(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1905101 B
(45)授权公告日 2010.11.24

(21)申请号 200610105761.9

(22)申请日 2006.07.25

(30)优先权数据
2005-214204 2005.07.25 JP

(73)专利权人 TDK 株式会社
地址 日本东京

(72)发明人 直井克夫 铃木忠 川岛幸雄

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 孙秀武 吴娟

(51)Int.Cl.
H01G 9/058(2006.01)
H01M 4/04(2006.01)

(56)对比文件
JP 特开 2004-134206 A,2004.04.30, 全文.
JP 特开 2000-195522 A,2000.07.14, 全文.
JP 特开 2000-208142 A,2000.07.28, 说明书第 0031-0036,实施例 2,及发明名称.
JP 特开 2002-260638 A,2002.09.13, 全文.
JP 特开 2000-340216 A,2000.12.08, 全文.
CN 1373527 A,2002.10.09, 全文.
JP 特开 2004-355967 A,2004.12.16, 全文.

审查员 吴云

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 3 页

(54)发明名称

电化学元件用电极的制造方法与电化学元件的制造方法

(57)摘要

根据本发明,由于在进行谋求高密度化用的涂膜压延操作时,有意地残留不破坏活性物质的细孔这种程度的规定的粘合剂溶剂,在进行压延处理后,设置除去残留在涂膜细孔中的粘合剂溶剂用的溶剂抽出处理工序这样的构成,故使用本发明的制造方法制造的电极的电化学元件静电容量大,而且电化学元件的耐久性、可靠性也进一步提高。

CN 1905101 B

1. 电化学元件用电极的制造方法，其特征在于是具有在支持体上含活性物质与粘合剂的电极的电化学元件用电极的制造方法，该方法包括：

准备含前述活性物质、粘合剂与粘合剂溶剂的电极形成用涂料的涂料准备工序，

在支持体上涂布前述涂料形成电极用涂膜的涂布工序，

把前述涂布工序形成的涂膜中含有的粘合剂溶剂量调节在 10 ～ 35 重量％范围内的第 1 涂膜干燥工序，

对采用前述第 1 涂膜干燥工序调节了粘合剂溶剂量的涂膜进行压延处理的压延处理工序，

在前述压延处理工序后，除去残留在涂膜中的粘合剂溶剂的溶剂抽出处理工序，和

在前述溶剂抽出处理后使涂膜干燥的第 2 干燥工序。

2. 权利要求 1 所述的电化学元件用电极的制造方法，其中前述溶剂抽出处理工序使用的抽出用溶剂，是与前述粘合剂溶剂有相容性且沸点比该粘合剂溶剂低的低沸点溶剂。

3. 权利要求 1 所述的电化学元件用电极的制造方法，其中残留于前述第 2 干燥工序后的电极中的粘合剂溶剂量是 1 重量％以下。

4. 权利要求 1 所述的电化学元件用电极的制造方法，其中前述压延处理工序后的涂膜的密度为 0.55 ～ 0.75g/cm^3 的范围内。

5. 权利要求 1 所述的电化学元件用电极的制造方法，其中前述第 2 干燥处理是真空干燥处理。

6. 权利要求 1 所述的电化学元件用电极的制造方法，其中前述电化学元件用电极是双电层电容器用电极或混合电容器用电极。

7. 电化学元件的制造方法，其特征在于采用包括以下工序的电化学元件用电极的制造方法，制造具有在支持体上含活性物质与粘合剂的电极的电化学元件用电极，然后，使用该制造的电化学元件用电极、隔板、电解质、外装体组装电化学元件：

准备含活性物质、粘合剂与粘合剂溶剂的电极形成用涂料的涂料准备工序，

在支持体上涂布前述涂料形成电极用涂膜的涂布工序，

把前述涂布工序形成的涂膜中含有的粘合剂溶剂量调节在 10 ～ 35 重量％范围内的第 1 涂膜干燥工序，

对采用前述第 1 涂膜干燥工序调节了粘合剂溶剂量的涂膜进行压延处理的压延处理工序，

在前述压延处理工序后，除去残留在涂膜中的粘合剂溶剂的溶剂抽出处理工序，和

在前述溶剂抽出处理后使涂膜干燥的第 2 干燥工序。

电化学元件用电极的制造方法与电化学元件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及双电层电容器 (EDLC)、锂离子二次电池等使用的电极的制造方法、及以该方法为要部的电化学元件的制造方法。

背景技术

[0002] 双电层电容器 (EDLC)、锂离子二次电池等的电化学元件广泛地用于便携电话、PDA(个人数字助理)等。

[0003] 这些电化学元件的电极,通过将含有活性物质、粘合剂、溶解粘合剂用的溶剂、或使用不溶性粘合剂的场合对电极赋予塑性用的溶剂(把这些归纳成称「粘合剂溶剂」)、及根据需要使用的炭黑等的导电助剂的电极形成用涂料涂布在铝箔或铜箔等的集电体(支持体)上进行制造。

[0004] 制造电极形成用的涂料时,使用聚偏氟乙烯 (PVDF) 作为粘合剂的场合,通常使用 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 作为粘合剂溶剂。

[0005] 在通过形成这样的涂膜制造电极的方法中,制造电极时使用的粘合剂溶剂往往残留在电极膜中。尤其是,在使用比表面积大的活性炭等作为活性物质制造电化学元件时,由于粘合剂溶剂吸附在活性炭的表面上,有活性炭的静电容量变小的问题。并且也成为使电化学元件的耐久性,可靠性降低的原因。

[0006] 为了解决这样的问题,历来提出了在高温下进行长时间的涂膜的真空干燥处理(特开平 8-55761 号公报),或使用低沸点溶剂洗涤涂膜后进行干燥处理(特开 2000-216065 号公报)等种种的方法。

[0007] 然而,制造双电层电容器 (EDLC)、锂离子二次电池等的电化学元件的电极使用的粘合剂溶剂,采用通常的干燥方法时往往残留在电极中。而用作活性物质的活性炭等的多孔碳材料表面有细孔。细孔有大孔(直径 50nm 以上)、中孔(直径 2 ～ 50nm)、微孔(直径 2nm 以下)。

[0008] 制造电极时使用的粘合剂溶剂被吸附在这些细孔中很难除去。尤其是,极难除去吸附在微孔中的溶剂。

[0009] 使用溶剂,在加热时有产生聚合的问题,故在细孔中吸附有溶剂的状态下加热时溶剂在细孔内聚合,虽然想利用加热除去溶剂,但相反却可引起聚合物堵塞细孔的问题。

[0010] 这样如果活性炭表面的细孔吸附溶剂、或细孔被溶剂的聚合物堵塞,则产生电解质离子无法接近活性炭表面,活性炭的静电容量变小的问题。

[0011] 从这样的观点考虑,希望有进一步改进上述以往的方法,使作为活性物质的碳材料的静电容量大、电化学元件的耐久性、可靠性提高的制造电化学元件用电极方法的提案。

发明内容

[0012] 鉴于这样的实际状况,本发明者们不仅重新认识一部分工序的操作条件,而且对一系列的制造工艺全部的各工序步骤顺序、及各工序的操作条件等的重新认识潜心进行研

究的结果，发现进行谋求高密度化用的涂膜压延操作后进行提高残留粘合剂溶剂除去率的操作时，其电池容量比进行谋求高密度化用的涂膜压延操作前提高残留粘合剂溶剂除去率时的大，而且此后使用的性能稳定性也好，从而完成了本发明。

[0013] 即，本发明是支持体上有含活性物质与粘合剂的电极的电化学元件用电极的制造方法，该方法包括：准备含前述活性物质、粘合剂与粘合剂溶剂的电极形成用涂料的涂料准备工序，在支持体上涂布前述涂料形成电极用涂膜的涂布工序，把前述涂布工序形成的涂膜中含有的粘合剂溶剂量调节在 10 ～ 35 重量％范围内用的第 1 涂膜干燥工序，对采用前述第 1 涂膜干燥工序调节粘合剂溶剂量的涂膜进行压延处理的压延处理工序，在前述压延处理工序后，除去残留在涂膜中的粘合剂溶剂用的溶剂抽出处理工序，及前述溶剂抽出处理后使涂膜干燥的第 2 干燥工序。

[0014] 另外，作为本发明优选的形态，前述溶剂抽出处理工序使用的抽出用的溶剂是与前述粘合剂溶剂有相溶性、沸点比粘合剂溶剂低的低沸点溶剂。

[0015] 此外，作为本发明优选的形态，残留在前述第 2 干燥工序后的电极中的粘合剂溶剂量为 1 重量％以下。

[0016] 另外，作为本发明优选的形态，前述压延处理工序后的涂膜的密度为 0.55 ～ 0.75g/cm^3 的范围内。

[0017] 此外，作为本发明优选的形态，前述第 2 干燥处理为真空干燥处理。另外，作为本发明的优选的形态，前述电化学元件用电极，为双电层电容器用电极或混合电容器用电极。

[0018] 本发明的电化学元件的制造方法，采用上述所述的电化学元件用电极的制造方法制造电极，然后，至少使用该制造的电极、隔板、电解质、外装体组装电化学元件。

[0019] 根据这样的本发明，由于在进行谋求高密度化用的涂膜压延操作时，有意地残留不破坏活性物质表面细孔这种程度的规定粘合剂溶剂，在进行压延处理后，设除去残留在涂膜细孔的粘合剂溶剂用的溶剂抽出处理工序，故使用本发明的制造方法所制电极的电化学元件静电容量大，而且电化学元件的耐久性、可靠性也提高。

附图说明

[0020] 图 1 是表示双电层电容器 (EDLC) 优选形态的模式截面图。

[0021] 图 2 是表示锂离子二次电池优选形态的模式正面图。

[0022] 图 3 是图 2 的 A-A 截面向视图，是表示锂离子二次电池优选形态的模式截面图。

具体实施方式

[0023] 以下，对实施本发明用的最佳形态，边参照附图边详细地进行说明。

[0024] 首先，在对本发明的电化学元件用电极的制造方法与电化学元件的制造方法进行说明前，参照图 1 与图 2 对作为制造对象优选例的双电层电容器 (EDLC) 与锂离子二次电池各个的简略结构进行说明。

[0025] [对双电层电容器 (EDLC) 简略结构的说明]

[0026] 图 1 是作为本发明制造对象一例的双电层电容器的模式截面图。

[0027] 双电层电容器 20(电化学元件)，如图示，有相互对置的电极 22a(第 1 电极) 与电极 22b(第 2 电极) 构成的电极对 22。

[0028] 构成电极对 22 的电极 22a（第 1 电极）与电极 22b（第 2 电极），分别与作为支持体的集电体 21a、集电体 21b 接合而保持。

[0029] 这样的电极对 22 装在外装体 25 的内部，在两电极 22a、22b 间配置隔板 23，并且在这两电极 22a、22b、隔板 23 中含浸电解质 24。符号 55 是与正极集电体 21a 或负极集电体 21b 的端部连接，同时起外部连接端子作用突出的集电连接端子。此外，图 1 中示出在电解质 24 中配置隔板 23，但也可以设计成含浸电解液的隔板 23 被电极 22a、22b 夹持。以下，对各构成部件进一步进行说明。

[0030] （集电体）

[0031] 集电体 21a、21b 只要是有导电性的部件则没有特殊限制，例如，可适当使用不锈钢、铝合金、铝等的金属板或镀金属的高分子板等。

[0032] （电极）

[0033] 电极 22a、22b 是含有活性物质、粘合剂及可根据需要添加的导电助剂而涂布成型的。由于采用涂布成型，故电极内可极少地残留粘合剂溶剂。虽然理想地希望电极内没有残留的粘合剂溶剂，但本发明希望残留 1 重量％以下，优选 0.5 重量％以下，再优选为 0.001 ～ 0.1 重量％。

[0034] 作为活性物质，例如，使用通过对原料炭（例如，由石油系重质油流化接触分解装置的塔底油或减压蒸馏装置的渣油为原料的延迟焦化生产的石油焦炭等）进行活化处理得到的碳材料（例如，活性炭）。

[0035] 作为导电助剂，使用炭黑或石墨。

[0036] 作为粘合剂，使用聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、氟橡胶等。

[0037] （隔板）

[0038] 作为隔板 23 的材料可举出使用含聚乙烯、聚丙烯等的聚烯烃类的一种或二种以上（二种以上的场合，可举出两层以上的薄膜的层合体），聚对苯二甲酸乙二醇酯等的聚酯类，乙烯 - 四氟乙烯共聚物等的热塑性氟系树脂类，纤维素类等的材料形成的多孔膜，聚酰胺酰亚胺 (PAI)，聚丙烯腈 (PAN)。

[0039] 隔板 23 制成片材形状时，作为优选例可举出按 JIS-P8117 规定的方法测定的透气率为 5 ～ 2000 秒 /100cc 左右，厚度为 5 ～ 100 μ m 左右的微多孔膜、织造布、非织造布等形态。

[0040] 此外，作为隔板 23 也可以是有断路功能的。这样，双电层电容器 20 因任何情况产生过充电、内部短路或外部短路或者电池温度急剧上升的场合，均可防止因隔板 23 的孔隙堵塞造成的热爆炸。

[0041] （外装体）

[0042] 作为外装体 25，可以使用碳钢、不锈钢、铝合金、金属铝等制成的罐状体，还可以做成金属箔与高分子薄膜的叠层体（层合薄膜）制成的袋状体。通过使用这样的袋状体，可以促进双电层电容器 20 的薄型化及轻量化，同时可提高对外界气体或水分的阻隔性而充分防止电池特性降低。

[0043] 作为层合薄膜，例如，为了确保金属箔与通往电源的导出端子间的绝缘，可举出在铝等的金属箔的两面层合聚丙烯或聚乙烯等的聚烯烃系的热粘合性高分子层及聚酯系的

耐热性高分子层等得到的叠层体作为优选例。

[0044] （电解质）

[0045] 电解质 24 使用使硼氟化三乙基甲铵（TEMA·BF_4）、硼氟化四乙铵（TEA·BF_4）等的电解质溶解于溶剂中形成的电解液或聚合物电解质。也可以成为固体状的电解质。

[0046] 电解液的溶剂优选非水溶剂。另外，希望高操作电压也也不产生分解的非质子系的极性有机溶剂。作为这样的溶剂，例如，可举出碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸乙基甲基酯等的碳酸酯类、四氢呋喃（THF）、2- 甲基四氢呋喃等的环式醚、1,3- 二氧戊环、4- 甲基二氧戊环等的环式醚、γ - 丁内酯等的内酯、环丁砜等、或 3- 甲基环丁砜、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷、二甘醇二乙醚等。

[0047] 其中，优选碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）、碳酸亚丁酯，更优选使用碳酸亚丙酯。

[0048] 此外，也可以根据需要在电解液中加入添加剂。作为这种添加剂，例如，可举出碳酸亚乙烯酯或含硫的有机化合物。

[0049] 另外，作为聚合物电解质，可举出凝胶状聚合物电解质或纯聚合物电解质等。这里，所谓凝胶状聚合物电解质，是通过使用非水电解液膨润聚合物，使非水电解液保持在聚合物中的电解质。而所谓纯聚合物电解质是使锂盐溶解在聚合物中的电解质。

[0050] 作为这样的聚合物，例如，可以使用聚丙烯腈、聚乙二醇、聚偏氟乙烯（PVdF）、聚乙烯吡咯烷酮、聚四甘醇二丙烯酸酯、聚氧化乙烯二丙烯酸酯、含氧化乙烯等的丙烯酸酯与多官能基的丙烯酸酯的共聚物、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物等。

[0051] [对锂二次电池简略结构的说明]

[0052] 图 2 是表示作为本发明的制造对象一例的锂离子二次电池优选形态的模式正面图，图 3 是图 2 的 A-A 截面向视图。

[0053] 锂离子二次电池 1 的简略总图如图 2 所示，具有被外装体 2 包装的电池内部结构，从外装体 2 突出成为外部连接端子的基点的集电连接端子 55 和配置在该集电连接端子 55 的基部的绝缘体 51。

[0054] 以下，对电池内部结构详细地进行说明。

[0055] 锂离子二次电池 1 是如图 3 所示，由正极 3、负极 4（电极）及隔板 7 叠层或卷绕成的，具有这些部件与电解质 8 一起装填在外装体 2 内的构成。再者，锂离子二次电池 1 可制成叠层型电池或圆筒型电池等的种种的形状。

[0056] （正极与负极）

[0057] 正极 3 与负极 4 是同时表现包藏与放出锂离子功能的电极，含有各个的电极活性物质（分别为正极活性物质及负极活性物质）和粘合剂（粘结剂），根据需要还含有导电助剂。

[0058] 作为正极活性物质是锂离子二次电池的正极使用的正极活性物质，例如，可举出 $LiCoO_2$ 为代表性的正极活性物质，根据本申请人的见识，更优选含 Li 原子、Mn 原子、Ni 原子、Co 原子及 O 原子的复合氧化物，如果说含这四种主金属元素而使用四元金属氧化物（或锂三元系氧化物 :$Li_aMn_bNi_cCo_dO_e$）的场合，优选实质上有岩盐型结晶结构的。

[0059] 作为负极活性物质（指与锂离子包藏有关的活性物质），可以使用人造石墨、天然

石墨、MCMB（中碳微珠）、树脂烧成碳材料。因此，电化学元件为锂离子二次电池的场合，作为本发明的电化学元件用电极的制造方法，是负极电极为对象。

[0060] 适当地设定这些电极活性物质的担载量，使之成为实用上充分确保锂离子二次电池 1 的能量密度的量以上，并且成为电池特性没降低到不适用程度的量以下。另外，适当设定正极 3 与负极 4 的孔隙率，使之成为能实现充分薄型化的值以下，并且成为在各电极 3、4 的内部，锂离子的扩散没有不当地被限制的值以上。即，最好在考虑薄型化所要求的电池厚度与高度维持电池特性的观点的平衡后再设定电极的孔隙率。

[0061] 作为粘合剂没有特殊限制，例如，可使用氟系高分子、聚烯烃高分子、苯乙烯系高分子、丙烯酸系高分子之类的热塑性高分子、或氟橡胶之类的弹性体。更具体地，例如，可举出聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚乙烯、聚丙烯腈、腈橡胶、聚丁二烯、丁烯橡胶、聚苯乙烯、苯乙烯 - 丁二烯橡胶 (SBR)、多硫化橡胶、羟基丙基甲基纤维素、氰乙基纤维素、羧甲基纤维素 (CMC) 等。这些可以单独使用或多种混合使用。

[0062] 另外，导电助剂也没有特殊限制，例如，可以使用石墨、碳黑（乙炔黑等）、碳纤维等的碳质材料、或镍、铝、铜、银之类的金属。其中，从化学稳定性的观点考虑更优选石墨、炭黑（乙炔黑等）、碳纤维等的碳质材料。再从不纯物少的观点考虑特优选乙炔黑。

[0063] 此外，正极 3 和负极 4 可以使用相同的粘合剂及导电助剂，也可以使用各自不同的。另外，作为电极组成，正极 3 按质量比或重量比优选正极活性物质：导电助剂：粘结剂 = 70 ～ 94 ： 2 ～ 15 ： 2 ～ 25 的范围。负极 4 按质量比或重量比优选活性物质：导电助剂：粘结剂 = 70 ～ 97 ： 0 ～ 25 ： 3 ～ 10 的范围。

[0064] 此外，正极 3 及负极 4 分别与作为支持体的正极集电体 5 及负极集电体 6 一体化。

[0065] （集电体）

[0066] 正极集电体 5 及负极集电体 6 的材质和形状，虽然可以按照电极的极性、使用的形状、向外装体（外壳）内的配置方法适当地进行选择，但作为正极集电体 5 的材质优选使用铝，作为负极集电体 6 的材质，优选使用铜、不锈钢、或镍。

[0067] 另外，作为支持体即正极集电体 5 及负极集电体 6 的优选形状，可举出箔形状或筛网形状等。通过做成箔形状或筛网形状，可以充分地降低接触电阻。其中，特优选表面积大，可以进一步使接触电阻降低的筛网形状。

[0068] （隔板）

[0069] 作为隔板 7 的材料，可举出使用包含聚乙烯、聚丙烯等的聚烯烃类的一种或二种以上（二种以上的场合，可举出两层以上的薄膜的层合体）、聚对苯二甲酸乙二醇酯等的聚酯类、乙烯 - 四氟乙烯共聚物等的热塑性氟系高分子、纤维素类等的材料形成的多孔膜。隔板 7 为片材形状的场合，可举出采用 JIS-P8117 规定的方法测定的透气率 5 ～ 2000 秒 /100cc 左右、厚度 5 ～ 100 μ m 左右的微多孔膜薄膜、织造布、无纺布等的形态作为优选例。

[0070] 此外，作为隔板 7 希望有断路功能的，由此，因任何情况产生锂二次电池过度地充电、内部短路或外部短路，或者电池温度急剧上升的场合，可防止因隔板 7 的孔隙者堵塞造成的电池的热爆炸。

[0071] （外装体）

[0072] 作为外装体 2，例如，可以使用碳钢、不锈钢、铝合金、铝等制成的罐状体，还可以做成金属箔与高分薄膜的叠层体（层合薄膜）制成的袋状体。通过使用这样的袋状体，可以

促进锂离子二次电池 1 的薄型化及轻量化，同时可提高对外界气体或水的阻隔性而防止电池特性降低。

[0073] 作为这样的层合薄膜，例如，为了确保金属箔与导出端子间的绝缘，可举出在铝等的金属箔的两面层合聚丙烯或聚乙烯等的聚烯烃系的热粘合性高分子层及聚酯系的耐热性高分子层等制得的叠层体作为优选例。

[0074] 另外，通过使用这样的层合薄膜，由于热粘合时高熔点的聚酯高分子层不溶融而残留，故确保导出端子与外装袋的金属箔的间隔距离，可确保充分的绝缘。这种场合，更具体地讲，优选层合薄膜的聚酯高分子层的厚度是 5 ～ 100μm 左右。

[0075] （电解质）

[0076] 电解质 8 是锂离子导电性物质，可以使用溶解有作为电解质盐的锂盐的电解液或聚合物电解质。也可以成为固体状的电解质。

[0077] 作为电解液的溶剂，优选缺乏与锂的化学反应性、与高分子固体电解质、电解质盐等的相溶性良好并且赋予离子导电性的非水溶剂。另外，希望高工作电压下也不产生分解的非质子系的极性有机溶剂。作为这样的溶剂，例如，可举出碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸亚丙酯 (PC)、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸乙基甲基酯等的碳酸酯类、四氢呋喃 (THF)、2- 甲基四氢呋喃等的环式醚、1,3- 二氧戊环、4- 甲基二氧戊环等的环式醚、γ - 丁内酯等的内酯、环丁砜等，或 3- 甲基环丁砜、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷、二甘醇二乙醚等。

[0078] 其中，优选碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸亚丙酯 (PC)、碳酸亚丁酯，更优选使用碳酸亚乙酯 (EC) 等的环状碳酸酯。这些的环状碳酸酯与链状碳酸酯相比具有介电常数高并且粘度高的特性。因此，促进作为于电解液中含有的电解质盐的锂盐的解离。从这种观点考虑，环状碳酸酯适合作为锂离子二次电池 1 的电解液溶剂使用。

[0079] 然而，溶剂中的环状碳酸酯过多或电解液的粘度过分地增大时，过分地阻碍电解液中的锂离子移动，有时电池的内部电阻显著地增大。为了有效防止这种现象，优选在溶剂中混合粘度及介电常数比环状碳酸酯低的链状碳酸酯。然而相反，电解液中的链状碳酸酯过多时，溶剂的介电常数的降低显著，难进行锂盐在电解液中的离解。因此，最好考虑这些的平衡后再设定电解液中的环状碳酸酯化合物与链状碳酸酯化合物的比例。

[0080] 另外，作为成为锂离子供给源的锂盐（支持盐），例如可举出 $LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CF_2SO_3$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(CF_3CF_2SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiN(CF_3CF_2CO)_2$ 等的盐。这些可以单独地或二种以上混合使用。其中，使用六氟磷酸锂 ($LiPF_6$) 时，由于实现高的离子导电率而非常优选。

[0081] 此外，也可以根据需要在电解液中加入添加剂。作为这种添加剂，例如，可举出碳酸亚乙烯酯或含硫的有机化合物。向电解液中添加这些添加剂后，由于有进一步改善电池的贮存特性或循环特性的效果，故非常优选。

[0082] 另外，不是电解液的状态（形态）而以聚合物电解质的形态使用电解质时，锂离子二次电池 1 作为聚合物二次电池发挥作用。作为聚合物电解质，可举出凝胶状聚合物电解质或纯聚合物电解质等。这里，所谓凝胶状聚合物电解质，是通过使用非水电解液使聚合物膨润，使非水电解液保持在聚合物中的电解质。而，所谓纯聚合物电解质是使锂盐溶解在聚合物中的电解质。

[0083] 作为这样的聚合物，例如，可以使用聚丙烯腈、聚乙二醇、聚偏氟乙烯 (PVdF)、聚乙烯吡咯烷酮、聚四甘醇二丙烯酸酯、聚氧化乙烯二丙烯酸酯、含氧化乙烯等的丙烯酸酯与多官能基的丙烯酸酯的共聚物、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物等。

[0084] 另外，作为锂离子二次电池与双电层电容器的中间的电化学元件，存在兼具能取出大电流的双电层产生的静电容量，和可确保高能量密度的电化学氧化还原反应而致的氧化还原容量的混合型电池系统（所谓混合电容器）。这本身也是本申请发明作为对象的电化学元件。作为混合电容器，可举出以下的 2 种形态作为优选例。即，

[0085] (1) 一方的电极是双电层电容器，另一方的电极是锂离子二次电池，例如，正极具有活性炭为主要成分，负极具有石墨为主要成分的形态，

[0086] (2) 一方的电极是双电层电容器与锂离子二次电池的混合（复合体），另一方的电极是双电层电容器与锂离子二次电池的混合（复合体），例如，各极具有活性炭 + 活性物质为主要成分的形态等。

[0087] [对本发明的电化学元件用电极制造方法的说明]

[0088] 以下，对本发明的电化学元件用电极（作为优选的一例为上述的双电层电容器 20 用电极）的制造方法进行说明。

[0089] 本发明的电化学元件用电极的制造方法，其构成有 (1) 准备电极形成用涂料的涂料准备工序，(2) 在支持体上涂布涂料形成涂膜的涂布工序，(3) 第 1 涂膜干燥工序，(4) 对涂膜进行压延处理的压延处理工序，(5) 除去残留在涂膜中的粘合剂溶剂用的溶剂抽出处理工序，及 (6) 第 2 干燥工序。

[0090] 以下，对各工序详细地进行说明。

[0091] (1) 准备电极形成用涂料的涂料准备工序

[0092] 准备含活性物质、导电助剂、粘合剂、与粘合剂溶剂的电极形成用的涂料。举具体的一例如下述。即，

[0093] 把使用粘合剂溶剂溶解的粘合剂、活性物质、导电助剂加到捏合机中在规定的条件下进行捏合。然后，把规定量的该捏合物加到容器中，加入粘合剂溶剂使之成为适于涂布的粘性，使用分散机分散制造所期望的电极形成用的涂料。混合分散操作时，例如可以单独地或组合使用超混合机、溶解器、亨舍尔混合机、行星式混合机、介质型磨机、均质机等的混合分散装置。

[0094] 此外，电极形成用的涂料中，粘合剂相对于固形分（活性物质 + 导电助剂 + 粘合剂）100 重量份为 2 ～ 25 重量份左右，导电助剂相对于固形分 100 重量份为 2 ～ 15 重量份左右。此外，所谓固形分比（固形分 /（固形分 + 溶剂））为 25 ～ 4 5％左右。

[0095] 再者，本发明越使用比表面积大的活性物质（例如，1000 ～ 3000m^3/g），则越显著地呈现本发明的效果。

[0096] (2) 在支持体上涂布涂料形成涂膜的涂布工序

[0097] 例如，准备起集电体作用并有导电性的支持体，在该支持体上，例如采用刮刀法涂布按上述要领准备的电极形成用的涂料。作为其他的涂布方法，也可以使用金属掩模印刷法、静电涂布法、浸渍涂布法、喷雾涂布法、辊涂法、凹版涂布法、丝网印刷法等。涂布时刻下的涂布厚度（湿的状态）为 20 ～ 400 μ m 左右。

[0098] (3) 第 1 涂膜干燥工序

[0099] 调节上述涂布工序形成的涂膜中含有的粘合剂溶剂量，使之为 10 ～ 35 重量％、更优选为 15 ～ 30 重量％的范围内。该值低于 10 重量％时，与下一工序的压延处理工序的作用效果相结合产生静电容量降低的倾向。而该值大于 35 重量％时，涂膜的粘着性增大，操作极不方便，或成为转印等生产效率降低与产品质量降低的原因。

[0100] 作为干燥条件，例如可在干燥温度 60 ～ 100℃，干燥时间 2 ～ 20 分钟的范围进行干燥处理，以得到上述的涂膜的残留溶剂量。

[0101] (4) 对涂膜进行压延处理的压延处理工序

[0102] 把经上述第 1 涂膜干燥工序进行规定干燥的涂膜，例如使用加热压延辊进行压延处理。也可以是使用平板压机或压光辊等的压延处理。通过该压延处理可实现涂膜密度的提高。涂膜密度为 0.55 ～ 0.75g/cm^3、优选为 0.6 ～ 0.7g/cm^3 左右。

[0103] 压延处理时，加压力为 50 ～ 600kgf/cm 左右。另外，优选在加热的状态下进行加压，加压辊的温度优选为 140 ～ 200℃左右。

[0104] 另外，通过该压延处理，涂膜厚度减薄到 75 ～ 90％左右。

[0105] (5) 除去残留于涂膜中的粘合剂溶剂用的溶剂抽出处理工序

[0106] 压延处理工序之后，进行除去残留于涂膜中的粘合剂溶剂用的溶剂抽出处理工序。

[0107] 该溶剂抽出处理工序使用的抽出用溶剂，可以使用与粘合剂溶剂有相溶性，沸点比粘合剂溶剂低的低沸点溶剂。作为低沸点的溶剂指沸点 50 ～ 100℃左右的溶剂。

[0108] 例如，作为粘合剂溶剂，使用 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 的场合，作为抽出溶剂，可适当使用丙酮、二氯甲烷、醇等的低沸点有机溶剂。另外，例如，随所使用的粘合剂的变更而改变粘合剂溶剂的场合，可以适当选择与粘合剂溶剂有相溶性、沸点比粘合剂溶剂低的低沸点溶剂作为抽出溶剂。通过溶剂抽出操作，可排出除去吸附在活性炭细孔（微孔）中的高沸点的粘合剂溶剂。另外，代替粘合剂溶剂所残留的低沸点溶剂由于是低沸点故可容易干燥除去。另外，代替粘合剂溶剂所残留的低沸点溶剂有各种的溶剂洗涤循环系统，大量生产时也简便、生产效率高。

[0109] 另外，本发明中，不是在进行谋求涂膜高密度化用的压延处理前进行除去残留粘合剂溶剂的溶剂抽出操作，而必须在进行谋求高密度化用的压延处理后进行除去残留粘合剂溶剂的溶剂抽出操作。由此可以实现电池容量的提高。虽然在技术上至今没有明确地掌握实际情况，但估计压延处理时一定程度地残留残留粘合剂溶剂时，在压延处理时就减少了堵塞活性炭的细孔（微孔）入口的缘故。

[0110] 若举出具体的溶剂抽出操作的一例，比如在使电极浸渍在贮存的抽出溶剂中的状态下，边进行规定时间搅拌边进行抽出，取出电极后，进行规定时间的干燥。优选这种一连串的操作进行数组（数个循环）来进行溶剂抽出。

[0111] (6) 第 2 干燥工序

[0112] 在上述溶剂抽出处理后设使涂膜干燥的第 2 干燥工序。前述第 2 干燥处理通常为真空干燥处理以除去残留于涂膜中的水、抽出溶剂等。干燥温度为 120 ～ 200℃左右，干燥时间为 1 ～ 24 小时左右。

[0113] 残留在该第 2 干燥工序后的电极中的粘合剂溶剂量为 1 重量％以下。

[0114] 经这样的工序形成的片状物，例如冲裁加工成规定形状后，制造本发明的电化学

元件用电极。

[0115] 接着，准备采用这种本发明制造方法制造的电化学元件用电极，再准备隔板、电解质与外装体等，把这些组装成电化学元件发挥功能，即可制造电化学元件。作为组装成的电化学元件，例如可举出图 1 或图 2 所示的双电层电容器或锂二次电池。

[0116] 以下，举出本发明的具体的实施例，进一步详细地说明本发明。

[0117] [实施例 1]

[0118] （电极形成用的涂料的准备（制备）工序）

[0119] 使用捏合机 (BRABENDER 公司制、PLASTI-CORDER) 把使用 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 为溶剂的 5 重量％的聚偏氟乙烯 (PVDF) 溶液（吴羽化学工业有限公司制）、炭黑（电气化学工业有限公司制，商品名 DAB 50）、活性炭（可乐丽化学有限公司制，商品名 RP-20）在 60rpm 下捏合 1 小时。

[0120] 把规定量的该捏和物加到树脂制的容器中，加入溶剂 (NMP) 使之成为适于涂布的粘性，使用分散机（混合型混合机，キ－エンス有限公司制）进行分散制造电极形成用的涂料。

[0121] 使用这样准备的电极形成用的涂料按下述的顺序制造电极。

[0122] 电极的制造

[0123] 准备蚀刻铝箔（日本蓄电器工业制，商品名 :40CO54）作为集电体，在其上采用刮刀涂布法涂布按上述的要领准备的电极形成用的涂料。

[0124] 然后，在 70℃、10 分钟的干燥条件下使该涂布体干燥到涂膜的残留溶剂量为 30 重量％，结束第 1 干燥工序。此时刻的涂膜厚度是约 130μm。

[0125] 接着，使用加热压延辊对该电极进行压延处理，压延条件为温度 160℃、压力 300kg/cm。通过该压延处理，涂膜厚度变成约 85％。

[0126] 然后，为了除去残留在该电极上的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 溶剂，按下述的要领进行抽出残留溶剂的处理（溶剂抽出工序）。

[0127] 即，在 1 立升的丙酮中，把 25 片电极不重叠地装入专用箱中，边进行规定时间搅拌边进行抽出，该抽出操作结束后，从专用箱中取出 25 片电极，进行规定时间干燥。反复 3 组 (3 个循环）该一系列的抽出操作，完成溶剂抽出工序。

[0128] 接着，将完成溶剂抽出工序的电极在 145℃真空干燥处理 15 小时（第 2 干燥工序）。

[0129] 使用这样制造的电极，按下述的要领制造双电层电容器。

[0130] 双电层电容器的制造

[0131] 把上述电极冲裁成约 32mm×50mm 的尺寸，在电极间配置隔板（ニッ求ン高度纸工业制、型号 :TF4030、厚度 30μm)，把 2 片阳极和 3 片阴极一起 5 片叠层，在各电极的集电部分超声波焊接外部引出连接端子用的铝箔（宽 4mm× 长 40mm× 厚 0.1mm)。

[0132] 把这样形成的一体化物插入电池用外装体中，向外装体内部注入电解液后，对开口部进行真空热封制造双电层电容器。外装体由铝与高分子的层合材料构成，其具体的构成使用聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET(12)/Al(40)/PP(50) 的层合材料。PET 表示聚对苯二甲酸乙二醇酯、Al 表示铝、PP 表示聚丙烯，括号内的数值表示厚度（单位 μm)。

[0133] 另外，作为上述电解液使用溶解有氟硼化三乙基甲基铵 (TEMA・BF_4)1.2M 的碳酸

亚丙酯，适量添加该电解液。

[0134] 对这样的制造的双电层电容器的样品，接下述规定测定 (1) 电池容量，(2) 初期阻抗值，和通电 2.5V-120 小时后的阻抗值。

[0135] (1) 电池容量

[0136] 使双电层电容器在 0.5 ～ 2.5V 间进行充放电。再者，因为制造后的电压是 0V，故仅初次的充电从 0V 开始。

[0137] 按 30mA 的电流值进行充放电初次～ 10 个循环，然后按 150mA 的电流值进行充放电 11 ～ 15 个循环，测定电池容量。样品数 N ＝ 5，求出这些样品的电池容量的平均值。

[0138] (2) 初期阻抗值与通电 2.5V-120 小时后的阻抗值的测定

[0139] 使用英国ン一ラトロン公司制的阻抗测定装置测定双电层电容器制造后的初期阻抗。然后，对双电层电容器在 2.5V 下通电 120 小时后测定阻抗。

[0140] 把 (1)(2) 评价项目的测定结果示于下述表 1。

[0141] 再者，表 1 中表示的残留于电极（涂膜）中的 NMP 量，采用称为 purge and trap(P&T)GC/MS 法的方法进行测定。

[0142] [实施例 2]

[0143] 上述实施例 1 中，制造电极时第 1 干燥工序后涂膜的残留溶剂量为 15 重量％。除此之外，按照与上述实施例 1 的双电层电容器样品制造相同的要领，制造实施例 2 的双电层电容器样品。

[0144] [比较例 1]

[0145] 上述实施例 1 中，制造电极时的第 1 干燥工序后涂膜的残留溶剂量为 5 重量％。除此以外，按照与上述实施例 1 的双电层电容器样品制造相同的要领，制造比较例 1 的双电层电容器样品。

[0146] [比较例 2]

[0147] 上述实施例 1 中，制造电极时的第 1 干燥工序后涂膜的残留溶剂量为 40 重量％，除此以外，按照与上述实施例 1 的双电层电容器样品制造相同的要领，想制造比较例 2 的双电层电容器样品，但第 1 干燥工序后的涂膜的粘着性大，操作极不方便，涂膜转印等，完全完成规定的样品数后，以至不能确保规定的样品数。

[0148] [实施例 3]

[0149] 上述实施例 1 中，把溶剂抽出工序使用的丙酮改成乙醇。除此以外，按照与上述实施例 1 的双电层电容器样品制造相同的要领，制造实施例 3 的双电层电容器样品。

[0150] [实施例 4]

[0151] 上述实施例 2 中，把溶剂抽出工序使用的丙酮改成乙醇。除此以外，按照与上述实施例 2 的双电层电容器样品制造相同的要领，制造实施例 4 的双电层电容器样品。

[0152] [比较例 3]

[0153] 上述实施例 1 中，制造电极时的第 1 干燥工序后涂膜的残留溶剂量为 5 重量％。此外，上述实施例 1 中，把溶剂抽出工序使用的丙酮改成乙醇。除此以外，按照与上述实施例 1 的双电层电容器样品制造相同的要领，制造比较例 3 的双电层电容器样品。

[0154] [实施例 5]

[0155] 上述实施例 1 中，把溶剂抽出工序使用的丙酮改成二氯甲烷。除此以外，按照与上

述实施例 1 的双电层电容器样品制造相同的要领，制造实施例 5 的双电层电容器样品。

[0156] [实施例 6]

[0157] 上述实施例 2 中，把溶剂抽出工序使用的丙酮改成二氯甲烷。除此以外，按照与上述实施例 2 的双电层电容器样品制造相同要领，制造实施 6 的双电层电容器样品。

[0158] [比较例 4]

[0159] 上述实施例 1 中，制造电极时的第 1 干燥工序后涂膜的残留溶剂量为 5 重量％。此外，上述实施例 1 中，把溶剂抽出工序使用的丙酮改成二氯甲烷。除此以外，按照与上述实施例 1 的双电层电容器样品制造相同的要领，制造比较例 4 的双电层电容器样品。

[0160] [比较例 5]

[0161] 上述实施例 1 中，改变压延处理工序与溶剂抽出工序的顺序进行处理，制造比较例 5 的样品。除此以外，按照与上述实施例 1 的双电层电容器样品制造相同的要领，制造比较例 5 的双电层电容器样品。

[0162] 即，完成第 1 干燥工序后，为了除去残留在电极中的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 溶剂，按照下述的要领进行抽出残留溶剂的处理（溶剂抽出工序）。

[0163] 即，在 1 立升的丙酮中，将 25 片电极不重叠地装在专用箱中，边进行规定时间的搅拌边进行抽出，该抽出作业结束后，从专用箱中取出 25 片电极，进行规定时间的干燥。反复进行 3 组 (3 个循环）该一系列的抽出操作，完成溶剂抽出工序。通过该溶剂抽出处理操作，进入作为下一个工序的压延处理前的电极中的 NMP 的含量如下述表 1 中所示为 0.1 重量％。

[0164] 该溶剂抽出工序结束后，用加热压延辊对该电极进行压延处理制作电极。压延条件为温度 160℃、压力 300kg/cm。通过该压延处理，涂膜厚度变成约 85％。

[0165] 接着，对完成压延处理工序的电极，在 145℃进行真空干燥处理 15 小时（第 2 干燥工序）。

[0166] 使用这样制造的电极，制造双电层电容器。

[0167] [比较例 6]

[0168] 上述比较例 5 中，把溶剂抽出工序使用的丙酮改成二氯甲烷。除此以外，按照与上述比较例 5 的双电层电容器样品制造相同的要领，制造比较例 6 的双电层电容器样品。再者，通过溶剂抽出处理操作，进入作为下一工序的压延处理前的电极中的 NMP 含量如下述表 1 中所示为 0.5 重量％。

[0169] [比较例 7]

[0170] 上述实施例 1 中不进行溶剂抽出工序。除此以外，按照与上述实施例 1 的双电层电容器样品制造相同的要领，制造比较例 7 的双电层电容器样品。

[0171] 对这些的各样品，按照与上述实施例 1 相同的要领进行双电层电容器的评价。把结果示于下述表 1。

[0172] 表 1

[0173]

样品 No.	抽出溶剂	压延工序前的电极中 NMP 含量 (wt％)	电板制成后的电极中 NMP 含量 (wt％)	电池容量 (F)	阻抗 (mΩ)	
					初期	2.5V-120Hr 通电后
实施例 1	丙酮	30	0.1	27.2	28	43
实施例 2	丙酮	15	0.1	26.9	28	45
比较例 1	丙酮	5	0.1	26.2	30	55
比较例 2	丙酮	40	-	-	-	-
实施例 3	乙醇	30	0.1	26.9	28	45
实施例 4	乙醇	15	0.1	26.8	28	45
比较例 3	乙醇	5	0.1	25.8	30	54
实施例 5	二氯甲烷	30	0.1	27.1	28	44
实施例 6	二氯甲烷	15	0.1	26.9	28	46
比较例 4	二氯甲烷	5	0.1	25.9	30	55
比较例 5	压延工序前用丙酮处理	0.1	0.1	25.5	32	65
比较例 6	压延工序前用二氯甲烷处理	0.5	0.3	25.5	31	66
比较例 7	丙酮	30	1.7	25.6	41	60

[0174] NMP :N- 甲基 -2- 吡咯烷酮

[0175] 由表 1 表示的实验结果看出本发明的效果。

[0176] 即，本发明的电化学元件用电极的制造方法，在进行谋求高密度化用的涂膜压延操作时，由于有意地残留不破坏活性物质表面的微孔这种程度的规定的粘合剂溶剂，在进行该压延处理后，由于设除去残留于涂膜微孔中的粘合剂溶剂用的溶剂抽出处理工序这样

的构成，故使用本发明的制造方法制的电极的电化学元件静电容量大，此外，电化学元件的耐久性、可靠性也提高。

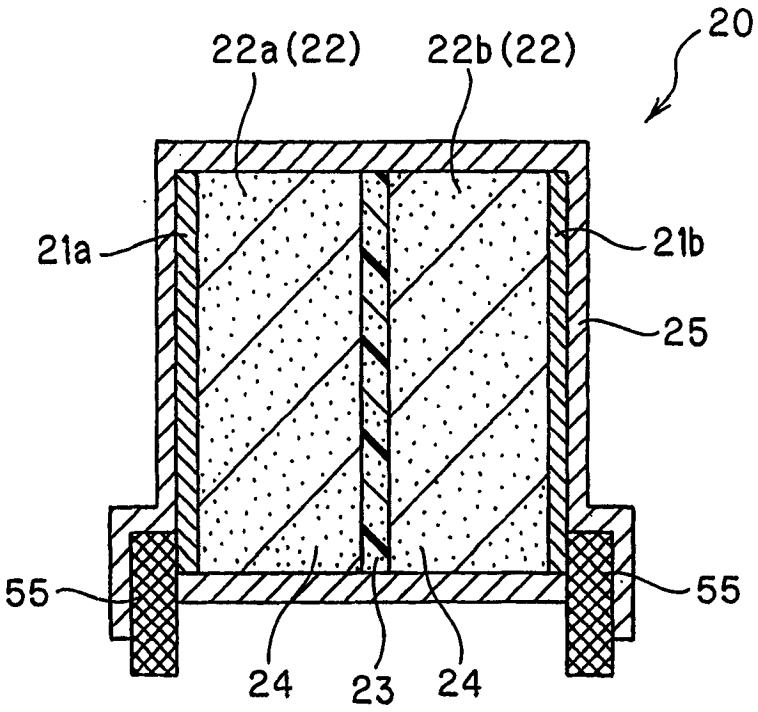

图 1

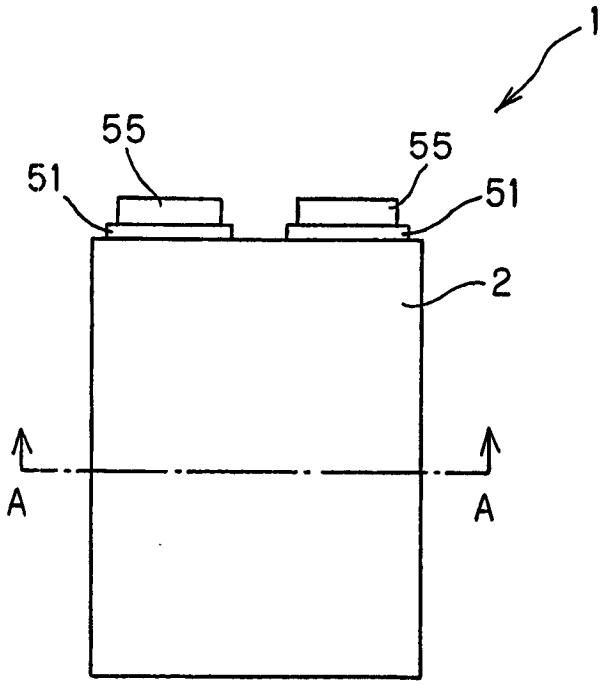

图 2

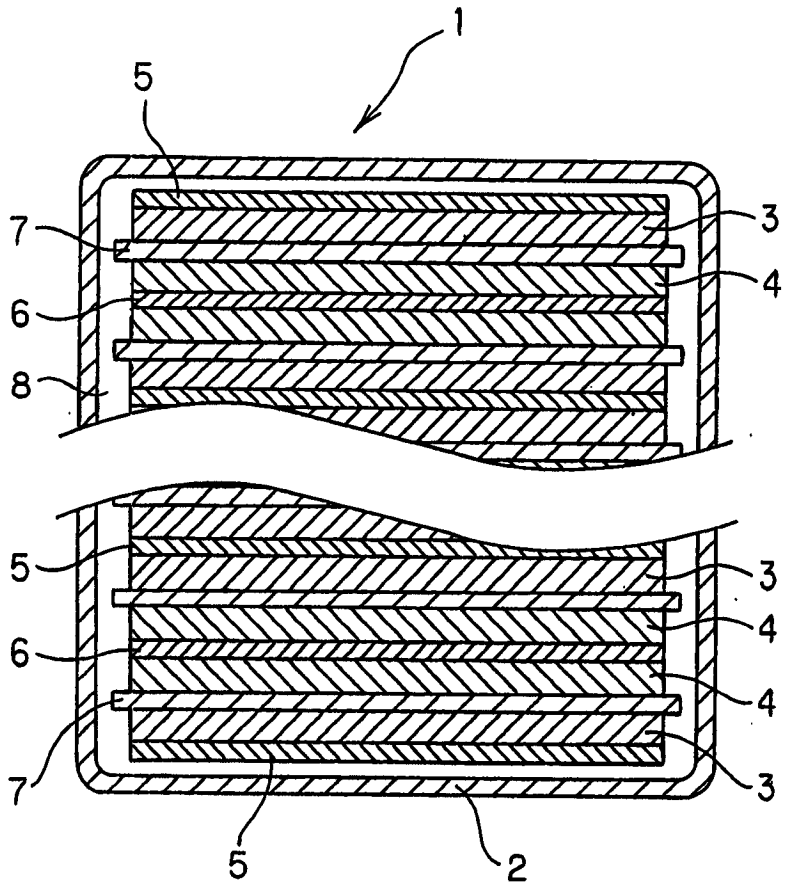

图 3