



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114830397 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 29

(21) 申请号 202080087103.X

(22) 申请日 2020.12.15

(30) 优先权数据

2019-239665 2019.12.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.06.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/046808 2020.12.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/131918 JA 2021.07.01

(71) 申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 丸桥丰 佐藤雅信

(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

专利代理师 陈玲 刘继富

(51) Int.Cl.

H01M 10/0585 (2006.01)

H01M 10/04 (2006.01)

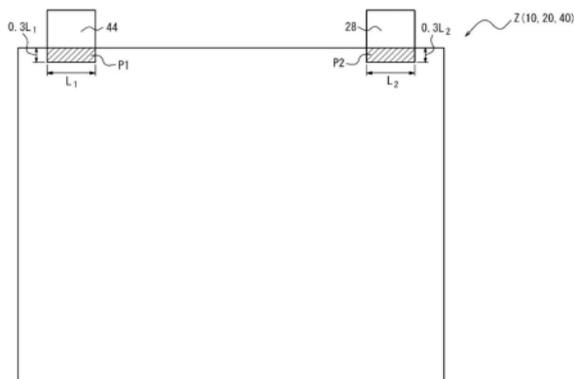
权利要求书1页 说明书39页 附图10页

(54) 发明名称

二次电池及其制造方法

(57) 摘要

本发明的二次电池具有依次层叠正极、间隔件以及负极而成的层叠体。当上述正极与上述间隔件的贴合面X和上述负极与上述间隔件的贴合面Y中的至少一者为面Z、与上述正极连接的正极极耳和与上述负极连接的负极极耳中的任一者的连接边的长度为L时,上述面Z中区域P的每单位面积的电阻A比除了上述区域P以外的区域Q的每单位面积的电阻B大,上述区域P是将上述连接边和距离上述连接边0.3L的线段作为一对对边的长方形的区域。



1. 一种二次电池,其具有依次层叠正极、间隔件以及负极而成的层叠体,
当所述正极与所述间隔件的贴合面X和所述负极与所述间隔件的贴合面Y中的至少一者为面Z、与所述正极连接的正极极耳和与所述负极连接的负极极耳中的任一者的连接边的长度为L时,
所述面Z中区域P的每单位面积的电阻A比除了所述区域P以外的区域Q的每单位面积的电阻B大,所述区域P是将所述连接边和距离所述连接边 $0.3L$ 的线段作为一对对边的长方形的区域。
2. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,
在所述面Z存在粘接材料,
所述面Z的所述区域P中的所述粘接材料的被覆率E比所述面Z的所述区域Q中的所述粘接材料的被覆率F大。
3. 根据权利要求2所述的二次电池,其中,所述被覆率E为1.3%以上且30%以下。
4. 根据权利要求2或3所述的二次电池,其中,所述被覆率F为0.5%以上且小于 $0.4 \times E\%$ 。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的二次电池,其中,
在所述面Z存在粘接材料,
所述粘接材料包含颗粒状聚合物,
所述颗粒状聚合物具有核壳结构,所述核壳结构具有核部和部分地覆盖所述核部的外表面的壳部。
6. 一种二次电池的制造方法,是具有依次层叠正极、间隔件以及负极而成的层叠体的二次电池的制造方法,
所述制造方法包括在面Z涂覆粘接材料的工序,
所述面Z为所述正极与所述间隔件的贴合面X和所述负极与所述间隔件的贴合面Y中的至少一者,
当与所述正极连接的正极极耳和与所述负极连接的负极极耳中的任一者的连接边的长度为L时,
所述面Z中区域P中的所述粘接材料的被覆率E比除了所述区域P以外的区域Q中的所述粘接材料的被覆率F大,所述区域P是将所述连接边和距离所述连接边 $0.3L$ 的线段作为一对对边的长方形的区域。
7. 根据权利要求6所述的二次电池的制造方法,其中,所述被覆率E为1.3%以上且30%以下。
8. 根据权利要求6或7所述的二次电池的制造方法,其中,所述被覆率F为0.5%以上且小于 $0.4 \times E\%$ 。
9. 根据权利要求6至8中任一项所述的二次电池的制造方法,其中,
所述粘接材料包含颗粒状聚合物,
所述颗粒状聚合物具有核壳结构,所述核壳结构具有核部和部分地覆盖所述核部的外表面的壳部。

二次电池及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池及其制造方法。

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、还能够反复充放电的特性,已被用于广泛的用途。而且,二次电池通常具有正极、负极、以及将正极和负极隔离以防止正极与负极之间短路的间隔件等电池构件。

[0003] 在此,作为二次电池的结构,已知:将正极、间隔件和负极交替层叠而成的层叠型;以及将长条的正极、间隔件和负极重叠并卷成同心圆状而成的卷绕型等。其中,近年来,从能量密度、安全性、品质和耐久性优异的观点出发,层叠型二次电池备受瞩目。

[0004] 而且,在制造二次电池时,会进行例如制造在表面具有粘接材料的电池构件,将该电池构件与其它的电池构件贴合等。而且,在表面具有粘接材料的电池构件能够通过如下方式制作:将具有粘接性的聚合物(粘结材料)等分散和/或溶解在溶剂中而形成粘接用组合物(二次电池用浆料),并将其涂覆在电池构件表面,然后进行干燥(例如,参考专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2017-27945号公报。

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 在此,在二次电池中,有时在充电时锂等金属在电极表面析出。特别是在车载用等大型电池中,在二次电池具有与正极连接的正极极耳和与负极连接的负极极耳等电极极耳的情况下,在电极表面中,电流集中在与电极极耳连接的位置的周围,因此锂等金属容易析出。而且,在金属析出在二次电池的电极表面的情况下,会导致容量降低、电极彼此之间的短路,因此要求抑制这样的在电极表面的金属析出。

[0010] 但是,对于上述现有的二次电池,在抑制充电时在电极表面的金属析出的方面仍有改善的余地。

[0011] 因此,本发明的目的在于,提供一种可以抑制充电时在电极表面的金属析出的二次电池。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明人为了实现上述目的而进行了深入研究。然后,本发明人发现,通过在作为正极与间隔件的贴合面X和负极与间隔件的贴合面Y中的至少一者的面Z中,使区域P的每单位面积的电阻A比除了该区域P以外的区域Q的每单位面积的电阻B大,上述区域P是将正极极耳或负极极耳中的任一者的连接边和距离该连接边规定的距离的线段作为一对对边的长方形的区域,从而能够抑制二次电池充电时在电极表面的金属析出,从而完成了本发明。

[0014] 即,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明的二次电池的特征在于具有依次层叠正极、间隔件以及负极而成的层叠体,当上述正极与上述间隔件的贴合面X和上述负极与上述间隔件的贴合面Y中的至少一者为面Z、与上述正极连接的正极极耳和与上述负极连接的负极极耳中的任一者的连接边的长度为L时,在上述面Z中,上述连接边和距离上述连接边 $0.3L$ 的线段作为一对对边的长方形的区域P的每单位面积的电阻A比除了上述区域P以外的区域Q的每单位面积的电阻B大。像这样,通过使区域P(以下,有时称为“电极极耳周围区域P”)的每单位面积的电阻A比除了上述区域P以外的区域Q(以下,有时称为“其它区域Q”)的每单位面积的电阻B大,上述区域P是将上述面Z中的正极极耳或负极极耳中的任一者的连接边和距离该连接边上述规定的距离的线段作为一对对边的长方形的区域,从而能够抑制二次电池充电时在电极表面的金属析出。

[0015] 另外,在本发明中,上述规定的电极极耳周围区域P的每单位面积的电阻A和其它区域Q的每单位面积的电阻B能够通过本说明书的实施例中记载的方法进行测定。

[0016] 在此,本发明的二次电池优选上述面Z的上述区域P中的上述粘接材料的被覆率E比上述区域Q中的上述粘接材料的被覆率F大。如果电极极耳周围区域P中的粘接材料的被覆率E比其它区域Q中的粘接材料的被覆率F大,则能够进一步抑制二次电池充电时在电极表面的金属析出。

[0017] 此外,本发明的二次电池优选上述被覆率E为 1.3% 以上且 30% 以下。如果面Z的电极极耳周围区域P中的粘接材料的被覆率E在上述规定范围内,则能够进一步抑制二次电池充电时在电极表面的金属析出。此外,如果面Z的电极极耳周围区域P中的粘接材料的被覆率E在上述规定范围内,则能够充分地确保电极与间隔件的粘接力,并且能够使二次电池充分发挥优异的输出特性。

[0018] 而且,本发明的二次电池优选上述被覆率F为 0.5% 以上且小于 $0.4 \times E\%$ 。如果面Z的其它区域Q中的粘接材料的被覆率F在上述规定范围内,则能够充分地确保电极与间隔件的粘接力,并且能够使二次电池充分发挥优异的输出特性。

[0019] 此外,本发明的二次电池优选在上述面Z存在粘接材料,上述粘接材料包含颗粒状聚合物,上述颗粒状聚合物具有核壳结构,上述核壳结构具有核部和部分地覆盖上述核部的外表面的壳部。如果使用具有核壳结构的颗粒状聚合物作为粘接材料,上述核壳结构具有核部和部分地覆盖核部的外表面的壳部,则能够充分确保电极与间隔件的粘接力,并且能够使二次电池充分发挥优异的输出特性。

[0020] 进而,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明的二次电池的制造方法的特征在于为具有依次层叠正极、间隔件以及负极而成的层叠体的二次电池的制造方法,上述制造方法包括在面Z涂覆粘接材料的工序,上述面Z为上述正极与上述间隔件的贴合面X和上述负极与上述间隔件的贴合面Y中的至少一者,当与上述正极连接的正极极耳和与上述负极连接的负极极耳中的任一者的连接边的长度为L时,在上述面Z中,上述连接边和距离上述连接边 $0.3L$ 的线段作为一对对边的长方形的区域P中的上述粘接材料的被覆率E比除了上述区域P以外的区域Q中的上述粘接材料的被覆率F大。像这样,根据上述的本发明的二次电池的制造方法,能够得到可以抑制充电时在电极表面的金属析出的二次电池。

[0021] 在此,本发明的二次电池的制造方法优选上述被覆率E为 1.3% 以上且 30% 以下。如果面Z的电极极耳周围区域P中的粘接材料的被覆率E在上述规定范围内,则能够进一步

抑制制造的二次电池充电时在电极表面的金属析出。此外,如果面Z的电极极耳周围区域P中的粘接材料的被覆率E在上述规定范围内,则能够充分地确保电极与间隔件的粘接力,并且能够使制造的二次电池充分发挥优异的输出特性。

[0022] 此外,本发明的二次电池的制造方法优选上述被覆率F为0.5%以上且小于 $0.4 \times E\%$ 。如果面Z的其它区域Q中的粘接材料的被覆率F在上述规定范围内,则能够充分地确保电极与间隔件的粘接力,并且能够使制造的二次电池充分发挥优异的输出特性。

[0023] 此外,本发明的二次电池的制造方法的特征在于,上述粘接材料包含颗粒状聚合物,上述颗粒状聚合物具有核壳结构,上述核壳结构具有核部和部分地覆盖上述核部的外表面的壳部。如果使用具有核壳结构的颗粒状聚合物作为粘接材料,上述核壳结构具有核部和部分地覆盖核部的外表面的壳部,则能够充分确保电极与间隔件的粘接力,并且能够使制造的二次电池充分发挥优异的输出特性。

[0024] 发明效果

[0025] 根据本发明,能够提供一种可以抑制充电时在电极表面的金属析出的二次电池。

附图说明

[0026] 图1的(a)为示出本发明的二次电池中的层叠体的一个例子的结构的主视图,(b)为说明图1的(a)所示的层叠体的负极和正极的位置关系的俯视图。

[0027] 图2为示出将本发明的二次电池中的层叠体重叠而得到的重叠体的一个例子的结构的主视图。

[0028] 图3为示出本发明的二次电池的层叠体的另一个例子的结构的主视图。

[0029] 图4为说明面Z中的电极极耳周围区域P的说明图。

[0030] 图5为示出粘接材料在面Z的涂覆方法的一个例子的说明图。

[0031] 图6为示出粘接材料在面Z的涂覆方法的另一个例子的说明图。

[0032] 图7为示出粘接材料的涂覆图案的一个例子的说明图。

[0033] 图8为示出粘接材料的涂覆图案的另一个例子的说明图。

[0034] 图9为示意性地示出颗粒状聚合物的一个例子的结构的剖面图。

[0035] 图10为示出本发明的二次电池中的层叠体的制造过程的一个例子的说明图。

[0036] 图11为示出图10中的涂覆机(喷嘴头)的一个例子的说明图。

[0037] 图12为示出实施例和比较例中的层叠体的制作过程的说明图。

具体实施方式

[0038] 以下,参考附图并对本发明的二次电池和二次电池的制造方法进行说明。另外,在各附图中,为了易于理解,将一部分的构件的尺寸进行放大或缩小而示出。

[0039] (二次电池)

[0040] 本发明的二次电池至少具有规定的层叠体,根据需要,具有电解液和其它构件。此外,本发明的二次电池能够使用例如本发明的二次电池的制造方法而制造。

[0041] <层叠体>

[0042] 本发明的二次电池中的层叠体具有依次层叠正极、间隔件以及负极而成的层叠体。

[0043] 在此,本发明的二次电池中的层叠体具有例如图1所示的结构、或图3所示的结构。而且,层叠体例如能够以图2所示的方式重叠而形成重叠体200,用于层叠型二次电池等。

[0044] 如图1或图3所示,层叠体100、100A具有:负极20;在负极的一侧的表面贴合的第一间隔件10;在第一间隔件10的与负极20侧为相反侧的表面贴合的正极40;在负极20的另一侧的表面或在正极40的与第一间隔件10侧为相反侧的表面贴合的第二间隔件30。

[0045] 此外,关于层叠体100、100A,如图1的(b)所示,俯视中的正极40的尺寸比俯视中的负极20、第一间隔件10和第二间隔件30的尺寸小。具体而言,在俯视中,层叠体100、100A的负极20在与层叠方向正交的方向具有相向的第一端缘24和第二端缘25,从层叠方向观察时,正极40位于第一端缘24与第二端缘25之间。另外,第一端缘24和第二端缘25通常对应于将长条的负极原材料切割制成负极20时的切割位置。

[0046] 在此,图1的(a)示出主视图的层叠体100具有:负极20;在负极的一侧(图1中为上方)的表面贴合的第一间隔件10;在第一间隔件10的与负极20侧为相反侧(图1中为上侧)的表面贴合的正极40;以及在负极20的另一侧的表面贴合的第二间隔件30。另外,在这个例子中,第一间隔件10、负极20、第二间隔件30和正极40为俯视矩形状。而且,负极20具有在负极用集流体21的两面形成包含负极活性物质的负极复合材料层22、23的结构,正极40具有在正极用集流体41的两面形成包含正极活性物质的正极复合材料层42、43的结构。此外,俯视中的正极40的尺寸比负极20、第一间隔件10和第二间隔件30的尺寸小,如图1的(b)的俯视中所示的负极20与正极40的位置关系,正极40位于负极20的沿与层叠方向正交的方向相向的第一端缘24和第二端缘25之间,以及位于负极20的与第一端缘24和第二端缘25正交并向图1(b)的左右方向延伸的第三端缘26和第四端缘27之间。

[0047] 此外,在图3示出主视图的层叠体100A中,第二间隔件30贴合在正极40的与第一间隔件10侧为相反侧(图3中为上侧)的表面以代替贴合在负极20的另一侧的表面,除此以外,具有与图1所示的层叠体100相同的结构。

[0048] 另外,本发明的二次电池中的层叠体不限于图1和图3所示的例子。例如,在层叠体中,俯视中的第一间隔件10和第二间隔件30的尺寸也可以比负极20的尺寸大。如果使用第一间隔件10和第二间隔件30比负极20大的层叠体,则能够进一步提高二次电池的安全性。

[0049] <<面Z、电极极耳(正极极耳、负极极耳)、电极极耳周围区域P>>

[0050] 面Z是负极与间隔件的贴合面X和正极与间隔件的贴合面Y中的至少一个。此外,正极极耳与正极连接,负极极耳与负极连接。进而,与正极连接的正极极耳和与负极连接的负极极耳中的任一者的连接边的长度为L。

[0051] 而且,电极极耳周围区域P是面Z中的将正极极耳和负极极耳中的任一者的连接边和距离该连接边 $0.3L$ 的线段作为一对对边的长方形区域。

[0052] 在此,使用图4来更加具体地说明面Z中的电极极耳周围区域P。

[0053] 在图4中,面Z是负极20与第一间隔件10的贴合面X和正极40与第一间隔件10的贴合面Y中的至少一者。

[0054] 此外,正极极耳44与正极40连接,正极极耳44的连接边的长度为 L_1 。进而,负极极耳28与负极20连接,负极极耳28的连接边的长度为 L_2 。

[0055] 而且,上述电极极耳周围区域P是(1)将正极极耳44的连接边和距离正极极耳44的

连接边 $0.3L_1$ 的线段作为一对对边的长方形的区域P1(正极极耳周围区域P1)、或者(2)将负极极耳28的连接边和距离负极极耳28的连接边 $0.3L_2$ 的线段作为一对对边的长方形的区域P2(负极极耳周围区域P2)中的任一者。

[0056] 另外,电极极耳周围区域P是指在面Z中的上述长方形的周缘或内侧的区域。因此,假设在上述长方形的一部分位于面Z的周缘的外侧的情况下,电极极耳周围区域仅指该长方形的周缘或内部、并且在面Z的周缘或内侧的区域。

[0057] 在此,正极极耳周围区域P1单独的面积在面Z整体的面积中所占的比例优选为2.5%以上,更优选为2.7%以上,进一步优选为3%以上,优选为10%以下。如果正极极耳周围区域P1单独的面积在面Z整体的面积中所占的比例为上述下限以上,则能够进一步抑制二次电池充电时在电极表面的金属析出。另一方面,如果正极极耳周围区域P1单独的面积在面Z整体的面积中所占的比例为上述上限以下,则能够提高二次电池的输出特性。

[0058] 此外,负极极耳周围区域P2单独的面积在面Z整体的面积中所占的比例能够设定为与上述的正极极耳周围区域P1单独的面积在面Z整体的面积中所占的比例的范围相同的范围。

[0059] 进而,正极极耳周围区域P1和负极极耳周围区域P2的合计面积在面Z整体的面积中所占的比例优选为5%以上,更优选为5.4%以上,进一步优选为6%以上,优选为20%以下。如果正极极耳周围区域P1和负极极耳周围区域P2的合计面积在面Z整体的面积中所占的比例为上述下限以上,则能够进一步抑制二次电池充电时在电极表面的金属析出。另一方面,如果正极极耳周围区域P1和负极极耳周围区域P2的合计面积在面Z整体的面积中所占的比例为上述上限以下,则能够提高二次电池的输出特性。

[0060] 而且,能够适当调节正极极耳44和/或负极极耳28的连接边的长度以及面Z的面积,以使正极极耳周围区域P1和/或负极极耳周围区域P2的面积满足上述规定的条件。

[0061] 在此,作为正极极耳44或负极极耳28中的任一个的电极极耳没有特别限定,通常如图4所示,连接在电极的周缘。

[0062] 而且,在本说明书中,与电极连接的电极极耳的“连接边”是指,俯视电极时观察到的电极和电极极耳的边界线。即,在电极极耳连接在电极的周缘的情况下,电极极耳的连接边是指该电极的周缘中电极极耳连接的部分的两个端点连接的线段;在电极极耳连接在电极的周缘的内侧的情况下,电极极耳的连接边是指该电极的周缘中与电极极耳相交的部分的两个端点连接的线段。

[0063] 另外,作为构成电极极耳的材料,只要能使二次电池正常工作就没有特别限定,能够使用构成各电极的集流体的材料,例如,对于正极极耳,能够使用构成正极的集流体的铝,对于负极极耳,能够使用构成负极的集流体的铜等。

[0064] 此外,作为在电极形成电极极耳的方法,没有特别限定,例如,能够通过使构成电极中的集流体的材料从该电极的周缘突出,从而形成电极极耳。更具体而言,能够在制造电极时在集流体上形成电极复合材料层时,在集流体的端部设置没有形成电极复合材料层的区域,然后以希望的形状对该区域进行切割等,从而形成电极极耳。

[0065] 在此,关于俯视面Z的情况下的正极极耳44和负极极耳28的配置,如图4所示,正极极耳44和负极极耳28可以配置在矩形的面Z中的同一的端缘侧,但是不限于此,也可以配置在该面Z的不同端缘侧。例如,在矩形的面Z的相对的两个端缘中,正极极耳44配置在一个

端缘侧,负极极耳28配置在另一个端缘侧。

[0066] 另外,在图4中,正极40、负极20和第一间隔件10均为相同尺寸,从而使负极20与第一间隔件10的贴合面X和正极40与第一间隔件10的贴合面Y一致,因此,贴合面X的周缘上的正极极耳的连接边与贴合面Y的周缘上的负极极耳的连接边在俯视时位于一个面Z的周缘上,但本发明的二次电池中的层叠体不限于此。

[0067] 而且,本发明的二次电池的特征在于,上述电极极耳周围区域P的每单位面积的电阻A比面Z中的除了电极极耳周围区域P以外的区域Q(其它区域Q)的每单位面积的电阻B大。像这样,通过使电极极耳周围区域P的每单位面积的电阻A比面Z中的除了电极极耳周围区域P以外的区域Q的电阻B大,从而能够抑制二次电池充电时在电极表面的金属析出。

[0068] 另外,本发明的二次电池满足下述(i)或(ii)中的至少一者即可,(i)正极极耳周围区域P1的每单位面积的电阻A1比面Z中的除了正极极耳周围区域P1以外的其它区域Q1的每单位面积的电阻B1大,(ii)负极极耳周围区域P2的每单位面积的电阻A2比面Z中的除了负极极耳周围区域P2以外的其它区域Q2的每单位面积的电阻B2大。而且,从进一步抑制二次电池充电时在电极表面的金属析出的观点出发,优选本发明的二次电池满足上述的(i)和(ii)两者。

[0069] 在此,通过使电极极耳周围区域P的每单位面积的电阻A比其它区域Q的每单位面积的电阻B大从而能够抑制二次电池充电时在电极表面的金属析出的理由虽然不明确,但是推测如下。

[0070] 首先,在二次电池中,充电时电流流经面Z,锂等金属容易在面Z中的电流密度高的位置析出。在此,在电极极耳周围区域P的电阻A的值为二次电池的电阻B的值的同等以下的以往的电池中,尤其是在车载用等大型电池中,认为由于电极极耳周围区域P靠近负责电力的输入输出的电极极耳,所以电流密度高,金属容易析出。

[0071] 相对于此,在本发明的二次电池中,通过使电极极耳周围区域P的每单位面积的电阻A比其它区域Q的每单位面积的电阻B大,能够使充电时的二次电池整体的电流密度均匀化。由此,认为能够减少在电极极耳周围区域P中的锂等金属的析出。因此,推测在二次电池充电时,能够抑制在电极表面的金属析出。

[0072] 而且,电极极耳周围区域P的每单位面积的电阻A与其它区域Q的每单位面积的电阻B的比(A/B)需要大于1,优选大于1.005,更优选大于1.01,优选小于2、更优选小于1.5。当电极极耳周围区域P的每单位面积的电阻A与其它区域Q的每单位面积的电阻B的比(A/B)大于1时,能够充分地抑制二次电池充电时在电极表面的金属析出。另一方面,如果电极极耳周围区域P的每单位面积的电阻A与其它区域Q的每单位面积的电阻B的比(A/B)小于2,则能够提高二次电池的输出特性。

[0073] 另外,电极极耳周围区域P的每单位面积的电阻A和其它区域Q的每单位面积的电阻B能够通过各区域的粘接材料的被覆率、作为粘接材料而使用的聚合物的种类等来进行调节。

[0074] [粘接材料]

[0075] 在此,在面Z(贴合面X、Y)中,通常存在粘接材料。粘接材料是在贴合面X、Y中使电极(正极或负极)与间隔件粘接的材料。另外,关于粘接材料的详细说明,将在之后说明。

[0076] -粘接材料的涂覆方法-

[0077] 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状态供给至贴合面X、Y。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。

[0078] 而且，在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X、Y的情况下，即，在将包含粘接材料和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；乙基甲基酮、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、丙二醇、乙二醇单甲醚等醇类等。

[0079] 在上述中，从高效制造层叠体的观点出发，作为溶剂，优选包含水和醇中的至少一种的溶剂。

[0080] 另外，上述溶剂的至少一部分可以在层叠体的制造工序中通过干燥等除去。

[0081] 另外，对于使用后述的涂覆机(图10和图11的51~54)的粘接材料的涂覆，能够使用喷墨法、喷涂法、点胶法、凹版涂布法、丝网印刷法等已知的涂覆方法进行。其中，从能够容易地调节涂覆粘接材料的量和范围的观点出发，优选使用喷墨法涂覆粘接材料。

[0082] 而且，粘接材料仅被涂覆在贴合面X、Y的一部分。具体而言，粘接材料在贴合面X、Y以成为例如条纹状、点状、网格状等规定的图案的方式排列而配置(涂覆)。而且，从提高二次电池的输出特性的观点出发，优选粘接材料在贴合面X、Y以成为点状的图案的方式排列而配置(涂覆)。

[0083] 在此，以点状的图案排列的粘接材料的点的直径优选为 $10\mu\text{m}$ 以上，更优选为 $20\mu\text{m}$ 以上，优选为 $100\mu\text{m}$ 以下，更优选为 $80\mu\text{m}$ 以下。如果粘接材料的点的直径为上述下限以上，则能够提高电极与间隔件的粘接力。另一方面，如果粘接材料的点的直径为上述上限以下，则能够抑制二次电池的输出特性降低。

[0084] 以下，对以存在“致密地涂覆粘接材料的区域S”和“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”两个区域的方式在面Z涂覆粘接材料的情况进行说明。

[0085] 在此，“致密地涂覆粘接材料的区域S”中的粘接材料的被覆率比“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”中的粘接材料的被覆率高。

[0086] 另外，在本说明书中，某面或区域中的“粘接材料的被覆率”是指粘接材料被覆的部分的面积在该面或区域整体的面积中所占的比例[(粘接材料被覆的部分的面积/面或区域整体的面积) $\times 100(\%)$]。

[0087] 此外，在本说明书中，在将包含粘接材料和溶剂的粘接用组合物供给至贴合面的情况下，“粘接材料的被覆率”中的“粘接材料”是指将粘接层用组合物干燥等而除去了溶剂的状态的材料。

[0088] “致密地涂覆粘接材料的区域S”的形状没有特别限定，能够在可得到本发明期望的效果的范围内适当设定。即，“致密地涂覆粘接材料的区域S”只要上述的电极极耳周围区域P的电阻A比二次电池的电阻B大，就能够具有任意的形状。此外，也可以将面Z内相互分离存在的多个区域统称为一个“致密地涂覆粘接材料的区域S”。

[0089] 另外，“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”为面Z中除了“致密地涂覆粘接材料的区域

S”以外的全部区域。

[0090] 而且,从进一步抑制二次电池充电时在电极表面的金属析出的观点出发,优选设定“致密地涂覆粘接材料的区域S”的形状以使上述电极极耳周围区域P中的粘接材料的被覆率E比其它区域Q中的粘接材料的被覆率F大。

[0091] 致密地涂覆粘接材料的区域S优选包括上述电极极耳周围区域P(正电极极耳周围区域P1和/或负极极耳周围区域P2)中的至少一部分,更优选包括全部电极极耳周围区域P(正电极极耳周围区域P1和/或负极极耳周围区域P2)。

[0092] 例如,如图5所示,在正电极极耳44和负极极耳28配置在矩形状的面Z的同一端缘侧的情况下,致密地涂覆粘接材料的区域S能够为配置有正电极极耳44和负极极耳28一侧的端缘和平行于该端缘的直线之间的区域。而且,在图5中,致密地涂覆粘接材料的区域S包括全部上述的正电极极耳周围区域P1和负极极耳周围区域P2。

[0093] 此外,如例如图6所示,在矩形状的面Z的相向的两个端缘中,在将正电极极耳44配置在一个端缘侧、负极极耳28配置在另一个端缘侧的情况下,致密地涂覆粘接材料的区域S能够为具有连接正电极极耳44的连接边和负极极耳28的连接边的带状形状的区域。而且,在图6中,致密地涂覆粘接材料的区域S包括全部上述的正电极极耳周围区域P1和负极极耳周围区域P2。

[0094] 另外,在关于图5和图6的上述说明中,对以配置有正电极极耳和负极极耳的状态、即以各电极极耳与各电极连接的状态将粘接材料涂覆在面Z的情况进行了详细地描述,但本发明的二次电池中的层叠体的制造不限于此,也能够以各电极极耳未与各电极连接的状态将粘接材料涂覆在面Z。而且,即使在以各电极极耳未与各电极连接的状态将粘接材料涂覆在面Z的情况下,也可以基于预设的正电极极耳和负极极耳的配置,设定上述的电极极耳周围区域P,并在可得到本发明期望的效果的范围内,优选以使电极极耳周围区域P中的粘接材料的被覆率E比其它区域Q中的粘接材料的被覆率F大的方式,将粘接材料涂覆在面Z。

[0095] 而且,“致密地涂覆粘接材料的区域S”的面积在面Z整体的面积中所占的比例优选为5%以上,更优选为10%以上,优选为60%以下,更优选为40%以下,进一步优选为30%以下。如果“致密地涂覆粘接材料的区域S”的面积在面Z整体的面积中所占的比例在上述规定范围内,则能够进一步抑制二次电池充电时在电极表面的金属析出。此外,如果“致密地涂覆粘接材料的区域S”的面积在面Z整体的面积中所占的比例为上述上限以下,则能够确保二次电池的输出特性充分高。

[0096] 此外,“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”的面积在面Z整体的面积中所占的比例优选为40%以上,更优选为60%以上,进一步优选为70%以上,优选为95%以下,更优选为90%以下。如果“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”的面积在面Z整体的面积中所占的比例在上述规定范围内,则能够进一步抑制二次电池充电时在电极表面的金属析出。此外,如果“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”的面积在面Z整体的面积中所占的比例为上述下限以上,则能够确保二次电池的输出特性充分高。

[0097] 而且,“致密地涂覆粘接材料的区域S”中的粘接材料的被覆率J只要比“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”中的粘接材料的被覆率K大就没有特别限制,优选为1.1%以上,更优选3%以上,优选为30%以下,更优选为10%以下,进一步优选为8%以下。如果“致密地涂覆粘接材料的区域S”中的粘接材料的被覆率J为上述下限以上,则能够进一步抑制二次电池

充电时在电极表面的金属析出。此外,如果“致密地涂覆粘接材料的区域S”中的粘接材料的被覆率J为上述上限以下,则能够确保二次电池的输出特性充分高。

[0098] 此外,“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”中的粘接材料的被覆率K只要比“致密地涂覆粘接材料的区域S”中的粘接材料的被覆率J小就没有特别限制,优选为0.3%以上,更优选为0.5%以上,优选小于 $0.4 \times J\%$ 。如果“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”中的粘接材料的被覆率K为上述下限以上,则能够充分地确保电极与间隔件的粘接力。此外,如果“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”中的粘接材料的被覆率K小于上述上限,则能够充分地抑制二次电池充电时在电极表面的金属析出。

[0099] 另外,“致密地涂覆粘接材料的区域S”和“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”的各区域中的粘接材料的被覆率能够通过变更在该各区域中配置(涂覆)的粘接材料的排列的图案来调节。

[0100] 具体而言,在某区域中,在将粘接材料以成为点状图案的方式排列而配置(涂覆)的情况下,通过变更粘接材料的点的半径和中心间距,能够调节该区域中的粘接材料的被覆率。

[0101] 例如,如图7所示,在沿正交的两个方向分别以一定的间隔形成点而成的点状图案配置(涂覆)粘接材料的区域中,粘接材料的被覆率能够使用点的中心间距(中距(pitch)) x 和 y 、以及点的半径 r 并通过下述式(1)求出。

[0102] 粘接材料的被覆率 = $\{\pi r^2 / (x \cdot y)\} \times 100(\%) \cdots (1)$

[0103] 此外,在某区域中,在将粘接材料以成为条纹状图案的方式排列而配置(涂覆)的情况下,通过变更粘接材料的涂覆部的线宽和涂覆部的间隔(未涂覆部的线宽),能够调节该区域中的粘接材料的被覆率。

[0104] 例如,如图8所示,在以粘接材料的涂覆部的线宽为 l 、该涂覆部的间隔(未涂覆部的线宽)为 s 的条纹状图案涂覆粘接材料的区域中,粘接材料的被覆率能够通过下述式(2)求出。

[0105] 粘接材料的被覆率 = $\{l / (l+s)\} \times 100(\%) \cdots (2)$

[0106] 此外,致密地涂覆粘接材料的区域S中的粘接材料的单位面积质量优选为 $0.02\text{g}/\text{m}^2$ 以上,优选为 $0.8\text{g}/\text{m}^2$ 以下,更优选为 $0.35\text{g}/\text{m}^2$ 以下。如果致密地涂覆粘接材料的区域S中的粘接材料的单位面积质量为上述下限以上,则能够充分地确保电极与间隔件的粘接力。此外,如果致密地涂覆粘接材料的区域S中的粘接材料的单位面积质量为上述上限以下,则能够确保二次电池的输出特性充分高。

[0107] 进而,稀疏地涂覆粘接材料的区域T中的粘接材料的单位面积质量优选为 $0.02\text{g}/\text{m}^2$ 以上,更优选为 $0.03\text{g}/\text{m}^2$ 以上,优选为 $0.35\text{g}/\text{m}^2$ 以下。如果稀疏地涂覆粘接材料的区域T中的粘接材料的单位面积质量为上述下限以上,则能够充分地确保电极与间隔件的粘接力。此外,如果稀疏地涂覆粘接材料的区域T中的粘接材料的单位面积质量为上述上限以下,则能够确保二次电池的输出特性充分高。

[0108] 另外,在本说明书中,在将包含粘接材料和溶剂的粘接用组合物供给至贴合面的情况下,“粘接材料的单位面积质量”中的“粘接材料”是指将粘接层用组合物干燥等而除去了溶剂的状态的材料。

[0109] 另外,在上述的“致密地涂覆粘接材料的区域S”和“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”

的各区域中,可以在整体以相同的图案配置(涂覆)粘接材料,也可以使以多种不同的图案配置(涂覆)的粘接材料混合存在。

[0110] 此外,在该各区域中,也可以沿着某固定的方向,使涂覆有粘接材料的图案逐渐变化。例如,在以点状图案涂覆粘接材料的情况下,可以使粘接材料的点的半径和中心间距沿着某固定的方向逐渐变化,在以条纹状图案涂覆粘接材料的情况下,可以使粘接材料的涂覆部的线宽和涂覆部的间隔(未涂覆部的线宽)沿着某固定的方向逐渐变化。

[0111] 另外,上述的电极极耳周围区域P与“致密地涂覆粘接材料的区域S”可以一致,也可以不一致。因此,在电极极耳周围区域P内,可以仅存在相当于“致密地涂覆粘接材料的区域S”的部分,也可以混合存在有相当于“致密地涂覆粘接材料的区域S”的部分和相当于“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”的部分。

[0112] 此外,其它区域Q与“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”可以一致,也可以不一致。因此,在其它区域Q中,可以仅存在相当于“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”的部分,也可以混合存在有相当于“致密地涂覆粘接材料的区域S”的部分和相当于“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”的部分。

[0113] 在此,在作为电极极耳周围区域P和其它区域Q中的任一者的区域U内混合存在有相当于“致密地涂覆粘接材料的区域S”的部分和相当于“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”的部分的情况下,该区域U中的粘接材料的被覆率能够通过下述式(3)求出。

[0114] 区域U中的粘接材料的被覆率 = (区域S中的粘接材料的被覆率) × (区域S的面积在区域U整体的面积中所占的比率) + (区域T中的粘接材料的被覆率) × (区域T的面积在区域U整体的面积中所占的比率) … (3)

[0115] 而且,优选电极极耳周围区域P中的粘接材料的被覆率E比其它区域Q中的粘接材料的被覆率F大。

[0116] 具体而言,电极极耳周围区域P中的粘接材料的被覆率E优选为1.1%以上,更优选为1.4%以上,进一步优选为3%以上,优选为30%以下,更优选为10%以下,进一步优选为8%以下。如果电极极耳周围区域P中的粘接材料的被覆率E为上述下限以上,则能够进一步抑制二次电池充电时在电极表面的金属析出。另一方面,如果电极极耳周围区域P中的粘接材料的被覆率E为上述上限以下,则能够确保二次电池的输出特性充分高。

[0117] 此外,其它区域Q中的粘接材料的被覆率F优选比电极极耳周围区域P中的粘接材料的被覆率E小。

[0118] 具体而言,其它区域Q中的粘接材料的被覆率F优选为0.5%以上,更优选为0.7%以上,优选小于 $0.4 \times E\%$ 。如果其它区域Q中的粘接材料的被覆率F为上述下限以上,则能够充分地确保电极与间隔件的粘接力。另一方面,如果其它区域Q中的粘接材料的被覆率F小于上述上限,则能够确保二次电池的输出特性充分高。

[0119] 进而,电极极耳周围区域P中的粘接材料的被覆率E与其它区域Q中的粘接材料的被覆率F的比(E/F)优选为1.5以上,更优选为1.8以上,进一步优选为2.5以上,优选为9.0以下,更优选为5.0以下。如果电极极耳周围区域P中的粘接材料的被覆率E与其它区域Q中的粘接材料的被覆率F的比(E/F)为上述下限以上,则能够进一步抑制二次电池充电时在电极表面的金属析出。另一方面,如果电极极耳周围区域P中的粘接材料的被覆率E与其它区域Q中的粘接材料的被覆率F的比(E/F)为上述上限以下,则能够以高水平兼顾电极与间隔件的

粘接力以及二次电池的输出特性两者。

[0120] 另外,本发明的二次电池优选满足下述的(i)或(ii)中的至少一者,从进一步抑制二次电池充电时在电极表面的金属析出的观点出发,更优选满足下述的(i)和(ii)两者,(i)正极极耳周围区域P1中的被覆率E1比面Z中的除了正极极耳周围区域P1以外的其它区域Q1中的被覆率F1大,(ii)负极极耳周围区域P2中的被覆率E2比面Z中的除了负极极耳周围区域P2以外的其它区域Q2中的被覆率F2大。

[0121] 此外,电极极耳周围区域P中的粘接材料的单位面积质量优选为 $0.02\text{g}/\text{m}^2$ 以上,优选为 $0.8\text{g}/\text{m}^2$ 以下,更优选为 $0.35\text{g}/\text{m}^2$ 以下。如果电极极耳周围区域P中的粘接材料的单位面积质量为上述下限以上,则能够充分地确保电极与间隔件的粘接力。此外,如果电极极耳周围区域P中的粘接材料的单位面积质量为上述上限以下,则能够确保二次电池的输出特性充分高。

[0122] 进而,其它区域Q中的粘接材料的单位面积质量优选为 $0.02\text{g}/\text{m}^2$ 以上,更优选为 $0.03\text{g}/\text{m}^2$ 以上,优选为 $0.35\text{g}/\text{m}^2$ 以下。如果其它区域Q中的粘接材料的单位面积质量为上述下限以上,则能够充分地确保电极与间隔件的粘接力。此外,如果其它区域Q中的粘接材料的单位面积质量为上述上限以下,则能够确保二次电池的输出特性充分高。

[0123] -粘接材料的详细说明-

[0124] 在此,作为粘接材料,只要不阻碍电池反应,就没有特别限定,能够使用在二次电池领域中使用的任意的粘接材料。其中,作为粘接材料,优选使用由聚合物构成的粘接材料。另外,构成粘接材料的聚合物可以仅为一种,也可以为两种以上。

[0125] 作为能够作为粘接材料使用的聚合物,没有特别限定,可举出:聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP)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。

[0126] 另外,在本发明中,“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

[0127] 而且,由聚合物构成的粘接材料的形状没有特别限定,可以为颗粒状,也可以为非颗粒状,还可以为颗粒状与非颗粒状的组合。

[0128] 另外,在由聚合物构成的粘接材料为颗粒状聚合物的情况下,该颗粒状聚合物的粘接材料可以是由单一的聚合物形成的单相结构的颗粒,也可以是将互不相同的两种以上的聚合物物理性地或化学性地结合而形成的异相结构的颗粒。

[0129] 在此,作为异相结构的具体例子,可举出:作为球状颗粒的中心部(核部)与外壳部(壳部)由不同的聚合物形成的核壳结构;作为两种以上的聚合物并置的结构的并排结构(side by side)等。

[0130] 另外,在本发明中,“核壳结构”除了包括壳部完全覆盖核部的外表面的结构以外,还包括例如图9所示的壳部部分地覆盖核部的外表面的结构。

[0131] 而且,在本发明中,即使在从外观上看起来核部的外表面被壳部完全覆盖的情况下,如果形成有将壳部内外连通的孔,则认为该壳部是部分地覆盖核部的外表面的壳部。因此,例如具有下述壳部的颗粒状聚合物属于壳部部分地覆盖核部的外表面的颗粒状聚合物,上述壳部具有从壳部的外表面(即,颗粒状聚合物的周面)连通到核部的外表面的细孔。

[0132] 粘接材料在电解液(将 LiPF_6 以 $1\text{mol}/\text{L}$ 的浓度溶解在体积比:碳酸亚乙酯/碳酸二

乙酯=3/7的混合溶剂中的溶液)中的溶胀度(以下,有时仅简称为“溶胀度”)优选为110%以上,优选为1500%以下,更优选为1300%以下,特别优选为1000%以下。如果粘接材料的溶胀度为上述上限值以下,则能够使电解液到正极或负极的中心部的渗透性提高。

[0133] 另外,粘接材料在上述电解液中的溶胀度能够通过本说明书的实施例中记载的方法进行测定。

[0134] --颗粒状聚合物--

[0135] 而且,作为粘接材料,优选使用颗粒状聚合物。另外,作为颗粒状聚合物,可以使用具有核壳结构的颗粒状聚合物和不具有核壳结构的颗粒状聚合物中的任意一者,但优选至少使用具有核壳结构的颗粒状聚合物,更优选并用具有核壳结构的颗粒状聚合物和不具有核壳结构的颗粒状聚合物。

[0136] 另外,在并用具有核壳结构的颗粒状聚合物和不具有核壳结构的颗粒状聚合物的情况下,粘接材料中的具有核壳结构的颗粒状聚合物与不具有核壳结构的颗粒状聚合物的质量比能够在可得到本发明期望的效果的范围内适当调节。

[0137] =具有核壳结构的颗粒状聚合物=

[0138] 具有核壳结构的颗粒状聚合物是作为使间隔件、电极等电池构件彼此粘接的粘接材料中的粘结材料发挥作用的成分。通过使用具有核壳结构的颗粒状聚合物作为粘结材料,能够经由粘接材料将电池构件彼此牢固地粘接,并且能够使二次电池发挥优异的输出特性。

[0139] 在此,颗粒状聚合物具有核壳结构,该核壳结构具有核部和覆盖核部的外表面的壳部。在此,壳部可以覆盖整个核部的外表面,也可以部分地覆盖核部的外表面。另外,即使在从外观上看起来核部的外表面被壳部完全覆盖的情况下,如果形成有将壳部内外连通的孔,则认为该壳部是部分地覆盖核部的外表面的壳部。

[0140] 在图9中示出颗粒状聚合物的一个例子的剖面结构。在图9中,颗粒状聚合物300具有核壳结构,该核壳结构具有核部310和壳部320。在此,核部310是该颗粒状聚合物300中比壳部320更靠近内侧的部分。此外,壳部320是覆盖核部310的外表面310S的部分,通常是颗粒状聚合物300中最外侧的部分。而且,在图9的例子中,壳部320部分地覆盖核部310的外表面310S,而不是覆盖整个核部310的外表面310S。

[0141] 另外,颗粒状聚合物只要不明显地损害期望的效果,就可以具有除了上述的核部和壳部以外的任意的构成单元。具体而言,例如,颗粒状聚合物可以在核部的内部具有由与核部不同的聚合物形成的部分。当举出具体例时,在使用种子聚合法制造颗粒状聚合物时使用的种子颗粒可以残留在核部的内部。但是,从显著地发挥期望的效果的观点出发,优选颗粒状聚合物仅具有核部和壳部。

[0142] 颗粒状聚合物的核部的聚合物的玻璃化转变温度优选为-30℃以上,更优选为-20℃以上,优选为200℃以下,更优选为100℃以下,特别优选为50℃以下。如果核部的聚合物的玻璃化转变温度为-30℃以上,则能够使电池构件彼此经由粘接材料更加牢固地粘接。另一方面,如果核部的聚合物的玻璃化转变温度为200℃以下,则能够确保颗粒状聚合物的聚合稳定性。

[0143] 另外,核部的聚合物的玻璃化转变温度例如能够通过变更用于制备核部的聚合物的单体的种类、比例来调节。

[0144] 作为用于制备核部的聚合物的单体,可举出例如:氯乙烯、偏二氯乙烯等氯乙烯系单体;乙酸乙烯酯等乙酸乙烯酯系单体;苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸、丁氧基苯乙烯、乙烯基萘等芳香族乙烯基单体;乙烯基胺等乙烯基胺系单体;N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺等乙烯基酰胺系单体;丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸环己酯等(甲基)丙烯酸酯单体;丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺单体;丙烯腈、甲基丙烯腈等(甲基)丙烯腈单体;甲基丙烯酸-2-(全氟己基)乙酯、丙烯酸-2-(全氟丁基)乙酯等含氟(甲基)丙烯酸酯单体;马来酰亚胺;苯基马来酰亚胺等马来酰亚胺衍生物等。此外,这些可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0145] 另外,在本发明中,(甲基)丙烯酸是指丙烯酸和/或甲基丙烯酸,(甲基)丙烯腈是指丙烯腈和/或甲基丙烯腈。

[0146] 在这些单体中,作为用于制备核部的聚合物的单体,从使电池构件彼此经由粘接材料更加牢固地粘接的观点出发,优选至少使用(甲基)丙烯酸酯单体,更优选并用(甲基)丙烯酸酯单体和芳香族乙烯基单体、或者并用(甲基)丙烯酸酯单体和(甲基)丙烯腈单体,特别优选并用(甲基)丙烯酸酯单体和芳香族乙烯基单体。即,核部的聚合物优选至少包含(甲基)丙烯酸酯单体单元,更优选包含(甲基)丙烯酸酯单体单元和芳香族乙烯基单体单元、或者更优选包含(甲基)丙烯酸酯单体单元和(甲基)丙烯腈单体单元,进一步优选包含(甲基)丙烯酸酯单体单元和芳香族乙烯基单体单元。

[0147] 另外,在本发明中,“包含单体单元”是指“在使用该单体得到的聚合物中包含来自单体的重复单元”。

[0148] 此外,在本发明中,“(甲基)丙烯酸酯单体”是指仅具有一个聚合反应性基团的单官能(甲基)丙烯酸酯单体。

[0149] 而且,从使电池构件彼此经由粘接材料更加牢固地粘接的观点出发,以核部的聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,核部的聚合物中的(甲基)丙烯酸酯单体单元的比例优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,特别优选为20质量%以上,优选为80质量%以下,更优选为70质量%以下。

[0150] 此外,在核部的聚合物包含(甲基)丙烯酸酯单体单元和芳香族乙烯基单体单元的情况下,从使电池构件彼此经由粘接材料更加牢固地粘接的观点出发,以核部的聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,核部的聚合物中的芳香族乙烯基单体单元的比例优选为15质量%以上,更优选为20质量%以上,特别优选为25质量%以上,优选为95质量%以下,更优选为80质量%以下,特别优选为65质量%以下。

[0151] 进而,在核部的聚合物包含(甲基)丙烯酸酯单体单元和(甲基)丙烯腈单体单元的情况下,从使电池构件彼此经由粘接材料更加牢固地粘接的观点出发,以核部的聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,核部的聚合物中的(甲基)丙烯腈单体单元的比例优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,特别优选为15质量%以上,优选为30质量%以下,更优选为25质量%以下。

[0152] 此外,核部的聚合物能够包含含酸基单体单元。在此,作为含酸基单体,可举出具有酸基的单体,例如,具有羧酸基的单体、具有磺酸基的单体、具有磷酸基的单体。

[0153] 而且,作为具有羧酸基的单体,可举出例如单羧酸、二羧酸等。作为单羧酸,可举出

例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等。作为二羧酸,可举出例如马来酸、富马酸、衣康酸等。

[0154] 此外,作为具有磺酸基的单体,可举出例如乙烯基磺酸、甲基乙烯基磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、(甲基)丙烯酸-2-磺酸乙酯、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸等。

[0155] 进而,作为具有磷酸基的单体,可举出例如磷酸-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯,磷酸甲基-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯,磷酸乙基-(甲基)丙烯酰氧基乙酯等。

[0156] 另外,在本发明中,(甲基)烯丙基是指烯丙基和/或甲基烯丙基,(甲基)丙烯酰基是指丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基。

[0157] 其中,作为含酸基单体,优选具有羧酸基的单体,其中,优选单羧酸,更优选(甲基)丙烯酸。

[0158] 此外,含酸基单体可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0159] 此外,以核部的聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,核部的聚合物中的含酸基单体单元的比例优选为0.1质量%以上,更优选为1质量%以上,优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下。通过使含酸基单体单元的比例在上述范围,在制备颗粒状聚合物时,能够提高核部的聚合物的分散性,容易在核部的聚合物的外表面形成部分地覆盖核部的外表面的壳部。

[0160] 此外,核部的聚合物优选除了包含上述单体单元之外,还包含交联性单体单元。交联性单体是指,通过加热或能量射线的照射,能够在聚合中或聚合后形成交联结构的单体。

[0161] 作为交联性单体,可举出例如在该单体具有两个以上的聚合反应性基团的多官能单体。作为这样的多官能单体,可举出例如:二乙烯基苯、1,3-丁二烯、异戊二烯、甲基丙烯酸烯丙酯等二乙烯基单体;乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙丙烯酸酯等二(甲基)丙烯酸酯单体;三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙丙烯酸酯等三(甲基)丙烯酸酯单体;烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯等含有环氧基的烯属不饱和单体; γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等。其中,更优选二(甲基)丙烯酸酯单体。此外,这些可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0162] 此外,以核部的聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,核部的聚合物中的交联性单体单元的比例优选为0.1质量%以上,更优选为0.2质量%以上,特别优选为0.4质量%以上,优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,特别优选为3质量%以下。通过使交联性单体单元的比例在上述范围,能够使电池构件彼此经由粘接材料更加牢固地粘接。

[0163] 颗粒状聚合物的壳部的聚合物的玻璃化转变温度优选为70°C以上,更优选为80°C以上,特别优选为90°C以上,优选为140°C以下,更优选为130°C以下,特别优选120°C以下。如果壳部的聚合物的玻璃化转变温度为70°C以上,则能够提高二次电池的输出特性。另一方面,如果壳部的聚合物的玻璃化转变温度为140°C以下,则能够使电池构件彼此经由粘接材料更进一步牢固地粘接。

[0164] 另外,聚合物的玻璃化转变温度能够通过本说明书的实施例中记载的方法进行测定。

[0165] 此外,壳部的聚合物的玻璃化转变温度例如能够通过变更用于制备壳部的聚合物

的单体的种类、比例来调节。

[0166] 而且,从保持电池构件彼此粘接后的颗粒状聚合物的形状、抑制电阻增大的观点出发,壳部的聚合物的玻璃化转变温度优选比上述的核部的聚合物的玻璃化转变温度高10℃以上,更优选高30℃以上,特别优选高50℃以上。

[0167] 作为用于制备壳部的聚合物的单体,可举出例如与作为能够用于制造核部的聚合物的单体而示例的单体同样的单体。此外,这样的单体可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0168] 在这些单体中,从使电池构件彼此经由粘接材料更加牢固地粘接的观点出发,作为用于制备壳部的聚合物的单体,优选使用芳香族乙烯基单体。即,壳部的聚合物优选包含芳香族乙烯基单体单元。

[0169] 而且,从使电池构件彼此经由粘接材料在电解液中更进一步地牢固地粘接的观点出发,以壳部的聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,壳部的聚合物中的芳香族乙烯基单体单元的比例优选为85质量%以上,优选为90质量%以上,特别优选为95质量%以上,优选为99质量%以下。

[0170] 壳部的聚合物除了包含芳香族乙烯基单体单元以外,还能够包含含酸基单体单元。在此,作为含酸基单体,可举出具有酸基的单体,例如,具有羧酸基的单体、具有磺酸基的单体、以及具有磷酸基的单体。具体而言,作为含酸基单体,可举出与能够用于形成核部的含酸基单体相同的单体。

[0171] 其中,作为含酸基单体,优选具有羧酸基的单体,其中,更优选单羧酸,进一步优选(甲基)丙烯酸。

[0172] 此外,对于含酸基单体,可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0173] 而且,以壳部的聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,壳部的聚合物中的含酸基单体单元的比例优选为0.1质量%以上,优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下,特别优选为5质量%以下。通过使含酸基单体单元的比例在上述范围,能够提高颗粒状聚合物的分散性,能够使电池构件彼此经由粘接材料更进一步牢固地粘接。

[0174] 具有核壳结构的颗粒状聚合物中的核部的聚合物与壳部的聚合物的质量比(核部/壳部)优选为5/5以上,更优选为6/4以上,优选为9/1以下,更优选为8/2以下。如果核部的聚合物与壳部的聚合物的质量比(核部/壳部)在上述规定范围内,则能够使电池构件彼此经由粘接材料在电解液中更加牢固地粘接。

[0175] 此外,具有核壳结构的颗粒状聚合物的体积平均粒径优选为100nm以上,更优选为300nm以上,优选为1000nm以下,更优选为900nm以下,进一步优选为800nm以下,更进一步优选为700nm以下。如果具有核壳结构的颗粒状聚合物的体积平均粒径在上述规定范围内,则能够使电池构件彼此经由粘接材料更加牢固地粘接。

[0176] 另外,颗粒状聚合物的体积平均粒径能够通过本说明书的实施例中记载的方法进行测定。

[0177] 而且,上述的具有核壳结构的颗粒状聚合物能够通过例如以下方式制备:使用核部的聚合物的单体和壳部的聚合物的单体,随时间改变这些单体的比率,进行阶段性地聚合。具体而言,颗粒状聚合物能够通过使在后阶段的聚合物依次覆盖在先阶段的聚合物这

样的连续的多阶段乳液聚合法和多阶段悬浮聚合法进行制备。

[0178] 因此,以下示出使用多阶段乳液聚合法得到上述具有核壳结构的颗粒状聚合物的情况的一个例子。

[0179] 在聚合时,按照常规方法,作为乳化剂,能够使用例如:十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠等阴离子性表面活性剂;聚氧乙烯壬基苯基醚、失水山梨糖醇单月桂酸酯等非离子性表面活性剂;或者,十八胺乙酸盐等阳离子性表面活性剂。此外,作为聚合引发剂,能够使用例如:叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、过硫酸钾、过氧化异丙苯等过氧化物;2,2'-偶氮双(2-甲基-N-(2-羟基乙基)-丙酰胺)、2,2'-偶氮双(2-脘基丙烷)盐酸盐等偶氮化合物。

[0180] 而且,作为聚合步骤,首先,将形成核部的单体和乳化剂进行混合,一次性地进行乳液聚合,由此得到构成核部的颗粒状的聚合物。进而,在该构成核部的颗粒状的聚合物存在下,进行形成壳部的单体的聚合,由此能够得到上述的具有核壳结构的颗粒状聚合物。

[0181] 此时,在制备由壳部部分地覆盖核部的外表面的颗粒状聚合物的情况下,形成壳部的聚合物的单体优选分成多次或连续地供给到聚合体系中。通过将形成壳部的聚合物的单体分批或连续地供给到聚合体系中,构成壳部的聚合物形成为颗粒状,该颗粒与核部结合,由此能够形成部分地覆盖核部的壳部。

[0182] =不具有核壳结构的颗粒状聚合物=

[0183] 粘接材料除了包含上述的具有核壳结构的颗粒状聚合物以外,还可以包含不具有核壳结构的颗粒状聚合物。

[0184] 在此,不具有核壳结构的颗粒状聚合物的玻璃化转变温度优选为-40℃以上,更优选为-35℃以上,进一步优选为-30℃以上,优选为0℃以下,更优选为-10℃以下,进一步优选为-20℃以下。如果不具有核壳结构的颗粒状聚合物的玻璃化转变温度为-40℃以上,则能够使电池构件彼此经由粘接材料更加牢固地粘接。另一方面,如果不具有核壳结构的颗粒状聚合物的玻璃化转变温度为0℃以下,则能够确保颗粒状聚合物的聚合稳定性。

[0185] 作为用于制备不具有核壳结构的颗粒状聚合物的单体,可举出与作为用于制备上述的具有核壳结构的颗粒状聚合物的核部的聚合物的单体而示例的单体相同的单体。例如,作为用于制备不具有核壳结构的颗粒状聚合物的单体,优选使用(甲基)丙烯酸酯单体、芳香族乙烯基单体、含酸基单体、以及交联性单体等。另外,这样的单体可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0186] 从使电池构件彼此经由粘接材料更加牢固地粘接的观点出发,以不具有核壳结构的颗粒状聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,该聚合物中的(甲基)丙烯酸酯单体单元的比例优选为40质量%以上,更优选为50质量%以上,进一步优选为60质量%以上,优选为85质量%以下,更优选为80质量%以下,进一步优选为75质量%以下。

[0187] 从使电池构件彼此经由粘接材料更加牢固地粘接的观点出发,以不具有核壳结构的颗粒状聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,该聚合物中的芳香族乙烯基单体单元的比例优选为10质量%以上,更优选为15质量%以上,进一步优选为20质量%以上,优选为40质量%以下,更优选为35质量%以下,进一步优选为30质量%以下。

[0188] 以不具有核壳结构的颗粒状聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,该聚合物中的含酸基单体单元的比例优选为0.5质量%以上,更优选为1质量%以

上,进一步优选为2质量%以上,优选为10质量%以下,更优选为7质量%以下,进一步优选为5质量%以下。通过使不具有核壳结构的颗粒状聚合物中的含酸基单体单元的比例在上述范围,能够提高该颗粒状聚合物的分散性。

[0189] 从使电池构件彼此经由粘接材料更加牢固地粘接的观点出发,以不具有核壳结构的颗粒状聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,该聚合物中的交联性单体单元的比例优选为0.2质量%以上,更优选为0.5质量%以上,进一步优选为1质量%以上,优选为5质量%以下,更优选为4质量%以下,进一步优选为3质量%以下。

[0190] 而且,不具有核壳结构的颗粒状聚合物的体积平均粒径优选为50nm以上,更优选为100nm以上,进一步优选为200nm以上,优选为600nm以下,更优选为500nm以下,进一步优选为400nm以下。如果不具有核壳结构的颗粒状聚合物的体积平均粒径在上述规定范围内,则能够使电池构件彼此经由粘接材料更加牢固地粘接。

[0191] 另外,不具有核壳结构的颗粒状聚合物没有特别限定,例如能够通过将包含上述单体的单体组合物在例如水等水系溶剂中聚合,从而进行制备。在此,单体组合物中的各单体的比例通常与不具有核壳结构的颗粒状聚合物中的各单体单元的比例相同。而且,作为聚合方法和聚合反应,没有特别限定,能够使用公知的聚合方法和聚合反应。

[0192] -其它-

[0193] 在上述的电极极耳周围区域P存在的粘接材料与在其它区域Q存在的粘接材料可以相同,也可以不同。

[0194] 因此,在上述的“致密地涂覆粘接材料的区域S”和“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”中,可以涂覆相同的粘接材料,也可以涂覆不同的粘接材料。

[0195] 另外,在上述“粘接材料的涂覆方法”的项中,对在面Z中以存在“致密地涂覆粘接材料的区域S”和“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”的方式涂覆粘接材料的情况进行了说明,但本发明的二次电池中的层叠体不限于此,能够以存在“涂覆区域S1”来代替上述“致密地涂覆粘接材料的区域S”、存在“涂覆区域S2”来代替上述“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”的方式涂覆粘接材料。即,在面Z中,能够以存在“涂覆区域S1”和“涂覆区域S2”的方式涂覆粘接材料。

[0196] 在此,“涂覆区域S1”和“涂覆区域S2”各自中的粘接材料的被覆率和/或单位面积质量能够在与上述的“致密地涂覆粘接材料的区域S”中的粘接材料的被覆率和/或单位面积质量的优选范围相同的范围内进行设定。此外,也可以在“涂覆区域S1”和“涂覆区域S2”中,以粘接材料的被覆率和/或单位面积质量相同的方式涂覆粘接材料。

[0197] 而且,在“涂覆区域S1”涂覆的粘接材料与在“涂覆区域S2”涂覆的粘接材料不同。通过适当地选择并使用不同的粘接材料作为在“涂覆区域S1”涂覆的粘接材料和在“涂覆区域S2”涂覆的粘接材料,能够使电极极耳周围区域P的每单位面积的电阻A比其它区域Q的每单位面积的电阻B大。

[0198] 例如,作为在“涂覆区域S1”涂覆的粘接材料和在“涂覆区域S2”涂覆的粘接材料,能够使用溶胀度不同的颗粒状聚合物M1和颗粒状聚合物M2。

[0199] 在此,在“涂覆区域S1”涂覆的粘接材料所包含的颗粒状聚合物M1在电解液(将 LiPF_6 以1mol/L的浓度溶解在体积比:碳酸亚乙酯/碳酸二乙酯=3/7的混合溶剂中的溶液)中的溶胀度优选为800%以上,更优选为1000%以上,优选为1300%以下。

[0200] 此外,在“涂覆区域S2”涂覆的粘接材料所包含的颗粒状聚合物M2在电解液(将 LiPF_6 以1mol/L的浓度溶解在体积比:碳酸亚乙酯/碳酸二乙酯=3/7的混合溶剂中的溶液)中的溶胀度优选为110%以上,优选小于800%,更优选为500%以下,进一步优选为300%以下。

[0201] 通过使颗粒状聚合物M1和M2的溶胀度在上述规定范围内,能够使电极极耳周围区域P的每单位面积的电阻A比其它区域Q的每单位面积的电阻B大。

[0202] 另外,作为颗粒状聚合物M1和M2,能够使用例如在“粘接材料的详细说明”的项中记载的具有核壳结构的颗粒状聚合物。而且,在上述的具有核壳结构的颗粒状聚合物中,作为颗粒状聚合物M1,优选核部的聚合物包含(甲基)丙烯酸酯单体单元和(甲基)丙烯腈单体单元,作为颗粒状聚合物M2,优选核部的聚合物包含(甲基)丙烯酸酯单体单元和芳香族乙烯基单体单元。

[0203] 此外,例如,作为在“涂覆区域S1”涂覆的粘接材料和在“涂覆区域S2”涂覆的粘接材料,也可以使用结构不同的颗粒状聚合物。更具体而言,作为在“涂覆区域S1”涂覆的粘接材料所包含的颗粒状聚合物M3,可以使用具有核壳结构的颗粒状聚合物,作为在“涂覆区域S2”涂覆的粘接材料所包含的颗粒状聚合物M4,可以使用不具有核壳结构的颗粒状聚合物。在此,作为颗粒状聚合物M3,能够使用例如在“粘接材料的详细说明”的项中记载的具有核壳结构的颗粒状聚合物。此外,作为颗粒状聚合物M4,能够使用例如仅由与“粘接材料的详细说明”的项中记载的具有核壳结构的颗粒状聚合物中的核部的聚合物相同组成的聚合物构成的颗粒状聚合物。

[0204] <<层叠体的制造方法>>

[0205] 本发明的二次电池的层叠体的制造方法包括制备贴合体的工序(A)和切割贴合体的工序(B),任意地,在工序(A)制备的贴合体不具有正极的情况下,还包括将在工序(B)中切割贴合体而得到的切割体与正极贴合的工序(C)。另外,本发明的二次电池中的层叠体的制造方法除了包括上述工序(A)、(B)和(C)以外,还可以包括将电极极耳(正极极耳和负极极耳)连接在电极(正极和负极)的工序。

[0206] [工序(A)]

[0207] 在此,作为在工序(A)中制备的贴合体,可举出下述的(I)和(II)。

[0208] (I)具有长条的负极原材料或负极(以下,将“负极原材料或负极”称为“负极材料”)、在负极材料的一侧的表面贴合的长条的第一间隔件原材料、在负极材料的另一侧的表面贴合的长条的第二间隔件原材料、任意地在第一间隔件原材料的与负极材料侧为相反侧的表面贴合的正极的贴合体(以下,有时称为“贴合体(I)”)

[0209] (II)将由长条的负极原材料构成的负极材料、长条的第一间隔件原材料、正极、长条的第二间隔件原材料依次贴合而成的贴合体(以下,有时称为“贴合体(II)”)

[0210] 而且,在本发明的二次电池中的层叠体的制造方法中,在工序(A)中制备贴合体(I)的情况下,通常,得到例如图1所示的层叠体,其具有负极、在负极的一侧的表面贴合的第一间隔件、在第一间隔件的与负极侧为相反侧的表面贴合的正极、在负极的另一侧的表面贴合的第二间隔件。

[0211] 另外,在上述贴合体(I)不具有正极的情况下,通常,在本发明的二次电池中的层叠体的制造方法中,在工序(B)后实施工序(C)来制造层叠体。

[0212] 此外,在本发明的二次电池中的层叠体的制造方法中,在工序(A)中制备贴合体(II)的情况下,通常,得到例如图3所示的层叠体,其具有负极、在负极的一侧的表面贴合的第一间隔件、在第一间隔件的与负极侧为相反侧的表面贴合的正极、在正极的与第一间隔件侧为相反侧的表面贴合的第二间隔件。

[0213] 在此,工序(A)中的贴合体的制备通常通过以下方式进行:将粘接材料涂覆在彼此贴合的构件的贴合面,经由粘接材料将构成贴合体的构件彼此贴合。即,工序(A)包括将粘接材料涂覆在负极材料与在负极材料贴合的间隔件原材料的贴合面Y的工序(a1),还能够包括将粘接材料涂覆在间隔件原材料与正极的贴合面X的工序(a2)。

[0214] 另外,对于“负极材料贴合的间隔件原材料”,在制备的贴合体是贴合体(I)的情况下是第一间隔件原材料和第二间隔件原材料,在制备的贴合体是贴合体(II)的情况下是第一间隔件原材料。此外,涂覆粘接材料的构件可以仅是任意一个构件,也可以是相互贴合的构件两者。

[0215] 具体而言,在工序(A)中,例如像图10所示那样进行,能够制备贴合体(I)。

[0216] 在此,在图10中,使从第一间隔件原材料辊中送出的长条的第一间隔件原材料10A经由从涂覆机51供给的粘接材料贴合在从负极原材料辊中送出的由长条的负极原材料20A构成的负极材料的一侧的表面,并且,使从第二间隔件原材料辊中送出的长条的第二间隔件原材料30A经由从涂覆机52供给的粘接材料贴合在由负极原材料20A构成的负极材料的另一侧的表面。另外,能够使用例如压接辊61、62进行贴合。然后,将正极40经由从涂覆机53供给的粘接材料以规定的配置中距贴合在第一间隔件原材料10A的与负极原材料20A侧为相反侧的表面,得到具有正极的贴合体(I)。

[0217] 另外,在图10中,由涂覆机54将粘接材料供给至第二间隔件原材料30A的与负极原材料20A侧为相反侧的表面,在长度方向上邻接的正极40间切割贴合体而得到层叠体,将层叠体重叠而制作重叠体,此时,能够将层叠体彼此良好地粘接。

[0218] 图11为示出图10中的涂覆机(喷嘴头)的一个例子的说明图。

[0219] 在图11中,粘接材料的液滴50经由涂覆机51~54的喷嘴55涂覆在基材60上。

[0220] 另外,工序(A)中的贴合体的制备方法不限于上述的例子,例如,图10中,可以在切割贴合体后,由涂覆机54对得到的切割体供给粘接材料。

[0221] -负极材料和正极-

[0222] 在此,作为电极(负极或正极),没有特别限定,能够使用例如将长条的电极原材料(负极原材料或正极原材料)切割而得到的电极。而且,作为电极原材料(负极原材料或正极原材料),能够使用如下电极原材料:在长条的集流体的单面或双面形成电极复合材料层(负极复合材料层或正极复合材料层)而成的电极基材构成的电极原材料、或者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原材料。

[0223] 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号公报中记载的内容等、能够在二次电池的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,多孔膜层指的是例如日本特开2013-145763号公报所记载的那样的包含非导电性颗粒的层。

[0224] -间隔件原材料-

[0225] 此外,作为间隔件原材料,没有特别限定,能够使用例如:由长条的间隔件基材构

成的间隔件原材料；或者在长条的间隔件基材的单面或双面形成多孔膜层而成的间隔件原材料。

[0226] 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号公报中记载的内容等的、能够在二次电池的领域中使用的任意的间隔件基材和多孔膜层。

[0227] 而且，优选在将粘接材料涂覆在与负极材料贴合的间隔件原材料的贴合面Y的工序(a1)、或者在将粘接材料涂覆在与正极贴合的间隔件原材料的贴合面X的工序(a2)中，在贴合面X、Y中的至少一者的面Z中，以使上述电极极耳周围区域P中的粘接材料的被覆率E比其它区域Q中的粘接材料的被覆率F大的方式将粘接材料涂覆在面Z。由此，能够进一步抑制二次电池充电时在电极表面的金属析出。

[0228] 另外，作为以使电极极耳周围区域P中的粘接材料的被覆率E比其它区域Q中的粘接材料的被覆率F大的方式将粘接材料涂覆在面Z的方法，能够使用例如“面Z、电极极耳(正电极极耳、负电极极耳)、电极极耳周围区域P”的项中记载的粘接材料的涂覆方法。而且，电极极耳周围区域P中的粘接材料的被覆率E、其它区域Q中的粘接材料的被覆率F、以及被覆率E与被覆率F的比(E/F)的值的范围等也能够同项中的上述的优选的范围内进行设定。

[0229] 另外，在工序(a2)中，将粘接材料涂覆在间隔件原材料与正极的贴合面。

[0230] 具体而言，在工序(A)中制备具有正极的贴合体的情况下(例如，图10)，以及，在工序(A)中制备在切割后在贴合正极的位置预先涂覆粘接材料的贴合体(不具有正极的贴合体)的情况下，在工序(a2)中将粘接材料涂覆在间隔件原材料与正极的贴合面。

[0231] 即，例如在图10中，由涂覆机53对第一间隔件原材料10A与正极40的贴合面涂覆粘接材料。

[0232] 另外，在工序(A)中，例如图10所示，将粘接材料供给至贴合体的一侧的表面(在图10中为第二间隔件30A的与负极原材料20A为相反侧的表面)，将层叠体重叠来制作重叠体，此时，可以使层叠体彼此能够良好地粘接。

[0233] [工序(B)]

[0234] 在工序(B)中，使用切割机70切割贴合体。另外，在工序(B)中切割具有正极的贴合体的情况下，得到的切割体成为层叠体。

[0235] 在此，作为切割机70，能够使用从贴合体的厚度方向的两侧用切割刀夹持贴合体并切割的切割机等能够在制造二次电池的领域中使用的任意的切割机。

[0236] 而且，在工序(A)之后实施的工序(B)中，如上所述，能够抑制间隔件从负极卷曲，并且良好地切割贴合体。

[0237] [工程(C)]

[0238] 在能够任意地实施的工序(C)中，在工序(B)中切割不具有正极的贴合体的情况下，将正极贴合在工序(B)中切割贴合体而得到的切割体，得到层叠体。

[0239] <电解液>

[0240] 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，能够使用锂盐。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。

[0241] 在这些之中,由于易溶于溶剂并显示高的解离度,因此优选 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$,特别优选 LiPF_6 。另外,电解质可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。由于通常存在使用解离度越高的支持电解质则锂离子传导率越高的倾向,因此能够通过支持电解质的种类调节锂离子传导率。

[0242] 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、二甲基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,由于介电常数高、稳定的电位区域宽,因此优选使用碳酸酯类。

[0243] 由于通常存在使用的溶剂的粘度越低则锂离子传导率越高的倾向,因此能够通过溶剂的种类调节锂离子传导率。

[0244] 另外,能够适当调节电解液中的电解质的浓度。此外,能够在电解液中添加已知的添加剂。

[0245] 本发明的二次电池能够通过下述方式制造,例如,将重叠层叠体而得到的重叠体根据需要按照电池形状进行卷绕、折叠等,放入设备容器(电池容器)中,向设备容器注入电解液并进行封口。另外,作为重叠体,可以使用层叠体本身,也可以重叠多个层叠体而进行制造。另外,重叠体也可以重叠层叠体、追加的电池构件(电极和/或间隔件等)而制作。此外,在本发明的二次电池中,为了防止发生内部的压力上升、过充放电等,也可以根据需要,设置保险丝、PTC元件等防过电流元件、多孔金属网、导板等。二次电池的形状可以为例如硬币型、纽扣型、片型、圆柱型、方型、扁平型等任意形状。

[0246] (二次电池的制造方法)

[0247] 本发明的二次电池的制造方法是具有层叠体的二次电池的制造方法,该层叠体是由正极、间隔件、负极依次层叠而成的。而且,本发明的二次电池的制造方法的特征在于,包括将粘接材料以规定的条件涂覆在面Z的工序(涂覆工序),上述面Z为正极与间隔件的贴合面X和负极与间隔件的贴合面Y中的至少一者。

[0248] 而且,根据本发明的二次电池的制造方法,能够制造一种可抑制充电时在电极表面的金属析出的二次电池。

[0249] 此外,根据本发明的制造方法,能够高效地制造上述本发明的二次电池。

[0250] 另外,本发明的二次电池的制造方法也可以包括除了上述的涂覆工序以外的其它工序。

[0251] <涂覆工序>

[0252] 在涂覆工序中,当正极与间隔件的贴合面X和负极与间隔件的贴合面Y中的至少一者为面Z、与正极连接的正极极耳和与负极连接的负极极耳中的任一者的连接边的长度为L时,在面Z涂覆粘接材料,以使得区域P(电极极耳周围区域P)中的粘接材料的被覆率E比面Z中的除了区域P以外的区域Q(其它区域Q)中的粘接材料的被覆率F大,上述区域P是将面Z中的上述连接边和距离上述连接边 $0.3L$ 的线段作为一对对边的长方形的区域。

[0253] 另外,作为以使上述电极极耳周围区域P中的粘接材料的被覆率E比其它区域Q中的粘接材料的被覆率F大的方式将粘接材料涂覆在面Z的方法,能够使用例如在“二次电池”

的项中记载的粘接材料的涂覆方法。

[0254] 而且,电极极耳周围区域P中的粘接材料的被覆率E、其它区域Q中的粘接材料的被覆率F、以及被覆率E与被覆率F的比(E/F)的值的范围等也能够“二次电池”的项中记载的优选的范围内进行设定。

[0255] 此外,作为用于涂覆工序的正极、间隔件、负极以及粘接材料,能够分别使用在“二次电池”的项中记载的正极、间隔件、负极以及粘接材料。

[0256] <其它工序>

[0257] 作为其它工序,可举出例如层叠工序、电极极耳连接工序、以及组装工序等。

[0258] <<层叠工序>>

[0259] 在层叠工序中,在以上述规定的条件将粘接材料涂覆在面Z后,依次层叠正极、间隔件以及负极,得到层叠体。

[0260] <<电极极耳连接工序>>

[0261] 在电极极耳连接工序中,将电极极耳(正极极耳和负极极耳)与电极(正极和负极)连接。

[0262] 另外,使用“二次电池”的项中记载的层叠体的制造方法,将上述涂覆工序、层叠工序、以及电极极耳连接工序作为该层叠体的制造方法中的一部分的工序实施,从而能够得到层叠体。

[0263] <<组装工序>>

[0264] 组装工序是使用层叠体和电解液组装二次电池的工序,例如为如下工序:对重叠层叠体而得到的重叠体根据需要进一步层叠追加的电池构件(电极和/或间隔件等),然后将得到的层叠体放入电池容器,向电池容器注入电解液并封口,从而进行组装。

[0265] 实施例

[0266] 以下,基于实施例对本发明进行具体说明,但是本发明不限于这些实施例。另外,在以下的说明中,只要没有特别说明,表示量的“%”和“份”为质量基准。

[0267] 此外,在将多种单体共聚而制造的聚合物中,只要没有特别说明,将某单体聚合而形成的单体单元在上述聚合物中的比例通常与该某单体在用于该聚合物的聚合的全部单体中所占的比率(投料比)一致。

[0268] 而且,在制造例、实施例和比较例中,玻璃化转变温度、体积平均粒径、溶胀度、粘接材料的形状、涂覆区域的单位面积质量、电极与间隔件的干粘接力、负极表面的锂析出率、以及输出特性通过下述的方法进行测定和评价。

[0269] <玻璃化转变温度>

[0270] 将通过制造例1~6制作的颗粒状聚合物的水分散液在温度130℃下干燥1小时,从而制成试样。在铝盘中称量10mg的测定试样,使用差示热分析测定装置(精工电子纳米科技有限公司制“EXSTAR DSC6220”),在测定温度范围-100℃~500℃之间,以升温速度10℃/分钟,在JIS Z8703所规定的条件下实施测定,得到差示扫描量热分析(DSC)曲线。另外,使用空的铝盘作为参考。在该升温过程中,将微分信号(DDSC)成为0.05mW/分钟/mg以上的DSC曲线的吸热峰即将出现前的基线与吸热峰后的最先出现的拐点处的DSC曲线的切线的交点作为玻璃化转变温度(℃)求出。

[0271] <体积平均粒径>

[0272] 在各制造例中制备的颗粒状聚合物的体积平均粒径通过激光衍射法进行测定。具体而言,将制备的包含颗粒状聚合物的水分散溶液(固体成分浓度0.1质量%)作为试样,在通过激光衍射式粒径分布测定装置(贝克曼考尔特公司制、产品名“LS-13 320”)得到的粒度分布(体积基准)中,求出从小径侧起计算的累计体积成为50%时的粒径,作为体积平均粒径D50 (nm)。

[0273] <溶胀度>

[0274] 将在各制造例中制备的颗粒状聚合物的水分散液干燥,并将0.2g左右的得到的干燥物在温度200℃、压力5MPa的压制条件下压制2分钟,得到膜。将得到的膜裁断为1cm见方作为试验片,测定该试验片的质量W2 (g)。接着,以温度60℃将试验片在电解液(将LiPF₆以1mol/L的浓度溶解在体积比:碳酸亚乙酯/碳酸二乙酯=3/7的混合溶剂中的溶液)中浸渍72小时。然后,将试验片从该电解液中取出,擦去表面的混合溶剂,测定试验片的质量W3 (g)。接着,按照下述式计算溶胀度(%)。

[0275] 溶胀度(%) = $W3/W2 \times 100$

[0276] <粘接材料的形状>

[0277] 使用激光显微镜(株式会社其恩斯制、VR-3100)观察在贴合面涂覆的粘接材料的形状。

[0278] <粘接材料的单位面积质量>

[0279] 对于各区域,通过供给粘接用组合物前与供给粘接用组合物并干燥后的每单位面积的质量差,计算粘接材料的单位面积质量。

[0280] <电极与间隔件的粘接力>

[0281] 在与各实施例和比较例相同的条件下,以温度70℃、压力1MPa的压制条件,将在单面涂覆有粘接材料的负极和间隔件压制10秒,收集贴合后的层叠体(即,一片负极和一片间隔件经由粘接材料贴合而成的层叠体)作为试验片

[0282] 使该试验片的负极的集流体侧的面朝下,在负极的集流体侧的表面贴附透明胶带。此时,作为透明胶带,使用JIS Z1522所规定的透明胶带。此外,透明胶带固定在水平的试验台。然后,以50mm/分钟的拉伸速度沿铅直上方拉伸间隔件的一端,测定剥离时的应力。

[0283] 合计进行6次该测定,将应力的平均值作为剥离强度求出,以下述的基准对负极与间隔件的粘接性进行评价。剥离强度越大,则表示电极(负极)与间隔件的粘接性越高。

[0284] A: 剥离强度为1.5N/m以上

[0285] B: 剥离强度为1.0N/m以上且小于1.5N/m

[0286] C: 剥离强度为0.5N/m以上且小于1.0N/m

[0287] D: 剥离强度小于0.5N/m

[0288] <负极表面的锂析出率>

[0289] 在温度-10℃的环境下,以1C的恒电流将制造的锂离子二次电池满充电至荷电状态(SOC)100%。此外,将满充电的二次电池拆解取出负极,观察负极具有的负极复合材料层的表面状态。然后,测定在负极复合材料层的表面析出的锂的面积,计算负极表面的锂析出率 = (析出的锂的面积/负极复合材料层的表面的面积) × 100 (%)。然后,按照以下基准进行评价。负极表面的锂析出率越低,则表示越能够抑制充电时在负极表面的锂析出。

[0290] A: 锂析出率小于10%

[0291] B: 锂析出率为10%以上且小于15%

[0292] C: 锂析出率为15%以上且小于20%

[0293] D: 锂析出率为20%以上

[0294] <输出特性>

[0295] 在温度25℃的环境下,将制作的锂离子二次电池恒电流恒电压(CCCV)充电至4.3V,准备电池单元。在温度-10℃的环境下,将准备的电池单元通过0.2C和1C的恒电流法放电至3.0V,求出电容量。然后,求出电容量的比(= (1C时的电容量/0.2C时的电容量) × 100(%))所表示的放电容量保持率。对5个电池单元的锂离子二次电池进行这些测定,将求出的放电容量保持率的平均值作为输出特性,按照以下基准进行评价。该值越大,则表示输出特性越优异。

[0296] A: 放电容量保持率的平均值为80%以上

[0297] B: 放电容量保持率的平均值为70%以上且小于80%

[0298] C: 放电容量保持率的平均值为60%以上且小于70%

[0299] D: 放电容量保持率的平均值小于60%

[0300] (制造例1)

[0301] <颗粒状聚合物1的制造>

[0302] 分别将100份的离子交换水、0.3份的过硫酸铵供给至具有搅拌机的反应器中,用氮气置换气相部,升温至温度80℃。另一方面,在另一个容器中,混合40份的离子交换水、0.2份的作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠、40.3份的作为芳香族单乙烯基单体的苯乙烯、27.3份的作为单官能(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸-2-乙基己酯、2.1份的作为含酸性基单体的甲基丙烯酸、0.3份的作为交联性单体的乙二醇二甲基丙烯酸酯,得到核部形成用单体组合物。将该核部形成用单体组合物历经3个小时连续地添加至上述反应器,以温度80℃进行聚合反应。使聚合持续到聚合转化率成为95%,从而得到包含构成核部的颗粒状的聚合物的水分散液。接着,将包含29.7份的作为芳香族单乙烯基单体的苯乙烯和0.3份的作为含酸性基单体的甲基丙烯酸的壳部形成用单体组合物历经60分钟连续地供给至该水分散液,继续聚合。在聚合转化率成为98%的时刻,进行冷却,终止反应,从而制备包含颗粒状聚合物1的水分散液。

[0303] 对得到的颗粒状聚合物1的体积平均粒径、溶胀度、以及玻璃化转变温度进行测定。结果示于表1。

[0304] 此外,通过使用透射型电子显微镜(TEM)观察颗粒状聚合物的剖面结构,确认颗粒状聚合物具有壳部部分地覆盖核部的外表面的核壳结构。

[0305] (制造例2)

[0306] <颗粒状聚合物2的制造>

[0307] 在制造例1的颗粒状聚合物的制造中,代替包含40.3份的作为芳香族单乙烯基单体的苯乙烯、27.3份的作为单官能(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸-2-乙基己酯、2.1份的作为含酸性基单体的甲基丙烯酸、以及0.3份的作为交联性单体的乙二醇二甲基丙烯酸酯的核部形成用单体组合物,使用包含17.0份的作为单官能(甲基)丙烯酸酯单体的甲基丙烯酸甲酯和36.1份的作为单官能(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸丁酯、14.0份的作为(甲基)丙烯腈单体的丙烯腈、2.8份的作为含酸性基单体的甲基丙烯酸、以及0.1份的作为交联性单体

的乙二醇二甲基丙烯酸酯的核部形成用单体组合物,除此以外,与制造例1同样地进行,制备具有核壳结构的颗粒状聚合物2的水分散液。然后,与制造例1同样地进行各种测定。结果示于表1。

[0308] <颗粒状聚合物3的制造>

[0309] 在制造例1的颗粒状聚合物的制造中,代替包含40.3份的作为芳香族单乙烯基单体的苯乙烯、27.3份的作为单官能(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸-2-乙基己酯、2.1份的作为含酸性基单体的甲基丙烯酸、以及0.3份的作为交联性单体的乙二醇二甲基丙烯酸酯的核部形成用单体组合物,使用包含57.6份的作为芳香族单乙烯基单体的苯乙烯、39.0份的作为单官能(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸-2-乙基己酯、3.0份的作为含酸性基单体的甲基丙烯酸、0.4份的作为交联性单体的乙二醇二甲基丙烯酸酯的单体组合物,并且不供给壳部形成用单体组合物,除此以外,与制造例1同样地进行,制备不具有核壳结构的颗粒状聚合物3的水分散液。然后,与制造例1同样地进行各种测定。结果示于表1。

[0310] (制造例4)

[0311] <颗粒状聚合物4的制造>

[0312] 分别将90份的离子交换水和0.5份的过硫酸铵供给至具有搅拌机的反应器中,用氮气置换气相部,升温至温度80℃。另一方面,在另一个容器中,混合15份的离子交换水、1.0份的作为乳化剂的NEOPELEX G15(花王化学公司制)、70.0份的作为单官能(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸-2-乙基己酯、25.0份的作为芳香族单乙烯基单体的苯乙烯、1.7份的作为交联性单体的烯丙基缩水甘油醚和0.3份的作为交联性单体的甲基丙烯酸烯丙酯、以及3.0份的作为含酸性基单体的丙烯酸,得到单体组合物。

[0313] 将该单体组合物历经4个小时连续地添加至上述反应器,进行聚合。在连续添加中,以温度80℃进行反应。在连续添加结束后,进一步以温度80℃搅拌3小时,结束反应。

[0314] 将得到的水分散体冷却到温度25℃,然后向其中添加氢氧化钠水溶液,将pH调节至8.0,然后,导入蒸汽来除去未反应的单体,得到不具有核壳结构的颗粒状聚合物4的水分散液。然后,与制造例1同样地进行各种测定。结果示于表1。

[0315] (制造例5)

[0316] 在制造例1的颗粒状聚合物的制造中,代替包含40.3份的作为芳香族单乙烯基单体的苯乙烯、27.3份的作为单官能(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸-2-乙基己酯、2.1份的作为含酸性基单体的甲基丙烯酸、以及0.3份的作为交联性单体的乙二醇二甲基丙烯酸酯的核部形成用单体组合物,使用包含20.2份的作为芳香族单乙烯基单体的苯乙烯、47.6份的作为单官能(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸-2-乙基己酯、2.1份的作为含酸性基单体的甲基丙烯酸、0.1份的作为交联性单体的乙二醇二甲基丙烯酸酯的核部形成用单体组合物,除此以外,与制造例1同样地进行,制备具有核壳结构的颗粒状聚合物5的水分散液。然后,与制造例1同样地进行各种测定。结果示于表1。

[0317] (制造例6)

[0318] 在制造例5的颗粒状聚合物的制造中,在具有搅拌机的反应器中,除了供给100份的离子交换水、0.3份的过硫酸铵以外,还供给0.03份的作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠,除此以外,与制造例5同样地进行,制备具有核壳结构的颗粒状聚合物6的水分散液。然后,与制造例1同样地进行各种测定。结果示于表1。

[0319] (实施例1)

[0320] <粘接用组合物的制备>

[0321] 将制造例1中得到的颗粒状聚合物1的水分散液与在制造例4中得到的颗粒状聚合物4的水分散液以固体成分量的质量比成为100:10的方式进行混合,进而,加入离子交换水,稀释成固体成分浓度为10.5%。在得到的混合物中进一步加入丙二醇,调节成固体成分浓度为10%,得到粘接用组合物1。

[0322] <负极原材料的制作>

[0323] 将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加入带有搅拌机的5MPa耐压容器中,充分搅拌后,加热至温度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%氢氧化钠水溶液,调节为pH8后,通过加热减压蒸馏,进行未反应单体的除去。然后,冷却至温度30℃以下,得到包含希望的负极复合材料层用粘结材料的水分散液。

[0324] 接着,将100份的作为负极活性物质的人造石墨(体积平均粒径:15.6μm)、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(日本制纸公司制、产品名“MAC350HC”)的2%水溶液、以及离子交换水进行混合,调节至固体成分浓度68%后,以温度25℃进一步混合60分钟。进而,用离子交换水将固体成分浓度调节至62%之后,以温度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和离子交换水,调节最终固体成分浓度为52%,进一步混合10分钟。在减压的条件下,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。

[0325] 用缺角轮涂布机,将得到的二次电池负极用浆料组合物以干燥后的膜厚为150μm左右的方式涂覆在作为集流体的厚度20μm的铜箔的双面上,并使其干燥。该干燥通过将铜箔以0.5m/分钟的速度在温度60℃的烘箱内运送2分钟来进行。然后,以温度120℃加热处理2分钟,得到压制前的负极原材料。通过辊压对该压制前的负极原材料进行压延,得到负极复合材料层的厚度为80μm的压制后的负极原材料。

[0326] <正极原材料的制作>

[0327] 将100份的作为正极活性物质的体积平均粒径12μm的LiCoO₂、2份的作为导电材料的乙炔黑(电化株式会社制、产品名“HS-100”)、以固体成分相当量计为2份的作为粘结材料的聚偏氟乙烯(吴羽公司制、产品名“#7208”)、作为溶剂的N-甲基吡咯烷酮进行混合,使总固体成分浓度为70%。利用行星式搅拌机将它们进行混合,得到二次电池正极用浆料组合物。

[0328] 用缺角轮涂布机,将得到的二次电池正极用浆料组合物以干燥后的膜厚为150μm左右的方式涂覆在作为集流体的厚度20μm的铝箔的双面上,并使其干燥。该干燥通过将铝箔以0.5m/分钟的速度在温度60℃的烘箱内运送2分钟来进行。然后,以温度120℃加热处理2分钟,得到正极原材料。

[0329] 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压制后的正极原材料。

[0330] <间隔件原材料的准备>

[0331] 准备聚丙烯(PP)制的间隔件原材料(产品名“Celgard2500”)。

[0332] <层叠体的制造>

[0333] 使用制作的粘接用组合物、负极原材料、正极原材料和间隔件原材料,如图12所示地制作层叠体。另外,在图12中,附图标记91表示运送辊,附图标记92表示加热辊。

[0334] 具体而言,以10m/分钟的速度运送从负极原材料辊送出的负极原材料20A,并且,在负极原材料20A的一侧的表面上,由喷墨方式的涂覆机52(柯尼卡公司制、KM1024(剪切模式类型))的喷墨头供给粘接用组合物,将从间隔件原材料辊送出的第二间隔件原材料30A与负极原材料20A通过压接辊61、62贴合。此外,在负极原材料20A的另一侧的表面上,由喷墨方式的涂覆机51(柯尼卡公司制、KM1024(剪切模式类型))的喷墨头供给粘接用组合物,将从间隔件原材料辊送出的第一间隔件原材料10A与负极原材料20A和第二间隔件原材料30A的层叠体通过压接辊61、62贴合。进而,在第一间隔件原材料10A的与负极原材料20A侧为相反侧的表面,由喷墨方式的涂覆机53(柯尼卡公司制、KM1024(剪切模式类型))的喷墨头供给粘接用组合物,在载置了已经预先切割的正极40之后,将第一间隔件原材料10A、负极原材料20A和第二间隔件原材料30A的层叠体与正极40通过压接辊61、62贴合。然后,由喷墨方式的涂覆机54(柯尼卡公司制、KM1024(剪切模式类型))的喷墨头向正极40上供给粘接用组合物,然后通过切割机70进行切割,得到依次层叠第二间隔件、负极、第一间隔件、正极而成的层叠体。在此,在正极40和负极原材料20A的各个集流体的端部设置有未形成电极复合材料层(正极复合材料层或负极复合材料层)的部分,进行冲裁,以形成预先希望的尺寸的极耳,以在电极与间隔件的贴合面X、Y(面Z)的同一端缘侧配置正极极耳和负极极耳的方式进行层叠。

[0335] 另外,使用压接辊61、62的贴合在温度70℃、压力1MPa进行。

[0336] 进而,供给的粘接用组合物通过在运送辊91的一部分使用加热辊92来进行干燥(干燥温度:70℃、干燥时间:1秒)。

[0337] 在此,由涂覆机51~54供给粘接用组合物以表2所示的方式进行。具体而言,在电极与间隔件的贴合面X、Y(面Z)中的各个面中,以如下方式涂覆(供给)粘接层用组合物:将(1)完全包含将正极极耳44的连接边(长度为 L_1)和距离正极极耳44的连接边 $0.3L_1$ 的线段作为一对对边的长方形的区域P1(正极极耳周围区域P1)的长方形的区域N1、以及、(2)完全包含将负极极耳28的连接边(长度为 L_2)和距离负极极耳28的连接边 $0.3L_2$ 的线段作为一对对边的长方形的区域P2(负极极耳周围区域P2)的长方形的区域N2这两者作为表2中的“致密地涂覆粘接材料的区域S”,将除了上述“致密地涂覆粘接材料的区域S”以外的区域作为“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”,“致密地涂覆粘接材料的区域S”中的“粘接材料的被覆率”为3.0%，“粘接材料的单位面积质量”为 $0.180\text{g}/\text{m}^2$ ，“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”中的“粘接材料的被覆率”为0.79%，“粘接材料的单位面积质量”为 $0.044\text{g}/\text{m}^2$ 。另外，“粘接材料的被覆率”和“粘接材料的单位面积质量”中的“粘接材料”均指粘接用组合物被干燥而除去了溶剂的状态。在此,(1)正极极耳周围区域P1具有贴合面X、Y(面Z)的面积3.2%的面积,(2)负极极耳周围区域P2具有贴合面X、Y(面Z)的面积3.2%的面积。此外,(1)完全包含正极极耳周围区域P1的长方形的区域N1具有贴合面X、Y(面Z)的面积5%的面积,(2)完全包含负极极耳周围区域P2的长方形的区域N2具有贴合面X、Y(面Z)的面积5%的面积。由此,

上述“致密地涂覆粘接材料的区域S”（即，(1)长方形的区域N1和(2)长方形的区域N2的面积合计)具有贴合面X、Y(面Z)的面积10%的面积。此外，作为涂覆的粘接用组合物，在“致密地涂覆粘接材料的区域S”和“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”中，均使用上述粘接用组合物1。此外，在“致密地涂覆粘接材料的区域S”和“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”中，均使粘接用组合物排列成点状的图案而涂覆。另外，用激光显微镜观察干燥后的粘接用组合物(作为干燥物的粘接材料)，结果在贴合面存在以微小的点状的图案排列的多个粘接材料。在“致密地涂覆粘接材料的区域S”和“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”中，以点状的图案排列的粘接材料的点尺寸均为直径40 μm 。

[0338] 如上所述，正极极耳周围区域P1仅由相当于“致密地涂覆粘接材料的区域S”的部分构成。因此，负极极耳周围区域P2中的粘接材料的被覆率E为3.0%，粘接材料的单位面积质量为0.180g/m²。另一方面，除了负极极耳周围区域P2以外的区域Q2(其它区域Q2)中，混合存在相当于“致密地涂覆粘接材料的区域S”的部分和相当于“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”的部分。而且，其它区域Q2中的粘接材料的被覆率F为0.95%，粘接材料的单位面积质量为0.054g/m²。

[0339] 另外，在某区域U中混合存在相当于“致密地涂覆粘接材料的区域S”的部分和相当于“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”的部分的情况下，该区域U中的粘接材料的被覆率和单位面积质量能够通过下述式求出。

[0340] (区域U中的粘接材料的被覆率) = (致密地涂覆粘接材料的区域S中的粘接材料的被覆率) × (致密地涂覆粘接材料的区域S在区域U整体中所占的比率) + (稀疏地涂覆粘接材料的区域T中的粘接材料的被覆率) × (稀疏地涂覆粘接材料的区域T在区域U整体中所占的比率)

[0341] (区域U中的粘接材料的单位面积质量) = (致密地涂覆粘接材料的区域S中的粘接材料的单位面积质量) × (致密地涂覆粘接材料的区域S在区域U整体中所占的比率) + (稀疏地涂覆粘接材料的区域T中的粘接材料的单位面积质量) × (稀疏地涂覆粘接材料的区域T在区域U整体中所占的比率)

[0342] 然后，对层叠体的干粘接力进行评价。结果示于表2。

[0343] <二次电池的制造和电阻的测定>

[0344] 用作为外包装的铝包装材料外包装将制作的层叠体包装，将电解液(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LiPF₆)进行注液。然后，将铝包装材料外包装的开口通过温度150℃的热封进行封口，制造锂离子二次电池。电解液注液后，以温度25℃静置5小时。接着，以温度25℃，通过0.2C的恒电流法，充电至电池单元电压3.65V，然后，以温度60℃进行老化处理12小时。然后，以温度25℃，通过0.2C的恒电流法，放电至电池单元电压3.00V。然后，通过0.2C的恒电流法，进行CC-CV充电(上限电池单元电压4.30V)，通过0.2C的恒电流法进行CC放电至3.00V。

[0345] 然后，充电至SOC(State Of Charge: 荷电状态):50%，并在非活性气体环境下拆解。从拆解的层叠体的上述负极极耳周围区域P2中以有效面积为1cm²的方式随机冲裁出3个电极组，在分别接合了极耳导线后，用作为外包装材料的铝包装材料外包装进行包装，将上述电解液进行注液，制作3个仅由负极极耳周围区域P2构成的二次电池。将在放电倍率：3C、放电时间：10秒的条件下对制作的电池进行放电时的直流电阻的值的平均值作为负极

极耳周围区域P2的电阻A2的值。另外,此处所称的“直流电阻”是指,在将放电前(0秒)的电压设为V0、将10秒后的电压设为V1时,通过下述式计算的电阻值。

[0346] 直流电阻 = $1\text{cm}^2 \times (V1 - V0) / 3C$ 的电流值

[0347] 此外,与上述同样地,从拆解的层叠体的除了负极极耳周围区域P2以外的其它区域Q2中以有效面积为 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的方式随机冲裁出10个电极组,用同样的方法制作仅由其它区域Q2构成的二次电池。将以与上述相同条件对制作的电池进行放电时的直流电阻值的平均值作为其它区域Q的每单位面积的电阻B2,将电阻值的比(A2/B2)示于表2。

[0348] 此外,制作将5个上述制作的层叠体重叠,在温度70℃、压力1MPa压制10秒而得到的重叠体,用作为外包装的铝包装材料外包装进行包装,将电解液(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LiPF₆)进行注液。然后,将铝包装材料外装的开口通过温度150℃的热封进行封口,制作容量800mAh的层叠型锂离子二次电池。对得到的二次电池的负极表面的锂析出率和输出特性进行评价。结果示于表2。

[0349] (实施例2)

[0350] 在实施例1的层叠体的制造中,由涂覆机51~54供给粘接用组合物通过如下方式进行,除此以外,与实施例1同样地进行,制作和准备粘接用组合物、负极原材料、正极原材料、间隔件原材料、层叠体、以及二次电池。

[0351] 具体而言,以如下方式涂敷(供给)粘接层用组合物:将电极与间隔件的贴合面X、Y(面Z)中的配置有正极极耳和负极极耳两者的一侧的端缘和与该端缘平行的直线之间的区域作为表2中的“致密地涂覆粘接材料的区域S”,将上述贴合面X、Y(面Z)的除了“致密地涂覆粘接材料的区域S”以外的区域作为“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”,“致密地涂覆粘接材料的区域S”中的“粘接材料的被覆率”为3.0%，“粘接材料的单位面积质量”为 $0.180\text{g}/\text{m}^2$ ，“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”中的“粘接材料的被覆率”为0.79%，“粘接材料的单位面积质量”为 $0.044\text{g}/\text{m}^2$ 。在此,以上述“致密地涂覆粘接材料的区域S”具有贴合面X、Y(面Z)的面积20%的面积的方式进行涂覆。

[0352] 通过进行如上所述的涂覆,正极极耳周围区域P1仅由相当于“致密地涂覆粘接材料的区域S”的部分构成。因此,负极极耳周围区域P2中的粘接材料的被覆率E为3.0%,粘接材料的单位面积质量为 $0.180\text{g}/\text{m}^2$ 。另一方面,除了负极极耳周围区域P2以外的区域Q2(其它区域Q2)中,混合存在相当于“致密地涂覆粘接材料的区域S”的部分和相当于“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”的部分。而且,其它区域Q2中的粘接材料的被覆率F为1.17%,粘接材料的单位面积质量为 $0.068\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0353] 然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表2。

[0354] (实施例3)

[0355] 在实施例1的层叠体的制造中,通过调节向“致密地涂覆粘接材料的区域S”和“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”以点状供给的粘接用组合物的中心间距(中距),不变更“致密地涂覆粘接材料的区域S”和“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”各自的粘接材料的被覆率,仅将以点状供给的粘接用组合物的点尺寸从直径 $40\mu\text{m}$ 变更为直径 $80\mu\text{m}$ 。由此,“致密地涂覆粘接材料的区域S”的粘接材料的单位面积质量为 $0.124\text{g}/\text{m}^2$ ，“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”中的粘接材料的单位面积质量为 $0.031\text{g}/\text{m}^2$ 。然后,与实施例1同样地进行,制作和准备粘接

用组合物、负极原材料、正极原材料、间隔件原材料、层叠体、以及二次电池。

[0356] 然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表2。

[0357] (实施例4)

[0358] 在实施例1的层叠体的制造中,通过调节向“致密地涂覆粘接材料的区域S”和“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”以点状供给的粘接用组合物的中心间距(中距),不变更“致密地涂覆粘接材料的区域S”和“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”各自的粘接材料的被覆率,仅将以点状供给的粘接用组合物的点尺寸从直径40 μm 变更为直径20 μm 。由此,“致密地涂覆粘接材料的区域S”的粘接材料的单位面积质量为0.158g/m²,“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”中的粘接材料的单位面积质量为0.040g/m²。然后,与实施例1同样地进行,制作和准备粘接用组合物、负极原材料、正极原材料、间隔件原材料、层叠体、以及二次电池。

[0359] 然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表2。

[0360] (实施例5)

[0361] 在实施例1的层叠体的制造中,通过调节向“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”以点状供给的粘接用组合物的中心间距(中距),将“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”中的粘接材料的被覆率从0.79%变更为0.35%,将粘接材料的单位面积质量从0.044g/m²变更为0.022g/m²,除此以外,与实施例1同样地进行,制作和准备粘接用组合物、负极原材料、正极原材料、间隔件原材料、层叠体、以及二次电池。

[0362] 然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表2。

[0363] (实施例6)

[0364] 在实施例1的层叠体的制造中,通过调节向“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”以点状供给的粘接用组合物的中心间距(中距),将“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”中的粘接材料的被覆率从0.79%变更为0.20%,将粘接材料的单位面积质量从0.044g/m²变更为0.011g/m²,除此以外,与实施例1同样地进行,制作和准备粘接用组合物、负极原材料、正极原材料、间隔件原材料、层叠体、以及二次电池。

[0365] 然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表2。

[0366] (实施例7)

[0367] 在实施例1的层叠体的制造中,通过调节向“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”以点状供给的粘接用组合物的中心间距(中距),将“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”中的粘接材料的被覆率由0.79%变更为1.40%,将粘接材料的单位面积质量由0.044g/m²变更为0.079g/m²,除此以外,与实施例1同样地进行,制作和准备粘接用组合物、负极原材料、正极原材料、间隔件原材料、层叠体、以及二次电池。

[0368] 然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表2。

[0369] (实施例8)

[0370] 在实施例1的层叠体的制造中,通过调节向“致密地涂覆粘接材料的区域S”以点状供给的粘接用组合物的中心间距(中距),将“致密地涂覆粘接材料的区域S”中的粘接材料的被覆率从3.00%变更为5.60%,将粘接材料的单位面积质量从0.180g/m²变更为0.316g/m²,除此以外,与实施例1同样地进行,制作和准备粘接用组合物、负极原材料、正极原材料、间隔件原材料、层叠体、以及二次电池。

[0371] 然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表2。

[0372] (实施例9)

[0373] 在实施例1的层叠体的制造中,通过调节向“致密地涂覆粘接材料的区域S”以点状供给的粘接用组合物的中心间距(中距),将“致密地涂覆粘接材料的区域S”中的粘接材料的被覆率从3.00%变更为12.57%,将粘接材料的单位面积质量从0.180g/m²变更为0.712g/m²,除此以外,与实施例1同样地进行,制作和准备粘接用组合物、负极原材料、正极原材料、间隔件原材料、层叠体、以及二次电池。

[0374] 然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表2。

[0375] (实施例10)

[0376] 在实施例1的层叠体的制造中,通过调节向“致密地涂覆粘接材料的区域S”以点状供给的粘接用组合物的中心间距(中距),将“致密地涂覆粘接材料的区域S”中的粘接材料的被覆率从3.00%变更为1.40%,将粘接材料的单位面积质量从0.180g/m²变更为0.079g/m²,除此以外,与实施例1同样地进行,制作和准备粘接用组合物、负极原材料、正极原材料、间隔件原材料、层叠体、以及二次电池。

[0377] 然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表2。

[0378] (实施例11)

[0379] 在实施例1的层叠体的制造中,通过将“致密地涂覆粘接材料的区域S”和“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”中的粘接用组合物的供给形状从点状变更为条纹状,将“致密地涂覆粘接材料的区域S”中的粘接材料的被覆率从3.00%变更为9.09%,将粘接材料的单位面积质量从0.180g/m²变更为0.400g/m²,将“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”中的粘接材料的被覆率从0.79%变更为3.61%,将粘接材料的单位面积质量从0.044g/m²变更为0.100g/m²,除此以外,与实施例1同样地进行,制作和准备粘接用组合物、负极原材料、正极原材料、间隔件原材料、层叠体、以及二次电池。

[0380] 然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表2。

[0381] (实施例12)

[0382] 在实施例1的层叠体的制造中,将在“致密地涂覆粘接材料的区域S”和“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”涂覆的粘接用组合物从制造例1制备的粘接用组合物1变更为如下所述地制备的粘接用组合物4,除此以外,与实施例1同样地进行,制作和准备粘接用组合物、负极原材料、正极原材料、间隔件原材料、层叠体、以及二次电池。

[0383] 然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表2。

[0384] <粘接用组合物4的制备>

[0385] 在100份的离子交换水中加入5份的十二烷基苯磺酸钠,用分散机进行搅拌,缓慢添加10份的偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP;阿科玛股份有限公司制“LBG”)的粉末,搅拌2小时,从而得到PVdF-HFP的固体成分浓度10.5%的水分散液。在得到的水分散液中进一步加入丙二醇,调节固体成分浓度为10%,得到粘接用组合物4。

[0386] (实施例13)

[0387] 在实施例1的层叠体的制造中,通过将“致密地涂覆粘接材料的区域S”的面积从贴合面X、Y的面积10%变更为50%,将“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”的面积从贴合面X、Y的面积90%变更为50%,除此以外,与实施例1同样地进行,制作和准备粘接用组合物、负极原材料、正极原材料、间隔件原材料、层叠体、以及二次电池。

[0388] 通过如上所述地进行涂覆,正极极耳周围区域P1仅由相当于“致密地涂覆粘接材料的区域S”的部分构成。因此,负极极耳周围区域P2中的粘接材料的被覆率E为3.0%,粘接材料的单位面积质量为 $0.180\text{g}/\text{m}^2$ 。另一方面,除了负极极耳周围区域P2以外的区域Q2(其它区域Q2)中,混合存在相当于“致密地涂覆粘接材料的区域S”的部分和相当于“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”的部分。而且,其它区域Q2中的粘接材料的被覆率F为1.86%,粘接材料的单位面积质量为 $0.110\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0389] 然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表2。

[0390] (实施例14)

[0391] 在实施例1的层叠体的制造中,用“涂覆区域S1”代替“致密地涂覆粘接材料的区域S”,在该“涂覆区域S1”中,以粘接材料的被覆率为3.00%、单位面积质量为 $0.180\text{g}/\text{cm}^2$ 的方式涂覆如下所述地制备的粘接用组合物2,并且,将贴合面X、Y的除了“致密地涂覆粘接材料的区域S”以外的区域作为“涂覆区域S2”来代替“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”,在该“涂覆区域S2”中,以粘接材料的被覆率为3.00%、单位面积质量为 $0.180\text{g}/\text{cm}^2$ 的方式涂覆粘接用组合物1,除此以外,与实施例1同样地进行,制作和准备粘接用组合物、负极原材料、正极原材料、间隔件原材料、层叠体、以及二次电池。

[0392] 然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表3。

[0393] <粘接用组合物2的制备>

[0394] 在实施例1的粘接层用组合物的制备中,使用制造例2中得到的具有核壳结构的颗粒状聚合物2的水分散液代替制造例1中得到的具有核壳结构的颗粒状聚合物1的水分散液,除此以外,与实施例1同样地进行,得到粘接用组合物2。

[0395] (实施例15)

[0396] 在实施例1的层叠体的制造中,用“涂覆区域S1”代替“致密地涂覆粘接材料的区域S”,在该“涂覆区域S1”中,以粘接材料的被覆率为3.00%、单位面积质量为 $0.180\text{g}/\text{cm}^2$ 的方式涂覆如下所述地制备的粘接用组合物3,并且,将贴合面X、Y的除了“致密地涂覆粘接材料的区域S”以外的区域作为“涂覆区域S2”来代替“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”,在该“涂覆区域S2”中,以粘接材料的被覆率为3.00%、单位面积质量为 $0.180\text{g}/\text{cm}^2$ 的方式涂覆粘接用组合物1,除此以外,与实施例1同样地进行,制作和准备粘接用组合物、负极原材料、正极原材料、间隔件原材料、层叠体、以及二次电池。

[0397] 然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表3。

[0398] <粘接用组合物3的制备>

[0399] 在实施例1的粘接层用组合物的制备中,使用制造例3中得到的不具有核壳结构的颗粒状聚合物3的水分散液代替制造例1中得到的具有核壳结构的颗粒状聚合物1的水分散液,除此以外,与实施例1同样地进行,得到粘接用组合物3。

[0400] (实施例16)

[0401] 在实施例1的层叠体的制造中,将在“致密地涂覆粘接材料的区域S”和“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”涂覆的粘接用组合物从制造例1制备的粘接用组合物1变更为如下所述地制备的粘接用组合物5,除此以外,与实施例1同样地进行,制作和准备粘接用组合物、负极原材料、正极原材料、间隔件原材料、层叠体、以及二次电池。

[0402] 然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表4。

[0403] <粘接用组合物5的制备>

[0404] 在实施例1的粘接层用组合物的制备中,使用制造例5中得到的具有核壳结构的颗粒状聚合物5的水分散液代替制造例1中得到的具有核壳结构的颗粒状聚合物1的水分散液,除此以外,与实施例1同样地进行,得到粘接用组合物5。

[0405] (实施例17)

[0406] 在实施例1的层叠体的制造中,将在“致密地涂覆粘接材料的区域S”和“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”涂覆的粘接用组合物从制造例1制备的粘接用组合物1变更为如下所述地制备的粘接用组合物6,除此以外,与实施例1同样地进行,制作和准备粘接用组合物、负极原材料、正极原材料、间隔件原材料、层叠体、以及二次电池。

[0407] 然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表4。

[0408] <粘接用组合物6的制备>

[0409] 在实施例1的粘接层用组合物的制备中,使用制造例6中得到的具有核壳结构的颗粒状聚合物6的水分散液代替制造例1中得到的具有核壳结构的颗粒状聚合物1的水分散液,除此以外,与实施例1同样地进行,得到粘接用组合物6。

[0410] (比较例1)

[0411] 使用凹版涂覆机作为涂覆机51~54来代替喷墨方式的涂覆机,将粘接用组合物1涂覆在贴合面整体,由此使贴合面整体的粘接材料的被覆率为90%,粘接材料的单位面积质量为 $0.220\text{g}/\text{m}^2$,除此以外,与实施例1同样地进行,制作和准备粘接材料、粘接用组合物、负极原材料、正极原材料、间隔件原材料、层叠体、以及二次电池。

[0412] 然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表2。

[0413] (比较例2)

[0414] 在实施例2的层叠体的制造中,将“致密地涂覆粘接材料的区域S”的面积从贴合面X、Y的面积10%变更为100%,将“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”的面积从贴合面X、Y的面积90%变更为0%,除此以外,与实施例2同样地进行,制作和准备粘接用组合物、负极原材料、正极原材料、间隔件原材料、层叠体、以及二次电池。

[0415] 然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表2。

[0416] (比较例3)

[0417] 在实施例2的层叠体的制造中,将“致密地涂覆粘接材料的区域S”的面积从贴合面X、Y的面积10%变更为0%,将“稀疏地涂覆粘接材料的区域T”的面积从贴合面X、Y的面积90%变更为100%,除此以外,与实施例2同样地进行,制作和准备粘接用组合物、负极原材料、正极原材料、间隔件原材料、层叠体、以及二次电池。

[0418] 然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表2。

[0419] 另外,在表1~3中,

[0420] “MMA”表示甲基丙烯酸甲酯,

[0421] “BA”表示丙烯酸丁酯,

[0422] “2EHA”表示丙烯酸-2-乙基己酯,

[0423] “AN”表示丙烯腈,

[0424] “St”表示苯乙烯,

[0425] “MAA”表示甲基丙烯酸,

- [0426] “AA”表示丙烯酸，
- [0427] “AGE”表示烯丙基缩水甘油醚，
- [0428] “AMA”表示甲基丙烯酸烯丙酯，
- [0429] “EDMA”表示乙二醇二甲基丙烯酸酯。
- [0430] 此外，在表2中，
- [0431] “PVdF-HFP”表示偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物。
- [0432] [表1]

[0433]

颗粒状聚合物的种类	制造例1 颗粒状聚合物1	制造例2 颗粒状聚合物2	制造例3 颗粒状聚合物3	制造例4 颗粒状聚合物4	制造例5 颗粒状聚合物5	制造例6 颗粒状聚合物6
MMA	—	17	—	—	—	—
BA	—	36.1	—	—	—	—
2EHA	27.3	—	39	70	47.6	47.6
AN	—	14	—	—	—	—
St	40.3	—	57.6	25	20.2	20.2
MAA	2.1	2.8	3	—	2.1	2.1
AA	—	—	—	3	—	—
AGE	—	—	—	1.7	—	—
AMA	—	—	—	0.3	—	—
EDMA	0.3	0.1	0.4	—	0.1	0.1
St	29.7	29.7	—	—	29.7	29.7
MAA	0.3	0.3	—	—	0.3	0.3
质量比(核部/壳部)	7/3	7/3	—	—	7/3	7/3
玻璃化转变温度[°C]	核部	35	35	-25	-18	-18
	壳部	105	105	—	105	105
体积平均粒径D50[nm]	700	680	650	200	700	300
溶胀度[%]	170	1200	170	170	170	170

[0434]

[表2]

[0437]

		实施例14	实施例15		
涂覆条件	涂覆方法		喷墨	喷墨	
	涂覆图案		点	点	
	涂覆区域 S1	粘接用组合物	种类	粘接用组合物2	粘接用组合物3
			组成	颗粒状聚合物2+ 颗粒状聚合物4	颗粒状聚合物3+ 颗粒状聚合物4
		在面Z中所占的面积比例[%]		10	10
		粘接材料的单位面积质量[g/m ²]		0.180	0.180
		点尺寸(直径) 或条纹宽度 [μm]		40	40
		粘接材料的被覆率 [%]		3.00	3.00
	涂敷区域 S2	粘接用组合物	种类	粘接用组合物1	粘接用组合物1
			组成	颗粒状聚合物1+ 颗粒状聚合物4	颗粒状聚合物1+ 颗粒状聚合物4
		在面Z中所占的面积比例[%]		90	90
		粘接材料的单位面积质量[g/m ²]		0.180	0.180
		点尺寸(直径) 或条纹宽度 [μm]		40	40
		粘接材料的被覆率 [%]		3.00	3.00
负极极耳 周围 区域P2	粘接材料的被覆率 E [%]		3.00	3.00	
	粘接材料的单位面积质量[g/m ²]		0.180	0.180	
其它 区域Q2	粘接材料的被覆率F [%]		3.00	3.00	
	粘接材料的单位面积质量[g/m ²]		0.180	0.180	
粘接材料的被覆率的比 (E/F)		1.00	1.00		
负极极耳周围区域P2的每单位面积的电阻A2与 其它区域Q2的每单位面积的电阻B2的比 (A2/B2)		1.070	1.070		
评价	粘接力		A	A	
	负极表面的锂析出率		A	A	
	输出特性		A	B	

[0438]

[表4]

[0439]

			实施例16	实施例17	
涂覆条件	涂覆方法		喷墨	喷墨	
	涂覆图案		点	点	
	致密地涂覆粘接材料的区域S	粘接用组合物	种类	粘接用组合物5	粘接用组合物6
			组成	颗粒状聚合物5+颗粒状聚合物4	颗粒状聚合物6+颗粒状聚合物4
		在面Z中所占的面积比例[%]		10	10
		粘接材料的单位面积质量[g/m ²]		0.180	0.180
		点尺寸(直径)或条纹宽度[μm]		40	40
		粘接材料的被覆率[%]		3.00	3.00
	稀疏地涂覆粘接材料的区域T	粘接用组合物	种类	粘接用组合物5	粘接用组合物6
			组成	颗粒状聚合物5+颗粒状聚合物4	颗粒状聚合物6+颗粒状聚合物4
		在面Z中所占的面积比例[%]		90	90
		粘接材料的单位面积质量[g/m ²]		0.04	0.04
		点尺寸(直径)或条纹宽度[μm]		40	40
		粘接材料的被覆率[%]		0.79	0.79
负极极耳周围区域P2	粘接材料的被覆率E[%]		3.00	3.00	
	粘接材料的单位面积质量[g/m ²]		0.180	0.180	
其它区域Q2	粘接材料的被覆率F[%]		0.79	0.79	
	粘接材料的单位面积质量[g/m ²]		0.044	0.044	
粘接材料的被覆率的比(E/F)			3.80	3.80	
负极极耳周围区域P2的每单位面积的电阻A2与其它区域Q2的每单位面积的电阻B2的比(A2/B2)			1.020	1.020	
评价	粘接力		A	A	
	负极表面的锂析出率		A	A	
	输出特性		A	A	

[0440] 由表2、3、4可知,实施例1~17的二次电池具有依次层叠正极、间隔件以及负极而成的层叠体,在作为正极与间隔件的贴合面X和负极与间隔件的贴合面Y中的至少一者的面Z中,负极极耳的连接边和距离该连接边规定的距离的线段作为一对对边的长方形的区域P2的每单位面积的电阻A2比除了区域P2以外的区域Q2的每单位面积的电阻B2大,这样的二次电池能够抑制充电时在负极表面的锂析出。

[0441] 另一方面,可知上述区域P2的每单位面积的电阻A2没有比除了区域P2以外的区域Q2的每单位面积的电阻B2大的比较例1~3在抑制二次电池充电时在负极表面的锂析出的方面差。

[0442] 产业上的可利用性

[0443] 根据本发明,能够提供一种可抑制充电时在电极表面的金属析出的二次电池。

[0444] 附图标记说明

[0445] 10:第一间隔件

70:切割机

[0446] 10A:第一间隔件原材料

91:运送辊

[0447] 20:负极

92:加热辊

[0448] 20A:负极原材料

Z:面

[0449] 21:负极用集流体

P1:正极极耳周围区域

[0450] 22、23:负极复合材料层

P2:负极极耳周围区域

[0451] 24:第一端缘

L₁、L₂:连接边的长度

[0452] 25:第二端缘

S:致密地涂覆粘接材料的区域

[0453] 26:第三端缘

T:稀疏地涂覆粘接材料的区域

[0454]	27: 第四端缘	r: 点的半径
[0455]	28: 负极极耳	x、y: 点的中心间距
[0456]	30: 第二间隔件	l: 涂覆部的线宽
[0457]	30A: 第二间隔件原材料	s: 涂覆部的间隔 (未涂覆部的线宽)
[0458]	40: 正极	
[0459]	41: 正极为集流体	100、100A: 层叠体
[0460]	42、43: 正极复合材料层	200: 重叠体
[0461]	44: 正极极耳	300: 颗粒状聚合物
[0462]	50: 液滴	310: 核部
[0463]	51~54: 涂覆机 (喷嘴头)	310S: 核部的外表面
[0464]	55: 喷嘴	320: 壳部
[0465]	60: 基材	
[0466]	61、62: 压接辊	

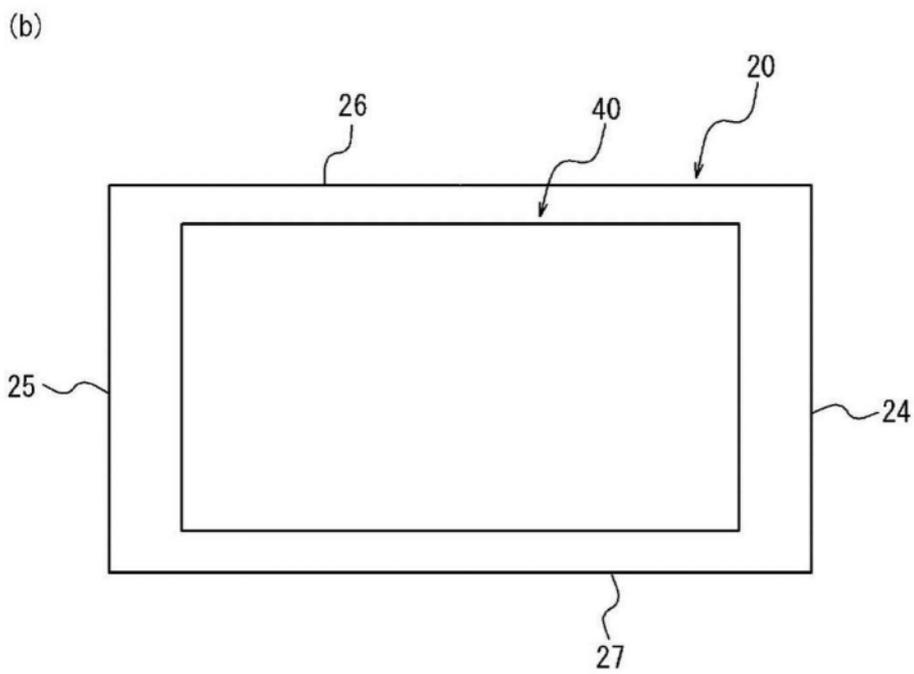
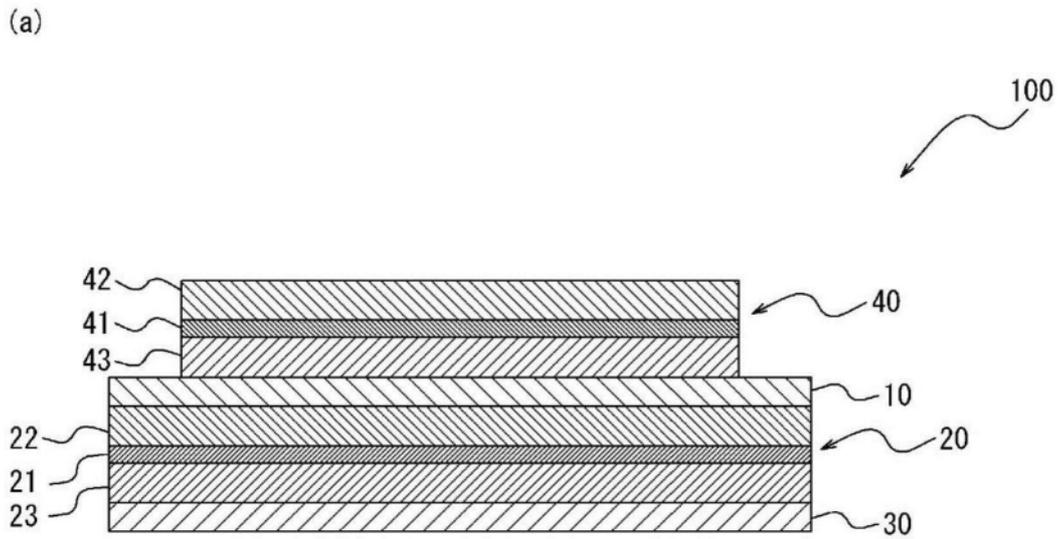


图1

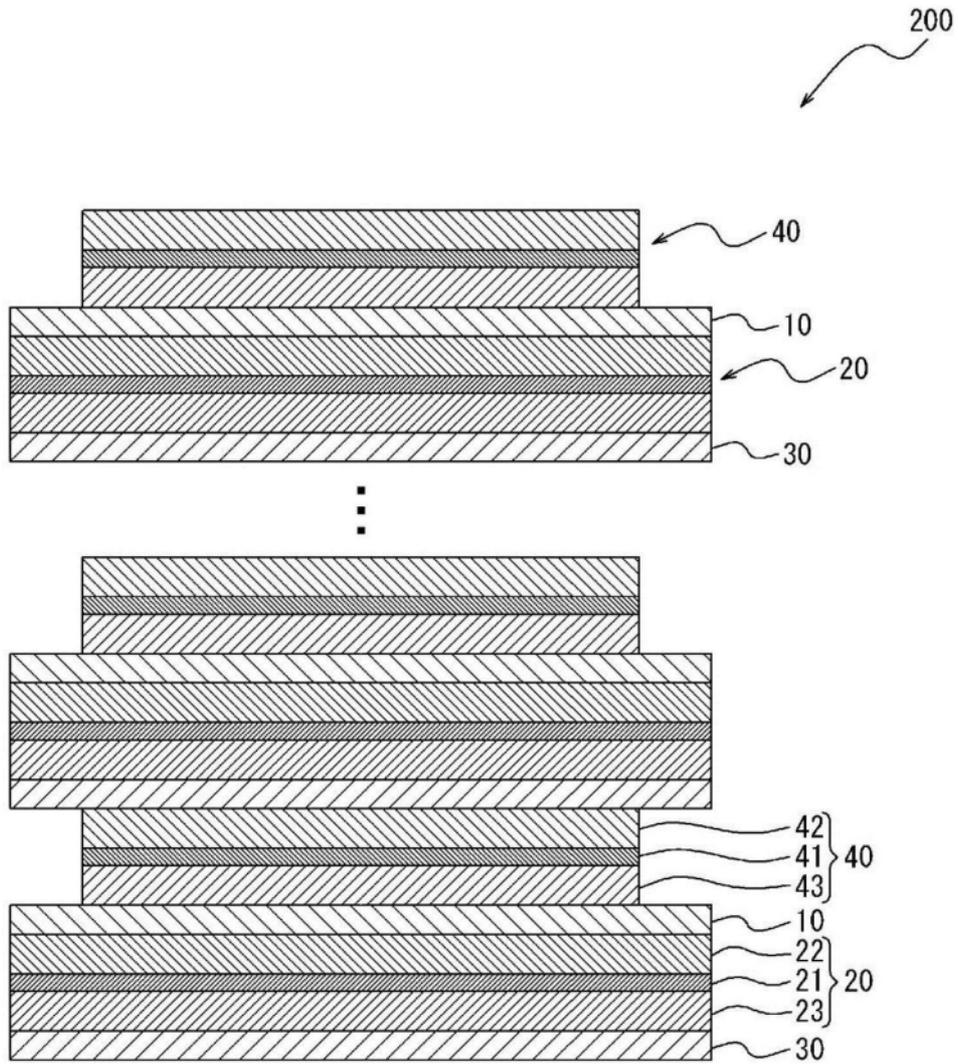


图2

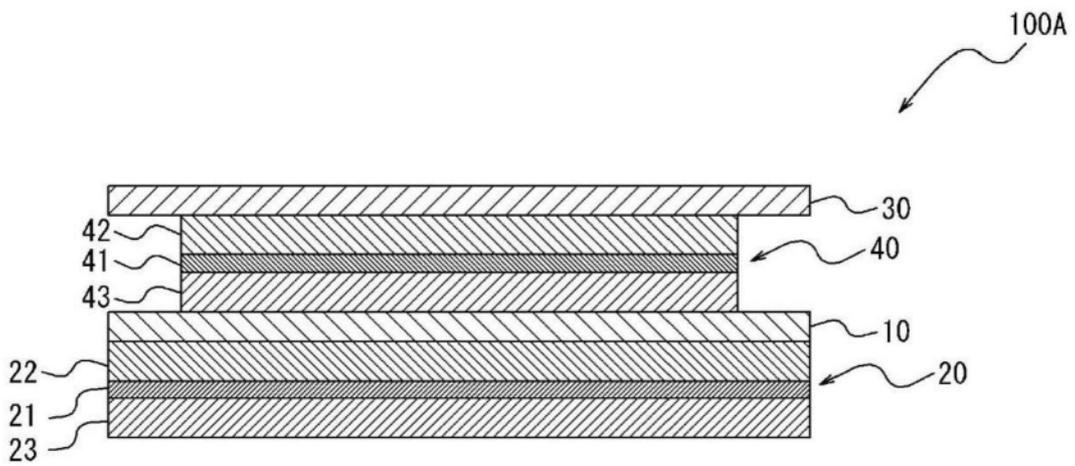


图3

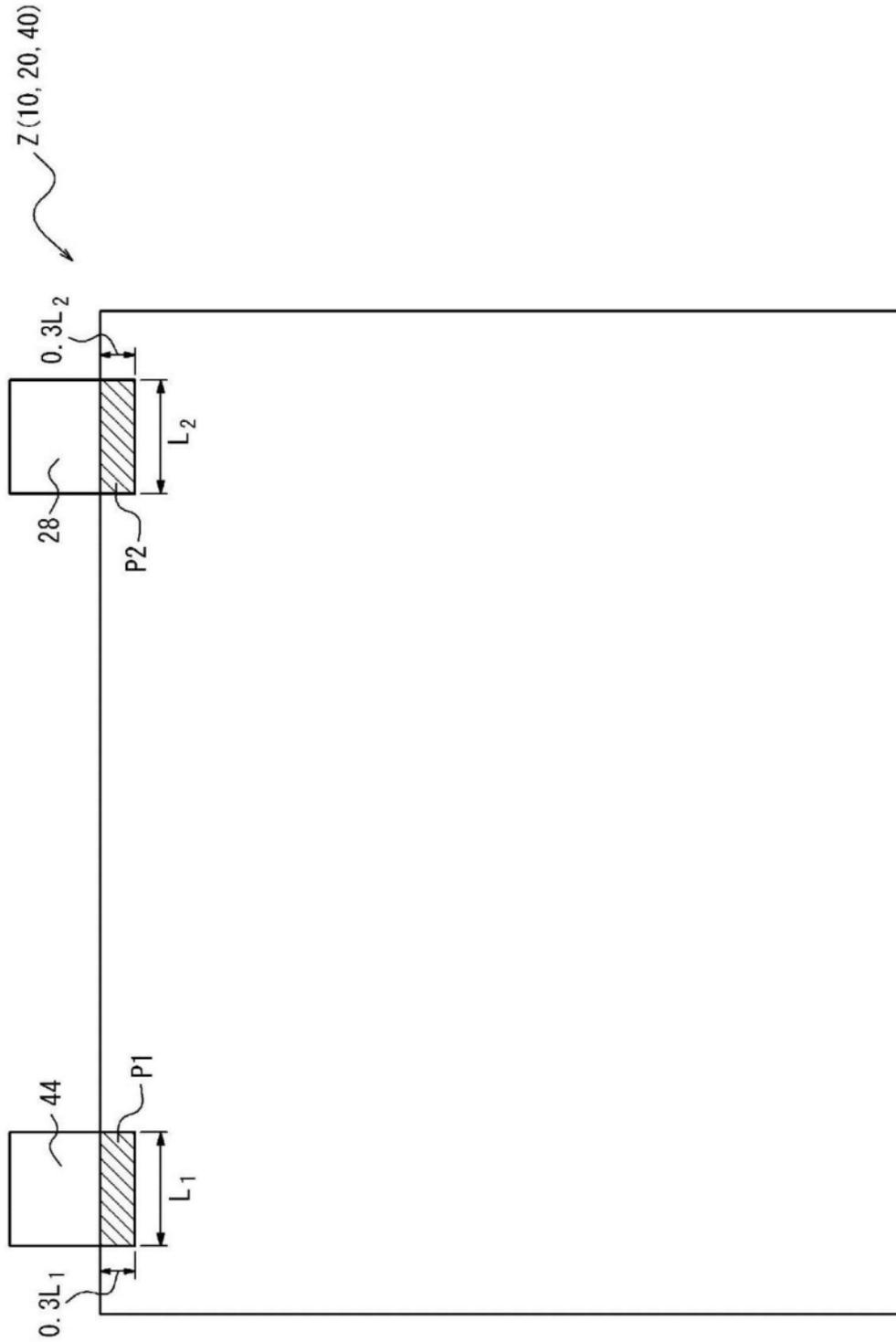


图4

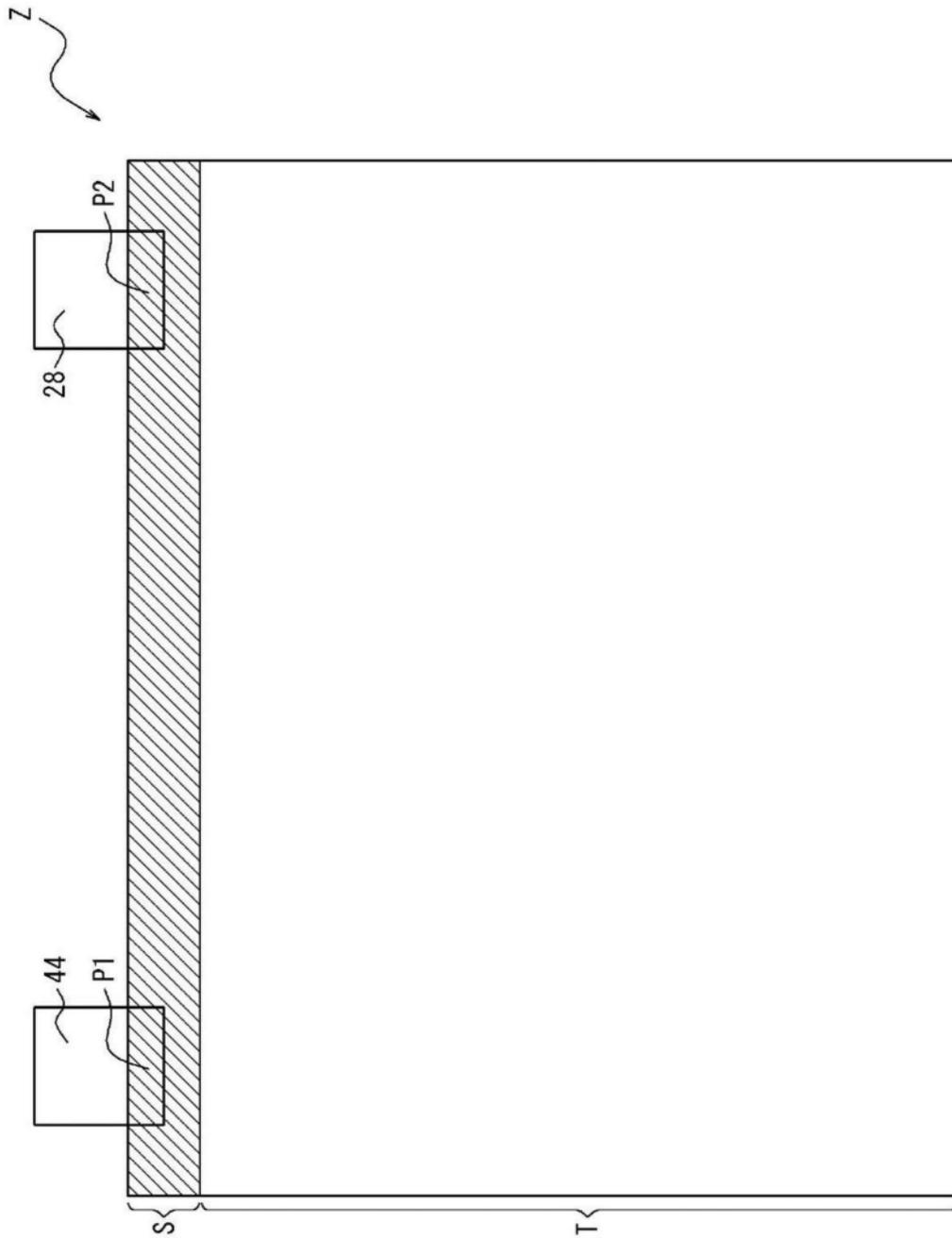


图5

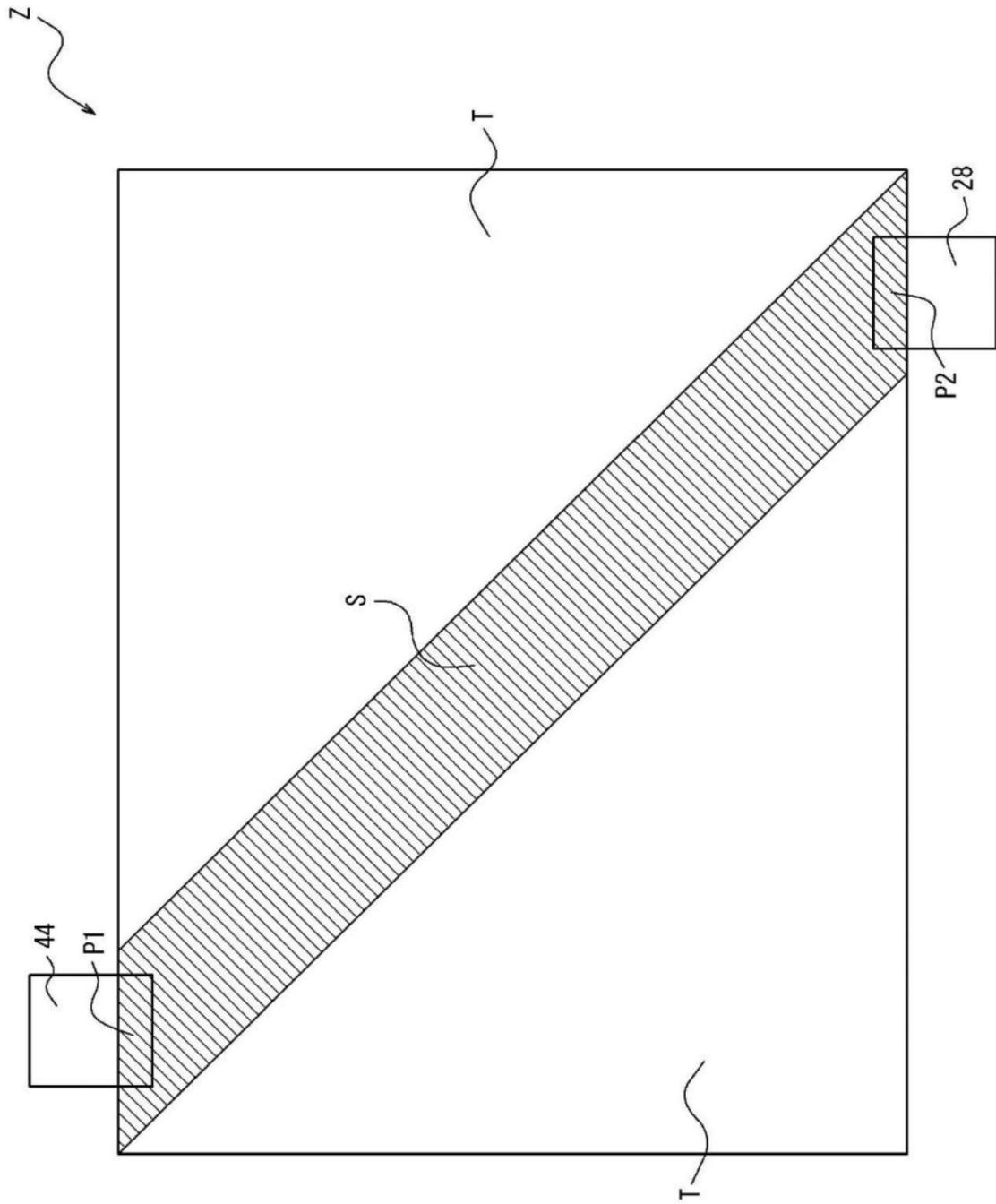


图6

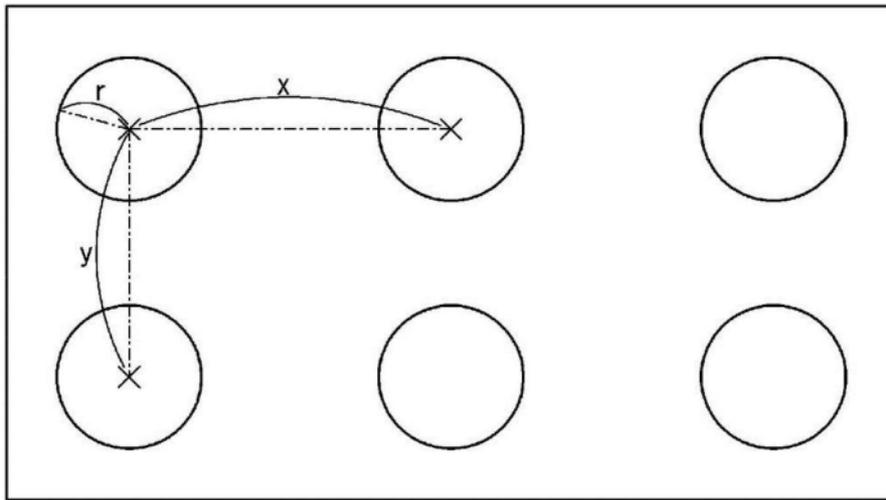


图7

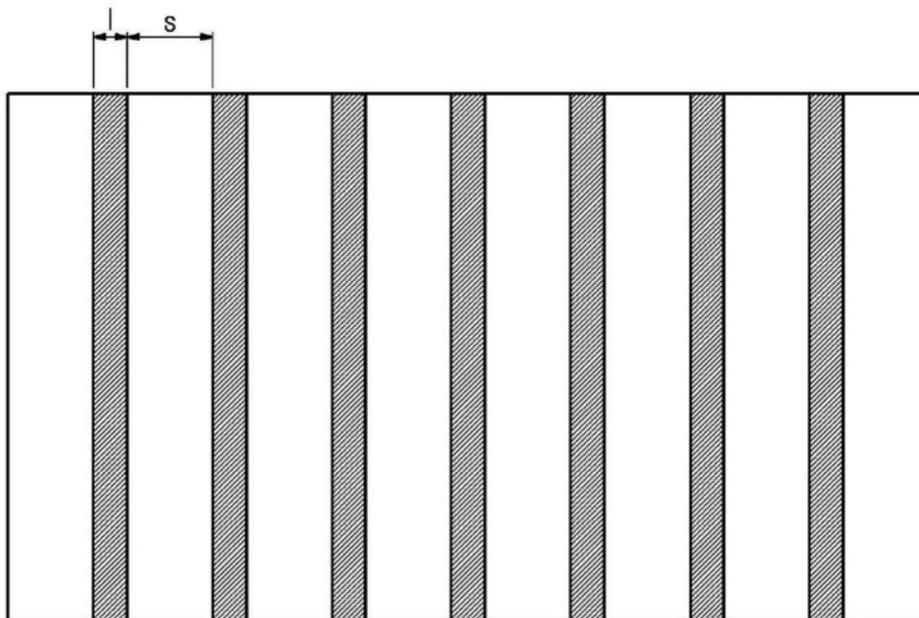


图8

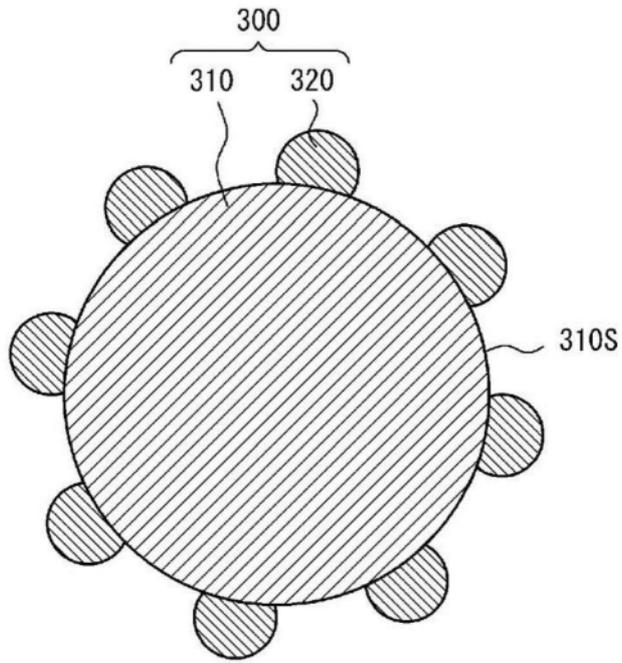


图9

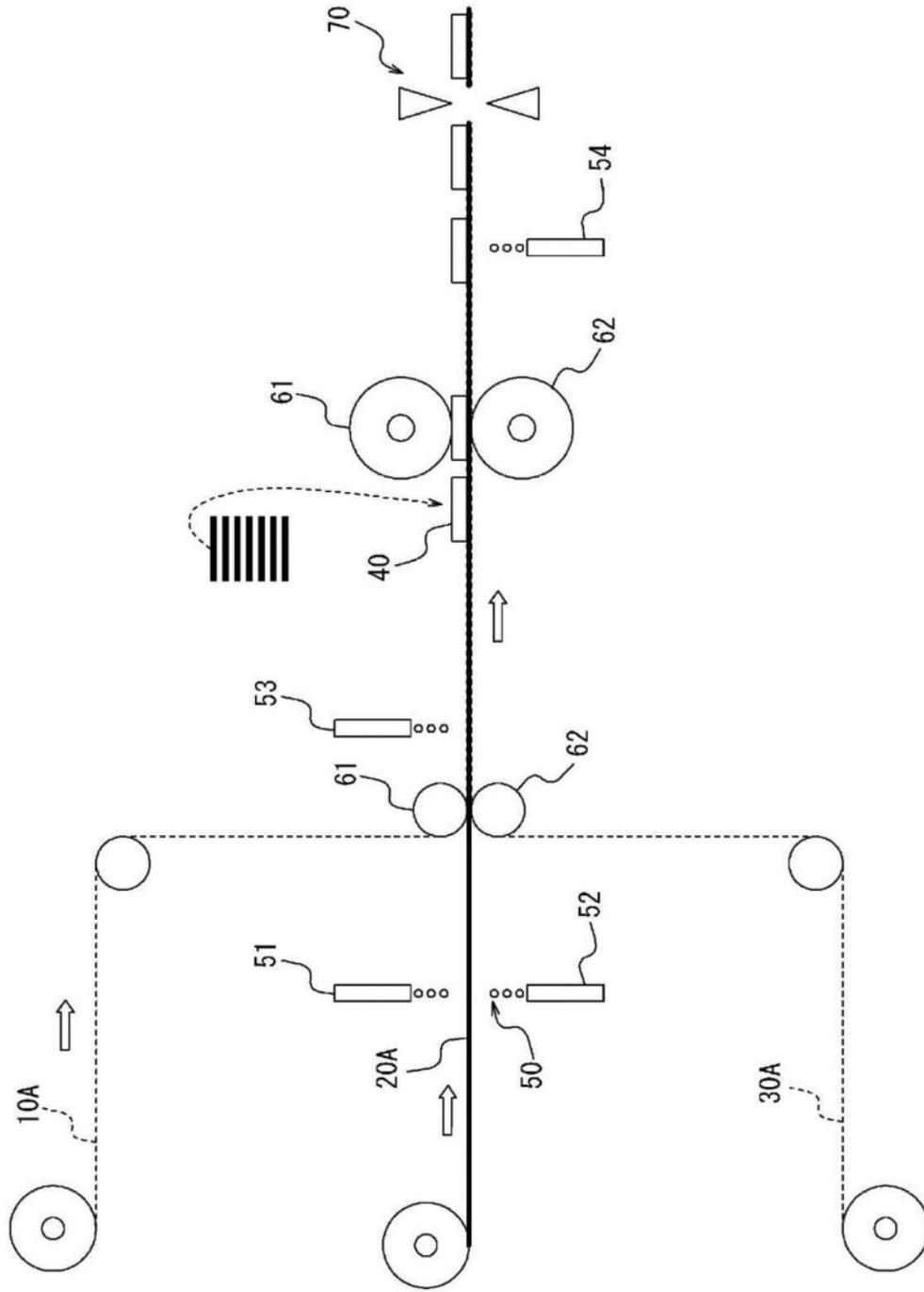


图10

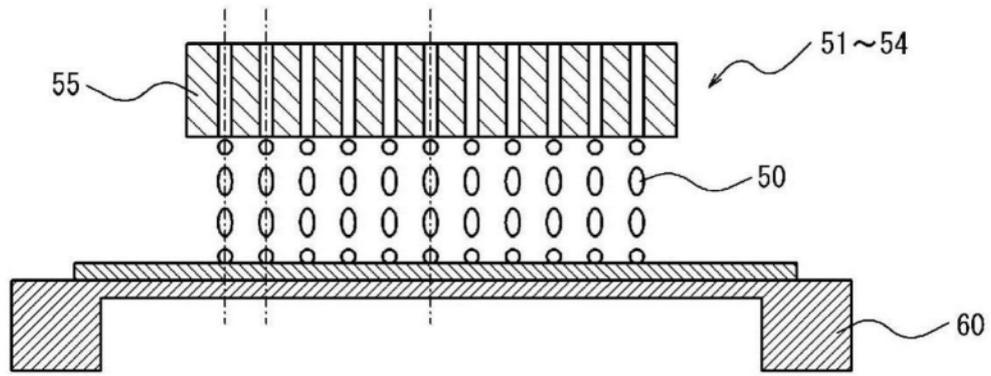


图11

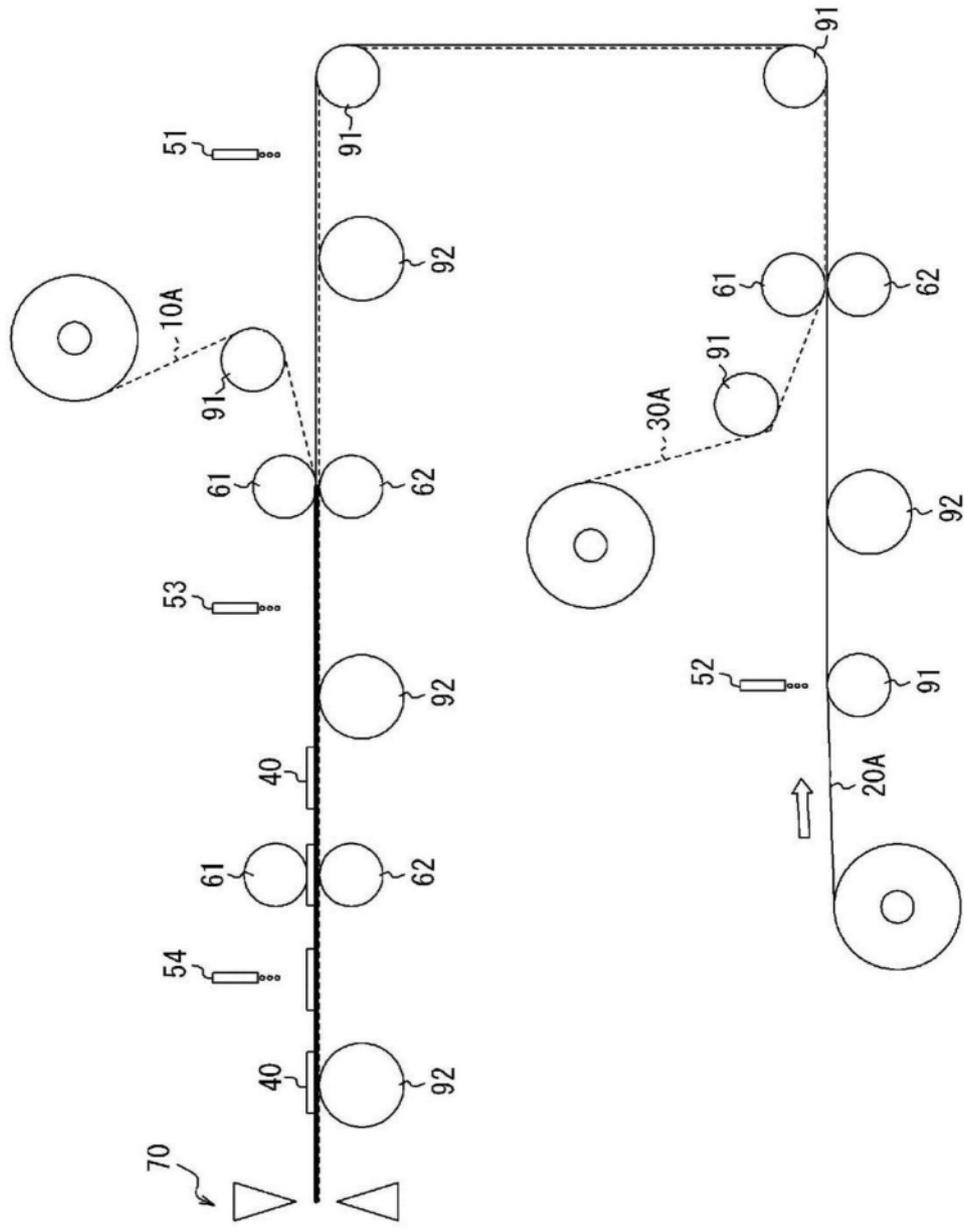


图12