

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510056956.4

[51] Int. Cl.

H01M 4/00 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 6/00 (2006.01)
H01M 10/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007年4月4日

[11] 授权公告号 CN 1309103C

[51] Int. Cl. (续)

H01G 4/00 (2006.01)
H01G 4/005 (2006.01)
H01G 9/04 (2006.01)
H01G 9/00 (2006.01)

[22] 申请日 2005.3.24

[21] 申请号 200510056956.4

[30] 优先权

[32] 2004.3.24 [33] JP [31] 2004-087814

[73] 专利权人 TDK 株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 铃木忠 栗原雅人 丸山哲

[56] 参考文献

JP11-283615A 1999.10.15

JP2000-40504A 2000.2.8

JP2002-83585A 2002.3.22

CN1346160A 2002.4.24

JP11-329504A 1999.11.30

审查员 朱科

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 龙淳 邸万杰

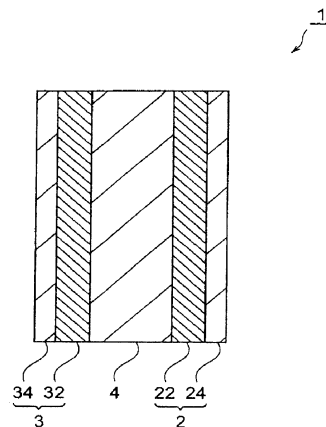
权利要求书 5 页 说明书 36 页 附图 9 页

[54] 发明名称

电极用复合粒子及制法、电极及制法和电化学元件及制法

[57] 摘要

本发明的电极用复合粒子含有电极活性物质、具有电子传导性的导电助剂和能够使电极活性物质与导电助剂粘合的粘合剂，作为由电极活性物质构成的粒子，含有同时满足用下述式： $1\mu\text{m} \leq R \leq 100\mu\text{m} \dots (1)$ 、 $0.01\mu\text{m} \leq r \leq 5\mu\text{m} \dots (2)$ 、 $(1/10000) \leq (r/R) \leq (1/5) \dots (3)$ 表示的条件的大径粒子与小径粒子。R 表示大径粒子的平均粒径，r 表示小径粒子的平均粒径。



1.一种电极用复合粒子，其特征在于：

含有：电极活性物质；

具有电子传导性的导电助剂；和

能够使所述电极活性物质和所述导电助剂粘合的粘合剂；

作为由所述电极活性物质构成的粒子，含有同时满足用下述式
(1) ~ (3) 表示的条件的大径粒子和小径粒子，

$$12\mu\text{m} \leq R \leq 100\mu\text{m} \quad \dots (1)$$

$$0.01\mu\text{m} \leq r \leq 5\mu\text{m} \quad \dots (2)$$

$$(1 / 10000) \leq (r / R) \leq (1 / 5) \quad \dots (3)$$

式(1) ~ (3) 中，R 表示所述大径粒子的平均粒径，r 表示所述小径粒子的平均粒径。

2.如权利要求 1 所述的电极用复合粒子，其特征在于：

对于由所述电极活性物质构成的粒子，经由使所述导电助剂和所述粘合剂贴合并一体化的造粒工序来形成，

具有所述大径粒子、所述小径粒子和所述导电助剂不孤立地电结合的内部结构。

3.如权利要求 2 所述的电极用复合粒子，其特征在于：

所述造粒工序包括：

调制含有所述粘合剂、所述导电助剂和溶剂的原料液的原料液调制工序；

在流动槽中投入由所述电极活性物质构成的粒子、使由所述电极活性物质构成的粒子流动层化的流动层化工序；和

通过将所述原料液喷雾至含有由所述电极活性物质构成的粒子的所述流动层中、使所述原料液附着于由所述电极活性物质构成的粒子上、使之干燥、从附着于由所述电极活性物质构成的粒子的表面上的所述原料液中除去所述溶剂、由所述粘合剂使由所述电极活性物质构成的粒子和由所述导电助剂构成的粒子进行贴合的喷雾干燥工序。

4.如权利要求3所述的电极用复合粒子,其特征在于:在所述流动层化工序中,在所述流动槽中产生气流,在该气流中投入由所述电极活性物质构成的粒子,使由所述电极活性物质构成的粒子流动层化。

5.如权利要求3所述的电极用复合粒子,其特征在于:

在所述原料液调制工序中,在所述原料液中还含有由所述电极活性物质构成的粒子之中的所述小径粒子,并且

在所述流动层化工序中,在所述流动槽中投入由所述电极活性物质构成的粒子之中的所述大径粒子。

6.一种电极,其特征在于:至少具有:

含有权利要求1所述的电极用复合粒子作为构成材料的导电性的活性物质含有层;和

以电接触状态配置于所述活性物质含有层上的导电性的集电体。

7.一种电化学元件,至少具备阳极、阴极、具有离子传导性的电解质层,具有所述阳极和所述阴极隔着所述电解质层相对向配置的结构,其特征在于:

具备权利要求6所述的电极,作为所述阳极和所述阴极之中的至少一个电极。

8.一种电极用复合粒子的制造方法,其特征在于:

包括通过使导电助剂和能够将电极活性物质与所述导电助剂粘合的粘合剂贴合在由所述电极活性物质构成的粒子上并进行一体化、形成含有所述电极活性物质、所述导电助剂和所述粘合剂的复合粒子的造粒工序,

在所述造粒工序中,作为由所述电极活性物质构成的粒子,至少使用同时满足用下述式(1)~(3)表示的条件的大径粒子和小径粒子,

$$12\mu\text{m}\leq R\leq 100\mu\text{m} \quad \dots (1)$$

$$0.01\mu\text{m}\leq r\leq 5\mu\text{m} \quad \dots (2)$$

$$(1/10000)\leq (r/R)\leq (1/5) \quad \dots (3)$$

式(1)~(3)中, R表示所述大径粒子的平均粒径, r表示所述小径粒子的平均粒径。

9.如权利要求8所述的电极用复合粒子的制造方法,其特征在于:
所述造粒工序包括:

调制含有所述粘合剂、所述导电助剂和溶剂的原料液的原料液调制工序;

在流动槽中投入由所述电极活性物质构成的粒子、使由所述电极活性物质构成的粒子流动层化的流动层化工序;和

通过将所述原料液喷雾至含有由所述电极活性物质构成的粒子的所述流动层中、使所述原料液附着于由所述电极活性物质构成的粒子上、使之干燥、从附着于由所述电极活性物质构成的粒子的表面上的所述原料液中除去所述溶剂、由所述粘合剂使由所述电极活性物质构成的粒子和由所述导电助剂构成的粒子进行贴合的喷雾干燥工序。

10.如权利要求9所述的电极用复合粒子的制造方法,其特征在于:
在所述流动层化工序中,在所述流动槽中产生气流,在该气流中投入由所述电极活性物质构成的粒子,使由所述电极活性物质构成的粒子流动层化。

11.如权利要求9所述的电极用复合粒子的制造方法,其特征在于:
在所述原料液调制工序中,在所述原料液中还含有由所述电极活性物质构成的粒子之中的所述小径粒子,并且

在所述流动层化工序中,在所述流动槽中投入由所述电极活性物质构成的粒子之中的所述大径粒子。

12.如权利要求9所述的电极用复合粒子的制造方法,其特征在于:
在所述造粒工序中,将所述流动槽中的温度调节为50℃以上且所述粘合剂的熔点以下。

13.如权利要求 10 所述的电极用复合粒子的制造方法，其特征在于：

在所述造粒工序中，在所述流动槽中产生的所述气流是由空气、氮气或惰性气体构成的气流。

14.一种电极的制造方法，该电极至少包括：含有电极活性物质的导电性的活性物质含有层；和，在以电接触状态配置于所述活性物质含有层上的导电性的集电体，其特征在于：

包括：在所述集电体的应该形成所述活性物质含有层的部位、使用由权利要求 8 所述的电极用复合粒子的制造方法制造的电极用复合粒子、形成所述活性物质含有层的活性物质含有层形成工序。

15.如权利要求 14 所述的电极的制造方法，其特征在于：

所述活性物质含有层形成工序包括：

对于至少含有所述复合粒子的粉体进行加热处理和加压处理而片状化、得到至少含有所述复合粒子的片材的片状化工序；和

以所述片材作为所述活性物质含有层而配置在所述集电体上的活性物质含有层配置工序。

16.如权利要求 14 所述的电极的制造方法，其特征在于：

所述活性物质含有层形成工序包括：

在能够分散或混炼所述复合粒子的液体中添加所述复合粒子、调制电极形成用涂布液的涂布液调制工序；

在所述集电体的应该形成所述活性物质含有层的部位涂敷所述电极形成用涂布液的工序；和

使涂敷于所述集电体的应该形成所述活性物质含有层的部位上的由所述电极形成用涂布液构成的液膜固化的工序。

17.一种电化学元件的制造方法，该电化学元件是至少具备阳极、阴极和具有离子传导性的电解质层、并且具有所述阳极和所述阴极隔

着所述电解质层相对向地配置的结构，其特征在于：

作为所述阳极和所述阴极之中的至少一个电极，使用由权利要求14所述的电极的制造方法制造的电极。

电极用复合粒子及制法、电极及制法和电化学元件及制法

技术领域

本发明涉及可用于一次电池、二次电池（特别是锂离子二次电池）、电解电池、电容器（特别是电化学电容器）等电化学元件中作为电极构成材料的电极用复合粒子、使用该电极用复合粒子形成的电极、以及具备该电极的电化学元件。另外，本发明涉及上述电极用复合粒子的制造方法、上述电极的制造方法以及上述电化学元件的制造方法。

背景技术

近年的便携机器的发展有显著的进步，作为其大的原动力来说，作为这些机器的电源，可以列举广泛采用的以锂离子二次电池为代表的高能电池的发展。上述高能电池，主要由阴极、阳极、在阴极与阳极之间配置的电解质层（例如由液状电解质或固体电解质构成的层）构成。

然后，以锂离子二次电池为代表的高能电池、及以双电荷层电容器为代表的电化学电容器等电化学元件，为了适应便携机器等的应设置有电化学元件的机器今后发展，以特性的进一步提高为目标，正在进行各种研究开发工作。特别是以充分确保电气容量的同时更加提高输出特性为目标，正在进行各种研究开发工作。

目前，上述阴极和 / 或阳极是经过下述这样的工序制造的，即：调制含有各自的电极活性物质、粘合剂（合成树脂等）、导电助剂、分散介质和 / 或溶剂的电极形成用涂布液（例如浆状或糊状），在集电体（例如金属箔等）的表面涂敷该涂布液，接着使之干燥，由此在集电体表面形成含有电极活性物质的层（以下称“活性物质含有层”）（例如参照特开平 11 - 283615 号公报）。

另外，在该方法（湿式法）中，也有在涂布液中不添加导电助剂的情况。另外，也有不使用分散介质及溶剂而调制含有电极活性物质、粘合剂、导电助剂的混炼物以代替涂布液、再用热辊压机和 / 或热压

机将该混炼物成型为片状的情况。更有在涂布液中添加导电性高分子、形成所谓“聚合物电极”的情况。另外，也有在电解质层是固体时、采用将涂布液涂敷在电解质层表面的顺序的方法的情况。

另外，提出了在阴极的电极材料中使用由二氧化锰（阴极的活性物质）粒子和在该二氧化锰粒子表面固定化的碳材料粉末（导电助剂）构成的复合粒子，以防止起因于阴极的电池充放电容量的下降，由此实现电池特性更加提高的锂二次电池用正极及其制造方法的方案（例如参照特开平 2 - 262243 号公报）。

更有提出了调制由正极活性物质（阴极的活性物质）、导电剂（导电助剂）、粘合剂和溶剂构成的固体成分为 20~50 重量%、该固体成分的平均粒径为 10 μ m 以下的浆料，以喷雾干燥方式（spray drying）将该浆料造粒，由此更加提高放电特性及生产性等特性的有机电解液电池用正极合剂的制造方法的方案（例如参照特开 2000 - 40504 号公报）。

但是，具备以上述特开平 11 - 283615 号公报中记载的技术为代表的湿式法制造的电极的锂离子二次电池，在使在集电体上涂敷的电极形成用的涂布液干燥、除去有机溶剂的过程中，因为分别发生电极活性物质的凝聚、粘合剂的凝聚、导电助剂的凝聚，活性物质含有层中的电极活性物质、粘合剂以及导电助剂不能分别地成为充分分散的状态，在确保充分的电容量的同时使输出特性更加提高方面有限制。

另外，本发明人发现，特开平 2 - 262243 号公报中记载的复合粒子，因为机械强度弱、在电极形成过程中、因为二氧化锰粒子表面被固定的碳材料粉末容易剥离，所以，所得到的电极中的碳材料粉末的分散性容易变得不充分，不能实现确保充分电容量的同时使输出特性更加提高。

本发明人还发现，特开 2000 - 40504 号公报中记载的有机电解液电池用正极合剂，由在热风中喷雾干燥由溶剂构成的浆料、制造成为由正极活性物质、导电剂和粘合剂构成的块（复合粒子）。此时，因为正极活性物质、导电剂和粘合剂在溶剂中以分散的状态进行干燥及固化，所以，在干燥中，进行着粘合剂之间的凝聚及导电剂的凝聚，在由构成所得到的块（复合粒子）的各正极活性物质构成的粒子表面，

导电剂和粘合剂不能保持各自有效的导电网络并且不能以充分分散的状态贴合，因此，不能确保充分的电容量的同时，不能使输出特性更加提高。

更详细地说，本发明人发现，在特开 2000 - 40504 号公报中记载的技术中，如图 9 所示，由构成所得到的块（复合粒子）P100 的各正极活性物质构成的粒子中，只围在由大的粘合剂构成的凝聚体 P33 的周围，在该块（复合粒子）P100 中，电气孤立而不能利用的 P11 大量存在。另外，干燥中由导电剂构成的粒子一变成凝聚体，在所得到的块（复合粒子）P100 中，由导电剂构成的粒子就作为凝聚体 P22 而不均，不能构筑该块（复合粒子）P100 中充分的电子传导路线（电子传导网络）、不能得到充分的电子传导性。而且，由导电剂构成的粒子凝聚体 P22 只包围在由大的粘合剂构成的凝聚体 P33 周围，也有电气孤立，从该观点出发，该块（复合粒子）P100 中，也不能构筑充分的电子传导路线（电子传导网络），不能得到充分的电子传导性。

另外，本发明人发现，在特开平 2 - 262243 号公报和特开 2000 - 40504 号公报中记载的以复合粒子为代表的现有的电极，从确保电极形状稳定性的观点出发，因为与电极活性物质和导电助剂一起大量地使用绝缘性或电子传导性低的粘合剂，所以从该观点出发也不能充分确保电极的电子传导性。使用在上述特开平 2 - 262243 号公报和特开 2000 - 40504 号公报中记载的复合粒子制作电极时，因为也使用粘合剂，所以也发生上述的问题。

另外，在上述的锂离子二次电池的其它种类的一次电池和二次电池中，具有由前面所述的现有的一般制造方法（湿式法）、即使用至少含有电极活性物质、导电助剂和粘合剂的涂布液的方法制造的电极时，也有与上述同样的问题。

而且，在具有使用电子传导性材料（碳材料或金属氧化物）代替电池中的电极活性物质作为电极活性物质、由使用至少含有电极活性物质、导电助剂和粘合剂的浆料的方法所制造的电极的电解电池及电容器（例如以双电荷层电容器为代表的电化学电容器）中，也有与上述同样的问题。

发明内容

本发明是基于上述现有技术存在的问题而提出的，其目的在于提供一种在作为电化学元件的电极构成材料使用时、能够容易充分地确保电容量并且使其输出特性更加提高的内部电阻充分低的电极用复合粒子、和、在使内部电阻充分降低、作为电化学元件的电极使用时充分确保电容量并且能够容易使其输出特性更加提高的具有优异的电极特性的电极、以及、具备该电极且具有优异充放电特性的电化学元件。另外，本发明的目的还在于提供一种能够容易并且确实地可以分别地得到上述电极用复合粒子、电极和电化学元件的制造方法。

本发明人为了达到上述目的而反复深入研究，结果发现，作为由电极活性物质构成的粒子，构成含有大径粒子和小径粒子的电极用复合粒子，对达到上述目的极其有效。

即，本发明的电极用复合粒子，其特征是，

含有：电极活性物质；

具有电子传导性的导电助剂；和

使电极活性物质和导电助剂能够粘合的粘合剂，

作为由电极活性物质构成的粒子，含有同时满足以下述式（1）～

（3）表示的条件的大径粒子和小径粒子，

$$1\mu\text{m}\leq R\leq 100\mu\text{m} \quad \dots (1)$$

$$0.01\mu\text{m}\leq r\leq 5\mu\text{m} \quad \dots (2)$$

$$(1/10000)\leq (r/R)\leq (1/5) \quad \dots (3)$$

[式（1）～（3）中，R表示大径粒子的平均粒径、r表示小径粒子的平均粒径。]

另外，在本发明中，所谓“大径粒子”，表示具有同时满足上述式（1）和式（3）条件的平均粒径的粒子；所谓“小径粒子”，表示具有同时满足上述式（2）和式（3）条件的平均粒径的粒子。所谓平均粒径，指的是以激光衍射法测定的平均粒径。

一般地，在由电极活性物质构成的粒子中，其粒径一变小，表面积就变大，大电流特性就变得优异。但是，例如由现有的电极形成方法形成电极时，作为由电极活性物质形成的粒子只使用粒径小的粒子时，在形成活性物质含有层的过程中，粒子之间就引起凝聚，结果是，

成为内部电阻大（电子传导网络没有充分构筑）的电极。

本发明的电极用复合粒子，由电极活性物质构成的粒子的粒径，含有由设定为上述条件的电极活性物质构成的粒子，由此，可以形成电子传导网络充分构筑的电极、即内部电阻充分低的电极。

这里，大径粒子的平均粒径 R 若超过 $100\mu\text{m}$ ，粒子内的离子扩散电阻就变大，就不能得到上述本发明的效果。另一方面，该 R 若不足 $1\mu\text{m}$ ，因为比表面积变大，就必须使用多量的导电助剂和粘合剂、高容量化就变得困难。另外，在流动槽中形成后述那样的复合粒子时，大径粒子的流动层化变得不充分，不能形成适当的复合粒子。从以上来看， R 若不足 $1\mu\text{m}$ ，就不能得到上述本发明的效果。

小径粒子的平均粒径 r 若超过 $5\mu\text{m}$ ，发挥高输出的小径粒子内的离子扩散电阻变大，高输出化变得不充分，不能得到上述本发明的效果。另一方面，该 r 若不足 $0.01\mu\text{m}$ ，因为比表面积变大，所以必须使用多量的导电助剂和粘合剂，高容量化就变得困难。另外，如后述那样，在流动槽中形成复合粒子时，若使原料液含有小径粒子，则该原料液喷雾时，就容易引起小径粒子凝聚、小径粒子不能形成充分分散状态的适当的复合粒子。由以上来看， r 若不足 $0.01\mu\text{m}$ ，就不能得到上述本发明的效果。

另外， (r/R) 若超过 $1/5$ ，小径粒子就不能有效地覆盖成为核心的大径粒子的表面，电气孤立的小径粒子增多，就不能得到上述本发明的效果。另一方面， (r/R) 若不足 $(1/10000)$ 时，则小径粒子也不能有效地覆盖成为核心的大径粒子的表面，电气孤立的小径粒子增多，不能得到上述本发明的效果。

本发明的电极用复合粒子是导电助剂、电极活性物质和粘合剂分别以极其良好的分散状态互相贴合的粒子。另外，本发明的电极用复合粒子，可以是小径粒子、导电助剂和粘合剂贴合在 1 个大径粒子的表面的状态、也可以是这些物质多个地集合的状态。该电极用复合粒子，作为由后述的干式法制造电极活性物质含有层时的粉体的主要成分来使用，或者，用于由后述的湿式法制造电极活性物质含有层时的涂布液或混炼物的构成材料。

这里，在本发明中，成为电极用复合粒子构成材料的所谓“电极

活性物质”，根据要形成的电极，表示以下的物质。即，在要形成的电极用作一次电池的阳极的情况下，所谓“电极活性物质”表示还原剂，在用作一次电池的阴极的情况下，所谓“电极活性物质”表示氧化剂。另外，在“由电极活性物质构成的粒子”中，也可以加入不损害本发明的功能（电极活性物质的功能）程度的电极活性物质以外的物质。

另外，要形成的电极是用于二次电池的阳极（放电时）时，所谓“电极活性物质”是还原剂，该还原体和氧化体不论在哪一种状态都是能够化学稳定地存在的物质，表示是从氧化体向还原体的还原反应和从还原体向氧化体的氧化反应能够可逆地进行的物质。进一步地说，要形成的电极是用于二次电池的阴极（放电）时，所谓“电极活性物质”是氧化剂，其还原体和氧化体不论在哪一种状态都是能够化学稳定地存在的物质，表示是从氧化体向还原体的还原反应和从还原体向氧化体的氧化反应能够可逆地进行的物质。

另外，上述以外，要形成的电极是用于一次电池和二次电池的电极时，“电极活性物质”，也可以是能够吸纳或放出（插入-脱插、或、掺杂-脱掺杂）与电极反应相关的金属离子的材料。作为该材料，可以列举例如锂离子二次电池的阳极和 / 或阴极所使用的碳材料或金属氧化物（包括复合金属氧化物）。

另外，要形成的电极是用于电解电池的电极或用于电容器的电极时，所谓“电极活性物质”表示具有电子传导性的金属（包括金属合金）、金属氧化物或碳材料。

另外，在本说明书中，“电容器（キャパシタ）”与“电容器（コンデンサ）”同义。

另外，在本发明中，形成电极用复合粒子时，作为构成材料，可以再添加上导电性高分子。即，其特征也可以是在电极用复合粒子中还含有导电性高分子。此时，其特征可以是导电性高分子是具有离子传导性的导电性高分子，其特征也可以是导电性高分子是具有电子传导性的导电性高分子。另外，作为导电性高分子也可以同时使用具有离子传导性的导电性高分子和具有电子传导性的导电性高分子。

这样，在电极活性物质含有层中使用含有导电性高分子的电极用复合粒子时，在电极活性物质含有层内，可以容易地构筑极其良好的

离子传导路线和 / 或电子传导路线。在形成电极用复合粒子时作为构成材料再添加，可以在电极用复合粒子中含有这样的导电性高分子。

另外，在本发明中，在作为电极用复合粒子构成材料的粘合剂而查以使用导电性高分子的情况下，也可以使用具有离子传导性的导电性高分子。即，在本发明中，其特征可以是粘合剂由导电性高分子构成。可以认为，具有离子传导性的粘合剂，有助于活性物质含有层内的离子传导路线的构筑，具有电子传导性的粘合剂有助于活性物质含有层内的电子传导路线的构筑。

另外，导电性高分子，作为电极用复合粒子的构成材料和后述的电极形成用的粉体（干式法）的构成成分、电极形成用涂布液（湿式法）的构成成分以及电极形成用的混炼物（湿式法）的构成成分，在哪一个中都可以添加。无论哪一种情形，在电极的活性物质含有层中也可以容易地构筑极其良好的离子传导路线。

本发明人进一步反复深入研究，结果发现现有的电极形成方法中，所得到的电极的活性物质含有层中的电极活性物质、导电助剂和粘合剂的分散状态变得不均匀，这对不能充分确保电极的电子传导性这样的问题的发生产生着重大影响。

即，使用以特开平 11 - 283615 号公报和特开平 2 - 262243 号公报记载的技术为代表的现有的涂布液或混炼物的方法中，在集电体表面涂敷涂布液或混炼物，在该表面形成由涂布液或混炼物构成的涂膜，使该涂膜干燥，除去溶剂，由此形成活性物质含有层。本发明人发现，在该涂膜的干燥过程中，比重轻的导电助剂和粘合剂上浮到涂膜表面附近。其结果，发现涂膜中的电极活性物质、导电助剂和粘合剂的分散状态成为不能构筑有效导电网络的状态，例如该分散状态变得不均匀，电极活性物质、导电助剂和粘合剂三者之间不能充分地得到贴合性，在所得到的活性物质含有层中不能构筑良好的电子传导路线，不能充分降低活性物质含有层的比电阻及电荷移动过电压。

还发现，在特开 2000 - 40504 号公报中记载的以复合粒子为代表的现有的以喷雾干燥方式将浆料造粒的方法中，因为在同一个浆料中，包含着正极活性物质（阴极的活性物质）、导电剂（导电助剂）和粘合剂，所得到的造粒物（复合粒子）中的电极活性物质、导电助剂和粘

合剂的分散状态，因为依存于浆料中的电极活性物质、导电助剂和粘合剂的分散状态（特别是浆料液滴进行干燥过程中的电极活性物质、导电助剂和粘合剂的分散状态），因此，引起先前用图9叙述的粘合剂的凝聚及其不均和导电助剂的凝聚及其不均，所得到的造粒物（复合粒子）中的电极活性物质、导电助剂和粘合剂的分散状态成为不能构筑有效导电网络的状态，例如该分散状态变得不均匀，不能充分地得到电极活性物质、导电助剂和粘合剂三者之间的贴合性，在所得到的活性物质含有层中，不能构筑良好的电子传导路线。

另外，本发明人发现，此时，导电助剂和粘合剂接触于电解质溶液，在可以相关于电极反应的电极活性物质的表面，不能选择且良好地使之分散，存在无助于高效率地使反应区域产生的电子进行传导的电子传导网络的构筑的白费的导电助剂，存在只是使电阻增大的成为白费的粘合剂。

而且，本发明人还发现，以特开平2-262243号公报和特开2000-40504号公报的复合粒子为代表的现有技术中，因为涂膜中的电极活性物质、导电助剂和粘合剂的分散状态不均匀，所以电极活性物质及导电助剂相对于集电体的贴合性也不能充分地得到。

本发明人发现，在使用了粘合剂的情况下，电极的内部电阻存在增大的倾向，虽然是本领域技术人员的一般认识，但经过造粒工序预先形成含有电极活性物质、导电助剂和粘合剂的粒子，如果将其作为构成材料形成电极的活性物质含有层，尽管含有粘合剂，还是可以构成比电阻值比电极活性物质本身的价值低得多的活性物质含有层。

根据上述讨论结果，从更确实地得到前面叙述的本发明效果的观点出发，本发明的电极用复合粒子，经过在由电极活性物质构成的粒子上使导电助剂和粘合剂进行贴合并一体化的造粒工序而形成，具有大径粒子、小径粒子和导电助剂不孤立地电结合的内部结构，这是优选的。

这里，所谓“在由电极活性物质构成的粒子上使导电助剂和粘合剂进行贴合并一体化”，表示在由电极活性物质构成的粒子的至少一部分表面上、成为使由导电助剂构成的粒子和由粘合剂构成的粒子分别接触的状态。即，由电极活性物质构成的粒子表面，如果由导电助剂

构成的粒子和由粘合剂构成的粒子覆盖其一部分就足够了，不必覆盖其全部表面。

另外，所谓“大径粒子、小径粒子和导电助剂不孤立地电结合的内部结构”，表示在电极用复合粒子中作为由电极活性物质构成的粒子的大径粒子（或其凝聚体）和作为由电极活性物质构成的粒子的小径粒子（或其凝聚体）和由导电助剂构成的粒子（或其凝聚体）“实质上”不孤立地电结合。更详细地说是表示：作为由电极活性物质构成的粒子的大径粒子（或其凝聚体）和作为由电极活性物质构成的粒子的小径粒子（或其凝聚体）和由导电助剂构成的粒子的全部，不是完全不孤立地电结合，而是在可以实现得到本发明的效果水平的电阻的范围内充分地电结合。

而且，该“大径粒子和小径粒子和导电助剂不孤立地电结合的内部结构”的状态，可以由本发明的电极用复合粒子、或利用后述的干式法并使用本发明的电极用复合粒子制造的电极活性物质含有层的截面的 SEM（Scanning Electron Microscope: 扫描型电子显微镜）照片、TEM（Transmission Electron Microscope: 透射型电子显微镜）照片、和 EDX（Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer: 能量分散型 X 线分析装置）分析数据来确认。另外，使用本发明的电极用复合粒子形成的电极，通过将其活性物质含有层的截面的 SEM 照片、TEM 照片和 EDX 分析数据和现有的电极的 SEM 照片、TEM 照片和 EDX 分析数据进行比较，就可以与现有的电极明显地区别。

另外，从更确实地得到前面叙述的本发明的效果出发，在本发明中，造粒工序优选包括：

调制含有粘合剂、导电助剂和溶剂的原料液的原料液调制工序；

在流动槽中投入由电极活性物质构成的粒子、使由电极活性物质构成的粒子流动层化的流动层化工序；

通过将原料液喷雾于含有由电极活性物质构成的粒子的流动层中、使原料液附着于由电极活性物质构成的粒子、并使之干燥、从附着于由电极活性物质构成的粒子表面的原料液中除去溶剂、由粘合剂使由电极活性物质构成的粒子和由导电助剂构成的粒子贴合的喷雾干燥工序。

通过采用上述结构的造粒工序，可以更确实地形成先前叙述的电极用复合粒子，进而可以更确实地得到本发明的效果。在该造粒工序中，在流动槽中，因为在由电极活性物质构成的粒子上，直接喷雾含有导电助剂和粘合剂的原料液的微小液滴，所以与先前叙述的现有的复合粒子的制造方法相比，可以充分防止构成复合粒子的各构成粒子的凝聚，其结果是，可以充分防止所得到的复合粒子中的各构成粒子的不均化。另外，使导电助剂和粘合剂接触于电解质溶液，在可以相关于电极反应的电极活性物质的表面，可以选择性并且良好地分散。

因此，电极用复合粒子成为使导电助剂、电极活性物质和粘合剂分别地以极其良好的分散状态互相贴合的粒子。

另外，在由上述方法形成的电极用复合粒子内部，三维地构筑着极其良好的电子传导路线（电子传导网络）。该电子传导路线的结构，作为在由后述的干式法制造电极的活性物质含有层时的粉体主成分使用时，即使由加热处理形成活性物质含有层后，也可以大致保持当初的状态。另外，该电子传导路线的结构，作为由后述的湿式法制造电极的活性物质含有层时的涂布液或混炼物的构成材料使用时，即使调制含有该复合粒子的涂布液或混炼物后，也可以由调节调制条件（例如调制涂布液时的分散介质或溶剂的选择等）而容易地大致保持当初的状态。

另外，电极用复合粒子，在造粒工序中，通过调节流动槽中的温度、向流动槽中喷雾的原料液的喷雾量、流动槽中产生的流体流（例如气流）中投入的电极活性物质的投入量、流动层的速度、流动槽（流体流）的流动（循环）形式（层流、紊流）等，可以任意地调节该粒子的大小和形状。另外，在这样的造粒工序中，如果能够在流动着的粒子上直接喷雾含有导电助剂等的原料液的液滴，其流动的方法没有特别的限制，例如，可以使用产生气流、然后由该气流使粒子流动的流动槽、由搅拌桨使粒子旋转流动的流动槽或由振动使粒子流动的流动槽等。

由气流的产生而使由电极活性物质构成的粒子流动槽化的方法，在造粒工序中，通过调节气流速度、气流流动（循环）形式（层流、紊流等）等而可以调节粒子的大小，可以更确实地形成先前叙述的电

极用复合粒子。

另外，在本发明中，在所得到的电极用复合粒子中，从使小径粒子以电接触状态更有效地填充在大径粒子的间隙中的观点出发，在原料液调制工序中，在原料液中再含有由电极活性物质构成的粒子之中的小径粒子，并且，在流动层化工序中，在流动槽中投入由电极活性物质构成的粒子之中的大径粒子，这是优选的。

另外，如上述那样，在流动槽中，通过将大径粒子以粉体状直接投入、使原料液中含有小径粒子的状态投入，在造粒工序中，可以更确实而容易地减少小径粒子附着在流动槽的壁面等上。

本发明提供一种电极，其特征是，至少具有：

含有以先前叙述的本发明的电极用复合粒子之中的任意一种作为构成材料的导电性的活性物质含有层；和

在活性物质含有层中以电接触状态配置的导电性的集电体。

本发明的电极，作为活性物质含有层的构成材料，通过包含充分构筑电子传导网络的本发明的电极用复合粒子，具有能够容易地充分确保电容量的同时使其输出特性更加提高的优异的电极特性。

另外，本发明的电极，在活性物质含有层中也可以含有导电性高分子。由此，可以形成先前叙述的聚合物电极。此时，导电性高分子可以是以具有离子传导性的导电性高分子为特征，导电性高分子也可以是以具有电子传导性的导电性高分子为特征。另外，作为导电性高分子，也可以同时使用具有离子传导性的导电性高分子和具有电子传导性的导电性高分子。

通过这样的结构，在本发明中，就可以容易而确实地形成具有比现有电极更优异的电子传导性和离子传导性的电极。这样的导电性高分子，在作为由后述的干式法制造电极的活性物质含有层时的粉体的主成分而使用复合粒子的情况下，在该粉体中，可以作为复合粒子以外的构成成分添加而在活性物质含有层中含有。另外，这样的导电性高分子，在调制电极形成用涂布液或电极形成用混炼物时，可以将导电性高分子作为复合粒子以外的构成成分添加而使其含有在活性物质含有层中。

另外，本发明提供一种电化学元件，至少具备阳极、阴极、具有

离子传导性的电解质层，具有隔着电解质层相对向地配置阳极和阴极的结构，其特征是：

具备先前叙述的本发明的电极之中的任意一个作为阳极和阴极之中的至少一个的电极。

本发明的电化学元件，通过具有能够容易地充分确保本发明的电容量的同时使其输出特性更加提高的优异的电极特性的电极，作为阳极和阴极之中的至少一个、优选为两者，由此，具有优异的充放电特性。

这里，在本发明中，所谓“电化学元件”，表示具备至少具有互相对置的第1电极（阳极）和第2电极（阴极），在这些第1电极和第2电极之间至少配置具有离子传导性的电解质层的结构。另外，所谓“具有离子传导性的电解质层”，表示：（1）由绝缘性材料形成的多孔质隔膜、其内部含浸有电解质溶液（或者通过在电解质溶液中添加凝胶化剂而得到的凝胶状的电解质）；（2）固体电解质膜（由固体高分子电解质构成的膜或含有离子传导性无机材料的膜）；（3）由通过在电解质溶液中加入凝胶化剂而得到的凝胶状的电解质构成的层；（4）由电解质溶液构成的层。

另外，在上述（1）～（4）的构成的任意情况，也可以具有第1电极和第2电极的内部也分别含有使用电解质的结构。

另外，在本说明书中，在（1）～（3）的结构中，将由第1电极（阳极）、电解质层、第2电极（阴极）构成的层叠体，根据需要，称为“素材”。就素材来说，如上述（1）～（3）的结构那样，除了3层结构以外，也可以具有上述电极和电解质层交替层叠的5层以上的结构。

另外，在上述（1）～（4）的结构的任意情况下，电化学元件也可以具有将多个单元电池在1个壳体内串联或并联地配置的组件结构。

另外，本发明的电化学元件，也可以是以电解质层由固体电解质构成为特征。此时，也可以是以固体电解质由陶瓷固体电解质、固体高分子电解质、或在液状电解质中加入凝胶化剂得到的凝胶状电解质构成为特征。

此时，可以构成全部构成要素是固体的电化学元件（例如，所谓

的“全固体型电池”)。由此,可以更容易地实现电化学元件的轻量化、能密度的提高和安全性的提高。

在构成“全固体型电池”作为电化学元件(特别是构成全固体型的锂二次电池时)时,有下述(I)~(IV)的优点。即,(I)因为电解质层不是液状电解液而是由固体电解质构成,所以不会发生液体泄漏、可以得到优异的耐热性(高温稳定性)、可以充分地防止电解质成分和电极活性物质的反应。因此,可以得到优异的电池安全性和可靠性。(II)可以使用在由液状电解液构成的电解质层中难以使用的金属锂作为阳极(所谓“金属锂二次电池”),可以实现能量密度的更加提高。(III)将多个的单元电池配置在1个壳体内而构成组件时,可以将由液状电解液构成电解质层中不能实现的多个单元电池串联连接。因此,可以构成各种输出电压、特别是构成具有比较大输出电压的组件。(IV)与具备由液状电解液构成的电解质层时相比,能够采用的电池形状的自由度变大的同时,可以容易紧凑地构成电池。因此,作为电源,可以容易地适合于搭载的便携机器等的机器内的设置条件(设置位置、设置空间的大小和设置空间的形状等条件)。

另外,本发明的电化学元件,也可以以电解质层由绝缘性的多孔体构成的隔膜和在隔膜中含浸的液状电解质或固体电解质构成为特征。此时,也使用固体电解质时,可以使用陶瓷固体电解质、固体高分子电解质或在液状电解质中添加凝胶化剂得到的凝胶状电解质。

而且,本发明提供一种电极用复合粒子的制造方法,其特征是:

具有通过在由电极活性物质构成的粒子上使导电助剂和可以将电极活性物质和导电助剂进行粘合的粘合剂进行贴合并且一体化、形成含有电极活性物质、导电助剂和粘合剂的复合粒子的造粒工序,

在造粒工序中,作为由电极活性物质构成的粒子,至少使用同时满足以下述式(1)~(3)表示的条件的大径粒子和小径粒子,

$$1\mu\text{m}\leq R\leq 100\mu\text{m} \quad \dots (1)$$

$$0.01\mu\text{m}\leq r\leq 5\mu\text{m} \quad \dots (2)$$

$$1/10000\leq (r/R)\leq 1/5 \quad \dots (3)$$

[式(1)~(3)中,R表示大径粒子的平均粒径,r表示小径粒子的平均粒径。]

通过至少使用满足上述条件的大径粒子和小径粒子，可以得到充分构筑电子传导网络的电极用复合粒子。

这里，大径粒子的平均粒径 R 若超过 $100\mu\text{m}$ ，则粒子内的离子扩散电阻就变大，就不能得到上述本发明的效果。另一方面，该 R 若不足 $1\mu\text{m}$ ，因为比表面积变大，所以就需要使用多量的导电助剂和粘合剂，高容量化就变得困难。另外，在流动槽中形成后述那样的复合粒子时，大径粒子的流动层化变得不充分，不能形成适当的复合粒子。从以上出发， R 若不足 $1\mu\text{m}$ ，就不能得到上述本发明的效果。

小径粒子的平均粒径 r 若超过 $5\mu\text{m}$ ，则发挥高输出的小径粒子内的离子扩散电阻变大，高输出化变得不充分，不能得到上述本发明的效果。另一方面，该 r 若不足 $0.01\mu\text{m}$ ，因为比表面积变大，所以需要使用多量的导电助剂和粘合剂，高容量化就变得困难。另外，在流动槽中形成复合粒子时，原料液中若含有小径粒子，则该原料液喷雾时，小径粒子就容易引起凝聚，不能形成小径粒子充分分散状态的适当的复合粒子。由以上出发， r 若不足 $0.01\mu\text{m}$ ，就不能得到上述本发明的效果。

另外， (r/R) 若超过 $1/5$ ，小径粒子就不能有效地覆盖成为核心的大径粒子的表面，电气孤立的小径粒子增多，就不能得到上述本发明的效果。另一方面， (r/R) 若不足 $1/10000$ 时，小径粒子也不能有效地覆盖成为核心的大径粒子的表面，电气孤立的小径粒子增多，就不能得到上述本发明的效果。

在本发明的电极制造方法中的造粒工序中，上述所谓“在由电极活性物质构成的粒子上使导电助剂和粘合剂进行贴合并且一体化”，表示在由电极活性物质构成的粒子表面的至少一部分上，使由导电助剂构成的粒子和由粘合剂构成的粒子成为分别接触的状态。即，由电极活性物质构成的粒子表面，如果由导电助剂构成的粒子和由粘合剂构成的粒子覆盖其一部分就足够了，不必覆盖其全部。另外，本发明的复合粒子制造方法的造粒工序中使用的“粘合剂”，表示是能够使与其一起使用的电极活性物质和导电助剂进行粘合的物质。

另外，在本发明中，造粒工序优选包括：

调制含有粘合剂、导电助剂和溶剂的原料液的原料液调制工序；

在流动槽中投入由电极活性物质构成的粒子、使由电极活性物质构成的粒子流动层化的流动层化工序；

通过将原料液喷雾于含有由电极活性物质构成的粒子的流动层中、使原料液附着于由电极活性物质构成的粒子、并使之干燥、从附着于由电极活性物质构成的粒子表面的原料液中除去溶剂、由粘合剂使由电极活性物质构成的粒子和由导电助剂构成的粒子贴合的喷雾干燥工序。

通过经由上述的造粒工序，可以容易而确实地形成先前叙述的本发明的成为电极构成材料的电极用复合粒子。因此，通过使用由该造粒工序得到的电极用复合粒子，可以更容易而确实地形成充分确保电容量的同时能够更加提高输出特性的具有优异电极特性的电极，进而可以容易而确实地构成具有优异的充放电特性的电化学元件。

另外，电极用复合粒子，在造粒工序中，通过调节流动槽中的温度、向流动槽中喷雾的原料液的喷雾量、向流动槽中产生的流体流（例如气流）中投入的电极活性物质的投入量、流动层的速度、流动槽（流体流）的流动（循环）形式（层流、紊流）等，可以任意地调节该粒子的大小和形状。

在本发明中，从使所得到的电极用复合粒子中的构成粒子的分散状态更良好而且容易形成电极用复合粒子的观点出发，在流动层化工序中，在流动槽中产生气流，在该气流中投入由电极活性物质构成的粒子，使由电极活性物质构成的粒子流动层化，这是优选的。

由气流的产生而使由电极活性物质构成的粒子流动层化的方法，在造粒工序中，通过调节气流的速度、气流的流动（循环）的形式（层流、紊流）等而可以调节粒子的大小，可以更确实地形成先前叙述的电极用复合粒子。

另外，在本发明中，在所得到的电极用复合粒子中，从使小径粒子以电接触状态更有效地填充于大径粒子的间隙中的观点出发，在本发明的电极用复合粒子的制造方法中，在原料液调制工序中，在原料液中还含有由电极活性物质构成的粒子之中的小径粒子，并且，在流动层化工序中，在流动槽中投入由电极活性物质构成的粒子之中的大径粒子，这是优选的。

另外，如上述那样，在流动槽中，将大径粒子以粉体状直接投入、以含于原料液中的状态投入小径粒子，由此，在造粒工序中，可以更确实而容易地减少小径粒子附着于流动槽的壁面等。

另外，在本发明的电极用复合粒子的制造方法中，在造粒工序中，优选将流动槽中的温度调节在 50℃ 以上、粘合剂熔点以下。

从更容易而确实地形成具有先前叙述结构的电极用复合粒子的观点出发，造粒工序，优选调节流动槽中的温度为 50℃ 以上、不大幅度地高于粘合剂的熔点的温度，更优选调节流动槽中的温度为 50℃ 以上、粘合剂的熔点以下。所谓该粘合剂的熔点，根据该粘合剂的种类、例如是 200℃ 左右。流动槽中的温度若低于 50℃，则喷雾中的溶剂干燥不充分的倾向就变大。流动槽中的温度若大幅度地高于粘合剂的熔点，则粘合剂熔融、对粒子的形成造成大障碍的倾向就变大。流动槽中的温度如果是比粘合剂熔融温度还高一点的温度，根据条件可以充分地防止上述问题的发生。另外，流动槽中的温度如果是粘合剂熔点以下的温度，上述问题就不会发生。在造粒工序中，流动槽中的湿度（相对湿度），在上述优选的温度范围中，优选取 30% 以下。

另外，在本发明的电极用复合粒子的制造方法中，在上述造粒工序中，在上述流动槽中产生的上述气流，优选是由空气、氮气或惰性气体构成的气流。这里，所谓“惰性气体”，表示属于稀有气体的气体。

而且，本发明提供一种电极的制造方法，该电极是至少具有含有电极活性物质的导电性的活性物质含有层和以电接触上述活性物质含有层的状态配置的导电性的集电体的电极，其特征是：

包括下述工序：在集电体的应该形成活性物质含有层的部位，使用由先前叙述的本发明的电极用复合粒子的制造方法之中的任意一种制造方法制造的电极用复合粒子形成活性物质含有层的活性物质含有层形成工序。

另外，在本发明的电极制造方法中，在本发明的电极用复合粒子的制造方法的造粒工序中，原料液中所含的溶剂，优选能够溶解或分散粘合剂、同时能够分散导电助剂。由此，可以更加提高所得到的复合粒子中的粘合剂、导电助剂和电极活性物质的分散性。从更加提高复合粒子中的粘合剂、导电助剂和电极活性物质的分散性的观点出发，

原料液中所含的溶剂更优选能够溶解粘合剂、同时也能够分散导电助剂。

另外，在本发明的电极制造方法中，在本发明的电极用复合粒子的制造方法的造粒工序中，在原料液中，还可以溶解有导电性高分子。这时，在所得到的电极用复合粒子中，还可以含有导电性高分子。然后，通过使用该电极用复合粒子，可以形成先前叙述的聚合物电极。上述的导电性高分子可以具有离子传导性、也可以具有电子传导性。在导电性高分子是具有离子传导性的时候，在电极的活性物质含有层内，可以更容易而且更确实地构筑极其良好的离子传导路线（离子传导网络）。在导电性高分子是具有电子传导性的时候，在电极的活性物质含有层内，可以更容易而且更确实地构筑极其良好的电子传导路线（电子传导网络）。

本发明的电极的制造方法，其特征也可以是，作为在本发明的电极用复合粒子的制造方法中使用的粘合剂，使用导电性高分子。由此，在所得到的电极用复合粒子中，还可以含有导电性高分子。然后，通过使用该电极用复合粒子而可以形成先前叙述的聚合物电极。上述的导电性高分子可以具有离子传导性、也可以具有电子传导性。在导电性高分子具有离子传导性时，可以更容易而更确实地在电极的活性物质含有层内构筑极其良好的离子传导路线（离子传导网络）。在导电性高分子具有电子传导性时，可以更容易而更确实地在电极的活性物质含有层内构筑极其良好的电子传导路线（电子传导网络）。

通过在阳极和阴极之中的至少一个、优选两者中使用由上述本发明的电极的制造方法中得到的电极，可以容易而确实地构成具有更优异的充放电特性的电化学元件。

另外，本发明的电极的制造方法中，活性物质含有层形成工序优选包括：

对至少含有复合粒子的粉体进行加热处理和加压处理而进行片状化、得到至少含有复合粒子的片材的片状化工序；和

以片材作为活性物质含有层而配置在集电体上的活性物质含有层配置工序。

这里，“至少含有复合粒子的粉体”，可以是只由复合粒子构成的。

另外，在“至少含有复合粒子的粉体”中，还可以是含有粘合剂和/或导电助剂。在这样的粉体中含有复合粒子以外的构成成分时，粉体中的复合粒子的比例，以粉体的总质量为基准，优选是80质量%以上。

另外，在本发明的电极制造方法中，优选使用热辊压力机进行片状化工序。热辊压力机的结构是，具有1对热辊，在这对热辊之间投入“至少含有复合粒子的粉体”，进行加热和加压，从而进行片状化。由此，可以容易而确实地形成成为活性物质含有层的片材。

此时，通过将“至少含有复合粒子的粉体”与集电体一起进行加热和加压而片状化制作的，可能省略使所制作的活性物质含有层与集电体进行电接触的工序，可以提高作业效率。

在活性物质含有层形成工序中，通过由上述的所谓干式法形成活性物质含有层，可以充分地降低内部电阻，可以更确实地得到充分确保电化学元件的电容量的同时能够容易地使其输出特性更加提高的具有优异电极特性的电极。特别是在此时，可以容易制造现有的干式法是不用提、即使湿式法也是困难的活性物质含有层的厚度比较厚的高输出的电极（例如活性物质含有层的厚度为80~120 μm 以下的电极）。

如以上那样，在本发明的电极制造方法中，在活性物质含有层形成工序中，使用复合粒子并且通过干式法也可以形成活性物质含有层，但如以下这样通过湿式法形成活性物质含有层，也可以得到先前叙述的本发明的效果。

即，其特征也可以是，活性物质含有层形成工序包括：

在能够分散或混炼复合粒子的液体中添加复合粒子从而调制电极形成用涂布液的涂布液调制工序；

在集电体的应该形成活性物质含有层的部位涂敷电极形成用涂布液的工序；和

使涂敷在集电体的应该形成活性物质含有层的部位上的由电极形成用涂布液构成的液膜固化的工序。

此时，也可以容易而确实地得到内部电阻充分降低、充分确保电化学元件的电容量的同时、能够容易地具有使其输出特性更加提高的具有优异电极特性的电极。这里，所谓“能够分散复合粒子的液体”，优选是不溶解复合粒子中的粘合剂的液体，但在形成活性物质含有层

的过程中，如果是可以充分确保复合粒子彼此之间的电接触从而得到本发明的效果的范围，也可以是具有使复合粒子表面附近的粘合剂溶解一部分的特性。另外，如果是得到本发明的效果的范围，在能够分散复合粒子的液体中，作为复合粒子的其它成分，还可以添加粘合剂和 / 或导电助剂。作为此时的其它成分添加的粘合剂，是在“能够分散复合粒子的液体”中能够溶解的粘合剂。

另外，在活性物质含有层形成工序中，使用能够混炼复合粒子的液体时，可以包括：在该液体中添加复合粒子、调制含有复合粒子的电极形成用混炼物的混炼物调制工序；在集电体的应该形成活性物质含有层的部位涂敷电极形成用混炼物的工序；使涂敷在集电体的应该形成活性物质含有层的部位上的由电极形成用混炼物构成的涂膜固化的工序。

此时，也可以容易而确实地得到内部电阻充分降低、充分确保电化学元件的电容量的同时、能够容易地使其输出特性更加提高的具有优异电极特性的电极。

而且，本发明提供一种电化学元件的制造方法，该电化学元件是至少具备阳极、阴极和具有离子传导性的电解质层、并且具有隔着电解质层相对向地配置阳极和阴极的结构 of 电化学元件，其特征是：

作为阳极和阴极之中的至少一个电极，利用由先前叙述的本发明的电极制造方法之中的任意一个方法制造的电极。

通过使用由上述本发明的电极的制造方法得到的充分确保电容量同时具有能够容易使其输出特性更加提高的优异电极特性的电极作为阳极和阴极之中的至少一个、优选两者，可以容易而确实地得到具有优异充放电特性的电化学元件。

附图说明

图 1 是表示本发明的电化学元件的优选的一个实施方式（锂离子二次电池）的基本结构的剖面示意图。

图 2 是表示制造电极时的造粒工序中制造的电极用复合粒子的基本结构的一个例子的示意图。

图 3 是表示制造电极时的造粒工序的一个例子的说明图。

图 4 是表示由干式法制造电极时的片状化工序的一个例子的说明图。

图 5 是表示由湿式法制造电极时的涂布液调制工序的一个例子的说明图。

图 6 是概略地表示本发明的电极活性物质含有层中的内部结构的示意图。

图 7 是表示本发明的电化学元件的其它的一个实施方式的基本结构的剖面示意图。

图 8 是表示本发明的电化学元件的另外的一个实施方式的基本结构的剖面示意图。

图 9 是概略地表示现有的电极用复合粒子的部分结构和使用现有的电极用复合粒子形成的电极活性物质含有层中的内部结构的剖面示意图。

具体实施方式

以下，参照附图对本发明的优选实施方式详细地说明。另外，在以下的说明中，同一或相同部分注上同样符号，省略重复的说明。

图 1 是表示本发明的电化学元件的优选的一个实施方式（锂离子二次电池）的基本结构的剖面示意图。另外，图 2 是表示制造电极（阳极 2 或阴极 3）时的造粒工序中制造的电极用复合粒子的基本结构的一个例子的示意图。图 1 所示的二次电池 1，主要由阳极 2 和阴极 3、和在阳极 2 和阴极 3 之间配置的电解质层 4 构成。

图 1 所示的二次电池 1，具备图 2 所示的含有电极用复合粒子 P10 的阳极 2 和阴极 3，即使负荷要求激烈而变动大时，也能够充分地跟随该变动、优异地充放电。

图 1 所示的二次电池 1 的阳极 2，由膜状（板状）的集电体 24 和在集电体 24 和电解质层 4 之间配置的膜状活性物质含有层 22 构成。另外，该阳极 2 在充电时，连接于外部电源的阳极（未作图示），作为阴极发挥功能。另外，该阳极 2 的形状没有特别限制，例如，也可以是图示那样的薄膜状。作为阳极 2 的集电体 24，例如使用铜箔。

另外，阳极 2 的活性物质含有层 22，主要由图 2 所示的电极用复

合粒子 P10 构成。电极用复合粒子 P10 由下述的物质构成，即：由电极活性物质构成的大径粒子 P1L、由电极活性物质构成的小径粒子 P1S、由导电助剂构成的粒子 P2、由粘合剂构成的粒子 P3。该电极用复合粒子 P10 的平均粒径没有特别的限制。

电极用复合粒子 P10 具有大径粒子 P1L、小径粒子 P1S 和由导电助剂构成的粒子 P2 不孤立地电结合的结构。因此，在活性物质含有层 22 中也形成大径粒子 P1L、小径粒子 P1S 和由导电助剂构成的粒子 P2 不孤立地电结合的结构。

构成阳极 2 所含的电极用复合粒子 P10 的电极活性物质没有特别的限制，也可以使用公知的电极活性物质。可以列举例如能够吸收·放出锂离子（插入-脱插、或、掺杂-脱掺杂）的石墨、难石墨化碳、易石墨化碳、低温烧结碳等的碳材料、Al、Si、Sn 等的可以与锂化合的金属，以 SiO₂、SnO₂ 等的氧化物为主体的非晶质化合物、钛酸锂（Li₃Ti₅O₁₂）等。

构成阳极 2 所含的电极用复合粒子 P10 的导电助剂没有特别的限制，也可以使用公知的导电助剂。可以列举例如碳黑类、高结晶性的人造石墨、天然石墨等的碳材料、铜、镍、不锈钢、铁等的金属微粉、上述碳材料和金属微粉的混合物、ITO 那样的导电性氧化物。

构成阳极 2 所含的电极用复合粒子 P10 的粘合剂，如果是能够粘合上述的大径粒子 P1L、小径粒子 P1S 和由导电助剂构成的粒子 P2，就没有特别的限制。可以列举例如聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（FEP）、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物（PFA）、乙烯-四氟乙烯共聚物（ETFE）、聚氯三氟乙烯（PCTFE）、乙烯-氯三氟乙烯共聚物（ECTFE）、聚氟乙烯（PVF）等氟树脂。另外，该粘合剂不仅粘合上述的大径粒子 P1L、小径粒子 P1S 和由导电助剂构成的粒子 P2，而且对于箔（集电体 24）和电极用复合粒子 P10 的粘合也起作用。

另外，上述之外的其它粘合剂还可以使用例如偏氟乙烯-六氟丙烯系氟橡胶（VDF-HFP 系氟橡胶）、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯系氟橡胶（VDF-HFP-TFE 系氟橡胶）、偏氟乙烯-五氟丙烯系氟橡胶（VDF-PFP 系氟橡胶）、偏氟乙烯-五氟丙烯-四氟乙烯系氟橡胶

(VDF - PFP - TFE 系氟橡胶)、偏氟乙烯 - 全氟甲基乙烯醚 - 四氟乙烯系氟橡胶 (VDF - PFMVE - TFE 系氟橡胶)、偏氟乙烯 - 氯三氟乙烯系氟橡胶 (VDF - CTFE 系橡胶) 等的偏氟乙烯系氟橡胶。

上述之外, 粘合剂还可以使用例如聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、芳香族聚酰胺、纤维素、苯乙烯 - 丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、乙烯 - 丙烯橡胶等。另外, 也可以使用苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物、其加氢物、苯乙烯 - 乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物、苯乙烯 - 异戊二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物、其加氢物等热塑性弹性体状高分子。还可以使用间规 1,2 - 聚丁二烯、乙烯 - 乙酸乙烯共聚物、丙烯 - α - 烯烃 (碳原子数为 2~12) 共聚物等。另外, 也可以使用导电性高分子。

另外, 在电极用复合粒子 P10 中, 还可以将由导电性高分子构成的粒子作为该电极用复合粒子 P10 的构成成分添加。使用电极用复合粒子 P10 并通过干式法形成电极时, 也可以作为至少含有复合粒子的粉体的构成成分添加。另外, 使用电极用复合粒子 P10 并通过湿式法形成电极时, 在调制含有电极用复合粒子 P10 的涂布液或混炼物时, 也可以将导电性高分子构成的粒子作为该涂布液或混炼物的构成材料添加。

例如, 导电性高分子, 如果是具有锂离子传导性, 就没有特别的限制。可以列举例如使高分子化合物 (聚氧化乙烯、聚氧化丙烯等的聚醚系高分子化合物、聚醚化合物的交联体高分子、聚环氧氯丙烷、聚磷腈、聚硅氧烷、聚乙烯吡咯烷酮、聚亚乙烯基碳酸酯、聚丙烯腈) 的单体与 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 锂盐或以锂为主体的碱金属盐进行复合化的物质。作为用于复合化的聚合引发剂, 可以列举例如适合于上述单体的光聚合引发剂或热聚合引发剂。

另外, 将二次电池 1 作为金属锂二次电池时, 其阳极 (未图示), 也可以是只由兼作集电体的金属锂或锂合金构成的电极。锂合金没有特别的限制, 可以列举例如 $\text{Li} - \text{Al}$ 、 LiSi 、 LiSn 等的合金 (这里, LiSi 也作为合金处理)。此时, 使用后述结构的电极用复合粒子 P10 构成阴极。

图 1 所示的二次电池 1 的阴极 3，由膜状的集电体 34 和在集电体 34 和电解质层 4 之间配置的膜状的活性物质含有层 32 构成。另外，该阴极 3 在充电时连接于外部电源的阴极（未作图示），作为阳极发挥功能。另外，该阴极 3 的形状没有特别限制，也可以是例如图示的薄膜状。作为阴极 3 的集电体 34，例如使用铝箔。

构成阴极 3 所含的电极用复合粒子 P10 的电极活性物质，没有特别的限制，可以使用公知的电极活性物质。可以列举例如钴酸锂（ LiCoO_2 ）、镍酸锂（ LiNiO_2 ）、锂锰尖晶石（ LiMn_2O_4 ）和以通式 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) 表示的复合金属氧化物、锂钒化合物、 V_2O_5 、橄榄石型 LiMPO_4 （这里，M 表示 Co、Ni、Mn 或 Fe）、钛酸锂（ $\text{Li}_3\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）等。

构成阴极 3 所含的电极用复合粒子 P10 的电极活性物质以外的各构成要素，可以使用与构成阳极 2 所含的电极用复合粒子 P10 同样的物质。另外，构成该阴极 3 所含的电极用复合粒子 P10 的粘合剂，不仅粘合上述的大径粒子 P1L、小径粒子 P1S 和由导电助剂构成的粒子 P2，而且对于箔（集电体 34）和电极用复合粒子 P10 的粘合也发挥作用。该电极用复合粒子 P10，具有先前叙述的大径粒子 P1L、小径粒子 P1S 和由导电助剂构成的粒子 P2 不孤立地电结合的结构。因此，活性物质含有层 32 中，也形成大径粒子 P1L、小径粒子 P1S 和由导电助剂构成的粒子 P2 不孤立地电结合的结构。

这里，从三维地而且以充分大地形成导电助剂、电极活性物质和电解质层的接触界面的观点出发，大径粒子 P1L 的平均粒径 R，在阴极 3 的情况下，优选是 $1\sim 100\mu\text{m}$ 、更优选是 $1\sim 50\mu\text{m}$ 。在阳极 2 的情况下，优选是 $1\sim 100\mu\text{m}$ 、更优选是 $1\sim 50\mu\text{m}$ 。另外，小径粒子 P1S 的平均粒径 r，在阴极 3 的情况下，优选是 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 、更优选是 $0.05\sim 1\mu\text{m}$ 。在阳极 2 的情况下，优选是 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 、更优选是 $0.05\sim 1\mu\text{m}$ 。而且， (r/R) 的值，优选是 $1/10000\sim 1/5$ 、更优选是 $1/1000\sim 1/10$ 。

从同样的观点出发，附着在电极活性物质上的导电助剂和粘合剂的量，以 $100\times(\text{导电助剂的质量}+\text{粘合剂的质量})/(\text{电极活性物质的质量})$ 的值表示时，优选是 $1\sim 30$ 质量%、更优选是 $3\sim 15$ 质量%。

出于同样的观点,上述阳极2和阴极3分别所含的大径粒子P1L的BET比表面积,在阴极3的情况下,优选是 $0.05\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选是 $0.1\sim 1\text{m}^2/\text{g}$ 。在阳极2的情况下,优选是 $0.05\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选是 $0.1\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 。上述阳极2和阴极3分别所含的小径粒子P1S的BET比表面积,在阴极3的情况下,优选是 $5\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选是 $8\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ 。在阳极2的情况下,优选是 $5\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选是 $10\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 。

另外,在双电荷层电容器的情况下,大径粒子P1L的BET比表面积,对于阳极2和阴极3,优选都是 $1000\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$,小径粒子P1S的BET比表面积,对于阳极2和阴极3,优选都是 $1000\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ 。

电解质层4,可以是由电解质溶液构成的层,也可以是由固体电解质(陶瓷固体电解质、固体高分子电解质)构成的层,也可以是由隔膜和该隔膜中所含浸的电解质溶液和/或固体电解质构成的层。

电解质溶液由在非水溶剂中溶解含锂电解质来调制。作为含锂电解质,可以从例如 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等中适当地选择,另外,也可以使用 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 这样的锂亚氨盐和 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 等。作为非水溶剂,可以从例如醚类、酮类、碳酸酯类等、特开昭63-121260号公报等列举的有机溶剂中选择,但本发明特别优选使用碳酸酯类。在碳酸酯类之中,特别优选使用以碳酸乙烯酯为主成分、添加1种以上的其它溶剂的混合溶剂。混合比率,通常优选是碳酸乙烯酯:其它溶剂= $5\sim 70:95\sim 30$ (体积比)。因为碳酸乙烯酯的凝固点高达 36.4°C 、常温下固化,所以碳酸乙烯酯不能单独地作为电池的电解质溶液使用,但添加1种以上的其它凝固点低的溶剂、混合溶剂的凝固点降低、就能够使用。

作为此时的其它溶剂,如果是降低碳酸乙烯酯的凝固点的都可以。可以列举例如碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸丙烯酯、1,2-二甲氧基乙烷、碳酸甲乙酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 γ -己内酯、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-乙氧基甲氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷、1,3-二氧杂戊环、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、4,4-二甲基-1,3-二噁烷、碳酸丁烯酯、甲酸甲酯等。作为阳极的活性物质,使用碳材料,并且通过使用上述混合溶剂,可以显著提高电池容量、充分降低不可逆容量率。

作为固体高分子电解质，可以列举例如具有离子传导性的导电性高分子。

作为上述导电性高分子，如果是具有锂离子传导性，就没有特别的限制，可以列举例如高分子化合物（聚氧化乙烯、聚氧化丙烯等的聚醚系高分子化合物、聚醚化合物的交联体高分子、聚环氧氯丙烷、聚磷腈、聚硅氧烷、聚乙烯吡咯烷酮、聚亚乙烯基碳酸酯、聚丙烯腈等）的单体与 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 锂盐或以锂为主体的碱金属盐进行复合化的物质等。作为用于复合化的聚合引发剂，可以列举例如适合上述单体的光聚合引发剂或热聚合引发剂。

作为构成高分子固体电解质的支持盐，可以列举例如 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 和 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO}_2)_2$ 等的盐或这些物质的混合物。

在电解质层 4 使用隔膜时，作为其构成材料，有例如聚乙烯、聚丙烯等的聚烯烃类的一种或两种以上（两种以上时，有两层以上的膜的贴合物等）、聚对苯二甲酸乙二醇酯这样的聚酯类、乙烯-四氟乙烯共聚物这样的热塑性氟树脂类、纤维素类等。片状形态，以 JIS - P8117 规定的方法测定的通气度为 5~2000 秒 / 100cc 左右、厚度为 5~100 μm 左右的微多孔膜、织布、无纺布等。另外，也可以在隔膜中含浸固体电解质的单体、使之固化、高分子化后来使用。另外，也可以在多孔质隔膜中含有先前叙述的电解质溶液来使用。

接着，对本发明的电极制造方法的一优选实施方式进行说明。首先，对电极用复合粒子 P10 的制造方法的一优选实施方式说明。

电极用复合粒子 P10，通过使导电助剂和粘合剂贴合在大径粒子 P1L 和小径粒子 P1S 上并且一体化，经由形成含有电极活性物质、导电助剂和粘合剂的复合粒子的造粒工序而形成。对该造粒工序加以说明。

使用图 3 更具体地说明造粒工序。图 3 是表示制造复合粒子时的造粒工序的一个例子的说明图。

造粒工序包括：调制含有小径粒子 P1S、粘合剂和上述导电助剂和

溶剂的原料液的原料液调制工序；在流动槽中产生气流、在该气流中投入大径粒子 P1L、使大径粒子 P1L 流动层化的流动层化工序；在含有大径粒子 P1L 的流动层中喷雾原料液、使原料液附着于大径粒子上、使之干燥、从附着于大径粒子 P1L 表面的原料液（含有小径粒子 P1S）中除去溶剂、由粘合剂使大径粒子 P1L、小径粒子 P1S 和由导电助剂构成的粒子贴合的喷雾干燥工序。

首先，在原料液调制工序中，使用能够溶解粘合剂的溶剂、使粘合剂在该溶剂中溶解。接着，在所得到的溶液中，使导电助剂分散。在此，优选使小径粒子 P1S 分散，得到原料液。另外，在该原料液调制工序中，也可以是能够使粘合剂分散的溶剂（分散剂）。

其次，在流动层化工序中，如图 3 所示，在流动槽 5 内，产生气流，在该气流中投入大径粒子 P1L，由此，使大径粒子流动层化。

接着，在喷雾干燥工序中，如图 3 所示，在流动槽 5 内，喷雾原料液的液滴 6，由此，使原料液的液滴 6 附着在流动层化的大径粒子 P1L 上，同时使之在流动槽 5 内干燥，从附着于大径粒子 P1L 表面的原料液（含有小径粒子 P1S）的液滴 6 中除去溶剂，由粘合剂使大径粒子 P1L、小径粒子 P1S 和由导电助剂构成的粒子 P2 贴合，得到电极用复合粒子 P10。

更具体地讲，该流动槽 5，例如是具有筒状形状的容器，在其底部，使温风（或热风）L5 从外部流入，在流动槽 5 内设有用于使大径粒子 P1L 对流的开口部 52。另外，在该流动槽 5 的侧面，相对于在流动槽 5 内对流的大径粒子 P1L，设有用于使所喷雾的原料液的液滴 6 流入的开口部 54。相对于在流动槽 5 内对流的大径粒子 P1L，喷雾含有小径粒子 P1S、粘合剂、导电助剂和溶剂的原料液的液滴 6。

此时，调节大径粒子 P1L 所处环境的温度，例如温风（或热风）的温度，保持为能够迅速除去原料液的液滴 6 中的溶剂的规定温度（优选为从 50℃至不大幅度高于粘合剂熔点的温度、更优选为从 50℃至粘合剂熔点以下的温度（例如 200℃）），使形成于大径粒子 P1L 表面的原料液的液膜与原料液的液滴 6 的喷雾几乎同时干燥（同时，原料液所含的小径粒子 P1S 的表面也被干燥）。由此，使小径粒子 P1S、粘合剂和导电助剂贴合在大径 P1L 的表面上，得到电极用复合粒子 P10。

这里，能够溶解粘合剂的溶剂，如果是能够溶解粘合剂、能够分散导电助剂的溶剂，就没有特别的限制，例如可以使用 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮、N,N - 二甲基甲酰胺等。

下面，对使用了电极用复合粒子 P10 的电极的形成方法的一优选例子进行说明。

(干式法)

首先，对使用经过所述造粒工序制造的电极用复合粒子 P10、通过不使用溶剂的干式法形成电极的情况进行说明。

此时，活性物质含有层是经由以下的活性物质含有层形成工序而形成。该活性物质含有层形成工序具有：对至少含有电极用复合粒子 P10 的粉体 P12 实施加热处理和加压处理并进行片状化、得到至少含有电极用复合粒子的片材 18 的片状化工序；和，以片材 18 为活性物质含有层（活性物质含有层 22 或活性物质含有层 32）并配置在集电体上的活性物质含有层配置工序。

干式法是不使用溶剂而形成电极的方法，其具有下述优选：1）溶剂不溶，是安全的；2）因为不用溶剂、只压延粒子，所以可以容易地进行电极（多孔体层）的高密度化；3）因为不使用溶剂，所以在利用湿式法成为问题的由涂敷在集电体上的电极形成用涂布液构成的液膜的干燥过程中，大径粒子 P1L、小径粒子 P1S、由用于赋予导电性的导电助剂所构成的粒子 P2 和由粘合剂构成的粒子 P3 不会发生凝聚和不均等。

该片状化工序，可以使用图 4 所示的热辊压机合适地进行。

图 4 是表示由干式法制造电极时的片状化工序的一个例子（使用热辊压机时）的说明图。

此时，如图 4 所示，在热辊压机（未图示）的一对热辊 84 和热辊 85 之间，投入至少含有电极用复合粒子 P10 的粉体 P12，将其混合和混炼，同时，由热和压力而压延、成型为片材 18。此时，热辊 84 和 85 的表面温度优选是 60~120℃、压力优选是 20~5000kgf/cm。

这里，在至少含有电极用复合粒子 P10 的粉体 P12 中，在不脱离本发明效果的范围内，也可以再混合大径粒子 P1L、小径粒子 P1S、由用于赋予导电性的导电助剂构成的粒子 P2、由粘合剂构成的粒子 P3

之中的至少 1 种粒子。

另外，在投入热辊压机（未图示）之前，也可以由碾磨机等的混合设备预先混炼至少含有电极用复合粒子 P10 的粉体 P12。

另外，使集电体和活性物质含有层电接触，可以在用热辊压机将活性物质含有层成型以后进行，也可以将在集电体和在该集电体的一个面上撒布的活性物质含有层的构成材料供给至热辊 84 和热辊 85，同时进行活性物质含有层的片成型及活性物质含有层和集电体的电连接。

就活性物质含有层形成工序的片状化工序来说，1) 调节在热辊 84 和热辊 85 的面上撒布的至少含有电极用复合粒子 P10 的粉体 P12 的量；2) 调节热辊 84 和热辊 85 之间的缝隙，从而调节热辊 84 和热辊 85 加压粉体 P12 时的压力。

（湿式法）

下面，对使用经过上述造粒工序制造的电极用复合粒子 P10 调制电极形成用涂布液、并使用该涂布液形成电极时的一优选例子进行说明。首先，对电极形成用涂布液的调制方法的一个例子进行说明。

电极形成用涂布液可以通过下述这样来得到，即，将经过造粒工序制作的电极用复合粒子 P10、能够分散或溶解电极用复合粒子 P10 的液体、根据需要添加的导电性高分子进行混合，制作混合液，从混合液中除去一部分上述液体，调节到适于涂敷的粘度，由此，可以得到电极形成用涂布液。

更具体地讲，在使用导电性高分子时，如图 5 所示，例如预先在装有搅拌器等规定的搅拌装置（未图示）的容器 8 内，混合能够分散或溶解电极用复合粒子 P10 的液体和导电性高分子或成为该导电性高分子构成材料的单体，调制混合液。接着，在该混合液中添加电极用复合粒子 P10，充分地搅拌，由此可以调制电极形成用涂布液 7。

接着，对使用了电极形成用涂布液的本发明的电极的制造方法的一优选实施方式进行说明。首先，在集电体表面涂敷电极形成用涂布液，在该表面上形成涂布液的液膜。接着，使该液膜干燥，在集电体上形成活性物质含有层，完成电极的制作。这里，在集电体表面上涂敷电极形成用涂布液时的方法没有特别的限制，可以根据集电体的材

质和形状等适当地决定。可以列举例如金属掩模印刷法、静电涂装法、浸涂法、喷涂法、辊涂法、刮涂法、凹版涂覆法、丝网印刷法等。

另外，作为由电极形成用涂布液的液膜形成活性物质含有层时的方法，除干燥以外，也可以有由涂布液的液膜形成活性物质含有层时、伴随液膜中的构成成分间的固化反应（例如成为导电性高分子构成材料的单体的聚合反应）的情形。例如，使用含有作为紫外线固化树脂（导电性高分子）构成材料的单体的电极形成用涂布液时，首先，在集电体上，利用上述规定的方法涂敷电极形成用涂布液。接着，在涂布液的液膜上照射紫外线，形成活性物质含有层。

此时，与预先在电极形成用涂布液中含有导电性高分子（由导电性高分子构成的粒子）的情况比较，在集电体上形成电极形成用涂布液的液膜之后，在液膜中使单体聚合，生成导电性高分子，由此，可以大致仍然保持液膜中的电极用复合粒子 P10 的良好的分散状态，可以在电极用复合粒子 P10 之间的间隙中生成导电性高分子，因此可以更良好地形成所得到的活性物质含有层中的电极用复合粒子 P10 和导电性高分子的分散状态。

即，在所得到的活性物质含有层中，可以构筑更微细而致密的粒子（由电极用复合粒子 P10 和导电性高分子构成的粒子）一体化的离子传导网络和电子传导网络。因此，此时可以更容易而确实地得到即使在比较低的工作温度区域仍然能够充分地进行电极反应的具有优异电极特性的聚合物电极。

此时，作为紫外线固化树脂构成材料的单体的聚合反应，可以由紫外线照射使之进行。

还可以根据需要，使用热平板压制机和热辊对所得到的活性物质含有层进行热处理，进行片状化等的压延处理。

另外，在以上的说明中，作为使用了电极用复合粒子 P10 的电极的形成方法的一个例子，对调制含有电极用复合粒子 P10 的电极形成用涂布液 7、使用该涂布液形成电极的情况作了说明，但使用了电极用复合粒子 P10 的电极的形成方法（湿式法）不限于此。

在由以上说明的湿式法和干式法形成的活性物质含有层（活性物质含有层 22 或活性物质含有层 32）中，形成图 6 中示意性地表示的内

部结构。即，在活性物质含有层（活性物质含有层 22 或活性物质含有层 32）中，不仅使用着由粘合剂构成的粒子 P3，而且形成大径粒子 P1L、小径粒子 P1S、由导电助剂构成的粒子 P2 不孤立地电结合的结构。

以上，对本发明的优选实施方式作了说明，但本发明不限于上述实施方式。

例如，只要本发明的电极的活性物质含有层是使用本发明的电极形成用涂布液所含有的电极用复合粒子 P10 形成的就可以，此外结构没有特别的限制。另外，只要本发明的电化学元件具备本发明的电极作为阳极和阴极之中的至少一个的电极就可以，此外构成和结构没有特别限制。例如，电化学元件是电池时，如图 7 所示，也可以具有多个层叠单元电池 102（由阳极 2、阴极 3 和兼作隔膜的电解质层 4 构成的电池）、在规定的容器 9 内以密闭状态保持的（密封化的）组件 100 的结构。

此时，各单元电池可以并联连接、也可以串联连接。另外，也可以构成再多个地串联或并联该组件 100 而电连接的组合电池。作为该组合电池来说，例如，如图 8 所示的组合电池 200 那样，例如 1 个组件 100 的阴极端子 104 和别的组件 100 的阳极端子 106 由金属片 108 电连接，可以构成串联的组合电池 200。

构成上述组件 100 和组合电池 200 时，根据需要，还可以设置与现有电池所具有的保护电路和 PTC 同样的保护电路（未图示）和 PTC（未图示）。

另外，在上述的电化学元件的实施方式说明中，对具有二次电池结构的电化学元件作了说明，但例如只要本发明的电化学元件至少具备阳极、阴极和具有离子传导性的电解质层、具有隔着电解质层相对向地配置阳极和阴极的结构就可以，也可以是一次电池。作为电极用复合粒子 P10 的电极活性物质来说，除了上述列举的物质之外，也可以使用在现有的一次电池中使用的物质。导电助剂和粘合剂也可以与上述列举的物质相同。

本发明的电极不限于电池用的电极，例如，也可以是电解电池、电化学电容器（双电荷层电容器、铝电解电容器等）、或电化学传感器中使用的电极。另外，本发明的电化学元件也不限于电池，例如，

也可以是电解电池、电化学电容器（双电荷层电容器、铝电解电容器等）、或电化学传感器。例如，在双电荷层电容器用电极的情况下，作为构成电极用复合粒子 P10 的电极活性物质来说，可以使用椰壳活性炭、沥青系活性炭、酚醛树脂系活性炭等的双电荷层电容量高的碳材料。

再有，作为例如食盐电解中使用的阳极，例如以将氧化钨（或氧化钨与其以外的金属氧化物的复合氧化物）进行热分解所得的物质作为本发明中的电极活性物质，作为电极用复合粒子 P10 的构成材料来使用，构成在钛基材上形成含有所得到的电极用复合粒子 P10 的活性物质含有层的电极也可以。

另外，在本发明的电化学元件是电化学电容器的情况下，作为电解质溶液来说，没有特别的限制，可以使用公知的双电荷层电容器等电化学电容器中所使用的非水电解质溶液（使用有机溶剂的非水电解质溶液）。

电解质溶液的种类没有特别的限制，一般地考虑溶质的溶解度、电离度、液体的粘性进行选择，优选是高导电率并且宽的电位窗的非水电解质溶液（使用有机溶剂的非水电解质溶液）。作为有机溶剂来说，可以列举碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯、乙腈。另外，作为电解质来说，可以列举例如四乙铵四氟硼酸盐（四氟硼酸四乙铵）这样的季铵盐。另外，此时需要严格管理混入水分。

实施例

以下，举出实施例和比较例对本发明更详细地说明，但本发明不被这些实施例所限定。

（实施例 1）

（1）复合粒子的制作

首先，由以下所示的顺序，利用经由先前叙述的造粒工序的方法制作了锂离子二次电池的阴极的活性物质含有层的形成中能够使用的复合粒子。这里，复合粒子 P10，由阴极的电极活性物质（大径粒子 24 质量%、小径粒子 56 质量%）、导电助剂（8 质量%）和粘合剂（12 质量%）构成。

作为阴极的电极活性物质，使用了由锰酸锂（ LiMn_2O_4 ）构成的大

径粒子（平均粒径 R：12 μm 、BET 比表面积：0.5 m^2/g ）和由锰酸锂构成的小径粒子（平均粒径 r：0.4 μm 、BET 比表面积：12 m^2/g ）。另外，作为导电助剂，使用了乙炔碳黑。作为粘合剂，使用了聚偏氟乙烯。

首先，在原料液调制工序中，在使聚偏氟乙烯溶解在 N,N - 二甲基甲酰胺{（DMF）：溶剂}的溶液中，使乙炔碳黑和小径粒子分散，调制了“原料液”（小径粒子 5 质量%、乙炔碳黑 1 质量%、聚偏氟乙烯 1 质量%）。

接着，在流动层化工序中，在与图 3 所示的流动槽 5 具有同样结构的容器内，产生由空气构成的气流，投入大径粒子，使其流动层化。接着，在喷雾干燥工序中，将上述原料液喷雾到流动层化的大径粒子，使原料液附着于大径粒子。另外，通过将进行该喷雾时的大径粒子所处氛围的温度保持为一定，与喷雾大致同时地从大径粒子表面除去 N,N - 二甲基甲酰胺。这样，得到了使小径粒子、乙炔碳黑和聚偏氟乙烯贴合在大径粒子表面的复合粒子 P10（平均粒径：70 μm ）。

另外，对在该造粒处理中使用的大径粒子、小径粒子、导电助剂和粘合剂的各自的量进行了调节，使得最终所得到的复合粒子 P10 中的这些成分的质量比成为上述值。

（2）电极（阴极）的制作

电极（阴极）由先前叙述的干式法来制作。首先，使用具有与图 4 所示同样结构的热辊压机，在其中投入复合粒子 P10（平均粒径：70 μm ），制成了作为活性物质含有层的片材（宽：10cm）（片状化工序）。另外，此时的加热温度为 165 $^{\circ}\text{C}$ 、加压条件为线压 650kgf/cm。接着，将该片材冲压，得到了圆板状的活性物质含有层（直径：15mm）。

接着，在圆板状的集电体（铝箔，直径：15mm、厚度：20 μm ）的一个面，形成热熔导电层（厚度：5 μm ）。另外，该热熔导电层是由与复合粒子制作时使用的导电助剂同样的导电助剂（乙炔碳黑）和与复合粒子制作时使用的粘合剂同样的粘合剂（聚偏氟乙烯）构成的层（乙炔碳黑：20 质量%、聚偏氟乙烯：80 质量%）。

接着，在热熔导电层上，配置先前制造的成为活性物质含有层的片材、并进行热压。另外，热压条件为，热压时间为 1 分钟、加热温

度为 180°C 、加压条件为 $10\text{kgf}/\text{cm}^2$ 。这样得到的电极（阴极）是，活性物质含有层的厚度： $80\mu\text{m}$ 、活性物质载持量： $17.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 、空孔率：30.6 体积%。

（比较例 1）

（1）复合粒子的制作

首先，由以下所示的顺序，利用经由造粒工序的方法制作了能够在锂离子二次电池的负极活性物质含有层的形成中使用的复合粒子。这里，复合粒子由阴极的电极活性物质（大径粒子 80 质量%）、导电助剂（8 质量%）和粘合剂（12 质量%）构成。

作为阴极的电极活性物质，使用了由锰酸锂（ LiMn_2O_4 ）构成的大径粒子（平均粒径 R： $12\mu\text{m}$ 、BET 比表面积： $0.5\text{m}^2/\text{g}$ ）。另外，作为导电助剂，使用了乙炔碳黑。作为粘合剂，使用了聚偏氟乙烯。

首先，在原料液调制工序中，在使聚偏氟乙烯溶解在 N,N - 二甲基甲酰胺{（DMF）：溶剂}的溶液中，使乙炔碳黑分散，调制了“原料液”（乙炔碳黑 10 质量%、聚偏氟乙烯 10 质量%）。

接着，在流动层化工序中，在与图 3 所示的流动槽 5 具有同样结构的容器内，产生由空气构成的气流，投入大径粒子，使其流动层化。接着，在喷雾干燥工序中，将上述原料液喷雾到流动层化的大径粒子上，使溶液附着于大径粒子表面。另外，将进行该喷雾时大径粒子所处环境的温度保持为一定，与喷雾大致同时地从大径粒子表面除去 N,N - 二甲基甲酰胺。这样，得到了使乙炔碳黑和聚偏氟乙烯贴合在大径粒子表面的复合粒子（平均粒径： $150\mu\text{m}$ ）。

另外，对在该造粒处理中使用的电极活性物质、导电助剂和粘合剂的各自的量进行了调节，使得最终所得到的复合粒子中的这些成分的质量比成为上述值。

（2）电极（阴极）的制作

除了使用上述那样地制作的复合粒子以外，其余与实施例 1 同样地得到了活性物质含有层的厚度： $80\mu\text{m}$ 、活性物质载持量： $17.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 、空孔率：30.6 体积%的电极（阴极）。

（比较例 2）

由以下的现有电极制作顺序（湿式法），制成了不形成复合粒子的

电极（阴极）。另外，作为该电极的构成材料的电极活性物质（大径粒子和小径粒子）、导电助剂和粘合剂，分别使用与在实施例 1 中使用的材料相同的材料，大径粒子的质量：小径粒子的质量：导电助剂的质量：粘合剂的质量，调节成与实施例 1 相同。另外，所使用的集电体（设置热熔导电层的集电体）也分别使用与实施例 1 中使用的集电体同样的集电体。

首先，在 N-甲基-吡咯烷酮（NMP）中溶解粘合剂，调制了粘合剂溶液（以溶液的总质量为基准的粘合剂浓度：10 质量%）。接着，在粘合剂溶液中，以上述的比率在粘合剂溶液中投入大径粒子、小径粒子和导电助剂，通过超级搅拌机进行混合，得到了涂布液。接着，由刮涂法在阴极用的集电体的热熔层上涂敷该涂布液。接着，分别干燥在阴极用的集电体上形成的由涂布液构成的液膜。

接着，使用辊压机压延处理所得到的液膜为干燥状态的阴极用的集电体。另外，此时的加热温度为 180℃、加热时间为 1 分钟、加压条件为 10kgf/cm²。这样，得到了不含复合粒子、活性物质含有层的厚度：80μm、活性物质载持量：17.5mg/cm²、空孔率：30.6 体积%的电极（阴极）。

[电极特性评价试验]

制作以实施例 1 和比较例 1~2 的各电极为“试验极（作用极）”、以锂金属箔（直径：15mm、厚度：300μm）为对极的电化学电池，进行以下的特性评价试验，评价了各电极（试验极）的电极特性。另外，表 1 表示评价试验的结果。

（1）电解质溶液的调制

由以下的顺序调制了作为电解质层的电解质溶液。即，在溶剂（以体积比 3：7 混合碳酸乙烯酯（EC）和碳酸二乙酯（DEC）而成的溶剂）中溶解 LiPF₆，使其体积摩尔浓度为 1mol/L。

（2）电极特性评价试验用的电化学电池的制作

首先，使各试验极和对极互相对置，在其之间配置由聚偏氟乙烯微多孔膜构成的隔膜（直径：25mm、厚度：35μm），以对极（阳极）、隔膜和试验极（阴极）这样的顺序依次层叠，形成层叠体（素材）。由超声波焊接分别在该层叠体的对极和试验极上连接引线（宽：10mm、

长：25mm、厚：0.50mm)。然后，在成为电化学电池模具的密闭容器中放入该层叠体，注入调制好的电解质溶液。然后，成为从层叠体的对极和试验极的两侧施加一定压力的状态。这样，对于每个试验极制作了电化学电池。

(3) 电极特性评价试验

以对极的锂金属的氧化还原电位为基准，在+3.0V~+4.2V的电位范围（定电流 - 定电压）使试验极的电位极化。另外，测定评价试验以25℃温度下进行。

求出使放电电流密度（ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ）变化时的各电化学电池的容量（mAh）。表1表示其结果。

表 1

| | 放电电流密度 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ | 电容量 mAh |
|-------|--|------------|
| 实施例 1 | 2 | 3.64 |
| | 6 | 3.42 |
| | 10 | 3.07 |
| | 20 | 1.89 |
| 比较例 1 | 2 | 3.55 |
| | 6 | 3.14 |
| | 10 | 2.44 |
| | 20 | 1.30 |
| 比较例 2 | 2 | 3.52 |
| | 6 | 2.82 |
| | 10 | 1.96 |
| | 20 | 1.01 |

由表 1 显示的结果可以确认，实施例 1 的电极与比较例 1 及比较例 2 的电极相比，可以得到高的电容量，具有高能量密度。

如以上说明的那样，根据本发明，可以提供作为电化学元件的电极的构成材料使用时、充分确保电容量的同时、能够容易地使其输出特性更加提高的内部电阻很低的电极用复合粒子。

另外，根据本发明，可以提供内部电阻充分降低、作为电化学元件的电极的构成材料使用时、充分确保电容量的同时、能够容易地使其输出特性更加提高的具有优异电极特性的电极。

根据本发明，可以提供通过使用所述电极而具有优异的充放电特性的电化学元件。

另外，根据本发明，可以提供能够容易而确实地分别得到上述的本发明的电极用复合粒子、电极和电化学元件的制造方法。

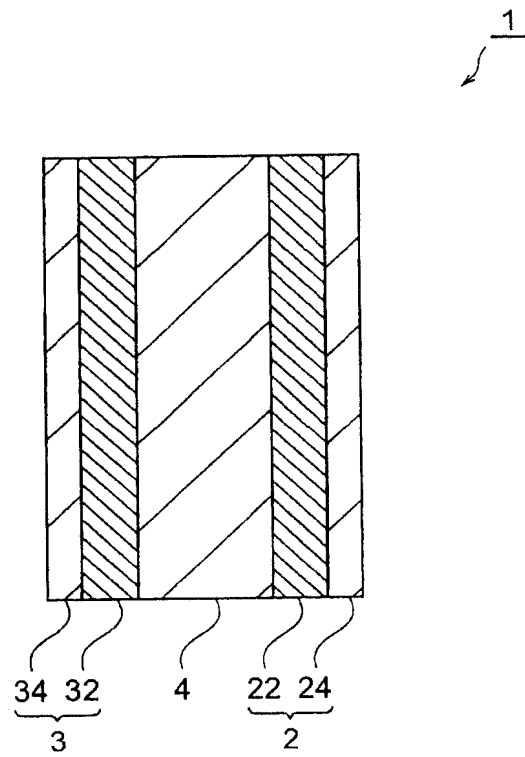


图1

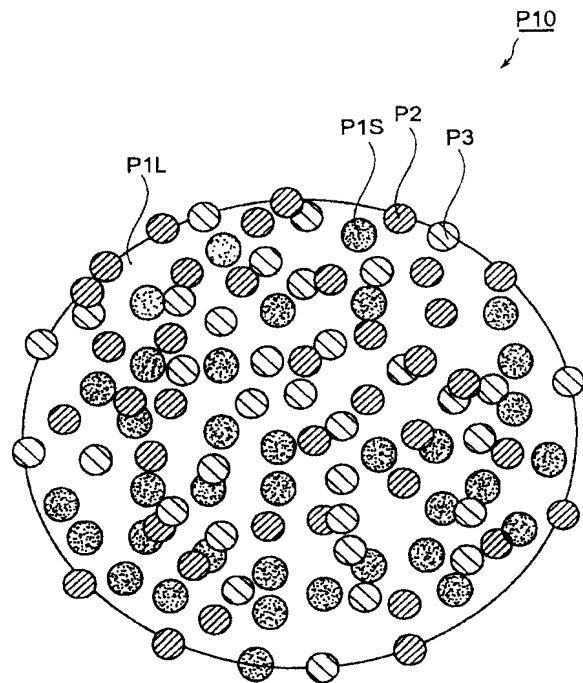


图2

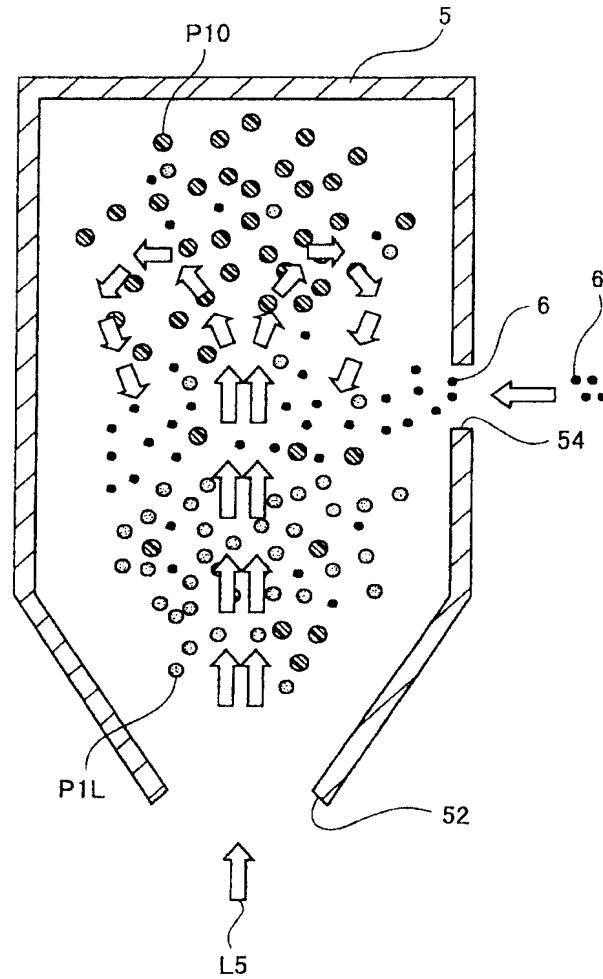


图3

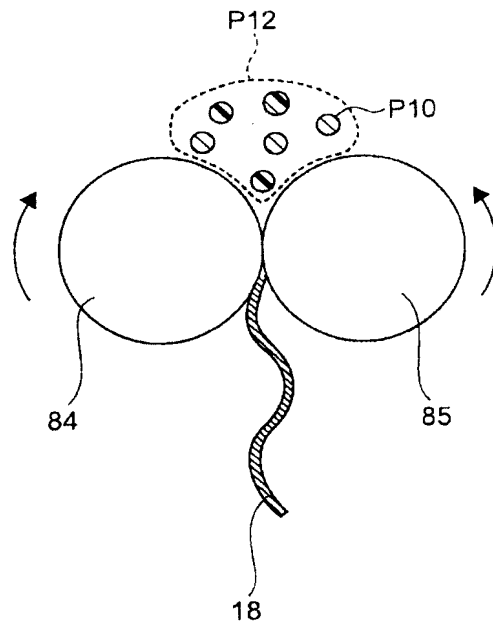


图4

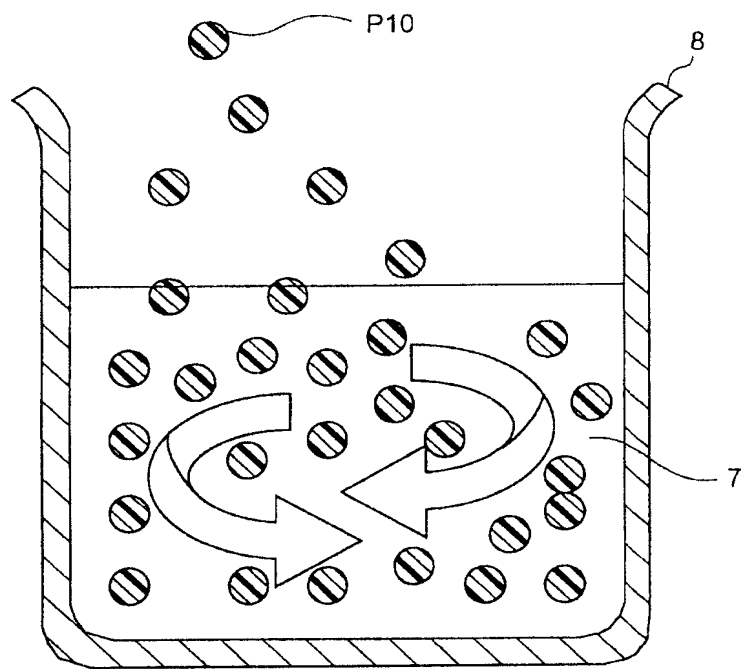


图5

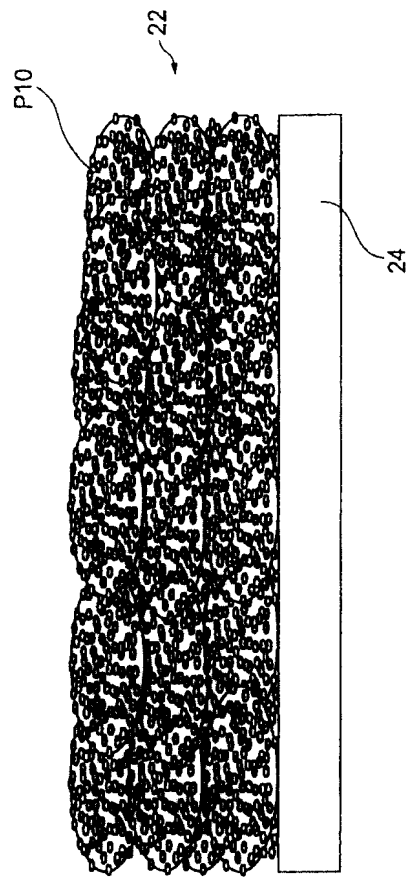


图6

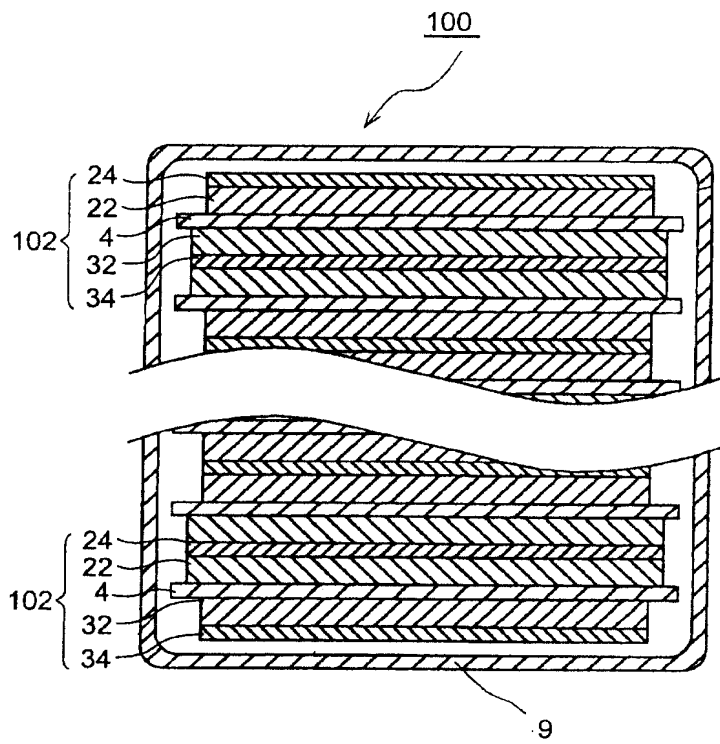


图7

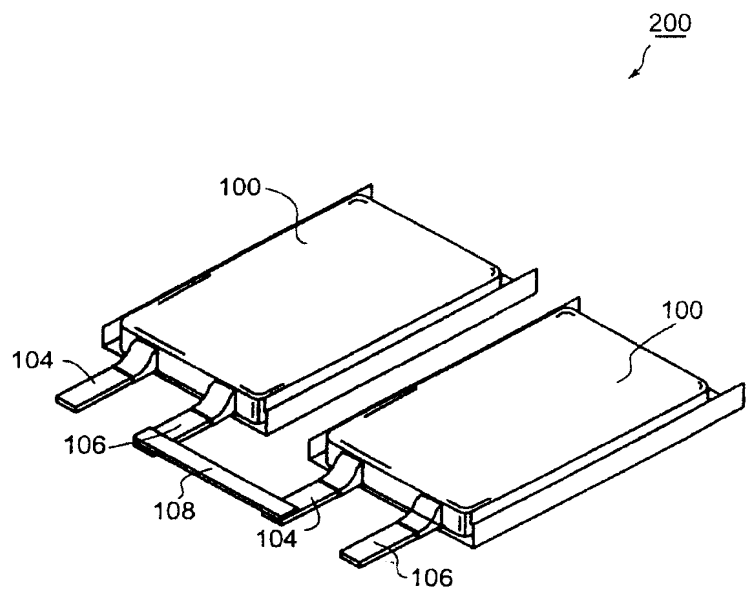


图8

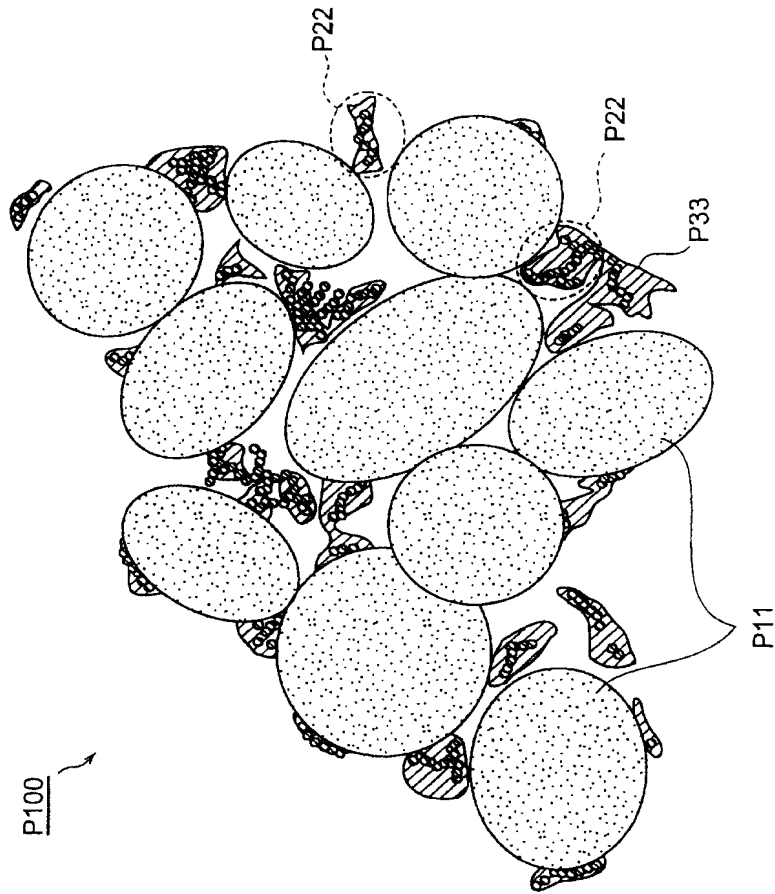


图9