



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114830374 B

(45) 授权公告日 2025.03.28

(21) 申请号 202080086844.6

H01M 4/04 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.25

H01M 4/13 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 4/62 (2006.01)

申请公布号 CN 114830374 A

H01G 11/06 (2006.01)

H01G 11/28 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.07.29

H01G 11/30 (2006.01)

(30) 优先权数据

H01G 11/50 (2006.01)

2019-239432 2019.12.27 JP

H01G 11/86 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H01M 10/052 (2006.01)

2022.06.14

H01M 10/054 (2006.01)

H01M 10/36 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2020/049007 2020.12.25

CN 106797046 A, 2017.05.31

(87) PCT国际申请的公布数据

DE 19908532 A1, 2000.04.27

W02021/132675 JA 2021.07.01

JP 2009238636 A, 2009.10.15

(73) 专利权人 日本瑞翁株式会社

JP 2015170550 A, 2015.09.28

地址 日本东京

WO 2019187129 A1, 2019.10.03

(72) 发明人 米丸裕之

JP 2014127417 A, 2014.07.07

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

US 2011020709 A1, 2011.01.27

务所(普通合伙) 11413

US 2018287142 A1, 2018.10.04

专利代理师 杨卫萍 刘继富

审查员 司慧玲

(51) Int. Cl.

H01M 4/139 (2006.01)

权利要求书4页 说明书25页

(54) 发明名称

质上不包含有机溶剂。

电化学装置用构件的制造或再利用方法、电化学装置的制造方法、电化学装置用构件、以及电化学装置

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种电化学装置用构件的制造方法等,该制造方法在制造电化学装置时不易产生因溶剂减少、吸湿等造成的电化学装置组成的不可逆的变化的问题。本发明的电化学装置用构件的制造方法包括对具有增塑性和自支撑性的成型材料组合物实施本说明书所记载的至少一种赋形操作,上述成型材料组合物包含:至少一种填充剂(F);作为水、离子液体、或它们的混合物的增塑剂(P-S);以及聚合物(P1),实

1. 一种制造方法,为电化学装置用构件的制造方法,包括如下步骤:  
对成型材料组合物实施选自下述A组中的至少一种赋形操作的步骤;以及  
在将所述成型材料组合物赋形成期望的厚度后贴在基材上的步骤,  
所述成型材料组合物具有塑性和自支撑性,包含至少一种填充剂(F)、增塑剂(P-S)、能够被所述增塑剂(P-S)塑化的聚合物(P1)、以及被所述增塑剂(P-S)塑化但在电解液中不溶解的聚合物(P2),实质上不包含有机溶剂,  
所述增塑剂(P-S)为水、离子液体或它们的混合物,  
所述聚合物(P1)为包含环氧乙烷(EO)作为单体单元的聚合物、聚噁唑啉系聚合物、聚-N-乙烯基乙酰胺系聚合物、聚-N-乙烯基吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、或表氯醇-有机胺缩聚物,  
所述成型材料组合物中的所述增塑剂(P-S)的含量为3重量%以上,  
A组:挤出、向模具注射、拉伸、压缩成型、利用加压降低厚度、利用加压使厚度均匀化、切割、开孔、切削、弯曲为收纳于电化学装置容器中的最终形状、不同组成的成型材料组合物彼此粘贴在一起。
2. 一种制造方法,为电化学装置用构件的制造方法,包括如下步骤:  
对成型材料组合物实施选自下述A组中的至少一种赋形操作的步骤;以及  
在将所述成型材料组合物赋形成期望的厚度后贴在基材上的步骤,  
所述成型材料组合物具有塑性和自支撑性,包含至少一种填充剂(F)、增塑剂(P-S)、以及能够被所述增塑剂(P-S)塑化的聚合物(P1),实质上不包含有机溶剂,  
所述增塑剂(P-S)为水、离子液体或它们的混合物,  
所述聚合物(P1)为潮解性的聚合物,  
所述聚合物(P1)为表氯醇-有机胺缩聚物,  
所述成型材料组合物中的所述增塑剂(P-S)的含量为3重量%以上,  
A组:挤出、向模具注射、拉伸、压缩成型、利用加压降低厚度、利用加压使厚度均匀化、切割、开孔、切削、弯曲为收纳于电化学装置容器中的最终形状、不同组成的成型材料组合物彼此粘贴在一起。
3. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,所述聚合物(P1)为也能够被电解液溶剂(E-S)塑化的聚合物。
4. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述聚合物(P1)为潮解性的聚合物,所述聚合物(P1)为表氯醇-有机胺缩聚物。
5. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述聚合物(P1)为包含环氧乙烷(EO)作为单体单元的聚合物、聚噁唑啉系聚合物、聚-N-乙烯基乙酰胺系聚合物、或表氯醇-有机胺缩聚物。
6. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,所述填充剂(F)包含活性物质(A)。
7. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,所述填充剂(F)包含无机固态电解质。
8. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,所述填充剂(F)包含纤维状物质。
9. 根据权利要求8所述的制造方法,其中,所述纤维状物质具有10 $\mu\text{m}$ 以上的纤维长度。
10. 根据权利要求8所述的制造方法,其中,所述纤维状物质具有电化学装置用构件的

厚度以上的纤维长度。

11. 根据权利要求8所述的制造方法,其中,所述纤维状物质具有纳米尺寸的纤维径。

12. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,所述填充剂(F)包含选自下述B组的固体润滑剂,

B组:石墨、石墨烯、氮化硼、聚四氟乙烯(PTFE)、全氟烷氧基烷烃(PFA)、硫化钼、二硫化钨、云母、滑石、氟化石墨、氰尿酸三聚氰胺、金属皂。

13. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,所述填充剂(F)为纳米尺寸。

14. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,所述填充剂(F)在所述成型材料组合物中所占的体积分数为50体积%以上。

15. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,包括将所述聚合物(P1)不可逆地交联的步骤。

16. 根据权利要求15所述的制造方法,其中,交联的方法为热交联。

17. 根据权利要求15所述的制造方法,其中,交联的方法为UV交联。

18. 根据权利要求15所述的制造方法,其中,交联剂添加到成型材料组合物中。

19. 根据权利要求15所述的制造方法,其中,交联剂添加到电解液中。

20. 根据权利要求15所述的制造方法,其中,聚合物(P1)为自交联性聚合物。

21. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,包括通过测量构件的厚度来管理单位面积重量并进行反馈的步骤。

22. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,包括压碎由成型材料组合物形成的多条股来形成片的步骤。

23. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,包括通过从块状的成型材料组合物中削掉来得到构件的步骤。

24. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,包括从所述基材的表面和背面大致同时地粘贴所述成型材料组合物的步骤。

25. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,包括在将所述成型材料组合物贴在所述基材的表面侧后再贴在背面侧的步骤。

26. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,所述基材在与所述成型材料组合物相接的表面具有导电性涂层。

27. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,所述基材包含高分子作为主体。

28. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,在将所述成型材料组合物贴在所述基材上后,不将所述构件与所述基材一起切割或开孔。

29. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,所述构件为电极或绝缘层。

30. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,选自A组的赋形操作中的至少一次在所述成型材料组合物不与集流箔接触的状态下进行。

31. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,选自A组的赋形操作中的至少一次在所述成型材料组合物不与多孔隔膜接触的状态下进行。

32. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,

增塑剂(P-S)为水、或水和离子液体的混合物,

所述制造方法包括在将所述成型材料组合物赋形为所述构件配置于装置中时的最终

形状后、通过干燥操作除去水分制成非塑化状态的步骤。

33. 根据权利要求32所述的制造方法,其中,所述干燥操作通过真空或加热进行。

34. 根据权利要求32所述的制造方法,其中,所述干燥操作在所述成型材料组合物不与集流箔接触的状态下进行。

35. 根据权利要求32所述的制造方法,其中,所述干燥操作在所述成型材料组合物不与多孔隔膜接触的状态下进行。

36. 根据权利要求22所述的制造方法,其中,包括将已经贴在基材上的所述成型材料组合物从所述基材剥离的工序。

37. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,包括在所述成型材料组合物或进行了交联操作的成型材料组合物成为非塑化状态后、通过再次加水或加湿来恢复塑化状态的步骤。

38. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,包括使用在对所述成型材料组合物进行赋形的工艺中产生的成型材料组合物的边角料、再次制造接下来的构件的步骤。

39. 一种电化学装置用构件的再利用方法,包括在权利要求1~28中任一项所述的制造方法中、将已经贴在基材上的成型材料组合物从基材剥离的工序。

40. 一种电化学装置用构件的再利用方法,包括在权利要求1~36中任一项所述的制造方法中在所述成型材料组合物成为非塑化状态后、通过再次加水或加湿来恢复塑化状态的步骤。

41. 一种电化学装置用构件的再利用方法,包括在权利要求1~36中任一项所述的制造方法中使用在对所述成型材料组合物进行赋形的工艺中产生的成型材料组合物的边角料、再次制造接下来的构件的步骤。

42. 一种制造方法,为电化学装置的制造方法,包括通过权利要求1~41中任一项所述的方法得到构件的步骤。

43. 根据权利要求42所述的制造方法,其中,所述聚合物(P1)为也能够被电解液溶剂(E-S)塑化的聚合物。

44. 根据权利要求42或43所述的制造方法,其中,所述成型材料组合物还包含被所述增塑剂(P-S)塑化但在电解液中不溶解的聚合物(P2)。

45. 根据权利要求42或43所述的制造方法,其中,交联剂添加到电解液中。

46. 一种电化学装置用构件,其是通过权利要求1~41中任一项所述的方法来得到的。

47. 根据权利要求46所述的电化学装置用构件,其为电极或绝缘层。

48. 一种电化学装置,其包含权利要求46或47所述的电化学装置用构件。

49. 一种电化学装置,其包含通过权利要求1~41中任一项所述的方法得到的电极和与所述电极相对的对电极,所述对电极包含选自碱金属、碱土金属、金属铝和银中的至少一种。

50. 根据权利要求48或49所述的电化学装置,其中,所述电化学装置是载体离子为碱金属离子、碱土金属离子、铝离子、银离子、有机氮阳离子和卤化物阴离子中的至少任一种的含水系电化学装置。

51. 根据权利要求48或49所述的电化学装置,其中,所述电化学装置为非水系电化学装置。

52. 根据权利要求51所述的电化学装置,其中,所述电化学装置是载体离子为碱金属离子、碱土金属离子、铝离子、银离子、有机氮阳离子和卤化物阴离子中的至少任一种的非水系的电化学装置。

## 电化学装置用构件的制造或再利用方法、电化学装置的制造方法、电化学装置用构件、以及电化学装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电化学装置用构件的制造或再利用方法、电化学装置的制造方法、电化学装置用构件、以及电化学装置。

### 背景技术

[0002] 一直以来,在锂一次电池等一次电池;锂离子二次电池、锂金属二次电池、钠离子二次电池、钾离子二次电池、镁二次电池、铝二次电池等非水系二次电池;空气电池;染料敏化型太阳能电池等太阳能电池;双电层电容器、锂离子电容器等电容器;电致变色显示装置;电化学发光元件;双电层晶体管;电化学致动器等电化学装置中,使用着包含活性物质的电极。

[0003] 而且,在例如专利文献1中记载了所要解决的技术问题是提供一种使活性物质颗粒与溶液的接触面积均匀的电极糊,还记载了制造电极糊的方法,即,使用进行了化学干燥的材料,将活性物质固体颗粒成分与液体不挥发性增塑剂成分和挥发性无水粉碎溶剂混合来形成浆料,粉碎浆料直至粒径和粒径分布达到期望的值,除去挥发性无水粉碎溶剂,由此制造电极糊。

[0004] 此外,在例如专利文献2中记载了非水电池用正极板的制造方法:将包含二氧化锰等活性物质粉末、由在未烧结状态被纤维化而形成结合网的氟树脂构成的粘结剂、以及由聚环氧乙烷构成的粘性剂的溶液为主体的糊涂覆于极板芯体,然后,在上述聚环氧乙烷的分解温度以下的温度进行热处理,除去水分。

[0005] 进而,在例如专利文献3中记载了包含离子性物质和由含有高沸点有机化合物的有机化合物构成的增塑剂的电化学装置用电解质组合物、以及包含将混合该电化学装置用电解质组合物和电极活性物质而得到的混合物成型所得到的电极复合材料层的电化学装置用电极、以及它们的制造方法。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平10-334886号公报;

[0009] 专利文献2:日本特开昭61-91861号公报;

[0010] 专利文献3:日本特开2019-114390号公报。

### 发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 专利文献1和3所记载的技术是将在电解液中混炼了活性物质而成的成型材料(糊、浆料、混合物)涂敷在集流体或在集流体上成型、以电解液中的非水系有机溶剂不完全挥发的方式制造电极。然而,在这样的制造方法中,存在如下问题:当在成型加工中为开放环境时,在挥发了必要量以上的非水系有机溶剂的情况下,难以补充挥发部分的有机溶剂,

此外在发生吸湿的情况下,难以除去吸湿的水分,因此品质一旦发生变化就难以恢复,为了得到稳定的生产、稳定的装置性能,必须对挥发量进行管理。此外,在制造电极的过程中,在不进行适当地管理的情况下,还存在操作人员暴露于挥发的非水系有机溶剂中的风险,这也是一个问题。

[0013] 此外,专利文献2所记载的技术虽然研究了对于锂一次电池用正极的制造的应用性,但没有研究对于用于锂离子二次电池等其他电池的构件的制造的应用性。此外,专利文献2所记载的技术也没有研究构件随着制造过程中的溶剂量的变动而产生的品质变化、品质的恢复。特别是与一次电池相比,二次电池的电极的单位面积重量精度(例如电极的厚度、电极的表面粗糙度的精度)更为重要,但专利文献2所记载的技术没有研究电极的单位面积重量精度。此外,也没有通过赋形操作来形成构件。

[0014] 因此,本发明的目的在于提供一种电化学装置用构件的制造方法等,该制造方法在制造电化学装置时,不易产生因溶剂减少、吸湿等造成的电化学装置组成的不可逆的变化问题。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明人为了实现上述目的进行了深入研究,结果发现,通过对如下的成型材料组合物实施规定的赋形操作,能够制造在制造过程中不可逆的品质变化得以被抑制的电化学装置用构件,以至完成了本发明,上述成型材料组合物包含填充剂、作为水、离子液体、或它们的混合物的增塑剂以及聚合物,实质上不包含有机溶剂,具有塑性和自支撑性,聚合物能够被增塑剂塑化。

[0017] 即,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明的电化学装置用构件的制造方法的特征在于,包括对成型材料组合物实施选自下述A组中的至少一种赋形操作,

[0018] 上述成型材料组合物具有塑性和自支撑性,包含至少一种填充剂(F)、作为水、离子液体、或它们的混合物的增塑剂(P-S)以及聚合物(P1),实质上不包含有机溶剂,

[0019] [A组:挤出、向模具注射、拉伸、压缩成型、利用加压降低厚度、利用加压使厚度均匀化、切割、开孔、切削、弯曲为收纳于电化学装置容器中的最终形状、不同组成的成型材料组合物彼此粘贴在一起]。

[0020] 如果使用像这样制造的电化学装置用构件制造电化学装置(例如,电极),则能够抑制在制造电化学装置时因溶剂减少、吸湿等造成的电化学装置组成的不可逆的变化。

[0021] 聚合物(P1)可以为也能够被电解液溶剂(E-S)塑化的聚合物。此外,聚合物(P1)可以为潮解性的聚合物。聚合物(P1)优选为包含环氧乙烷(E0)作为单体单元的聚合物、聚噁唑啉系聚合物、聚-N-乙烯基乙酰胺系聚合物、或表氯醇-有机胺缩聚物。

[0022] 填充剂(F)可以包含活性物质(A)。此外,填充剂(F)可以包含无机固态电解质。此外,填充剂(F)可以包含纤维状物质。此外,填充剂(F)可以包含固体润滑剂。

[0023] 纤维状物质可以具有10 $\mu\text{m}$ 以上的纤维长度。此外,纤维状物质可以具有电化学装置用构件的厚度以上的纤维长度。此外,纤维状物质可以具有纳米尺寸的纤维径。

[0024] 固体润滑剂可以选自下述B组。

[0025] [B组:石墨、石墨烯、氮化硼、聚四氟乙烯(PTFE)、全氟烷氧基烷烃(PFA)、硫化钼、二硫化钨、云母、滑石、氟化石墨、氰尿酸三聚氰胺、金属皂]。

[0026] 填充剂(F)可以为纳米尺寸。填充剂(F)在成型材料组合物中所占的体积分数可以

为50体积%以上。

[0027] 成型材料组合物还可以包含能够被增塑剂 (P-S) 塑化但在电解液中不溶解的聚合物 (P2)。

[0028] 本发明的电化学装置用构件的制造方法可以包括将聚合物 (P1) 不可逆地交联。交联的方法可以为热交联。此外,交联的方法可以为UV交联。此外,交联剂可以添加到成型材料组合物中。此外,交联剂可以添加到电解液中。此外,聚合物 (P1) 可以为自交联性聚合物。

[0029] 本发明的电化学装置用构件的制造方法可以包括通过测量构件的厚度来管理单位面积重量并进行反馈。此外,本发明的电化学装置用构件的制造方法可以包括压碎由成型材料组合物形成的多条股来形成片。此外,本发明的电化学装置用构件的制造方法可以包括通过从块状的成型材料组合物中削掉来得到构件。

[0030] 此外,本发明的电化学装置用构件的制造方法可以包括将成型材料组合物贴在基材上的步骤。本发明的电化学装置用构件的制造方法可以包括在将成型材料组合物赋形成期望的厚度后贴在基材上的步骤。此外,本发明的电化学装置用构件的制造方法可以包括将成型材料组合物大致同时地贴在基材的表面和背面上的步骤。此外,本发明的电化学装置用构件的制造方法包括在将成型材料组合物贴在基材的表面侧后也贴在背面侧的步骤。基材可以在与成型材料组合物相接的表面具有导电性涂层。此外,基材可以包含高分子作为主体。在本发明的电化学装置用构件的制造方法中,在将成型材料组合物贴在基材上后,可以不将构件与基材一起切割或开孔。

[0031] 构件可以为电极或绝缘层。

[0032] 选自A组的赋形操作中的至少一次可以在成型材料组合物不与集流箔接触的状态下进行。此外,选自A组的赋形操作中的至少一次可以在成型材料组合物不与多孔隔膜接触的状态下进行。

[0033] 在增塑剂 (P-S) 为水、或水与离子液体的混合物的情况下,本发明的电化学装置用构件的制造方法可以包括在将成型材料组合物赋形成构件配置于装置中时的最终形状后、通过干燥操作除去水分制成非塑化状态的步骤。干燥操作可以通过真空或加热进行。此外,干燥操作可以在成型材料组合物不与集流箔接触的状态下进行。此外,干燥操作可以在成型材料组合物不与多孔隔膜接触的状态下进行。

[0034] 本发明的电化学装置用构件的制造方法可以包括将已经贴在基材上的成型材料组合物从基材剥离的工序。此外,本发明的电化学装置用构件的制造方法可以包括在成型材料组合物或进行了交联操作的成型材料组合物成为非塑化状态后、通过再次加水或加湿来恢复塑化状态的步骤。此外,本发明的电化学装置用构件的制造方法可以包括使用在对成型材料组合物进行赋形的工艺中产生的成型材料组合物的边角料再次制造接下来的构件的步骤。

[0035] 此外,本发明的电化学装置用构件的再利用方法包括在上述的电化学装置用构件的制造方法中将已经贴在基材上的成型材料组合物从基材剥离的工序。在其他实施方式中,包括在上述的电化学装置用构件的制造方法中在成型材料组合物成为非塑化状态后通过再次加水或加湿来恢复塑化状态的步骤。进而,在其他实施方式中,包括在上述的电化学装置用构件的制造方法中使用在对成型材料组合物进行赋形的工艺中产生的成型材料组合物的边角料再次制造接下来的构件的步骤。

[0036] 本发明中使用的成型材料组合物由于能够抑制在制造电化学装置时因溶剂减少、吸湿等造成的电化学装置组成的不可逆的变化,所以电化学装置用构件能够再利用而品质不会发生变化。

[0037] 本发明的电化学装置的制造方法包括通过上述的制造方法或再利用方法得到构件的步骤。

[0038] 在本发明的电化学装置的制造方法中,聚合物(P1)可以为也能够被电解液溶剂(E-S)塑化的聚合物。此外,在本发明的电化学装置的制造方法中,成型材料组合物还可以包含能够被增塑剂(P-S)塑化但在电解液中不溶解的聚合物(P2)。此外,在本发明的电化学装置的制造方法中,交联剂可以添加到电解液中。

[0039] 本发明的电化学装置用构件是通过上述的制造方法或再利用方法得到的。电化学装置用构件可以为电极或绝缘层。

[0040] 本发明的电化学装置包含上述的电化学装置用构件。

[0041] 本发明的电化学装置可以包含通过上述的制造方法或再利用方法得到的电极和与该电极相对的对电极,该对电极可以包含选自碱金属、碱土金属、金属铝和银中的至少一种。

[0042] 本发明的电化学装置可以为载体离子为碱金属离子、碱土金属离子、铝离子、银离子、有机氮阳离子、以及卤化物阴离子、双(氟甲磺酰基)酰亚胺双(三氟甲磺酰基)酰亚胺阴离子、三氟甲磺酸阴离子中的至少任一种的含水系电化学装置。作为含水系电化学装置,可举出例如在电解液中包含水分的电化学装置(例如,含水系锂离子二次电池、锰锌一次电池等含水系电池)。

[0043] 本发明的电化学装置可以为非水系电化学装置。此外,本发明的电化学装置可以为载体离子为碱金属离子、碱土金属离子、铝离子、银离子、有机氮阳离子、以及卤化物阴离子、双(氟甲磺酰基)酰亚胺双(三氟甲磺酰基)酰亚胺阴离子、三氟甲磺酸阴离子中的至少任一种的非水系电化学装置。作为非水系电化学装置,可举出例如电解液溶解在有机溶剂中的不包含水分的电化学装置(例如,非水系锂离子二次电池、锂一次电池、锰锂一次电池等非水系电池)。

[0044] 发明效果

[0045] 根据本发明,能够提供一种在制造电化学装置时不易产生因溶剂减少、吸湿等造成的电化学装置组成的不可逆的变化的问题的电化学装置用构件的制造方法和再利用方法。

[0046] 此外,根据本发明,能够提供一种在制造电化学装置时不易产生因溶剂减少、吸湿等造成的电化学装置组成的不可逆的变化的问题的电化学装置用构件和使用了该电化学装置用构件的电化学装置。

## 具体实施方式

[0047] 本发明的电化学装置用构件的制造方法和再利用方法没有特别限定,能够在制造或再利用用于例如下述电化学装置的构件时使用:锂一次电池、锰一次电池(例如,锰锌一次电池、锰锂一次电池)等非水系或含水系一次电池;锂离子二次电池(非水系、含水系)、锂金属二次电池、钠离子二次电池、钾离子二次电池、镁二次电池、铝二次电池等非水系或含

水系二次电池;空气电池;染料敏化太阳能电池等太阳能电池;双电层电容器、锂离子电容器等电容器;电致变色显示装置;电化学发光元件;双电层晶体管;电化学致动器等。

[0048] 此外,本发明的电化学装置用构件可以通过本发明的电化学装置用构件的制造方法或再利用方法来制造或再利用。

[0049] 此外,本发明的电化学装置可以使用本发明的电化学装置用构件。

[0050] 另外,上述的电化学装置优选为非水系二次电池,更优选为锂离子二次电池。

[0051] (电化学装置用构件的制造方法)

[0052] 本发明的电化学装置用构件的制造方法包括对成型材料组合物实施选自下述A组中的至少一种赋形操作的步骤,

[0053] 上述成型材料组合物具有塑性和自支撑性,包含至少一种填充剂(F)、作为水、离子液体或它们的混合物的增塑剂(P-S)以及聚合物(P1),实质上不包含有机溶剂。优选聚合物(P1)能够被增塑剂(P-S)塑化。

[0054] [A组:挤出、向模具注射、拉伸、压缩成型、利用加压降低厚度、利用加压使厚度均匀化、切割、开孔、切削、弯曲为收纳于电化学装置容器中的最终形状、不同组成的成型材料组合物彼此粘贴在一起]。

[0055] <成型材料组合物>

[0056] “成型材料组合物”是指用于形成电化学装置用构件的半固体状的材料。成型材料组合物能够通过实质上不包含有机溶剂的条件下混合上述的至少一种填充剂(F)、增塑剂(P-S)和聚合物(P1)、以及任意追加的成分来得到。这些成分可以同时混合,也可以依次混合,不限制添加构成成型材料组合物的成分的顺序。混合操作可以使用间歇式混合机、连续式混炼机,也可以并用两者。聚合物可以作为粉添加,也可以作为溶解在溶剂中的溶液添加。从均匀地分散的观点出发,优选先混合粉末状的材料彼此。混合操作没有特别限定,能够使用例如多轴挤出机、珠磨机、辊式混炼机、密闭型混炼机(例如,捏合机、班伯里混炼机、行星搅拌机等)、高速搅拌混合机(例如,亨舍尔混合机、咖啡碾(coffee mill)等)、旋转制粒机、流化床制粒机等已知的混合装置来进行。混合的操作温度优选聚合物(P1)的熔点以下,通常优选室温以下(35°C以下)。混合的操作温度优选增塑剂(P-S)的凝固点以上,通常优选0°C以上。当成型材料组合物为粉体时,其细微的粉末进入电化学装置(例如,电池)的内部、制造装置的内部的风险提高,因此本发明的成型材料组合物以粘土状(混合物状)形式来操作。

[0057] 在本发明中使用的成型材料组合物具有塑性和自支撑性。在本说明书中,成型材料组合物“具有塑性”是指在25°C的条件下,将一块成型材料组合物分割成2个以上的部分后也能够合并成为一块。在本说明书中,“具有自支撑性”是指具有对静置时和空间移动时因自重导致的变形、倒塌的耐性,可维持形状,即,是指将材料历经长时间静置时可维持形状而不受自重等的影响、且能够在维持形状的状态下在空中移动。具体而言,“具有自支撑性”是指:在25°C的条件下,至少能够调节形状成 $10 \times 10 \times 2\text{mm}$ 的片,在将片静置在平整的台上时不流动,历经至少1小时以上形状不变化,用 $1/10\text{cm}^2$ 以下的面积的镊子从片的端部夹住该片能够提起。可以说越是能够以更大的面积、更薄的厚度提起,则具有越高的自支撑性。

[0058] <填充剂(F)>

[0059] 填充剂(F)是指形成电化学装置用构件的固体状物质。填充剂(F)通常为粒状或粉末状。填充剂(F)可以优选为至少具有比构件厚度小的短径的固体状物质。作为填充剂(F),可举出例如活性物质(A)、无机固态电解质、纤维状物质、固体润滑剂、导电材料(例如,导电性碳)、补强材料、输出提高剂、阻燃剂、气体产生剂、提高电阻的塑料颗粒、其他没有特别功能的单纯的填料。填充剂(F)的这些分类是基于功能、用途、物性等的分类,相同的物质可以重复地属于多个分类。

[0060] 在填充剂为颗粒状的情况下,当减小粒径时,比表面积增大,凝聚力变强,因此优选。作为填充剂(F),尤其优选使用纳米尺寸(最大径小于 $1\mu\text{m}$ )的填充剂,更优选使用体积平均粒径为 $100\text{nm}$ 以上且 $900\text{nm}$ 以下的填充剂。如果使用纳米尺寸的填充剂,则与电解质的接触界面面积变大,因此能够形成强度优异的构件(例如,电极),并且能够形成可良好地进行电化学反应的构件(例如,电极)。填充剂的径优选比构件自身的厚度小,但是即使在长径比构件自身的厚度大的情况下,如果短径比构件的厚度小,则由于可以横向取向,所以也能够使用。

[0061] 另外,在本发明中,颗粒状的填充剂的体积平均粒径能够根据JIS K8825进行测定。

[0062] 而且,成型材料组合物中的填充剂(F)的含有比例优选为50体积%以上,更优选为60体积%以上。如果填充剂(F)的含有比例为上述下限值以上,则能够形成可以制作具有高功能(例如,高容量)的电化学装置的构件(例如,电极)。

[0063] 在不进行成型材料组合物的交联的情况下,构件(例如,电极、隔板)中的固体成分的含量多的一者自支撑性变高,因此优选。成型材料组合物中的固体成分的含量优选为40vol%以上、50vol%以上、60vol%以上、70vol%以上。当成型材料组合物中的固体成分的含量大于80vol%时,塑性变差,所以优选80vol%以下。在装置是蓄电元件的情况下,从能量密度的观点出发,优选活性物质密度高的一者。

[0064] <活性物质(A)>

[0065] 作为活性物质(A),没有特别限定,能够使用对应于电化学装置的种类的任意的活性物质。成型材料组合物所包含的活性物质(A)可以仅由一种活性物质构成,也可以是两种以上的活性物质的混合物。

[0066] 作为活性物质(A),可举出例如电极活性物质(在电化学装置用构件为电极的情况下)。

[0067] <电极活性物质>

[0068] 在电化学装置用构件为电极的情况下,电极包含电极活性物质作为活性物质(A)。作为电极活性物质,能够使用与使用所制造的电极的电化学装置的种类相对应的电极活性物质。作为一个例子,在电化学装置为电池(例如,锂离子二次电池(非水系、含水系)等非水系或含水系二次电池、锂一次电池、锰一次电池(锰锌一次电池、锰锂一次电池)等非水系或含水系一次电池)的情况下,作为电极活性物质,没有特别限定,能够使用以下的电极活性物质。

[0069] <正极活性物质>

[0070] 作为可配合于电池(例如,锂离子二次电池(非水系、含水系)等非水系或含水系二次电池、锂一次电池、锰一次电池(锰锌一次电池、锰锂一次电池)等非水系或含水系一次电

池)的正极的正极复合材料层的正极活性物质,能够使用例如含有过渡金属的化合物例如过渡金属氧化物、过渡金属硫化物、锂和过渡金属的复合金属氧化物、或单质硫、氧化还原活性的有机化合物等。另外,作为过渡金属,可举出例如Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo等。

[0071] 具体而言,作为正极活性物质,没有特别限定,可举出:含锂钴氧化物(LiCoO<sub>2</sub>)、锰酸锂(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、含锂镍氧化物(LiNiO<sub>2</sub>)、Co-Ni-Mn的含锂复合氧化物、Ni-Mn-Al的含锂复合氧化物、Ni-Co-Al的含锂复合氧化物、橄榄石型磷酸铁锂(LiFePO<sub>4</sub>)、橄榄石型磷酸锰锂(LiMnPO<sub>4</sub>)、Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (0 < X < 2) 所表示的锂过量的尖晶石化合物、Li[Ni<sub>0.17</sub>Li<sub>0.2</sub>Co<sub>0.07</sub>Mn<sub>0.56</sub>]<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>、MOF(Metal-Organic-Framework,金属有机骨架)、苯醌、二氧化锰等。

[0072] 另外,上述的正极活性物质可以单独使用一种,也可以组合2种以上使用。

[0073] <负极活性物质>

[0074] 作为可配合于电池(例如,锂离子二次电池(非水系、含水系)等非水系或含水系二次电池、锂一次电池、锰一次电池(锰锌一次电池、锰锂一次电池)等非水系或含水系一次电池)的负极的负极复合材料层的负极活性物质,可举出例如碳系负极活性物质、金属系负极活性物质、以及将它们组合的负极活性物质等。

[0075] 在此,碳系负极活性物质是指能够插入(也称为“掺杂”)锂、以碳为主要骨架的活性物质。而且,作为碳系负极活性物质,具体而言,可举出:焦炭、中间相炭微球(MCMB)、中间相沥青系碳纤维、热解气相生长碳纤维、酚醛树脂烧结体、聚丙烯腈系碳纤维、准各向同性碳、糠醇树脂烧结体(PFA)以及硬碳等碳质材料;以及天然石墨和人造石墨等石墨材料。

[0076] 此外,金属系负极活性物质是指包含金属的活性物质,通常是指在结构中包含能够插入锂的元素、在插入锂的情况下的每单位质量的理论电容量为500mAh/g以上的活性物质。而且,作为金属系活性物质,可举出例如锂金属、能够形成锂合金的单质金属(例如,Ag、Al、Ba、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Mg、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Sr、Zn、Ti等)及它们的氧化物、硫化物、氮化物、硅化物、碳化物、磷化物、草酸盐、甲酸盐等。进而,能够举出钛酸锂等氧化物。

[0077] 另外,上述的负极活性物质可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0078] <绝缘层用的填充剂>

[0079] 在电化学装置用构件为绝缘性构件(例如隔板)的情况下,绝缘性构件可以包含绝缘层用的填充剂。作为绝缘层用的填充剂,能够使用对应于使用所制造的绝缘层的电化学装置的种类的绝缘层用的填充剂。作为绝缘层用的填充剂,能够从除了具有导电性的物质(导电材料)以外的物质中任意地选择,例如,可以从单纯的填料、固态电解质、纤维状物质、固体润滑剂、补强材料、输出提高剂、阻燃剂、气体产生剂、提高电阻的塑料等中选择一种或组合选择一种以上。至少包含一种耐热性高的物质较好。即使加入导电材料如果是作为绝缘层不显现导电性的量的话也可以。作为一个例子,在电化学装置为锂离子二次电池的情况下,作为绝缘层用的填充剂,只要不是导电材料,则没有特别限定,可举出在电化学装置的使用环境下稳定地存在、电化学稳定的由无机材料构成的颗粒(即,非导电性无机颗粒)和由有机材料构成的颗粒(即,非导电性有机颗粒)。尤其优选非导电性无机颗粒。作为非导电性无机颗粒的优选的例子,可举出单纯的填料之中除了具有导电性的物质(导电材料)以外的物质。

[0080] <固态电解质>

[0081] 从期待提高离子传导性的观点出发,成型材料组合物可以包含无机固态电解质作为填充剂(F)。无机固态电解质可以为例如离子传导性陶瓷。作为无机固态电解质,可举出例如Li-Ge-P-S系导体(例如, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ )、Li-Si-P-S-Cl系导体(例如, $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{10.3}$ )、Li-La-Zr-O系导体(例如, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) (以上为锂离子导体)、 $\beta$ -氧化铝(钠离子导体)、Rb-Cu-I-C系导体(例如, $\text{RbCu}_4\text{I}_{1.75}\text{C}_{13.25}$ )等铜离子导体、Ag-I-W-O系导体(例如, $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ )等银离子导体等。

[0082] <纤维状物质>

[0083] 当加入纤维状物质时,其在无机颗粒等填充剂间桥联,帮助成型材料组合物聚集,实现提高电化学装置用构件(例如电极)强度的效果,从上述观点出发,成型材料组合物还可以包含纤维状物质作为填充剂(F)。作为纤维状物质,优选至少具有构件厚度以下的纤维径的、长径比为100以上的物质。作为纤维状物质,可举出例如碳、金属、塑料、天然高分子、陶瓷等的纤维。其中,优选具有1 $\mu\text{m}$ 以下的纤维径的纳米纤维,优选纳米尺寸(最大径小于1 $\mu\text{m}$ )。作为具有这样的纤维径的纳米纤维,可举出例如碳纳米管(CNT)、碳纳米纤维、纤维素纳米纤维、聚四氟乙烯(PTFE)、陶瓷纳米纤维。纤维状物质的纤维长度没有特别限定,从将填充剂彼此接合的观点出发,可以为例如10 $\mu\text{m}$ 以上、优选为20 $\mu\text{m}$ 以上、更优选为50 $\mu\text{m}$ 以上,从原材料的处理性的观点出发,可以为例如5cm以下、优选为1cm以下、更优选为1mm以下。此外,从使纤维沿面方向取向从而使拉伸强度提高的观点出发,纤维状物质的纤维长度优选为电化学装置用构件(例如电极)的厚度以上。

[0084] 当加入过多纤维状物质时,电极密度变低,因此纤维状物质的量相对于成型材料组合物整体可以优选为8质量份以下、更优选为5质量份以下、进一步优选为3质量份以下。虽然也存在仅将PTFE作为粘结剂制作电极的现有技术,但是需要10重量份以上这样大量的PTFE,而且电极的密度也容易变低。在本发明中,将活性物质、导电性颗粒等填充剂彼此凝聚的力以被塑化了的聚合物的粘合性为主,所以纤维状物质起到辅助的作用,不需要大量的添加。

[0085] <固体润滑剂>

[0086] 从顺利地进行成型加工、以少的力加工成型材料组合物的观点出发,成型材料组合物也可以包含固体润滑剂作为填充剂(F)。作为固体润滑剂,可举出例如下述B组所列举的固体润滑剂。

[0087] [B组:石墨、石墨烯、氮化硼、聚四氟乙烯(PTFE)、全氟烷氧基烷烃(PFA)、硫化钼、二硫化钨、云母、滑石、氟化石墨、氰尿酸三聚氰胺、金属皂]。

[0088] 作为金属皂,可举出例如:硬脂酸镁、月桂酸镁、棕榈酸镁、硬脂酸钙、油酸钙、月桂酸钙、12-羟基硬脂酸钙、褐煤酸钙、硬脂酸钡、油酸钡、月桂酸钡、花生酸钡、山萘酸钡、硬脂酸锌、油酸锌、月桂酸锌、硬脂酸锂。

[0089] 固体润滑剂相对于成型材料组合物的浓度没有特别限定,从显现润滑性的观点出发,可以为例如0.5重量%以上、优选为1重量%以上、更优选为2重量%以上,从提高活性物质、绝缘层填充剂的比率的观点出发,可以为例如5重量%以下、优选为8重量%以下、更优选为10重量%以下。

[0090] <导电材料>

[0091] 从提高电极的导电性的观点出发,成型材料组合物可以包含导电材料作为填充剂

(F)。作为导电材料,可举出例如导电性碳(例如石墨(graphite)、膨胀石墨、石墨烯、乙炔黑、科琴黑(注册商标)、碳纳米角、富勒烯、CNT)、金属粉末(例如铝、锌、铁、铜、银、金、镍、钛)。导电材料相对于成型材料组合物的浓度没有特别限定,从显现导电性的观点出发,可以为例如1重量%以上、优选为3重量%以上、更优选为5重量%以上,从提高活性物质的比率的观点出发,可以为例如25重量%以下、优选为20重量%以下、更优选为15重量%以下。

[0092] <补强材料>

[0093] 从赋予电化学装置补强性的观点出发,成型材料组合物可以包含补强材料作为填充剂(F)。作为补强材料,可举出例如长径比大的晶须。

[0094] <输出提高剂>

[0095] 从提高电化学装置的输出的观点出发,成型材料组合物可以包含输出提高剂作为填充剂(F)。作为输出提高剂,可举出例如赋予离子解离辅助的填料、赋予电化学装置输出的填料。作为赋予离子解离辅助的填料,可举出例如纳米填料(例如二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛)。此外,作为赋予电化学装置输出的填料,可举出例如钛酸钡等铁电体。

[0096] <阻燃剂>

[0097] 从提高电化学装置的安全性的观点出发,成型材料组合物可以包含阻燃剂作为填充剂(F)。作为阻燃剂,可举出例如:红磷、氢氧化铝、氢氧化镁、铋系(例如三氧化二铋)、次磷酸(Hypophosphite Acid)金属盐、环磷腈低聚物、聚磷腈、脂肪族磷酸酰胺化物(例如DAIGUARD-850:大八化学工业)、氯化石蜡(例如EMPARA70:Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.)、氰尿酸三聚氰胺。阻燃剂相对于成型材料组合物的浓度没有特别限定,从显现阻燃性的观点出发,可以为例如5重量%以上、优选为8重量%以上、更优选为10重量%以上,从不妨碍电化学装置的工作的观点出发,可以为例如25重量%以下、优选为20重量%以下、更优选为15重量%以下。

[0098] <气体产生剂>

[0099] 从赋予在电化学装置异常发热时产生气体而提高电极电阻的效果从而提高安全性的观点出发,成型材料组合物可以包含气体产生剂(具有在异常发热时产生气体而提高电极电阻的效果)作为填充剂(F)。作为气体产生剂,可举出例如三聚氰胺、氰尿酸三聚氰胺、碳酸铵、氯化铵、碳酸氢钠、OBSH。

[0100] <提高电阻的塑料颗粒>

[0101] 从赋予在电化学装置异常发热时熔融而提高电极电阻的效果从而提高安全性的观点出发,成型材料组合物可以包含提高电阻的塑料颗粒作为填充剂(F)。作为提高电阻的塑料颗粒,可举出例如聚乙烯、聚丙烯。

[0102] <单纯的填料>

[0103] 成型材料组合物可以包含其他没有特别功能的单纯的填料作为填充剂(F)。在单纯的填料之中,由不具有导电性的物质构成的填料也能够用作绝缘层用的填充剂。作为既能够用作单纯的填料、又能够用作绝缘层用的填充剂的填料,可举出例如:氧化铝(alumina、 $Al_2O_3$ )、氧化铝的水合物(勃姆石、 $AlOOH$ )、三水铝石( $Al(OH)_3$ )、氧化硅、氧化镁(magnesia)、氢氧化镁、氧化钙、氧化钛(titania)、钛酸钡( $BaTiO_3$ )、 $ZrO$ 、二氧化硅、氧化铝-二氧化硅复合氧化物等无机氧化物颗粒;氮化铝、氮化硼等氮化物颗粒;硅、金刚石等共价键晶体颗粒;硫酸钡、氟化钙、氟化钡等难溶性离子晶体颗粒;滑石、蒙脱石等粘土微粒

等。在它们中,从使耐热性提高的观点出发,作为单纯的填料,优选由氧化铝构成的颗粒(氧化铝颗粒)、由勃姆石构成的颗粒(勃姆石颗粒)、由氧化钛构成的颗粒(氧化钛颗粒)以及由硫酸钡构成的颗粒(硫酸钡颗粒),更优选氧化铝颗粒、勃姆石颗粒以及硫酸钡颗粒,进一步优选氧化铝颗粒和硫酸钡颗粒。

[0104] 另外,这些颗粒可以根据需要实施元素置换、表面处理、固溶体化等。此外,这些颗粒可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0105] <填充剂(F)的选择>

[0106] 作为填充剂(F)的选择,可以期待有助于制造电化学装置用构件时的生产效率或安全性的提高、电化学装置用构件的性能或安全性的提高、品质的稳定化等效果来选择。作为期待离子传导性提高的填料,可以选择例如上述的无机固态电解质。此外,作为赋予电化学装置补强性的填料,可以选择上述的补强材料。此外,作为赋予电化学装置阻燃性的填料,可以选择例如上述的阻燃剂。此外,作为使电化学装置的输出提高的填料,可以选择例如上述的输出提高剂(例如,赋予离子解离辅助的填料、赋予电化学装置输出的填料)。此外,作为赋予在电化学装置异常发热时产生气体而提高电极电阻的效果的填料,可以选择例如上述的气体产生剂。此外,作为具有在电化学装置异常发热时熔融而提高电极电阻的效果的填料,可以选择例如上述的塑料颗粒。此外,作为提高电极的导电性的填料,可以选择例如上述的导电材料。此外,作为具有使成型加工顺利地进行、能够以少的力加工成型材料组合物的效果的填料,可以选择例如上述的固体润滑剂。

[0107] <追加的成分>

[0108] 在本发明中使用的成型材料组合物还可以包含能够被增塑剂(P-S)塑化但在电解液中不溶解的第二聚合物(P2)。此外,在本发明中使用的成型材料组合物还可以包含其他追加的成分。作为追加的成分,可举出例如交联剂。

[0109] <聚合物>

[0110] 成型材料组合物所包含的“聚合物”(聚合物(P1)、聚合物(P2))是指重均分子量为1万以上的分子。作为在本发明中使用的聚合物的主链,可举出例如芳香环、糖链、肽链、碳酸酯链、亚甲基链、聚醚链、在主链包含氮的链、或者它们的复合等。为了制造柔软的电化学装置用构件,从赋予成型材料组合物柔软性的观点出发,在本发明中使用的聚合物的主链优选非纤维素性的糖链、肽链、亚甲基链、聚醚链、聚乙烯亚胺链,最优选亚甲基链、聚醚链、在主链包含氮的链。作为与在本发明中使用的聚合物的主链结合的取代基或侧链,可举出例如氰基、羟基、羧酸、羧酸盐、链状酯、环状酯、链状酰胺、环状酰胺、吡啶基、咪唑基、聚醚链、胺、铵、有机铵等,一种聚合物中可以具有多种取代基或侧链。从调节在增塑剂或电解液中的溶解性的观点出发,在本发明中使用的聚合物的取代基或侧链可以适当选择。例如,如果增多极性基团,则成为水溶性,如果减少极性基团,则成为非水溶性。此外,可以参考SP值来设计。

[0111] 从给予聚合物溶液粘性的观点出发,重均分子量优选高的一者,优选为5万以上,更优选为10万以上。另一方面,当分子量过高的成分多时,成型物的表面有可能粗糙或成型速度有可能降低,因此优选大于1000万的成分为聚合物溶液总体的5重量%以下,更优选大于500万的成分为聚合物溶液总体的5重量%以下。

[0112] 作为聚合物(聚合物(P1)、聚合物(P2))的具体例,可举出:聚环氧乙烷、聚丙烯酸

钠、聚丙烯酸锂、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚-N-乙基吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚噁唑啉、聚丙烯酰胺、聚-N-乙基乙酰胺、以及包含这些单体单元的共聚物、以及表氯醇-有机胺缩聚物(例如,二甲胺-表氯醇-乙二胺共聚物、聚酰胺胺表氯醇)等潮解性的聚合物等合成高分子、糊精、环糊精类( $\alpha$ -环糊精、 $\beta$ -环糊精或 $\gamma$ -环糊精等)、罗望子胶、阿拉伯胶、瓜尔豆胶、卡拉胶、椴籽、预糊化淀粉、黄芪胶、角豆树胶(Carob Gum)、果胶、半乳聚糖、刺梧桐胶、琼脂、海藻胶、黄原胶、葡聚糖、琥珀酰聚糖、支链淀粉、胶原蛋白、明胶、酪蛋白、海藻酸白蛋白、葡甘露聚糖、黏蛋白、褐藻糖胶、硫酸岩藻糖、聚谷氨酸( $\gamma$ 聚谷氨酸)、甘露聚糖、甘露糖等天然高分子、羧甲基淀粉、甲基羟丙基淀粉、甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、甲基羟丙基纤维素、纤维素硫酸钠、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)、海藻酸钠、海藻酸丙二醇酯等半合成高分子,但并不限于此。从能够在宽广的条件下维持塑化状态的观点出发,在本发明中使用的聚合物优选:包含环氧乙烷(EO)作为单体单元的聚合物(例如聚环氧乙烷、环氧乙烷的含有率高的环氧乙烷共聚物、环氧乙烷的含有率低的环氧乙烷共聚物)、聚噁唑啉系聚合物(例如聚噁唑啉、噁唑啉共聚物)、聚-N-乙基乙酰胺系聚合物(例如聚-N-乙基乙酰胺、N-乙基乙酰胺共聚物)、聚-N-乙基吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、及表氯醇-有机胺缩聚物(例如二甲胺-表氯醇-乙二胺共聚物、聚酰胺胺表氯醇)。本说明书中的“含有率高”是指单体单元在共聚物中的全部单体单元中所占的比率为例如50mol%以上、优选60mol%以上、70mol%以上、80mol%以上或90mol%以上。本说明书中的“含有率低”是指单体单元在共聚物中的全部单体单元中所占的比率为例如小于50mol%、优选40mol%以下、30mol%以下、20mol%以下或10mol%以下。在成型材料为碱性的情况下,在本发明中使用的聚合物优选聚-N-乙基乙酰胺、聚-N-乙基吡咯烷酮、聚丙烯酸系或海藻酸系的聚合物。从成型中水分不易散失的观点出发,在本发明中使用的聚合物优选表氯醇-二甲胺缩聚物(例如二甲胺-表氯醇-乙二胺共聚物)等潮解性的聚合物。从在构件中良好地保持填充剂的观点出发,在本发明中使用的聚合物的粘度优选能够实现高粘度的粘度,聚合物溶液的粘度例如为100cP以上,优选为500cP以上,更优选为1000cP以上,优选为5000cP以上。在本发明中使用的聚合物优选没有凝胶化的聚合物。聚合物溶液的粘度能够通过以下的方法测定。

[0113] 在本发明中,“粘度”是指在温度25°C使用EMS粘度计(京都电子工业制、EMS-1000S)在密闭条件下以聚合物溶液的组成不发生变化、空气中的水分不混入的方式以转数1000转测定的粘度。另外,用该测定方法测定的粘度基本上是与根据JIS Z8803测定的值相同的值。

[0114] 从电化学装置用构件(例如电极)的柔软性的观点出发,聚合物在聚合物溶液中所占的量优选为90wt%以下,为了显现成型性,需要为1wt%以上,优选为3wt%以上。为了满足成型材料组合物中的“聚合物”的条件,需要在成型加工时为“聚合物”,不包括在电化学装置(例如电池)中进行聚合而成为聚合物这样的物质。当聚合物不能被电解液溶剂塑化时,电极的柔软性低,有可能因为由外力引起的变形、由伴随着装置工作的化学反应引起的变形而导致破损。如果构件包含在电解液溶剂中可溶解的聚合物,则可保持电极的柔软性,即使在装置变形的情况下,破损的可能性也低。

[0115] <第一聚合物(P1)>

[0116] 在本发明的电化学装置用构件的制造方法中,第一聚合物(P1)能够被增塑剂(P-S)塑化,因此作为聚合物(P1),可使用具有能够被在本发明中使用的增塑剂(P-S)塑化的特性的聚合物。此外,从制成电化学装置之后也维持柔软性的观点出发,聚合物(P1)优选具有也能够被电解液溶剂(E-S)塑化的特性的聚合物。此外,在本发明的电化学装置用构件的制造方法包括对聚合物(P1)进行交联的情况下,聚合物(P1)可以为交联性聚合物。作为交联性聚合物,可举出例如不可逆交联性聚合物和可逆交联性聚合物,优选不可逆交联性聚合物。此外,作为交联性聚合物,可举出例如热交联性聚合物和UV交联性聚合物。此外,作为交联性聚合物,可举出例如用交联剂交联的聚合物和自交联性聚合物。作为用交联剂交联的聚合物,可举出在分子内具有不饱和键、环氧基、氧杂环丁烷基等交联性基团的聚合物。聚合物(P1)能够根据增塑剂(P-S)和电解液溶剂(E-S)的种类从上述的聚合物之中适当选择。作为聚合物(P1)与增塑剂(P-S)和电解液溶剂(E-S)的组合的例子,可举出例如后述的例子。

[0117] <第二聚合物(P2)>

[0118] 成型材料组合物还可以包含能够被增塑剂(P-S)塑化但在电解液中不溶解的第二聚合物(P2)。在该情况下,在本发明的电化学装置用构件的制造方法中,第一聚合物(P1)和第二聚合物(P2)能够被增塑剂(P-S)塑化。成型材料组合物包含聚合物(P2)有利于限制填充剂与电解液的接触。通过限制填充剂和电解液的接触,无用的反应得以被抑制,电化学装置的寿命变长。聚合物(P2)能够根据增塑剂(P-S)和电解液的种类从上述的聚合物之中适当选择。作为聚合物(P2)与增塑剂(P-S)和电解液组合的例子,可举出例如后述的例子。

[0119] <增塑剂(P-S)>

[0120] 增塑剂(P-S)为水、离子液体或它们的混合物。作为离子液体,可举出例如:N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基)铵双(三氟甲磺酰基)酰亚胺(DEME-TFSI、非水溶性离子液体)、1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)酰亚胺(EMI-TFSI、非水溶性离子液体)、N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基)-四氟硼酸盐(DEME-BF<sub>4</sub>、水溶性离子液体)等,但不限于此,能够从在25°C能够将聚合物(P1)塑化的离子液体中广泛地选择。此外,在电化学装置像致动器、空气电池那样具有不密闭的部位的情况下,空气中的水分也包括在电解液溶剂(E-S)中。在并用水和离子液体进行加工的情况下,即使在水全部挥发了的情况下离子液体也会残留,因此电池构件可保持某种程度的柔软。在仅用离子液体进行加工的情况下,电池构件总是柔软的。用于使聚合物塑化的增塑剂(P-S)量没有特别规定,相对于聚合物重量大多为5重量%以上,如果为10重量%以上,则在多数情况下能够塑化。此外,成型材料组合物中的增塑剂(P-S)含量可以为例如3重量%以上,优选为5重量%以上。总之,不是看量而是看实际的性状来确认为好。

[0121] <电解液溶剂(E-S)和电解液>

[0122] 作为电解液溶剂(E-S)和电解液,没有特别限定,能够使用在电化学装置中使用的任意的电解液。作为电解液溶剂(E-S),可举出例如:可作为增塑剂(P-S)使用的物质(水、离子液体、或它们的混合物)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯、链状碳酸酯、内酯、链状羧酸酯、乙腈、环丁砜、甘醇二甲醚类、链状砜、二腈化合物、环状醚、氟化醚等有机溶剂。作为电解液,可举出例如将电解质(例如氯化钠、氯化钾、氯化铵、氯化锌、硫酸锂、硫酸镁、硫酸、氢氧化钠、六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)、双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LiFSI)、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂

(LiTFSI)、四氟硼酸锂( $\text{LiBF}_4$ )、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺镁( $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ )、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺钠( $\text{NaTFSI}$ )溶解在电解液溶剂(E-S)中的溶液和也可以作为电解质的电解液溶剂(E-S)(例如离子液体、水与离子液体的混合物)。作为离子液体,可举出例如上述的离子液体。对于具有大于 $100\mu\text{m}$ 这样的厚电极的装置,优选选择离子传导率高的溶剂、盐,具体而言,作为溶剂,优选包含水、乙腈、乙二醇二甲醚、乙酸甲酯、双(2,2,2-三氟乙基)醚、1,1,2,2-四氟乙基2,2,3,3-四氟丙基醚中的任一种,作为电解质盐,优选包含FSI阴离子的盐。

[0123] <聚合物(P1)、(P2)的例子>

[0124] 在增塑剂(P-S)为水、电解液溶剂(E-S)为碳酸亚丙酯(PC)的情况下,作为能够选为聚合物(P1)的聚合物,可举出例如:聚环氧乙烷(PEO)、环氧乙烷(EO)的含有率高的EO共聚物、聚噁唑啉、聚-N-乙烯基乙酰胺、羧甲基纤维素(CMC)、聚丙烯酸钠、海藻酸钠、聚乙烯醇(PVOH)。此外,在该情况下,作为能够选为也能够被电解液溶剂(E-S)塑化的聚合物(P1)的聚合物,可举出例如PEO、EO的含有率高的EO共聚物、聚噁唑啉、聚-N-乙烯基乙酰胺。此外,在该情况下,作为能够选为聚合物(P2)的聚合物,可举出例如CMC、聚丙烯酸钠、海藻酸钠、PVOH。

[0125] 在增塑剂(P-S)为水、电解液溶剂(E-S)为水的情况下,作为能够选为聚合物(P1)的聚合物,可举出例如:PEO、EO的含有率高的EO共聚物、CMC、聚丙烯酸钠、海藻酸钠、PVOH、聚乙烯亚胺、聚噁唑啉、聚-N-乙烯基乙酰胺。在该情况下,也可以从这些聚合物中选择也能够被电解液溶剂(E-S)塑化的聚合物(P1)。

[0126] 在增塑剂(P-S)为离子液体、电解液溶剂(E-S)为离子液体的情况下,作为聚合物(P1),可举出例如PEO、EO的含有率高的EO共聚物、EO的含有率低的EO共聚物、苯乙烯丙烯酸共聚物、纤维素、聚噁唑啉、聚-N-乙烯基乙酰胺。在该情况下,也可以从这些聚合物中选择也能够被电解液溶剂(E-S)塑化的聚合物(P1)。

[0127] 在增塑剂(P-S)为离子液体、电解液溶剂(E-S)为离子液体与水的混合液体的情况下,作为聚合物(P1),可举出例如PEO、EO的含有率高的EO共聚物、聚噁唑啉、聚-N-乙烯基乙酰胺、EO的含有率低的EO共聚物、苯乙烯丙烯酸共聚物、纤维素。此外,在该情况下,作为能够选为也能够被电解液溶剂(E-S)塑化的聚合物(P1)的聚合物,可举出例如PEO、EO的含有率高的EO共聚物、聚噁唑啉、聚-N-乙烯基乙酰胺。此外,在该情况下,作为能够选为聚合物(P2)的聚合物,可举出例如EO的含有率低的EO共聚物、苯乙烯丙烯酸共聚物、纤维素。

[0128] <被塑化的聚合物>

[0129] 聚合物“被塑化”是指通过将聚合物与溶剂(例如增塑剂(P-S)、电解液溶剂(E-S)、电解液)混合失去固定形状(液状或橡胶状),将一块塑化聚合物分割成2个以上的部分后也能够合并成为一块。但是,由于进行了交联操作后无法进行判断,所以也将在未交联的状态下的性状引用到交联体中。在增塑剂(P-S)为具有重复结构的离子液体的情况下,将该离子液体自身视作“被增塑剂(P-S)塑化的聚合物(P1)”。

[0130] 用于使聚合物(P1)塑化的增塑剂(P-S)的量没有特别限定,只要为聚合物(P1)能够塑化的量即可。增塑剂(P-S)的量相对于聚合物(P1)通常为5重量%以上即可,如果为10重量%以上,则在多数情况下能够塑化。

[0131] <有机溶剂>

[0132] 在本发明中使用的成型材料组合物实质上不包含有机溶剂。“有机溶剂”是指既不是聚合物也不是离子液体的非离子性的分子量1000以下的有机化合物。当包含有机溶剂时,从火灾、操作者的健康的观点出发不优选,但因为少量的添加不妨碍本发明的实施,所以能够添加至相对于成型材料组合物中的聚合物和增塑剂(P-S)的总量为10重量%以下。

[0133] <伪交联形成剂>

[0134] 在本发明中使用的成型材料组合物还可以包含下述成分、结构(伪交联的形成)。当成型材料组合物包含下述成分、结构时,形成伪交联,能够提高构件的强度而不失去塑性。

[0135] 多价离子(特别是聚醚和多价阳离子、羧酸和多价阳离子、聚乙烯醇和多价阳离子、具有阳离子基团的聚合物和多价的阴离子、聚乙烯亚胺和多价离子);

[0136] 聚乙烯亚胺和聚羧酸化合物;

[0137] 聚乙烯醇和硼酸盐·硼砂(四硼酸钠、四硼酸锂);或者

[0138] 将两个末端进行了疏水化的三嵌段聚合物。

[0139] <其他成型材料组合物的成分>

[0140] 在本发明中使用的成型材料组合物还可以包含用于使装置工作的酸、碱、电解质盐。

[0141] <成型材料组合物的成分的组成比>

[0142] 在想要提高在本发明中使用的成型材料组合物的自支撑性的情况下,能够通过添加纤维成分、增加填充剂的量、减小填充剂的粒径、或者增加聚合物的量来提高自支撑性。

[0143] <赋形操作>

[0144] 本发明的电化学装置用构件通过对上述的成型材料组合物实施选自下述A组中的至少一种赋形操作来制造。

[0145] [A组:挤出、向模具注射、拉伸、压缩成型、利用加压降低厚度、利用加压使厚度均匀化、切割、开孔、切削、弯曲为收纳于电化学装置容器中的最终形状、不同组成的成型材料组合物彼此粘贴在一起]。

[0146] 在本发明中使用的成型材料组合物具有塑性和自支撑性,所以能够通过赋形操作赋予目标电化学装置用构件的形状,且能够通过制造过程维持被赋予的形状。此外,由于能够赋予期望的形状而不经干燥等操作,所以与涂敷浆料并使其干燥而形成装置用构件的情况等相比,能够抑制构件随着制造过程中的水等溶剂量的变动而产生的品质变化,并且能够通过形成后吸收水等溶剂而恢复品质。

[0147] 选自A组的赋形操作可以进行不同种类的操作,也可以重复多次相同的操作,赋形操作中的至少一次可以在成型材料组合物不与集流箔接触的状态下进行。此外,选自A组的赋形操作中的至少一次可以在成型材料组合物不与多孔隔膜接触的状态下进行。

[0148] 赋形操作能够使用辊、压制机、切刀、铣刀、钻头等已知的加工装置进行。辊等的表面优选为金属、陶瓷、玻璃、氟系聚合物、有机硅系聚合物。表面优选为非粘合性。也能够使辊带有细微的凹凸来控制粘合性。在赋形操作中,在临时放置构件的情况下,可以放置在网、多孔板、或者加工成褶皱状、梨皮状的拾取夹具之上。在赋形操作中,为了控制厚度可以在辊等上粘贴厚度一定的胶带等。当使辊预先带有图样时,能够以转印其形状的方式赋形

构件。在用辊赋形构件的情况下,小径的辊由于材料附着的量少,方便清扫,所以优选。

[0149] 在赋形操作中,可以将成型材料组合物成型为片状。在成型为片状的情况下的厚度精度优选为 $\pm 10\%$ 以内,进一步优选 $\pm 5\%$ 以内。与集流箔、其他构件的密合性变好。在片成型时,当使片表面呈波纹状时,不易粘在辊等赋形装置上,因此优选,此外,由于容易压碎,所以容易控制厚度。使片表面呈波纹状的操作可以预先将模具出口制成赋予波纹状的形状、也可以以平整的形状挤出后用切有槽的辊或压花辊赋形、或者用刀切出凹槽来形成。凹凸的最高部与最低部的高低差优选为平均厚度的 $10\%$ 以上。构件厚的一者向装置的粘贴少,易于制造。构件的厚度优选 $100\mu\text{m}$ 以上。可以更优选为 $200\mu\text{m}$ 以上。在构件为绝缘层的情况下,从对其他构件的粘接性、追随性的观点出发,优选绝缘层薄。当绝缘层太厚时,绝缘层容易在界面剥离。绝缘层的厚度可以优选为 $100\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $50\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $20\mu\text{m}$ 以下。

[0150] 成型材料组合物在不使用时最好尽量保管在密闭容器中。此外,在工艺中或保管中,可以将防止吸湿、干燥的保护膜粘贴于成型材料组合物。

[0151] <追加的工序>

[0152] 本发明的电化学装置用构件的制造方法还可以包括例如以下的追加的工序。

[0153] <聚合物(P1)的交联>

[0154] 本发明的电化学装置用构件的制造方法还可以包括将聚合物(P1)交联的步骤。作为交联,可举出例如不可逆交联和可逆交联,优选不可逆交联。此外,作为交联,能够利用例如热交联、UV交联、电子束交联、放射线交联等公知的交联方法。电极、导电层的交联优选热交联、电子束交联。绝缘层的交联因为材料是透明的,所以优选UV交联。此外,作为交联,可举出例如利用交联剂(例如UV引发剂)的交联和自交联。在利用交联剂进行交联的情况下,交联剂优选添加到电化学装置中,例如可以添加到成型材料组合物中,也可以添加到除了成型材料组合物以外的部分(例如电解液)中。此外,可以并用TAIC(三烯丙基异氰脲酸酯)等具有多个交联性基团的低分子的共交联剂等。聚合物(P1)和交联剂能够根据交联的方式适当选择。例如,在交联为自交联的情况下,聚合物(P1)能够选择自交联性聚合物。要将聚合物制成自交联性聚合物,只要制成包含例如乙酰乙酰基、环氧基、氧杂环丁烷基、氮杂环丁鎓(Azetidinium)基、吡咯烷基(pyrrolidonyl)等的聚合物即可。这样的自交联性聚合物能够通过加热使其自交联。聚合物(P1)的交联可以在用增塑剂(P-S)使聚合物(P1)塑化的过程中、或之后中的任一时段进行,也可以在赋形操作之前、之中、或之后中的任一时段进行。交联操作优选在聚合物(P1)塑化状态下进行,也可以在装置组装前进行,也可以在装置组装后通过加热装置本身来进行。此外,在电化学装置的制造中,可以将各构件分别交联后再组装,但是当完成电化学装置的结构后再进行交联时能够使整体一体化从而提高耐久性,因此优选。

[0155] <反馈管理>

[0156] 本发明的电化学装置用构件的制造方法还可以包括反馈管理工序。作为反馈管理工序,可举出例如通过测量构件的特性(例如厚度)来管理单位面积重量并进行反馈。作为反馈管理工序,例如能够通过测量构件的特性(例如厚度)来测量单位面积重量。能够实施通过测量厚度来管理单位面积重量并进行反馈的制造方法。在这样的反馈管理工序中,不一定需要利用X射线、伽马射线来测定构件的单位面积重量,可以使用接触式膜厚计或激光

式膜厚计来测定。

[0157] <成型相关工程>

[0158] 本发明的电化学装置用构件的制造方法可以包括压碎由成型材料组合物形成的多条股来将片成型的步骤。此外,本发明的电化学装置用构件的制造方法可以包括通过从块状的成型材料组合物中削掉来得到构件的步骤。此外,本发明的电化学装置用构件的制造方法可以包括将成型材料组合物贴在基材(例如集流体、多孔隔膜)上的步骤。向基材的粘贴可以在例如将成型材料组合物赋形形成期望的厚度后进行。向基材的粘贴可以通过例如从基材的表面和背面大致同时地粘贴成型材料组合物来进行,也可以通过在将成型材料组合物贴在基材的表面侧后再贴在背面侧来进行。在基材为导电性基材(例如集流箔等集流体)的情况下,基材可以在与成型材料组合物相接的表面具有导电性涂层。作为导电性涂层,可举出例如碳涂料、ITO、金属镀层。导电性涂层可以涂在集流箔侧,也可以涂在或喷在构件侧。在导电性涂层具有充分的强度和导电性的情况下,也能够将其自身作为导电性基材(例如集流体)。集流体可以为金属,也可以以非金属为主体。非金属性的集流体能够使用在例如聚乙烯、聚丙烯、纤维素、橡胶等高分子中混合导电性的碳材料、金属材料而制成导电性的集流体。在基材为绝缘性基材(例如多孔隔膜等隔板基材)的情况下,基材可以包含高分子作为主体。作为包含高分子作为主体的基材,可举出例如聚乙烯、聚丙烯、纤维素、橡胶等。此外,在将成型材料组合物贴在基材上后,可以不将构件与基材一起切割或开孔。此外,本发明的电化学装置用构件的制造方法可以包括将已经贴在基材上的成型材料组合物从基材剥离的工序。

[0159] <利用干燥操作进行非塑化>

[0160] 本发明的电化学装置用构件的制造方法可以包括通过干燥操作除去水分制成非塑化状态的步骤。干燥操作可以在将成型材料组合物制造(例如赋形)成构件配置在装置中时的最终形状之前进行,也可以在之后进行。干燥操作可以通过例如真空、低湿度环境下、或者加热来进行。真空是指减压到足以除去构件中所包含的水分的程度,可以减压至例如100Pa,优选10Pa,更优选1Pa。低湿度环境是指足以除去构件中所包含的水分的程度的湿度,可以为例如在室温80%以下、70%以下、60%以下、50%以下、40%以下、30%以下、20%以下、10%以下的相对湿度的环境。加热是指放置在构件中所包含的水分得以被除去且构件不会改变性质的温度下,温度可以为例如50°C以上,优选为80°C以上,更优选为100°C以上,可以为例如300°C以下,优选为200°C以下,更优选为150°C以下。此外,干燥操作可以在成型材料组合物不与集流箔接触的状态下进行。此外,干燥操作可以在成型材料组合物不与多孔隔膜接触的状态下进行。在将塑化状态的电化学装置用构件(例如电极)制成最终形状后再进行干燥的情况下,能够省略通常在前一阶段存在的利用干燥炉进行的干燥操作。在该情况下,由于在塑化状态下进行赋形,所以不需要施加过大的力以制成最终形状,能够防止构件的破损。

[0161] <非塑化后的塑化状态的恢复>

[0162] 本发明的电化学装置用构件的制造方法可以包括在成型材料组合物成为非塑化状态后通过再次加水或加湿来恢复塑化状态的步骤。加水可以在例如25°C、进行1秒钟滴加、喷雾的条件下进行。加湿可以在例如25°C99%RH的条件下进行。成型材料组合物可以在恢复塑化状态后制造(例如赋形)成构件配置于装置中时的最终形状。

[0163] <电化学装置用构件的保管>

[0164] 在对本发明的电化学装置用构件(例如电极等)进行保管时,增塑剂(P-S)的量少的一者彼此不易粘贴,因此优选。为了保管而减少增塑剂(P-S)的操作不需要进行至聚合物不呈现液状或胶状。减少增塑剂(P-S)的操作优选减少至相对于添加的增塑剂(P-S)的总量为90%以下,进一步优选减少至80%以下。但是,在仅使用离子液体作为增塑剂(P-S)的情况下,不能进行这样的减少增塑剂(P-S)的操作。在电化学装置用构件的粘贴很强的情况下,优选在保管时夹着塑料膜。材料没有特别要求,优选PE、PP、PET、PTFE等,可以对它们进行离型处理、凹凸处理。

[0165] <包括边角料再利用的制造方法>

[0166] 本发明的电化学装置用构件的制造方法可以包括使用在对成型材料组合物进行赋形的工艺中产生的成型材料组合物的边角料、再次制造接下来的构件的步骤。在本发明中使用的成型材料组合物通过具有塑性和自支撑性,可抑制在制造过程中不可逆的品质变动,因此能够将成型材料组合物的边角料再次用于制造接下来的构件。在再次使用成型材料组合物的边角料的情况下,从定量的方面出发,优选干燥至环境的水分平衡后再次加水。在对构件再次加水的情况下,能够优选使用提高环境湿度的喷雾、滴加、静电喷雾、浸渍等操作。在对构件添加离子液体、有机溶剂等的情况下,能够优选使用喷雾、滴加、静电喷雾、浸渍等操作。

[0167] <制造方法的各条件>

[0168] 本发明的电化学装置用构件的制造方法(例如电池构件的制造操作)可以在常湿环境下实施,也可以在干燥环境(干燥室、手套箱)下实施。在50%RH以下的干燥环境下实施的情况下,优选添加离子液体。从抑制水的散失的观点出发,优选在低温、高湿环境下实施。

[0169] (电化学装置用构件的再利用方法)

[0170] 在本发明中使用的成型材料组合物通过具有塑性和自支撑性,可抑制在制造过程中不可逆的品质变动,因此能够使用例如在制造的中间过程中的成型材料组合物(例如,已经贴在基材上的成型材料组合物、成为非塑化状态的成型材料组合物、成型材料组合物的边角料)来再利用电化学装置用构件。电化学装置用构件的再利用方法可以包括例如将已经贴在基材上的成型材料组合物从基材剥离的工序。此外,电化学装置用构件的再利用方法可以包括例如在成型材料组合物成为非塑化状态后、通过再次加水或加湿来恢复塑化状态的步骤。此外,电化学装置用构件的再利用方法可以包括例如使用在对成型材料组合物进行赋形的工艺中产生的成型材料组合物的边角料、再次制造接下来的构件的步骤。

[0171] (电化学装置的制造方法)

[0172] 本发明的电化学装置的制造方法包括通过上述的电化学装置用构件的制造方法或再利用方法得到构件的步骤。

[0173] (电化学装置用构件)

[0174] 本发明的电化学装置用构件通过上述的电化学装置用构件的制造方法或再利用方法得到。作为本发明的电化学装置用构件,可举出例如电极(例如正极、负极)、绝缘层(例如绝缘膜)、粘接层。电化学装置用构件优选电极或绝缘层。电极也包括空气电池的空气电极。绝缘层可以用作锂离子电池这样的蓄电装置的绝缘层,也能够贴在形成有导电性ITO(氧化铟锡)层的玻璃等上用于染料敏化太阳能电池、电致变色装置等中。绝缘层可以以塑

化状态用于装置组装,也可以使其干燥,以非塑化状态使用。以未交联的状态组装装置、最后用紫外线、热等进行交联也是优选的方式。

[0175] (电化学装置)

[0176] 本发明的电化学装置包含上述的电化学装置用构件。作为本发明的电化学装置,可举出例如:锂一次电池、锰一次电池(例如锰锌一次电池、锰锂一次电池)等非水系或含水系一次电池;锂离子二次电池(非水系、含水系)、锂金属二次电池、钠离子二次电池、钾离子二次电池、镁二次电池、铝二次电池等非水系或含水系二次电池;空气电池;染料敏化太阳能电池等太阳能电池;双电层电容器、锂离子电容器等电容器;电致变色显示装置;电化学发光元件;双电层晶体管;电化学致动器。电化学装置优选为非水系二次电池,更优选为锂离子二次电池。

[0177] 本发明的电化学装置可以包含例如电极作为电化学装置用构件。本发明的电化学装置可以包含用后述的制造方法或再利用方法得到的电极和一个电极(对电极)。对电极可以包含选自例如碱金属(例如锂、钠、钾、铷、铯)、碱土金属(例如铍、镁、钙、锶、钡)、金属铝和银中的至少一种。

[0178] 在本发明的电化学装置为Li离子电池的情况下,在制造Li离子电池的过程中,在使用开孔集流箔的情况下,能够通过通过在电池单元内部除正极负极之外还配置Li金属电极来实施垂直预掺杂。这在使用具有初始不可逆容量的活性物质的情况下是有效的方法。

[0179] 本发明的电化学装置可以为含水系电化学装置或非水系电化学装置中的任一种。作为含水系电化学装置,可举出例如在电解液中包含水分的电化学装置(例如,含水系锂离子二次电池、锰锌一次电池等含水系电池)。作为非水系电化学装置,可举出例如电解液溶解在有机溶剂中不包含水分的电化学装置(例如非水系锂离子二次电池、锂一次电池、锰锂一次电池等非水系电池)。含水系电化学装置和非水系电化学装置可以是例如载体离子为碱金属离子(例如锂离子、钠离子、钾离子)、碱土金属离子(例如铍离子、镁离子、钙离子)、铝离子、银离子、有机氮阳离子(例如三乙基甲基铵1-乙基-3-甲基咪唑鎓)和卤化物阴离子(例如溴化物离子、碘化物离子)中的至少任一种的非水系的电化学装置。

[0180] 实施例

[0181] 以下,基于实施例对本发明进行具体地说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0182] 在以下的说明中,“能够弯曲”是指即使将构件卷绕在直径为一定的圆柱上弯曲也未确认到破损。“自支撑性”和“塑性”为如上所述。

[0183] 以下示出锂离子电池和锰电池的实验例,在其他装置中的效果也相同。

[0184] (实施例1:使用了聚环氧乙烷(PEO)的电极片的制造和评价)

[0185] 在气温25℃、湿度90%RH的实验室中,称取100g的作为活性物质的钴酸锂(日本化学工业公司制Cellseed C、平均粒径20 $\mu$ m)、3g的作为导电助剂的乙炔黑、8g的作为加工溶剂的离子交换水、1g的作为聚合物P1的重均分子量100万的聚环氧乙烷(PEO)(西格玛奥德里奇)、以及1g的作为纤维状物质的聚四氟乙烯(PTFE)(西格玛奥德里奇)放入研钵中,进行混合,制成均匀的电极组合物。取1g该电极组合物,在离型性的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜上使用直径3cm的SUS制手压辊,成型为厚度200 $\mu$ m的片状(电极片1-1)。立即进行评价,结果该片具有自支撑性和塑性,能够以直径2mm弯曲。此时,聚环氧乙烷为水溶液,认为有助于电极的柔软性。片端部的厚度存在比中央部稍薄的趋势,距端部5mm的位置的平均厚

度为197 $\mu\text{m}$ 。可以根据需要切除端部。切割的端部能够再次用于制造电极。

[0186] (实施例2:使用了PEO系聚合物的电极片的制造、评价和再生)

[0187] 在气温25 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度90%RH的实验室中,称取100g的钴酸锂、3g的乙炔黑、8g的离子交换水、1g的作为聚合物P1的重均分子量100万的环氧乙烷-环氧丙烷的无规共聚物(摩尔比9:1)、以及1g的PTFE放入研钵中,进行混合,制成均匀的电极组合物。取1g该电极组合物,夹在离型性的PET膜中,使用直径3cm的SUS制手压辊,得到平均厚度2mm的片(电极片2-1)。立即进行评价,结果该片稍微具有粘合性,具有自支撑性和塑性。进而,用手压辊挤压制成平均厚度200 $\mu\text{m}$ (195~205 $\mu\text{m}$ )的片(电极片2-2),该片能够以直径2mm弯曲。此时,共聚物为水溶液,认为有助于电极的柔软性。

[0188] 将电极片2-2放置在气温25 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度55%的实验室中,结果1分钟左右表面感觉变干,粘合性降低。将其在该状态下放置1天,结果厚度没有变化,重量与初始相比减少7%,认为成为添加的水分中99%的水分挥发了的片(比较电极片2-2),判断聚环氧乙烷是未塑化的状态。在想要将其弯曲时,结果在卷绕在圆柱上之前,在内角120 $^{\circ}$ 左右的时刻断裂。在干燥状态下的断裂前的电极片的密度为3g/cm<sup>3</sup>。包含钴酸锂和乙炔黑在内的填充剂在该电极片中的体积分数为61体积%。然后,也能够进一步通过使用高压辊压机挤压来提高密度。

[0189] 将电极片2-2进一步用200N/cm的线压的辊挤压直至平均厚度变薄至50 $\mu\text{m}$ (49~51 $\mu\text{m}$ ) (电极片2-3),通过将其贴在作为集流体的另外准备的含导电性碳的厚度50 $\mu\text{m}$ 的导电性的聚乙烯膜(表面电阻10<sup>4</sup> $\Omega$ /sq.以下)上,制造了锂离子电池正极(正极2-4)。

[0190] 在气温25 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度55%的实验室中用剪刀切割电极片2-1、2-2、2-3和正极2-4,结果能够笔直地切割成2个。此时,没有产生微粉等小片,此外成型材料也没有附着于剪刀。将它们再次重叠用手压辊拉伸,结果它们合并在一起并再生成与最初相同的片。

[0191] (比较例1:水分挥发了的片的评价)

[0192] 与实施例2同样地进行,用剪刀切割比较电极片2-2,结果在切割部分以外的部分产生龟裂,得不到笔直的切割面,也产生了细微的粉。剪刀也附着有微粉。收集被分成几部分的片,用手压辊延伸,不仅没有合并,反而变得更碎。

[0193] (比较例2:浆料涂覆电极的制造和评价)

[0194] 使用在锂离子电池、双电层电容器电极制造中通常使用的浆料涂覆法来制作电极。使用了钴酸锂、石墨、活性炭的电极用浆料虽然均可确认到塑性但不能确认到自支撑性。将使用了石墨的电极用浆料涂覆于厚度25 $\mu\text{m}$ 的铝箔上,在未干燥的状态下尝试用剪刀切割,结果刀刃附着了大量浆料。此外,浆料从切割的地方向集流箔外流出。

[0195] (比较例3:浆料涂覆干燥电极的制造和评价)

[0196] 在60 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中使比较例2的涂覆电极干燥,在干燥的状态下尝试从电极的端部剥离5mm的电极复合材料。用塑料制的刮刀剥离铝与复合材料的界面,由于剥离产生微粉,附着在周围。

[0197] (实施例3:使用了PEO系聚合物的电极片的密合性评价)

[0198] 将实施例2的电极片2-3切成5cm见方的尺寸,在气温25 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度55%的实验室中放置于厚度25 $\mu\text{m}$ 的铝箔上,用手压辊从上轻轻地挤压电极片2-3整面,结果电极片2-3与铝箔密合。片的端部的厚度稍薄,所以在外周5mm的地方加入1圈不到达集流箔的切口,用镊子夹住端部并剥离,结果能够将外周的成型材料以方框的形状取下而不产生小片、微粉(正极

3)。将成为4cm见方的电极片进一步在气温25°C、湿度55%的实验室中放置24小时,结果确认与实施例1同样地由于水分挥发而引起重量减少,但电极片2-3与铝箔依然保持密合。

[0199] (实施例4:使用了PEO系以外的聚合物的电极片的制造和评价)

[0200] 将聚合物P1变更为重均分子量50万的聚-2-乙基噁唑啉(西格玛奥德里奇),除此以外,与实施例1同样地进行,制作片。立即进行评价,结果该片具有自支撑性,能够以直径2mm弯曲。

[0201] (实施例5:包含第二聚合物(P2)的电极片的制造和评价)

[0202] 进一步添加1g的作为第二聚合物(聚合物P2)的羧甲基纤维素(CMC),除此以外,与实施例2同样地进行,制作厚度50 $\mu$ m的锂离子电池正极(正极5)。将实施例2的正极2-4和正极5在40°C真空干燥48小时,以对电极为Li金属、电解液为LiFSI/EC=1/4的构成制作锂离子电池,以1C倍率进行充放电,结果相对于初始容量的200个循环后的正极容量保持率在正极2-4为91%、正极5为95%,包含聚合物P2的电极片更优异。认为这是由于包含在电解液中浸渍后不溶解、溶胀的成分(聚合物P2)而作为正极活性物质表面的保护被膜发挥功能。

[0203] (实施例6:使用了潮解性聚合物的电极片的制造和评价)

[0204] 使用重均分子量7.5万的二甲胺-表氯醇-乙二胺共聚物(西格玛奥德里奇)作为聚合物P1。该聚合物显示潮解性,在气温25°C、湿度55%的实验室中吸湿相当于自重的15重量%的水分,成为自发塑化的水溶液。称取9g的该自发塑化状态的聚合物溶液、100g的钴酸锂、3g的乙炔黑、以及1g的PTFE放入研钵中,进行混合,制成均匀的电极组合物。分离取出1g的该电极组合物,夹在离型性的PET膜中,使用直径3cm的SUS制手压辊,得到平均厚度2mm的片(电极片6)。立即进行评价,结果该片稍微具有粘合性,具有自支撑性和塑性。进而,用手压辊挤压,制成平均厚度200 $\mu$ m(195~205 $\mu$ m)的片(电极片6-2),该片能够以直径2mm弯曲。共聚物为水溶液,认为有助于电极的柔软性。将其放置24小时,结果重量没有变化,片也保持柔软性。

[0205] (实施例7:使用了离子液体的电极片的制造和评价)

[0206] 实验在持续保持露点温度-40°C以下的湿度、气温25°C的干燥室内进行,事先将使用的原材料充分地进行干燥。称取100g的钴酸锂、3g的乙炔黑、11g的作为非水溶性的离子液体的DEME-TFSI(N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基)铵双(三氟甲磺酰基)酰亚胺)、1g的重均分子量100万的环氧乙烷-环氧丙烷的无规共聚物(摩尔比9:1)、以及1g的PTFE放入研钵中,进行混合,制成均匀的电极组合物。取该电极组合物,在SUS制的平整的台上,使用直径3cm的SUS制辊,成型为平均厚度60 $\mu$ m的片状(电极片7)。该片具有自支撑性和塑性,能够以直径1mm弯曲。通过卡尔费休水分仪测量该片的水分,结果为46ppm。

[0207] 为了更仔细地除去水分,将电极片7在100°C真空干燥24小时。用卡尔费休水分仪测量该片的水分,结果为4ppm。

[0208] (实施例8:水与离子液体的并用、以及电极的交联)

[0209] 在密闭型的搅拌机中,在室温下混合100g的钴酸锂、3g的乙炔黑、6g的作为非水溶性的离子液体的(N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基)铵双(三氟甲磺酰基)酰亚胺)、4g的离子交换水、1g的重均分子量100万的环氧乙烷-烯丙基缩水甘油醚的无规共聚物(摩尔比9:1)、1g的PTFE、以及50mg的作为热聚合引发剂的Percumyl D,制成均匀的电极组合物。取该电极组合物,用离型性的PET膜夹住,使用直径3cm的SUS制手压辊,成型为厚度200 $\mu$ m的

片状(片8-1)。该片稍微具有粘合性,具有自支撑性和塑性,能够以直径2mm弯曲。

[0210] 将片8-1放置在气温25℃、湿度55%的实验室中,结果,1分钟左右表面感觉变干,粘合性降低。进而,为了脱水和利用加热进行交联,将片在150℃的真空干燥机中真空干燥30分钟。重量减少3.5%,认为成为了添加的水几乎100%都挥发了的片(比较片8-2),判断为被聚合物离子液体塑化的状态。比较片8-2保持柔软性,能够以直径5mm弯曲。用剪刀切割,结果能够笔直地切割成2个而不产生微粉等,将它们再次重叠,用手压辊延伸,结果没有合并,能够确认虽然通过交联电极强度提高,但是由于流动性消失所以无法合并。

[0211] 交联操作优选在聚合物(P1)塑化状态下进行,可以像本实施例这样在装置组装前进行,也可以在装置组装后通过加热装置本身来进行。

[0212] (实施例9:使用了纤维素纳米纤维的电极片的制造和评价)

[0213] 在气温25度、湿度90%RH的实验室中,称取100g的钴酸锂、3g的乙炔黑、8g的离子交换水、1g的重均分子量100万的环氧乙烷-环氧丙烷的无规共聚物(摩尔比90:5:5)、以及2g的纤维素纳米纤维(nanoforest-S中越纸浆工业)放入研钵,进行混合,制成均匀的电极组合物。取1g的该电极组合物,夹在离型性的PET膜中,使用直径3cm的SUS制手压辊,得到厚度2mm的片(电极片9-1)。立即进行评价,结果,该片稍微具有粘合性,具有自支撑性和塑性。进而,用手压辊挤压,制成厚度200 $\mu$ m的片(片9-2),该片能够以直径2mm弯曲。聚环氧乙烷为水溶液,认为有助于电极的柔软性。

[0214] (实施例10:向电极喷雾)

[0215] 对在实施例1中得到的比较片2-2用喷雾器喷射少量的水,结果电极吸收喷射的水分,恢复了柔软性。该片能够以直径2mm弯曲。测量电极重量,结果确认恢复了相当于初始所包含的水分的80%的重量。

[0216] (实施例11:向电极再次加水)

[0217] 收集在比较例1中得到的没有合并性的电极碎片,滴加相当于失去的水分的量的离子交换水,再次进行混合,结果得到与初始相同的电极复合材料,能够制造与片1相同的片。

[0218] (实施例12:电解液向电极的含浸)

[0219] 对在实施例1中得到的比较片2-2,以电解液不从电极溢出的程度少量滴加另外准备的1M LiTFSI/碳酸亚丙酯溶液。确认电解液浸入电极的情况,电极的柔软性恢复,能够以2mm弯曲。由于环氧乙烷-环氧丙烷的无规共聚物(摩尔比9:1)在碳酸亚丙酯中具有溶解性,所以确认到即使在装置中也能在电解液中塑化而维持柔软性。

[0220] (实施例13:石墨电极)

[0221] 在气温25度、湿度90%RH的实验室中,称取40g的作为锂离子电池的负极活性物质的石墨(Nippon Carbon Co Ltd.制604A)、7g的离子交换水、1g的重均分子量100万的环氧乙烷-环氧丙烷的无规共聚物(摩尔比9:1)、以及0.2g的PTFE放入研钵中,进行混合,制成均匀的电极组合物。取1g的该电极组合物,夹在离型性的PET膜中,使用直径3cm的SUS制手压辊,得到平均厚度2mm的片(电极片13-1)。立即进行评价,结果该片稍微具有粘合性,具有自支撑性和塑性。进而,用手压辊挤压,制成平均厚度200 $\mu$ m(195~205 $\mu$ m)的片(电极片13-2),该片能够以直径2mm弯曲。将其进一步用手压辊挤压直至平均厚度变薄至50 $\mu$ m(49~51 $\mu$ m)(电极片13-3),贴合于厚度25 $\mu$ m的电解铜箔,由此制造了锂离子电池负极(负极13-3)。

[0222] 在干燥的状态下的电极的密度为 $1.74\text{g}/\text{cm}^3$ 。在该电极中的填充剂的体积分数仅以石墨计为70Vol%。然后也能够进一步通过高压的辊压机挤压,由此提高密度。

[0223] (实施例14:固体润滑剂的添加)

[0224] 添加5g的作为固体润滑剂的石墨粉末(TIMCAL公司制KS4),除此以外,与实施例1同样地进行,制备成型材料。将该成型材料用与实施例1相同的200N/cm的线压的辊挤压,结果得到平均厚度 $45\mu\text{m}$ ( $44\sim 46\mu\text{m}$ )的片。通过添加固体润滑剂,能够以相同的加工力制造薄的片。

[0225] (实施例15:使用了纳米尺寸的Si的电极)

[0226] 称取10g的作为锂离子电池的负极活性物质的硅粉末(平均粒径100nm)、8g的离子交换水、以及1g的重均分子量100万的环氧乙烷-环氧丙烷的无规共聚物(摩尔比9:1)放入研钵,进行混合,制成均匀的电极组合物。取1g的该电极组合物,夹在离型性的PET膜中,使用直径3cm的SUS制手压辊,得到平均厚度2mm的片(电极片15-1)。立即进行评价,结果该片稍微具有粘合性,具有自支撑性和塑性。进而,用手压辊挤压,制成平均厚度 $200\mu\text{m}$ ( $195\sim 205\mu\text{m}$ )的片(电极片15-2),该片能够以直径2mm弯曲。

[0227] (实施例16:活性炭和碳纳米管(CNT))

[0228] 称取10g的活性炭MSP-20(关西热化学)、0.1g的作为兼作导电材料和纤维状物质的成分的碳纳米管(CNT)(Zeon Nano Technology Co.,Ltd.制、ZEONANO SG101、平均直径:4nm、平均长度: $400\mu\text{m}$ 、BET比表面积: $1150\text{m}^2/\text{g}$ )、11g的作为水溶性的离子液体的DEME-BF<sub>4</sub>(N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基)-四氟硼酸盐)、以及1g的重均分子量100万的环氧乙烷-环氧丙烷的无规共聚物(摩尔比9:1)放入研钵,进行混合,制成均匀的电极组合物。取1g的该电极组合物,夹在离型性的PET膜中,使用直径3cm的SUS制手压辊,得到平均厚度2mm的片(电极片16-1)。立即进行评价,结果该片稍微具有粘合性,具有自支撑性和塑性。进而,用手压辊挤压,制成平均厚度 $200\mu\text{m}$ ( $195\sim 205\mu\text{m}$ )的片(电极片16-2),该片能够以直径2mm弯曲。这样的片能够用作电容器电极、燃料电池电极、空气电池电极、电化学致动器等。

[0229] 此外,虽然具有比片厚度长的纤维,但是未确认到纤维从电极露出的情况。

[0230] (实施例17:绝缘层的制作)

[0231] 称取40g的作为纳米尺寸的填充剂的Aerosil 380(注册商标)(EVONIK公司制)、10g的分子量100万的环氧乙烷-环氧丙烷无规共聚物(摩尔比为90:10)、以及70g的作为溶剂的1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐放入研钵,进行混合,制成均匀的绝缘层组合物。与实施例1同样地进行,得到 $50\mu\text{m}$ 的片(绝缘层17)。该片具有自支撑性和塑性,能够以直径1mm弯曲。

[0232] 这样的绝缘层可以用作锂离子电池这样的蓄电装置的绝缘层,也能够贴在形成有导电性ITO(氧化铟锡)层的玻璃上等,用于染料敏化太阳能电池、电致变色装置等。

[0233] (实施例18:绝缘层的交联)

[0234] 称取40g的作为纳米尺寸的填充剂的Aerosil R711(注册商标)(EVONIK公司制、甲基丙烯酰氧基硅烷处理)、20g的氧化铝、10g的分子量100万的环氧乙烷-环氧丙烷-烯丙基缩水甘油醚的无规共聚物(摩尔比为90:5:5)、70g的作为溶剂的水、以及500mg的作为紫外线交联剂的Irg651,与实施例1同样地进行,得到 $50\mu\text{m}$ 的片(绝缘层18)。该片具有自支撑性,能够以直径1mm弯曲。以夹在离型PET膜中的状态,不对该绝缘层1实施干燥操作,以保持塑

性的状态照射紫外线,使其交联,得到交联绝缘层18。

[0235] 将绝缘层18切成宽度1cm的长条状,不实施干燥操作,以保持塑性的状态拉伸,结果在伸长了5%的时候断裂。同样地拉伸交联绝缘层18,结果即使在伸长了10%的时刻也不断裂。交联的绝缘层相对于机械压力更不易断裂,能够期待更高的防止装置的内部短路的效果。

[0236] 绝缘层可以保持塑化状态用于装置组装,也可以使其干燥以非塑化状态使用。以未交联的状态组装装置、最后用紫外线、热等进行交联也是优选的方式。

[0237] (实施例19:含固态电解质绝缘层的制作)

[0238] 称取120g的作为具有锂离子传导性的填充剂的LAGP ( $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$ ) 粉末(平均粒径 $1\mu\text{m}$ 、密度 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ )、4.5g的分子量100万的环氧乙烷-环氧丙烷无规共聚物(摩尔比为90:10)、42g的作为溶剂的1-甲基-3-丙基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)酰亚胺(西格玛奥德里奇)、以及3g的PTFE放入研钵,进行混合,制成均匀的绝缘层组合物。与实施例17同样地进行,得到 $50\mu\text{m}$ 的片(绝缘层19)。该片具有自支撑性和塑性,能够以直径1mm弯曲。该片中的填充剂的体积分数仅以LAGP计为53vol%。用交流阻抗法测量该片的离子传导率,结果,具有 $1.0 \times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ 的离子传导率,适合用作锂离子电池用的绝缘层。

[0239] (实施例20:碱性的制造例)

[0240] 称取70g作为锂离子电池的正极活性物质的强碱性的镍酸锂(西格玛奥德里奇)、3g的乙炔黑、8g的离子交换水、1g的羧甲基纤维素(第一工业制药公司制BSH-12)、以及1g的PTFE放入研钵,进行混合,制成均匀的电极组合物。取1g的该电极组合物,夹在离型性的PET膜中,使用直径3cm的SUS制手压辊,得到平均厚度2mm的片(电极片20-1)。立即进行评价,结果该片稍微具有粘性,具有自支撑性和塑性。进一步用手压辊挤压,制成平均厚度 $200\mu\text{m}$ ( $195 \sim 205\mu\text{m}$ )的片(电极片20-2),该片能够以直径2mm弯曲。CMC为水溶液,认为有助于电极的柔软性。

[0241] 将该片贴在厚度 $25\mu\text{m}$ 的铝箔上,放置10分钟左右,进行剥离,结果铝箔的表面被碱腐蚀,变白。在用作锂离子电池电极的情况下,这会引入电阻增加。

[0242] 在干燥片后粘贴再进行相同的操作的情况下,铝箔没有变白。

[0243] 在将加工溶剂变更为离子液体(DEME-TFSI(N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基)铵双(三氟甲磺酰基)酰亚胺))后再进行相同的操作的情况下,铝箔也没有变白。

[0244] (实施例21:电极与绝缘层的粘贴)

[0245] 将在实施例7中制作的电极片7与在实施例19中制作的绝缘层19两者在塑化的状态下以不进入气泡的方式密合,进行粘贴,结果良好地进行密合,得到一体化的片。

[0246] (实施例22:低密度电极的制作和复合)

[0247] 使厚度为 $100\mu\text{m}$ ,除此以外,与实施例1同样地进行,制作第一电极片(电极片22-1)。进而,使钴酸锂为实施例1的一半的量即50g,制作第二电极片(电极片22-2)。在厚度 $25\mu\text{m}$ 的铝箔之上粘贴第一电极片,将第二电极片放到其上,以不进入气泡的方式使其密合、一体化。这样制造了上层与下层的密度不同的复合电极片。此时,可以在第一电极片干燥后再进行粘贴。使第二电极片干燥,测量的密度为 $2.64\text{g}/\text{cm}^3$ 。因此,该电极中的填充剂的体积分数包含钴酸锂和乙炔黑在内、在下层中为61vol%、在上层中为47vol%。随着远离集流体密度降低的这样的电极具有比电极厚度低的离子传导电阻,有利于提高装置的高输出化、工

作速度。

[0248] (实施例23:挤出成块状并切片的制造方法)

[0249] 以实施例2的组成,使其从具有直径15mm的金属口的双轴挤出机(L/D=30)中连续地吐出直径15mm的圆柱状,制造成型材料组合物。设置从相对于圆柱为横向的方向向此处移动的钢制的切刀,将圆柱连续地切成厚度200 $\mu\text{m}$ 、直径15 $\mu\text{m}$ 的圆盘状,从而制作电极片。如果变更金属口,则也能够制造如通心粉那样的中空圆筒。在顾忌金属相互摩擦由此产生金属粉的情况下,能够将金属口和切刀设为陶瓷、塑料。

[0250] (实施例24:挤出成管状并切开的制造方法)

[0251] 使用与实施例23相同的挤出机,将出口变更成外径50mm、内径49mm的环状的金属口,进行挤出制成膜厚500 $\mu\text{m}$ 的管状。在挤出物从金属口挤出100mm左右的位置设置钢制的切刀,连续地切开管剖面的1个位置。通过连续地打开该被切开了的管,得到中央和端部具有相同的厚度偏差的同样厚度的片(494~506 $\mu\text{m}$ )。在顾忌金属相互摩擦由此产生金属粉的情况下,能够将金属口和切刀设为陶瓷、塑料。

[0252] (实施例25:以多条股制造)

[0253] 使用与实施例23相同的挤出机,将模头出口变更成20根口径300 $\mu\text{m}$ 的圆柱状以4mm的间隔进行配置的模头出口,将其用2根金属辊(辊径30mm、线压200N)夹着进行赋形,结果能够制造平均厚度32 $\mu\text{m}$ 的片。在顾忌金属相互摩擦由此产生金属粉的情况下,能够使辊表面为陶瓷、塑料。

[0254] (实施例26:装置制造例)

[0255] 一边依次将厚度25 $\mu\text{m}$ 的铝箔、实施例2的电极片2-3、实施例18的绝缘层18和实施例13的电极片13-3、厚度25 $\mu\text{m}$ 的压延铜箔卷绕于外径2mm的金属棒,一边得到直径10mm的卷绕体。由于每个片都是塑化状态,因此柔软在卷绕时没有破损。将该卷绕体收纳在铝层压包装内,从外部轻轻地挤压而使其扁平化。将其移到100 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥器内,使其干燥6小时。向其中注入作为电解液的1M  $\text{LiPF}_6$  EC/DMC(30/70),在真空下密封,制作锂离子电池。使其以4.2V~3.0V、0.1C倍率充放电,结果得到每单位正极活性物质145mAh/g的可逆容量,可知作为电池发挥功能。

[0256] (实施例27:锰电池制造例)

[0257] 作为电解液,准备包含20重量%的氯化锌、5重量%的氯化铵的水溶液。称取100份的二氧化锰( $\text{MnO}_2$ 、99.5%、富士胶片和光纯药、133-09681)、6份的乙炔黑(电化学工业公司制、DENKA BLACK粒状)、2份的作为聚合物P1的重均分子量100万的环氧乙烷-环氧丙烷的无规共聚物(摩尔比9:1)、以及2份的PTFE、40份的上述电解液放入研钵,充分地进行混炼,制成均匀的电极组合物。取1g的该电极组合物,夹在离型性的PET膜中,使用直径3cm的SUS制手压辊,得到平均厚度2mm的自支撑的片。立即进行评价,结果该片稍微具有粘合性,具有自支撑性和塑性。进一步用手压辊挤压,制成平均厚度500 $\mu\text{m}$ (497~503 $\mu\text{m}$ )的片,该片能够以直径2mm弯曲。将该片切成14mm $\phi$ 的圆形,贴在作为集流体的石墨片(15mm $\phi$ 的圆形)上,制成正极。进而,作为隔板,准备切成16mm的圆形的纸(日本高度纸工业制、商品名“TF4535”、厚度35 $\mu\text{m}$ ),浸在上述电解液中,使其包含电解液。接着,作为负极,准备锌箔(Nilaco Corporation制、纯度99.99%、15mm $\phi$ 的圆形、厚度50 $\mu\text{m}$ ),将它们依次与正极、隔

板、负极重叠,构成锰电池,组装于2032型的纽扣电池中。测量该电池的放电前的电压,结果为1.55V,连接20 $\Omega$ 的负载并放电,结果能够以40mA/cm<sup>2</sup>放电,此时的电压下降为0.1V。

[0258] 产业上的可利用性

[0259] 根据本发明,能够提供一种在制造电化学装置时不易产生因溶剂减少、吸湿等造成的电化学装置组成的不可逆的变化的问题的电化学装置用构件的制造方法和再利用方法。

[0260] 此外,根据本发明,能够提供一种在制造电化学装置时不易产生因溶剂减少、吸湿等造成的电化学装置组成的不可逆的变化的问题的电化学装置用构件和使用了该电化学装置用构件的电化学装置。