

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5136804号
(P5136804)

(45) 発行日 平成25年2月6日(2013.2.6)

(24) 登録日 平成24年11月22日(2012.11.22)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M 4/139 (2010.01)

HO 1 M 4/02 108

HO 1 M 4/13 (2010.01)

HO 1 M 4/02 101

HO 1 M 4/62 (2006.01)

HO 1 M 4/62 Z

請求項の数 4 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2010-24838 (P2010-24838)
 (22) 出願日 平成22年2月5日 (2010.2.5)
 (65) 公開番号 特開2010-272510 (P2010-272510A)
 (43) 公開日 平成22年12月2日 (2010.12.2)
 審査請求日 平成23年1月25日 (2011.1.25)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-107181 (P2009-107181)
 (32) 優先日 平成21年4月24日 (2009.4.24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002897
 大日本印刷株式会社
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 (74) 代理人 100077573
 弁理士 細井 勇
 (74) 代理人 100123009
 弁理士 栗田 由貴子
 (74) 代理人 100126413
 弁理士 佐藤 太亮
 (72) 発明者 小堀 裕之
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内
 (72) 発明者 小村 慎吾
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】非水電解液二次電池用電極板、非水電解液二次電池用電極板の製造方法、および非水電解液二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極活物質粒子と、結着物質である金属酸化物を生成するための金属元素含有化合物と、上記金属元素含有化合物の溶媒と、導電材とは区別される炭素成分を付与可能である有機物とが少なくとも含有される電極活物質層形成溶液を、集電体上の少なくとも一部に塗布して塗膜を形成する塗布工程と、

上記塗布工程後に実施される加熱工程であって、上記塗膜を加熱して溶媒を蒸発させるとともに、上記金属元素含有化合物を熱分解して金属酸化物を生成することによって、上記集電体上に金属酸化物と上記電極活物質粒子とを含有する電極活物質層を形成する加熱工程とを含み、

上記加熱工程において生成される金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離反応を示さない金属酸化物となるよう、上記塗布工程に用いられる上記金属元素含有化合物を予め選択し、且つ、

上記加熱工程における加熱温度を、上記金属元素含有化合物の熱分解開始温度以上であって、上記加熱工程において生成される金属酸化物の結晶化温度以上であり、且つ上記有機物由来の炭素が電極活物質層中に導電材とは区別される炭素成分として残存可能とする温度とすることを特徴とする非水電解液二次電池用電極板の製造方法。

【請求項 2】

電極活物質粒子と、結着物質である金属酸化物を生成するための有機金属化合物と、上記有機金属化合物の溶媒とが少なくとも含有される電極活物質層形成溶液を、集電体上の少

なくとも一部に塗布して塗膜を形成する塗布工程と、
上記塗布工程後に実施される加熱工程であって、上記塗膜を加熱して溶媒を蒸発させるとともに、上記有機金属化合物を熱分解して金属酸化物を生成することによって、上記集電体上に金属酸化物と上記電極活物質粒子とを含有する電極活物質層を形成する加熱工程とを含み、
上記加熱工程において生成される金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離反応を示さない金属酸化物となるよう、上記塗布工程に用いられる上記有機金属化合物を予め選択し、且つ、
上記加熱工程における加熱温度を、上記有機金属化合物の熱分解開始温度以上であって、
上記加熱工程において生成される金属酸化物の結晶化温度以上であり、且つ上記有機金属化合物由来の炭素が電極活物質層中に導電材とは区別される炭素成分として残存可能とする温度とすることを特徴とする非水電解液二次電池用電極板の製造方法。
10

【請求項 3】
電極活物質粒子と、結着物質である金属酸化物を生成するための有機金属化合物と、上記有機金属化合物の溶媒と、導電材とは区別される炭素成分を付与可能である有機物とが少なくとも含有される電極活物質層形成溶液を、集電体上の少なくとも一部に塗布して塗膜を形成する塗布工程と、
上記塗布工程後に実施される加熱工程であって、上記塗膜を加熱して溶媒を蒸発させるとともに、上記有機金属化合物を熱分解して金属酸化物を生成することによって、上記集電体上に金属酸化物と上記電極活物質粒子とを含有する電極活物質層を形成する加熱工程とを含み、
上記加熱工程において生成される金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離反応を示さない金属酸化物となるよう、上記塗布工程に用いられる上記有機金属化合物を予め選択し、且つ、
上記加熱工程における加熱温度を、上記有機金属化合物の熱分解開始温度以上であって、
上記加熱工程において生成される金属酸化物の結晶化温度以上であり、且つ少なくとも上記有機金属化合物または上記有機物由来の炭素が電極活物質層中に導電材とは区別される炭素成分として残存可能とする温度とすることを特徴とする非水電解液二次電池用電極板の製造方法。
20

【請求項 4】
上記金属元素含有化合物または上記有機金属化合物が、金属塩であることを特徴とする請求1乃至3のいずれか1項に記載の非水電解液二次電池用電極板の製造方法。
30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池などの非水電解液二次電池に用いられる電極板、および上記電極板の製造方法並びに非水電解液二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池に代表される非水電解液二次電池は、高エネルギー密度、高電圧を有し、また充放電時におけるメモリ効果（完全に放電させる前に電池の充電を行なうと次第に電池容量が減少していく現象）が無いことから、携帯機器、ノート型パソコン、ポータブル機器など様々な分野で用いられている。
40

【0003】

上記非水電解液二次電池は、一般的に、正極板、負極板、セパレータ、及び非水電解液から構成される。ここで、上記正極板としては、金属箔などの集電体表面に、正極活物質粒子が固着されてなる電極活物質層を備えるものが一般に用いられている。また上記負極板としては、銅やアルミニウムなどの集電体表面に、負極活物質粒子が固着されてなる電極活物質層を備えるものが一般に用いられている。

【0004】

50

上記正極板または負極板である、電極板を製造するには、まず、正極活物質粒子または負極活物質粒子である電極物質粒子、樹脂製バインダー、及び導電材（但し負極活物質粒子が導電効果も発揮する場合など、導電材がなくても十分に電極性能が得られる場合には、導電材は省略される場合がある）、あるいはさらに、必要に応じてその他の材料を用い、溶媒中で混練及び／又は分散させて、スラリー状の電極活物質層形成溶液を調製する。そして上記電極活物質層形成溶液を集電体表面に塗布し、次いで乾燥させて集電体上に塗膜を形成し、プレスすることにより電極活物質層を備える電極板を製造する方法が一般的である（たとえば、特許文献1、または特許文献2）。

【0005】

このとき、電極活物質層形成溶液に含有される電極活物質粒子は、該溶液に分散する粒子状の金属化合物であって、それ自体だけでは、集電体表面に塗布され、乾燥させ、プレスされても該集電体表面に固着され難く、集電体からすぐに剥離してしまう。そこで、樹脂製バインダーを電極活物質層形成溶液に添加し、樹脂製バインダーにより、電極活物質粒子を集電体上に固着させて電極活物質層を形成している。したがって樹脂製バインダーは、上記電極活物質層形成溶液において、実質的に必須の成分であった。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2006-310010号公報

【特許文献2】特開2006-107750号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、近年、リチウムイオン二次電池は、さらに電気自動車、ハイブリッド自動車そしてパワーツールなどの高出力特性が必要とされる分野に向けての開発が進められている。また携帯電話等の比較的小型の装置に用いられる二次電池であっても、装置が多機能化される傾向にあるために、出入力特性の向上が期待されている。これに対し、二次電池において出入力特性の向上を実現するためには、電池のインピーダンスを下げる必要がある。インピーダンスが高い電池では、高速充放電時にその容量を充分に生かすことができないなどの問題があるからである。

30

【0008】

二次電池のインピーダンスを下げるには、電極板のインピーダンスを下げることが効果的であり、これまでにも電極板に形成される電極活物質層を薄膜化し、電極面積を大きくする方法が知られている。また、リチウムイオン二次電池に用いられる非水電解液は、一般的に水系電解液に比べて抵抗が高いことから、開発当初から鉛蓄電池などの他の電池に比べて、薄く広い面積の電極を使用し、かつ正極と負極との極板間距離を短くする形態が開発されている。

【0009】

しかしながら、電極活物質層における活物質粒子以外の成分の存在も勘案すると、層の厚みを薄くするにも限界があり、実質的には電極活物質層の厚みの下限は数十 μm 程度までであった。

40

【0010】

また電極板の高出力特性を向上させるための別のアプローチとしては、用いられる活物質粒子の粒子径をより小さくする、という手段も有効である。活物質粒子の粒子径が小さくなることにより、電極活物質層中に含有される電極活物質粒子の表面積の総量を増大することができ、また電極活物質粒子内に挿入脱離するリチウムイオンの、当該粒子内の移動距離を小さくすることができるため、リチウムイオンの挙動がよりスムーズになり、結果として出入力特性の向上を実現することができるからである。

【0011】

しかしながら、実際には、活物質粒子の粒子径が小さくなるにつれて電極活物質層形成

50

溶液の粘度が増大する傾向にあり、当該傾向は、特に粒子径が $11\text{ }\mu\text{m}$ 以下、あるいはさらに小さい粒子径の活物質粒子を使用した場合に顕著に観察された。したがって、使用し得る活物質粒子の粒子径の大きさが実質的に制限されるため、上述する電極活物質層の薄膜化に対し、不利に働いていた。

【0012】

また上記高出入口化の課題に加え、電池の寿命を上げるべく、サイクル特性の向上についても、非水電解液二次電池の重要な課題である。

【0013】

本発明は上記の実状に鑑みて成し遂げられたものであり、非水電解液二次電池用電極板において、出入力特性が高く、且つ、サイクル特性に優れた電極板を提供することを目的とし、またかかる電極板を用いることによって出入力特性の高い非水電解液二次電池を実現すること、およびかかる電極板を製造する方法を提供することを目的とする。10

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、一般的に用いられている樹脂製のバインダーを使用せず、結晶性であって、アルカリ金属イオン挿入脱離反応を示さない金属酸化物を介して集電体上に電極活物質粒子を固着させることができることを見出し、また電極活物質層中に炭素成分を含有させることによって、より望ましい出入力特性が示されることを見出し、本発明の非水電解液二次電池用電極板、およびこれを用いた非水電解液二次電池を完成させた。20

【0015】

また本発明者らは、樹脂製のバインダーを用いずに、結晶性であって、アルカリ金属イオン挿入脱離反応を示さない金属酸化物を介して集電体上に電極活物質粒子が固着されてなる電極活物質層を備える電極板を製造する手段の1つとして、金属酸化物を結着物質として生成するための金属元素含有化合物と電極活物質粒子と有機物とを少なくとも含有する溶液、あるいは、金属酸化物を結着物質として生成するための有機金属化合物と電極活物質粒子とを少なくとも含有する溶液を調製し、これを集電体上に塗布して塗膜を形成し、該塗膜を適切な温度で加熱する方法を見出した。

即ち、集電体上に塗布された金属元素含有化合物または有機金属化合物の熱分解開始温度以上であって、生成される金属酸化物の結晶化温度以上の温度で加熱することにより、結着物質である金属酸化物を生成し、且つ、このとき該結着物質の周囲に存在する電極活物質粒子を集電体上に固着させることができること、および上記加熱の際の温度を調整することによって、上記有機物あるいは上記有機金属化合物由来の炭素成分を電極活物質層中に導電材とは区別される炭素成分として残存させることができることを本発明者らは見出し、非水電解液二次電池用電極板の製造方法の発明を完成させた。30

【0016】

即ち、本発明は、

(1) 電極活物質粒子と、結着物質である金属酸化物を生成するための金属元素含有化合物と、上記金属元素含有化合物の溶媒と、導電材とは区別される炭素成分を付与可能である有機物とが少なくとも含有される電極活物質層形成溶液を、集電体上の少なくとも一部に塗布して塗膜を形成する塗布工程と、上記塗布工程後に実施される加熱工程であって、上記塗膜を加熱して溶媒を蒸発させるとともに、上記金属元素含有化合物を熱分解して金属酸化物を生成することによって、上記集電体上に金属酸化物と上記電極活物質粒子とを含有する電極活物質層を形成する加熱工程とを含み、上記加熱工程において生成される金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離反応を示さない金属酸化物となるよう、上記塗布工程に用いられる上記金属元素含有化合物を予め選択し、且つ、上記加熱工程における加熱温度を、上記金属元素含有化合物の熱分解開始温度以上であって、上記加熱工程において生成される金属酸化物の結晶化温度以上であり、且つ上記有機物由来の炭素が電極活物質層中に導電材とは区別される炭素成分として残存可能とする温度とする特徴とする非水電解液二次電池用電極板の製造方法、40

(2) 電極活物質粒子と、結着物質である金属酸化物を生成するための有機金属化合物と

50

、上記有機金属化合物の溶媒とが少なくとも含有される電極活物質層形成溶液を、集電体上の少なくとも一部に塗布して塗膜を形成する塗布工程と、上記塗布工程後に実施される加熱工程であって、上記塗膜を加熱して溶媒を蒸発させるとともに、上記有機金属化合物を熱分解して金属酸化物を生成することによって、上記集電体上に金属酸化物と上記電極活物質粒子とを含有する電極活物質層を形成する加熱工程とを含み、上記加熱工程において生成される金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離反応を示さない金属酸化物となるよう、上記塗布工程に用いられる上記有機金属化合物を予め選択し、且つ、上記加熱工程における加熱温度を、上記有機金属化合物の熱分解開始温度以上であって、上記加熱工程において生成される金属酸化物の結晶化温度以上であり、且つ上記有機金属化合物由來の炭素が電極活物質層中に導電材とは区別される炭素成分として残存可能とする温度とすることを特徴とする非水電解液二次電池用電極板の製造方法、10

(3) 電極活物質粒子と、結着物質である金属酸化物を生成するための有機金属化合物と、上記有機金属化合物の溶媒と、導電材とは区別される炭素成分を付与可能である有機物とが少なくとも含有される電極活物質層形成溶液を、集電体上の少なくとも一部に塗布して塗膜を形成する塗布工程と、上記塗布工程後に実施される加熱工程であって、上記塗膜を加熱して溶媒を蒸発させるとともに、上記有機金属化合物を熱分解して金属酸化物を生成することによって、上記集電体上に金属酸化物と上記電極活物質粒子とを含有する電極活物質層を形成する加熱工程とを含み、上記加熱工程において生成される金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離反応を示さない金属酸化物となるよう、上記塗布工程に用いられる上記有機金属化合物を予め選択し、且つ、上記加熱工程における加熱温度を、上記有機金属化合物の熱分解開始温度以上であって、上記加熱工程において生成される金属酸化物の結晶化温度以上であり、且つ少なくとも上記有機金属化合物または上記有機物由來の炭素が電極活物質層中に導電材とは区別される炭素成分として残存可能とする温度とすることを特徴とする非水電解液二次電池用電極板の製造方法、20

(4) 上記金属元素含有化合物または上記有機金属化合物が、金属塩であることを特徴とする上記(1)乃至(3)のいずれか1つに記載の非水電解液二次電池用電極板の製造方法、

を要旨とするものである。

【発明の効果】

【0017】

本発明の非水電解液二次電池用電極板（以下、単に「電極板」ともいう）は、従来技術のように樹脂製のバインダーを使用することなく、結晶性であって、アルカリイオン挿入脱離反応を示さない金属酸化物の存在により、電極活物質粒子を集電体上に固着させてなる電極活物質層を備えるものである。かかる本発明の電極板は、従来の樹脂製バインダーを用いてなる非水電解液二次電池用電極板に比べて、同一の電極活物質粒子を同量含む場合であっても、非常に高い出入力特性および高いサイクル特性を発揮することが可能である。さらに、導電材とは区別される炭素成分が含有されることによって、非常に望ましい出入力特性が示される。しかも、本発明の電極板は、従来の樹脂製バインダーを用いた電極板と同様に、集電体に対する電極活物質層の膜密着性が良好であり、したがって該電極活物質層の膜成形性が良好である。40

【0018】

また本発明者らの検討により、樹脂製バインダーを用いずに、金属酸化物を結着物質として電極活物質層中に含有させた場合には、従来と比べ、該電極活物質層の柔軟性がやや低下し、これに伴い、電極板の加工特性がやや低下する傾向が見られた。これに対し本発明では、上記炭素成分を電極活物質層に含有させることによって、樹脂製バインダーを使用しなくても、従来どおりの優れた加工特性を示す電極板を提供することができる。

【0019】

そして、上述のとおり出入力特性の向上が図られた本発明の電極板を正極板及び／または負極板として用いる本発明の非水電解液二次電池であれば、上述のとおり電極板の出入50

力特性が向上しているため、電池としての出入力特性の向上に寄与することになり、結果として出入力特性の向上した非水電解液二次電池が提供される。

【0020】

また本発明の非水電解液二次電池用電極板の製造方法（以下、単に「本発明の製造方法」ともいう）によれば、容易な方法、且つ、汎用の材料で、従来の電極板に比べて出入力特性およびサイクル特性の向上した非水電解液二次電池用電極板を製造することができる。

しかも、金属元素含有化合物と電極活物質粒子と有機物とを少なくとも含有して調製される電極活物質層形成溶液、あるいは結着物質生成材料である有機金属化合物、と電極活物質粒子とを少なくとも含有して調製される電極活物質層形成溶液は、含有される電極活物質粒子の粒子径によらず、集電体への塗布性が良好に維持される程度の粘度が示される。したがって、樹脂製のバインダーを使用した従来の電極活物質層形成溶液では、粘度の著しい上昇のため使用困難であった粒子径の小さい電極活物質粒子を使用することができるようになった。また上記電極活物質形成溶液の集電体への塗布性が良好であることから、所望の厚みに塗布することも可能である。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】非晶質の酸化鉄のX線回折結果を示すチャートである。

【図2】結晶性の酸化鉄のX線回折結果を示すチャートである。

【図3】リチウム挿入脱離反応を示す金属酸化物を用いたサイクリックボルタンメトリー試験の結果を示すサイクリックボルタモグラムである。

【図4】リチウム挿入脱離反応を示さない金属酸化物を用いたサイクリックボルタンメトリー試験の結果を示すサイクリックボルタモグラムである。

【図5】実施例1を集電体面に対して垂直に切断した際の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて3,000倍の倍率で観察した電子顕微鏡写真である。

【図6】実施例1の電極活物質層のX線回折結果を示すグラフである。

【図7】実施例1と同様の条件で加熱して得られた酸化鉄のX線回折結果を示すグラフである。

【図8】正極活物質粒子であるマンガン酸リチウムのX線回折結果を示すグラフである。

【図9】実施例5の電極活物質層のX線回折結果を示すグラフである。

【図10】正極活物質を添加しなかったこと以外は、実施例5で用いた原料溶液と同様の溶液を用いて形成した膜のX線回折結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下に、本発明の非水電解液二次電池用電極板、非水電解液二次電池用電極板の製造方法、および非水電解液二次電池を実施するための形態について、順に説明する。尚、以下の説明において、特に断りがない場合には、本発明の非水電解液二次電池として、リチウムイオン二次電池を例に説明する。また本発明における金属酸化物の特質である、「アルカリ金属イオン挿入脱離反応を示さない」という点については、特に断りがない場合には、アルカリ金属イオンの例としてリチウムイオンを用い、その挿入脱離について説明する。また、本発明の電極板は、非水電解液二次電池に用いられる正極板および負極板のいずれも含む。したがって、以下の説明において、特に断りがない場合には、正極板および負極板について、電極板としてまとめて説明し、必要に応じて、正極板および負極板それぞれに關し、説明する。

【0023】

[非水電解液二次電池用電極板]

本発明の電極板は、集電体上の少なくとも一部に電極活物質層を備えて構成される。以下に、電極活物質層、集電体、電極の充放電レート特性評価方法について、順に説明する。

【0024】

10

20

30

40

50

(電極活物質層)

本発明における電極活物質層は、電極活物質粒子が、従来のように樹脂製のバインダーではなく、結晶性であってリチウムイオンなどのアルカリ金属イオン挿入脱離反応を示さない金属酸化物によって集電体上に固着されており、且つ、導電材とは区別される炭素成分を含有しているものである。

【0025】

本発明における電極活物質層の厚みは、当該電極板に求められる電気容量や出入力特性を勘案して、適宜設計することができる。一般的には $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より一般的には $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上かつ $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚みで設計される。しかし、特に本発明においては、電極活物質層を非常に薄く形成することが可能であるため、用いる電極活物質粒子の粒子径にもよるが、膜厚が 300 nm 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下の電極活物質層を形成することができる。出入力特性を向上させつつも高容量を得ることができるという観点からは、特に電極活物質層の膜厚を 300 nm 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましく、 500 nm 以上 $11\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることがより好ましい。

電極活物質層の厚みが、上述の範囲のように薄い場合には、用いられる電極活物質粒子は粒子径が小さいものであり、少なくとも電極活物質層の膜厚以下の粒子径であることを意味し、これによって、出入力特性の向上に大きく寄与する結果となる。また、このように電極活物質層の膜厚が薄い場合には、電極活物質層中において、電極活物質粒子と集電体とを移動する電子の移動距離が短くなるので、電極板における電気抵抗を下げることができ、結果として出入力特性の向上に寄与することができるため望ましい。

尚、本発明において電極活物質層の膜厚の下限は、主として、用いられる電極活物質粒子の粒子径に依存し、使用可能な電極活物質粒子の粒子径の縮小化に伴い、さらに上述の範囲を下回る、より薄い膜厚とすることが可能である。

また電極活物質層は、電解液が浸透可能な程度に空隙が存在していることが好ましく、電極活物質層中の空隙率は、一般的に $15\sim40\%$ 、より好ましくは $20\sim40\%$ である。

以下に、本発明における電極活物質層中に含有される物質について具体的に説明する。

【0026】

電極活物質粒子：

本発明における電極活物質層に含有される電極活物質粒子としては、一般的に非水電解液二次電池用電極板において用いられるリチウムイオン挿入脱離反応を示す充放電可能な正極活物質粒子または負極活物質粒子であれば、特に限定されない。即ち、本発明では集電体上において、電極活物質粒子などの粒子間あるいは電極活物質粒子と集電体との間に金属酸化物が介在することによって互いに接着し電極活物質層が形成されており、上記金属酸化物は、電極活物質粒子の種類や形状によらず結着物質として作用する。

【0027】

また本発明の電極活物質層に含有される金属酸化物は、アルカリ金属イオン挿入脱離反応を示さないものであるため、いずれの電極活物質粒子の反応に対しても影響を及ぼすことなく、この観点からも本発明において使用される電極活物質粒子は、特に限定されずに使用することができる。たとえばリチウムイオン二次電池において、上記電極活物質粒子のうち、特に正極活物質粒子の具体的な例としては、例えば LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 $\text{Li}_{4}\text{Ti}_{5}\text{O}_{12}$ 、 LiFePO_4 などのリチウム遷移金属複合酸化物などの活物質粒子を挙げることができる。また同様に、負極活物質粒子の具体的な例としては、天然グラファイト、人造グラファイト、アモルファス炭素、カーボンブラック、またはこれらの成分に異種元素を添加したもののような炭素質材料からなる活物質粒子、あるいは、 $\text{Li}_{4}\text{Ti}_{5}\text{O}_{12}$ 等の金属酸化物、金属リチウム及びその合金、スズ、シリコン、及びそれらの合金等、リチウムイオンの挿入脱離反応を示す材料を挙げることができる。

【0028】

本発明に用いられる電極活物質粒子の粒子径は、特に限定されず、任意の大きさのもの

10

20

30

40

50

を適宜選択して使用することができる。ただし、粒子径が小さいほど、電極活物質層中における電極活物質粒子の表面積の総量を増大させることができるので、より高い出入力特性を求める場合には、粒子径の寸法の小さいものを選択することが望ましい。このように、粒子径のサイズを特に限定されることはなく選択することができるということは、本発明の有利な効果として特筆される。即ち、従来の電極板は、その製造において、電極活物質層形成溶液の粘度の著しい上昇のため粒子径の小さい電極活物質粒子は、使用困難であった。これに対し本発明の電極板では、任意の粒子径の電極活物質粒子を電極活物質層中に含有させることができるので、電極活物質層中における電極活物質粒子の表面面積を増大させることができるとともに、1つの電極活物質粒子内におけるリチウムイオンの移動距離を短縮することができるため、飛躍的に出入力特性を向上させることができる。10

このように本発明において、従来より小さい粒子径の電極活物質粒子を使用することが可能となった理由は明らかではないが、従来の樹脂製バインダーに代えて、金属酸化物を生成するための金属元素含有化合物または有機金属化合物を電極活物質層形成溶液に添加することによると思われる。

【0029】

より具体的には、粒子径が $11\text{ }\mu\text{m}$ 以下の電極活物質粒子を選択した場合に、従来の電極活物質層形成溶液においては、該溶液の粘度が高くなってしまい、その調整が困難であり、取り扱い性が不良であった。これに対し、本発明の電極板を製造する際においては電極活物質層形成溶液の粘度に特段の問題がなく、良好な取り扱い性が示されるため、容易に、粒子径 $11\text{ }\mu\text{m}$ 以下の電極活物質粒子を含有する電極活物質層を備える電極板を得ることができる。上述のとおり、電極活物質層形成溶液の取り扱い性を充分に確保した上で高い出入力特性を求めるという観点からは、電極活物質粒子の粒子径を $11\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。20

【0030】

また特に、電極活物質粒子の粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下となると、樹脂製のバインダーを使用した従来の構成の電極活物質層を備える電極板を作成しようとしても、電極活物質層形成溶液の粘度が高くなりすぎて流動性がなくなり、印刷機などの量産設備に適用できなかつた。尚、溶媒を多量に追加して、上記電極活物質層形成溶液の流動性を上げることは可能だが、そうすると乾燥に著しく時間がかかり実質的ではなく、特に巻き取り装置による生産は不可能であった。しかし、本発明では粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の電極活物質粒子を用いた場合であっても、電極活物質層形成溶液の粘度が適度に保たれ、流動性もよいため、量産設備へ適用することができる。したがって、高い出入力特性が発揮される電極板を量産設備により生産するという観点からは、電極活物質粒子の粒子径を $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。30

【0031】

さらに、電極活物質粒子の粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものを用いて、従来の樹脂製のバインダーを含有する電極活物質層を備える電極板を形成しようとした場合には、電極活物質層形成溶液中に、電極活物質粒子を分散させること自体が困難であり、実現不可能であった。これに対し、本発明では、粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の電極活物質粒子を用いても、電極活物質層形成溶液中の分散性もよく、良好に当該サイズの電極活物質粒子が含有された電極活物質層を集電体上に形成することができる。したがって、本発明において粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の電極活物質粒子を使用することが非常に有利であり、望ましい。尚、上記観点では、本発明では電極活物質粒子の粒子径は、さらに 500 nm 以下、より好ましく 100 nm 以下のものが選択される。尚、本発明および本明細書に示す電極活物質粒子の粒子径は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定により測定される平均粒径（体積中位粒径：D₅₀）である。40

また電極活物質層中に含有される電極活物質の粒子径は、電子顕微鏡観察結果を画像解析式粒度分布測定ソフトウェア（株式会社マウンテック製、M A C V I E W）を用いて測定することができる。

【0032】

10

20

30

40

50

結着物質である金属酸化物：

上記電極活物質層中に結着物質として含有される金属酸化物は、一般的に金属と理解される金属元素の酸化物であって、リチウムイオン挿入脱離反応を示さない結晶性の金属酸化物であれば、特に限定されるものではない。上記金属元素の例としては、Li、Be、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Cs、Ba、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Fr、Ra、およびCeなどを挙げることができる。

【0033】

また理由は明らかではないが、本発明の電極板において、上記金属元素の中でも、特に第3周期乃至第5周期に属する金属元素の酸化物が結着物質として電極活物質層中に存在する場合には、より良好に入出力特性の向上が示されるため、好ましい。即ち、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからなる群の中から選択される金属元素を含む金属酸化物が結着物質として電極活物質層中に存在していることがより好ましい。

【0034】

特には、上記第3周期乃至第5周期に属する金属元素を含む金属酸化物の中でも、酸化チタンは安価であって取扱いも容易である上、結着物質として電極活物質層中に含有された際に、非常に優れた出入力特性向上効果を示すことが可能であるため、好ましい。すなわち、酸化チタンを結着物質として含有する電極活物質層を備える本発明の非水電解液二次電池用電極板では、放電レート50°Cにおいて80%以上の高い充放電レート（放電容量維持率）を示すことが可能であり、自動車などの大型な装置にも十分対応可能である。

【0035】

本発明における金属酸化物とは、上述する金属元素のうちのいずれか1種の元素に酸素が結合した金属酸化物、あるいは上述する金属元素から選択される2種以上の金属元素を含む複合金属酸化物のいずれであってもよい。例えば、1つの金属元素に酸素が結合した金属酸化物の例としては、酸化ナトリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化スカンジウム、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化ガリウム、酸化ストロンチウム、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化タンタル、酸化タンゲステン、酸化セリウムなどを挙げることができる。

また2種以上の金属元素を含む複合金属酸化物であって、本発明の金属酸化物として用いることができるものの例としては、例えば、ガドリニウムがドープされた酸化セリウム、イットリウムがドープされた酸化ジルコニウム、鉄とチタンの混合酸化物、インジウムとスズが混合された酸化物、リチウムがドープされた酸化ニッケルなどを挙げることができる。

尚、本段落で記載する金属酸化物の例は、本発明における金属酸化物を何ら限定するものではなく、本発明において、集電体上で電極活物質粒子の結着物質として働きうる金属酸化物とは、リチウムイオン挿入脱離反応を示さない、結晶性の金属酸化物であって、樹脂製のバインダーを用いざとも、電極活物質粒子を集電体上に固着させることのできるものであれば、いずれのものであってもよい。上記金属酸化物が、結晶性であることによって、非晶質の金属酸化物を結着物質として用いる場合に比べて、電極活物質粒子間、あるいは電極活物質粒子と導電材などの任意の添加成分間ににおいて、より強固な結着性が得られ、この結果、本発明の電極板では、優れたサイクル特性が示されるものと推測される。

また、本発明において、上述する金属酸化物は、1種または2種以上の組み合わせで、電極活物質層中に含有させることができる。

【0036】

結着物質の配合比率：

10

20

30

40

50

本発明において、電極活物質層中における金属酸化物と、電極活物質粒子の配合比率は特に特定されず、使用される電極活物質粒子の種類や大きさ、金属酸化物の種類、電極に求められる機能などを勘案して適宜決定することができる。ただし、一般的には、電極活物質層中における電極活物質粒子の量が多い方が、電極の電気容量が増大するため、この観点からは、電極活物質層中に存在する電極活物質粒子に対する金属酸化物の配合量が、少ない方が好ましいといえる。

より具体的には、上記電極活物質層中において、上記電極活物質粒子の重量比率を100重量部としたときに、上記金属酸化物の重量比率を、1重量部以上50重量部以下とすることができる。1重量部未満であると、電極活物質粒子が集電体上に良好に固着されない場合がある。10

一方、上記金属酸化物の重量比率の上限の記載は、本発明において、金属酸化物が当該上限を超えて存在することを除外する趣旨ではない。電極の電気容量を大きくするために、より少ない量の金属酸化物で活物質粒子を集電体上に固着させることを示すものである。

【0037】

結着物質の結晶性について：

本発明における金属酸化物は、結晶性であることが特定される。本発明において結晶性の金属酸化物とは、当該金属酸化物、あるいは当該金属酸化物を含む試料を、X線回折装置で解析し、当該金属酸化物のピークが検出された場合を意味する。例えば、金属元素として鉄を例に結晶性の酸化鉄と、非晶質の酸化鉄についてそれぞれのX線回折装置における具体的な分析結果を用いて説明する。20

【0038】

まず、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [分子量：404]4.0gをメタノール15gに混合させ、さらにエチレングリコール10gを加え、試料溶液を作成した。次いで、上記試料溶液をガラス基板上に塗布したサンプル1及び2を作成し、サンプル1は、300で1時間加熱し、一方、サンプル2は500で1時間加熱した。次いで、加熱後のサンプル1及び2の製膜面を削り、それぞれ、分析試料1及び2とし、これらについて組成分析を行った。ここで、分析試料1の組成分析の結果、Fe元素が34 Atomic%、O元素が66 Atomic%であり、また分析試料2の組成分析の結果、Fe元素が38 Atomic%、O元素が62 Atomic%であった。したがって分析試料1及び2に含有される鉄は、いずれも酸化していることが確認された。30

次に、分析試料1及び2の結晶性について、X線回折装置で評価した。それぞれの分析結果について、分析試料1については図1に、分析試料2については図2示した。図1及び図2から明らかなように、図1はプロードなチャートが示されるだけで何らピークが観察されず、非晶質な状態であると理解される。一方、図2では、横軸の32°と58°付近にピークが確認でき、これによって結晶性の酸化鉄がガラス基板上に生成されていることが理解される。

このように、本発明では、金属元素が酸化物となっているか否かを組成分析により確認するとともに、X線回折装置によって得られたチャートから、その金属酸化物が非晶質であるのか、結晶性であるのかを確認することができる。40

【0039】

上述のとおり、本発明における金属酸化物は、結晶性であることが特定される。このように結晶性である金属酸化物を結着物質として備えた場合に、樹脂製バインダーを用いた従来の電極板と比較して、電極板のサイクル特性が望ましく向上する。したがって、本発明の電極板では、所期の目的である、出入力特性の向上と、サイクル特性の向上という非水電解液二次電池において重要な2つの課題が達成される。

【0040】

結着物質のアルカリイオン挿入脱離反応の有無について：

また本発明における金属酸化物は、アルカリ金属イオン挿入脱離反応を示さないものに特定される。かかる理由は、本発明における金属酸化物が、リチウムイオンなどのアルカ50

リ金属イオンと電気化学的に反応しないことを趣旨とする。これによって該金属酸化物の電気化学的な反応に伴う膨張や反応物が生じず、結果として電極活物質層中の金属酸化物の膨張や欠損などによる劣化が抑制される。

【0041】

金属酸化物のリチウムイオン挿入脱離反応の有無については、電気化学測定（サイクリックボルタンメトリー：CV）法により確認することができる。

以下に、CV試験について説明する。具体的には、電極電位を活物質の適切な電圧範囲において、例えばアルカリ金属イオンとしてリチウムイオンを想定し、金属酸化物としてLiMn₂O₄であれば、3.0Vから4.3Vまで掃引したのち、再び3.0Vまで戻す作業を3回程度繰り返すものである。走査速度は1mV/秒が好ましい。例えばLiMn₂O₄であれば、図3に示すように、約3.9V付近にLiMn₂O₄のLi脱離反応に相当する酸化ピークが出現し、約4.1V付近にLi挿入反応に相当する還元ピークが出現し、これによってリチウムイオンの挿入脱離反応の有無を確認することができる。また、図4に示すように、ピークが出現しない場合にはリチウムイオンの挿入脱離反応がないと判断することができる。

尚、本発明において、金属酸化物が、リチウムイオン挿入脱離反応を示さないとは、金属酸化物固有の電気的性質を意味するものではなく、電極活物質層中に結着物質として含有される金属酸化物が、該電極活物質中に含有される電極活物質粒子に適した電圧範囲において、リチウムイオン挿入脱離反応を示さないことを意味する。電極板において、上記金属酸化物が、実質的に、リチウムイオンを挿入脱離しないことが重要だからである。

【0042】

尚、本発明の非水電解液二次電池用電極板を製造するにあたり、電極活物質層中に含有が予定される金属酸化物のリチウムイオン挿入脱離反応の有無は、上述のとおり確認することができる。したがって、予め確認したうえで、リチウムイオン挿入脱離反応を示さない金属酸化物を電極活物質層中に結着物質として存在させることができる。一方、すでに完成された電極板における電極活物質層中にリチウムイオン挿入脱離反応を示さない金属酸化物が含有されているか否かは、例えば、以下のとおり確認することができる。即ち、電極活物質層を削ってサンプルを作成し、該サンプルの組成分析を実施することにより、サンプル中に、いかなる金属酸化物が含有されているかを推定することができる。そして、推定された金属酸化物よりなる膜を、ガラスなどの基板上に形成し、これをサイクリックボルタンメトリー試験に供することにより、当該金属酸化物がリチウムイオン挿入脱離反応を示すか示さないかを確認することができる。

【0043】

導電材：

本発明の電極板には、任意で、電極活物質層中に、さらに導電材を含有させることができる。一般的に、導電材を電極活物質層中に含有させることにより、電極活物質層における各電極活物質と集電体との電子伝導性をより良好に確保し、電極活物質層自体の体積抵抗率を効率よく下げるため、望ましい。上記導電材としては、通常、非水電解液二次電池用電極板に用いられるものを使用することができ、アセチレンブラック、ケッテンブラック等の粒子状のカーボンブラック等の導電性の炭素材料が例示される。上記導電材の平均一次粒径は20nm～50nm程度であることが好ましい。また異なる導電材としては炭素纖維（VGCF）が公知である。上記炭素纖維は、長さ方向に非常に良好に電気を導くことができ、電気の流動性を向上させることができるもので、纖維長さは、1μmから20μm程度である。したがって、上述するアセチレンブラックなどの粒子状の導電材に加えて、炭素纖維も併せて用いることにより、導電材添加効果を向上させることができる。上記導電材の導電性は、一般的に、電気抵抗率で表記され、0.14～0.25cm程度の電気抵抗が示される。

尚、上記平均一次粒径は、活物質の粒径を測定する方法と同様に、電子顕微鏡による実測から求められる算術平均により求められる。

導電材を電極活物質層に含有される場合には、その含有量は特に限定されないが、一般

10

20

30

40

50

的には、電極活物質粒子100重量部に対して、導電材の割合が5重量部以上20重量部以下となるようにすることが望ましい。

【0044】

導電材と区別される炭素成分：

本発明における電極活物質層中には、導電材と区別される炭素成分（以下、単に「炭素成分」ともいう）が含有される。本発明における上記炭素成分は、任意で添加される導電材とも区別され、また特に負極板においては、負極活物質粒子とは別に電極活物質層中に存在するものである。

【0045】

電極活物質層における炭素成分の存在は、一般的には、得られた電極板における電極活物質層の組成分析により検出された炭素源が、電極活物質や導電材由来の炭素量よりも多いかどうかで、確認することができる。ただし、炭素成分の量が微量な場合には、組成分析に残存量が反映されないこともある。このように微量な炭素成分であっても、実際には電極活物質層中に存在することにより電極板の出入力特性の向上に寄与することを本発明者らは確認している。たとえば、導電材を添加する前の電極活物質層形成溶液を基板上に塗布して塗膜を形成し、適切な加熱温度で加熱することにより、形成される膜中に炭素成分が存在することを予備的に確かめる予備実験を行う。次いで、実際に、導電材等も添加した電極活物質層形成溶液を集電体上に塗布して予備実験と同様の加熱条件で加熱する。以上により得られた電極板では、電極活物質層の組成分析の結果によらず、該電極活物質層中には、導電材を構成する炭素以外の炭素成分が残存すると理解される。

10

【0046】

より詳しく、本発明における電極活物質層中に、上記炭素成分が含有されているか否かを確認するためには、透過型電子顕微鏡（TEM）を用い、走査透過型電子顕微鏡法（STEM法）によって、EDX検出器でナノオーダーの元素分析により示される元素マッピングによって炭素元素を確認することができる。あるいは、EELS分光器でナノオーダーの状態評価、HAADF検出器で組成コントラスト像を得ることによっても電極活物質層中に含有される炭素成分を確認することができる。上記元素マッピングや、組成コントラスト像を利用する方法は、本発明の電極板のうち、負極板において、特に有用である。即ち、グラファイトなどの負極活物質粒子あるいは導電材粒子は、ほぼ純粋な炭素原子の集合体として電極活物質層中に存在する。したがって、STEM法などにおける炭素元素マッピングにおいて、グラファイトや導電材は、集中的な炭素原子の存在として、観察される。一方、上記炭素成分は、導電材のスケールのような炭素原子の集合体ではなく、他の成分中に分散する炭素元素の存在により上記炭素成分を確認することができる。したがって、炭素元素マッピングにおいて、電極活物質中に点在する炭素元素の存在により、上記炭素成分を確認することができる。

20

【0047】

尚、本発明における炭素成分は、電極活物質層における金属酸化物中に含まれていてもよい。即ち、上記金属酸化物が電極活物質層中において生成される際に、炭素成分が含まれてこれら結着物質が生成される場合があり、かかる場合であっても、本発明における高出力特性、および良好な加工特性の維持などの優れた効果が、発揮される。

30

【0048】

上記炭素成分は、たとえば、後述する有機物または有機金属化合物など、電極活物質層形成溶液中に添加される物質中の炭素に由来し、その製造工程中の加熱温度などを調整して、形成される電極活物質層中に上記炭素を残存させることによって得ることができるが、これに限定されるものではない。

40

より具体的には、導電材や、グラファイトから構成される負極活物質粒子などの炭素材料を添加する前の電極活物質層形成溶液を基板上に塗布して塗膜を形成し、適切な加熱温度あるいは適切な加熱雰囲気で加熱することにより、形成される膜中に炭素成分が存在することを予備的に確かめる予備実験を行う。次いで、必要な材料が含有された電極活物質層形成溶液を集電体上に塗布して予備実験と同様の条件で加熱工程を実施することにより

50

、導電材や、グラファイトから構成される負極活物質粒子などの炭素材料以外の炭素成分が含有される電極活物質層を備える電極板を作成することができる。

【0049】

金属酸化物を結着物質として含有する本発明において、電極活物質層中に導電材とは区別される炭素成分を含有させることにより、さらに入出力特性を向上させることができる。その上、該炭素成分を含有させることにより、電極活物質層の柔軟性が向上し、樹脂製バインダーを使用しなくても、従来どおりの優れた加工特性が示されることが本発明の研究により見出された。したがって本発明の電極板を加工する際、あるいは製造された本発明の電極板を用いて非水電解液二次電池を製造する際に、該電極板を湾曲させた状態にしても、集電体から電極活物質層の剥離や、活物質粒子の落下が生じず、非常に優良な電極板を提供することができる。10

【0050】

尚、本発明において、電極活物質層中における、導電材とは区別される炭素成分の量は、特に限定されず、一般的な組成分析において、反映されない程度の微量な含有量であっても、電極板の入出力特性の向上に寄与し得る。

たとえば、本発明において、結着物質である金属酸化物中に上記炭素成分が含有される場合があるが、かかる場合には、上記金属酸化物中に含有される金属元素100モル%に対して上記炭素成分が10モル%以上含有されていることが好ましく、またその上限は特に限定されないが、50モル%以下の含有量で、充分に入出力特性の向上、および加工特性の向上に寄与することができる。20

【0051】

その他の添加材：

本発明における電極活物質層は、電極活物質粒子、結着物質である金属酸化物、および導電材とは区別される炭素成分を少なくとも含有しており、また導電材をさらに添加させることができるが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、さらなる任意の添加剤が含有されていてもよい。

【0052】

(集電体)

本発明に用いられる集電体は、一般的に非水電解液二次電池用電極板の電極集電体として用いられるものであれば、特に限定されない。例えば、正極集電体としては、アルミニウム箔、ニッケル箔など、負極集電体としては、銅箔あるいは、アルミニウム箔、ニッケル箔などを好ましく用いることができる。30

上記集電体の厚みは、一般に非水電解液二次電池用電極板の集電体として使用可能な厚みであれば特に限定されないが、10～100μmであることが好ましく、15～50μmであることがより好ましい。

【0053】

(電極の充放電レート特性評価方法)

本発明の電極板の入出力特性は、放電容量維持率(%)を求めるこことにより評価することができる。即ち、上記放電容量維持率は、放電レート特性を評価するものであり、放電レート特性が向上した電極板においては、一般的に、充電レート特性も同様に向上していると理解される。したがって、望ましい放電容量維持率が示される場合には、充放電レート特性が向上したと評価され、この結果、入出力特性が向上とした評価するものである。より具体的には、活物質の有する放電容量(mAh/g)の理論値を1時間で放電終了となるよう放電レート1Cを設定し、設定された1Cの放電レートにおいて実際に測定された放電容量(mAh/g)を放電容量維持率100%とする。そしてさらに放電レートを高くしていった場合の放電容量(mAh/g)を測定し、以下の式1より放電容量維持率(%)を求めることができる。40

尚、上記放電容量は、三極式コインセルにより電極自体の放電容量を測定することにより求められる。

【0054】

10

20

30

40

50

【数1】

$$\text{放電容量維持率 (\%)} = \frac{\text{各放電レートにおける放電容量 (mA h/g)}}{\text{1 Cにおける放電容量 (mA h/g)}} \times 100$$

【0055】

本発明の電極板の充放電レート特性は、用いられる電極活物質粒子の種類やその粒子径、含有される結着物質である金属酸化物の量、電極活物質層の厚みなどにより異なる。一般的に、非水電解液二次電池用電極板の充放電レート特性に関し、50%以上の放電容量維持率が50C以上の放電レートにおいて示されることが望ましく、さらに望ましくは、50%以上の放電容量維持率が100C以上の放電レートにおいて示されることが望ましく、充放電レート特性が高いと評価することができる。本発明の電極板であれば、上述する高い充放電レート特性を示すことが可能である。ただし放電レートが2000C以上になると大電流に耐えうるシステムが必要となるため、この点に留意することが望ましい。

【0056】

また別の観点から非水電解液二次電池用電極板の充放電レート特性を評価すれば、一般的に、放電容量維持率が高い方が望ましく、放電レートが50Cである場合に、放電容量維持率が50%以上、あるいは80%以上、さらには100%の放電容量維持率が示されることが望ましい。本発明の非水電解液二次電池用電極板であれば、上述に示す高い放電維持率を示すことが可能である。

【0057】

[非水電解液二次電池用電極板の製造方法]

本発明の製造方法の第一の態様は、電極活物質層形成溶液として、電極活物質粒子と、結着物質である金属酸化物を生成するための1種または2種以上の金属元素含有化合物と、導電材とは区別される炭素成分を付与可能な材料である有機物とが少なくとも含有される電極活物質層形成溶液を調製し、これを用いて、後述する塗布工程、および加熱工程を順に実施する。

このとき、上記加熱工程において生成される金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離反応を示さない金属酸化物となるよう、上記金属元素含有化合物が予め選択される。

そして、上記加熱工程における加熱温度を、上記金属元素含有化合物の熱分解開始温度以上であって、上記加熱工程において生成される金属酸化物の結晶化温度以上であり、且つ上記有機物由来の炭素が電極活物質層中に導電材とは区別される炭素成分として残存可能とする温度とすることを特徴とする。

【0058】

本発明の製造方法の第二の態様は、電極活物質粒子と、結着物質である金属酸化物を生成するための材料として選択された1種若しくは2種以上の有機金属化合物と、が少なくとも含有される電極活物質層形成溶液を調製し、これを用いて、後述する塗布工程、および加熱工程を順に実施する。

このとき、加熱工程において生成される金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離反応を示さない金属酸化物となるよう、上記有機金属化合物が予め選択される。

そして、加熱工程における加熱温度を、上記有機金属化合物の熱分解開始温度以上であって、上記加熱工程において生成される金属酸化物の結晶化温度以上であり、且つ上記有機金属化合物由来の炭素が電極活物質層中に導電材とは区別される炭素成分として残存可能とする温度とすることを特徴とする。

【0059】

本発明の製造方法の第三の態様は、電極活物質粒子と、結着物質である金属酸化物を生成するための材料として選択された、1種若しくは2種以上の有機金属化合物と、導電材とは区別される炭素成分を付与可能な材料である有機物とが少なくとも含有される電極活物質層形成溶液を調製し、これを用いて、後述する塗布工程、および加熱工程を順に実施

する。

このとき、上記加熱工程において生成される金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離反応を示さない金属酸化物となるよう、上記有機金属化合物が予め選択される。

上記加熱工程における加熱温度を、上記有機金属化合物の熱分解開始温度以上であって、上記加熱工程において生成される金属酸化物の結晶化温度以上であり、且つ少なくとも上記有機金属化合物または上記有機物由来の炭素が電極活物質層中に導電材とは区別される炭素成分として残存可能とする温度とすることを特徴とする。

【0060】

上述する第一乃至第三の態様のいずれにおいても、電極活物質層形成溶液の調製における1つの留意点は、任意で添加される導電材以外の材料において、炭素を含有する材料を配合し、作成される電極活物質層中に導電材とは区別される炭素成分が残存可能となるようにする点である。即ち、上述のとおり電極活物質層形成溶液に、少なくとも、導電材とは区別される炭素成分を付与可能な材料である有機物を配合するか、あるいは金属酸化物の生成材料である有機金属化合物を添加することが必要である。以下に本発明の製造方法に関し、より詳細に説明する。

10

【0061】

電極活物質粒子：

上記電極活物質層形成溶液に含有される電極活物質粒子は、上述において既に説明した電極活物質粒子と同様であるため、ここではその説明を割愛する。尚、本発明の製造方法において、用いられる電極活物質粒子の粒子径は、所望の大きさを選択することができることも上述と同様である。

20

【0062】

結着物質生成材料：

本発明に製造方法において、電極活物質層形成溶液中には、生成が予定される金属酸化物の生成材料として、金属元素含有化合物、あるいは有機金属化合物を用いることができる。本段落以下、金属元素含有化合物、あるいは有機金属化合物を、まとめて結着物質生成材料という場合がある。

【0063】

上記結着物質生成材料は、結着物質として電極活物質粒子を集電体上に固着させるための金属酸化物の生成材料である。

30

結着物質生成材料は、基板上で、熱分解開始温度以上の温度で加熱されると、熱分解し、且つ、酸化して、製膜することが可能である。本発明者らは、本発明の課題を検討するにあたり、金属酸化物膜を基板上に薄膜形成する際に、この金属酸化物膜中に電極活物質粒子を含有させることを検討し、鋭意研究の結果、金属酸化物の量を少なくしていっても、金属酸化物の存在により、電極活物質粒子を基板上に固着させることができることを見出したものである。即ち、本発明者らは、樹脂製のバインダーを使用せずに、上記膜化する結着物質中に電極活物質粒子を含有させる着想のもと、結着物質生成材料と電極活物質粒子とを含有する溶液を調製し、集電体上に塗布して加熱することを試みた。その結果、主として電極活物質粒子からなる電極活物質層中に結着物質が存在する程度に、集電体上で生成される結着物質の量を著しく減らしても、電極活物質粒子が集電体上に固着されることを見出した。

40

したがって、本発明の製造方法に用いられる結着物質生成材料は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、熱分解され、且つ、酸化されて、製膜可能な金属元素を含むものであり、且つ集電体上で生成される結着物質がリチウムイオンなどのアルカリ金属イオンの挿入脱離反応を示さないものであれば、いずれのものを選択してもよい。

また特に、結着物質生成材料のうち、有機金属化合物は、結着物質の生成材料であり、且つ、当該有機金属化合物に含有される炭素原子を、電極活物質層中に含有される、導電材とは区別される炭素成分として付与可能な化合物である。

尚、使用する結着物質生成材料から生成される結着物質が、アルカリ金属イオン挿入脱離反応を示さないものであることは、予備実験において、結着物質生成材料を含有する溶

50

液を基板上に塗布してこれを加熱することによって結着物質を形成し、上述するサイクリックボルタンメトリー法により確認することができる。

【0064】

[金属元素含有化合物]

上記金属元素含有化合物は、具体的には、Li、Be、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Cs、Ba、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Fr、Ra、及びCeなどの一般的な金属元素群から選択されるいずれか1種、または2種以上の金属元素を含有する化合物であればよい。

10

また理由は明らかではないが、上記金属元素の中でも、特に3乃至5周期に属する金属元素を含有する金属元素含有化合物を用いた場合には、生成される電極板の出入力特性がより高くなる傾向にあるため、好ましい。即ち、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnから選択されるいずれか1種、または2種以上の金属元素を含有する化合物が、金属元素含有化合物として好ましい。

【0065】

また、上記金属元素を含有する金属元素含有化合物としては、例えば金属塩が好ましく使用される。上記金属塩としては、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、過塩素酸塩、リン酸塩、臭素酸塩等を挙げることができる。中でも、本発明においては、塩化物、硝酸塩は汎用品として入手が容易なので、使用することが好ましい。とりわけ、硝酸塩は安価なため好ましく使用される。

20

【0066】

金属塩の具体的な例示としては、塩化マグネシウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化カルシウム、四塩化チタン、オキソ硫酸バナジウム、クロム酸アンモニウム、塩化クロム、二クロム酸アンモニウム、硝酸クロム、硫酸クロム、硝酸マンガン、硫酸マンガン、塩化鉄(I)、塩化鉄(II)、硝酸鉄(II)、硫酸鉄(II)、硫酸アンモニウム鉄(II)、塩化コバルト、硝酸コバルト、塩化ニッケル、硝酸ニッケル、塩化銅、硝酸銅、塩化亜鉛、硝酸イットリウム、塩化イットリウム、塩化酸化ジルコニア、硝酸酸化ジルコニア、四塩化ジルコニア、塩化銀、硝酸インジウム、硫酸スズ、塩化セリウム、硝酸セリウム、硝酸ニアンモニウムセリウム、硫酸セリウム、塩化サマリウム、硝酸サマリウム、塩化鉛、硝酸鉛、ヨウ化鉛、リン酸鉛、硫酸鉛、塩化ランタン、硝酸ランタン、硝酸ガドリニウム、塩化ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、五塩化ニオブ、りん酸モリブデン酸アンモニウム、硫化モリブデン、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、五塩化アンチモン、三塩化アンチモン、三フッ化アンチモン、テルル酸、亜硫酸バリウム、塩化バリウム、塩素酸バリウム、過塩素酸バリウム、硝酸バリウム、タングステン酸、タングステン酸アンモニウム、六塩化タングステン、五塩化タンタル、塩化ハフニウム、硫酸ハフニウム等を挙げることができる。

30

【0067】

[有機金属化合物]

上記有機金属化合物は、金属と炭素とを含む化合物のことを意味し、炭素元素を含有する金属錯体、炭素元素を含有する金属塩のいずれも含む。より詳しくは、有機金属化合物は、上記金属元素含有化合物において列挙されるような一般的な金属元素群から選択されるいずれか1種、または2種以上の金属元素および炭素を含有する化合物であればよい。また有機金属化合物において、上記金属元素群の中でも、特に3乃至5周期に属する金属元素が含有することが好ましいことも、上記金属元素含有化合物と同様である。

40

【0068】

上記金属塩としては、酢酸塩、シュウ酸塩等を挙げができる。中でも、本発明においては、酢酸塩は汎用品として入手が容易なので、好ましく使用される。

50

金属塩の具体的な例示としては、金属塩の具体的な例示としては、酢酸スカンジウム、酢酸クロム、酢酸鉄(II)、酢酸コバルト、酢酸ニッケル、酢酸亜鉛、酢酸銀、酢酸インジウム、酢酸セリウム、シュウ酸セリウム、酢酸鉛、酢酸ランタン、酢酸ストロンチウム、酢酸パラジウム、酢酸バリウム等を挙げることができる。

【0069】

また上記金属錯体としては、マグネシウムジエトキシド、アルミニウムアセチルアセトナート、カルシウムアセチルアセトナート二水和物、カルシウムジ(メトキシエトキシド)、グルコン酸カルシウム一水和物、クエン酸カルシウム四水和物、サリチル酸カルシウム二水和物、チタンラクテート、チタンアセチルアセトナート、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、ブチルチタネートダイマー、チタニウムビス(エチルヘキソキシ)ビス(2-エチル-3-ヒドロキシヘキソキシド)、ジイソプロポキシチタンビス(トリエタノールアミネート)、ジヒドロキシビス(アンモニウムラクテート)チタニウム、ジイソプロポキシチタンビス(エチルアセトアセテート)、チタンペロキソクエン酸アンモニウム四水和物、ジシクロペンタジエニル鉄(II)、乳酸鉄(II)三水和物、鉄(III)アセチルアセトナート、コバルト(II)アセチルアセトナート、ニッケル(II)アセチルアセトナート二水和物、銅(II)アセチルアセトナート、銅(II)ジピバロイルメタナート、エチルアセト酢酸銅(II)、亜鉛アセチルアセトナート、乳酸亜鉛三水和物、サリチル酸亜鉛三水和物、ステアリン酸亜鉛、ストロンチウムジピバロイルメタナート、イットリウムジピバロイルメタナート、ジルコニウムテトラ-n-ブトキシド、ジルコニウム(IV)エトキシド、ジルコニウムノルマルブロピレート、ジルコニウムノルマルブチレート、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウムモノアセチルアセトナート、ジルコニウムアセチルアセトナートビスエチルアセトアセテート、ジルコニウムアセテート、ジルコニウムモノステアレート、ペンタ-n-ブトキシニオブ、ペンタエトキシニオブ、ペンタイソプロポキシニオブ、トリス(アセチルアセトナート)インジウム(III)、2-エチルヘキサン酸インジウム(II)、テトラエチルすず、酸化ジブチルすず(IV)、トリシクロヘキシルすず(V)ヒドロキシド、ランタンアセチルアセトナート二水和物、トリ(メトキシエトキシ)ランタン、ペンタイソプロポキシタンタル、ペンタエトキシタンタル、タンタル(V)エトキシド、セリウム(II)アセチルアセトナートn水和物、クエン酸鉛(II)三水和物、シクロヘキサン酪酸鉛等を例示することができる。

【0070】

以上に説明する上記有機金属化合物は、炭素を含有するか否かで、上述する金属元素含有化合物とは区別される。金属元素含有化合物および有機金属化合物は、いずれも結着物質生成材料であるが、これらの使用の異なる点は、有機金属化合物では、これに含有される炭素元素を、電極活物質層中に導電材とは区別される炭素成分として残存させることができた点、および炭素元素を電極活物質層中に残存させるためには加熱工程における加熱温度を適切に調整する必要がある点である。尚、加熱温度については、後述する。

【0071】

尚、上述に具体的に例示する結着物質生成材料以外であっても、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において適宜、選択して金属元素を含有する化合物たり得る材料を使用することができる。即ち、本発明の製造方法において製造される非水電解液二次電池用電極板に設けられる電極活物質層において、電極活物質粒子を集電体上に固着させることができる結着物質である金属酸化物生成可能な生成材料となるものであれば、適宜選択して使用することが可能である。

【0072】

有機物：

また電極活物質層中に残存する上記炭素成分を提供するための別の化合物として、上記有機金属化合物とは区別される有機物を用いることもできる。上記有機物は、具体的には、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、エチルセルロース、デンプン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコールあるいはポリエチレングリコールなどを例示することができる。

これらの有機物は、上記電極活物質層形成溶液を調製する際に、その粘度を調整する作用を発揮する。これら粘度調整材としても作用可能な有機物を、電極活物質層形成溶液に配合させ、集電体上に当該溶液を塗布した後、適切な温度で加熱することにより、形成される電極活物質層中に炭素成分を残存させることができる。

【0073】

また上記電極活物質層形成溶液には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、導電材、その他の添加剤を配合してもよい。

【0074】

溶媒：

上記電極活物質層形成溶液に用いられる溶媒は、電極活物質粒子、結着物質生成材料、あるいは有機物などの添加剤が添加されてなる電極活物質層形成溶液として調製可能であって、かつ集電体上に塗布された後、加熱工程において除去可能なものであれば特に限定されない。例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プロパノール、ブタノール等の総炭素数が5以下の低級アルコール、アセチルアセトン、ジアセチル、ベンゾイルアセトン等のジケトン類、アセト酢酸エチル、ピルビン酸エチル、ベンゾイル酢酸エチル、ベンゾイル蟻酸エチル等のケトイステル類、トルエンなどの1種の溶媒、あるいはこれらの2種以上の組み合わせからなる混合溶媒等を挙げることができる。

10

【0075】

上記電極活物質層形成溶液は、集電体上に形成が予定される電極活物質層における電極活物質粒子、結着物質形成材料、あるいは有機物、必要に応じて添加されるその他の添加剤を必要量含まれるように勘案して、これらの配合量が決定される。その際、固形分比は、塗布工程において集電体上への塗布性及び、加熱工程における溶媒の除去を勘案し、適宜調整する。一般的には、電極活物質層形成溶液における固形分比が30～70wt%となるよう調整される。

20

【0076】

塗布工程：

次に、以上のとおり調製された電極活物質層形成溶液を、集電体上に塗布して塗膜を形成する塗布工程について説明する。尚、本発明の製造方法において用いられる集電体は、上記非水電解液二次電池用電極板に用いられる集電体と同様であるため、ここでは割愛する。

30

本塗布工程では、電極活物質層形成溶液の塗布方法として公知の塗布方法であれば、適宜選択して実施することができる。たとえば、印刷法、スピンドルコート、ディップコート、バーコート、スプレーコート等によって、集電体表面の任意の領域に塗布して塗膜を形成することができる。また、集電体表面が多孔質であったり、凹凸が多数設けられていたり、三次元立体構造を有したりする場合には、上記方法以外に手動で塗布することも可能である。尚、本発明において使用する集電体は、必要に応じて、予めコロナ処理や酸素プラズマ処理等を行うことで、電極活物質層の製膜性をさらに改善することができるため好ましい。

【0077】

上記電極活物質層形成溶液の集電体への塗布量は、製造される電極板の用途等に応じて任意に決めることができるが、本発明における電極活物質層は、上述のとおり非常に薄く形成することが可能であるため、薄膜化を図りたい場合には、後述する加熱工程により形成される電極活物質層の厚みが300nm～11μm程度となるように、薄く塗布することができる。以上の通り、集電体に電極活物質層形成用溶液を塗布することにより、電極活物質粒子および、結着物質の生成材料（即ち、金属元素含有化合物、または有機金属化合物）、あるいはさらに有機物が少なくとも含有される電極活物質層形成用塗膜（以下、単に「塗膜」という場合がある）が形成される。

40

【0078】

加熱工程：

次に、上記塗布工程において形成された塗膜を加熱する加熱工程について説明する。本

50

加熱工程は、上記塗膜中に存在する結着物質生成材料を加熱して熱分解し、これに含まれる金属元素を含む、結晶性の金属酸化物を生成するとともに、該塗膜中に含まれる溶媒を除去することを目的に行われる。またこのとき、該塗膜中の有機金属化合物、またはさらに添加される有機物の少なくともいずれかにおける炭素を導電材とは区別される炭素成分として電極活物質層中に残存させるために、適切な加熱温度あるいは加熱雰囲気に調整する必要がある。

【0079】

加熱方法としては、所望の加熱温度で、塗膜を加熱することができる加熱方法あるいは加熱装置であれば、特に限定されず、適宜選択して実施することができる。具体的な例としては、ホットプレート、オーブン、加熱炉、赤外線ヒーター、ハロゲンヒーター、熱風送風機等のいずれかを使用するか、あるいは2以上を組み合わせて使用する方法を挙げることができる。用いられる集電体が平面状である場合には、ホットプレート等を使用することが好ましい。尚、ホットプレートを用いて加熱する場合には、塗膜面側が、ホットプレート面と接しない向きに設置して加熱することが好ましい。

10

【0080】

上記加熱工程における加熱温度は、結着物質生成材料の熱分解開始温度以上であって、生成される金属酸化物の結晶化温度以上であり、且つ、有機金属化合物、またはさらに添加される有機物の少なくともいずれかにおける炭素に含有される炭素が電極活物質層中に導電材とは区別される炭素成分として残存可能な温度範囲において決定される。

【0081】

20

結着物質生成材料の熱分解開始温度は、個々の化合物の種類によって異なる。

上記塗膜中に含有される金属元素含有化合物あるいは有機金属化合物は、加熱されて熱分解すると、一般的には、速やかに酸化し、これによって金属酸化物が形成される。したがって予備試験として、金属元素含有化合物または有機金属化合物が配合される溶液を基板上に塗布して加熱し、基板上に積層される積層膜を削って試料とし、組成分析を行い、金属元素と酸素の含有比率を測定することによって、金属酸化物が形成されているかどうかを判断することができ、また、金属酸化物が生成されていた場合には、用いられた金属元素含有化合物または有機金属化合物が、基板上で熱分解開始温度以上の温度で加熱されたことが確認される。尚、上記予備試験における加熱は、本製造方法において予定される加熱雰囲気と同様の雰囲気で実施する。即ち、本発明において「金属元素含有化合物または有機金属化合物の熱分解開始温度」とは、加熱により金属元素含有化合物または有機金属化合物が熱分解され、これに含まれる金属元素の酸化が開始する温度、と理解することができる。

30

【0082】

また、本発明において「結晶化温度」というときには、電極活物質層形成溶液中に含有される金属原子が、金属酸化物となった後、当該金属酸化物が結晶化する温度を意味する。当該結晶化温度において金属酸化物は結晶化し、当該温度を上回ると結晶化度が増大するが、本発明において「結晶化」というときには、結晶化度によらず、X線回折装置において結晶状態を示すピークが確認される場合をいう。

本発明における「結晶化温度」は、金属酸化物の固有の結晶化温度とは必ずしも一致するとは限らず、電極活物質層形成溶液中の状態により、これらの固有の結晶化温度と若干相違する場合がある。したがって、この点を勘案し、予め、電極活物質層形成用塗膜中における金属酸化物の結晶化温度を確認しておくことが望ましい。

40

【0083】

一方、上記加熱温度が、生成される金属酸化物の「結晶化温度未満」とは、集電体上に形成される電極活物質層中に含有される金属酸化物が、非晶質の状態で存在することを可能とする温度である。当該温度は、予備的に、結着物質生成材料が配合される溶液を基板上に塗布し、結着物質生成材料の熱分解開始温度以上の温度で加熱し、基板上に金属酸化物からなる膜を形成し、当該膜を削って試料とし、X線回折装置を用いて、その結晶性について評価し、結晶のピークが確認されなければ、結晶化温度未満の温度で加熱された、

50

と理解することができる。

【0084】

また有機金属化合物あるいは有機物に含有される炭素が電極活物質層中に導電材とは区別される炭素成分として残存可能な温度とは、具体的には、例えば以下のとおりである。

即ち、電極活物質層中に残存する導電材とは区別される炭素成分に付与する化合物として、有機金属化合物を用いる場合には、有機金属化合物から、有機基が分離し、該有機基の少なくとも一部が、加熱工程において消失せずに炭化して導電材とは区別される炭素成分として電極活物質層中に残存可能な温度であればよい。

また、有機物を用いる場合も同様に、当該有機物における有機基の少なくとも一部が加熱工程において消失せずに炭化して電極活物質層中に残存可能な温度であればよい。 10

【0085】

より具体的には、例えば、電極活物質粒子と、金属元素含有化合物と、有機物とが少なくとも含有される電極活物質層形成溶液を用いて本発明の電極板における電極活物質層を形成する場合には、上記加熱工程における加熱温度を、上記金属元素含有化合物の熱分解開始温度以上であって、上記加熱工程において生成される金属酸化物の結晶化温度以上であり、且つ上記有機物由来の炭素が電極活物質層中に導電材とは区別される炭素成分として残存可能とする温度に設定すればよい。

あるいは、電極活物質粒子と、有機金属化合物とが少なくとも含有される電極活物質層形成溶液を用いて本発明の電極板における電極活物質層を形成する場合には、上記加熱工程における加熱温度を、上記有機金属化合物の熱分解開始温度以上であって、上記加熱工程において生成される金属酸化物の結晶化温度以上であり、且つ有機金属化合物由来の炭素が電極活物質層中に導電材とは区別される炭素成分として残存可能とする温度に設定すればよい。 20

あるいはまた、電極活物質粒子と、有機金属化合物と、有機物とが少なくとも含有される電極活物質層形成溶液を用いて本発明の電極板における電極活物質層を形成する場合には、上記加熱工程における加熱温度を、上記有機金属化合物の熱分解開始温度以上であって、上記加熱工程において生成される金属酸化物の結晶化温度以上であり、且つ有機金属化合物及び／または有機物に含有される炭素が電極活物質層中に導電材とは区別される炭素成分として残存することが可能な温度に設定すればよい。

【0086】

上述する加熱温度は、用いる結着物質生成材料、あるいは有機物などの配合成分の組み合わせによって異なるため、所望の成分が電極活物質層に存在することが可能な加熱温度を、予め予備実験において決定することが望ましい。

また、上記加熱工程において、加熱温度を決定する際には、さらに用いられる集電体、電極活物質粒子、導電材などの耐熱性も充分勘案することが望ましい。たとえば、一般的に負極板の集電体として用いられる銅箔の耐熱温度は、空気雰囲気中では酸化してしまうので200 前後であり、不活性ガス雰囲気であれば1080 前後である。また、アルミ箔の耐熱温度は、660 前後である。このため、上記加熱温度が、上記耐熱温度を超える場合には、集電体が損傷するおそれがある。 40

【0087】

上記加熱工程における加熱雰囲気は、特に限定されず、電極板を製造するために用いられる材料や加熱温度、金属元素の酸素ポテンシャルなどを勘案して適宜決定することができる。

例えば空気雰囲気である場合には、特別な雰囲気の調整が必要なく、簡易に加熱工程を実施することができる点で好ましい。特に集電体としてアルミ箔を用いる場合には、空気雰囲気下において加熱工程を実施しても、該アルミ箔が酸化する虞がないので、好ましく加熱工程を実施することができる。

一方、集電体として銅箔を用いる場合には、空気雰囲気下で加熱工程を実施すると酸化してしまい、望ましくない。したがって、かかる場合には、不活性ガス雰囲気下、あるいは還元ガス雰囲気下、あるいは不活性ガスと還元ガスの混合ガス雰囲気で加熱することができる。 50

好ましい。尚、酸素ガスが充分に含有されない雰囲気下で加熱工程を実施する場合において、電極活物質層中に金属酸化物を生成する場合には、金属元素含有化合物あるいは有機金属化合物中における金属元素の酸化は、電極活物質層形成溶液中に含有される化合物中の酸素と金属元素とが結合することによって実現される必要があるので、使用する化合物中に酸素元素が含有される化合物を用いる必要がある。

【0088】

尚、本発明の製造方法において、不活性ガス雰囲気または還元ガス雰囲気は、特に特定の雰囲気に限定されず、従来公知のこれらの雰囲気下において適宜発明の製造方法を実施することができるが、たとえば、不活性ガス雰囲気としてはアルゴンガス、窒素ガス、還元ガス雰囲気としては、水素ガス、一酸化炭素ガス、あるいは上記不活性ガスと上記還元ガスを混合したガス雰囲気などが挙げられる。10

【0089】

[非水電解液二次電池]

非水電解液二次電池は、一般的には、正極板及び負極板と、これらの間にポリエチレン製多孔質フィルムのようなセパレータとが設けられて構成されており、これらが容器内に収納され、且つ容器内に非水電解液が充填された状態で密封されて製造される。

【0090】

(電極板)

本発明の非水電解液二次電池は、正極板および／または負極板として、上述する本発明の電極板を用いることを特徴とする。本発明の電極板は、上述のとおり、出入力特性およびサイクル特性が非常に優れている。したがってかかる電極板を用いることによって、本発明の非水電解液二次電池においても当該電極板の性能が發揮され、電池自体の出入力特性およびサイクル特性が向上する。20

【0091】

上述する本発明の電極板のうち、正極板のみを、本発明の非水電解液二次電池に用いる場合には、負極板は、従来公知の非水電解液二次電池用負極板を適宜選択して使用することができる。一般的に、従来公知の負極板としては、集電体として厚み5～50μm程度の電解銅箔や圧延銅箔等の銅箔等を用い、上記集電体表面の少なくとも一部に、負極板における電極活物質層形成溶液を塗布して、乾燥し、必要に応じてプレスすることにより形成されたものが使用される。上記負極板における電極活物質層形成溶液には、一般的に、天然グラファイト、人造グラファイト、アモルファス炭素、カーボンブラック、またはこれらの成分に異種元素を添加したもののような炭素質材料からなる活物質、あるいは、金属リチウム及びその合金、スズ、シリコン、及びそれらの合金等、リチウムイオンを吸蔵放出可能な材料などの負極活物質粒子、および樹脂製バインダー、必要に応じて導電材などの他の添加剤が分散混合されることが一般的であるが、これに限定されない。30

【0092】

上述する本発明の電極板のうち、負極板のみを、本発明の非水電解液二次電池に用いる場合には、正極板は、従来公知の非水電解液二次電池用正極板を適宜選択して使用することができる。一般的に、従来公知の正極板としては、集電体として厚み5～50μm程度のアルミニウム箔などを用い、上記集電体表面の少なくとも一部に、正極板形成用の電極活物質層形成溶液を塗布して、乾燥し、必要に応じてプレスすることにより形成されたものが使用される。上記正極板形成用の電極活物質層形成溶液には、一般的に、 LiCO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiFePO_4 などのリチウム遷移金属複合酸化物などの正極活物質粒子、および樹脂製バインダー、必要に応じて導電材などの他の添加剤が分散混合されることが一般的であるが、これに限定されない。40

【0093】

(非水電解液)

本発明に用いられる非水電解液は、一般的に、非水電解液二次電池用の非水電解液として用いられるものであれば、特に限定されないが、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非50

水電解液が好ましく用いられる。

【0094】

上記リチウム塩の例としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCl 、及び LiBr 等の無機リチウム塩； $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、及び $\text{LiOSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 等の有機リチウム塩；等が代表的に挙げられる。

【0095】

リチウム塩の溶解に用いられる有機溶媒としては、環状エステル類、鎖状エステル類、環状エーテル類、及び鎖状エーテル類等が挙げられる。

10

上記環状エステル類としては、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、-ブチロラクトン、ビニレンカーボネート、2-メチル- -ブチロラクトン、アセチル- -ブチロラクトン、及び -バレロラクトン等が挙げられる。

上記鎖状エステル類としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルブチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルプロピルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、及び酢酸アルキルエステル等が挙げられる。

上記環状エーテル類としては、テトラヒドロフラン、アルキルテトラヒドロフラン、ジアルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アルキル-1,3-ジオキソラン、及び1,4-ジオキソラン等が挙げられる。

20

上記鎖状エーテル類としては、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、及びテトラエチレングリコールジアルキルエーテル等が挙げられる。

【0096】

上記正極板、負極板、セパレータ、非水電解液を用いて製造される電池の構造としては、従来公知の構造を適宜選択して用いることができる。例えば、正極板及び負極板を、ポリエチレン製多孔質フィルムのようなセパレータを介して渦巻状に巻き回して、電池容器内に収納する構造が挙げられる。また別の態様としては、所定の形状に切り出した正極板及び負極板をセパレータを介して積層して固定し、これを電池容器内に収納する構造を採用してもよい。いずれの構造においても、正極板及び負極板を電池容器内に収納後、正極板に取り付けられたリード線を外装容器に設けられた正極端子に接続し、一方、負極板に取り付けられたリード線を外装容器内に設けられた負極端子に接続し、さらに電池容器内に非水電化液を充填した後、密閉することによって非水電解液二次電池が製造される。

30

【実施例】

【0097】

(実施例1)

金属元素含有化合物として $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [分子量：404]10.0gをエタノール20gに加えて、さらに有機物としてポリウレタン樹脂(荒川化学工業株式会社製 KL-424)を10g混合し、リチウムイオン挿入脱離反応を示さない金属酸化物を生成する原料溶液とした。次いで、上記原料溶液に、平均粒径4μmの正極活物質 LiMn_2O_4 10gと、導電材としてアセチレンブラック(電気化学工業株式会社製、デンカブラック)1.5g、炭素纖維(昭和电工株式会社製、VGC F)0.1gを混合させ、エクセルオートホモジナイザー(株式会社日本精機製作所)で7000rpmの回転数で40分間混練することによって電極活物質層形成溶液を調製した。尚、上記電極活物質層形成溶液の各成分については、あわせて表1に示す。後述する実施例2乃至18、及び比較例1乃至4についても同様である。

40

【0098】

50

集電体として厚さ 15 μm のアルミ板を準備し、最終的に得られる電極活物質層の重さが 15 g / m² となる量で、当該集電体の一面側に上記にて調製した電極活物質層形成溶液をアプリケーターで塗布して電極活物質層形成用塗膜を形成した。

【 0 0 9 9 】

次に、表面に電極活物質層形成用塗膜が形成された集電体を、常温の電気炉（マップル炉、デンケン社製、P 90）内に設置し、1時間かけて 260 まで加熱し、その後、260 に温度を維持したまま 5 時間加熱し、続けて 500 に加熱した電気炉内へ集電体を設置して、500 の温度を維持したまま 15 分間加熱し、集電体上に正極活物質層として適切な電極活物質層が積層された本発明の非水電解液二次電池用正極板を得た。そして上記正極板を電気炉から取り出して室温になるまで放置した後、所定の大きさ（直径 15 mm の円板）に裁断し、実施例 1とした。尚、マイクロメーターを用いて電極活物質層の厚みを、任意の箇所で 10 点測定し、平均値を算出したところ、22 μm であった。10

【 0 1 0 0 】

膜形成性の確認：

尚、実施例 1を作成するにあたり、上述で得られた非水電解液二次電池用正極板を所望のサイズの円板形状に繰り抜く加工を行ったが、当該加工作業において、電極活物質層が剥離するなどの不具合なく、作用極を形成することができた。このことから、電極活物質層の膜形成性が良好であることを確認した。以下に示す実施例および比較例においても、膜形成性が良好であるとは、上述するように、不具合なく正極板（あるいは負極板）を円板上に繰り抜く加工ができた場合を意味する。一方、上記繰り抜き加工において電極活物質層の一部が剥がれたり、あるいは電極活物質が集電体上から落下して三極式コインセルの作用極として使用に耐える円板が形成されなかった場合には、電極活物質層の膜形成性が不良であると評価するものとする。20

【 0 1 0 1 】

上述で得られた、実施例 1を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて 3,000 倍の倍率で、集電体上の膜面を観察したところ、図 5 に示すとおり、集電体上に正極活物質粒子が固着され、良好に膜化されていることが観察された。

【 0 1 0 2 】

組成分析試験：

次に、実施例 1における電極活物質層を削って、試料 1を得た。そして試料 1を用いて、X 線光電子分光法（E lectron S pectroscopy for C hemical A nalysis）によって組成分析を実施したところ、Fe 元素が 6 A t o m i c %、Mn 元素が 8 A t o m i c %、O 元素が 53 A t o m i c %、C 元素が 33 A t o m i c % 検出された。一方、N 元素は検出されなかった。以上の結果、電極活物質層形成用塗膜中に含有されていた硝酸鉄が、熱分解されて酸化鉄が生成されたことが確認された。30

【 0 1 0 3 】

（確認試験 1）

また確認試験 1として、アセチレンブラック及び炭素纖維を用いなかったこと以外は、実施例 1と同様に非水電解液二次電池用正極板を作成し、上述同様に電極活物質層の組成分析試験を実施したところ、C 元素は 13 A t o m i c % であった。したがって、実施例 1における電極活物質層には、アセチレンブラック及び炭素纖維由来の炭素成分、およびこれら導電材以外の炭素成分が含有されていることが認められた。40

【 0 1 0 4 】

結晶性評価：

また試料 1を用いて X 線回折装置（XRD）で、その結晶性を評価したところ、図 6 に示すように、電極活物質層中に含有される金属酸化物は結晶性であることがわかった。尚、参考に、上記金属酸化物を生成する原料溶液（正極活物質を添加する前の溶液）をガラス板にミヤバー 4 番で塗布し、電極作成時と同じ加熱条件で加熱し、得られた積層膜を削りとり、X 線回折装置を用いてその結晶性を評価した結果を図 7 に示した。また正極活物50

質粒子であるM1090をX線回折装置を用いてその結晶性を評価し、結果を図8示した。図7は、原料溶液を加熱して得られた酸化鉄のX線回折結果であり、ピークが確認されることより、該酸化鉄が結晶性であることが確認された。また図8は、正極活物質粒子であるマンガン酸リチウムのX線回折結果であり、結晶性のマンガン酸リチウムを表すピークが確認された。図7及び図8を参考に、図6を解析すると、結晶性のマンガン酸リチウムの特徴的なピークに加え、酸化鉄の結晶性を表すピークが示されていることが確認された。

【0105】

サイクリックボルタンメトリー試験(CV試験)：

さらに実施例1で作製した正極板を用いてCV試験を行った。具体的には、まず電極電位を3.0Vから4.3Vまで掃引したのち、再び3.0Vまで戻す作業を3度繰り返した。走査速度は1mV/秒とした。2回目のサイクル結果を示すサイクリックボルタモグラムは、上述で示す図3に相当する。図3より明らかなように、3.9V付近にLiMn₂O₄のLi脱離反応に相当する酸化ピークが、4.1V付近にLi挿入反応に相当する還元ピークが確認できた。一方、上記金属酸化物を生成する原料溶液(正極活物質を添加する前の溶液)をアルミ基板にミヤバー4番で塗布し、電極作成時と同じ加熱条件で加熱し、得られた積層体について、上述と同様にCV試験を行った。2回目のサイクル結果を示すサイクリックボルタモグラムは、上述で示す図4に相当する。図4より明らかなように、上記積層膜では、電気化学的な反応が示されなかった。このことから、実施例1の結着物質である酸化鉄はリチウムの挿入脱離反応を示さない事が確認できた。尚、本実施例では、CV試験は、BioLogic社製のVMP3を用いて実施した。尚、上述する、電極活物質層形成溶液の集電体への塗布量、形成される電極活物質層の膜厚及び膜形成性、該電極活物質層中に生成される結着物質、上記結着物質の結晶性、及び本段落に記載するCV試験の結果について表2にまとめて示す。後述する実施例2乃至18及び比較例1乃至4についての内容も同様に表2に示す。

【0106】

<三極式コインセルの作製>

エチレンカーボネット(EC)/ジメチルカーボネット(DMC)混合溶媒(体積比=1:1)に、溶質として六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を加えて、当該溶質であるLiPF₆の濃度が、1mol/Lとなるように濃度調整して、非水電解液を調製した。

正極板として上述のとおり作製した実施例1(直径15mmの円板、含有される正極活物質の重量:2.3mg/1.77cm²)を作用極として用い、対極板及び参照極板として金属リチウム板、電解液として上記にて作製した非水電解液を用い、三極式コインセルを組み立て、これを実施例試験セル1とした。そして実施例試験セル1を下記充放電試験に供した。

【0107】

充放電試験：

上述のとおり作成した三極式コインセルである実施例試験セル1において、作用極の放電試験を実施するために、まず実施例試験セル1の下記充電試験のとおり満充電させた。

【0108】

(充電試験)

実施例試験セル1を、25℃の環境下で、電圧が4.3Vに達するまで定電流(240μA)で定電流充電し、当該電圧が4.3Vに達した後は、電圧が4.3Vを上回らないように、当該電流(放電レート:1C)が5%以下となるまで減らしていく、定電圧で充電を行ない、満充電させた後、10分間休止させた。尚、ここで、上記「1C」とは、上記三極式コインセルを用いて定電流放電して、1時間で放電終了となる電流値(放電終止電圧に達する電流値)のことを意味する。また上記定電流は、実施例試験セル1における作用極において、活物質であるマンガン酸リチウムの理論放電量90mA·h/gが1時間で放電されるよう設定された。

10

20

30

40

50

【0109】

(放電試験)

その後、満充電された実施例試験セル1を、25 の環境下で、電圧が4.3V(満充電電圧)から3.0V(放電終止電圧)になるまで、定電流(240μA)(放電レート:1C)で定電流放電し、縦軸にセル電圧(V)、横軸に放電時間(h)をとり、放電曲線を作成し、作用極(実施例1である正極用電極板)の放電容量(mAh)を求め、当該作用極の単位重量当たりの放電容量(mAh/g)に換算した。

【0110】

続いて、上述のとおり実施した定電流(240μA)(放電レート:1C、放電終了時間:1時間)での定電流放電試験を基準として、50倍の定電流(12mA)(放電レート:50C、放電終了時間:1.2分)、100倍の定電流(24mA)(放電レート:100C、放電終了時間:0.6分)においても、同様にして各々定電流放電試験を行ない、各放電レートにおける作用極の放電容量(mAh)を求め、これより単位重量当たりの放電容量(mAh/g)を換算した。

10

【0111】

(放電容量維持率(%)の算出)

作用極の放電レート特性を評価するため、上述のとおり得られた各放電レートにおける単位重量当たりの各放電容量(mAh/g)を用い、上述で数1に示した式により放電容量維持率(%)を求めた。尚、上記放電試験により得られた単位重量当たりの放電容量(mAh/g)及び放電容量維持率(%)は、100Cにおいて90%、50Cにおいて97%であった。

20

【0112】

尚、本発明において、電極の放電レート特性評価は、以下のように行う。

放電レート50Cにおける放電容量維持率	60%以上···
放電レート50Cにおける放電容量維持率	50%以上60%未満···
放電レート50Cにおける放電容量維持率	30%以上50%未満···
放電レート50Cにおける放電容量維持率	30%未満···×

【0113】

(実施例2乃至18)

実施例2:金属元素含有化合物としてFe(NO₃)₃·9H₂O[分子量:404]0.4gをメタノール5gに加えて、さらにポリウレタン樹脂(荒川化学工業株式会社製KL-424)を10g混合したこと、および、表2に示す電極活物質層形成溶液塗布量としたこと以外、実施例1と同様に正極板を作成し、実施例2とした。

30

実施例3:平均粒径0.3μmの正極活物質LiMn₂O₄を用いたこと、および、表2に示す電極活物質層形成溶液塗布量としたこと以外は実施例1と同様に正極板を作成し実施例3とした。

実施例4:平均粒径10μmの正極活物質LiMn₂O₄を用いたこと、および、表2に示す電極活物質層形成溶液塗布量としたこと以外、実施例1と同様に正極板を作成し、実施例4とした。

実施例5:金属元素含有化合物として、Fe(NO₃)₃·9H₂O[分子量:404]を2.0gと、有機金属化合物としてチタンジイソプロポキシビスマセチルアセトネット[分子量:363.88](マツモト交商製TC-100)を23.0g用い、これらをエタノール35gに加えて、さらにエチルセルロース(日進化成株式会社エトセルGr STD-100)を5g混合したこと、及び、平均粒径1μmの正極活物質LiMn₂O₄を用いたこと、および、表2に示す電極活物質層形成溶液塗布量としたこと以外、実施例1と同様に正極板を作成し、実施例5とした。

40

実施例6:有機金属化合物として、Li(CH₃COO)₂·2H₂O[分子量:102]4.0gを用い、これをメタノール16gに加えて、さらにエチルセルロース(日進化成株式会社エトセルGr STD-7)を10g混合したこと、平均粒径1μmの正極活物質LiMn₂O₄を用いたこと、および、表2に示す電極活物質層形成溶液塗布量とし

50

たこと以外、実施例 1 と同様に正極板を作成し、実施例 6 とした。

実施例 7：有機金属化合物として、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [分子量：293] 12 g を用い、これをエタノール 16 g に加えて、平均粒径 1 μm の正極活物質 LiMn_2O_4 を用いたこと、有機物を用いなかったこと、および、表 2 に示す電極活物質層形成溶液塗布量としたこと以外、実施例 1 と同様に正極板を作成し、実施例 7 とした。

実施例 8：金属元素含有化合物として、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [分子量：256] 4.0 g を用い、これを水 13 g とメタノール 3 g に加えて、さらにでんぶん（溶性）（関東化学社製）を 5 g 混合したこと、平均粒径 1 μm の正極活物質 LiMn_2O_4 を用いたこと、および、表 2 に示す電極活物質層形成溶液塗布量としたこと以外、実施例 1 と同様に正極板を作成し、実施例 8 とした。 10

実施例 9：金属元素含有化合物として、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [分子量：241] 6.0 g を用い、これをメタノール 10 g、アセトン 5 g に加えて、さらに酢酸セルロース（関東化学社製）を 5 g 混合したこと、平均粒径 1 μm の正極活物質 LiMn_2O_4 を用いたこと、および、表 2 に示す電極活物質層形成溶液塗布量としたこと以外、実施例 1 と同様に正極板を作成し、実施例 9 とした。

実施例 10：金属元素含有化合物として、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [分子量：400] 5.0 g と、有機金属化合物としてチタンジイソプロポキシビスマセチルアセトネート [分子量：363.88]（マツモト交商製 TC-100）5.0 g を用い、これをメタノール 15 g に加えて、さらにヒートシール粘着材（大日本インキ化学工業株式会社製：TS-PCニスA）を 7 g 混合したこと、平均粒径 1 μm の正極活物質 LiMn_2O_4 を用いたこと、および、表 2 に示す電極活物質層形成溶液塗布量としたこと以外、実施例 1 と同様に正極板を作成し、実施例 10 とした。 20

実施例 11：有機金属化合物として、 $(\text{CH}_3\text{COCH:C(CH}_3\text{)O)_2\text{Co}$ [分子量：257] 9.0 g を用い、これをメタノール 15 g とトルエン 10 g に加えて、さらにフェノール樹脂（住友ベークライト社製：スミライトレジン）を 10 g 混合したこと、平均粒径 1 μm の正極活物質 LiMn_2O_4 を用いたこと、および、表 2 に示す電極活物質層形成溶液塗布量としたこと以外、実施例 1 と同様に正極板を作成し、実施例 11 とした。

実施例 12：金属元素含有化合物として、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [分子量：287] 9.0 g を用い、これをメタノール 10 g とキシレン 10 g に加えて、さらにアクリル変性樹脂（ハリマ化成株式会社製：KV-905）を 8 g 混合したこと、平均粒径 1 μm の正極活物質 LiMn_2O_4 を用いたこと、および、表 2 に示す電極活物質層形成溶液塗布量としたこと以外、実施例 1 と同様に正極板を作成し、実施例 12 とした。 30

実施例 13：金属元素含有化合物として、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [分子量：298] 7.0 g を用い、これをメタノール 20 g に加えて、さらにエポキシ樹脂（DIC 社製：EPICLON 840S）を 5 g 混合したこと、平均粒径 1 μm の正極活物質 LiMn_2O_4 を用いたこと、および、表 2 に示す電極活物質層形成溶液塗布量としたこと以外、実施例 1 と同様に正極板を作成し、実施例 13 とした。

実施例 14：有機金属化合物として、 $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_4$ [分子量：488] 6.0 g を用い、これをメタノール 25 g に加えて、さらに有機物としてエポキシ樹脂 10 g を加えたこと、平均粒径 1 μm の正極活物質 LiMn_2O_4 を用いたこと、集電体を Ni 金属箔としたこと、加熱条件を下記のとおり変更したこと、および、表 2 に示す電極活物質層形成溶液塗布量としたこと以外、実施例 1 と同様に正極板を作成し、実施例 14 とした。加熱条件は、常温の電気炉（マッフル炉、デンケン社製、P90）内に設置し、1 時間かけて 260 まで加熱し、その後、260 に温度を維持したまま 5 時間加熱し、続いて 15 分かけて 900 まで加熱し、700 まで下がってから集電体を取り出すよう変更した。 40

実施例 15：有機物としてポリエチレングリコール 10 g を加えたこと、平均粒径 0.3 μm の正極活物質 LiMn_2O_4 を用いたこと、および、表 2 に示す電極活物質層形成 50

溶液塗布量としたこと以外、実施例 1 と同様に正極板を作成し、実施例 15 とした。

実施例 16：有機物としてポリエチレングリコール 10 g を加えたこと、平均粒径 1 μm の正極活物質 LiMn₂O₄ を用いたこと、および、表 2 に示す電極活物質層形成溶液塗布量としたこと以外、実施例 1 と同様に正極板を作成し、実施例 16 とした。

実施例 17：有機物としてポリエチレングリコール 10 g を加えたこと、平均粒径 1 μm の正極活物質 LiMn₂O₄ を用いたこと、および、表 2 に示す電極活物質層形成溶液塗布量としたこと以外、実施例 1 と同様に正極板を作成し、実施例 17 とした。

実施例 18：有機物としてポリエチレングリコール 10 g を加えたこと、平均粒径 1 μm の正極活物質 LiMn₂O₄ を用いたこと、および、表 2 に示す電極活物質層形成溶液塗布量としたこと以外、実施例 1 と同様に正極板を作成し、実施例 18 とした。 10

【0114】

組成分析試験：

実施例 1 における試料 1 と同様に、実施例 2 乃至実施例 18 について、試料 2 乃至 18 を作成し、これを用いて組成分析を行った。結果は、以下の通りであった。

実施例 2 では、Fe 元素が 7 Atomic %、Mn 元素が 11 Atomic %、O 元素が 51 Atomic %、C 元素が 31 Atomic % 検出された。一方、N 元素は検出されなかった。以上の結果、電極活物質層形成用塗膜中に含有されていた硝酸鉄が、熱分解されて酸化鉄が生成されたことが確認された。

実施例 3 では、Fe 元素が 6 Atomic %、Mn 元素が 8 Atomic %、O 元素が 55 Atomic %、C 元素が 31 Atomic % 検出された。一方、N 元素は検出されなかった。以上の結果、電極活物質層形成用塗膜中に含有されていた硝酸鉄が、熱分解されて酸化鉄が生成されたことが確認された。 20

実施例 4 では、Fe 元素が 7 Atomic %、Mn 元素が 8 Atomic %、O 元素が 50 Atomic %、C 元素が 35 Atomic % 検出された。一方、N 元素は検出されなかった。以上の結果、電極活物質層形成用塗膜中に含有されていた硝酸鉄が、熱分解されて酸化鉄が生成されたことが確認された。

実施例 5 では、Fe 元素が 4 Atomic %、Ti 元素が 8 Atomic %、Mn 元素が 11 Atomic %、O 元素が 51 Atomic %、C 元素が 26 Atomic % 検出された。一方、N 元素は検出されなかったこと、及び含有される C 元素の量から、電極活物質層形成用塗膜中に含有されていた硝酸鉄が、熱分解されて酸化鉄が生成されるとともに、酸化チタンが生成されたことが確認された。尚、試料 5 を用いて X 線回折装置 (XRD) で、その結晶性を評価したところ、図 9 に示すように、電極活物質層中に含有される金属酸化物は結晶性であることがわかった。尚、参考に、上記金属酸化物を生成する原料溶液（正極活物質を添加する前の溶液）をガラス板にミヤバー 4 番で塗布し、電極作成時と同じ加熱条件で加熱し、得られた積層膜を削りとり、X 線回折装置を用いてその結晶性を評価した結果を図 10 に示した。上述する正極活物質粒子である M1090 の結晶性を示す図 8 と、図 10 とをあわせて図 9 を解析すると、図 9 には、結晶性のマンガン酸リチウムの特徴的なピークに加え、金属酸化物の結晶性を表すピークが示されていることが確認された。 30

実施例 6 では、Mn 元素が 15 Atomic %、O 元素が 60 Atomic %、C 元素が 25 Atomic % 検出された。一方、本組成分析における系では、Li の検出が不可能であるため、Li の分析結果は得られなかった。しかしながら、酢酸リチウムは熱分解されやすいことが公知であること、および仮に酢酸リチウムが試料 6 中に存在すれば、炭素成分の検出量がさらに多くなるはずであることから勘案し、金属元素含有化合物として用いた酢酸リチウムは、加熱工程において分解され、これによって酸化リチウムが形成されたと理解された。 40

実施例 7 では、Ni 元素が 11 Atomic %、Mn 元素が 15 Atomic %、O 元素が 49 Atomic %、C 元素が 25 Atomic % 検出された。また確認試験 1 における炭素の検出量から勘案して、実施例 7 においても、アセチレンブラックおよび炭素繊維由来の炭素成分が電極活物質層に存在することが確認された。またアセチレンブラック 50

および炭素纖維由来の炭素成分以外の炭素成分が有意に存在し、アセチルアセトナート由來の炭素成分が電極活物質層中に存在することが確認された。一方、実施例7の結晶性評価における酸化物のピークを確認し、これにより酸化ニッケルが電極活物質層中に存在していることを確認した。

実施例8では、Mg元素が8 Atomic%、Mn元素が17 Atomic%、O元素が52 Atomic%、C元素が23 Atomic%検出された。一方、N元素は検出されなかった。以上の結果、電極活物質層形成用塗膜中に含有されていた硝酸マグネシウムが、熱分解されて酸化マグネシウムが生成されたことが確認された。

実施例9では、Cu元素9 Atomic%、Mn元素が14 Atomic%、O元素が50 Atomic%、C元素が27 Atomic%検出された。一方、N元素は検出されなかった。以上の結果、電極活物質層形成用塗膜中に含有されていた硝酸銅が、熱分解されて酸化銅が生成されたことが確認された。10

実施例10では、Cr元素5 Atomic%、Ti元素6 Atomic%、Mn元素が9 Atomic%、O元素が47 Atomic%、C元素が33 Atomic%検出された。一方、N元素は検出されなかった。検出されたC元素の量から、電極活物質層中には、アセチレンブラックと炭素纖維由來のC元素以外にも有意にC元素が存在していることが確認された。また、実施例10の結晶性評価から、酸化クロム及び酸化チタンのピークが確認され、これによって電極活物質層中に、酸化クロム及び酸化チタンが存在していることが確認された。

実施例11では、Co元素7 Atomic%、Mn元素が13 Atomic%、O元素が45 Atomic%、C元素が35 Atomic%検出された。また検出されたC元素の量から、酢酸コバルトにおける炭素は加熱により消失したものと理解された。以上の結果、電極活物質層形成用塗膜中に含有されていた酢酸コバルトが熱分解されて、酸化コバルトが生成されたことが確認された。20

実施例12では、Mn元素9 Atomic%、Mn元素が13 Atomic%、O元素が46 Atomic%、C元素が32 Atomic%検出された。一方、N元素は検出されなかった。以上の結果、電極活物質層形成用塗膜中に含有されていた硝酸マンガンが、熱分解されて酸化マンガンが生成されたことが確認された。

実施例13では、Zn元素9 Atomic%、Mn元素が10 Atomic%、O元素が45 Atomic%、C元素が36 Atomic%検出された。一方、N元素は検出されなかった。以上の結果、電極活物質層形成用塗膜中に含有されていた硝酸亜鉛が、熱分解されて酸化亜鉛が生成されたことが確認された。30

実施例14では、Zr元素9 Atomic%、Mn元素が15 Atomic%、O元素が52 Atomic%、C元素が24 Atomic%検出された。また検出されたC元素の量から、電極活物質層中には、アセチレンブラックと炭素纖維由來のC元素以外にも有意にC元素が存在していることが確認された。また、実施例14の結晶性評価から、酸化ジルコニウムのピークを確認され、これによって電極活物質層中に、酸化ジルコニウムが存在していることが確認された。

実施例15では、Fe元素が10 Atomic%、Mn元素が12 Atomic%、O元素が48 Atomic%、C元素が30 Atomic%検出された。一方、N元素は検出されなかった。以上の結果、電極活物質層形成用塗膜中に含有されていた硝酸鉄が熱分解されて、酸化鉄が生成されたことが確認された。40

実施例16では、Fe元素が6 Atomic%、Mn元素が10 Atomic%、O元素が51 Atomic%、C元素が33 Atomic%検出された。一方、N元素は検出されなかった。以上の結果、電極活物質層形成用塗膜中に含有されていた硝酸鉄が熱分解されて、酸化鉄が生成されたことが確認された。

実施例17では、Fe元素が7 Atomic%、Mn元素が10 Atomic%、O元素が49 Atomic%、C元素が34 Atomic%検出された。一方、N元素は検出されなかった。以上の結果、電極活物質層形成用塗膜中に含有されていた硝酸鉄が熱分解されて、酸化鉄が生成されたことが確認された。50

実施例 18 では、Fe 元素が 6 A t o m i c %、Mn 元素が 12 A t o m i c %、O 元素が 50 A t o m i c %、C 元素が 32 A t o m i c % 検出された。一方、N 元素は検出されなかった。以上の結果、電極活物質層形成用塗膜中に含有されていた硝酸鉄が熱分解されて、酸化鉄が生成されたことが確認された。

【 0 1 1 5 】

また、確認試験 1 における導電材の検出量から勘案して、実施例 2 乃至 18 のいずれの電極活物質層にも、アセチレンブラックおよび炭素繊維由来の炭素成分と、これらと区別される炭素成分とが存在することが確認された。

【 0 1 1 6 】

実施例 2 乃至 18 の結晶性評価 :

10

また実施例 1 における試料 1 と同様の方法で、実施例 2 乃至 18 における試料 2 乃至 18 を用いて、その結晶性を評価した。その結果、試料 1 と同様に、試料 2 乃至 18 においても、電極活物質層中に含有される金属酸化物は結晶性を示すことを確認した（X 線回折結果の図示は省略する）。

【 0 1 1 7 】

実施例 2 乃至 18 に関するサイクリックボルタンメトリー試験 :

実施例 1 と同様の方法で、上記実施例 2 乃至 18 を用いてそれぞれの C V 試験を行い、得られたサイクリックボルタモグラムから Li 脱離反応に相当する酸化ピーク及び Li挿入反応に相当する還元ピークを確認した（サイクリックボルタモグラムの図示は省略する）。一方、実施例 2 乃至 18 において、上記金属酸化物を生成する原料溶液（正極活物質を添加する前の溶液）を用い、実施例 1 における C V 試験と同様に積層体を形成し、上述と同様に C V 試験を行った。その結果、上記積層膜では、電気化学的な反応が示されなかった。このことから、実施例 2 乃至 18 それぞれにおける結着物質はリチウムの挿入脱離反応を示さない事が確認された。

20

【 0 1 1 8 】

実施例 2 乃至 18 に関する充放電試験 :

実施例 2 乃至 18 について、実施例 1 における実施例試験セル 1 と同様に、実施例試験セル 2 乃至 18 を作成した。尚、各実施例における、円板状のサイズは実施例 1 と同様であり、またこれに含有される正極活物質の重量は、表 3 あるいは表 4 に示す。

上記実施例試験セル 2 乃至 18 を用い、表 3 あるいは表 4 に示す、定電流値に変更した以外は、実施例 1 に倣って、充放電試験を行った。尚、各実施例及び比較例において、充電時の定電流（放電レート：1 C）は、いずれも放電時の定電流（放電レート：1 C）と同じであるため、充電時の定電流の数値の記載は省略した。そして、各放電レートにおける作用極の放電容量（mA h）を求め、これより単位重量当たりの放電容量（mA h / g）を換算し、放電容量維持率（%）を算出した。結果は、実施例 2 乃至 13 については表 3 に、実施例 14 乃至 18 については表 4 に示す。

30

【 0 1 1 9 】

(比較例 1)

金属元素化合物あるいは有機金属元素化合物は用いずに、平均粒径 4 μm の正極活物質 LiMn₂O₄ を 10 g と、アセチレンブラック（電気化学工業株式会社製、デンカブラック）1.5 g、炭素繊維（昭和电工株式会社製、V G C F）0.1 g、及び樹脂製のバインダーとして PVDF（クレハ社製、K F # 1100）1.3 g に、溶媒として NMP（三菱化学社製）を加えて、分散させ、固形分濃度が 55 重量% となるようにエクセルオートホモジナイザー（株式会社日本精機製作所）で 7000 r p m の回転数で 15 分間攪拌して、スラリー状の電極活物質層形成溶液を調製した。

40

【 0 1 2 0 】

そして上記電極活物質層形成溶液を、正極集電体として用いる厚さ 15 μm のアルミ箔上に、乾燥後の電極活物質層形成溶液の塗工量が 30 g / m² となるように塗布したが、上記電極活物質層形成溶液の粘度が調整困難で、流動性が悪くなり、設計通りの塗布ができず、正極活物質層を形成することができなかった。したがって、非水電解液二次電池用

50

正極板を作成することができなかった。

【0121】

(比較例2)

金属元素含有化合物を用いなかつこと以外は、実施例1と同様に非水電解液二次電池用正極板を作成した。

そして、実施例1と同様に所定形状の円板を繰り抜く加工を行つたが、このとき、電極活物質層が剥がれてしまい、三極式コインセルに使用可能な円板上の電極を作成することができなかつた。即ち、上記非水電解液二次電池用正極板における電極活物質層の膜形成性は不良であった。

【0122】

10

(比較例3)

平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ の正極活物質 LiMn_2O_4 を使用したこと以外は比較例1と同様にスラリー状の電極活物質層形成溶液を調製した。

そして上記電極活物質層形成溶液を、正極集電体として用いる厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ箔上に、乾燥後の電極活物質層形成溶液の塗工量が 30 g/m^2 となるように塗布し、オーブンを用いて、 120°C の空気雰囲気下で20分乾燥させて、集電体表面上に正極用の電極活物質層を形成した。さらに、形成された電極活物質層の塗工密度が 2.0 g/cm^3 （正極活物質層の厚さ： $30\text{ }\mu\text{m}$ ）となるように、ロールプレス機を用いてプレスした後、所定の大きさ（直径 15 mm の円板）に裁断し、 120°C にて12時間、真空乾燥させて、非水電解液二次電池用正極板を作製し、これを比較例3とした。比較例3の膜形成性は良好であった。また比較例3における電極活物質層の厚みは、 $30\text{ }\mu\text{m}$ であった。

20

【0123】

比較例3について、実施例1に倣い三極式コインセルを組み立て、定電流値以外は、実施例1と同様に充放電試験を実施し、放電容量及び放電レートを測定した。比較例3の定電流値、および測定結果は表4に示す。

【0124】

(比較例4)

平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ の正極活物質 LiMn_2O_4 を使用したこと以外は比較例1と同様に電極活物質層形成溶液を調製し、比較例1と同様のアルミ箔上に、乾燥後の電極活物質層形成溶液の塗工量が 30 g/m^2 となるように塗布したが、上記電極活物質層形成溶液の粘度が調整困難で、流動性が悪くなり、設計通りの塗布ができず、正極活物質層を形成することができなかつた。したがって、非水電解液二次電池用正極板を作成することができなかつた。

30

【0125】

(実施例19)

有機物であるポリエチレンオキサイド 1 g をメタノール 9 g に溶解させた溶液に、接着物質生成材料として、金属元素含有化合物であるチタンジイソプロポキシビス（アセチルアセトネート）（株式会社マツモト交商製、TC-100） 5.0 g をと混合させ、リチウムイオン挿入脱離反応を示さない金属酸化物を生成する原料溶液とした。次いで、上記原料溶液に、平均粒径 $4\text{ }\mu\text{m}$ の負極活物質粒子であるグラファイト 7 g を混合させ、エクセルオートホモジナイザー（株式会社日本精機製作所）で 7000 rpm の回転数で20分間混練することによって電極活物質層形成溶液を調製した。

40

【0126】

集電体として厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅板を準備し、最終的に得られる電極活物質層の重さが 15 g/m^2 となる量で、当該集電体の一面側に上記にて調製した電極活物質層形成溶液をアプリケーターで塗布して電極活物質層形成用塗膜を形成した。

次に、表面に電極活物質層形成用塗膜が形成された集電体を、不活性ガス雰囲気（窒素 99.99% ）の電気炉（高温雰囲気ボックス炉、光洋サーモシステム株式会社製、KB8610N-VP）内に設置し、1時間かけて 700°C まで加熱し、その後、 700°C に温度を維持したまま10分間加熱し、集電体上に金属酸化物と負極活物質粒子を含む負極

50

活物質層として適切な電極活物質層が積層された本発明の非水電解液二次電池用負極板を得た。そして上記負極板を室温になるまで放置した後に大気開放して取り出し、所定の大きさ（直径15mmの円板）に裁断し、実施例19とした。

【0127】

（実施例20乃至22）

実施例20：表6に示す電極活物質層形成溶液塗布量に変更したこと以外は、実施例19と同様に負極板を製造し、これを実施例20とした。

実施例21：用いる負極活物質粒子の粒子径を10μmに変更したこと以外は実施例19と同様に負極板を製造し、これを実施例21とした。

実施例22：用いる負極活物質粒子の粒子径を1μmに変更し、且つ、表6に示す電極活物質層形成溶液塗布量に変更したこと以外は実施例19と同様に負極体を製造し、これを実施例22とした。10

【0128】

実施例19乃至22に関する電極活物質層の厚み：

上記実施例19乃至22について、実施例1と同様に、電極活物質層の厚みを測定し、平均値を算出した。結果は、表6に示す。

【0129】

実施例19乃至22に関する膜形成性の確認：

上記実施例19乃至22について、実施例1と同様に、膜形成性の確認を行った。結果は、表6に示す。20

【0130】

実施例19乃至22に関する組成分析試験：

実施例1における試料1と同様に、実施例19乃至実施例22について、試料19乃至22を作成し、これを用いて組成分析を行った。結果は、以下の通りであった。

実施例19では、Ti元素が13Atomic%、C元素が62Atomic%、O元素が25Atomic%検出された。

実施例20では、Ti元素が15Atomic%、C元素が50Atomic%、O元素が35Atomic%検出された。

実施例21では、Ti元素が12Atomic%、C元素が55Atomic%、O元素が33Atomic%検出された。30

実施例22では、Ti元素が14Atomic%、C元素が53Atomic%、O元素が33Atomic%検出された。

また、以上の結果、実施例19乃至22においても、電極活物質層形成用塗膜中に含有されていたチタンジイソプロポキシビス（アセチルアセトネート）が熱分解されて、電極活物質層中に酸化チタンが生成されたことが確認された。

【0131】

実施例19乃至22に関する結晶性評価：

また実施例1における試料1と同様の方法で、実施例19乃至22における試料19乃至22を用いて、その結晶性を評価した。その結果、試料1と同様に、試料19乃至22においても、電極活物質層中に含有される金属酸化物（酸化チタン）は結晶性であることが確認された（X線回折結果の図示は省略する）。40

【0132】

実施例19乃至22に関するサイクリックボルタメトリー試験：

実施例19乃至22における電極活物質層を構成する金属酸化物（即ち、酸化チタン）が、リチウムイオン挿入脱離反応を示すか否かを予め確認するために、CV試験を行った。具体的には、まず電極電位を3Vから0.03Vまで掃引したのち、再び3Vまで戻す作業を3度繰り返した。走査速度は1mV/秒とした。2回目のサイクル結果を示すサイクリックボルタモグラムから、明らかな、酸化ピークおよび還元ピークが確認できた。一方、上記金属酸化物を生成する原料溶液（負極活物質を添加する前の溶液）をアルミ基板にミヤバー4番で塗布し、電極作成時と同じ加熱条件で加熱し、得られた積層体について50

、上述と同様に C V 試験を行った。その結果、1回目から3回目のいずれのサイクル結果を示すサイクリックボルタモグラムにおいても、ピーク（電気化学的な反応）は確認されなかった。このことから、実施例19乃至22の結着物質である酸化チタンはリチウムイオンの挿入脱離反応を示さない事が確認できた。尚、上記C V 試験は、Bio Log inc社製のVMP3を用いて実施した。

【0133】

実施例19乃至22に関する充放電試験：

まず、実施例1における充放電試験と同様に、非水電解液を調製し、正極板として実施例1を用いた代わりに、負極板として実施例19乃至22をそれぞれ作用極として用いた。そして、実施例試験セル1と同様に、実施例試験セル19乃至22を作成し、それぞれの試験セルを、以下の充放電試験に供した。尚、下記には、実施例試験セル19を用いた充放電試験について記載するが、実施例20乃至22についても、表7に示す定電流値に変更した以外は同様に充放電試験を行った。

【0134】

(充電試験)

実施例試験セル19を、25 の環境下で、電圧が0.03Vに達するまで定電流(707μA)で定電流充電し、当該電圧が0.03Vに達した後は、電圧が0.03Vを下回らないように、当該電流(放電レート：1C)が5%以下となるまで減らしていき、定電圧で充電を行ない、満充電させた後、10分間休止させた。尚、ここで、上記「1C」とは、上記三極式コインセルを用いて定電流放電して、1時間で放電終了となる電流値(放電終止電圧に達する電流値)のことを意味する。また上記定電流は、実施例試験セル19である作用極において、活物質であるグラファイトの理論放電量372mAh/gが1時間で放電されるよう設定された。

(放電試験)

その後、満充電された実施例試験セル19を、25 の環境下で、電圧が0.03V(満充電電圧)から2.0V(放電終止電圧)になるまで、定電流(707μA)(放電レート：1C)で定電流放電し、縦軸にセル電圧(V)、横軸に放電時間(h)をとり、放電曲線を作成し、作用極(実施例19である負極用電極板)の放電容量(mAh)を求め、当該作用極の単位重量当たりの放電容量(mAh/g)に換算した。

続いて、上述のとおり実施した定電流(707μA)(放電レート：1C、放電終了時間：1時間)での定電流放電試験を基準として、放電レート50C、100Cにおいても、同様にして各々定電流放電試験を行ない、各放電レートにおける作用極の放電容量(mAh)を求め、これより単位重量当たりの放電容量(mAh/g)を換算した。尚、実施例19乃至22について、上記放電試験により得られた単位重量当たりの放電容量(mAh/g)及び放電容量維持率(%)は、表7にまとめて示す。

【0135】

(放電容量維持率(%)の算出)

実施例1と同様の方法で、実施例19乃至22について、放電容量維持率(%)を求めた。また、電極の放電レート特性評価を以下の通り行った。結果は、表7に示す。

放電レート50Cにおける放電容量維持率 80%以上100%以下・・・・

放電レート50Cにおける放電容量維持率 50%以上80%未満・・・・

放電レート50Cにおける放電容量維持率 50%未満・・・・・・x

【0136】

実施例19乃至22に関する導電材とは区別される炭素成分の確認：

実施例19について、電極活物質層中における導電材とは区別される炭素成分を、上述するSTEM法により以下のとおり確認した。まず、実施例19を集電体面に対し略垂直に切断し、電極活物質層の厚み方向の断面をSTEM法により、炭素元素マッピングにより炭素成分の着色領域を観察したところ、炭素成分を含む粒子径が15nm程度の粒子が分散して存在することが確認された。かかる炭素成分を示す着色領域は、公知の導電材粒子を示す着色領域に比べて著しく小さく、これによって、導電材とは区別される炭素成分

10

20

30

40

50

が、本発明の電極活物質層中に存在することを確認した。尚、以下に記載する実施例、比較例および参考例についても、同様に STEM 法の炭素元素マッピングにより、電極活物質層中における炭素成分の存在の有無について確認した。また、実施例 20 乃至 22 についても実施例 19 と同様に、炭素成分を確認した。結果は表 6 に示す。

【0137】

実施例 19 乃至 22 に関するサイクル特性評価試験：

実施例 19 乃至 22 をそれぞれ用い、上記充電試験と放電試験に倣い、定電流 (7 mA) (放電レート: 10 C) での定電流充放電試験を実施し、100 回繰り返すことでサイクル特性評価試験とした。1回目の放電容量に対する 100 回目の放電容量の維持率を 100 サイクル容量維持率とした。また、サイクル特性評価として、サイクル容量維持率を以下の通り評価した。尚、100 サイクル容量維持率およびサイクル特性評価の結果については、表 7 に示す。

100 サイクル容量維持率 60 % 以上 ······

100 サイクル容量維持率 60 % 未満 ······ ×

【0138】

実施例 19 乃至 22 に関する加工特性評価（曲げ評価）：

実施例 19 の加工特性を、JIS K 5600-5-1 に基づく、円筒形マンドレル法の曲げ試験に評価した。実施例 19 を、電極活物質層面が外側に折り曲げられるよう向きで試験板に挟み、試験板の両端を固定し、2 秒間かけて一律速度で均一に角度 180 度に折り曲げて、円筒形マンドレル法の曲げ試験を行った後、試験板から取り出した実施例 1 の電極活物質層面を目視で観察し、以下のとおりに評価した。尚、本加工特性評価は、マンドレル法曲げ試験機（型番 R E F 802 S E P R O 製）を用いて実施した。また、実施例 20 乃至 22 についても実施例 19 と同様に、加工特性を評価した。結果は表 6 に示す。

電極活物質層面の膜割れ、および、集電体の剥離が認められなかった ·····

若干の電極活物質層面の膜割れ、または、集電体の剥離が認められたが負極板としての使用に問題がなかった ······

電極活物質層面の膜割れ、または、集電体の剥離が認められ負極板として使用できなかつた ······ ×

【0139】

実施例 19 乃至 22 に関する塗工適性評価：

実施例 19 乃至 22 に関し、電極活物質層形成溶液の集電体への塗工適性について、負極板の塗布工程実施後、集電体上に形成された塗膜表面を目視で観察し、以下のとおり評価した。結果は、表 6 に示す。

塗膜表面が均一であった ······

塗膜表面の一部に若干の凹凸が確認された ······

塗膜表面に、スジ、または塗りムラが確認された ·····

塗膜表面に、負極板として使用不可能な程度の明らかなスジ、または塗りムラが確認された ······ ×

【0140】

(比較例 5)

接着物質生成材料は用いずに、平均粒径 12 μm の負極活物質グラファイトを 10 g と、樹脂製のバインダーとして PVDF (クレハ社製、KF # 1100) 1.3 g に、溶媒として NMP (三菱化学社製) を加えて、分散させ、固形分濃度が 55 重量% となるようにエクセルオートホモジナイザー (株式会社日本精機製作所) で 7000 rpm の回転数で 15 分間攪拌して、スラリー状の電極活物質層形成溶液を調製した。

【0141】

そして上記電極活物質層形成溶液を、負極集電体として用いる厚さ 10 μm の銅箔上に、乾燥後の電極活物質層形成溶液の塗工量が 65 g / m² となるように塗布し、これを、オープンを用いて、70 °C の大気雰囲気下で乾燥を行ない、集電体上に負極板用の電極活

10

20

30

40

50

物質層を形成した。

さらに、形成された電極活物質層の厚みが、約 $8.5 \mu\text{m}$ となるように、ロールプレス機を用いてプレスした後、所定の大きさ（直径 15 mm の円板）に裁断し、 70°C にて 30 分間、真空乾燥させて負極板を作製し、比較例 5とした。

【0142】

(比較例 6 乃至 9)

用いる負極活物質粒子の粒子径を表 5 に示すとおりとし、且つ、集電体上への電極活物質層形成溶液の塗布量、電極活物質層の厚みを表 6 に示すとおりに変更したこと以外は、比較例 5 と同様に負極板を作製し、比較例 6 乃至 9 とした。

【0143】

上述のとおり得た、比較例 5 乃至 9 について、実施例 19 に倣って充放電試験およびサイクル特性評価試験を行った。これらの結果を表 7 に示す。尚、充放電試験は、上記実施例試験セル 19 と同様に、比較例試験セル 5 乃至 9 を作成した。しかし、比較例セル 6 乃至 9 は、膜形成性が不良であったため、コインセルを組み立てることができず、正しく充放電試験を実施することができなかった。比較例試験セル 5 について、表 7 に示す定電流値に変更した以外は、実施例 19 と同様に充放電試験を行った。比較例 5 の結果は、表 7 に示す。

また比較例 5 乃至 9 について、実施例 19 と同様に、膜形成評価、加工特性評価、塗工適性評価を行った。結果は表 6 に示す。尚、比較例 7 乃至 9 については、塗工適性が良好ではなく、その結果、加工特性を正しく評価することができなかった。

【0144】

(参考例 1)

加熱工程における加熱条件を、水素還元雰囲気（水素 4% 、窒素 96% ）下において 1 時間かけて 700°C まで加熱し、その後、 700°C に温度を維持したまま 10 分間加熱するよう、変更した以外は、実施例 19 と同様に負極板を形成し、電極活物質層中に炭素成分を含有しないこと以外は実施例 19 と同じ内容の参考例 1 を得た。

参考例 1 について、実施例 19 と同様に、電極活物質層の膜厚測定、膜形成性の評価、結着物質の結晶性、炭素成分の有無の確認、CV 試験、加工特性、塗工適性について評価した。その結果、加工特性について、電極の特性としては問題ないものの、実施例 19 乃至 22 をやや下回ることがわかった。

【0145】

以上に示す正極板の実施例 1 乃至 18 及び比較例 1 乃至 4 の結果より、実施例 1 乃至 18、及び比較例 3 は、放電レートが 1C の場合には、その放電容量維持率は約 100% であるが、放電レートを上げたとき、実施例はいずれも高い放電容量を維持したのに対し、比較例 3 は、放電容量維持率の低下が著しいことが示された。

【0146】

また比較例 2 は、電極活物質層において金属酸化物が形成されないこと以外は、実施例 1 と同様に形成したが、膜形成性が不良であり電極活物質層が剥がれてしまい、正極板を形成することができなかった。このことから、電極活物質層中における金属酸化物が確かに結着物質として作用していることが確認された。

【0147】

さらにまた、比較例 1 及び比較例 4 は、従来の樹脂製のバインダーを使用したが、用いた正極活物質粒子の粒子径が $5 \mu\text{m}$ 以下と小さく、電極活物質層形成溶液の粘度調整が困難で、結果として正極板を作成することができなかった。これに対し、本発明の実施例では、使用する正極活物質粒子の粒子径が $5 \mu\text{m}$ 以下であっても、良好に正極板を形成することができ、且つ、得られた正極板の放電容量維持率が非常に高いという結果が示された。

【0148】

また、以上に示す負極板の実施例 19 乃至 22 及び比較例 5 乃至 9 の結果より、実施例 19 乃至 22 は、いずれも出入力特性およびサイクル特性が非常に優れていることが示さ

10

20

30

40

50

れた。また、実施例 1 9 乃至 2 2 は、結着物質を樹脂製のものから金属酸化物に変更したが、膜形成性、加工特性について従来どおりの優れた品質であることが確認された。さらに、塗工適性について、実施例では、用いた活物質の粒子径の大小にかかわらず、優れた性質が示されたのに対し、 $12 \mu\text{m}$ の粒子径の負極活物質を使用した比較例 5 および 6 では、適度な塗工適性が示されたものの、用いる活物質の粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以下の場合には、いずれも塗工適性が良好でなくなることが示された。この結果、本発明では、従来、使用が困難であった、粒子径の小さい負極活物質でも良好に使用することができる事が確認された。尚、炭素成分が含有されないこと以外は実施例 1 9 と同様の参考例 1 では、電池への使用は問題ない程度に、実施例 1 9 乃至 2 2 をやや下回る加工特性が示されることが確認された。

10

【 0 1 4 9 】

以上のとおり、実施例 1 9 乃至 2 2 によって示す、本発明の負極板が、比較例 5 乃至 9 に比べて、非常に優れた出入力特性およびサイクル特性を示すことから、本発明の負極板を非水電解液二次電池に用いた場合には、当該電池の出入力特性およびサイクル特性が、望ましく向上することが理解される。

【 0 1 5 0 】

以上のとおり、本発明の非水電解液二次電池用電極板は、正極板、負極板のいずれにおいても非常に高い放電容量維持率を示し、したがって非常に高い放電レート特性を備えていることが確認された。これにより充電レート特性も同様に高いことが推察された。即ち、上記充放電試験から、本発明の電極板は出入力特性が優れていることが確認された。また、加工特性およびサイクル特性評価については、本発明の電極板の評価として、特に負極板の実施例を用いて評価した。当該評価結果に示される優れた性質は、本発明の負極板にのみ限定的に示されるものではなく、本発明の正極板においても同様の性質が示されるものである。したがって、非水電解液二次電池において、本発明の電極板を、正極板および／または負極板として使用することにより、従来よりも優れた放電レート特性を示す優れた非水電解液二次電池を提供することが可能である。

20

【 0 1 5 1 】

また、以上に記載の実施例は、いずれも本発明の製造方法に従って実施された。これにより、本発明の非水電解液二次電池用電極板の製造方法では、従来のように、プレス工程なども必要なく、非常に簡易な工程から構成されている。その上、従来のように樹脂製のバインダーを使用せず、電極活物質層形成溶液に結着物質の前駆体を含有させているので、電極活物質粒子の粒子径によらず、望ましい粘度の塗布液を調整することができ、集電体上への塗工作業も非常に容易であることが確認された。また本発明の製造方法であれば、従来どおりの厚みの電極活物質層を備える電極板を製造することもできるし、あるいは非常に薄い厚みの電極活物質層を備える電極板を製造することができる事が示された。さらに上述のとおり、本発明の製造方法により得られた電極板は、非常に望ましい放電レート特性を示すことが示された。

30

【 0 1 5 2 】

〔表1〕

正極物質 (LiMn ₂ O ₄) 粒子径	金属含有化合物または有機金属化合物		溶媒		添加した有機物	
	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量
1 4 μm	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	10g	エタノール	20g	ポリウレタン	10g
2 4 μm	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.4g	メタノール	5g	ポリウレタン	10g
3 0.3 μm	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	10g	エタノール	20g	ポリウレタン	10g
4 10 μm	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	10g	エタノール	20g	ポリウレタン	10g
5 1 μm	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O/TC100	2g/23g	エタノール	35g	エチルセルロース	5g
6 1 μm	Li(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	4g	メタノール	16g	エチルセルロース	10g
7 1 μm	Ni(CH ₃ COOCHCOCH ₃) ₂ ·2H ₂ O	12g	エタノール	16g	—	—
8 1 μm	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	4g	水/メタノール	13g/3g	でんぶん	5g
9 1 μm	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	6g	メタノール/アセトン	10g/5g	酢酸セルロース	5g
10 1 μm	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O/TC100	5g/5g	メタノール	15g	ヒートシール粘着材	7g
11 1 μm	(CH ₃ COOCH ₂ C(CH ₃)O) ₂ CO	9g	メタノール/トルエン	15g/10g	フェノール樹脂	10g
12 1 μm	Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	9g	メタノール/キシレン	10g/10g	アクリル変性樹脂	8g
13 1 μm	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	7g	メタノール	20g	エボキシ樹脂	5g
14 1 μm	Zr(CH ₃ COOCH ₃) ₄	6g	メタノール	25g	エボキシ樹脂	10g
15 0.3 μm	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	10g	エタノール	20g	ポリエチレングリコール	10g
16 1 μm	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	10g	エタノール	20g	ポリエチレングリコール	10g
17 1 μm	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	10g	エタノール	20g	ポリエチレングリコール	10g
18 1 μm	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	10g	エタノール	20g	ポリエチレングリコール	10g
1 4 μm	(*)1	—	NMP	—	—	—
2 4 μm	—	—	エタノール	20g	ポリウレタン	10g
3 10 μm	(*)1	—	NMP	—	—	—
4 1 μm	(*)1	—	NMP	—	—	—

*1 結着材とTPVDF(1:3g)を用いた。

** 全ての実施例において実施例1と同様にアセチレンブラック(1.5g)及び炭素繊維(0.1g)を用いた。
また正極活性物質の添加量はいずれも10%とした。

【表2】

	電極活物質層 形成溶渡塗布量 (g/m ²) (*1)	電極活物質 層の膜厚 (μm) (*1)	膜 形 成 性	結着物質(結着材)	結着物質の 結晶性評価	電極活物質中の 炭素成分	C V 試 験 ～
実施例	1	15	22	良好	酸化鉄	結晶性	有
	2	5	7	良好	酸化鉄	結晶性	有
	3	19	24	良好	酸化鉄	結晶性	有
	4	23	38	良好	酸化鉄	結晶性	有
	5	30	36	良好	酸化鉄と 酸化チタンの複合	結晶性	有
	6	5	12	良好	酸化リチウム	結晶性	有
	7	4	8	良好	酸化ニッケル	結晶性	有
	8	2	7	良好	酸化マグネシウム	結晶性	有
	9	3	8	良好	酸化銅	結晶性	有
	10	5	11	良好	酸化クロムと 酸化チタンの複合	結晶性	有
	11	5	14	良好	酸化コバルト	結晶性	有
	12	5	13	良好	酸化マンガン	結晶性	有
	13	3	10	良好	酸化亜鉛	結晶性	有
	14	3	8	良好	酸化ジルコニア	結晶性	有
	15	1	0.5	良好	酸化鉄	結晶性	有
	16	13	21	良好	酸化鉄	結晶性	有
	17	7	12	良好	酸化鉄	結晶性	有
	18	3	4	良好	酸化鉄	結晶性	有
比較例	1	30	n.t.	不良	樹脂製結着材	n.t.	n.t.
	2	15	n.t.	不良	—	n.t.	n.t.
	3	30	n.t.	良好	樹脂製結着材	—	—
	4	30	n.t.	n.t.	樹脂製結着材	n.t.	n.t.

(*1) 最終的に得られる電極活物質層の単位面積当たりの重量を示す。
 (*2) 結着物質(リチウムの挿入脱離反応を示さない場合には、「無」と評価した。

【表3】

		単位面積当たりの正極活物質の重量 (mg/1.77cm ²) *1	放電レート	定電流	放電容量 (mAhr/g)	放電容量維持率	出力性能評価
実施例	1	2.3	1C	240 μA	91	-	◎
			50C	12mA	88	97%	
			100C	24mA	82	90%	
	2	0.8	1C	84 μA	91	-	◎
			50C	4.2mA	89	98%	
			100C	8.4mA	83	91%	
	3	2.9	1C	296 μA	91	-	◎
			50C	14.9mA	90	99%	
			100C	29.6mA	83	91%	
	4	3.5	1C	370 μA	91	-	◎
			50C	18.5mA	85	93%	
			100C	37.1mA	68	74%	
	5	4.5	1C	484 μA	91	-	◎
			50C	24.2mA	87	96%	
			100C	48.4mA	72	79%	
	6	0.7	1C	115 μA	91	-	○
			50C	5.8mA	47	52%	
			100C	11.5mA	31	34%	
	7	0.6	1C	88 μA	91	-	○
			50C	4.4mA	54	60%	
			100C	8.8mA	29	32%	
	8	0.3	1C	45 μA	91	-	◎
			50C	2.3mA	63	69%	
			100C	4.6mA	28	31%	
	9	0.5	1C	70 μA	91	-	◎
			50C	3.5mA	65	71%	
			100C	7.0mA	34	37%	
	10	0.8	1C	100 μA	91	-	◎
			50C	5mA	79	87%	
			100C	10mA	65	71%	
	11	0.7	1C	90 μA	91	-	◎
			50C	4.5mA	65	71%	
			100C	9.0mA	35	38%	
	12	0.8	1C	110 μA	91	-	◎
			50C	5.5mA	64	70%	
			100C	11.0mA	18	20%	
	13	0.5	1C	61 μA	91	-	◎
			50C	3.1mA	57	63%	
			100C	6.2mA	25	27%	

*1 実施例を直径15mmの円板に繰り抜いたときの正極活物質の重量(mg/1.77cm²)

【表4】

		単位面積当たりの正極活物質の重量 (mg/1.77cm ²) *1	放電レート	定電流	放電容量 (mAhr/g)	放電容量維持率	出力性能評価
実施例	14	0.5	1C	59 μA	91	-	◎
			50C	3. 0mA	66	73%	
			100C	6. 0mA	20	22%	
	15	0.2	1C	24 μA	91	-	◎
			50C	1. 2mA	90	99%	
			100C	2. 4mA	85	93%	
	16	2.0	1C	275 μA	91	-	◎
			50C	13. 8mA	80	88%	
			100C	27. 5mA	67	74%	
	17	1.1	1C	139 μA	91	-	◎
			50C	7. 0mA	85	93%	
			100C	14. 0mA	78	86%	
	18	0.5	1C	67 μA	91	-	◎
			50C	3. 4mA	91	100%	
			100C	6. 7mA	91	100%	
比較例	1	—	1C	n.t.	n.t.	n.t.	×
			50C	n.t.	n.t.	n.t.	
			100C	n.t.	n.t.	n.t.	
	2	—	1C	n.t.	n.t.	n.t.	×
			50C	n.t.	n.t.	n.t.	
			100C	n.t.	n.t.	n.t.	
	3	5.5	1C	351 μA	91	-	△
			50C	17. 55mA	28	31%	
			100C	35. 10mA	13	14%	
	4	—	1C	n.t.	n.t.	n.t.	×
			50C	n.t.	n.t.	n.t.	
			100C	n.t.	n.t.	n.t.	

*1 実施例あるいは比較例を直径15mmの円板に繰り抜いたときの正極活物質の重量(mg/1.77cm²)

【0156】

【表5】

	負極活性物質 (グラファイト) 粒子径	接着物質生成材料			溶媒	添加した有機物	
		種類	添加量	種類		種類	添加量
実施例	19 4 μm	チタンジイソプロポキシビス(アセチルアセトネット)	5g	メタノール	9g	ポリエチレンオキサイド	1g
	20 4 μm	チタンジイソプロポキシビス(アセチルアセトネット)	5g	メタノール	9g	ポリエチレンオキサイド	1g
	21 10 μm	チタンジイソプロポキシビス(アセチルアセトネット)	5g	メタノール	9g	ポリエチレンオキサイド	1g
	22 1 μm	チタンジイソプロポキシビス(アセチルアセトネット)	5g	メタノール	9g	ポリエチレンオキサイド	1g
比較例	5 12 μm	- (PVDF樹脂)	(1.3g)	NMP	-	-	-
	6 12 μm	- (PVDF樹脂)	(1.3g)	NMP	-	-	-
	7 10 μm	- (PVDF樹脂)	(1.3g)	NMP	-	-	-
	8 4 μm	- (PVDF樹脂)	(1.3g)	NMP	-	-	-
参考例	9 1 μm	- (PVDF樹脂)	(1.3g)	NMP	-	-	-
	1 4 μm	チタンジイソプロポキシビス(アセチルアセトネット)	5g	メタノール	9g	ポリエチレンオキサイド	-

【0157】

【表6】

	電極活物質層 形成溶液体積布量 (g/m ²) (*1)	電極活物質 層の膜厚 (μm)	膜 形成性	結着物質 (結着材)	結着物質 の結晶性	電極活物質中 導電材とは区別 される炭素成分	CV試験(リチウム イオン挿入脱離) (*2)	加工特性	塗工適性
実施例19	15	28 μm	良好	酸化チタン	結晶性	有	無	◎	◎
実施例20	54	60 μm	良好	酸化チタン	結晶性	有	無	◎	◎
実施例21	15	3 μm	良好	酸化チタン	結晶性	有	無	◎	◎
実施例22	2	5 μm	良好	酸化チタン	結晶性	有	無	◎	◎
比較例5	65	85 μm	良好	樹脂製結着材	n.t.	n.t.	n.t.	◎	○
比較例6	15	30 μm	不良	樹脂製結着材	n.t.	n.t.	n.t.	◎	○
比較例7	15	29 μm	不良	樹脂製結着材	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.	△
比較例8	15	30 μm	不良	樹脂製結着材	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.	×
比較例9	2	5 μm	不良	樹脂製結着材	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.	×
参考例1	15	28 μm	良好	酸化チタン	結晶性	無	無	○	◎

(*1) 最終的に得られる電極活物質層の単位面積当たりの重量を示す。

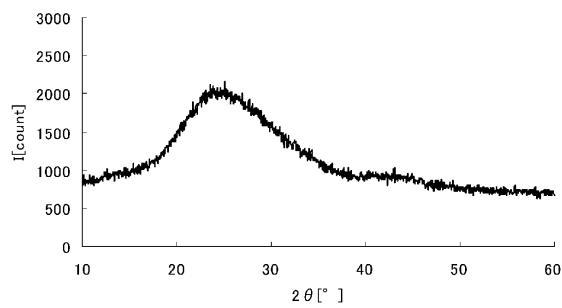
(*2) 結着物質(リチウム)の挿入脱離反応を示さない場合には、「無」と評価した。

【0158】

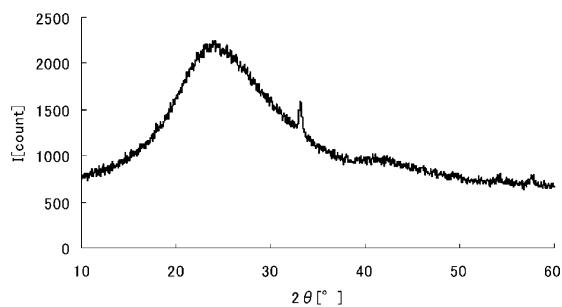
【表7】

実施例	単位面積当たりの負極活物質の重量 (mg/1.77cm ²) (*2)	放電レート	定電流	放電容量 (mAh/g)	放電容量 維持率 (%)	出力性能 評価	100サイクル 容量維持率	サイクル 特定評価	
実施例19	1.9	1C	707 μA	370	—	◎	84%	○	
		50C	35. 3mA	308	83%	◎	84%	○	
実施例20	6.7	100C	70. 7mA	236	64%	—	—	—	
		1C	2.46mA	365	—	○	80%	○	
実施例21	1.9	50C	123mA	260	71%	○	80%	○	
		100C	246mA	9	0%	—	—	—	
実施例22	0.5	1C	692 μA	367	—	○	80%	○	
		50C	34.6mA	353	96%	◎	80%	○	
比較例5	10	100C	69.2mA	334	91%	—	—	—	
		1C	189 μA	368	—	○	82%	○	
比較例6		50C	9.4mA	368	100%	○	82%	○	
		100C	18.9mA	368	100%	—	—	—	
比較例7		1C	3.7mA	364	—	×	55%	×	
		50C	185mA	4	0%	—	—	—	
比較例8		100C	370mA	0	0%	—	—	—	
膜形成性不良のため 凝集物が原因と思われるスジが発生									
膜形成性不良のため 凝集物が原因と思われるスジが発生									
膜形成性不良のため 凝集物が原因と思われるスジが発生									
(*2) 各実施例、比較例を直径15mmの円板に繕り抜いたときの含有される活性物質粒子の重量(mg/1.77cm ²)									

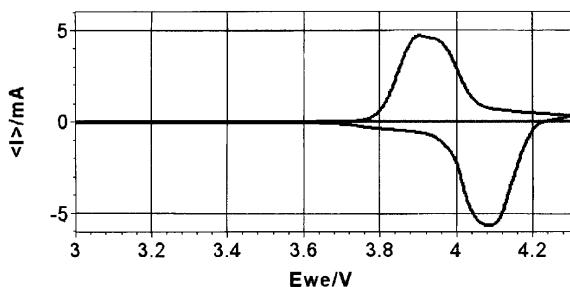
【図1】



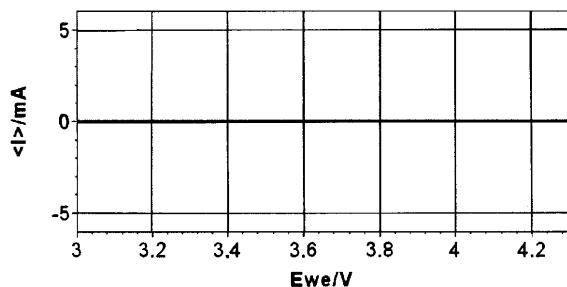
【図2】



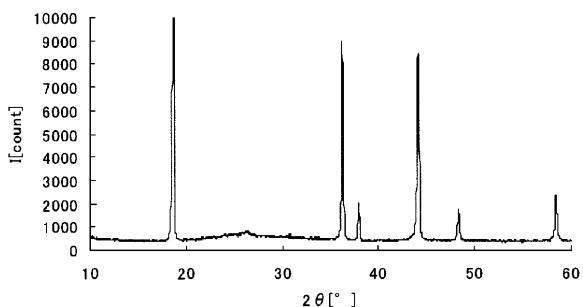
【図3】



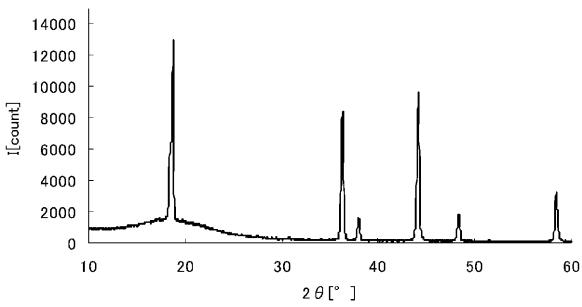
【図4】



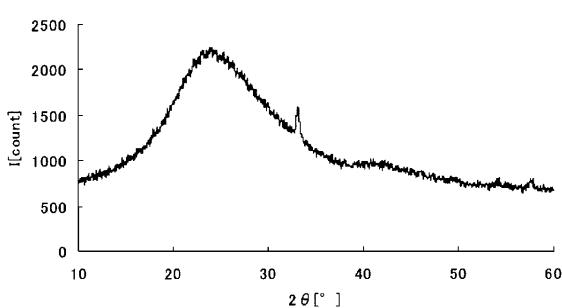
【図6】



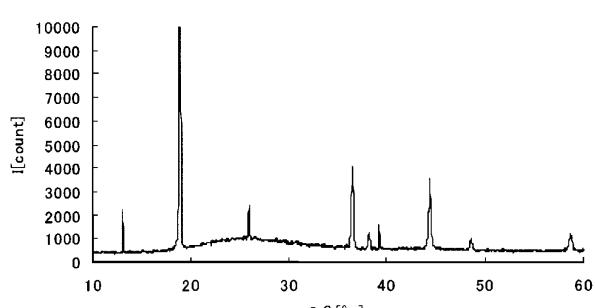
【図8】



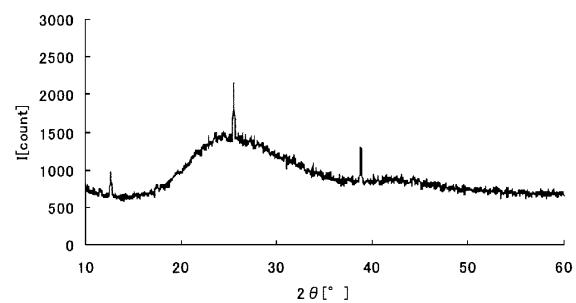
【図7】



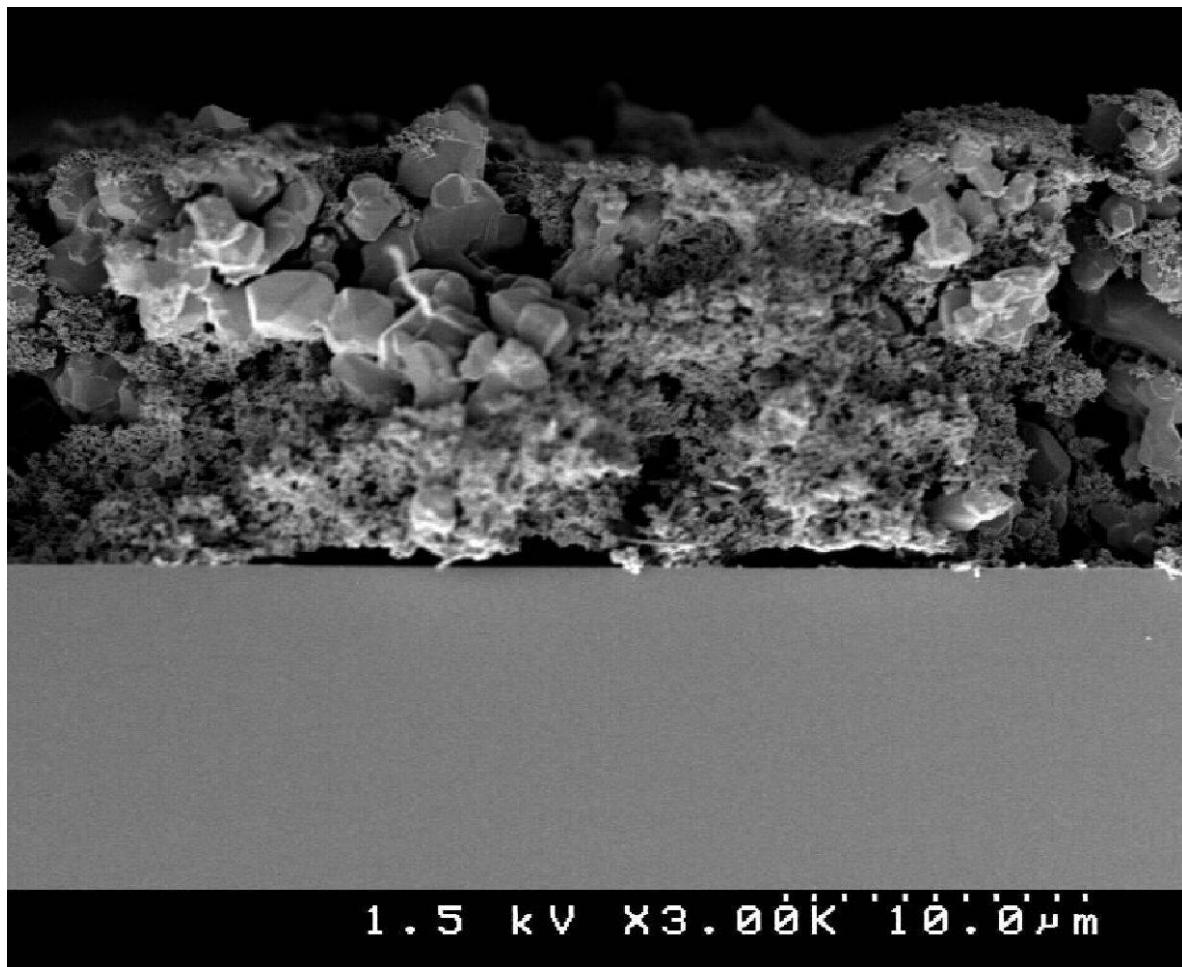
【図9】



【図10】



【図5】



1.5 kV ×3.00K 10.0 μm

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 英伸
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
(72)発明者 藤原 亮
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
(72)発明者 野村 圭介
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開2002-324545 (JP, A)
特開2005-078985 (JP, A)
特開平11-144736 (JP, A)
特開2001-508916 (JP, A)
特開2008-517435 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 M 4 / 00 - 4 / 62