(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-109205
(P2012-109205A)
(43)公開日　平成24年6月7日(2012.6.7)

| (51)Int.Cl. | | F I | | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|---|
| ***H01M 4/13*** | ***(2010.01)*** | H01M | 4/02 | 101 | 5H029 |
| ***H01M 4/62*** | ***(2006.01)*** | H01M | 4/62 | Z | 5H050 |
| ***H01M 10/0566*** | ***(2010.01)*** | H01M | 10/00 | 111 | |

審査請求 有　請求項の数 15　ＯＬ　（全 60 頁）

(21)出願番号　特願2011-154152 (P2011-154152)
(22)出願日　平成23年7月12日 (2011.7.12)
(31)優先権主張番号　特願2010-234236 (P2010-234236)
(32)優先日　平成22年10月19日 (2010.10.19)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

(71)出願人　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　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　吉田　安希
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、及び電池パック

(57)【要約】
【課題】集電体上に電極活物質層を備える非水電解液二次電池用電極板であって、上記電極活物質層の密着性に優れ、かつ、出入力特性にも優れる非水電解液二次電池用電極板を提供し、また上記非水電解液二次電池用電極板を正極板及び／又は負極板に用いた非水電解液二次電池を提供し、また上記非水電解液二次電池用電極板を正極板及び／又は負極板に用いた非水電解液二次電池並びに電池パックを提供することを目的とする。
【解決手段】集電体と、該集電体の表面の少なくとも一部に形成される電極活物質層とを備える非水電解液二次電池用電極板であって、該電極活物質層が結晶性の金属化合物を含む活物質粒子と、金属酸化物から形成される結着物質とを含んで形成され、かつ、該結晶性の金属化合物が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされているか、あるいは、該結着物質を形成する金属酸化物が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされていることを特徴とする、非水電解液二次電池用電極板。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
集電体と、該集電体の表面の少なくとも一部に形成される電極活物質層とを備える非水電解液二次電池用電極板であって、
前記電極活物質層がアルカリ金属イオン挿入脱離を示す活物質粒子と、金属酸化物を含む結着物質とを含んで形成されており、
前記活物質粒子が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされていることを特徴とする、非水電解液二次電池用電極板。
【請求項２】
前記結着物質に含まれる金属酸化物が、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされてい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電極板。
【請求項３】
集電体と、該集電体の表面の少なくとも一部に形成される電極活物質層とを備える非水電解液二次電池用電極板であって、
前記電極活物質層がアルカリ金属イオン挿入脱離を示す活物質粒子と、金属酸化物を含む結着物質とを含んで形成されており、
前記結着物質に含まれる金属酸化物が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされていることを特徴とする、非水電解液二次電池用電極板。
【請求項４】
前記活物質粒子が、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされてい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電極板。
【請求項５】
前記結着物質に含まれる金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離可能な金属酸化物であることを特徴とする、請求項１から４のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
【請求項６】
前記半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素が、Ａｌ、Ｂ、Ｓｉ、Ｐ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、及びＳｎからなる群から選択された１種又は２種以上であることを特徴とする、請求項１から５のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
【請求項７】
前記電極活物質層は、前記結着物質により前記活物質粒子同士が互いに固着されると共に、前記結着物質により前記活物質粒子が前記集電体に固着されていることを特徴とする、請求項１から６のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
【請求項８】
前記結着物質が活物質粒子の表面の少なくとも一部を覆っていることを特徴とする、請求項１から７のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
【請求項９】
集電体と、該集電体の表面の少なくとも一部に形成される電極活物質層とを備える非水電解液二次電池用電極板であって、
該電極活物質層において、アルカリ金属イオン挿入脱離を示す活物質粒子が分散した状態で複数の核体を形成し、かつ該複数の核体を包囲した状態である、金属酸化物を含む複数の包囲体を備え、
前記複数の包囲体は、隣接する包囲体同士の一部が互いに繋がっているか、あるいは個の区別なく連続しており、
該包囲体のうち集電体近傍の包囲体が集電体表面に繋がっており、
前記核体である活物質粒子が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされていることを特徴とする非水電解液二次電池用電極板。

【請求項１０】
前記包囲体に含まれる金属酸化物が、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされていることを特徴とする、請求項９に記載の非水電解液二次電池用電極板。
【請求項１１】
集電体と、該集電体の表面の少なくとも一部に形成される電極活物質層とを備える非水電解液二次電池用電極板であって、
該電極活物質層において、アルカリ金属イオン挿入脱離を示す活物質粒子が分散した状態で複数の核体を形成し、該複数の核体を包囲した状態である、金属酸化物を含む複数の包囲体を備え、
前記複数の包囲体は、隣接する包囲体同士の一部が互いに繋がっているか、あるいは個の区別なく連続しており、
該包囲体のうち集電体近傍の包囲体が集電体表面に繋がっており、
前記包囲体に含まれる金属酸化物が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされていることを特徴とする非水電解液二次電池用電極板。
【請求項１２】
前記核体である活物質粒子が、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされていることを特徴とする、請求項１１に記載の非水電解液二次電池用電極板。
【請求項１３】
前記包囲体に含まれる金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離可能な金属酸化物であることを特徴とする請求項９から１２のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
【請求項１４】
前記核体と該核体を包囲している前記包囲体との界面において、該核体の結晶構造と該包囲体の結晶構造とが不連続に接合している領域が存在していることを特徴とする、請求項９から１３のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
【請求項１５】
前記半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素が、Ａｌ、Ｂ、Ｓｉ、Ｐ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、及びＳｎから選択された１種又は２種以上であることを特徴とする、請求項９から１４のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
【請求項１６】
少なくとも正極板と、負極板と、前記正極板と前記負極板との間に設けられるセパレータと、非水溶媒を含む電解液とを備える非水電解液二次電池であって、
該正極板又は負極板のいずれか一方、あるいは双方が、請求項１から１５のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電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１７】
収納ケースに、少なくとも正極端子及び負極端子を有する非水電解液二次電池と、過充電及び過放電保護機能を有する保護回路とが収納されている電池パックにおいて、
該非水電解液二次電池が、少なくとも正極板と、負極板と、該正極板と負極板との間に設けられるセパレータと、非水溶媒を含む電解液とを備える非水電解液二次電池であり、
該正極板又は該負極板のいずれか一方、あるいは双方が、請求項１から１５のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板であることを特徴とする電池パック。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、非水電解液二次電池に用いられる電極板、非水電解液二次電池、及び電池パック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、及び大型機器など様々な分野で用いられている。また、現在、世界規模で$CO_2$排出抑制の取り組みが行われており、石油依存度を低減し、低環境負荷で走行可能とすることで、$CO_2$排出削減に大いに寄与することができるプラグインハイブリッド自動車、電気自動車に代表されるクリーンエネルギー自動車の開発・普及が急務とされている。これらのクリーンエネルギー自動車の開発・普及には、ガソリンに依存しない駆動力の利用が必須である。上記駆動力として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が期待されている。

【０００３】

上記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形成されている。上記正極板及び負極板としては、金属箔などの集電体表面に、電極活物質層形成液を塗布して形成された電極活物質層を備えるものが一般に用いられている。上記電極活物質層形成液は、リチウムなどのアルカリ金属イオン挿入脱離を示すことにより充放電可能な活物質粒子、樹脂製結着材、及び導電材、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、スラリー状に調製される。尚、上記活物質粒子が導電効果も発揮する場合などには、導電材は省略される場合もある。そして電極活物質層形成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、必要に応じてプレスすることにより電極活物質層を有す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の段落［００１９］から［００２６］、特許文献２の請求項１と、段落［００５１］から［００５５］）。

【０００４】

電極活物質層形成液に含有される活物質粒子は、該形成液中に分散され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い材料である。したがって、樹脂製結着材を含まない電極活物質層形成液を集電体に塗布して乾燥して塗膜を形成しても、該塗膜は集電体から容易に剥離してしまう。そのため、従来の電極板における電極活物質層は、樹脂製結着材を介して、活物質粒子を集電体上に固着させて、形成されることが一般的であり、該樹脂製結着材は実質的には、必須の構成物質であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開２００６－３１００１０号公報

【特許文献２】特開２００６－１０７７５０号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

前述のとおり、近年、非水電解液二次電池は、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入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。これに伴い、非水電解液二次電池は、電極板の出入力特性の向上が課題となっている。しかしながら、活物質粒子を樹脂製結着材でのみ集電体上に固着させる従来の電極板は、樹脂製結着材が電気抵抗となり、該電極板の出入力特性の向上の妨げになるという問題を有していた。　また、従来の樹脂製結着材のみで活物質粒子を集電体上に固着させた従来の電極板は、集電体に対する電極活物質層の密着性が不十分であるという問題を有していた。上記課題から、電極活物質層における繰り返しの使用による放電容量維持率の低下（即ち、サイクル特性の低下）が示唆された。

【０００７】

本発明は、上記の実状に鑑みて成し遂げられた。即ち本発明は、樹脂製結着材のみに依存する問題の解決された電極活物質層を備え、該電極活物質層の密着性が向上し、また出

入力特性に優れた非水電解液二次電池用電極板を提供し、また上記電極板を用いる非水電解液二次電池、及び該非水電解液二次電池が収納された電池パックの提供を目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
本発明は、以下の（１）から（１７）に記載の発明を要旨とする。
（１）集電体と、該集電体の表面の少なくとも一部に形成される電極活物質層とを備える非水電解液二次電池用電極板であって、
上記電極活物質層がアルカリ金属イオン挿入脱離を示す活物質粒子と、金属酸化物を含む結着物質とを含んで形成されており、
上記活物質粒子が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされていることを特徴とする、非水電解液二次電池用電極板（以下、第１の態様ということがある）。
（２）上記結着物質に含まれる金属酸化物が、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされてい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電極板。
（３）集電体と、該集電体の表面の少なくとも一部に形成される電極活物質層とを備える非水電解液二次電池用電極板であって、
上記電極活物質層がアルカリ金属イオン挿入脱離を示す活物質粒子と、金属酸化物を含む結着物質とを含んで形成されており、
上記結着物質に含まれる金属酸化物が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされていることを特徴とする、非水電解液二次電池用電極板。
（４）上記活物質粒子が、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされてい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電極板。
（５）上記結着物質に含まれる金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離可能な金属酸化物であることを特徴とする、上記（１）から（４）のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
（６）上記半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素が、Ａｌ、Ｂ、Ｓｉ、Ｐ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、及びＳｎからなる群から選択された１種又は２種以上であることを特徴とする、上記（１）から（５）のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
（７）上記電極活物質層は、上記結着物質により上記活物質粒子同士が互いに固着されると共に、上記結着物質により上記活物質粒子が上記集電体に固着されていることを特徴とする、上記（１）から（６）のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
（８）上記結着物質が活物質粒子の表面の少なくとも一部を覆っていることを特徴とする、上記（１）から（７）のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
【０００９】
（９）集電体と、該集電体の表面の少なくとも一部に形成される電極活物質層とを備える非水電解液二次電池用電極板であって、
該電極活物質層において、アルカリ金属イオン挿入脱離を示す活物質粒子が分散した状態で複数の核体を形成し、かつ該複数の核体を包囲した状態である、金属酸化物を含む複数の包囲体を備え、
上記複数の包囲体は、隣接する包囲体同士の一部が互いに繋がっているか、あるいは個の区別なく連続しており、
該包囲体のうち集電体近傍の包囲体が集電体表面に繋がっており、
上記核体である活物質粒子が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされていることを特徴とする非水電解液二次電池用電極板（以下、第２の態様ということがある）。
（１０）上記包囲体に含まれる金属酸化物が、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされていることを特徴とする、上記（９）に記載の非

水電解液二次電池用電極板。
（１１）集電体と、該集電体の表面の少なくとも一部に形成される電極活物質層とを備える非水電解液二次電池用電極板であって、
該電極活物質層において、アルカリ金属イオン挿入脱離を示す活物質粒子が分散した状態で複数の核体を形成し、該複数の核体を包囲した状態である、金属酸化物を含む複数の包囲体を備え、
上記複数の包囲体は、隣接する包囲体同士の一部が互いに繋がっているか、あるいは個の区別なく連続しており、
該包囲体のうち集電体近傍の包囲体が集電体表面に繋がっており、
上記包囲体に含まれる金属酸化物が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされていることを特徴とする非水電解液二次電池用電極板。
（１２）上記核体である活物質粒子が、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされていることを特徴とする、上記（１１）に記載の非水電解液二次電池用電極板。
（１３）上記包囲体に含まれる金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離可能な金属酸化物であることを特徴とする上記（９）から（１２）のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
（１４）上記核体と該核体を包囲している上記包囲体との界面において、該核体の結晶構造と該包囲体の結晶構造とが不連続に接合している領域が存在していることを特徴とする、上記（９）から（１３）のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
（１５）上記半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素が、Ａｌ、Ｂ、Ｓｉ、Ｐ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、及びＳｎから選択された１種又は２種以上であることを特徴とする、上記（９）から（１４）のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
【００１０】
（１６）少なくとも正極板と、負極板と、上記正極板と上記負極板との間に設けられるセパレータと、非水溶媒を含む電解液とを備える非水電解液二次電池であって、
該正極板又は負極板のいずれか一方、あるいは双方が、上記（１）から（１５）のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板であることを特徴とする非水電解液二次電池（以下、第３の態様ということがある）。
（１７）収納ケースに、少なくとも正極端子及び負極端子を有する非水電解液二次電池と、過充電及び過放電保護機能を有する保護回路とが収納されている電池パックにおいて、
該非水電解液二次電池が、少なくとも正極板と、負極板と、該正極板と負極板との間に設けられるセパレータと、非水溶媒を含む電解液とを備える非水電解液二次電池であり、
該正極板又は該負極板のいずれか一方、あるいは双方が、上記（１）から（１５）のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板であることを特徴とする電池パック（以下、第４の態様ということがある）。
【発明の効果】
【００１１】
上記第１の態様及び第２の態様の本発明の非水電解液二次電池用電極板は、電極活物質層中における活物質粒子（核体）が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされ、かつ結着物質（包囲体）の少なくとも一部に金属酸化物を含有させることにより、集電体に対する電極活物質層の密着性を向上させることができた。また、上記第１の態様及び第２の態様の本発明は、サイクル特性にも優れる。

【００１２】
上記第１の態様及び第２の態様の本発明の非水電解液二次電池用電極板は、電極活物質層中における結着物質（包囲体）に含まれる金属酸化物が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされており、かつ該結着物質（包囲体）により活物質粒子（核体）を集電体上に固着させることにより、集電体に対する電極活物質

層の密着性を向上させることができた。また、上記第１の態様及び第２の態様の本発明は、サイクル特性にも優れる。

【００１３】

上記第１の態様および第２の態様の本発明の非水電解液二次電池用電極板は、電極活物質層を活物質粒子（核体）と金属酸化物を含む結着物質（包囲体）とを含んで形成されることにより、出入力特性の向上が可能になる。

【００１４】

更に、第１の態様又は第２の態様の非水電解液二次電池用電極板を、正極板及び／又は負極板として使用する、第３の態様の非水電解液二次電池及び、該非水電解液二次電池が収納された第４の態様の電池パックは、第１の態様又は第２の態様の非水電解液二次電池用電極板における密着性の向上、並びに優れた出入特性およびサイクル特性の反映された、優れた非水電解液二次電池および電池パックを提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【００１５】

【図１】リチウムイオン挿入脱離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２】リチウムイオン挿入脱離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３】（３Ａ）は本発明における非水電解液二次電池用電極板を集電体面に略垂直に切断した際の断面を示す模式図であり、（３Ｂ）は該電極板における電極活物質層の表面を示す模式図である。

【図４】本発明のリチウムイオン二次電池の一形態における概略断面図である。

【図５】本発明の電池パックの一実施態様における概略分解図である。

【図６】実施例１の電極板の電極活物質層表面を撮影した走査型電子顕微鏡写真（倍率１万倍）である。

【図７】実施例６の電極板の電極活物質層表面を撮影した走査型電子顕微鏡写真（倍率１万倍）である。

【図８】（８Ａ）から（８Ｄ）は本発明に用いられる集電体の例示的態様を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００１６】

以下に、本発明の〔１〕非水電解液二次電池用電極板（第１の態様）、〔２〕非水電解液二次電池用電極板（第２の態様）、〔３〕非水電解液二次電池用電極板の製造方法、〔４〕非水電解液二次電池（第３の態様）、及び〔５〕電池パック（第４の態様）について、順に説明する。

必要に応じて本発明の非水電解液二次電池用電極板を正極板と負極板とに分けて説明するが、特に断りがない場合には、非水電解液二次電池用電極板とは、正極板及び負極板のいずれも含む意味で用いられる。尚、第１の態様、第２の態様の非水電解液二次電池用電極板をそれぞれ「本発明の電極板Ｉ」、「本発明の電極板II」ということがあり、本発明の電極板Ｉ、ＩＩをまとめて「本発明の電極板」ということがある。また、第３の態様の非水電解液二次電池を「本発明の二次電池」ということがあり、第４の態様の電池パックを「本発明の電池パック」ということがある。

【００１７】

尚、第一の態様および第二の態様の本発明の非水電解液二次電池用電極板は、非水電解液を介してアルカリ金属イオンが正極と負極とを移動し、これにより充放電可能な二次電池に用いることが可能な電極板を意味する。上記アルカリ金属としては、たとえばリチウム、ナトリウムなどを例示することができるがこれに限定されない。例えば、本発明の非水電解液二次電池電極板が、リチウムイオン二次電池用電極板である場合には、リチウムイオン挿入脱離可能な金属化合物である活物質粒子が選択され、また、ナトリウムイオン二次電池用電極板である場合には、ナトリウムイオン挿入脱離可能な金属化合物である活

物質粒子が選択される。後述における本発明の第一の態様および第二の態様の非水電解液二次電池用電極板の説明は、主としてリチウムイオン二次電池用電極板を例に行い、必要に応じて、他のアルカリ金属イオン二次電池に関する説明を行なう。

【００１８】

〔１〕非水電解液二次電池用電極板（第１の態様）

第１の態様の非水電解液二次電池用電極板Ｉ（本発明の電極板Ｉ）は、集電体と、該集電体の表面の少なくとも一部に形成される電極活物質層とを備える非水電解液二次電池用電極板であって、該電極活物質層がアルカリ金属イオン挿入脱離を示す活物質粒子と、金属酸化物を含む結着物質とを含んで形成される。

そして本発明の電極板Ｉは、（ｉ）上記結晶性の金属化合物が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされているという特徴、あるいは（ｉｉ）上記結着物質を形成している金属酸化物が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされているという特徴を備える。また本発明の電極板Ｉは、上記（ｉ）および（ｉｉ）の２つの特徴を、同時に備えていてもよい。

【００１９】

本発明者らは、少なくとも結晶性の金属化合物を含む活物質粒子と、結着物質となりうる金属酸化物とを含む電極活物質層を集電体表面に形成することが可能であることを見出した。これによって、樹脂製結着材のみに依存してなる電極活物質層の脱却を実現した。

しかも本発明者らは、電極活物質層中に含まれる、活物質粒子または結着物質に含まれる金属酸化物のいずれか、あるいは双方に、半金属元素及び典型金属元素から選択される元素をドープすることにより、集電体に対する電極活物質層の密着性が向上することを見出し、本発明を完成させた。

【００２０】

上記密着性の向上の機構は明らかではないが、本発明者らは、以下のとおり推察している。即ち、本発明者らは、半金属元素及び典型金属元素から選択される元素がドープされた上記活物質粒子は、その表面活性が増大し、上記活物質粒同士、あるいは上記金属酸化物を含む結着物質と密着性が向上するものと推察する。

また同様に、本発明者らは、結着物質に含まれる金属酸化物に半金属元素及び典型金属元素から選択される元素がドープされることにより該結着物質の表面活性が増大し、活物質粒子との密着性が向上するものと推察する。あるいはまた、ドープされた上記結着物質は、集電体面との密着性の向上を図ることも可能であると推察される。上記密着性の向上は、上記活物質粒子および上記金属酸化物の双方に、上述する元素がドープされた場合においても、同様に互いへの密着性が向上する。

【００２１】

特に本発明の電極板Ｉにおける集電体に対する電極活物質層の密着性の向上は、電極板の巻きつけ、折り曲げ、裁断などの加工特性に有利に作用し得る。したがって、本発明の非水電解液二次電池用電極板を用いる第３の態様の非水電解液二次電池及び、該非水電解液二次電池が収納された第４の態様の電池パックは、種々の形態への設計の自由度を従来より拡大させることが可能である。

【００２２】

また、上記密着性の向上は、本発明の電極板Ｉを繰り返し使用した際の放電容量維持率の向上、即ち、サイクル特性の向上にも関与すると推察される。より具体的には、本発明者らは、上記密着性の向上は、リチウムなどのアルカリ金属イオン脱離挿入の際の活物質粒子の膨張収縮に起因する結晶構造の劣化を抑制し、その結果、サイクル特性の向上に寄与するものと推察する。

【００２３】

上述する本発明の電極板Ｉの密着性の向上および出入力特性の優位性は、電極板Ｉを正極板、負極板のいずれか一方、あるいは正極板及び負極板の双方に用いる第３の態様の非水電解液二次電池に望ましく反映させ得る。特に、本発明の電極板Ｉを正負両極に用いる第３の態様の非水電解液二次電池は、高速充放電が可能な上、電極活物質層における活物

質粒子間および活物質粒子と結着物質との密着性が向上し、耐久性およびサイクル特性が良好になるなどの望ましい効果が発揮され得る。

上記第３の態様の非水電解液二次電池が収納された第４の態様の電池パックについても、第３の態様の非水電解液二次電池と同様に、第１の態様の非水電解液二次電池用電極板の優れた性質が良好に反映され得る。

【００２４】

本発明の電極板Ｉの典型例では、活物質粒子と金属酸化物を含む結着物質とを含む電極活物質層が集電体に積層されている。このような電極板の典型例において、電極活物質層は、結着物質により直接に集電体上に積層されているため、電極活物質層と集電体との間における電子の移動が非常にスムーズである。本発明の電極板Ｉは、出入力特性に優れる。かかる高出入力化を可能とした要因の少なくとも１つは、該電極板における、結着物質に含まれる金属酸化物と活物質粒子を含む電極活物質層が集電体上に積層されていることに起因すると考えられる。

【００２５】

尚、上述する本発明の電極板Ｉの種々の効果およびそれに関する推察は、本発明の電極板ＩＩにおいても同様である。即ち、上述する本発明の電極板Ｉの種々の効果に関する説明において、上記活物質粒子を後述する核体とし、上記結着物質を後述する包囲体として、本発明の電極板ＩＩの効果およびそれに関する推察として理解することができる。

【００２６】

（１）電極活物質層

本発明の電極板Ｉにおける電極活物質層は、アルカリ金属イオン挿入脱離を示す活物質粒子と、金属酸化物を含む結着物質とを含んで形成されており、（ｉ）上記活物質粒子が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされているという特徴、あるいは（ｉｉ）上記結着物質に含まれる金属酸化物が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされているという特徴を備える。尚、以下において、上記（ｉ）の特徴を備える本発明の電極板Ｉを、電極板（Ｉ－ｉ）と呼び、上記（ｉｉ）の特徴を備える本発明の電極板Ｉを、電極板（Ｉ－ｉｉ）と呼ぶ場合がある。また、本発明の非水電解液二次電池用電極板は、電極板（Ｉ－ｉ）であって、さらに、結着物質に含まれる金属酸化物が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされている態様、および、電極板（Ｉ－ｉｉ）であって、さらに、活物質粒子が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされている態様を含む。

【００２７】

（１－１）活物質粒子

上記正極板及び／又は負極板の電極活物質層に含有される活物質粒子としては、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などのアルカリ金属イオン挿入脱離を示す活物質粒子であれば、特に限定されない。例えば、上記活物質粒子は、リチウムイオンなどのアルカリ金属イオン挿入脱離を示すに足る結晶性の金属化合物を主として含む化合物であって、実質的に結晶性の金属化合物からなる化合物であってよい。また、アルカリ金属イオン挿入脱離の作用を示し得る範囲において、上記結晶性の金属化合物に加え、その他の材料や金属元素以外の元素が含まれていてもよい。

また別の例としては、本発明に用いられる活物質粒子は、結晶性の金属化合物を含まなくてもよい。例えば本発明に用いられる活物質粒子は、グラファイトやハードカーボンなどの炭素材料のように、金属以外の結晶構造を示す材料であってアルカリ金属イオン挿入脱離を可能とする材料であってもよい。また、上記活物質粒子は、アルカリ金属イオン挿入脱離を可能する範囲において、結晶性の有無は特に制限されない。

【００２８】

また本発明の電極板Ｉにおいて、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされている活物質粒子を選択するか、ドープ前の活物質粒子を選択するかは、電極板（Ｉ－ｉ）あるいは電極板（Ｉ－ｉｉ）の具体的な実施内容を勘案し

、適宜決定してよい。

【００２９】

上記ドープされた活物質粒子とは、ドープされる前の活物質粒子の結晶状態を維持しつつ、その一部の金属元素が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素で置換されている金属化合物または材料であってよい。換言すると、本発明の電極板Ｉにおいて、電極活物質層に含まれる活物質粒子の結晶構造を分析し、結晶構造から認識される金属化合物または材料が、ドープ前の化合物の結晶構造と認識され、該結晶構造を構成する金属化合物または材料の一部に半金属元素及び／又は典型金属元素が含まれるとき、上記半金属元素及び／又は典型金属元素はドープされた金属元素と理解される。

【００３０】

また、本発明の電極板に用いられる活物質粒子は、結晶状態にあるか否かを問わない。したがって、ドープされた活物質粒子の異なる例としては、結晶状態を示さない、アモルファスな状態を含む金属化合物または材料であって、ドープされる前の活物質粒子のアモルファス状態を維持しつつ、その一部の金属元素が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素で置換されている金属化合物または材料であってもよい。

【００３１】

本発明の電極板に用いられるドープされた活物質粒子は、該活物質粒子全体にわたり規則的、または不規則的に半金属元素及び典型金属元素でドープされている態様であってよい。このような態様の具体例としては、活物質粒子が、アルカリ金属イオン挿入脱離可能な金属化合物、あるいはグラファイトなどの結晶構造が示される材料から形成されており、活物質粒子全体に規則的または不規則的に上記元素がドープされている態様が例示される。

【００３２】

あるいはまた、本発明の電極板に用いられるドープされた活物質粒子は、活物質粒子を構成する化合物または材料の少なくとも一部において半金属元素及び典型金属元素でドープされている態様であってよい。このような態様の具体例としては、ドープされていないアルカリ金属イオン挿入脱離を示す化合物または材料の周囲を覆って、上記元素にドープされた化合物または材料により形成される膜（以下、「ドープ膜」ともいう）が設けられて形成される活物質粒子の例が挙げられる。尚、上記ドープ膜により被覆される化合物または材料のアルカリ金属イオン挿入脱離の作用を可能にする限度において、上記膜を構成する化合物または材料は、アルカリ金属イオン挿入脱離の有無を問わない。

【００３３】

上記半金属元素とは元素の分類上非金属であるが金属元素の傾向をも示すものを指す。周期律表上で金属元素との境界付近の、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、砒素、アンチモン、セレン、テルルなどの元素が半金属元素に該当する。また、典型金属とは単体が金属であり、化合物をつくるとき陽イオンになり易い金属元素の中でも１、２、１２、１３族の金属元素をいう。上記ドープに好適な半金属元素及び典型金属元素の例としてはＡｌ、Ｂ、Ｓｉ、Ｐ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、及びＳｎから選択された１種又は２種以上が挙げられる。

【００３４】

半金属元素又は典型金属元素は、上記リチウムなどのアルカリ金属複合酸化物の該アルカリ金属以外の金属サイトにドープする元素となりえる。これらのドープされた半金属元素又は典型金属元素は、リチウムなどアルカリ金属のサイトにはドープされないのでリチウムなどアルカリ金属による充放電には関与せず、したがって放電容量を直接的に低下させることはない。このようなドープされた金属化合物は、例えばそれぞれ酸化物、水酸化物等として所定のモル比になるように秤量、混合粉砕した後に、空気中で高温下に焼成して目的とするリチウムなどのアルカリ金属複合酸化物を得ることができる。

【００３５】

電極活物質層中における活物質粒子が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされることにより、該活物質粒子間、あるいは活物質粒子と

結着物質との密着性を向上させて、集電体に対する電極活物質層の密着性を向上させることができる。また、第一の態様および第二の態様の本発明の非水電解液二次電池用電極板は、サイクル特性においても優れている。本発明の電極板におけるサイクル特性の向上の要因の１つは、電極活物質層中に上述のとおりドープされた活物質粒子を含有することにより、リチウムイオン脱離挿入の際の膨張収縮に起因する結晶構造の劣化が抑制されることが推察される。

【００３６】

以下に、本発明におけるアルカリ金属イオン挿入脱離を示す活物質粒子について、リチウムイオン挿入脱離可能な活物質粒子、およびナトリウムイオン挿入脱離可能な活物質粒子を例に説明するが、これらの例示は何ら本発明を限定するものではなく、本発明は、その他のアルカリ金属イオン挿入脱離を示す活物質粒子を適用可能である。

【００３７】

リチウムイオン挿入脱離可能な活物質粒子（ドープされていない活物質粒子）：

本発明の電極板が、リチウムイオン二次電池用正極板である場合には、用いられる活物質粒子は、リチウムイオン二次電池用正極板に用いることができる活物質粒子であればいずれのものを選択してもよい。上記正極活物質粒子の例としては、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、鉄酸リチウム、チタン酸リチウム、リン酸鉄リチウム、酸化バナジウムなどのリチウム複合酸化物などを含むものを挙げることができる。具体的な化学式としては例えば、$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$、$LiFeO_2$、$LiTiO_2$、$Li_4Ti_5O_{12}$、$V_2O_5$、$LiFePO_4$などを挙げることができる。ただし、上述は例示であって本発明を限定するものではない。

また、本発明の電極板が、リチウムイオン二次電池用負極板である場合には、用いられる活物質粒子は、リチウムイオン二次電池用負極板に用いることができる活物質粒子であればいずれのものを選択してもよい。上記負極活物質粒子の例としては、$Li_4Ti_5O_{12}$などチタン酸リチウム、グラファイトなどの炭素材料を含むものを挙げることができる。ただし、上述は例示であって本発明を限定するものではない。

【００３８】

リチウムイオン挿入脱離可能な活物質粒子（ドープされた活物質粒子）：

本発明において、上記半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされた活物質粒子とは、上記リチウムイオン挿入脱離可能な活物質粒子においてＬｉ原子以外の金属原子の一部が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされているものであってよい。

上記ドープされたリチウムイオン挿入脱離可能な活物質粒子に含まれてよい金属化合物の例としてはとして、Ｍを上記半金属元素又は典型金属元素として例示すると、$LiM_XCo_{1-X}O_2$、$LiM_XMn_{2-X}O_4$、$LiM_XNi_{1-X}O_2$、$LiM_XFe_{1-X}O_2$、$LiM_XTi_{1-X}O_2$、$LiM_XFe_{1-X}PO_4$等が挙げられる。

上記半金属元素又は典型金属元素がドープされた活物質粒子の具体例としては、リチウムマンガン複合酸化物として、$LiAl_XMn_{2-X}O_4$、$LiB_XMn_{2-X}O_4$、$LiNa_XMn_{2-X}O_4$、$LiMg_XMn_{2-X}O_4$等が、リチウムコバルト複合酸化物として、$LiSi_XCo_{1-X}O_2$、$LiP_XCo_{1-X}O_2$、$LiSn_XCo_{1-X}O_2$、$LiCa_XCo_{1-X}O_2$、等を挙げることができる。尚、上記化学式中、好ましいＸは、０．１≦Ｘ≦０．３である。

【００３９】

また、ドープされたリチウムイオン挿入脱離可能な活物質粒子であって、金属化合物以外の結晶性の材料の例としては、リチウム元素がドープされたグラファイト、ホウ素元素がドープされたグラファイト、フッ素元素がドープされたグラファイトなどを挙げることができるが、これに限定されない。

【００４０】

また上記ドープされたリチウムイオン挿入脱離可能な活物質粒子が、ドープ膜を備える活物質粒子である場合には、該ドープ膜は、上述するドープされた活物質粒子である金属

化合物または材料により形成されていてもよいし、あるいは、後述において態様ｃとして示す、リチウムなどのアルカリ金属イオン脱入脱離を示さず、かつ、ドープされた金属酸化物により形成されてもよい。

【００４１】

ナトリウムイオン挿入脱離可能な活物質粒子(ドープされていない活物質粒子)：

本発明の電極板が、ナトリウムイオン二次電池用正極板である場合には、用いられる活物質粒子は、ナトリウムイオン二次電池用正極板に用いることができる活物質粒子であればいずれのものを選択してもよい。上記正極活物質粒子の例としては、コバルト酸ナトリウム、マンガン酸ナトリウムなどのナトリウム複合酸化物等を含むものを挙げることができる。ただし、上述は例示であって本発明を限定するものではない。

また、本発明の電極板が、ナトリウムイオン二次電池用負極板である場合には、用いられる活物質粒子は、ナトリウムイオン二次電池用負極板に用いることができる活物質粒子であればいずれのものを選択してもよい。上記負極活物質粒子の例としては、ナトリウム金属、ナトリウム合金、またはグラファイト、ハードカーボンなどの炭素材料などを含むものを挙げることができ、より具体的には、例えばマンガンニッケル酸ナトリウム（$NaMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$）、ニッケルコバルト酸ナトリウム（たとえば$NaNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$）などが挙げられるが、これに限定されない。

【００４２】

ナトリウムイオン挿入脱離可能な活物質粒子(ドープされた活物質粒子)：

半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされたナトリウムイオン挿入脱離可能な活物質粒子とは、上記ナトリウムイオン挿入脱離可能な活物質粒子においてＮａ原子以外の金属原子の一部が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされているものであってよい。

上記ドープされたナトリウムイオン挿入脱離可能な活物質粒子に含まれてよい金属化合物の例としては、マンガン酸ナトリウムの一部をアルミニウムおよびコバルトで置換したマンガン酸ナトリウム（例えば$NaAl_{0.1}Co_{0.2}Mn_{0.7}O_2$）、ニッケルの一部をアルミニウムで置換したマンガンニッケル酸ナトリウム（例えば$NaAl_{0.1}Mn_{0.5}Ni_{0.4}O_2$）、コバルトの一部をアルミニウムで置換したニッケルコバルト酸ナトリウム（例えば$NaAl_{0.1}Ni_{0.5}Co_{0.4}O_2$）などを挙げることができるが、これに限定されない。

【００４３】

また、ドープされたナトリウムイオン挿入脱離可能な活物質粒子であって、金属化合物以外の結晶性の材料の例としては、ナトリウム元素がドープされたハードカーボン、ホウ素元素がドープされたハードカーボン、フッ素元素がドープされたハードカーボンなどを挙げることができるが、これに限定されない。

【００４４】

また上記ドープされたナトリウムイオン挿入脱離可能な活物質粒子が、ドープ膜を備える活物質粒子である場合には、該ドープ膜は、上述するドープされた活物質粒子である金属化合物または材料により形成されていてもよいし、あるいは、後述する、アルカリ金属イオン挿入脱離を示さない金属酸化物であって、ドープされた金属酸化物により形成されてもよい。

【００４５】

活物質粒子の粒子径：

本発明の電極板Ｉの電極活物質層に用いられる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を適宜選択して使用することができる。特に、粒子径の小さい活物質粒子を用いる場合には、電極活物質層中における活物質粒子の表面積の総量を増大させることができるとともに、１つの活物質粒子内におけるリチウムなどのアルカリ金属イオンの移動距離を短縮することが可能であるため、出入力特性を向上させることが可能である。したがって、より高い出入力特性を求める場合には、粒子径の小さいものを選択することが望ましい。具体的には、用いる活物質粒子の粒子径は、好ましくは１０μｍ未満、

より好ましくは５μｍ以下、特に好ましくは１μｍ以下である。従来の、樹脂製結着材を用いたスラリー状の電極活物質層形成液では、用いる活物質粒子径が１０μｍ未満となると塗工適性が不良になる傾向にあり、５μｍ以下であると該形成液の流動性が著しく悪くなり、印刷機などの量産設備に適用が困難となり、さらに１μｍ以下であると、活物質粒子を形成液中に分散すること自体が困難になる傾向にあった。これに対し、本発明の電極板Ｉの電極活物質層に用いられる活物質粒子の場合には、上記問題点が回避可能になるため、任意に活物質粒子の粒子径を選択することができる。尚、本発明の電極板Ｉの電極活物質層に用いられる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）を意味する。

【００４６】

上記電極活物質層中に含有される活物質粒子の粒子径は、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、ＭＡＣ　ＶＩＥＷ）を用いて任意に選択された複数（例えば１０個程度）の活物質粒子の最長径を測定し、その平均値を算出することにより求めることができる。

【００４７】

（１－２）結着物質

本発明の電極板Ｉの電極活物質層に含まれる結着物質は、金属酸化物を含む結着物質であって、電極活物質層の一部を形成しており、活物質粒子を集電体上に固着する作用を有している。このような結着物質としては、該作用を有する結着物質であればとくに制限されるものではないが、結着物質として作用すると共に、リチウムなどのアルカリ金属イオンの挿入脱離にも関与する活物質としても作用するものであることがより好ましい。

【００４８】

即ち、上記結着物質は、金属酸化物から主として構成される化合物であって、特に実質的に金属酸化物からなる化合物であってよい。あるいは、上記結着物質は、活物質粒子を集電体上に固着する作用を示し得る範囲において、金属酸化物以外の材料や金属元素および酸素元素以外の元素が含まれていてもよい。これらの事項は、後述するその他の態様の本発明においても同様である。

【００４９】

本発明の電極板Ｉにおける結着物質に含まれる金属酸化物は、（態様ａ）リチウムなどのアルカリ金属イオン挿入脱離を示さず、かつ、ドープされていない金属酸化物、（態様ｂ）リチウムなどのアルカリ金属イオン挿入脱離が可能であり、かつ、ドープされていない金属酸化物、（態様ｃ）リチウムなどのアルカリ金属脱入脱離を示さず、かつ、ドープされた金属酸化物、（態様ｄ）リチウムなどのアルカリ金属イオン挿入脱離が可能であり、かつ、ドープされた金属酸化物という４つの態様に分類することができる。結着物質について、いずれの態様を選択するかは、電極板（Ｉ－ｉ）あるいは電極板（Ｉ－ｉｉ）の具体的な実施内容を勘案し、適宜決定してよい。

【００５０】

尚、本明細書において、リチウムイオン挿入脱離可能な金属酸化物であって、ドープされた金属酸化物（即ち、上記（態様ｄ）に示される金属酸化物）を含む結着物質に関する説明は、リチウムをその他のアルカリ金属に変更することにより、本発明の電極板におけるリチウムイオン二次電池用電極板以外のアルカリ金属イオン二次電池用電極板にも適用され得る。

また、上記態様ｄに示される金属酸化物は、上述するドープされた活物質粒子に関する金属化合物である金属酸化物の記載が適宜転用されるため、ここでは説明を割愛する。

また、結着物質に含まれる金属酸化物に関する「半金属元素および典型金属元素」についても、上述する活物質粒子に関し記載する事項が転用されるため、ここでは説明を割愛する。

【００５１】

（イ）結着物質の作用

本発明の第１の態様の非水電解液二次電池用電極板において、活物質粒子が結着物質に

より集電体上に固着される、という場合には、以下の２つの固着の態様が含まれる。即ち、該固着の１つの態様は、被固着物間（例えば、活物質粒子間、活物質粒子と集電体表面との間、あるいは導電材を使用する場合には、導電材と活物質粒子間、導電材粒子間など）に、結着物質に含まれる金属酸化物を介して両者を固着させる場合（以下、「固着態様１」ということがある）と、被固着物同士が直接接触し、接触部分を囲んで結着物質が存在することによって被固着物同士を固着させる場合（以下、「固着態様２」ということがある）とが含まれる。本発明の電極板Ｉの多くでは、上記固着態様１及び２のいずれか、あるいは双方が、電極活物質層中に存在する。特に、電極活物質層中に含まれる活物質粒子や導電材粒子の粒子径が小さくなるほど、固着態様２が増える傾向にある。

【００５２】

本発明の電極板Ｉでは、電極活物質層において、上記固着態様１及び２のいずれか、あるいは双方が存在する場合には、導電性の向上の点で優れた効果を発揮する。上記効果を理解するために、導電材粒子を含む電極活物質層において、特に導電材粒子間の固着に着目する。導電材粒子同士が、上記固着態様１によって固着されている場合、結着物質に金属酸化物が含まれるため、従来の樹脂製結着材に比べて、導電材粒子間での電子のやりとりの障害となり難い。更に、導電材粒子同士が、上記固着態様２によって固着されている場合には、粒子同士は直接に接しているため、当然に電子の流れがスムーズであり、優れた導電性が発揮される。このような効果は、導電材粒子と活物質粒子間との固着に関しても、同様のことがいえる。加えて、集電体と電極活物質層との境界においても、集電体面と、活物質粒子や導電材粒子とが、結着物質を介して固着されるか、あるいはこれらが直接に接触して接触部分の周囲に結着物質が存在することによって固着される。そのため、前述と同様の理由で、集電体と電極活物質層間の電子の流れがスムーズになる。

即ち、本発明の電極板Ｉは、金属酸化物が結着物質として電極活物質層中に存在し、かつ、固着態様１及び／又は固着態様２によって電極活物質層中に含まれる種々の材料が固着されることにより電気抵抗を低く保つことが可能となる、特に固着態様１と固着態様２が混在することが好ましい。尚、上記金属酸化物が導電性の極めて低い酸化チタンの場合であっても樹脂性結着材と対比して、上記電子の流れがスムーズになり、その結果、本発明の電極板Ｉは優れた出入力特性を発揮し得る。したがって、電極板Ｉにおける電極活物質層は、導電材を含有しない態様、あるいは導電材の含有量を従来よりも有意に減量する態様を選択してもよい。一方、上述のとおり、本発明の電極体Ｉは導電材の使用なしに充放電可能であるところ、さらに積極的に導電材を電極活物質層中に含有させることにより、電極板の出入力特性を著しく向上させることが可能である。

【００５３】

（ロ）結着物質の成分

結着物質は、活物質粒子を集電体上に固着する作用を有する金属酸化物を含むものであれば、特に限定されない。中でも、上記結着物質が、リチウムなどのアルカリ金属イオン挿入脱離を示す金属酸化物を含むものである場合、該結着物質は、活物質としても作用することが可能であり、実質的に本発明の二次電池の電極容量の増大に貢献することが可能となる。従来の電極活物質層において樹脂製結着材は単に結着作用を有するのみであったが、本発明の電極板Ｉにおいて、結着物質として固着する作用を有し、かつリチウムなどのアルカリ金属イオン挿入脱離を示す金属酸化物を選択して電極活物質層中に含有させる場合には、本発明の非水電解液二次電池の電極容量を増大させることが可能になる。尚、本発明における結着物質を形成する金属酸化物には、金属元素含有リン酸化合物が含まれる。

【００５４】

本発明の電極板Ｉにおける結着物質に関し、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされている金属酸化物を選択するか、上記元素でドープされていない金属酸化物を選択するかは、電極板（Ｉ－ｉ）あるいは電極板（Ｉ－ｉｉ）の具体的な実施内容を勘案し、適宜決定してよい。

【００５５】

ドープされていない金属酸化物：
まず、結着物質に含まれる金属酸化物に関し、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされていない金属酸化物について説明する。
【００５６】
（態様ａ）リチウムなどのアルカリ金属の挿入脱離を示さず、かつ、ドープされていない金属酸化物の態様：
上記電極活物質層中に含有される上記金属酸化物は、金属元素に結合する酸素元素を有する化合物であればよく、このような条件を満たす限り、一般的に金属と理解される元素の酸化物であれば、特に限定されない。上記金属元素の酸化物とは、上記金属元素のうちのいずれか１つに酸素が結合した金属酸化物、あるいは前述する金属元素から選択される２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。
上記金属酸化物の具体例としては、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、及びＣｅなどの金属元素の１種の金属酸化物、又は２種以上の金属元素を含む複合金属酸化物とすることができる。
【００５７】
上記元素の金属酸化物のうちリチウムなどのアルカリ金属イオン挿入脱離を示さない金属酸化物として、金属元素のうちのいずれか１つ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、酸化タングステン、酸化セリウムなどを挙げることができ、２以上の金属元素が含有される複合金属酸化物としては、例えば、ガドリニウムが置換された酸化セリウム、イットリウムが置換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、リチウムが置換された酸化ニッケルなどを挙げることができる。
【００５８】
（態様ｂ）リチウムなどのアルカリ金属の挿入脱離が可能であり、かつ、ドープされていない金属酸化物の態様：
態様ｂの金属酸化物は、上述において説明する活物質粒子に含まれるアルカリ金属イオン挿入脱離を示し、且つ、ドープされていない金属酸化物と同様のものを適宜用いることができる。
即ち、態様ｂの金属酸化物は、金属元素に結合する酸素元素を有する化合物であり、且つ、アルカリ金属イオン挿入脱理が可能な金属酸化物であればよく、このような条件を満たす限り、一般的に金属と理解される元素の酸化物であれば、特に限定されない。
特に、態様ｂの金属酸化物として、リチウム複合酸化物を選択した場合、本発明の電極板は、リチウムイオン二次電池における電極板として、好適に使用し得るために望ましい。中でも上記金属酸化物が、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、及びチタンの中から選択される、いずれか１種以上の金属とリチウムとの複合酸化物である場合には、リチウムイオン二次電池に好適な電極板を提供することができるため好ましい。リチウムイオン二次電池用電極板における電極活物質層において、該金属酸化物を結着物質として作用させるとともに、活物質としても作用させ得るため、出入力特性が向上し、かつ電極容量が増大した電極板を提供することが可能となる。また同様の理由から、リチウム以外のアルカリ金属イオン二次電池の場合においても、適切なアルカリ金属と、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、及びチタンの中から選択される、いずれか１種以上の金属等の複合坂物が、結着物質に含まれる金属酸化物として選択されることが好ましい。
【００５９】

上記態様ｂにおける金属酸化物は、上述において説明する活物質粒子に含まれる金属化合物と同様に、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、鉄酸リチウム、チタン酸リチウム、リン酸鉄リチウム、酸化バナジウムなどのリチウム複合酸化物などを挙げることができる。具体的な化学式としては例えば、$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$、$LiFeO_2$、$LiTiO_2$、$Li_4Ti_5O_{12}$、$V_2O_5$、$LiFePO_4$などを挙げることができる。ただし、上述は例示であって本発明を限定するものではない。また、上記態様ｂにおける金属酸化物におけるその他の例としては、リチウムイオン挿入脱離を示す$Li_4Ti_5O_{12}$などチタン酸リチウムを挙げることができるがこれに限定されない。

【００６０】

また本発明の電極板が、リチウム以外のアルカリ金属イオン二次電池の電極板である場合には、態様ｂにおける金属酸化物としては、リチウム以外のアルカリ金属イオン挿入脱離を示す金属酸化物を適宜選択してよい。

【００６１】

特に、導電性を有する$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$などの金属酸化物が、結着物質として、活物質粒子表面あるいは活物質粒子間に存在することによって、電極活物質層内における導電性をも向上させることができるため、本発明の電極板Ｉの出入力特性を向上させることができる。また、結着物質が導電性を有する場合には、別途添加される導電材の添加量を低減させることができるため、体積あたりの活物質粒子量を増加させることができ、この結果、電極容量の増大を図ることができる。

【００６２】

ドープされた金属酸化物：

次に、結着物質に含まれる金属酸化物に関し、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされた金属酸化物について説明する。尚、ドープされた金属酸化物とは、ドープされる前の金属酸化物の結晶状態を維持しつつ、その一部の金属元素が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素で置換されている金属酸化物を意味する。このとき、金属酸化物は、結晶性であると、アモルファスの状態であるとを問わない。

【００６３】

（態様ｃ）リチウムなどのアルカリ金属の挿入脱離を示さず、かつ、ドープされた金属酸化物の態様：

リチウムイオンなどのアルカリ金属の挿入脱離を示さない金属酸化物であって、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされた金属酸化物としては、上述するリチウムなどのアルカリ金属イオン挿入脱離を示さない金属酸化物における任意の金属元素の一部と、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素とが置換されたものが挙げられる。

【００６４】

ドープされた金属酸化物であって、リチウムなどのアルカリ金属イオン挿入脱離を示さない金属酸化物の例としては、チタン酸化物をベースとし、該チタン酸化物の結晶構造を維持しつつ、チタンの一部が珪素に置換された珪素チタン酸化物を挙げることができる。同様に、イットリウムジルコニウム酸化物などを挙げることができる。ただし上記例示は何ら本発明の電極板Ｉを制限するものではない。

【００６５】

（態様ｄ）リチウムなどのアルカリ金属の挿入脱離が可能であり、かつ、ドープされた金属酸化物の態様：

リチウムイオンなどのアルカリ金属の挿入脱離を示す金属酸化物であって、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされた金属酸化物としては、上述する活物質粒子を形成する金属化合物においてリチウムなどのアルカリ金属以外の任意の金属元素の一部と、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素とが置換された金属酸化物が挙げられる。

【００６６】
ドープされた金属酸化物であって、リチウムなどのアルカリ金属イオン挿入脱離を示す金属酸化物の例は、上述するドープされた活物質粒子と同様に、Ｍを上記半金属元素又は典型金属元素として例示すると、$LiM_XCo_{1-X}O_2$、$LiM_XMn_{2-X}O_4$、$LiM_XNi_{1-X}O_2$、$LiM_XFe_{1-X}O_2$、$LiM_XTi_{1-X}O_2$、$LiM_XFe_{1-X}PO_4$等が挙げられる。また、上記半金属元素又は典型金属元素がドープされた活物質粒子の具体例としては、リチウムマンガン複合酸化物として、$LiAl_XMn_{2-X}O_4$、$LiB_XMn_{2-X}O_4$、$LiNa_XMn_{2-X}O_4$、$LiMg_XMn_{2-X}O_4$等が、リチウムコバルト複合酸化物として、$LiSi_XCo_{1-X}O_2$、$LiP_XCo_{1-X}O_2$、$LiSn_XCo_{1-X}O_2$、$LiCa_XCo_{1-X}O_2$、等を挙げることができる。尚、上記化学式中、好ましいＸは、０．１≦Ｘ≦０．３である。態様ｄである金属酸化物についての説明は、上述において説明するドープされた活物質粒子に含まれる金属酸化物に関する説明から適宜引用することができるため、これ以上の説明はここでは割愛する。

【００６７】
活物質粒子に含まれる金属化合物と、結着物質に含まれる金属酸化物との同一性：
結着物質に含まれる金属酸化物が、リチウムなどのアルカリ金属の挿入脱離が可能な金属酸化物である場合に、該金属酸化物とこれを組み合わされる活物質粒子に含まれる金属化合物とは、同一であってもよいし、異なっていてもよい。
正極活物質粒子に主として含まれる金属化合物と、これに組み合わされる結着物質に主として含まれる金属酸化物とが同一の化合物である場合、及び、負極活物質粒子に主として含まれる金属化合物と、これに組み合わされる結着物質に主として含まれる金属酸化物とが同一の化合物である場合は、電極板の電極容量の増大の観点から好ましい。特に、活物質粒子がマンガン酸リチウム粒子であって、結着物質もマンガン酸リチウムである場合には、出入力特性が特に優れているので望ましい。このとき、活物質粒子であるマンガン酸リチウムおよび／または結着物質を形成するマンガン酸リチウムに、半金属元素及び／又は典型金属元素がドープされる。

【００６８】
一方、電池を用いて作動される装置には、装置ごとの電圧の規格がある。また、電池における電極板にも固有の電位（電位差）が存在し、該電位は、主として電極活物質層中に含有される活物質の電位により決定される。電極活物質層中に活物質粒子と、活物質となりうる金属酸化物（結着物質）とが存在する場合には、該活物質粒子に主として含まれる金属化合物と該金属酸化物とが同一の化合物である場合には、示される電位も等しいものとなる。その結果、該金属酸化物も、活物質として上記活物質粒子と同様に充放電時においてリチウムイオンの出し入れに関与することとなり、本発明の電極板Ｉの電極容量を増大させ、ひいては、本発明の二次電池電極の容量を増大させることが可能である。一方、上記活物質粒子に主として含まれる金属化合物と、上記金属酸化物とが異なる化合物であり、したがって電位も異なる組み合わせの場合には、上記金属酸化物の電位と、該電池が用いられる装置の電圧の規格によって、該金属酸化物が活物質として作用する場合としない場合とがある。

【００６９】
本発明の電極板Ｉにおいて、活物質粒子に主として含まれる金属化合物と、金属酸化物とが同一の化合物であるとは、ドープされた元素を除き、両者の化学組成が同じであることを意味する。上記活物質粒子に主として含まれる金属化合物および上記結着物質に主として含まれる金属酸化物とは、活物質粒子あるいは結着物質を形成する金属酸化物の結晶構造を支配する化合物のことを意味する。同一の化合物として認識される上記活物質粒子に主として含まれる金属化合物および上記結着物質に主として含まれる金属酸化物は、化学組成に示される組成比率が、完全に同じものだけでなく、本発明の電極板Ｉの効果を損なわない範囲において異なっていてもよい。上記活物質粒子に主として含まれる金属化合物と上記結着物質に主として含まれる金属酸化物とが同一の化合物であることを、化学組

成の分析以外の別な手段で判断する方法として、化合物の結晶構造により確認することができる。即ち、透過型電子顕微鏡で、活物質粒子である化合物と、金属酸化物である化合物とを観察し、２つの化合物の結晶構造が同じであれば、両者は同一の化合物と判断することができる。ここで結晶構造が同一とは、結晶構造が同一の結晶相に含まれる場合を意味する。換言すると、活物質粒子と金属酸化物とが同一でないという場合は、両者の結晶構造が、それぞれ異なる結晶相に位置する場合をいい、結晶格子の対照性の差異に基づく狭義の否同一性を意図するものではない。

【００７０】

（ハ）金属酸化物の充放電電位

本発明の電極板Ｉにおいて、結着物質に含まれる金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離可能な金属酸化物である場合に、該金属酸化物が活物質として作用させるための条件について、以下に具体例を用いて説明する。

本発明の電極板Ｉを用いて作製された電池において、活物質粒子の電位が３．７Ｖ、結着物質である金属酸化物の電位が４．５Ｖである場合に該電池を、電圧の規格が３．７Ｖの装置に用いると、上記金属酸化物がリチウムイオンの挿入脱離を示す電圧まで至らないため該金属酸化物は充放電に貢献しない（即ち、活物質として作用しない）。一方、本発明の電極板Ｉを用いて作製された電池において、活物質粒子の電位が３．７Ｖ、結着物質である金属酸化物の電位が３．４Ｖである場合に、該電池を電圧の規格が３．７Ｖの装置に用いると、上記金属酸化物がリチウムイオンの挿入脱離を示し充放電に貢献する（即ち、活物質として作用する）。ただし後者の例は、活物質粒子の電位と金属酸化物の電位の差だけ、電力のロスが発生する。

したがって、電池の放電容量（以下、電池の放電容量を単に「電池容量」ということがある）増大の観点からは、本発明の電極板Ｉにおける結着物質である金属酸化物は、リチウムイオン挿入脱離を示す金属酸化物であって、活物質粒子以下の電位を示す金属酸化物であることが好ましく、特に、活物質粒子と等しい電位を示す金属酸化物であることがより好ましい。

【００７１】

（１－３）結着物質のリチウムイオン挿入脱離

本発明の電極板Ｉにおいて、電極活物質層に含まれる１つの活物質粒子に着目した場合に、結着物質は、該活物質粒子の表面の少なくとも一部を覆って存在していてもよい。このとき、該結着物質は、非水電解液と接触可能な露出面を有している状態で存在していてもよい。この場合、結着物質には、上記固着態様１あるいは２において、一部の表面が非水電解液に接触可能に露出している結着物質、及び、他の活物質粒子、導電材、集電体などには接しておらず、１つの活物質粒子の表面の一部のみを覆っている結着物質も含まれる。

本発明の電極板Ｉを使用する電池を作動させる場合に、活物質粒子の表面の少なくとも一部を覆い、かつ、非水電解液と接触可能な露出面を有している結着物質が活物質として作用する場合には、活物質粒子に先んじて、あるいは活物質粒子と並行して結着物質においてもリチウムイオン挿入脱離を生じさせることができる。このように、結着物質が活物質として作用する場合に、該結着物質により、充電時に損失したリチウムイオンが補填されると推定される上、出入力特性の向上の観点からも、好ましい。

【００７２】

本発明の電極板Ｉにおいて、結着物質が、リチウムイオン挿入脱離を示すものであるか否かは、電気化学測定法（サイクリックボルタンメトリー法）（以下、ＣＶ試験ということがある）により確認することができる。

上記結着物質が、リチウムイオン挿入脱離を示すものであるか否かは、結着物質に含まれる金属酸化物の作用による。具体的には、結着物質に含まれる金属酸化物の適切な電圧範囲において、電極電位が設定され、測定が実施される。例えば金属酸化物が、$LiMn_2O_4$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。走査速度は１ｍＶ/秒が好ましい。例えば金属酸化物が、$LiMn_2O$

$_4$であれば、サイクリックボルタモグラムにおいて、約３．９Ｖ付近に$LiMn_2O_4$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する。上記ピークの出現によって、$LiMn_2O_4$のリチウムイオン挿入脱離が確認される。$LiMn_2O_4$を用いた際のサイクリックボルタモグラムにおいて２回目のサイクル結果を図１に示す。尚、適切な電圧範囲とは、サイクリックボルタンメトリー試験において、試験に用いられる金属酸化物におけるリチウムイオンの挿入脱離を示すピークの有無が確認できる程度の電圧範囲を意味する。

【００７３】

一方、リチウムイオン挿入脱離を示さない金属酸化物の例として、酸化鉄を用いて同様にサイクリックボルタンメトリー試験を実施した場合には、サイクリックボルタモグラムには、ピークが検出されない。酸化鉄を用いた際のサイクリックボルタモグラムにおいて２回目のサイクル結果を図２に示す。

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の有無は、前述のとおり確認することができる。したがって、本発明の電極板Ｉを製造するにあたり、リチウムイオン挿入脱離を示すか否かを予め確認した上で、電極活物質層中における結着物質に含まれる金属酸化物として決定することができる。一方、すでに完成された電極板における結着物質中にリチウムイオン挿入脱離を示す金属酸化物が含有されているか否かについては、例えば、以下の確認を行うことができる。即ち、電極活物質層を削ってサンプルを作製し、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。そして、推定された金属酸化物よりなる塗膜を、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、該金属酸化物がリチウムイオン挿入脱離を示すか示さないかを確認することができる。あるいは、既に完成された電極板における電極活物質層を透過型電子顕微鏡で観察し、結着物質に含まれる金属酸化物の結晶格子が、従来公知の活物質として知られる化合物の結晶格子と同様であれば、該結着物質に含まれる金属酸化物は、リチウムイオン挿入脱離を示す金属酸化物であると判断することができる。尚、上述するＣＶ試験による確認は、結着物質に含まれる金属酸化物が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされている場合であっても同様に実施することができる。

【００７４】

（１－４）結着物質の結晶格子

本発明の電極板Ｉは、電極活物質層に含有される結着物質に関し、隣り合う結着物質同士の少なくとも一部において、結晶格子が連続することにより繋がっている箇所を含んでいてもよい。前述のとおり、結着物質は、本来活物質粒子を集電体上に固着させるためのものであるが、結着物質同士の少なくとも一部において、互いに結晶格子が連続している場合には、電極活物質層の膜密着性が向上することが推察される。この膜密着性の向上は、電子の移動をスムーズにして電極板の出入力特性の向上に寄与すると推定される。尚、結着物質同士の結晶格子が連続するか否は、透過型電子顕微鏡で電極活物質層における隣り合う結着物質の断面の結晶格子を観察することにより確認することができる。尚、結着物質の結晶格子とは、詳しくは、結着物質に含まれる金属酸化物の結晶格子を意味する。

【００７５】

本発明の電極板Ｉにおける電極活物質層において、隣り合う結着物質同士における結晶格子が連続する箇所を含むように形成するためには、後述する本発明の電極板（上記のとおり、本発明の電極板Ｉと電極板IIの双方を含む）の製造例の記載に従い製造することが望ましい。即ち、本発明の電極板の製造方法は、電極活物質層形成液を集電体上に塗布して塗膜を形成し、加熱などの手段を実施することによって該塗膜から電極活物質層を形成する。その際、該集電体上において、活物質粒子の周囲に存在する金属元素含有化合物が熱分解、酸化などの反応を起こして、活物質粒子の周囲に結着物質である金属酸化物が生成される。このとき、隣接する結着物質同士（あるいはその前駆体）の一部が接合していると、該接合部分において、両者の結晶成長が同時に進行し易い。上記接合部分において結晶成長が同時に進行する結果、本発明の電極板の電極活物質層において、隣り合う結着

物質同士における結晶格子が連続する箇所を含むように形成される。

【００７６】

（１－５）活物質粒子と結着物質の割合

本発明の電極板Ｉにおいて、電極活物質層中における活物質粒子と結着物質に含まれる金属酸化物の存在割合は特に特定されず、使用される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考慮して適宜決定することができる。尚、本発明の電極板Ｉの電極活物質層における上記金属酸化物は、前述のとおり、リチウムなどのアルカリ金属イオン挿入脱離を示すものも含まれることから、活物質粒子を集電体上に固着させるための結着物質としての役割のみならず、活物質としての役割も果たしうる。かかる点を考慮すると、電極活物質層中における活物質粒子と結着物質に含まれる金属酸化物とをあわせた重量における結着物質の占める割合は、３～３０重量％であることが好ましい。

【００７７】

（１－６）電極活物質層におけるその他の材料

本発明の電極板Ｉにおける電極活物質層は、上記活物質粒子と金属酸化物を含む結着物質のみから形成させることが可能であるが、本発明の電極板Ｉの効果を損なわない範囲において、更に他の添加材を含有させることができる。例えば、本発明の電極板Ｉは、導電材を使用することなく良好な導電性を発揮させることが可能であるが、より優れた導電性が望まれる場合や、活物質粒子の含有量を増大させたい場合などには、導電材を混在させてもよい。導電材の使用により、より優れた出入力特性の向上が期待される。

【００７８】

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が、これに限定されるものではない。導電材の平均粒径は２０～５０ｎｍ程度であることが好ましい。また他の導電材としては気相法により合成された微細炭素繊維（例えば、ＶＧＣＦ（登録商標）など）が提示できる。該気相法炭素繊維は、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。したがって、上記アセチレンブラックなどの粒子状の導電材に加えて、炭素繊維の併用は、導電材添加効果を向上させることができる。上記平均粒径は、活物質粒子の粒径を測定する方法と同様に、電子顕微鏡による実測の算術平均値から求めることができる。

【００７９】

導電材を電極活物質層に混在させる場合には、その含有量は特に限定されないが、一般的には、活物質粒子１００重量部に対して、導電材の割合が５～２０重量部となるように含有させることが望ましい。

また本発明の電極板Ｉにおいて、樹脂製結着材を使用しなくとも活物質粒子を集電体上に固着させることが可能であるが、一方、電極活物質層に樹脂成分を含有させることを排除する趣旨ではない。例えば、通常、電極板を用いて電池を組み立てる場合には、電解液を電極の細孔内部に浸み込ませる必要があり、この際に電解液の浸透性を向上させるために電極活物質層中に、樹脂成分を電極活物質層中で１～１０質量％の割合になるように含有させることができる。あるいは、本発明の電極板Ｉは、結着物質として、上記金属酸化物に加え、さらに、樹脂製結着材が電極活物質層中に混在していてもよい。このように、必要に応じて、本発明の電極板Ｉにおいても電極活物質層中に樹脂材料を含有させてもよい。

【００８０】

（１－７）電極活物質層の厚み

本発明の電極板Ｉにおける電極活物質層の厚みは、該電極板に求められる電極容量や出入力特性を考慮して、適宜設計することができる。一般的には、電極活物質層の厚みは、２００μｍ以下、より具体的には１００～１５０μｍ程度の厚みで設計される。また、本発明の電極板Ｉにおいては、従来よりも電極活物質層を非常に薄く形成することが可能であり、用いられる活物質粒子の粒子径にもよるが、電極活物質層の厚みが３００ｎｍ～２

００μｍ程度の電極活物質層を形成することが可能である。出入力特性を向上させ、かつ電極容量を向上させ得るという観点から、電極活物質層の膜厚は３００ｎｍ～１５０μｍが好ましく、５００ｎｍ～１００μｍがより好ましい。即ち、電極活物質層の厚みが、上記範囲のように薄い場合には、用いられる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する。また、電極活物質層の厚みが、上記範囲のように薄い場合には、電極活物質層内における活物質粒子と集電体との距離が短くなるので、電極板の抵抗を下げることが可能になる。尚、本発明の電極板Ｉ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活物質粒子の粒子径に依存するので、使用可能な活物質粒子の粒子径を小さくすることにより、さらに膜厚を薄くすることが可能である。

【００８１】

（２）集電体

本発明の第１の態様に用いられる集電体は、後述する本発明の第２の態様に用いられる集電体と同じであり、第１の態様と第２の態様に用いられる集電体は以下、「本発明の集電体」ということがある。

本発明の集電体は、一般的に非水電解液二次電池用正極板における正極集電体あるいは非水電解液二次電池用負極板における負極集電体として用いられるものであれば、特に制限されるものではない。例えば、上記集電体は、アルミ箔、ニッケル箔、銅箔などの単体又は合金、もしくはカーボンシート、カーボン板、カーボンテキスタイル等の高い導電性を有する箔から形成されるものが好ましく用いられる。尚、本発明の集電体は、必要に応じて、電極活物質層の形成が予定される面において、表面加工処理がなされた集電体であってもよい。表面加工処理がなされた集電体としては、導電性物質が積層されたもの、化学研磨処理、コロナ処理、酸素プラズマ処理などの表面処理がなされたもの等が挙げられる。さらに、上記集電体表面には、物理的に任意の凹凸などが設けられていてもよい。

【００８２】

本発明の集電体を図８に例示して説明する。尚、図８中の（８Ａ）から（８Ｄ）は本発明の集電体の例示であり、本発明の集電体は図８に例示されたものに限定されるものではない。

集電体の例として（８Ａ）に示す、非水電解液二次電池用電極板２０に用いられる集電体１は、それ自体が集電機能を有する金属箔などの集電基材３のみを用いることができる。集電基材３としては、前述するアルミ箔、ニッケル箔、カーボンシートなどが例示される。かかる場合には、集電基材３の表面１０１の少なくとも一部に電極活物質層２が設けられる。

他の集電体の例として（８Ｂ）に示す、非水電解液二次電池用電極板２０’に用いられる集電体１’として、それ自体が集電機能を有する集電基材３の上面に、導電性を有する任意の導電性層４が設けられてなる集電体１’を用いることができる。導電性層４は、電極活物質層２と集電基材３と間の電子の移動を妨げない程度の導電性を示すものであればよい。例えば、導電性層４は、銅又は銅合金を含む積層層、あるいは任意の導電性微粒子がメッキあるいはスパッタリングなどにより堆積されてなる層、あるいは一枚以上の導電性薄膜が設けられてなる層などであってよく、またこれらの例に限定されない。集電体１’において、導電性層４の表面が、集電体１’の表面１０２となり、電極活物質層２は、表面１０２の少なくとも一部に設けられる。尚、（８Ｂ）では、任意の導電性層４が１層である態様を示した。しかし、集電体１’の構成はこれに限定されず、導電性層４は、２以上の任意の導電性層が積層された積層構成であってもよい。

【００８３】

他の集電体の例として図８中の（８Ｃ）に示す、非水電解液二次電池用電極板２０’’に用いられる集電体１’’として、それ自体が集電機能を有する集電基材３の上面に、断続的に形成された任意の断続層５が設けられてなる集電体を用いることができる。断続層５は、前述する導電性層４と同じく導電性の層であってもよいし、あるいは導電性を示さない層であってもよい。即ち、非水電解液二次電池用電極板２０’’では、電極活物質層

２の集電体１’’の表面は、断続層５の表面である表面１０３と、断続層５が設けられておらず集電基材３自体の表面である表面１０３’とからなる。このとき、電極活物質層２は、表面１０３及び表面１０３’のいずれとも接するよう形成することができる。非水電解液二次電池用電極板２０’’では、断続層５は、導電性を有していても、有していなくてもよい。断続層５が導電性を有していない層であっても、集電体１’’の表面１０３’において電極活物質層２と集電基材３とが直接接するため、電極活物質層２と集電体１’’との間において電子の移動が確保される。ただし、非水電解液二次電池用負極板２０’’自体の電気抵抗をより小さいものにするという観点からは、断続層５も、導電性を示すことが好ましい。

【００８４】

また、断続層５が導電性を示す場合、図８中の（８Ｄ）に示すように、集電体１’’の表面であって断続層５上にのみ、選択的に電極活物質層２’を設けて、非水電解液二次電池用電極板２０’’’を構成してもよい。即ち、集電体１’’の表面のうち、表面１０３の少なくとも一部に、選択的に電極活物質層２’を設けても良い。あるいは、図示しないが、断続層５が導電性を示さない場合、集電体１’’の表面１０３’の少なくとも一部に選択的に電極活物質層２’を設けてもよい。

本発明の集電体は、上記例示するとおり集電機能を有する集電基材のみであってもよい。かかる態様では、電極活物質層が設けられる集電体の表面とは、該集電基材の表面を指す。あるいは、本発明の集電体とは、集電機能を有する集電基材と、該集電基材上に設けられる任意の積層層を有していてもよい。かかる態様では、電極活物質層が設けられる集電体の表面とは、集電基材と電極活物質層との間の少なくとも一領域で電子の移動が確保される範囲において、上記積層層の表面、あるいは、積層層が設けられていない集電基材表面、あるいは、上記積層層の表面及び積層層が設けられていない集電基材表面の双方を指す。

【００８５】

本発明の集電体は、耐熱温度が８００℃以下、さらには６００℃以下、特には４００℃以下のものを選択することが可能である。かかる集電体の選択は、後述する本発明の電極板の製造方法における電極活物質層形成工程における温度条件との関係によって決定される。該製造方法では、電極活物質層形成工程が加熱工程である場合に、例えば４００℃以下の加熱温度で集電体上に直接に電極活物質層を形成することができる。したがって、上記集電体は、耐熱温度が８００℃以下、さらには６００℃以下、特には４００℃以下のものを選択することができ、該集電体上に直接に電極活物質層が形成されてなる本発明の電極板ＩまたはＩＩを提供することができる。尚、４００℃以下の耐熱性の低い集電体上に直接に設けられた電極活物質層は、活物質粒子と、結着物質とが同じ化合物からなる組み合わせであることが望ましいが、これに限定されない。

上記集電体の厚みは、一般に非水電解液二次電池用正極板又は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、１０～２００μｍであることが好ましく、１５～５０μｍであることがより好ましい。

【００８６】

（３）電極板Ｉ

本発明の電極板Ｉは、非水電解液二次電池の正極板又は負極板のいずれか一方、あるいは正極板及び負極板の双方に用いることができる。

本発明の電極板Ｉを正極板として使用する場合には、結着材として樹脂製結着材のみを用いた場合と比較して出入力性能が高い。また、本発明の電極板Ｉは、金属酸化物を含む結着物質を活物質としても作用させるよう設計することにより電極中における活物質の割合を実質的に多くすることが可能である。上記設計によれば、本発明の電極板Ｉは、電極板の放電容量（尚、以下、電極板の放電容量を単に「電極容量」ということがある）を増大させることが可能となる点で非常に優れる。さらに、本発明の電極板Ｉの一部を形成する結着物質には多くの金属酸化物が適用できるという点で用途範囲が広く、加えて、従来の負極板と合わせて使用できる点から好ましい。

【００８７】
また、本発明の電極板Ｉを負極板として使用する場合には、上記正極板と同様に出入力性能が高く、かつ、電極容量を増大させることが可能な点で優れている。加えて、本発明の電極板Ｉは、銅やアルミなどの金属基板と金属酸化物との密着性が優れ、さらには負極活物質粒子の周囲に存在する金属酸化物膜がＳＥＩ（solid electrolyte interface）として機能し、その結果、サイクル特性が良好になるという観点から好ましい。
本発明の電極板Ｉは、正負両極に用いられた場合には、高速充放電が可能な上、サイクル特性が良好になるなどの望ましい効果が発揮され得る。
【００８８】
（４）電極の充放電レート特性評価方法
放電容量維持率の測定：
本発明の電極板Ｉ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。尚、上記放電容量維持率の測定による評価は、後述する本発明の電極板IIにおいても同様である。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る。より具体的には、活物質粒子の有する放電容量（ｍＡｈ／ｇ）の理論値が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に放電容量維持率（％）を求めることができる。
（式１）
放電容量維持率（％）＝
〔（各放電レートにおける放電容量（mAh/g））／（１Ｃにおける放電容量（mAh/g））〕×１００
本発明の電極板Ｉの充放電レート特性は、用いられる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。
【００８９】
直流抵抗値の測定：
あるいはまた、本発明の電極板Ｉの出入力特性は、製造された電極板の直流抵抗値（Ω）を測定することにより、評価することができる。尚、上記直流抵抗値の測定による評価は、後述する本発明の電極板IIにおいても同様である。即ち、電極板の直流抵抗値が、低くなるということは出力が高くなることを意味し、その結果、出入力特性が向上したと理解することができる。上記直流抵抗値は、以下に示す方法で測定することができる。
直流抵抗値の測定は、測定対象となる電極板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などを用い、また適当な電解液を用い、三極式コインセルを組み立て、これを試験セルとして用いて、次のように算出することができる。
２種類の放電レート（放電レート１Ｃと１０Ｃ）で放電試験を実施した場合において、放電開始後１０秒後の電圧値（ｍＶ）を測定する。たとえば、放電レート１Ｃの条件での放電試験を実施した場合については電圧値（Ｖ１）（ｍＶ）、放電レート１０Ｃの条件での放電試験を実施した場合についても、放電開始後１０秒後の電圧値（Ｖ１０）（ｍＶ）を測定する。そして、これらの測定値（Ｖ１、Ｖ１０）と、放電レート１Ｃ、１０Ｃそれぞれに対応する定電流値（Ｉ１、Ｉ１０）（ｍＡ）に基づき、下記式２により、直流抵抗値（Ω）が算出される。尚、この試験で抵抗値が小さいときは、電子とリチウムイオンの流れがスムーズであり、作用板の出入力特性が向上していると評価される。
（式２）　直流抵抗値（Ω）＝（Ｖ１－Ｖ１０）／（Ｉ１０－Ｉ１）
【００９０】
〔２〕非水電解液二次電池用電極板（第２の態様）
第２の態様の非水電解液二次電池用電極板（本発明の電極板II）は、集電体と、該集電体の表面の少なくとも一部に形成される電極活物質層とを備える非水電解液二次電池用電

極板であって、該電極活物質層は、電極活物質層中に分散する複数の核体と、該核体を包囲する複数の包囲体とを含んで形成され、該複数の包囲体は、隣接する包囲体同士の一部が互いに繋がっているか、あるいは個の区別なく連続しており、該包囲体のうち集電体近傍の包囲体が集電体の表面に繋がっている。

そして本発明の電極板ＩＩは、（ｉｉｉ）上記核体がアルカリ金属イオン挿入脱離を示す活物質粒子で、かつ該活物質粒子が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされており、一方、該包囲体は金属酸化物を含むという特徴、あるいは、本発明の電極板ＩＩは、（ｉｖ）上記核体がアルカリ金属イオン挿入脱離を示す活物質粒子であり、一方、上記包囲体は金属酸化物を含み、かつ該金属酸化物が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされているという特徴を備える、また本発明の電極板ＩＩは、上記（ｉｉｉ）および（Ｉｖ）の２つの特徴を、同時に備えていてもよい。

本発明の電極板ＩＩは、非水電解液二次電池の正極板、負極板のいずれか一方、あるいは正極板及び負極板の双方に用いることができる。

【００９１】

本発明の電極板ＩＩにおいて、上記核体を形成する活物質粒子の成分は第１の態様で記載した、本発明の電極板Ｉの項で記載した活物質粒子の成分と同様であり、その粒子径も同様ある。また、本発明の電極板ＩＩにおいて、上記包囲体に含まれる金属酸化物は、第１の態様で記載した、本発明の電極板Ｉで使用する結着物質に含まれる金属酸化物と同様の化合物で同様の作用を有している。また、本発明の電極板ＩＩを形成する集電体は前述の通り、本発明の電極板Ｉの集電体を形成する集電体と同様である。

また、上述する本発明の電極板Ｉにおいて記載する、リチウムイオン挿入脱離可能な活物質粒子（ドープされていない活物質粒子）、リチウムイオン挿入脱離可能な活物質粒子（ドープされた活物質粒子）、ナトリウムイオン挿入脱離可能な活物質粒子(ドープされていない活物質粒子)、ナトリウムイオン挿入脱離可能な活物質粒子(ドープされた活物質粒子)に関する事項は、本発明の電極板ＩＩにおける核体に適用される。

また、上述する本発明の電極板Ｉにおいて記載する、（態様ａ）リチウムなどのアルカリ金属の挿入脱離を示さず、かつ、ドープされていない金属酸化物の態様、（態様ｂ）リチウムなどのアルカリ金属の挿入脱離が可能であり、かつ、ドープされていない金属酸化物の態様、（態様ｃ）リチウムなどのアルカリ金属の挿入脱離を示さず、かつ、ドープされた金属酸化物の態様、（態様ｄ）リチウムなどのアルカリ金属の挿入脱離が可能であり、かつ、ドープされた金属酸化物の態様に関する事項は、本発明の電極板ＩＩにおける包囲体に適用される。

【００９２】

また、核体を形成する活物質粒子が、包囲体に含まれる金属酸化物に包囲されることによって、集電体上に存在することから、出入力特性の向上という効果については、本発明の電極板ＩＩは、前述の本発明の電極板Ｉと同様である。また核体と包囲体とを有する本発明の電極板ＩＩは、包囲体のうち、集電体近傍の包囲体が集電体の表面に繋がっていることから、電極活物質層と集電体との間における電子の移動がスムーズである点についても同様である。

【００９３】

（１）電極活物質層の構造

本発明の電極板ＩＩに形成される電極活物質層の構造を、図３を用いて説明する。図３中の（３Ａ）は、本発明における電極板ＩＩを集電体面に略垂直に切断した際の断面を示す模式図であり、（３Ｂ）は、本発明の電極板ＩＩにおける電極活物質層の表面を示す模式図である。

図３中の（３Ａ）の電極活物質層２の構造においては、電極活物質層２には、（３Ａ）に示すとおり、電極活物質層２内に分散する複数の核体６と、これらの複数の核体６を包囲する包囲体７とが存在している。電極活物質層２において、核体６は活物質粒子から形成され、包囲体７は金属酸化物を含んで形成されている。核体６を形成している活物質粒

子は１次粒子であってもよく、２次粒子であってもよく、これらの混在であってもよい。集電体１近傍に存在する包囲体７は、集電体１表面と繋がっており、これによって集電体１上に、直接に電極活物質層２を備える本発明の電極板ＩＩ（１０）が完成される。また、電極活物質層２には、随所に空隙８が存在しており、これによって本発明の電極板ＩＩ（１０）を用いて電池を構成した際に、非水電解液が空隙８を通って電極活物質層２内部へ浸透するのを容易にする。

図３中の（３Ｂ）は、電極活物質層２の表面を示す模式図である。電極活物質層２の表面は、主として包囲体７に覆われ、またところどころに核体６が露出している。また電極活物質層３の表面には、随所に空隙８が存在する。

【００９４】

電極活物質層２において、上記核体６を包囲する包囲体７は、複数の包囲体７であって、１つの包囲体７には１つ又は複数の核体６が包囲されており、これらの複数の包囲体７のうち、隣接する包囲体７同士の一部が互いに繋がっていてよい。あるいは、上記核体６を包囲する包囲体７は、個の区別なく連続的に繋がって一体をなしていてもよい。あるいは、本発明の電極板ＩＩにおける電極活物質層２において、上記複数の包囲体７と、上記個の区別なく連続する包囲体７とが、混在していてもよい。

【００９５】

電極活物質層２において、上記包囲体７は、包囲体７自体の態様、例えば大きさ、形状、分布について特に限定されない。例えば包囲体７は、微小な粒子状であってもよい。そして、その場合、多数の微小な粒子状の金属酸化物である包囲体が、核体６である電極活物質の１つ、又は２以上の集合体の全面又は一部を取り囲むよう包囲していてよい。また、このとき、微粒子状の包囲体は、互いに接合していてもよい。

また、包囲体７は、非粒子状であってよい。このとき、包囲体７は、核体６である電極活物質の間隙を、空隙を残して埋め込まれた連続体であってもよい。該連続体は、複数の核体６を、空隙を残して包囲するものであるが、個々の核体６をみたときに、１つの核体６の表面全面が連続体である包囲体７に包囲されていてもよいし、あるいは１つの核体６の表面において、連続体である包囲体７に包囲されていない面が存在していてもよい。

【００９６】

包囲体７は、核体６の２以上の集合体を包囲する膜状、ひだ状、又はこぶ状の連続的な被覆層を構成していてもよい。上記被覆層は、複数の核体６を、空隙を残して包囲するものであるが、個々の核体６をみたときに、１つの核体６の表面全面が被覆層をなす包囲体７に包囲されていてもよいし、あるいは１つの核体６の表面において、被覆層である包囲体７に包囲されていない面が存在していてもよい。また、包囲体７の表面は、走査型電子顕微鏡で例えば倍率５万倍程度で拡大観察した際に、例えば、滑らかな面で観察されるもの、定形・不定形問わず無数の突起が密集しているもの、あるいはこれらの組み合わせなどであってよく、その表面状態は何ら限定されない。

【００９７】

以上に例示する包囲体の形状、及び包囲体が核体を包囲する態様は、本発明の電極板ＩＩを何ら限定するものではない。即ち、本発明の電極板ＩＩの電極活物質層における包囲体は、核体の少なくとも一部を包囲し、かつ、包囲体同士が繋がり、あるいは包囲体が連続体であり、加えて、包囲体のうち集電体近傍の包囲体が集電体の表面に繋がることによって、核体を集電体上に固着させ、電極活物質層を構成するものであればよい。

本発明の電極板ＩＩの電極活物質層における包囲体が粒子形状であると、非粒子形状であると、を問わず、隣接する包囲体同士の一部が互いに繋がっている本発明の電極板ＩＩにおいて、該隣接する包囲体同士の繋がりが、結晶格子が連続する箇所を含む場合には、電極活物質層の膜密着性が向上し、これによって出入力特性の向上に寄与するため望ましい。包囲体同士の少なくとも一部において結晶格子が連続するか否かは、前述した隣接する結着物質同士において結晶格子が連続するか否かの確認方法と同様である。

【００９８】

本発明の電極板ＩＩにおける電極活物質層の構造は、核体と、包囲体により構成される

、いわゆる二重構造により構成することができる。この二重構造は、走査型電子顕微鏡写真から確認することができる。また、その二重構造は、後述する電極板の製造方法からも理解することができる。すなわち、電極板の製造方法は、電極活物質粒子を含有する電極活物質層形成液を集電体上に塗布して塗膜を形成し、その塗膜内で包囲体をなす金属酸化物を析出させる。その際、塗膜を形成した集電体上において、塗膜に含まれる既存の電極活物質粒子を核体となし、これを包囲するように、核体の周囲に包囲体をなす金属酸化物が生成される。この結果、上記二重構造が形成される。

核体と包囲体により構成される上記二重構造について、特に核体と包囲体との界面について着目すると、１つの特徴が存在する。核体をなす物質である活物質粒子は、結晶性の金属化合物あるいは結晶性の材料を含んで形成されていてよい。また、包囲体に含まれる金属酸化物は、非晶性の金属酸化物である態様、あるいは結晶性の金属酸化物である態様が含まれる。特に、包囲体が、リチウムイオン挿入脱離を示す場合には、該包囲体は、結晶性の金属酸化物を含むものであると理解される。ここで、結晶性の核体を結晶性の金属酸化物を含む包囲体が包囲したとき形成される両者の界面において、両者の結晶格子が連続する領域と、不連続な領域とが存在することが確認された。また特に、核体の結晶格子と、包囲体の結晶格子が異なる場合には、両者の界面全域において、両者の結晶格子は不連続となる。尚、上記結晶格子の連続性については、透過型電子顕微鏡により、その結晶格子を観察することにより、確認することができる。

【００９９】

本発明者らは、前述する結晶格子が不連続な領域の存在が、サイクル特性の向上に寄与するということを推察した。非水電解液二次電池用電極板は、リチウムイオンなどのアルカリ金属イオンが活物質粒子の結晶構造に繰り返し挿入脱離するうちに、該結晶構造が劣化し、あるいはさらに破壊され、サイクル特性が低下する。前述する結晶構造の劣化・破壊は、結晶構造の連続する結晶格子に沿って発生すると考えられる。両者の結晶格子が不連続な領域が存在するようになると、核体と包囲体のそれぞれで生じた結晶構造の劣化が、互いに影響を及ぼしづらくなるものと推察される。また繰り返しの挿入脱離により核体の表面に亀裂が入ろうとした場合、その周囲に包囲体に含まれる金属酸化物がいるので、該金属酸化物が、リチウムイオン挿入脱離しない金属酸化物であっても、亀裂の進行を遅らせることが可能であると推察される。その結果、本発明の電極板ＩＩのサイクル特性は低下し難く、良好なサイクル特性が示されるものと推察される。換言すると、本発明の電極板ＩＩにおける上記二重構造が、サイクル特性の向上に寄与すると推察される。実際、上記二重構造の示されない従来の電極板と比較して、本発明のサイクル特性が向上することは、後述する実施例１等においても確認されている。

尚、上述する本発明の電極板ＩＩにおけるサイクル特性に関する推察は、上述する特徴（ｉｉｉ）あるいは特徴（ｉｖ）を備える本発明の電極板ＩＩ、特徴（ｉｉｉ）および特徴（ｉｖ）を備える本発明の電極板ＩＩのいずれにおいても、同様である。

【０１００】

（２）活物質粒子と金属酸化物の割合、電極活物質層中のその他の材料、電極活物質層の厚み

本発明の電極板ＩＩにおける「核体と包囲体との割合」は上記「活物質粒子と結着物質の割合」の記載が適用される。また、本発明の電極板ＩＩにおける電極活物質層におけるその他の材料および電極活物質層の厚み」については、第１の態様の「本発明の電極板Ｉ」で記載した内容と同様である。

（３）金属酸化物の充放電電位、金属酸化物のリチウムイオンの挿入脱離

本発明の電極板ＩＩにおける「金属酸化物の充放電電位、金属酸化物のリチウムイオン挿入脱離」については、第１の態様の「本発明の電極板Ｉ」で記載した内容と同様である。

（４）電極板ＩＩ

本発明の電極板ＩＩは、非水電解液二次電池の正極板又は負極板のいずれか一方、あるいは正極板及び負極板の双方に用いることができる。

本発明の電極板ＩＩを正極板として使用する場合には、包囲体に含まれる金属酸化物を有さず、樹脂製結着材のみを用いた場合と比較して出入力性能が高い。また、本発明の電極板ＩＩは、包囲体に含まれる金属酸化物を活物質としても作用させるよう設計することにより電極中における活物質の割合を実質的に多くすることが可能である。上記設計によれば、本発明の電極板ＩＩは、電極板の放電容量を増大させることが可能となる点で非常に優れる。さらに、本発明の電極板ＩＩの一部を形成する包囲体には多くの金属酸化物が適用できるという点で用途範囲が広く、加えて、従来の負極板と合わせて使用できる点から好ましい。

【０１０１】

また、本発明の電極板ＩＩを負極板として使用する場合には、上記正極板と同様に出入力性能が高く、かつ、電極容量を増大させることが可能な点で優れている。加えて、本発明の電極板ＩＩは、銅やアルミなどの金属基板と金属酸化物との密着性が優れ、さらには負極活物質粒子の周囲に存在する金属酸化物膜がＳＥＩ（solid electrolyte interface）として機能し、その結果、サイクル特性が良好になるという観点から好ましい。本発明の電極板IIは、正負両極に用いられた場合には、高速充放電が可能な上、サイクル特性が良好になるなどの望ましい効果が発揮される。

尚、第２の態様である本発明の電極板IIの出入力特性に関する評価については、前述する、第１の態様である本発明の電極板Ｉについて記載した内容と同様である。

【０１０２】

〔３〕非水電解液二次電池用電極板の製造方法

本発明の電極板の製造方法（以下、本電極板の製造方法ということがある）について説明する。本電極板の製造方法は、まず、金属酸化物の前駆体となる金属元素含有化合物、該金属元素含有化合物を溶解する溶媒及び活物質粒子、あるいはさらに任意の添加材を含む、電極活物質層形成液を調製する。そして本電極板の製造方法は、上記電極活物質層形成液を集電体表面の所望の領域に塗布して塗膜を形成する塗布工程（以下、単に「塗布工程」ということがある）と、その後に行われる、該塗膜より電極活物質層を形成する電極活物質層形成工程（以下、単に「電極活物質層形成工程」ということがある）とを含む。

上記電極活物質層形成工程は、上記塗膜に含まれる溶媒を除去するとともに、上記塗膜中に含有される金属元素含有化合物を反応させて金属酸化物を生成し、該金属酸化物により上記活物質粒子を上記集電体上に固着させて、上記集電体上に該金属酸化物と上記活物質粒子とを含有する電極活物質層を形成する工程とすることができる。

【０１０３】

また、上記塗布工程と上記電極活物質層形成工程との間に、プレス工程などの任意の工程を設け、塗膜中の溶媒を除去した後に、電極活物質層形成工程を実施してもよい。即ち、電極活物質層形成工程は、予め溶媒の除去された塗膜中に含有される金属元素含有化合物を反応させて金属酸化物を生成し、該金属酸化物により上記活物質粒子を上記集電体上に固着させて、上記集電体上に該金属酸化物と上記活物質粒子とを含有する電極活物質層を形成する工程とすることもできる。

尚、本電極板の製造方法は、正極板を製造する場合には、正極活物質層を集電体上に積層形成するために、上記電極活物質層形成液には、正極活物質粒子及びこれに適した金属元素含有化合物を添加し、また負極板を製造する場合には、負極活物質層を集電体上に積層形成するために、電極活物質層形成液には、負極活物質粒子及びこれに適した金属元素含有化合物を添加する。以下、本電極板の製造方法において、「正極」及び「負極」を、まとめて「電極」と記載する場合がある。

【０１０４】

従来の樹脂製結着材を用いるスラリー状の電極活物質層形成液とは異なり、本電極板の製造方法において用いられる、金属元素含有化合物及び活物質粒子を含有して調製される電極活物質層形成液は、含有される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、従来の電極活物質層形成液では、粘度の著しい向上のため使用困難であった粒子径の小さい活物質粒子を、本電極板の製造方

法により、使用することが可能になる。また本電極板の製造方法は、上記電極活物質層形成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となり、電極活物質層の薄膜化も可能になる。

以上のとおり、本電極板の製造方法によれば、電極板の出入力特性の向上へのアプローチである、粒子径の小さい活物質粒子の使用、及び電極活物質の薄膜化のいずれもが、容易に実現可能となる。したがって、本電極板の製造方法によれば、粒子径の小さい活物質粒子を使用し、あるいはまた、電極活物質層の厚みを小さく設計することによって、さらに出入力特性が向上した非水電解液二次電池用電極板を、容易に製造することが可能である。ただし、本電極板における出入力特性の向上は、活物質粒子の粒子径、および電極活物質層の厚みに限定されず、広範な設計において示され得る。

【０１０５】

上記電極活物質層形成工程は、例えば、加熱工程、減圧乾燥工程、減圧加熱工程、あるいはこれらの組み合わせなどが例示されるが、これらに限定されず、集電体上に塗布された電極活物質層形成液により形成された塗膜を電極活物質層として形成可能な手段を実施する工程であれよい。例えば、上記電極活物質層形成工程は、上記塗膜中に含有される溶媒を除去する手段を実施し、次いで金属元素含有化合物を反応させる手段を実施する、電極活物質層形成後にプレス工程を追加するなど、２以上の手段を含んでもよい。

上記電極活物質層形成工程が、加熱手段を実施する加熱工程である場合には、本電極板の製造方法は、金属元素含有化合物が溶解する上記電極活物質層形成液を集電体上に塗布し、該金属元素含有化合物の熱分解開始温度以上の範囲の温度で加熱して熱分解させ、これに含まれる金属元素を酸化せしめて金属酸化物を生成することができる。上記電極活物質層形成工程において、集電体上に生成される金属酸化物は、電極活物質層形成液中に含まれる活物質粒子を抱き込むように集電体上で塗膜化するため、活物質粒子を集電体上に固着させることができる。上記電極活物質層形成液中に含まれる活物質粒子、あるいはさらに導電材粒子は、上記固着態様１に加え、固着態様２として示すように、粒子同士の直接の接触が良好に保たれた状態で固着される態様が含まれる。

【０１０６】

このように、固着態様１及び２に示されるような固着の状態を可能とする要因は、本電極板の製造方法において、金属元素含有化合物が溶媒に溶解されていること、かつ、活物質粒子等を混合した電極活物質層形成液を集電体上に塗布して電極活物質層を形成する際に、加熱などの手段により溶媒が除去され、生成される金属酸化物（結着物質）が、粒子間、あるいは粒子同士が直接に接触する接触部分の周囲に生成されることにあると推察される。この結果、本電極板の製造方法は、導電性が良好で電気抵抗を低く保つことが可能な電極板を製造することができる。尚、本電極板の製造方法において、電極活物質層形成液中に含まれる金属元素含有化合物は、溶媒に溶解した状態のものも含めて金属元素含有化合物という。

【０１０７】

（１）活物質粒子

上記電極活物質層形成液に含有される活物質粒子は、上記「本発明の電極板Ｉ」と「本発明の電極板ＩＩ」で既に説明した正極活物質粒子、あるいは負極活物質粒子と同様である。したがって、上述の活物質粒子の記載に準じ、本電極板の製造方法によって製造される電極板が、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされている活物質粒子を含有する態様であるか否かによって、選択される活物質粒子を決定してよい。尚、本電極板の製造方法に用いられる電極活物質層形成液は、従来の樹脂製結着材を用いた電極活物質層形成液に比べて、平均粒径の小さい活物質粒子を用いた場合であっても粘度調整が容易である。特に、本電極板の製造方法に用いられる電極活物質層形成液は、活物質粒子の粒子径が１０μｍ以下、さらには１μｍ以下の小さいサイズのものを用いても、塗布性が低下するほどの粘度の上昇がみられないという望ましい特徴を有している。したがって、用いられる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。

【０１０８】
（２）金属元素含有化合物
上記電極活物質層形成液中に溶解される金属元素含有化合物は、電極活物質層中に含有され、結着物質に含まれる金属酸化物として活物質粒子同士を固着させる作用を発揮し、また、活物質粒子を集電体上に固着させる作用を発揮する金属酸化物の前駆体である。したがって、上記金属元素含有化合物は、溶液中に溶解された状態で基板上に塗布され、熱分解開始温度以上の範囲の温度で加熱されたときに、上述する金属酸化物を生成することができるものであれば特に限定されない。尚、「結着物質に含まれる金属酸化物」とは、結着物質を主として形成する金属酸化物であって、実質的に結着物質である金属酸化物、および、任意の元素または材料とともに結着物質に含まれる金属酸化物のいずれをも含む。尚、結着物質に含まれる上記任意の元素または材料は、金属酸化物の固着作用が発揮され得る限度において、結着物質に含まれることが望ましい。
尚、上記のとおり、本発明の電極板における結着物質に含まれる金属酸化物は、リチウムイオン挿入脱離を示す金属酸化物であってもよい。使用する金属元素含有化合物から生成される金属酸化物が、リチウムイオン挿入脱離を示すか否かは、予備実験において、金属元素含有化合物を含有する溶液を基板上に塗布してこれを加熱することによって金属酸化物を形成し、上記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。
また、上記のとおり、本発明の電極板における結着物質に含まれる金属酸化物は、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされている金属酸化物である態様と、ドープされていない金属酸化物である態様とが含まれる。
【０１０９】
結着物質に含まれる金属酸化物として、ドープされていない金属酸化物を形成する場合には、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の群から選択されるいずれか１つ、又は２つ以上の金属元素を含有する化合物であればよい。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から５周期に属する金属元素が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。
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、酢酸塩、リン酸塩、臭素酸塩、炭酸塩等を挙げることができる。これらの中でも入手が容易な塩化物、硝酸塩、酢酸塩の使用が好ましく、特に安価な硝酸塩の使用が好ましい。
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、酢酸スカンジウム、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、酢酸クロム、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（III）、酢酸鉄（II）、硝酸鉄（III）、硫酸鉄（II）、硫酸アンモニウム鉄（III）、塩化コバルト、硝酸コバルト、酢酸コバルト、塩化ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、塩化銅、硝酸銅、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、硝酸イットリウム、塩化イットリウム、塩化酸化ジルコニウム、硝酸酸化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム、塩化銀、酢酸銀、硝酸インジウム、酢酸インジウム、硫酸スズ、塩化セリウム、酢酸セリウム、硝酸セリウム、シュウ酸セリウム、硝酸二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、酢酸鉛、硝酸鉛、ヨウ化鉛、リン酸鉛、硫酸鉛、塩化ランタン、酢酸ランタン、硝酸ランタン、硝酸ガドリニウム、塩化ストロンチウム、酢酸ストロンチウム、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、酢酸パラジウム、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、酢酸バリウム、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。

【０１１０】

前述のとおり、本発明の製造方法において用いられる金属元素含有化合物は、該化合物内に炭素が含まれていない、無機金属元素含有化合物であってもよいし、あるいは該化合物内に炭素が含まれている有機金属元素含有化合物であってもよい。上記に例示されない有機金属化合物の例としては、チタンジイソプロポキシビス（アセチルアセトネート）、チタンキレート剤も好適である。以下、無機金属元素含有化合物と有機金属含有化合物とを併せて「金属元素含有化合物」ということがある。

【０１１１】

また結着物質に含まれる金属酸化物として、ドープされていない金属酸化物であって、リチウムイオン挿入脱離を示す金属酸化物を電極活物質層中に形成する場合には、上記金属元素含有化合物の例としては、リチウム元素含有化合物と、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄又はチタンから選択されるいずれかの金属元素を含む金属元素含有化合物の１種あるいは２種以上との組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

また金属元素含有化合物としては、リチウム元素あるいはコバルト等の他の金属元素の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、過塩素酸塩、酢酸塩、リン酸塩、臭素酸塩、炭酸塩等を挙げることができる。これらの中でも、塩化物、硝酸塩、酢酸塩は汎用品として入手が容易なので好適に使用することができ、特に硝酸塩は種々の集電体に対して製膜性がよいのでより好適に使用することができる。

【０１１２】

以下に、集電体上に金属酸化物として、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiFeO_2$、$Li_4Ti_5O_{12}$をそれぞれ生成するための金属元素含有化合物について記載する。

【０１１３】

例えば、集電体上に金属酸化物として、$LiCoO_2$を生成するための金属元素含有化合物としては、Ｌｉ元素含有化合物、及びＣｏ元素含有化合物を主原料として組み合わせて用いることができ、さらに、必要に応じてその他の原料を上記主原料と組み合わせて用いることもできる。上記Ｌｉ元素含有化合物としては、例えば、クエン酸リチウム四水和物、過塩素酸リチウム三水和物、酢酸リチウム二水和物、硝酸リチウム、及びりん酸リチウム等が挙げられ、また、Ｃｏ元素含有化合物としては、例えば、塩化コバルト（II）六水和物、蟻酸コバルト（II）二水和物、コバルト（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二水和物、酢酸コバルト（II）四水和物、しゅう酸コバルト（II）二水和物、硝酸コバルト（II）六水和物、塩化コバルト（II）アンモニウム六水和物、亜硝酸コバルト（III）ナトリウム、及び硫酸コバルト（II）七水和物等が挙げられる。主原料として用いるＬｉ元素含有化合物、及びＣｏ元素含有化合物の組み合わせ割合（Ｌｉ：Ｃｏ＝Ｘ：１）は、特に限定されないが、１≦Ｘ＜２であることが好ましく、１≦Ｘ≦１．２であることがより好ましい。

【０１１４】

また例えば、集電体上に金属酸化物として、$LiNiO_2$を生成するための金属元素含有化合物としては、Ｌｉ元素含有化合物、及びＮｉ元素含有化合物を主原料として組み合わせて用いることができ、さらに、必要に応じてその他の原料を上記主原料と組み合わせて用いることもできる。Ｌｉ元素含有化合物の例は、上述する$LiCoO_2$を生成する場合と同様であり、また、Ｎｉ元素含有化合物としては、例えば、塩化ニッケル（II）六水和物、酢酸ニッケル（II）四水和物、過塩素酸ニッケル（II）六水和物、臭化ニッケル（II）三水和物、硝酸ニッケル（II）六水和物、ニッケル（II）アセチルアセトナート二水和物、次亜りん酸ニッケル（II）六水和物、及び硫酸ニッケル（II）六水和物等が挙げられる。主原料として用いるＬｉ元素含有化合物、及びＮｉ元素含有化合物の組み合わせ割合（Ｌｉ：Ｎｉ＝Ｘ：１）は、特に限定されないが、１≦Ｘ＜２であることが好ましく、１≦Ｘ≦１．２であることがより好ましい。

【０１１５】
例えば、集電体上に金属酸化物として$LiMn_2O_4$を生成するための金属元素含有化合物としては、Ｌｉ元素含有化合物、及びＭｎ元素含有化合物を主原料として組み合わせて用いることができ、さらに、必要に応じてその他の原料を上記主原料と組み合わせて用いることもできる。Ｌｉ元素含有化合物の例は、上述する$LiCoO_2$を生成する場合と同様であり、また、Ｍｎ元素含有化合物としては、例えば、酢酸マンガン（III）二水和物、硝酸マンガン（II）六水和物、硫酸マンガン（II）五水和物、しゅう酸マンガン（II）二水和物、及びマンガン（III）アセチルアセトナート等が挙げられる。主原料として用いるＬｉ元素含有化合物、及びＭｎ元素含有化合物の組み合わせ割合（Ｌｉ：Ｍｎ＝Ｘ：１）は、特に限定されないが、０．５≦Ｘ＜１であることが好ましく、０．５≦Ｘ≦０．６であることがより好ましい。

【０１１６】
例えば、集電体上に金属酸化物として$LiFeO_2$を生成するための金属元素含有化合物としては、Ｌｉ元素含有化合物、及びＦｅ元素含有化合物を主原料として組み合わせて用いることができ、さらに、必要に応じてその他の原料を上記主原料と組み合わせて用いることもできる。Ｌｉ元素含有化合物の例は、上述する$LiCoO_2$を生成する場合と同様であり、また、Ｆｅ元素含有化合物としては、例えば、塩化鉄（II）四水和物、クエン酸鉄（III）、酢酸鉄（II）、しゅう酸鉄（II）二水和物、硝酸鉄（III）九水和物、乳酸鉄（II）三水和物、及び硫酸鉄（II）七水和物等が挙げられる。主原料として用いるＬｉ元素含有化合物、及びＦｅ元素含有化合物の組み合わせ割合（Ｌｉ：Ｆｅ＝Ｘ：１）は、特に限定されないが、１≦Ｘ＜２であることが好ましく、１≦Ｘ≦１．２であることがより好ましい。

【０１１７】
例えば、集電体上に金属酸化物として$Li_4Ti_5O_{12}$を生成するための金属元素含有化合物としては、Ｌｉ元素含有化合物、及びＴｉ元素含有化合物を主原料として組み合わせて用いることができ、さらに、必要に応じてその他の原料を上記主原料と組み合わせて用いることもできる。Ｌｉ元素含有化合物の例は、上述する$LiCoO_2$を生成する場合と同様であり、また、Ｔｉ元素含有化合物としては、例えば、四塩化チタン、及びチタンアセチルアセトナート等が挙げられる。主原料として用いるＬｉ元素含有化合物、及びＴｉ元素含有化合物の組み合わせ割合（Ｌｉ：Ｔｉ＝Ｘ：１）は、特に限定されないが、０．８≦Ｘ＜２であることが好ましく、０．８≦Ｘ≦１であることがより好ましい。

【０１１８】
前述する電極活物質層形成液において、溶媒中における、添加される１種又は２種以上の金属元素含有化合物の添加量の合計の比率は、０．０１～５ｍｏｌ／Ｌが好ましく、０．１～２ｍｏｌ／Ｌがより好ましい。上記濃度が０．０１ｍｏｌ／Ｌ以上であることにより、集電体と該集電体表面で生成される電極活物質層とが良好に密着し、活物質粒子の固着が図られる。また、上記濃度が、５ｍｏｌ／Ｌ以下であることにより、上記電極活物質層形成液は集電体表面へ良好に塗布できる程度の良好な粘度を維持することができ、均一な塗膜が形成される。

【０１１９】
次に、結着物質に含まれる金属酸化物として、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされている金属酸化物を形成する場合について説明する。
半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされている金属酸化物を形成する場合には、上述する電極活物質形成液に、さらにドープを予定する金属元素を含有するドープ用金属元素含有化合物を溶解させればよい。特に、
結着物資に含まれる金属酸化物として、リチウムイオン挿入脱離可能な金属酸化物であって、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされている金属酸化物を形成する場合には、例えば、リチウム元素含有化合物と、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄又はチタンから選択されるいずれかの金属元素を含む金属元素含有

化合物の１種あるいは２種以上との組み合わせと、適切なドープ用金属元素含有化合物を溶媒に溶解させ、さらに活物質粒子などを含有させることによって電極活物質形成液を調整することができる。

【０１２０】

結着物質に含まれる金属酸化物において、リチウムなどのアルカリ金属以外の金属元素の一部とアルミニウムとを置換させたい場合には硝酸アルミニウム、塩化アルミニウムなどをドープ用金属元素含有化合物として用いることができる。

また、同様に、リチウムなどのアルカリ金属以外の金属元素の一部とホウ素とを置換させたい場合にはホウ酸などを、また、リチウムなどのアルカリ金属以外の金属元素の一部とマグネシウムとを置換させたい場合には酢酸マグネシウム、硝酸マグネシウムなどを、また、リチウムなどのアルカリ金属以外の金属元素の一部とナトリウムとを置換させたい場合には塩化ナトリウムなどを、また、リチウムなどのアルカリ金属以外の金属元素の一部とケイ素とを置換させたい場合には珪酸などを、また、リチウムなどのアルカリ金属以外の金属元素の一部とリンとを置換させたい場合にはリン酸などを、また、リチウムなどのアルカリ金属以外の金属元素の一部とすずとを置換させたい場合には酢酸スズ、塩化スズなどを、また、リチウムなどのアルカリ金属以外の金属元素の一部とカルシウムとを置換させたい場合には塩化カルシウム、硝酸カルシウム、炭酸カルシウムなどを、ドープ用金属元素含有化合物として用いることができる。ドープ用金属元素含有化合物の配合量は、形成が予定されるドープされた金属酸化物における金属元素の置換の比率を勘案して、適宜決定してよい。

【０１２１】

（３）その他の添加材

また上記電極活物質層形成液には、前述する活物質粒子及び金属元素含有化合物以外にも、導電材あるいは、本発明の電極板の効果を損なわない範囲において、その他の添加材を添加してもよい。上記導電材及びその他の添加材は、本発明の電極板の電極活物質層の説明において記載した内容と同様のものを用いることができる。導電材を電極活物質層形成液に添加する場合には、集電体表面上において生成される活物質粒子、あるいは活物質粒子及び形成が予定される金属酸化物の総量１００重量部に対して、導電材の添加量が５重量部～２０重量部であることが望ましい。尚、該２０重量部の記載は２０重量を超えて導電材を添加することを除外する趣旨ではない。

【０１２２】

尚、本発明の電極板における電極活物質層は、金属酸化物が含まれる結着物質に加えて、さらに樹脂材料、特には樹脂製結着材が含浸されていることを禁止するものではない。したがって、電極活物質層に樹脂製結着材などの樹脂材料を含浸透させる工程を、後述する電極活物質層形成工程の後にさらに追加してもよく、あるいは、電極活物質層形成液中に、電極活物質層に残存可能な樹脂材料を予め添加しておいてもよい。

【０１２３】

（４）溶媒

上記電極活物質層形成液を調製するために用いられる溶媒としては、特に限定されないが、例えば、水、あるいは、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、及びこれらの混合溶媒等を挙げることができる。

尚、上記電極活物質層形成液は、集電体上に形成が予定される電極活物質層における活物質粒子、金属酸化物、あるいはさらに必要に応じて導電材などのその他の添加材が必要量含まれるように考慮して、これらの配合量が決定される。その際、電極活物質層形成液に含有される材料（即ち、活物質粒子、金属元素含有化合物、必要に応じて溶解されるドープ用金属元素含有化合物及び任意の添加材）の比率は、塗布工程において集電体上への塗布性及び、電極活物質層形成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、電極活物質層形成液を１００重量％としたときに、含有される溶質の総量は、３０～７０重量％となるよう調整される。次に、以上のとおり調製された電極活物質層形成液を、集電体上に塗布して塗膜を形成する。尚、本電極板の製造方法において用いられる集電体は、上記第１の態様の「本発明の電極板Ｉ」と第２の態様の「本発明の電極板II」で記載した集電体と同様である。

【０１２４】

（５）塗布工程

本電極板の製造方法における塗布工程では、溶液の塗布方法として公知の塗布方法を、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上記電極活物質層形成液を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、塗布方法は、上記方法以外であって例えば手動で塗布する方法も可能である。尚、本電極板の製造方法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。

【０１２５】

上記電極活物層形成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。本電極板の製造方法における電極活物質層は、前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、最終的な電極活物質層の厚みが３００ｎｍ～１５０μｍ、特には５００ｎｍ～１００μｍ程度となるように薄く塗布してよい。以上の通り、基板に電極層形成用溶液を塗布することにより、結着物質である金属酸化物の前駆体である金属元素含有化合物が含有される電極活物質層形成用の塗膜が形成される。

【０１２６】

上記塗布工程と、電極活物質層形成工程との間、あるいは、電極活物質層形成工程の後には、さらにプレス工程を実施してもよい。上記プレス工程は、集電体上に形成された上記電極活物質層形成用塗膜を、必要に応じて乾燥させて溶媒を除去し、その後、プレスすることによって実施することができる。したがって、プレス工程後に電極活物質層形成工程を実施する場合には、該電極活物質層形成工程前に予め、塗膜中の溶媒の一部又は全部が除去されていてよい。プレス方法は、従来の樹脂製結着材が含まれるスラリー状の電極活物質層形成液を集電体上に塗布して乾燥させ、次いで実施されるプレスと同様の方法で実施することができるが、これに限定されない。このように本電極板の製造方法は、プレス工程を実施することによって、最終的に製造される電極板における電極活物質層の空隙率を調整し、また体積当たりのエネルギー密度を増加させることができる。

【０１２７】

（６）電極活物質層形成工程

次に、上記塗布工程において形成された塗膜から電極活物質層を形成するための電極活物質層形成工程について、該塗膜を加熱する加熱工程を例に説明する。該加熱工程は、上記塗膜中に存在する金属元素含有化合物を熱分解するとともに酸化させ、かつ、該塗膜中に含まれる溶媒を除去することを目的で行われる（ただし、加熱工程前にプレス工程を実施する場合には、溶媒は実質的にはプレス前における乾燥で予め除去されている）。電極活物質層形成液に、ドープ用金属元素含有化合物が溶解されている場合には、ドープ用金属元素含有化合物も熱分解されるよう加熱温度の設定に留意する。

加熱方法としては、後述する加熱温度で、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、加熱工程は、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。上記加熱温

度は用いられる金属元素含有化合物の種類によって異なるが、上記塗膜を通常１５０℃～８００℃の温度範囲において加熱することにより良好に金属元素含有化合物の熱分解が行われ、速やかに金属酸化物が生成される。生成された金属酸化物がリチウムなどのアルカリ金属イオン挿入脱離を示す場合には結晶性の金属酸化物であると理解される。

【０１２８】

ここで一般的に、結晶性の金属酸化物を生成する場合には、少なくとも約８００℃以上の温度で上記塗膜を加熱する必要がある。これに対し、本電極板の製造方法において、７００℃以下、さらには６００℃以下、特には、４００℃以下という低い加熱温度においても、結晶性の金属酸化物が生成されるのは、本電極板の製造方法の特徴的な点の１つといえる。尚、上記結晶性の金属酸化物には、微結晶状態のものも含まれる。

【０１２９】

本発明者らは、上記電極活物質層形成液と、活物質粒子が含まれない以外は、上記電極活物質層形成液と同様に調整した試験液を用いて、本電極板の製造方法についてさらに研究した。即ち、上記試験液として、リチウムイオン挿入脱離を示す結晶性の金属酸化物を生成しうる金属元素含有化合物を含む試験液を調整した。そして、該試験液を用いて本電極板の製造方法における塗布工程、及び加熱工程を実施した場合に、リチウムイオン挿入脱離を示す結晶性の金属酸化物（以下、「金属酸化物Ａ」という）が生成されることを確認した。同様に、活物質粒子が含まれる電極活物質層形成液を用いて、集電体上に、結着物質であるリチウムイオン挿入脱離を示す結晶性の金属酸化物（以下、本段落において「金属酸化物Ｂ」という）を含む電極活物質層を形成した。ここで、金属酸化物Ａと金属酸化物Ｂとの放電容量（μＡｈ）を比較すると、金属酸化物Ｂは、金属酸化物Ａよりも優れた放電容量を示すことが見出された。金属酸化物Ｂに示される放電容量（μＡｈ）は、金属酸化物Ｂの理論値に極めて近い値まで示される傾向にある。７００℃以下、さらには６００℃以下、特には、４００℃以下という低い加熱温度において、このように放電容量の高い（即ち、結晶性の優れた）金属酸化物を生成することができるという点は、本電極板の製造方法の特筆すべき有利な点である。

【０１３０】

上記加熱温度と、生成される金属酸化物の結晶性の発達との関係は、以下のとおり推測される。即ち、電極活物質層形成液中には、活物質粒子が含有されているため、生成される金属酸化物は、該活物質粒子の結晶性に追従して、７００℃以下、さらには６００℃以下、特には、４００℃以下の加熱温度であってもリチウムイオン挿入脱離が可能で、結晶性の高い金属酸化物となると推測される。特に、生成される金属酸化物と混合される活物質粒子の化学組成が同じ場合には、この追従作用が顕著であると推測される。

上記加熱工程は、加熱温度を４００℃以下で実施することにより、集電体の選択範囲が広がり、種々の集電体上に電極活物質層を直接に形成することができる点、及び、実施温度が低いという点からコストメリットが発揮されるため、好ましい。

尚、上記加熱温度は、予備的に、使用が予定される金属元素含有化合物が溶解された溶液を適当な基板上に塗布して加熱し、基板上に積層される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る。そして、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。即ち、本電極板の製造方法において「金属元素含有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が分解され、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。

【０１３１】

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、活物質粒子、導電材などの耐熱性も考慮することが望ましい。たとえば、一般的に正極板の集電体として用いられるアルミ箔の耐熱性は、６６０℃前後であるため、上記加熱温度が６６０℃を超える場合には、集電体を損傷するおそれがある。したがって、用いられる集電体、活物質粒子などを先に決定し、これらの耐熱性を考慮して、これらの耐熱温度と熱分解

開始温度から、金属元素含有化合物を選択してもよい。即ち、電極活物質層形成液に、導電材などの任意の添加剤が含有される場合であって、当該添加剤を形成される電極活物質中に残存させる予定の場合には、当該添加剤の耐熱温度以下の温度範囲を選択することが好ましい。尚、本電極板の製造方法に関し、「加熱温度」とは、加熱工程における最高温度を意味する。また加熱工程における加温の態様は、例えば、除々に昇温し、あるいは、一定の温度で加熱し、あるいは、段階的な温度で加熱してよく、任意に決定することができる。

【０１３２】

本発明の電極板は、上記のとおり製造された電極活物質層に、さらに樹脂成分を含有させてもよい。電極活物質層にさらに樹脂成分を含有させる方法は、例えば、樹脂混合液を、電極活物質層の表面に塗布し、あるいは、樹脂混合液槽に電極板を浸漬させて、該樹脂混合液を電極活物質層の空隙に浸透させ、次いで、乾燥させることによって、電極活物質層に含浸する上記樹脂混合液の溶媒を除去し、樹脂成分だけを電極活物質層の内部に残留させる方法が挙げられる。このように、電極活物質層中に樹脂成分を含有する本発明の電極板であれば、樹脂成分の存在により、電極板の曲げ耐性が向上し、加工特性を向上させることが可能である。また、特に上記樹脂成分が、従来使用されていた樹脂製結着材である場合には、集電体に対する電極活物質層の膜密着性をより向上させることができる。

【０１３３】

上記樹脂混合液に含まれる樹脂材料として、例えば、フッ化ビニリデン樹脂（ＰＶＤＦ）などの従来の樹脂製結着材、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、カルボキシメトキシセルロース（ＣＭＣ）や、上記粘度調整剤に挙げるものなどを選択することができるが、これに限定されない。また上記樹脂材料は、電極活物質層における空隙内に浸透可能なサイズを適宜選択する。また、樹脂混合液の溶媒としては、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、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）などのピロリドン類、トルエン、及びこれらの混合溶媒、水等などを用いることができ、該溶媒に、樹脂材料を混合させて、樹脂混合液を調製することができる。電極活物質層中に含有される樹脂成分の量は、電極板の出入力性能を低下させない程度に調整することが望ましい。

【０１３４】

本電極板の製造方法において、集電体の両面において電極活物質層を形成したい場合には、上述する塗布工程および電極活物質層形成工程を集電体の両面において実施すればよい。例えば、集電体の一方面側において、上述する塗布工程および電極活物質層形成工程を実施して電極活物質層を形成し、その後に他方面側において、上述する塗布工程および電極活物質層形成工程を実施して裏面側にも電極活物質層を形成することができる。あるいは、集電体の両面側において順次、あるいは同時に塗布工程を実施し、その後に、集電体の両面側を同時に加熱することによって、集電体の両面に電極活物質層を形成することもできる。

【０１３５】

〔４〕非水電解液二次電池（第３の態様）

本発明の非水電解液二次電池（以下、「本発明の二次電池」ともいう）は、少なくとも正極板と、負極板と、上記正極板と上記負極板との間に設けられるセパレータと、非水溶媒を含む電解液とを備える非水電解液二次電池であって、該正極板又は負極板のいずれか一方、あるいは双方が、本発明の電極板であることを特徴とする。

本発明の二次電池は、図４に例示するように、集電体５５の一方面側に電極活物質層５４が設けられてなる正極板５０及びこれに組み合わされる集電体１の一方面側に電極活物質層２が設けられてなる電極板１０（即ち、図４中、電極板１０は負極板である）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７０とが設けられる。そして、これらが外装８１、８２内に収納され、かつ、外装８１、８２内に非水電解液９０が

充填された状態で密封されて製造されて、非水電解液二次電池１００が構成される。尚、図４は本発明の二次電池の例示であり、本発明の二次電池は図４に示す非水電解液二次電池に限定されるものではない。

【０１３６】

（１）電極板

本発明の非水電解液二次電池は、正極板及び負極板の少なくとも一方として、前述する本発明の非水電解液二次電池用電極板を用いることを特徴とする。特に、従来、負極板が炭素質材料より構成される場合には、これにあわせて正極板の導電性を上げるために正極板に導電材料を多量に添加することが一般的であったが、このために正極板の空隙率が低下し、電解液の浸透性が低下することにより電池の出力を増大させることが困難であった。しかしながら本発明の電極板は高出入力可能な電極板であるので、これを正極板として用いた場合には、従来のように導電材を多量に用いることなく、あるいは導電材を全く用いることなく、良好な導電性及び高出入力化を可能とする。

【０１３７】

非水電解液二次電池は、負極板に用いられる負極活物質として、グラファイトなどの炭素質材料ではなく、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、リチウムイオンを挿入脱離可能な材料を用い、負極板を構成する態様も含む。かかる態様の電池においては、本発明の電極板を負極として積極的に使用して、非水電解液二次電池を製造することができる。

また本発明の電極板を、正極板及び負極板の双方に用いて非水電解液二次電池を構成することもできる。尚、本発明の非水電解液二次電池において、正極板又は負極板のいずれか一方において、本発明の電極板を用いる場合には、他方の電極板は、非水電解液二次電池において使用される従来公知の電極板を適宜使用することができる。

【０１３８】

従来公知の正極板としては、一般的には本発明の電極板において用いられる集電体と同様の集電体表面上の少なくとも一部に、正極活物質粒子、導電材、樹脂製結着材などが添加された正極活物質層形成液を塗布して、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を使用してよいが、これに限定されない。一方、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を用い、上記集電体表面の少なくとも一部に、負極活物質層形成液を塗布して、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を使用してよいが、これに限定されない。上記負極活物質層形成液には、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、又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を含む活物質粒子、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の、リチウムイオン挿入脱離可能な材料などを含む活物質粒子、及び樹脂製結着材、必要に応じて導電材などの他の添加材が混合されることが一般的である。

【０１３９】

（２）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。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；$LiB(C_6H_5)_4$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$LiOSO_2CF_3$、$LiOSO_2C_2F_5$、$LiOSO_2C_4F_9$、$LiOSO_2C_5F_{11}$、$LiOSO_2C_6F_{13}$、及び$LiOSO_2C_7F_{15}$等の有機リチウム塩などが代表的に挙げられる。

【０１４０】

リチウム塩の溶解に用いられる有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状エステル類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状エステル類、テトラヒドロフラン、アルキルテトラヒドロフランなどの環状エーテ

ル類、及び１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタンなどの鎖状エーテル類等が挙げられるが、これに限定されない。

【０１４１】

（３）非水電解液二次電池の構造

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本発明の非水電解液二次電池の構造は、従来公知の構造を適宜選択して採用することができる。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がセパレータを介して積層されて固定され、これを電池容器内に収納する構造を採用してもよい。いずれの正極板及び負極板の構造においても、例えば、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を製造することができる。

【０１４２】

〔５〕電池パック（第４の態様）

第４の態様の電池パックは、収納ケースに、少なくとも正極端子及び負極端子を有する非水電解液二次電池と、過充電及び過放電保護機能を有する保護回路とが収納されている電池パックにおいて、該非水電解液二次電池が、少なくとも正極板と、負極板と、該正極板と負極板との間に設けられるセパレータと、非水溶媒を含む電解液とを備える非水電解液二次電池であり、該正極板又は負極板のいずれか一方、あるいは双方が、本発明の電極板であることを特徴とする。

本発明の電極板を正極板及び／又は負極板として用いる非水電解液二次電池は、所謂、電池パックに用いられる非水電解液二次電池として使用することができる。即ち、本発明の電池パックは、本発明の電極板を正極板及び／又は負極板として用い、かつ、正極端子及び負極端子を備える非水電解液二次電池と過放電保護機能を有する保護回路とが収納ケースに収納されて構成される。本発明の電池パックは、例えば、過充電、過放電、過電流、電池周辺回路の短絡、正負電極間の短絡などから電池を保護するための保護機能を非水電解液二次電池自体に装備するとともに、過充電や過放電を防止するための保護回路を該非水電解液二次電池と共に収納ケースに収容して一体化されてなる電池パックであってよい。本発明の電池パックは、ノートパソコン、カメラ、携帯電話等の携帯機器など、装置の規模に対して消費電力が大きい装置の電池電源装置として好適に使用することができる。

【０１４３】

図５に、本発明の電池パックの一態様として、本発明の電極板が用いられて構成されるリチウムイオン二次電池３１を用いた本発明の電池パック３０の概略分解図を示す。電池パック３０は、リチウムイオン二次電池３１が樹脂容器３６ａ、樹脂容器３６ｂ、及び端部ケース３７に収納されて構成される。このとき、リチウムイオン二次電池３１の一端面であって、正極端子３２及び負極端子３３を備える面と、端部ケース３７との間には、過充電や過放電を防止するための保護回路基板３４が、設けられる。保護回路基板３４は、外部接続コネクタ３５を備えており、外部接続コネクタ３５は、樹脂容器３６ａに設けられた外部接続用窓３８ａ及び、端部ケース３７に設けられた外部接続用窓３８ｂに挿入され、外部端子と接続される。また、保護回路基板に３４には、図示しない、充放電を制御するための充放電安全回路、外部接続端子とリチウムイオン二次電池３１とを導通させるための配線回路などが搭載されている。尚、電池パック３０は、本発明の電極板が用いられたリチウムイオン二次電池３１を用いること以外は、従来公知の電池パックの構成を適宜採用することができる。図示省略するが、電池パック３０は、リチウムイオン二次電池３１と端部ケース３７との間に、正極端子３２と接続する正極リード板、負極端子３３と接続する負極リード板、絶縁体などを、適宜備えてよい。

【０１４４】

尚、本発明の電極板を用いた本発明の非水電解液二次電池は、電池パックへの使用態様以外に、上記保護回路に、さらに、過大電流の遮断、電池温度モニター等の機能を備え、かつ、該保護回路を二次電池自体に一体化させて取り付けられる態様に用いられてもよい。かかる態様では、電池パックを構成することなく、保護機能及び保護回路を備える二次電池として使用することができ、汎用性が高い。尚、前述するいくつかの態様は、例示に過ぎず、本発明の電極板、あるいは本発明の非水電解液二次電池の使用を何ら限定するものではない。

【実施例】

【０１４５】

［実施例１］

正極集電体上に正極活物質層が形成された正極板を作製し、該正極板の評価を行った。

（１）非水電解液二次電池用正極板の作製

非水電解液二次電池用正極板における電極活物質層を形成するための正極活物質層形成液を以下の通り調製した。

まず金属元素含有化合物として、Ｌｉ（ＣＨ$_3$ＣＯＯ）・２Ｈ$_2$Ｏを１．６ｇと、Ｍｎ（ＮＯ$_3$）$_2$・６Ｈ$_2$Ｏを８．４ｇとを水５０ｇに加えて混合し、メチルセルロース（信越化学工業（株）製、商品名：６０ＳＨ４０００）を３ｇ加え、更に正極活物質粒子としてＬｉＡｌ$_{0.2}$Ｍｎ$_{1.8}$Ｏ$_4$粒子を４０ｇ、導電材としてアセチレンブラック（電気化学工業（株）製、商品名：ＨＳ－１００、粒子径４８ｎｍ）を５ｇ、気相法合成炭素繊維（昭和電工（株）製、商品名：ＶＧＣＦ（登録商標））を０．５ｇ加え、エクセルオートホモジナイザー（（株）日本精機製作所製）で７０００ｒｐｍの回転数で３０分攪拌することによって正極活物質層形成液を得た。

【０１４６】

次に、正極集電体である厚さ１５μｍのアルミ箔を置き、該正極集電体の一面側に、上記正極活物質層形成液を、アプリケーターで塗布して塗膜を形成した。ついで、ロールプレス機でプレスし、さらに、上記塗膜を有する正極集電体を、電気炉（マッフル炉、（株）デンケン製、型式：Ｐ９０）を用いて、室温から４００℃まで１５分かけて除々に加熱して、膜厚が５０μｍとなるよう調整した。このように正極集電体上に正極活物質層を形成し、正極板を作製した。該正極板を、所定の大きさ（１５ｍｍφ）に裁断し、これを実施例１の正極板とした。

また、使用した活物質粒子量などから、実施例１における単位面積当たりの活物質粒子の含有量（ｍｇ／１．７７ｃｍ$^2$）を算出し、表３に示した。尚、本実施例、比較例において、加熱工程における加熱雰囲気は、特段の記載がない場合には、大気雰囲気で行った。上記金属元素含有化合物から、上記焼成により結着物質であるＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$が生成したことの確認は、別途、正極活物質粒子に使用したＬｉＡｌ$_{0.2}$Ｍｎ$_{1.8}$Ｏ$_4$のみが添加されない系で上記と同様の焼成する予備試験を行い、ＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$が生成することをＸＲＤ測定で確認した。

【０１４７】

（２）正極板の評価

正極集電体上に形成した正極活物質層について以下の評価を行った。尚、実施例１の正極板は、後述する表１および表２から本発明の電極板Ｉに含まれることが確認される。また該正極板の電極活物質層表面を撮影した走査型電子顕微鏡写真（倍率１万倍）を図６に示すが、該図６から、平均粒子径５μｍの活物質粒子が分散した状態で複数の核体を形成し、かつ金属酸化物が複数の核体を包囲した状態で複数の包囲体を形成していて、該複数の包囲体は、隣接する包囲体同士の一部が互いに繋がっているか、あるいは個の区別なく連続していること、及び上記表１などから本発明の電極板ＩＩに含まれることが確認される。

【０１４８】

〈１〉サイクリックボルタンメトリー試験（ＣＶ試験）

実施例１における電極活物質層中に含有される結着物質である金属酸化物が、リチウム

イオン挿入脱離を示すか否かを予め確認するために、以下のとおり試験を行った。即ち、正極活物質粒子であるマンガン酸リチウム粒子を用いない以外は、実施例１に用いた上記正極活物質層形成液と同様に形成液を調整し、これを用いて、実施例１と同様に積層体を作製し、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において、３．９Ｖ付近に$LiMn_2O_4$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された。これによって、電極活物質層中に含有される金属酸化物が、リチウムイオン挿入脱離を示すことが確認された。尚、上記ＣＶ試験は、Ｂｉｏ　Ｌｏｇｉｃ社製のＶＭＰ３を用いておこなった。

【０１４９】

〈２〉密着性試験

上記実施例１である正極板から測定用テストピース（巾１５ｍｍ、長さ２００ｍｍ）を作製し、テンシロンを用いてチャック間距離１５０ｍｍ、テストスピード１００ｍｍ/ｍｉｎ、９０度剥離法で引張強度を測定した。結果は表２に示す。

【０１５０】

〈３〉膜形成性評価

実施例１で正極活物質層を作製するにあたり、前述で得られた正極板を所定のサイズの円板形状に繰り抜く加工を行った。該加工作業において、正極活物質層が剥離するなどの不具合なく、加工することができた。このことから、正極活物質層の膜形成性が良好であることを確認した。以下に示す実施例及び比較例においても、上記のとおりに、不具合なく電極板を円板状に繰り抜く加工ができた場合には、電極活物質層の膜形成性が良好であると評価する。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、あるいは活物質粒子が集電体上から落下するなどして、加工が不良であり、後述する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。結果は表２に示す。

【０１５１】

〈４〉三極式コインセルの作製

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、該溶質である$LiPF_6$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。正極板として上記実施例１の電極板を作用極板として用い、対極板及び参照極板として金属リチウム板を用い、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。

【０１５２】

〈５〉充放電試験

上記実施例試験セル１において、作用極板の充放電試験を実施するために、まず実施例試験セル１を下記充電試験のとおり満充電させた。

【０１５３】

〈５－１〉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（１１２４μＡ）で定電流充電し、該電圧が４．３Ｖ（満充電電圧）に達した後は、電圧が４．３Ｖを上回らないように、該電流（放電レート：１３００μＡ　約１Ｃ相当）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１における作用極板において、１時間で放電可能な容量（実施例１におけるマンガン酸リチウムであれば、９０ｍＡｈ／ｇ）を、この充放電試験において

１時間で放電完了させるよう設定された電流値である。

【０１５４】

〈５－２〉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（１３００μＡ）（放電レート：約１Ｃ相当）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、正極用電極板の放電容量（ｍＡｈ）を求め、該正極用電極板の重量当たりの放電容量（ｍＡｈ／ｇ）に換算した。算出された放電容量は、表３に電極用量として示す。上記で行なった定電流（１３００μＡ）（放電レート：約１Ｃ相当、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１Ｃ、１０Ｃにおいても、同様にして各々、定電流放電試験を行なった。そして正極用電極板の放電容量を用いて、以下のように直流抵抗を測定した。

【０１５５】

〈５－３〉直流抵抗測定

上述する直流抵抗値の測定の記載および式２に倣い、実施例試験セル１を用いて、実施例１の直流抵抗値を次のように算出した。即ち、実施例試験セル１を用い、２種類の放電レート（放電レート１Ｃと１０Ｃ）で放電試験を実施した場合において、放電開始後１０秒後の電圧値（ｍＶ）を測定した。放電レート１Ｃの条件での放電試験を実施した場合については電圧値（Ｖ１）（ｍＶ）、放電レート１０Ｃの条件での放電試験を実施した場合についても、放電開始後１０秒後の電圧値（Ｖ１０）（ｍＶ）を測定した。そして、これらの測定値（Ｖ１、Ｖ１０）と、放電レート１Ｃ、１０Ｃそれぞれに対応する定電流値（Ｉ１、Ｉ１０）（ｍＡ）に基づき、前述する式２により、直流抵抗値（Ω）を算出した。結果は、表３に示す。

【０１５６】

〈６〉電極活物質層中における結着物質の含有割合

電極活物質層中における結着物質の割合（重量％）を計算により求めた。具体的には、まず、電極活物質層形成液中に含有される材料のうち、結着物質を生成する材料から、形成されるリチウム金属酸化物の理論値を算出した（即ち、添加されたＬｉ源のモル量と、合成される予定の結着物質の分子量との積によって、結着物質の重量（ｇ）を求めた）。そして、上記算出された結着物質の重量（ｇ）を、添加された活物質粒子の重量（ｇ）、結着物質の重量（ｇ）及び添加された導電材の重量（ｇ）の和で除することによって、電極活物質層中における結着物質の割合を算出した。結果を表２に示す。

【０１５７】

〈７〉サイクル特性

以下の通り１Ｃ１０００サイクル特性試験を行った。即ち、１Ｃ１０００サイクル特性試験は、前述に示す充放電試験における放電レート１Ｃにおいて、１回の充電及び放電を１サイクルとして、これを１０００回繰り返して実施した。そして、サイクル特性評価は、１０００サイクル後の放電容量（ｍＡｈｒ／ｇ）を１サイクル後の放電容量（ｍＡｈｒ／ｇ）で除して１００を掛けて、１Ｃ１０００サイクル放電容量維持率を求め、この値を評価した。結果は表３に示す。

【０１５８】

［実施例２～４］

正極活物質粒子として実施例１における$LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O_4$粒子４０ｇの代わりに、実施例２、３、４において、それぞれ$LiB_{0.1}Mn_{1.9}O_4$粒子４０ｇ、$LiNa_{0.3}Mn_{1.7}O_4$粒子４０ｇ、$LiMg_{0.1}Mn_{1.7}O_4$粒子４０ｇを用いた以外は上記実施例１に記載したと同様にして、実施例２、３、４の正極板を作製した。次に得られた実施例２、３、４の正極板について、それぞれ実施例１で行ったと同様の評価を行った。尚、実施例２、３、４の正極板は、実施例１に記載したと同様に、それぞれ本発明の電極板Ｉ、及び本発明の電極板ＩＩに含まれることを確認した。

【０１５９】

［実施例５］
実施例５は、結着物質としてリチウムイオン挿入脱離を示さない金属酸化物を形成した。即ち、金属元素含有化合物として、実施例１における「Ｌｉ（$CH_3COO$）・$2H_2O$と、Ｍｎ（$NO_3$）$_2$・$6H_2O$」の代わりに、「Ｙ（$NO_3$）$_3$・$6H_2O$」（５ｇ）を使用し、溶媒および添加した有機物を表１に示す内容に変更した以外は上記実施例１に記載したと同様にして実施例５の正極板を作製した。実施例５の正極板は、実施例１に記載したと同様にそれぞれ本発明の電極板Ｉ、及び本発明の電極板ＩＩに含まれることを確認した。

【０１６０】
［比較例１］
正極活物質粒子として実施例１における$LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O_4$粒子４０ｇの代わりに、$LiMn_2O_4$粒子４０ｇを用いたこと以外は上記実施例１に記載したと同様にして比較例１の正極板を作製した。

【０１６１】
［実施例６～９］
実施例１における金属元素含有化合物として、「Ｌｉ（$CH_3COO$）・$2H_2O$を１．６ｇと、Ｍｎ（$NO_3$）$_2$・$6H_2O$を８．４ｇ」の代わりに、「Ｌｉ（$CH_3COO$）・$2H_2O$を１０ｇと、Ｃｏ（$NO_3$）$_2$・$6H_2O$を２９ｇ」を用い、実施例１における正極活物質粒子として、$LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O_4$粒子４０ｇの代わりに、それぞれ$LiSi_{0.1}Co_{0.9}O_2$粒子４０ｇ、$LiP_{0.1}Co_{0.9}O_2$粒子４０ｇ、$LiSn_{0.1}Co_{0.9}O_2$粒子４０ｇ、$LiCa_{0.1}Co_{0.9}O_2$粒子４０ｇを用い、かつ、加熱条件を表１に示す内容に変更したこと以外は上記実施例１に記載したと同様にして、実施例６、７、８、９の正極板を作製した。実施例６で得られた正極板の電極活物質層表面を撮影した走査型電子顕微鏡写真（倍率１万倍）を図７に示す。尚、実施例６～９の正極板は、実施例１に記載したと同様にそれぞれ本発明の電極板Ｉ、及び本発明の電極板ＩＩに含まれることを確認した。

【０１６２】
［実施例１０］
実施例１の正極板における電極活物質層に、以下のとおり樹脂製結着材を含浸させた正極板を作製し、これを実施例１０とした。即ち、実施例１と同様に作製した正極板を以下のとおり調製した樹脂混合液の満たされた浸漬槽に浸漬させ、該正極板における電極活物質層中の空隙に上記樹脂混合液を充分に浸透させた。その後、樹脂混合液を浸漬させた正極板を上記浸漬層から取りだし、１５０℃に加温したオーブン内に配置して１５分間乾燥させて、樹脂混合液に含まれる液（下記、ＮＭＰ）を除去した。これにより電極活物質層中に、樹脂製結着材が残留する実施例１０の正極板を作製した。尚、上記樹脂混合液は、樹脂材料として、フッ化ビニリデン樹脂（ＰＶＤＦ樹脂）を用い、該ＰＶＤＦ樹脂の濃度が０．１％となるようＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）に混合させて調製した。尚、実施例１０の正極板は、実施例１に記載したと同様に、本発明の電極板Ｉ、及び本発明の電極板ＩＩに含まれることを確認した。

【０１６３】
［実施例１１］
負極集電体を用いて、下記のとおり非水電解液二次電池用負極板を形成した。まず金属元素含有化合物として、Ｌｉ（$CH_3COO$）・$2H_2O$を１０ｇと、$(i\text{-}C_3H_7O)_2$・Ｔｉ（$C_6H_{14}O_3N$）$_2$を７１ｇとをメタノール１０ｇに加えて混合し、ポリエチレンキサイドを１０ｇを混合させ、更に負極活物質粒子として$Li_4Ti_5O_{12}$粒子を４０ｇ混合してエクセルオートホモジナイザー（（株）日本精機製作所製）で７０００ｒｐｍの回転数で３０分攪拌することによって負極活物質層形成液を得た。

【０１６４】
次に、負極集電体である厚さ１５μｍのアルミ箔を置き、該負極集電体の一面側に、上記負極活物質層形成液を、アプリケーターで塗布して塗膜を形成した。ついで、ロールプ

レス機でプレスし、さらに、上記塗膜を有する負極集電体を、電気炉（マッフル炉、（株）デンケン製、型式：Ｐ９０）を用いて、室温から５５０℃まで１５分かけて除々に加熱して、膜厚が５０μｍとなるよう調整した。このように負極集電体上に負極活物質層を形成し、負極板を作製した。そして、該負極板を、所定の大きさ（１５ｍｍφ）に裁断し、これを実施例１１の負極板とした。

使用した活物質粒子量などから、実施例１１における単位面積当たりの活物質粒子の含有量（ｍｇ／１．７７ｃｍ$^2$）を算出し、表３に示した。

尚、上記金属元素含有化合物から、上記加熱により結着物質である$Li_4Ti_5O_{12}$が生成したことの確認は、別途、負極活物質粒子である$Li_4Ti_5O_{12}$が添加されない系で上記と同様の加熱を実施する予備試験を行い、$Li_4Ti_5O_{12}$が生成することを確認した。実施例１１の負極板は、実施例１に記載したと同様に、本発明の電極板Ｉ、及び本発明の電極板ＩＩに含まれることを確認した。

【０１６５】

［実施例１２、１３］

電極活物質層形成液に含有される活物質粒子、金属元素含有化合物、溶媒、有機物および加熱条件を表１に示す内容に変更したこと以外は、実施例１と同様に正極板を作製し、これを実施例１２および実施例１３とした。実施例１２は、ドープされていない活物質粒子とマンガン酸リチウムにおけるマンガンの一部がアルミニウムに置換されてなる金属酸化物（結着物質）との組み合わせにてなる正極板である。また実施例１３は、活物質粒子および金属酸化物（結着物質）の双方が、マンガン酸リチウムにおけるマンガンの一部がアルミニウムに置換されてなる金属酸化物により形成される正極板である。実施１２、１３の正極板は、実施例１に記載したと同様に、本発明の電極板Ｉ、及び本発明の電極板ＩＩに含まれることを確認した。

【０１６６】

［比較例２］

実施例１における金属元素含有化合物として、「$Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$を１．６ｇと、$Mn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$を８．４ｇ」の代わりに、「$Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$を１０ｇと、$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$を２９ｇ」を用い、実施例１における正極活物質粒子として、$LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O_4$粒子４０ｇの代わりに、$LiCoO_2$粒子４０ｇ用いて、５００℃まで１５分かけて除々に加熱したこと以外は実施例１に記載したと同様にして比較例２の正極板を作製した。即ち、比較例２は、活物質粒子および形成される金属酸化物（結着物質）の双方が、ドープされていない組み合わせよりなる。

【０１６７】

［比較例３］

ＮＭＰ（４６ｇ）に、樹脂製結着材としてフッ化ビニリデン樹脂を４ｇ、正極活物質粒子として$LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O_4$粒子を４０ｇ、導電材としてアセチレンブラック（電気化学工業（株）製、商品名：ＨＳ－１００、粒子径４８ｎｍ）を５ｇ、気相法合成炭素繊維（昭和電工（株）製、商品名：ＶＧＣＦ（登録商標））を０．５ｇ、加え、分散させ、固形分濃度が５５重量％となるように分散および／又は混練させて、スラリー状の正極活物質層形成液を得た。

【０１６８】

上記にて調製した正極活物質層形成液を、正極集電体である厚さ１５μｍのアルミ箔上に、乾燥後の膜厚が５０μｍとなるように塗布し、オーブンを用いて、１２０℃の空気雰囲気下で乾燥を行ない、正極活物質層を形成した。ロールプレス機を用いて４ＫＮでプレスした後、所定の大きさ（１５φ）に裁断し、１４０℃にて５分間、真空乾燥させて正極用電極板を作製し、比較例３とした。

【０１６９】

［比較例４］

用いる正極活物質粒子を、$LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O_4$粒子４０ｇの代わりに、Ｌｉ

$Mn_2O_4$粒子４０ｇのとしたこと以外は、比較例３と同様に正極板を作製し、これを比較例４とした。

【０１７０】

［実施例１４］

実施例６と同様に正極板を作成した。そして、以下のとおり調製した樹脂混合液の満たされた浸漬槽に実施例６を浸漬させ、実施例６の電極活物質層における空隙に上記樹脂混合液を充分に浸透させた。その後、実施例６を上記浸漬層から取りだし、１５０℃に加温したオーブン内に設置して１５分間乾燥させて、樹脂混合液の溶媒を除去した。これによって、電極活物質層中に、樹脂製結着材が残留する正極板を作成し、これを実施例１４とした。尚、上記樹脂混合液は、樹脂材料として、ＰＶＤＦ樹脂を用い、ＰＶＤＦの濃度が０．１％となるようＮＭＰ溶媒に混合させて調製した。

【０１７１】

［実施例１５］

実施例１５は、結着物質としてリチウムイオン挿入脱離を示さない金属酸化物であって、アルミニウムがドープされた金属酸化物を形成した。即ち、金属元素含有化合物として、実施例５における「$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$」（５ｇ）に加えさらに「$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$」（０．５ｇ）を使用した以外は実施例５に記載したと同様にして正極板を作製し、これを実施例１５とした。実施例１５の正極板は、実施例１に記載したと同様にそれぞれ本発明の電極板Ｉ、及び本発明の電極板ＩＩに含まれることを確認した。

【０１７２】

実施例１～５、１０、１２、１３、１５は、対象となる比較例１に対し、いずれも密着性試験において密着性の向上が確認された。また、実施例６～８、１４は、対象となる比較例２に対し、いずれも密着性試験において密着性の向上が確認された。また、負極板の実施例である実施例１１についても高い密着性が確認された。

【０１７３】

特に、実施例１２、１３と比較例１との相違は、実施例１２、１３が正極活物質粒子および／または形成された結着物質であるマンガン酸リチウムにアルミニウムがドープされており、これに対し、比較例１は、正極活物質粒子および／または形成された結着物質であるマンガン酸リチウムに何らドープされていないということのみである。しかしながら、この相違により、密着性試験結果が、大きく変わることが確認された。一方、ＰＶＤＦを使用する比較例３および４は、比較例３においてマンガン酸リチウムにアルミウムがドープされた活物質粒子を用い、比較例４においてドープされないマンガン酸リチウムを含む活物質粒子を用いる相違があるが、示される密着性は、ほぼ同等であった。上述する結果から、活物質粒子および／または金属酸化物から形成される結着物質に、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされている化合物を用いることによる密着性向上の効果は、樹脂製結着材のみからなる従来の電極板では認められないものと推察された。即ち、上述するドープされている化合物を用いることによる密着性向上の効果は、金属酸化物により形成される結着物質が含有される電極板において、有意に示される優れた効果であることが推察された。

【０１７４】

また、実施例１～１５は、出入力特性およびサイクル特性においても優れることが示された。

【０１７５】

【表１】

| | 活物質粒子 | | 金属元素含有化合物 | | | 溶媒 | | 添加した有機物 | | 加熱(乾燥)条件 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 平均粒子径(μm) | 添加量 | 種類 | 添加量 | | 種類 | 添加量 | 種類 | 添加量 | |
| 実施例1 | $LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O_4$(5μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 1.6g | $Mn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 8.4g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 400℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 実施例2 | $LiB_{0.1}Mn_{1.9}O_4$(5μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 1.6g | $Mn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 8.4g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 400℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 実施例3 | $LiNa_{0.3}Mn_{1.7}O_4$(5μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 1.6g | $Mn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 8.4g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 400℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 実施例4 | $LiMg_{0.1}Mn_{1.7}O_4$(5μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 1.6g | $Mn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 8.4g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 400℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 実施例5 | $LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O_4$ (5μm) | 40g | $Y(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ | 5g | なし | — | メタノール | 50g | ポリエチレンオキサイド | 3g | 400℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 比較例1 | $LiMn_2O_4$(5μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 1.6g | $Mn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 8.4g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 400℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 実施例6 | $LiSi_{0.1}Co_{0.9}O_2$(3μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 10g | $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 29g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 500℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 実施例7 | $LiP_{0.1}Co_{0.9}O_2$(3μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 10g | $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 29g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 500℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 実施例8 | $LiSn_{0.1}Co_{0.9}O_2$(3μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 10g | $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 29g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 500℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 実施例9 | $LiCa_{0.1}Co_{0.9}O_2$(3μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 10g | $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 29g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 500℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 実施例10 | 実施例1と同様の方法で作成した電極板をフッ化ビニリデン樹脂(PVDF)を含む溶液に浸漬後、乾燥させて得た正極板である。 | | | | | | | | | | |
| 実施例11 | $Li_4Ti_5O_{12}$ (7.1μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 10g | $(i\text{-}C_3H_7O)_2\ Ti(C_6H_{14}O_3N)_2$ | 71g | エタノール | 10g | ポリエチレンオキサイド | 10g | 酸素雰囲気下550℃まで15分かけて加熱した。 |
| 実施例12 | $LiMn_2O_4$ (5μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 1.6g | $Mn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 8.4g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 400℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| | | | | | $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ | 1.1g | | | | | |
| 実施例13 | $LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O_4$ (5μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 1.6g | $Mn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 8.4g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 400℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| | | | | | $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ | 1.1g | | | | | |
| 比較例2 | $LiCoO_2$ (3μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 10g | $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 29g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 500℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 比較例3 | $LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O_4$(5μm) | 40g | 樹脂製結着材としてフッ化ビニリデン樹脂(PVDF) | 4g | | | NMP*1 | 46g | — | — | 140℃で、5分間真空乾燥した。 |
| 比較例4 | $LiMn_2O_4$(5μm) | 40g | 樹脂製結着材としてフッ化ビニリデン樹脂(PVDF) | 4g | | | NMP*1 | 46g | — | — | 140℃で、5分間真空乾燥した。 |
| 実施例14 | 実施例6と同様の方法で作成した電極板をフッ化ビニリデン樹脂(PVDF)を含む溶液に浸漬後、乾燥させて得た正極板である。 | | | | | | | | | | |
| 実施例15 | $LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O_4$ (5μm) | 40g | $Y(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ | 5g | $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ | 0.5g | メタノール | 50g | ポリエチレンオキサイド | 3g | 400℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |

＊1：NMPはN－メチルピロリドンを示す。

【０１７６】

【表２】

| | 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Li挿入脱離反応 — | 電極活物質層中における結着物質の割合（重量%） | 密着性試験（N/m） |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例1 | 50μｍ | 良好 | $LiMn_2O_4$ | あり | 3 | 45 |
| 実施例2 | 50μｍ | 良好 | $LiMn_2O_4$ | あり | 3 | 46 |
| 実施例3 | 50μｍ | 良好 | $LiMn_2O_4$ | あり | 3 | 44 |
| 実施例4 | 50μｍ | 良好 | $LiMn_2O_4$ | あり | 3 | 43 |
| 実施例5 | 50μｍ | 良好 | $Y_2O_3$ | なし | 3 | 42 |
| 比較例1 | 50μｍ | 良好 | $LiMn_2O_4$ | あり | 3 | 34 |
| 実施例6 | 50μｍ | 良好 | $LiCoO_2$ | あり | 3 | 43 |
| 実施例7 | 50μｍ | 良好 | $LiCoO_2$ | あり | 3 | 45 |
| 実施例8 | 50μｍ | 良好 | $LiCoO_2$ | あり | 3 | 45 |
| 実施例9 | 50μｍ | 良好 | $LiCoO_2$ | あり | 3 | 44 |
| 実施例10 | 50μｍ | 良好 | $LiMn_2O_4$ | あり | 3 | 45 |
| 実施例11 | 50μｍ | 良好 | $Li_4Ti_5O_{12}$ | あり | 20 | 45 |
| 実施例12 | 50μｍ | 良好 | $LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O_4$ | あり | 3 | 42 |
| 実施例13 | 50μｍ | 良好 | $LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O_4$ | あり | 3 | 45 |
| 比較例2 | 50μｍ | 良好 | $LiCoO_2$ | あり | 3 | 31 |
| 比較例3 | 50μｍ | 良好 | PVDF | なし | 8 | 30 |
| 比較例4 | 50μｍ | 良好 | PVDF | なし | 8 | 31 |
| 実施例14 | 50μｍ | 良好 | $LiCoO_2$ | あり | 3 | 41 |
| 実施例15 | 50μｍ | 良好 | $Al_{0.2}Y_{1.8}O_3$ | なし | 3 | 44 |

【０１７７】

【表３】

| | 単位面積当たりの活物質粒子の重量 (mg/1.77cm$^2$) *2 | 定電流 (μA) | 満充電電圧 (V) | 放電終止電圧 (V) | 電極容量 (μAh) *3 | 直流抵抗値 (Ω) | 1C1000サイクル容量維持率 (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例1 | 16.0 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1320 | 6.2 | 97 |
| 実施例2 | 15.8 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1290 | 6.8 | 96 |
| 実施例3 | 16.1 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1311 | 6.5 | 95 |
| 実施例4 | 15.8 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1332 | 6.3 | 97 |
| 実施例5 | 15.8 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1292 | 6.9 | 96 |
| 比較例1 | 16.1 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1327 | 10.2 | 95 |
| 実施例6 | 11.2 | 1300 | 4.2 | 3.0 | 1319 | 15.1 | 96 |
| 実施例7 | 10.8 | 1300 | 4.2 | 3.0 | 1323 | 17.2 | 96 |
| 実施例8 | 10.8 | 1300 | 4.2 | 3.0 | 1298 | 15.8 | 98 |
| 実施例9 | 11 | 1300 | 4.2 | 3.0 | 1306 | 16.5 | 94 |
| 実施例10 | 15.8 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1308 | 6.2 | 97 |
| 実施例11 | 13.0 | 1300 | 1.0 | 2.0 | 1305 | 7.8 | 95 |
| 実施例12 | 16.0 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1331 | 6.9 | 78 |
| 実施例13 | 15.8 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1278 | 6.3 | 97 |
| 比較例2 | 11.1 | 1300 | 4.2 | 3.0 | 1322 | 15.1 | 96 |
| 比較例3 | 17.3 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1327 | 10.2 | 55 |
| 比較例4 | 17.3 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1300 | 10.3 | 51 |
| 実施例14 | 11.3 | 1300 | 4.2 | 3.0 | 1311 | 15.4 | 94 |
| 実施例15 | 15.4 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1267 | 6.8 | 95 |

＊2：直径15mmの円板に繰り抜いたときの正極活物質の重量(mg/1.77cm$^2$)
＊3：直径15mmの円板に繰り抜いたときの電極の電気容量(μAh)

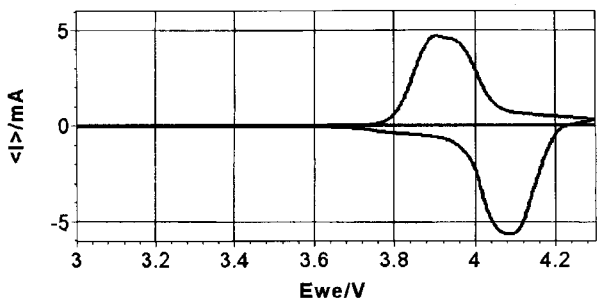
【符号の説明】

【０１７８】

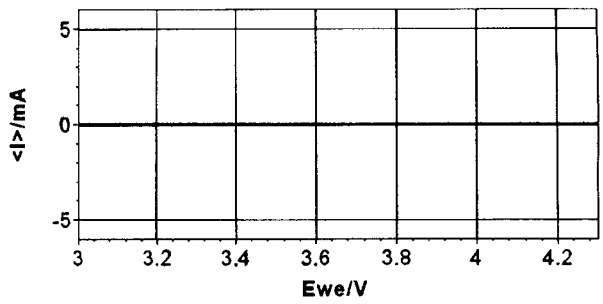
1、1’、1’’　集電体
2、2’　電極活物質層
3　集電基材
4　導電性層
5　断続層
6　核体
7　包囲体
8　空隙

１０、２０、２０’　　非水電解液二次電池用電極板
２０’’、２０’’’　　非水電解液二次電池用電極板
３０　　電池パック
３１　　リチウムイオン二次電池
３２　　正極端子
３３　　負極端子
３４　　保護回路基板
３５　　外部接続コネクタ
３６ａ、３６ｂ　　樹脂容器
３７　　端部ケース
３８ａ、３８ｂ　　外部接続用窓
５０　　非水電解液二次電池用電極板（正極板）
５４　　電極活物質層
５５　　集電体
７０　　セパレータ
８１、８２　　外装
９０　　非水電解液
１００　　リチウムイオン二次電池
１０１、１０２、１０３、１０３’　　表面

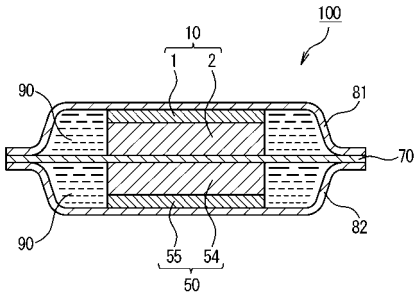
【図１】



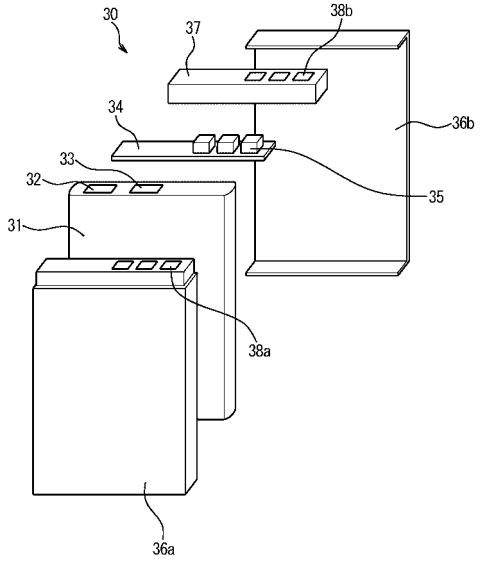

【図２】



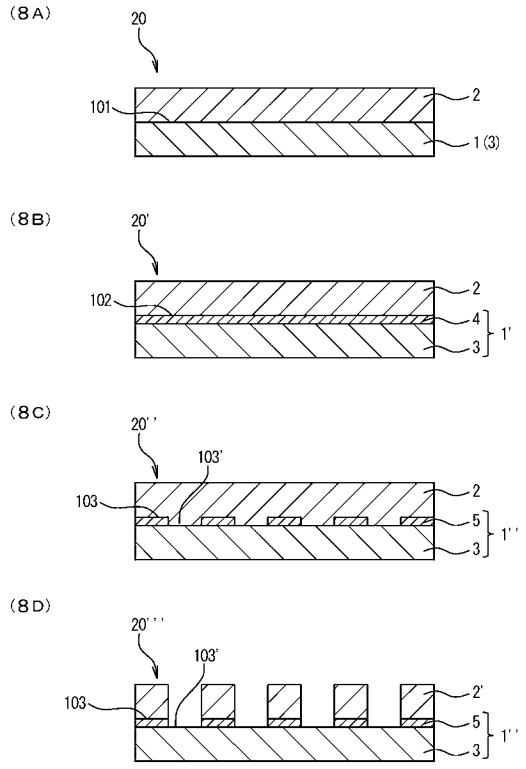

【図４】




【図５】

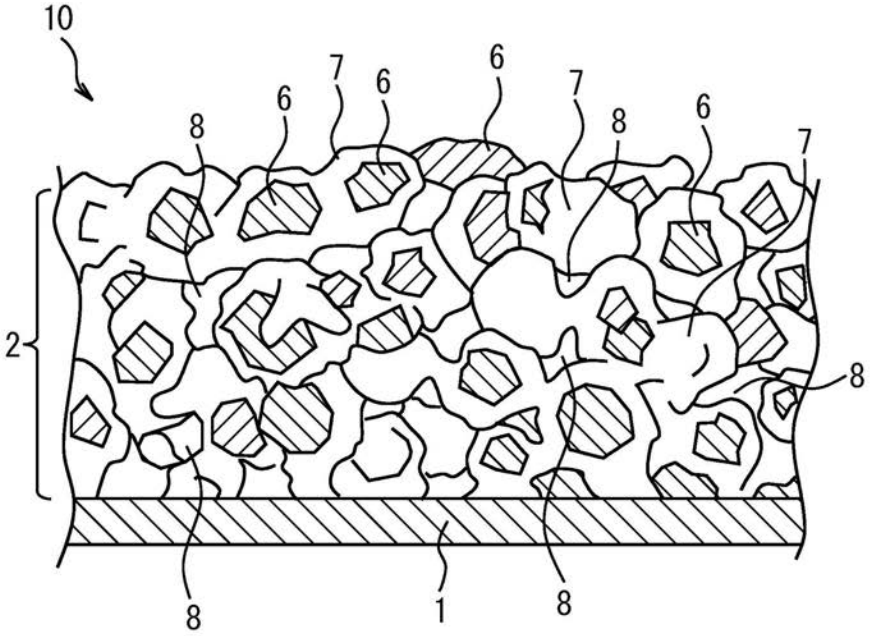


【図８】

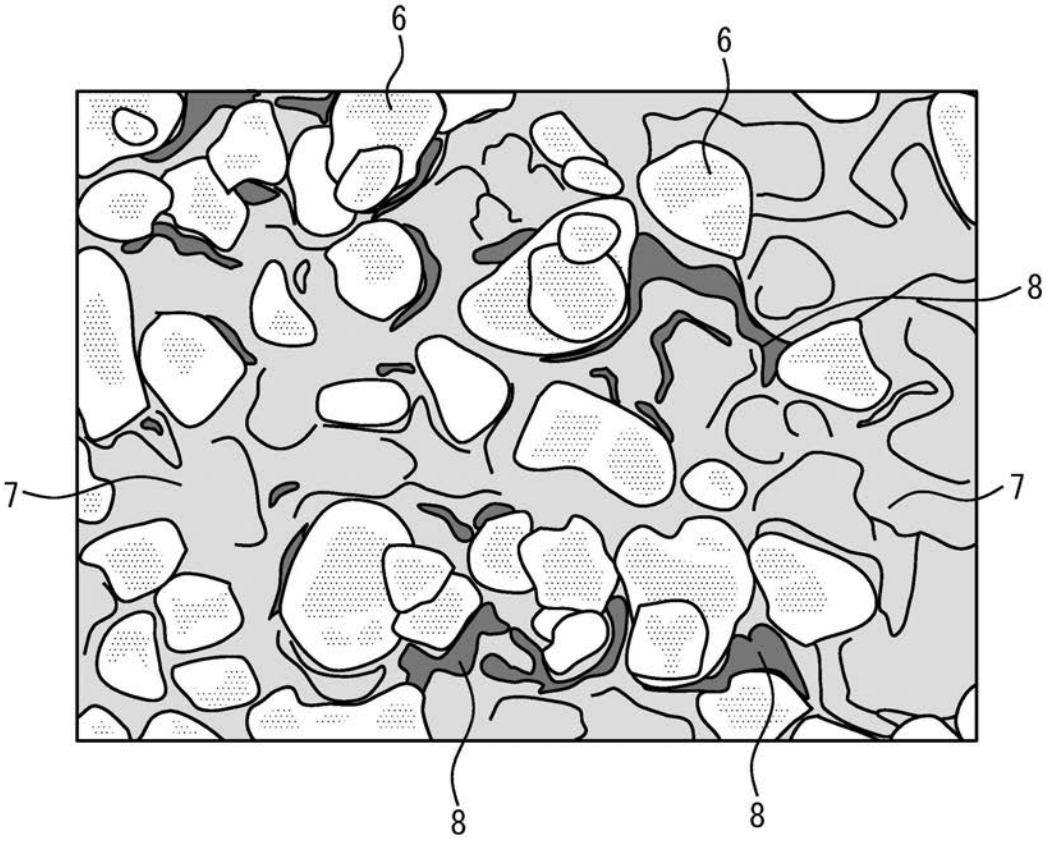


【図３】

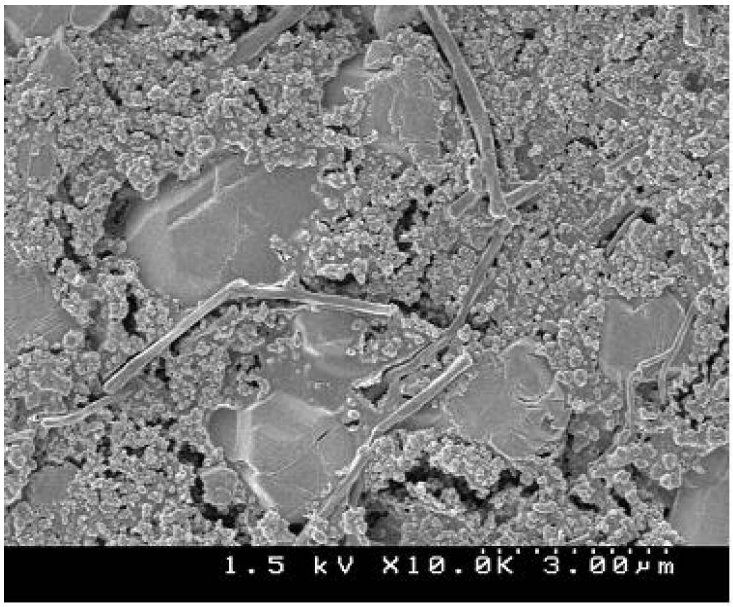
（３Ａ）



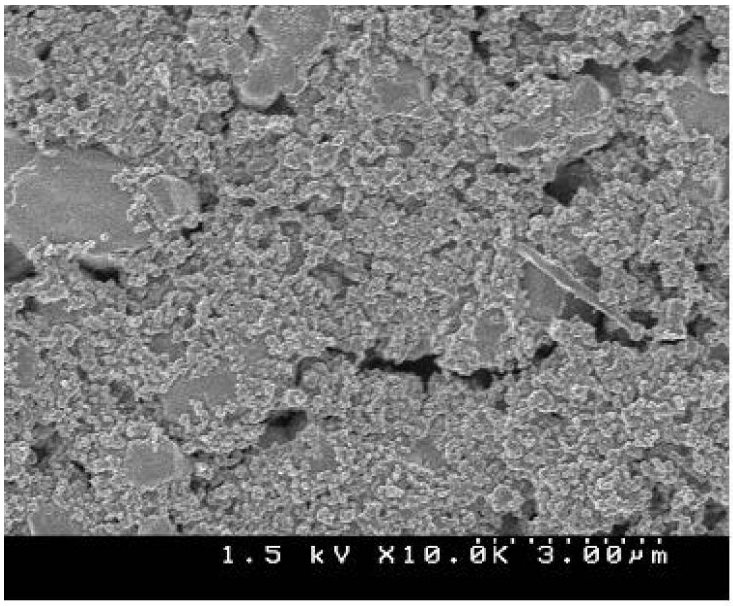

（３Ｂ）



【図６】




【図７】




【手続補正書】
【提出日】平成23年11月18日(2011.11.18)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
集電体と、該集電体の表面の少なくとも一部に形成される電極活物質層とを備える非水電解液二次電池用電極板であって、
前記電極活物質層がアルカリ金属イオン挿入脱離を示す金属酸化物を含む活物質粒子と、金属酸化物を含む結着物質とを含んで形成されており、
前記活物質粒子が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされており、
前記結着物質に含まれる金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離可能な金属酸化物で

あることを特徴とする、非水電解液二次電池用電極板。
【請求項２】
前記結着物質に含まれる金属酸化物が、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされてい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電極板。
【請求項３】
集電体と、該集電体の表面の少なくとも一部に形成される電極活物質層とを備える非水電解液二次電池用電極板であって、
前記電極活物質層がアルカリ金属イオン挿入脱離を示す金属酸化物を含む活物質粒子と、金属酸化物を含む結着物質とを含んで形成されており、
前記結着物質に含まれる金属酸化物が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされており、
前記結着物質に含まれる金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離可能な金属酸化物であることを特徴とする、非水電解液二次電池用電極板。
【請求項４】
前記活物質粒子が、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされてい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電極板。
【請求項５】
前記半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素が、Ａｌ、Ｂ、Ｓｉ、Ｐ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、及びＳｎからなる群から選択された１種又は２種以上であることを特徴とする、請求項１から４のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
【請求項６】
前記電極活物質層は、前記結着物質により前記活物質粒子同士が互いに固着されると共に、前記結着物質により前記活物質粒子が前記集電体に固着されていることを特徴とする、請求項１から５のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
【請求項７】
前記結着物質が活物質粒子の表面の少なくとも一部を覆っていることを特徴とする、請求項１から６のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
【請求項８】
集電体と、該集電体の表面の少なくとも一部に形成される電極活物質層とを備える非水電解液二次電池用電極板であって、
該電極活物質層において、アルカリ金属イオン挿入脱離を示す金属酸化物を含む活物質粒子が分散した状態で複数の核体を形成し、かつ該複数の核体を包囲した状態である、金属酸化物を含む複数の包囲体を備え、
前記複数の包囲体は、隣接する包囲体同士の一部が互いに繋がっているか、あるいは個の区別なく連続しており、
該包囲体のうち集電体近傍の包囲体が集電体表面に繋がっており、
前記核体である活物質粒子が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされており、
前記包囲体に含まれる金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離可能な金属酸化物であることを特徴とする非水電解液二次電池用電極板。
【請求項９】
前記包囲体に含まれる金属酸化物が、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされていることを特徴とする、請求項８に記載の非水電解液二次電池用電極板。
【請求項１０】
集電体と、該集電体の表面の少なくとも一部に形成される電極活物質層とを備える非水電解液二次電池用電極板であって、

該電極活物質層において、アルカリ金属イオン挿入脱離を示す金属酸化物を含む活物質粒子が分散した状態で複数の核体を形成し、該複数の核体を包囲した状態である、金属酸化物を含む複数の包囲体を備え、
前記複数の包囲体は、隣接する包囲体同士の一部が互いに繋がっているか、あるいは個の区別なく連続しており、
該包囲体のうち集電体近傍の包囲体が集電体表面に繋がっており、
前記包囲体に含まれる金属酸化物が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされており、
前記包囲体に含まれる金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離可能な金属酸化物であることを特徴とする非水電解液二次電池用電極板。
【請求項１１】
前記核体である活物質粒子が、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされていることを特徴とする、請求項１０に記載の非水電解液二次電池用電極板。
【請求項１２】
前記核体と該核体を包囲している前記包囲体との界面において、該核体の結晶構造と該包囲体の結晶構造とが不連続に接合している領域が存在していることを特徴とする、請求項８から１１のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
【請求項１３】
前記半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素が、Ａｌ、Ｂ、Ｓｉ、Ｐ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、及びＳｎから選択された１種又は２種以上であることを特徴とする、請求項８から１２のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
【請求項１４】
少なくとも正極板と、負極板と、前記正極板と前記負極板との間に設けられるセパレータと、非水溶媒を含む電解液とを備える非水電解液二次電池であって、
該正極板又は負極板のいずれか一方、あるいは双方が、請求項１から１３のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電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１５】
収納ケースに、少なくとも正極端子及び負極端子を有する非水電解液二次電池と、過充電及び過放電保護機能を有する保護回路とが収納されている電池パックにおいて、
該非水電解液二次電池が、少なくとも正極板と、負極板と、該正極板と負極板との間に設けられるセパレータと、非水溶媒を含む電解液とを備える非水電解液二次電池であり、
該正極板又は該負極板のいずれか一方、あるいは双方が、請求項１から１３のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板であることを特徴とする電池パック。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００８】
本発明は、以下の（１）から（１５）に記載の発明を要旨とする。
（１）集電体と、該集電体の表面の少なくとも一部に形成される電極活物質層とを備える非水電解液二次電池用電極板であって、
上記電極活物質層がアルカリ金属イオン挿入脱離を示す金属酸化物を含む活物質粒子と、金属酸化物を含む結着物質とを含んで形成されており、
上記活物質粒子が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされており、
上記結着物質に含まれる金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離可能な金属酸化物であることを特徴とする、非水電解液二次電池用電極板（以下、第１の態様ということがある）。

（２）上記結着物質に含まれる金属酸化物が、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされてい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電極板。
（３）集電体と、該集電体の表面の少なくとも一部に形成される電極活物質層とを備える非水電解液二次電池用電極板であって、
上記電極活物質層がアルカリ金属イオン挿入脱離を示す金属酸化物を含む活物質粒子と、金属酸化物を含む結着物質とを含んで形成されており、
上記結着物質に含まれる金属酸化物が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされており、
上記結着物質に含まれる金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離可能な金属酸化物であることを特徴とする、非水電解液二次電池用電極板。
（４）上記活物質粒子が、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされてい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電極板。
（５）上記半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素が、Ａｌ、Ｂ、Ｓｉ、Ｐ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、及びＳｎからなる群から選択された１種又は２種以上であることを特徴とする、上記（１）から（４）のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
（６）上記電極活物質層は、上記結着物質により上記活物質粒子同士が互いに固着されると共に、上記結着物質により上記活物質粒子が上記集電体に固着されていることを特徴とする、上記（１）から（５）のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
（７）上記結着物質が活物質粒子の表面の少なくとも一部を覆っていることを特徴とする、上記（１）から（６）のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００９】
（８）集電体と、該集電体の表面の少なくとも一部に形成される電極活物質層とを備える非水電解液二次電池用電極板であって、
該電極活物質層において、アルカリ金属イオン挿入脱離を示す金属酸化物を含む活物質粒子が分散した状態で複数の核体を形成し、かつ該複数の核体を包囲した状態である、金属酸化物を含む複数の包囲体を備え、
上記複数の包囲体は、隣接する包囲体同士の一部が互いに繋がっているか、あるいは個の区別なく連続しており、
該包囲体のうち集電体近傍の包囲体が集電体表面に繋がっており、
上記核体である活物質粒子が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされており、
上記包囲体に含まれる金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離可能な金属酸化物であることを特徴とする非水電解液二次電池用電極板（以下、第２の態様ということがある）。
（９）上記包囲体に含まれる金属酸化物が、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされていることを特徴とする、上記（８）に記載の非水電解液二次電池用電極板。
（１０）集電体と、該集電体の表面の少なくとも一部に形成される電極活物質層とを備える非水電解液二次電池用電極板であって、
該電極活物質層において、アルカリ金属イオン挿入脱離を示す金属酸化物を含む活物質粒子が分散した状態で複数の核体を形成し、該複数の核体を包囲した状態である、金属酸化物を含む複数の包囲体を備え、

上記複数の包囲体は、隣接する包囲体同士の一部が互いに繋がっているか、あるいは個の区別なく連続しており、
該包囲体のうち集電体近傍の包囲体が集電体表面に繋がっており、
上記包囲体に含まれる金属酸化物が半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされており、
上記包囲体に含まれる金属酸化物が、アルカリ金属イオン挿入脱離可能な金属酸化物であることを特徴とする非水電解液二次電池用電極板。
（１１）上記核体である活物質粒子が、半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素でドープされていることを特徴とする、上記（１０）に記載の非水電解液二次電池用電極板。
（１２）上記核体と該核体を包囲している上記包囲体との界面において、該核体の結晶構造と該包囲体の結晶構造とが不連続に接合している領域が存在していることを特徴とする、上記（８）から（１１）のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
（１３）上記半金属元素及び典型金属元素から選択される１種又は２種以上の元素が、Ａｌ、Ｂ、Ｓｉ、Ｐ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、及びＳｎから選択された１種又は２種以上であることを特徴とする、上記（８）から（１２）のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１０】
（１４）少なくとも正極板と、負極板と、上記正極板と上記負極板との間に設けられるセパレータと、非水溶媒を含む電解液とを備える非水電解液二次電池であって、
該正極板又は負極板のいずれか一方、あるいは双方が、上記（１）から（１３）のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板であることを特徴とする非水電解液二次電池（以下、第３の態様ということがある）。
（１５）収納ケースに、少なくとも正極端子及び負極端子を有する非水電解液二次電池と、過充電及び過放電保護機能を有する保護回路とが収納されている電池パックにおいて、
該非水電解液二次電池が、少なくとも正極板と、負極板と、該正極板と負極板との間に設けられるセパレータと、非水溶媒を含む電解液とを備える非水電解液二次電池であり、
該正極板又は該負極板のいずれか一方、あるいは双方が、上記（１）から（１３）のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電極板であることを特徴とする電池パック（以下、第４の態様ということがある）。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４９】
本発明の電極板Ｉにおける結着物質に含まれる金属酸化物は、（態様ｂ）リチウムなどのアルカリ金属イオン挿入脱離が可能であり、かつ、ドープされていない金属酸化物、（態様ｄ）リチウムなどのアルカリ金属イオン挿入脱離が可能であり、かつ、ドープされた金属酸化物という２つの態様に分類することができる。結着物質について、いずれの態様を選択するかは、電極板（Ｉ－ｉ）あるいは電極板（Ｉ－ｉｉ）の具体的な実施内容を勘案し、適宜決定してよい。以下に、参考として、（態様ａ）リチウムなどのアルカリ金属イオン挿入脱離を示さず、かつ、ドープされていない金属酸化物、（態様ｃ）リチウムなどのアルカリ金属脱入脱離を示さず、かつ、ドープされた金属酸化物も含めて説明する。
【手続補正６】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１５９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１５９】
［参考例５］
参考例５は、結着物質としてリチウムイオン挿入脱離を示さない金属酸化物を形成した。即ち、金属元素含有化合物として、実施例１における「Ｌｉ（$CH_3COO$）・$2H_2O$と、Ｍｎ（$NO_3$）$_2$・$6H_2O$」の代わりに、「Ｙ（$NO_3$）$_3$・$6H_2O$」（５ｇ）を使用し、溶媒および添加した有機物を表１に示す内容に変更した以外は上記実施例１に記載したと同様にして参考例５の正極板を作製した。参考例５の正極板は、実施例１に記載したと同様にそれぞれ本発明の電極板Ｉ、及び本発明の電極板ＩＩに含まれることを確認した。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１６３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１６３】
［参考例１１］
負極集電体を用いて、下記のとおり非水電解液二次電池用負極板を形成した。まず金属元素含有化合物として、Ｌｉ（$CH_3COO$）・$2H_2O$を１０ｇと、$(i\text{-}C_3H_7O)_2$・Ｔｉ（$C_6H_{14}O_3N$）$_2$を７１ｇとをメタノール１０ｇに加えて混合し、ポリエチレンキサイドを１０ｇを混合させ、更に負極活物質粒子として$Li_4Ti_5O_{12}$粒子を４０ｇ混合してエクセルオートホモジナイザー（（株）日本精機製作所製）で７０００ｒｐｍの回転数で３０分攪拌することによって負極活物質層形成液を得た。
【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１６４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１６４】
次に、負極集電体である厚さ１５μｍのアルミ箔を置き、該負極集電体の一面側に、上記負極活物質層形成液を、アプリケーターで塗布して塗膜を形成した。ついで、ロールプレス機でプレスし、さらに、上記塗膜を有する負極集電体を、電気炉（マッフル炉、（株）デンケン製、型式：Ｐ９０）を用いて、室温から５５０℃まで１５分かけて除々に加熱して、膜厚が５０μｍとなるよう調整した。このように負極集電体上に負極活物質層を形成し、負極板を作製した。そして、該負極板を、所定の大きさ（１５ｍｍφ）に裁断し、これを参考例１１の負極板とした。
使用した活物質粒子量などから、参考例１１における単位面積当たりの活物質粒子の含有量（ｍｇ／１．７７ｃｍ$^2$）を算出し、表３に示した。
尚、上記金属元素含有化合物から、上記加熱により結着物質である$Li_4Ti_5O_{12}$が生成したことの確認は、別途、負極活物質粒子である$Li_4Ti_5O_{12}$が添加されない系で上記と同様の加熱を実施する予備試験を行い、$Li_4Ti_5O_{12}$が生成することを確認した。参考例１１の負極板は、実施例１に記載したと同様に、本発明の電極板Ｉ、及び本発明の電極板ＩＩに含まれることを確認した。
【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１７１
【補正方法】変更

【補正の内容】
【０１７１】
［参考例１５］
参考例１５は、結着物質としてリチウムイオン挿入脱離を示さない金属酸化物であって、アルミニウムがドープされた金属酸化物を形成した。即ち、金属元素含有化合物として、実施例５における「Ｙ（ＮＯ$_3$）$_3$・６Ｈ$_2$Ｏ」（５ｇ）に加えさらに「Ａｌ（ＮＯ$_3$）$_3$・９Ｈ$_2$Ｏ」（０．５ｇ）を使用した以外は参考例５に記載したと同様にして正極板を作製し、これを参考例１５とした。参考例１５の正極板は、実施例１に記載したと同様にそれぞれ本発明の電極板Ｉ、及び本発明の電極板ＩＩに含まれることを確認した。
【手続補正１０】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１７２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１７２】
実施例１～４、１０、１２、１３は、対象となる比較例１に対し、いずれも密着性試験において密着性の向上が確認された。また、実施例６～８、１４は、対象となる比較例２に対し、いずれも密着性試験において密着性の向上が確認された。
【手続補正１１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１７４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１７４】
また、実施例１～４、６～１０、１２～１４は、出入力特性およびサイクル特性においても優れることが示された。
【手続補正１２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１７５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１７５】

【表１】

| | 活物質粒子 | | 金属元素含有化合物 | | | 溶媒 | | 添加した有機物 | | 加熱(乾燥)条件 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 平均粒子径(μm) | 添加量 | 種類 | 添加量 | 種類 | 添加量 | 種類 | 添加量 | 種類 | 添加量 | |
| 実施例1 | $LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O_4$(5μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 1.6g | $Mn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 8.4g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 400℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 実施例2 | $LiB_{0.1}Mn_{1.9}O_4$(5μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 1.6g | $Mn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 8.4g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 400℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 実施例3 | $LiNa_{0.3}Mn_{1.7}O_4$(5μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 1.6g | $Mn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 8.4g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 400℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 実施例4 | $LiMg_{0.1}Mn_{1.7}O_4$(5μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 1.6g | $Mn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 8.4g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 400℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 参考例5 | $LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O_4$ (5μm) | 40g | $Y(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ | 5g | なし | — | メタノール | 50g | ポリエチレンオキサイド | 3g | 400℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 比較例1 | $LiMn_2O_4$(5μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 1.6g | $Mn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 8.4g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 400℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 実施例6 | $LiSi_{0.1}Co_{0.9}O_2$(3μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 10g | $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 29g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 500℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 実施例7 | $LiP_{0.1}Co_{0.9}O_2$(3μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 10g | $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 29g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 500℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 実施例8 | $LiSn_{0.1}Co_{0.9}O_2$(3μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 10g | $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 29g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 500℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 実施例9 | $LiCa_{0.1}Co_{0.9}O_2$(3μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 10g | $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 29g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 500℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 実施例10 | 実施例1と同様の方法で作成した電極板をフッ化ビニリデン樹脂(PVDF)を含む溶液に浸漬後、乾燥させて得た正極板である。 | | | | | | | | | | |
| 参考例11 | $Li_4Ti_5O_{12}$ (7.1μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 10g | $(i\text{-}C_3H_7O)_2\ Ti(C_6H_{14}O_3N)_2$ | 71g | エタノール | 10g | ポリエチレンオキサイド | 10g | 酸素雰囲気下550℃まで15分かけて加熱した。 |
| 実施例12 | $LiMn_2O_4$ (5μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 1.6g | $Mn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 8.4g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 400℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| | | | | | $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ | 1.1g | | | | | |
| 実施例13 | $LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O_4$ (5μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 1.6g | $Mn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 8.4g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 400℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| | | | | | $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ | 1.1g | | | | | |
| 比較例2 | $LiCoO_2$ (3μm) | 40g | $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$ | 10g | $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ | 29g | 水 | 50g | メチルセルロース | 3g | 500℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |
| 比較例3 | $LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O_4$(5μm) | 40g | 樹脂製結着材としてフッ化ビニリデン樹脂(PVDF) | 4g | | | NMP[*1] | 46g | — | — | 140℃で、5分間真空乾燥した。 |
| 比較例4 | $LiMn_2O_4$(5μm) | 40g | 樹脂製結着材としてフッ化ビニリデン樹脂(PVDF) | 4g | | | NMP[*1] | 46g | — | — | 140℃で、5分間真空乾燥した。 |
| 実施例14 | 実施例6と同様の方法で作成した電極板をフッ化ビニリデン樹脂(PVDF)を含む溶液に浸漬後、乾燥させて得た正極板である。 | | | | | | | | | | |
| 参考例15 | $LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O_4$ (5μm) | 40g | $Y(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ | 5g | $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ | 0.5g | メタノール | 50g | ポリエチレンオキサイド | 3g | 400℃まで15分かけて徐々に加熱した。 |

＊1：NMPはN－メチルピロリドンを示す。

【手続補正１３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１７６
【補正方法】変更
【補正の内容】

【０１７６】
【表２】

| | 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Li挿入脱離反応 — | 電極活物質層中における結着物質の割合（重量%） | 密着性試験（N/m） |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例1 | 50μｍ | 良好 | $LiMn_2O_4$ | あり | 3 | 45 |
| 実施例2 | 50μｍ | 良好 | $LiMn_2O_4$ | あり | 3 | 46 |
| 実施例3 | 50μｍ | 良好 | $LiMn_2O_4$ | あり | 3 | 44 |
| 実施例4 | 50μｍ | 良好 | $LiMn_2O_4$ | あり | 3 | 43 |
| 参考例5 | 50μｍ | 良好 | $Y_2O_3$ | なし | 3 | 42 |
| 比較例1 | 50μｍ | 良好 | $LiMn_2O_4$ | あり | 3 | 34 |
| 実施例6 | 50μｍ | 良好 | $LiCoO_2$ | あり | 3 | 43 |
| 実施例7 | 50μｍ | 良好 | $LiCoO_2$ | あり | 3 | 45 |
| 実施例8 | 50μｍ | 良好 | $LiCoO_2$ | あり | 3 | 45 |
| 実施例9 | 50μｍ | 良好 | $LiCoO_2$ | あり | 3 | 44 |
| 実施例10 | 50μｍ | 良好 | $LiMn_2O_4$ | あり | 3 | 45 |
| 参考例11 | 50μｍ | 良好 | $Li_4Ti_5O_{12}$ | あり | 20 | 45 |
| 実施例12 | 50μｍ | 良好 | $LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O_4$ | あり | 3 | 42 |
| 実施例13 | 50μｍ | 良好 | $LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O_4$ | あり | 3 | 45 |
| 比較例2 | 50μｍ | 良好 | $LiCoO_2$ | あり | 3 | 31 |
| 比較例3 | 50μｍ | 良好 | PVDF | なし | 8 | 30 |
| 比較例4 | 50μｍ | 良好 | PVDF | なし | 8 | 31 |
| 実施例14 | 50μｍ | 良好 | $LiCoO_2$ | あり | 3 | 41 |
| 参考例15 | 50μｍ | 良好 | $Al_{0.2}Y_{1.8}O_3$ | なし | 3 | 44 |

【手続補正１４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１７７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１７７】

【表３】

| | 単位面積当たりの活物質粒子の重量 | 定電流 | 満充電電圧 | 放電終止電圧 | 電極容量 | 直流抵抗値 | 1C1000サイクル容量維持率 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | (mg/1.77cm$^2$) ＊2 | (μA) | (V) | (V) | (μAh) ＊3 | (Ω) | (%) |
| 実施例１ | 16.0 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1320 | 6.2 | 97 |
| 実施例２ | 15.8 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1290 | 6.8 | 96 |
| 実施例３ | 16.1 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1311 | 6.5 | 95 |
| 実施例４ | 15.8 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1332 | 6.3 | 97 |
| 参考例５ | 15.8 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1292 | 6.9 | 96 |
| 比較例1 | 16.1 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1327 | 10.2 | 95 |
| 実施例６ | 11.2 | 1300 | 4.2 | 3.0 | 1319 | 15.1 | 96 |
| 実施例７ | 10.8 | 1300 | 4.2 | 3.0 | 1323 | 17.2 | 96 |
| 実施例８ | 10.8 | 1300 | 4.2 | 3.0 | 1298 | 15.8 | 98 |
| 実施例９ | 11 | 1300 | 4.2 | 3.0 | 1306 | 16.5 | 94 |
| 実施例10 | 15.8 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1308 | 6.2 | 97 |
| 参考例11 | 13.0 | 1300 | 1.0 | 2.0 | 1305 | 7.8 | 95 |
| 実施例12 | 16.0 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1331 | 6.9 | 78 |
| 実施例13 | 15.8 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1278 | 6.3 | 97 |
| 比較例２ | 11.1 | 1300 | 4.2 | 3.0 | 1322 | 15.1 | 96 |
| 比較例３ | 17.3 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1327 | 10.2 | 55 |
| 比較例４ | 17.3 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1300 | 10.3 | 51 |
| 実施例14 | 11.3 | 1300 | 4.2 | 3.0 | 1311 | 15.4 | 94 |
| 参考例15 | 15.4 | 1300 | 4.3 | 3.0 | 1267 | 6.8 | 95 |

＊２：直径１５mmの円板に繰り抜いたときの正極活物質の重量(mg/1.77cm$^2$)

＊３：直径１５mmの円板に繰り抜いたときの電極の電気容量(μAh)

フロントページの続き

(72)発明者　加賀田　翼
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　吉田　亮平
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

Ｆターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AJ11 AK01 AK02 AK03 AL03 AL07 AM03 AM04
AM07 DJ08 EJ05
5H050 AA02 AA07 AA12 AA14 BA15 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09
CB03 CB08 DA02 DA03 DA09 DA11 EA12