



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102414878 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 18

(21) 申请号 201080018372. 7

H01M 4/36 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 04. 19

H01M 4/62 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 10/052 (2006. 01)

2009-107179 2009. 04. 24 JP

H01M 10/0566 (2006. 01)

2010-024837 2010. 02. 05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2011. 10. 21

JP 特开 2000-277119 A, 2000. 10. 06, 说明书第 16-48 段.

(86) PCT国际申请的申请数据

JP 特开平 11-144736 A, 1999. 05. 28, 全文.

PCT/JP2010/056939 2010. 04. 19

JP 特表 2001-508916 A, 2001. 07. 03, 全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

JP 特开 2005-78985 A, 2005. 03. 24, 全文.

W02010/122983 JA 2010. 10. 28

CN 101160677 A, 2008. 04. 09, 全文.

(73) 专利权人 大日本印刷株式会社

审查员 徐国祥

地址 日本东京都

(72) 发明人 小堀裕之 小村慎吾 渡边英伸

藤原亮 野村圭介

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 吴娟 高旭轶

(51) Int. Cl.

H01M 4/13 (2006. 01)

H01M 4/139 (2006. 01)

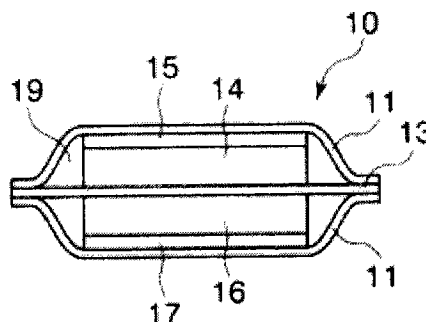
权利要求书1页 说明书38页 附图4页

(54) 发明名称

非水电解液二次电池用电极板、非水电解液二次电池用电极板的制备方法 & 非水电解液二次电池

(57) 摘要

本发明的非水电解液二次电池用电极板用的电极板具备集电体和上述集电体表面的至少一部分上形成的电极活性物质层。上述电极活性物质层含有电极活性物质粒子、结着物质和区别于导电材料的碳成分。上述结着物质为不呈现出碱金属离子插入消除反应的无定形金属氧化物。



1. 非水电解液二次电池用电极板的制备方法,其中,上述制备方法包括如下工序:

涂布工序,其中,通过将至少含有电极活性物质粒子、含金属元素化合物和有机物的电极活性物质层形成组合物涂布于集电体上的至少一部分而形成涂膜,上述含金属元素化合物用于生成作为结着物质的金属氧化物,上述有机物可赋予区别于导电材料的碳成分,和

加热工序,其为在上述涂布工序后实施的加热工序,其中,通过在加热上述涂膜蒸发溶剂的同时,热分解上述含金属元素化合物生成金属氧化物,从而在上述集电体上形成含有金属氧化物和上述电极活性物质粒子的电极活性物质层;

上述含金属元素化合物为金属盐,

以使在上述加热工序中生成的金属氧化物成为不呈现出碱金属离子插入消去反应的金属氧化物的方式,选择在上述涂布工序中使用的上述含金属元素化合物,

在上述加热工序中,以在上述含金属元素化合物的热分解起始温度以上,不足在上述加热工序中生成的金属氧化物的结晶温度,且源自上述有机物的碳可作为区别于导电材料的碳成分残存于电极活性物质层中的温度加热上述涂膜。

2. 非水电解液二次电池用电极板的制备方法,其中,上述制备方法包括如下工序:

涂布工序,其中,通过将至少含有电极活性物质粒子和有机金属化合物的电极活性物质层形成组合物涂布于集电体上的至少一部分而形成涂膜,上述有机金属化合物用于生成作为结着物质的金属氧化物,和

加热工序,其为在上述涂布工序后实施的加热工序,其中,通过在加热上述涂膜蒸发溶剂的同时,热分解上述有机金属化合物生成金属氧化物,从而在上述集电体上形成含有金属氧化物和上述电极活性物质粒子的电极活性物质层;

上述有机金属化合物为金属盐,

以使在上述加热工序中生成的金属氧化物成为不呈现出碱金属离子插入消去反应的金属氧化物的方式,选择在上述涂布工序中使用的上述有机金属化合物,

在上述加热工序中,以在上述有机金属化合物的热分解起始温度以上,不足在上述加热工序中生成的金属氧化物的结晶温度,且源自上述有机金属化合物的碳可作为区别于导电材料的碳成分残存于电极活性物质层中的温度加热上述涂膜。

3. 非水电解液二次电池用电极板的制备方法,其中,上述制备方法包括如下工序:

涂布工序,其中,通过将至少含有电极活性物质粒子、有机金属化合物和有机物的电极活性物质层形成组合物涂布于集电体上的至少一部分而形成涂膜,上述有机金属化合物用于生成作为结着物质的金属氧化物,上述有机物可赋予区别于导电材料的碳成分,和

加热工序,其为在上述涂布工序后实施的加热工序,其中,通过在加热上述涂膜蒸发溶剂的同时,热分解上述有机金属化合物生成金属氧化物,从而在上述集电体上形成含有金属氧化物和上述电极活性物质粒子的电极活性物质层;

上述有机金属化合物为金属盐,

以使在上述加热工序中生成的金属氧化物成为不呈现出碱金属离子插入消去反应的金属氧化物的方式,选择在上述涂布工序中使用的上述有机金属化合物,

在上述加热工序中,以在上述有机金属化合物的热分解起始温度以上,不足在上述加热工序中生成的金属氧化物的结晶温度,且至少源自上述有机金属化合物或上述有机物的碳可作为区别于导电材料的碳成分残存于电极活性物质层中的温度加热上述涂膜。

非水电解液二次电池用电极板、非水电解液二次电池用电极板的制备方法以及非水电解液二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子二次电池等非水电解液二次电池所使用的电极板、上述电极板的制备方法以及非水电解液二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池所代表的非水电解液二次电池由于具有高能量密度、高电压，而且无充放电时的记忆效应（若在完全放电前进行电池的充电，则电池容量逐渐减少的现象），所以被用于便携机器、笔记本式个人计算机、手提式机器等各种领域。

[0003] 上述非水电解液二次电池通常由正极板、负极板、隔板和非水电解液构成。在这里，作为上述正极板，多使用具备在金属箔等集电体的表面固着正极活性物质粒子而形成的电极活性物质层正极板。另外，作为上述负极板，多使用具备在铜或铝等集电体表面固着负极活性物质粒子而形成的电极活性物质层的负极板。

[0004] 为制备作为上述正极板或负极板的电极板，首先使用作为正极活性物质粒子或负极活性物质粒子的电极物质粒子、树脂制结着剂和导电材料（但是，当在负极活性物质粒子也发挥导电效果的情况等即使无导电材料也可获得充分的电极性能时，有时省略导电材料），或进一步根据需要使用其它材料，在溶剂中混炼和 / 或分散，制备泥浆状的电极活性物质层形成组合物。然后，将上述电极活性物质层形成组合物涂布于集电体表面，接着干燥，在集电体上形成涂膜，通过挤压制备具备电极活性物质层的电极板，这样的方法为常规方法（例如 JP2006-310010A 或 JP2006-107750A）。

[0005] 此时，电极活性物质层形成组合物所含有的电极活性物质粒子为分散于该组合物中的粒子状金属化合物，仅凭其本身，即使被涂布于集电体表面、干燥、挤压，也难以固着于该集电体表面，而立刻从集电体剥离。因此，在电极活性物质层形成组合物中添加树脂制结着剂，通过树脂制结着剂将电极活性物质粒子固着于集电体上，形成电极活性物质层。因此，树脂制结着剂在上述电极活性物质层形成组合物中实质上为必需成分。

[0006] 因此，近年来面向电动汽车、混合动力汽车以及电动工具等需要高输出功率的领域，进一步开展了锂离子二次电池的开发。另外，即使是移动电话等比较小型的装置所使用的二次电池，由于装置具有多功能化的趋势，所以期待输出功率特性的提高。与之相对的是，为在二次电池中实现输出功率的提高，需要降低电池的阻抗。这是由于阻抗高的电池在高速充放电时具有无法充分利用其容量等问题。

[0007] 降低电极板的阻抗对于降低二次电池的阻抗而言是有效的，到目前为止已知使电极板上形成的电极活性物质层薄膜化、扩大电极面积的方法。另外，与水系电解液相比，通常锂离子二次电池所使用的非水电解液的电阻较高，所以从开发之初，开发了如下方式：使用与铅蓄电池等其它电池相比薄且面积大的电极，且缩短正极和负极的极板间距离。

[0008] 但是，若考虑到电极活性物质层中还存在活性物质粒子以外的成分，则使层厚度变薄也有限度，实质上电极活性物质层的厚度下限至少为数十 μm 水平。

[0009] 另外,作为用于提高电极板的高输出功率的其它方法,进一步缩小所使用的活性物质粒子粒径的手段也是有效的。通过缩小活性物质粒子的粒径,可增大电极活性物质层中所含有的电极活性物质粒子表面积的总量,而且可缩小在电极活性物质粒子内插入脱离的锂离子在该粒子内的移动距离。因此,锂离子的行动更加流畅,结果可实现输入功率的提高。

[0010] 但是,实际上随着活性物质粒子粒径的缩小,电极活性物质层形成组合物的粘度有增大的倾向,该倾向特别是在使用粒径为 $11\mu\text{m}$ 以下或更小粒径的活性物质粒子时显著出现。因此,能够使用的活性物质粒子的粒径大小实质上受到限制,所以对于上述电极活性物质层的薄膜化起到不利的作用。

发明内容

[0011] 本发明鉴于上述现状而完成,其目的在于,提供在非水电解液二次电池用电极板中输出输入特性高的电极板,另外本发明的目的在于,通过使用上述电极板实现输出输入特性高的非水电解液二次电池,和提供制备上述电极板的方法。

[0012] 本发明人发现不使用通常所采用的树脂制结着剂,而经由无定形且不呈现出碱金属离子插入脱离反应的金属氧化物可将电极活性物质粒子固着于集电体上。另外,本发明人还发现,通过使电极活性物质层中含有碳成分,可显示出更合乎需要的输出输入特性。于是,本发明人基于上述见解,完成本发明的非水电解液二次电池用电极板和使用该电极板的非水电解液二次电池。

[0013] 此外,作为制备如下电极板的手段之 1,上述电极板具有不使用树脂制结着剂而经由无定形且不呈现出碱金属离子插入脱离反应的金属氧化物在集电体上固着电极活性物质粒子而形成的电极活性物质,本发明人发现如下方法:制备至少含有用于生成金属氧化物作为结着物质的含金属元素化合物、电极活性物质粒子和有机物的组合物,或至少含有用于生成金属氧化物作为结着物质的有机金属化合物和电极活性物质粒子的组合物,将其涂布于集电体上形成涂膜,于合适的温度下加热该涂膜。

[0014] 即,本发明人发现:通过在集电极上涂布的含金属元素化合或有机金属化合物的热分解起始温度以上,且不足所生成的金属氧化物的结晶温度的温度下加热涂膜,可生成作为结着物质的金属氧化物,并且此时可将该结着物质周围存在的电极活性物质粒子固着集电体上,以及通过调整上述加热时的温度等可使源自上述有机物或上述有机金属化合物的碳成分作为区别于导电材料的碳成分残存于电极活性物质层中。于是,本发明人基于上述见解完成了非水电解液二次电池用电极板的制备方法的发明。

[0015] 本发明的非水电解液二次电池用电极板具备:

[0016] 集电体和

[0017] 在上述集电体表面的至少一部分上形成的电极活性物质层;

[0018] 上述电极活性物质层含有电极活性物质粒子、结着物质和区别于导电材料的碳成分,

[0019] 上述结着物质为不呈现出碱金属离子插入脱离反应的无定形金属氧化物。

[0020] 在本发明的非水电解液二次电池用电极板中,上述电极活性物质层可进一步含有导电材料。

[0021] 另外,在本发明的非水电解液二次电池用电极板中,上述金属氧化物可以是含有选自 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 和 Sn 中的任 1 种金属元素的金属氧化物或含有选自上述金属元素中的 2 种以上金属元素的复合金属氧化物。

[0022] 此外,在本发明的非水电解液二次电池用电极板中,上述电极活性物质粒子的粒径可以为 11 μm 以下。

[0023] 本发明的非水电解液二次电池具备:

[0024] 正极板、

[0025] 负极板、

[0026] 上述正极板和上述负极板之间设置的隔板和

[0027] 含有非水溶剂的电解液;

[0028] 上述正极板和负极板中的至少一方为权利要求 1 的非水电解液二次电池用电极板。

[0029] 本发明的第 1 非水电解液二次电池用电极板的制备方法包括以下工序:

[0030] 涂布工序,其中,通过将至少含有电极活性物质粒子、含金属元素化合物和有机物的电极活性物质层形成组合物涂布于集电体上的至少一部分而形成涂膜,上述含金属元素化合物用于生成作为结着物质的金属氧化物,上述有机物可赋予区别于导电材料的碳成分,和

[0031] 加热工序,其为在上述涂布工序后实施的加热工序,其中,通过在加热上述涂膜蒸发溶剂的同时,热分解上述含金属元素化合物生成金属氧化物,从而在上述集电体上形成含有金属氧化物和上述电极活性物质粒子的电极活性物质层;

[0032] 以使在上述加热工序中生成的金属氧化物成为不呈现出碱金属离子插入脱离反应的金属氧化物的方式,选择在上述涂布工序中使用的上述含金属元素化合物,

[0033] 在上述加热工序中,以在上述含金属元素化合物的热分解起始温度以上,不足在上述加热工序中生成的金属氧化物的结晶温度,且源自上述有机物的碳可作为区别于导电材料的碳成分残存于电极活性物质层中的温度加热上述涂膜。

[0034] 在本发明的第 1 非水电解液二次电池用电极板的制备方法中,上述含金属元素化合物可以是金属盐。

[0035] 本发明的第 2 非水电解液二次电池用电极板的制备方法包括以下工序:

[0036] 涂布工序,其中,通过将至少含有电极活性物质粒子和有机金属化合物的电极活性物质层形成组合物涂布于集电体上的至少一部分而形成涂膜,上述有机金属化合物用于生成作为结着物质的金属氧化物,和

[0037] 加热工序,其为在上述涂布工序后实施的加热工序,其中,通过在加热上述涂膜蒸发溶剂的同时,热分解上述有机金属化合物生成金属氧化物,从而在上述集电体上形成含有金属氧化物和上述电极活性物质粒子的电极活性物质层;

[0038] 以使在上述加热工序中生成的金属氧化物成为不呈现出碱金属离子插入脱离反应的金属氧化物的方式,选择在上述涂布工序中使用的上述有机金属化合物,

[0039] 在上述加热工序中,以在上述有机金属化合物的热分解起始温度以上,不足在上述加热工序中生成的金属氧化物的结晶温度,且源自上述有机金属化合物的碳可作为区别

于导电材料的碳成分残存于电极活性物质层中的温度加热上述涂膜。

[0040] 在本发明的第 2 非水电解液二次电池用电极板的制备方法中,上述有机金属化合物可以是金属盐。

[0041] 本发明的第 3 非水电解液二次电池用电极板的制备方法包括以下工序:

[0042] 涂布工序,其中,通过将至少含有电极活性物质粒子、有机金属化合物和有机物的电极活性物质层形成组合物涂布于集电体上的至少一部分而形成涂膜,上述有机金属化合物用于生成作为结着物质的金属氧化物,上述有机物可赋予区别于导电材料的碳成分,和

[0043] 加热工序,其为在上述涂布工序后实施的加热工序,其中,通过在加热上述涂膜蒸发溶剂的同时,热分解上述有机金属化合物生成金属氧化物,从而在上述集电体上形成含有金属氧化物和上述电极活性物质粒子的电极活性物质层;

[0044] 以使在上述加热工序中生成的金属氧化物成为不呈现出碱金属离子插入脱离反应的金属氧化物的方式,选择在上述涂布工序中使用的上述有机金属化合物,

[0045] 在上述加热工序中,以在上述有机金属化合物的热分解起始温度以上,不足在上述加热工序中生成的金属氧化物的结晶温度,且源自上述有机金属化合物的碳或源自上述有机物的碳中的至少一个可作为区别于导电材料的碳成分残存于电极活性物质层中的温度加热上述涂膜。

[0046] 在本发明的第 3 非水电解液二次电池用电极板的制备方法中,上述有机金属化合物可以是金属盐。

附图说明

[0047] 图 1 为示出无定形氧化铁的 X 射线衍射结果的图。

[0048] 图 2 为示出结晶性氧化铁的 X 射线衍射结果的图。

[0049] 图 3 为示出使用呈现出锂插入脱离反应的金属氧化物的循环伏安测定试验结果的循环伏安图。

[0050] 图 4 为示出使用不呈现出锂插入脱离反应的金属氧化物的循环伏安测定试验结果的循环伏安图。

[0051] 图 5 为使用扫描电镜 (SEM) 在 10,000 的放大倍数下观察相对于集电体面垂直截断实施例 1 时的截面的电镜照片。

[0052] 图 6 为示出实施例 1 的电极活性物质层的 X 射线衍射结果的图。

[0053] 图 7 为示出以与实施例 1 相同的条件加热制得的氧化铁的 X 射线衍射结果的图。

[0054] 图 8 为示出作为正极活性物质粒子的锰酸锂的 X 射线衍射结果的图。

[0055] 图 9A 为示出非水电解液二次电池的图。

[0056] 图 9B 为示出非水电解液二次电池用电极板的图。

[0057] 实施发明的最佳方式

[0058] 以下对实施本发明的非水电解液二次电池用电极板、非水电解液二次电池用电极板的制备方法及非水电解液二次电池的方式依次进行说明。需要说明的是,在以下说明中,当无特殊说明时,作为本发明的非水电解液二次电池,以锂离子二次电池为例进行说明。另外,对于作为本发明中金属氧化物的特质的“不呈现出碱金属离子插入脱离反应”这一点,当无特殊说明时,作为碱金属离子的实例,使用锂离子对其插入脱离进行说明。另外,本发

明的电极板包含非水电解液二次电池所使用的正极板和负极板的任一个。因此,在以下说明中,当无特殊说明时,对于正极板和负极板,作为电极板统一进行说明,根据需要分别对正极板和负极板进行说明。

[0059] [非水电解液二次电池用电极板]

[0060] 如图 9B 所示,本实施方式的非水电解液二次电池用电极板 20 具有集电体 20a 和集电体 20a 表面的至少一部分上形成的电极活性物质层 20b。电极活性物质层 20 含有电极活性物质粒子、结着物质和区别于导电材料的碳成分。结着物质为不呈现出碱金属离子插入脱离反应的无定形金属氧化物。以下对电极活性物质层、集电体、电极的充放电率特性评价方法进行依次说明。

[0061] (电极活性物质层)

[0062] 电极活性物质层为如下的层:电极活性物质粒子不像以往那样通过树脂制结着剂而是通过无定形的且不呈现出锂离子等碱金属离子插入脱离反应的金属氧化物固着于集电体上,而且含有区别于导电材料的碳成分。

[0063] 电极活性物质层的厚度可考虑该电极板所需要的电容量和输出输入特性酌情设计。按通常 $200\ \mu\text{m}$ 以下、更通常 $100\ \mu\text{m}$ 以上且 $150\ \mu\text{m}$ 以下的厚度设计。但是,特别是在本实施方式中,由于可非常薄的形成电极活性物质层,所以也可根据所使用的电极活性物质粒子的粒径,形成膜厚为 300nm 以上、 $200\ \mu\text{m}$ 以下的电极活性物质层。从提高输出输入特性的同时可获得高容量的观点出发,特别优选将电极活性物质层的膜厚制成 300nm 以上、 $30\ \mu\text{m}$ 以下,更优选制成 500nm 以上、 $11\ \mu\text{m}$ 以下。

[0064] 当电极活性物质层的厚度像上述范围那样薄时,意味着所使用的电极活性物质粒子为粒径小的粒子,至少为电极活性物质层膜厚以下的粒径,因此结果大大有助于输出输出功率的提高。另外,如上所示,当电极活性物质层的膜厚薄时,由于在电极活性物质层中移动电极活性物质粒子和集电体的电子的移动距离缩短,所以可降低电极板的电阻,结果可有助于输出输入特性的提高,故优选。

[0065] 需要说明的是,在本实施方式中电极活性物质层的膜厚下限主要依赖于所使用的电极活性物质粒子的粒径,随着可使用的电极活性物质粒子粒径的缩小,可形成进一步低于上述范围的更薄的膜厚。

[0066] 另外,电极活性物质层优选存在电解液可渗透的程度的空隙,电极活性物质层中的空隙率通常为 $15\sim 40\%$,更优选为 $20\sim 40\%$ 。

[0067] 以下对电极活性物质层中所含有的物质进行具体说明。

[0068] 电极活性物质粒子:

[0069] 作为电极活性物质层所含有的电极活性物质粒子,若为通常在非水电解液二次电池用电极板中使用的呈现出锂离子插入脱离反应的可充放电的正极活性物质粒子或负极活性物质粒子,则无特殊限定。即,在本实施方式中,在集电体上通过介于电极活性物质粒子等粒子间或电极活性物质粒子与集电体之间的金属氧化物而相互结合形成电极活性物质层,上述金属氧化物与电极活性物质粒子的种类和形状无关,作为结着物质发挥作用。

[0070] 另外,由于本实施方式的电极活性物质层所含有的金属氧化物为不呈现出碱金属离子插入脱离反应的化合物,所以对所有电极活性物质粒子的反应均无影响,从此观点出发,电极活性物质粒子可不受特殊限定而使用。例如,在锂离子二次电池中,作为上述电

极活性物质粒子中特别是正极活性物质粒子的具体实例,可列举出例如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiFePO_4 等锂过渡金属复合氧化物等的活性物质粒子。另外,同样作为负极活性物质粒子的具体实例,可列举出像天然石墨、人造石墨、无定形碳、碳黑或向这些成分中添加异种元素而成的物质等含有碳质材料的活性物质粒子,或 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等金属氧化物、金属锂及其合金、锡、硅、以及这些物质的合金等呈现出锂离子插入脱离反应的材料。

[0071] 本实施方式所使用的电极活性物质粒子的粒径无特殊限定,可酌情选择使用任意大小的粒子。但是,粒径越小,可使电极活性物质层中的电极活性物质粒子的表面积总量增大,所以当需求更高的输入输出功率时,优选选择粒径尺寸小的粒子。如上所述,将可不受特殊限定而选择粒径的大小作为本实施方式的有利效果而特别写出。即,现有的电极板在其制备中由于电极活性物质层形成组合物的粘度显著升高的缘故而难以使用粒径小的电极活性物质粒子。与之相对的是,由于在本实施方式的电极板中可使电极活性物质层中含有任意粒径的电极活性物质粒子,所以在可增大电极活性物质层中电极活性物质粒子的表面积的同时,可缩短 1 个电极活性物质粒子内的锂离子的移动距离,因此可使输出输入特性得到飞跃性的提高。如上所述,在本实施方式中,虽然可使用比目前小的粒径的电极活性物质粒子的理由不明确,但认为是向电极活性物质层形成组合物中添加用于生成金属氧化物的含金属元素化合物或有机金属化合物代替目前的树脂制结着剂所致。

[0072] 更具体而言,当选择粒径为 $11\ \mu\text{m}$ 以下的电极活性物质粒子时,在目前的电极活性物质层形成组合物中导致该组合物的粘度升高,其调整困难,操作性差。与之相对的是,在制备本实施方式的电极板时电极活性物质层形成组合物的粘度无特殊问题,呈现出良好的操作性,所以可容易的获得如下电极板,上述电极板具备含有粒径为 $11\ \mu\text{m}$ 以下的电极活性物质粒子的电极活性物质层。如上所述,从在充分确保电极活性物质层形成组合物操作性之外谋求高的输出输入特性的观点出发,优选将电极活性物质粒子的粒径制成 $11\ \mu\text{m}$ 以下。

[0073] 另外,特别是若电极活性物质粒子的粒径达到 $5\ \mu\text{m}$ 以下,则即使要制备具有使用树脂制结着剂的目前组成的电极活性物质层的电极板,电极活性物质层形成组合物的粘度过高,无流动性,无法应用于印刷机等量产设备。需要说明的是,可通过大量补充溶剂提高上述电极活性物质层形成组合物的流动性,但若如此,则干燥需要花费非常多的时间,不切实际,特别是不能通过卷绕装置进行生产。另一方面,在本实施方式中,即使是使用粒径为 $5\ \mu\text{m}$ 以下的电极活性物质粒子的情况,也可适度确保电极活性物质层形成组合物的粘度,流动性也好,所以可适用于量产设备。因此,从通过量产设备生产发挥高输出输入特性的电极板的观点出发,优选将电极活性物质粒子的粒径制成 $5\ \mu\text{m}$ 以下。

[0074] 此外,当要使用电极活性物质粒子的粒径为 $1\ \mu\text{m}$ 以下的粒子形成目前具备含有树脂制结着剂的电极活性物质层的电极板时,在电极活性物质层形成组合物中分散电极活性物质粒子的操作本身就是困难的,不可能实现。与之相对的是,在本实施方式中,即使使用粒径为 $1\ \mu\text{m}$ 以下的电极活性物质粒子,在电极活性物质层形成组合物中的分散性也好,可在集电体上良好地形成含有该尺寸的电极活性物质粒子的电极活性物质层。因此,在本实施方式中使用粒径为 $1\ \mu\text{m}$ 以下的电极活性物质粒子非常有利,故优选。需要说明的是,在上述观点下,在本实施方式中电极活性物质粒子的粒径进一步选择 500nm 以下、更优选

100nm 以下的粒径。

[0075] 需要说明的是,本发明和本说明书中示出的电极活性物质粒子的粒径为通过激光衍射 / 散射式粒度分布测定仪测定的平均粒径 (体积中位径 :D50)。另外,电极活性物质层中所含有的电极活性物质的粒径可使用图像分析式粒度分布测定软件 (Mountech co., Ltd. (株式会社マウンテック) 制,MAC VIEW) 测定电镜观察结果。

[0076] 作为结着物质的金属氧化物 :

[0077] 上述电极活性物质层中作为结着物质含有的金属氧化物为通常被理解为金属的金属元素的氧化物,若为不呈现出锂离子插入脱离反应的无定形金属氧化物,则无特殊限定。作为上述金属元素的实例,可列举出 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 和 Ce 等。

[0078] 另外,虽然理由不明确,但在本实施方式的电极板中,在上述金属元素中特别是当属于第 3 周期乃至第 5 周期的金属元素的氧化物作为结着物质存在于电极活性物质层中时,更好的显示出输出输入特性的提高,故优选。即,更优选含有选自 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 和 Sn 中的金属元素的金属氧化物作为结着物质存在于电极活性物质层中。

[0079] 特别是在含有属于上述第 3 周期至第 5 周期的金属元素的金属氧化物中,氧化钛在廉价且操作性也容易的基础上,当作为结着物质包含于电极活性物质层中时可显示出非常优异的输出输入特性提高效果,故优选。即,在具备含有氧化钛作为结着物质的电极活性物质层的本实施方式的非水电解液二次电池用电极板中,在 50C 的放电率下可显示出 80% 以上的高充放电率 (放电电容维持率),也可充分对应于汽车等大型装置。

[0080] 本实施方式中的金属氧化物可以是上述金属元素中的任 1 种元素上键合有氧的金属氧化物或含有选自上述金属元素中的 2 种以上金属元素的复合金属氧化物中的任一种。例如,作为 1 个金属元素上键合有氧的金属氧化物的实例,可列举出氧化钠、氧化镁、氧化铝、氧化硅、氧化钾、氧化钙、氧化钡、氧化钛、氧化钒、氧化铬、氧化锰、氧化铁、氧化钴、氧化镍、氧化锌、氧化镓、氧化锗、氧化铟、氧化锆、氧化钼、氧化钨、氧化铪、氧化铌等。

[0081] 另外,作为可用作本实施方式的金属氧化物的化合物实例,上述金属氧化物为含有 2 种以上金属元素的复合金属氧化物,例如可列举出掺杂有钐的氧化铈、掺杂有钇的氧化锆、铁和钛的混合氧化物、混合有钕和锡的氧化物、掺杂有锂的氧化镍等。

[0082] 需要说明的是,本段落中记载的金属氧化物的实例对本发明的金属氧化物无任何限定,在本发明中,在集电体上可作为电极活性物质粒子的结着物质发挥作用的金属氧化物为不呈现出锂离子插入脱离反应的无定形金属氧化物,即使不使用树脂制结着剂,若为可使电极活性物质粒子固着于集电体上的物质,则可以是任意物质。另外,在本发明中,可以 1 种上述金属氧化物或 2 种以上的上述金属氧化物的组合包含于电极活性物质层中。

[0083] 结着物质的掺混比例 :

[0084] 在本实施方式中,电极活性物质层中的金属氧化物与电极活性物质粒子的掺混比例无特殊限定,可考虑所使用的电极活性物质粒子的种类和大小、金属氧化物的种类、电极所需求的功能等酌情确定。但是,通常而言,电极活性物质层中的电极活性物质粒子量多的一方电极的电容量增大,所以从此观点出发,可以说优选相对于电极活性物质层中存在的

电极活性物质粒子的金属氧化物掺混量少的一方。

[0085] 更具体而言,在上述电极活性物质层中,当将上述电极活性物质粒子的重量比例按 100 重量份计时,可将上述金属氧化物的重量比例制成 1 重量份以上、50 重量份以下。若不足 1 重量份,则存在电极活性物质粒子未良好的固着于集电体上的情况。

[0086] 另一方面,上述金属氧化物重量比例上限的记载在本发明中无排除金属氧化物超过该上限存在的涵义。而是表示为增大电极的电容量,可以以更少量的金属氧化物使活性物质粒子固着于集电体上的涵义。

[0087] 关于结着物质的结晶性:

[0088] 金属氧化物被特定为无定形。在本发明中,无定形金属氧化物意味着用 X 射线衍射装置分析该金属氧化物或含有该金属氧化物的样品,未检测出该金属氧化物的峰的情况。例如,作为金属元素,以铁为例,使用各自在 X 射线衍射装置中的具体分析结果对结晶性氧化铁、无定形氧化铁进行说明。

[0089] 首先,将 4.0g 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [分子量:404] 与 15g 的甲醇混合,进一步加入 10g 的乙二醇,制备样品溶液。接着,将上述样品溶液涂布于玻璃基板上制备样品 1 和 2,样品 1 于 300℃ 加热 1 小时,另一方面样品 2 于 500℃ 加热 1 小时。接着,切除加热后的样品 1 和 2 的制膜面,分别制成分析样品 1 和 2,对其进行组成分析。在这里,分析样品 1 的组成分析结果为 Fe 元素 34 原子%、O 元素 66 原子%,而分析样品 2 的组成分析结果为 Fe 元素 38 原子%、O 元素 62 原子%。因此,确认分析样品 1 和 2 所含有的铁均被氧化。

[0090] 接着,通过 X 射线衍射装置对分析样品 1 和 2 的结晶性进行评价。对于各自的分析结果,分析样品 1 如图 1 所示,分析样品 2 如图 2 所示。由图 1 和图 2 可知,图 1 仅呈现出宽泛的图,而未观察到任何峰,可理解为无定形态。另一方面,在图 2 中,在横轴的 32° 和 58° 附近可确认有峰,因此可理解为结晶性氧化铁生成于玻璃基板上。

[0091] 如上所述,在本发明中,在通过组成分析确认金属元素是否形成氧化物的同时,根据通过 X 射线衍射装置得到的图可确认该金属氧化物是无定形的还是结晶性的。

[0092] 关于结着物质的碱金属离子插入脱离反应的有无:

[0093] 另外,金属氧化物被特定为不呈现出碱金属离子插入脱离反应的化合物。其理由意味着金属氧化物不与锂离子等碱金属离子发生电化学反应。因此,不出现该金属氧化物的电化学反应所伴有的膨胀和反应物,结果抑制由电极活性物质层中金属氧化物的膨胀或缺损等所引起的劣化。

[0094] 对于金属氧化物的锂离子插入脱离反应的有无,可通过电化学测定(循环伏安测定:CV)法确认。

[0095] 以下对 CV 试验进行说明。具体而言,将电极电位设置在适合活性物质的电压范围内,例如假设锂离子作为碱金属离子,,若 LiMn_2O_4 作为金属氧化物,则从 3.0V 扫描至 4.3V,然后再次恢复至 3.0V,重复此操作 3 次左右。扫描速度优选为 1mV/秒。例如,若为 LiMn_2O_4 ,则如图 3 所示,在约 3.9V 附近出现相当于 LiMn_2O_4 的 Li 脱离反应的氧化峰,在约 4.1V 附近出现相当于 Li 插入反应的还原峰,由此可确认锂离子插入脱离反应的有无。另外,如图 4 所示,当未出现峰时可以判断无锂离子的插入脱离反应。

[0096] 需要说明的是,在本发明中,金属氧化物不呈现出锂离子插入脱离反应并不意味着金属氧化物固有的电学性质,而意味着电极活性物质层中作为结着物质所含有的金属氧化

物在适合该电极活性物质中所含有的电极活性物质粒子的电压范围内不呈现出锂离子插入脱离反应。即,这是由于在电极板中上述金属氧化物实质上不插入脱离锂离子是重要的。

[0097] 需要说明的是,在制备非水电解液二次电池用电极板时,预定在电极活性物质层中含有的金属氧化物的锂离子插入脱离反应的有无可如上确认。因此,可在预先确认之后,使不呈现出锂离子插入脱离反应的金属氧化物作为结着物质存在于电极活性物质层中。另一方面,已完成的电极板的电极活性物质层中是否含有不呈现出锂离子插入脱离反应的金属氧化物例如可如下确认。即,切下电极活性物质层制备样品,通过进行该样品的组成分析可推测样品中含有怎样的金属氧化物。然后,在玻璃等基板上形成含有推测的金属氧化物的膜,将其供于循环伏安测定试验,从而可确认该金属氧化物是否呈现出锂离子插入脱离反应。

[0098] 导电材料:

[0099] 对于电极板而言,可任意在电极活性物质层中进一步含有导电材料。通常通过使电极活性物质层中含有导电材料,可更好的确保电极活性物质层中各电极活性物质与集电体的电子传导性,有效降低电极活性物质层本身的体积电阻率,故优选。作为上述导电材料,可使用通常非水电解液二次电池用电极板所使用的材料,可示例出乙炔黑、科琴黑等粒子状的碳黑等导电性的碳材料。上述导电材料的平均初始粒径优选为 20nm ~ 50nm 左右。另外,作为不同的导电材料,碳纤维(VGCF)是公知的。上述碳纤维是在长度方向可良好的导电,可提高电的流动性的物质,纤维长度为 1 μm 至 20 μm 左右。因此,除上述乙炔黑等粒子状导电材料外,通过进一步合用碳纤维,可提高导电材料的添加效果。上述导电材料的导电性通常以电阻率表示,呈现出 0.14 ~ 0.25 Ω cm 左右的电阻。

[0100] 需要说明的是,与测定活性物质粒径的方法相同,上述平均初始粒径可通过由电子显微镜得到的实测值求得的算术平均值求出。

[0101] 当电极活性物质层中含有导电材料时,其含量无特殊限定,但通常相对于 100 重量份的电极活性物质粒子,优选使导电性材料的比例达到 5 重量份以上、20 重量份以下。

[0102] 区别于导电材料的碳成分:

[0103] 电极活性物质层中含有区别于导电材料的碳成分(以下简称为“碳成分”)。上述碳成分区别于任意添加的导电材料,而且特别是在负极板中区别于负极活性物质粒子存在于电极活性物质层中。

[0104] 电极活性物质层中碳成分的存在通常可如下确认,通过制得的电极板中的电极活性物质层的组成分析检测出的碳源是否多于源自电极活性物质和导电材料的碳量。但是,当碳成分的量微量时,组成分析也可能反映不出残存量。本发明人确认,即使是这样的微量碳成分,实际上通过存在于电极活性物质层中也可有助于电极板输出输入特性的提高。例如,进行如下预试验,上述预试验通过将添加导电材料前的电极活性物质层形成组合物涂布于基板上形成涂膜,于合适的加热温度下加热,从而预先确认形成的膜中存在有碳成分。接着,将实际添加有导电材料等的电极活性物质层形成组合物涂布于集电体上,在与预试验相同的加热条件下加热。在如上制得的电极板中,可以理解为不论电极活性物质层的组成分析结果如何,该电极活性物质层中均残存有构成导电材料的碳以外的碳成分。

[0105] 更具体而言,为确认电极活性物质层中是否含有上述碳成分,可使用透射电镜(TEM),根据采用扫描透射电镜法(STEM法)以EDX检测器通过纳克级元素分析示出的元素

分布图确认碳元素。或者,也可根据以 EELS 分光器得到的纳克级状态评价、以 HAADF 检测器得到的组成对比图像确认电极活性物质层中含有的碳成分。利用上述元素分布图或组成对比图像的方法在电极板的负极板中特别有用。即,石墨等负极活性物质粒子或导电材料粒子基本以纯粹的碳原子集合体存在于电极活性物质层中。因此,在 STEM 法等得到的碳元素分布图中,石墨或导电材料作为集中的碳原子的存在形式被观察到。另一方面,上述碳成分并不是像导电材料的规模那样的碳原子集合体,可通过其它成分中分散的碳元素的存在确认上述碳成分。因此,在碳元素分布图中,可通过电极活性物质中散布的碳元素的存在确认上述碳成分。

[0106] 需要说明的是,碳成分也可包含于电极活性物质层中的金属氧化物中。即,在电极活性物质层中生成上述金属氧化物时,存在含有碳成分而生成上述结着物质的情况,即使是这样的情况,也能够发挥维持高输出输入特性和良好的加工特性等的优异效果。

[0107] 上述碳成分例如源自下述的有机物或有机金属化合物等电极活性物质层形成组合物中添加的物质中的碳,可通过调整其制备工序中的加热温度等,使上述碳成分残存于所形成的电极活性物质层中获得,但不限于此。

[0108] 更具体而言,进行预先确认碳成分存在于如下形成的膜中的预试验:将添加导电材料或由石墨构成的负极活性物质粒子等碳材料前的电极活性物质层形成组合物涂布于基板上,形成涂膜,于合适的加热温度或合适的加热气氛下加热。接着,通过将含有必需材料的电极活性物质层形成组合物涂布于集电体上,在与预试验相同的条件下实施加热工序,可制备具有如下电极活性物质层的电极板,上述电极活性物质层含有导电材料或由石墨构成的电极活性物质粒子等碳材料以外的碳成分。

[0109] 在含有金属氧化物作为结着物质的本实施方式中,通过使电极活性物质层中含有区别于导电材料的碳成分,可进一步提高输出输入特性。此外通过本发明人的研究发现,通过含有该碳成分,电极活性物质层的柔软性提高,即使不使用树脂制结着剂,也能够显示出与目前一样优异的加工特性。因此,在加工本实施方式的电极板时,或使用所制备的本实施方式的电极板制备非水电解液二次电池时,即使电极板处于弯曲的状态,也不会出现电极活性物质层从集电体上剥离或活性物质粒子落下,可提供非常优良的电极板。

[0110] 需要说明的是,电极活性物质层中区别于导电材料的碳成分量无特殊限定,即使是在通常的组成分析中不能反映出来的程度的微量含量,也能够有助于电极板输出输入特性的提高。

[0111] 例如,存在作为结着物质的金属氧化物中含有上述碳成分的情况,在这样的情况下,以上述金属氧化物中所含有金属元素按 100% 摩尔计,优选含有 10% 摩尔以上的上述碳成分,另外其上限虽无特殊限定,但在 50% 摩尔以下的含量下即可有助于输出输入特性的充分提高和加工特性的充分提高。

[0112] 其它添加材料:

[0113] 电极活性物质层至少含有电极活性物质粒子、作为结着物质的金属氧化物和区别于导电材料的碳成分,而且可进一步添加导电材料,但在不偏离本发明宗旨的范围内也可进一步含有任意的添加剂。

[0114] (集电体)

[0115] 集电体只要是通常作为非水电解液二次电池用电极板的电极集电体使用的集电

体,则无特殊限定。例如,作为正极集电体,可优选使用铝箔、镍箔等,作为负极集电体,可优选使用铜箔或铝箔、镍箔等。

[0116] 上述集电体的厚度只要是通常可作为非水电解液二次电池用电极板的集电体使用的厚度,则无特殊限定,但优选为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$,更优选为 $15 \sim 50 \mu\text{m}$ 。

[0117] (电极的充放电率特性评价方法)

[0118] 电极板的输出输入特性可通过求出放电电容维持率(%)进行评价。即,上述放电电容维持率为评价放电率特性的指标,可理解为在放电率特性提高的电极板中通常充电率特性也同样提高。因此,当示出所希望的放电电容维持率时,可评价为充放电率特性提高,结果可评价为输出输入特性提高。更具体而言,设定活性物质所具有的放电电容(mAh/g)的理论值,以在1小时内结束放电为放电率1C,将在设定的1C放电率下实际测定的放电电容(mAh/g)作为100%放电电容维持率。然后,测定进一步提高放电率时的放电电容(mAh/g),可根据以下式1求出放电电容维持率(%)。

[0119] 需要说明的是,上述放电电容通过采用三极式纽扣电池测定电极本身的放电电容求得。

[0120] [数1]

[0121]

$$\text{放电电容维持率(\%)} = \frac{\text{各放电率下的放电电容(mAh/g)}}{\text{1C下的放电电容(mAh/g)}} \times 100$$

[0122] 电极板的充放电率特性因所使用的电极活性物质粒子的种类和其粒径、所含有的作为结着物质的金属氧化物的量、电极活性物质层的厚度等而不同。通常就非水电解液二次电池用电极板的充放电率特性而言,优选在50C以上的放电率下显示出50%以上的放电电容维持率,进一步优选在100C以上的放电率下显示出50%的放电电容维持率,可评价为充放电率特性高。若为本实施方式的电极板,则可示出上述高充放电率特性。但是,若放电率达到2000C以上,则需要能够耐受大电流的系统,所以最好留意这一点。

[0123] 另外,若从其它观点出发评价非水电解液二次电池用电极板的充放电率特性,则通常优选放电电容维持率高的一方,当放电率为50C时,优选放电电容维持率显示为50%以上或80%以上,甚至100%的放电电容维持率。若为本实施方式的非水电解液二次电池用电极板,则可示出如上所示的高放电维持率。

[0124] 如上所示的本实施方式的非水电解液二次电池用电极板具备如下电极活性物质层,上述电极活性物质层不像现有技术那样使用树脂制结着剂,而通过无定形且不呈现出碱金属离子插入脱离反应的金属氧化物的存在使电极活性物质粒子固着于集电体上来形成。根据这样的电极板,与目前使用树脂制结着剂制成的非水电解液二次电池用电极板相比,即使在含有相同量的同一电极活性物质粒子的情况下,也可发挥非常高的输出输入特性。此外,通过含有区别于导电材料的碳成分,显示出非常好的输出输入特性。而且,该电极板与目前使用树脂制结着剂的电极板一样,电极活性物质层相对于集电体的膜密合性良好,因此该电极活性物质层的膜成形性良好。

[0125] 另外,根据本发明人的研究,当不使用树脂制结着剂而使金属氧化物作为结着物质包含于电极活性物质层中时,与使用树脂制结着剂的情况相比,可见如下倾向:该电极活性物质层的柔软性略有降低,与之相伴,电极板的加工特性略有降低。与之相对的是,根据

以上实施方式,通过使电极活性物质层含有上述碳成分,即使不使用树脂制结着剂,也可提供示出与目前一样优异的加工特性的电极板。

[0126] [非水电解液二次电池用电极板的制备方法]

[0127] 本发明的制备方法的第一方式为,作为电极活性物质层形成组合物,制备如下电极活性物质层形成组合物,使用该组合物依次实施下述的涂布工序和加热工序,上述组合物至少含有电极活性物质粒子、用于生成作为结着物质的金属氧化物的1种或2种以上含金属元素化合物和作为可赋予区别于导电材料的碳成分材料的有机物。

[0128] 此时,预先选择上述含金属元素化合物,以使在上述加热工序中生成的金属氧化物成为不呈现出碱金属离子插入脱离反应的金属氧化物。

[0129] 然后,将上述加热工序中的加热温度设定为上述含金属元素化合物的热分解起始温度以上,不足在上述加热工序中生成的金属氧化物的结晶温度,且源自上述有机物的碳可作为区别于导电材料的碳成分残存于电极活性物质层中的温度。

[0130] 本发明的制备方法的第二方式为,制备电极活性物质层形成组合物,使用该组合物依次实施下述的涂布工序和加热工序,上述组合物至少含有电极活性物质粒子、用于作为生成作为结着物质的金属氧化物的材料而选择的1种或2种以上有机金属化合物。

[0131] 此时,使在加热工序中生成的金属氧化物成为不呈现出碱金属离子插入脱离反应的金属氧化物地预先选择上述有机金属化合物。

[0132] 然后,将上述加热工序中的加热温度设定为上述有机金属化合物的热分解起始温度以上,不足在上述加热工序中生成的金属氧化物的结晶温度,且源自上述有机金属化合物的碳可作为区别于导电材料的碳成分残存于电极活性物质层中的温度。

[0133] 本发明的制备方法的第三方式为,制备电极活性物质层形成组合物,使用该组合物依次实施下述的涂布工序和加热工序,上述组合物至少含有电极活性物质粒子、用于生成作为结着物质的金属氧化物的材料选择的1种或2种以上有机金属化合物和作为可赋予区别于导电材料的碳成分材料的有机物。

[0134] 此时,预先选择上述有机金属化合物,以使在加热工序中生成的金属氧化物成为不呈现出碱金属离子插入脱离反应的金属氧化物。

[0135] 将上述加热工序中的加热温度设定为上述有机金属化合物的热分解起始温度以上,不足在上述加热工序中生成的金属氧化物的结晶温度,且至少源自上述有机金属化合物或上述有机物的碳可作为区别于导电材料的碳成分残存于电极活性物质层中的温度。

[0136] 在上述第一乃至第三方式的任一种中,电极活性物质层形成组合物的制备中的1个注意点为如下一点:在任意添加的导电材料以外的材料中,掺混含碳的材料,使区别于导电材料的碳成分可残存于制备的电极活性物质层中。即,如上所述,至少需要在电极活性物质层形成组合物中掺混作为可赋予区别于导电材料的碳成分材料的有机物,或添加作为金属氧化物生成材料的有机金属化合物。以下对本发明的制备方法进行更详细的说明。

[0137] 电极活性物质粒子:

[0138] 上述电极活性物质层形成组合物所含有的电极活性物质粒子由于与上文中已经说明的电极活性物质粒子相同,所以在省略其说明。需要说明的是。在电极板的制备方法中所使用的电极活性物质粒子的粒径可选择所希望的大小,这也与上述情况相同。

[0139] 结着物质生成材料:

[0140] 对于本发明而言,在制备方法中,作为电极活性物质层形成组合物中预定生成的金属氧化物的生成材料,可含有含金属元素化合物或有机金属化合物。在本段落以后有将含金属元素化合物和有机金属化合物统称为结着物质生成材料的情况。

[0141] 上述结着物质生成材料为作为结着物质使电极活性物质粒子固着于集电体上的金属氧化物的生成材料。

[0142] 结着物质生成材料若在基板上于热分解起始温度以上的温度加热,则热分解,且氧化,可能成膜。本发明人在研究本发明的课题时,对在基板上形成金属氧化物薄膜时使该金属氧化物膜中含有电极活性物质粒子进行了研究,深入研究的结果发现,即使减少金属氧化物的量,但由于金属氧化物的存在,仍可使电极活性物质粒子固着于基板上。即,本发明人在不使用树脂制结着剂而使上述膜化的结着物质中含有电极活性物质粒子的想法的基础上进行了如下尝试:制备含有结着物质生成材料和电极活性物质粒子的组合物,涂布于集电体上,加热。结果发现,在主要含有电极活性物质粒子的电极活性物质层中存在有结着物质的程度下,即使显著降低在集电体上生成的结着物质的量,电极活性物质粒子仍固着于集电体上。

[0143] 因此,本发明的制备方法所使用的结着物质生成材料若为如下材料,则可选择任意的材料:在不偏离本发明宗旨的范围含有可被热分解且被氧化成膜的金属元素的材料,且在集电体上生成的结着物质不呈现出锂离子等碱金属离子插入脱离反应的材料。

[0144] 另外,特别是在结着物质生成材料中,有机金属化合物为结着物质的生成材料,并且是可将该有机金属化合物所含有的碳原子作为区别于电极活性物质层中所含有的导电材料的碳成分赋予的化合物。

[0145] 需要说明的是,由所使用的结着物质生成材料生成的结着物质为不呈现出碱金属离子插入脱离反应的物质的情况可如下确认:在预试验中,将含有结着物质生成材料的溶液涂布于基板上,通过将其加热,以形成结着物质,通过上述循环伏安测定法确认。

[0146] [含金属元素化合物]

[0147] 上述含金属元素化合物具体而言只要是含有选自 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 和 Ce 等一般金属元素组中的任 1 种或 2 种以上金属元素的化合物,即可。

[0148] 另外,虽然理由不明确,但在上述金属元素中,特别是当使用含有属于第 3 至第 5 周期的金属元素的含金属元素化合物时,生成的电极板的输出输入特性有进一步增高的倾向,故优选。即,含有选自 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 和 Sn 中的任 1 种或 2 种以上金属元素的化合物优选作为含金属元素化合物。

[0149] 另外,作为含有上述金属元素的含金属元素化合物,例如优选使用金属盐。作为上述金属盐,可列举出氯化物、硝酸盐、硫酸盐、高氯酸盐、磷酸盐、溴酸盐等。其中,氯化物、硝酸盐作为通用品而容易获取,所以优选使用。硝酸盐由于廉价的缘故特别优选使用。

[0150] 作为金属盐的具体示例,可列举出氯化镁、硝酸铝、氯化铝、氯化钙、四氯化钛、硫酸氧砷、铬酸铵、氯化铬、重铬酸铵、硝酸铬、硫酸铬、硝酸锰、硫酸锰、氯化铁 (I)、氯化铁 (III)、硝酸铁 (III)、硫酸铁 (II)、硫酸铁 (III) 铵、氯化钴、硝酸钴、氯化镍、硝酸镍、氯化

铜、硝酸铜、氯化锌、硝酸钪、氯化钪、氯化氧锆、硝酸氧锆、四氯化锆、氯化银、硝酸铟、硫酸锡、氯化铈、硝酸铈、硝酸二铵铈、硫酸铈、氯化钆、硝酸钆、氯化铅、硝酸铅、碘化铅、磷酸铅、硫酸铅、氯化镧、硝酸镧、硝酸钪、氯化铈、硝酸铈、五氯化铈、磷钼酸铵、硫化钼、氯化钼、硝酸钼、五氯化钼、三氯化钼、三氟化钼、碲酸、亚硫酸钼、氯化钼、氯酸钼、高氯酸钼、硝酸钼、钨酸、钨酸铵、六氯化钨、五氯化钨、氯化钨、硫酸钨等。

[0151] [有机金属化合物]

[0152] 上述有机金属化合物意味着含有金属和碳的化合物，也包含含有碳元素的金属络合物、含有碳元素的金属盐中的任一种。更具体而言，有机金属化合物只要是含有选自如上述含金属元素化合物中列举的一般金属元素组中的任1种或2种以上金属元素和碳的化合物，即可。另外，在有机金属化合物中，与上述含金属元素化合物一样，在上述金属元素组中也特别优选含有属于第3至第5周期的金属元素。

[0153] 作为上述金属盐，可列举出醋酸盐、草酸盐等。其中，醋酸盐作为通用品而容易获取，所以优选使用。

[0154] 作为金属盐的具体示例，可列举出醋酸铟、醋酸铬、醋酸铁(II)、醋酸钴、醋酸镍、醋酸锌、醋酸银、醋酸铟、醋酸铈、草酸铈、醋酸铅、醋酸镧、醋酸铈、醋酸钼、醋酸钼、醋酸钼等。

[0155] 另外，作为金属络合物，可示例出乙二醇镁、乙酰丙酮合铝、乙酰丙酮合钙二水合物、二(甲氧基乙醇)钙、葡糖酸钙一水合物、枸橼酸钙四水合物、水杨酸钙二水合物、乳酸钛、乙酰丙酮合钛、钛酸四异丙酯、钛酸四正丙酯、钛酸四(2-乙基己酯)、钛酸丁酯二聚物、双(乙基己氧基)双(2-乙基-3-羟基己醇)钛、双三乙醇胺钛酸二异丙酯、二(2-羟基丙酸)二氢化二铵合钛(ジヒドロキシビス(アンモニウムラクテート)チタニウム)、双(乙基乙酰丙酮基)钛酸二异丙酯、过枸橼酸钛铵四水合物(チタンペロキシクエン酸アンモニウム四水和物)、环戊二烯基铁(II)、乳酸铁(II)三水合物、乙酰丙酮合铁(III)、乙酰丙酮合钴(II)、乙酰丙酮合镍(II)二水合物、乙酰丙酮合铜(II)、双(2,2,6,6,-四甲基-3,5-庚二酮酸)铜(II)(銅(II)ジピバロイルメタナート)、乙基乙酰乙酸酮(II)、乙酰丙酮合锌、乳酸锌三水合物、水杨酸锌三水合物、硬脂酸锌、双(2,2,6,6,-四甲基-3,5-庚二酮酸)铈、双(2,2,6,6,-四甲基-3,5-庚二酮酸)钪、四正丁醇锆、乙醇锆(IV)、正丙醇锆、正丁醇锆、四乙酰丙酮合锆、单乙酰丙酮合锆、双乙酰乙酸乙酯乙酰丙酮合锆(ジルコニウムアセチルアセトネートビスエチルアセトアセテート)、醋酸锆、单硬脂酸锆、五正丁醇铈、五乙醇铈、五异丙醇铈、三(乙酰丙酮)合铟(III)、2-乙基己酸铟(III)、四乙基锡、二丁基氧化锡(IV)、三环己基氢氧化锡(IV)、乙酰丙酮合镧二水合物、三(甲氧基乙醇)镧、五异丙醇钼、五乙醇钼、乙醇钼(V)、乙酰丙酮合铈(III)n水合物、枸橼酸铅(II)三水合物、环己烷丁酸铅等。

[0156] 以上说明的上述有机金属化合物通过是否含有碳来与上述含金属元素化合物相区别。含金属元素化合物和有机金属化合物均为结着物质生成材料，但其使用的不同点为如下几点：就有机金属化合物而言，可使其中所含有的碳作为区别于导电材料的碳成分残存于电极活性物质层中，以及为使碳元素残存于电极活性物质层中，需要适当调整加热工序中的加热温度。需要说明的是，下文将对加热温度进行叙述。

[0157] 需要说明的是，即使在上述具体示例的结着物质生成材料以外，在不偏离本发明宗旨的范围内也可酌情选择使用能够满足含有金属元素的化合物的材料。即，在本发明的

制备方法下制备的非水电解液二次电池用电极板所设置的电极活性物质层中,只要是可生成作为可使电极活性物质粒子固着于集电体上的结着物质的金属氧化物的生成材料,即可酌情选择使用。

[0158] 有机物:

[0159] 另外,作为提供电极活性物质层中残存的上述碳成分的其它化合物,可使用区别于上述有机金属化合物的有机物。上述有机物具体而言可示例出氨基甲酸酯树脂、环氧树脂、乙基纤维素、淀粉、聚氧化乙烯、聚乙烯醇或聚乙二醇等。这些有机物在制备上述电极活性物质层形成组合物时发挥调整其粘度的作用。可通过将这些也可作为粘度调整材料发挥作用的有机物掺混于电极活性物质层形成组合物中,在将该组合物涂布于集电体上后,于合适的温度下加热,从而使碳成分残存于所形成的电极活性物质层中。

[0160] 另外,在不偏离本发明宗旨的范围内,上述电极活性物质层形成组合物中也可掺混导电材料、其它添加剂。

[0161] 溶剂:

[0162] 上述电极活性物质层形成组合物所使用的溶剂若为可制备添加电极活性物质粒子、结着物质生成材料、有机物等添加剂而成的电极活性物质层形成组合物,且在涂布于集电体上后,在加热工序中可除去的物质,则无特殊限定。例如,可列举出甲醇、乙醇、异丙醇、丙醇、丁醇等总碳原子数为 5 以下的低级醇,乙酰丙酮、双丁二酮、苯甲酰丙酮等二酮类,乙酰乙酸乙酯、丙酮酸乙酯、苯甲酰乙酸乙酯、苯甲酰甲酸乙酯等酮酯类,甲苯等的 1 种溶剂或由它们的 2 种以上组合而成的混合溶剂等。

[0163] 使上述电极活性物质层形成组合物含有必须量的预定在集电体上形成的电极活性物质层中的电极活性物质粒子、结着物质形成材料、有机物、根据需要添加的其它添加剂,进行上述考虑后确定其掺混量。此时,考虑涂布工序中对集电体的涂布性和加热工序中溶剂的除去,酌情调整固体成分比例。通常,进行调整,以使电极活性物质层形成组合物中的固体成分比例达到 30 ~ 70% wt。

[0164] 涂布工序:

[0165] 接着,对将如上所述地制备的电极活性物质层形成组合物涂布于集电体上形成涂膜的涂布工序进行说明。需要说明的是,在本实施方式的制备方法中使用的集电体由于与上述非水电解液二次电池用电极板所使用的集电体相同,所以在这里省略。

[0166] 在本涂布工序中,作为电极活性物质层形成组合物的涂布方法,只要是公知的涂布方法,即可酌情选择实施。例如,可通过印刷法、旋涂法、浸涂法、棒涂法、喷涂法等涂布于集电体表面的任意区域形成涂膜。另外,当集电体表面为多孔质,或设置了大量凹凸,或具有三维立体结构时,除上述方法外亦可手动涂布。需说明的是,集电体可根据需要预先进行电晕处理或氧等离子体处理等来改善电极活性物质层的制膜性。

[0167] 上述电极活性物质层形成组合物在集电体上的涂布量可根据所制备的电极板的用途等任意确定,但如上所述,由于本实施方式的电极活性物质层可非常薄的形成,所以在谋求薄膜化的情况下,可薄薄的涂布,使通过下述的加热工序形成电极活性物质层的厚度达到 300nm ~ 11 μ m 左右。如上所述,通过在集电体上涂布电极活性物质层形成用组合物,形成至少含有电极活性物质粒子和结着物质的生成材料(即含金属元素化合物或有机金属化合物)或进一步含有有机物的电极活性物质层形成用涂膜(以下有时简称“涂膜”)。

[0168] 加热工序：

[0169] 接着，对加热上述涂布工序中形成的涂膜的加热工序进行说明。本加热工序在如下目的下进行：加热热分解上述涂膜中存在有的结着物质生成材料，在生成其中所含有的含金属元素的无定形金属氧化物的同时，除去该涂膜中所含有的溶剂。另外，此时为使该涂膜中的有机金属化合物或进一步添加的有机物中的至少一种中的碳作为区别于导电材料的碳成分残存于电极活性物质层中，需要调整至合适的加热温度或加热气氛。

[0170] 作为加热方法，若为可在所希望的加热温度下加热涂膜的加热方法或加热装置，则无特殊限定，可酌情选择实施。作为具体实例，可列举出使用热板、烤箱、加热炉、红外线加热器、卤素加热器、热风送风机等中的任一种或将2种以上组合使用的方法。当所使用的集电体为平面状时，优选使用热板等。需要说明的是，当使用热板加热时，优选涂膜面一侧设置于不接合热板面的方向进行加热。

[0171] 上述加热工序的加热温度在结着物质生成材料的热分解起始温度以上，不足所生成的金属氧化物的结晶温度，且有机金属化合物和进一步添加有的有机物中至少一种的碳中所含有的碳可作为区别于导电材料的碳成分残存于电极活性物质层中的温度范围内确定。

[0172] 结着物质生成材料的热分解起始温度因各个化合物的种类而不同。

[0173] 上述涂膜中所含有的含金属元素化合物或有机金属化合物若被加热而发生热分解，则通常迅速氧化，从而形成金属氧化物。因此，作为预试验，可将掺混有含金属元素化合物或有机金属化合物的溶液涂布于基板上，加热，切除基板上层压的层压膜作为供试品，进行组成分析，测定金属元素和氧的含有比例，以判断是否形成金属氧化物，另外当生成金属氧化物时，确认在热分解起始温度以上的温度下于基板上加热所使用的含金属元素化合物或有机金属化合物。需要说明的是，上述预试验中的加热在与本制备方法中预定的加热气氛相同的气氛下进行。即，在本发明中“含金属元素化合物的热分解起始温度”或“有机金属化合物的热分解起始温度”可理解为通过加热热分解含金属元素化合物或有机金属化合物，其中所含的金属元素的氧化起始的温度。

[0174] 另外，在本发明中当涉及“结晶温度”时意味着电极活性物质层形成组合物中所含有的金属原子在形成金属氧化物后，该金属氧化物结晶化的温度。在该结晶温度下金属氧化物结晶化，若超过该温度，则结晶化度增大，但在本发明中当涉及“结晶化”时是指无论结晶化度如何，在X射线衍射装置下确认显示结晶状态的峰的情况。

[0175] 本发明中的“结晶温度”未限定为必须与金属氧化物固有的结晶温度一致，存在因电极活性物质层形成组合物中的状态而与其固有的结晶温度稍有不同的情况。因此，考虑这一点，优选预先确认电极活性物质层形成用涂膜中金属氧化物的结晶温度。

[0176] 另一方面，上述加热温度在所生成的金属氧化物的“结晶温度之下”是指集电体上形成的电极活性物质层中所含有的金属氧化物可以无定形态存在的温度。该温度可理解为，事先将掺混有结着物质生成材料的溶液涂布于基板上，在结着物质生成材料的热分解起始温度以上的温度下加热，在基板上形成含有金属氧化物的膜，切除该膜作为供试品，使用X射线衍射装置，对其结晶性进行评价，若未确认结晶峰，则在不足结晶温度的温度下加热。

[0177] 另外，有机金属化合物或有机物所含有的碳可作为区别于导电材料的碳成分残存

于电极活性物质层中的温度具体如下所示。

[0178] 即,当使用有机金属化合物作为赋予电极活性物质层中残存的区别于导电材料的碳成分的化合物时,只要是如下温度即可:有机基团从有机金属化合物分离,该有机基团的至少一部分在加热工序中不消失而是碳化,可作为区别于导电材料的碳成分残存于电极活性物质层中的温度。

[0179] 另外,当使用有机物时也同样,只要是如下温度即可:该有机物中的有机基团的至少一部分在加热工序中不消失而是碳化,可残存于电极活性物质层中的温度。

[0180] 更具体而言,例如当使用至少含有电极活性物质粒子、含金属元素化合物和有机物的电极活性物质层形成组合物,形成本实施方式的电极板中的电极活性物质层时,只要将上述加热工序中的加热温度设定为如下温度即可:上述含金属元素化合物的热分解起始温度以上,不足在上述加热工序中所生成的金属氧化物的结晶温度,且源自上述有机物的碳可作为区别于导电材料的碳成分残存于电极活性物质层中的温度。

[0181] 或者,当使用至少含有电极活性物质粒子、有机金属化合物的电极活性物质层形成组合物来形成本实施方式的电极板中的电极活性物质层时,只要将上述加热工序中的加热温度设定为如下温度即可:上述有机金属化合物的热分解起始温度以上,不足在上述加热工序中所生成的金属氧化物的结晶温度,且源自有机金属化合物的碳可作为区别于导电材料的碳成分残存于电极活性物质层中的温度。

[0182] 再或者,当使用至少含有电极活性物质粒子、有机金属化合物和有机物的电极活性物质层形成组合物来形成本实施方式的电极板中的电极活性物质层时,只要将上述加热工序中的加热温度设定为如下温度即可:上述有机金属化合物的热分解起始温度以上,不足在上述加热工序中所生成的金属氧化物的结晶温度,且有机金属化合物和/或有机物所含有的碳可作为区别于导电材料的碳成分残存于电极活性物质层中的温度。

[0183] 上述加热温度因使用的结着物质生成材料或有机物等掺混成分的组合而不同,所以优选预先在预试验中确定所希望的成分可存在于电极活性物质层的加热温度。

[0184] 另外,在上述加热工序中,当确定加热温度时,优选进一步充分考虑所使用的集电体、电极活性物质粒子、导电材料等的耐热性。例如,通常用作负极板集电体的铜箔的耐热温度因在空气氛中被氧化而为 200℃左右,若为惰性气氛,则为 1080℃左右。另外,铝箔的耐热温度为 660℃左右。因此,当上述加热温度超过上述耐热温度时,有损伤集电体之虞。

[0185] 上述加热工序中的加热气氛无特殊限定,可考虑制备电极板所使用的材料和加热温度、金属元素的氧电势等酌情确定。

[0186] 例如,当为空气氛时,在无需特别的气氛调整,可简单的实施加热工序的方面优选。特别是当使用铝箔作为集电体时,由于即使在空气氛下进行加热工序,该铝箔亦无氧化之虞,所以可优选实施加热工序。

[0187] 另一方面,当使用铜箔作为集电体时,若在空气氛下实施加热工序,则会发生氧化,不优选。因此,在此情况下优选在惰性气氛下、还原气氛下或惰性气体与还原气体的混合气氛下加热。需要说明的是,在不充分含有氧气的气氛下实施加热工序的情况下,当电极活性物质层中生成金属氧化物时,含金属元素化合物或有机金属化合物中的金属元素的氧化需要通过电极活性物质层形成组合物中所含有的化合物中的氧与金属元素键合来实现,所以需要采用所使用的化合物中含有氧元素的化合物。

[0188] 需要说明的是,在以上制备方法中,实施制备方法的气氛未特别限定为特定的气氛,可在惰性气氛、还原气氛或混合有惰性气氛和还原气氛的气氛下等酌情实施制备方法。作为一个实例,作为惰性气氛,可在氩气、氮气的气氛下实施制备方法。另外,作为还原气氛,可在氢气、一氧化碳的气氛下实施制备方法。

[0189] 根据如上所示的本实施方式非水电解液二次电池用电极板的制备方法,可凭借容易的方法且通用的材料制备与目前的电极板相比输出输入特性提高的非水电解液二次电池用电极板。

[0190] 而且,至少含有含金属元素化合物、电极活性物质粒子和有机物制备的电极活性物质层形成组合物或至少含有作为结着物质生成材料的有机金属化合物和电极活性物质粒子制备的电极活性物质层形成组合物无论所含有的电极活性物质粒子的粒径如何,均呈现出良好维持对集电体的涂布性的程度的粘度。因此,已经可以使用在使用树脂制结着剂的现有电极活性物质层形成组合物中因粘度显著升高而难以使用的粒径小的电极活性物质粒子。另外,由于上述电极活性物质形成组合物对集电体的涂布性良好,所以亦可涂布成所希望的厚度。

[0191] [非水电解液二次电池]

[0192] 非水电解液二次电池 10 通常如图 9A 所示具备负极 14 和负极板 15、正极 16 和正极板 17 以及设置于负极板 15 和正极板 17 之间的隔板 13。负极 14、负极板 15、正极 16、正极板 17 以及隔板 13 收纳于容器 11 内。隔板 13 含有聚乙烯制多孔质膜。在容器 11 内充填有非水电解液 19 的状态下密封容器 11。

[0193] (电极板)

[0194] 非水电解液二次电池使用上述本实施方式的电极板作为正极板和 / 或负极板。如上所述,本实施方式的电极板的输出输入特性和循环特性非常优异。因此,通过使用这样的电极板,即使在本实施方式的非水电解液二次电池中也能够发挥该电极板的性能,提高电池本身的输出输入特性。

[0195] 在非水电解液二次电池中,当仅正极板由上述本实施方式的电极板构成时,负极板可酌情选择使用目前公知的非水电解液二次电池用负极板。作为通常目前公知的负极板,可使用如下形成的负极板:使用厚度为 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 左右的电解铜箔或轧制铜箔等铜箔作为集电体,在上述集电体表面的至少一部分涂布负极板的电极活性物质层形成组合物,干燥,根据需要进行挤压。通常在上述负极板的电极活性物质层形成组合物中分散混合活性物质或负极活性物质粒子,以及树脂制结着剂,根据需要添加的导电材料等其它添加剂,但不限于此,上述活性物质通常包含天然石墨、人造石墨、无定形碳、碳黑或在上述成分中添加异种元素所得的物质等碳质材料,上述负极活性物质粒子是金属锂及其合金、锡、硅以及上述物质的合金等可吸收释放锂离子的材料等。

[0196] 在非水电解液二次电池中,当仅负极板由上述本实施方式的电极板构成时,正极板可酌情选择使用目前公知的非水电解液二次电池用正极板。作为通常目前公知的正极板,可使用如下形成的正极板:使用厚度为 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 左右的铝箔等作为集电体,在上述集电体表面的至少一部分涂布正极板形成用电极活性物质层形成组合物,干燥,根据需要进行挤压。通常在上述正极板形成用电极活性物质层形成组合物中通常分散混合 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiFePO_4 等锂过渡金属复合氧化物等正极活性物质粒子,

以及树脂制结着剂,根据需要添加的导电材料等其它添加剂,但不限于此。

[0197] (非水电解液)

[0198] 非水电解液若为通常作为非水电解液二次电池用非水电解液使用的非水电解液,则无特殊限定,但优选使用将锂盐溶解于有机溶剂而成的非水电解液。

[0199] 作为上述锂盐的实例,可代表性的列举出 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCl 和 LiBr 等无机锂盐, $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 和 $\text{LiOSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 等有机锂盐等。

[0200] 作为用于溶解锂盐的有机溶剂,可列举出环状酯类、链状酯类、环状醚类及链状醚类等。

[0201] 作为上述环状酯类,可列举出碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、 γ -丁内酯、碳酸亚乙烯酯、2-甲基- γ -丁内酯、乙酰基- γ -丁内酯和 γ -戊内酯等。

[0202] 作为上述链状酯类,可列举出碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丁酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丁酯、碳酸乙丙酯、碳酸丁丙酯、丙酸烷基酯、丙二酸二烷基酯和醋酸烷基酯等。

[0203] 作为上述环状醚类,可列举出四氢呋喃、烷基四氢呋喃、二烷基四氢呋喃、烷氧基四氢呋喃、二烷氧基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、烷基-1,3-二氧戊环和 1,4-二氧戊环等。

[0204] 作为上述链状醚类,可列举出 1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙醚、乙二醇二烷基醚、二甘醇二烷基醚、三甘醇二烷基醚和四甘醇二烷基醚等。

[0205] 作为使用上述正极板、负极板、隔板、非水电解液制备的电池的结构,可酌情选择使用目前公知的结构。例如可列举出如下结构:将正极板和负极板间隔着聚乙烯制多孔质膜那样的隔板而卷绕成螺旋状,收纳于电池容器内。另外,作为其它形态,也可采用如下结构:将切成规定形状的正极板和负极板间隔着隔板而层压固定,将其收纳于电池容器内。无论何种结构,在将正极板和负极板收纳于电池容器内后,均将正极板上配备的导线连接于外包装容器上设置的正极端子,另一方面将负极板上配备的导线连接于外包装容器内设置的负极端子,进而在电池容器内填充非水电解液后,密封,以制备非水电解液二次电池。

[0206] 根据本实施方式的非水电解液二次电池,将基于如上所述实现输出输入特性的提高的本实施方式的电极板用作正极板和/或负极板。因此,如上所述电极板的输出输入特性提高,所以使非水电解液二次电池的输出输入特性提高。

实施例

[0207] (实施例 1)

[0208] 作为含金属元素化合物,将 10.0g 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [分子量:404] 加入 20g 的乙醇中,作为有机物,进一步混合 10g 的聚乙二醇 200(关东化学社制),作为生成不呈现出锂离子插入脱离反应的金属氧化物的原料溶液。接着,向上述原料溶液中混合 10g 的平均粒径为 $4\mu\text{m}$ 的正极活性物质 LiMn_2O_4 、1.5g 的作为导电材料的乙炔黑(电气化学工业株式会社制,Denka Black(デンカブラック))、0.1g 的碳纤维(昭和电工株式会社制,VGCF),用 Excel Auto Homogenizer(エクセルオートホモジナイザー)(株式会社日本精机制作所)在 7000rpm 的转数下混炼 40 分钟,以制备电极活性物质层形成组合物。需要说明的是,上电极活性物质层形成组合物的各成分在表 1 中显示。下述的实施例 2 至 20 以及比较例 1

至 4 亦同。

[0209] 作为集电体,准备厚度为 $15\mu\text{m}$ 的铝板,在最终制得的电极活性物质层的重量达到 $15\text{g}/\text{m}^2$ 的量下用涂布器在该集电体的一面侧涂布如上所述地制备的电极活性物质层形成组合物,形成电极活性物质层形成用涂膜。

[0210] 接着,将表面形成有电极活性物质层形成用涂膜的集电体设置于常温的电炉(马弗炉,(デンケン社)制,P90)内,在 1 小时内加热至 260°C ,然后将温度维持在 260°C 的状态加热 5 小时,制得上述实施方式的非水电解液二次电池用正极板,上述正极板的集电体上层压有适合作为正极活性物质层的电极活性物质层。然后,将上述正极板从电炉中取出,待放至室温后,裁成规定的大小(直径 15mm 的圆板),作为实施例 1。需要说明的是,使用测微计在任意位置测定 10 个点的电极活性物质层的厚度,计算出平均值,结果为 $24\mu\text{m}$ 。

[0211] 成膜性的确认:

[0212] 需要说明的是,在制备实施例 1 时,进行了将上述制得的非水电解液二次电池用正极板挖成所希望大小的圆板形状的加工,在该加工操作中,无电极活性物质层剥离等缺陷,可形成工作电极。因此,确认电极活性物质层的成膜性良好。在如下所示的实施例和比较例中,如上所述,成膜性良好意味着无缺陷而可以进行将正极板(或负极板)挖成圆板状的加工的情况。另一方面,在上述挖空加工中,当电极活性物质层的一部分剥落,或电极活性物质从集电体上落下,无法形成能够担当作为三极式纽扣电池的工作电极使用的圆板时,评价为电极活性物质层的成膜性差。

[0213] 对于上述制得的实施例 1,使用扫描电镜(SEM)在 10,000 倍的放大倍数下观察集电体上的膜面,结果如图 5 所示,可观察到正极活性物质粒子固着于集电体上,良好的膜化。

[0214] 组成分析试验:

[0215] 接着,切除实施例 1 的电极活性物质层,制得供试品 1。然后,使用供试品 1,采用 X 射线光电子分光光度法(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)实施组成分析,结果检测出 9 原子%的 Fe 元素、5 原子%的 Mn 元素、53 原子%的 O 元素、33 原子%的 C 元素。另一方面,未检测出 N 元素。以上结果确认电极活性物质层形成用涂膜中所含有的硝酸铁被热分解,生成氧化铁。

[0216] 确认试验 1:

[0217] 另外,作为确认试验 1,除不使用乙炔黑和碳纤维外,与实施例 1 同样地制备非水电解液二次电池用正极板,采用与上述相同的方法实施电极活性物质层的组成分析试验,结果 C 元素为 13 原子%。因此,证实实施例 1 的电极活性物质层中含有源自乙炔黑和碳纤维的碳成分以及这些导电材料以外的碳成分。

[0218] 结晶性评价:

[0219] 另外,使用供试品 1 通过 X 射线衍射装置(XRD)评价其结晶性,结果如图 6 所示,可知电极活性物质层中所含有的金属氧化物为无定形。需要说明的是,作为参考,用 4 号丝棒(ミヤバー mayerbar)将生成上述金属氧化物的原料溶液(添加正极活性物质前的溶液)涂布于玻璃板上,在与制备电极时相同的加热条件下加热,切取制得的层压膜,使用 X 射线衍射装置对其结晶性进行评价得到的结果在图 7 中显示。另外,对于作为正极活性物质粒子的 M1090,使用 X 射线衍射装置对其结晶性进行评价,结果在图 8 中显示。图 7 为加热原

料溶液制得的氧化铁的 X 射线衍射结果,因未确认存在峰,所以确认该氧化铁为无定形。另外,图 8 为作为正极活性物质粒子的锰酸锂的 X 射线衍射结果,确认存在表示结晶性锰酸锂的峰。若以图 7 和图 8 为参考对图 6 进行分析,则仅确认存在结晶性锰酸锂的特征峰,另外确认存在重叠宽泛的表示无定形氧化铁的峰。

[0220] 循环伏安测定试验 (CV 试验) :

[0221] 此外,使用实施例 1 中制备的正极板进行正 CV 试验。具体而言,首先在 3.0V 至 4.3V 扫描电极电位,然后再次恢复至 3.0V,重复此操作 3 次。扫描速度设定为 1mV/秒。显示第 2 次循环结果的循环伏安图相当于上述图 3。由图 3 可知,在 3.9V 附近可确认存在相当于 LiMn_2O_4 的 Li 脱离反应的氧化峰,在 4.1V 附近可确认存在相当于 Li 插入反应的还原峰。另一方面,用 4 号丝棒将生成上述金属氧化物的原料溶液 (添加正极活性物质前的溶液) 涂布于铝基板上,在与制备电极时相同的加热条件下加热,对于制得的层压体,采用与上述相同的方法进行 CV 试验。显示第 2 次循环结果的循环伏安图相当于上述图 4。由图 4 可知,在上述层压膜中未呈现出电化学反应。因此,可确认作为实施例 1 的结着物质的氧化铁不呈现出锂插入脱离反应。需要说明的是,在本实施例中, CV 试验使用 Bio Logic 公司制的 VMP3 进行。需要说明的是,对上述电极活性物质层形成组合物在集电体上的涂布量、所形成的电极活性物质层的膜厚及成膜性、该电极活性物质层中生成的结着物质、上述结着物质的结晶性以及本段落中记载有的 CV 试验结果汇总显示于表 2。下述的实施例 2 至 20 以及比较例 1 至 4 的内容同样在表 2 中显示。

[0222] < 三极式纽扣电池的制备 >

[0223] 作为溶质,向碳酸乙二醇酯 (EC) / 碳酸二甲酯 (DMC) 混合溶剂 (体积比 = 1 : 1) 中加入六氟磷酸锂 (LiPF_6),调整浓度使作为该溶质的 LiPF_6 的浓度达到 1mol/L,制备非水电解液。

[0224] 作为正极板,将如上所述地制备的实施例 1 (直径 15mm 的圆板,所含有的正极活性物质的重量 : 2.72mg/1.77cm²) 用作工作电极,使用金属锂板作为对电极板和参比电极板,使用如上所述地制备的非水电解液作为电解液,组装三极式纽扣电池,将其作为实施例试验电池 1。然后,将实施例试验电池 1 供下述充放电试验使用。

[0225] 充放电试验 :

[0226] 在如上所述地制备的作为三极式纽扣电池的实施例试验电池 1 中,为实施工作电极的放电试验,首先按照下述充电试验使实施例试验电池 1 充满电。

[0227] (充电试验)

[0228] 在 25℃ 的环境下,将实施例试验电池 1 以恒定电流 (245 μA) 进行恒流充电至电压达到 4.3V 为止,当上述电压达到 4.3V 后,将电流 (放电率 : 1C) 逐渐减少至 5% 以下,以恒定电压进行充电,以使电压不超过 4.3V,使之充满电后,中止 10 分钟。需说明的是,在此处,上述“1C”是指使用上述三极式纽扣电池进行恒流放电,在 1 小时内结束放电的电流值 (达到放电截止电压的电流值)。另外,将上述恒定电流设定如下 : 在实施例试验电池 1 的工作电极中,作为活性物质的锰酸锂的理论放电量 90mAh/g 可在 1 小时内进行放电。

[0229] (放电试验)

[0230] 然后,在 25℃ 的环境下,将充满电后的实施例试验电池 1 以恒定电流 (245 μA) (放电率 : 1C) 进行恒流放电,使电压由 4.3V (满电电压) 变为 3.0V (放电截止电压) 为止,以

电池电压 (V) 为纵轴、放电时间 (h) 为横轴制作放电曲线, 求出工作电极 (实施例 1 的正极用电极板) 的放电电容 (mAh), 换算成上述工作电极的每单位重量下的放电电容 (mAh/g)。

[0231] 接着, 以如上所述实施的恒定电流 (245 μ A) (放电率: 1C, 放电截止时间: 1 小时) 下的恒流放电试验为标准, 以 50 倍的恒定电流 (12.2mA) (放电率: 50C, 放电截止时间: 1.2 分钟)、100 倍的恒定电流 (24.5mA) (放电率: 100C, 放电截止时间: 0.6 分钟) 同样操作分别进行恒流放电试验, 求出各放电率下工作电极的放电电容 (mAh), 由此换算成每单位重量下的放电电容 (mAh/g)。结果汇总显示于表 3。下述实施例 2 至 20 以及比较例 1 至 4 的结果同样在表 3 或表 4 中显示。

[0232] (放电电容维持率 (%)) 的计算)

[0233] 为评价工作电极的放电率特性, 使用如上所述获得的各放电率下的每单位重量下放电电容 (mAh/g), 根据上述数 1 所示的式求出放电电容维持率 (%). 需说明的是, 通过上述放电试验得到的每单位重量下的放电电容 (mAh/g) 和放电电容维持率 (%) 在 100C 下为 96%, 在 50C 下为 99%。结果在表 3 中显示。下述实施例 2 至 20 以及比较例 1 至 4 的结果同样在表 3 或表 4 中显示。

[0234] 需要说明的是, 在表 3 和表 4 的“输出性能评价”栏中, 如下评价电极的放电率。

[0235] 放电率 50C 下的放电电容维持率为 60% 以上 ◎

[0236] 放电率 50C 下的放电电容维持率为 50% 以上、不足 60% . . . ○

[0237] 放电率 50C 下的放电电容维持率为 30% 以上、不足 50% . . . △

[0238] 放电率 50C 下的放电电容维持率为不足 30% ×

[0239] (实施例 2 至 20)

[0240] 实施例 2: 除将 0.4g 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [分子量: 404] 作为含金属元素化合物加入 5g 的甲醇中, 进一步混合 10g 的聚乙二醇 200 (关东化学社制), 以及设定为在表 2 中显示的电极活性物质层形成组合物涂布量外, 与实施例 1 同样地制备正极板, 作为实施例 2。

[0241] 实施例 3: 除使用平均粒径为 0.3 μm 的正极活性物质 LiMn_2O_4 以及设定为在表 2 中显示的电极活性物质层形成组合物涂布量外, 与实施例 1 同样地制备正极板, 作为实施例 3。

[0242] 实施例 4: 除使用平均粒径为 10 μm 的正极活性物质 LiMn_2O_4 以及设定为在表 2 中显示的电极活性物质层形成组合物涂布量外, 与实施例 1 同样地制备正极板, 作为实施例 4。

[0243] 实施例 5: 除使用 2.0g 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [分子量: 404] 作为含金属元素化合物和 23.0g 的双 (乙酰丙酮基) 钛酸二异丙酯 [分子量: 363.88] (Matsumoto Trading Co., Ltd. (マツモト交商) 制 TC-100) 作为有机金属化合物, 将其加入 35g 的乙醇中, 进一步混合 5g 的乙基纤维素 (日进化成株式会社 Ethocel (エトセル) Gr. STD-100), 使用平均粒径为 1 μm 的正极活性物质 LiMn_2O_4 , 以及设定为在表 2 中显示的电极活性物质层形成组合物涂布量外, 与实施例 1 同样地制备正极板, 作为实施例 5。

[0244] 实施例 6: 除使用 4.0g 的 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [分子量: 102] 作为有机金属化合物, 将其加入 16g 的甲醇中, 进一步混合 10g 的乙基纤维素 (日进化成株式会社 Ethocel Gr. STD-7), 使用平均粒径为 1 μm 的正极活性物质 LiMn_2O_4 , 设定为在表 2 中显示电极活性物质层形成组合物涂布量, 以及将表面形成有电极活性物质层形成用涂膜的集电体的加热

条件如下变更外,与实施例 1 同样地制备非水电解液二次电池用正极板,作为实施例 6。需要说明的是,实施例 6 中集电体的加热条件变更为如下条件:将表面形成有电极活性物质层形成用涂膜的集电体设置于常温的电炉内,在 1 小时内加热至 260℃ 为止,然后将温度维持在 260℃ 的状态加热 5 小时,然后在 15 分钟内加热至 420℃ 为止,将温度维持在 420℃ 的状态加热 5 分钟。

[0245] 实施例 7:除使用 12g 的 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [分子量:293] 作为有机金属化合物,将其加入 16g 的乙醇中,使用平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的正极活性物质 LiMn_2O_4 ,未使用有机物,以及设定为在表 2 中显示的电极活性物质层形成组合物涂布量外,与实施例 1 同样地制备非水电解液二次电池用正极板,作为实施例 7。

[0246] 实施例 8:除使用 4.0g 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [分子量:256] 作为含金属元素化合物,将其加入 13g 的水和 3g 的甲醇中,进一步混合 5g 的淀粉(可溶性)(关东化学社制),使用平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的正极活性物质 LiMn_2O_4 ,以及设定为在表 2 中显示的电极活性物质层形成组合物涂布量外,与实施例 1 同样地制备正极板,作为实施例 8。

[0247] 实施例 9:除使用 6.0g 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [分子量:241] 作为含金属元素化合物,将其加入 10g 的甲醇、5g 的丙酮中,进一步混合 5g 的醋酸纤维素(关东化学社制),使用平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的正极活性物质 LiMn_2O_4 ,以及设定为在表 2 中显示的电极活性物质层形成组合物涂布量外,与实施例 1 同样地制备正极板,作为实施例 9。

[0248] 实施例 10:除使用 7.0g 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [分子量:236] 作为含金属元素化合物,将其加入 15g 的甲醇中,进一步混合 10g 的剥离清漆(Showa Ink Manufacturing Co.,Ltd.(昭和インク工業):46-7-0),使用平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的正极活性物质 LiMn_2O_4 ,以及设定为在表 2 中显示的电极活性物质层形成组合物涂布量外,与实施例 1 同样地制备正极板,作为实施例 10。

[0249] 实施例 11:除使用 5.0g 的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [分子量:400] 作为含金属元素化合物和 5.0g 的双(乙酰丙酮基)钛酸二异丙酯[分子量:363.88](Matsumoto Trading Co., Ltd. 制 TC-100)作为有机金属化合物,将其加入 15g 的甲醇中,进一步混合 7g 的热封结着材料(Dainippon Ink And Chemicals, Inc.(大日本インキ化学工業株式会社)制:TS-PCVarnish(ニス)A),使用平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的正极活性物质 LiMn_2O_4 ,以及设定为在表 2 中显示的电极活性物质层形成组合物涂布量外,与实施例 1 同样地制备正极板,作为实施例 11。

[0250] 实施例 12:除使用 9.0g 的 $(\text{CH}_3\text{COCH:C}(\text{CH}_3)\text{O})_2\text{Co}$ [分子量:257] 作为有机金属化合物,将其加入 15g 的甲醇和 10g 的甲苯中,进一步混合 10g 的苯酚树脂(住友ベークライト社)制:Sumilite Resin(スミライトレジン),使用平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的正极活性物质 LiMn_2O_4 ,以及设定为在表 2 中显示的电极活性物质层形成组合物涂布量外,与实施例 1 同样地制备正极板,作为实施例 12。

[0251] 实施例 13:除使用 9.0g 的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [分子量:287] 作为含金属元素化合物,将其加入 10g 的甲醇和 10g 的二甲苯中,进一步混合 8g 的丙烯酸改性树脂(Harima Chemicals, Inc.(ハリマ化成株式会社)制:KV-905),使用平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的正极活性物质 LiMn_2O_4 ,以及设定为在表 2 中显示的电极活性物质层形成组合物涂布量外,与实施例 1 同样地制备正极板,作为实施例 13。

[0252] 实施例 14 :除使用 7.0g 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [分子量 :298] 作为含金属元素化合物,将其加入 20g 的甲醇中,进一步混合 5g 的环氧树脂 (DIC 社制 :EPICLON840S),使用平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的正极活性物质 LiMn_2O_4 ,以及设定为在表 2 中显示的电极活性物质层形成组合物涂布量外,与实施例 1 同样地制备正极板,作为实施例 14。

[0253] 实施例 15 :除使用 11.0g 的 $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [分子量 :408] 作为有机金属化合物,将其加入 15g 的甲醇中,进一步混合 10g 的聚乙二醇 200 (关东化学社制),使用平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的正极活性物质 LiMn_2O_4 ,以及设定为在表 2 中显示的电极活性物质层形成组合物涂布量外,与实施例 1 同样地制备正极板,作为实施例 15。

[0254] 实施例 16 :除使用 6.0g 的 $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_4$ [分子量 :488] 作为有机金属化合物,将其加入 25g 的甲醇中,进一步混合 10g 的聚乙二醇 200 (关东化学社制),使用平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的正极活性物质 LiMn_2O_4 ,以及设定为在表 2 中显示的电极活性物质层形成组合物涂布量外,与实施例 1 同样地制备正极板,作为实施例 16。

[0255] 实施例 17 :除使用平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 的正极活性物质 LiMn_2O_4 以及设定为在表 2 中显示的电极活性物质层形成组合物涂布量外,与实施例 1 同样地制备本发明的正极板,作为实施例 17。

[0256] 实施例 18 :除使用平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的正极活性物质 LiMn_2O_4 以及设定为在表 2 中显示的电极活性物质层形成组合物涂布量外,与实施例 1 同样地制备本发明的正极板,作为实施例 18。

[0257] 实施例 19 :除使用平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的正极活性物质 LiMn_2O_4 以及设定为在表 2 中显示的电极活性物质层形成组合物涂布量外,与实施例 1 同样地制备本发明的正极板,作为实施例 19。

[0258] 实施例 20 :除使用平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的正极活性物质 LiMn_2O_4 以及设定为在表 2 中显示的电极活性物质层形成组合物涂布量外,与实施例 1 同样地制备本发明的正极板,作为实施例 20。

[0259] 电极活性物质层的厚度 :

[0260] 对于上述实施例 2 至 20,与实施例 1 同样地测定电极活性物质层的厚度,计算出平均值。结果在表 2 中显示。

[0261] 成膜性的确认 :

[0262] 对于上述实施例 2 至 20,与实施例 1 同样地进行成膜性的确认。结果在表 2 中显示。

[0263] 组成分析试验 :

[0264] 与实施例 1 中的供试品 1 同样地,对于实施例 2 至实施例 20,制备供试品 2 至 20,使用它们进行组成分析。结果如下所示。

[0265] 在实施例 2 中,检测出 10 原子%的 Fe 元素、12 原子%的 Mn 元素、56 原子%的 O 元素、22 原子%的 C 元素。另一方面,未检测出 N 元素。以上结果确认电极活性物质层形成用涂膜中所含有的硝酸铁被热分解生成氧化铁。

[0266] 在实施例 3 中,检测出 13 原子%的 Fe 元素、10 原子%的 Mn 元素、56 原子%的 O 元素、21 原子%的 C 元素。另一方面,未检测出 N 元素。以上结果确认电极活性物质层形成用涂膜中所含有的硝酸铁被热分解生成氧化铁。

[0267] 在实施例 4 中,检测出 14 原子%的 Fe 元素、9 原子%的 Mn 元素、56 原子%的 O 元素、21 原子%的 C 元素。另一方面,未检测出 N 元素。以上结果确认电极活性物质层形成用涂膜中所含有的硝酸铁被热分解生成氧化铁。

[0268] 在实施例 5 中,检测出 2 原子%的 Fe 元素、12 原子%的 Ti 元素、8 原子%的 Mn 元素、56 原子%的 O 元素、22 原子%的 C 元素。另一方面,未检测出 N 元素和 Cl 元素。以上结果确认电极活性物质层形成用涂膜中所含有的硝酸铁被热分解生成氧化铁。

[0269] 在实施例 6 中,检测出 15 原子%的 Mn 元素、60 原子%的 O 元素、25 原子%的 C 元素。另一方面,由于在本组成分析体系中无法检测出 Li,所以未获得 Li 的分析结果。但是,醋酸锂易被热分解是公知的,以及若假设醋酸锂存在于供试品 6 中,则碳成分的检测量应进一步增多,考虑这些情况可理解为,作为含金属元素化合物使用的醋酸锂在加热工序中被分解,由此形成氧化锂。

[0270] 在实施例 7 中,检测出 12 原子%的 Ni 元素、17 原子%的 Mn 元素、52 原子%的 O 元素、19 原子%的 C 元素。另一方面,未检测出 N 元素。以上结果确认电极活性物质层形成用涂膜中所含有的硝酸铈被热分解生成氧化铈。

[0271] 在实施例 8 中,检测出 8 原子%的 Mg 元素、18 原子%的 Mn 元素、52 原子%的 O 元素、22 原子%的 C 元素。另一方面,未检测出 N 元素。以上结果确认电极活性物质层形成用涂膜中所含有的硝酸镁被热分解生成氧化镁。

[0272] 在实施例 9 中,检测出 11 原子%的 Cu 元素、15 原子%的 Mn 元素、50 原子%的 O 元素、24 原子%的 C 元素。另一方面,未检测出 N 元素。以上结果确认电极活性物质层形成用涂膜中所含有的硝酸铝被热分解生成氧化铝。

[0273] 在实施例 10 中,检测出 6 原子%的 Ca 元素、15 原子%的 Mn 元素、56 原子%的 O 元素、26 原子%的 C 元素。另一方面,未检测出 N 元素。以上结果确认电极活性物质层形成用涂膜中所含有的硝酸钙被热分解生成氧化钙。

[0274] 在实施例 11 中,检测出 5 原子%的 Cr 元素、4 原子%的 Ti 元素、16 原子%的 Mn 元素、51 原子%的 O 元素、24 原子%的 C 元素。另一方面,未检测出 Cl 元素。以上结果确认电极活性物质层形成用涂膜中所含有的氯化钛被热分解生成氧化钛。

[0275] 在实施例 12 中,检测出 13 原子%的 Co 元素、16 原子%的 Mn 元素、54 原子%的 O 元素、17 原子%的 C 元素。根据检测出的 C 元素量可理解为醋酸钴中的大部分碳因加热而消失。以上结果确认电极活性物质层形成用涂膜中所含有的醋酸钴被热分解生成氧化钴。

[0276] 在实施例 13 中,检测出 10 原子%的 Mn 元素、16 原子%的 Mn 元素、53 原子%的 O 元素、21 原子%的 C 元素。根据检测出的 C 元素量可理解为醋酸镍中的碳因加热而消失。以上结果确认电极活性物质层形成用涂膜中所含有的醋酸镍被热分解生成氧化镍。

[0277] 在实施例 14 中,检测出 12 原子%的 Zn 元素、16 原子%的 Mn 元素、47 原子%的 O 元素、25 原子%的 C 元素。另一方面,未检测出 N 元素。以上结果确认电极活性物质层形成用涂膜中所含有的硝酸锌被热分解生成氧化锌。

[0278] 在实施例 15 中,检测出 9 原子%的 Y 元素、16 原子%的 Mn 元素、52 原子%的 O 元素、23 原子%的 C 元素。另一方面,未检测出 N 元素。以上结果确认电极活性物质层形成用涂膜中所含有的硝酸钇被热分解生成氧化钇。

[0279] 在实施例 16 中,检测出 5 原子%的 Zr 元素、19 原子%的 Mn 元素、52 原子%的 O

元素、24 原子%的 C 元素。另一方面,未检测出 Cl 元素。以上结果确认电极活性物质层形成涂膜中所含有的氯化锆被热分解生成氧化锆。

[0280] 在实施例 17 中,检测出 13 原子%的 Fe 元素、9 原子%的 Mn 元素、57 原子%的 O 元素、21 原子%的 C 元素。另一方面,未检测出 N 元素。以上结果确认电极活性物质层形成涂膜中所含有的硝酸铁被热分解生成氧化铁。

[0281] 在实施例 18 中,检测出 14 原子%的 Fe 元素、10 原子%的 Mn 元素、56 原子%的 O 元素、20 原子%的 C 元素。另一方面,未检测出 N 元素。以上结果确认电极活性物质层形成涂膜中所含有的硝酸铁被热分解生成氧化铁。

[0282] 在实施例 19 中,检测出 12 原子%的 Fe 元素、9 原子%的 Mn 元素、57 原子%的 O 元素、22 原子%的 C 元素。另一方面,未检测出 N 元素。以上结果确认电极活性物质层形成涂膜中所含有的硝酸铁被热分解生成氧化铁。

[0283] 在实施例 20 中,检测出 13 原子%的 Fe 元素、10 原子%的 Mn 元素、56 原子%的 O 元素、21 原子%的 C 元素。另一方面,未检测出 N 元素。以上结果确认电极活性物质层形成涂膜中所含有的硝酸铁被热分解生成氧化铁。

[0284] 另外,考虑确认试验 1 中导电材料的检测量,确认在实施例 2 ~ 11、13 ~ 17、19 以及 20 中源自乙炔黑和碳纤维的碳成分以及区别于它们的碳成分存在于电极活性物质层中。另外,在实施例 7、12 和 18 中,通过组成分析无法确认碳成分的存在,推测碳含量为微量。

[0285] 实施例 2 至 20 的结晶性评价:

[0286] 另外,与实施例 1 中的供试品 1 同样地,使用实施例 2 至 20 中的供试品 2 至 20,对其结晶性进行评价。其结果与供试品 1 相同,确认在供试品 2 至 20 中电极活性物质层中所含有的金属氧化物也为无定形(X 射线衍射结果的图示省略)。

[0287] 实施例 2 至 20 的循环伏安测定试验:

[0288] 与实施例 1 同样地,使用上述实施例 2 至 20 进行各自的 CV 试验,根据得到循环伏安图确认相当于 Li 脱离反应的氧化峰和相当于 Li 插入反应的还原峰(省略循环伏安图的图示)。另一方面,使用在实施例 2 至 20 中生成上述金属氧化物原料溶液(添加正极活性物质前的溶液),采用与实施例 1 的 CV 试验相同的方法形成层压体,与上述同样操作进行 CV 试验。其结果显示,在上述层压膜中不呈现出电化学反应。由此确认实施例 2 至 20 中各自的结着物质不呈现出锂的插入脱离反应。

[0289] 实施例 2 至 20 的充放电试验:

[0290] 对于实施例 2 至 20,采用与实施例 1 中的实施例试验电池 1 相同的方法制备实施例试验电池 2 至 20。需要说明的是,各实施例中的圆板状尺寸与实施例 1 相同,而其所含有的正极活性物质的重量在表 3 或表 4 中显示。

[0291] 使用上述实施例试验电池 2 至 20,除变更为在表 3 或表 4 中显示的恒定电流值外,效仿实施例 1,进行充放电试验。需要说明的是,在各实施例和比较例中,充电时的恒定电流(放电率:1C)均与放电时的恒定电流(放电率:1C)相同,所以省略充电时的恒定电流数值的记载。然后,求出各放电率下工作电极的放电电容(mAh),由此换算成每单位重量下的放电电容(mAh/g),计算出放电电容维持率(%)。就结果而言,实施例 2 至 12 在表 3 中显示,实施例 13 至 20 在表 4 中显示。

[0292] (比较例 1)

[0293] 不使用金属元素化合物或有机金属元素化合物,向 10g 的平均粒径为 $4\mu\text{m}$ 的正极活性物质 LiMn_2O_4 、1.5g 的乙炔黑(电气化学工业株式会社制, Denka Black)、0.1g 的碳纤维(昭和电工株式会社制, VGCF)及 1.3g 的作为树脂制结着剂的 PVDF(Kureha Corporation(クレハ社)制, KF#1100)中加入作为溶剂的 NMP(三菱化学社制),使之分散,用 Excel Auto Homogenizer(株式会社日本精机制作所)在 7000rpm 的转数下搅拌 15 分钟,以使固体成分浓度达到 55%重量,制备泥浆状的电极活性物质层形成组合物。

[0294] 然后,将上述电极活性物质层形成组合物涂布于作为正极集电体使用的厚度为 $15\mu\text{m}$ 的铝箔上,使干燥后的电极活性物质层形成组合物的涂装量达到 $30\text{g}/\text{m}^2$,但上述电极活性物质层形成组合物的粘度难以调整,流动性变差,无法按设计进行涂布,无法形成正极活性物质层。因此,无法制备非水电解液二次电池用正极板。

[0295] (比较例 2)

[0296] 除不使用含金属元素化合物外,与实施例 1 同样地制备非水电解液二次电池用正极板。

[0297] 然后,与实施例 1 同样地进行挖成规定形状的圆板的加工,但此时电极活性物质层剥落,无法制备可用于三极式纽扣电池的圆板状电极。即,上述非水电解液二次电池用正极板中的电极活性物质层的成膜性差。

[0298] (比较例 3)

[0299] 除使用平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 的正极活性物质 LiMn_2O_4 外,采用与比较例 1 相同的方法制备泥浆状的电极活性物质层形成组合物。

[0300] 然后,将上述电极活性物质层形成组合物涂布于作为正极集电体使用的厚度为 $15\mu\text{m}$ 的铝箔上,使干燥后的电极活性物质层形成组合物的涂装量达到 $30\text{g}/\text{m}^2$,使用烤箱,于 120°C 的空气氛下干燥 20 分钟,在集电体表面上形成正极用电极活性物质层。此外,使用辊压机进行挤压,使形成的电极活性物质层的涂装密度达到 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ (正极活性物质层的厚度: $30\mu\text{m}$),然后裁成规定的大小(直径 15mm 的圆板),于 120°C 真空干燥 12 小时,制备非水电解液二次电池用正极板,将其作为比较例 3。比较例 3 的成膜性良好。另外,比较例 3 中的电极活性物质层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 。

[0301] 对于比较例 3,效仿实施例 1 组装三极式纽扣电池,除恒定电流值外,与实施例 1 同样地实施充放电试验,测定放电电容和放电率。比较例 3 的恒定电流值和测定结果如表 4 所示。

[0302] (比较例 4)

[0303] 除使用平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的正极活性物质 LiMn_2O_4 外,采用与比较例 1 相同的方法制备电极活性物质层形成组合物,在与比较例 1 相同的铝箔上进行涂布,使干燥后的电极活性物质层形成组合物的涂装量达到 $30\text{g}/\text{m}^2$,但上述电极活性物质层形成组合物的粘度难以调整,流动性变差,无法按设计进行涂布,无法形成正极活性物质层。因此,无法制备非水电解液二次电池用正极板。

[0304] (实施例 21)

[0305] 作为结着物质生成材料,向 1g 的作为有机物的聚氧化乙烯溶于 9g 的甲醇所得到的溶液中混合 5.0g 的作为含金属元素化合物的双(乙酰丙酮基)钛酸二异丙酯

(Matsumoto Trading Co., Ltd. 制 TC-100), 作为生成不呈现出锂离子插入脱离反应的金属氧化物的原料溶液。接着, 向上原料溶液中混合 7g 的平均粒径为 $4\mu\text{m}$ 的作为负极活性物质粒子的石墨, 用 Excel Auto Homogenizer (株式会社日本精机制作所) 在 7000rpm 的转速下混炼 20 分钟, 以制备电极活性物质层形成组合物。

[0306] 作为集电体, 准备厚度为 $10\mu\text{m}$ 的铜板, 在最终制得的电极活性物质层的重量达到 $15\text{g}/\text{m}^2$ 的量下用涂布器在该集电体的一面侧涂布如上所述地制备的电极活性物质层形成组合物, 形成电极活性物质层形成用涂膜。

[0307] 接着, 将表面形成有电极活性物质层形成用涂膜的集电体设置于惰性气氛 (氮 99.99%) 的电炉 (高温气氛箱式炉, Koyo Thermo Systems Co., Ltd. (光洋サーモシステム株式会社) 制, KB8610N-VP) 内, 在 1 小时内加热至 400°C 为止, 然后将温度保持在 400°C 的状态加热 10 分钟, 制备上述实施方式的非水电解液二次电池用负极板, 上述负极板的集电体上层压有含金属氧化物和负极活性物质粒子的适合作为负极活性物质层的电极活性物质层。然后, 待将上述负极板放置至室温后为止, 通入空气, 取出, 裁成规定的大小 (直径 15mm 的圆板), 作为实施例 21。

[0308] (实施例 22 至 24)

[0309] 实施例 22: 除变更为在表 6 中显示的电极活性物质层形成组合物涂布量外, 与实施例 21 同样地制备负极板, 将其作为实施例 22。

[0310] 实施例 23: 除将所使用的负极活性物质粒子的粒径变更为 $10\mu\text{m}$ 外, 与实施例 21 同样地制备负极板, 将其作为实施例 23。

[0311] 实施例 24: 除将所使用的负极活性物质粒子的粒径变更为 $1\mu\text{m}$, 且变更为在表 6 中显示的电极活性物质层形成组合物涂布量外, 与实施例 21 同样地制备负极体, 将其作为实施例 24。

[0312] 实施例 21 至 24 的电极活性物质层厚度:

[0313] 对于上述实施例 21 至 24, 与实施例 1 同样地测定电极活性物质层的厚度, 计算出平均值。结果在表 6 中显示。

[0314] 实施例 21 至 24 的成膜性的确认:

[0315] 对于上述实施例 21 至 24, 与实施例 1 同样地进行成膜性的确认。结果在表 6 中显示。

[0316] 实施例 21 至 24 的组成分析试验:

[0317] 与实施例 1 中的供试品 1 相同地, 对于实施例 21 至实施例 24, 制备供试品 21 至 24, 使用它们进行组成分析。结果如下所示。

[0318] 在实施例 21 中, 检测出 12 原子% 的 Ti 元素、61 原子% 的 C 元素、27 原子% 的 O 元素。

[0319] 在实施例 22 中, 检测出 12 原子% 的 Ti 元素、61 原子% 的 C 元素、27 原子% 的 O 元素。

[0320] 在实施例 23 中, 检测出 13 原子% 的 Ti 元素、57 原子% 的 C 元素、30 原子% 的 O 元素。

[0321] 在实施例 24 中, 检测出 14 原子% 的 Ti 元素、55 原子% 的 C 元素、31 原子% 的 O 元素。

[0322] 另外,以上结果确认,在实施例 21 至 24 中,电极活性物质层形成用涂膜中所含有的双(乙酰丙酮基)钛酸二异丙酯被热分解,在电极活性物质层中生成氧化钛。

[0323] 实施例 21 至 24 的结晶性评价:

[0324] 另外,与实施例 1 中的供试品 1 相同地,使用实施例 21 至 24 中的供试品 21 至 24,对其结晶性进行评价。其结果与供试品 1 一样,确认在供试品 21 至 24 中电极活性物质层中所含有的金属氧化物(氧化钛)也为不定形(省略 X 射线衍射结果的图示)。

[0325] 实施例 21 至 24 的循环伏安测定试验:

[0326] 为预先确认构成实施例 21 至 24 中的电极活性物质层的金属氧化物(即氧化钛)是否呈现出锂离子插入脱离反应而进行 CV 试验。具体而言,首先在 3V 至 0.03V 扫描电极电位,然后再次恢复至 3V,重复此操作 3 次。扫描速度设定为 1mV/秒。根据显示第 2 次循环结果的循环伏安图可确认存在明显的氧化峰和还原峰。另一方面,用 4 号丝棒将生成上述金属氧化物的原料溶液(添加负极活性物质前的溶液)涂布于铝基板上,在与制备电极时相同的加热条件下加热,对于制得的层压体,采用与上述相同的方法进行 CV 试验。结果确认在显示第 1 次至第 3 次中任一次的循环结果的循环伏安图中不存在峰(电化学反应)。由此可确认实施例 21 至 24 中作为结着物质的氧化钛不呈现出锂离子的插入脱离反应。需要说明的是,上述 CV 试验使用 Bio Logic 社制的 VMP3 实施。

[0327] 实施例 21 至 24 的充放电试验:

[0328] 首先,与实施例 1 的充放电试验相同地制备非水电解液,分别使用作为负极板的实施例 21 至 24 作为工作电极以代替作为正极板使用的实施例 1。然后,与实施例试验电池 1 相同地制备实施例试验电池 21 至 24,将各自的试验电池供以下充放电试验使用。需要说明的是,以下对使用实施例试验电池 21 的充放电试验进行了记载,对于实施例 22 至 24,除变更为在表 7 中显示的恒定电流值外,同样地进行充放电试验。

[0329] (充电试验)

[0330] 在 25℃的环境下,将实施例试验电池 21 以恒定电流(707 μ A)进行恒流充电,至电压达到 0.03V 为止,当上述电压达到 0.03V 后,将电流(放电率:1C)逐渐减少至 5%以下,以恒定电压进行充电,以使电压不低于 0.03V,使之充满电后,中止 10 分钟。需说明的是,在此处,上述“1C”是指使用上述三极式纽扣电池进行恒流放电,在 1 小时内结束放电的电流值(达到放电截止电压的电流值)。另外,将上述恒定电流设定如下:在实施例试验电池 21 的工作电极中,作为活性物质的石墨的理论放电量 372mAh/g 可在 1 小时内进行放电。

[0331] (放电试验)

[0332] 然后,在 25℃的环境下,将充满电后的实施例试验电池 21 以恒定电流(707 μ A)(放电率:1C)进行恒流放电,使电压由 0.03V(满电电压)变为 2.0V(放电截止电压)为止,以电池电压(V)为纵轴、放电时间(h)为横轴制作放电曲线,求出工作电极(实施例 21 的负极用电极板)的放电电容(mAh),换算成上述工作电极的每单位重量下的放电电容(mAh/g)。

[0333] 接着,以如上所述实施的恒定电流(707 μ A)(放电率:1C,放电截止时间:1 小时)下的恒流放电试验为标准,在放电率 50C、100C 下同样地分别进行恒流放电试验,求出各放电率下工作电极的放电电容(mAh),由此换算成每单位重量下的放电电容(mAh/g)。需要说明的是,对于实施例 21 至 24,通过上述放电试验得到的每单位重量下的放电电容(mAh/g)

和放电电容维持率(%)汇总显示于表7中。

[0334] (放电电容维持率(%))的计算)

[0335] 采用与实施例1同样的方法,对于实施例21至24,求出放电电容维持率(%)。结果在表7中显示。另外,在表7的“输出性能评价”栏中,如下评价电极的放电率特性。

[0336] 放电率50C下的放电电容维持率为80%以上、100%以下·····◎

[0337] 放电率50C下的放电电容维持率为50%以上、不足80%·····○

[0338] 放电率50C下的放电电容维持率不足50%·····×

[0339] 实施例21至24中区别于导电材料的碳成分的确认为:

[0340] 对于实施例21,根据上述STEM法对电极活性物质层中的区别于导电材料的碳成分进行如下确认。首先,相对于集电体面,略垂直的截断实施例21,对于电极活性物质层厚度方向的截面,根据STEM法通过碳元素分布图观察碳成分的着色区域,结果确认分散存在有含碳成分的粒径为15nm左右粒子。显示这样的碳成分的着色区域显著小于显示公知的导电材料粒子的着色区域,由此确认区别于导电材料的碳成分存在于实施例21的电极活性物质层中。需要说明的是,对于以下记载的实施例、比较例和参考例,同样通过STEM法的碳元素分布图对电极活性物质层中是否存在有碳成分进行确认。另外,对于实施例22至24,与实施例21同样地对碳成分进行确认。结果在表6中显示。

[0341] 实施例21至24的加工特性评价(弯曲评价):

[0342] 根据基于JIS K 5600-5-1的圆筒形心轴法弯曲试验评价实施例21的加工特性。以电极活性物质层面向外侧弯曲那样的方向将实施例21夹入试验板中,固定试验板的两端,在2秒钟内以恒定速度均匀地弯曲成180度角度,进行圆筒形心轴法弯曲试验,然后目测观察从试验板中取出的实施例1的电极活性物质层面,如下进行评价。需要说明的是,本加工特性评价使用心轴法试验机(型号REF802SEPRO制)实施。另外,对于实施例22至24,与实施例21同样地评价加工特性。结果在表6中显示。

[0343] 未见电极活性物质层面破膜和集电体剥离·····◎

[0344] 可见少许电极活性物质层面破膜或集电体剥离,但作为负极板的使用不存在问题·····○

[0345] 可见电极活性物质层面破膜或集电体剥离,无法作为负极板使用·····×

[0346] 实施例21至24的涂装适用性评价:

[0347] 就实施例21至24而言,对于电极活性物质层形成组合物在集电体上的涂装适用性,在实施负极板的涂布工序后目测观察集电体上形成的涂膜表面,如下进行评价。结果在表6中显示。

[0348] 涂膜表面均匀·····◎

[0349] 确认涂膜表面的一部分存在少许凹凸·····○

[0350] 确认涂膜表面存在条纹或涂斑·····△

[0351] 确认涂膜表面存在不可作为负极板使用的程度的明显条纹或涂斑·····×

[0352] (比较例5)

[0353] 不使用结着物质生成材料,向10g的平均粒径为12 μ m的负极活性物质石墨和

1. 3g 的作为树脂制结着剂的 PVDF (Kureha Corporation 制, KF#1100) 中加入作为溶剂的 NMP (三菱化学社制), 使之分散, 用 Excel Auto Homogenizer (株式会社日本精机制作所) 在 7000rpm 的转数下搅拌 15 分钟, 以使固体成分浓度达到 55% 重量, 制备泥浆状的电极活性物质层形成组合物。

[0354] 然后, 将上述电极活性物质层形成组合物涂布于作为负极集电体使用的厚度为 10 μm 的铜箔上, 使干燥后的电极活性物质层形成组合物的涂装量达到 65g/m², 用烤箱将其在 70℃ 的空气氛下进行干燥, 在集电体上形成负极板用电极活性物质层。

[0355] 此外, 使用辊压机进行挤压, 使形成的电极活性物质层的厚度达到约 85 μm , 然后裁成规定的大小 (直径 15mm 的圆板), 于 70℃ 真空干燥 300 分钟, 制备负极板, 将其作为比较例 5。

[0356] (比较例 6 至 9)

[0357] 除所使用的负极活性物质粒子的粒径如表 5 所示, 且将电极活性物质层形成组合物在集电体上的涂布量、电极活性物质层的厚度按表 6 所示进行变更外, 采用与比较例 5 相同的方法制备负极板, 作为比较例 6 至 9。

[0358] 对于如上制得的比较例 5 至 9, 效仿实施例 21 进行充放电试验。充放电试验结果在表 7 中显示。需要说明的是, 充放电试验采用与上述实施例试验电池 21 相同的方法制备比较例试验电池 5 至 9。但是, 比较例电池 6 至 9 由于成膜性差, 所以无法组装纽扣电池, 无法正确实施充放电试验。对于比较例试验电池 5, 除变更为在表 7 中显示的恒定电流值外, 与实施例 19 同样地进行充放电试验。比较例 5 的结果在表 7 中显示。

[0359] 另外, 对于比较例 5 至 9, 与实施例 19 同样地进行成膜性评价、加工特性评价、涂装适用性评价。结果在表 6 中显示。需要说明的是, 就比较例 7 至 9 而言, 涂装适用性差, 结果无法正确评价加工特性。

[0360] (参考例 1)

[0361] 除将加热工序中的加热条件如下变更外, 与实施例 21 同样地形成负极板, 制得除电极活性物质层中不含有碳成分外内容与实施例 21 相同的参考例 1: 即在惰性气氛 (氮) 下于 1 小时内加热至 400℃ 为止, 然后将温度维持在 400℃ 的状态加热 10 分钟, 接着待放置至室温为止后, 通入空气, 取出, 再次在氢还原气氛 (氢浓度 4%、氮浓度 96%) 下于 1 小时内加热至 400℃ 为止, 在 400℃ 的状态保持 10 分钟, 待放置至室温为止后, 通入空气, 取出。

[0362] 对于参考例 1, 与实施例 21 同样地进行电极活性物质层的膜厚度测定、成膜性评价、结着物质的结晶性评价、有无碳成分的确证、CV 试验、加工特性评价、涂装适用性评价。结果可知, 对于加工特性, 虽然作为电极的特性不存在问题, 但略低于实施例 21 至 24。

[0363] 以上示出的正极板的实施例 1 至 20 以及比较例 1 至 4 的结果显示, 实施例 1 至 20 以及比较例 3 在放电率为 1C 的情况下其放电电容维持率在约 100%, 而当提高放电率时, 实施例都维持高放电电容, 与之相对的是比较例 3 的放电电容维持率显著降低。

[0364] 另外, 比较例 2 除在电极活性物质层中未形成金属氧化物外, 与实施例 1 同样地形成, 但成膜性差, 电极活性物质层剥落, 无法形成正极板。由此确认电极活性物质层中的金属氧化物确实作为结着物质发挥作用。

[0365] 此外, 比较例 1 和比较例 4 虽然使用了现有的树脂制结着剂, 但所使用的正极活性物质粒子的粒径小至 5 μm 以下, 电极活性物质层形成组合物的粘度难以调整, 结果无法制

备正极板。与之相对的是,在上述实施方式的实施例中显示出如下结果:即使所使用的正极活性物质粒子的粒径为 $5\mu\text{m}$ 以下,仍可良好地形成正极板,且得到的正极板的放电电容维持率非常高。

[0366] 另外,以上示出的负极板的实施例 21 至 24 以及比较例 5 至 9 的结果显示,实施例 21 至 24 的输出输出特性非常优异。另外,实施例 21 至 24 虽然将结着物质由树脂制成分变更为金属氧化物,但对于成膜性、加工特性,确认品质如以往那样优异。此外,对于涂装适用性,在实施例中无论所使用的活性物质的粒径大小如何,均显示出优异的性质,与之相对的是,虽然在使用 $12\mu\text{m}$ 粒径的负极活性物质的比较例 5 和 6 中显示出适度的涂装适用性,但当所使用的活性物质的粒径为 $10\mu\text{m}$ 以下时,显示涂装适用性均变差。结果确认,根据上述实施方式,即使是目前难以使用的粒径小的负极活性物质也可良好的使用。需要说明的是,在除不含有碳成分外与实施例 21 相同的参考例 1 中,确认在电池中的使用不存在问题的程度下显示出略低于实施例 21 至 24 的加工特性。

[0367] 如上所述,实施例 21 至 24 的负极板与比较例 5 至 9 相比,显示出非常优异的输出输入特性,由此可理解为当在非水电解液二次电池中使用含有在上述实施方式中说明的电极板的负极板时,上述电池的输出输入特性如愿提高。

[0368] 如上所述,确认上述实施方式的非水电解液二次电池用电极板在正极板、负极板的任一方中均显示出非常高的放电电容维持率,因此具备非常高的放电率特性。由此推测充电率特性同样也高。即,根据上述充放电试验确认上述实施方式的电极板的输出输入特性优异。另外,就加工特性评价而言,作为上述实施方式的电极板的评价,特别使用负极板的实施例进行评价。如所述评价结果所示的优异性质不仅仅限于含有在上述实施方式中说明的电极板的负极板,在含有在上述实施方式中说明的电极板的正极板中也显示出同样的性质。因此,在非水电解液二次电池中,通过将在上述实施方式中说明的电极板用作正极板和 / 或负极板,可提供显示出比目前优异的放电率特性的优异的非水电解液二次电池。

[0369] 另外,以上记载的实施例均依据在上述实施方式中说明的制备方法实施。在上述实施方式中说明的非水电解液二次电池用电极板的制备方法不像目前那样需要挤压工序,由非常简易的工序构成。而且,由于不像目前那样使用树脂制结着剂,而在电极活性物质层形成组合物中含有结着物质的前体,所以无论电极活性物质粒子的粒径如何,均可调整为所需粘度的涂布液。因此确认在集电体上的涂装操作非常容易。另外,显示若为在上述实施方式中说明的制备方法,则可制备具有如目前那样厚度的电极活性物质层的电极板,或可制备具有非常薄的厚度的电极活性物质层的电极板。此外,如上所述,显示通过上述实施方式说明的制备方法制得的电极板显示出非常令人满意的放电率。

[0370] [表 1]

[0371]

		正极活性物质 (LiMn_2O_4) 粒径	含金属化合物或有机金属化合物		溶剂		所添加的有机物	
			种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量
实施例	1	4 μm	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	10g	乙醇	20g	聚乙二醇	10g
	2	4 μm	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.4g	甲醇	5g	聚乙二醇	10g
	3	0.3 μm	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	10g	乙醇	20g	聚乙二醇	10g
	4	10 μm	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	10g	乙醇	20g	聚乙二醇	10g
	5	1 μm	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{TC100}$	2g/23g	乙醇	35g	乙基纤维素	5g
	6	1 μm	$\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4g	甲醇	16g	乙基纤维素	10g
	7	1 μm	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12g	乙醇	16g	—	—
	8	1 μm	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4g	水/甲醇	13g/3g	淀粉	5g
	9	1 μm	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6g	甲醇/丙酮	10g/5g	醋酸纤维素	5g
	10	1 μm	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7g	甲醇	15g	剥离剂	10g
	11	1 μm	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{TC100}$	5g/5g	甲醇	15g	热封结着材料	7g
	12	1 μm	$(\text{CH}_3\text{COCH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{O})_2\text{Co}$	9g	甲醇/甲苯	15g/10g	苯酚树脂	10g
	13	1 μm	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9g	甲醇/二甲苯	10g/10g	丙烯酸改性树脂	8g
	14	1 μm	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7g	甲醇	20g	环氧树脂	5g
	15	1 μm	$\text{Y}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11g	甲醇	15g	聚乙二醇	10g
	16	1 μm	$\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_4$	6g	甲醇	25g	聚乙二醇	10g
	17	0.3 μm	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	10g	乙醇	20g	聚乙二醇	10g
	18	1 μm	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	10g	乙醇	20g	聚乙二醇	10g
	19	1 μm	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	10g	乙醇	20g	聚乙二醇	10g
	20	1 μm	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	10g	乙醇	20g	聚乙二醇	10g
比较例	1	4 μm	(*1)	—	NMP	—	—	—
	2	4 μm	—	—	乙醇	20g	聚乙二醇	10g
	3	10 μm	(*1)	—	NMP	—	—	—
	4	1 μm	(*1)	—	NMP	—	—	—

[0372] *1 作为结着材料使用 PVDF (1.3g)。

[0373] ** 在所有的实施例和比较例中与实施例 1 一样均使用乙炔黑 (1.5g) 和碳纤维 (0.1g)。

[0374] *** 正极活性物质的添加量均为 10g。

[0375] [表 2]

[0376]

	电极活性物质层 形成溶液涂布量 (g/m ²) (*1)	电极活性物质 层的膜厚	成膜性	结着物质 (结着材料)	结着物质的 结晶性评价	电极活性物质 中的碳成分	CV 试验 (*2)
实施例 1	15	24μm	良好	氧化铁	无定形	有	无
实施例 2	5	7μm	良好	氧化铁	无定形	有	无
实施例 3	19	26μm	良好	氧化铁	无定形	有	无
实施例 4	23	40μm	良好	氧化铁	无定形	有	无
实施例 5	30	37μm	良好	氧化铁与氧化钛 的复合物	无定形	有	无
实施例 6	5	12μm	良好	氧化锂	无定形	有	无
实施例 7	4	8μm	良好	氧化镍	无定形	有	无
实施例 8	2	10μm	良好	氧化镁	无定形	有	无
实施例 9	3	8μm	良好	氧化铜	无定形	有	无
实施例 10	3	12μm	良好	氧化钙	无定形	有	无
实施例 11	5	12μm	良好	氧化铬与氧化钛 的复合物	无定形	有	无
实施例 12	5	14μm	良好	氧化钴	无定形	有	无
实施例 13	5	14μm	良好	氧化锰	无定形	有	无
实施例 14	3	10μm	良好	氧化锌	无定形	有	无
实施例 15	12	18μm	良好	氧化钪	无定形	有	无
实施例 16	3	10μm	良好	氧化锆	无定形	有	无
实施例 17	1	500nm	良好	氧化铁	无定形	有	无
实施例 18	13	21μm	良好	氧化铁	无定形	有	无
实施例 19	7	12μm	良好	氧化铁	无定形	有	无
实施例 20	3	4μm	良好	氧化铁	无定形	有	无
比较例 1	30	n.t.	差	树脂制结着 材料	n.t.	n.t.	n.t.
比较例 2	20	n.t.	差	—	n.t.	n.t.	n.t.
比较例 3	30	30μm	良好	树脂制结着 材料	—	—	—
比较例 4	30	n.t.	n.t.	树脂制结着 材料	n.t.	n.t.	n.t.

[0377] *1 表示最终制得的电极活性物质层的每单位面积下的重量。

[0378] *2 当结着物质不呈现出锂的插入脱离反应时评价为“无”。

[0379] [表 3]

[0380]

实施例	每单位面积下的 正极活性物质的重量 (mg/1.77cm ²)	放电率	恒定电流	放电电容 (mAh/g)	放电电容维持率	输出性能评价
实施例 1	2.31	1C	245μA	91	—	◎
		50C	12.2mA	90	99%	
		100C	24.5mA	87	96%	
实施例 2	0.77	1C	80μA	91	—	◎
		50C	4.0mA	89	98%	
		100C	8.0mA	88	97%	
实施例 3	2.88	1C	305μA	91	—	◎
		50C	15.3mA	91	100%	
		100C	30.5mA	90	99%	
实施例 4	3.49	1C	369μA	91	—	◎
		50C	18.5mA	87	96%	
		100C	36.9mA	75	82%	
实施例 5	4.5	1C	476μA	91	—	◎
		50C	23.8mA	83	91%	
		100C	47.6mA	69	76%	
实施例 6	0.72	1C	110μA	91	—	○
		50C	5.5mA	49	54%	
		100C	11.1mA	33	36%	
实施例 7	0.6	1C	91μA	91	—	○
		50C	4.6mA	54	59%	
		100C	9.1mA	30	33%	
实施例 8	0.3	1C	46μA	91	—	◎
		50C	2.3mA	60	66%	
		100C	4.6mA	26	29%	
实施例 9	0.47	1C	61μA	91	—	◎
		50C	3.1mA	67	74%	
		100C	6.1mA	33	36%	
实施例 10	0.46	1C	59μA	91	—	◎
		50C	3.0mA	80	88%	
		100C	6.0mA	66	73%	
实施例 11	0.76	1C	99μA	91	—	◎
		50C	4.9mA	77	85%	
		100C	9.9mA	65	71%	
实施例 12	0.71	1C	92μA	90	—	◎
		50C	4.6mA	68	76%	
		100C	9.2mA	37	41%	

[0381] *1 将实施例挖成直径 15mm 的圆板时的正极活性物质的重量 (mg/1.77cm²)

[0382] [表 4]

[0383]

实施例	每单位面积下的 正极活性物质的重量 (mg/1.77cm ²)	放电率	恒定电流	放电电容 (mAh/g)	放电电容维持率	输出性能评价
实施例 13	0.78	1C	101μA	91	—	◎
		50C	5.1mA	65	71%	
		100C	10.1mA	20	22%	
实施例 14	0.48	1C	62μA	91	—	◎
		50C	3.1mA	59	65%	
		100C	6.2mA	28	28%	
实施例 15	1.87	1C	243μA	91	—	◎
		50C	12.2mA	82	90%	
		100C	24.3mA	71	78%	
实施例 16	0.47	1C	61μA	90	—	◎
		50C	3.1mA	62	69%	
		100C	6.1mA	22	24%	
实施例 17	0.17	1C	22μA	91	—	◎
		50C	1.1mA	91	100%	
		100C	2.2mA	91	100%	
实施例 18	1.97	1C	256μA	90	—	◎
		50C	12.8mA	90	100%	
		100C	25.6mA	82	91%	
实施例 19	1.11	1C	144μA	91	—	◎
		50C	7.2mA	91	100%	
		100C	14.4mA	89	98%	
实施例 20	0.47	1C	61μA	91	—	◎
		50C	3.1mA	91	100%	
		100C	6.1mA	91	100%	
比较例 1	—	1C	n.t.	n.t.	n.t.	×
		50C	n.t.	n.t.	n.t.	
		100C	n.t.	n.t.	n.t.	
比较例 2	—	1C	n.t.	n.t.	n.t.	×
		50C	n.t.	n.t.	n.t.	
		100C	n.t.	n.t.	n.t.	
比较例 3	5.5	1C	351μA	91	—	△
		50C	17.55mA	28	31%	
		100C	35.10mA	13	14%	
比较例 4	—	1C	n.t.	n.t.	n.t.	×
		50C	n.t.	n.t.	n.t.	
		100C	n.t.	n.t.	n.t.	

[0384] *1 将实施例或比较例挖成直径 15mm 的圆板时的正极活性物质的重量 (mg/1.77cm²)

[0385] [表 5]

[0386]

		负极活性物质 (石墨) 粒径	结着物质生成材料		溶剂		所添加的有机物	
			种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量
实施例	21	4 μm	双(乙酰丙酮基) 钛酸二异丙酯	5g	甲醇	9g	聚氧化乙烯	1g
	22	4 μm	双(乙酰丙酮基) 钛酸二异丙酯	5g	甲醇	9g	聚氧化乙烯	1g
	23	10 μm	双(乙酰丙酮基) 钛酸二异丙酯	5g	甲醇	9g	聚氧化乙烯	1g
	24	1 μm	双(乙酰丙酮基) 钛酸二异丙酯	5g	甲醇	9g	聚氧化乙烯	1g
比较例	5	12 μm	— (PVDF 树脂)	(1.3g)	NMP	—	—	—
	6	12 μm	— (PVDF 树脂)	(1.3g)	NMP	—	—	—
	7	10 μm	— (PVDF 树脂)	(1.3g)	NMP	—	—	—
	8	4 μm	— (PVDF 树脂)	(1.3g)	NMP	—	—	—
	9	1 μm	— (PVDF 树脂)	(1.3g)	NMP	—	—	—
参考例	1	4 μm	双(乙酰丙酮基) 钛酸二异丙酯	5g	甲醇	9g	聚氧化乙烯	—

[0387] [表 6]

[0388]

	电极活性物质 层形成溶液 涂布量 (g/m^2) (*1)	电极活性 物质层的 膜厚	成膜性	结着物质 (结着材料)	结着物质 的结晶性	电极活性物质 中区别于导电 材料的碳成分	CV 试验 (锂离子插入脱离) (*2)	加工 特性	涂 装 适 用 性
实施例 21	15	28 μm	良好	氧化钛	无定形	有	无	○	○
实施例 22	54	62 μm	良好	氧化钛	无定形	有	无	○	○
实施例 23	15	29 μm	良好	氧化钛	无定形	有	无	○	○
实施例 24	2	5 μm	良好	氧化钛	无定形	有	无	○	○
比较例 5	65	85 μm	良好	树脂性结 着材料	n.t.	n.t.	n.t.	○	○
比较例 6	15	30 μm	差	树脂性结 着材料	n.t.	n.t.	n.t.	○	○
比较例 7	15	29 μm	差	树脂性结 着材料	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.	△
比较例 8	15	30 μm	差	树脂性结 着材料	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.	×
比较例 9	2	5 μm	差	树脂性结 着材料	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.	×
参考例 1	15	28 μm	良好	氧化钛	无定形	无	无	○	○

[0389] (*1) 表示最终制得的电极活性物质层的每单位面积下的重量。

[0390] (*2) 当结着物质不呈现出锂的插入脱离反应时评价为“无”。

[0391] [表 7]

[0392]

实施例	每单位面积 下的负极活 性物质的重 量 (mg/1.77cm ²) *2	放电率	恒定电流	放电电容 (mAh/g)	放电电容 维持率 (%)	输出性能 评价
实施例 21	1.9	1C	707μA	367	—	◎
		50C	35.3mA	352	96%	
		100C	70.7mA	338	92%	
实施例 22	6.7	1C	2.48mA	365	—	○
		50C	124mA	257	70%	
		100C	248mA	6	0%	
实施例 23	1.9	1C	710μA	367	—	◎
		50C	35.5mA	357	97%	
		100C	71.0mA	344	94%	
实施例 24	0.5	1C	185μA	368	—	◎
		50C	9.3mA	368	100%	
		100C	18.5mA	368	100%	
比较例 5	10	1C	3.7mA	364	—	×
		50C	185mA	4	0%	
		100C	370mA	0	0%	
比较例 6	由于成膜性差的缘故 产生认为是凝集物所引起的条纹					
比较例 7	由于成膜性差的缘故 产生认为是凝集物所引起的条纹					
比较例 8	由于成膜性差的缘故 产生认为是凝集物所引起的条纹					
比较例 9	由于成膜性差的缘故 产生认为是凝集物所引起的条纹					

[0393] *2 将各实施例、比较例挖成直径 15mm 的圆板时所含有的活性物质粒子的重量 (mg/1.77cm²)

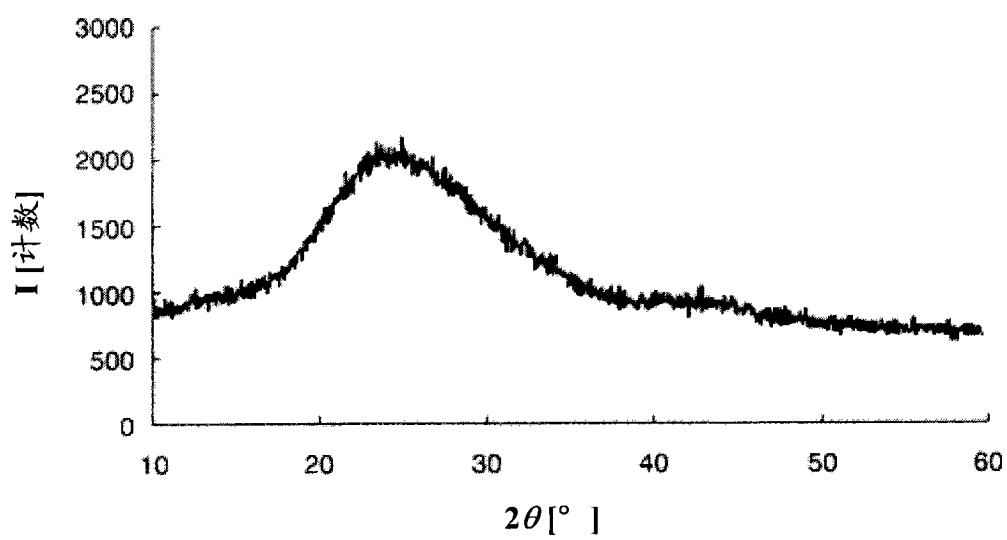


图 1

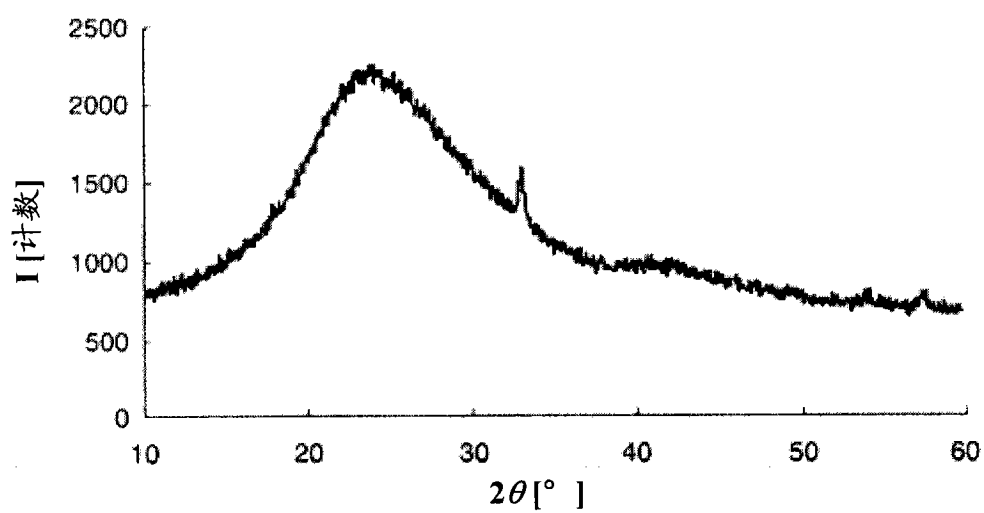


图 2

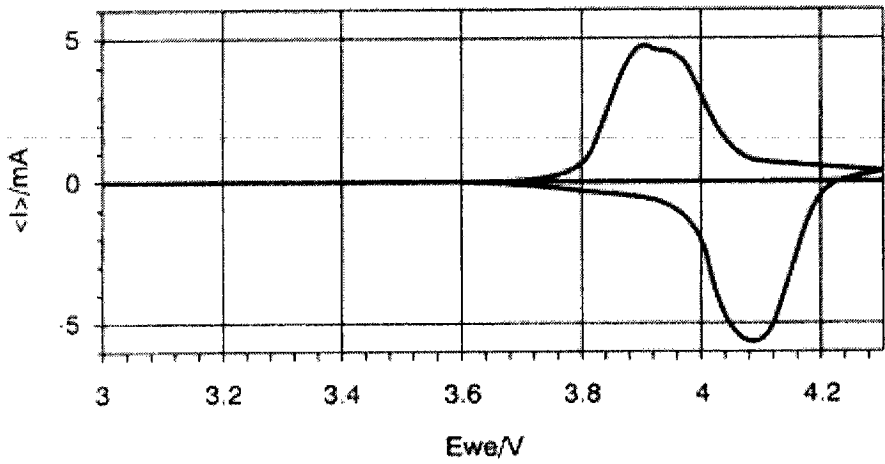


图 3

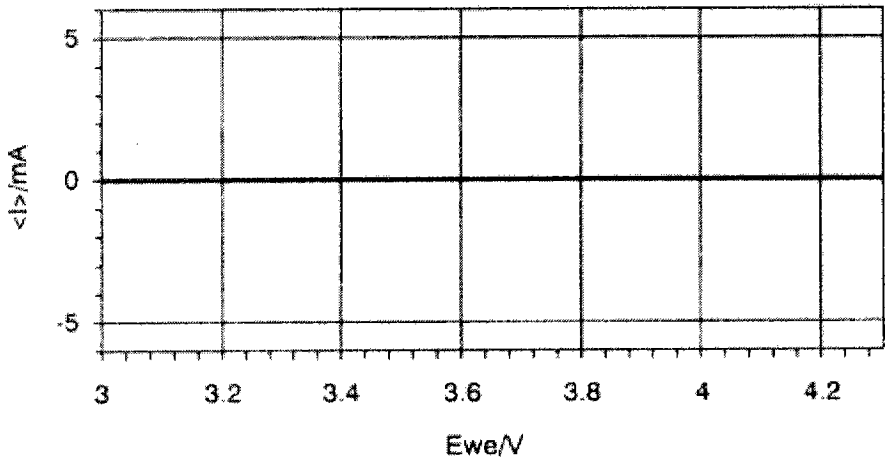


图 4

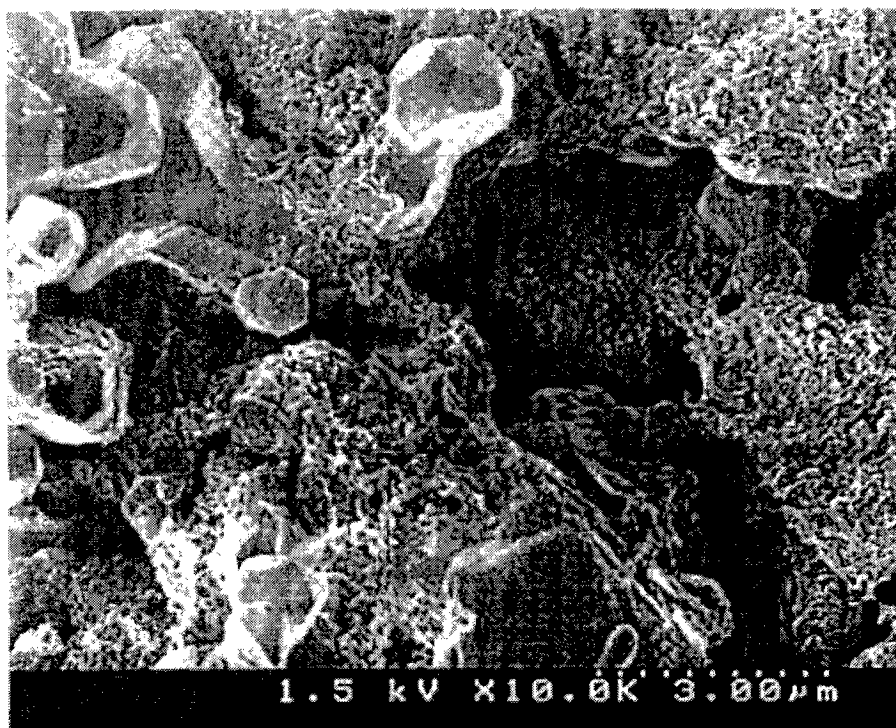


图 5

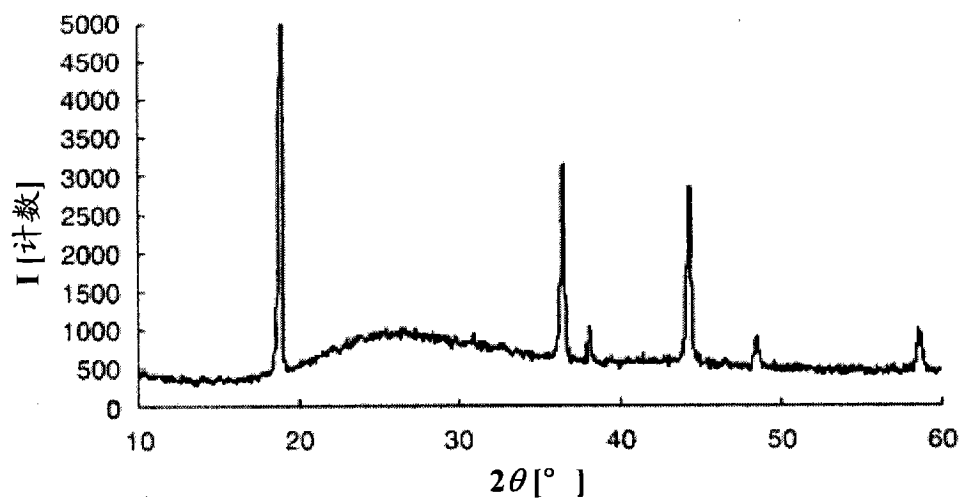


图 6

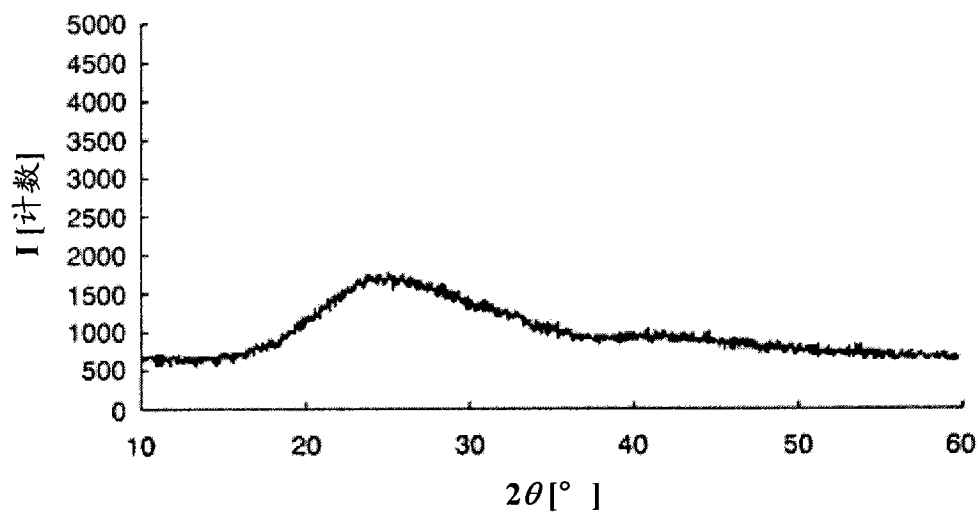


图 7

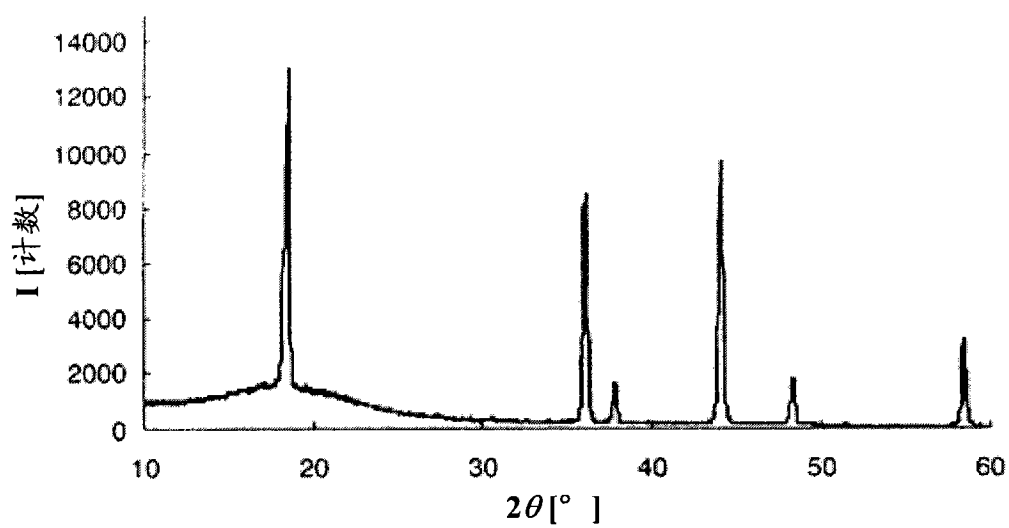


图 8

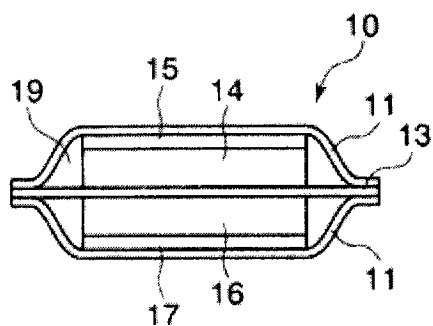


图 9A



图 9B