的活性物質層之密度為 1.3g/cm³。接著，使用上述負極、以與上述交流阻抗測定中使用的正極之製作方法相同之方法所製得的正極、多孔質聚乙烯製隔板、及將 1M 之 LiPF₆ 溶解於碳酸伸乙酯（EC）及碳酸甲乙酯（MEC）之混合溶媒（容量比為 EC：MEC=3：7）而成之電解液，組裝試驗電池。此時，相對面積（電極有效面積）設為 2.8cm²，包裝材料使用鋁積層材料。

（以電流休止法測定內部電阻）

使用 Solarton 公司製之電池測試系統 147060BEC 型，依以下方法進行內部電阻之測定。首先，使上述試驗電池成為充滿電之狀態後，於 25℃ 之環境下進行 0.5C（以 2 小時完全放電之電流量）負荷之放電，於開始放電 12 分鐘後停止放電，由此時的電壓變化進行電池的內部電阻之測定。此時，將在停止放電的同時之瞬間回復的電壓成分設為阻抗成分(ohmic component)，之後慢慢回復的電壓成分設為平衡成分，將其和設為以電流休止法得到的內部電阻。結果示於表 3。又，阻抗成分係表示主要來自電子傳導之電

阻，平衡成分表示主要來自電池內部的離子傳導之電阻。

[表 3]

	阻抗成分	平衡成分	以電流休止法得到之內部電阻
實施例 1	3.92 Ω	4.46 Ω	8.38 Ω
實施例 2	3.71 Ω	4.48 Ω	8.19 Ω
實施例 3	3.61 Ω	4.52 Ω	8.13 Ω
實施例 4	3.89 Ω	4.46 Ω	8.35 Ω
實施例 5	3.83 Ω	4.43 Ω	8.26 Ω
實施例 6	3.97 Ω	4.46 Ω	8.43 Ω
實施例 7	3.79 Ω	4.51 Ω	8.30 Ω
實施例 8	3.82 Ω	4.49 Ω	8.31 Ω
實施例 9	3.66 Ω	4.50 Ω	8.16 Ω
實施例 10	3.92 Ω	4.47 Ω	8.39 Ω
實施例 11	3.71 Ω	4.50 Ω	8.21 Ω
比較例 1	4.39 Ω	4.39 Ω	8.78 Ω
比較例 2	4.00 Ω	4.52 Ω	8.52 Ω
比較例 3	4.12 Ω	4.50 Ω	8.62 Ω

使用 LiMn_2O_4 做為任意的活性物質

如表 3 所示般，任意實施例與比較例相比均可降低阻抗成分的電阻值。由此結果確認依據本發明可提升活性物質與集電體之間的電子傳導性。

接著，說明評價使用上述實施例及比較例之集電體，並使用磷酸鋰鐵做為活性物質之電池的內部電阻之結果。

首先，混合橄欖石型磷酸鋰鐵（56.3 重量%）、乙炔黑（5.3 重量%）、聚偏二氟乙烯（4.6 重量%）、及 N-甲基-2-吡咯啉酮（33.8 重量%）以調製正極活性物質漿液。接著，將上述漿液塗布於上述實施例及比較例的各集電體之粗化

面上，再予以乾燥，得到於集電體上形成有厚度 50 μm 的活性物質層之正極（14mm $\times$ 20mm）。而所得之正極的活性物質層之密度為 2.0g/cm³。

接著，製作與上述相同的試驗電池，以與上述相同的電流休止法進行內部電阻之測定。結果示於表 4。

[表 4]

	阻抗成分	平衡成分	以電流休止法得到之內部電阻
實施例 1	5.92 Ω	8.63 Ω	14.55 Ω
實施例 2	5.33 Ω	8.81 Ω	14.14 Ω
實施例 3	5.19 Ω	8.44 Ω	13.63 Ω
實施例 4	5.63 Ω	9.14 Ω	14.77 Ω
實施例 5	5.57 Ω	8.73 Ω	14.30 Ω
實施例 6	6.71 Ω	8.92 Ω	15.63 Ω
實施例 7	5.42 Ω	9.11 Ω	14.53 Ω
實施例 8	5.61 Ω	8.90 Ω	14.51 Ω
實施例 9	5.24 Ω	9.04 Ω	14.28 Ω
實施例 10	7.89 Ω	9.23 Ω	17.12 Ω
實施例 11	5.41 Ω	8.91 Ω	14.32 Ω
比較例 1	24.00 Ω	9.04 Ω	33.04 Ω
比較例 2	43.41 Ω	8.74 Ω	52.15 Ω
比較例 3	25.36 Ω	8.85 Ω	34.21 Ω

使用橄欖石型磷酸鋰鐵做為任意的活性物質

如表 4 所示般，實施例與任意的比較例相比均可大幅降低阻抗成分之電阻值。由此結果確認依據本發明可提升活性物質與集電體之間的電子傳導性。

接著，使用含有鋰之鎳錳鈷複合氧化物作為活性物質，說明評價電池之高速放電特性的結果。

(實施例 12 的集電體之製作)

首先，調製與上述實施例 2 相同組成之水溶液。JIS A1050H H18 中所規定的鋁箔（厚度 $20\mu\text{m}$ ）浸漬於所得到的水溶液（ 30°C ）中並予以搖動，僅蝕刻 $1.0\mu\text{m}$ （相當於 $2.70\text{g}/\text{m}^2$ ）之蝕刻量後進行水洗。接著，浸漬於 25°C 之氫氯酸（氯化氫濃度：7 重量%）中，予以搖動 30 秒後再水洗、乾燥，得到實施例 12 之集電體。使用掃描式電子顯微鏡（SEM）觀察所得之實施例 12 的集電體之粗化面。此時的 SEM 相片示於圖 11~13。

(實施例 13 的集電體之製作)

首先，調製與上述實施例 2 相同組成之水溶液。將 JIS A1050H H18 中所規定的鋁箔（厚度 $20\mu\text{m}$ ）浸漬於所得到的水溶液（ 30°C ）中並予以搖動，僅蝕刻 $1.0\mu\text{m}$ （相當於 $2.70\text{g}/\text{m}^2$ ）之蝕刻量後進行水洗。接著，浸漬於 5 重量%之氫氧化鈉水溶液（ 25°C ）中，予以搖動 2 分鐘後水洗，進一步浸漬於 35 重量%之硝酸水溶液（ 30°C ）中，予以搖動 20 秒，再水洗、乾燥，得到實施例 13 之集電體。使用掃描式電子顯微鏡（SEM）觀察所得之實施例 13 的集電體之粗化面。此時的 SEM 相片示於圖 14~16。

使用所得到的實施例 12、13 之集電體、及上述實施例 3 及比較例 1 之集電體製作正極，用此製作試驗電池，評價電池的高速放電特性。詳示如下。

(正極之製作)

混合 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ （42.8 重量%）、乙炔黑（3.5 重量%）、聚偏二氟乙烯（3.5 重量%）、及 N-甲基-2-吡咯啉酮（50.2 重量%）來調製正極活性物質漿液。接著，將上述

集電體沖壓為直徑 10mm 之圓盤狀後，於其粗化面上塗布上述漿液、再乾燥，得到於集電體上形成有厚度 20 μ m 之活性物質層的正極。而所得到的正極之活性物質層的密度為 1.8g/cm³。

(試驗電池之製作)

準備以鋰金屬構成之圓盤狀負極(直徑 16mm)作為負極，使用此負極、上述正極、多孔質聚乙烯製隔板、及將 1M 之 LiPF₆ 溶解於碳酸仲乙酯(EC)及碳酸甲乙酯(DMC)之混合溶媒(容量比為 EC:DMC=1:1)而成的電解液，裝進寶泉公司製之電池(商品名:HC 平板式電池)，來製作試驗電池。

(高速放電特性之評價)

將上述試驗電池於 25℃ 之環境下放置 8 小時後，在 25℃ 之環境下依序進行表 5 所示之循環 1~循環 7。然後以下式算出 5C、10C 及 15C 之放電容量維持率。結果示於表 6。又，用於放電容量維持率之計算的循環 1、5~7 之放電容量，於各循環中測定 3 次所得到之實測值的平均值。

5C 之放電容量維持率(%)=循環 5 之放電容量/循環 1 之放電容量 $\times 100$

10C 之放電容量維持率(%)=循環 6 之放電容量/循環 1 之放電容量 $\times 100$

15C 之放電容量維持率(%)=循環 7 之放電容量/循環 1 之放電容量 $\times 100$

[表 5]

循環 1	以 1/3C 之速率充電至 4.2V→休息 10 分鐘→以 1/3C 之速率放電至 2.7V(於此放電時測定放電容量)→休息 10 分鐘 以上操作重複 3 次
循環 2	以 1/3C 之速率充電至 4.2V→休息 10 分鐘→以 1/2C 之速率放電至 2.7V(於此放電時測定放電容量)→休息 10 分鐘 以上操作重複 3 次
循環 3	以 1/3C 之速率充電至 4.2V→休息 10 分鐘→以 1C 之速率放電至 2.7V(於此放電時測定放電容量)→休息 10 分鐘 以上操作重複 3 次
循環 4	以 1/3C 之速率充電至 4.2V→休息 10 分鐘→以 3C 之速率放電至 2.7V(於此放電時測定放電容量)→休息 10 分鐘 以上操作重複 3 次
循環 5	以 1/3C 之速率充電至 4.2V→休息 10 分鐘→以 5C 之速率放電至 2.7V(於此放電時測定放電容量)→休息 10 分鐘 以上操作重複 3 次
循環 6	以 1/3C 之速率充電至 4.2V→休息 10 分鐘→以 10C 之速率放電至 2.7V(於此放電時測定放電容量)→休息 10 分鐘 以上操作重複 3 次
循環 7	以 1/3C 之速率充電至 4.2V→休息 10 分鐘→以 15C 之速率放電至 2.7V(於此放電時測定放電容量)→休息 10 分鐘 以上操作重複 3 次

[表 6]

	放電容量維持率(%)		
	5C	10C	15C
實施例 3	70.3	57.6	48.1
實施例 12	71.6	59.0	49.8
實施例 13	71.2	58.8	49.6
比較例 1	67.5	51.4	37.8

使用 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 做為任意的活性物質

如表 6 所示，實施例相對於任意的比較例 1 係大幅提升了放電容量維持率。此係推測因實施例中活性物質與集電體之間的電子傳導性，而提升了集電效率之故。

【圖式簡單說明】

圖 1 為以倍率：3500 倍、攝影角度：45°之條件拍攝實施例 1 之集電體的粗化面之掃描式電子顯微鏡相片。

圖 2 為以倍率：3500 倍、攝影角度：45°之條件拍攝實施例 2 之集電體的粗化面之掃描式電子顯微鏡相片。

圖 3 為以倍率：3500 倍、攝影角度：45°之條件拍攝實施例 3 之集電體的粗化面之掃描式電子顯微鏡相片。

圖 4 為以倍率：10000 倍、攝影角度：正上方之條件拍攝實施例 3 之集電體的粗化面之掃描式電子顯微鏡相片。

圖 5 為以倍率：3500 倍之條件拍攝實施例 3 的集電體之截面的掃描式電子顯微鏡相片。

圖 6 為以倍率：3500 倍、攝影角度：45°之條件拍攝實施例 4 之集電體的粗化面之掃描式電子顯微鏡相片。

圖 7 為以倍率：3500 倍、攝影角度：45°之條件拍攝實施例 5 之集電體的粗化面之掃描式電子顯微鏡相片。

圖 8 為以倍率：3500 倍、攝影角度：45°之條件拍攝比較例 1 的集電體表面之掃描式電子顯微鏡相片。

圖 9 為以倍率：3500 倍、攝影角度：45°之條件拍攝比較例 2 之集電體的粗化面之掃描式電子顯微鏡相片。

圖 10 為以倍率：3500 倍、攝影角度：45°之條件拍攝比較例 3 之集電體的粗化面之掃描式電子顯微鏡相片。

圖 11 為以倍率：3500 倍、攝影角度：45°之條件拍攝實施例 12 之集電體的粗化面之掃描式電子顯微鏡相片。

圖 12 為以倍率：10000 倍、攝影角度：正上方之條件拍攝實施例 12 之集電體的粗化面之掃描式電子顯微鏡相片。

圖 13 為以倍率：3500 倍之條件拍攝實施例 12 之集電體的截面之掃描式電子顯微鏡相片。

圖 14 為以倍率：3500 倍、攝影角度：45°之條件拍攝實施例 13 之集電體的粗化面之掃描式電子顯微鏡相片。

圖 15 為以倍率：10000 倍、攝影角度：正上方之條件拍攝實施例 13 之集電體的粗化面之掃描式電子顯微鏡相片。

圖 16 為以倍率：3500 倍之條件拍攝實施例 13 之集電體的截面之掃描式電子顯微鏡相片。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 100141311

C23F1/36 (2006.01)

※ 申請日： 100.11.11

※IPC 分類：H01M4/361 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

4/66 (2015.01)

非水電解質二次電池用正極集電體的製造方法及非水
電解質二次電池用正極的製造方法

METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE
ELECTRODE COLLECTOR FOR NON-AQUEOUS
ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND
METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE
ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY

二、中文發明摘要：

本發明提供可提升活性物質與集電體之間的電子傳導性之非水電解質二次電池用正極集電體的製造方法、及非水電解質二次電池用正極之製造方法。

本發明的非水電解質二次電池用正極集電體之製造方法係以蝕刻劑粗化處理鋁製集電基材之表面的非水電解質二次電池用正極集電體之製造方法，其特徵在於：前述蝕刻劑係由包含鹼源與兩性金屬離子之鹼性水溶液系蝕刻劑、及包含三價鐵離子源、二價銅離子源、錳離子源、與無機酸之三價鐵離子水溶液系蝕刻劑中所選出的一種以上。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a method for manufacturing a positive electrode collector, for a non-aqueous electrolyte secondary battery, capable of enhancing electron conductivity between an active material and the collector, and a method for manufacturing a positive electrode for a non-aqueous electrolyte secondary battery.

The method for manufacturing a positive electrode collector for a non-aqueous electrolyte secondary battery of the present invention is a method for manufacturing a positive electrode collector for a non-aqueous electrolyte secondary battery, wherein a surface of a collector substrate made by an aluminum is subjected to a roughening treatment by an etchant. The method of the present invention is characterized in that the etchant is selected from one or more kinds of an alkali aqueous solution etchant comprising an alkali source and an amphoteric metal ion, and a ferric ion aqueous solution etchant comprising of a ferric ion source, a cupric ion source, a manganese ion source and an inorganic acid.

七、申請專利範圍：

1. 一種非水電解質二次電池用正極集電體之製造方法，其係以蝕刻劑粗化處理鋁製集電基材之表面之非水電解質二次電池用正極集電體之製造方法，

前述蝕刻劑係由包含鹼源與兩性金屬離子之鹼性水溶液系蝕刻劑、及包含三價鐵離子源、二價銅離子源、錳離子源、與無機酸之三價鐵離子水溶液系蝕刻劑中所選出的一種以上蝕刻劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解質二次電池用正極集電體之製造方法，其中前述蝕刻劑係前述鹼性水溶液系蝕刻劑。
3. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解質二次電池用正極集電體之製造方法，其中前述鹼性水溶液系蝕刻劑進一步包含硫化化合物。
4. 如申請專利範圍第 3 項之非水電解質二次電池用正極集電體之製造方法，其中前述鹼性水溶液系蝕刻劑中的前述硫化化合物之含量係 0.05~25.0 重量%。
5. 如申請專利範圍第 3 項之非水電解質二次電池用正極集電體之製造方法，其中前述硫化化合物係由硫代硫酸離子及碳數 1~7 之硫化化合物所選出的一種以上硫化化合物。
6. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解質二次電池用正極集電體之製造方法，其中前述鹼性水溶液系蝕刻劑進一步包含硝酸離子。
7. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解質二次電池用正極集電體之製造方法，其係在以前述鹼性水溶液系蝕刻劑粗化處理前述鋁製集電基材之表面後，以由硝酸水溶液、硫酸水溶液

、及含有硫酸與過氧化氫之水溶液所選出的一種以上水溶液處理粗化面。

8. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解質二次電池用正極集電體之製造方法，其係在以前述鹼性水溶液系蝕刻劑粗化處理前述鋁製集電基材之表面後，以由氫鹵酸、及包含由鹼金屬及鹼土金屬所選出的一種以上金屬的氫氧化物之鹼性水溶液所選出的一種以上水溶液處理粗化面。
9. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解質二次電池用正極集電體之製造方法，其中在粗化處理前述鋁製集電基材之表面時於深度方向的蝕刻量係 $0.1\sim 3.0\mu\text{m}$ 。
10. 一種非水電解質二次電池用正極之製造方法，其係於鋁製正極集電體上形成活性物質層之非水電解質二次電池用正極之製造方法，

其中前述鋁製正極集電體係以如申請專利範圍第 1~9 項中任一項所記載之製造方法所製得的正極集電體，

再於前述正極集電體之經粗化處理的表面上形成前述活性物質層。

11. 如申請專利範圍第 10 項之非水電解質二次電池用正極之製造方法，其中前述活性物質層係包括含有鋰之過渡金屬化合物。
12. 如申請專利範圍第 11 項之非水電解質二次電池用正極之製造方法，其中前述含有鋰之過渡金屬化合物係磷酸鋰鐵。

201219602

八、圖式：

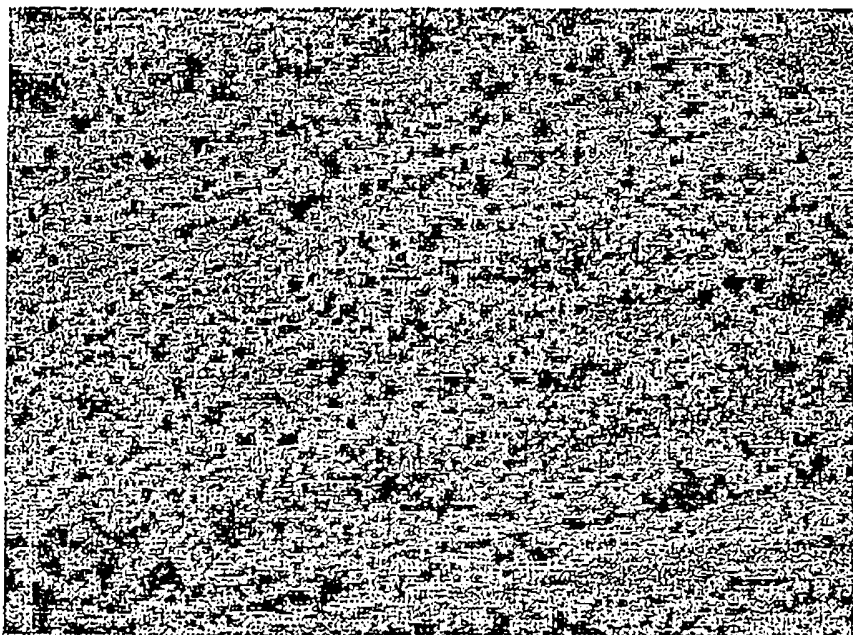


圖 1

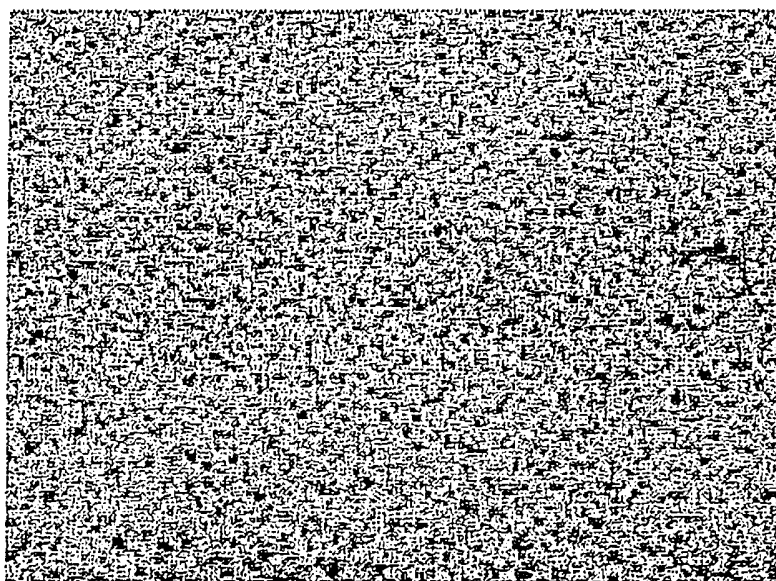


圖 2

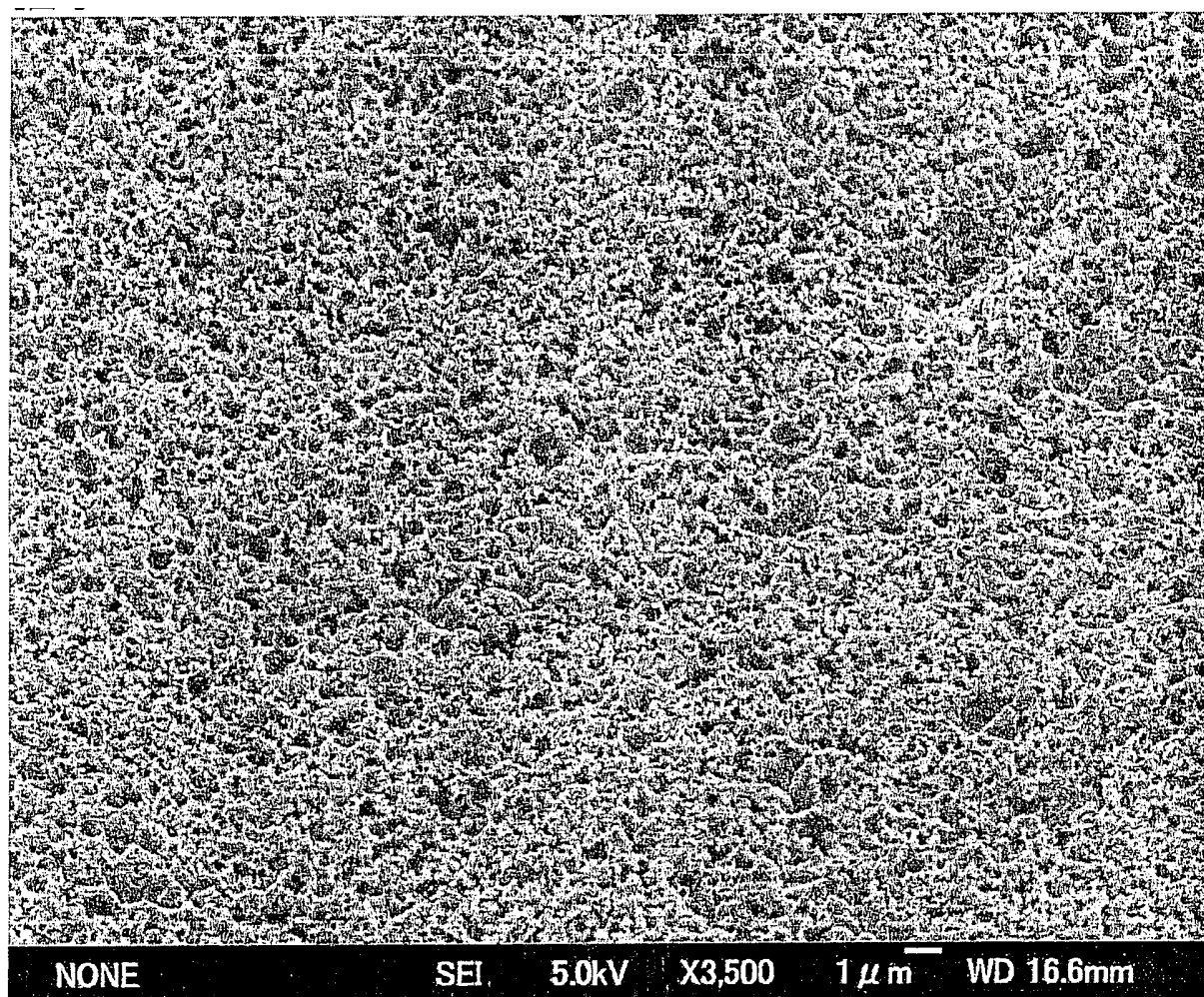


圖 3

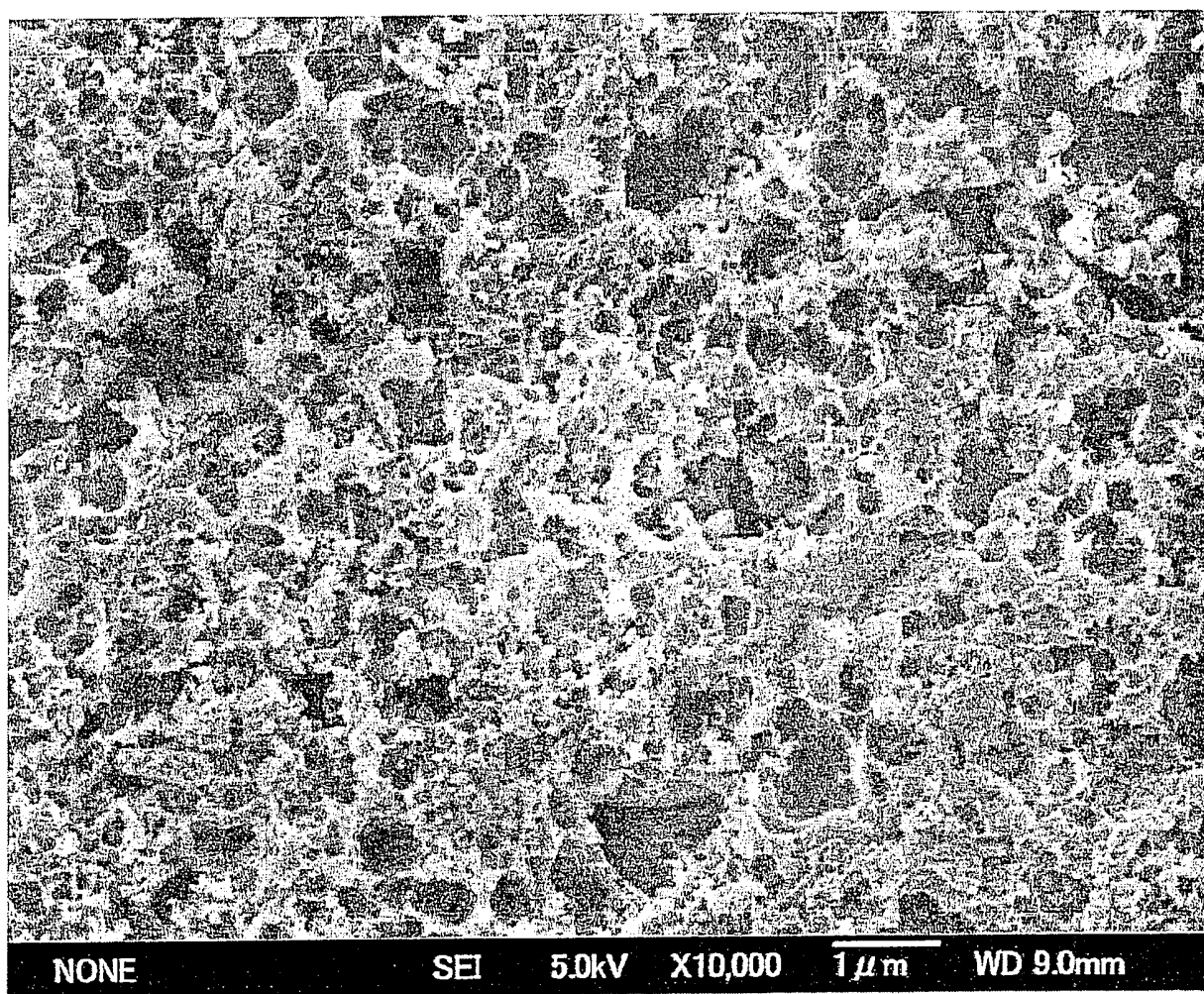


圖 4

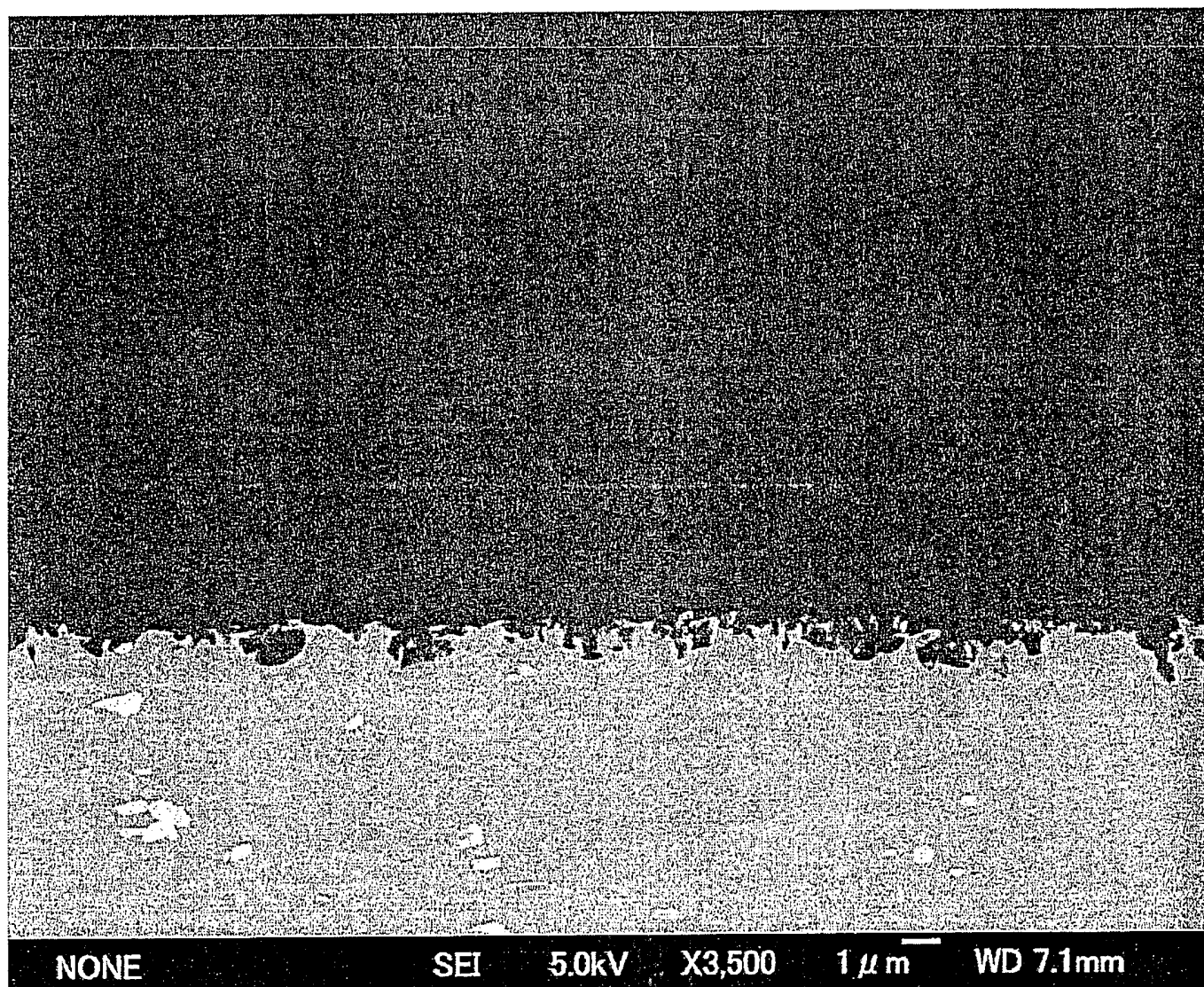


圖 5

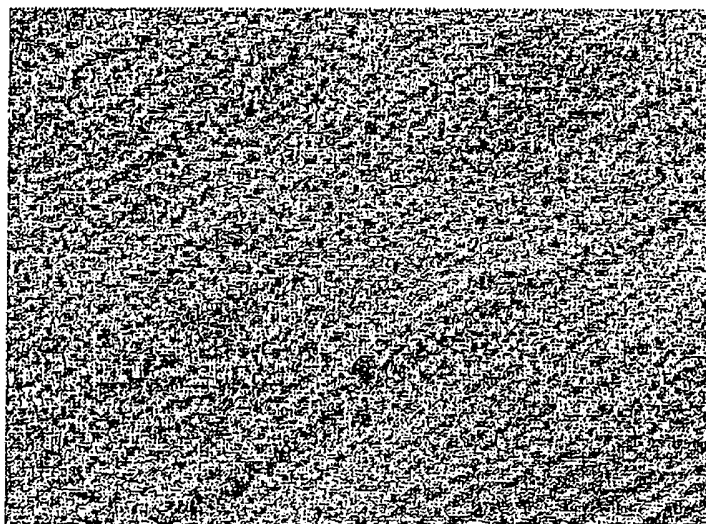


圖 6

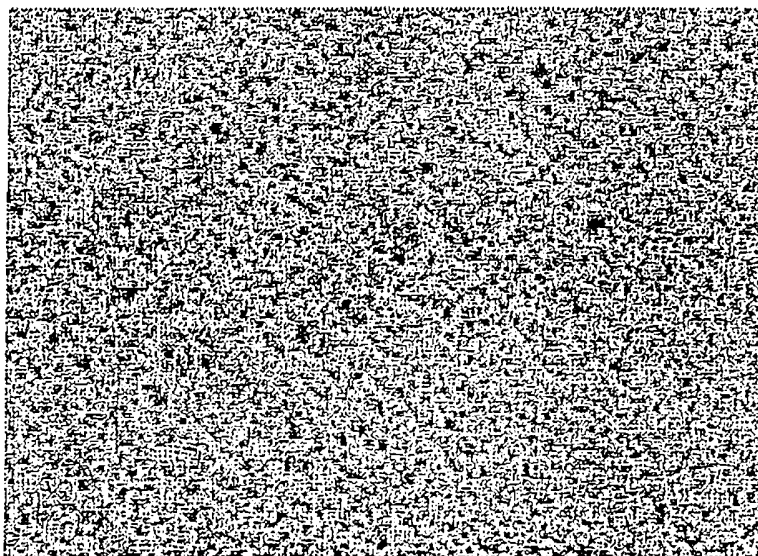


圖 7

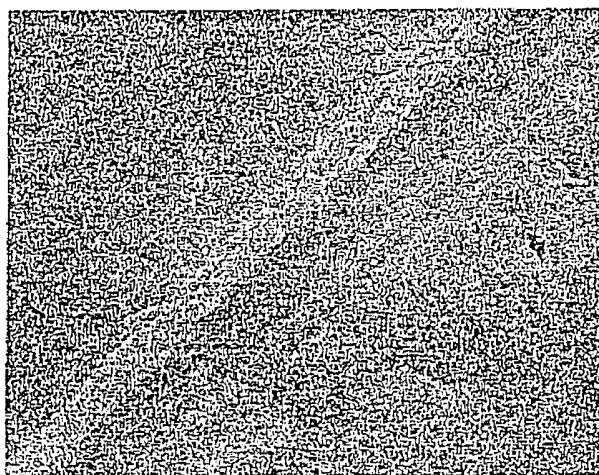


圖 8

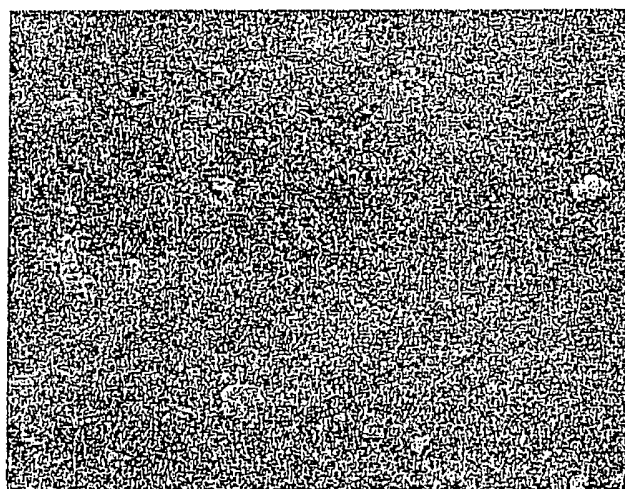


圖 9

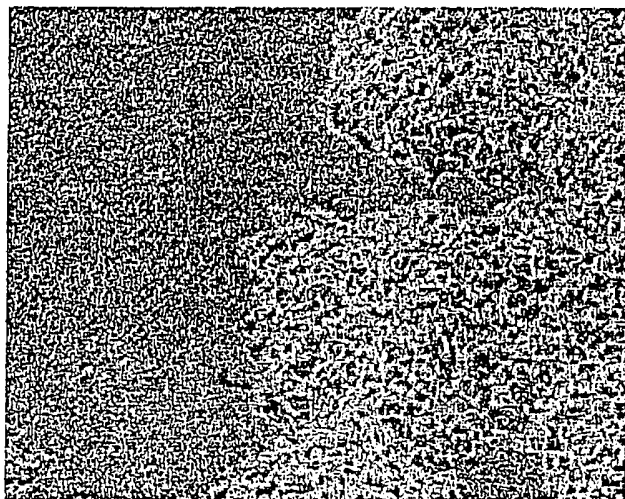


圖 10

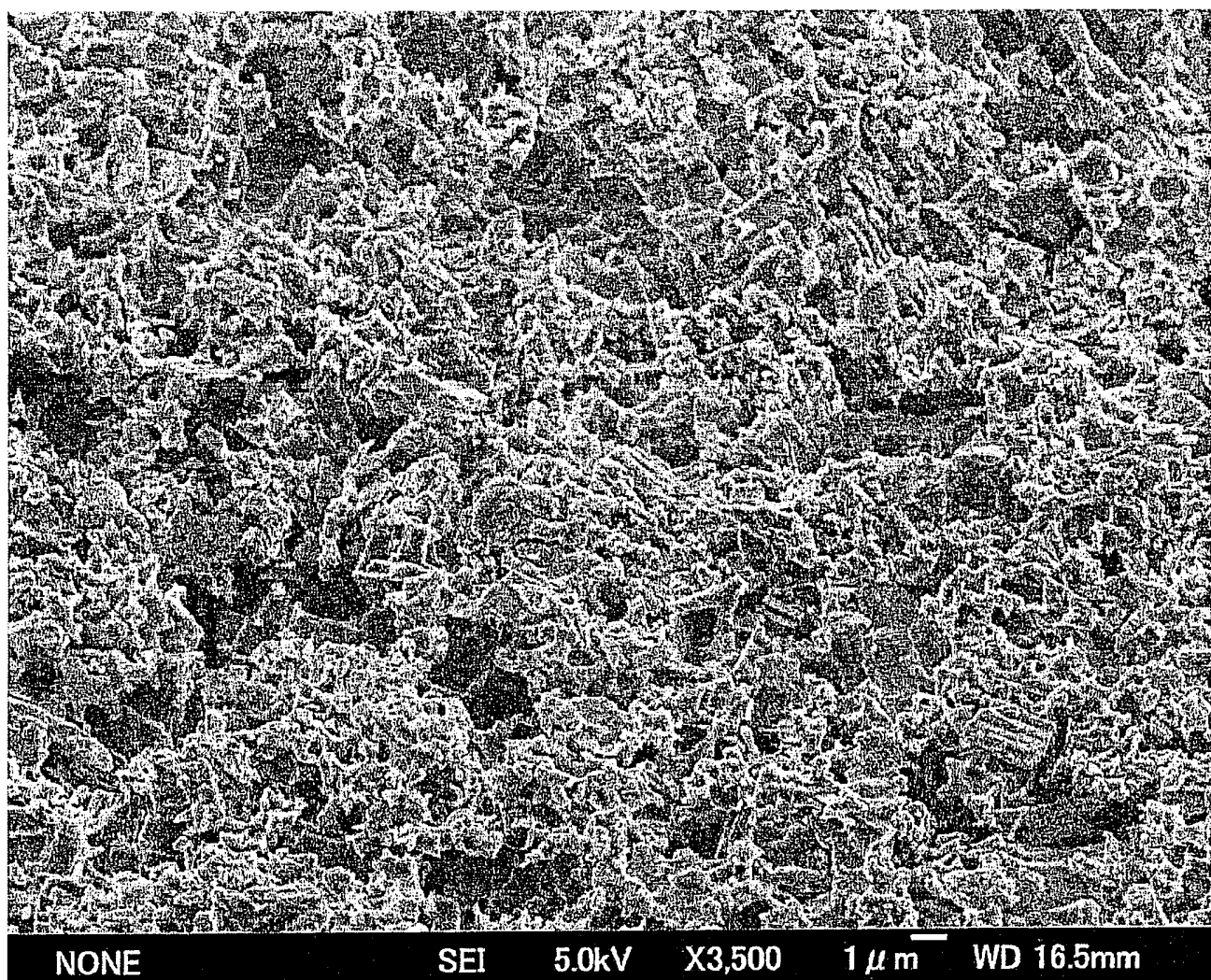


圖 11

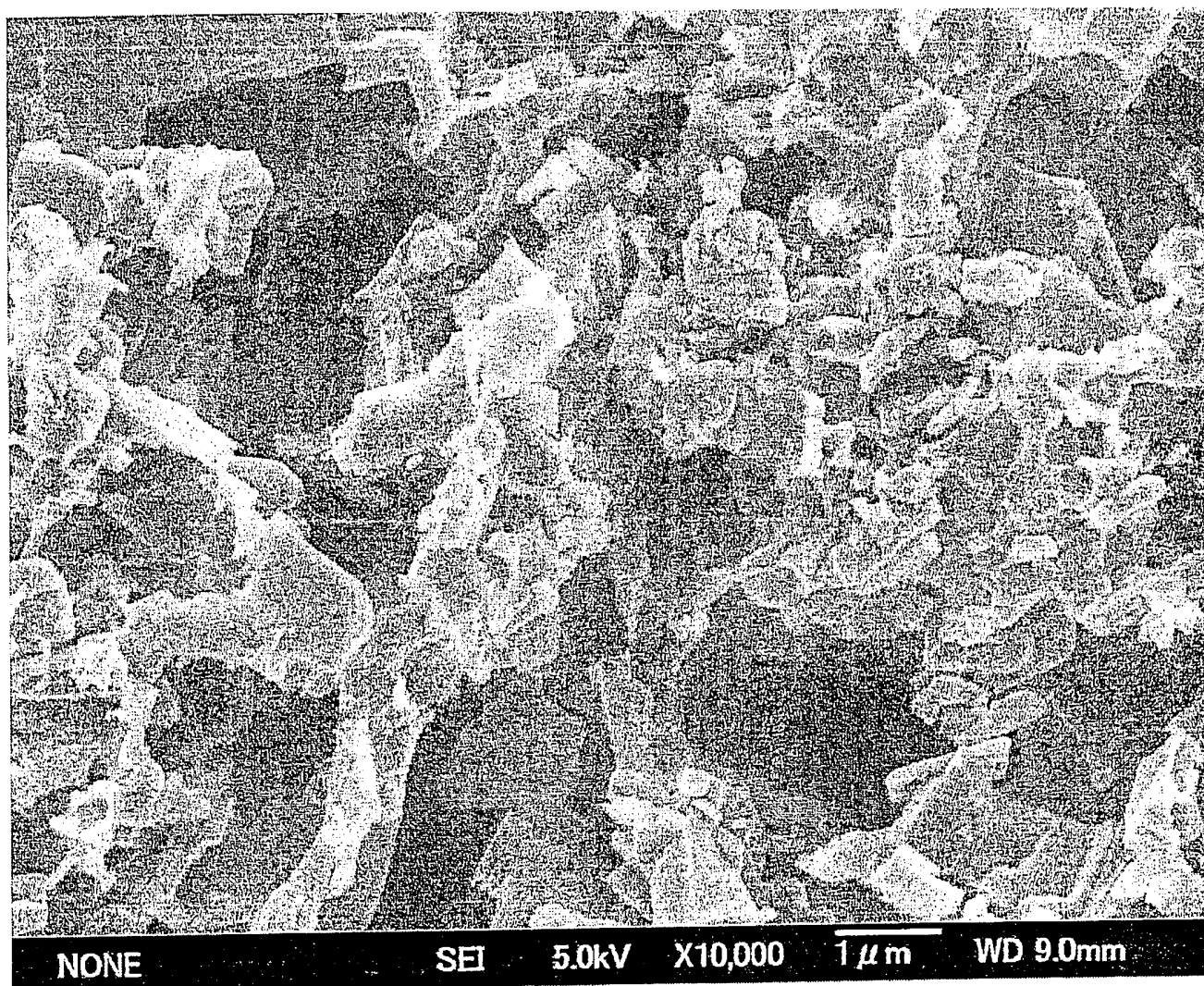


圖 12

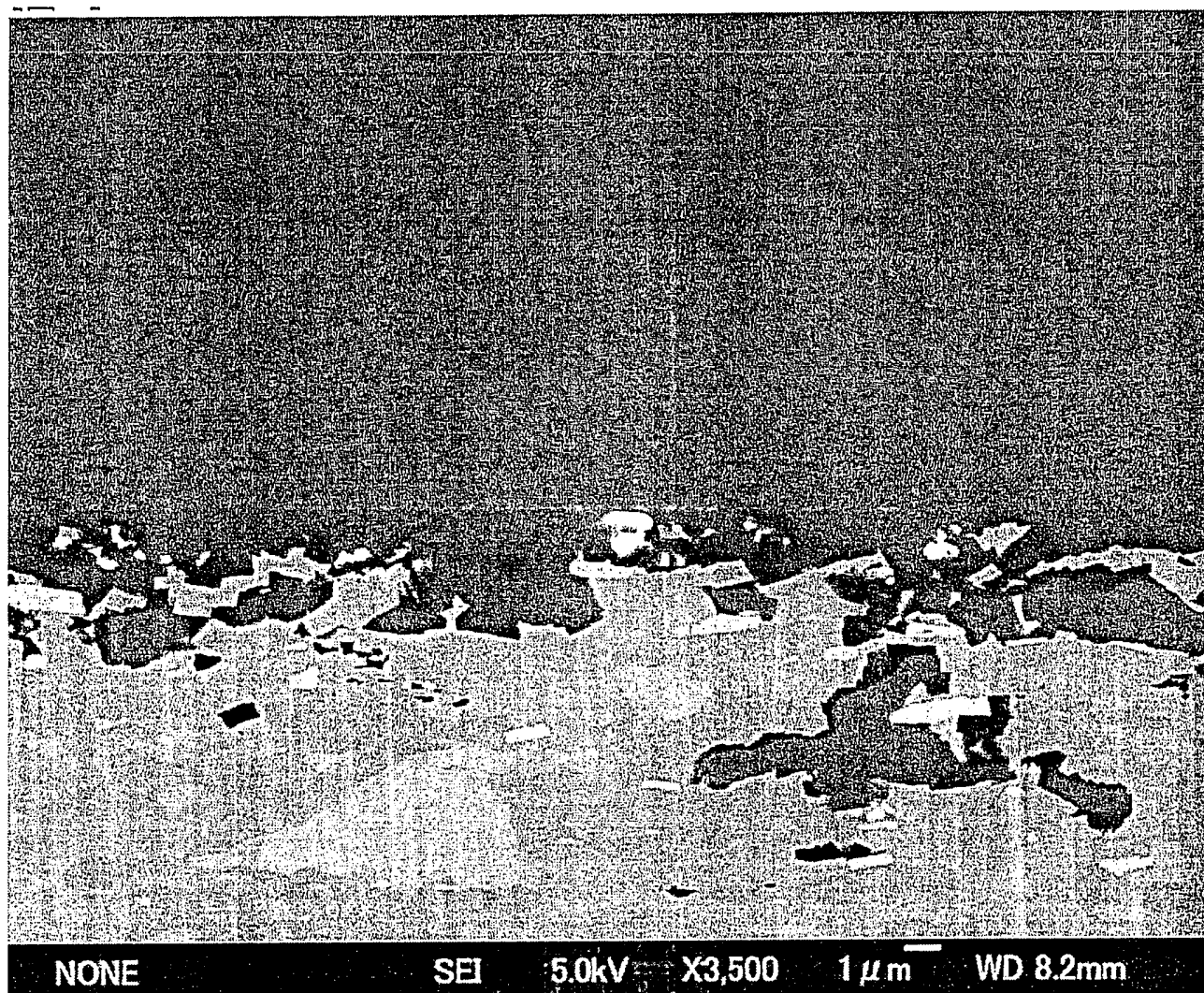


圖 13

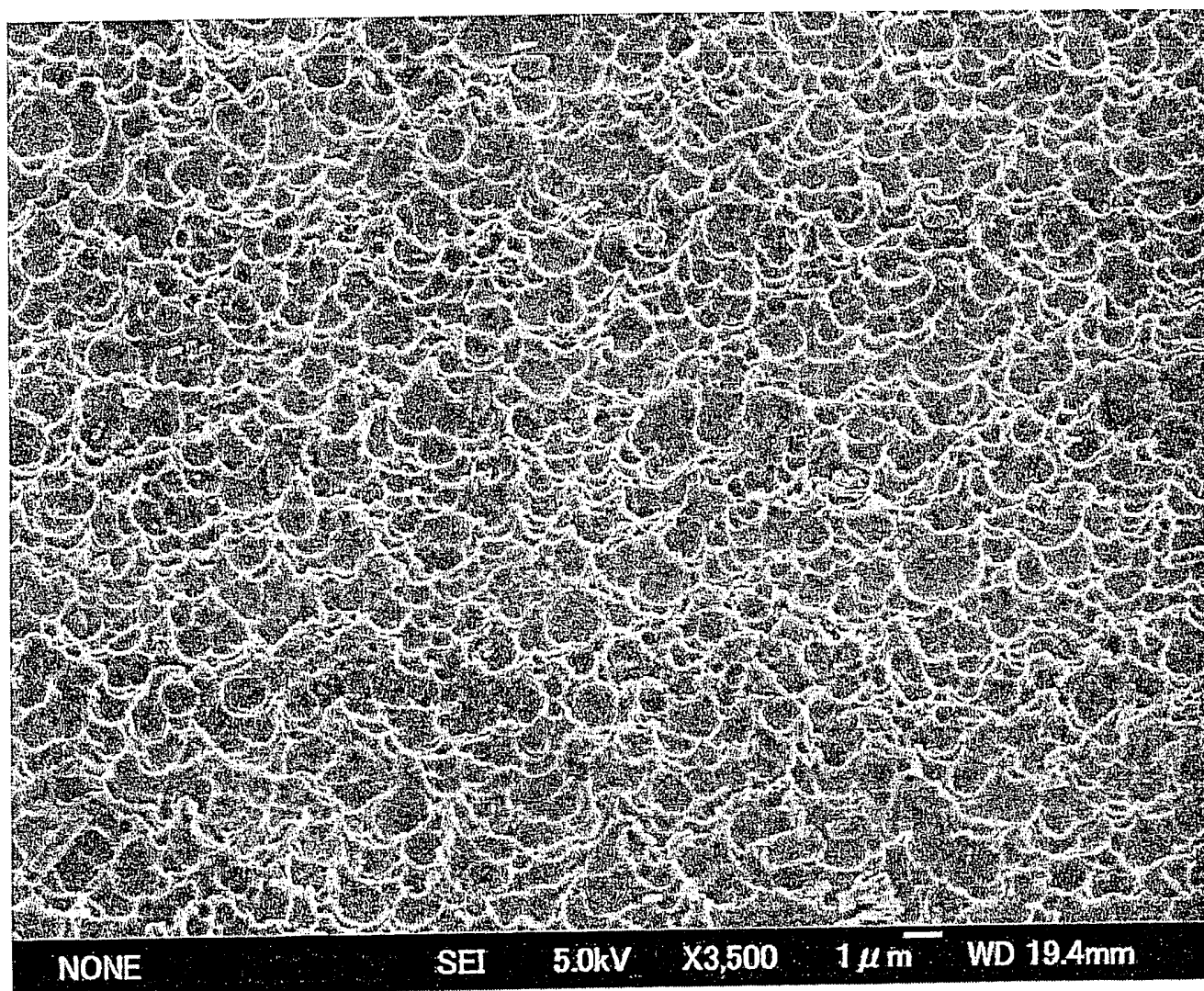


圖 14

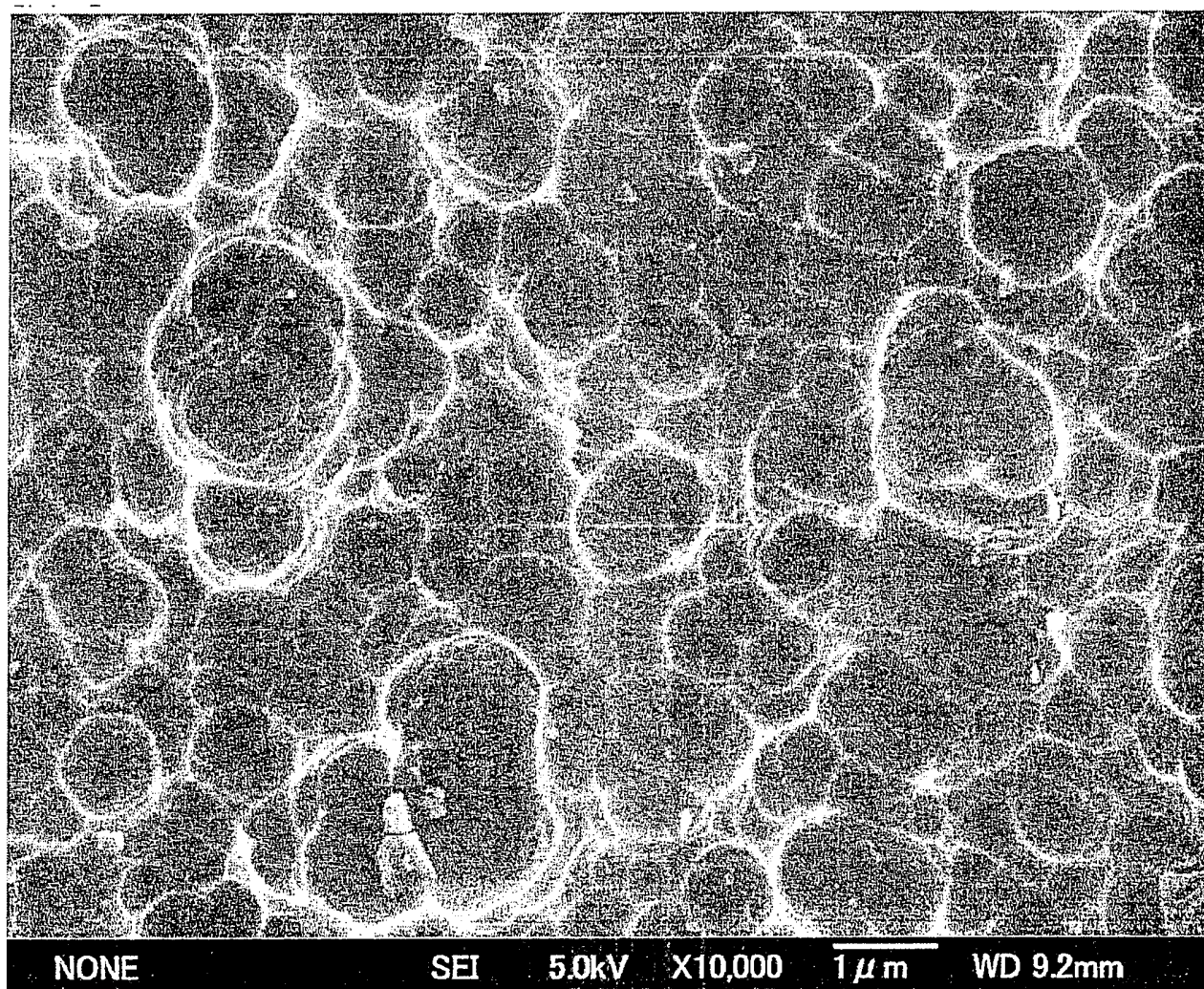


圖 15

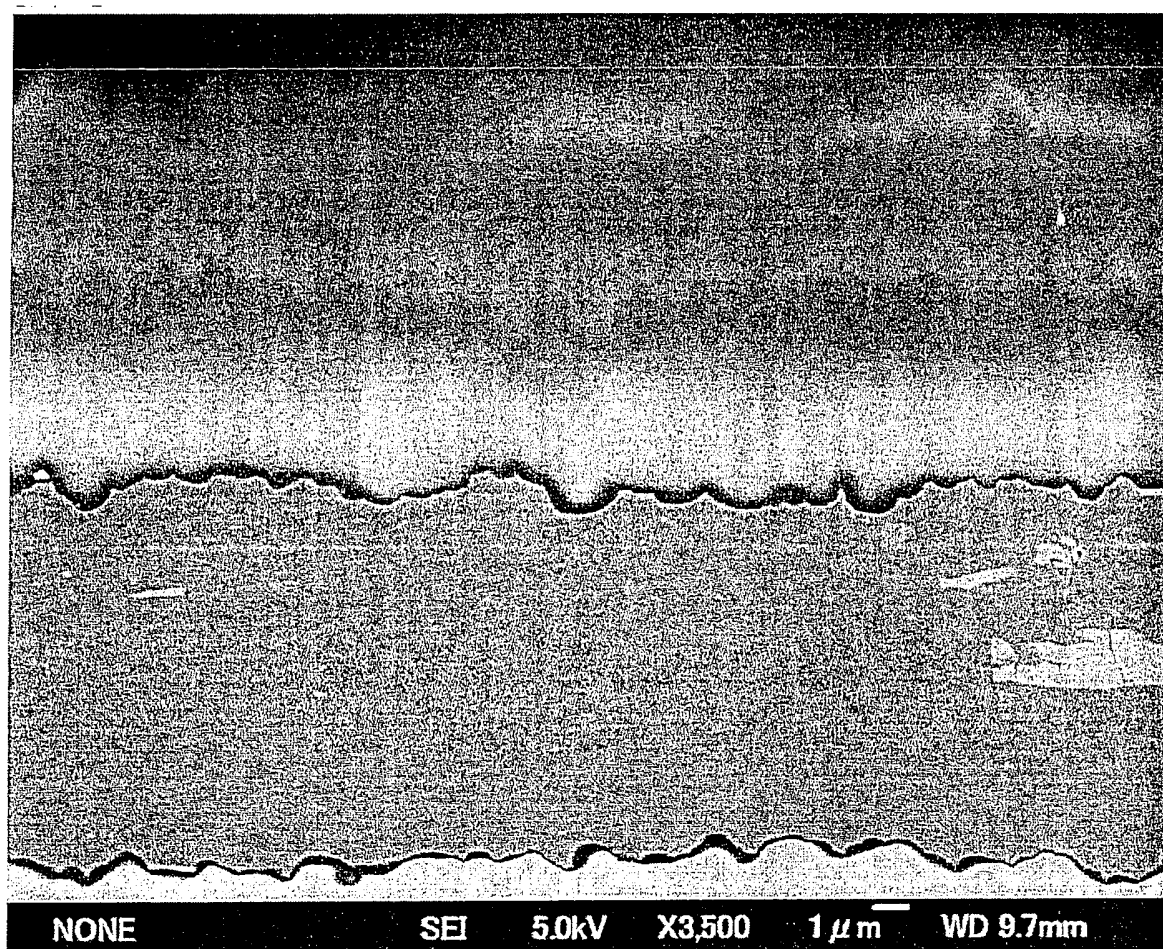


圖 16

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 3。

(二)本代表圖之零件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。