



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111670512 A

(43)申请公布日 2020.09.15

(21)申请号 201980011351.3

(22)申请日 2019.02.01

(30)优先权数据

2018-032347 2018.02.26 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.07.31

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/003729 2019.02.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/163489 JA 2019.08.29

(71)申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 佐藤雅信 大西益弘 古贺大士

田中庆一郎

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

务所(普通合伙) 11413

代理人 邵秋雨 刘继富

(51)Int.Cl.

H01M 10/04(2006.01)

H01M 10/0585(2006.01)

H01M 10/052(2006.01)

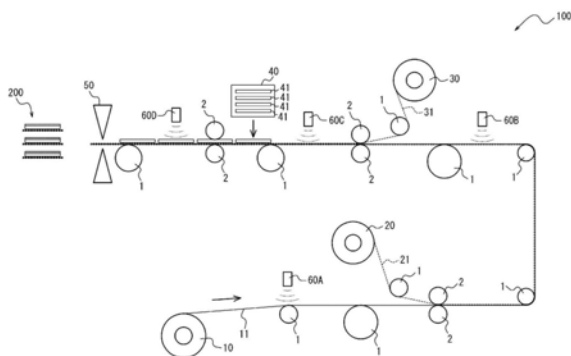
权利要求书1页 说明书15页 附图2页

(54)发明名称

二次电池用层叠体的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种能够确保电极与间隔件的粘接力且高效地制造将电极与间隔件贴合而形成的二次电池用层叠体的方法。本发明的二次电池用层叠体的制造方法包含:工序(A),在电极与间隔件中的至少一者的贴合面形成粘接材料;工序(B),在工序(A)后,不使形成了粘接材料的贴合面与其它构件接触而将电极和间隔件运送至贴合开始位置;和工序(C),在工序(B)后,经由贴合面将电极与间隔件贴合,工序(A)的粘接材料的形成量为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $100\text{g}/\text{m}^2$ 以下。



1. 一种二次电池用层叠体的制造方法,其是将电极与间隔件贴合而成的二次电池用层叠体的制造方法,包含以下工序:

工序A,在所述电极和所述间隔件中的至少一者的贴合面形成粘接材料;

工序B,在所述工序A后,不使形成了所述粘接材料的贴合面与其它构件接触,将所述电极和所述间隔件运送至贴合开始位置;

工序C,在所述工序B后,经由所述贴合面将所述电极与所述间隔件贴合,

所述工序A中的所述粘接材料的形成量为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $100\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

2. 根据权利要求1所述的二次电池用层叠体的制造方法,其中,所述粘接材料由聚合物形成。

3. 根据权利要求2所述的二次电池用层叠体的制造方法,其中,所述聚合物包含玻璃化转变温度为 25°C 以下的低 T_g 聚合物。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的二次电池用层叠体的制造方法,其中,在所述工序A中,将包含所述粘接材料和溶剂的粘接用组合物供给至所述贴合面,

所述粘接用组合物中包含的直径为 $10\mu\text{m}$ 以上的粗大颗粒的量为100ppm以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的二次电池用层叠体的制造方法,其中,在所述工序A中,在贴合面上的一处以上形成所述粘接材料,

每一处的所述粘接材料的形成面积为 $25\mu\text{m}^2$ 以上且 $250000\mu\text{m}^2$ 以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的二次电池用层叠体的制造方法,其中,在所述工序A中,通过喷墨法形成所述粘接材料。

二次电池用层叠体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种二次电池用层叠体的制造方法。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池等二次电池具有小型、轻质且能量密度高、进而能够反复充放电的特性，被用于广泛的用途。而且，二次电池一般具有正极、负极和将正极与负极隔离以防止正极与负极之间的短路的间隔件等电池构件。

[0003] 在此，在二次电池的制造工艺中，有时会将在电解液中浸渍前的电极与间隔件压接制成层叠体（以下有时称为“二次电池用层叠体”），根据需要将其切割成期望的尺寸，进行层叠、折叠或卷绕。而且，在进行该切割、层叠、折叠或卷绕时，有时会发生被压接的电极与间隔件的错位等，产生了发生不良、生产率降低这样的问题。

[0004] 因此，近年来，提出了通过使用表面具有粘接层的间隔件，从而使二次电池的制造工艺中电极与间隔件良好地粘接的技术。具体而言，例如在专利文献1中，将包含无机物颗粒和粘结剂高分子的涂布溶液涂敷在多孔性基材上，进行干燥，形成多孔性涂布层，之后，在该多孔性涂布层的表面涂敷具有规定的表面能和接触角的粘结剂溶液，进行干燥，由此制造在多孔性基材上具有多孔性涂布层和粘接层的间隔件，用于二次电池的组装。

[0005] 此外，通常具有粘接层的间隔件等具有粘接层的电池构件在形成了粘接层之后，在用于形成二次电池用层叠体之前，以卷绕成辊状的状态进行保管（例如参照专利文献2）。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1：日本特表2014-534570号公报；

[0009] 专利文献2：日本特开2015-41603号公报。

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 然而，当具有粘接层的电池构件以卷绕成辊状的状态保管时，经由粘接层相邻的电池构件之间会黏着（粘连）。而且，当电池构件彼此黏着时，在从辊送出具有粘接层的电池构件而制造二次电池用层叠体时，需要进行将黏着的电池构件彼此剥离的操作，会剥离粘接层，从而生产率降低。

[0012] 因此，本发明目的在于提供一种可确保电极与间隔件的粘接力且高效地制造将电极与间隔件贴合而形成的二次电池用层叠体的方法。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明人以解决上述技术问题为目的进行了深入研究。然后，本发明人发现，在制造将电极与间隔件贴合而形成的二次电池用层叠体时，如果使在贴合面形成的粘接材料的量在规定的范围内，并且形成粘接材料后，不使形成了粘接材料的贴合面与其它构件接触而将电极与间隔件贴合，则能够确保电极与间隔件的粘接力且高效地制造二次电池用层叠

体,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明的二次电池用层叠体的制造方法的特征在于,为将电极与间隔件贴合而形成的二次电池用层叠体的制造方法,包含:工序(A),在上述电极与上述间隔件中的至少一者的贴合面形成粘接材料;工序(B),在上述工序(A)后,不使形成了上述粘接材料的贴合面与其它构件接触,将上述电极和上述间隔件运送至贴合开始位置;工序(C),在上述工序(B)后,经由上述贴合面将上述电极与上述间隔件贴合,上述工序(A)中的上述粘接材料的形成量为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $100\text{g}/\text{m}^2$ 以下。像这样,如果使工序(A)中形成的粘接材料的量在规定的范围内,并且在工序(B)和工序(C)中不使形成了粘接材料的贴合面与其它构件接触而将电极与间隔件贴合,则能够使电极与间隔件充分地粘接,且与将形成了粘接材料的电池构件(电极和/或间隔件)暂时卷绕成辊状保管等的情况相比,能够高效地制造二次电池用层叠体。

[0016] 在此,在本发明中,“贴合开始位置”是指在将电极与间隔件贴合时,使电极的贴合面与间隔件的贴合面接触的位置。此外,在本发明中,“粘接材料的形成量”是指在每单位面积的贴合面形成的粘接材料的量,其能够通过贴合面上形成的粘接材料的质量除以形成了该粘接材料的贴合面的面积来算出。另外,“贴合面的面积”是指将电极与间隔件贴合时彼此接触的部分的面积(即,在电极与间隔件中一者比另一者小的情况下,电极与间隔件的贴合面的面积与较小侧的贴合面的面积一致)。

[0017] 在此,在本发明的二次电池用层叠体的制造方法中,优选上述粘接材料由聚合物形成。如果使用由聚合物形成的粘接材料,则能够使电极与间隔件良好地粘接。

[0018] 此外,在本发明的二次电池用层叠体的制造方法中,优选上述聚合物包含玻璃化转变温度为 25°C 以下的低 T_g 聚合物。如果将包含低 T_g 聚合物的聚合物用作粘接材料,则能够进一步提高电极与间隔件的粘接强度。

[0019] 另外,在本发明中,“玻璃化转变温度”能够按照JIS K7121进行测定。

[0020] 进而,在本发明的二次电池用层叠体的制造方法中,优选在上述工序(A)中,将包含上述粘接材料和溶剂的粘接用组合物供给至上述贴合面,上述粘接用组合物所包含的直径为 $10\mu\text{m}$ 以上的粗大颗粒的量为 100ppm 以下。如果粗大颗粒的量为上述上限值以下,则能够提高使用二次电池用层叠体制作的二次电池的能量密度。

[0021] 在此,在本发明中,“粗大颗粒的量”能够使用本说明书的实施例记载的测定方法测定。

[0022] 此外,在本发明的二次电池用层叠体的制造方法中,优选在上述工序(A)中,在贴合面上的一处以上形成上述粘接材料,每一处的上述粘接材料的形成面积为 $25\mu\text{m}^2$ 以上且 $250000\mu\text{m}^2$ 以下。如果粘接材料的每一处的形成面积在上述范围内,则能够使电极与间隔件良好地粘接,且能够高效地制造二次电池用层叠体。

[0023] 而且,在本发明的二次电池用层叠体的制造方法中,优选在上述工序(A)中,通过喷墨法进行上述粘接材料的形成。如果通过喷墨法形成粘接材料,则能够使电极与间隔件进一步良好地粘接。

[0024] 发明效果

[0025] 根据本发明,能够确保电极与间隔件的粘接力且高效地制造二次电池用层叠体。

附图说明

[0026] 图1为示出二次电池用层叠体的制造装置的一个例子的概略结构的说明图。

[0027] 图2为示出粘接用组合物的涂覆图案的一个例子的平面图。

具体实施方式

[0028] 以下,对本发明的实施方式进行详细地说明。

[0029] 在此,本发明的二次电池用层叠体的制造方法可在制造将电极(正极和/或负极)与间隔件贴合而形成的二次电池用层叠体时使用。而且,使用本发明的二次电池用层叠体的制造方法制造的二次电池用层叠体能够在制造非水系二次电池(例如锂离子二次电池)等二次电池时使用。

[0030] 另外,本发明的二次电池用层叠体的制造方法能够特别优选地在连续地制造二次电池用层叠体时使用。

[0031] (二次电池用层叠体的制造方法)

[0032] 本发明的二次电池用层叠体的制造方法为将电极与间隔件贴合而制造二次电池用层叠体的方法。而且,在本发明的二次电池用层叠体的制造方法中,在实施了以 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $100\text{g}/\text{m}^2$ 以下的量在电极和间隔件中的至少一者的贴合面形成粘接材料的工序(A)后,实施不使形成了粘接材料的贴合面与其它构件接触而将电极和间隔件运送至贴合开始位置的工序(B),进而实施经由贴合面将电极与间隔件贴合的工序(C),从而制造二次电池用层叠体。像这样,如果不使形成了粘接材料的贴合面与其它构件接触而将电极和间隔件运送至贴合开始位置进行贴合,则形成了粘接材料的电池构件(电极和/或间隔件)不会发生粘连。此外,如果使粘接材料的形成量在规定的范围内,则即使在将形成了粘接材料的电池构件(电极和/或间隔件)直接用于贴合的情况下,也能够使电极与间隔件充分地粘接。因此,能够高效地制造二次电池用层叠体。

[0033] <二次电池用层叠体>

[0034] 通过本发明的制造方法而制造的二次电池用层叠体经由贴合面将电极与间隔件贴合。在此,与间隔件贴合构成二次电池用层叠体的电极可以仅为正极,也可以仅为负极,也可以为正极和负极两者。此外,在将正极与负极两者与间隔件贴合制成二次电池用层叠体的情况下,二次电池用层叠体具有的正极、负极和间隔件的数量分别可以为1个,也可以为2个以上。

[0035] 即,使用本发明的制造方法制造的二次电池用层叠体的结构可以为下述(1)~(6)任一项。

[0036] (1) 正极/间隔件

[0037] (2) 负极/间隔件

[0038] (3) 正极/间隔件/负极

[0039] (4) 正极/间隔件/负极/间隔件

[0040] (5) 间隔件/正极/间隔件/负极

[0041] (6) 经由间隔件将多个正极与负极交替层叠的结构(例如,“间隔件/负极/间隔件/正极/间隔件/负极…间隔件/正极”等)

[0042] 另外,具有多个电极和/或间隔件的二次电池用层叠体能够通过重复实施上述的

工序(A)～(C)而制造。

[0043] <电极>

[0044] 在此,作为电极,没有特别限定,能够使用例如:由在集流体的单面或双面形成电极复合材料层而成的电极基材形成的电极、或在电极基材的电极复合材料层上进一步形成多孔膜层而成的电极。

[0045] 另外,作为集流体、电极复合材料层和多孔膜层,没有特别限定,能够使用例如:日本特开2013-145763号公报记载的那些等可以在二次电池领域中使用的任意的集流体、电极复合材料层和多孔膜层。在此,多孔膜层是指例如日本特开2013-145763号公报记载的那样的包含非导电性颗粒的层。

[0046] 而且,用于二次电池用层叠体的制造的电极可以卷成辊状,也可以预先切割。

[0047] <间隔件>

[0048] 此外,作为间隔件,没有特别限定,能够使用例如:由间隔件基材形成的间隔件、或在间隔件基材的单面或双面形成多孔膜层而成的间隔件。

[0049] 另外,作为间隔件基材和多孔膜层,没有特别限定,能够使用例如:日本特开2012-204303号公报、日本特开2013-145763号公报记载的那些等能够在二次电池领域中使用的任意的间隔件基材和多孔膜层。

[0050] 而且,用于二次电池用层叠体的制造的间隔件可以卷成辊状,也可以预先切割。其中,从高效、连续地制造二次电池用层叠体的观点出发,作为间隔件,优选使用卷成辊状的间隔件。

[0051] <粘接材料>

[0052] 进而,作为使电极与间隔件粘接的粘接材料,只要能够将电极与间隔件粘接且不阻碍电池反应,则没有特别限定,能够使用在二次电池领域使用的任意的粘接材料。其中,从使电极与间隔件良好地粘接的观点出发,作为粘接材料,优选使用由聚合物形成的粘接材料。另外,构成粘接材料的聚合物可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0053] 在此,作为能够用作粘接材料的聚合物,没有特别限定,可举出:聚偏氟乙烯-聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVdF-HFP)共聚物等氟系聚合物;苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)、丙烯腈-丁二烯共聚物(NBR)等共轭二烯系聚合物;共轭二烯系聚合物的氢化物;包含(甲基)丙烯酸烷基酯单体单元的聚合物(丙烯酸系聚合物);聚乙烯醇(PVA)等聚乙烯醇系聚合物等。

[0054] 另外,在本发明中,“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和/或甲基丙烯酸的意思。

[0055] 而且,由聚合物形成的粘接材料的形状没有特别限定,可以为颗粒状,可以为非颗粒状,也可以为颗粒状与非颗粒状的组合。

[0056] 另外,在由聚合物形成的粘接材料为颗粒状的情况下,该颗粒状的粘接材料可以由单一的聚合物形成单相结构的颗粒,也可以为将彼此不同的2种以上的聚合物物理或化学地结合而形成的异相结构的颗粒。在此,作为异相结构的具体例子,可举出:球状颗粒的中心部(核部)与外壳部(壳部)由不同的聚合物形成的核壳结构;作为将2种以上的聚合物并置的结构的并排结构等。另外,在本发明中,“核壳结构”除了包含核部的外表面被壳部完全覆盖的结构之外,也包含核部的外表面被壳部部分覆盖的结构。而且,在本发明中,即使在外观上看起来核部的外表面被壳部完全覆盖的情况下,如果形成了连通壳部的内外的孔,则该壳部是部分覆盖核部的外表面的壳部。

[0057] 此外,在由聚合物形成的粘接材料为颗粒状的情况下,该颗粒状的粘接材料的体积平均粒径优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.15\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.18\mu\text{m}$ 以上,优选为 $5\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $3\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $2\mu\text{m}$ 以下。如果颗粒状的粘接材料的体积平均粒径为上述下限值以上,则能够提高电极与间隔件的粘接力。此外,如果颗粒状的粘接材料的体积平均粒径为上述上限值以下,则能够提高使用二次电池用层叠体制作的二次电池的能量密度。

[0058] 另外,在本发明中,“体积平均粒径”表示在通过激光衍射法测定的体积基准的粒径分布中,从小径侧计算的累积体积成为50%的粒径。

[0059] 进而,在颗粒状的粘接材料包含具有核壳结构的聚合物的情况下,该具有核壳结构的聚合物的体积平均粒径优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.15\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上,优选为 $5\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $3\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $2\mu\text{m}$ 以下。如果由具有核壳结构的聚合物形成的粘接材料的体积平均粒径为上述下限值以上,则能够提高电极与间隔件的粘接力。此外,如果由具有核壳结构的聚合物形成的粘接材料的体积平均粒径为上述上限值以下,则能够提高使用二次电池用层叠体制作的二次电池的能量密度。

[0060] 此外,在颗粒状的粘接材料包含具有核壳结构的聚合物的情况下,在由具有核壳结构的聚合物形成的粘接材料中,在体积基准的粒径分布中的从小径侧计算的累积体积成为10%的粒径(D10)相对于体积平均粒径(D50)的比(D10/D50)优选为0.5以上且1.0以下,更优选为0.55以上且1.0以下,进一步优选为0.6以上且1.0以下。如果D10/D50为上述下限值以上,则能够提高电极与间隔件的粘接力。

[0061] 进而,在颗粒状的粘接材料包含具有核壳结构的聚合物的情况下,在由具有核壳结构的聚合物形成的粘接材料中,在体积基准的粒径分布中的从小径侧计算的累积体积成为90%的粒径(D90)相对于体积平均粒径(D50)的比(D90/D50)优选为1.5以下,更优选为1.45以下,进一步优选为1.4以下。如果D90/D50为上述上限值以下,则能够提高电极与间隔件的粘接力。

[0062] 此外,在颗粒状的粘接材料包含具有核壳结构的聚合物的情况下,在该具有核壳结构的聚合物中,将具有核壳结构的聚合物的体积平均粒径设为100%时,核部的直径优选为5%以上且小于100%,更优选为10%以上且小于100%,进一步优选为20%以上且小于100%。如果核部的直径为上述下限值以上,则在供给至贴合面后也能够良好地保持颗粒形状,将电极与间隔件良好地粘接。

[0063] 进而,在粘接材料由聚合物形成的情况下,构成粘接材料的聚合物优选包含玻璃化转变温度为 25°C 以下的低 T_g 聚合物。如果构成粘接材料的聚合物含有低 T_g 聚合物,则能够提高电极与间隔件的粘接力。另外,低 T_g 聚合物的玻璃化转变温度优选为 -120°C 以上。

[0064] 另外,在粘接材料包含具有核壳结构的聚合物的情况下,该具有核壳结构的聚合物优选核部的玻璃化转变温度比壳部的玻璃化转变温度高。如果核部的玻璃化转变温度比壳部的玻璃化转变温度高,则在供给至贴合面后也能够良好地保持颗粒形状且使壳部发挥充分高的粘接力,将电极与间隔件良好地粘接。

[0065] 而且,具有核壳结构的聚合物的核部的玻璃化转变温度优选为 -40°C 以上且 110°C 以下,更优选为 -40°C 以上且 60°C 以下,进一步优选为 -40°C 以上且 25°C 以下。如果核部的玻璃化转变温度为上述下限值以上,则在供给至贴合面后也能够良好地保持颗粒形状。此外,

如果核部的玻璃化转变温度为上述上限值以下,则能够将电极与间隔件良好地粘接。

[0066] 此外,具有核壳结构的聚合物的壳部的玻璃化转变温度优选为 -40°C 以上,更优选为 -35°C 以上,进一步优选为 -30°C 以上,优选为 50°C 以下,更优选为 40°C 以下,进一步优选为 30°C 以下,特别优选为 25°C 以下。如果壳部的玻璃化转变温度为上述下限值以上,则在供给至贴合面后也能够良好地保持颗粒形状。此外,如果壳部的玻璃化转变温度为上述上限值以下,则能够将电极与间隔件良好地粘接。

[0067] 在此,具有核壳结构的聚合物优选在 25°C 以下具有至少一个玻璃化转变温度。

[0068] <工序(A)>

[0069] 在工序(A)中,在电极和间隔件中的至少一者的贴合面形成上述的粘接材料。

[0070] 在此,在贴合面形成的粘接材料的量需要为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $100\text{g}/\text{m}^2$ 以下,优选为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $50\text{g}/\text{m}^2$ 以下,更优选为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下,进一步优选为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $1\text{g}/\text{m}^2$ 以下。如果粘接材料的形成量为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上,则能够使电极与间隔件充分地粘接。此外,如果粘接材料的形成量为 $100\text{g}/\text{m}^2$ 以下,则能够高效地制造二次电池用层叠体。

[0071] 而且,在工序(A)中,在电极侧的贴合面和间隔件侧的贴合面这两者形成粘接材料的情况下,只要使各贴合面中的粘接材料的形成量为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $100\text{g}/\text{m}^2$ 以下即可。

[0072] 另外,粘接材料能够以固体状态、熔融状态、溶解在溶剂中的状态或分散在溶剂中的状态等任意的状态供给至贴合面。其中,粘接材料优选以溶解在溶剂中的状态或分散在溶剂中的状态供给,更优选以分散在溶剂中的状态供给。

[0073] 而且,在工序(A)中将粘接材料以溶解在溶剂中的状态或分散在溶剂中的状态供给至贴合面的情况下,即,在将包含粘接材料与溶剂的粘接用组合物供给至贴合面的情况下,作为粘接用组合物的溶剂,没有特别限定,能够使用例如水、有机溶剂和它们的混合物。另外,作为有机溶剂,没有特别限定,可举出:环戊烷、环己烷等环状脂肪族烃类;甲苯、二甲苯等芳香族烃类;甲乙酮、环己酮等酮类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、 γ -丁内酯、 ϵ -己内酯等酯类;乙腈、丙腈等腈类;四氢呋喃、乙二醇二乙醚等醚类;甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、乙二醇单甲醚等醇类等。

[0074] 在上述之中,从高效地制造二次电池用层叠体的观点出发,作为溶剂,优选水和醇,更优选水。

[0075] 此外,粘接用组合物中的粘接材料的浓度优选为1质量%以上且40质量%以下,更优选为1质量%以上且30质量%以下,进一步优选为1质量%以上且15质量%以下。如果粘接材料的浓度在上述范围内,能够进一步高效地制造二次电池用层叠体。

[0076] 进而,粘接用组合物的粘度优选为 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,更优选为 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $40\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,进一步优选为 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。如果粘接用组合物的粘度在上述范围内,则能够容易地将粘接用组合物供给至贴合面上的期望的位置,得到期望的形成量,因此能够使电极与间隔件良好地粘接。

[0077] 另外,在本发明中,“粘度”是指使用布鲁克菲尔德粘度计(B型粘度计)测定的、在温度 20°C 的静态粘度值。

[0078] 此外,粘接用组合物的表面张力优选为 $10\text{mN}/\text{m}$ 以上,更优选为 $15\text{mN}/\text{m}$ 以上,进一步优选为 $20\text{mN}/\text{m}$ 以上,优选为 $72\text{mN}/\text{m}$ 以下,更优选为 $70\text{mN}/\text{m}$ 以下,进一步优选为 $65\text{mN}/\text{m}$ 以下。如果粘接用组合物的表面张力为上述下限值以上,则能够以期望的形状将粘接用组合物供

给至贴合面上,得到期望的形成量,能够更高效地制造二次电池用层叠体。此外,如果粘接用组合物的表面张力为上述上限值以下,则能够将粘接用组合物供给至贴合面上的期望的位置,使电极与间隔件良好地粘接。

[0079] 另外,在本发明中,“表面张力”是指按照JIS K2241测定的值。

[0080] 进而,粘接用组合物所包含的直径为 $10\mu\text{m}$ 以上的粗大颗粒的量优选为100ppm以下,更优选为50ppm以下,进一步优选为10ppm以下。如果粗大颗粒的量为上述上限值以下,则能够提高使用二次电池用层叠体制作的二次电池的能量密度。另外,粘接用组合物所包含的粗大颗粒通常由通过聚合物形成的颗粒状的粘接材料形成。

[0081] 而且,粘接材料在贴合面的形成没有特别限定,能够使用例如喷墨法、喷涂法、滴涂法、凹版涂布法、丝网印刷法等方法进行。其中,从生产率和形成形状的自由度高的观点出发,粘接材料的形成方法优选为喷墨法。

[0082] 另外,粘接材料可以在贴合面的整面形成,也可以仅在贴合面的一部分形成。而且,在仅在贴合面的一部分形成粘接材料的情况下,粘接材料没有特别限定,能够形成条纹状、点状、网状等任意的平面形状。其中,从提高使用二次电池用层叠体制造二次电池时的电解液的注液性的观点出发,粘接材料优选形成为点状。而且,点状的粘接材料可以均匀地配置(形成)在贴合面的整面,也可以使其排列为条纹状、点状、网状等规定图案而配置(形成)。其中,从提高使用二次电池用层叠体制造二次电池时的电解液的注液性的观点出发,优选使点状的粘接材料排列为条纹状而配置(形成)。另外,在将微小的点状的粘接材料排列为规定的图案的情况下,从容易进行粘接材料的形成和排列的观点出发,优选通过喷墨法将粘接用组合物涂敷为期望的图案,形成粘接材料。

[0083] 此外,粘接材料的剖面形状没有特别限定,能够为凸形状、凹凸形状、凹形状,其中,从使电极与间隔件进一步良好地粘接的观点出发,优选为凹凸形状。另外,粘接材料的剖面形状能够通过例如调节使用粘接用组合物形成粘接材料时的干燥条件来进行变更。

[0084] 在此,在贴合面上的一处以上、优选为两处以上形成粘接材料的情况下,在贴合面形成的每一处的粘接材料的形成面积优选为 $25\mu\text{m}^2$ 以上,更优选为 $50\mu\text{m}^2$ 以上,进一步优选为 $100\mu\text{m}^2$ 以上,优选为 $250000\mu\text{m}^2$ 以下,更优选为 $200000\mu\text{m}^2$ 以下,进一步优选为 $100000\mu\text{m}^2$ 以下。如果每一处的粘接材料的形成面积为 $25\mu\text{m}^2$ 以上,则能够使电极与间隔件充分地粘接。此外,如果每一处的粘接材料的形成面积为 $250000\mu\text{m}^2$ 以下,则能够高效地制造二次电池用层叠体。

[0085] 另外,上述的形成面积能够通过变更在贴合面涂敷的粘接材料或粘接用组合物的量、形状和范围来调节。具体而言,例如在使用粘接用组合物通过喷墨法形成粘接材料的情况下,形成面积能够通过变更从喷墨头的喷嘴喷出粘接用组合物的频率(在相同点的吐出次数)来调节。

[0086] <工序(B)>

[0087] 在工序(B)中,不使形成了粘接材料的贴合面与其它构件接触而将电极和间隔件运送至贴合开始位置。像这样,如果不使其它构件与形成了粘接材料的贴合面接触,则不会产生粘连等问题,因此能够使用粘接性优异的粘接材料,并且能够高效地制造二次电池用层叠体。

[0088] 另外,电极和间隔件的运送没有特别限定,能够使用例如辊、带式输送机、机械手、

吸附带等任意运送机构进行。其中,从进一步提高二次电池用层叠体的制造效率的观点出发,优选使用辊运送电极和间隔件中的至少一者。

[0089] 此外,在工序(A)中供给了作为粘接用组合物的粘接材料的情况下,也可以在工序(B)的运送中使贴合面上的粘接用组合物干燥。在此,干燥没有特别限定,能够使用加热器、烘干机、加热辊等加热装置进行。另外,供给了粘接用组合物的电极和/或间隔件的干燥时的温度没有特别限定,优选为0℃以上,更优选为10℃以上,进一步优选为15℃以上,优选为200℃以下,更优选为150℃以下,进一步优选为100℃以下。如果使干燥时的温度为上述下限值以上,则能够充分提高干燥速度而高效地制造二次电池用层叠体。此外,如果使干燥时的温度为上述上限值以下,则能够使干燥后的粘接材料的形状良好,使电极与间隔件良好地粘接。

[0090] <工序(C)>

[0091] 在工序(C)中,将电极与间隔件经由贴合面进行贴合。在此,贴合没有特别限定,能够通过例如对经由贴合面重叠了电极与间隔件的层叠体进行加压和/或加热而进行。

[0092] 另外,在工序(C)中,对层叠体施加的压力、将电极与间隔件贴合时的温度以及对层叠体进行加压和/或加热的时间能够根据使用的粘接材料的种类和量等进行适当调节。

[0093] <二次电池用层叠体的制造装置的一个例子>

[0094] 而且,使用本发明的二次电池用层叠体的制造方法的二次电池用层叠体的制造没有特别限定,能够使用例如图1所示的制造装置100而进行。

[0095] 在此,图1所示的制造装置100为制造如下二次电池用层叠体200的装置,上述二次电池用层叠体通过将电极(正极和负极)以及间隔件以从上侧至下侧为“正极/间隔件/负极/间隔件”的顺序进行层叠而形成。另外,在该制造装置100中,将得到的二次电池用层叠体200切割为适当的尺寸后,将其进一步重叠后用于二次电池的制造。

[0096] 而且,制造装置100具有:将负极11卷成辊状而成的负极辊10、将间隔件21、31卷成辊状而成的第一间隔件辊20和第二间隔件辊30、以及收纳预先被切割的正极41的正极储料器40。此外,制造装置100还具有:多个(图示例中为9个)运送辊1、多个(图示例中为3组)压辊2、多个(图示例中为4个)粘接材料供给机60A、60B、60C、60D和切割机50。

[0097] 在该制造装置100中,首先,以涂敷图案成为例如图2所示的斜条纹形状的方式,向从负极辊10送出的、通过运送辊1运送的负极11的表面(图示例中为上侧的表面),供给来自粘接材料供给机60A的包含粘接材料的粘接用组合物61(工序(A))。在此,在图2所示的斜条纹形状的涂敷图案中,在平面图中,与运送方向正交的方向所成的角度从窄角侧测定为 θ ,配设间距为P,宽度为W。然后,将供给了粘接材料的负极11和从第一间隔件辊20送出的间隔件21运送至压辊2所处的贴合开始位置(工序(B)),通过压辊2进行贴合(工序(C))。

[0098] 另外,在供给来自粘接材料供给机60A的粘接用组合物的情况下,在制造装置100中,也可以使位于粘接材料供给机60A与压辊2之间的运送辊1为加热辊,从而使粘接用组合物干燥。

[0099] 此外,在制造装置100中,以涂敷图案成为例如图2所示的斜条纹形状的方式,向使用粘接材料贴合的负极11与间隔件21的层叠体的负极11侧的表面,供给来自粘接材料供给机60B的包含粘接材料的粘接用组合物61(工序(A))。然后,将供给了粘接材料的负极11与间隔件21的层叠体以及从第二间隔件辊30送出的间隔件31运送至压辊2所处的贴合开始位

置(工序(B)),通过压辊2进行贴合(工序(C))。

[0100] 另外,在供给来自粘接材料供给机60B的粘接用组合物的情况下,在制造装置100中,也可以使位于粘接材料供给机60B与压辊2之间的运送辊1为加热辊,从而使粘接用组合物干燥。

[0101] 进而,在制造装置100中,以涂敷图案成为例如与图2所示图案相同的斜条纹形状的方式,向使用粘接材料贴合的负极11与间隔件21、31的层叠体的间隔件31侧的表面,供给来自粘接材料供给机60C的包含粘接材料的粘接用组合物61(工序(A))。然后,在贴合开始位置,在供给了粘接材料的负极11与间隔件21、31的层叠体的间隔件31上配置正极41(工序(B)),通过压辊2进行贴合(工序(C))。

[0102] 另外,在供给来自粘接材料供给机60C的粘接用组合物的情况下,在制造装置100中,也可以使位于粘接材料供给机60C与压辊2之间的运送辊1为加热辊,从而使粘接用组合物干燥。

[0103] 而且,在制造装置100中,以涂敷图案成为例如与图2所示图案相同的斜条纹形状相同的方式,向从上侧至下侧依次层叠了“正极/间隔件/负极/间隔件”而形成的二次电池用层叠体200的正极侧的表面,供给来自粘接材料供给机60D的包含粘接材料的粘接用组合物61,然后,通过切割机50切割二次电池用层叠体200。

[0104] 另外,将使用切割机50切割二次电池用层叠体200而得到的层叠体进一步再重叠,然后用于二次电池的制造。

[0105] (二次电池的制造方法)

[0106] 使用了二次电池用层叠体的二次电池的制造方法包含:使用上述的本发明的二次电池用层叠体的制造方法制造二次电池用层叠体的工序;和使用二次电池用层叠体和电解液组装二次电池的工序(组装工序)。

[0107] <组装工序>

[0108] 在此,作为电解液,通常可使用在有机溶剂中溶解了支持电解质的有机电解液。例如,在二次电池为锂离子二次电池的情况下,作为支持电解质,可使用锂盐。作为锂盐,可举出例如 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ 等。其中,由于易溶于溶剂而显示高解离度,因此优选为 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$,特别优选为 LiPF_6 。另外,电解质可以单独使用1种,也可以以任意的比率组合使用2种以上。通常由于有越使用解离度高的支持电解质则锂离子电导率越高的倾向,所以能够根据支持电解质的种类调节锂离子电导率。

[0109] 进而,作为用于电解液的有机溶剂,只要能够溶解支持电解质则没有特别限定,可优选地使用例如:碳酸二甲酯(DMC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸亚乙烯酯(VC)等碳酸酯类; γ -丁内酯、甲酸甲酯等酯类;1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃等醚类;环丁砜、二甲亚砜等含硫化合物类等。此外,也可以使用这些溶剂的混合液。其中,因介电常数高、稳定电位区域宽而优选使用碳酸酯类。通常由于有使用的溶剂的粘度越低则锂离子电导率越高的倾向,所以能够根据溶剂的种类调节锂离子电导率。

[0110] 另外,电解液中的电解质的浓度能够适当调节。此外,电解液中可以添加已知的添加剂。

[0111] 而且,二次电池能够通过如下方式组装:对按照本发明的二次电池用层叠体的制造方法制造的二次电池用层叠体根据需要进行进一步层叠追加的电池构件(电极和/或间隔件等),然后根据需要得到的层叠体对应于电池形状进行卷绕、弯折等,放入电池容器,将电解液注入电池容器,进行封口。另外,为了防止二次电池的内部压力上升、过充放电等的发生,可以根据需要设置保险丝、PTC元件等过电流防止元件、金属网、铅板等。此外,二次电池的形状可以为例如硬币型、纽扣型、片型、圆筒型、方形、扁平型等任一种。

[0112] 实施例

[0113] 以下,基于实施例对本发明进行具体说明,但本发明并不限于这些实施例。另外,在以下的说明中,只要没有特别说明,表示量的“%”与“份”为质量基准。

[0114] 在实施例与比较例中,构成粘接材料的聚合物的玻璃化转变温度、体积平均粒径D50和粒径分布、粘接用组合物的粘度、表面张力和直径为10 μ m以上的粗大颗粒的含量、电极与间隔件的干粘接力、以及二次电池的电解液注液性、输出特性和循环特性通过下述方法进行测定和评价。

[0115] <玻璃化转变温度>

[0116] 按照JIS K7121,以测定温度-100℃~180℃、升温速度5℃/分钟,使用差示扫描量热分析仪(Nano Technology公司制,DSC6220SII)进行测定。

[0117] <体积平均粒径D50和粒径分布>

[0118] 通过激光衍射式粒径分布测定装置(岛津制作所公司制,产品名“SALD-3100”)对颗粒状的聚合物的水分散液的粒径分布(体积基准)进行测定。然后,在测定的粒径分布中,将从小径侧计算的累积体积为50%的粒径作为各颗粒的体积平均粒径(D50)。此外,使用测定的粒径分布,求出从小径侧计算的累积体积为10%的粒径(D10)和从小径侧计算的累积体积为90%的粒径(D90),算出D10/D50和D90/D50。

[0119] <粘度>

[0120] 使用布鲁克菲尔德粘度计(英弘精机株式会社制,DV1M),在温度20℃,对制备的粘接用组合物的静态粘度进行测定。

[0121] <表面张力>

[0122] 按照JIS K2241,使用表面张力测定装置(协和界面化学株式会社制,DY-700),对制备的粘接用组合物在温度25℃的表面张力进行测定。

[0123] <粗大颗粒的含量>

[0124] 测定平均孔径为10 μ m的尼龙网的质量(B),将其设置在漏斗中。然后,注入100g的粘接用组合物,过滤。向其中注入离子交换水,清洗直至不再浑浊,在90℃的烘箱干燥60分钟以上。冷却后,测定尼龙网的质量(A)而进行网滤渣量的测定。网滤渣量,即粘接用组合物中的粒径为10 μ m以上的粗大颗粒量通过下述式子求出。

[0125] 粗大颗粒的含量(ppm) = $(A-B) / (C \times D / 100) \times 1000000$

[0126] A:网+干燥物的质量(g)

[0127] B:网的质量(g)

[0128] C:过滤的粘接用组合物的质量(g)

[0129] D:粘接用组合物的总固体成分浓度(%)

[0130] <每1处的粘接材料的形成面积>

[0131] 每1处的粘接材料的形成面积 S_{50} 如下进行算出：使用激光显微镜(KEYENCE CORPORATION制,VR-3100),测定在 2mm^2 的区域形成的点状的粘接材料的长径 x 和短径 y ,将 $z = (x+y)/2$ 设为平均径,算出 $S=1/4\pi z^2$ 作为各点的面积,算出50个点的面积 S 的平均值作为每1处的粘接材料的形成面积 S_{50} 。

[0132] <干粘接力>

[0133] 将在实施例和比较例中制作的正极、负极和间隔件分别切成宽度10mm、长度50mm,使正极与间隔件以及负极与间隔件层叠,通过温度70℃、负载相当于1MPa的压力的辊压制以10m/分钟压制层叠体,制成试验片。

[0134] 将该试验片的电极(正极或负极)的集流体侧的面朝下,将透明胶带粘贴在电极的表面。此时,使用JIS Z1522规定的透明胶带作为透明胶带。此外,透明胶带固定在水平的试验台。然后,以拉伸速度为50mm/分钟沿铅直上方拉伸间隔件的一端,测定剥离时的应力。

[0135] 该测定对具有正极与间隔件的层叠体以及具有负极与间隔件的层叠体分别进行3次,合计进行6次,求出应力的平均值,将其作为剥离强度,通过下述基准评价电极与间隔件的粘接性。剥离强度越大,表示粘接性越高。

[0136] A:剥离强度为3N/m以上

[0137] B:剥离强度为1N/m以上且小于3N/m

[0138] C:剥离强度小于1N/m

[0139] <电解液注液性>

[0140] 用作为电池的外包装的铝包装材料外包装对制作的二次电池用层叠体进行包装,以不同的注液时间且不残留空气的方式注入电解液(溶剂:碳酸亚乙酯/碳酸二乙酯/碳酸亚乙烯酯=68.5/30/1.5(体积比),电解质:浓度为1M的 LiPF_6)。

[0141] 然后,求出注液时电解液不会溢出的最短的注液时间,通过下述基准评价。最短的注液时间越短,则表示电解液注液性越优异。

[0142] A:最短的注液时间小于100秒

[0143] B:最短的注液时间为100秒以上且小于300秒

[0144] C:最短的注液时间为300秒以上且小于500秒

[0145] D:最短的注液时间为500秒以上

[0146] <输出特性>

[0147] 在温度25℃的环境下,将制作的二次电池以恒电流恒电压(CCCV)充电至4.3V。其后,在温度-10℃的环境下,求出通过0.2C的恒电流法放电至3.0V时的电容量和通过1C的恒电流法放电至3.0V时的电容量。

[0148] 然后,求出由电容量的比($= (1\text{C的电容量}/0.2\text{C的电容量}) \times 100(\%)$)所表示的放电容量保持率。对5个电池单元的二次电池进行这些测定,将各电池单元的放电容量保持率的平均值作为低温输出特性,通过以下基准进行评价。该值越大,则表示输出特性越优异。

[0149] A:低温输出特性为80%以上

[0150] B:低温输出特性为70%以上且小于80%

[0151] C:低温输出特性为60%以上且小于70%

[0152] D:低温输出特性小于60%

[0153] <循环特性>

[0154] 在温度45℃的环境下,通过0.5C的恒电流法,对制作的二次电池进行充电至4.4V、放电至3.0V的充放电,重复200个循环上述充放电。然后,求出由200个循环结束时的电容量与5个循环结束时的电容量的比($= (200\text{个循环结束时的电容量}/5\text{个循环结束时的电容量}) \times 100(\%)$)所表示的充放电容量保持率。对5个电池单元的二次电池进行这些测定,将各电池单元的充放电容量保持率的平均值作为高压循环特性,通过以下的基准进行评价。该值越大,则表示循环特性越优异。

[0155] A:高压循环特性为95%以上

[0156] B:高压循环特性为90%以上且小于95%

[0157] C:高压循环特性小于90%

[0158] (实施例1)

[0159] <粘接材料的准备>

[0160] 作为由具有核壳结构的聚合物形成的颗粒状的第一粘接材料,准备核壳型颗粒的水分散液,该核壳型颗粒具有由玻璃化转变温度为108℃的聚合物形成的核部和部分覆盖核部的外表面的、由玻璃化转变温度为-17℃的聚合物形成的壳部。

[0161] 此外,作为由单相结构的聚合物形成的颗粒状的第二粘接材料,准备了苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)的水分散液。

[0162] 然后,测定了构成粘接材料的聚合物的玻璃化转变温度、体积平均粒径D50和粒径分布。结果示于表1。

[0163] <粘接用组合物的制备>

[0164] 在搅拌容器内混合以固体成分相当量计为10份的第二粘接材料的水分散液和以固体成分相当量计为100份的第一粘接材料的水分散液,通过离子交换水进行稀释,得到固体成分浓度为10%的粘接用组合物。

[0165] 然后,测定粘接用组合物的粘度、表面张力以及直径为10 μm 以上的粗大颗粒的含量。结果示于表1。

[0166] <负极的形成>

[0167] 在带搅拌机的5Mpa的耐压容器中加入33份的1,3-丁二烯、3.5份的衣康酸、63.5份的苯乙烯、0.4份的作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠、150份的离子交换水和0.5份的作为聚合引发剂的过硫酸钾,充分搅拌后,加热至50℃引发聚合。在聚合转化率成为96%的时刻进行冷却,终止反应,得到包含负极复合材料层用粘结材料(SBR)的混合物。在上述包含负极复合材料层用粘结材料的混合物中,添加5%的氢氧化钠水溶液,调节pH至8后,通过加热减压蒸馏除去未反应的单体。其后,冷却至30℃以下,得到包含期望的负极复合材料层用粘结材料的水分散液。

[0168] 接着,混合100份的作为负极活性物质的人造石墨(体积平均粒径:15.6 μm)、以固体成分相当量计为1份的作为粘度调节剂的羧甲基纤维素钠盐(Nippon Paper Industries Co.,Ltd.制,产品名“MAC350HC”)的2%水溶液以及离子交换水,将固体成分浓度调节为68%后,在25℃进一步混合60分钟。进而,通过离子交换水将固体成分浓度调节为62%后,在25℃进一步混合15分钟。在得到的混合液中,加入以固体成分相当量计为1.5份的上述的包含负极复合材料层用粘结材料的水分散液以及离子交换水,将最终的固体成分浓度调节为52%,进一步混合10分钟。在减压下对其进行脱泡处理,得到流动性良好的二次电池负极

用浆料组合物。

[0169] 通过缺角轮涂敷机以干燥后的膜厚为150 μm 左右的方式将得到的二次电池负极用浆料组合物涂敷在作为集流体的厚度为20 μm 的铜箔上,使其干燥。该干燥通过以0.5m/分钟的速度在60 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内运送铜箔2分钟而进行。其后,在120 $^{\circ}\text{C}$ 进行加热处理2分钟,得到压制前的负极原材料。通过辊压机压延该压制前的负极原材料,得到负极复合材料层的厚度为80 μm 的压制后的负极。

[0170] <正极的形成>

[0171] 将100份的作为正极活性物质的体积平均粒径为12 μm 的 LiCoO_2 、2份的作为导电材料的乙炔黑(Denki Kagaku Kogyo Co.,Ltd.制,商品名“HS-100”)、以固体成分相当量计2份的作为粘结材料的聚偏氟乙烯(KUREHA CORPORATION制,产品名“#7208”)和作为溶剂的N-甲基吡咯烷酮混合,使总固体成分浓度为70%。通过行星式搅拌机将它们混合,得到二次电池正极用浆料组合物。

[0172] 通过缺角轮涂敷机以干燥后的膜厚为150 μm 左右的方式将得到的二次电池正极用浆料组合物涂敷在作为集流体的厚度为20 μm 的铝箔上,使其干燥。该干燥通过以0.5m/分钟的速度在60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内运送铝箔2分钟而进行。其后,在120 $^{\circ}\text{C}$ 进行加热处理2分钟,得到正极原材料。

[0173] 然后,通过使用辊压机对得到的正极原材料进行压延,得到具有正极复合材料层的正极。

[0174] <间隔件的准备>

[0175] 准备聚丙烯(PP)制的间隔件(产品名“CELLGARD 2500”)。

[0176] <二次电池用层叠体的制造>

[0177] 使用准备的粘接用组合物、负极、正极和间隔件,通过如图1所示的制造装置制造锂离子二次电池用层叠体,将其切割。

[0178] 另外,作为粘接材料供给机,使用具有喷墨头(Konica corporation制,KM1024(剪切模式类型))的喷墨方式的粘接材料供给机。

[0179] 此外,运送速度为10m/分钟,粘接用组合物以如图2所示的条纹形状(θ :45 $^{\circ}$ 、P:200 μm 、W:30 μm)的涂敷图案进行供给,其它制造条件为如表1所示的条件。

[0180] 另外,供给的粘接用组合物通过使用加热辊作为运送辊的一部分来进行干燥。然后,通过激光显微镜观察干燥后的粘接材料,结果粘接材料为微小的点状。即,在贴合面中存在多个微小点状的粘接材料排列为斜条纹状的图案。此外,通过激光显微镜观察剖面确认粘接材料的平均高度(厚度)和最大高度(厚度),结果剖面为凹凸形状,平均高度为1 μm ,最大高度为3 μm 。

[0181] 然后,评价二次电池用层叠体的干粘接力。结果示于表1。

[0182] <二次电池的制造>

[0183] 将5个切割的二次电池用层叠体重叠,在温度70 $^{\circ}\text{C}$ 、压力1MPa压制10秒,制成重叠体。

[0184] 用作为电池的外包装的铝包装材料外包装对制作的重叠体进行包装,注入电解液(溶剂:碳酸亚乙酯/碳酸二乙酯/碳酸亚乙烯酯=68.5/30/1.5(体积比),电解质:浓度1M的 LiPF_6)。其后,通过150 $^{\circ}\text{C}$ 的热封将铝包材外壳的开口封闭,制造容量为800mAh的层叠型锂

离子二次电池。

[0185] 然后,评价二次电池的电解液注液性、输出特性与循环特性。结果示于表1。

[0186] (实施例2)

[0187] 在二次电池用层叠体的制造时,以点形状的涂敷图案(直径:50 μm ,点间的距离:200 μm)供给粘接用组合物,除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制造粘接材料、粘接用组合物、负极、正极、间隔件、二次电池用层叠体和二次电池。另外,粘接材料为微小的点状。即,在贴合面中存在多个微小点状的粘接材料集合形成多个大点。此外,通过激光显微镜观察粘接材料的剖面,结果剖面为凹凸形状。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0188] (实施例3)

[0189] 在二次电池用层叠体的制造时,将制造条件如表1所示进行变更,除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制造粘接材料、粘接用组合物、负极、正极、间隔件、二次电池用层叠体和二次电池。另外,粘接材料为微小的点状。即,在贴合面中存在多个微小点状的粘接材料排列为斜条纹状的图案。此外,通过激光显微镜观察粘接材料的剖面,结果剖面为凸形状。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0190] (实施例4)

[0191] 作为第一粘接材料,使用玻璃化转变温度为15 $^{\circ}\text{C}$ 的单相结构的颗粒状聚合物,在二次电池用层叠体的制造时,如表1所示地改变条纹形状(θ :45 $^{\circ}$ 、P:400 μm 、W:30 μm)和制造条件,在二次电池的制造时,将5个切割的二次电池用层叠体重叠,在温度40 $^{\circ}\text{C}$ 、压力1MPa压制5秒而制成重叠体,除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制造粘接材料、粘接用组合物、负极、正极、间隔件、二次电池用层叠体和二次电池。另外,粘接材料为微小的点状。即,在贴合面中存在多个微小点状的粘接材料排列为斜条纹状的图案。此外,通过激光显微镜观察粘接材料的剖面,结果剖面为凹凸形状。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0192] (比较例1)

[0193] 作为间隔件,通过凹版辊在聚丙烯(PP)制的间隔件(商品名“CELLGARD2500”)的单面(间隔件21用)或双面(间隔件31用)以点状的涂敷图案涂敷粘接用组合物,在温度70 $^{\circ}\text{C}$ 进行热风干燥(干燥时间:6秒钟),除不具有粘接材料供给机60A~60D以及加热辊以外,使用具有与图1所示的制造装置相同的结构的制造装置制造二次电池用层叠体,除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制造粘接材料、粘接用组合物、负极、正极、间隔件、二次电池用层叠体和二次电池。另外,粘接材料为微小的点状。即,在贴合面中存在多个微小点状的粘接材料集合形成的多个大点。此外,通过激光显微镜观察粘接材料的剖面,结果剖面为凸形状。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0194] 另外,在二次电池用层叠体的制造时,由于卷成辊状的间隔件引起粘连,因此一边剥离一边进行制造。

[0195] [表1]

[0196]

					实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	
粘接用组合物	粘接材料	第一 粘接材料	核壳型颗粒	核部的玻璃化转变温度[℃]	108	108	108	-	108	
				壳部的玻璃化转变温度[℃]	-17	-17	-17	-	-17	
				核部的直径[μm]	50	50	50	-	50	
				体积平均粒径[μm]	0.5	0.5	0.5	-	0.5	
				D10/D50 [-]	0.8	0.8	0.8	-	0.8	
				D90/D50 [-]	1.3	1.3	1.3	-	1.3	
				添加量[质量份]	100	100	100	-	100	
				颗粒状聚合物	玻璃化转变温度[℃]	-	-	-	15	-
					体积平均粒径[μm]	-	-	-	0.5	-
					D10/D50 [-]	-	-	-	0.8	-
		D90/D50 [-]	-		-	-	1.3	-		
		第二 粘接材料	SBR	玻璃化转变温度[℃]	11	11	11	11	11	
				体积平均粒径[μm]	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	
				添加量[质量份]	10	10	10	10	10	
溶剂	水			水	水	水	水			
固体成分浓度[质量%]				10	10	10	10	10		
粘度[mPa·s]				5	5	5	5	5		
表面张力[mN/m]				30	30	30	30	30		
粗大颗粒量[ppm]				3	3	3	3	3		
制造条件	形成方法				喷墨法	喷墨法	喷墨法	喷墨法	凹版辊法	
	涂敷图案				条纹	点	条纹	条纹	点	
	频率数				5	5	5	2	-	
	粘接材料的形成量[g/m ²]				0.5	0.5	0.5	0.2	0.5	
	粘接材料的形成形状				点	点	点	点	点	
	平均厚度[μm]				1	1	1	1	1	
	最大厚度[μm]				3	3	2	3	1.3	
	形成面积（每一处）[μm ²]				5000	5000	5000	2000	50000	
	粘接材料的剖面形状				凹凸形状	凹凸形状	凸形状	凹凸形状	凸形状	
	干燥温度[℃]				70	70	25	70	70	
	干燥时间[秒钟]				1	1	6	1	6	
	贴合压力[MPa]				1	1	1	1	1	
	贴合温度[℃]				70	70	70	40	70	
	评价	干粘接力				A	A	B	A	C
电解液注液性				A	C	A	A	C		
输出特性				A	A	A	A	A		
循环特性				A	A	A	A	A		

[0197] 由表1可知,在实施例1~4中,能够确保电极与间隔件的粘接力且高效地制造二次电池用层叠体。另一方面,由表1可知,在比较例1中,由于间隔件的粘连粘接材料剥离,不能够充分确保电极与间隔件的粘接力,并且不能够高效地制造二次电池用层叠体。

[0198] 产业上的可利用性

[0199] 根据本发明,能够确保电极与间隔件的粘接力且高效地制造二次电池用层叠体。

[0200] 附图标记说明

[0201] 1:运送辊

[0202] 2:压辊

[0203] 10:负极辊

[0204] 11:负极

[0205] 20:第一间隔件辊

[0206] 30:第二间隔件辊

[0207] 21、31:间隔件

[0208] 40:正极储料器

[0209] 41:正极

[0210] 50:切割机

[0211] 60A、60B、60C、60D:粘接材料供给机

[0212] 61:粘接材料

[0213] 100:制造装置

[0214] 200:二次电池用层叠体

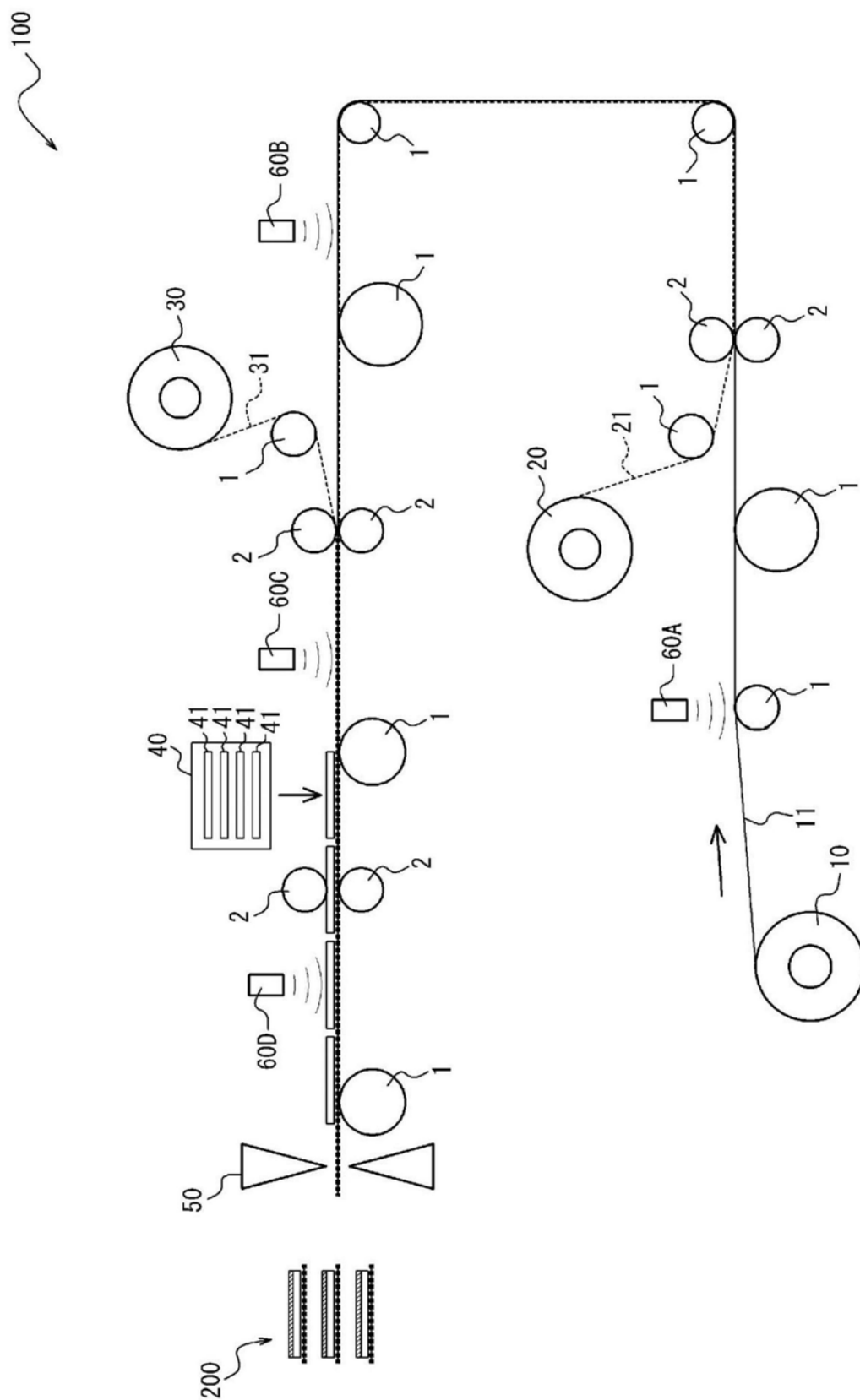


图1

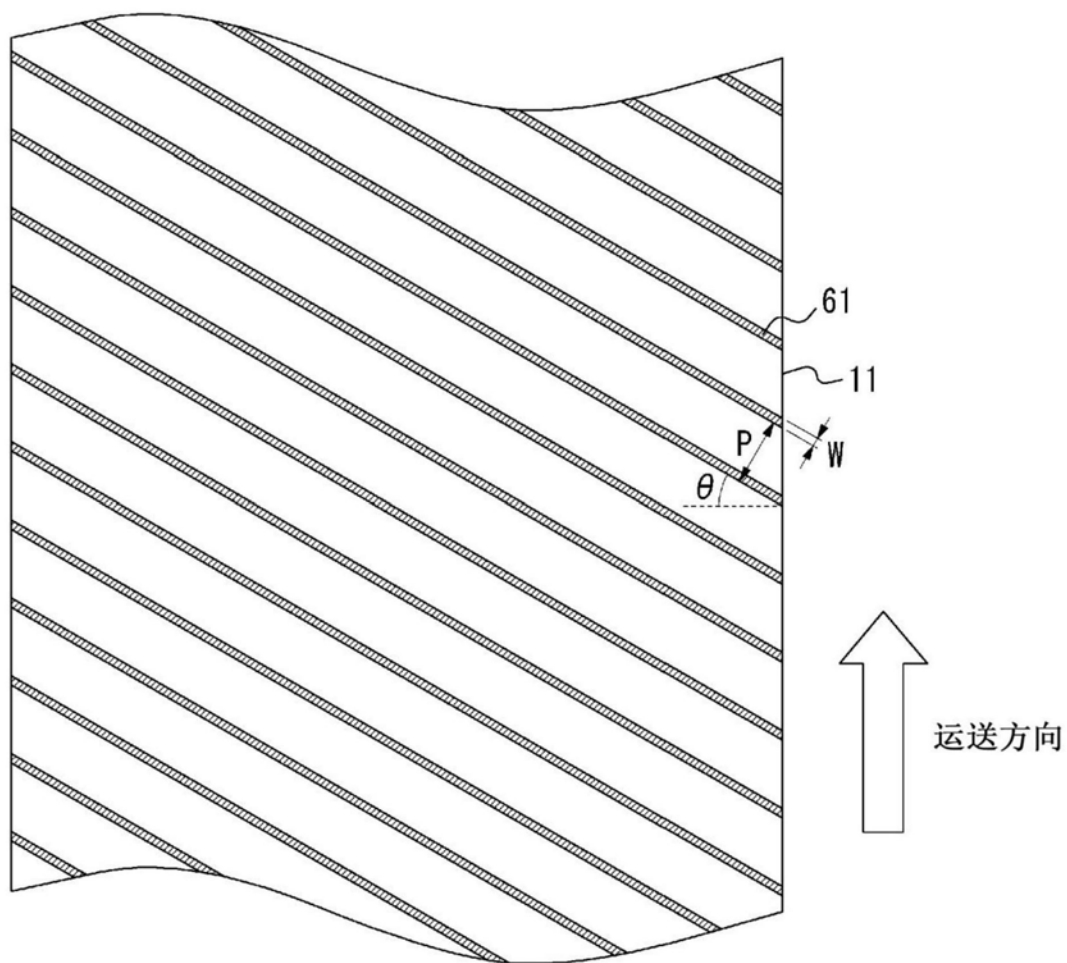


图2