

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92134380

※ 申請日期：※IPC分類：92.12.5 H01G4/00
H01M4/00

壹、發明名稱：(中文/日文)

電極形成用塗佈液、電極、電化學元件及其製造方法

電極形成用塗布液、電極、電気化学素子及びこれらの製造方法

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商 TDK 股份有限公司

TDK CORPORATION

代表人：(中文/日文)

澤部 肇

SAWABE, HAJIME

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區日本橋一丁目 13 番 1 號

1-13-1, NIHONBASHI, CHUO-KU, TOKYO 103-8272 JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 栗原 雅人

KURIHARA, MASATO

2. 鈴木 忠

SUZUKI, TADASHI

3. 佐野 篤史

SANO, ATSUSHI

4. 丸山 哲

MARUYAMA, SATOSHI

住居所地址：(中文/英文)

1.-4. 均日本國東京都中央區日本橋一丁目13番1號 TDK股份有限公司
C/O TDK CORPORATION, 1-13-1, NIHONBASHI, CHUO-KU, TOKYO
103-8272 JAPAN

國籍：(中文/英文)

1.-4. 均日本 JAPAN

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期
為：年月日。

☒ 本案申請前已向下列國家(地區)申請專利：

1. 日本；2002年12月05日；特願2002-354115
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2002年12月05日；特願2002-354115
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於電極形成用塗佈液、以該電極形成用塗佈液所形成之電極、及具有該電極之電池、電解單胞、及電容器等之電氣化學元件。此外，本發明也關於電極形成用塗佈液之製造方法、電極之製造方法、及電化學元件之製造方法。

【先前技術】

近年來的可攜式設備的發展蓬勃，而最大的原動力在於上述諸設備作為電源加以採用之以鋰離子二次電池為首之高電力電池之發展。

鋰離子二次電池主要包含陰極、陽極、及配置於陰極與陽極間之電解質層（例如，液狀電解質或固體電解質所形成之層）。以往，上述陰極或且陽極方面，兩者係經由分別調製出包含有電極活性物質、接著劑、及導電助劑且分散過的電極形成用之塗佈液（例如，呈漿狀或糊狀），將此塗佈液塗佈於集電構件（例如，金屬箔等）的表面後，接著藉由加以乾燥，在集電構件表面上形成出包含有電極活性物質之層的工序來製成。在該表面上使由接著劑所形成之粒子及由導電助劑所形成之粒子的造粒工序所形成。此外，該方法（濕式法）中，有時會有不在塗佈液中添加導電助劑的情形。此外，有時也會更進一步在塗佈液中添加導電性高分子，形成所謂之「聚合物電極」。再且，電解質層為固體時，有時會採用將塗佈液塗佈於電解質層表面來形成電

極的方法。

此外，鋰離子二次電池方面，基於因應今後可攜式設備的發展，為了更進一步提升電池特性(例如：高容量化、安全性的提升、電力密度的提升等)而有各式各樣的研究正在進行。尤其，在鋰離子二次電池方面，基於電池的輕量化、電力密度的提升、及安全性的提升等之觀點，目前正試圖實現採用了由固體電解質所形成之電解質層之所謂的「全固體型電池」。

具有上述之「全固體型電池」之構造的電池具有如下(I)至(IV)的優點：

(I) 具有「全固體型電池」構造之電池方面，由於電解質層係由固體電解質所形成而非由液狀電解液所形成，因此，不會有漏液的情形發生，可得到優良的耐熱性(高溫穩定性)，能夠充份地防止電解質成份與電極活性物質間的反應發生。為此，可得到優良的安全性及可靠性。

(II) 具有「全固體型電池」構造的電池方面，不同於原本難以以液狀電解液所形成之電解質層所達成，可輕易地以金屬鋰作為陽極來使用(即，構成所謂的「金屬鋰二次電池」)，進而可進一步謀求電力密度的提升。

(III) 具有「全固體型電池」構造的電池方面，如欲構成將複數個單位晶胞配置於一個殼子內之模組時，不同於無法以液狀電解液所形成之電解質層來實現，可將複數個單位晶胞串聯。為此，可構成具有各種輸出電壓的模組，特別為具有較大輸出電壓的模組。

(IV) 具有「全固體型電池」構造的電池方面，相較於具有由液狀電解液所形成之電解質層的情況，不僅可採行之電池形狀的自由度較大，且能夠輕易地使電池小型化。為此，使電池的構造能夠輕易地配合以該電池作為電源之可攜式設備等之設備內部的設置條件(設置位置、設置空間的大小、設置空間的形狀等條件)。

作為上述電解質層之材料，具有鋰離子傳導性的固體電解質方面，例如已知有：[i]固體高分子電解質(所謂之真性聚合體電解質)或陶瓷固體電解質(由玻璃材料等之無機材料所形成之電解質)、[ii]對固體高分子電解質施以可塑化(凝膠化)而成之聚合體電解質(凝膠電解質)、[iii]將液狀電解質(例如，將電解質鹽溶解於有機溶劑內而成的液體等)與可塑劑(凝膠化劑)及氟樹脂等之聚合物混合而成之聚合體電解質(凝膠電解質)等。

此外，具有由上述固體電解質所形成之電解質層及上述以先前一般之製造方法(濕式法)所製成電極的全固體型電池方面，已知有：具有對聚偏氟乙烯類之固體電解質施以凝膠化而成之電解質層的電池(例如，參照美國專利第5296318號)、及具有由內含聚偏氟乙烯類共聚物或且偏氟乙烯類共聚物之固體高分子電解質所形成之電解質層的電池(例如，參照特開平10-21963號公報)。

【發明內容】

本發明人在對上述固體高分子電解質及陶瓷固體電解質進行檢討的結果，發現採用固體高分子電解質或陶瓷固體

電解質之全固體型電池在一方面在較高範圍的動作溫度(即，在 60 至 120°C 的範圍)能夠進行良好的發電(充放電)，另一方面在動作溫度較低之室溫等之 40°C 以下的範圍，卻具有難以進行發電(充放電)的問題。因此，對於全固體型電池，當欲加以使用的設備(可攜式設備)的動作溫度區域較低時(特別在 25°C 附近時)，本發明人發現採用有固體高分子電解質或陶瓷固體電解質之全固體型電池具有非常難以作為電源的問題。

再且，本發明人發現全固體型電池具有如下的問題：即，當試圖採用全固體型電池的構造時，相較於使用液狀電解質的情況，由於電解質層之離子傳導率會大幅下降，電解質層與電極間的界面電阻會增大等因素，上述問題會更為顯著。

此外，與上述之鋰離子二次電池種類不同的一次電池及二次電池方面，具有以上述之先前一般的製造方法(濕式法)製成之電極者，即，具有以至少包含電極活性物質、導電助劑、及接著劑且各自分散之糊狀物為用之方法所製成之電極者也同樣具有上述之問題。

再者，將電池中之電極活性物質以電子傳導性的材料(碳材料或金屬氧化物)來取代，並以具有以至少包含該電子傳導性材料、導電助劑、及接著劑且各自分散之糊狀物為用之方法所製成之電極的電解單胞及電容器(電性雙層電容器及鋁電解電容器等)也具有上述同樣之問題。

本發明方面，目的在於提供：一種電極形成用塗佈液，

其在較低的動作溫度範圍內仍可使電極反應充份地進行且能輕易地且確實地形成具有優良分極特性的電極；一種電極，其係以上述電極形成用塗佈液所形成；及一種電化學元件，其係具有上述電極。此外，本發明之目的也在於提供可輕易且確實地分別得到上述電極形成用塗佈液、電極、及電化學元件的製造方法。

本發明人為了達成上述目的而全力投入研發的結果，發現在採用有固體高分子電解質或陶瓷固體電解質之全固體電池用之電極在形成上，如採用與以往電池相同的方法的話，在電極形成時，因為採用的為上述以至少包含電極活性物質、導電助劑、及接著劑且各自分散之糊狀物為用之方法，所得到之電極的活性物質含有層內之電極活性物質、導電助劑、及接著劑的分散狀態呈不均勻的狀態，而此不均勻的狀態會對上述問題的發生帶來非常大的影響。

亦即，以往以糊狀物為用之方法中，乃將糊狀物塗佈於集電構件表面而在該表面上形成由糊狀物所成之塗膜，藉由對該塗膜施以乾燥且以溶劑加以去除後，形成活性物質含有層。本發明人發現在此塗膜的乾燥過程中，比重較輕的導電助劑及接著劑會浮升至塗膜表面附近，結果，塗膜中的電極活性物質、導電助劑、及接著劑的分散狀態會不均勻，使得電極活性物質、導電助劑、及接著劑的三者間無法得到充份的密接性，導致所得到的活性物質含有層中無法建構出良好的電子傳導路徑。更進一步地，本發明人也發現在此情況中，因為塗膜中的電極活性物質、導電助

劑、及接著劑的分散狀態會不均勻，將使得電極活性物質及導電助劑對於集電體無法得到充份的密接性。

並且，本發明人發現以包含如下之造粒粒子作為成份之電極形成用塗佈液來形成電極的作法能夠極有效地達成上述目的，因而實現了本發明。

亦即，本發明提供一種電極形成用塗佈液，其係包含：造粒粒子，其係包含電極活性物質、具有電極子傳導性之導電助劑、及可使電極活性物質與上述導電助劑相結合之接著劑；及可使造粒粒子分散或溶解之液體。

在此，本發明中，造粒粒子所包含之「電極活性物質」方面，依所欲形成之電極，係指如下物質：亦即，欲形成之電極為一次電池之陽極之用的電極時，「電極活性物質」係指還原劑；如為一般電池的陰極時，「電極活性物質」係指氧化劑。

此外，如欲形成之電極為二次電池所用之陽極(放電時)時，「電極活性物質」係指還原劑，且在其還原物質及氧化物質之任一狀態下均為化學性穩定的物質，由氧化物質還原成還原物質的還原反應及由還原物質氧化成氧化物質的氧化反應均為可逆的物質。再者，如欲形成之電極為二次電池所用之陰極(放電時)時，「電極活性物質」係指氧化劑，且在其還原物質及氧化物質之任一狀態下均為化學性穩定的物質，由氧化物質還原成還原物質的還原反應及由還原物質氧化成氧化物質的氧化反應均為可逆的物質。

此外，上述電極活性物質之外，如欲形成之電極為一次

電池及二次電池所用之電極時，「電極活性物質」可為能夠吸附或釋出(離子交換或摻雜/去雜質)參與電極反應之金屬離子的材料。該材料方面，例如可為鋰離子二次電池的陽極或且陰極用之碳材料及金屬氧化物(包含複體金屬氧化物)等。

此外，如欲形成之電極為電解單胞所用之電極或為電容器所用之電極時，「電極活性物質」係指具有電子傳導性之金屬(包含金屬合金)、金屬氧化物、或碳材料。

如上述般，本發明中，乃預先形成使導電助劑、電極活性物質、及接著劑分別以極良好之分散狀態而相互密接之造粒粒子，以此造粒粒子作為電極形成用塗佈液所含之成份。為此，在集電構件表面上形成上述塗佈所成之液膜，並接著在使液膜固化的過程(例如，使液膜乾燥等之過程)中，可充份防止導電助劑及接著劑在液膜固化的過程中浮升至表面附近。因此，以往發生之導電助劑、電極活性物質、及接著劑間的密接性下降及導電助劑及電極活性物質對於集電構件表面之密接性下降的情形可充份地加以避免。為此，本發明人推論本發明所得之電極的活性物質層內，相較於以往的電極，形成有三次元之極為良好的電子傳送路徑(電子傳導網絡)。

此外，藉由(A)在形成造粒粒子時，進一步添加包含有離子傳導性之導電性高分子、(B)在調製電極形成用塗佈液時，作為造粒粒子以外之成份，添加導電性高分子、或(C)將導電性高分子作為造粒粒子所含之成份來添加且作為電

極形成用塗佈液所含之成份來添加等之三者中任一手法；均可輕易地在電極的活性物質含有層內構成極為良好的離子傳導路徑。此外，可利用具有離子傳導性之導電性高分子來作為造粒粒子所包含之接著劑時，推論該接著劑也對活性物質含有層內之離子傳導路徑的建構有所助益。此外，導電性高分子也可為具有電子傳導性之高分子電解質。

亦即，依本發明，可輕易地且確實地製造出電子傳導性及離子傳導性比以往的電極更為優良的電極。以本發明之電極形成用塗佈液所形成之電極中，有以三次元的形式形成有足夠大之導電助劑、電極活性物質、及電解質(固體電解質或液狀電解質)間的接觸界面，作為活性物質含有層內進行之電子遷移反應之反應場所，且活性物質含有層與集電構件間之電性接觸狀態也處在極為良好的狀態。

結果，利用上述般之電極，能夠輕易且確實地製成即使在 40°C 以下的室溫(例如，25°C)下也能良好動作之金屬鋰二次電池等之全固體型電池。此外，本發明中，因為預先形成有導電助劑、電極活性物質、及接著劑之各別分散狀態極為良好的造粒粒子，因此，導電助劑及接著劑的添加量可比以往更大幅地減少。

再者，本發明之電極形成用塗佈液方面，造粒粒子可進一步包含導電性高分子。以包含有上述造粒粒子之電極形成用塗佈液，能夠形成出可作為上述聚合體電極的電極。

此外，本發明之電極形成用塗佈液中，可進一步包含可作為導電性高分子或該導電性高分子所含的單體。藉由該

電極形成用塗佈液，也能夠形成可作為上述聚合體電極用的電極。並且，該電極形成用塗佈液方面，基於提高導電性高分子或該導電性分子所含之單體的分散性，在做法上係使可分散或溶解造粒粒子的液體能夠溶解導電性高分子或該導電性高分子所含之單體，且預先將導電性高分子溶解於該液體後，再將造粒粒子添加於上述所得之溶液中來進行調製為佳。

此外，本發明中，電極形成用塗佈液所含之導電性高分子方面，可與上述造粒粒子所含之導電性高分子為同種或不同種。此外，電極形成用塗佈液中含有「導電性高分子所含之單體」時，乃在以此塗佈液形成電極的活性物質含有層時進行聚合反應而產生導電性高分子。此時，實施聚合反應的手段方面，凡能夠使共聚物的聚合反應進行者均可，並無特別的限制，依使用之共聚物種類，例如也可添加觸媒及聚合引發劑等之添加劑，也可施以加熱處理及紫外線等之光照射處理。

再者，如上所述，本發明中，電極活性物質也可為一次電池或二次電池之陰極用之活性物質。此外，本發明中，電極活性物質也可為一次電池或二次電池之陽極用之活性物質。再且，本發明中，電極活性物質也可為可用於構成電解單胞或電容器之電極之具有電子傳導性的碳材料或金屬氧化物。

此外，本發明中，電解單胞或電容器所示的為至少包含：陽極、陰極、及具有離子傳導性的電解質層，且陽極及陰

極係介以電解質層而相對配置的電化學槽。此外，本發明中，「capacitor」及「condenser」係指相同的意義。

再且，本發明提供一種電極，其係至少包含：具導電性之活性物質含有層，其包含造粒粒子，而該造粒粒子具有電極活性物質、具有電子傳導性之導電助劑、及可使電極活性物質與導電助劑相接著的接著劑；及具導電性之集電構件，其係配置成與活性物質含有層做電性接觸。

依上述電極，藉由使活性物質含有層含有上述之造粒粒子，即使在較低的室溫等之 40°C 以下的動作溫度區域內，電極反應仍可充份地進行，可得到優異的分極特性。此外，上述活性物質含有層可進一步包含有導電性高分子，且可更進一步使造粒粒子包含導電性高分子。在此情況中，上述電極電極具有聚合體電極的功能。

再者，本發明為一種電化學元件，其係至少包含陽極、陰極、及具有離子傳導性之電解質層而陽極與陰極係介以電解質層而相對配置者，且陽極與陰極中之至少一方至少包含：導電性之活性物質含有層，其包含造粒粒子，而該造粒粒子具有電極活性物質、具有電子傳導性之導電助劑、及可使電極活性物質與導電助劑相接著的接著劑；及導電性之集電構件，其係配置成與活性物質含有層做電性接觸。

依上述電化學元件，藉由將包含造粒粒子之電極配置於陽極及陰極中之至少一方，較佳的做法為將該電極配置於兩者時，即使在較低之室溫等的 40°C 以下的動作溫度區域

內，仍可充份地動作。

在此，本發明中，所謂「電化學元件」係指至少包含陽極、陰極、及具有離子傳導性之電解質層而陽極與陰極係介以電解質層而相對配置的元件。再且，本發明中，電化學元件在構造上也可為將複數個單位晶胞在單一殼子內加以串聯或並聯配置之模組。

上述電極中，上述活性物質含有層也可進一步包含導電性高分子，且造粒粒子也可進一步包含導電性高分子。在此情況中，上述電極在本發明之電化學元件內，具有作為聚合體電極之功能。

此外，本發明中，電解質層可包含固體電解質。在此情況中，固體電解質也可包含陶瓷固體電解質或固體高分子電解質。

本發明係提供一種電極形成用塗佈液的製造方法，其係包含：藉由在由電極活性物質所形成之粒子上被覆導電助劑及接著劑而一體化來形成造粒粒子之工序、及將造粒粒子添加於可使造粒粒子分散或溶解的液體內之工序。

依上述之製造方法，藉由實施上述可得到造粒粒子的工序(以下視情況稱為「造粒工序」)，可輕易且確實地形成出具有上述構造之造粒粒子。並且，依上述之製造方法，可輕易且確實地得到上述之本發明的電極形成用塗佈液。因此，藉由使用依該製造方法所得之電極形成用塗佈液，可輕易且確實地形成具有優良的電子傳導性及離子傳導性且在較低的動作溫度區域(例如 40℃ 以下的室溫)也能充份進

行電極反應的具有優良分極特性之電極。

在此，本發明之電極形成用塗佈液之製造方法中之造粒工序中，上述「在由電極活性物質所形成之粒子上被覆導電助劑及接著劑而一體化」係指：由電極活性物質所形成之粒子的表面至少一部份上，分別有與導電助劑所形成之粒子及接著劑所形成之粒子相接觸的狀態。亦即，電極活性物質所形成之粒子表面上，有一部份被覆有導電助劑所形成之粒子及接著劑所形成之粒子便可，並無必要整體受到被覆。此外，「電極活性物質所形成之粒子」中，也可在不損及本發明之功能(電極活性物質之功能)的程度下，添加電極活性物質以外的物質。

此外，本發明之電極形成用塗佈液的製造方法中，基於能夠更輕易且確實地形成出具有上述構造之造粒粒子，可得到造粒粒子的工序(造粒工序)中，以包含如下工序為佳：調製出包含接著劑及導電助劑的原料液之工序；及藉由使原料液附著於電極活性物質所形成之粒子且使其乾燥，去除附著於電極活性物質所形成之粒子的表面上之原料液中的溶劑，介以接著劑使電極活性物質所形成之粒子與導電助劑所形成之粒子相密接之工序。

更進一步地，本發明之電極形成用塗佈液之製造方法中，可得到造粒粒子之工序(造粒工序)中，以藉由噴霧方式將上述原料液附著於電極活性物質所形成之粒子為佳。藉此，所得到之造粒粒子中之接著劑、導電助劑、電極活性物質的分散性能夠獲得進一步的提升。

此外，本發明之電極形成用塗佈液之製造方法中，造粒工序中，上述原料液所含之溶劑係以能夠溶解接著劑且能使導電助劑分散者為佳。藉此，所得到之造粒粒子中之接著劑、導電助劑、電極活性物質的分散性也能夠獲得進一步的提升。

再者，本發明之電極形成用塗佈液之製造方法中，造粒工序中，上述原料液中也可更進一步地溶解有導電性高分子。藉此，所得到的造粒粒子中會更進一步包含導電性高分子。並且，藉由使用該造粒粒子，可形成能夠作為上述聚合體電極之用的電極。

此外，本發明之電極形成用塗佈液之製造方法中，可分散或溶解造粒粒子的液體中，也可進一步地溶解有導電性高分子或該導電性高分子所含之單體。藉由使用該電極形成用塗佈液，也可形成能夠作為上述聚合體電極之用的電極。該電極形成用塗佈液方面，基於提高導電性高分子或該導電性高分子所含之單體的分散性，乃使可分散或溶解造粒粒子之液體能夠溶解導電性高分子或該導電性高分子所含之單體，並在該液體內預先溶解有導電性高分子後，在所得到的溶液內添加造粒粒子來進行調製為佳。

此外，本發明為一種電極之製造方法，該電極至少包含：具導電性的活性物質含有層，其包含有電極活性物質；及具導電性之集電構件，其係配置成與活性物質含有層做電性接觸；且，該製造方法係包含：在集電構件的活性物質含有層形成部位上，塗佈有依上述電極形成用塗佈液之製

造方法所製成之電極形成用塗佈液的工序；及使集電構件的活性物質含有層形成部份上所塗佈之電極形成用塗佈液所形成之液膜進行固化的工序。

依上述的本發明之電極形成用塗佈液之製造方法所得的電極形成用塗佈液，可輕易且確實地得到本發明之電極，亦即，可得到具有優良電子傳導性及離子傳導性且能夠在較低的動作溫度區域(例如，40℃以下之室溫)內充份地進行電極反應之具有優良分極特性的電極。

此外，本發明之電極之製造方法方面，也可使電極形成用塗佈液中含有可為導電性高分子成份之單體，以在使液膜固化的工序中，使得單體進行聚合反應而產生導電性高分子。

依上述製造方法，在集電構件上形成液膜後，藉由在液膜中使單體聚合而產生導電性高分子，可在液膜中的造粒粒子的分散狀態保持大致良好的情況下，在造粒粒子間的間隙內產生導電性高分子。為此，相較於預先將導電性高分子(導電性高分子所形成之粒子)含於電極形成用塗佈液，在集電構件上形成液膜後，使液膜固化的方法，所得之活性物質含有層中的造粒粒子與導電性高分子的分散狀態會更為良好。

亦即，所得到之活性物質含有層中，可建構出以更為細緻之粒子(造粒粒子及由導電性高分子所形成的粒子)一體化而成的離子傳導網絡及電子傳導網絡。因此，在此情況中，可更輕易且更確實地得到即使在較低動作溫度區域中

也能夠充份進行電極反應且具有優良之分極特性的具有聚合體電極功能之電極。

再者，在上述方法中，也可使導電性高分子為紫外線硬化樹脂或熱硬化樹脂，並在液膜固化的工序中，產生可使液膜之構成材料之單體的聚合反應進行之導電性高分子。作為紫外線照射或熱硬化樹脂之構成材料之單體的聚合反應方面，由於能夠藉由紫外線照射或加熱來實施，因此，可使單體簡單地硬化。

此外，本發明係一種至少具有陽極、陰極、及具離子傳導性之電解質層且陽極及陰極係介以電解質層而相對配置之電化學元件的製造方法，其係使陽極及陰極中之至少一方的電極係採用依上述的電極之製造方法所製成之電極。

依該製造方法，藉由將上述的電極之製造方法所得之電極用於陽極及陰極之至少一方(以雙方均使用為佳)，可輕易且確實地形成在較低室溫等之 40°C 以下之動作溫度區域中也能充份動作的電化學元件。

【實施方式】

以下內容中，將一面參照圖式，一面詳細說明本發明之較佳的實施方式。此外，在以下說明中，相同或相當之部份係以相同的元件符號來標示，並省略重覆的說明。

圖 1 為以本發明之電化學元件的較佳實施方式(鋰離子二次電池)之基本構造為示之模式性剖面圖。如圖 1 所示，二次電池 1 主要包含：陽極 2、陰極 3、及配置於陽極 2 與陰極 3 間之電解質層 4。

圖 1 所示之二次電池 1 方面，其係以作為該型電池之陰極材料而適用之構成材料所調製成之電極形成用塗佈液(本發明之電極形成用塗佈液之較佳的實施方式)所形成之電極做為陰極 3，並以適用作為該型電池之陽極材料的結構材料所調製成之電極形成用塗佈液(本發明之電極形成用塗佈液之其他實施方式)所形成之電極來作為陽極 2。此外，電池 1 方面，藉由使其具有包含後述之造粒粒子之陽極 2 及具後述之造粒粒子的陰極 3，而使其在較低溫度的室溫等之 40℃ 以下的動作溫度區域內，仍能充份地動作。

圖 1 所示之二次電池 1 的陽極 2 方面，其具有：膜狀的集電構件 24 及配置於集電構件 24 與電解質層 4 間之膜狀的活性物質含有層 22。陽極 2 的集電構件 24 方面，例如使用的為銅箔。此外，該陽極 2 的形狀並無特別的限制，例如可為圖示之薄膜狀。

此外，該陽極 2 在充電時係連接於外部電源的陽極(均未圖示)而作為陰極之用。

此外，陽極 2 的活性物質含有層 22 係包含：造粒粒子(未圖示)及導電性高分子。更進一步地，該造粒粒子係包含：電極活性物質、導電助劑、及接著劑(均未圖示)。再且，造粒粒子方面，視情況需要，可進一步包含與上述導電性高分子同種或不同種的高分子(未圖示)。

此外，陽極 2 之活性物質含有層 22 所含之導電性高分子方面，僅需具有鋰離子傳導性即可，並沒有特別的限制。此種導電性高分子方面，例如有將高分子化合物(聚乙烯氧

物及聚丙烯氧化物等之聚醚類高分子化合物、聚醚化合物之橋連高分子、聚環氧氯丙烷、磷腈高分子 (poli-phosphazen)、聚矽氧烷、聚乙烯吡咯烷酮、聚偏碳乙烯 (polyvinylidene carbonate)、聚丙烯氰等) 之單體與 $\text{LiClO}_4/\text{LiBF}_4/\text{LiPF}_6/\text{LiAsF}_6/\text{LiCl}/\text{LiBr}/\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}/\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 之鋰鹽或以鋰為主之鹼金屬鹽間加以複合而成者等。複合反應所使用的複合引發劑方面，例如有適於上述單體之光聚合引發劑或熱聚合引發劑。

陽極2之活性物質含有層22所含之造粒粒子包含的電極活性物質方面，並無特別的限制，可使用周知的電極活性物質。作為此種電極活性物質，例如有可吸附或釋出(離子交換或摻雜/去雜質)鋰離子的石墨/難石墨化碳/易石墨化碳/低溫燒結碳等之碳材料、 $\text{Al}/\text{Si}/\text{Sn}$ 等能夠與鋰化合的金屬、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 等之氧化物為主的非晶質化合物、及鈦氧鋰 ($\text{Li}_3\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 等。

陽極2的活性物質含有層22所含之造粒粒子包含的導電助劑方面，並無特別限制，周知的電極活性物質均為可用。作為此類導電助劑，例如有：炭黑類/高結晶性人造石墨/天然石墨等之碳材料、銅/鎳/不鏽鋼/鐵等之金屬微粉、上述碳材料及金屬微粉之混合物、及ITO之類的導電性氧化物。

陽極2之活性物質含有層22所含之造粒粒子含有的接著劑方面，僅需能使上述的電極活性物質粒子及導電助劑粒子相接合者即可，並無特別的限制。此類接著劑方面，例

如有：聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物(PFA) 乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚三氟氯乙烯(PCTFE)、乙烯-三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)、聚乙烯氟化物(PVF)等之氟化樹脂。此外，該接著劑方面，不僅用於上述電極活性物質之粒子與導電助劑之粒子間的接著，且也用於箔(集電構件24)與造粒粒子間之接著。

此外，接著劑方面，除了上述之接著劑以外，例如也可為：偏氟乙烯-六氟丙烯類氟化樹脂(VDF-HFP類氟化橡膠)、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯類氟化樹脂(VDF-HFP-TFE類氟化橡膠)、偏氟乙烯-五氟丙烯類氟化樹脂(VDF-PFP類氟化橡膠)、偏氟乙烯-五氟丙烯-四氟乙烯類氟化樹脂(VDF-PFP-TFE類氟化橡膠)、偏氟乙烯-全氟甲基乙烯醚-四氟乙烯類氟化橡膠(VDF-PFMVE-TFE類氟化橡膠)、及偏氟乙烯-三氟氯乙烯(VDF-CTFE類氟化橡膠)等之偏氟乙烯類氟化橡膠。

此外，接著劑方面，除了上述接著劑以外，例如也可為：聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二醇酯、芳香族聚醯胺、纖維素、苯乙烯-丁二烯橡膠、異戊橡膠、丁二烯橡膠、及乙丙橡膠等。此外，苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、上述嵌段共聚物之氫化物、苯乙烯-乙烯-丁二烯-乙烯共聚物、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其氫化物等之熱可塑性彈體狀高分子。再且，也可使用：間規1,2-聚丁二烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、丙烯- α -烯烴(碳原子數2至12個)共

聚物。此外，也可使用上述之導電性高分子。

圖1所示之二次電池1之陰極3包含：膜狀等集電構件34、及配置於集電構件34與電解質層4之間的膜狀的活性物質含有層32。陰極3的集電構件34方面，例如係採用鋁箔。此外，陰極3的形狀並無特別的限制，例如也可為圖示之薄膜狀。

此外，陰極3在充電時，係連接於外部電源的陰極(均未圖示)而作為陽極。

陰極3的活性物質含有層32所含之造粒粒子所含之電極活性物質方面，並無特別的限制，周知的電極活性物質即可。上述般之電極活性物質方面，例如有：鋰鈷氧(LiCoO_2)/鋰鎳氧(LiNiO_2)/對鋰錳氧(LiMn_2O_4)/及能以一般式 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)表示之複合金屬氧化物、鋰鈮化合物、 V_2O_5 、橄欖石型 LiMPO_4 (惟，M係指Co、Ni、Mn、或Fe。)、及鋰鈦氧($\text{Li}_3\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)等。

再且，陰極3的活性物質含有層32所含之造粒粒子所含之電極活性物質以外的各成份，即導電助劑及接著劑方面，可採用與陽極2所含之造粒粒子所含之導電粒子及接著劑相同的物質。此外，陰極3所含之造粒粒子所含之接著劑方面，也不僅用於上述電極活性物質之粒子與導電助劑之粒子間的接著，且也用於箔(集電構件34)與造粒粒子間之接著。

在此，基於使導電助劑、電極活性物質、及固體高分子電解質的接觸界面形成為3次元且夠大的形式，上述陰極3

所含之電極活性物質的粒子的BET比表面積以0.1至1.0 m^2/g 為佳，且以0.1至0.6 m^2/g 為更佳。此外，陽極2所含之電極活性物質中所含之電極活性物質的粒子的BET比表面積以0.1至10 m^2/g 為佳，且以0.1至5 m^2/g 為更佳。此外，本發明之電極為電氣雙層電容器而非鋰離子二次電池1時，陰極3及陽極2均以500至3000 m^2/g 為佳。

尚且，基於上述同樣的觀點，各電極活性物質之粒子的平均粒徑方面，陰極3時以5至20 μm 為佳，且以5至15 μm 為更佳。此外，電極活性物質之粒子的平均粒徑方面，陽極2時以1至50 μm 為佳，且以1至30 μm 為更佳。再且，基於同樣之觀點，附著於電極活性物質上之導電助劑及接著劑的量方面，以 $100 \times (\text{導電助劑的質量} + \text{接著劑的質量}) / (\text{電極活性物質的質量})$ 的值來表現時，以1至30的質量%為佳，且以3至15質量%為更佳。

此外，基於導電助劑、電極活性物質、及固體高分子電解質間之接觸界面能夠三次元形成且充份地大，經由後述之造粒工序所得之造粒粒子的平均粒子徑以5至500 μm 為佳，且以5至200 μm 為更佳。此外，經由造粒粒工序所得之造粒粒子方面，也可為包含複數電極活性物質之二次粒子。

電解質層4也可為由固體電解質所形成之層。固體電解質係由陶瓷固體電解質或固體高分子電解質所形成。

上述固體高分子電解質方面，例如有適用於陽極2或陰極3之具有離子傳導性的導電性高分子。

再者，上述固體高分子電解質所含之輔助鹽類方面，例

如有： LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、及 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2$ 等之鹽類或上述間之混合物。

此外，當二次電池進一步具有分隔器時，該分隔器之構成材料方面，例如有：聚乙烯/聚丙烯等之聚烯烴類之一種或兩種以上(兩種以上時，有以兩層以上之薄板貼合而成者等)、聚對苯二甲酸乙二醇酯般的聚酯類、乙烯-四氟乙烯共聚物般的熱可塑性氟化樹脂類、及纖維素類等。分隔器為平板狀時，依其平板的形態，有依JIS-P8117規定之方法所測得之通氣度約為5至2000秒/100 cc且厚度約為5至100 μm 的微多孔膜、織布、及不織布等。此外，也可將固體電解質的單體含浸於分隔器，使其硬化後使用。

接下來，說明本發明之電極形成用塗佈液之製造方法的偏好實施方式。

如上所述，電極形成用塗佈液包含有：造粒粒子及可分散或溶解該造粒粒子的液體。並且，造粒粒子包含有：電極活性物質、導電劑、及接著劑。在此，造粒粒子係與前述之造粒粒子具有相同的成份。因此，電極活性物質、導電助劑、及溶劑方面，具有與前述之電極活性物質、導電助劑、及溶劑相同之成份。

首先，說明製造上述造粒粒子的造粒工序。

造粒粒子係經由如下工序而形成：調製出包含接著劑、導電助劑、及溶劑之原料液之工序；及藉由使原料液附著

於由電極活性物質所形成之粒子且施以乾燥，將附著於由電極活性物質所形成之粒子的表面上之原料液中的溶劑加以去除，介以接著劑而使電極活性物質所形成之粒子與導電助劑所形成之粒子相密合的工序。

依圖2來具體說明造粒工序。圖2係繪示有製造電極形成塗佈液時之造粒工序之一例的說明圖。首先，利用可溶解接著劑的溶劑，將接著劑溶解於該溶劑中。在此，可溶解接著劑的溶劑方面，如可溶解接著劑且能夠分散導電助劑的話，並無特別的限制，例如可使用：N-甲基-2-吡咯烷酮及N,N-二甲基甲醯胺等。

接下來，在所得之溶液內使導電助劑分散，以取得原料液。

接下來，如圖2所示般地，藉由在流動槽5內，使由電極活性物質所形成之粒子流動，並噴霧出依上述所得之原料液的液滴6，使原料液附著於電極活性物質所形成之粒子P1，同時在流動槽5內，對原料液進行乾燥。藉此，去除電極活性物質所形成之粒子P1的表面上附著的原料液之液滴6中的溶劑，介以接著劑而使電極活性物質所形成之粒子與導電助劑所形成之粒子相接著。換言之，使導電助劑及接著劑被覆於電極活性物質所形成之粒子而一體化。藉此，得到造粒粒子P2。

更具體而言，該流動槽5係例如圖2所示一般，為筒狀的容器，在該底部設有開口部52，用於使溫風(或熱風)L5由外部流入，使得流動槽5內之電極活性物質的粒子對流。此

外，該流動槽5之側面設有開口部54，能對流動槽5內對流之電極活性物質之粒子P1，使噴霧之原料液之液滴6流入。造粒粒子P2的製造中，乃經由流動槽52來導入溫風(或熱風)，使得由電極活性物質形成之粒子P1流動化。接著，經由開口部54使原料液之液滴6流入流動槽5內，對在流動槽內對流的電極活性物質之粒子P1，以含有接著劑、導電助劑、及溶劑的原料液之液滴6進行噴霧。

此時，對於電極活性物質之粒子P1所處的環境溫度，乃例如對溫風(或熱風)的溫度進行調整等，保持在能使迅速地去除原料液之液滴6中之溶劑的指定溫度(例如：50至100℃左右)，使得電極活性物質之粒子P1的表面所形成的原料液之液膜在幾乎與原料液之液滴6進行噴霧的同時受到乾燥。如此一來，能使接著劑及導電助劑密接於電極活性物質之粒子的表面上而得到造粒粒子P2。

接下來，說明將上述造粒粒子工序所得之造粒粒子添加入可分散或溶解該造粒粒子之液體內的工序，即電極形成用塗佈液之調製方法的一例。

藉由將製成之造粒粒子P2、可分散或溶解造粒粒子P2的液體、及依需要添加之導電性高分子加以混合而製成混合液，並去除混合液中上述液體之一部份而調整成適於塗佈的黏度後，便可得到電極形成用塗佈液。

更具體而言，如欲添加導電性高分子時，如圖3所示，例如在具有攪拌器等之指定攪拌手段(未圖示)的容器8內，調製出將可分散或溶解造粒粒子之液體11及導電性高分子或

該導電性高分子所含之單體混合而成的混合液。接著，藉此在該混合液狹添加造粒粒子P2而加以充份地攪拌後，便可調製出包含有液體11及分散或溶解於液體11內之造粒粒子P2的電極形成用塗佈液7。

接著，說明本發明之電極之製造方法的較佳實施方式。

首先，將電極形成用塗佈液塗佈於集電構件的表面，在該表面上形成塗佈液的液膜。在此，所用之電極形成用塗佈液方面，乃採用依上述電極形成用塗佈液之製造方法所得到的電極形成用塗佈液。

接下來，藉由使該液膜乾燥，在集電構件上形成活性物質含有層後，便完成電極的製造。

依上述形成電極的話，當電極形成用塗佈液在集電構件上塗佈並乾燥時，可充份防止比重較小的導電助劑及接著劑浮升至活性物質含有層的表面附近。為此，活性物質含有層中，電極活性物質、導電助劑、及接著劑將可具有良好的分散狀態。再且，將可充份防止導電助劑、電極活性物質層、及接著劑間的密合性降低，並可充份防止相對於集電構件表面之導電助劑、電極活性物質、及接著劑的密合性降低。如此一來，所得到之電極將可在較低室溫等之40℃以下的動作溫度範圍內充份地進行電極反應，具有優良的分極特性。

在此，電極形成用塗佈液電極形成用塗佈液塗佈於集電構件表面時所用的手法方面，並無特別的限制，依集電體的材質及形狀等，適當地加以決定即可。相關的手法方面，

例如有：金屬罩印刷法、靜電塗裝法、浸漬塗佈法、噴塗法、滾輪塗佈法、刮刀(Doctor Blade)法、照相凹版塗佈法、及網版印刷法等。

此外，以電極形成用塗佈液的液膜來形成活性物質含有層時的手法方面，除了乾燥以外，也可採用在由塗佈液的液膜形成活性物質含有層時，液膜所含成份間會伴隨發生硬化反應(例如：導電性高分子所含材料之單體的聚合反應)的手法(參照後述的第一實施例)。

以下，依圖4來具體說明上述電極之製造方法。在此，說明上述陽極2及陰極3之製造方法。

例如，使用包含有紫外線硬化樹脂(導電性高分子)所含材料之單體的電極形成用塗佈液時，首先，在集電構件24(或集電構件34)上，依上述指定之方法來塗佈電極形成用塗佈液。

接下來，在使塗佈液乾燥的同時，如圖4所示，藉由對塗佈液的液膜照射紫外線L10，形成活性物質含有層22(或活性物質含有層32)。如此一來，可得到陽極2(或陰極3)。

在此情況中，由於造粒粒子含有電極活性物質、導電助劑、及接著劑，因此，在進行塗佈液的乾燥時，可充份防止比重較小的導電助劑及接著劑浮升至活性物質含有層22及32的表面附近。為此，活性物質含有層22(或活性物質含有層32)中，電極活性物質、導電助劑、及接著劑將可具有良好的分散狀態。再且，將可充份防止導電助劑、電極活性物質層、及接著劑間的密合性降低，並可充份防止相對

於集電構件24(或集電構件34)表面之導電助劑、電極活性物質、及接著劑的密合性降低。如此一來，所得到之陽極2(或陰極)將可在較低室溫等之40℃以下的動作溫度範圍內充份地進行電極反應，具有優良的分極特性。

更進一步地，上述製造方法中，在集電構件24(或集電構件34)上形成電極形成用塗佈液的液膜後，在液膜中使單體聚合而生成導電性高分子。藉此，可在液膜中的造粒粒子保持在大致良好的分散狀態下，在造粒粒子間的間隙內生成導電性高分子。為此，相較於預先使導電性高分子(導電性高分子所形成之粒子)含於電極形成用塗佈液，在集電構件24(或集電構件34)上形成液膜後，使液膜固化的方法，能夠使所得到的活性物質含有層22(或活性物質含有層32)中的造粒粒子及導電性高分子的分散狀態更為良好。

亦即，所得到之活性物質含有層中，可構成由更為細緻的粒子(造粒粒子與導電性高分子所形成之粒子)一體化形成之離子傳導網絡及電子傳導網絡。因此，在此情況中，能夠輕易且確實地得到能夠在較低的動作溫度區域中充份進行電極反應且具有優良的分極特性之具有聚合體電極之功能的電極。

再且，在此情況下，紫外線硬化樹脂所含之單體的聚合反應方面，可藉由紫外線照射來實施。

再且，對於所得到之活性物質含有層，也可視情況必要，使用熱平板沖床或熱軋機來進行熱處理，施以平板化等之壓延處理。在此情況中，電極方面，可藉由將壓延處理所

得之活性物質含有層及集電構件以導電性接著劑進行接著來形成即可。此外，電極的每單位面積之電極活性物質的載體量以20至300 mg/cm²為佳，且以25至300 mg/cm²為更佳。

接下來，說明依本發明之電化學元件之製造方法的較佳實施方式。本實施方式中，乃以電化學元件為上述之鋰離子二次電池1的情況為例來加以說明。

首先，備妥陽極2、陰極3、及具有電子傳導性的電解質4。

在此，陽極2及陰極3方面，乃為使用上述電極形成用塗佈液的電極之製造方法所製成者，而該電極形成用塗佈液方面，乃為藉由上述的電極形成用塗佈液之製造方法所製成之電極形成用塗佈液。

接著，在陽極2及陰極3之間配置電解質4，使陽極2、陰極3、及電解質層4一體化後，可得到鋰離子二次電池1。此時，使陽極2、陰極3、及電解質4一體化的方法方面，例如可為熱壓接等。

依上述般地製造出二次鋰電池1的話，可得到如下等優點。

亦即，依上述製造方法，乃調製出包含有由電極活性物質、導電助劑、及接著劑一體化形成之造粒粒子P2的陽極形成用之塗佈液及陰極形成用之塗佈液，將上述塗佈液分別在集電構件22及集電構件32上塗佈且加以乾燥後，得到陽極2及陰極3。因此，在實施陽極形成用之塗佈液及陰極形成用之塗佈液的乾燥時，可充份防止比重較小的導電助

劑及接著劑浮升至活性物質含有層22及33的表面附近。因此，活性物質含有層22及32中，電極活性物質、導電助劑、及接著劑會具有良好的分散狀態。再且，將可充份防止導電助劑、電極活性物質層、及接著劑間的密合性降低，並可充份防止相對於集電構件表面之導電助劑、電極活性物質、及接著劑的密合性降低。如此一來，所得到之陽極2及陰極3將可在較低室溫等之40°C以下的動作溫度範圍內充份地進行電極反應，具有優良的分極特性。藉此，所得之鋰離子二次電池1也能夠充份在較低之室溫等之40°C以下的動作溫度範圍內運作。

以上，對本發明之較佳實施方式做了說明，然而，本發明並不侷限於上述實施方式。

例如，本發明之電極方面，僅需活性物質含有層具有含於本發明之電極形成鮮塗佈液內之造粒粒子即可，除此之外，對於其他構造並無限制。此外，本發明之電化學元件也僅需以本發明之電極作為陽極及陰極中之至少一方即可，除此之外，對於其他構造並無限制。例如，當電化學元件為電池時，如圖5所示，該電池在構造上，也可具有將疊層之複數的單位晶胞(具有陽極2、陰極3、及兼具分隔器功能之電解質層4的晶胞)102保持在密閉於特定的殼子9內之狀態的模組100。在此情況中，各單位晶胞可並聯連接，也可串聯連接。此外，本發明之電化學元件，例如也可為進一步將複數個模組100以串聯或並聯方式做電性連接的電池組。此種電池組方面，例如如圖6所示之電池組200一

般，例如，可藉由以金屬片108使一模組100之陰極端104與另一模組100之陽極端106間做電性連接，構成級聯的電極組200。

再且，本發明之電化學元件在構成上述模組100及電池組時，模組100及電池組200可視情況需要而進一步包含既有電池具有之相同的保護電路(未圖示)及PTC(未圖示)。

此外，在上述電化學元件的實施方式的說明中，雖係對具有二次電池構造者進行說明，然而，舉例來說，本發明之電化學元件係至少具有陽極、陰極、及具離子傳導性之電解層且陽極與陰極係介以電解質層而相對配置者即可，也可為一次電池。在此情況中，造粒粒子之電極活性物質方面，除了上述所列舉的物質以外，也可為既有一次電池所使用的物質。導電助劑及接著劑也可與上述列舉的物質相同。

再且，本發明之電極方面，並不侷限於電池用的電極，例如也可為電解晶胞、電容器(電氣雙層電容器及鋁電解電容器等)、或電化學感測器所用之電極。此外，本發明之電化學元件方面，也不侷限於電池，例如也可為電解晶胞、電容器(電氣雙層電容器及鋁電解電容器等)、或電化學感測器所用之電極。例如，如為電氣雙層電容器用電極時，造粒粒子所包含之電極活性物質方面，可使用椰子殼活性炭、瀝青類活性炭、及酚樹脂類活性炭等之電性雙層電容高的碳材料。

更進一步地，舉例來說，作為食鹽電解用的陽極時，例

如也可採用一種電極，其在在構造上係以對氧化鈮(或包含氧化鈮及除此之外之金屬氧化物的複合氧化物)施以熱分解所得的物質作為本發明之電極活性物質，使用該電極活性物質作為造粒粒子所含的材料，並將含有所得之造粒粒子的活性物質含有層形成於鈦基體上而成者。

此外，二次電池1為金屬鋰二次電池時，其陽極(未圖示)方面，也可為兼用作為集電構件之全由金屬鋰或鋰合金所形成之電極。鋰金屬並無特別的限制，例如可為：Li-Al、Li-Si、及Li-Sn等。

接下來，將列舉實施例及比較例來更進一步具體說明本發明之內容；然而，本發明並不受限於下述諸實施例。

(第一實施例)

藉由如下所示之工序，除了陽極係以金屬鋰箔所構成以外，製作了具有與圖1所示之金屬鋰二次電池1相同構造的金屬鋰二次電池。

(1)造粒粒子的製作

首先，依如下步驟，以如下之造粒工序製作了陰極(聚合體電極)的活性物質含有層所含的造粒粒子。在此，造粒粒子係包含：陰極的電極活性物質(90質量%)、導電助劑(6質量%)、及接著劑(4質量%)。作為陰極的電極活性物質方面，乃採用一般式： $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_w$ 為示之複合金屬氧化物中，符合 $x=1$ 、 $y=0.33$ 、 $z=0.33$ 、及 $w=2$ 條件的複合金屬氧化物的粒子(BET比表面積： $0.55 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均粒子徑： $12 \text{ }\mu\text{m}$)。此外，導電助劑方面，採用的為乙炔黑。再且，

接著劑方面，則採用聚偏氟乙烯。

首先，調製出在溶解有聚偏氟乙烯之N,N-二甲基甲醯胺(溶劑)的溶液中分散有乙炔黑而成的液體(原料液)。以該原料液(乙炔黑3質量%，聚偏氟乙烯2質量%)對在容器內流動層化的複合金屬氧化物之粉體進行噴霧，使該粉體表面上附著有原料液。此外，藉由使施以該噴霧時之粉體所處的環境溫度保持一定，幾乎於噴霧的同時，由該粉體表面去除了N,N-二甲基甲醯胺。如上述般地，使得粉體表面上密接有乙炔黑及聚偏氟乙烯，得到造粒粒子(平均粒子徑：150 μm)。此外，該造粒處理中所使用之陰極的電極活性物質、導電助劑、及接著劑的個別份量係調整成最終所得之造粒粒子所含之上述成份的質量比會成為上述之值。

(2)電極形成用塗佈液的調製

首先，將連同上述之造粒粒子而成為陰極(聚合體電極)所含材料的導電性高分子，依如下條件合成。亦即，首先，藉由將 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ (商品名稱：「LiBETI」，3M公司製)及末端丙烯醯基變性環氧化物高分子單體(商品名稱：「ElecCell」，第一工業製藥社製，以下稱為「高分子單體」)混入乙氟，調製出包含 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 及高分子單體的混合液。此外，此時的 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 及高分子單體的混合比方面，以 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 所包含之Li原子與高分子單體中之O(氧)原子的莫耳比來表現時，調整成1：10。

接著，在該混合液中，更進一步地混合了光聚合引發劑。此外，在此工序中的光聚合劑的投入量方面，乃調節成光

聚合引發劑的質量：高分子單體的質量 = 1 : 100。

接下來，利用蒸發器，藉由從上述工序後所得之混合液去除乙氰，得到黏度增大的液體(以下，稱為「Li鹽高分子單體」)。接著，藉由將該Li鹽高分子單體溶液與先前所述之造粒粒子相混合及混練，便完成陰極用之電極形成用塗佈液的調製。此外，在此工序中，Li鹽高分子單體溶液及造粒粒子的用量係調整成造粒粒子的質量：Li鹽高分子單體溶液的質量 = 4 : 1。

(3)陰極的製造

接著，利用上述的電極形成用塗佈液，藉由如下之工序而製造了陰極(聚合體電極)。首先，將電極形成用塗佈液塗佈於鋁集電構件{鋁箔(膜厚：約25至30 μm ，大小：直徑15 mm的圓形)}之一側的表面上，在該表面上形成電極形成用塗佈液的液膜。接著，藉由將紫外線照射於該液膜，使得液膜中所含之高分子單體進行聚合反應而生成導電性聚合物。此時，連過藉由上述紫外線照射的導電性聚合物之生成，液膜也同時進行硬化，而得到陰極中之活性物質含有層。

進一步地，將所得之集電構件及活性物質含有層的膜電極接合體，藉由熱壓法，在100℃的溫度處條件及15 kN/cm^2 的加壓條件下，藉由施以加壓處理，使集電構件及活性物質含有層間的密合性提高，並且使活性物質含有層中所含之各成份的密度及密接性增大，而製成陰極(電極面積：直徑15 mm的圓形，活性物質含有層的厚度：150 μm)。

(4) 電解質層之製造

接著，依如下工序製造了成為電解質層之固體高分子電解質膜。亦即，首先，藉由依先前所述之電極形成用塗佈液的調製上所用之同樣的工序，調製出Li鹽高分子單體。接著，在塗佈機中，配置2片PET薄板，使該薄板間處在相隔35 μm 而相對的狀態{相對之各薄板間(相對面)的法線方向係與後述之工序中滴下的電極形成用塗佈液的液滴的滴落方向平行}。

接上來，對於在塗佈機中配置之2片PET薄板中，下方的薄膜的相對面上，由塗佈機上方滴下電極形成用塗佈液。接下來，以上方的PET薄板來夾住滴下之電極形成用塗佈液，在2片的PET薄板間形成由電極形成用塗佈液所形成之均勻的液膜。接著，藉由對該液膜施以紫外線照射，使得液膜中所含之高分子單體進行聚合反應的同時進行硬化，而得到固體高分子電解質膜(膜厚：35 μm 的聚環氧化物類固體高分子電解質膜)。

(5)電池特性評估測試用之測定晶胞的製作

備妥了作為陽極的金屬鋰箔(膜厚：200 μm ，電極面積：直徑16 mm的圓形)。接著，在上述陽極及陰極間配置上述的固體高分子電解質膜(將陰極的活性物質含有層之一側面向固體高分子電解質膜來配置)，且更進一步地，藉由使陽極及陰極的活性物質含有層接觸固體高分子電解質膜，形成膜電極接合體。接著，準備面積比陽極及陰極大的鋁平板及銅平板，在此2片平板間配置膜電極接合體後，進一

步地，藉由使2片平板的內面接觸膜電極接合體，形成後述之電池特性評估測試用的測定晶胞(金屬鋰二次電池)。此外，鋁平板係接觸於陰極般地配置，銅平板係接觸於陽極般地配置。

(第一比較例)

首先，電極活性物質、導電劑、及接著劑係與第一實施例中所使用者相同，以電極活性物質的質量：導電劑的質量：接著劑的質量=90：6：4的比例來使上述三者混合，得到粉末狀的混合物。接著，依與第一實施例相同的工序及條件，調製Li鹽高分子單體溶液。接著，藉由將上述混合物及Li鹽高分子單體溶液相混合及混練，調製出陽極用的電極形成用塗佈液。此外，在此工序中，Li鹽高分子單體溶液及混合物的用量係調節成混合物的質量：Li鹽高分子單體溶液的質量=4：1。

接著，在與第一實施例所用之相同的鋁集電構件之一側的表面上塗佈電極形成用塗佈液，在該表面上形成電極形成用塗佈液的液膜。接著，依與第一實施例相同的工序及條件，對該液膜施以紫外線照射後，接著藉由熱壓法來施以加壓處理，製成陽極(電極面積：直徑16 mm的圓形，活性物質含有層的厚度：150 μm)。接著，除了使用上述之陰極之外，其他依與第一實施例相同的工序及條件，製成膜電極接合體及具有該膜電極接合體的測定晶胞。

[電池特性評估測試]

對於第一實施例及第一比較例的各測定晶胞在動作溫度

為室溫(25℃)及60℃的情況下的充放電特性進行了測試。該測試結果係如表1所示。此外，在測定中，乃利用具有金屬簧的施壓手段，對各測定晶胞之平板，由配置於膜電極接合體之陰極側上之平板的外部持續施以一定之壓力。在此，該施壓時之對於各測定晶胞所施之壓力大小係調節成能使電極(陰極及陽極)與固體電解質膜間的電性接觸電阻為最小。

表 1

	動作溫度：60℃		動作溫度：25℃	
	充電容量	放電容量	充電容量	視電容量
第一實施例	100%	100%	47%	47%
第一比較例	100%	100%	1%	1%

由表1所示之結果可知般地，在第一實施例之測定晶胞方面，不僅在動作溫度為60℃時，而且，即使將動作溫度降低至室溫時，仍可確認具有優良的充放電特性。另一方面第一比較例之測定晶胞方面，在動作溫度為60℃時，雖然，顯示具有與第一實施例之測定晶胞約略相等的充放電特性，然而，當動作溫度降至室溫時，將無法進行充放電。

依該第一實施例及第一比較例的各測定晶胞所得的測試結果，可推論出：以含有造粒粒子之電極形成用塗佈液所形成之電極方面，由於活性物質含有層內成為進行中之電子遷移反應的反應場所之導電助劑、電極活性物質、及電解質(例如，固體高分子電解質)間的接觸界面係以三次元方式且充份大地形成，尚且，活性物質含有層與集電構件間

的電性接觸狀態也極為良好，因此在室溫下也具有優良的電極特性，結果，使得搭載有該電極的電池能夠在以往不可能的室溫下進行發電。

此外，第一實施例之測定晶胞方面，動作溫度設定為60℃時所得之定電流下的充放電特性曲線之圖表係如圖7所示，動作溫度設定為室溫(25℃)時所得之定電流(與圖7時之值相同)下的充放電特性曲線之圖表係如圖8所示。

如上述之說明，本發明可提供一種電極形成用塗佈液，其能夠輕易地且確實地形成即使在較低室溫等之40℃以下的動作溫度區域中仍可充份進行電極反應之具有優良分極特性的電極。此外，本發明可提供上述具有優良分極特性的電極。進一步地，本發明可提供一種能夠在上述較低動作溫度範圍內仍可良好地動作的電化學元件。例如，依本發明，可輕易地且確實形成在室溫下仍可良好太作的金屬鋰二次電池等之全固體型電池。

此外，依本發明提供可分別輕鬆地且確實地得到上述的本發明之電極形成用塗佈液、電極、及電化學元件之製造方法。

【圖式簡單說明】

圖1係以本發明之電化學元件之較佳實施方式(鋰離子二次電池)之基本構造為示之模式剖面圖。

圖2係以製造電極形成用塗佈液時之造粒工序之一例為示的說明圖。

圖3係以使用造粒粒子來調製電極形成用塗佈液之工序

之一例為示的說明圖。

圖4係以由電極形成用塗佈液之液膜來形成活性物質含有層之工序之一例為示的說明圖。

圖5係以本發明之電化學元件之其他實施方式之基本構造為示之模式剖面圖。

圖6係以本發明之電化學元件之另一其他實施方式之基本構造為示之立體圖。

圖7係在動作溫度設為60℃時之第一實施例的測定槽的充放電特性曲線圖。

圖8係在動作溫度設為室溫(25℃)時之第一實施例的測定槽的充放電特性曲線圖。

【圖式代表符號說明】

- 2 陽極
- 3 陰極
- 4 電解質層
- 5 流動槽
- 6 液滴
- 7 電極形成用塗佈液
- 8 容器
- 9 殼子
- 11 液體
- 22 活性物質含有層
- 24 集電構件
- 32 活性物質含有層

34 集電構件

52 開口部

54 開口部

100 模組

102 單位晶胞

104 陰極端

106 陽極端

108 金屬片

200 電池組

L5 溫風(或熱風)

L10 紫外線

P1 電極活性物質所形成之粒子

P2 造粒粒子

伍、中文發明摘要：

本發明之電極形成用塗佈液係作為構成成分包含：造粒粒子，其係包含電極活性物質、具電子傳導性之導電助劑及可使電極活性物質與上述導電助劑黏結之黏結劑；及可分散或溶解造粒粒子之液體；且上述造粒粒子係經由調製出含有黏結劑、導電助劑及溶劑之原料液，接著使上述原料液附著於由電極活性物質所形成之粒子表面上，使該表面上密接有由黏結劑所形成之粒子及由導電助劑所形成之粒子的造粒工序所形成。並且，電極係利用該電極形成用塗佈液所形成，而電化學元件具有該電極。

陸、日文發明摘要：

本發明の電極形成用塗布液は、電極活物質と、電子伝導性を有する導電助剤と、電極活物質と前記導電助剤とを結着させることが可能な結着剤と、を含む造粒粒子と、造粒粒子を分散又は溶解可能な液体と、を構成成分として含んでおり、かつ、上記造粒粒子は、結着剤と導電助剤と溶媒とを含む原料液を調製し、次いで、電極活物質からなる粒子の表面に上記原料液を付着させ、当該表面に結着剤からなる粒子と導電助剤からなる粒子とを密着させる造粒工程を経て形成されている。そして、電極はこの電極形成用塗布液を用いて形成され、電気化学素子はこの電極を備えている。

拾、申請專利範圍：

1. 一種電極形成用塗佈液，其作為構成成分包含：

造粒粒子，其係包含電極活性物質、具電子傳導性之導電助劑、及可使上述電極活性物質與上述導電助劑黏結之黏結劑；及

可使上述造粒粒子分散或溶解之液體。

2. 如申請專利範圍第1項之電極形成用塗佈液，其中上述造粒粒子進一步含有導電性高分子。
3. 如申請專利範圍第1或2項之電極形成用塗佈液，其中作為上述構成成分而進一步含有導電性高分子或成為該導電性高分子之構成材料的單體。

4. 一種電極，其至少包含：

含導電性活性物質層，其含有造粒粒子作為構成材料，而該造粒粒子包含電極活性物質、具電子傳導性之導電助劑、及可使上述電極活性物質與上述導電助劑黏結的黏結劑；及

導電性集電構件，其係在與上述含活性物質層電性接觸之狀態配置。

5. 如申請專利範圍第4項之電極，其中上述含活性物質層中進一步含有導電性高分子。
6. 如申請專利範圍第4或5項之電極，其中上述造粒粒子中進一步含有導電性高分子。
7. 一種電化學元件，其係至少包含陽極、陰極及具離子傳導性之電解質層，具有上述陽極與上述陰極經由上述電

解質層而相對配置之結構；且

上述陽極與上述陰極中之至少一方至少包含：

含導電性活性物質層，其包含造粒粒子作為構成材料，而該造粒粒子包含電極活性物質、具電子傳導性之導電助劑、及可使上述電極活性物質與上述導電助劑黏結的黏結劑；及

導電性集電構件，其係在與上述含活性物質層電性接觸之狀態配置。

8. 如申請專利範圍第7項之電化學元件，其中上述含活性物質層中進一步含有導電性高分子。

9. 如申請專利範圍第7或8項之電化學元件，其中上述造粒粒子中進一步含有導電性高分子。

10. 如申請專利範圍第7或8項之電化學元件，其中上述電解質層包含固體電解質。

11. 如申請專利範圍第10項之電化學元件，其中上述固體電解質包含陶瓷固體電解質或固體高分子電解質。

12. 一種電極形成用塗佈液之製造方法，其包含：

藉由使由電極活性物質所形成之粒子上被覆導電助劑及黏結劑而一體化以獲得造粒粒子之工序；及

將上述造粒粒子添加於可分散或溶解上述造粒粒子的液體內之工序。

13. 如申請專利範圍第12項之電極形成用塗佈液之製造方法，其中

獲得上述造粒粒子之工序係包含：

調製出包含上述黏結劑、上述導電助劑及溶劑的原料液之工序；及

藉由使上述原料液附著於由上述電極活性物質所形成之粒子且乾燥，由附著於由上述電極活性物質所形成之粒子的表面上之上述原料液中，去除上述溶劑，並經由上述黏結劑使由上述電極活性物質所形成之粒子與由上述導電助劑所形成之粒子密接之工序。

14. 如申請專利範圍第13項之電極形成用塗佈液之製造方法，其中

於獲得上述造粒粒子的工序中，係藉由噴霧上述原料液，使上述原料液附著於由上述電極活性物質所形成之粒子。

15. 如申請專利範圍第13或14項之電極形成用塗佈液之製造方法，其中上述原料液所含之上述溶劑可溶解上述黏結劑且可分散上述導電助劑。

16. 如申請專利範圍第13或14項之電極形成用塗佈液之製造方法，其中上述原料液中進一步溶解有導電性高分子。

17. 如申請專利範圍第12或13項之電極形成用塗佈液之製造方法，其中上述液體中進一步溶解有導電性高分子或成為該導電性高分子之構成材料的單體。

18. 一種電極之製造方法，該電極至少具有：含導電性活性物質層，其包含電極活性物質；及導電性集電構件，其係在與上述含活性物質層電性接觸之狀態配置；

其製造方法係包含：

在應形成上述集電構件的上述含活性物質層之部位上，塗佈藉由申請專利範圍第12或13項之電極形成用塗佈液之製造方法所製成之電極形成用塗佈液的工序；及

使應形成上述集電構件的上述含活性物質層之部位上所塗佈之由上述電極形成用塗佈液所形成之液膜固化的工序。

19. 如申請專利範圍第18項之電極之製造方法，其中

上述電極形成用塗佈液含有成為導電性高分子之構成材料之單體；

在使上述液膜固化的工序中，使上述單體進行聚合反應而生成上述導電性高分子。

20. 如申請專利範圍第19項之電極之製造方法，其中

上述導電性高分子為紫外線硬化樹脂；

在使上述液膜固化的工序中，使成為上述液膜之構成材料之上述單體的聚合反應進行而產生上述導電性高分子。

21. 一種電化學元件之製造方法，該電化學元件係至少具有陽極、陰極及具離子傳導性之電解質層，具有上述陽極及上述陰極經由上述電解質層而相對配置之結構；其製造方法係

使用藉由申請專利範圍第18項之電極之製造方法所製成之電極作為上述陽極及陰極之至少一方之電極。

拾壹、圖式：

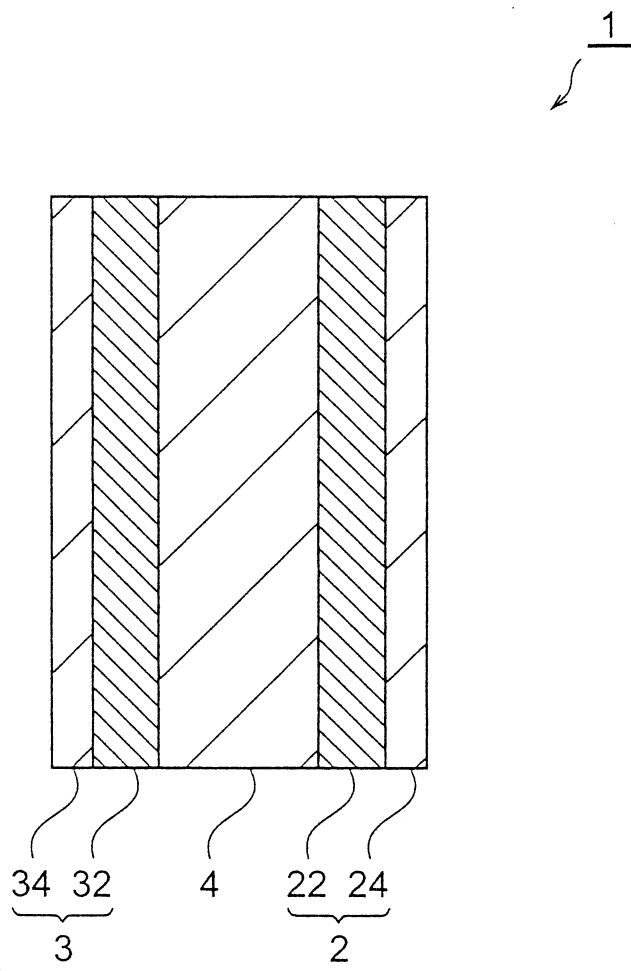


圖 1

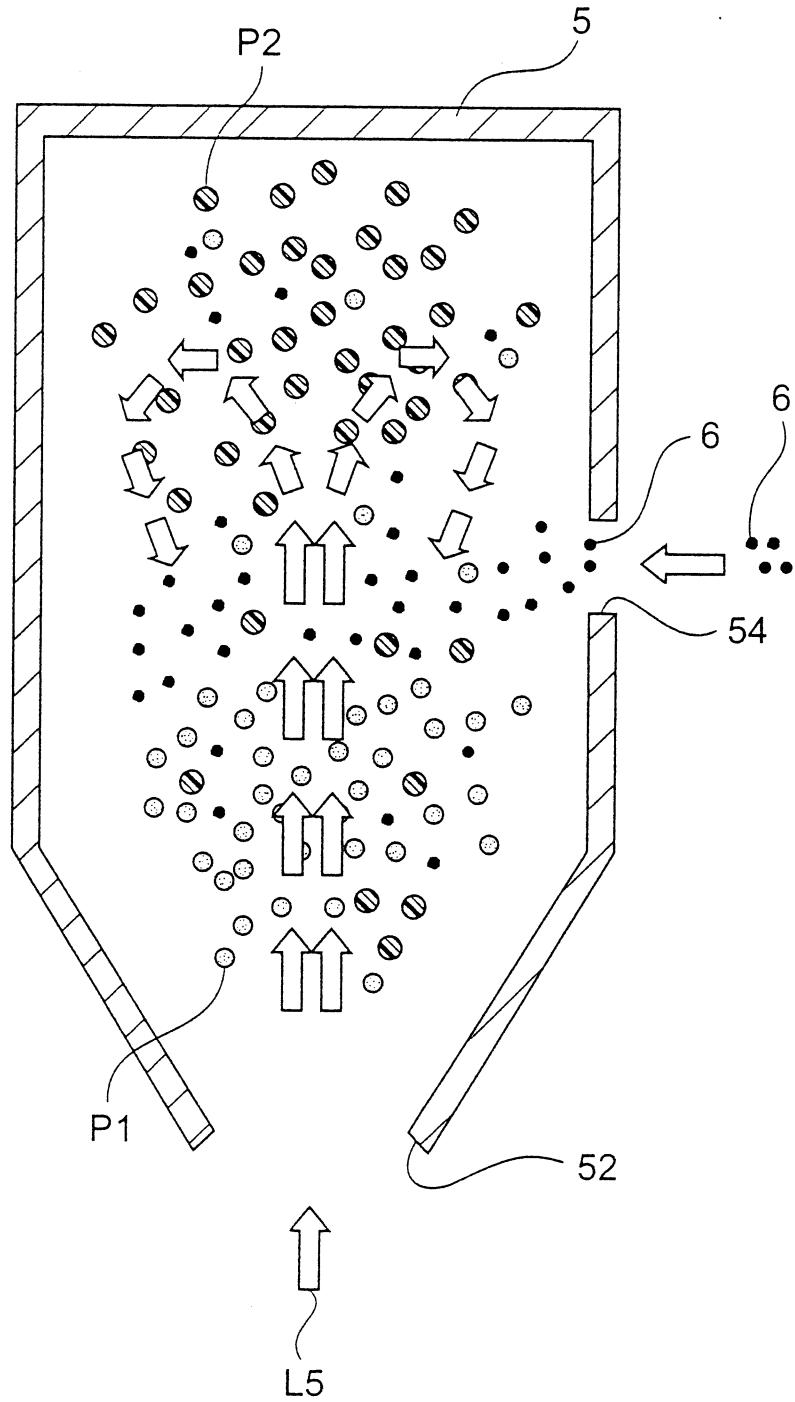


圖 2

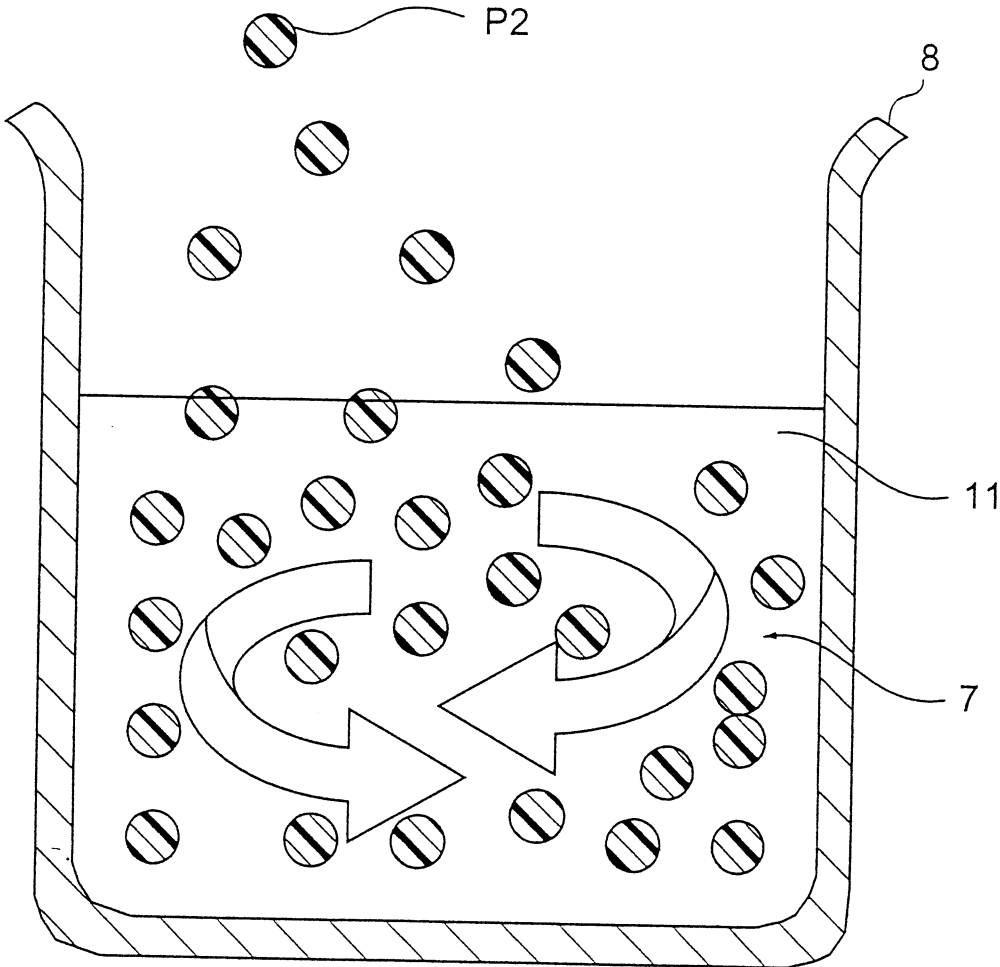


圖 3

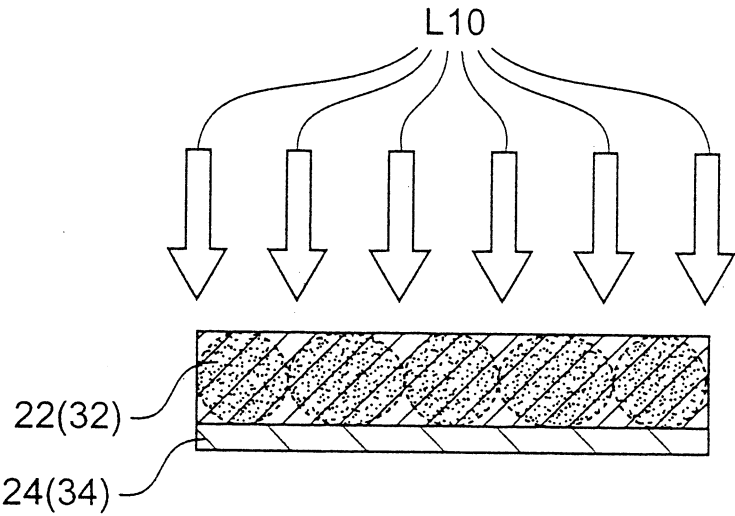


圖 4

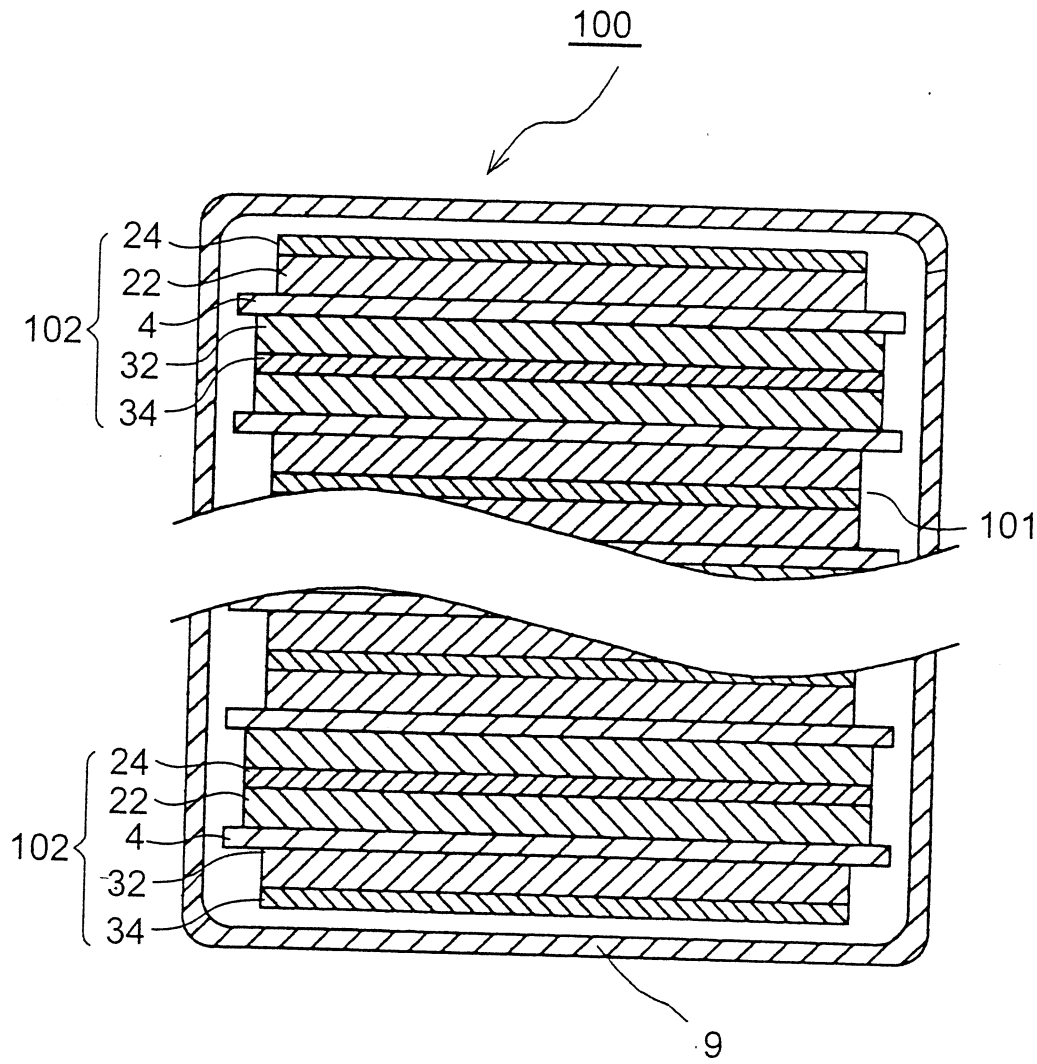


圖 5

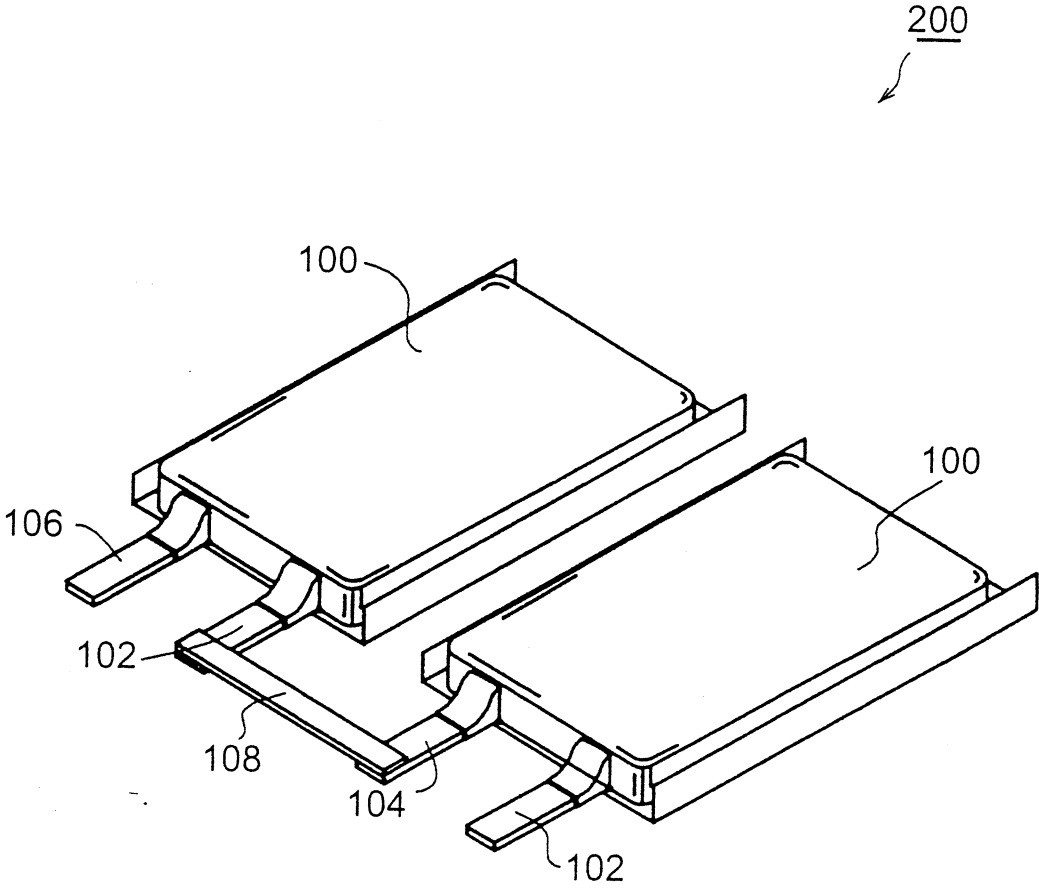


圖 6

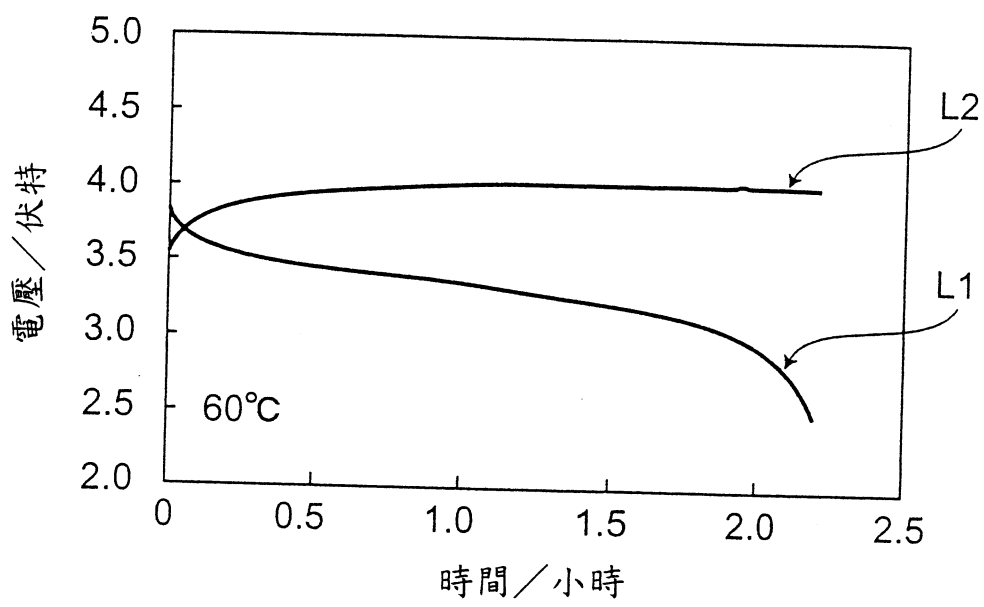


圖 7

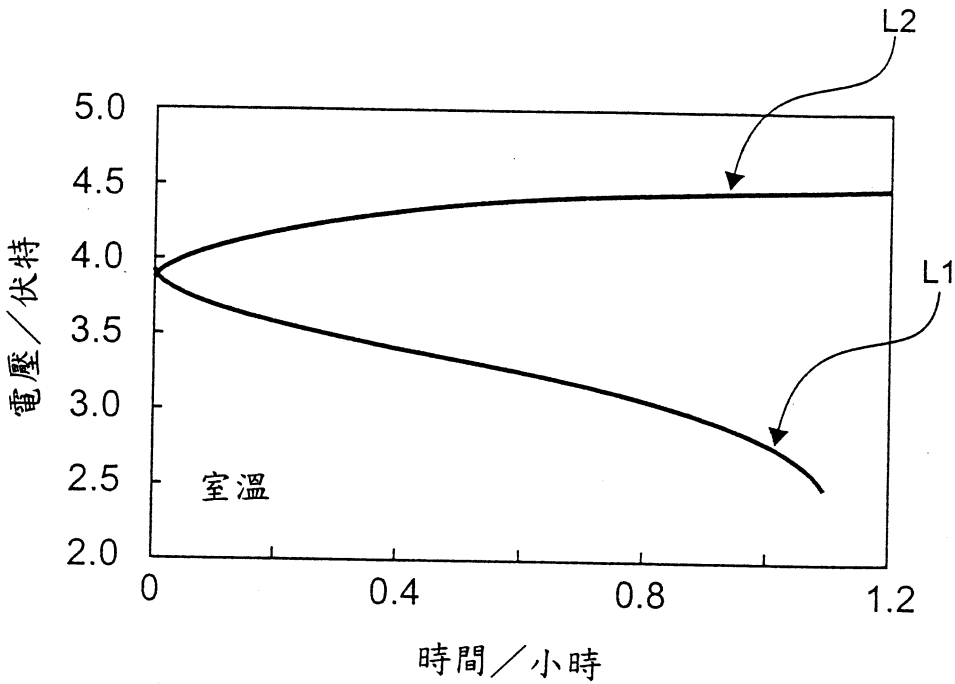


圖 8

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 1 二 次 電 池
- 2 陽 極
- 3 陰 極
- 4 電 解 質 層
- 22 活 性 物 質 含 有 層
- 24 集 電 構 件
- 32 活 性 物 質 含 有 層
- 34 集 電 構 件

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)