

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 12 月 15 日(15.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/199631 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 25/56 (2006.01) *G01N 27/44* (2006.01)
G01N 1/22 (2006.01) *G01N 31/00* (2006.01)
G01N 25/00 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/066131
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 1 日(01.06.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-119205 2015 年 6 月 12 日(12.06.2015) JP
特願 2015-119206 2015 年 6 月 12 日(12.06.2015) JP
- (71) 出願人: NEC エナジーデバイス株式会社 (NEC ENERGY DEVICES, LTD.) [JP/JP]; 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 O 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 深津 公良 (FUKATSU Kimiyoshi); 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 O 番地 NEC エナジーデバイス株式会社内 Kanagawa (JP). 林 朋彦 (HAYASHI Tomohiko); 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2

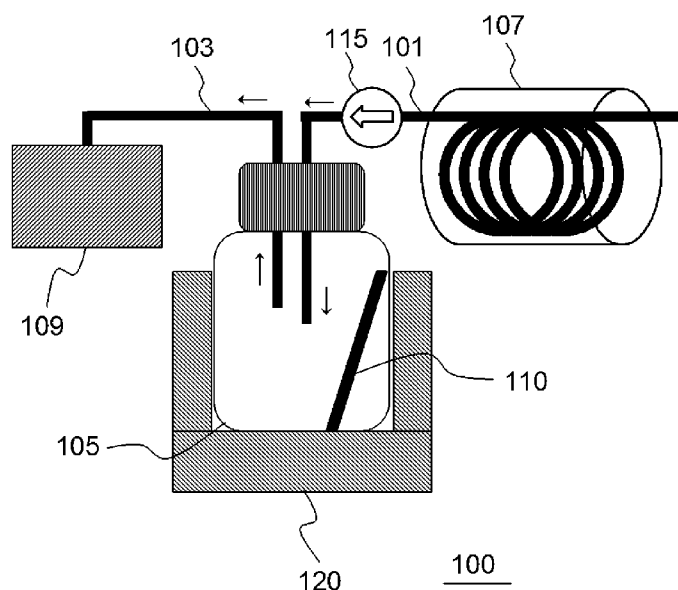
O 番地 NEC エナジーデバイス株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 速水 進治 (HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田 7 丁目 9 番 2 号 五反田 T G ビル 9 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MEASURING MOISTURE CONTENT OF ELECTRODE, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY CELL, MOISTURE CONTENT MEASUREMENT DEVICE, AND MOISTURE CONTENT MEASUREMENT METHOD

(54) 発明の名称: 電極の水分量測定方法、リチウムイオン二次電池用電極の製造方法、水分量測定装置および水分量測定方法



(57) Abstract: This method for measuring the moisture content of an electrode includes at least the three steps (A) through (C) below. (A): A step for arranging an electrode (110) as a measurement sample in a container (105) provided with a gas introduction tube (101) and a gas outlet tube (103). (B): A step for supplying an inert gas heated to a predetermined temperature in advance to the container (105) from the gas introduction tube (101), and thereby heating the electrode (110) and vaporizing moisture adsorbed on the electrode (110). (C): A step for recovering the moisture vaporized from the electrode (110) together with the inert gas from the gas outlet tube (103) and quantifying the recovered moisture. This moisture content measurement device (100) is provided with: a container (105) for accommodating a measurement sample (110), the container (105) having a gas introduction tube (101) and a gas outlet tube (103); a heating means (107) for supplying an inert gas heated to a predetermined temperature in advance to the container (105) from the gas introduction tube (101) and thereby heating the measurement sample (110) and vaporizing moisture adsorbed on the measurement sample (110); and a moisture content measurement means (109) for recovering from the gas outlet tube (103) the moisture vaporized from the measurement

sample (110) and quantifying the recovered moisture.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/199631 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の電極の水分量測定方法は、以下の (A) ~ (C) の 3 つの工程を少なくとも含む。(A) ガス導入管 (101) とガス導出管 (103) とを備えた容器 (105) 内に被測定試料である電極 (110) を配置する工程 (B) あらかじめ所定の温度に加熱された不活性ガスをガス導入管 (101) から容器 (105) 内に供給することにより電極 (110) を加熱し、電極 (110) に吸着している水分を気化させる工程 (C) 電極 (110) から気化した水分を不活性ガスとともにガス導出管 (103) から回収し、回収された水分を定量する工程 また、本発明の水分量測定装置 (100) は、ガス導入管 (101) とガス導出管 (103) とを有し、被測定試料 (110) を収容する容器 (105) と、あらかじめ所定の温度に加熱された不活性ガスをガス導入管 (101) から容器 (105) 内に供給することにより被測定試料 (110) を加熱し、被測定試料 (110) に吸着している水分を気化させる加熱手段 (107) と、被測定試料 (110) から気化した上記水分をガス導出管 (103) から回収し、回収された上記水分を定量する水分量測定手段 (109) と、を備える。

明 細 書

発明の名称：

電極の水分量測定方法、リチウムイオン二次電池用電極の製造方法、水分量測定装置および水分量測定方法

技術分野

[0001] 本発明は、電極の水分量測定方法、リチウムイオン二次電池用電極の製造方法、水分量測定装置および水分量測定方法に関する。

背景技術

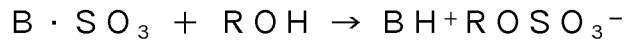
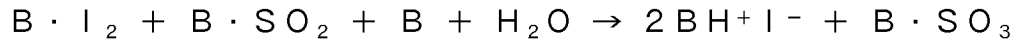
[0002] リチウムイオン二次電池は、単位体積・質量あたりの容量が大きいので、ノートパソコン、携帯電話等の電子端末に幅広く使われている。近年では、電池のみで走行可能な電気自動車や、電池とエンジンを併用するハイブリッド自動車、電動式バイク等にも応用されている。さらに、再生可能エネルギーの拡大や、環境意識の高まりから、定置用の蓄電池等にもリチウムイオン二次電池は使われ、大容量蓄電システム等に向けたリチウムイオン二次電池の開発も活発化してきている。

[0003] リチウムイオン二次電池は水が安定に存在できない電位範囲で用いられることから、非水系の有機物を主体とする電解液が用いられている。リチウムイオン二次電池を構成する部材に水分が含まれると、初回の充電時に水分が分解し、水素および酸素が発生してしまう場合がある。このような場合、発生した水素および酸素により、リチウムイオン二次電池を構成する各部材が劣化し、リチウムイオン二次電池の特性が悪化してしまう。

そのためリチウムイオン二次電池の製造工程では、主な部材においては、水分が吸着しないように十分な乾燥をおこなっている。またリチウムイオン二次電池の組立は、大気中の水分を極端に除去したドライルーム（例えば、露点－40℃以下）で行われる。

[0004] このようにリチウムイオン二次電池に含まれる水分量を減らすために、電池に使われる部材は水分量を厳密に管理する必要がある。

このような部材の水分量を測定する方法として、カール・フィッシャー水分定量法がある。カール・フィッシャー水分定量法では、例えば、以下の化学反応に伴い流れる電流量を正確にモニタし部材に含まれる水分量を測定する。



[0005] 部材の水分量を測定する場合は、部材を十分に加熱し部材から水分を気化させる気化装置を用いる。このような気化装置には、ボートに測定試料を入れて測定するタイプとバイアル瓶に測定試料を入れて測定するタイプがある。ボートに測定試料を入れて測定するタイプの装置では、測定後に試料を入れ替える操作が必要なのに対して、バイアル瓶タイプの装置では、自動的に試料を交換して測定することができる。そのためバイアル瓶タイプの装置を用いれば、部材の水分量を効率的に測定することができる。

このようなバイアル瓶タイプの装置に関する技術としては、例えば、特許文献1（特開平7-43371号公報）および特許文献2（特開平7-43268号公報）に記載のものが挙げられる。

[0006] これらの特許文献に記載の装置はターンテーブルと、バイアル瓶を入れ替える機構と、バイアル瓶を昇降する機構と、を備えている。また、測定試料が入ったバイアル瓶を選択し、選択したバイアル瓶を設定したヒーター部に入れ、バイアル瓶を設定温度まで加熱する機構を有している。

このような装置では、選択したバイアル瓶の中へ不活性ガスを導入することにより、測定試料から気化した水分を不活性ガスとともにカール・フィッシャー方式の水分計内に送り込み、不活性ガスに含まれる水分量を測定する。これにより測定試料中の水分量を定量できる。こうした装置ではバイアル瓶に入るものであれば、上記のカール・フィッシャー反応を妨害する物質が発生しない限り、成形物や粉体、液体等を測定することが可能である。

[0007] 一般的に、これらの特許文献に記載の装置によりリチウムイオン二次電池の電極やセパレーター等の部材の水分量の管理が行われている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平7－43371号公報

特許文献2：特開平7－43268号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明者らの検討によると、特許文献1（特開平7－43371号公報）や特許文献2（特開平7－43268号公報）等に記載の装置を用いた従来の水分量測定方法では、リチウムイオン二次電池に用いられる電極のようなシート状の被測定試料に対し、特定の温度まで加熱するのに時間がかかり、特定の温度範囲で脱離する吸着水の含有量を短時間で測定することが難しいことが明らかになった。

また、従来の水分量測定方法では、被測定試料内（例えば、電極内）で温度ムラが生じ易く、かつ、被測定試料の温度（例えば、電極の温度）を特定の温度に精度良く制御することが難しいことが明らかになった。

[0010] 本件第一発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、特定の温度範囲で脱離する吸着水の含有量を精度良く、かつ、短時間で測定できる電極の水分量測定方法を提供するものである。

また、本件第二発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、特定の温度範囲で脱離する吸着水の含有量を精度良く、かつ、短時間で測定できる水分量測定装置および水分量測定方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は上記課題を達成すべく鋭意検討を重ねた。その結果、あらかじめ所定の温度に加熱された不活性ガスを用いることにより、特定の温度範囲で脱離する吸着水の含有量を精度良く、かつ、短時間で測定できることを見出して本件第一発明および本件第二発明を完成するに至った。

[0012] 本件第一発明によれば、

電極の水分量を測定する方法であって、

ガス導入管とガス導出管とを備えた容器内に被測定試料である電極を配置する工程と、

あらかじめ所定の温度に加熱された不活性ガスを上記ガス導入管から上記容器内に供給することにより上記電極を加熱し、上記電極に吸着している水分を気化させる工程と、

上記電極から気化した上記水分を上記不活性ガスとともに上記ガス導出管から回収し、回収された上記水分を定量する工程と、
を含む電極の水分量測定方法が提供される。

[0013] あらかじめ所定の温度に加熱された不活性ガスを用いることにより、所定の温度の不活性ガスを被測定試料である電極に直接吹き当てることができる。これにより、電極を特定の温度に素早く到達させることができる。

また、所定の温度の不活性ガスが電極全体に吹き当てられるため、電極内で温度ムラが生じ難く、電極の温度を特定の温度に高度に制御することができる。これより、特定の温度範囲で脱離する吸着水の含有量を精度良く測定することができる。

したがって、本件第一発明の電極の水分量測定方法によれば、電極の温度を特定の温度に短時間で精度良く到達させることができ、特定の温度範囲で脱離する吸着水の水分量を精度良く、かつ、短時間で求めることができる。

[0014] また、本件第一発明によれば、

リチウムイオン二次電池に用いられる電極の製造方法であって、
電極活物質を含む電極を作製する工程と、

上記の電極の水分量測定方法を用いて、上記電極の水分量を測定する工程と、

を含む、リチウムイオン二次電池用電極の製造方法が提供される。

[0015] 本件第二発明によれば、

ガス導入管とガス導出管とを有し、被測定試料を収容する容器と、

あらかじめ所定の温度に加熱された不活性ガスを上記ガス導入管から上記

容器内に供給することにより上記被測定試料を加熱し、上記被測定試料に吸着している水分を気化させる加熱手段と、

上記被測定試料から気化した上記水分を上記ガス導出管から回収し、回収された上記水分を定量する水分量測定手段と、
を備える水分量測定装置が提供される。

[0016] あらかじめ所定の温度に加熱された不活性ガスを用いることにより、所定の温度の不活性ガスを被測定試料に直接吹き当てることができる。これにより、被測定試料を特定の温度に素早く到達させることができる。

また、所定の温度の不活性ガスが被測定試料全体に吹き当てられるため、被測定試料内で温度ムラが生じ難く、被測定試料の温度を特定の温度に高度に制御することができる。これより、特定の温度範囲で脱離する吸着水の含有量を精度良く測定することができる。

したがって、本件第二発明の水分量測定装置によれば、被測定試料の温度を特定の温度に短時間で精度良く到達させることができ、特定の温度範囲で脱離する吸着水の水分量を精度良く、かつ、短時間で求めることができる。

[0017] また、本件第二発明によれば、

上記の水分量測定装置を用いて被測定試料の水分量を測定する方法であって、

上記容器内に被測定試料を配置する工程と、

上記加熱手段により、あらかじめ所定の温度に加熱された不活性ガスを上記ガス導入管から上記容器内に供給することにより上記被測定試料を加熱し、上記被測定試料に吸着している水分を気化させる工程と、

上記被測定試料から気化した上記水分を上記不活性ガスとともに上記ガス導出管から回収し、回収された上記水分を上記水分量測定手段により定量する工程と、

を含む水分量測定方法が提供される。

発明の効果

[0018] 本件第一発明によれば、特定の温度範囲で脱離する吸着水の含有量を精度

良く、かつ、短時間で測定できる電極の水分量測定方法を提供することができる。

本件第二発明によれば、特定の温度範囲で脱離する吸着水の含有量を精度良く、かつ、短時間で測定できる水分量測定装置および水分量測定方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

[0020] [図1]本発明に係る実施形態の水分量測定装置の構成の一例を示す断面図である。

[図2]本発明に係る実施形態の水分量測定装置の構成の一例を示す断面図である。

[図3]本発明に係る実施形態の水分量測定装置の構成の一例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下に、本発明の実施形態について、図面を用いて説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には共通の符号を付し、適宜説明を省略する。また、図において各構成要素は本発明が理解できる程度の形状、大きさおよび配置関係を概略的に示したものであり、実寸とは異なっている。文中の数字の間にある「～」は特に断りがなければ、以上から以下を表す。

[0022] [第一発明]

以下、第一発明に係る実施形態について説明する。

[0023] <電極の水分量測定方法>

はじめに、本実施形態の電極の水分量測定方法について説明する。

本実施形態の電極の水分量測定方法は、以下の（Ａ）～（Ｃ）の３つの工程を少なくとも含む。

（Ａ）ガス導入管１０１とガス導出管１０３とを備えた容器１０５内に被測

定試料である電極 110 を配置する工程

(B) あらかじめ所定の温度に加熱された不活性ガスをガス導入管 101 から容器 105 内に供給することにより電極 110 を加熱し、電極 110 に吸着している水分を気化させる工程

(C) 電極 110 から気化した水分を不活性ガスとともにガス導出管 103 から回収し、回収された水分を定量する工程

[0024] 本実施形態に係る電極の水分量測定方法によれば、上記の (A) ~ (C) の 3 つの工程を少なくとも含むことにより、電極の温度を特定の温度に短時間で精度良く到達させることができ、特定の温度範囲で脱離する吸着水の水分量を高精度に求めることができる。

[0025] 以下、各工程について説明する。

[0026] [(A) 電極を配置する工程]

まず、ガス導入管 101 とガス導出管 103 とを備えた容器 105 内に被測定試料である電極 110 を配置する。このとき、配置する電極 110 の数は、特に限定されないが、1 枚であってもよいし、2 枚以上であってもよい。

[0027] 電極 110 は、例えば、シート状の電極であり、好ましくはリチウムイオン二次電池用の正極または負極である。

シート状の部材は容器 105 との接触面積が低くなるため、容器 105 からの熱が伝わりにくい。そのため、電極 110 がシート状の場合、容器 105 内側の接触による熱伝導だけでは十分に熱が伝わりにくいため本実施形態の効果をより効果的に得ることができる。

特に、リチウムイオン二次電池用の正極または負極は、部材自体の熱伝導性が低く、かつ、シート状の部材であるため本実施形態の効果をより効果的に得ることができる。

[0028] 図 1 ~ 3 は、本発明に係る実施形態の水分量測定装置 100 の構成の一例を示す断面図である。

水分量測定装置 100 は、ガス導入管 101 とガス導出管 103 とを有し

、被測定試料である電極 110 を收容する容器 105 と、あらかじめ所定の温度に加熱された不活性ガスをガス導入管 101 から容器 105 内に供給することにより電極 110 を加熱し、電極 110 に吸着している水分を気化させる加熱手段 107 と、電極 110 から気化した上記水分をガス導出管 103 から回収し、回収された上記水分を定量する水分量測定手段 109 と、を備える。

また、必要に応じて、容器 105 の周囲には、容器 105 を直接加熱する加熱手段 120 を設けることができる。

水分量測定装置 100 は、水分の影響を受けにくい露点が -30°C 以下のドライルームに設置するのが望ましい。

[0029] 容器 105 の材質は、特に限定されないが、例えば、ホウ珪酸ガラス、石英ガラス等の耐熱性ガラス；ステンレス鋼；等の耐熱性材料により構成されている。容器 105 のキャップにはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等の柔らかく耐熱性にすぐれた材料で作製したキャップを用いることが好ましい。

また、容器 105 の形状や大きさは、特に限定されないが、水分量の測定をおこなう電極 110 の大きさや処理量によって適宜決められる。

[0030] また、図 1～3 ではガス導入管 101 およびガス導出管 103 は、容器 105 の上部に接続している例を示したが、容器 105 の側部や上部でもよく、接続部位は特に限定されない。

[0031] 電極 110 を容器 105 内に配置する構成は、特に限定されないが、例えば、電極 110 を容器 105 の内壁に立て掛ける構成が挙げられる。これにより、電極 110 の両面に不活性ガスを供給しやすくなる。

また、電極 110 がリチウムイオン二次電池用の電極の場合、例えば、数 mm 四方～数 cm 四方の四角形に切断し、正確に電子天秤（図示せず）で秤量し、容器 105 内に配置することができる。

[0032] [（B）水分を気化させる工程]

つぎに、あらかじめ所定の温度に加熱された不活性ガスをガス導入管 10

1 から容器 105 内に供給することにより電極 110 を加熱し、電極 110 に吸着している水分を気化させる。

[0033] 不活性ガスは、不活性ガスが充填された容器（図示せず）から、ガス導入管 101 を通って容器 105 の内部に供給される。ガス導入管 101 には、流量計がつけられていてもよい。流量計でガス流量を制御することができる。また、ガス導入管 101 にバルブ 115 を設け、ガス供給の ON/OFF の切り替えができるようにしてもよい。

ここで、不活性ガスは、不活性ガスが充填された容器と容器 105 との間に設置された加熱手段 107 によって所定の温度に加熱される。

[0034] 加熱手段 107 は、特に限定されないが、例えば、ヒーター、ハロゲンランプ等の熱源を用いた公知の加熱装置が使用でき、不活性ガスを加熱できるものなら何でもよい。

[0035] 不活性ガスとしては、高温状態にある電極 110 に対して不活性なガスであれば特に限定されないが、例えば、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等から選択される一種または二種以上を用いることができる。これらの中では、低価格である観点から、窒素ガスが特に好ましい。不活性ガスは、電極 110 中の水分量をより正確に測定する観点から、シリカゲル、モレキュラーシーブ、シカペント等を使って十分に脱水して用いることが好ましい。

[0036] ここで、特許文献 1（特開平 7-43371 号公報）や特許文献 2（特開平 7-43268 号公報）等に記載の従来の方法は、時間はかかるが、例えば、リチウムイオン二次電池の構成部材であるセパレーターやタブ、外装材等の物理吸着水のみが吸着している部材の水分量を精度良く測定することができた。しかし、本発明者らの検討によると、上記のような従来の方法では、リチウムイオン二次電池用の電極のように、物理吸着水だけではなく化学吸着水も吸着している部材、すなわち吸着形態が異なる水分を二種類以上吸着している部材について、異なる吸着形態の水分をそれぞれ精度良く、かつ、短時間で測定することが難しいことが明らかになった。

[0037] 従来からのバイアル瓶タイプの装置では水分量の測定精度は十分であって

も測定温度の精度が悪いため、化学吸着水と物理吸着水を明確に分離することが難しいからだと考えられる。例えば、バイアル瓶タイプの装置でリチウムイオン二次電池の電極の水分量を測定する場合には、電極を一定のサイズに切断後、電子天秤で質量を正確に測定してから細かく裁断しバイアル瓶の中に電極を入れる。その後、蓋を閉めて装置にセットし、所定の条件を決めて水分量を測定し、事前に測定した質量から水分率を求める方法がとられている。

この場合、物理吸着水のように部材（測定試料）の最表面に付着している水分だけであれば、水の沸点よりも高い温度に設定することにより、すべての水分が脱離するため水分量を正確に測定することができる。しかし、物理吸着水だけではなく化学吸着水も吸着している場合には、水の沸点よりも高い温度に設定するだけでは、各水分量を正確に測定することが難しい。

物理吸着水と化学吸着水では電池の内部での影響が異なるため正確に分離して測定する必要がある。バイアル瓶タイプの装置の場合、外部からヒーターでバイアル瓶全体を加熱する手段が取られることが多い。この場合、バイアル瓶そのものは、所定の温度まで達するが、測定試料がその温度になっているとは限らない。測定試料の形態が粉体や熱伝導性が高いものであればバイアル瓶の内側の接触からの熱伝導のみで十分に加熱され所定の温度に達する場合もあるが、リチウムイオン二次電池の電極は熱伝導性が悪いためバイアル瓶からの熱伝導だけでは十分に熱が伝わらない。

一方で、カール・フィッシャー方式の水分計は、測定試料から気化した水分をカール・フィッシャー反応するための電解液中へ導入するため、バイアル瓶を不活性ガスでパージする必要がある。このような装置では、強力な乾燥材（シリカゲル、モレキュラーシーブ、シカベント等）で乾燥させた窒素ガスを導入する例が多い。このような装置では、窒素ガスが環境温度（室温）であるため、窒素ガスを直接試料に吹き付けることになり試料を冷却することになる。その結果、測定試料の昇温速度の低下や、所定の温度まで達せず、設定温度よりも数十度低い温度（ヒーターによる加熱と、窒素ガスによ

る冷却のつりあったところ)で飽和してしまい、設定した希望の温度での水分量の測定を困難にしていた。

[0038] 本発明者は上記課題を達成すべく鋭意検討を重ねた。その結果、加熱温度が異なる不活性ガスを利用することにより、異なる吸着形態の水分をそれぞれ精度良く、かつ、短時間で測定できることを見出した。

[0039] すなわち、被測定試料である電極 110 が、異なる吸着形態の水分を二種類以上含む場合、加熱温度が異なる不活性ガスを利用することにより、異なる吸着形態の水分をそれぞれ精度良く、かつ、短時間で測定できる。

被測定試料である電極 110 が、例えば、吸着形態の異なる一次領域水および二次領域水を含む場合は、水分を気化させる工程は、あらかじめ所定の温度に加熱された第一不活性ガスをガス導入管 101 から容器 105 内に供給することにより電極 110 を加熱し、電極 110 に吸着している一次領域水を気化させる工程と、一次領域水を気化させる工程後に、第一不活性ガスよりも高温に加熱された第二不活性ガスをガス導入管 101 から容器 105 内に供給することにより電極 110 をさらに加熱し、電極 110 に吸着している二次領域水を気化させる工程と、を含むことができる。こうすることで、異なる吸着形態の水分をそれぞれ精度良く、かつ、短時間で測定できる。

ここで、一次領域水としては、例えば、物理吸着水を挙げることができる。また、二次領域水としては化学吸着水を挙げることができる。

[0040] 被測定試料である電極 110 が、例えば、吸着形態の異なる一次領域水および二次領域水を含む場合は、水分を気化させる工程は、図 2 に示すように、第一加熱手段 107 a により、あらかじめ所定の温度に加熱された第一不活性ガスをガス導入管 101 から容器 105 内に供給することにより電極 110 を加熱し、電極 110 に吸着している一次領域水を気化させ、第二加熱手段 107 b により、第一不活性ガスよりも高温に加熱された第二不活性ガスをガス導入管 101 から容器 105 内に供給することにより電極 110 をさらに加熱し、電極 110 に吸着している二次領域水を気化させることができる。

第二加熱手段 107b は、装置の簡略化の観点から、第一加熱手段 107a よりも高温で用いる以外は、第一加熱手段 107a と同じ構成とすることが好ましい。

[0041] 第一不活性ガスおよび第二不活性ガスとしては、例えば、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等から選択される一種または二種以上を用いることができる。これらの中では、低価格である観点から、窒素ガスが特に好ましい。第一不活性ガスおよび第二不活性ガスは、電極 110 中の水分量をより正確に測定する観点から、シリカゲル、モレキュラーシーブ等を使って十分に脱水して用いることが好ましい。

[0042] 上記一次領域水を気化させる工程では、例えば、物理吸着水のみをより精度良く気化させる観点から、150℃以上220℃以下の範囲に加熱することがより好ましい。

[0043] 上記二次領域水を気化させる工程では、化学吸着水のみをより精度良く気化させる観点から、250℃以上350℃以下の範囲に加熱することがより好ましい。

[0044] また、上記水分を気化させる工程では、容器 105 を直接加熱する温度を T_1 [℃] とし、不活性ガスの温度を T_2 [℃] としたとき、 $(T_2 - T_1)$ が 0℃以上50℃以下であることが好ましい。これにより、電極 110 を目的の温度までより短時間で昇温することができ、電極 110 中の異なる吸着形態の水分をそれぞれ精度良く、かつ、短時間で測定できる。

ここで、容器 105 の加熱には、例えば、加熱手段 120 を用いることができる。加熱手段 120 は、特に限定されないが、例えば、ヒーター、ハロゲンランプ等の熱源を用いた公知の加熱装置が使用でき、容器 105 を加熱できるものなら何でもよい。

[0045] [(C) 水分を定量する工程]

次に、電極 110 から気化した水分を不活性ガスとともにガス導出管 103 から回収し、回収された水分を定量する。

[0046] ガス導出管 103 は水分量測定手段 109 に接続されている。これにより

電極 110 から気化した水分を不活性ガスとともに容器 105 からガス導出管 103 を通して回収し、水分量測定手段 109 に測定対象の水分を導入することができる。

[0047] 回収された水分を定量する工程では特に限定されないが、例えば、カール・フィッシャー水分定量法、乾燥減量法、赤外線吸収法、ガスクロマトグラフ法等の公知の方法により水分を定量することができる。これらの中でも、精度が良く、短時間で測定できる観点から、カール・フィッシャー水分定量法が好ましい。すなわち、水分量測定手段 109 としては、カール・フィッシャー方式の水分計が好ましい。

[0048] ここで、電極 110 から気化した水分を含む不活性ガスが冷却されてガス導出管 103 の配管内に付かないように、水分を含む不活性ガスを加熱しておくことが好ましい。

また、高温のガスがカール・フィッシャー方式の水分計へ入り、カール・フィッシャー試薬が高温になって劣化する可能性が生じる。そのため、本実施形態では、ガス導出管 103 に熱電対を設け、ガス温度が高くなりすぎないように、ガス導出管 103 に設けたガス温度調整機能（図示せず）により、ガスを冷却してからカール・フィッシャー方式の水分計へ、気化した水分を含む不活性ガスを導入することが好ましい。

ただし、気化した水分を含む不活性ガスの温度が下がりすぎるとガス導出管 103 に水分が付着し誤差の原因となるため冷えすぎないように、配管にはファン（図示せず）をつけ熱電対で温度監視し、コントロールすることが好ましい。

[0049] 被測定試料である電極 110 が異なる温度範囲で脱離する一次領域水および二次領域水を含む場合は、水分を定量する工程は、例えば、上記一次領域水を定量する工程と、上記二次領域水を定量する工程と、を含むことができる。こうすることで、上記一次領域水と上記二次領域水を分けて定量することができる。

[0050] つぎに、本実施形態に係る電極の水分量測定方法を用いた電極中の水分量

測定手順を図 2 および図 3 を参照しながら具体的に説明する。

[0051] (例 1)

以下、図 2 を参照しながら説明する。まず、被測定試料の準備を行う。リチウムイオン二次電池の電極を指定のサイズに切断し、秤量する。

電極のサイズは、例えば、0.3 g から 2.0 g 程度がよい。量がすくないと誤差の原因になることと、多すぎるとパージガスが十分に行きとどかないため、測定時間が延びるためである。これを数 mm 四方～数 cm 四方の四角形に切断して被測定試料である電極 110 とし、容器 105 に入れる。その後、キャップを閉める。

容器 105 は、同時に測定するサンプル数だけあらかじめ用意し、パージ用に電極 110 の入っていない容器 105 も用意しておく。つぎに、第一加熱手段 107 a および第二加熱手段 107 b の設定を行う。

一次領域水（物理吸着水）の測定を行う第一加熱手段 107 a は、例えば、150℃から220℃の間に設定をする。二次領域水（化学吸着水）の測定をおこなう第二加熱手段 107 b は、例えば、250℃から350℃の間に設定する。加熱手段 120 は、例えば、第一加熱手段 107 a と同じ温度に設定する。

つぎに、不活性ガス流量、測定時間等を電極 110 の性質に合わせて設定する。不活性ガス流量は200 cc/分～500 cc/分程度がよい。測定時間は、測定している水分量がほぼ0 μg / sec になったところで終了とする。

[0052] 測定方法は以下の手順でおこなう。

まず、電極 110 の入っていない容器 105 を用意し、加熱手段 120 内に容器 105 をセットする。次いで、第一加熱手段 107 a により加熱された第一不活性ガスを、ガス導入管 101 を通じて容器 105 内へ流す。水分量測定手段 109 にもガスを流し、バックグランド適定をしながら配管内や水分量測定手段 109 内に残った水分を除去する。

つぎに、被測定試料である電極 110 を収容した容器 105 を加熱手段 1

20にセットする。次いで、第一加熱手段107aにより加熱された第一不活性ガスを、ガス導入管101を通じて容器105内へ流す。この流れたガスは、電極110から気化した水分とともにガス導出管103を通じて水分量測定手段109へ導入される。水分量測定手段109により、電極110から気化した一次領域水（物理吸着水）の量を測定する。

[0053] つぎに、バルブ115を用いて不活性ガスのラインを第二加熱手段107b側に切り替える。同じように、第二加熱手段107bにより加熱された第二不活性ガスを、ガス導入管101を通じて容器105内へ流す。この流れたガスは、電極110から気化した水分とともにガス導出管103を通じて水分量測定手段109へ導入される。水分量測定手段109により、電極110から気化した二次領域水（化学吸着水）の量を測定する。

結果は、制御ユニット（図示しない）で記録しておくか、プリントアウトしてデータを保存しておく。そのあと、ガスラインを切りはなし、容器105を加熱手段120から取り出す。引き続き、次の測定試料を同じ手順で測定を行う。これらの一連の作業は、自動試料交換により、自動的に交換できるようにすることもできる。

例1では、加熱手段は、第一加熱手段107aと第二加熱手段107bとしたが、この加熱手段は3以上にしてさらに細かく分析してもよい。

[0054] （例2）

以下、図3を参照しながら説明する。この例では、図2を用いて説明した構成を一部変更した形態である。例1と異なる部分を中心に説明し、例1と共通する部分の説明は適宜省略する。この例では、一次領域水（物理吸着水）の測定を行う加熱手段として加熱手段120を用い、二次領域水（化学吸着水）の測定を行う加熱手段として加熱手段107を用いる。

この例では、例1よりも測定時間はかかるが、構成を簡単にすることができ、メリットがある。

測定方法は以下の手順でおこなう。

試料の準備から配管内や水分量測定手段109内に残った水分を除去する

操作までは、上記例１と同じである。ただし、一次領域水（物理吸着水）の測定を行う加熱手段１２０は、例えば、１５０℃から２２０℃の間に設定をする。二次領域水（化学吸着水）の測定をおこなう加熱手段１０７は、例えば、２５０℃から３５０℃の間に設定する。

つぎに、被測定試料である電極１１０を収容した容器１０５を加熱手段１２０にセットする。次いで、加熱されていない不活性ガスを、ガス導入管１０１を通じて容器１０５内へ流す。この流れたガスは、電極１１０から気化した水分とともにガス導出管１０３を通じて水分量測定手段１０９へ導入される。水分量測定手段１０９により、電極１１０から気化した一次領域水（物理吸着水）の量を測定する。

[0055] つぎに、バルブ１１５を用いて不活性ガスのラインを加熱手段１０７側に切り替える。次いで、加熱手段１０７により加熱された不活性ガスを、ガス導入管１０１を通じて容器１０５内へ流す。この流れたガスは、電極１１０から気化した水分とともにガス導出管１０３を通じて水分量測定手段１０９へ導入される。水分量測定手段１０９により、電極１１０から気化した二次領域水（化学吸着水）の量を測定する。

結果は、制御ユニット（図示しない）で記録しておくか、プリントアウトしてデータを保存しておく。そのあと、ガスラインを切りはなし、容器１０５を加熱手段１２０から取り出す。引き続き、次の測定試料を同じ手順で測定を行う。これらの一連の作業は、自動試料交換により、自動的に交換できるようにすることもできる。

[0056] <リチウムイオン二次電池用電極の製造方法>

つぎに、本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法について説明する。

本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法は、以下の（１）、（２）の２つの工程を少なくとも含み、さらに（３）の工程を含んでもよい。

（１）電極活物質を含む電極１１０を作製する工程

(2) 本実施形態の電極の水分量測定方法を用いて、電極 110 の水分量を測定する工程

(3) 得られた電極 110 の水分量の情報を元に電極 110 の良否を判別し、良と判別された電極 110 を選別する選別工程

[0057] 本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法によれば、リチウムイオン二次電池用電極の品質の安定化や高信頼化を実現することができる。

リチウムイオン二次電池では、特に電極に含まれる水分量の管理が重要である。水分量の中には、表面に付着しているだけの物理吸着水と化学的な反応により吸着している化学吸着水がある。物理吸着水に関しては、真空下または不活性ガス下、150℃以上の温度で、数時間程度乾燥することによって、ほとんど除去することができる。一方、化学吸着水に関しては加熱乾燥によって取り除くことが難しい。

このような化学吸着水は、例えば、正極活物質に含まれている。この化学吸着水の量が増加することで、電池セルを使用中にガス膨れや、サイクル劣化、保存劣化が生じてしまう。そのため、生産工程においてはこの化学吸着水の量を厳密に管理する必要がある。

[0058] 本実施形態に係る電極の水分量測定方法では、電極の温度を特定の温度に短時間で精度良く到達させることができ、特定の温度範囲で脱離する化学吸着水の水分量を精度良く、かつ、短時間で求めることができる。そのため、本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法によれば、化学吸着水の量が管理基準値以下であり、品質に優れたリチウムイオン二次電池用電極を安定的に高効率で製造することができる。

[0059] また、本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法によれば、図2に示すような第一加熱手段107aおよび第二加熱手段107bを設けた水分量測定装置100を用いることによって、特定の温度範囲で脱離する化学吸着水の水分量をより精度良く、かつ、より短時間で求めることができる。例えば、物理吸着水を第一加熱手段107aにより測定し、そのまま不

活性ガスを高温側の第二加熱手段 107b に切り替えることで、化学吸着水のみを効率に測定することができる。

[0060] 以下、各工程について説明する。

[0061] [(1) 電極活物質を含む電極を作製する工程]

電極活物質を含む電極 110 は公知の方法に準じて作製することができるため、特に限定されないが、例えば、次のようにして製造することができる。

[0062] はじめに、電極スラリーを調製する。

本実施形態の電極スラリーの調製は一般的に公知の方法に準じておこなうことができるため、特に限定されないが、例えば、電極活物質と、必要に応じて配合されるバインダー、増粘剤、導電助剤等の他の材料とを混合機により混合して、溶剤または水系媒体に分散または溶解させることにより調製することができる。電極スラリー中の各材料の混合比は、電池の使用用途等に応じて適宜決定される。

混合機としては、ボールミルやプラネタリーミキサー等公知のものが使用でき、特に限定されない。混合方法も特に限定されず、公知の方法に準じておこなうことができる。

[0063] 本実施形態で使用する電極活物質は一般的に公知のものを使用することができ、電池の使用用途等に応じて適宜選択される。また、正極を作製するときは正極活物質を使用し、負極を作製するときは負極活物質を使用する。

[0064] 本実施形態の正極活物質としては、リチウムイオン二次電池の正極に使用可能な通常の正極活物質であれば特に限定されないが、例えば、リチウムイオンを可逆に放出・吸蔵でき、電子輸送が容易におこなえるように電子伝導度が高い材料を用いることができる。例えば、リチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・マンガン複合酸化物、リチウム・マンガン・ニッケル複合酸化物、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物等のリチウムと遷移金属との複合酸化物； TiS_2 、 FeS 、 MoS_2 等の遷移金属硫化物； MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 等

の遷移金属酸化物、オリビン型リチウムリン酸化物等が挙げられる。

ここで、リチウム・ニッケル複合酸化物やリチウム・マンガン・ニッケル複合酸化物、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物等のニッケルを含む正極活物質は、特に水分の影響を受けやすい。そのため、ニッケルを含む正極活物質を用いる場合、本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法は特に有効である。

[0065] 本実施形態の負極活物質としては、リチウムイオン二次電池の負極に使用可能な通常の負極活物質であれば特に限定されないが、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、樹脂炭、炭素繊維、活性炭、ハードカーボン、ソフトカーボン等の炭素材料；リチウム金属、リチウム合金等のリチウム系金属；シリコン、スズ等の金属；ポリアセン、ポリアセチレン、ポリピロール等の導電性ポリマー等が挙げられる。

[0066] 本実施形態の電極スラリーには、電極活物質同士および電極活物質と集電体とを結着させる役割をもつバインダーをさらに含んでもよい。

本実施形態のバインダーはリチウムイオン二次電池に使用可能な通常のバインダーであれば特に限定されないが、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、スチレン・ブタジエン系ゴム、ポリイミド等が挙げられる。これらのバインダーは一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記バインダーの中でも、結着性に優れる点から、ポリフッ化ビニリデンまたはスチレン・ブタジエン系ゴムが好ましい。

[0067] 本実施形態のバインダーの使用形態は特に限定されないが、環境に優しい点や結着性に優れる点から、水系媒体に上記バインダーをラテックス状態で分散あるいは溶解して用いる、いわゆる水系バインダーが好ましい。

[0068] 本実施形態の電極スラリーには、塗布に適した流動性を確保する点から、増粘剤をさらに含んでもよい。本実施形態の増粘剤としてはリチウムイオン二次電池に使用可能な通常の増粘剤であれば特に限定されないが、例えば、

カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系ポリマーおよびこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩、ポリカルボン酸、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸塩、ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマー等が挙げられる。これらの増粘剤は一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせで用いてもよい。

[0069] 本実施形態の電極スラリーには、さらに導電助剤を含んでもよい。本実施形態の導電助剤としてはリチウムイオン二次電池に使用可能な通常の導電助剤であれば特に限定されないが、例えば、アセチレンブラック、ケチエンブラック、カーボンブラック、気相法炭素繊維等の炭素材料が挙げられる。

[0070] つづいて、得られた電極スラリーを集電体上に塗布して乾燥する。

電極スラリーを集電体上に塗布する方法は、一般的に公知の方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ドクターブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法およびスクイーズ法等を挙げることができる。

[0071] 電極スラリーは、集電体の片面のみ塗布しても両面に塗布してもよい。集電体の両面に塗布する場合は、片面ずつ逐次でも、両面同時に塗布してもよい。また、集電体の表面に連続で、あるいは、間欠で塗布してもよい。塗布層の厚さ、長さや幅は、電池の大きさに応じて、適宜決定することができる。

[0072] 塗布した電極スラリーの乾燥方法は、一般的に公知の方法を用いることができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線および低温風を単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。乾燥温度は通常は30℃以上350℃以下の範囲である。

[0073] 本実施形態の電極の製造に用いられる集電体としては、リチウムイオン二次電池に使用可能な通常の集電体であれば特に限定されないが、価格や入手容易性、電気化学的安定性等の観点から、正極用としてはアルミニウム、負極用としては銅が好ましい。また、集電体の形状についても特に限定されな

いが、例えば、厚さが0.001～0.5mmの範囲で箔状のものを用いることができる。

[0074] 本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極は、必要に応じてプレスしてもよい。プレスの方法としては、一般的に公知の方法を用いることができる。例えば、金型プレス法やカレンダープレス法等が挙げられる。プレス圧は特に限定されないが、例えば、0.2～3t/cm²の範囲である。

[0075] 本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極の配合は、電池の使用用途等に応じて適宜決定されるため特に限定されず、一般的に公知の情報に準じて設定することができる。

[0076] 本実施形態の正極および負極活物質層の厚みや密度は、電池の使用用途等に応じて適宜決定されるため特に限定されず、一般的に公知の情報に準じて設定することができる。

[0077] 以上の方法により、シート状の電極110が得られる。

[0078] [(2) 電極の水分量を測定する工程]

電極110の水分量を測定する工程では、上述した本実施形態の電極の水分量測定方法を用いて、電極110の水分量を測定する。この工程の詳細は、ここでは省略する。

[0079] [(3) 電極を選別する選別工程]

本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法では、さらに、得られた電極110の水分量の情報を元に電極110の良否を判別し、良と判別された電極110を選別する選別工程をおこなうのが好ましい。

[0080] 本実施形態の選別工程では特に限定されないが、例えば、得られた電極110の水分量の情報を、あらかじめ作成した電極の水分量と電極特性との関係を示す基準データと照らし合わせるにより、電極110の良否を判別する。

ここで、電極を構成する各成分の種類や配合比、電極の厚み等の電極処方に応じて、電極の水分量の許容量は変化するため、使用する基準データは電極処方に応じて適宜作成することが好ましい。基準データの作成方法は特に

限定されないが、例えば、ある電極処方において、種々の水分量を有する電極を作製し、それぞれの電極の特性を測定することにより、その電極処方での基準データを作成することができる。電極特性としては特に限定されないが、例えば、電極の剥離強度、体積抵抗率、その電極を用いた電池の充放電特性等リチウムイオン二次電池の分野で通常行われる電極の評価が挙げられる。

[0081] 本実施形態の選別工程では特に限定されないが、電極 110 中の化学吸着水の量が好ましくは 400 質量 ppm 以下、より好ましくは 300 質量 ppm 以下である電極を良と判別してもよい。

電極 110 中の化学吸着水の量が上記上限値以下であると、電池内での水分とリチウムイオン二次電池を構成する各部材との不可逆的な反応を抑制でき、得られるリチウムイオン二次電池の充放電特性がより一層良好となる。

ここで、上記化学吸着水は、例えば、以下の方法で測定できる。

まず、第一加熱手段 107a により加熱される不活性ガスの加熱温度を 150℃以上 220℃以下の範囲に設定することにより、電極 110 に吸着している物理吸着水を脱離させる。次いで、加熱手段を第二加熱手段 107b に切り替え、第二加熱手段 107b により加熱される不活性ガスの加熱温度を 250℃以上 350℃以下の範囲に設定することにより、電極 110 に吸着している化学吸着水の量を測定することができる。

[0082] また、上記化学吸着水は、例えば、以下の方法でも測定できる。

まず、被測定試料である電極 110 について、同じ種類のものを二つ準備する。次いで、一つの電極 110 を選択し、第一加熱手段 107a により加熱される不活性ガスの加熱温度を 150℃以上 220℃以下の範囲に設定することにより、電極 110 に吸着している物理吸着水を脱離させ、物理吸着水の量を測定する。

次いで、もう一つの電極 110 を選択し、加熱手段を第二加熱手段 107b に切り替え、第二加熱手段 107b により加熱される不活性ガスの加熱温度を 250℃以上 350℃以下の範囲に設定することにより、電極 110 に

吸着している物理吸着水と化学吸着水の合計量を測定する。

次いで、物理吸着水と化学吸着水の合計量から物理吸着水の量を差し引くことにより、電極 110 に吸着している化学吸着水の量を得ることができる。

[0083] なお、第一発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、第一発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は第一発明に含まれるものである。

[0084] [第二発明]

以下、第二発明に係る実施形態について説明する。

[0085] <水分量測定装置>

はじめに、本実施形態の水分量測定装置 100 について説明する。

図 1 ～ 3 は、本発明に係る実施形態の水分量測定装置 100 の構成の一例を示す断面図である。

水分量測定装置 100 は、ガス導入管 101 とガス導出管 103 とを有し、被測定試料 110 を収容する容器 105 と、あらかじめ所定の温度に加熱された不活性ガスをガス導入管 101 から容器 105 内に供給することにより被測定試料 110 を加熱し、被測定試料 110 に吸着している水分を気化させる加熱手段 107 と、被測定試料 110 から気化した上記水分をガス導出管 103 から回収し、回収された上記水分を定量する水分量測定手段 109 と、を備える。

また、必要に応じて、容器 105 の周囲には、容器 105 を直接加熱する加熱手段 120 を設けることができる。

水分量測定装置 100 は、水分の影響を受けにくい露点が -30°C 以下のドライルームに設置するのが望ましい。

[0086] 容器 105 の材質は、特に限定されないが、例えば、ホウ珪酸ガラス、石英ガラス等の耐熱性ガラス；ステンレス鋼；等の耐熱性材料により構成されている。容器 105 のキャップにはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等の柔らかく耐熱性にすぐれた材料で作製したキャップを用いることが好ましい。

また、容器 105 の形状や大きさは、特に限定されないが、水分量の測定をおこなう被測定試料 110 の大きさや処理量によって適宜決められる。

[0087] また、図 1～3 ではガス導入管 101 およびガス導出管 103 は、容器 105 の上部に接続している例を示したが、容器 105 の側部や上部でもよく、接続部位は特に限定されない。

[0088] 被測定試料 110 は特に限定されないが、例えば、シート状部材やブロック状部材、表面に凹凸が形成されている部材等の容器 105 内側の接触による熱伝導だけでは十分に熱が伝わりにくい形状の部材の場合、本実施形態の効果をより効果的に得ることができるため好ましい。こうした形状の部材は、容器 105 との接触面積が低くなるため、容器 105 からの熱が伝わりにくい。

特に、リチウムイオン二次電池用の正極または負極は部材自体の熱伝導性が低く、かつ、シート状部材であるため本実施形態の効果をより効果的に得ることができる。

[0089] 不活性ガスは、不活性ガスが充填された容器（図示せず）から、ガス導入管 101 を通って容器 105 の内部に供給される。ガス導入管 101 には、流量計がつけられていてもよい。流量計でガス流量を制御することができる。また、ガス導入管 101 にバルブ 115 を設け、ガス供給の ON/OFF の切り替えができるようにしてもよい。

ここで、不活性ガスは、不活性ガスが充填された容器と容器 105 との間に設置された加熱手段 107 によって所定の温度に加熱される。

[0090] 加熱手段 107 は、特に限定されないが、例えば、ヒーター、ハロゲンランプ等の熱源を用いた公知の加熱装置が使用でき、不活性ガスを加熱できるものなら何でもよい。

[0091] 不活性ガスとしては、高温状態にある被測定試料 110 に対して不活性なガスであれば特に限定されないが、例えば、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等から選択される一種または二種以上を用いることができる。これらの中では、低価格である観点から、窒素ガスが特に好ましい。不活性ガス

は、被測定試料 110 中の水分量をより正確に測定する観点から、シリカゲル、モレキュラーシーブ、シカペント等を使って十分に脱水して用いることが好ましい。

[0092] ここで、特許文献 1（特開平 7－43371 号公報）や特許文献 2（特開平 7－43268 号公報）等に記載の従来の方法は、時間はかかるが、例えば、リチウムイオン二次電池の構成部材であるセパレーターやタブ、外装材等の物理吸着水のみが吸着している部材の水分量を精度良く測定することができた。しかし、本発明者らの検討によると、上記のような従来の方法では、リチウムイオン二次電池用の電極のように、物理吸着水だけではなく化学吸着水も吸着している部材、すなわち吸着形態が異なる水分を二種類以上吸着している部材について、異なる吸着形態の水分をそれぞれ精度良く、かつ、短時間で測定することが難しいことが明らかになった。

[0093] 従来からのバイアル瓶タイプの装置では水分量の測定精度は十分であっても測定温度の精度が悪いため、化学吸着水と物理吸着水を明確に分離することが難しいからだと考えられる。例えば、バイアル瓶タイプの装置でリチウムイオン二次電池の電極の水分量を測定する場合には、電極を一定のサイズに切断後、電子天秤で質量を正確に測定してから細かく裁断しバイアル瓶の中に電極を入れる。その後、蓋を閉めて装置にセットし、所定の条件を決めて水分量を測定し、事前に測定した質量から水分率を求める方法がとられている。

この場合、物理吸着水のように部材（測定試料）の最表面に付着している水分だけであれば、水の沸点よりも高い温度に設定することにより、すべての水分が脱離するため水分量を正確に測定することができる。しかし、物理吸着水だけではなく化学吸着水も吸着している場合には、水の沸点よりも高い温度に設定するだけでは、各水分量を正確に測定することが難しい。

物理吸着水と化学吸着水では電池の内部での影響が異なるため正確に分離して測定する必要がある。バイアル瓶タイプの装置の場合、外部からヒーターでバイアル瓶全体を加熱する手段が取られることが多い。この場合、バイ

アル瓶そのものは、所定の温度まで達するが、測定試料がその温度になっているとは限らない。測定試料の形態が粉体や熱伝導性が高いものであればバイアル瓶の内側の接触からの熱伝導のみで十分に加熱され所定の温度に達する場合もあるが、リチウムイオン二次電池の電極等のシート状部材は熱伝導性が悪いためバイアル瓶からの熱伝導だけでは十分に熱が伝わらない。

一方で、カール・フィッシャー方式の水分計は、測定試料から気化した水分をカール・フィッシャー反応するための電解液中へ導入するため、バイアル瓶を不活性ガスでパージする必要がある。このような装置では、強力な乾燥材（シリカゲル、モレキュラーシーブ、シカペント等）で乾燥させた窒素ガスを導入する例が多い。このような装置では、窒素ガスが環境温度（室温）であるため、窒素ガスを直接試料に吹き付けることになり試料を冷却することになる。その結果、測定試料の昇温速度の低下や、所定の温度まで達せず、設定温度よりも数十度低い温度（ヒーターによる加熱と、窒素ガスによる冷却のつりあったところ）で飽和してしまい、設定した希望の温度での水分量の測定を困難にしていた。

[0094] 本発明者は上記課題を達成すべく鋭意検討を重ねた。その結果、加熱温度が異なる不活性ガスを利用することにより、異なる吸着形態の水分をそれぞれ精度良く、かつ、短時間で測定できることを見出した。

[0095] すなわち、被測定試料 110 が、異なる吸着形態の水分を二種類以上含む場合、加熱温度が異なる不活性ガスを利用することにより、異なる吸着形態の水分をそれぞれ精度良く、かつ、短時間で測定できる。

被測定試料 110 が、例えば、吸着形態の異なる一次領域水および二次領域水を含む場合は、加熱手段 107 は、図 2 に示すように、あらかじめ所定の温度に加熱された第一不活性ガスをガス導入管 101 から容器 105 内に供給することにより被測定試料 110 を加熱し、被測定試料 110 に吸着している一次領域水を気化させる第一加熱手段 107 a と、第一不活性ガスよりも高温に加熱された第二不活性ガスをガス導入管 101 から容器 105 内に供給することにより被測定試料 110 をさらに加熱し、被測定試料 110

に吸着している二次領域水を気化させる第二加熱手段１０７ｂと、を含む構成とすることができる。こうすることで、異なる吸着形態の水分をそれぞれ精度良く、かつ、短時間で測定できる。

ここで、一次領域水としては、例えば、物理吸着水を挙げることができる。また、二次領域水としては化学吸着水を挙げることができる。

第二加熱手段１０７ｂは、装置の簡略化の観点から、第一加熱手段１０７ａよりも高温で用いる以外は、第一加熱手段１０７ａと同じ構成とすることが好ましい。

[0096] 第一不活性ガスおよび第二不活性ガスとしては、例えば、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等から選択される一種または二種以上を用いることができる。これらの中では、低価格である観点から、窒素ガスが特に好ましい。第一不活性ガスおよび第二不活性ガスは、被測定試料１１０中の水分量をより正確に測定する観点から、シリカゲル、モレキュラーシーブ、シカペント等を使って十分に脱水して用いることが好ましい。

[0097] ガス導出管１０３は水分量測定手段１０９に接続されている。これにより被測定試料１１０から気化した水分を不活性ガスとともに容器１０５からガス導出管１０３を通して回収し、水分量測定手段１０９に測定対象の水分を導入することができる。

[0098] 水分量測定手段１０９は特に限定されないが、例えば、カール・フィッシャー水分定量法、乾燥減量法、赤外線吸収法、ガスクロマトグラフ法等の公知の方法を採用した水分計を用いることができる。これらの中でも、精度が良く、短時間で測定できる観点から、水分量測定手段１０９としては、カール・フィッシャー方式の水分計が好ましい。

[0099] ここで、被測定試料１１０から気化した水分を含む不活性ガスが冷却されてガス導出管１０３の配管内に付かないように、水分を含む不活性ガスを加熱できる構成であることが好ましい。

また、高温のガスがカール・フィッシャー方式の水分計へ入り、カール・フィッシャー試薬が高温になって劣化する可能性が生じる。そのため、本実

施形態では、ガス導出管 103 に熱電対を設け、ガス温度が高くなりすぎないように、ガス導出管 103 に設けたガス温度調整機能（図示せず）により、ガスを冷却してからカール・フィッシャー方式の水分計へ、気化した水分を含む不活性ガスを導入することが好ましい。

ただし、気化した水分を含む不活性ガスの温度が下がりすぎるとガス導出管 103 に水分が付着し誤差の原因となるため冷えすぎないように、配管にはファン（図示せず）をつけ熱電対で温度監視し、コントロールすることが好ましい。

[0100] <水分量測定方法>

つぎに、本実施形態の水分量測定方法について説明する。

本実施形態の水分量測定方法は水分量測定装置 100 を用いて被測定試料の水分量を測定する方法であり、以下の（A）～（C）の 3 つの工程を少なくとも含む。

（A）ガス導入管 101 とガス導出管 103 とを備えた容器 105 内に被測定試料 110 を配置する工程

（B）加熱手段 107 により、あらかじめ所定の温度に加熱された不活性ガスをガス導入管 101 から容器 105 内に供給することにより被測定試料 110 を加熱し、被測定試料 110 に吸着している水分を気化させる工程

（C）被測定試料 110 から気化した水分を不活性ガスとともにガス導出管 103 から回収し、回収された水分を水分量測定手段 109 により定量する工程

[0101] 本実施形態に係る水分量測定方法によれば、上記の（A）～（C）の 3 つの工程を少なくとも含むことにより、被測定試料の温度を特定の温度に短時間で精度良く到達させることができ、特定の温度範囲で脱離する吸着水の水分量を高精度に求めることができる。

[0102] 以下、各工程について説明する。

[0103] [（A）被測定試料を配置する工程]

まず、ガス導入管 101 とガス導出管 103 とを備えた容器 105 内に被

測定試料 110 を配置する。このとき、配置する被測定試料 110 の数は、特に限定されないが、1 つであってもよいし、2 つ以上であってもよい。

[0104] 被測定試料 110 を容器 105 内に配置する構成は、特に限定されないが、例えば、被測定試料 110 がシート状の場合、被測定試料 110 を容器 105 の内壁に立て掛ける構成が挙げられる。これにより、被測定試料 110 の両面に不活性ガスを供給しやすくなる。

また、被測定試料 110 がリチウムイオン二次電池用の電極の場合、例えば、数 mm 四方～数 cm 四方の四角形に切断し、正確に電子天秤（図示せず）で秤量し、容器 105 内に配置することができる。

[0105] [(B) 水分を気化させる工程]

つぎに、加熱手段 107 により、あらかじめ所定の温度に加熱された不活性ガスをガス導入管 101 から容器 105 内に供給することにより被測定試料 110 を加熱し、被測定試料 110 に吸着している水分を気化させる。

[0106] 被測定試料 110 が吸着形態の異なる一次領域水および二次領域水を含む場合は、水分を気化させる工程は、例えば、図 2 に示す装置を用いて、あらかじめ所定の温度に加熱された第一不活性ガスをガス導入管 101 から容器 105 内に供給することにより被測定試料 110 を加熱し、被測定試料 110 に吸着している一次領域水を気化させる工程と、一次領域水を気化させる工程後に、第一不活性ガスよりも高温に加熱された第二不活性ガスをガス導入管 101 から容器 105 内に供給することにより被測定試料 110 をさらに加熱し、被測定試料 110 に吸着している二次領域水を気化させる工程と、を含むことができる。こうすることで、異なる吸着形態の水分をそれぞれ精度良く、かつ、短時間で測定できる。

ここで、一次領域水としては、例えば、物理吸着水を挙げることができる。また、二次領域水としては化学吸着水を挙げることができる。

[0107] 上記一次領域水を気化させる工程では、例えば、物理吸着水のみをより精度良く気化させる観点から、150℃以上220℃以下の範囲に加熱することがより好ましい。

[0108] 上記二次領域水を気化させる工程では、化学吸着水のみをより精度良く気化させる観点から、 250°C 以上 350°C 以下の範囲に加熱することがより好ましい。

[0109] また、上記水分を気化させる工程では、容器105を直接加熱する温度を T_1 [$^{\circ}\text{C}$] とし、不活性ガスの温度を T_2 [$^{\circ}\text{C}$] としたとき、 $(T_2 - T_1)$ が 0°C 以上 50°C 以下であることが好ましい。これにより、被測定試料110を目的の温度までより短時間で昇温することができ、被測定試料110中の異なる吸着形態の水分をそれぞれ精度良く、かつ、短時間で測定できる。

ここで、容器105の加熱には、例えば、加熱手段120を用いることができる。加熱手段120は、特に限定されないが、例えば、ヒーター、ハロゲンランプ等の熱源を用いた公知の加熱装置が使用でき、容器105を加熱できるものなら何でもよい。

[0110] [(C) 水分を定量する工程]

次に、被測定試料110から気化した水分を不活性ガスとともにガス導出管103から回収し、回収された水分を水分量測定手段109により定量する。

[0111] 被測定試料110が異なる温度範囲で脱離する一次領域水および二次領域水を含む場合は、水分を定量する工程は、例えば、上記一次領域水を定量する工程と、上記二次領域水を定量する工程と、を含むことができる。こうすることで、上記一次領域水と上記二次領域水を分けて定量することができる。

[0112] つぎに、本実施形態に係る水分量測定方法を用いた水分量測定手順を図2および図3を参照しながら具体的に説明する。以下の例では、被測定試料としてリチウムイオン二次電池用の電極を用いている。

[0113] (例1)

以下、図2を参照しながら説明する。まず、被測定試料110の準備を行う。リチウムイオン二次電池の電極を指定のサイズに切断し、秤量する。

電極のサイズは、例えば、 0.3 g から 2.0 g 程度がよい。量がすくな

いと誤差の原因になることと、多すぎるとパージガスが十分に行きとどかないため、測定時間が延びるためである。これを数mm四方～数cm四方の四角形に切断して被測定試料110である電極とし、容器105に入れる。その後、キャップを閉める。

容器105は、同時に測定するサンプル数だけあらかじめ用意し、パージ用に電極の入っていない容器105も用意しておく。つぎに、第一加熱手段107aおよび第二加熱手段107bの設定を行う。

一次領域水（物理吸着水）の測定を行う第一加熱手段107aは、例えば、150℃から220℃の間に設定をする。二次領域水（化学吸着水）の測定をおこなう第二加熱手段107bは、例えば、250℃から350℃の間に設定する。加熱手段120は、例えば、第一加熱手段107aと同じ温度に設定する。

つぎに、不活性ガス流量、測定時間等を電極の性質に合わせて設定する。不活性ガス流量は200cc/分～500cc/分程度がよい。測定時間は、測定している水分量がほぼ0μg/secになったところで終了とする。

[0114] 測定方法は以下の手順でおこなう。

まず、電極の入っていない容器105を用意し、加熱手段120内に容器105をセットする。次いで、第一加熱手段107aにより加熱された第一不活性ガスを、ガス導入管101を通じて容器105内へ流す。水分量測定手段109にもガスを流し、バックグランド適定をしながら配管内や水分量測定手段109内に残った水分を除去する。

つぎに、被測定試料110である電極を収容した容器105を加熱手段120にセットする。次いで、第一加熱手段107aにより加熱された第一不活性ガスを、ガス導入管101を通じて容器105内へ流す。この流れたガスは、電極から気化した水分とともにガス導出管103を通じて水分量測定手段109へ導入される。水分量測定手段109により、電極から気化した一次領域水（物理吸着水）の量を測定する。

[0115] つぎに、バルブ115を用いて不活性ガスのラインを第二加熱手段107

b側に切り替える。同じように、第二加熱手段107bにより加熱された第二不活性ガスを、ガス導入管101を通じて容器105内へ流す。この流れたガスは、電極から気化した水分とともにガス導出管103を通じて水分量測定手段109へ導入される。水分量測定手段109により、電極から気化した二次領域水（化学吸着水）の量を測定する。

結果は、制御ユニット（図示しない）で記録しておくか、プリントアウトしてデータを保存しておく。その後、ガスラインを切りはなし、容器105を加熱手段120から取り出す。引き続き、次の測定試料を同じ手順で測定を行う。これらの一連の作業は、自動試料交換により、自動的に交換できるようにすることもできる。

例1では、加熱手段は、第一加熱手段107aと第二加熱手段107bとしたが、この加熱手段は3以上にしてさらに細かく分析してもよい。

[0116]（例2）

以下、図3を参照しながら説明する。この例では、図2を用いて説明した構成を一部変更した形態である。例1と異なる部分を中心に説明し、例1と共通する部分の説明は適宜省略する。この例では、一次領域水（物理吸着水）の測定を行う加熱手段として加熱手段120を用い、二次領域水（化学吸着水）の測定を行う加熱手段として加熱手段107を用いる。

この例では、例1よりも測定時間はかかるが、構成を簡単にすることができるメリットがある。

測定方法は以下の手順でおこなう。

試料の準備から配管内や水分量測定手段109内に残った水分を除去する操作までは、上記例1と同じである。ただし、一次領域水（物理吸着水）の測定を行う加熱手段120は、例えば、150℃から220℃の間に設定をする。二次領域水（化学吸着水）の測定をおこなう加熱手段107は、例えば、250℃から350℃の間に設定する。

つぎに、被測定試料110である電極を収容した容器105を加熱手段120にセットする。次いで、加熱されていない不活性ガスを、ガス導入管1

01を通じて容器105内へ流す。この流れたガスは、電極から気化した水分とともにガス導出管103を通じて水分量測定手段109へ導入される。水分量測定手段109により、電極から気化した一次領域水（物理吸着水）の量を測定する。

[0117] つぎに、バルブ115を用いて不活性ガスのラインを加熱手段107側に切り替える。次いで、加熱手段107により加熱された不活性ガスを、ガス導入管101を通じて容器105内へ流す。この流れたガスは、電極から気化した水分とともにガス導出管103を通じて水分量測定手段109へ導入される。水分量測定手段109により、電極から気化した二次領域水（化学吸着水）の量を測定する。

結果は、制御ユニット（図示しない）で記録しておくか、プリントアウトしてデータを保存しておく。そのあと、ガスラインを切りはなし、容器105を加熱手段120から取り出す。引き続き、次の測定試料を同じ手順で測定を行う。これらの一連の作業は、自動試料交換により、自動的に交換できるようにすることもできる。

[0118] 本実施形態の水分量測定方法によれば、リチウムイオン二次電池用電極の品質の安定化や高信頼化を実現することができる。

リチウムイオン二次電池では、特に電極に含まれる水分量の管理が重要である。水分量の中には、表面に付着しているだけの物理吸着水と化学的な反応により吸着している化学吸着水がある。物理吸着水に関しては、真空下または不活性ガス下、150℃以上の温度で、数時間程度乾燥することによって、ほとんど除去することができる。一方、化学吸着水に関しては加熱乾燥によって取り除くことが難しい。

このような化学吸着水は、例えば、正極活物質に含まれている。この化学吸着水の量が増加することで、電池セルを使用中にガス膨れや、サイクル劣化、保存劣化が生じてしまう。そのため、生産工程においてはこの化学吸着水の量を厳密に管理する必要がある。

[0119] 本実施形態に係る水分量測定方法では、電極の温度を特定の温度に短時間

で精度良く到達させることができ、特定の温度範囲で脱離する化学吸着水の水分量を精度良く、かつ、短時間で求めることができる。そのため、本実施形態の水分量測定方法によれば、化学吸着水の量が管理基準値以下であり、品質に優れたリチウムイオン二次電池用電極を安定的に高効率で評価することができる。

[0120] また、本実施形態の水分量測定方法によれば、図2に示すような第一加熱手段107aおよび第二加熱手段107bを設けた水分量測定装置100を用いることによって、特定の温度範囲で脱離する化学吸着水の水分量をより精度良く、かつ、より短時間で求めることができる。例えば、物理吸着水を第一加熱手段107aにより測定し、そのまま不活性ガスを高温側の第二加熱手段107bに切り替えることで、化学吸着水のみを効率に測定することができる。

[0121] 本実施形態の水分量測定方法を用いた電極の評価では特に限定されないが、電極中の化学吸着水の量が好ましくは400質量ppm以下、より好ましくは300質量ppm以下である電極を良と判別することができる。

電極中の化学吸着水の量が上記上限値以下であると、電池内での水分とリチウムイオン二次電池を構成する各部材との不可逆的な反応を抑制でき、得られるリチウムイオン二次電池の充放電特性がより一層良好となる。

[0122] 本実施形態において化学吸着水は、例えば、以下の方法で測定できる。

まず、第一加熱手段107aにより加熱される不活性ガスの加熱温度を150℃以上220℃以下の範囲に設定することにより、被測定試料110に吸着している物理吸着水を脱離させる。次いで、加熱手段を第二加熱手段107bに切り替え、第二加熱手段107bにより加熱される不活性ガスの加熱温度を250℃以上350℃以下の範囲に設定することにより、被測定試料110に吸着している化学吸着水の量を測定することができる。

[0123] また、上記化学吸着水は、例えば、以下の方法でも測定できる。

まず、被測定試料110について、同じ種類のものを二つ準備する。次いで、一つの被測定試料110を選択し、第一加熱手段107aにより加熱さ

れる不活性ガスの加熱温度を150℃以上220℃以下の範囲に設定することにより、被測定試料110に吸着している物理吸着水を脱離させ、物理吸着水の量を測定する。

次いで、もう一つの被測定試料110を選択し、加熱手段を第二加熱手段107bに切り替え、第二加熱手段107bにより加熱される不活性ガスの加熱温度を250℃以上350℃以下の範囲に設定することにより、被測定試料110に吸着している物理吸着水と化学吸着水の合計量を測定する。

次いで、物理吸着水と化学吸着水の合計量から物理吸着水の量を差し引くことにより、被測定試料110に吸着している化学吸着水の量を得ることができる。

[0124] なお、第二発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、第二発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は第二発明に含まれるものである。

[0125] 以上、本件各発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

また、本発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良などは本発明に含まれるものである。

なお、当然ながら、上述した本件各発明は、その内容が相反しない範囲で組み合わせることができる。

実施例

[0126] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例)

1. 正極の作製

正極活物質としては、Niを多く含む $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を用いた。

正極は以下のように作製した。はじめに、正極活物質、カーボンブラック、およびポリフッ化ビニリデンバインダーをN-メチルピロリドン（NMP）に溶解し、混合することにより電極スラリーを調製した。

次いで、集電体であるアルミニウム箔の片面に、乾燥後の塗膜の重さが $15 \text{ mg} / \text{cm}^2$ になるように電極スラリーを塗工して、乾燥させた。次いで、得られた電極をロールプレスで密度 $3.3 \text{ g} / \text{cm}^3$ に圧縮成型し、正極 1 を得た。

ここで、作製ロット、保管期間（温度 25°C 、湿度 40% 以下環境）を変更する以外は正極 1 と同様の手順で、水分量が異なる正極 2 ～ 10 をそれぞれ作製した。

[0127] 2. 水分量の測定

前述した本実施形態の図 2 に示す装置を用いる方法（例 1）を用いて、得られた正極 1 ～ 10 中の物理吸着水および化学吸着水の量をそれぞれ測定した。ここで、第一不活性ガスを加熱する第一加熱手段 107 a の温度を 160°C 、第二不活性ガスを加熱する第二加熱手段 107 b の温度を 280°C 、不活性ガスの流量を $200 \text{ cc} / \text{分}$ 、不活性ガスの種類を窒素ガスとして、水分量測定をおこなった。

[0128] 3. 電池特性の評価

つぎに、正極として上記正極 1 ～ 10、負極として天然黒鉛をベースとするもの、電解液として 0.8 M の LiPF_6 を含むエチレンカーボネート（EC）：エチルメチルカーボネート（EMC）：ジエチルカーボネート（DEC）： $= 1 : 1 : 1$ （体積％）を用いて、セル容量が 4 Ah のラミネート型のリチウムイオン二次電池を作製した。このリチウムイオン二次電池をエージング後、サイクル試験（ 25°C 、 600 サイクル）を行い、化学吸着水量とガス発生量およびサイクル特性との関係を調べた。その結果を表 1 に示す。

なお、サイクル維持率は以下の式により求めた。

サイクル維持率 [%] $= 100 \times (\text{600 サイクル後の放電容量}) / (\text{初回の放電容量})$

[0129]

[表1]

表1

正極の種類	160℃で脱離した水分量 [ppm]	320℃で脱離した水分量 [ppm]	化学吸着水の量 [ppm]	ガス発生量 [cc]	サイクル維持率 [%]
正極1	210	560	350	0.3	90
正極2	170	620	450	0.9	86
正極3	150	420	270	0.1	92
正極4	280	650	370	0.3	89
正極5	310	820	510	1.1	85
正極6	120	490	370	0.3	91
正極7	150	640	490	1.2	84
正極8	210	490	280	0.1	92
正極9	220	580	360	0.2	90
正極10	120	710	590	1.3	85

[0130] 表1から、化学吸着水量を400ppm以下、好ましくは300ppm以下とすることで、ガス発生量を抑えることができ、サイクル特性に優れたりチウムイオン二次電池が得られることがわかった。

なお、本実施例では、Niを多く含む $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ について述べたが、本発明者らは、Niの含有量が少ない LiNiCoMnO_2 ($\text{Ni} > 0.3$) や LiMn_2O_4 を混合した電極等でも同様の傾向が見られることを確認している。

[0131] この出願は、2015年6月12日に出願された日本出願特願2015-119205号及び日本出願特願2015-119206号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] 電極の水分量を測定する方法であって、
ガス導入管とガス導出管とを備えた容器内に被測定試料である電極を配置する工程と、
あらかじめ所定の温度に加熱された不活性ガスを前記ガス導入管から前記容器内に供給することにより前記電極を加熱し、前記電極に吸着している水分を気化させる工程と、
前記電極から気化した前記水分を前記不活性ガスとともに前記ガス導出管から回収し、回収された前記水分を定量する工程と、
を含む電極の水分量測定方法。
- [請求項2] 請求項1に記載の電極の水分量測定方法において、
前記水分を気化させる工程は、
あらかじめ所定の温度に加熱された第一不活性ガスを前記ガス導入管から前記容器内に供給することにより前記電極を加熱し、前記電極に吸着している一次領域水を気化させる工程と、
前記一次領域水を気化させる工程後に、前記第一不活性ガスよりも高温に加熱された第二不活性ガスを前記ガス導入管から前記容器内に供給することにより前記電極をさらに加熱し、前記電極に吸着している二次領域水を気化させる工程と、
を含む電極の水分量測定方法。
- [請求項3] 請求項2に記載の電極の水分量測定方法において、
前記水分を定量する工程は、
前記一次領域水を定量する工程と、
前記二次領域水を定量する工程と、
を含む電極の水分量測定方法。
- [請求項4] 請求項2または3に記載の電極の水分量測定方法において、
前記一次領域水を気化させる工程では、前記第一不活性ガスを150℃以上220℃以下の範囲に加熱する電極の水分量測定方法。

- [請求項5] 請求項2乃至4いずれか一項に記載の電極の水分量測定方法において、
前記二次領域水を気化させる工程では、前記第二不活性ガスを250℃以上350℃以下の範囲に加熱する電極の水分量測定方法。
- [請求項6] 請求項1乃至5いずれか一項に記載の電極の水分量測定方法において、
前記水分を気化させる工程では、前記容器を直接加熱する温度を T_1 [℃]とし、前記不活性ガスの温度を T_2 [℃]としたとき、 $(T_2 - T_1)$ が0℃以上50℃以下である電極の水分量測定方法。
- [請求項7] 請求項1乃至6いずれか一項に記載の電極の水分量測定方法において、
回収された前記水分を定量する工程では、カール・フィッシャー水分定量法により水分を定量する電極の水分量測定方法。
- [請求項8] 請求項1乃至7いずれか一項に記載の電極の水分量測定方法において、
前記不活性ガスが、窒素ガス、ヘリウムガスおよびアルゴンガスから選択される一種または二種以上を含む電極の水分量測定方法。
- [請求項9] 請求項1乃至8いずれか一項に記載の電極の水分量測定方法において、
前記電極がリチウムイオン二次電池用の正極または負極である電極の水分量測定方法。
- [請求項10] リチウムイオン二次電池に用いられる電極の製造方法であって、
電極活物質を含む電極を作製する工程と、
請求項1乃至9いずれか一項に記載の電極の水分量測定方法を用いて、前記電極の水分量を測定する工程と、
を含む、リチウムイオン二次電池用電極の製造方法。
- [請求項11] 請求項10に記載のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法において、

得られた前記電極の水分量の情報を元に前記電極の良否を判別し、良と判別された電極を選別する選別工程をさらに含みリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

[請求項12] 請求項11に記載のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法において、

前記選別工程では、得られた前記電極の水分量の情報を、あらかじめ作成した電極の水分量と電極特性との関係を示す基準データと照らし合わせることにより、前記電極の良否を判別する、リチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

[請求項13] ガス導入管とガス導出管とを有し、被測定試料を収容する容器と、あらかじめ所定の温度に加熱された不活性ガスを前記ガス導入管から前記容器内に供給することにより前記被測定試料を加熱し、前記被測定試料に吸着している水分を気化させる加熱手段と、

前記被測定試料から気化した前記水分を前記ガス導出管から回収し、回収された前記水分を定量する水分量測定手段と、
を備える水分量測定装置。

[請求項14] 請求項13に記載の水分量測定装置において、
前記加熱手段は、

あらかじめ所定の温度に加熱された第一不活性ガスを前記ガス導入管から前記容器内に供給することにより前記被測定試料を加熱し、前記被測定試料に吸着している一次領域水を気化させる第一加熱手段と、

前記第一不活性ガスよりも高温に加熱された第二不活性ガスを前記ガス導入管から前記容器内に供給することにより前記被測定試料をさらに加熱し、前記被測定試料に吸着している二次領域水を気化させる第二加熱手段と、
を備える水分量測定装置。

[請求項15] 請求項13または14に記載の水分量測定装置において、

前記水分量測定手段がカール・フィッシャー方式の水分計である水分量測定装置。

[請求項16] 請求項13乃至15いずれか一項に記載の水分量測定装置において、
前記被測定試料がシート状である水分量測定装置。

[請求項17] 請求項16に記載の水分量測定装置において、
前記被測定試料がリチウムイオン二次電池用の正極または負極である水分量測定装置。

[請求項18] 請求項13乃至17いずれか一項に記載の水分量測定装置を用いて被測定試料の水分量を測定する方法であって、
前記容器内に被測定試料を配置する工程と、
前記加熱手段により、あらかじめ所定の温度に加熱された不活性ガスを前記ガス導入管から前記容器内に供給することにより前記被測定試料を加熱し、前記被測定試料に吸着している水分を気化させる工程と、
前記被測定試料から気化した前記水分を前記不活性ガスとともに前記ガス導出管から回収し、回収された前記水分を前記水分量測定手段により定量する工程と、
を含む水分量測定方法。

[請求項19] 請求項18に記載の水分量測定方法において、
前記水分を気化させる工程は、
あらかじめ所定の温度に加熱された第一不活性ガスを前記ガス導入管から前記容器内に供給することにより前記被測定試料を加熱し、前記被測定試料に吸着している一次領域水を気化させる工程と、
前記一次領域水を気化させる工程後に、前記第一不活性ガスよりも高温に加熱された第二不活性ガスを前記ガス導入管から前記容器内に供給することにより前記被測定試料をさらに加熱し、前記被測定試料に吸着している二次領域水を気化させる工程と、

を含む水分量測定方法。

[請求項20]

請求項19に記載の水分量測定方法において、

前記水分を定量する工程は、

前記一次領域水を定量する工程と、

前記二次領域水を定量する工程と、

を含む水分量測定方法。

[請求項21]

請求項19または20に記載の水分量測定方法において、

前記一次領域水を気化させる工程では、前記第一不活性ガスを150℃以上220℃以下の範囲に加熱する水分量測定方法。

[請求項22]

請求項19乃至21いずれか一項に記載の水分量測定方法において

、

前記二次領域水を気化させる工程では、前記第二不活性ガスを250℃以上350℃以下の範囲に加熱する水分量測定方法。

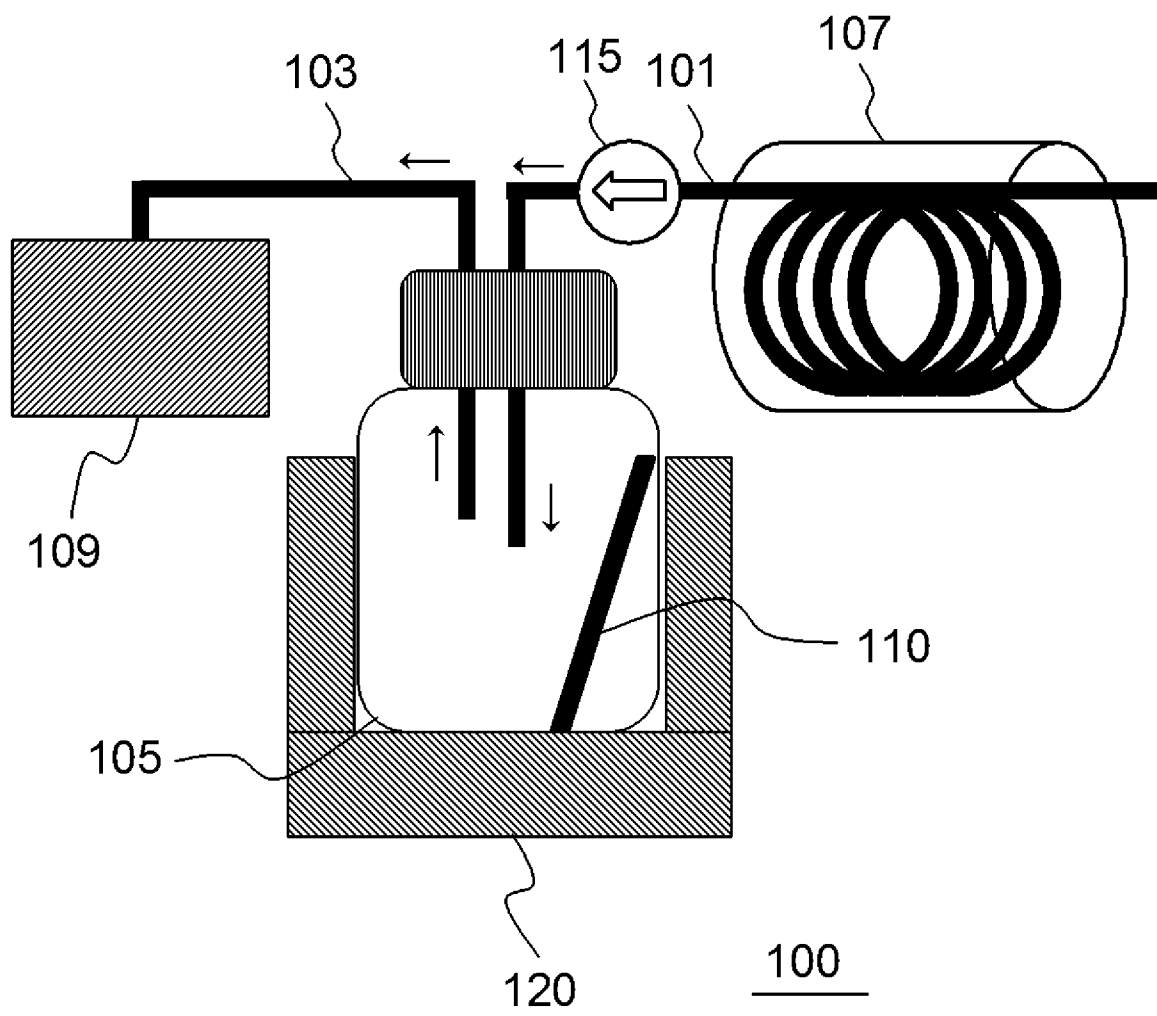
[請求項23]

請求項18乃至22いずれか一項に記載の水分量測定方法において

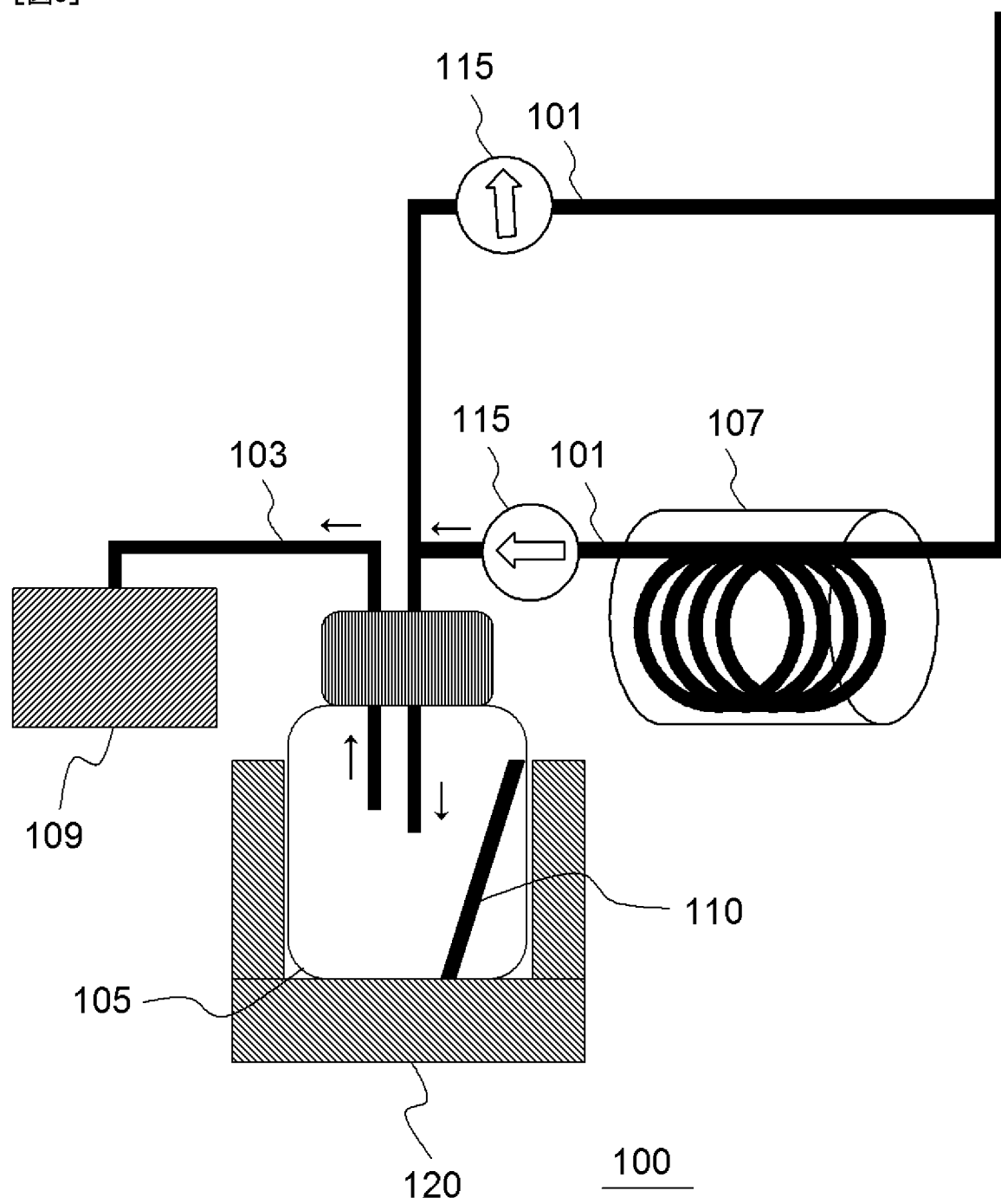
、

前記水分を気化させる工程では、前記容器を直接加熱する温度を T_1 [℃] とし、前記不活性ガスの温度を T_2 [℃] としたとき、 $(T_2 - T_1)$ が0℃以上50℃以下である水分量測定方法。

[図1]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066131

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N25/56(2006.01)i, G01N1/22(2006.01)i, G01N25/00(2006.01)i, G01N27/44(2006.01)i, G01N31/00(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N1/22, G01N25/00-25/72, G01N27/44, G01N31/00, H01M4/139

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-140591 A (Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd.), 02 June 2005 (02.06.2005), (Family: none)	1-23
A	JP 2009-156625 A (Kobe Steel, Ltd.), 16 July 2009 (16.07.2009), (Family: none)	1-23
A	JP 10-334919 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 18 December 1998 (18.12.1998), (Family: none)	1-23



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 August 2016 (09.08.16)

Date of mailing of the international search report

23 August 2016 (23.08.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066131

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 25965/1987 (Laid-open No. 135144/1988) (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp.), 05 September 1988 (05.09.1988), (Family: none)	1-23

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N25/56(2006.01)i, G01N1/22(2006.01)i, G01N25/00(2006.01)i, G01N27/44(2006.01)i,
G01N31/00(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N1/22, G01N25/00-25/72, G01N27/44, G01N31/00, H01M4/139

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-140591 A（京都電子工業株式会社）2005.06.02, （ファミリーなし）	1-23
A	JP 2009-156625 A（株式会社神戸製鋼所）2009.07.16, （ファミリーなし）	1-23
A	JP 10-334919 A（日本化学工業株式会社）1998.12.18, （ファミリーなし）	1-23

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 9 . 0 8 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 8 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

後藤 大思

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2

2 J

5 2 6 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	日本国実用新案登録出願 62-25965 号(日本国実用新案登録出願公開 63-135144 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (動力炉・核燃料開発事業団) 1988.09.05, (ファミリーなし)	1-23