

(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  
2011年9月1日(01.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2011/104843 A1

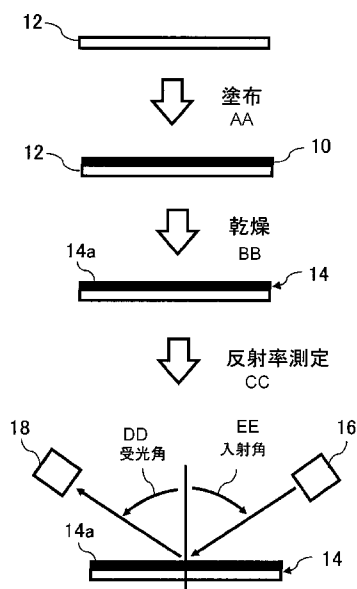
- (51) 国際特許分類: H01M 4/139 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/052962
- (22) 国際出願日: 2010年2月25日(25.02.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小野田 祐介 (ONODA Yusuke) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 坪内 隆浩 (TSUBOUCHI Takahiro) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 石田 智彦 (ISHIDA Tomohiko) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 吉田 研二, 外 (YOSHIDA, Kenji et al.); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町1丁目34番12号 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ANODE PLATE FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水系二次電池用負極板の製造方法及び非水系二次電池の製造方法

[図1]



- AA Application
- BB Drying
- CC Reflectivity Measurement
- DD Angle of Light Reception
- EE Angle of Incidence

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing an anode plate for a non-aqueous secondary battery, said method being able to evaluate whether or not a binding agent is localized to an electrode surface without decreasing the productivity of the anode plate for a non-aqueous secondary battery. The method for producing an anode plate for a non-aqueous secondary battery, which is produced by means of applying to a collector body an electrode mixture containing at least an anode active material and a binding agent and then causing the drying thereof, is provided with an inspection step that measures the reflectivity of the film-coated surface of the anode plate after the aforementioned applying and drying, and determines the quality thereof, and in the aforementioned inspection step, anode plates of which the reflectivity of the film-coated surface of the aforementioned anode plate is in the range of 15-35% when the angle of incidence and the angle of light reception are each in the range of 80°-90° are determined to be good.

(57) 要約: 本発明の目的は、非水系二次電池用負極板の生産性を低下させることなく、結着剤が電極表面に偏在しているか否かを評価することができる非水系二次電池用負極板の製造方法を提供することにある。本発明は、少なくとも負極活物質、結着剤を含む電極合剤を集電体に塗布し、乾燥させることにより製造される非水系二次電池用負極板の製造方法であって、前記塗布、乾燥後、負極板の塗膜表面の反射率を測定し、良否を判定する検査工程を備え、前記検査工程では、入射角及び受光角がそれぞれ80°~90°の範囲の時、前記負極板の塗膜表面の反射率が15~35%の範囲を満たす負極板を良と判定する。

WO 2011/104843 A1

(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

非水系二次電池用負極板の製造方法及び非水系二次電池の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、非水系二次電池用負極板の製造方法及び非水系二次電池の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、高エネルギー密度を有し、しかも、クリーンな電池であるリチウムイオン二次電池に対して、大きな関心と期待が持たれている。

[0003] リチウムのドーピング・脱ドーピングが可能な炭素材料を負極とし、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物等のリチウム複合酸化物を正極としたリチウムイオン二次電池の開発が、近年、活発に行われている。これらの電池は、正極／負極の設計容量を最適化することにより、リチウム金属を用いた電池系で見られるリチウムデンドライトの形成はなく、自己放電が少なく、サイクル特性、安全性に優れ、さらに低温特性、負荷特性、あるいは急速充電性にも優れており、おおいに期待が持たれているとともに、ラップトップコンピュータ、ワープロ、カメラ一体型VTR、液晶TV、携帯電話等のポータブル機器用電源として、実用化に至っている。

[0004] また、これら小型民生用途のみならず、電力貯蔵用や電気自動車等の大容量の大型電池への技術発展も加速してきており、特にハイブリッド電気自動車のリチウムイオン二次電池の開発が急速に進められている。

[0005] リチウムイオン二次電池での電極製造工程では、集電体である金属箔に流動性のある電極合剤を塗布し、乾燥させることで電極（正極、負極）を製造している。電極合剤組成は電池反応（充放電反応）に直接寄与する活物質と、この電池反応をサポートする導電剤、それらをつなぎ止める結着剤、これらを均一に混合、かつ塗布するための希釈溶剤や増粘剤等から構成されている。

- [0006] 塗布後の乾燥工程では、特に電池反応に寄与しない電極合剤中の希釈溶剤を蒸発させることを目的としているが、その際、結着剤が電極合剤中を対流するため、塗膜内に均一に分布せず、塗膜表面（電極表面）に偏在する場合がある。このように結着剤が電極表面に偏在すると、電極表面の抵抗が増加し充放電反応がスムーズに進行しない、あるいは集電体から電極合剤が剥離する等の製造面での問題が生じる。
- [0007] そこで、結着剤の偏在を抑制するために、例えば、特許文献1では、負極の電極合剤の乾燥工程において、電極合剤中の水分の除去速度をコントロールして乾燥させる方法が開示されている。
- [0008] また、例えば、特許文献2では、乾燥工程において、電極の上方から送風する熱風の温度を90℃以下とし、下方から送風する熱風の温度を110℃以上にして乾燥させる方法が開示されている。
- [0009] また、例えば、特許文献3では、カルボキシメチルセルロース及びpH調整剤を含み、pHが5以上、9以下である電極合剤を集電体の上に塗布し、乾燥させる方法が開示されている。
- [0010] また、例えば、特許文献4では、ビニル重合体を含む電極合剤を集電体の上に塗布し、乾燥させる方法が開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0011] 特許文献1：特開2009-37893号公報  
特許文献2：特開2005-251481号公報  
特許文献3：特開2009-64564号公報  
特許文献4：特開平9-25454号公報  
特許文献5：特開2003-249212号公報  
特許文献6：特開2006-172976号公報  
特許文献7：特開2005-67920号公報  
特許文献8：特開2002-63909号公報

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

- [0012] しかし、上記特許文献では、結着剤が塗膜内で均一に分布されているか否かの評価が行われていないため、実際の製造工程において結着剤が電極表面に偏在している状態で電池に組み込まれる可能性がある。
- [0013] 例えば、特許文献5では、蛍光X線法、X線光電子分光法、エネルギー分散型X線法、全反射蛍光法等によって、集電体に塗布された電極合剤の表面の濃度を評価し、その評価結果に応じて乾燥条件を変化させる技術が開示されている。しかし、特許文献5の方法では、測定に時間が掛かるため、生産性が低下する場合がある。
- [0014] また、特許文献6では、電極の断面部における結着剤の分布状態を電子線プローブマイクロアナライザー（EPMA）により評価する技術が開示されている。しかし、特許文献6の方法では、評価する際に電極の一部を切り取る必要があり、また、EPMAの解析には時間や手間が掛かり、装置も高価であるため、実用的ではない。
- [0015] なお、特許文献7、8では、測定対象物がリチウムイオン二次電池の電極ではないが、測定対象物の表面の光沢度を評価する技術が開示されている。特許文献7、8の方法の測定対象物は本発明における測定対象物と全く異なるため、特許文献7、8の方法で、電極表面の結着剤の偏在を評価することはできない。
- [0016] 本発明の目的は、非水系二次電池用負極板の生産性を低下させることなく、結着剤が電極表面に偏在しているか否かを評価することができる非水系二次電池用負極板の製造方法を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

- [0017] (1) 本発明は、少なくとも負極活物質、結着剤を含む電極合剤を集電体に塗布し、乾燥させることにより製造される非水系二次電池用負極板の製造方法であって、前記塗布、乾燥後、負極板の塗膜表面の反射率を測定し、良否を判定する検査工程を備え、前記検査工程では、入射角及び受光角がそれぞれ $80^{\circ}$ ～ $90^{\circ}$ の範囲の時、前記負極板の塗膜表面の反射率が $15\sim 3$

5%の範囲を満たす負極板を良と判定する。

[0018] (2) 上記(1)記載の前記非水系二次電池用負極板の製造方法において、前記入射角及び前記受光角はそれぞれ $85^\circ$ であることが好ましい。

[0019] (3) 上記(1)記載の前記非水系二次電池用負極板の製造方法において、前記負極板の塗膜表面の反射率は15~25%の範囲であることが好ましい。

[0020] また、本発明は、正極板と、負極板と、前記正極板と前記負極板との間に介在されてなる非水電解質とを備える非水系二次電池の製造方法であって、前記負極板は上記(1)~(3)のいずれか1つに記載の非水系二次電池用負極板の製造方法により製造される。

### 発明の効果

[0021] 本発明によれば、非水系二次電池用負極板の生産性を低下させることなく、結着剤が電極表面に偏在しているか否かを評価することができる。

### 図面の簡単な説明

[0022] [図1]本実施形態に係る非水系二次電池用負極板の製造方法を説明するためのフロー図である。

[図2]EPMAにより求めた結着剤偏在値と $0^\circ$ 、 $60^\circ$ 又は $85^\circ$ の入射角及び受光角における反射率との関係を示す図である。

[図3]入射角及び受光角が $85^\circ$ の時の負極板A~Dの反射率と剥離強度との関係を示す図である。

[図4]塗工時間1分毎に測定した負極板の塗膜表面の反射率を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0023] 本発明の実施の形態について以下説明する。

[0024] 図1は、本実施形態に係る非水系二次電池用負極板の製造方法を説明するためのフロー図である。図1に示すように、まず、負極活物質、結着剤、希釈溶剤及び増粘剤を混練して負極合剤(ペースト)10を作製し、その負極合剤10を銅箔等の集電体12上に塗布、乾燥することにより、負極板14が得られる。次に、塗布、乾燥後の負極板14の塗膜表面14aの反射率を

測定し、良否を判定する。負極板 14 の塗膜表面 14 a の反射率は、図 1 に示すように、入射角及び受光角がそれぞれ  $80^{\circ} \sim 90^{\circ}$  の範囲、好ましくはそれぞれ  $85^{\circ}$  となるように、光源 16 及び受光部 18 を設置し、入射角及び受光角がそれぞれ  $80^{\circ} \sim 90^{\circ}$  の範囲（好ましくはそれぞれ  $85^{\circ}$ ）のときの反射率を測定して、鏡面光沢度の基準面の光沢度を 100 としたときの百分率を示す。入射角及び受光角は、図 1 に示すように、負極板に対して垂直線を引き、その垂直線に対する光源 16 の角度及び受光部 18 の角度である。

[0025] そして、上記のようにして求めた負極板 14 の塗膜表面 14 a の反射率が 15 ~ 35 % の範囲を満たす負極板 14 を良として判定する。すなわち、負極板 14 の塗膜表面 14 a の反射率が上記範囲内であれば、結着剤が均一に分散していると判断し、電極性能、塗膜の剥離強度が良好な非水系二次電池用負極板 14 であると判定することが可能である。一方、負極板 14 の塗膜表面 14 a の反射率が 35 % を超える場合は、結着剤が塗膜表面 14 a に偏在しており（均一に分散していない）、不良な非水系二次電池用負極板 14 であると判定することが可能である。このような、結着剤が塗膜表面 14 a に偏在した非水系二次電池用負極板 14 は表面抵抗が増加し充放電反応がスムーズに進行しない、あるいは集電体 12 から塗膜（負極合剤 10）が剥離する等の問題が生じる。このような条件で反射率を測定し、非水系二次電池用負極板 14 が不良と判定された場合には、乾燥時間、温度等の製造条件を適切な範囲に再設定することが好ましい。なお、不良と判定された非水系二次電池用負極板 14 は、良と判定された非水系二次電池用負極板 14 とマーク等を付け、製造ラインから区別される。

[0026] 本実施形態では、塗工機等により、帯状の集電体 12 上に負極合剤 10 が連続的に塗布される場合、所定の時間間隔毎に、乾燥後の負極板 14 の塗膜表面 14 a の反射率を上記の条件で連続的に測定し、良否を判定することも可能である。例えば、入射角及び受光角がそれぞれ  $80^{\circ} \sim 90^{\circ}$  の範囲（好ましくはそれぞれ  $85^{\circ}$ ）のときの負極板 14 の塗膜表面 14 a の反射率

を所定の時間間隔毎に連続的に測定し、該連続的に測定された反射率が全て 15～35%の範囲を満たす負極板 14 を良として判定する。このように、本実施形態では、連続塗工しながらオンラインで反射率を測定することが可能である。

[0027] 反射率を測定して、結着剤が塗膜表面 14 a に偏在しているか否かを評価する本実施形態の方法は、例えば、以下のような効果を奏する。(1) 特殊な機器の使用を必要とせず簡易な方法であること、(2) 負極板を破壊することなく短時間で結着剤が偏在しているか否かを評価することができること、(3) 短時間、簡易的方法、非破壊で評価できるため、電極の製造工程内でオンラインで品質を確認することができること、(4) オンラインで品質確認が可能であるため、乾燥温度、乾燥時間等の製造条件へのフィードバックが可能である。

[0028] 上記検査工程後の非水系二次電池用負極板は、必要に応じてプレス、スリット加工等され、所定の寸法に加工された非水系二次電池用負極板が作製される。

[0029] 以下に、本実施形態で用いる負極合剤 10 の構成について説明する。

[0030] 負極合剤 10 を構成する負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、球状あるいは繊維状の人工黒鉛、コークス等の易黒鉛化性炭素、フェノール樹脂焼成体等の難黒鉛化性炭素等が用いられるが、これらに制限されるものではない。負極活物質は、塗膜中に均一に分散させるために、例えば、1～100  $\mu\text{m}$  の範囲の粒径を有し、且つ平均粒径が 3～30  $\mu\text{m}$  の粉体であることが好ましい。

[0031] 負極合剤 10 を構成する結着剤は、負極活物質同士、および負極活物質と集電体 12 とを結着させるものであれば特に制限されるものではないが、例えば、合成ゴム系ラテックス型結着剤を採用することが望ましい。合成ゴム系ラテックス型結着剤は、例えば、スチレンブタジエンゴムラテックス、ニトリルブタジエンゴムラテックス、メチルメタクリレートブタジエンゴムラテックス、クロロプレンゴムラテックス、カルボキシ変性スチレンブタジエ

ンゴムラテックスのいずれか 1 種以上を用いることができる。

[0032] 負極合剤 10 中の結着剤の含有割合は、負極活物質である炭素材料と集電体 12 との結着性を向上させるという点から、例えば、負極活物質を 100 重量%とした場合、結着剤重量の 0.5 重量%以上とすることが望ましい。また、結着剤の含有割合が多いと、結着剤の均一分散性等に影響を与えることから、負極合剤 10 中の結着剤の含有割合の上限は、上記説明した反射率の条件を満足する範囲において適宜設定される必要がある。

[0033] 負極合剤 10 を構成する希釈溶剤及び増粘剤は、主に負極活物質や結着剤等を負極合剤 10 中に分散させる役割を果たすものである。なお、増粘剤は、負極活物質同士、および負極活物質と集電体 12 とを結着させる機能を有していてもよい。ここで、負極合剤 10 中の増粘剤の含有割合は、負極活物質、結着剤等の含有量を考慮して決定されることになるが、負極活物質、結着剤の均一分散性の点から、上記説明した反射率の条件を満足する範囲において適宜設定されることが望ましい。

[0034] 希釈溶剤は、例えば、水、アルコール等が挙げられる。増粘剤は、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ベンジルセルロース、トリエチルセルロース、シアノエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、アミノエチルセルロース、およびオキシエチルセルロース等のグループから選ばれる 1 種または 2 種以上のセルロース系の樹脂等が挙げられる。

[0035] 次に、非水系二次電池用正極板について簡単に説明する。

[0036] まず、正極活物質、導電剤、結着剤、希釈溶剤及び増粘剤を混練して正極合剤（ペースト）を作製し、その正極合剤をアルミ箔等の集電体 12 上に塗布し、乾燥させる。その後必要に応じてプレス、スリット加工され、所定の寸法に加工した非水系二次電池用正極板が作製される。

[0037] 正極合剤を構成する正極活物質には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などの層状岩塩構造のリチウム金属複合酸化物等が使用されるが、これら正極活物質はリチウムを吸蔵、放出可能であって、充放電反応が可能で

ある活物質であれば上記に限定されるものではない。

- [0038] また、正極合剤を構成する導電剤は、非水系二次電池用正極板の電気伝導性を高めるためのものであり、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、または黒鉛等の炭素材料等が使用される。
- [0039] また、正極合剤を構成する結着剤は、正極活物質同士、及び正極活物質と集電体12とを結着させるものであれば、特に制限されるものではないが、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）やポリフッ化ビニリデン（PVDF）等が使用される。
- [0040] また、これらの材料を混練して正極合剤ペーストを作製するが、これらの材料の混合比等は電池の使用適性に依じて任意に調整することが可能である。
- [0041] 非水系二次電池は、例えば、上記のようにして得られる負極板（例えば、シート状）と正極板（例えば、シート状）とが、セパレータを介して密着状態で巻回されてなる巻回体を電池缶内部に装填し、また、電池缶内部に非水電解質を注入した後、電池缶と電池蓋との間に絶縁封口ガasketを挟んで、かしめることにより作製される。非水電解質は、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 等のリチウム塩を有機溶媒に溶解したものである。有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネート等の環状カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート等の単独もしくは混合系等を用いる。
- [0042] なお、非水系二次電池は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に制限されるものではなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。
- [0043] そして、本実施形態に係る製造方法により得られる非水系二次電池用負極板14を用いた非水系二次電池は、例えば、携帯電話、携帯用パソコン等のモバイル機器用小型電源、自動車用電源、家庭用電源等として用いることができる。

## 実施例

[0044] 以下、実施例を挙げ、本発明をより具体的に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0045] (実施例 1)

まず、カルボキシメチルセルロース（増粘剤、第一工業製薬株式会社製、BSH-6）を水（溶剤）に溶解させ、1%のカルボキシメチルセルロース溶液とし、該溶液に平均粒径  $11 \mu\text{m}$  の天然黒鉛（負極活物質）を加え、5 L 容量の 2 軸プラネタリ混練機で混練した。その後、水とスチレンブタジエンゴムラテックス（結着剤、JSR 株式会社製、TRD2001）を加え、天然黒鉛、カルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンゴムラテックスの固形分比率が 98 : 1 : 1 の配合比で、固形分が 46 重量% になるように負極合剤ペーストを調製した。

[0046] 次に、コンマコーター（東レエンジニアリング社製）により、負極合剤ペーストを厚み  $10 \mu\text{m}$  の銅箔に、塗工速度  $5 \text{m/mm}$  で塗工し、下記表 1 に示す 4 つの乾燥条件（A）～（D）で乾燥させた負極板 A～D を作製した。実施例 1 で使用した塗工機は、乾燥ゾーンが 3 分割されており、各ゾーンで乾燥温度、ファンの回転数（風量）を変えることができるものである。

[0047] [表 1]

乾燥条件	乾燥温度			ファン回転数
	第 1 ゾーン	第 2 ゾーン	第 3 ゾーン	
(A)	50℃	50℃	50℃	800 rpm
(B)	100℃	100℃	120℃	800 rpm
(C)	80℃	80℃	120℃	1500 rpm
(D)	120℃	120℃	120℃	2000 rpm

[0048] 次に、入射角及び受光角がそれぞれ  $0^\circ$ 、 $60^\circ$  又は  $85^\circ$  となるように、光源及び受光部を設置し、各負極板 A～D の反射率を測定した。その結果を表 2 にまとめた。

[0049]

[表2]

	入射角及び受光角		
	0°	60°	85°
負極板Aの反射率	60.2%	4.9%	21.2%
負極板Bの反射率	63.0%	5.4%	24.2%
負極板Cの反射率	62.9%	5.5%	29.5%
負極板Dの反射率	61.3%	5.5%	39.8%

[0050] 次に、塗膜中の結着剤の分布状態を、特開2006-172976号公報で開示されている方法、すなわち負極板をEPMAにより観測し、結着剤偏在値を測定した。その結果を表3にまとめた。

[0051] [表3]

	結着剤偏在値
負極板A	1.16
負極板B	1.28
負極板C	1.59
負極板D	2.00

[0052] 図2は、EPMAにより求めた結着剤偏在値と0°、60°又は85°の入射角及び受光角における反射率との関係を示す図である。図2から分かるように、入射角及び受光角が0°では、負極板A～Dの反射率はいずれも高く、結着剤偏在値との相関は見られなかった。また、入射角及び受光角が60°では、結着剤偏在値の増加と共に僅かに負極板A～Dの反射率の増加は見られるが、明瞭な相関ではなかった。入射角及び受光角が85°では、結着剤偏在値の増加と共に負極板A～Dの反射率の増加が見られ、正の相関が確認できた。したがって、入射角及び受光角が85°の時の反射率を測定すれば、結着剤の偏在状態の判定が可能であることを確認した。

[0053] 次に、負極板A～Dの塗膜の剥離強度試験を行った。この剥離強度試験は、JIS6854-1に基づいて行った。図3は、入射角及び受光角が85°の時の負極板A～Dの反射率と剥離強度との関係を示す図である。実際の

製造工程では、剥離強度が1.2 N/m未満であると、塗膜が剥離し易くなり、非水系二次電池の生産性が低下する。非水系二次電池の生産性を低下させないためには、剥離強度が1.2 N/m以上、好ましくは1.7 N/m以上必要である。

[0054] そこで、図3から判断すると、負極板の剥離強度を十分に確保するためには、負極板の塗膜面の反射率は15～30%の範囲にあることが必要であり、15～25%の範囲にあることが好ましい。また、負極板の塗膜面の反射率が15～30%の範囲では、図2に示すように結着剤偏在値も低く、結着剤の均一分散性が確保されていると云える。

[0055] したがって、入射角及び受光角がそれぞれ85°(±5°)の範囲の時、負極板の塗膜表面の反射率が15～35%の範囲を満たす負極板であれば、結着剤が塗膜表面に偏在することなく、十分な剥離強度が確保されていると判定することができる。

[0056] (実施例2)

実施例1と同様の負極合剤ペーストを調製し、コンマコーター(東レエンジニアリング社製)により、調製した負極合剤ペーストを厚み10μmの銅箔に、塗工速度5m/mmで塗工した。塗工後、第1ゾーンから第3ゾーンの乾燥温度を80℃、80℃、120℃に設定し、ファン回転数を800rpmに調整して、負極板を乾燥した。

[0057] 第3ゾーンを通過した負極板は巻き取り部により巻き取られるが、第3ゾーンと巻き取り部の間に光源及び受光部を設置し、第3ゾーンを通過する負極板の反射率を塗工時間1分毎に連続的に測定した。実施例2の負極板の反射率の測定では、入射角及び受光角がそれぞれ85°となるように、光源及び受光部を設置した。

[0058] 図4は、塗工時間1分毎に測定した負極板の塗膜表面の反射率を示す図である。図4に示すように、実施例2の方法により、負極板の製造工程内でのオンライン測定が可能であることが確認された。また、この時の負極板の塗膜の剥離強度を測定すると、平均で2.2 N/mであった。そして、非水系

二次電池の製造工程において、塗膜の剥離等はなく、効率よく製造することができた。

- [0059] 以上のように、負極板の乾燥後に、負極板の塗膜表面の反射率を測定することによって、結着剤の偏在を評価する方法は、簡易的であり、また、負極板を破壊することなく評価することが可能であるため、優れた負極板の開発、製造工程の管理等に寄与するものであると云える。

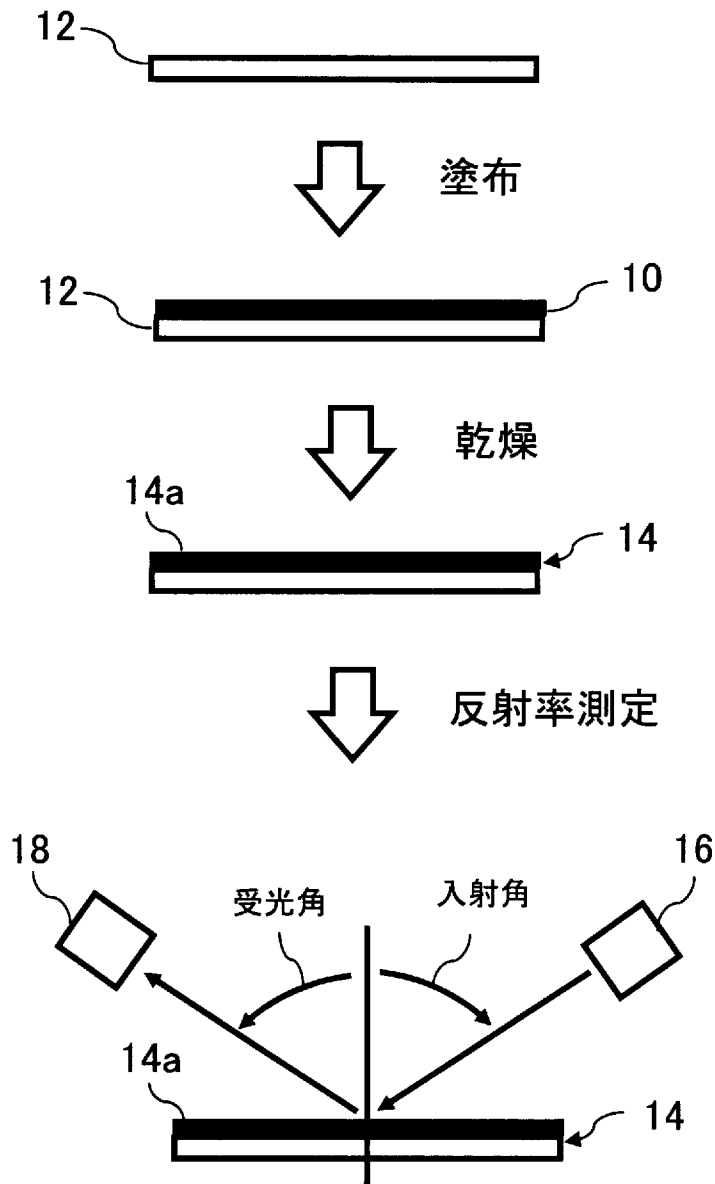
### 符号の説明

- [0060] 10 負極合剤、12 集電体、14 負極板、14a 塗膜表面、16 光源、18 受光部。

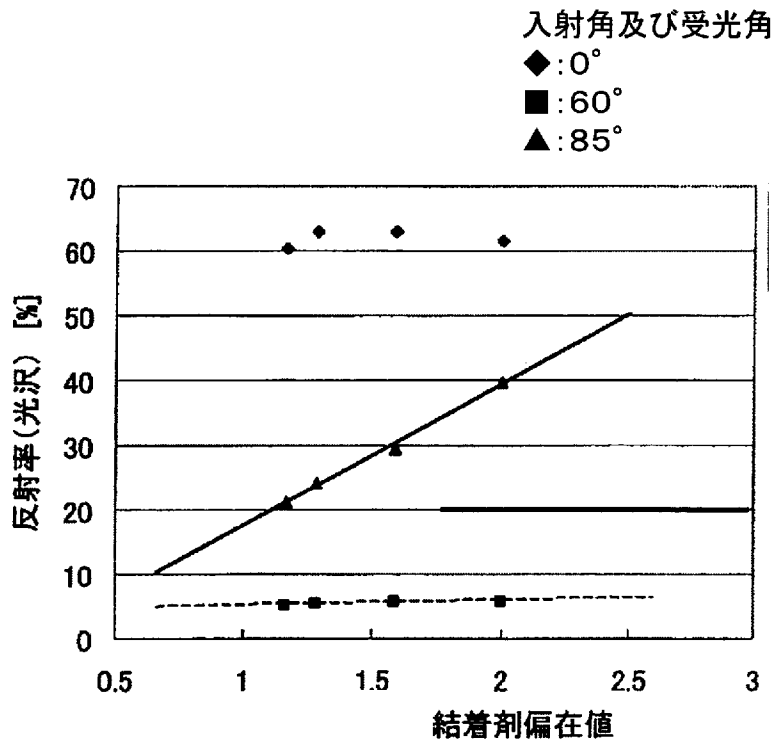
## 請求の範囲

- [請求項1]           少なくとも負極活物質、結着剤を含む電極合剤を集電体に塗布し、乾燥させることにより製造される非水系二次電池用負極板の製造方法であって、
- 前記塗布、乾燥後、負極板の塗膜表面の反射率を測定し、良否を判定する検査工程を備え、
- 前記検査工程では、入射角及び受光角がそれぞれ $80^{\circ}$ ～ $90^{\circ}$ の範囲の時、前記負極板の塗膜表面の反射率が $15\sim 35\%$ の範囲を満たす負極板を良と判定することを特徴とする非水系二次電池用負極板の製造方法。
- [請求項2]           請求項1記載の非水系二次電池用負極板の製造方法であって、前記入射角及び受光角はそれぞれ $85^{\circ}$ であることを特徴とする非水系二次電池用負極板の製造方法。
- [請求項3]           請求項1記載の非水系二次電池用負極板の製造方法であって、前記負極板の塗膜表面の反射率は $15\sim 25\%$ の範囲であることを特徴とする非水系二次電池用負極板の製造方法。
- [請求項4]           正極板と、負極板と、前記正極板と前記負極板との間に介在される非水電解質とを備える非水系二次電池の製造方法であって、前記負極板は請求項1～3のいずれか1項に記載の非水系二次電池用負極板の製造方法により製造されることを特徴とする非水系二次電池の製造方法。

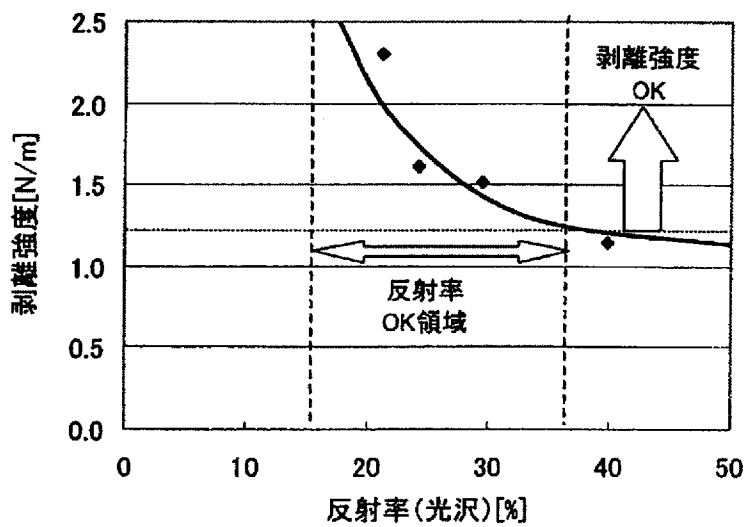
[図1]



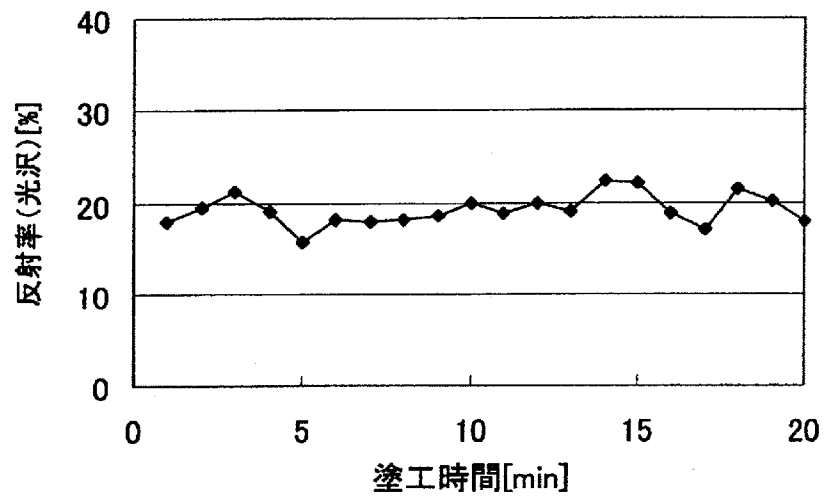
[図2]



[図3]



[図4]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/052962

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

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)

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-172976 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 June 2006 (29.06.2006), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2003-249212 A (Sony Corp.), 05 September 2003 (05.09.2003), claim 1 (Family: none)	1-4
A	JP 2008-210786 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 September 2008 (11.09.2008), claim 1 & US 2008/199775 A1 & CN 101276907 A	1-4

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  
11 May, 2010 (11.05.10)

Date of mailing of the international search report  
25 May, 2010 (25.05.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/052962

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-107780 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 20 April 2006 (20.04.2006), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2003-279508 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 October 2003 (02.10.2003), entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. 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 (IPC))

Int.Cl. 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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)

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 2006-172976 A (松下電器産業株式会社) 2006.06.29, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2003-249212 A (ソニー株式会社) 2003.09.05, 請求項1 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2008-210786 A (松下電器産業株式会社) 2008.09.11, 請求項1 & US 2008/199775 A1 & CN 101276907 A	1-4

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、一般的な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  
11.05.2010

国際調査報告の発送日  
25.05.2010

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 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)	4X	3132
結城 佐織		
電話番号 03-3581-1101 内線		3477

C (続き) . 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 2006-107780 A (大日本印刷株式会社) 2006. 04. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2003-279508 A (松下電器産業株式会社) 2003. 10. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-4