

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4930733号
(P4930733)

(45) 発行日 平成24年5月16日 (2012. 5. 16)

(24) 登録日 平成24年2月24日 (2012. 2. 24)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/13 (2010. 01)	HO 1 M 4/02 1 O 1
HO 1 M 4/133 (2010. 01)	HO 1 M 4/02 1 O 4
HO 1 M 4/131 (2010. 01)	HO 1 M 4/02 1 O 2
HO 1 M 4/139 (2010. 01)	HO 1 M 4/02 1 O 8
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62 Z
請求項の数 9 (全 20 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2009-226482 (P2009-226482)	(73) 特許権者	000002897
(22) 出願日	平成21年9月30日 (2009. 9. 30)		大日本印刷株式会社
(65) 公開番号	特開2010-272503 (P2010-272503A)		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(43) 公開日	平成22年12月2日 (2010. 12. 2)	(74) 代理人	100077573
審査請求日	平成23年1月25日 (2011. 1. 25)		弁理士 細井 勇
(31) 優先権主張番号	特願2009-107185 (P2009-107185)	(74) 代理人	100123009
(32) 優先日	平成21年4月24日 (2009. 4. 24)		弁理士 栗田 由貴子
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100126413
			弁理士 佐藤 太亮
早期審査対象出願		(72) 発明者	野村 圭介
前置審査			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	菊地 史陽
			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負極板、非水電解液二次電池用負極板の製造方法、および非水電解液二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

集電体上に、粒子状の負極活物質と、金属酸化物あるいは金属単体とを少なくとも含む電極活物質層が積層されており、

上記粒子状の負極活物質が、樹脂性のバインダーを使用せずに、上記金属酸化物または上記金属単体により上記集電体上に固着されており、

上記金属酸化物または上記金属単体が、アルカリ金属を吸蔵、放出しないことを特徴とする非水電解液二次電池用負極板。

【請求項 2】

上記金属酸化物が、酸化銅、酸化イットリウム、酸化鉄、酸化バリウム、または酸化亜鉛であり、あるいは上記金属単体が、銅、イットリウム、鉄、バリウム、または亜鉛であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液二次電池用負極板。

【請求項 3】

上記金属酸化物が、金属元素 3 種からなる三元系の複合金属酸化物、あるいは上記金属単体が、金属元素 3 種からなる三元系の複合金属であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液二次電池用負極板。

【請求項 4】

上記三元系の複合金属酸化物が、 $La_xLi_yTiO_3$ であり、あるいは、上記三元系の複合金属が、 La_xLi_yTi であることを特徴とする請求項 3 に記載の非水電解液二次電池用負極板。

10

20

【請求項 5】

上記三元系の複合金属酸化物 ($\text{La}_x\text{Li}_y\text{TiO}_3$) あるいは、上記三元系の複合金属 ($\text{La}_x\text{Li}_y\text{Ti}$) において、ランタンとリチウムの比率が、 $0 < X < 1$ 、 $0 < Y < 1$ の範囲であることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解液二次電池用負極板。

【請求項 6】

上記粒子状の負極活物質が炭素材料またはチタン酸リチウムであることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池用負極板。

【請求項 7】

上記金属単体は、上記金属酸化物が電極活物質層中において還元されて生成されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池用負極板。

10

【請求項 8】

正極板と、負極板と、上記正極板と上記負極板との間に介在するセパレータと、非水溶媒を含む電解液とを少なくとも備えた非水電解液二次電池であって、
上記負極板が、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池用負極板であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 9】

金属イオンが含有される金属イオン溶液に少なくとも粒子状の負極活物質を混合させて電極活物質層形成用組成物を調製し、
上記電極活物質層形成用組成物を集電体上に塗布して塗膜を形成し、次いで、加熱することによって、上記金属イオンが酸化されてなるアルカリ金属を吸蔵、放出しない金属酸化物を形成するとともに、上記金属酸化物により、上記粒子状の負極活物質を上記集電体上に固着させることによって電極活物質層を形成することを特徴とする非水電解液二次電池用負極板の製造方法。

20

【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負極板、上記負極板を用いた非水電解液二次電池、及び非水電解液二次電池用負極板の製造方法に関するものである。

30

【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（完全に充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、及び大型機器など様々な分野で用いられている。また近年、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入力特性が必要とされる分野における二次電池の使用が注目されている。

【0003】

一般的な非水電解液二次電池は、正極板、負極板、セパレータ、及び有機電解液から構成され、当該正極板及び負極板としては、金属箔などの集電体上に、スラリー状の電極活物質層形成用塗工液を塗布し、熱風乾燥などにより乾燥させ、ロールプレス機などでプレスすることにより電極活物質層が形成されたものが一般に用いられている。

40

【0004】

上記電極活物質層形成用塗工液は、電極活物質、樹脂性のバインダー、及び導電材（但し活物質が導電効果も発揮する場合には、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、有機溶媒中で混練及び／又は分散させて、スラリー状に調整される。そして電極活物質層形成用塗工液を集電体表面に塗布し、次いで乾燥し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（例えば特許文献 1 段落 [0019] 乃至 [0026]、特許文献 2 [請求項 1]、段落 [0051] 乃至 [0055]）。

50

【 0 0 0 5 】

このとき、電極活物質層形成用塗工液に含有される電極活物質は、該塗工液中に分散する粒子状の化合物であって、集電体表面に塗布されただけでは該集電体表面に固着され難く、樹脂性のバインダーを含まない電極活物質層形成用組成物を集電体に塗布して乾燥して塗膜を形成しても、該塗膜は容易に剥離してしまう。すなわち、樹脂性のバインダーを介して電極活物質が結着するとともに集電体表面に固着化されて、電極活物質層が形成される。したがって樹脂性のバインダーは実質的には必須の成分であった。

【 0 0 0 6 】

また電極活物質層に含有される電極活物質と集電体との電子伝導性を良好に確保し、電極活物質層自体の体積抵抗率を下げるために上記導電材が用いられている。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 6 - 3 1 0 0 1 0 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 6 - 1 0 7 7 5 0 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

上述のとおり、近年、特に電気自動車、ハイブリッド自動車、そしてパワーツールなどの分野、あるいは、携帯電話などの比較的小型の装置であって、装置が多機能化される傾向にある分野などの幅広い分野において、高出入力特性を備える二次電池の使用が期待されている。これに対し二次電池において高出入力特性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十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。

20

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、上記非水電解液二次電池のインピーダンスを上げる原因の1つとして、特に負極板について詳細に検討した。その結果、負極板における電極活物質層中に存在する樹脂性のバインダーが、上記原因の1つであることを見出した。即ち、電極活物質層中に樹脂性のバインダーが存在することにより、リチウムイオン等の負極活物質イオン及び電子の移動距離が長くなってしまいう問題、および電極活物質層における電解液の浸透性が低くなり、且つ該電解液と活物質との接触面積が小さくなってしまいう問題があることを見出した。

30

【 0 0 1 0 】

本発明は上記問題に鑑みて成し遂げられたものであり、樹脂性のバインダーの存在に依らずに構成される電極活物質層を備える、高出入力可能な非水電解液二次電池用の負極板を提供し、また樹脂性のバインダーを用いずとも集電体表面に良好に負極活物質が固着し、従来と同等の密着性を有する電極活物質層を備える負極板を製造する方法を提供し、これによって高出入力可能な非水電解液二次電池の提供を実現可能とすることを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

40

【 0 0 1 1 】

本発明者らは、金属酸化物前駆体と粒子状の負極活物質とを少なくとも含有する電極活物質層形成用組成物を調製し、これを集電体上に塗布して加熱することによれば、樹脂性のバインダーを使用せずとも該集電体上に粒子状の負極活物質を固着させることができることを見出した。そして、このように樹脂性のバインダーの存在によらず、上記金属酸化物あるいは上記金属酸化物が電極活物質層中で還元されて生成された金属単体の存在により粒子状の負極活物質が集電体上に固着化されてなる非水電解液二次電池液用負極板であれば、インピーダンスを下げ、放電レート特性を向上させることができることを見出し、本発明を完成させた。

【 0 0 1 2 】

50

すなわち、本発明は、

(1) 集電体上に、粒子状の負極活物質と、樹脂性のバインダーを使用せず、金属酸化物あるいは金属単体とを少なくとも含む電極活物質層が積層されており、上記粒子状の負極活物質が、上記金属酸化物または上記金属単体により上記集電体上に固着されており、上記金属酸化物または上記金属単体が、アルカリ金属を吸蔵、放出しないことを特徴とする非水電解液二次電池用負極板、

(2) 上記金属酸化物が、酸化銅、酸化イットリウム、酸化鉄、酸化バリウム、または酸化亜鉛であり、あるいは上記金属単体が、銅、イットリウム、鉄、バリウム、または亜鉛であることを特徴とする上記(1)に記載の非水電解液二次電池用負極板、

(3) 上記金属酸化物が、金属元素3種からなる三元系の複合金属酸化物、あるいは上記金属単体が、金属元素3種からなる三元系の複合金属であることを特徴とする上記(1)に記載の非水電解液二次電池用負極板、

(4) 上記三元系の複合金属酸化物が、 $La_xLi_yTiO_3$ であり、あるいは、上記三元系の複合金属が、 La_xLi_yTi であることを特徴とする上記(3)に記載の非水電解液二次電池用負極板、

(5) 上記三元系の複合金属酸化物($La_xLi_yTiO_3$)あるいは、上記三元系の複合金属(La_xLi_yTi)において、ランタンとリチウムの比率が、 $0 < X < 1$ 、 $0 < Y < 1$ の範囲であることを特徴とする上記(4)に記載の非水電解液二次電池用負極板、

(6) 上記粒子状の負極活物質が炭素材料またはチタン酸リチウムであることを特徴とする上記(1)乃至(5)のいずれか1つに記載の非水電解液二次電池用負極板、

(7) 上記金属単体は、上記金属酸化物が電極活物質層中において還元されて生成されたものであることを特徴とする上記(1)乃至(6)のいずれか1つに記載の非水電解液二次電池用負極板、

(8) 正極板と、負極板と、上記正極板と上記負極板との間に介在するセパレータと、非水溶媒を含む電解液とを少なくとも備えた非水電解液二次電池であって、上記負極板が、上記(1)乃至(7)のいずれか1つに記載の非水電解液二次電池用負極板であることを特徴とする非水電解液二次電池、

(9) 金属イオンが含有される金属イオン溶液に少なくとも粒子状の負極活物質を混合させて電極活物質層形成用組成物を調製し、上記電極活物質層形成用組成物を集電体上に塗布して塗膜を形成し、次いで、加熱することによって、上記金属イオンが酸化されてなるアルカリ金属を吸蔵、放出しない金属酸化物を形成するとともに、上記金属酸化物により、上記粒子状の負極活物質を上記集電体上に固着させることによって電極活物質層を形成することを特徴とする非水電解液二次電池用負極板の製造方法、

を要旨とするものである。

【発明の効果】

【0013】

本発明の非水電解液二次電池用負極板は、従来の樹脂性のバインダーにより粒子状の負極活物質が集電体上に固着されている非水電解液二次電池用負極板に比べて、放電レート特性が非常に向上した。

【0014】

上記放電レート特性の向上は、樹脂性のバインダーを使用せずに、粒子状の負極活物質が、金属酸化物あるいは金属単体によって集電体上に固着されて、電極活物質層が形成されているためと思われる。

【0015】

本発明の非水電解液二次電池用負極板の製造方法によれば、樹脂性のバインダーを含まない電極活物質層を備える非水電解液二次電池負極板を容易に製造することができる。すなわち、従来のように粒子状の負極活物質をあらかじめ塗工液中に分散させスラリー状の塗工液を調製し、これを集電体表面に塗布して乾燥させ、圧着させる方法では、実質的に、樹脂性のバインダーの存在なしには、粒子状の負極活物質を集電体上に固着させることができなかった。これに対し、本発明の製造方法では、金属イオンが含有される金属イオ

10

20

30

40

50

ン溶液に、粒子状の負極活物質を混合させて電極活物質層形成用組成物を調製し、これを集電体上に塗布して加熱するだけで、望ましい放電レート特性を発揮する非水電解液二次電池用負極板を製造することができる。

【0016】

そして、上記本発明の非水電解液二次電池用負極板を用いる非水電解液二次電池であれば、従来のものに比べて、非常に高い放電レート特性を示すことが可能であり、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、あるいは携帯電話などの比較的小型であって多機能化される装置などにおいても使用可能な高性能の非水電解液二次電池を提供することを可能とした。

【図面の簡単な説明】

10

【0017】

【図1】参考例1におけるアルカリ金属吸蔵放出確認試験の結果を示すサイクリックボルタモグラムである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

[非水電解液二次電池用負極板]

本発明の非水電解液二次電池用負極板は、集電体と、該集電体表面の少なくとも一部において負極活物質と、金属酸化物とを含有する電極活物質層を備える。以下に本発明の非水電解液二次電池用負極板を実施するための形態について説明する。

【0019】

20

(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負極板の負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、銅、アルミニウム、ニッケルなどの単体または合金から形成され、中でも、電解銅箔や、圧延銅箔などの銅箔が好ましく用いられる。上記負極集電体の厚みは、一般に非水電解液二次電池用負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、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。本発明に使用する集電体は、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い、基板表面での溶液の製膜性を改善してもよい。

【0020】

30

(電極活物質層)

本発明における電極活物質層は、少なくとも負極活物質と、金属酸化物あるいは金属単体を含み、且つ、従来一般的に使用されていた樹脂性のバインダーを含まず、上記金属酸化物あるいは金属単体によって上記負極活物質が集電体上に固着されているという特徴を有する。即ち、従来、電極活物質層を形成する際に一般的に使用されてきた樹脂性のバインダーの一例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素化ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系ポリマー、合成ゴムなどが挙げられるが、これらの材を使用しなくても本発明の負極板では、負極活物質を集電体上に固着させることができる。

【0021】

40

負極活物質：

本発明において用いられる負極活物質としては、負極活物質として一般的に知られているものであれば特に限定されず適宜選択して使用することができる。具体的な例としては、天然黒鉛、人造黒鉛、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が好ましい例として挙げられる。また金属リチウム及びその合金、スズ、ケイ素、及びそれらの合金やケイ素、チタン、コバルトの酸化物、マンガン、鉄、コバルトの窒化物など、リチウムイオンを吸蔵放出可能な材料が一般的に使用可能である。中でも、黒鉛は重量あたりに取り出せるエネルギーが大きく、放電電位が卑であり、平坦性がよいなどの理由から好ましく使用される。あるいはチタン酸リチウムも安全性が高く、出力特性やサイクル特性に優れているという理由から好ましく使

50

用される。

【0022】

上記負極活物質は、電極活物質層中において粒子形状で存在する。粒子の形状は、使用される負極活物質粒子の寸法に依存し、電極活物質層において、その平均粒子径が約 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 程度あることが一般的である。上記平均粒子径は、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。

【0023】

金属酸化物：

本発明における電極活物質層に含有される金属酸化物は、酸化銅、酸化鉄、酸化イットリウム、酸化バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ニッケルが挙げられる。また上記金属酸化物としては、2種以上の金属元素を含有する酸化物であってもよく、例えば、鉄チタン酸化物、ランタンリチウムチタン酸化物などの複合金属酸化物が挙げられる。

10

特に上記金属酸化物の好ましい例の1つとして、酸化銅を挙げることができる。酸化銅は、電極活物質層中で銅に還元されて銅単体となった際にリチウムイオンと反応しない（すなわち、リチウムイオンを吸蔵、放出しない）点および集電体との電気的コンタクトが良好である点から好ましい。また酸化イットリウムも非常に高い放電容量維持率の發揮に供与することから、本発明における金属酸化物として好ましい。

上記金属酸化物の特に好ましい別の例としては、3種の金属元素からなる三元系の複合金属酸化物を挙げることができる。中でも、 $\text{La}_x\text{Li}_y\text{TiO}_3$ が、本発明の金属酸化物として好ましい。本発明における金属酸化物として、ランタン、リチウム、チタンの酸化物である $\text{La}_x\text{Li}_y\text{TiO}_3$ を選択することにより、非水電解液二次電池用負極板の出入力特性を特に好ましく向上させることができる。

20

上記 $\text{La}_x\text{Li}_y\text{TiO}_3$ におけるランタンとリチウムの元素比率は、限定されないが、特に、 $0 < X < 1$ 、 $0 < Y < 1$ の範囲であることが好ましい。 $\text{La}_x\text{Li}_y\text{TiO}_3$ の元素比率が上記範囲であると好ましいという理由は明らかではないが、上記範囲内であると電極中のリチウムイオン伝導性が向上し、これが好ましい結果を發揮する要因の1つであることが推察される。

【0024】

金属単体：

30

本発明における電極活物質層に含有される金属単体は、上記金属酸化物として示す金属化合物が還元されて、金属元素のみの構成となったものを意味する。本発明において金属単体とは、金属元素1つからなるもののみならず、2種以上の金属元素からなる複合金属も含む。上記金属単体の具体的な例としては、銅、鉄、イットリウム、バリウム、チタン、アルミニウム、亜鉛、ニッケルなどの1種の金属、あるいは、チタンを含む二元系の複合金属、チタンを含む三元系の複合金属などが挙げられる。尚、三元系金属の好ましい例として挙げられる $\text{La}_x\text{Li}_y\text{Ti}$ におけるランタンとリチウムの元素比率は、限定されないが、特に、 $0 < X < 1$ 、 $0 < Y < 1$ の範囲であることが好ましい。 $\text{La}_x\text{Li}_y\text{Ti}$ の元素比率が上記範囲であると好ましいという理由は明らかではないが、上記範囲内であると電極中のリチウムイオン伝導性が向上し、これが好ましい結果を發揮する要因の1つであることが推察される。

40

【0025】

本発明における電極活物質層において金属酸化物あるいは、金属単体が含有される理由は以下のとおりである。即ち、本発明の非水電解液二次電池用負極板は、作製された時点では、金属酸化物を含有する（詳細な製造方法の例は後述する）。しかし、当該非水電解液二次電池用負極板を用いて初期充電処理を施すことによって、この金属酸化物が還元され得るため、結果として金属単体になる場合がある。またそのあとに実施される放電処理あるいはさらに繰り返される充電処理によっては、上記金属単体は酸化されないため、一度還元された金属単体は、そのまま電極活物質層中に存在するものである。したがって、本発明において、電極活物質層中に含有される金属単体とは、電極活物質層中において含

50

有される金属酸化物が還元されて生成されたものを意味する。本発明において、上記金属酸化物あるいは金属単体の存在により、従来用いられていた樹脂性のバインダーを使用せず、粒子状の負極活物質が集電体上に固着されていることが、本発明にとって重要である。

【0026】

上記金属酸化物あるいは金属単体は、アルカリ金属を吸蔵及び放出しないものである。その理由について、金属酸化物あるいは金属はアルカリ金属と電気化学的に反応しないことで反応に伴う膨張や反応物が無く、結果として電極活物質層中の金属酸化物あるいは金属単体の膨張や欠損などによる劣化が抑制される。したがって、上記金属酸化物あるいは上記金属単体は、負極板の電極活物質層内において、負極活物質のごとくりチウムイオンを吸蔵、放出する挙動を示さないものが好ましい。

10

【0027】

金属酸化物あるいは金属単体におけるアルカリ金属の吸蔵及び放出の有無については、電気化学測定（サイクリックボルタンメトリー）法により確認することができる。

具体的には、電極電位を活物質の最適な電圧範囲、例えばアルカリ金属としてリチウムイオンを想定し、黒鉛を用いる場合であれば、2.0 Vから0.3 Vまで掃引したのち、再び2.0 Vまで戻す作業を3回程度繰り返すことにより測定される。このときの走査速度は1 mV/秒が好ましい。上記黒鉛であれば、サイクリックボルタンメトリー試験において、約0.2 V以下で黒鉛のLi挿入・脱離反応に相当する還元・酸化ピークが出現し、リチウムイオンの吸蔵および放出の反応があることを確認することができる。また、ピークが出現しない場合にはリチウムイオンの吸蔵および放出がないと判断することができる。

20

【0028】

本発明の非水電解液二次電池用負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アルカリ金属の吸蔵及び放出の有無は、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、アルカリ金属の吸蔵及び放出の反応を示さない金属酸化物を電極活物質層中に含有させることができる。一方、すでに完成された負極板における電極活物質層中に含有される金属酸化物または金属単体が、アルカリ金属の吸蔵及び放出を示すか否かは、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または金属単体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または金属単体よりなる塗膜を、銅やアルミニウム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、当該金属酸化物または金属単体がアルカリ金属の吸蔵及び放出を示すか否かを確認することができる。

30

【0029】

その他の添加物：

本発明の負極板における電極活物質層には、上記負極活物質及び上記金属酸化物あるいは金属単体のみから構成することが可能であるが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、さらなる添加剤が含有されていてもよい。たとえば、本発明において電子の導電性を良好に確保するために、導電材を電極活物質層中に配合させてもよい。上記導電材としては、通常、非水電解液二次電池用負極板に用いられるものを使用することができ、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック等の炭素材料が例示される。上記導電材の平均一次粒径は20 nm～50 nm程度であることが好ましい。上記平均一次粒径は、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ることができる。上記導電材の配合量は、特に限定されないが、一般的には、負極活物質100重量部に対して、導電材を5乃至20重量部程度使用される。導電材の配合量は、5重量部未満であると、実質的に導電材の添加効果が発揮され難い。一方、上記導電材の添加量示す数値範囲は、本発明における電極活物質層において、導電材を20重量を超えて添加することを除外する趣旨ではないが、導電材の配合割合が多すぎると、電極活物質層材料の均一

40

50

な分散が困難になる、用いられる導電材の形状によっては電極活物質層の空隙を塞ぐ、必要以上の導電材の添加は電極活物質層の体積（重量）エネルギー密度の低下につながる、などの問題が生じる場合があるので、留意する必要がある。

【 0 0 3 0 】

上述のとおり構成される本発明における電極活物質層の厚みは、特に限定されないが、たとえば $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚みで形成することができる。電極活物質層の厚みが、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると電池におけるエネルギー密度が低くなる恐れがあり、また $100\text{ }\mu\text{m}$ を上回ると高いエネルギー密度は得られるが集電体との密着性が低下し、あるいは電極活物質層の抵抗が増大し、放電レートの低下に繋がる虞がある。尚、本発明は、電極活物質層の厚みを従来の一般的な電極活物質層の厚み以下に形成することができ、また電極活物質の厚みを小さくしても十分に高い出入力特性が発揮されるという有利な特徴を有する。

10

【 0 0 3 1 】

（電極の充放電レート特性評価方法）

本発明の非水電解液二次電池用負極板の出入力特性は、放電容量維持率（％）を求める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負極板においては、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するものである。より具体的には、負極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 1 C を設定し、設定された 1 C 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、以下の数１に示す式により放電容量維持率（％）を求めることができる。

20

【 0 0 3 2 】

【数１】

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

30

【 0 0 3 3 】

本発明は、従来の樹脂性のバインダーを使用せずとも、金属酸化物によって負極活物質が集電体上に固着されることに特徴を有し、結果として高出力特性に優れる非水電解液二次電池用電極負極板を提供することができるが、特にその電氣的性能において、放電レートが 10 C である場合に、 80% 以上の放電容量維持率が示されることが望ましい。また非水電解液二次電池を使用する分野において、得に高出力特性を求められる場合であっても優れたパフォーマンスを示すという観点からは、放電レートが 10 C である場合に、 85% 以上の放電容量維持率が示され、且つ、放電レートが 50 C である場合に、 60% 以上の放電容量維持率が示されることがより望ましい。

40

【 0 0 3 4 】

尚、上記放電容量維持率は、三極式ビーカーセルにより電極自体の放電容量を測定し、上記数１において示す式を用いて求められる。

【 0 0 3 5 】

〔非水電解液二次電池用負極板の製造方法〕

次に、本発明の非水電解液二次電池用負極板の製造方法（以下、単に「本発明の製造方法」ともいう）について説明する。本発明の製造方法は、まず、金属酸化物の前駆体となる金属化合物（以下、「金属酸化物前駆体」ともいう）を溶媒に溶解することによって金属イオンを含有する金属イオン溶液を準備し、上記金属イオン溶液に負極活物質を混合して、電極活物質層形成用組成物を調製する。そして、上記電極活物質層形成用組成物を、

50

集電体上に塗布した後、加熱することによって、電極活物質層形成用組成物中の溶媒を除去するとともに、これに含まれる金属イオンを酸化して金属酸化物を形成させる。このとき、上記電極活物質層形成用組成物には樹脂性のバインダーが実質的に添加されず、集電体表面において金属酸化物が生成される際に、該金属酸化物の存在によって、負極活物質が集電体表面に固着され、塗膜化される。この結果、集電体上に負極活物質と金属酸化物とが含有される電極活物質層が形成され、本発明の非水電解液二次電池用負極板が製造される。以下に、本発明の非水電解液二次電池用負極板の製造方法について、さらに詳細に説明する。

【0036】

本発明の製造方法に用いられる電極活物質層形成用組成物を調製するためには、上述のとおり、金属酸化物前駆体、溶媒、負極活物質が少なくとも用いられる。また必要に応じて、導電材などの任意の添加材がさらに添加されてもよい。上記負極活物質及び導電材などの添加材については、上述で既に述べたものと同様であるため、ここでは割愛する。

【0037】

金属酸化物前駆体：

本発明に使用する金属酸化物前駆体は、上記金属酸化物における金属元素を含有する金属元素含有化合物であって、当該金属元素の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、過塩素酸塩、酢酸塩、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、酢酸塩は汎用品として入手が容易な上、これらの金属塩をアルコールなどの有機溶媒に溶解させ、これを塗布して塗膜を形成し、次いで加熱すると、塩素イオン、硝酸イオン、酢酸イオンは容易に塗膜中より消失させることができるので、好ましく使用される。また特に、集電体上における成膜性が良好であるという観点からは、金属酸化物前駆体として硝酸塩を用いることが望ましい。すなわち硝酸塩は、塩化物などと比較して熱分解温度が低いので、集電体上に塗布して電極活物質層を形成するために実施する加熱の際に、当該熱で、硝酸イオンを容易に消失させ、塗膜中に残存する金属（金属イオン）を酸化物として形成しやすい。その結果、同溶媒中に分散・混合している負極活物質を、高範囲の種類の基板（集電体）表面に固着させやすい。

尚、2種以上の金属元素を含有する金属酸化物を電極活物質層中に形成させたい場合には、2種以上の金属塩を溶媒中に溶解させればよい。

【0038】

上記金属酸化物前駆体の具体的な例としては、例えば、金属元素が銅である場合には、塩化銅、硝酸銅、酢酸銅、硫酸銅、銅アセチルアセトナートなど、金属元素が鉄である場合には硝酸鉄、酢酸鉄、鉄アセチルアセトナートなど、金属元素がイットリウムである場合には塩化イットリウム、硝酸イットリウム、酢酸イットリウム、イットリウムアセチルアセトナートなど、金属元素がチタンである場合には、チタンアセチルアセトナート、チタンジイソプロポキシビスアセチルアセトナートなど、金属元素がアルミニウムである場合には、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、アルミニウムアセチルアセトナートなど、金属元素がバリウムである場合には、塩化バリウム、酢酸バリウム、硝酸バリウムなど、金属元素が亜鉛である場合には、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、亜鉛アセチルアセトナートなど、金属元素がニッケルである場合には、塩化ニッケル、酢酸ニッケル、硝酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどといった金属酸化物前駆体を挙げることができる。

【0039】

あるいは、電極活物質層中に、ランタン、リチウムおよびチタンの酸化物（ $\text{La}_x\text{Li}_y\text{TiO}_3$ ）または、その還元物を含有させることを予定する場合には、チタンアセチルアセトナート、またはチタンジイソプロポキシビスアセチルアセトナートのいずれかと、塩化ランタン、硝酸ランタン、酢酸ランタン、ランタンアセチルアセトナート、ランタンイソプロポキシドなどのいずれかと、塩化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、炭酸リチウム、リチウムアセチルアセトナートなどのいずれかとを、溶媒に混合させて、金属酸化物前駆体として用いることができる。

【0040】

溶媒：

上述する金属酸化物前駆体を溶解し、金属イオン溶液を準備するために用いられる溶媒としては、該金属酸化物前駆体を溶解することができるものであれば、特に限定されないが、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エステル類、トルエン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールおよびこれらの混合溶媒等を挙げることができる。

10

【0041】

上述する金属酸化物前駆体を溶解した金属イオン溶液に上述する負極活物質を混合させることによって電極活物質層形成用組成物が調製される。上記電極活物質層形成用組成物において、金属酸化物前駆体及び負極活物質の配合量は、求められる負極板の性能や電気容量、あるいはこれと組み合わせて用いられる正極板の性能や電気容量を勘案して決定される。とりわけ、上記電極活物質層形成用組成物において、金属酸化物前駆体由来する金属イオンの濃度は、0.01乃至5 mol/L、特に0.1乃至2 mol/Lが好ましい。前記濃度が0.01 mol/L未満であると、形成される電極活物質層と集電体との密着性が充分でない虞がある。また、5 mol/Lを超えると、前記溶液の粘度が高くなりすぎて、集電体に対する電極活物質層形成用組成物の均一な塗布が困難となる可能性が生じる。生成される金属酸化物が2種以上の金属元素を含む複合金属酸化物を予定する場合には、それらの複合金属酸化物に含有される種々の金属元素の金属イオン濃度の合計が、上記範囲内であることが好ましい。

20

【0042】

また上記電極活物質層形成用組成物における負極活物質の配合量は特に限定されないが、集電体への密着性や十分な放電レートの確保の観点から、固形分比率において、50乃至98重量%以上、より好ましくは、70乃至95重量%以上であることが望ましい。50重量%以上とすることで形成される負極板のエネルギー密度を良好に確保することができる。一方、98重量%未満とすることで、金属酸化物前駆体および導電材の配合量も十分に確保し、形成される電極活物質層の集電体への密着性および放電レート特性を望ましく維持することができる。

30

【0043】

尚、形成される電極活物質層中における金属酸化物と、負極活物質の配合比率は特に特定されず、使用される負極活物質の種類や大きさ、金属酸化物の種類、負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金属酸化物の量が、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、上記負極活物質の重量比率を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、負極活物質が集電体上に良好に固着されない場合がある。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50重量部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、より少ない金属酸化物で活物質を集電体上に固着されることができることを示すものである。したがって、電極活物質層形成用組成物に配合される負極活物質と金属酸化物前駆体中の量も、上記電極活物質層中における金属酸化物と電極活物質の配合量を勘案して決定することができる。

40

【0044】

次に、以上のとおり得られた電極活物質層形成用組成物を上述で説明する集電体上に塗布して塗膜を形成する。塗布量は、対象となる集電体の用途等に応じて任意に決めることができるが、例えば、形成される負極活物質層が1～100 μm程度となるように塗布す

50

る。塗布方法は、特に限定されず、一般的に実施される塗布方法を適宜採用することができる。例えば、印刷方、スピンコート、ディップコート、バーコート、スプレーコート等によって、上記電極活物質層形成用組成物を集電体上に均一に塗布することができる。また基板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、上記方法以外に手段で塗布することも可能である。

【0045】

次に上記電極活物質層形成用組成物が塗布された集電体を加熱する。塗膜中に含有される金属酸化物前駆体由来の金属イオンを、当該金属の酸化温度以上に加熱することにより、集電体上で金属酸化物が生成される。このときの加熱温度は、用いられる金属酸化物前駆体の種類などによっても異なるが、通常、150 から 800 の温度範囲内である。また加熱することによって、上記塗膜中に存在する溶媒などが除去され、且つ、該塗膜中に存在する負極活物質が、上記金属酸化物の存在により集電体上に固着される。この結果、集電体上に、金属酸化物と負極活物質とが含有される電極活物質層が形成され、本発明の非水電解液二次電池用負極板が製造される。

10

【0046】

上記加熱方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、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、熱風送風機等を挙げることができる。また雰囲気加熱炉内において、電極活物質層形成用組成物が塗布された集電体をロール to ロールで通して加熱することによっても、好ましく加熱することができる。

20

【0047】

[非水電解液二次電池]

非水電解液二次電池は、一般的には、正極板及び負極板間と、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。

【0048】

負極板：

本発明の非水電解液二次電池には、上述する本発明の負極板が用いられる。

【0049】

正極板：

一般的な非水電解液二次電池に用いられる正極板を適宜使用することができる。例えば、アルミニウム箔などの一般的な正極集電体上に、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、あるいはニッケル酸リチウムといったリチウム含有金属酸化物などのリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質である正極活物質のいずれかが、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂などの熱可塑性樹脂である樹脂性のバインダーのいずれかにより固着されて形成される電極活物質層を備える正極板などを用いることができる。また適宜、正極板における電極活物質層にも、上述するような導電材が含有されていてよい。上記正極板に用いられる集電体の厚みは、特に限定されないが、一般的には、5 ~ 50 μm 程度の厚みのアルミニウム箔が用いられる。

30

【0050】

尚、上記従来公知の正極板は、正極活物質、樹脂性のバインダー、あるいはさらに導電材などの添加材が含有されたスラリー状の塗工液を集電体表面上の少なくとも一部に塗布して、乾燥させ、必要に応じてプレスすることにより形成されることが一般的である。

40

【0051】

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水電解液が好ましく用いられる。

【0052】

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； $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2$

50

$\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、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。

【0053】

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。

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、 γ -ブチロラクトン、ピニレンカーボネート、2-メチル- γ -ブチロラクトン、アセチル- γ -ブチロラクトン、及び δ -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。

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。

【0054】

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解液を充填した後、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。

【実施例】

【0055】

(実施例1)

負極板の作製：

金属酸化物を生成する原料として、塩化銅40gをメタノール40gに加えて、さらに負極活物質として、平均粒径20 μm の人造黒鉛20g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8000rpmの回転数で15分間混練することによって負極活物質層形成用組成物を作製した。

【0056】

次に、負極集電体である厚さ10 μm の電解銅箔を置き、当該負極集電体の一面側に、上記にて調製した電極活物質層形成用組成物を、アプリケーション（2mil）で塗布して塗膜を形成した。

そして、上記塗膜の形成された負極集電体を電気炉内に設置し、250℃で1時間の条件で加熱し、集電体上に厚み20 μm の電極活物質層を形成し、負極板を形成した。上記負極板を、所定の大きさ（直径15mmの円）に裁断し、実施例1とした。

【0057】

三極式ピーカーセルの作製：

エチレンカーボネート（EC）/ジメチルカーボネート（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 (LiPF_6) を加えて、当該溶質である LiPF_6 の濃度が、 1 mol/L となるように濃度調整して、非水電解液を調製した。

作用極として上記にて作製した実施例 1 である負極板 (直径 15 mm の円、負極活物質層の重量 : 16.7 g/m^2)、対極及び参照極としてニッケルメッシュ上に金属リチウム箔を圧着した金属リチウム板、電解液として上記にて作製した非水電解液を用い、各電極板 (負極板、対極、参照極) には、予めスポット溶接機を用いてリード線 (ニッケル線) を取り付けした後、三極式ピーカーセルを組み立て、実施例 1 試験セルを作製し、下記充放電試験に供した。

【 0 0 5 8 】

10

< 電極活物質層の密着性評価 >

集電体上に形成された電極活物質層の該集電体への密着性評価は、以下のとおり判断した。即ち、得られた実施例あるいは比較例を用いて、上述のとおり三極式ピーカーセルを作製する際に、電極活物質層の一部に剥離が発生し、後述する充放電試験に供与することができなかった場合には、電極活物質層の密着性は不良、と評価した。一方、三極式ピーカーセルを作製した際に電極活物質層の剥離が観察されず、後述する充放電試験を実施することができた場合には、電極活物質層の密着性は良好と評価した。評価結果は表 2 にまとめて示す。

【 0 0 5 9 】

20

< 充放電試験 >

上述のとおり作成した三極式ピーカー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。

【 0 0 6 0 】

充電試験 :

実施例試験セル 1 を、 25°C の環境下で、電圧が 0.03 V に達するまで定電流 ($651 \mu\text{A}$) で定電流充電し、当該電圧が 0.03 V に達した後は、電圧が 0.03 V を下回らないように、当該電流 (放電レート : 1 C) 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「 1 C 」とは、上記三極式ピーカー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、活物質である人造黒鉛の理論放電量 372 mAh/g が 1 時間で放電されるよう設定された。

30

【 0 0 6 1 】

放電試験 :

その後、満充電された実施例試験セル 1 を、 25°C の環境下で、電圧が 0.03 V (満充電電圧) から 2.0 V (放電終止電圧) になるまで、定電流 ($651 \mu\text{A}$) (放電レート : 1 C) 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 である負極板) の放電容量 (mAh) を求め、当該作用極の単位活物質重量当たりの放電容量 (mAh/g) に換算した。

40

【 0 0 6 2 】

続いて、上述のとおり実施した定電流 ($651 \mu\text{A}$) (放電レート : 1 C 、放電終了時間 : 1 時間) での定電流放電試験を基準として、 2 倍の定電流 (1.30 mA) (放電レート : 2 C 、放電終了時間 : 30 分)、 5 倍の定電流 (3.26 mA) (放電レート : 5 C 、放電終了時間 : 12 分)、 10 倍の定電流 (6.51 mA) (放電レート : 10 C 、放電終了時間 : 6 分) 50 倍の定電流 (32.55 mA) (放電レート : 50 C 、放電終了時間 : 1.2 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、これより単位活物質重量当たりの放電容量 (mAh/g) を換算した。

【 0 0 6 3 】

50

< 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活物質重量当たりの各放電容量 (mA h / g) を用い、上述する数 1 において示す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活物質重量当たりの放電容量 (mA h / g) 及び放電容量維持率 (%) は、いずれも表 2 にまとめて示す。

【 0 0 6 4 】

< アルカリ金属吸蔵放出確認試験 >

実施例 1 における電極活物質層中に生成される金属酸化物および金属単体がアルカリ金属を吸蔵放出しないか否かについて、以下のとおり確認した。尚、本試験では、特に、集電体上に生成される金属酸化物がリチウム金属を吸蔵放出するか否かについて確認した。

まず、負極活物質を用いないこと以外は実施例 1 と同様に積層体を形成し、これを参考例 1 とした。そして、上記参考例 1 を用いて CV 試験を行った。具体的には、まず電極電位を 2.0 V から 0.3 V まで掃引したのち、再び 2.0 V まで戻す作業を 2 度繰り返した。走査速度は 1 mV / 秒とした。1 サイクル目には種々の分解反応により、電流が検出される。2 サイクル目の結果を示すサイクリックボルタモグラム (図 1) には、サイクリックなピークが確認されず、参考例 1 において生成される酸化銅が、リチウムイオンの吸蔵および放出を行わないことがわかった。以上より、実施例 1 において集電体上に形成される金属酸化物である酸化銅が、リチウムイオンを吸蔵放出しないことを予め確認した。表 2 において上記結果を、アルカリ金属吸蔵放出、「無し」として示した。尚、本実施例では、CV 試験は、Bio Logic 社製の VMP 3 を用いて実施した。

【 0 0 6 5 】

(実施例 2 乃至 9)

使用する金属塩、負極活物質、溶媒、および負極集電体を表 1 に示す内容に変更した以外は実施例 1 と同様に負極板を作製し、規定の大きさに裁断して実施例 2 乃至 9 とした。尚、実施例 2、実施例 7、及び実施例 8 には、溶媒に表 1 に示す導電材もさらに添加した後、ホモジナイザーで混練した。また、実施例 1 乃至 9 のいずれにおいても、樹脂性のバインダーは使用しなかった。実施例 1 乃至 9 における電極活物質層の厚みは、表 2 に示す。

【 0 0 6 6 】

上述のとおり作成した実施例 2 乃至 9 について、三極式ピーカーセルを作成し、それぞれ実施例試験セル 2 乃至 9 とした。そしてこれらを用いて、実施例試験セル 1 と同様の方法で充放電試験を行い、放電容量維持率 (%) を算出した。結果は、表 2 にまとめて示す。尚、各実施例試験セルを用いた充放電試験は、実施例試験セル 1 が放電レート 1 C における定電流を 651 μ A としたのに対し、実施例試験セル 2 では 374 μ A、実施例試験セル 3 では 662 μ A、実施例試験セル 4 では 445 μ A、実施例試験セル 5 では 803 μ A、実施例試験セル 6 では 944 μ A、実施例試験セル 7 では 389 μ A、実施例試験セル 8 では 384 μ A、実施例試験セル 9 では 861 μ A として実施した。

尚、実施例 9 については、金属酸化物を生成するための原料である金属塩は、まず硝酸ランタン 3 g と酢酸リチウム 0.28 g をイソプロピルアルコール 1.5 g、エタノール 24.7 g の混合溶媒で混ぜて攪拌し、溶解させた。次いで、チタンジイソプロポキシビスアセチルアセテート 4.5 g をさらに添加して攪拌した後、ポリエチレングリコール 6 g を加えて攪拌して調製した。

【 0 0 6 7 】

また、実施例 1 に関し行ったアルカリ金属吸蔵放出確認試験と同様に、実施例 2 乃至 9 について参考例 2 乃至 9 を形成し、試験を行った。この結果、参考例 2 乃至 9 のいずれについても、サイクリックボルタモグラムにおいてピークが確認されず、各実施例において生成される金属酸化物がリチウム金属の吸蔵放出を行わないことを予め確認した。結果について表 2 にまとめて示す。

【 0 0 6 8 】

(比較例 1)

負極活物質の原料に平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ の人造黒鉛 41 g 、溶媒に N-メチル-2-ピロリドン 56 g 、樹脂性のバインダーとして、ポリフッ化ビニリデンを 3 g 混合させ、エクセルオートホモナイザー（株式会社日本精機製作所）で 8000 rpm の回転数で 15 分間混練することによって、スラリー状の塗工組成物を得た。次いで、得られたスラリー状の塗工組成物を負極集電体である厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上に、アプリケーション（ 1 mil ）で塗工し、熱風乾燥を行い、厚み $25\text{ }\mu\text{m}$ の負極活物質層を形成させた。

【0069】

さらに、形成された負極活物質層の塗工密度が 1.0 g/cm^3 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）に裁断し、 120 にて 12 時間、真空乾燥させて、負極板を作製し、比較例 1 とした。そして、実施例 1 と同様に、電極活物質層の集電体に対する密着性を評価した。結果については、表 1 に示す。

【0070】

< 充電試験及び放電試験 >

次に、実施例 1 の代わりに比較例 1 を用いたこと以外は、実施例 1 試験セルの作成方法と同様にして比較例 1 の三極式ピーカーセルを作製し、比較例 1 試験セルを得た。そして、比較例試験セル 1 について、各放電レートにおける定電流を、定電流（ 1.22 mA ）（放電レート： 1 C 、放電終了時間： 1 時間）、定電流（ 12.2 mA ）（放電レート： 10 C 、放電終了時間： 6 分）、定電流（ 24.4 mA ）（放電レート： 20 C 、放電終了時間： 3 分）、定電流（ 61.0 mA ）（放電レート： 50 C 、放電終了時間： 1.2 分）としたこと以外は、実施例試験セル 1 と同様に充電試験及び放電試験を実施し、各放電レートにおける作用極の放電容量（ mAh ）を求め、これより単位活物質重量当たりの放電容量（ mAh/g ）を換算した。また実施例試験セル 1 と同様に、上記数 1 において示す式を用いて、放電容量維持率（ $\%$ ）を求めた。結果については、表 3 にまとめて示す。

【0071】

(比較例 2)

樹脂性のバインダーを用いないこと以外は、比較例 1 と同様に負極板を形成し、これを比較例 2 とした。比較例 2 を用いて実施例 1 と同様に試験セルを作成し、充放電試験を実施しようとしたが、電極活物質層の集電体に対する密着性が不良であり、電極活物質層が集電体より剥離し、充放電試験の実施が不可能であった。

【0072】

表 2 および表 3 に示すとおり、実施例 1 乃至 9 は、いずれも、比較例 1 より放電容量維持率が高いことが示された。特に、いずれの実施例においても、放電レート 10 C において、いずれの実施例でも、 80% 以上の放電容量維持率が示され、放電レート特性に優れた負極板作製されたことが確認された。また実施例 1 乃至 7 および 9 については、さらに放電レートを 50 C に上げて、放電容量維持率が 60% 以上であり、非常に優れた高出力特性が示されることが確認された。

【0073】

以上のとおり、本発明の非水電解液二次電池用負極板は、非常に高い放電容量維持率を示すことができ、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、本発明の負極板は入出力特性が優れていることが確認された。したがって、非水電解液二次電池において、本発明を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非水電解液二次電池を提供することが可能である。

【0074】

一方、比較例 1 の負極板は、放電レート 1 、 2 、 5 C では充放電可能であったが、 10 C 以上に放電レートを高くすると放電カーブが不安定になり、容量維持率の計算に至らなかった。以上の結果から、樹脂性のバインダーを使用する従来の非水電解液二次電池用負

10

20

30

40

50

極板に比べて、本発明の負極板の方が、高出力化に優れていることが示された。

【 0 0 7 5 】

また比較例 2 では、樹脂性のバインダーが使用されなかったことにより、電極活物質層が実質的に形成不能であったことが確認された。これに対し、実施例 1 乃至 9 では、樹脂性のバインダーを用いずとも、電極活物質層の集電体への密着性が、比較例 1 と同等に良好であることが確認された。

【 0 0 7 6 】

【 図 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9			比較例1	比較例2
種類	塩化銅	硝酸銅	硝酸銅	イットリウム アセチル アセトナート	硝酸鉄	硝酸 バリウム	硝酸亜鉛	硝酸 アルミニウ ム	硝酸 ランタン	硝酸 リチウム	チタンジイソ プロポキシ ビスアセチ ルアセテート	—	—
金属塩 アルカリ 金属 吸蔵放出 量	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し			—	—
	40g	19g	19g	19g	25g	2.5g	20g	20g	3g	0.28g	4.5g	—	—
種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—			ポリフッ化 ビニリデン	—
量	—	—	—	—	—	—	—	—	—			3g	—
溶媒	メタノール	メタノール	メタノール	メタノール	メタノール	水	メタノール	メタノール	インプロピ ル アルコール	エタノール	ポリエチレン グリコール	N-メチル- 2-ピロリド ン	N-メチル- 2-ピロリド ン
	40g	22g	22g	25g	7.5g	25g	19g	19g	1.5g	24.7g	6g	56g	56g
種類	人造黒鉛	チタン酸 リチウム	ハード カーボン	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	チタン酸 リチウム	チタン酸 リチウム	グラファイト			人造黒鉛	人造黒鉛
粒子径	10μm	9μm	15μm	10μm	10μm	10μm	9μm	9μm	16μm			10μm	10μm
量	20g	18g	10g	10g	10g	10g	18g	18g	11g			41g	41g
種類	—	アセチレン ブラック	—	—	—	—	アセチレン ブラック	アセチレン ブラック	—			—	—
量	—	1.8g	—	—	—	—	1.8g	1.8g	—			—	—
種類	電解銅箔	アルミニウ ム箔	電解銅箔	電解銅箔	電解銅箔	電解銅箔	アルミニウ ム箔	アルミニウ ム箔	電解銅箔			電解銅箔	電解銅箔
厚み	10μm	15μm	10μm	10μm	10μm	10μm	15μm	15μm	10μm			10μm	10μm

【 0 0 7 7 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	活物質層 膜厚	金属酸化物	密着性 評価	1C電流値 (μ A)	放電 レート	放電容量 (mAh/g)	放電容量 維持率(%)	負極活物質 層重量 (g/m ²)
実施例 1	20 μ m	酸化銅	良好	651	1C	365	100	16.7
					2C	362	99	
					5C	354	97	
					10C	332	91	
					50C	325	89	
実施例 2	22 μ m	酸化銅	良好	374	1C	170	100	16.7
					2C	170	100	
					5C	168	99	
					10C	165	97	
					50C	144	85	
実施例 3	20 μ m	酸化銅	良好	662	1C	365	100	16.7
					2C	361	99	
					5C	347	95	
					10C	325	89	
					50C	234	64	
実施例 4	18 μ m	酸化 イットリウム	良好	445	1C	365	100	16.7
					2C	365	100	
					5C	362	99	
					10C	358	98	
					50C	325	89	
実施例 5	19 μ m	酸化鉄	良好	803	1C	365	100	16.7
					2C	364	99	
					5C	346	95	
					10C	328	90	
					50C	255	70	
実施例 6	23 μ m	酸化バリウム	良好	944	1C	365	100	16.7
					2C	362	99	
					5C	339	93	
					10C	296	81	
					50C	266	73	
実施例 7	22 μ m	酸化亜鉛	良好	389	1C	170	100	16.7
					2C	170	100	
					5C	169	99	
					10C	164	96	
					50C	148	87	
実施例 8	22 μ m	酸化 アルミニウム	良好	384	1C	170	100	16.7
					2C	166	98	
					5C	159	94	
					10C	149	88	
					50C	83	49	
実施例 9	20 μ m	* 1	良好	861	1C	365	100	16.7
					2C	362	99	
					5C	351	96	
					10C	326	89	
					50C	285	78	

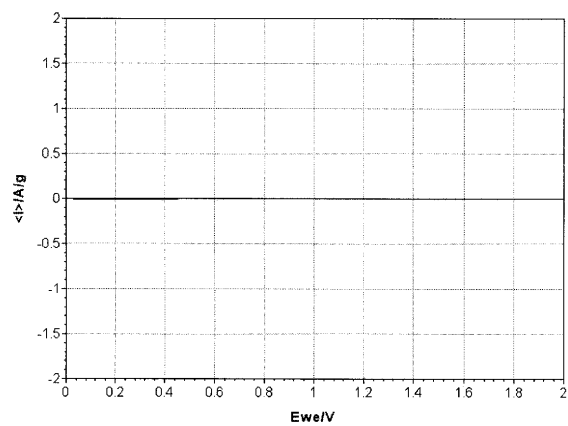
* 1:ランタン-リチウム-チタンの酸化物(三元系金属)

【表 3】

	活物質層 膜厚	金属酸化物	密着性 評価	1C電流値 (μA)	放電 レート	放電容量 (mAh/g)	放電容量 維持率(%)	負極活物質 層重量 (g/m ²)
比較 例 1	25 μm	none	良好	1220	1C	365	100	20.1
					2C	354	97	
					5C	310	85	
					10C	測定不可	測定不可	
					50C	測定不可	測定不可	
比較 例 2	測定不可	none	不良	—	1C	—	—	—
					2C	—	—	
					5C	—	—	
					10C	—	—	
					50C	—	—	

10

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
H 0 1 M 10/0566 (2010.01)	H 0 1 M 10/00 1 1 1
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/00 1 0 2
H 0 1 M 10/0525 (2010.01)	H 0 1 M 10/00 1 0 3

審査官 山下 裕久

(56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 5 2 7 6 0 3 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 4 1 0 6 9 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 1 8 1 8 7 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 1 3 - 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 0 5 8 7