

(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
2013年10月24日(24.10.2013)



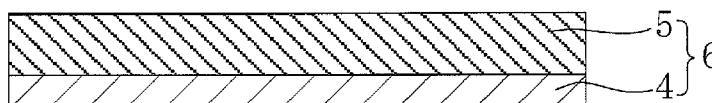
(10) 国際公開番号
WO 2013/157458 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/1399 (2010.01)
H01M 4/137 (2010.01) H01M 4/60 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/060814
- (22) 国際出願日: 2013年4月10日(10.04.2013)
- (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 2012-094605 2012年4月18日(18.04.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 岸田 勇二(KISHIDA Yuji); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 奥村 亮(OKUMURA Ryo); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 尾上 智章(ONOUE Tomoaki); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 佐藤 正春(SATO Masaharu); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 國弘 安俊(KUNIHIRO Yasutoshi); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14-10 サムティ新大阪フロントビル10階 Osaka (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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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), 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))

(54) Title: ELECTRODE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAID ELECTRODE, AND SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 電極と該電極の製造方法、及び二次電池



(57) Abstract: A positive electrode (6) has a positive electrode collector (4) and a positive electrode active material layer (5) formed on the surface of the positive electrode collector (4). The positive electrode active material layer (5) is formed principally from organic compounds. The positive electrode collector (4) is formed from a metal foil containing a valve-action metal. The surface of the metal foil is provided with: an oxide film formation portion which is alkali-treated using an active material paste having the pH adjusted to 8 to 11, and which has an oxide film formed thereon; and an oxide film non-formation portion on which the oxide film is not formed. An organic radical compound including a stable radical group, a rubeanic acid compound having a rubeanic acid structure, and a dione compound having a dione structure are preferably used as the organic compounds. A secondary cell is obtained using the positive electrode (6) of such description. A long-cycle-life secondary cell that is capable of maintaining a high output even upon repeated charging/discharging and that has excellent cycle characteristics is thereby obtained.

(57) 要約: 正極6は、正極集電体4と、該正極集電体4の表面に形成された正極活物質層5とを有している。正極活物質層5は有機化合物を主体として形成されている。正極集電体4は弁作用金属を含有した金属箔で形成され、かつ金属箔の表面は、pHが8~11に調製された活物質ペーストを使用してアルカリ処理され、酸化皮膜が形成された酸化皮膜形成部位と前記酸化皮膜が形成されていない酸化皮膜非形成部位とを備えている。有機化合物は、安定ラジカル基を含有した有機ラジカル化合物、ルベアン酸構造を有するルベアン酸化化合物、及びジオン構造を有するジオン化合物を使用するのが好ましい。この正極6を使用して二次電池を得る。これにより充放電を繰り返しても高出力が維持可能でサイクル特性の良好な長サイクル寿命の二次電池を実現する。



WO 2013/157458 A1

明 細 書

発明の名称：電極と該電極の製造方法、及び二次電池

技術分野

[0001] 本発明は電極と該電極の製造方法、及び二次電池に関し、より詳しくは電極活物質の主体が有機化合物で形成された電極とその製造方法、及びこの電極を使用した二次電池に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラ等の携帯用電子機器の市場拡大に伴い、これら電子機器のコードレス電源としてエネルギー密度が大きく高出力化が可能で長サイクル寿命の二次電池が待望されている。

[0003] そして、このような要求に応えるべく、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンを荷電担体とし、その電荷授受に伴う電気化学反応を利用した二次電池が開発されている。特に、リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が大きく、車載用バッテリーとしても広く普及しつつある。

[0004] ところで、二次電池の構成要素のうち電極活物質は、充電反応、放電反応という電池電極反応に直接寄与する物質であり、二次電池の中心的役割を有する。すなわち、電池電極反応は、電解質中に配された電極と電氣的に接続された電極活物質に対し電圧を印加することにより、電子の授受を伴って生じる反応であり、電池の充放電時に進行する。したがって、上述したように電極活物質は、システム的には、二次電池の中心的役割を有する。

[0005] そして、上記リチウムイオン二次電池では、正極活物質としてリチウム含有遷移金属酸化物、負極活物質として炭素材料を使用し、これらの電極活物質に対するリチウムイオンの挿入反応、及び脱離反応を利用して充放電を行っている。

[0006] しかしながら、リチウムイオン二次電池は、正極におけるリチウムイオンの移動が律速となるため、充放電の速度が制限されるという問題があった。すなわち、上述したリチウムイオン二次電池では、電解質や負極に比べて正

極の遷移金属酸化物中でのリチウムイオンの移動速度が遅く、このため正極での電池反応速度が律速となって充放電速度が制限され、その結果、高出力化や充電時間の短時間化には限界があった。

[0007] そこで、このような課題を解決すべく、近年、有機ラジカル化合物や有機イオウ化合物を電極活物質に使用した二次電池の研究・開発が盛んに行われている。

[0008] 例えば、有機ラジカル化合物を電極活物質に使用した先行技術文献としては、特許文献1が知られている。

[0009] この特許文献1には、ニトロキシルラジカル化合物、オキシラジカル化合物、及び窒素原子上にラジカルを有する窒素ラジカル化合物を使用した二次電池用活物質が開示されている。

[0010] 有機ラジカル化合物は、反応する不対電子がラジカル原子に局在化して存在するため、反応部位の濃度を増大させることができ、これにより高容量の二次電池の実現を期待することができる。また、ラジカルは反応速度が速いので、安定ラジカルの酸化還元反応を利用して充放電を行うことにより、充電時間を短時間で完了させることが可能と考えられる。

[0011] そして、この特許文献1では、ラジカルとして安定性の高いニトロキシルラジカルを使用した実施例が記載されており、例えば、ニトロニルニトロキシド化合物を含む電極層を正極とし、リチウム貼り合わせ銅箔を負極とした二次電池を作製し、繰り返し充放電したところ、10サイクル以上にわたって充放電が可能であることが確認されている。

[0012] また、有機イオウ化合物を電極活物質に使用した先行技術文献としては、特許文献2及び3が知られている。

[0013] 特許文献2には、正極材料である有機イオウ化合物が充電状態でS-S結合を有すると共に、正極の放電時にはS-S結合が開裂し、金属イオンを有する有機イオウ金属塩を形成した新規な金属-イオウ型電池セルが提案されている。

[0014] この特許文献2では、有機イオウ化合物として、一般式(1')で表され

るジスルフィド系の有機化合物（以下、「ジスルフィド化合物」という。）
を使用している。

[0015] $R-S-S-R \dots (1')$

[0016] ここで、Rは脂肪族有機基又は芳香族有機基を示し、各々は同一又は異なる場合を含んでいる。

[0017] ジスルフィド化合物は、2電子反応が可能であり、還元状態（放電状態）でS-S結合が開裂し、これにより有機チオレート（R-SH）を形成する。そして、この有機チオレートは酸化状態（充電状態）でS-S結合を形成し、一般式（1'）で示すジスルフィド化合物に還元する。つまり、ジスルフィド化合物は結合エネルギーの小さなS-S結合を形成するため、反応による結合と開裂を利用して可逆的な酸化還元反応が生じ、これにより充放電を行うことができる。

[0018] また、特許文献3には、次式（2'）：



で示される構造単位を有し、リチウムイオンと結合可能なルベアン酸やルベアン酸ポリマーを含む電池用電極が提案されている。

[0019] 一般式（2'）で表されるジチオン構造を含有したルベアン酸やルベアン酸ポリマーは、還元時にリチウムイオンと結合し、酸化時に前記結合したリチウムイオンを放出する。このようなルベアン酸又はルベアン酸ポリマーの可逆的な酸化還元反応を利用することによって充放電を行うことができる。

[0020] この特許文献3では、正極活物質にルベアン酸を使用した場合、二電子反応が可能であり、常温で400Ah/kgの容量密度を有する二次電池を得ている。

[0021] 一方、二次電池の電極としては、例えば、電極活物質を含有した活物質ペーストを作製し、該活物質ペーストをAl等の耐酸性皮膜を有する金属箔からなる電極集電体に塗工し、電極集電体の表面に電極活物質層を形成したものが知られている。

[0022] そして、この種の電極の作製方法としては、電極集電体がアルカリ等で腐

食されるのを抑制する観点から、活物質ペーストを酸性に保持したり、非水系溶剤を使用する方法が知られている。

[0023] 例えば、特許文献4には、一般式 $Li [Li_x (Ni_y M_{1-y})_{1-x}] O_2$ (ただし、 x は0.01~0.10、 y は0.5~0.8、 M はCo、Mn、Al、Mg、Ti、Fe、Cr、Si、Zrから選ばれる少なくとも1種の元素) で表される非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、前記正極活物質をpHが3.0~6.0の酸性溶液を用いて中和処理した後、水洗により中和生成物を除去するようにした非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法が提案されている。

[0024] この特許文献4は、正極活物質の表面に存在するアルカリ成分を除去することにより、正極集電体であるAl箔の腐食を抑制しようとしている。

[0025] また、特許文献5には、アルカリにより腐食し得る金属箔集電体に、アルカリ性の活物質ペーストを用いて活物質層が形成された電極を備える二次電池の製造方法であって、前記電極を形成する電極形成工程を備え、前記電極形成工程は、前記金属箔集電体に前記活物質ペーストを塗工する塗工工程と、前記金属箔集電体に塗工された前記活物質ペーストを乾燥させる乾燥工程と、前記塗工工程後、前記乾燥工程の直前までの間、前記金属箔集電体を12℃以下の低温に保つ低温保持工程とを有する二次電池の製造方法が提案されている。

[0026] この特許文献5では、金属箔集電体に活物質ペーストを塗工した後、該活物質ペーストを乾燥させるまでの間、金属箔集電体を12℃以下の低温に保つことにより、塗工工程から乾燥工程の直前までの期間中に、活物質ペーストのアルカリと金属箔集電体との反応をし難くし、これによりアルカリにより金属箔集電体が腐食するのを抑制し、金属箔集電体上に電気絶縁性の皮膜が形成されるのを抑制しようとしている。

先行技術文献

特許文献

[0027] 特許文献1：特開2004-207249号公報（段落番号〔0278〕～〔

0282])

特許文献2：米国特許第4833048号公報（請求項1、第5欄第20行目～同欄第28行目）

特許文献3：特開2008-147015号公報（請求項1、段落番号〔0011〕、図3、図5）

特許文献4：特開2009-230863号公報（請求項1、段落番号〔0014〕～〔0018〕、図1、図3）

特許文献5：特開2007-042370号公報（請求項1、段落番号〔0010〕）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0028] 特許文献1～3では、電極活物質として特定の有機化合物を使用することにより、高容量で高出力の二次電池が実現可能であり、これら有機化合物を電極活物質に使用した場合の有用性について記載されている。

[0029] このように特定の有機化合物を電極活物質に使用することにより、大電流で充放電を行うことは可能であるが、そのためには電極の内部抵抗を小さくすることが要請される。

[0030] しかしながら、特許文献4や特許文献5では、正極活物質を酸性処理したり、活物質ペーストの塗工後に金属箔集電体を低温で保持することにより、電極形成時に生じる金属箔集電体の腐食を抑制しようとしたものであり、電極の内部抵抗を低下させようとしたものではなく、また、電極活物質に有機化合物を使用したものでもない。

[0031] このように従来では、電極の内部抵抗を十分に小さくしようとしたものが存在せず、大電流で充放電が可能な有機化合物を電極活物質に使用しても、未だ有機化合物の特性を十分に発揮させた二次電池を実現できていない状況にある。

[0032] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、充放電を繰り返しても高出力が維持可能でサイクル特性の良好な長サイクル寿命の二次電池

を得ることができる電極とその製造方法、及びこれを使用した二次電池とその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0033] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を行ったところ、弁作用金属を含有した金属箔からなる集電体にアルカリ処理を施し、集電体の表面が、酸化皮膜が形成された酸化皮膜形成部位と前記酸化皮膜が形成されていない酸化皮膜非形成部位とを有することにより、活物質層と集電体との密着性が向上し、これにより内部抵抗を低下させることができ、その結果、充放電を繰り返しても高出力を維持することができるサイクル特性の良好な二次電池用の電極を得ることができるという知見を得た。

[0034] 本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係る電極は、集電体と、該集電体の表面に形成された活物質層とを有し、前記活物質層は、有機化合物を主体とすると共に、前記集電体が、弁作用金属を含有した金属箔で形成され、前記金属箔の表面は、酸化皮膜が形成された酸化皮膜形成部位と前記酸化皮膜が形成されていない酸化皮膜非形成部位とを有していることを特徴としている。

[0035] また、本発明の電極は、前記金属箔は、アルカリ処理がなされているのが好ましい。

[0036] さらに、本発明の電極は、前記有機化合物が、安定ラジカル基を含有した有機ラジカル化合物、ルベアン酸構造を有するルベアン酸化合物、及びジオン構造を有するジオン化合物のうちの少なくとも1種を含むのが好ましい。

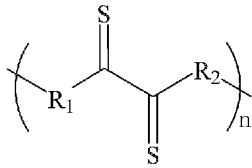
[0037] また、本発明の電極は、前記有機ラジカル化合物が、ニトロキシルラジカル系化合物であるのが好ましい。

[0038] さらに、本発明の電極は、前記ニトロキシルラジカル系化合物が、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシラジカルを分子構造中に含んでいるのが好ましい。

[0039] また、本発明の電極は、前記ルベアン酸化合物が、一般式

[0040]

[化4]

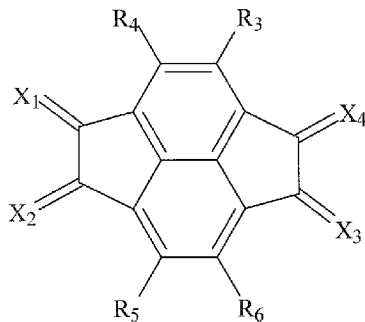


[0041] で表わされるのが好ましい。

[0042] ここで、式中、 n は1以上の整数であり、 R_1 及び R_2 は、水素原子、置換若しくは無置換のイミノ基、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアリーレン基のうちの少なくともいずれか1種を示し、 R_1 及び R_2 は同一の場合を含んでいる。

[0043] また、本発明の電極は、前記ジオン化合物が、一般式

[0044] [化5]



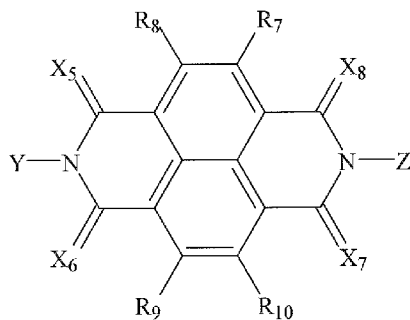
[0045] で表わされるのが好ましい。

[0046] ここで、式中、 $X_1 \sim X_4$ のうちの少なくとも2つ以上が酸素原子であり、 $R_3 \sim R_6$ 、及び前記酸素原子以外の $X_1 \sim X_4$ は、水素原子、水酸基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアリールオキシ基、置換若しくは無置換のアリールアミノ基、置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、置換若しくは無置換のチオアリール基、置換若しくは無置換のチオアルキル基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換のホルミル基、置換若しくは無置換のシリル基、置換若しくは無置換のボリル基、置換若しくは無置換のスタンニル基、置

換若しくは無置換のシアノ基、置換若しくは無置換のニトロ基、置換若しくは無置換のニトロソ基、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のイミノ基、置換若しくは無置換のカルボキシル基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、置換若しくは無置換のエステル、置換若しくは無置換のチオエステル、置換若しくは無置換のエーテル、置換若しくは無置換のチオエーテル、置換若しくは無置換のアミン、置換若しくは無置換のアミド、置換若しくは無置換のスルホン、置換若しくは無置換のチオスルホニル、置換若しくは無置換のスルホンアミド、置換若しくは無置換のイミン、置換若しくは無置換のアゾ基のうちの少なくともいずれか1種を示し、これら $R_3 \sim R_6$ 及び $X_1 \sim X_4$ は同一の場合を含み、互いに連結して飽和若しくは不飽和の環を形成する場合を含んでいる。

[0047] また、本発明の電極は、前記ジオン化合物が、一般式

[0048] [化6]



[0049] で表わされるのも好ましい。

[0050] ここで、式中、 $X_5 \sim X_8$ のうちの少なくとも2つ以上が酸素原子であり、Y、Z、 $R_7 \sim R_{10}$ 、及び前記酸素原子以外の $X_5 \sim X_8$ は、水素原子、水酸基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシ基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアリールオキシ基、置換若しくは無置換のアリールアミノ基、置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、置換若しくは無置換のチオアリール基、置換若しくは無置換のチオアルキル基、置換若しくは無

置換の複素環基、置換若しくは無置換のホルミル基、置換若しくは無置換のシリル基、置換若しくは無置換のポリル基、置換若しくは無置換のスタンニル基、置換若しくは無置換のシアノ基、置換若しくは無置換のニトロ基、置換若しくは無置換のニトロソ基、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のイミノ基、置換若しくは無置換のカルボキシル基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、置換若しくは無置換のエステル、置換若しくは無置換のチオエステル、置換若しくは無置換のエーテル、置換若しくは無置換のチオエーテル、置換若しくは無置換のアミン、置換若しくは無置換のアミド、置換若しくは無置換のスルホン、置換若しくは無置換のチオスルホニル、置換若しくは無置換のスルホンアミド、置換若しくは無置換のイミン、置換若しくは無置換のアゾ基のうちの少なくともいずれか1種を示し、Y、Z、 $R_7 \sim R_{10}$ 及び $X_5 \sim X_8$ は同一の場合を含み、互いに連結して飽和若しくは不飽和の環を形成する場合を含んでいる。

[0051] また、本発明に係る電極の製造方法は、有機化合物を主体とした活物質原料に溶剤及びpH調整剤を添加し、pHが8～11に調製された活物質ペーストを作製し、弁作用金属を含有した金属箔の表面に前記活物質ペーストを塗工し、前記金属箔にアルカリ処理を施して酸化皮膜が形成された酸化皮膜形成部位と前記酸化皮膜が形成されていない酸化皮膜非形成部位とを前記金属箔の表面に形成し、集電体である前記金属箔の表面に活物質層を形成することを特徴としている。

[0052] さらに、本発明の電極の製造方法は、前記活物質ペーストが、導電剤及び結着剤を含んでいるのが好ましい。

[0053] また、本発明に係る二次電池は、正極、負極、及び電解質を有し、上記いずれかに記載の有機化合物が、電池電極反応の少なくとも放電反応における反応出発物、生成物及び中間生成物のうちのいずれかに含まれることを特徴としている。

発明の効果

[0054] 本発明の電極によれば、集電体と、該集電体の表面に形成された活物質層

とを有し、前記活物質層は、有機化合物を主体とすると共に、前記集電体が、弁作用金属を含有した金属箔で形成され、前記金属箔の表面は、酸化皮膜が形成された酸化皮膜形成部位と前記酸化皮膜が形成されていない酸化皮膜非形成部位とを有しているため、集電体と活物質層とが絡み合っただけで強固に結合し、いわゆるアンカー効果が発揮する。そしてその結果、これら集電体と活物質層との密着性が向上し、これにより内部抵抗を低下させることが可能となる。そして、活物質層は有機化合物を主体とすることから、大電流で充放電反応が可能な電極を得ることができる。

[0055] 本発明の電極の製造方法によれば、有機化合物を主体とした活物質原料に溶剤及びpH調整剤を添加し、pHが8～11に調製された活物質ペーストを作製し、弁作用金属を含有した金属箔の表面に前記活物質ペーストを塗工し、前記金属箔にアルカリ処理を施して酸化皮膜が形成された酸化皮膜形成部位と前記酸化皮膜が形成されていない酸化皮膜非形成部位とを前記金属箔の表面に形成し、集電体である前記金属箔の表面に活物質層を形成するので、アルカリ処理によって金属箔の表面には上述した酸化皮膜形成部位と酸化皮膜非形成部位とが形成される結果、いわゆるアンカー効果によって集電体と活物質層の密着性が向上し、内部抵抗が小さく大電流で充放電反応が可能な電極を容易に製造することができる。

[0056] 本発明の二次電池によれば、正極、負極、及び電解質を有し、上記いずれかに記載の有機化合物が、電池電極反応の少なくとも放電反応における反応出発物、生成物及び中間生成物のうちのいずれかに含まれるので、充放電を繰り返しても高出力を維持することができ、サイクル特性が良好で、環境負荷が低く安全性にも配慮した長サイクル寿命の二次電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0057] [図1]本発明に係る二次電池としてのコイン型電池の一実施の形態を示す断面図である。

[図2]本発明に係る電極の一実施の形態を示す断面図である。

[図3]本発明に係る二次電池の電池特性の一例を示す充放電曲線である。

発明を実施するための形態

[0058] 次に、本発明の実施の形態を詳説する。

[0059] 図1は、本発明に係る二次電池の一実施の形態としてのコイン型二次電池を示す断面図である。

[0060] 電池缶1は、正極ケース2と負極ケース3とを有し、該正極ケース2及び負極ケース3は、いずれも円盤状の薄板形状に形成されている。そして、正極ケース2の底部中央には正極集電体4が配されると共に、該正極集電体4の表面には正極活物質（活物質層）5が形成され、該正極活物質層5と正極集電体4とで正極（電極）6を構成している。

[0061] また、正極6上にはポリプロピレン等の多孔質フィルムで形成されたセパレータ7が積層され、さらにセパレータ7には負極集電体8と負極活物質9とを有する負極10が積層されている。負極活物質9としては、例えば、Cuにリチウムの金属箔を重ね合わせたものや、黒鉛やハードカーボン等のリチウム吸蔵材料を前記金属箔に塗布したものを使用することができる。また、負極集電体8はCu等の金属材料で形成されている。

[0062] また、負極10上には金属製ばね11が着座されており、電解質12が内部空間に注入されると共に、負極ケース3は金属製ばね11の付勢力に抗して正極ケース2に固着され、ガスケット13を介して封止されている。

[0063] 図2は、正極6の拡大断面図である。

[0064] すなわち、この正極6は、上述したように正極集電体4の表面に正極活物質層5が形成されている。

[0065] 正極集電体4は、弁作用金属を含有した金属箔で形成されると共に、該正極集電体4の表面はアルカリ処理がなされ、酸化皮膜の形成された酸化皮膜形成部位と酸化皮膜の形成されていない酸化皮膜非形成部位とを有している。

[0066] 前記弁作用金属としては、弁作用を有し、アルカリ処理によって酸化皮膜形成部位と酸化皮膜非形成部位が得られるものであれば、特に限定されるも

のではなく、Al、Ta、Ti、Nb、Zrやこれらを含有了合金類を使用することができるが、これらの中では特にAl、Taを好んで使用することができる。

[0067] また、酸化皮膜形成部位と酸化皮膜非形成部位との分布状態や両者の比率も特に限定されるものではない。すなわち、所望のアンカー効果を得るためには斑目模様が好ましいと考えられるが、正極集電体4中、少なくとも0.1%以上の酸化皮膜形成部位が存在すれば十分に所期の効果を奏することができるものと思われる。

[0068] また、正極活物質層5は、有機化合物を主体とし、適量の導電剤や結着剤等が含有されている。

[0069] このように上記正極6は、正極集電体4と、該正極集電体4の表面に形成された正極活物質層5とを有し、前記正極活物質層5は、有機化合物を主体とすると共に、前記正極集電体4が、弁作用金属を含有了金属箔で形成され、前記金属箔の表面は、酸化皮膜形成部位と酸化皮膜非形成部位とを有しているので、正極集電体4と正極活物質層5とが絡み合って強固に結合し、いわゆるアンカー効果を発揮する。そしてその結果、これら正極集電体4と正極活物質層5との密着性が向上し、これにより内部抵抗を小さくすることが可能となり、かつ正極活物質層5は有機化合物を主体とすることから、大電流で充放電反応が可能な電極を得ることができる。

[0070] そして、有機化合物を主体とする正極活物質層5は、大電流で充放電することができることから、充放電を繰り返しても高出力を維持することができるサイクル特性の良好な長いサイクル寿命の二次電池を得ることができる。

[0071] しかも、上述したように正極集電体4と正極活物質層5との密着性が向上することから、充放電を繰り返しても正極集電体4と正極活物質層5との界面剥離を極力抑制することができ、サイクル寿命の向上した二次電池を得ることができる。

[0072] また、充放電の開始から電圧平坦部に移行する際の勾配及び電圧平坦部から充放電の終了に移行する際の勾配が大きいため、電圧を監視するのみで、

充放電状態を確認することが可能である。

[0073] 図3は、二次電池の電池特性の一例を示す充放電曲線である。ここで、横軸は容量密度 (mAh/g)、縦軸は電圧 (V) である。

[0074] 二次電池では、通常、この図3に示すように、充電を開始すると特定電圧 V の近傍域までは電圧は急激に上昇し、特定電圧 V の近傍で電圧は略一定値となって電圧平坦部 A を形成し、充電の終了が近づくと電圧は再び急激に上昇する。また、放電を開始すると特定電圧 V の近傍域までは電圧は急激に低下し、特定電圧 V の近傍で電圧は略一定値となって電圧平坦部 A' を形成し、放電の終了が近づくと電圧は再び急激に低下する。

[0075] しかしながら、正極活物質層 5 の主体が有機化合物で形成されている場合、正極集電体 4 の内部抵抗が大きいと、充放電の開始から電圧平坦部 A、A' に移行する際の勾配及び電圧平坦部 A、A' から充放電の終了に移行する際の勾配がいずれも小さく、このため充放電曲線では電圧の充放電状態を監視し難かった。したがって、二次電池の充放電状態は、従来では、通電電荷量を測定して確認する必要があった。

[0076] しかるに、本実施の形態では、正極集電体 4 の内部抵抗が小さいので、充放電の開始時及び終了時の電圧の変動が急峻となり、その結果、図3に示すように、充放電の開始時から電圧平坦部 A、A' に移行する際の勾配及び電圧平坦部 A、A' から充放電の終了に移行する際の勾配がいずれも大きい充放電曲線を得ることができる。そしてこれにより通電電荷量を測定しなくても充放電曲線から電圧の充放電状態を監視することが可能となる。

[0077] 正極活物質層 5 の主体となる有機化合物としては、安定ラジカル基を含有した有機ラジカル化合物、ルベアン酸構造を有するルベアン酸化合物、又はジオン構造を有するジオン化合物を使用するのが好ましい。

[0078] これら好ましい有機化合物のうち、有機ラジカル化合物は、充放電反応の進行を迅速に行うことが可能である。

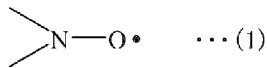
[0079] すなわち、有機ラジカル化合物は、電子軌道の最外殻に不対電子であるラジカルを有している。このラジカルは、一般には反応性に富んだ化学種であ

り、周囲の物質との相互作用によって、ある程度の寿命をもって消失するものが多いが、共鳴効果や立体障害、溶媒和の状態によっては安定し、長時間安定して存在する安定ラジカルとなる。

[0080] そして、ラジカルは反応速度が速いので、安定ラジカルの酸化還元反応を利用して充放電を行うことにより、充電時間を短時間で完了させることができ、充放電反応の進行を迅速に行うことが可能となる。

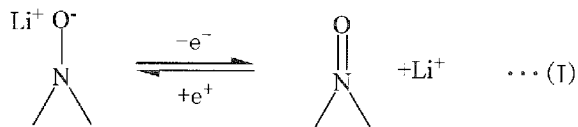
[0081] このような有機ラジカル化合物に含有される安定ラジカル基としては、ニトロキシルラジカル基、窒素ラジカル基、酸素ラジカル基、チオアミノラジカル基、硫黄ラジカル基、ホウ素ラジカル基等を使用することができるが、一般式（１）で表されるニトロキシルラジカル基が好ましい。

[0082] [化7]



[0083] 下記化学反応式（１）は、ニトロキシルラジカル基を含有したニトロキシルラジカル系化合物を電極活物質に使用し、Liを電解質塩のカチオンに使用した場合に予想される充放電反応の一例を示している。

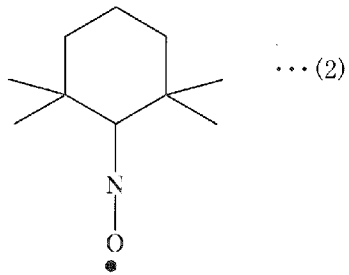
[0084] [化8]



[0085] また、ニトロキシル系ラジカル化合物の中でも、一般式（２）で表される2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシラジカル構造を分子構造中に含む化合物は、充放電反応が安定して進行することから特に好ましい。

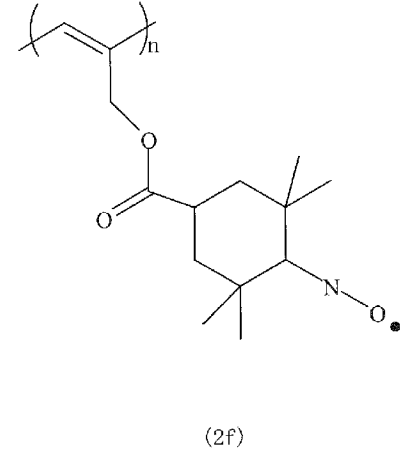
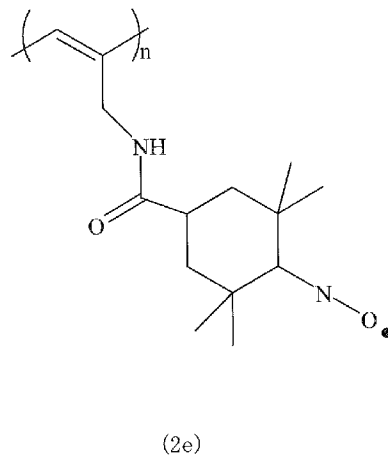
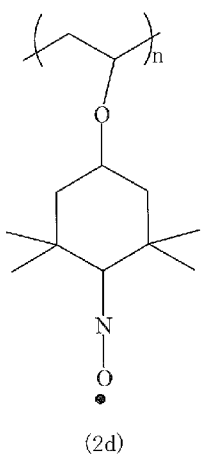
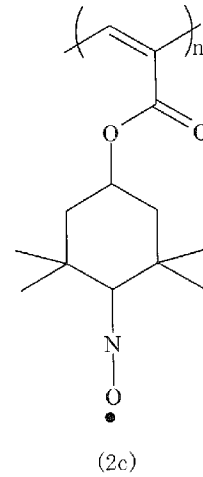
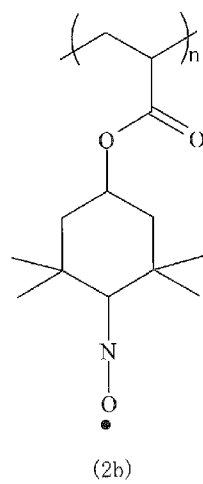
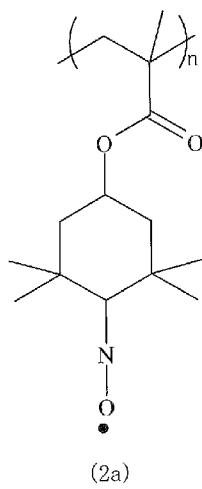
[0086]

[化9]



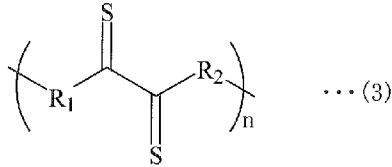
[0087] 上記化学式 (2) の範疇に含まれる有機化合物としては、例えば、化学式 (2 a) ~ (2 f) に示すものや、これらを繰り返し単位の一部とする共重合体などを挙げるができる。

[0088] [化10]



[0089] また、好ましい有機化合物のうち、一般式（3）で表わされるルベアン酸化合物を正極活物質層5に使用した場合は、高容量密度の二次電池を得ることが可能である。

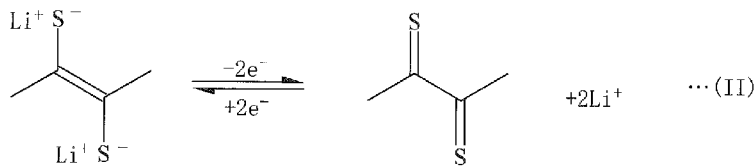
[0090] [化11]



[0091] ここで、式中、 n は1以上の整数であり、 R_1 及び R_2 は、水素原子、置換若しくは無置換のイミノ基、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアリーレン基のうちの少なくともいずれか1種を示し、 R_1 及び R_2 は同一の場合を含んでいる。

[0092] 下記化学反応式（11）は、ルベアン酸化合物を電極活物質に使用し、 Li を電解質塩のカチオンに使用した場合に予想される充放電反応の一例を示している。

[0093] [化12]

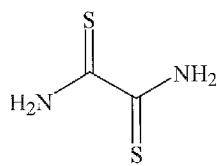


[0094] このようにルベアン酸化合物は、充放電時（酸化状態及び還元状態）での安定性に優れていることから、酸化還元反応で二電子以上の多電子反応が可能である。そしてこれにより、高容量密度の二次電池を得ることができる。

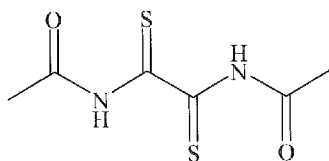
[0095] 上記一般式（3）の範疇に含まれる有機化合物としては、例えば、化学式（3a）～（3c）に示すものや、これらを繰り返し単位の一部とする共重合体などを挙げるができる。

[0096]

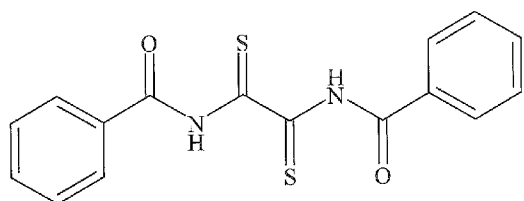
[化13]



(3a)



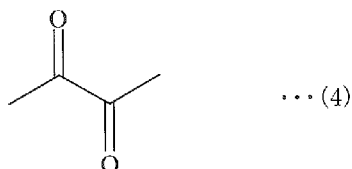
(3b)



(3c)

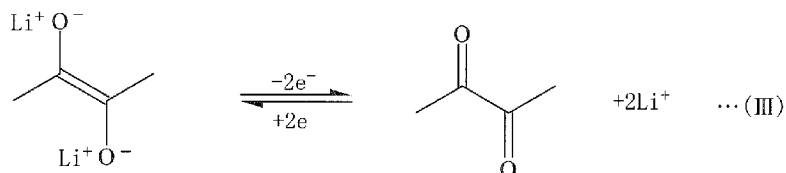
[0097] また、一般式(4)で表わされるジオン化合物を正極活物質層5に使用した場合も、高容量密度の二次電池を得ることができる。

[0098] [化14]



[0099] 下記化学反応式(III)は、ジオン化合物を電極活物質に使用し、Liを電解質得のカチオンに使用した場合に予想される充放電反応の一例を示している。

[0100] [化15]

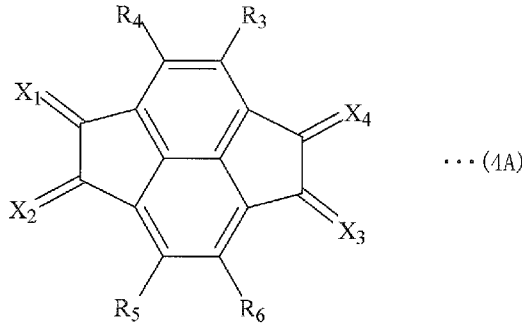


[0101] このようにジオン化合物も、ルベアン酸化合物と同様、酸化状態及び還元状態での安定性に優れており、したがって酸化還元反応で二電子以上の多電子反応が可能であり、これにより高容量密度の二次電池を得ることができる

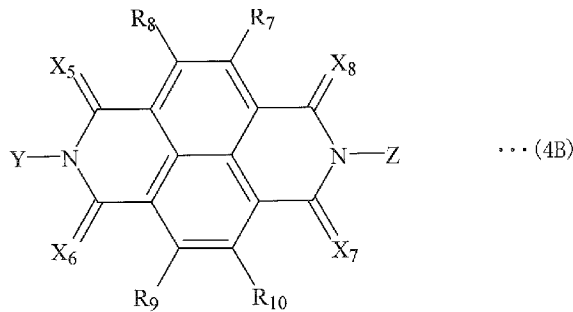
。

[0102] ジオン化合物の中でも、一般式（4 A）及び（4 B）で表される化合物は、より安定した酸化還元反応を呈し、多電子反応の実現に寄与し、高密度化が可能であることから特に好ましい。

[0103] [化16]



[0104] [化17]



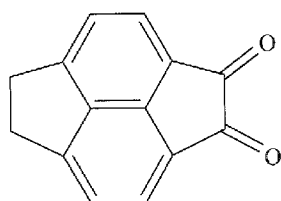
[0105] ここで、式中、 $X_1 \sim X_4$ のうちの少なくとも2つ以上、及び $X_5 \sim X_8$ のうちの少なくとも2つ以上が酸素原子であり、 Y 、 Z 、 $R_3 \sim R_{10}$ 、及び前記酸素原子以外の $X_1 \sim X_8$ は、水素原子、水酸基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアリールオキシ基、置換若しくは無置換のアリールアミノ基、置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、置換若しくは無置換のチオアリール基、置換若しくは無置換のチオアルキル基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換のホルミル基、置換若しくは無置換のシリル基、置換若しくは無置換のボリル基、置換若しくは無置換のスタンニル基、置換若しくは無置換のシ

アノ基、置換若しくは無置換のニトロ基、置換若しくは無置換のニトロソ基、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のイミノ基、置換若しくは無置換のカルボキシル基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、置換若しくは無置換のエステル、置換若しくは無置換のチオエステル、置換若しくは無置換のエーテル、置換若しくは無置換のチオエーテル、置換若しくは無置換のアミン、置換若しくは無置換のアミド、置換若しくは無置換のスルホン、置換若しくは無置換のチオスルホニル、置換若しくは無置換のスルホンアミド、置換若しくは無置換のイミン、置換若しくは無置換のアゾ基のうち少なくともいずれか1種を示し、Y、Z、R₇～R₁₀及びX₅～X₈は同一の場合を含み、互いに連結して飽和若しくは不飽和の環を形成する場合を含んでいる。

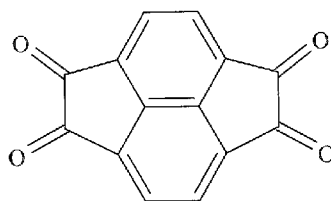
[0106] 尚、上記一般式(4A)中のX₁～X₄及び一般式(4B)中のX₅～X₈は、上述したようにそれぞれ2つ以上が酸素原子であり、その他は上記任意の置換基を使用することができるが、ジオン構造の部分で所望の電池特性を発揮することから、他の部分は分子量が小さいのが好ましく、斯かる観点からは水素原子が好ましい。

[0107] 一般式(4A)の範疇に含まれる有機化合物としては、化学式(4A₁)や(4A₂)に示すものや、これらを繰り返し単位の一部とする共重合体を挙げることができる。

[0108] [化18]



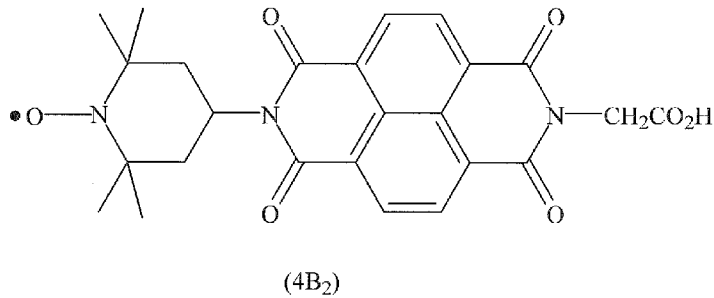
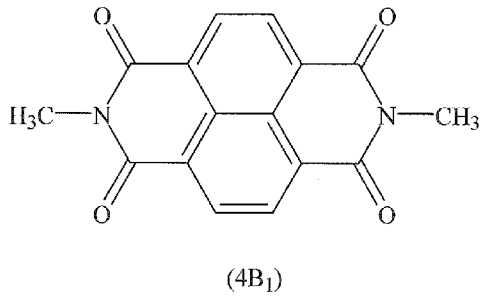
(4A₁)



(4A₂)

[0109] また、一般式(4B)の範疇に含まれる有機化合物としては、化学式(4B₁)や(4B₂)に示すものや、これらを繰り返し単位の一部とする共重合体を挙げることができる。

[0110] [化19]



[0111] そして、上述した化学反応式(1)～(111)から明らかなように、正極活物質は、充放電により可逆的に酸化もしくは還元されるため、充電状態、放電状態、あるいはその途中の状態異なる構造、状態を取るが、本実施の形態では、前記正極活物質は、少なくとも放電反応における反応出発物(電池電極反応で化学反応を起こす物質)、生成物(化学反応の結果生じる物質)、及び中間生成物のうちのいずれかに含まれている。

[0112] しかも、正極活物質が有機化合物を主体としているため、環境負荷も低く安全性にも配慮した二次電池を得ることができる。

[0113] 次に、本発明の二次電池の製造方法を詳述する。

[0114] まず、上述した有機化合物を主体とする正極活物質5を導電剤、及び結着剤と共に混合し、pHが8～11となるように、有機溶剤や純水と共に水酸化ナトリウムやリン酸、ホウ酸、炭酸等のpH調整剤を添加し、活物質ペーストを作製する。尚、活物質ペーストのpHは、pHメーターやpH試験紙で測定し、pHを上述の範囲に制御する。

[0115] ここで、導電剤としては特に限定されるものでなく、例えば、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質微粒子、気相成長炭

素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン等の炭素繊維、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子などを使用することができる。また、導電剤を2種類以上混合して用いることもできる。尚、正極活物質5中の導電剤の含有率は10～80質量%が望ましい。

[0116] また、結着剤も特に限定されるものではなく、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンオキサイド、カルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエン共重合体、ポリアクリル酸メチル等の各種樹脂を単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0117] 活物質ペーストに含有される有機溶剤についても特に限定されるものではなく、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン等の塩基性溶媒、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、アセトン等の非水溶媒、メタノール、エタノール等のプロトン性溶媒等の有機溶剤を使用することができる。ただし、所望のアルカリ処理を得るためには、活物質ペースト中の有機溶剤の含有量は、通常、99質量%以下で行われる。

[0118] 次に、このようにpHが8～11に調製された活物質ペーストを任意の塗工方法でA1等の弁作用金属からなる金属箔上に塗工し、これにより金属箔の表面にアルカリ処理が施されて酸化皮膜形成部位と酸化皮膜非形成部位とを形成する。そしてその後、所定時間乾燥させて正極集電体4の表面に正極活物質5が形成された正極6を作製する。

[0119] 次に、電解質12を用意する。電解質12は、正極6と、該正極6の対向電極である負極10との間に介在させて両電極間の荷電担体輸送を行うが、このような電解質12としては、例えば室温で $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ のイオン伝導度を有するものを使用し、電解質塩を有機溶剤に溶解させたものを使用する。

- [0120] ここで、電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 等が挙げられる。
- [0121] また、電解質12に含有される有機溶剤としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等を使用することができる。
- [0122] また、この場合の有機溶剤の種類、有機化合物と有機溶剤との配合比、添加剤の種類とその添加量等は、二次電池の要求特性や生産性等を考慮し、任意に設定することができる。
- [0123] 次に、正極6を電解質12に含浸させ、さらに前記電解質12を含浸させたセパレータ7を介して正極6と対向するように負極10を配し、その後内部空間に電解質9を注入する。そして、負極10上に金属製ばね11を着座させると共に、ガスケット13を周縁に配し、かしめ機等で負極ケース3を正極ケース2に固着して外装封止し、これによりコイン型二次電池が作製される。
- [0124] このように本実施の形態では、有機化合物を主体とした活物質原料に溶剤及びpH調整剤を添加し、pHが8~11に調製された活物質ペーストを作製し、弁作用金属を含有した金属箔の表面に活物質ペーストを塗工し、金属箔にアルカリ処理を施して酸化皮膜形成部位と酸化皮膜非形成部位とを金属箔の表面に形成し、正極集電体4である金属箔の表面に正極活物質層5を形成するので、アルカリ処理によって金属箔の表面には酸化皮膜形成部位と酸化皮膜非形成部位とが形成され、したがって、いわゆるアンカー効果によって正極集電体4と正極活物質層5の密着性が向上し、内部抵抗が小さく大電流で充放電反応が可能な電極を容易に製造することができる。
- [0125] そしてこれにより、充放電を繰り返しても高出力を維持することができるサイクル特性の良好な長サイクル寿命の二次電池を容易に製造することがで

きる。

[0126] 尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではなく、要旨を逸脱しない範囲において種々の変形が可能である。例えば、正極活物質層5の主体となる有機化合物についても、上記列挙した各化合物はその一例であって、これらに限定されるものではない。すなわち、正極活物質層5が、有機化合物を主体としているのであれば、所望の酸化還元反応が安定して進行すると考えられるので、充放電を繰り返しても高出力を維持することができるサイクル特性の良好な長サイクル寿命の二次電池を得ることができる。

[0127] また、上記実施の形態では、電解質12に電解液を使用したか、固体電解質を使用してもよい。固体電解質に用いられる高分子化合物としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-モノフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体等のフッ化ビニリデン系重合体、アクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ビニルアセテート共重合体等のアクリロニトリル系重合体、さらにはポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、及びこれらのアクリレート体やメタクリレート体の重合体等を挙げることができる。また、これらの高分子化合物に電解液を含ませてゲル状にしたものを電解質として使用してもよい。あるいは、電解質塩を含有させた高分子化合物のみをそのまま電解質に使用してもよい。

[0128] また、上記実施の形態では、本発明の電極を正極に使用したが、負極に使用するのも有用である。

[0129] また、上記実施の形態では、コイン型二次電池について説明したが、電池形状は特に限定されるものでないのはいうまでもなく、円筒型、角型、シート型等にも適用できる。また、外装方法も特に限定されず、金属ケースや、モールド樹脂、アルミラミネートフィルム等を使用してもよい。

[0130] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

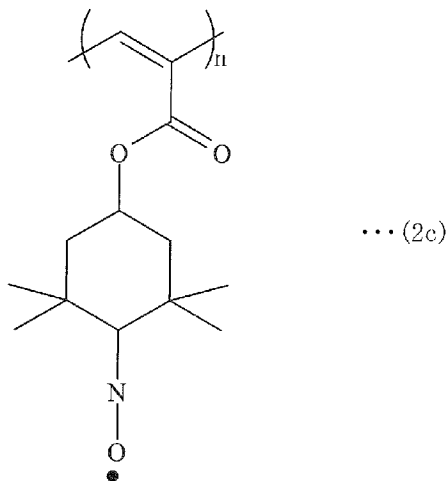
[0131] 尚、以下に示す実施例は一例であり、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

[0132] [電池セルの作製]

化学式(2c)で表わされるポリ(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノキシメタクリレート) (以下、「PTMA」という。)を用意した。

[0133] [化20]



[0134] 次に、PTMA : 600 mg、導電剤としての平均粒径36 nmのカーボンプラック(電気化学工業社製デンカブラックプレス品) : 300 mg、及び結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(クレハ社製KF-1700) : 100 mgを秤量し、これら秤量物に有機溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドンを添加し、ホモキサーを用いて室温で30分間攪拌し、スラリーを得た。次いで、30分間放置した後、前記スラリーに水酸化ナトリウム溶液を添加し、pHが9.0に調製された活物質ペーストを作製した。尚、活物質ペーストのpHは、pHメーターで測定した。

- [0135] 次いで、コーターを使用し、厚さが $20\mu\text{m}$ のAl箔からなる正極集電体上に活物質ペーストを塗工し、 120°C で乾燥させ、これにより、厚さが $150\mu\text{m}$ のPTMAを正極活物質とする正極を作製した。
- [0136] 次いで、この正極を直径 12mm の円形に打ち抜いた後、電解液に含浸させ、減圧と昇圧とを2回繰り返した後、常圧で30分間放置し、正極中の空隙に電解液を染み込ませた。尚、減圧は減圧比を80%として30秒間行った。
- [0137] また、電解液としては、モル濃度が 1.0mol/L のLiPF₆（電解質塩）を含有したエチレンカーボネート／ジエチルカーボネート混合溶液（有機溶剤）を使用した。尚、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合比率は体積%でエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝3：7であった。
- [0138] このようにして電解液を含浸させた正極を正極ケースの底部中央に配し、次いで前記電解液を含浸させたポリプロピレン多孔質フィルムからなる厚さ $20\mu\text{m}$ のセパレータを前記正極上に積層し、さらに銅箔の両面にリチウムを貼布した負極活物質をセパレータ上に積層した。そして、負極活物質上にCuからなる負極集電体を積層し、その後内部空間に上記電解液を注入した。次いで、負極集電体上に金属製ばねを着座させ、その後、周縁にガスケットを配置した状態で負極ケースを正極ケースに接合し、かしめ機によって外装封止し、これにより密閉型の電池セルを作製した。
- [0139] [電池セルの動作確認]
- 以上のようにして作製した電池セルを、 0.1mA の定電流で電圧 4.2V まで充電し、その後、 0.1mA の定電流で 2.5V まで放電した。その結果、この電池セルは、放電容量が 0.5mAh の二次電池であることが分かった。
- [0140] 次いで、この電池セルを 30mA の定電流、すなわち充放電レート 60C （ 1C は1時間で充電又は放電が終了するまでの電気量）で充放電試験を行った。その結果、放電容量は 0.4mAh 以上であり、大電流で充放電を行

っても容量低下が少なく、高出力を維持できる二次電池であることが分かった。

- [0141] その後、4.2～2.5Vの範囲で充放電を繰り返したところ、300サイクル後の放電容量も0.4mAh以上となり、充放電を繰り返しても放電容量の低下が少ない長サイクル寿命の二次電池が得られることが分かった。

実施例 2

- [0142] [電池セルの作製]

実施例1と同様、有機化合物としてPTMA、導電剤としてカーボンブラックを使用し、さらに結着剤として2質量%のカルボキシメチルセルロースを含む水溶液：120gを添加し、自転公転式攪拌機を使用して攪拌した後、有機溶剤として10質量%のテトラフルオロエチレンを分散させた分散媒：2gを添加し、ホモキサーを用いて室温で攪拌し、スラリーを得た。次いで、10分間放置した後、スラリーに水酸化ナトリウム溶液を添加し、pH9.0の活物質ペーストを作製した。尚、活物質ペーストのpHは、実施例1と同様、pHメータで測定した。

- [0143] 次いで、コーターを使用し、厚さが20 μ mのAl箔からなる正極集電体上に活物質ペーストを塗工し、120 $^{\circ}$ Cで乾燥させ、厚さ150 μ mのPTMAを正極活物質とする正極を作製した。

- [0144] その後は、この正極を使用し、実施例1と同様の方法・手順で、実施例2の電池セルを作製した。

- [0145] [電池セルの動作確認]

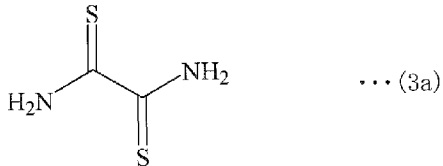
この電池セルについて、実施例1と同様、充放電レート60Cで充放電試験を行ったところ、放電容量は初期放電容量の80%以上であり、また充放電を繰り返したところ、300サイクル後の放電容量は初期放電容量の80%以上であり、大電流で充放電を行っても容量低下が少なく、高出力を維持でき、かつ充放電を繰り返しても放電容量の低下が少ない長サイクル寿命の二次電池が得られることが分かった。

実施例 3

[0146] [電池セルの作製]

正極活物質に化学式(3a)で表わされるルベアン酸を使用した以外は、実施例1と同様の方法・手順で、実施例3の電池セルを作製した。

[0147] [化21]



[0148] [電池セルの動作確認]

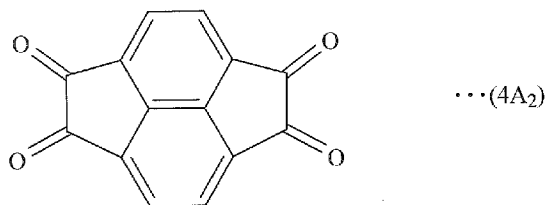
この電池セルについて、実施例1と同様、充放電レート60Cで充放電試験を行ったところ、放電容量は初期放電容量の80%以上であり、また充放電を繰り返したところ、300サイクル後の放電容量は初期放電容量の80%以上であり、大電流で充放電を行っても容量低下が少なく、高出力を維持でき、かつ充放電を繰り返しても放電容量の低下が少ない長サイクル寿命の二次電池が得られることが分かった。

実施例 4

[0149] [電池セルの作製]

正極活物質に化学式(4A₂)で表わされるテトラケトピラセンを使用した以外は、実施例1と同様の方法・手順で、実施例4の電池セルを作製した。

[0150] [化22]



[0151] [電池セルの動作確認]

この電池セルについて、実施例1と同様、充放電レート60Cで充放電試験を行ったところ、放電容量は初期放電容量の80%以上であり、また充放電を繰り返したところ、300サイクル後の放電容量は初期放電容量の80%以上であり、大電流で充放電を行っても容量低下が少なく、高出力を維持

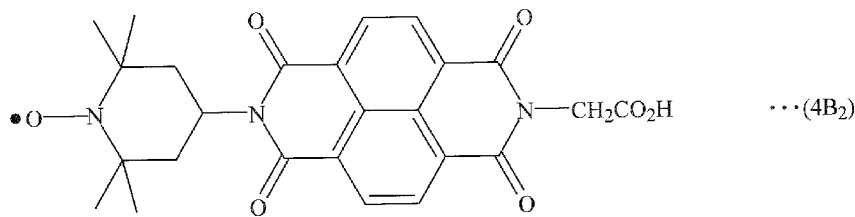
でき、かつ充放電を繰り返しても放電容量の低下が少ない長サイクル寿命の二次電池が得られることが分かった。

実施例 5

[0152] [電池セルの作製]

正極活物質に化学式 (4 B₂) で表わされる (N-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノイキシー-4-イル)-1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド-1-イル) 酢酸を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法・手順で、実施例 5 の電池セルを作製した。

[0153] [化23]



[0154] [電池セルの動作確認]

この電池セルについて、実施例 1 と同様、充放電レート 60C で充放電試験を行ったところ、放電容量は初期放電容量の 80% 以上であり、また充放電を繰り返したところ、300 サイクル後の放電容量は初期放電容量の 80% 以上であり、大電流で充放電を行っても容量低下が少なく、高出力を維持でき、かつ充放電を繰り返しても放電容量の低下が少ない長サイクル寿命の二次電池が得られることが分かった。

産業上の利用可能性

[0155] 充放電を繰り返しても高出力を維持することができ、かつ充放電を繰り返しても放電容量の低下が少ない長サイクル寿命の二次電池を実現する。

符号の説明

- [0156] 4 正極集電体 (集電体)
- 5 正極活物質層 (活物質層)
- 6 正極 (電極)

7 セパレータ

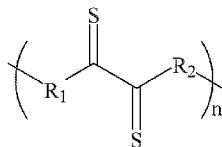
10 負極

12 電解質

請求の範囲

- [請求項1] 集電体と、該集電体の表面に形成された活物質層とを有し、
前記活物質層は、有機化合物を主体とすると共に、前記集電体が、
弁作用金属を含有した金属箔で形成され、
前記金属箔の表面は、酸化皮膜が形成された酸化皮膜形成部位と前
記酸化皮膜が形成されていない酸化皮膜非形成部位とを有しているこ
とを特徴とする電極。
- [請求項2] 前記金属箔は、アルカリ処理がなされていることを特徴とする請求
項1記載の電極。
- [請求項3] 前記有機化合物は、安定ラジカル基を含有した有機ラジカル化合物
、ルベアン酸構造を有するルベアン酸化合物、及びジオン構造を有す
るジオン化合物のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求
項1又は請求項2記載の電極。
- [請求項4] 前記有機ラジカル化合物は、ニトロキシルラジカル系化合物である
ことを特徴とする請求項3記載の電極。
- [請求項5] 前記ニトロキシルラジカル系化合物は、2, 2, 6, 6-テトラメ
チルピペリジーン-N-オキシルラジカルを分子構造中に含んでいるこ
とを特徴とする請求項4記載の電極。
- [請求項6] 前記ルベアン酸化合物は、一般式

[化1]

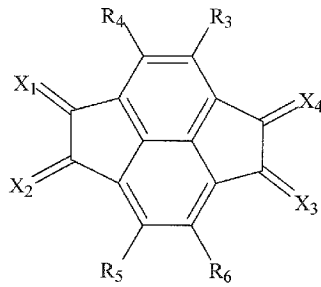


[ただし、式中、nは1以上の整数であり、R₁及びR₂は、水素原
子、置換若しくは無置換のイミノ基、置換若しくは無置換のアルキレ
ン基、置換若しくは無置換のアリーレン基のうちの少なくともいずれ
か1種を示し、R₁及びR₂は同一の場合を含む。]

で表わされることを特徴とする請求項3記載の電極。

[請求項7] 前記ジオン化合物は、一般式

[化2]



[ただし、式中、 $X_1 \sim X_4$ のうち少なくとも2つ以上が酸素原子であり、 $R_3 \sim R_6$ 、及び前記酸素原子以外の $X_1 \sim X_4$ は、水素原子、水酸基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアリールオキシ基、置換若しくは無置換のアリールアミノ基、置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、置換若しくは無置換のチオアリール基、置換若しくは無置換のチオアルキル基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換のホルミル基、置換若しくは無置換のシリル基、置換若しくは無置換のボリル基、置換若しくは無置換のスタンニル基、置換若しくは無置換のシアノ基、置換若しくは無置換のニトロ基、置換若しくは無置換のニトロソ基、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のイミノ基、置換若しくは無置換のカルボキシル基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、置換若しくは無置換のエステル、置換若しくは無置換のチオエステル、置換若しくは無置換のエーテル、置換若しくは無置換のチオエーテル、置換若しくは無置換のアミン、置換若しくは無置換のアミド、置換若しくは無置換のスルホン、置換若しくは無置換のチオスルホニル、置換若しくは無置換のスルホンアミド、置換若しくは無置換のイミン、置換若しくは無置換のアゾ基のうち少なくともいずれか1種を

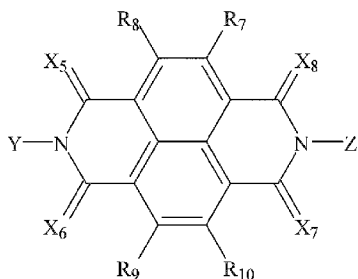
示し、これら $R_3 \sim R_6$ 及び $X_1 \sim X_4$ は同一の場合を含み、互いに連結して飽和若しくは不飽和の環を形成する場合を含む。]

で表わされることを特徴とする請求項3記載の電極。

[請求項8]

前記ジオン化合物は、一般式

[化3]



[ただし、式中、 $X_5 \sim X_8$ のうちの少なくとも2つ以上が酸素原子であり、 Y 、 Z 、 $R_7 \sim R_{10}$ 、及び前記酸素原子以外の $X_5 \sim X_8$ は、水素原子、水酸基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアリールオキシ基、置換若しくは無置換のアリールアミノ基、置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、置換若しくは無置換のチオアリール基、置換若しくは無置換のチオアルキル基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換のホルミル基、置換若しくは無置換のシリル基、置換若しくは無置換のボリル基、置換若しくは無置換のスタンニル基、置換若しくは無置換のシアノ基、置換若しくは無置換のニトロ基、置換若しくは無置換のニトロソ基、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のイミノ基、置換若しくは無置換のカルボキシル基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、置換若しくは無置換のエステル、置換若しくは無置換のチオエステル、置換若しくは無置換のエーテル、置換若しくは無置換のチオエーテル、置換若しくは無置換のアミン、置換若しくは無置換のア

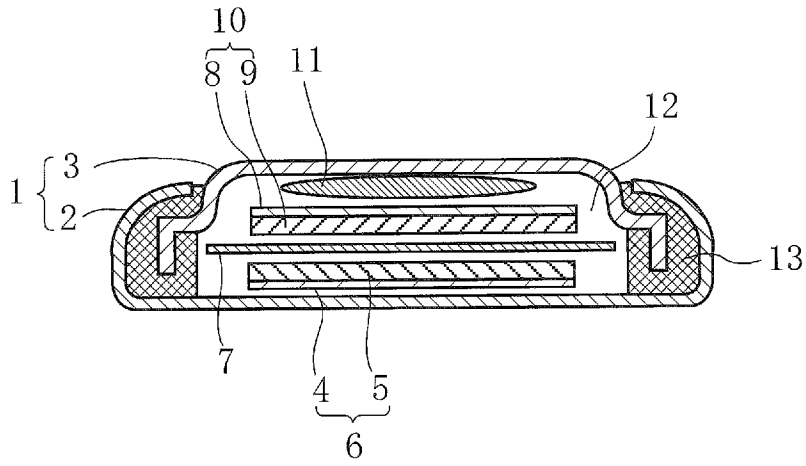
ミド、置換若しくは無置換のスルホン、置換若しくは無置換のチオスルホニル、置換若しくは無置換のスルホンアミド、置換若しくは無置換のイミン、置換若しくは無置換のアゾ基のうちの少なくともいずれか1種を示し、Y、Z、 $R_7 \sim R_{10}$ 及び $X_5 \sim X_8$ は同一の場合を含み、互いに連結して飽和若しくは不飽和の環を形成する場合を含む。]で表わされることを特徴とする請求項3記載の電極。

[請求項9] 有機化合物を主体とした活物質原料に溶剤及びpH調整剤を添加し、pHが8～11に調製された活物質ペーストを作製し、弁作用金属を含有した金属箔の表面に前記活物質ペーストを塗工し、前記金属箔にアルカリ処理を施して酸化皮膜が形成された酸化皮膜形成部位と前記酸化皮膜が形成されていない酸化皮膜非形成部位とを前記金属箔の表面に形成し、集電体である前記金属箔の表面に活物質層を形成することを特徴とする電極の製造方法。

[請求項10] 正極、負極、及び電解質を有し、請求項1乃至請求項8のいずれかに記載の有機化合物が、電池電極反応の少なくとも放電反応における反応出発物、生成物及び中間生成物のうちのいずれかに含まれることを特徴とする二次電池。

[図1]

Fig. 1



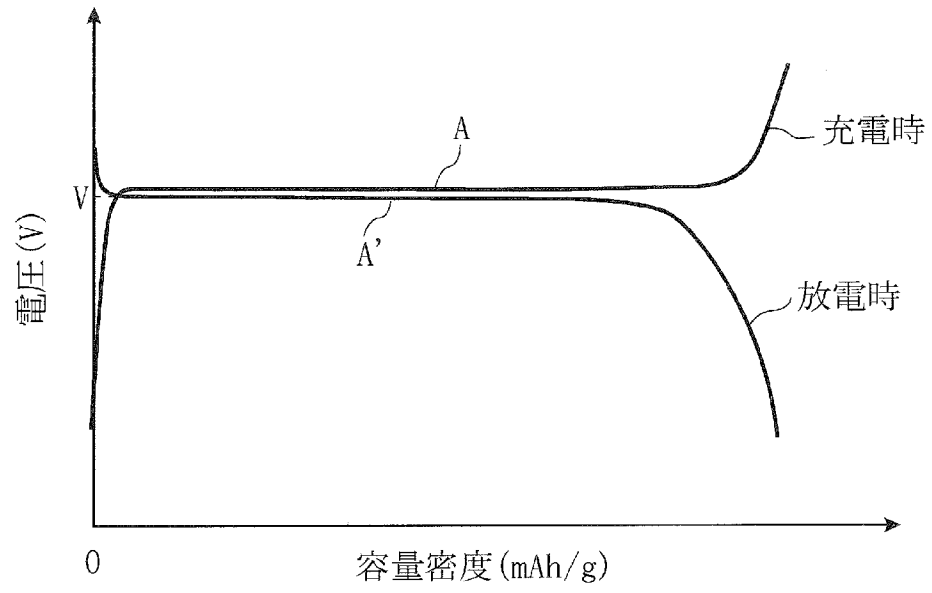
[図2]

Fig. 2



[図3]

Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/060814

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01)i, H01M4/137(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/1399(2010.01)i, H01M4/60(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)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)

H01M4/13, H01M4/137, H01M4/139, H01M4/1399, H01M4/60, H01M4/66

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 61-133557 A (Varta Batterie AG), 20 June 1986 (20.06.1986), claims; page 4, upper left column, line 16 to page 4, upper right column, line 4 & US 5047302 A & EP 183053 A2 & DE 3443455 A1	1, 2, 10 3-6, 8 7, 9
Y	WO 2012/046527 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), claims; paragraphs [0027], [0037], [0041] to [0044] (Family: none)	3-6

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
03 July, 2013 (03.07.13)

Date of mailing of the international search report
16 July, 2013 (16.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/060814

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-503979 A (Centre National de la Recherche Scientifique), 30 April 1996 (30.04.1996), page 9, (3) & US 5883220 A & EP 672291 A & WO 1994/012986 A1 & DE 69328788 D & FR 2698631 A & CA 2150568 A	8
A	JP 2001-035496 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 09 February 2001 (09.02.2001), paragraphs [0016], [0022] & US 6770397 B1 & EP 1244157 A1 & WO 2001/006584 A1 & DE 60043858 D & TW 459414 B	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/137(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/1399(2010.01)i, H01M4/60(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)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. H01M4/13, H01M4/137, H01M4/139, H01M4/1399, H01M4/60, H01M4/66

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 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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)
 CAplus/REGISTRY(STN), 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
X Y A	JP 61-133557 A (ヴァルタ・バッテリー・アクチエンゲゼルシヤフト) 1986.06.20, 特許請求の範囲, 第4頁左上欄第16行-第4頁右上欄第4行 & US 5047302 A & EP 183053 A2 & DE 3443455 A1	1, 2, 10 3-6, 8 7, 9
Y	WO 2012/046527 A1 (株式会社村田製作所) 2012.04.12, 請求の範囲, 段落[0027], [0037], [0041]-[0044] (ファミリーなし)	3-6

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 03.07.2013	国際調査報告の発送日 16.07.2013
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 原 和秀 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X	4039
-------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------	----	------

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
Y	JP 8-503979 A (サントル・ナショナル・ドウ・ラ・ルシエルシュ・ シャンティフィック) 1996.04.30, 第9頁(3) & US 5883220 A & EP 672291 A & WO 1994/012986 A1 & DE 69328788 D & FR 2698631 A & CA 2150568 A	8
A	JP 2001-035496 A (日本ゼオン株式会社) 2001.02.09, 段落[0016], [0022] & US 6770397 B1 & EP 1244157 A1 & WO 2001/006584 A1 & DE 60043858 D & TW 459414 B	1