

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6344111号
(P6344111)

(45) 発行日 平成30年6月20日(2018.6.20)

(24) 登録日 平成30年6月1日(2018.6.1)

(51) Int.Cl.	F I					
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M	4/36	Z			
HO 1 M 4/04 (2006.01)	HO 1 M	4/36	B			
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M	4/04	Z			
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M	4/13				
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M	4/139				

請求項の数 6 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-148983 (P2014-148983)	(73) 特許権者	000229117
(22) 出願日	平成26年7月22日 (2014.7.22)		日本ゼオン株式会社
(65) 公開番号	特開2016-24985 (P2016-24985A)		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(43) 公開日	平成28年2月8日 (2016.2.8)	(74) 代理人	100112427
審査請求日	平成29年4月21日 (2017.4.21)		弁理士 藤本 芳洋
		(72) 発明者	増田 梓
			東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
			本ゼオン株式会社内
		(72) 発明者	片岡 佳代子
			東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
			本ゼオン株式会社内
		審査官	神野 将志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学素子電極用複合粒子の製造方法、電気化学素子電極の製造方法及び電気化学素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電極活物質、結着樹脂、水溶性高分子を含むスラリーの液滴を、カチオン性ポリマー水溶液中で凝固粒子とする工程と、

得られた前記凝固粒子を前記カチオン性ポリマー水溶液から分離、乾燥する工程とを有する電気化学素子電極用複合粒子の製造方法。

【請求項2】

前記結着樹脂は、共役ジエン系重合体またはアクリレート系重合体である請求項1に記載の電気化学素子電極用複合粒子の製造方法。

【請求項3】

請求項1または2に記載の電気化学素子電極用複合粒子の製造方法により得られる電気化学素子電極用複合粒子を含む電極活物質層を集電体上に積層してなる電気化学素子電極の製造方法。

【請求項4】

請求項3に記載の電気化学素子電極の製造方法により得られる電気化学素子電極を備える電気化学素子の製造方法。

【請求項5】

前記電極活物質、前記結着樹脂および前記水溶性高分子を含む前記スラリーを得る工程と、

前記スラリーを噴霧し液滴を生成する工程と、

前記液滴を凝固させる工程と
を有する請求項 1 または 2 に記載の電気化学素子電極用複合粒子の製造方法。

【請求項 6】

前記電気化学素子電極用複合粒子を含む電極材料を前記集電体上加圧成形することにより前記電極活物質層を得る工程を含む請求項 3 に記載の電気化学素子電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学素子電極用複合粒子、この電気化学素子電極用複合粒子を用いた電気化学素子電極及び電気化学素子、並びに上記電気化学素子電極用複合粒子の製造方法及び上記電気化学素子電極の製造方法に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

小型で軽量、且つエネルギー密度が高く、さらに繰り返し充放電が可能な特性を活かして、リチウムイオン二次電池などの蓄電デバイスは、その需要を急速に拡大している。リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が大きいことから、携帯電話やノート型パーソナルコンピュータなどの分野で広く利用されている。

【0003】

リチウムイオン二次電池は、用途の拡大や発展に伴い、低抵抗化、高容量化、機械的特性の向上など、より一層の特性の改善が求められている。そのようななかで、電気化学素子、いわゆる蓄電デバイスの性能を向上させるために、蓄電デバイス用電極を形成する材料についても様々な改善が行われている。

20

【0004】

たとえば、特許文献 1 には、電極活物質、導電材、分散型結着剤及び溶解型樹脂を、溶媒に分散又は溶解して、電極活物質、導電材及び分散型結着剤が分散され且つ溶解型樹脂が溶解されてなるスラリーを得、このスラリーを加圧ノズルで噴霧乾燥して複合粒子を得ることが記載されている。また、この複合粒子をシート成形することにより得られる電極活物質層を有する電気化学素子電極が記載されている。

【0005】

また、特許文献 2 には、電極活物質、導電材、分散型結着剤及び溶解型樹脂を、溶媒に分散又は溶解して、電極活物質、導電材及び分散型結着剤が分散され且つ溶解型樹脂が溶解されてなるスラリーを得、このスラリーをピン型ノズルで噴霧乾燥して複合粒子を得ることが記載されている。また、この複合粒子をシート成形することにより得られる電極活物質層を有する電気化学素子電極が記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特許第 5 3 1 1 7 0 6 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 1 0 - 1 7 1 2 1 1 号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、近年高出力用の電気化学素子においては、シート成形を行う際に、膜厚が均一な、即ち膜厚精度に優れた電極活物質層を有する電極を作製することが求められている。このような場合には、加圧成形装置に少量の複合粒子を安定的に定量供給することが求められる。しかし、特許文献 1 及び 2 のようにディスクアトマイザーを用いた噴霧乾燥型の造粒手法により得られる複合粒子は成形ロール等の加圧成形部に対して複合粒子を定量供給するための定量フィーダーのホッパー内、あるいは複合粒子製造過程における複合粒子梱包工程の定量フィーダーのホッパー内において時折ブリッジ、ラットホールといった種々のホパートラブルを起こす虞があるため、膜厚精度に優れた電極を作製することが

50

困難であったり、集電体と電極活物質層との接着性が十分でない場合があった。また、上記の噴霧乾燥では造粒時に噴霧される液滴の粒度分布が広いことから、乾燥機の内壁にスラリーが付着し、高収率で複合粒子を回収することが困難な場合があった。

【0008】

本発明の目的は、膜厚精度に優れる電極活物質層を得ることができ、また、得られる電極活物質層と集電体との接着性に優れ、さらに高い収率で回収することができる電気化学素子電極用複合粒子、この電気化学素子電極用複合粒子を用いた電気化学素子電極及び電気化学素子を提供すること、並びに上記電気化学素子電極用複合粒子の製造方法及び上記電気化学素子電極の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討の結果、スラリーから得られる液滴を所定の水溶液中で凝固させることにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

即ち、本発明によれば、

(1) 電極活物質、結着樹脂、水溶性高分子を含むスラリーの液滴を、カチオン性ポリマー水溶液中で凝固粒子とし、前記カチオン性ポリマー水溶液から分離、乾燥することにより得られる電気化学素子電極用複合粒子、

(2) 前記結着樹脂は、共役ジエン系重合体またはアクリレート系重合体である(1)に記載の電気化学素子電極用複合粒子、

(3) (1)または(2)に記載の電気化学素子電極用複合粒子を含む電極活物質層を集電体上に積層してなる電気化学素子電極、

(4) (3)に記載の電気化学素子電極を備える電気化学素子、

(5) (1)または(2)に記載の電気化学素子電極用複合粒子を製造するための方法であって、前記電極活物質、前記結着樹脂および前記水溶性高分子を含む前記スラリーを得る工程と、前記スラリーを噴霧し液滴を生成する工程と、前記液滴を凝固させる工程とを有する電気化学素子電極用複合粒子の製造方法、

(6) (3)に記載の電気化学素子電極を製造するための方法であって、前記電気化学素子電極用複合粒子を含む電極材料を前記集電体上加圧成形することにより前記電極活物質層を得る工程を含む電気化学素子電極の製造方法が提供される

【発明の効果】

【0011】

本発明の電気化学素子電極用複合粒子及び電気化学素子電極用複合粒子の製造方法によれば、膜厚精度に優れる電極活物質層を得ることができ、また、得られる電極活物質層と集電体との接着性に優れ、さらに、高い収率で回収することができる。また、膜厚精度に優れる電極活物質層を有し、電極活物質層と集電体との接着性に優れる電気化学素子電極及び電気化学素子電極の製造方法を提供することができる。また、この電気化学素子電極を用いた電気化学素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明に用いるロール加圧成形装置の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の電気化学素子電極用複合粒子について説明する。本発明の電気化学素子電極用複合粒子(以下、「複合粒子」ということがある。)は、電極活物質、結着樹脂、水溶性高分子を含むスラリーの液滴を、カチオン性ポリマー水溶液中で凝固粒子とし、前記カチオン性ポリマー水溶液から分離、乾燥することにより得られる。

【0014】

10

20

30

40

50

なお、以下において、「正極活物質」とは正極用の電極活物質を意味し、「負極活物質」とは負極用の電極活物質を意味する。また、「正極活物質層」とは正極に設けられる電極活物質層を意味し、「負極活物質層」とは負極に設けられる電極活物質層を意味する。

【0015】

(電極活物質)

電気化学素子がリチウムイオン二次電池である場合の正極活物質としては、リチウムイオンをドーブ及び脱ドーブ可能な活物質が用いられ、無機化合物からなるものと有機化合物からなるものとに大別される。

【0016】

無機化合物からなる正極活物質としては、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウムと遷移金属とのリチウム含有複合金属酸化物などが挙げられる。上記の遷移金属としては、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo等が使用される。

10

【0017】

遷移金属酸化物としては、 MnO 、 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 $Cu_2V_2O_3$ 、非晶質 $V_2O-P_2O_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 等が挙げられ、中でもサイクル安定性と容量から MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 が好ましい。遷移金属硫化物としては、 TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_2 、 FeS 等が挙げられる。リチウム含有複合金属酸化物としては、層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物、スピネル構造を有するリチウム含有複合金属酸化物、オリビン型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物などが挙げられる。

20

【0018】

層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としてはリチウム含有コバルト酸化物($LiCoO_2$)、リチウム含有ニッケル酸化物($LiNiO_2$)、 $Co-Ni-Mn$ のリチウム複合酸化物、 $Ni-Mn-Al$ のリチウム複合酸化物、 $Ni-Co-Al$ のリチウム複合酸化物等が挙げられる。スピネル構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としてはマンガン酸リチウム($LiMn_2O_4$)やMnの一部を他の遷移金属で置換した $Li[Mn_{3/2}M_{1/2}]O_4$ (ここでMは、Cr、Fe、Co、Ni、Cu等)等が挙げられる。オリビン型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては Li_xMPO_4 (式中、Mは、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mg、Zn、V、Ca、Sr、Ba、Ti、Al、Si、B及びMoから選ばれる少なくとも1種、 $0 < x < 2$)であらわされるオリビン型磷酸リチウム化合物が挙げられる。

30

【0019】

有機化合物としては、例えば、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレンなどの導電性高分子を用いることもできる。電気伝導性に乏しい、鉄系酸化物は、還元焼成時に炭素源物質を存在させることで、炭素材料で覆われた正極活物質として用いてもよい。また、これら化合物は、部分的に元素置換したものであってもよい。正極活物質は、上記の無機化合物と有機化合物の混合物であってもよい。

【0020】

電気化学素子がリチウムイオンキャパシタである場合の正極活物質としては、リチウムイオンと、例えばテトラフルオロボレートのようなアニオンとを可逆的に担持できるものであればよい。具体的には、炭素の同素体を好ましく用いることができ、電気二重層キャパシタで用いられる電極活物質が広く使用できる。炭素の同素体の具体例としては、活性炭、ポリアセン(PAS)、カーボンウィスカ、カーボンナノチューブ及びグラファイト等が挙げられる。

40

【0021】

また、電気化学素子がリチウムイオン二次電池である場合の負極活物質としては電気化学素子の負極において電子の受け渡しをできる物質が挙げられる。電気化学素子がリチウムイオン二次電池である場合の負極活物質としては、通常、リチウムを吸蔵及び放出できる物質を用いることができる。

【0022】

50

リチウムイオン二次電池に好ましく用いられる負極活物質の例としては、炭素で形成された負極活物質が挙げられる。炭素で形成された負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック等が挙げられ、中でも、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛が好ましく、天然黒鉛が特に好ましい。

【 0 0 2 3 】

電気化学素子がリチウムイオン二次電池である場合の負極活物質としては、例えば、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、ピッチ系炭素繊維等の炭素質材料；ポリアセン等の導電性高分子；ケイ素、錫、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケル等の金属又はこれらの合金；前記金属又は合金の酸化物又は硫酸塩；金属リチウム；Li - Al、Li - Bi - Cd、Li - Sn - Cd等のリチウム合金；リチウム遷移金属窒化物；シリコン等が挙げられる。また、負極活物質として、当該負極活物質の粒子の表面に、例えば機械的改質法によって導電材を付着させたものを用いてもよい。また、負極活物質は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせてもよい。

10

また、電気化学素子がリチウムイオンキャパシタである場合に好ましく用いられる負極活物質としては、上記炭素で形成された負極活物質が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

電極活物質層における電極活物質の含有量は、リチウムイオン二次電池の容量を大きくでき、また、電極の柔軟性、及び、集電体と電極活物質層との結着性を向上させることができる観点から、好ましくは90～99.9重量%、より好ましくは95～99重量%である。

20

【 0 0 2 5 】

電極活物質の体積平均粒子径は、複合粒子用スラリーを調製する際の結着樹脂の配合量を少なくすることができ、電池の容量の低下を抑制できる観点、および、複合粒子用スラリーを噴霧するのに適正な粘度に調製することが容易になり、均一な電極を得ることができる観点から、好ましくは1～50μm、より好ましくは2～30μmである。

【 0 0 2 6 】

(結着樹脂)

本発明に用いる結着樹脂としては、上述の電極活物質を相互に結着させることができる物質であれば特に限定はない。結着樹脂としては、水溶性の結着樹脂、溶媒に分散する性質のある分散型結着樹脂を好ましく用いることができ、分散型結着樹脂をより好ましく用いることができる。

30

【 0 0 2 7 】

分散型結着樹脂として、例えば、シリコン系重合体、フッ素含有重合体、共役ジエン系重合体、アクリレート系重合体、ポリイミド、ポリアミド、ポリウレタン等の高分子化合物が挙げられ、好ましくはフッ素含有重合体、共役ジエン系重合体またはアクリレート系重合体を用いることができ、より好ましくは共役ジエン系重合体またはアクリレート系重合体を用いることができる。これらの重合体は、それぞれ単独で、または2種以上混合して用いることができる。

【 0 0 2 8 】

フッ素含有重合体は、フッ素原子を含む単量体単位を含有する重合体である。フッ素含有重合体の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体、パーフルオロエチレン・プロペン共重合体が挙げられる。中でも、PVDFを含むことが好ましい。

40

【 0 0 2 9 】

共役ジエン系重合体は、共役ジエン系単量体の単独重合体もしくは共役ジエン系単量体を含む単量体混合物を重合して得られる共重合体、またはそれらの水素添加物である。共役ジエン系単量体として、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,

50

3 - ジメチル - 1 , 3 - ブタジエン、2 - クロル - 1 , 3 - ブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、置換および側鎖共役ヘキサジエン類などを用いることが好ましく、電極とした際における柔軟性を向上させることができ、割れに対する耐性を高いものとする事ができる点で1 , 3 - ブタジエンを用いることがより好ましい。また、単量体混合物においてはこれらの共役ジエン系単量体を2種以上含んでもよい。

【0030】

共役ジエン系重合体が、上述した共役ジエン系単量体と、これと共重合可能な単量体との共重合体である場合、かかる共重合可能な単量体としては、たとえば、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{C}(\text{R}^2)=\text{CH}_2$ - 不飽和ニトリル化合物や酸成分を有するビニル化合物などが挙げられる。

【0031】

共役ジエン系重合体の具体例としては、ポリブタジエンやポリイソプレンなどの共役ジエン系単量体単独重合体；カルボキシ変性されていてもよいスチレン・ブタジエン共重合体(SBR)などの芳香族ビニル系単量体・共役ジエン系単量体共重合体；アクリロニトリル・ブタジエン共重合体(NBR)などのシアン化ビニル系単量体・共役ジエン系単量体共重合体；水素化SBR、水素化NBR等が挙げられる。

【0032】

共役ジエン系重合体中における共役ジエン系単量体単位の割合は、好ましくは20~60重量%であり、より好ましくは30~55重量%である。共役ジエン系単量体単位の割合が多すぎると、結着樹脂を含む複合粒子を用いて電極を製造した場合に、耐電解液性が低下する傾向がある。共役ジエン系単量体単位の割合が少なすぎると、複合粒子と集電体との十分な密着性が得られない傾向がある。

【0033】

アクリレート系重合体は、一般式(1)： $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$ (式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を、 R^2 はアルキル基またはシクロアルキル基を表す。 R^2 はさらにエーテル基、水酸基、リン酸基、アミノ基、カルボキシル基、フッ素原子、またはエポキシ基を有していてもよい。)で表される化合物〔(メタ)アクリル酸エステル〕由来の単量体単位を含む重合体、具体的には、一般式(1)で表される化合物の単独重合体、または前記一般式(1)で表される化合物を含む単量体混合物を重合して得られる共重合体である。一般式(1)で表される化合物の具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソペンチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソボニル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、および(メタ)アクリル酸トリデシル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシジエチレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシジプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル等のエーテル基含有(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸等の水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル；2-(メタ)アクリロイロキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルフタル酸等のカルボン酸含有(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸パーフロロオクチルエチル等のフッ素基含有(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸リン酸エチル等のリン酸基含有(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル等のアミノ基含有(メタ)アクリル酸エステル；等が挙げられる。

【0034】

なお、本明細書において、「(メタ)アクリル」は「アクリル」及び「メタクリル」を

10

20

30

40

50

意味する。また、「(メタ)アクリロイル」は「アクリロイル」及び「メタクリロイル」を意味する。

【0035】

これら(メタ)アクリル酸エステルは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらのなかでも、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、および(メタ)アクリル酸n-ブチルやアルキル基の炭素数が6~12である(メタ)アクリル酸アルキルエステルがより好ましい。これらを選択することにより、電解液に対する膨潤性を低くすることが可能となり、サイクル特性を向上させることができる。

【0036】

また、アクリレート系重合体が、上述した一般式(1)で表される化合物と、これと共重合可能な単量体との共重合体である場合、かかる共重合可能な単量体としては、たとえば、2つ以上の炭素-炭素二重結合を有するカルボン酸エステル類、芳香族ビニル系単量体、アミド系単量体、オレフィン類、ジエン系単量体、ビニルケトン類、及び複素環含有ビニル化合物などのほか、 α,β -不飽和ニトリル化合物や酸成分を有するビニル化合物が挙げられる。

【0037】

上記共重合可能な単量体の中でも、電極を製造した際に変形しにくく強度が強いものとすることができ、また、電極活物質層と集電体との十分な密着性が得られる点で、芳香族ビニル系単量体を用いることが好ましい。芳香族ビニル系単量体としては、スチレン等が

【0038】

なお、芳香族ビニル系単量体の割合が多すぎると電極活物質層と集電体との十分な密着性が得られない傾向がある。また、芳香族ビニル系単量体の割合が少なすぎると、電極を製造した際に耐電解液性が低下する傾向がある。

【0039】

アクリレート系重合体中における(メタ)アクリル酸エステル単位の割合は、電極とした際における柔軟性を向上させることができ、割れに対する耐性を高いものとする観点から、好ましくは50~95重量%であり、より好ましくは60~90重量%である。

【0040】

分散型結着樹脂を構成する重合体に用いられる、前記 α,β -不飽和ニトリル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、及び α -プロモアクリロニトリルなどが挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらのなかでも、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルが好ましく、アクリロニトリルがより好ましい。

【0041】

分散型結着樹脂中における α,β -不飽和ニトリル化合物単位の割合は、好ましくは0.1~40重量%、より好ましくは0.5~30重量%、さらに好ましくは1~20重量%である。分散型結着樹脂中に α,β -不飽和ニトリル化合物単位を含有させると、電極を製造した際に変形しにくく強度が強いものとすることができる。また、分散型結着樹脂中に α,β -不飽和ニトリル化合物単位を含有させると、複合粒子を含む電極活物質層と集電体との密着性を十分なものとすることができる。

【0042】

なお、 α,β -不飽和ニトリル化合物単位の割合が多すぎると電極活物質層と集電体との十分な密着性が得られない傾向がある。また、 α,β -不飽和ニトリル化合物単位の割合が少なすぎると、電極を製造した際に耐電解液性が低下する傾向がある。

【0043】

前記酸成分を有するビニル化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、及びフマル酸などが挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、

10

20

30

40

50

およびイタコン酸が好ましく、接着力が良くなる点でメタクリル酸がより好ましい。

【0044】

分散型結着樹脂中における酸成分を有するビニル化合物単位の割合は、複合粒子用スラリーとした際における安定性が向上する観点から、好ましくは0.5～10重量%、より好ましくは1～8重量%、さらに好ましくは2～7重量%である。

【0045】

なお、酸成分を有するビニル化合物単位の割合が多すぎると、複合粒子用スラリーの粘度が高くなり、取扱いが困難になる傾向がある。また、酸成分を有するビニル化合物単位の割合が少なすぎると複合粒子用スラリーの安定性が低下する傾向がある。

【0046】

分散型結着樹脂の形状は、特に限定はないが、粒子状であることが好ましい。粒子状であることにより、結着性が良く、また、製造した電極の容量の低下や充放電の繰り返しによる劣化を抑えることができる。粒子状の結着樹脂としては、例えば、ラテックスのごとき結着樹脂の粒子が水に分散した状態のものや、このような分散液を乾燥して得られる粉末状のものが挙げられる。

【0047】

分散型結着樹脂の平均粒子径は、複合粒子用スラリーとした際における安定性を良好なものとしながら、得られる電極の強度及び柔軟性が良好となる点から、好ましくは0.001～10 μ m、より好ましくは10～5000nm、さらに好ましくは50～1000nmである。

【0048】

また、本発明に用いる結着樹脂の製造方法は特に限定されず、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法または溶液重合法等の公知の重合法を採用することができる。中でも、乳化重合法で製造することが、結着樹脂の粒子径の制御が容易であるので好ましい。また、本発明に用いる結着樹脂は、2種以上の単量体混合物を段階的に重合することにより得られるコアシェル構造を有する粒子であっても良い。

また、水溶性の結着樹脂としては、水溶性アクリレート重合体等を用いることができる。

【0049】

本発明の複合粒子中における結着樹脂の配合量は、得られる電極活物質層と集電体との密着性が十分に確保でき、かつ、電気化学素子の内部抵抗を低くすることができる観点から、電極活物質100重量部に対して、乾燥重量基準で好ましくは0.1～20重量部、より好ましくは0.5～10重量部、さらに好ましくは1～5重量部である。

【0050】

(水溶性高分子)

本発明の複合粒子は、水溶性高分子を含む。水溶性高分子としては、噴霧した複合粒子用スラリーを凝固させやすく、球状の複合粒子が得られる観点、及び凝固後に複合粒子同士が互いに結着しにくい観点から、アニオン性の水溶性高分子が好ましい。ここで、アニオン性の水溶性高分子は少なくともアニオン性基を含んでなり、アニオン性基としてはカルボキシル基、スルホ基、ホスホ基等が挙げられる。

【0051】

このようなアニオン性の水溶性高分子としては、アルギン酸；アルギン酸のアルカリ金属塩（アルギン酸ナトリウム、アルギン酸カリウム等）及びアルギン酸アンモニウム等の水溶性アルギン酸誘導体；ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース及びカルボキシメチルセルロース等のセルロース系高分子；ポリアクリル酸、ポリアクリル酸誘導体、ポリスルホン酸系ポリマー、ポリアクリルアミド、寒天、ゼラチン、カラギーナン、グルコマンナン、ペクチン、カードラン、ジェランガム等が好ましく、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸、水溶性アルギン酸誘導体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸誘導体がより好ましく、アルギン酸、水溶性アルギン酸誘導体、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸がより好ましく、アルギン酸またはアルギン酸

10

20

30

40

50

のアルカリ金属塩（アルギン酸ナトリウム、アルギン酸カリウム等）、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸がさらに好ましい。

【0052】

上記これらのアニオン性水溶性高分子は、1種を単独で用いることも、2種以上を組み合わせ用いることもでき、さらに、上記同一種類（範疇）のアニオン性水溶性高分子の中でも異なる構造の高分子を2種以上組み合わせ用いることもできる。

【0053】

また、アニオン性水溶性高分子は、その1%水溶液の粘度が、せん断速度 10 s^{-1} において $20\sim 1,500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲のものをを用いると、スラリーを安定的に噴霧することが可能となり、得られる複合粒子の粒径を所望の粒径に制御することが可能となる。

【0054】

（水溶性高分子と併用可能な高分子）

本発明の複合粒子は、上記水溶性高分子に加え、さらに高分子を含んでいてもよい。このような上記水溶性高分子と併用可能な高分子（以下、「併用高分子」ということがある。）としては、水溶性高分子、非水溶性多糖高分子等を用いることができる。併用高分子を用いることにより、本発明の複合粒子の粒子強度を向上させることができる。

【0055】

併用高分子として用いることができる水溶性高分子としては、アルギン酸、水溶性アルギン酸誘導体、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース及びカルボキシメチルセルロース等のセルロース系高分子；ポリアクリル酸、ポリアクリル酸誘導体、ポリスルホン酸系ポリマー、ポリアクリルアミド、寒天、ゼラチン、カラギーナン、グルコマンナン、ペクチン、カドラン、ジェランガム等が挙げられる。

【0056】

また、非水溶性多糖高分子は、多糖類の中でいわゆる高分子化合物に属するものであり、非水溶性の繊維状のものであればそれ以外の限定はないが、通常は、機械的せん断力によりフィブリル化させた繊維（短繊維）である。なお、本発明に用いる非水溶性多糖高分子繊維とは、25において、多糖高分子繊維 0.5 g を 100 g の純水に溶解させた場合の未溶解分が90重量%以上となる多糖高分子繊維をいう。

【0057】

併用高分子として用いることができる非水溶性多糖高分子繊維としては、多糖高分子のナノファイバーを用いることが好ましく、多糖高分子のナノファイバーのなかでも柔軟性を有し、かつ、繊維の引張強度が大きいため複合粒子の補強効果が高く、粒子強度を向上させることができる観点、および、導電材の分散性が良好となる観点から、セルロースナノファイバー、キチンナノファイバー、キトサンナノファイバーなどの生物由来のバイオナノファイバーから選ばれる単独又は任意の混合物を使用するのがより好ましい。これらのなかでも、セルロースナノファイバーを使用するのがさらに好ましく、竹、針葉樹、広葉樹、綿を原料とするセルロースナノファイバーを使用するのが特に好ましい。

【0058】

これらの非水溶性多糖高分子繊維に機械的せん断力を加えてフィブリル化（短繊維化）する方法としては、非水溶性多糖高分子繊維を水に分散させた後に、叩解させる方法、オリフィスを通過させる方法などが挙げられる。また、非水溶性多糖高分子繊維は、各種繊維径の短繊維が市販されており、これらを水中分散させて用いてもよい。

【0059】

本発明で用いる非水溶性多糖高分子繊維の平均繊維径は、複合粒子中により多く非水溶性多糖高分子繊維を存在させ、電極活物質間の密着性を強くすることにより複合粒子および電極の強度を十分なものとする観点、および、得られる電気化学素子の電気化学特性に優れる観点から、好ましくは $5\sim 3000\text{ nm}$ 、より好ましくは $5\sim 2000\text{ nm}$ 、さらに好ましくは $5\sim 1000\text{ nm}$ 、特に好ましくは $5\sim 100\text{ nm}$ である。非水溶性多糖高分子繊維の平均繊維径が大きすぎると複合粒子内に非水溶性多糖高分子繊維が十分に存在することができないため、複合粒子の強度を十分なものとすることができない。また、複

10

20

30

40

50

合粒子の流動性が悪くなり、均一な電極活物質層の形成が困難となる。

【0060】

これらのなかでも、併用高分子としては、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、セルロースナノファイバーを用いることが好ましい。また、上記水溶性高分子としてカルボキシメチルセルロースまたはポリアクリル酸を用い、併用高分子としてセルロースナノファイバーを用いることがより好ましい。

併用高分子は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。これらの高分子を併用させることで、複合粒子の強度に加え、得られる電極のピール強度を向上させることが可能となる。また、セルロースナノファイバーを用いた場合には、複合粒子の強度の付与だけでなく、電極の柔軟性を向上させることも可能となる。

10

【0061】

(水溶性高分子及び併用高分子の量)

本発明の複合粒子中における水溶性高分子及び併用高分子の配合量は、水溶性高分子については、スラリーを強固に凝固させることができ、得られる複合粒子の形状が良好となる観点、また、併用高分子については、得られる複合粒子の粒子強度を向上させることができる観点から、電極活物質100重量部に対して、水溶性高分子及び併用高分子の合計量で、好ましくは0.4~10重量部、より好ましくは0.7~5重量部、さらに好ましくは1~2重量部である。水溶性高分子の配合量が多すぎると得られる電気化学素子の抵抗が高くなる虞がある。また、水溶性高分子の配合量が少なすぎると複合粒子用スラリー

20

【0062】

(導電材)

本発明の複合粒子は、必要に応じて導電材を含んでいてもよい。必要に応じて用いられる導電材としては、ファーンズブラック、アセチレンブラック(以下、「AB」と略記することがある。)、及びケッチェンブラック(アクゾノーベルケミカルズベスローテンフェンノートシャップ社の登録商標)、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、グラフェンなどの導電性カーボンが好ましく用いられる。これらの中でも、アセチレンブラックがより好ましい。導電材の平均粒子径は、特に限定されないが、より少ない使用

30

量で十分な導電性を発現させる観点から、電極活物質の平均粒子径よりも小さいものが好ましく、好ましくは0.001~10 μ m、より好ましくは0.005~5 μ m、さらに好ましくは0.01~1 μ mである。

導電材を添加する場合における導電材の配合量は、電極活物質100重量部に対して、好ましくは1~10重量部、より好ましくは1~5重量部である。

【0063】

(その他の添加剤)

本発明の複合粒子は、さらに必要に応じてその他の添加剤を含有していてもよい。その他の添加剤としては、例えば、界面活性剤が挙げられる。界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、ノニオニックアニオン等の両性の界面活性剤が挙げられるが、中でもアニオン性またはノニオン性界面活性剤が好ましい。界面活性剤の配合量は、特に限定されないが、複合粒子中において、電極活物質100重量部に対して好ましくは0~50重量部、より好ましくは0.1~10重量部、さらに好ましくは0.5~5重量部である。界面活性剤を添加することで、複合粒子用スラリーから得られる液滴の表面張力を調整することができる。

40

【0064】

(複合粒子の製造方法)

本発明の複合粒子は、電極活物質、結着樹脂、水溶性高分子、必要に応じ添加される併用高分子及び導電材等のその他の成分を含む複合粒子用スラリーの液滴をカチオン性水溶液中で凝固粒子とし、その後、凝固粒子をカチオン性ポリマー水溶液から分離、乾燥する

50

ことにより得られる。複合粒子用スラリーから液滴を得て、その後凝固粒子とする方法としては、特に制限はないが、噴霧凝固が好ましい。ここで、噴霧凝固は、造粒法の一つであり、液体またはスラリーを噴霧することにより生じる液滴を、凝固液と接触させ、球状又は粒状の固形粒子（複合粒子）を得る造粒法である。

【0065】

本発明の複合粒子は、電極活物質、結着樹脂、水溶性高分子を含んでなるが、電極活物質、結着樹脂および水溶性高分子のそれぞれが個別に独立した粒子として存在するのではなく、構成成分である電極活物質、結着樹脂及び水溶性高分子のうちの2成分以上によって一粒子を形成するものである。具体的には、前記2成分以上の個々の粒子が実質的に形状を維持した状態で複数個が結合して二次粒子を形成しており、複数個（好ましくは数個～数千個）の電極活物質が、結着樹脂によって結着されて粒子を形成しているものが好ましい。

10

【0066】

複合粒子を製造する際には、まず、電極活物質、結着樹脂、水溶性高分子並びに必要に応じて用いられる併用高分子及び導電材等を含有する複合粒子用スラリー（以下、「スラリー」ということがある。）を調製する。複合粒子用スラリーは、電極活物質、結着樹脂、アニオン性水溶性高分子、必要に応じて用いられる併用高分子及び導電材等の他の成分を、溶媒に分散又は溶解させることにより調製することができる。なお、この場合において、結着樹脂が溶媒に分散されたものである場合には、溶媒に分散させた状態で添加することができる。

20

【0067】

複合粒子用スラリーを得るために用いる溶媒としては、水を用いることが好ましいが、水と有機溶媒との混合溶媒を用いてもよく、有機溶媒のみを単独または数種組み合わせる用いてもよい。この場合に用いることができる有機溶媒としては、たとえば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のアルキルケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジグライム等のエーテル類；ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン等のアミド類；等が挙げられる。有機溶媒を用いる場合には、アルコール類が好ましい。これにより、複合粒子用スラリーの粘度や流動性を調整することができる。生産効率を向上させることができる。

30

【0068】

また、複合粒子用スラリーの粘度は、複合粒子の造粒の生産性を向上させる観点から、室温において、好ましくは $10 \sim 3,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、より好ましくは $30 \sim 1,500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、さらに好ましくは $50 \sim 1,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。なお、本明細書において記載する粘度は 25°C 、せん断速度 10 s^{-1} における粘度である。ブルックフィールドデジタル粘度計DV-II+Proを用いることで測定が可能である。

【0069】

スラリーを調製する際に使用する溶媒の量は、スラリー中に結着樹脂を均一に分散させる観点から、スラリーの固形分濃度が、好ましくは $1 \sim 50$ 重量%、より好ましくは $5 \sim 50$ 重量%、さらに好ましくは $10 \sim 40$ 重量%となる量である。

40

【0070】

電極活物質、結着樹脂、水溶性高分子並びに必要に応じて添加される併用高分子及び導電材等を溶媒に分散又は溶解する方法又は順番は、特に限定されず、例えば、溶媒に電極活物質、結着樹脂、水溶性高分子、併用高分子及び導電材を添加し混合する方法、溶媒に水溶性高分子及び併用高分子を溶解した後、電極活物質及び導電材を添加して混合し、最後に溶媒に分散させた結着樹脂（例えば、ラテックス）を添加して混合する方法、溶媒に分散させた結着樹脂に電極活物質および導電材を添加して混合し、この混合物に溶媒に溶解させた水溶性高分子及び併用高分子を添加して混合する方法等が挙げられる。

【0071】

また、混合装置としては、たとえば、ボールミル、サンドミル、ピーズミル、顔料分散

50

機、らい漬機、超音波分散機、ホモジナイザー、ホモミキサー、プラネタリーミキサー等を用いることができる。混合は、好ましくは室温～80℃で、10分～数時間行う。

【0072】

以上により得られるスラリーの粒子径分布は、小粒子径側から体積基準で求めた粒子径分布において、粒子径が100μm以上の粒子の累積頻度が1%未満であることが好ましい。累積頻度が上記範囲内であるとスラリーを連続的に噴霧することが可能であり、安定して一定の粒径を有する複合粒子を得ることができる。一方、累積頻度が1%以上であると、スラリーの液滴が噴霧部位に堆積してしまい、粒子径が徐々に変化したり、噴霧部を閉塞してしまい、噴霧できなくなるなどの不具合を生じてさせてしまう。

【0073】

(複合粒子用スラリーの液滴を得る方法)

複合粒子用スラリーの液滴を得る方法としては、複合粒子用スラリーを噴霧する方法が好ましい。複合粒子用スラリーを噴霧する噴霧方法としては、特に限定されないが、静電噴霧、回転霧化により噴霧することが好ましい。

【0074】

(静電噴霧)

静電噴霧は、静電微粒化法を用いることにより複合粒子用スラリーから液滴を生成させ、凝固液に向けて液滴を噴霧する方法である。静電微粒化法は、アトマイザーノズルに数kV以上の高電圧を加え、アトマイザーノズル先端部に電荷を集中させることでアトマイザーノズルに供給される複合粒子用スラリーの分裂を促し、複合粒子用スラリーからなる液滴を生成する方法である。

アトマイザーノズルに印加する電圧を変えることによって数100μm～数μmの均一な液滴を生成、噴霧することができる。

【0075】

また、ノズル先端部の形状を針状に尖らせることによってアトマイザーノズル先端部に電荷を集中させることが可能であり、静電微粒化法における液滴の生成を促すことができる。ノズル先端部の形状の工夫によって所望の範囲の粒子径分布を有する複合粒子群の製造に必要な印加電圧を低く設定することが可能になり、装置コストや、ランニングコスト、操業における安全性の面において有利に働く。

【0076】

液滴の生成に適した印加電圧は、アトマイザーノズルの先端形状、複合粒子用スラリーの表面張力、粘度、固形分濃度、供給速度、電導度、および活物質が蓄積可能な静電容量、そして後述するアトマイザーノズル近傍に設置可能な接地電極の形状や設置位置によって種々異なるために特に制限されないが、通常2kV以上である。当業者らはこれら要素を考慮しつつ、適宜液滴の生成に適した電圧条件を検討することで所望のサイズの液滴を生成することができる。

ここで、アトマイザーノズルに供給されるスラリーの温度は、通常は室温であるが、状況や目的に応じて加温して室温以上にしたものであってもよい。

【0077】

また、ノズル先端部直下には、アトマイザーノズルに対向して接地電極が設けることが好ましい。接地電極の形状としては、特に制限はなく、適宜選択することができるが、例えば、リング状に形成するのが好ましい。アトマイザーノズルの直下に接地電極を設けることで静電微粒化による液滴の生成をより促すことができる。

【0078】

(回転霧化)

回転霧化は、回転霧化用のアトマイザーを噴霧機として用いて、凝固液に向けて液滴を噴霧する方法である。ここで、回転霧化用のアトマイザーとしては、カップ型アトマイザーを好ましく用いることができる。

【0079】

カップ型アトマイザーは、所定の回転数で回転するアトマイザー先端のカップに複合粒

10

20

30

40

50

子用スラリーを導入し、複合粒子用スラリーに回転力を加えながらカップの端部から吐出させることにより、遠心力で複合粒子用スラリーの霧化を行い霧状の液滴を得るように構成されている。カップの向きは上向き、下向きがあるが、そのいずれか片方に限るものではなく、いずれも良好な霧化が可能である。

【0080】

回転霧化方式におけるカップの回転速度は、特に限定されないが、好ましくは5,000~40,000rpm、さらに好ましくは15,000~30,000rpmである。カップの回転速度が低いほど、噴霧液滴が大きくなり、得られる複合粒子の平均粒子径が大きくなる。

【0081】

また、回転霧化により生成される液滴を凝固液に接触させる際の、液滴の噴霧位置と凝固液の液面との距離は、球形度の高い複合粒子が得られる点で、30cm以上であることが好ましく、50cm以上であることがより好ましく、60cm以上であることがさらに好ましい。上記距離が短すぎると、凝固液と液滴とが衝突することにより複合粒子が変形する虞がある。

噴霧される複合粒子用スラリーの温度は、好ましくは室温であるが、加温して室温より高い温度としてもよい。

【0082】

(凝固粒子とする方法)

静電噴霧、回転霧化等の上記噴霧方法により得られた液滴を凝固液に接触させることにより、球状又は粒状の凝固粒子を得ることができる。また、凝固液中で生成した凝固粒子は、ろ過等を行うことにより凝固液から分離することができる。

【0083】

また、凝固液から分離された複合粒子に水を加えて再攪拌し、さらにろ過等を行う水洗工程を所定回数行ってもよい。この場合に、凝固液から分離され、または、水洗工程を経た複合粒子は真空乾燥等により乾燥させることが好ましい。

【0084】

ここで、凝固液としては、カチオン性ポリマー水溶液を用いる。カチオン性ポリマー水溶液としては、ポリエチレンジアミン、ポリビニルアミン、ポリビニルピリジン、ポリアミンスルホン、ポリアリルアミン、ポリアクリルアミド、ポリジアリルメチルアミン、ポリアミドアミン、ポリアクリル(メタクリル)酸エステル、ポリアミノアルキルアクリルアミド、ポリエポキシアミン、ポリアミドポリアミン、ポリエステルポリアミン、キトサン、ジアリルアンモニウムクロリド二酸化硫黄共重合体、ジアリルメチルエチルアンモニウムエチルサルフェイト・二酸化硫黄共重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・アクリルアミド共重合体、ジシアンジアミド・ホルマリン縮合物、ポリアルキレンポリアミン・ジシアンジアミド縮合物の高分子及びこれらの塩、更に、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリビニルピリジニウムクロライド、ポリメタクリル酸エステルメチルクロライド等の4級アンモニウム塩等の4級アンモニウム塩の水溶液を用いることが好ましく、ポリエチレンジアミン、ポリビニルアミン、ポリアミンスルホン、ポリアリルアミン、ポリアクリルアミド、ポリジアリルメチルアミン、ポリアミドアミン、ポリアクリル(メタクリル)酸エステル、ポリアミノアルキルアクリルアミド、ポリアミドポリアミン、ポリエステルポリアミン、ジアリルアンモニウムクロリド二酸化硫黄共重合体、ジアリルメチルエチルアンモニウムエチルサルフェイト・二酸化硫黄共重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・アクリルアミド共重合体、ジシアンジアミド・ホルマリン縮合物、ポリアルキレンポリアミン・ジシアンジアミド縮合物の高分子及びこれらの塩、更に、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリアクリル(メタクリル)酸エステルメチルクロライド等の4級アンモニウム塩等の4級アンモニウム塩の水溶液を用いることがより好ましく、ポリエチレンジアミン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル(メタクリル)酸エステル、ポリアクリル(メタクリル)酸エステルメチルクロライド等の4級アンモニウム塩等の4級アンモニウム塩、ジアリルアンモニウムクロリド二酸化硫黄共重

10

20

30

40

50

合体、ジアリルメチルエチルアンモニウムエチルサルフェイト・二酸化硫黄共重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・アクリルアミド共重合体の水溶液を用いることがさらに好ましい。

カチオン性ポリマー水溶液に含まれるカチオン性ポリマーは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

【0085】

また、カチオン性ポリマー水溶液に含まれるカチオン性ポリマーの分子量は、好ましくは5000以上、より好ましくは10000以上、さらに好ましくは15000以上である。

【0086】

また、カチオン性ポリマー水溶液中のカチオン性ポリマーの濃度は、スラリーの液滴を強固に凝固させることができ、得られる複合粒子の形状が良好となる観点から好ましくは0.4~2.0wt%、より好ましくは0.5~1.5wt%、さらに好ましくは1.0~1.0wt%である。カチオン性ポリマーの濃度が高すぎると、電極活物質層と集電体との接着性が悪化する。また、カチオン性ポリマーの濃度が低すぎると、液滴としたスラリーが凝固しなかったり、得られる複合粒子がもろくなる虞がある。

【0087】

(凝固粒子の分離及び乾燥)

上記のようにして得られた凝固粒子は、ろ過等を行うことにより凝固液から分離される。また、凝固液から分離された凝固粒子を乾燥することにより、本発明の複合粒子を得ることができる。

【0088】

また、凝固液から分離された凝固粒子に水を加えて再攪拌し、さらにろ過等を行う水洗工程を所定回数行ってもよい。この場合には、水洗工程を経た凝固粒子を真空乾燥等により乾燥させる。

【0089】

カチオン性ポリマー水溶液中で得られた凝固粒子を、この水溶液から分離する方法としては、ろ過等が挙げられる。

【0090】

ろ過の方法としては格別な制限はなく、自然ろ過、加圧ろ過、減圧ろ過を採用することができる。また、ろ過フィルターを用いるろ過、掻き取りろ過、ふるい分けろ過等を採用することもできる。また、ふるい分けろ過を行う場合には、凝固粒子を含むカチオン性ポリマー水溶液中で所定の目開きの篩を用いてろ過を行ってもよい。

【0091】

また、分離された凝固粒子を乾燥することにより複合粒子が得られる。凝固粒子の乾燥方法としては、特に制限はないが、例えば、温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、(遠)赤外線や電子線などの照射による乾燥法などが挙げられる。乾燥時間は好ましくは5分~30分であり、乾燥温度は、用いる材料の耐熱性にもよるが、例えば30~180である。乾燥温度が高すぎると、複合粒子同士が互着し粗大粒子となることがある。

【0092】

(複合粒子の物性)

また、本発明の複合粒子の形状は、流動性が良好でホッパートラブルを防止できる観点、ホッパーからの複合粒子の供給が良好であり、厚み精度の良い電極を得ることができる観点から実質的に球形であることが好ましい。すなわち、複合粒子の短軸径を l_s 、長軸径を l_l 、 $l_a = (l_s + l_l) / 2$ としたとき、 $(l_l - l_s) \times 100 / l_a$ で表される球形度(%)が好ましくは15%以下、より好ましくは13%以下、さらに好ましくは12%以下、最も好ましくは10%以下である。ここで、短軸径 l_s および長軸径 l_l は、透過型電子顕微鏡または走査型電子顕微鏡の写真像から測定することができる。球形度が大きすぎると、複合粒子の流動性が悪化し、ホッパートラブルが起きやすくなる。また、電極の目付精度が悪化し、厚み精度のよい電極が得難くなる。

10

20

30

40

50

【0093】

また、本発明の複合粒子の平均粒子径は、流動性が良好でホッパートラブルを防止できる観点、ホッパーからの複合粒子の供給が良好であり、厚み精度の良い電極を得ることができる観点から、好ましくは50～160 μm 、より好ましくは50～130 μm 、さらに好ましくは50～110 μm である。なお、本発明において平均粒子径とは、レーザー回折式粒度分布測定装置（たとえば、SALD-3100；島津製作所製やマイクロトラックMT-3200II；日機装株式会社製）で測定することにより得られる粒子径分布から算出される体積平均粒子径（D50）である。

【0094】

（電気化学素子電極）

本発明の電気化学素子電極は、上述の複合粒子を含む電極活物質層を集電体上に積層してなる電極である。集電体の材料としては、たとえば、金属、炭素、導電性高分子などを用いることができ、好適には金属が用いられる。金属としては、通常、銅、アルミニウム、白金、ニッケル、タンタル、チタン、ステンレス鋼、その他の合金等が使用される。これらの中で導電性、耐電圧性の面から、銅、アルミニウム又はアルミニウム合金を使用するのが好ましい。また、高い耐電圧性が要求される場合には特開2001-176757号公報等で開示される高純度のアルミニウムを好適に用いることができる。集電体は、フィルム又はシート状であり、その厚みは、使用目的に応じて適宜選択されるが、好ましくは1～200 μm 、より好ましくは5～100 μm 、さらに好ましくは10～50 μm である。

【0095】

電極活物質層を集電体上に積層する際には、複合粒子をシート状に成形し、次いで集電体上に積層してもよいが、集電体上で複合粒子を直接加圧成形する方法が好ましい。加圧成形する方法としては、一对のロールを備えたロール式加圧成形装置を用い、集電体をロールで送りながら、振動フィーダーやスクリュフィーダー等の供給装置で複合粒子をロール式加圧成形装置に供給することで、集電体上に電極活物質層を成形するロール加圧成形法や、複合粒子を集電体上に散布し、複合粒子をブレード等でならして厚みを調整し、次いで加圧装置で成形する方法、複合粒子を金型に充填し、金型を加圧して成形する方法などが挙げられる。これらのなかでも、ロール加圧成形法が好ましい。特に、本発明の複合粒子は、高い流動性を有しているため、その高い流動性により、ロール加圧成形による成形が可能であり、これにより、生産性の向上が可能となる。

【0096】

ロール加圧成形を行う際のロール温度は、均一な電極を作成するためには好ましくは10～100、より好ましくは20～60、さらに好ましくは20～50である。また、電極活物質層と集電体との密着性を十分なものとすることができる観点から、好ましくは25～200、より好ましくは50～150、さらに好ましくは80～120である。均一な電極を作成するのに好ましい温度領域と密着性を高めるために好ましい温度領域が重なり合わない場合は、多段階でロール加圧することで、それらを両立させることが可能である。また、ロール加圧成形時のロール間のプレス線圧は、電極活物質の破壊を防ぐ観点から、好ましくは10～1000kN/m、より好ましくは200～900kN/m、さらに好ましくは300～600kN/mである。また、ロール加圧成形時の成形速度は、好ましくは0.1～20m/分、より好ましくは4～10m/分である。

【0097】

また、成形した電気化学素子電極の厚みのばらつきを無くし、電極活物質層の密度を上げて高容量化を図るために、必要に応じてさらに後加圧を行ってもよい。後加圧の方法は、ロールによるプレス工程が好ましい。ロールプレス工程では、2本の円柱状のロールをせまい間隔で平行に上下にならべ、それぞれを反対方向に回転させて、その間に電極をかみこませることにより加圧する。この際においては、必要に応じて、ロールは加熱又は冷却等、温度調節してもよい。

また、電極活物質層の接着強度や導電性を高めるために、集電体表面に中間層を形成し

10

20

30

40

50

てもよく、中でも、導電性接着剤層を形成するのが好ましい。

【0098】

電極活物質層の密度は、特に制限されないが、通常は $0.30 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.35 \sim 8.0 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは $0.40 \sim 6.0 \text{ g/cm}^3$ である。また電極活物質層の厚みは、特に制限されないが、通常は $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $30 \sim 300 \mu\text{m}$ である。

【0099】

(電気化学素子)

本発明の電気化学素子は、上述のようにして得られる正極、負極、セパレーターおよび電解液を備え、正極または負極のうちの少なくとも一方に本発明の電気化学素子電極を用いる。電気化学素子としては、例えば、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ等が挙げられる。

10

【0100】

(セパレーター)

セパレーターとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂や、芳香族ポリアミド樹脂を含んでなる微孔膜または不織布；無機セラミック粉末を含む多孔質の樹脂コート；などを用いることができる。具体例を挙げると、ポリオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ塩化ビニル）、及びこれらの混合物あるいは共重合体等の樹脂からなる微多孔膜；ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロオレフィン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリイミド、ポリイミドアミド、ポリアラミド、ポリシクロオレフィン、ナイロン、ポリテトラフルオロエチレン等の樹脂からなる微多孔膜；ポリオレフィン系の繊維を織ったもの又はその不織布；絶縁性物質粒子の集合体等が挙げられる。これらの中でも、セパレーター全体の膜厚を薄くすることができ、リチウムイオン二次電池内の活物質比率を上げて体積あたりの容量を上げることができるため、ポリオレフィン系の樹脂からなる微多孔膜が好ましい。

20

【0101】

セパレーターの厚さは、リチウムイオン二次電池においてセパレーターによる内部抵抗を小さくすることができる観点、および、リチウムイオン二次電池を製造する際の作業性に優れる観点から、好ましくは $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 25 \mu\text{m}$ である。

30

【0102】

(電解液)

リチウムイオン二次電池用の電解液としては、例えば、非水溶媒に支持電解質を溶解した非水電解液が用いられる。支持電解質としては、リチウム塩が好ましく用いられる。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ などが挙げられる。中でも、溶媒に溶けやすく高い解離度を示す LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましい。これらは1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。解離度の高い支持電解質を用いるほど、リチウムイオン伝導度が高くなるので、支持電解質の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

40

【0103】

電解液における支持電解質の濃度は、支持電解質の種類に応じて、 $0.5 \sim 2.5$ モル/Lの濃度で用いることが好ましい。支持電解質の濃度が低すぎても高すぎても、イオン伝導度が低下する可能性がある。

【0104】

非水溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されない。非水溶媒の例を挙げると、ジメチルカーボネート(DMC)、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、メチルエチルカーボネート(MEC)などのカーボネート類； - ブチロラ

50

クトン、ギ酸メチルなどのエステル類；1，2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシドなどの含硫黄化合物類；支持電解質としても使用されるイオン液体などが挙げられる。中でも、誘電率が高く、安定な電位領域が広いので、カーボネート類が好ましい。非水溶媒は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。一般に、非水溶媒の粘度が低いほどリチウムイオン伝導度が高くなり、誘電率が高いほど支持電解質の溶解度が上がるが、両者はトレードオフの関係にあるので、溶媒の種類や混合比によりリチウムイオン伝導度を調節して使用するのがよい。また、非水溶媒は全部あるいは一部の水素をフッ素に置き換えたものを併用あるいは全量用いてもよい。

【0105】

また、電解液には添加剤を含有させてもよい。添加剤としては、例えば、ビニレンカーボネート（VC）などのカーボネート系；エチレンサルファイト（ES）などの含硫黄化合物；フルオロエチレンカーボネート（FEC）などのフッ素含有化合物が挙げられる。添加剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

なお、リチウムイオンキャパシタ用の電解液としては、上述のリチウムイオン二次電池に用いることができる電解液と同様のものを用いることができる。

【0106】

（電気化学素子の製造方法）

リチウムイオン二次電池やリチウムイオンキャパシタ等の電気化学素子の具体的な製造方法としては、例えば、正極と負極とをセパレーターを介して重ね合わせ、これを電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口する方法が挙げられる。さらに、必要に応じてエキスパンドメタル；ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子；リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電を防止してもよい。リチウムイオン二次電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、何れであってもよい。電池容器の材質は、電池内部への水分の侵入を阻害するものであればよく、金属製、アルミニウムなどのラミネート製など特に限定されない。

【0107】

本発明によれば、膜厚精度に優れる電極活物質層を得ることができ、また、得られる電極活物質層と集電体との接着性に優れ、さらに高い収率で回収することができる電気化学素子電極用複合粒子、この電気化学素子電極用複合粒子を用いた電気化学素子電極及び電気化学素子を提供することができ、さらに上記電気化学素子電極用複合粒子の製造方法及び上記電気化学素子電極の製造方法を提供することができる。

【実施例】

【0108】

以下、実施例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨及び均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施できる。なお、以下の説明において量を表す「%」及び「部」は、特に断らない限り、重量基準である。

実施例及び比較例において、収率、厚みムラ及びピール強度の評価はそれぞれ以下のように行った。

【0109】

<収率>

噴霧したスラリーの固形分（重量）をA、乾燥工程後回収された複合粒子から残留水分を差し引いた重量をBとしたときの収率Rを $R = B / A \times 100$ （%）とし、下記の基準にて収率の評価を行った。結果を表1及び表2に示した。

A：収率が95%以上

B：収率が85%以上、95%未満

C：収率が75%以上、85%未満

D：収率が75%未満

10

20

30

40

50

【0110】

<厚みムラ>

実施例及び比較例で製造した電極（リチウムイオン二次電池負極またはリチウムイオン二次電池正極）の外観を検査し、欠け、カスレ等の不良がないか否かを確認した。また、外観検査において、上記した欠け、カスレ等が認められない箇所を長手方向に2 mにカットした。

【0111】

次に、カットした電極について、幅方向（TD方向）の中央から両端にかけて均等に5 cm間隔で3点、長さ方向（MD方向）に均等に10 cm間隔で膜厚測定を行い、膜厚の平均値A及び平均値から最も離れた値Bを求めた。そして、平均値A及び最も離れた値Bから、下記式（1）にしたがって、厚みムラを算出し、下記基準にて評価した。結果を表1及び表2に示した。厚みムラが小さいほど、厚みの均一性に優れていると判断できる。

$$\text{厚みムラ}(\%) = (|A - B|) \times 100 / A \quad \dots (1)$$

A：厚みムラが2.5%未満

B：厚みムラが2.5%以上、5.0%未満

C：厚みムラが5.0%以上、7.5%未満

D：厚みムラが7.5%以上、10%未満

E：厚みムラが10%以上

【0112】

<ピール強度>

実施例及び比較例で得られた電極（リチウムイオン二次電池負極またはリチウムイオン二次電池正極）を、幅1 cm×長さ10 cmの矩形状にカットした。カットした電極を、電極活物質層（負極活物質層または正極活物質層面）を上にして固定し、電極活物質層の表面にセロハンテープを貼り付けた後、試験片の一端からセロハンテープを50 mm/分の速度で180°方向に引き剥がしたときの応力を測定した。この応力の測定を10回繰り返し、平均値をピール強度とした。ピール強度を下記基準にて評価し、結果を表1及び表2に示した。なお、ピール強度が大きいほど、電極活物質層内における密着性、及び電極活物質層と集電体との間の密着性が良好であることを示す。

A：ピール強度が15 N/m以上

B：ピール強度が7 N/m以上、15 N/m未満

C：ピール強度が3 N/m以上、7 N/m未満

D：ピール強度が3 N/m未満

E：評価不能

【0113】

(実施例1)

(結着樹脂の製造)

攪拌機付き5 MPa耐圧容器に、スチレン62部、1,3-ブタジエン34部、メタクリル酸3部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム4部、イオン交換水150部、連鎖移動剤としてt-ドデシルメルカプタン0.4部および重合開始剤として過硫酸カリウム0.5部を入れ、十分に攪拌した後、50℃に加熱して重合を開始した。重合転化率が96%になった時点で冷却し反応を停止して、負極用の粒子状の結着樹脂S（スチレン・ブタジエン共重合体；以下、「SBR」と略記することがある。）を得た。

【0114】

(複合粒子用スラリーの作製)

負極活物質として人造黒鉛（平均粒子径：24.5 μm、黒鉛層間距離（X線回折法による（002）面の面間隔（d値））：0.354 nm）を97.5部、上記粒子状の結着樹脂Sを固形分換算量で1.5部、水溶性高分子としてカルボキシメチルセルロース（以下、「CMC」ということがある。）（WS-C；第一工業製薬社製）の1.0%水溶液を固形分換算量で1.0部混合し、さらにイオン交換水を固形分濃度が20 wt%となるように加え、混合分散して複合粒子用スラリーを得た。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 5 】

(複合粒子の製造)

静電微粒化装置（浜松ナノテクノロジー株式会社製）において、直径 5 mm の円状の空孔を有する平板グラウンド電極を設置し、その空孔の中心部に金属製ノズル（外径 200 μm、内径 120 μm）を設置し、複合粒子用スラリーを 250 μl / min にて供給し、印加電圧 8.5 kV にて静電微粒化した。微粒化したスラリーの液滴を凝固液として、ポリメタアクリル酸エステル系強カチオン性ポリマー水溶液（C-303H：MTアクアポリマー株式会社製）の 5% 水溶液に対して噴霧し、凝固液にて捕集、凝固し、凝固粒子を得た。続いて、凝固粒子を含有する凝固液を 400 メッシュの SUS 製金網で過し分離した。

10

【 0 1 1 6 】

その後、分取した凝固粒子にイオン交換水を加えて再スラリー化し、10 分間攪拌を行った後、再度ろ過を行う水洗工程を行った。この水洗工程を 2 回繰り返してから凝固粒子をろ過分離することにより、湿潤した凝固粒子を得た。湿潤した凝固粒子を温度 40 で真空乾燥し、目開き 500 μm のふるいで軟凝集をほぐして複合粒子を得た。

【 0 1 1 7 】

(リチウムイオン二次電池負極の製造)

リチウムイオン二次電池負極の製造は、図 1 に示すロール加圧成形装置を用いて行った。ここで、図 1 に示すようにロール加圧成形装置 2 は、ホッパー 4 と、ホッパー 4 に定量フィーダー 16 を介して供給された複合粒子 6 を導電性接着剤層付集電箔 8 に圧縮する一対のロール（10A, 10B）からなるプレ成形ロール 10、プレ成形ロール 10 により形成されたプレ成形体をさらにプレスする一対のロール（12A, 12B）からなる成形ロール 12、および一対のロール（14A, 14B）からなる成形ロール 14 を備えている。

20

【 0 1 1 8 】

まず、ロール加圧成形装置 2 において 50 に加熱されたロール径 50 mm の一対のプレ成形ロール 10（ロール 10A, 10B）上に導電性接着剤層付集電箔 8 を設置した。ここで、導電性接着剤層付集電箔 8 は、導電性接着剤を銅集電体上にダイコーターで塗布、乾燥することで得た導電性接着剤層付銅集電箔である。次に、定量フィーダー 16 を介して、前記プレ成形ロール 10 の上部に設けられたホッパー 4 に複合粒子 6 として上記にて得られたリチウムイオン二次電池負極用複合粒子を供給した。プレ成形ロール 10 の上部に設けられたホッパー 4 内の前記複合粒子 6 の堆積量がある一定高さになったところで、10 m / 分の速度でロール加圧成形装置 2 を稼働させ、前記プレ成形ロール 10 で複合粒子 6 を加圧成形し、前記導電性接着剤層付銅集電箔上に負極活物質層のプレ成形体を形成した。その後、前記ロール加圧成形装置 2 のプレ成形ロール 10 の下流に設けられ、100 に加熱された二対の 300 mm 成形ロール 12、14 で前記負極活物質層がプレ成形された電極をプレスし、前記電極の表面を均すとともに電極密度を高めた。このままロール加圧成形装置 2 を連続して 10 分間稼働し、リチウムイオン二次電池負極を約 100 m 作製した。

30

【 0 1 1 9 】

(実施例 2)

複合粒子を製造する際に用いる凝固液の種類をポリメタアクリル酸エステル系強カチオン性ポリマー（C-303L：MTアクアポリマー株式会社製）の 5% 水溶液とした以外は、実施例 1 と同様に複合粒子の製造を行った。この複合粒子を用いた以外は、実施例 1 と同様にリチウムイオン二次電池負極の製造を行った。

40

【 0 1 2 0 】

(実施例 3)

複合粒子用スラリーの製造に用いる水溶性高分子として、カルボキシメチルセルロースの 1.0% 水溶液（WS-C；第一工業製薬社製）を固形分換算量で 0.6 部用い、さらに非水溶性多糖高分子繊維としてセルロースナノファイバーの 1% 水分散液（原料：竹、

50

解繊度合：高、重合度350；中越パルプ社製)を固形分換算量で0.4部用いた以外は、実施例1と同様に複合粒子用スラリーの作製を行った。

【0121】

この複合粒子用スラリーを用いた以外は、実施例1と同様に複合粒子の製造及びリチウムイオン二次電池負極の製造を行った。

【0122】

(実施例4)

複合粒子用スラリーの製造に用いる水溶性高分子として、CMCの1.0%水溶液(W S - C；第一工業製薬社製)を固形分換算量で0.6部用い、さらに非水溶性多糖高分子繊維としてセルロースナノファイバーの1%水分散液(原料：竹、解繊度合：高、重合度350；中越パルプ社製)を固形分換算量で0.4部用いた以外は、実施例1と同様に複合粒子用スラリーの作製を行った。

【0123】

(複合粒子の製造)

直径60cm、高さ30cmの円筒のほぼ中心にロータリーアトマイザーとしてランズバーグインダストリー株式会社製霧化装置MRB-21NV(カップ径50mm)を設置し、円筒の内壁に凝固液の厚みが3mmとなるように凝固液(5%ポリメタアクリル酸エステル系強カチオン性ポリマー水溶液(C-303H：MTアクアポリマー株式会社製))を供給した。ロータリーアトマイザーの回転数を20,000rpmで回転させ、ここへ原料液として、実施例3で用いた複合粒子用スラリーを60mL/分で供給し噴霧を行った。複合粒子用スラリーの液滴は凝固液(5%ポリメタアクリル酸エステル系強カチオン性ポリマー水溶液)に対して噴霧され、凝固液に接触し、凝固液に添加された。凝固液に接触した複合粒子用スラリーの液滴は凝固し、球状の凝固粒子(複合粒子)となった。

【0124】

続いて、複合粒子を含有した凝固液を400メッシュのSUS製金網でろ過し、複合粒子を分離した。その後、水洗工程としてメッシュ上に分取した複合粒子にイオン交換水を加えて再スラリー化し、10分間攪拌を行った後、400メッシュのSUS製金網で再度ろ過を行った。この水洗工程を2回繰り返し行ってから複合粒子をろ過分離して、湿潤した複合粒子を得た。その後、湿潤した複合粒子を温度30、0.6kPaの条件で乾燥し、目開き500μmのふるいで軟凝集をほぐして複合粒子を得た。

上記で得られた複合粒子を用いた以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池負極の作製を行った。

【0125】

(実施例5)

複合粒子用スラリーの製造に用いる結着樹脂を、下記のように製造した水溶性アクリレート重合体とし、さらに水溶性高分子として、CMCの1.0%水溶液(W S - C；第一工業製薬社製)を固形分換算量で0.6部用い、さらに非水溶性多糖高分子繊維としてセルロースナノファイバーの1%水分散液(原料：竹、解繊度合：高、重合度350；中越パルプ社製)を固形分換算量で0.4部用いた以外は、実施例1と同様に複合粒子用スラリーの作製を行った。

【0126】

(水溶性アクリレート重合体の製造)

攪拌機、還流冷却管および温度計を備えた容量1LのSUS製セバラブルフラスコに、脱塩水を予め仕込み十分攪拌した後、70とし、過硫酸カリウム水溶液0.2部を添加した。また別の攪拌機付き5MPa耐圧容器(1)にイオン交換水50部、炭酸水素ナトリウム0.4部、濃度30%のドデシルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム0.115部、エチルアクリレート35部、ブチルアクリレート32.5部、メタクリル酸30部および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)2.5部からなる単量体混合物を仕込み、十分攪拌し調製して得たエマルジョン水溶液を、容器(2)に4時間に亘って連続的に滴下した。重合転化率が90%に達したところで反応温度を8

10

20

30

40

50

0 とし更に2時間反応を実施した後、冷却して反応を停止し、水溶性アクリレート重合体を含む水分散液を得た。なお、重合転化率は99%であった。

【0127】

続いて、得られた水溶性アクリレート重合体の固形分濃度で10%となるように攪拌を行いながら水で希釈し、そこに1%水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHを9とすることで得られた水溶性アクリレートを水に溶解した。

【0128】

(複合粒子用スラリーの作製)

複合粒子を製造する際に用いる凝固液の種類をポリアクリル酸エステル系強カチオン性ポリマー(C-508U:MTアクアポリマー株式会社製)の5%水溶液とした以外は、実施例1と同様に複合粒子の製造を行った。この複合粒子を用いた以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池負極の製造を行った。

10

【0129】

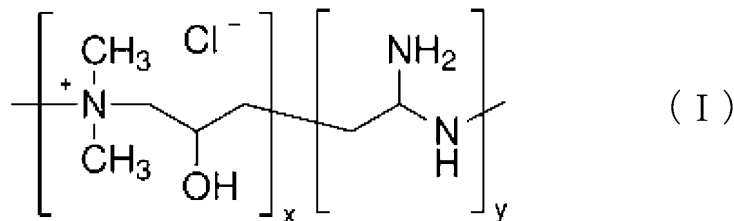
(実施例6)

複合粒子用スラリーの製造に用いる水溶性高分子として、CMCの1.0%水溶液(W S-C;第一工業製薬社製)を固形分換算量で0.6部用い、さらに非水溶性多糖高分子繊維としてセルロースナノファイバーの1%水分散液(原料:竹、解繊度合:高、重合度350;中越パルプ社製)を固形分換算量で0.4部用いた以外は、実施例1と同様に複合粒子用スラリーの作製を行った。

【0130】

また、複合粒子の製造に用いる凝固液を、下記化学式(I)で示されるPoly(dimethylamine-co-epichlorohydrin-co-ethylene-diamine(アルドリッチ社製)の5wt%水溶液

【化1】



20

30

とした以外は、実施例1と同様に複合粒子の製造を行った。

この複合粒子を用いた以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池負極の製造を行った。

【0131】

(実施例7)

複合粒子用スラリーの製造に用いる水溶性高分子として、CMCの1.0%水溶液(W S-C;第一工業製薬社製)を固形分換算量で0.6部用い、さらに非水溶性多糖高分子繊維としてセルロースナノファイバーの1%水分散液(原料:竹、解繊度合:高、重合度350;中越パルプ社製)を固形分換算量で0.4部用いた以外は、実施例1と同様に複合粒子用スラリーの作製を行った。

40

【0132】

また、複合粒子の製造に用いる凝固液を、ポリエチレンイミン(純正化学社製)の5wt%水溶液とした以外は、実施例1と同様に複合粒子の製造を行った。この複合粒子を用いた以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池負極の製造を行った。

【0133】

(実施例8)

複合粒子用スラリーの製造に用いる水溶性高分子として、CMCの1.0%水溶液(W S-C;第一工業製薬社製)を固形分換算量で0.6部用い、さらに非水溶性多糖高分子繊維としてセルロースナノファイバーの1%水分散液(原料:竹、解繊度合:高、重合度350;中越パルプ社製)を固形分換算量で0.4部用いた以外は、実施例1と同様に複

50

合粒子用スラリーの作製を行った。

【0134】

また、複合粒子の製造に用いる凝固液を、ポリアリルアミン（PAA-HCL-3L；日東紡メディカル社製）の5wt%水溶液とした以外は、実施例1と同様に複合粒子の製造を行った。この複合粒子を用いた以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池負極の製造を行った。

【0135】

（実施例9）

複合粒子用スラリーの製造に用いる水溶性高分子として、CMCの1.0%水溶液（WS-C；第一工業製薬社製）を固形分換算量で0.6部用い、さらに非水溶性多糖高分子繊維としてセルロースナノファイバーの1%水分散液（原料：竹、解繊度合：高、重合度350；中越パルプ社製）を固形分換算量で0.4部用いた以外は、実施例1と同様に複合粒子用スラリーの作製を行った。

10

【0136】

また、複合粒子の製造に用いる凝固液を、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・二酸化硫黄共重合体（PAS-A-5；日東紡メディカル社製）の5wt%水溶液とした以外は、実施例1と同様に複合粒子の製造を行った。この複合粒子を用いた以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池負極の製造を行った。

【0137】

（実施例10）

複合粒子用スラリーの製造に用いる水溶性高分子として、CMCの1.0%水溶液（WS-C；第一工業製薬社製）を固形分換算量で0.6部用い、さらに非水溶性多糖高分子繊維としてセルロースナノファイバーの1%水分散液（原料：竹、解繊度合：高、重合度350；中越パルプ社製）を固形分換算量で0.4部用いた以外は、実施例1と同様に複合粒子用スラリーの作製を行った。

20

【0138】

また、複合粒子の製造に用いる凝固液をアリルアミン（フリー）重合体（PAA-15C；日東紡メディカル社製）の5wt%水溶液とした以外は、実施例1と同様に複合粒子の製造を行った。この複合粒子を用いた以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池負極の製造を行った。

30

【0139】

（実施例11）

複合粒子用スラリーの製造に用いる水溶性高分子として、CMCの1.0%水溶液（WS-C；第一工業製薬社製）を固形分換算量で0.6部用い、さらに非水溶性多糖高分子繊維としてセルロースナノファイバーの1%水分散液（原料：竹、解繊度合：高、重合度350；中越パルプ社製）を固形分換算量で0.4部用いた以外は、実施例1と同様に複合粒子用スラリーの作製を行った。

【0140】

また、複合粒子の製造に用いる凝固液をジアリルメチルエチルアンモニウムエチルサルフェイト・二酸化硫黄共重合体（PAS-2401；日東紡メディカル社製）の5wt%水溶液とした以外は、実施例1と同様に複合粒子の製造を行った。この複合粒子を用いた以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池負極の製造を行った。

40

【0141】

（実施例12）

複合粒子用スラリーの製造に用いる水溶性高分子として、CMCの1.0%水溶液（WS-C；第一工業製薬社製）を固形分換算量で0.6部用い、さらに非水溶性多糖高分子繊維としてセルロースナノファイバーの1%水分散液（原料：竹、解繊度合：高、重合度350；中越パルプ社製）を固形分換算量で0.4部用いた以外は、実施例1と同様に複合粒子用スラリーの作製を行った。

【0142】

50

また、複合粒子の製造に用いる凝固液をジアリルジメチルアンモニウムクロリド・アクリルアミド共重合体（PAS-J-81；日東紡メディカル社製）の5wt%水溶液とした以外は、実施例1と同様に複合粒子の製造を行った。この複合粒子を用いた以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池負極の製造を行った。

【0143】

（実施例13）

複合粒子用スラリーの製造に用いる水溶性高分子として、CMCの1.0%水溶液（WS-C；第一工業製薬社製）を固形分換算量で0.6部用い、さらに非水溶性多糖高分子繊維としてセルロースナノファイバーの1%水分散液（原料：竹、解繊度合：高、重合度350；中越パルプ社製）を固形分換算量で0.4部用いた以外は、実施例1と同様に複

10

【0144】

また、複合粒子の製造に用いる凝固液をジアリルメチルエチルアンモニウムエチルサルフェイト重合体（PAS-24；日東紡メディカル社製）の5wt%水溶液とした以外は、実施例1と同様に複合粒子の製造を行った。この複合粒子を用いた以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池負極の製造を行った。

【0145】

（実施例14）

複合粒子用スラリーの製造に用いる水溶性高分子をポリアクリル酸ナトリウム（レオジック260H；東亜合成社製）とし、また、複合粒子の製造に用いる凝固液を、Poly(di

20

methyamine-co-epichlorohydrin-co-ethylene-diamine（アルドリッチ社製）（上記化学式（I）参照）の5%水溶液としたこと以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池負極の製造を行った。

【0146】

（実施例15）

（結着樹脂の製造）

メカニカルスターラー及びコンデンサを装着した反応器に、窒素雰囲気下、脱イオン水210部及び濃度30%のアルキルジフェニルオキシドジスルホネート（ダウファックス（登録商標）2A1、ダウ・ケミカル社製）1.67部を仕込み、攪拌しながら70に加熱し、1.96%過硫酸カリウム水溶液25.5部を反応器に添加した。次いで、メカニカルスターラーを装着した上記とは別の容器に、窒素雰囲気下、アクリル酸ブチル35部メタクリル酸エチル62.5部、メタクリル酸2.4部、濃度30%のアルキルジフェニルオキシドジスルホネート（ダウファックス（登録商標）2A1、ダウ・ケミカル社製）1.67部、及び脱イオン水22.7部を添加し、これを攪拌乳化させて単量体混合液を調製した。そして、この単量体混合液を攪拌乳化させた状態にて、2.5時間かけて一定の速度で、脱イオン水210部及び過硫酸カリウム水溶液を仕込んだ反応器に添加し、重合転化率が95%になるまで反応させて、正極用の粒子状の結着樹脂A（アクリレート系重合体）の水分散液を得た。

30

【0147】

（複合粒子用スラリーの作製）

正極活物質としてのコバルト酸リチウム（以下、「LCO」ということがある。）91.5部、導電材としてのアセチレンブラック（HS-100、電気化学工業社製）6部、結着樹脂として上記で得られた粒子状の結着樹脂Aの水分散液を固形分換算で1.5部、及び水溶性高分子として -カラギーナン（MV320；MRCポリサッカライド社製）を固形分換算量で1.0部を混合し、さらにイオン交換水を適量加え、プラネタリーミキサーにて混合分散して固形分濃度35%の正極用の複合粒子用スラリーを調製した。

40

【0148】

（複合粒子の製造）

静電微粒化装置（浜松ナノテクノロジー株式会社製）において、直径5mmの円状の空孔を有する平板グランド電極を設置し、その空孔の中心部に金属製ノズル（外径200μ

50

m、内径120 μ m)を設置し、正極用の複合粒子用スラリーを50 μ l/minにて供給し、印加電圧8.5kVにて静電微粒化した。微粒化したスラリーの液滴を凝固液としてのPoly(dimethylamine-co-epichlorohydrin-co-ethylene-diamine(アルドリッチ社製)(上記化学式(I)参照)の5%水溶液に対して噴霧し、凝固液にて捕集、凝固し、複合粒子を得た。続いて、複合粒子を含む凝固液を400メッシュのSUS製金網でろ過し、複合粒子を分離した。

【0149】

その後、分取した複合粒子にイオン交換水を加えて再スラリー化し、10分間攪拌を行った後、再度ろ過を行う水洗工程を行った。この水洗工程を2回繰り返し行ってから複合粒子をろ過分離して、湿潤した複合粒子を得た。湿潤した複合粒子を温度40 $^{\circ}$ Cで真空乾燥し、正極用の複合粒子を得た。

【0150】

(リチウムイオン二次電池正極の製造)

まず、図1に示すロール加圧成形装置2において50 $^{\circ}$ Cに加熱されたロール径50mmの一对のプレ成形ロール10(ロール10A,10B)上に、導電性接着剤層付集電箔8を設置した。ここで、導電性接着剤層付集電箔8は、導電性接着剤をアルミニウム集電体上にダイコーターで塗布、乾燥することで得た導電性接着剤層付アルミニウム集電箔である。次に、定量フィーダー16を介して、前記プレ成形ロール10の上部に設けられたホッパー4に複合粒子6として上記にて得られた正極用の複合粒子を供給した。プレ成形ロール10の上部に設けられたホッパー4内の前記複合粒子6の堆積量がある一定高さになったところで、10m/分の速度でロール加圧成形装置2を稼働させ、前記プレ成形ロール10で複合粒子6を加圧成形し、前記導電性接着剤層付アルミニウム集電箔上に正極活物質層のプレ成形体を形成した。その後、前記ロール加圧成形装置2のプレ成形ロール10の下流に設けられ、100 $^{\circ}$ Cに加熱された二対の300mm成形ロール12、14で正極活物質層がプレ成形された電極をプレスし、前記電極の表面を均すとともに電極密度を高めた。このままロール加圧成形装置2を連続して10分間稼働し、リチウムイオン二次電池正極を約100m作製した。

【0151】

(実施例16)

複合粒子用スラリーの製造に用いる水溶性高分子の種類をキサンタンガム(XG550;MRCポリサッカライド社製)とした以外は、実施例15と同様に複合粒子用スラリーの製造を行った。この複合粒子用スラリーを用いた以外は、実施例15と同様に正極用の複合粒子の製造、リチウムイオン二次電池正極の製造を行った。

【0152】

(比較例1)

複合粒子用スラリーの製造に用いる水溶性高分子の種類を石鹼LAS-Na(直鎖ベンゼンスルホン酸塩:和光純薬工業株式会社製)とした以外は、実施例1と同様に複合粒子用スラリーの製造を行った。この複合粒子用スラリーを用いて、実施例1と同様に複合粒子の製造を行ったが、凝固液中で1次粒子が回収され、複合粒子を得ることはできなかった。

【0153】

(比較例2)

複合粒子の製造に用いる凝固液を、塩化ナトリウムの5%水溶液とした以外は、実施例1と同様に複合粒子の製造を行った。しかし、複合粒子用スラリーの液滴は凝固せず、複合粒子を得ることはできなかった。

【0154】

(比較例3)

複合粒子の製造に用いる凝固液を、非イオン性ポリマーであるポリ-N-ビニルアセトアミド(GE191-103:昭和電工社製)の5%水溶液とした以外は、実施例1と同様に複合粒子の製造を行った。しかし、複合粒子用スラリーの液滴は凝固せず、複合粒子

を得ることはできなかった。

【 0 1 5 5 】

(比較例 4)

複合粒子の製造に用いる凝固液を、非イオン性ポリマーであるポリ - N - ビニルアセトアミド (G E 1 9 1 - 1 0 3 : 昭和電工社製) の 5 % 水溶液とした以外は、実施例 1 5 と同様に複合粒子の製造を行った。しかし、複合粒子用スラリーの液滴は凝固せず、複合粒子を得ることはできなかった。

【 0 1 5 6 】

(比較例 5)

複合粒子用スラリーの製造に用いる水溶性高分子を C M C の 1 . 0 % 水溶液 (B S - H ; 第一工業製薬社製) を固形分換算量で 1 . 0 部とした以外は、実施例 1 と同様に複合粒子用スラリーの作製を行った。この複合粒子用スラリーを回転円盤方式のピン型アトマイザー (直径 8 4 m m 、大川原化工機社製) に 2 5 5 m L / 分で供給し、回転数 1 7 , 0 0 0 r p m 、熱風温度 1 5 0 、粒子回収出口の温度を 9 0 の条件で乾燥造粒を行い、複合粒子を得た。この複合粒子を用いた以外は、実施例 1 と同様にリチウムイオン二次電池負極の製造を行った。

【 0 1 5 7 】

【表 1】

評価項目	種類	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	
		グラファイト	グラファイト	グラファイト	グラファイト	グラファイト	グラファイト	グラファイト	グラファイト	グラファイト	グラファイト	
電極活物質	量(部)	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	
	導電材	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
結合剤	種類	SBR	SBR	SBR	SBR	水性アクリレート重合体	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	
	量(部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
水性高分子	種類	CMC 第一工業製薬社製	CMC 第一工業製薬社製	CMC 第一工業製薬社製	CMC 第一工業製薬社製	CMC 第一工業製薬社製	CMC 第一工業製薬社製	CMC 第一工業製薬社製	CMC 第一工業製薬社製	CMC 第一工業製薬社製	CMC 第一工業製薬社製	
	量(部)	1.0	1.0	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
併用高分子	種類	—	—	セルロースナフアインバー 原料、竹、繊維度会、高 中膜ハルツ社製	セルロースナフアインバー 原料、竹、繊維度会、高 中膜ハルツ社製	セルロースナフアインバー 原料、竹、繊維度会、高 中膜ハルツ社製	セルロースナフアインバー 原料、竹、繊維度会、高 中膜ハルツ社製	セルロースナフアインバー 原料、竹、繊維度会、高 中膜ハルツ社製	セルロースナフアインバー 原料、竹、繊維度会、高 中膜ハルツ社製	セルロースナフアインバー 原料、竹、繊維度会、高 中膜ハルツ社製	セルロースナフアインバー 原料、竹、繊維度会、高 中膜ハルツ社製	セルロースナフアインバー 原料、竹、繊維度会、高 中膜ハルツ社製
	量(部)	—	—	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
顆粒液	種類	ポリメタアクリル酸エス テル系強アオン性ポリ (MTアケアポリマー株式 会社製、C-303H)	ポリメタアクリル酸エス テル系強アオン性ポリ (MTアケアポリマー株式 会社製、C-303L)	ポリメタアクリル酸エス テル系強アオン性ポリ (MTアケアポリマー株式 会社製、C-303H)	ポリメタアクリル酸エス テル系強アオン性ポリ (MTアケアポリマー株式 会社製、C-303H)	ポリメタアクリル酸エス テル系強アオン性ポリマ (MTアケアポリマー株式 会社製、C-508U)	Pol(dimethylamine-co- epichlorohydrin-co- styrene) (CAS No 42751-79-1)	ホリエイロン(エス) (純正化学、製造番号6 2334-1601)	ホリアリルアミン (日東赤十字、カル-PAA- HCL-3L)	ジアリルジメチルアミン ウムクロロ化塩 第一工業製薬社製 (日東赤十字、カル- PAS-A-5)	アリルアミン(フラー)重合 体 (日東赤十字、カル- PAA-15C)	
	濃度	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%	
造粒方法	造粒方法	静電噴霧法	静電噴霧法	静電噴霧法	回転霧化法	静電噴霧法	静電噴霧法	静電噴霧法	静電噴霧法	静電噴霧法	静電噴霧法	
	造粒粒子収率	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
電極物性	厚みμ	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	
	電極ピル強度	A	B	A	A	C	A	A	A	A	A	

【 0 1 5 8 】

10

20

30

40

【表 2】

電極活物質	実施例11		実施例12		実施例13		実施例14		実施例15		実施例16		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	
	種類	グラファイト	グラファイト	グラファイト	グラファイト	グラファイト	グラファイト	グラファイト	グラファイト	グラファイト	グラファイト	グラファイト	グラファイト	グラファイト	グラファイト	グラファイト	グラファイト	
電極活物質	量(部)	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	
	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
電極活物質	量(部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	種類	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	
結合樹脂	量(部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	種類	OMC 第一工業製薬社製 WS-C	OMC 第一工業製薬社製 WS-C	OMC 第一工業製薬社製 WS-C	OMC 第一工業製薬社製 WS-C	OMC 第一工業製薬社製 WS-C	OMC 第一工業製薬社製 WS-C	OMC 第一工業製薬社製 WS-C	OMC 第一工業製薬社製 WS-C	OMC 第一工業製薬社製 WS-C	OMC 第一工業製薬社製 WS-C	OMC 第一工業製薬社製 WS-C	OMC 第一工業製薬社製 WS-C	OMC 第一工業製薬社製 WS-C	OMC 第一工業製薬社製 WS-C	OMC 第一工業製薬社製 WS-C	OMC 第一工業製薬社製 WS-C	OMC 第一工業製薬社製 WS-C
水溶性高分子	量(部)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	種類	セルロースナフワイン 原料、竹、新橋株式会社 中越ハルバ社製	セルロースナフワイン 原料、竹、新橋株式会社 中越ハルバ社製	セルロースナフワイン 原料、竹、新橋株式会社 中越ハルバ社製	セルロースナフワイン 原料、竹、新橋株式会社 中越ハルバ社製	セルロースナフワイン 原料、竹、新橋株式会社 中越ハルバ社製	セルロースナフワイン 原料、竹、新橋株式会社 中越ハルバ社製	セルロースナフワイン 原料、竹、新橋株式会社 中越ハルバ社製	セルロースナフワイン 原料、竹、新橋株式会社 中越ハルバ社製	セルロースナフワイン 原料、竹、新橋株式会社 中越ハルバ社製	セルロースナフワイン 原料、竹、新橋株式会社 中越ハルバ社製	セルロースナフワイン 原料、竹、新橋株式会社 中越ハルバ社製	セルロースナフワイン 原料、竹、新橋株式会社 中越ハルバ社製	セルロースナフワイン 原料、竹、新橋株式会社 中越ハルバ社製	セルロースナフワイン 原料、竹、新橋株式会社 中越ハルバ社製	セルロースナフワイン 原料、竹、新橋株式会社 中越ハルバ社製	セルロースナフワイン 原料、竹、新橋株式会社 中越ハルバ社製	セルロースナフワイン 原料、竹、新橋株式会社 中越ハルバ社製
非用高分子	量(部)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	種類	ジアリルメチルエチルアン モニウムエチルサルフェ ート(日東硝子(株)PAS- 2401)	ジアリルメチルエチルアン モニウムエチルサルフェ ート(日東硝子(株)PAS- 4-91)	ジアリルメチルエチルアン モニウムエチルサルフェ ート(日東硝子(株)PAS- 24)	ジアリルメチルエチルアン モニウムエチルサルフェ ート(日東硝子(株)PAS- 24)	ジアリルメチルエチルアン モニウムエチルサルフェ ート(日東硝子(株)PAS- 24)	ジアリルメチルエチルアン モニウムエチルサルフェ ート(日東硝子(株)PAS- 24)	ジアリルメチルエチルアン モニウムエチルサルフェ ート(日東硝子(株)PAS- 24)	ジアリルメチルエチルアン モニウムエチルサルフェ ート(日東硝子(株)PAS- 24)	ジアリルメチルエチルアン モニウムエチルサルフェ ート(日東硝子(株)PAS- 24)	ジアリルメチルエチルアン モニウムエチルサルフェ ート(日東硝子(株)PAS- 24)	ジアリルメチルエチルアン モニウムエチルサルフェ ート(日東硝子(株)PAS- 24)	ジアリルメチルエチルアン モニウムエチルサルフェ ート(日東硝子(株)PAS- 24)	ジアリルメチルエチルアン モニウムエチルサルフェ ート(日東硝子(株)PAS- 24)	ジアリルメチルエチルアン モニウムエチルサルフェ ート(日東硝子(株)PAS- 24)	ジアリルメチルエチルアン モニウムエチルサルフェ ート(日東硝子(株)PAS- 24)	ジアリルメチルエチルアン モニウムエチルサルフェ ート(日東硝子(株)PAS- 24)	ジアリルメチルエチルアン モニウムエチルサルフェ ート(日東硝子(株)PAS- 24)
電極液	カチオン性ポリ マー水溶液	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
電極液	濃度	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%	5wt%
	種類	静電誘導液	静電誘導液	静電誘導液	静電誘導液	静電誘導液	静電誘導液	静電誘導液	静電誘導液	静電誘導液	静電誘導液	静電誘導液	静電誘導液	静電誘導液	静電誘導液	静電誘導液	静電誘導液	静電誘導液
評価項目	送粉粒子収率	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	E	E	E	E	E	D
	電極ピール強度	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	—	—	—	—	—	C

【0159】

表1及び表2に示すように、電極活物質、結合樹脂、水溶性高分子を含むスラリーの液滴を、カチオン性ポリマー水溶液中で凝固粒子とし、前記カチオン性ポリマー水溶液から分離、乾燥することにより得られる電気化学素子電極用複合粒子の収率は良好であり、また、この複合粒子を用いた電極の厚みムラ及びピール強度は良好であった。

【符号の説明】

10

20

30

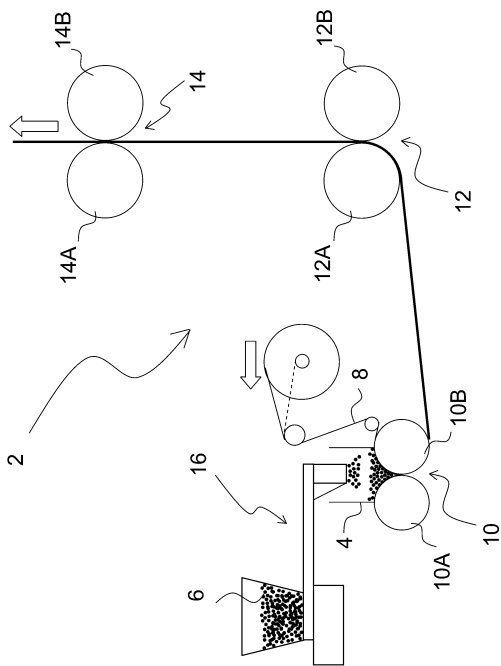
40

50

【 0 1 6 0 】

2 ... ロール加圧成形装置、6 ... 複合粒子、8 ... 導電性接着剤層付集電箔、10 ... プレ成形
ロール、12, 14 ... 成形ロール、16 ... 定量フィーダー

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>H 0 1 G 11/38 (2013.01)</i>		H 0 1 M	4/62	Z
<i>H 0 1 G 11/30 (2013.01)</i>		H 0 1 G	11/38	
<i>H 0 1 G 11/24 (2013.01)</i>		H 0 1 G	11/30	
<i>H 0 1 G 11/86 (2013.01)</i>		H 0 1 G	11/24	
		H 0 1 G	11/86	

(56)参考文献 特開2011-210461(JP,A)
 特開2008-251965(JP,A)
 国際公開第2013/080938(WO,A1)
 特開2011-076910(JP,A)
 特表2012-528782(JP,A)
 特開平03-126554(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 3 6、4 / 0 4、4 / 1 3、4 / 1 3 9、4 / 6 2
 H 0 1 G 1 1 / 2 4、1 1 / 3 0、1 1 / 3 8、1 1 / 8 6