

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/02

H01M 4/62



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02811664. X

[43] 公开日 2004 年 9 月 15 日

[11] 公开号 CN 1529917A

[22] 申请日 2002. 4. 10 [21] 申请号 02811664. X

[30] 优先权

[32] 2001. 4. 10 [33] JP [31] 111126/2001

[32] 2001. 9. 28 [33] JP [31] 303053/2001

[32] 2001. 9. 28 [33] JP [31] 303054/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/003573 2002. 4. 10

[87] 国际公布 WO2002/084764 日 2002. 10. 24

[85] 进入国家阶段日期 2003. 12. 10

[71] 申请人 三菱麻铁里亚尔株式会社

地址 日本东京都千代田区大手町一丁目 5 番 1 号

[72] 发明人 渡会祐介 水口晓夫 樋上晃裕

张守斌 小林正 S·竹内

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 庞立志

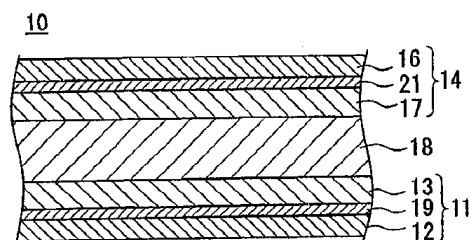
权利要求书 5 页 说明书 52 页 附图 6 页

[54] 发明名称 锂离子聚合物二次电池、该电池用
电极及用于该电池的粘合层的粘
结剂中的高分子化合物的合成方法

性物质将 1 粘结剂或第 2 粘结剂改性而获得的高分子化合物。

[57] 摘要

锂离子聚合物二次电池，具有集电体和活性物质层的粘合性和导电性均优良的电极，而且其循环容量维持特性获得了提高，另外，用于粘接集电体和活性物质层的粘合层对电解液中的有机溶剂是稳定的，故其长期保存性优良，可以抑制由于在电池内产生的氢氟酸等的强酸引起的集电体的腐蚀；该电池具有正极、负极和电解质，在正极集电体的表面上设置含第 1 粘结剂和活性物质的正极活性物质层，在负极集电体的表面上设置含有与第 1 粘结剂相同或不同的第 2 粘结剂和活性物质的负极活性物质层；在正极集电体与正极活性物质层之间具有第 1 粘合层，在负极集电体与负极活性物质层之间具有第 2 粘合层，第 1 和第 2 粘合层均含有第 3 粘结剂和导电性物质的双方；第 3 粘结剂是通过利用改



1. 锂离子聚合物二次电池,具有正极、负极和电解质,

上述正极在正极集电体的表面上设置的含有第1粘结剂和正极活性物质的正极活性物质层,而上述第1粘结剂含有高分子化合物;

5 上述负极在负极集电体的表面上设置有含第2粘结剂和负极活性物质的负极活性物质层,而上述第2粘结剂含有与第1粘结剂相同或不同的高分子化合物;其特征在于,

在上述正极集电体与上述正极活性物质层之间具有第1粘合层,在上述负极集电体与上述负极活性物质层之间具有第2粘合层;

10 上述第1和第2粘合层各自含有第3粘结剂和导电性物质的双方;

上述第3粘结剂含有改性的高分子化合物,而该改性的高分子化合物是通过使用改性物质将上述第1粘结剂或第2粘结剂中所含的高分子化合物的任一方或双方,或者含有以该(这些)高分子化合物中的任何重复单元作为重复单元的高分子化合物,进行改性而获得的。

2. 如权利要求1所述的锂离子聚合物二次电池,其中,第1或第2粘结剂中的任一方或双方含有含氟高分子化合物。

3. 如权利要求2所述的锂离子聚合物二次电池,其中,所述含氟的高分子化合物选自聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物或聚氟乙烯中。

4. 如权利要求1所述的锂离子聚合物二次电池,其中,所述改性物质是选自乙烯、苯乙烯、丁二烯、氯乙烯、醋酸乙烯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丁烯酮、丙烯酰胺、丙烯腈、偏氯乙烯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯或异戊二烯中的化合物。

25 5. 如权利要求1所述的锂离子聚合物二次电池,其中,第1和第2粘合层的厚度均为 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 。

6. 如权利要求1所述的锂离子聚合物二次电池,其中,在第1和第2粘合层中还含有 $0.1 \sim 20$ 质量%的分散剂。

30 7. 如权利要求1所述的锂离子聚合物二次电池,其中,作为导电性物质,使用粒径为 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、石墨化度在50%以上的碳材料;在第1和第2粘合层中所含的第3粘结剂与上述导电性物质的质量比(第3粘结剂/导电性物质)为 $13/87 \sim 50/50$ 。

8. 锂离子聚合物二次电池, 具有正极、负极和电解质,

上述正极在正极集电体的表面上设置有含第 1 粘结剂和正极活性物质的正极活性物质层;

上述负极在负极集电体的表面上设置有含有与上述第 1 粘结剂相同或不同的第 2 粘结剂和负极活性物质的负极活性物质层; 其特征在于,

在上述正极集电体与上述正极活性物质层之间具有第 1 粘合层, 在上述负极集电体与上述负极活性物质层之间具有第 2 粘合层;

上述第 1 和第 2 粘合层各自含有第 3 粘结剂和导电性物质的双方;

上述第 3 粘结剂含有通过利用改性物质将含氟高分子化合物进行改性而获得的高分子化合物。

9. 如权利要求 8 所述的锂离子聚合物二次电池, 其中, 第一或第 2 粘结剂中的任一方或双方含有含氟的高分子化合物。

10. 如权利要求 9 所述的锂离子聚合物二次电池, 其中, 第 1 或第 2 粘结剂中的任一方或双方所含的含氟高分子化合物选自聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物或聚氟乙烯中。

11. 如权利要求 8 所述的锂离子聚合物二次电池, 其中, 第 3 粘结剂中所含的含氟高分子化合物选自聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物或聚氟乙烯中。

12. 如权利要求 8 所述的锂离子聚合物二次电池, 其中, 所述改性物质是选自乙烯、苯乙烯、丁二烯、氯乙烯、醋酸乙烯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丁烯酮、丙烯酰胺、丙烯腈、偏氟乙烯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯或异戊二烯中的化合物。

13. 如权利要求 8 所述的锂离子聚合物二次电池, 其中, 第 1 和第 2 粘合层的厚度均为 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 。

14. 如权利要求 8 所述的锂离子聚合物二次电池, 其中, 在第 1 和第 2 粘合层中还含有 $0.1 \sim 20$ 质量%的分散剂。

15. 如权利要求 8 所述的锂离子聚合物二次电池, 其中, 作为导电性物质, 使用粒径为 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、石墨化度在 50%以上的碳材料; 在第 1 和第 2 粘合层中所含的第 3 粘结剂与上述导电性物质的质量比

(第3粘结剂/导电性物质)为13/87~50/50。

16. 上述第3粘结剂的合成方法,这是权利要求1中所述的锂离子聚合物二次电池的粘合层中所含的第3粘结剂中所含的高分子化合物的合成方法,其特征在于,

5 该方法包含下述步骤,即,利用改性物质将第1粘结剂或第2粘结剂中所含的高分子化合物中的任何一方或双方,或者含有该(这些)高分子化合物中任何重复单元作为重复单元的高分子化合物,进行改性;

10 当以上述第3粘结剂作为100质量%时,上述第3粘结剂中所含的改性物质的比例为2~50质量%。

17. 如权利要求16所述的合成方法,其中,上述利用改性物质进行的改性按照下述步骤来进行,即,将第1或第2粘结剂中所含的高分子化合物的任何一方或双方,或者含有该(这些)高分子化合物中的任何重复单元作为重复单元的高分子化合物,用放射线照射,然后
15 通过将上述被照射物与改性物质混合来进行接枝聚合。

18. 如权利要求16所述的合成方法,其中,上述利用改性物质进行的改性按照下述步骤来进行,即,将第1或第2粘结剂中所含的高分子化合物的任何一方或双方,或者含有该(这些)高分子化合物中的任一种重复单元作为重复单元的高分子化合物,与改性物质混
20 合,然后用放射线照射上述混合物来进行接枝聚合。

19. 如权利要求22所述的合成方法,其中,对于第1或第2粘结剂中所含的高分子化合物中的任一方或双方,或者含有该(这些)高分子化合物中任何重复单元作为重复单元的高分子化合物,进行的放射线照射是通过用 γ 射线按照使该高分子化合物对射线的吸收剂
25 量为1~120kGy的方式来进行照射的。

20. 如权利要求18所述的合成方法,其中,对于第1或第2粘结剂中所含的高分子化合物中的任一方或双方,或者含有该(这些)高分子化合物中任何一种重复单元作为重复单元的高分子化合物,进行的放射线照射是通过用 γ 射线按照使该高分子化合物对射线的吸
30 收剂量为1~120kGy的方式来进行照射的。

21. 上述第3粘结剂的合成方法,这是权利要求8中所述的锂离子聚合物二次电池的粘合层中所含的第3粘结剂中所含的高分子化合

物的合成方法，其特征在于，

该方法包含利用改性物质将含氟高分子化合物改性的步骤；

当以上述合成的第 3 粘结剂作为 100 质量%时，上述第 3 粘结剂中所含的改性物质的比例为 2~50 质量%。

5 22. 如权利要求 21 所述的合成方法，其中，上述利用改性物质进行的改性按照下述步骤来进行，即，对含氟高分子化合物用放射线照射，然后通过将上述被照射物与改性物质混合来进行接枝聚合。

23. 如权利要求 21 所述的合成方法，其中，上述利用改性物质进行的改性按照下述步骤来进行，即，将含氟高分子化合物与改性物质混合，然后通过对上述混合物用放射线照射来进行接枝聚合。
10

24. 如权利要求 22 所述的合成方法，其中，对含氟高分子化合物的放射线照射是通过用 γ 射线按照使该含氟高分子化合物对射线的吸收剂量为 1~120kGy 的方式来进行照射的。

25. 如权利要求 28 所述的合成方法，其中，对含氟高分子化合物的放射线照射是通过用 γ 射线按照使该含氟高分子化合物对射线的吸收剂量为 1~120kGy 的方式来进行照射的。
15

26. 如权利要求 1 所述的锂离子聚合物二次电池，其特征在于，在上述第 1 粘合层中所含的第 1 导电性物质和在上述第 2 粘合层中所含的第 2 导电性物质，均含有粒径 0.1~20 μm 的金属或部分金属氧化物；
20

在上述第 1 粘合层中所含的上述第 3 粘结剂与上述第 1 导电性物质的质量比（第 3 粘结剂/第 1 导电性物质）以及在上述第 2 粘合层中所含的上述第 3 粘结剂与上述第 2 导电性物质的质量比（第 3 粘结剂/第 2 导电性物质）均为 13/87~75/25。

25 27. 如权利要求 26 所述的锂离子聚合物二次电池，其中，第 1 和第 2 导电性物质各自含有选自铝、铜、铁、镍、钴、银、金、铂、钯以及这些金属的一部分被氧化而形成的部分金属氧化物中的 1 种或 2 种以上的混合物或合金。

28. 如权利要求 26 所述的锂离子聚合物二次电池，其中，在第 1 和第 2 粘合层中还各自添加进酸性高分子系分散剂、碱性高分子系分散剂或中性高分子系分散剂。
30

29. 如权利要求 8 所述的锂离子聚合物二次电池，其特征在于，

在上述第 1 粘合层中所含的第 1 导电性物质和在上述第 2 粘合层中所含的第 2 导电性物质, 均含有粒径 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 的金属或部分金属氧化物;

5 在上述第 1 粘合层中所含的上述第 3 粘结剂与上述第 1 导电性物质的质量比(第 3 粘结剂/第 1 导电性物质)以及在上述第 2 粘合层中所含的上述第 3 粘结剂与上述第 2 导电性物质的质量比(第 3 粘结剂/第 2 导电性物质)均为 $13/87 \sim 75/25$ 。

10 30. 如权利要求 29 所述的锂离子聚合物二次电池, 其中, 第 1 和第 2 导电性物质各自含有选自铝、铜、铁、镍、钴、银、金、铂、钯以及这些金属的一部分被氧化而形成的部分金属氧化物中的 1 种或 2 种以上的混合物或合金。

31. 如权利要求 29 所述的锂离子聚合物二次电池, 其中, 在第 1 和第 2 粘合层中还各自添加进酸性高分子系分散剂、碱性高分子系分散剂或中性高分子系分散剂。

15 32. 二次电池用电极, 在其集电体的一侧表面或两侧表面上通过含有聚合物粘结剂的粘合层设置有活性物质层, 其特征在于, 上述聚合物粘结剂的一部分呈粒子状态; 上述粒子状聚合物粘结剂的体积平均粒径为 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

20 33. 如权利要求 32 所述的二次电池用电极, 其中的聚合物粘结剂的主成分是氟系树脂。

34. 如权利要求 32 所述的二次电池用电极, 其中的聚合物粘结剂是通过使丙烯酸或甲基丙烯酸接枝聚合到聚偏氟乙烯上而获得的化合物。

25 35. 如权利要求 32 所述的二次电池用电极, 其中, 在与上述粘合层的表面平行的粘合层中的截面上, 粒子状聚合物粘结剂的面积密度为 $1 \sim 100$ 个/ cm^2 。

36. 含有权利要求 32 所述的二次电池用电极的电池。

锂离子聚合物二次电池、该电池用电极及用于该电池的
粘合层的粘结剂中的高分子化合物的合成方法

5 技术领域

本发明涉及在电极的集电体与活性物质之间具有粘合层的锂离子聚合物二次电池及用于该电池的粘合层的粘结剂的合成方法。

背景技术

10 近年来，随着摄像机和笔记本型个人计算机等便携式设备的普及，人们对薄型电池的需要正日益增高。作为这种薄型的电池，已知的有通过将正极和负极积层来形成的锂离子聚合物二次电池。该正极通过在片状的正极集电体的表面形成正极活性物质层来制造，负极通过
15 通过在片状的负极集电体的表面形成负极活性物质层来制造。在正极活性物质层与负极活性物质层之间插入形成有电解质层。在该电池中，为了把两种活性物质的电位差作为电流取出，在正极集电体和负极集电体上设置有正极端子和负极端子，然后把如此积层而形成的装置用壳体（パッケージ）密封起来，从而形成了锂离子聚合物二次电池。在
20 该锂离子聚合物二次电池中，通过把从壳体引出的正极端子和负极端子作为电池的端子使用，可以获得所需的电能。

具有如此结构的锂离子聚合物二次电池，其电池电压高，能量密度大，因此非常受重视。而且，在上述集电体与活性物质之间常常设置粘合层。作为对该粘合层所要求的特性，可以举出：对集电体材料的粘合力、与活性物质层中所含的粘结剂的粘结力、对电解液中的有
25 机溶剂稳定从而使其长期保存性优良、对热稳定从而使其曝露于高温下时不会产生剥离等、其电化学性能稳定从而使其能够耐受反复的充放电等，但是这些问题尚未获得充分解决。

例如，为了进一步增大锂离子聚合物二次电池的放电容量，必须增大片状的正极或负极的面积。在仅仅单纯地增大该正极或负极的面积
30 的情况下，由于面积宽而导致操作发生困难。为了克服这种困难，可以考虑将增大了的片状的正极或负极折叠成所需的大小，或者将其卷绕起来。然而，在将片状的正极或负极按积层的状态进行折叠或卷

绕时，在折缝部分的正极或负极发生挠曲，在该部分的正极片或负极片从聚合物电解质层等的电解质层上剥离，导致电极与电解质界面的有效表面积减少，从而使放电容量减少，同时，在电池内部产生电阻，导致放电容量的循环特性恶化。另外同样地，由于在折缝部分发生挠曲，因此也存在各自形成正极或负极的活性物质层从集电体上剥离的问题。另外，在该电池进行充电和放电的过程中，由于锂离子吸留进正极和负极活性物质中或从其中放出而引起正极和负极活性物质层的膨胀和收缩，由此会产生应力，所以也存在活性物质层从集电体上剥离的问题。因此，为了解决上述各种问题，有人提出了在活性物质层与集电体之间形成粘合层，通过该粘合层来防止两者剥离或者粘合性降低的方法。

设置在正极活性物质层与正极集电体之间以及在负极活性物质与负极集电体之间的粘合层，必须具有将两者粘接和起导电作用两方面的功能，因此，上述的粘合层可通过将起电子传导作用的导电性物质分散于作为具有将两者粘接的功能的粘结剂材料的高分子材料中来形成。

作为用于解决上述各种问题的具体的先有技术，第 1，下述先有文献 (1) - (5) 各自提供出了在活性物质层与集电体之间设置粘合层，借助于该粘合层来防止两者剥离或粘合性降低的技术。(1) 在特公平 7-70328 号公报中公开了被由粘结剂和导电性填充剂形成的导电性涂膜被覆的集电体。在该发明中，作为粘结剂的材质，举出了酚醛树脂、蜜胺树脂、脲醛树脂、乙烯基系树脂、醇酸系树脂、合成橡胶等。(2) 在特开平 9-35707 号公报中记载了在负极集电体上形成含有由碳粉末和聚偏氟乙烯 (Poly Vinylidene Fluoride, 下文称为 PVdF) 组成的粘结剂的负极材料层，以及在负极集电体上形成由混入了导电剂的丙烯酸系共聚物形成的粘合层。按照该发明，在由铜箔形成负极集电体的负极板上，通过使用与铜的粘接性高的丙烯酸类共聚物，可以获得高的粘接效果。(3) 在特开平 10-149810 号公报中，通过在活性物质层与集电体之间涂布聚氨酯树脂或环氧树脂而形成底涂层。按照该发明，通过涂布聚氨酯树脂或环氧树脂来形成底涂层，可以提高在电极上的活性物质涂膜层与集电体之间的粘合性，并能提高电池的循环容量维持特性。

(4) 在特开平 10-144298 号公报中, 在负极集电体与负极活性物质层之间, 设置由石墨与粘结剂形成的粘接层。按照该发明, 在粘接层中所含的石墨起到提高负极的集电效率的作用。(5) 在特开平 9-213370 号公报中, 使用接枝聚合的 PVdF 作为电池活性物质层的电解质部分和电解质层的粘结剂。按照该发明, 通过使用接枝聚合的 PVdF 作为电池活性物质层的电解质部分或电解质层的粘结剂, 可以提高与集电体的接触效率。

作为对粘合层所要求的特性, 可以举出: 对集电体材料的粘合力、与活性物质层中所含的粘结剂的粘接力、对电解液中的有机溶剂稳定从而使其长期保存性优良、对热稳定从而使其曝露于高温下时不会产生剥离等、其电化学性能稳定从而使其能够耐受反复的充放电等。

然而, 按上述 (1) 中所示的技术, 作为粘结剂使用的丁基橡胶或酚醛树脂等在电解液中被腐蚀, 因此存在剥离的问题。另外, 在 (2) 中所示的技术, 虽然丙烯酸类共聚物与负极材料层中含有的 PVdF 或负极集电体的粘接力强, 因此通过在负极集电体与负极材料层之间形成以混入了导电材料的丙烯酸类共聚物为主成分的粘接层而能提高负极集电体与负极材料层的粘接力, 但是由于该丙烯酸类共聚物在电解液中被腐蚀, 因此也存在负极材料从负极集电体上剥离的问题。进而, 即使按照 (3) 中所示的技术, 在使用聚氨酯树脂作为底涂层的场合, 虽然与那些不形成底涂层的电池相比, 其剥离强度和 80% 容量的循环次数皆有提高, 但在实用上不能说已足够。另外, 在使用环氧树脂的场合, 由于在电解液中被腐蚀, 因此有可能发生活性物质层从集电体剥离的问题。

按照上述 (4) 中所示的技术, 虽然由于使用在粘接层中使用与活性物质中所含的粘结剂同样的物质而使得与粘接层的活性物质的粘合力良好, 但是与集电体的粘合力与将活性物质层直接形成在集电体上的情况有较大差异, 因此不能说其粘合力已足够。另外, 由于电解液渗透到粘结剂中, 因此也存在粘接层与集电体的粘接强度减弱的问题。按照上述 (5) 中所示的技术, 虽然由于在活性物质层的粘结剂中使用对集电体的粘合力高的接枝聚合物, 因此可以不设置粘合层而将活性物质层直接形成在集电体上, 但是由于这样的聚合物是难溶

的，因此所用的溶剂受到限制，这是其缺点。而且，要把该溶剂完全从电池内部除去是困难的，而溶剂如果残留在电池内部，则会对电池的性能产生不良的影响。

5 按照用于解决上述各种问题的第 2 种先有技术，将碳材料粉末作为导电性物质分散于粘合层中。然而，该碳材料粉末的电导率不能说已足够，因此，为了获得良好的导电性，必须加大碳材料与粘结剂材料的质量比（碳材料/粘结剂材料）。碳材料在粘合层中的比例越大，粘结剂材料在粘合层中的比例就越小，另外，由于碳材料的体积大，因此使得粘结剂材料与集电极或活性物质层的接触面积降低，从而导
10 致粘接能力不够好，这是存在的问题。

为了解决上述各种问题，在第 3 种先有技术中公开了一种在集电极与活性物质层之间设置有粘合层的电池用电极，所说粘合层具有点状、带状或格子状之中的任一种涂敷图案（特开平 11-73947 号）。在该电池用电极中，通过喷涂或印刷涂料的方法来形成上述的粘合剂
15 层。另外，相对于集电极上活性物质保持面的面积，粘合层的涂敷面积所占的比例为 30-80%。

在如此构成的电池用电极中，由于在集电极与活性物质层之间形成了具有规定涂敷图案的粘合层，因此不会妨碍集电极与活性物质层之间的电子供给和接受，可以改善两者的粘合性并能提高其循环特
20 性。具体地说，由于具有规定涂敷图案的粘合层的作用，可以确保集电极与活性物质层的粘合性，可以使得在未涂敷部分的集电极与活性物质层之间的电子供给和接受能够顺利进行，从而可以将电阻抑制到低的值。

另外，作为属于上述第 3 种先有技术的另一种技术，（特开平
25 7-6752 号）公开了一种将用于构成电池电极的粘结剂均匀地分散于电极材料中的电极。该电极可通过下述方法来制造，即，把分散有粘结剂的电极材料形成于集电极上，将该电极材料干燥，再将其加压成型，然后对其进行热处理而制得。

通过使用按上述两份文献那样构成的电极，可以制得放电容量特
30 性，特别是循环特性优良的高性能的二次电池。

但是，在上述第 3 种先有技术中，对于在上述特开平 11-73947 号中记载的传统的电池用电极来说，必须按点状、带状或格子状中任

一种的涂敷图案来形成粘合层，而这种粘合层的形成是非常困难的，这是存在的问题。另外，当在集电极与活性物质层之间可以进行电子供给和接受的未涂敷部分的面积比较大的场合，不能充分确保在该部分的粘合性，从而仍然残留需要解决剥离的问题。

- 5 另外，对于在上述特开平 7-6752 号记载的先有的电极，由于要把作为粘结剂的聚合物或者具有粘结效果的聚合物电解质完全溶于溶剂中，将其与其他的材料例如碳、活性物质等均匀混合，以配制成涂敷用的浆料，因此，制成的活性物质层与集电极的粘合强度不够好，从而使电池的充放电循环特性降低，因此残留下这样尚待解决的
- 10 课题。可以认为，其原因是，添加到涂敷用浆料中的碳等的粉末材料大量地存在于集电极与活性物质层之间的界面上。

发明内容

- 15 本发明的第 1 个目的是提供正极集电极与正极活性物质层的、或者负极集电极与负极活性物质层的粘合性和导电性优良，而且循环容量维持特性提高的锂离子聚合物二次电池。

本发明的第 2 个目的是提供正极集电极与正极活性物质之间的粘合层或者负极集电极与负极活性物质层之间的粘合层对电解液中的有机溶剂稳定，并且其长期保存性优良的锂离子聚合物二次电池。

- 20 本发明的第 3 个目的是提供能够抑制集电极被电池内产生的氢氟酸等强酸腐蚀的锂离子聚合物二次电池。

- 本发明的第 4 个目的是提供可在锂离子聚合物二次电池的粘合层中使用的粘结剂的合成方法，上述粘合层设置在正极集电极和正极活性物质层之间或者在负极集电极与负极活性物质层之间，由于该粘合层的作用而使得它们的粘合性和导电性优良。
- 25

本发明的第 5 个目的是提供集电极与活性物质层的粘合性和导电性优良，而且能够提高二次电池的循环容量维持特性的二次电池用电极及使用该电极的二次电池。

- 30 本发明的第 1 技术方案是，锂离子聚合物二次电池，具有正极、负极和电解质，所说正极在正极集电极的表面上设置有含第 1 粘结剂和正极活性物质的正极活性物质层，而所说第 1 粘结剂含有高分子化合物；所说负极在负极集电极的表面上设置有含第 2 粘结剂和负极活

性物质的负极活性物质层，而所说第 2 粘结剂含有与第 1 粘结剂相同或不同的高分子化合物，其中，

在正极集电体与正极活性物质层之间具有第 1 粘合层，在负极集电体与负极活性物质层之间具有第 2 粘合层，第 1 和第 2 粘合层各自含有第 3 粘结剂和导电性物质的双方，第 3 粘结剂则含有改性的高分子化合物，而该高分子化合物是通过使用改性物质将第 1 粘结剂或第 2 粘结剂中所含的高分子化合物中的任一方或双方或者含有该（这些）高分子化合物中的任一个重复单元作为重复单元的高分子化合物，进行改性而获得的。

按照该第 1 技术方案，由于在第 1 和第 2 粘合层含有的第 3 粘结剂中所含的高分子化合物是通过使用改性物质将正极活性物质层或负极活性物质层中各自含有的第 1 粘结剂或第 2 粘结剂中所含的高分子化合物中的任一方或双方或者含有该（这些）高分子化合物中的任一个重复单元作为重复单元的高分子化合物，进行改性而获得的，因此，各粘合层对正极活性物质层或负极物质层的粘合力都很强。另外，由于第 3 粘结剂含有改性的高分子化合物，而该化合物是通过使用改性物质将第 2 粘结剂或第 2 粘结剂中所含的高分子化合物中的任一方或双方或者含有该（这些）高分子化合物中的任一个重复单元作为重复单元的高分子化合物，进行改性而获得的，因此各粘合层对正极集电体或负极集电体的粘合性也比使用传统的粘结剂时有大幅度的提高。

本发明的第 2 技术方案是，锂离子聚合物二次电池，具有正极、负极和电解质，所说正极在正极集电体的表面上设置有含第 1 粘结剂和正极活性物质的正极活性物质层；所说负极在负极集电体的表面上设置有含第 2 粘结剂和负极活性物质的负极活性物质层，而第 2 粘结剂可与上述第 1 粘结剂相同或不同，其特征在于，

在上述正极集电体与上述正极活性物质层之间具有第 1 粘合层，在上述负极集电体与上述负极活性物质层之间具有第 2 粘合层；

上述第 1 和第 2 粘合层各自含有第 3 粘结剂和导电性物质的双方；

上述第 3 粘结剂含有通过使用改性物质对含氟高分子化合物进行改性而获得的高分子化合物。

按照该第 2 技术方案, 由于第 3 粘结剂含有通过使用改性物质对含氟的高分子化合物进行改性而获得的高分子化合物, 因此各粘合层对正极集电体或负极集电体的粘合性也比使用传统的粘结剂时有大幅度的提高。

5 上述第 1 技术方案中, 在上述第 1 或第 2 粘结剂中所含的高分子化合物中的任一方或双方优选是含氟的高分子化合物。该含氟的高分子化合物或者在第 2 或第 3 技术方案的第 3 粘结剂中所涉及的含氟的高分子化合物, 更优选是选自聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、PVdF、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物和聚氟乙烯中的含氟高分子化合物。

10 上述的含氟高分子化合物, 以聚四氟乙烯、PVdF 在电解液中的耐久性好, 因此较为理想。

在第 1 或第 2 的技术方案中, 从能够获得与集电体的良好粘合性的观点考虑, 上述改性物质优选是选自乙烯、苯乙烯、丁二烯、氯乙烯、醋酸乙烯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丁烯酮、丙烯酰胺、丙烯腈、15 偏氯乙烯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯和异戊二烯中的化合物。

更优选地, 上述改性物质是丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯。

按照第 1 或第 2 技术方案, 上述第 1 和第 2 粘合层的厚度优选为 0.5-30 μm 。

20 如果上述第 1 和第 2 粘合层的厚度小于 0.5 μm , 则保护集电体使其免受腐蚀的功能降低, 并使放电容量的循环特性变差。另外, 在形成第 1 和第 2 粘合层时难以将导电性粉末均匀地分散, 因此导致内部阻抗上升。如果上述第 1 和第 2 粘合层的厚度超过 30 μm , 则不能对电池反应做贡献的那部分的体积和质量增加, 因此导致体积和质量能量密度降低。粘合层的厚度优选为 1-15 μm 。

按照第 1 或第 2 技术方案, 上述第 1 和第 2 粘合层中更优选含有 0.1-20 质量%的分散剂。

30 通过使第 1 和第 2 粘合层中含有 0.1-20 质量%的分散剂, 可以使导电性物质均匀地分散在第 1 和第 2 粘合层中。作为上述分散剂的例子, 可以举出酸性高分子系分散剂、碱性高分子系分散剂或中性高分子系分散剂等。当分散剂的含量小于 0.1 质量%时, 导电性粉末的分散情况与不添加分散剂时的情况没有差别, 不能获得添加分散剂的效

果。分散剂的含量即使超过 20 质量%，导电性粉末的分散状况也不再变化，因此不能对电池反应作出贡献，所以不必过量地添加。分散剂的含量更优选为 2-15 质量%。

第 1 或第 2 的技术方案中，上述导电性物质的粒径优选为 0.5-
5 30 μm ，作为这种物质，优选使用石墨化度在 50%以上的碳材料，在第 1 和第 2 粘合层中所含的第 3 粘合剂与导电性物质的质量比（第 3 粘合剂/导电性物质）优选为 13/87-50/50。

当上述质量比小于 13/87 时，在粘合层中的第 3 粘合剂的存在比例过小，不能获得足够的粘合力。而当上述质量比超过 50/50 时，粘合层中的导电性物质过少，在集电体层与活性物质层之间的电子移动不能充分进行，从而导致内部阻抗上升。第 3 粘合剂与导电性物质的质量比更优选为 14/86-33/67。

本发明的第 3 技术方案是粘合剂的合成方法，它是在锂离子聚合物二次电池的粘合层中所含的第 3 粘合剂的合成方法，其特征在于，
15 第 3 粘合剂是通过使用改性物质将 (a) 在第 1 技术方案的第 1 粘合剂或第 2 粘合剂中所含的高分子化合物的任一方或双方、或者 (b) 含有该（这些）高分子化合物的任一重复单元作为重复单元的高分子化合物，或者 (c) 在第 2 技术方案中的含氟高分子化合物，进行改性而合成的，当以第 3 粘合剂作为 100 质量%时，第 3 粘合剂中所含的
20 的改性物质的比例为 2-50 质量%。

通过把第 3 粘合剂中所含的改性物质的比例选定为上述比例，就可以获得粘合性和导电性均优良的第 3 粘合剂。当粘合剂中所含的改性物质的比例小于 2 质量%时，它与集电体的粘接强度降低，而当超过 50 质量%时，则变得难以溶解于溶剂中。粘合剂中所含的改性物质的比例优选为 10-30 质量%。

利用上述改性物质进行的改性操作，优选是用放射线照射上述 (a)、(b) 或 (c) 的高分子化合物后，通过将改性物质与被照射物混合来进行接枝聚合。利用上述改性物质进行的改性，也可以按照将改性物质与 (a)、(b) 或 (c) 的高分子化合物混合，然后用放射线照射混合物以进行接枝聚合的方法来进行。

在对上述 (a)、(b) 或 (c) 的高分子化合物进行放射线照射时，优选是用 γ 射线来照射 (a)、(b) 或 (c) 的高分子化合物，并

使它们对放射线的吸收剂量达到 1-120 kGy。

当上述吸收剂量小于 1 kGy 或者超过 120 kGy 时，所获粘结剂的粘接强度降低，因此不能令人满意。

本发明的第 4 技术方案是如上述第 1 或第 2 技术方案的锂离子聚合物二次电池，其中，

第 1 和第 2 导电性物质含有粒径为 0.1-20 μ m 的金属或部分金属氧化物，在第 1 粘合层中所含的第 3 粘结剂与第 1 导电性物质的质量比（第 3 粘结剂/第 1 导电性物质）以及在第 2 粘合层中所含的第 3 粘结剂与第 2 导电性物质的质量比（第 3 粘结剂/第 2 导电性物质）分别为 13/87-75/25。

通过使上述第 1 和第 2 粘合层中所含的第 1 和第 2 导电性物质含有金属或部分金属氧化物，由于该金属所具有的良好电子传导性，使得与传统作为导电性物质使用的碳材料相比，即便减少向粘合层中添加的导电性物质的量，也能获得良好的电子传导性。进而，通过把第 1 和第 2 导电性物质的粒径、在第 1 粘合层中所含的第 3 粘结剂与第 1 导电性物质的质量比（第 3 粘结剂/第 1 导电性物质）以及在第 2 粘合层中所含的第 3 粘结剂与第 2 导电性物质的质量比（第 3 粘结剂/第 2 导电性物质）的范围限定在各自规定的范围，可以获得良好的粘合性、电子传导性和循环容量维持特性。

上述的第 1 和第 2 导电性物质优选各自含有选自铝、铜、铁、镍、钴、银、金、铂、钯及这些金属的一部分被氧化了的部分金属氧化物中的一种或两种以上的混合物或合金。

上述的第 1 和第 2 粘合层优选还含有酸性高分子系分散剂、碱性高分子系分散剂或中性高分子系分散剂。

本发明的第 5 技术方案是二次电池用电极，它是通过含有聚合物粘结剂的粘合层而在集电体的一侧表面或两侧表面上设置有活性物质层的二次电极用电极，其中，聚合物粘结剂的一部分以粒子状态存在于粘合层中，该粒子状聚合物粘结剂的体积平均粒径为 1-100 μ m。

由于在上述粘合层中存在的粒子状聚合物粘结剂与以粒子状态存在的导电性物质一起存在于集电体与粘合层的界面处以及活性物质层与粘合层的界面处，因此可以提高它们的粘合性。不存在粒子状聚合物粘结剂的集电体与粘合层的界面部分以及活性物质层与粘合

层界面部分，存在导电性物质，由于该导电性物质的存在而使得界面处的电子供给和接受能够顺利地进行，从而可以维持低的电阻。进而，由于在粘合层中存在粒子状聚合物粘结剂，因此可以提高粘合层内部的凝聚力，并能提高电池的循环容量维持特性。

5 上述聚合物粘结剂的主成分优选是氟系树脂。

通过将上述聚合物粘结剂的主成分选定为氟系树脂，可以获得对电解液的耐久性好的二次电池用电极。

上述的聚合物粘结剂优选是以丙烯酸或甲基丙烯酸作为单体接收聚合到聚偏氟乙烯上而获得的化合物。

10 通过使用丙烯酸或甲基丙烯酸作为上述改性物质，可以获得含有与集电体具有良好粘合性的粘合层的二次电池用电极。

在与上述粘合层的表面平行的粘合层中的截面处的粒子状聚合物粘结剂的面积密度优选为 $1-100$ 个/ cm^2 。

15 通过将上述粒子状聚合物粘结剂的面积密度选定为 $1-100$ 个/ cm^2 ，可以使得在集电体与粘合层的界面处的以及在活性物质层与粘合层的界面处的粒子状聚合物粘结剂的分布密度成为适度，并能同时确保在该界面处的粘合性和导电性的双方。

当面积密度超过 100 个/ cm^2 时，上述界面处的导电性降低，而当小于 1 个/ cm^2 时，在上述界面处的粘合性降低。更优选的面积密度为
20 $10-80$ 个/ cm^2 。

本发明的第 6 技术方案是含有上述第 5 技术方案的二次电池用电极的二次电池。

该二次电池的循环容量维持特性优良。

25 附图说明

图 1 是表示本发明的锂离子聚合物二次电池的电极体的局部剖面图。

图 2 是表示在实施例 5-11 和比较例 5、6 中获得的第 3 粘结剂的评价试验②结果的图。

30 图 3 是表示在实施例 5-11 和比较例 5、6 中获得的第 3 粘结剂的评价试验④结果的图。

图 4 是表示在实施例 12-16 和比较例 7-8 中获得的第 3 粘结剂的

评价试验②结果的图。

图 5 是表示在实施例 12-16 和比较例 7、8 中获得的第 3 粘结剂的评价试验④结果的图。

图 6 是沿着表示本发明的第 3 实施方式的锂离子聚合物二次电池的图 7 的 A-A 线剖开的截面结构图。

图 7 是本发明第 3 实施方式的锂离子聚合物二次电池的斜视图。

图 8 是沿着表示本发明第 4 实施方式的锂离子聚合物二次电池的图 9 的 B-B 线剖开的截面结构图。

图 9 是本发明第 4 实施方式的锂离子聚合物二次电池的斜视图。

图 10 是涂布了实施例 38 的聚合物溶液并干燥了的粒结剂粒子的电子显微镜照片。

优选的实施方式

本发明第 1 实施方式的锂离子聚合物二次电池的特征在于，其第 1 和第 2 粘合层各自含有第 3 粘结剂和导电性物质双方，而第 3 粘结剂是通过使用改性物质将第 1 粘结剂或第 2 粘结剂进行改性而获得的高分子化合物。

所谓“改性”，是指将其性质改变，在本说明书中，是指通过利用改性物质来将高分子化合物改性，使其不仅具有改性前的高分子化合物所具有的性质，同时也具有改性物质所具有的性质，并且还具

有两者均没有的性质。由于该改性的高分子化合物以活性物质层中的第 1 粘结剂或第 2 粘结剂作为主要骨架（主基），因此与活性物质层的粘合性强。另一方面，与使用那些与活性物质层同样的粘结剂的情况相比，使用与集电体的粘合性更强的改性物质来进行改性，可以大幅度地提高与集电体的粘合性。因此可以抑制活性物质层从集电体剥离，并提高其循环特性。

另外，与用于活性物质层的粘结剂相比，改性的高分子化合物由于经过了改性，化学上稳定，在电解液中不溶解，因此可以抑制活性物质层从集电体上剥离。另外，由于同样的理由，分散在粘合层中的导电性物质不会崩落而是保持在其中，因此可以维持良好的电子传导，而且长期保存性和循环特性均优良。另外，由于集电体被化学稳

定的层覆盖着，因此，即使在电池内部产生氢氟酸等的场合，也会由于粘合层起到保护层的作用而能够抑制集电体的腐蚀。

进而，与用于活性物质层的粘结剂相比，改性高分子化合物由于经过了改性，成为对热稳定，即使电池处于高温下，改性高分子化合物也不会溶解于电池内的溶剂中，因此可以抑制电池的劣化。与用于活性物质层的粘结剂相比，改性高分子化合物由于经过了改性，成为电学上稳定，正极即使在充满电时处于高电位下也不会劣化，从而保持其稳定的粘合力 and 导电性。另外，由于电解液难以渗透入改性高分子化合物中，因此电解液几乎不会附着在集电体上，因此可以抑制充满电时正极集电体的溶出。

下面说明本发明锂离子聚合物二次电池的制造步骤。

首先，作为本发明的第2实施方式，利用改性物质把用于形成在正极活性物质层或负极活性物质层中分别含有的粘结剂的高分子化合物进行改性，然后使用该改性的高分子化合物作为第1和第2粘合层的第3粘结剂。

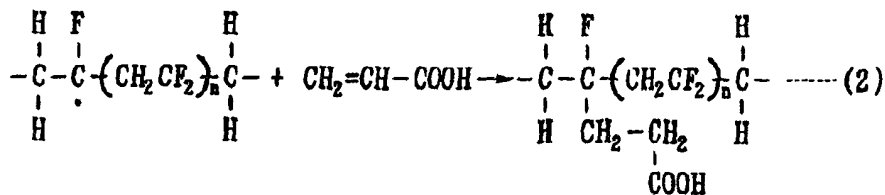
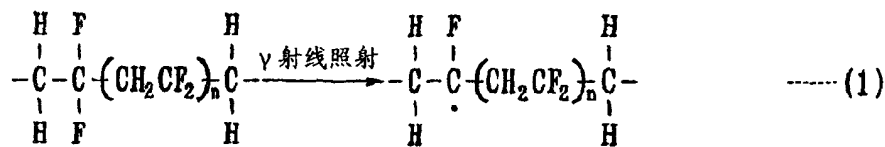
由于要求第1和第2粘合层对化学、电学和热是稳定的，因此，在用于活性物质的第1或第2粘结剂中含有的并且作为改性高分子化合物原料的高分子化合物，优选是在其分子内含有氟的高分子化合物。作为该含氟的高分子化合物，可以举出聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、PVdF、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚氟乙烯等。

作为用于使该含氟高分子化合物改性的方法，可以举出接枝聚合、交联等方法。作为适用于接枝聚合的改性物质，可以举出：乙烯、苯乙烯、丁二烯、氯乙烯、醋酸乙烯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丁烯酮、丙烯酰胺、丙烯腈、偏氯乙烯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯等化合物，特别是在使用丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯的场合，可以获得与集电体良好的粘合性。

作为可用于交联的改性物质，可以举出具有两个以上不饱和键的化合物，例如丁二烯、异戊二烯等。另外，交联也可以通过加硫来进行。

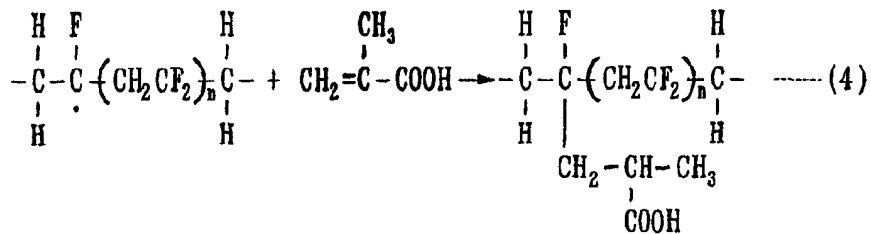
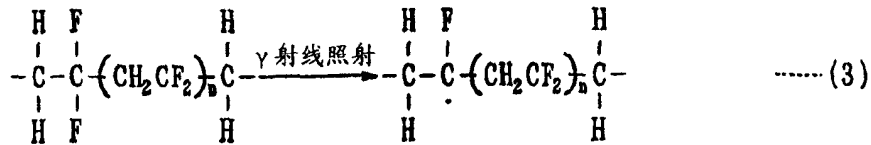
作为该实施方式的一个例子，对于接枝聚合进行描述。作为接枝聚合的方法，可以举出催化法、链转移法、放射线辐照法、光聚合法和机械切断法等。例如，按照放射线辐照法，可以把高分子化合物与

作为接枝化材料的化合物一起，用放射线连续地或间歇地辐照以使其聚合，但优选是在使接枝化材料与高分子化合物接触之前，预先对作为主要骨架的高分子化合物进行照射。具体地说，先用放射线将高分子化合物辐照，然后将上述被照射物与作为接枝化材料的改性物质混合，这样便能获得以高分子化合物作为主链而以改性物质作为侧链的改性高分子化合物。作为接枝聚合用的放射线，可以举出电子束、X射线或 γ 射线。用 γ 射线照射高分子化合物，使其吸收剂量达到1~120kGY。通过用放射线照射作为主要骨架的高分子化合物，可以在高分子的一个末端形成自由基，因此可以使进行接枝化的材料容易聚合。下述的化学式(1)和化学式(2)示出了按放射线辐照法使PVdF与丙烯酸进行接枝聚合的反应。



如化学式(1)所示，使用作为放射线的 γ 射线照射PVdF，可以在PVdF的分子内形成自由基。如化学式(2)所示，通过使在该分子内具有自由基的PVdF与丙烯酸接触，可以使PVdF的自由基与丙烯酸的双键部分进行接枝聚合。

另外，作为其他的例子，在化学式(3)和化学式(4)中示出了PVdF与甲基丙烯酸的接枝聚合。



如化学式(3)所示,使用作为放射线的 γ 射线照射 PVdF 下,可以在 PVdF 的分子内形成自由基,如化学式(4)所示,通过使在分子内具有自由基的 PVdF 与甲基丙烯酸接触,可以使 PVdF 的自由基与甲基丙烯酸的双键部分进行接枝聚合。

接枝反应生成物随接枝聚合反应条件的不同而异,该反应条件包括:活化的聚合物主链与进行接枝化的单体接触时间的长度、由放射线导致的聚合物主链的预活化程度、上述单体透过聚合物主链的能力、被接枝化的聚合物与单体接触时的温度等。当进行接枝化的单体是酸的场合,随时对含有单体的接枝反应溶液取样,用碱进行滴定以测定残留的单体浓度,这样可以测定接枝聚合反应进行的程度。所获组合物中的接枝化的比例优选为最终质量的 10~30%。

将如此获得的经接枝聚合的改性高分子化合物作为粘合层的第 3 粘结剂,将该第 3 粘结剂溶解于溶剂中以制成聚合物溶液,再将导电性物质分散于所获的聚合物溶液中,便可配制成第 1 和第 2 粘合层的浆料。作为导电性物质,可以使用粒径为 0.5~30 μm ,石墨化程度在 50%以上的碳材料。通过将第 3 粘结剂与导电性物质按质量比(第 3 粘结剂/导电性物质)为 13/87~50/50 进行混合,便可配制成粘合层的浆料。作为溶剂,可以使用二甲基乙酰胺(DiMethyl Acetamide,下文称为 DMA)、丙酮、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮。

接着,分别准备片状的正极和负极集电体,用刮刀涂布法把配制

好的第 1 和第 2 粘合层的浆料涂敷在上述的正极和负极集电体上，将其干燥，从而形成了正极或负极集电体，该正极或负极集电体所具有的第 1 和第 2 粘合层在干燥后的层厚为 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 。干燥后的正极和负极的粘合层厚度优选为 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 。作为片状的正极集电体，可以举出 Al 箔，而作为负极集电体，可以举出 Cu 箔。此处，所谓刮刀涂布法，是指通过调整被称为刮刀的刀刃与载体之间的距离来调整承载在载体薄膜或环状皮带等载体上而被运送的窄条的厚度，借此来精密地控制薄板厚度的方法。

然后，通过把用于正极活性物质层、负极活性物质层和电解质层的必要成分各自混合，分别配制成正极活性物质层涂覆用浆料、负极活性物质层涂覆用浆料和电解质层涂覆用浆料。

用刮刀涂布法把所获的正极活性物质层涂覆用浆料涂布在具有第 1 粘合层的正极集电体上，将其干燥，然后通过压延来形成正极。另外，对负极也同样地，用刮刀法把所获的负极活性物质层涂覆用浆料涂布在具有第 2 粘合层的负极集电体上，将其干燥，然后通过压延来形成负极。所形成的正极或负极活性物质层在干燥后的厚度为 $20 \sim 250 \mu\text{m}$ 。电解质层按下述方法形成，即，用刮刀法把电解质层涂覆用浆料涂布在剥离纸上，使电解质层在干燥后的厚度成为 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ ，待干燥后，将其从剥离纸上剥离，从而形成电解质层。另外，把电解质层涂覆用浆料涂布在正极表面或负极表面上，将其干燥，这样也可以就形成电解质层。把分别形成的正极、电解质层、负极顺次地积层，再通过热压法将所获积层物热压粘合，就可形成如图 1 所示的片状的电极体。

最后，作为该电极体，把由 Ni 制成的正极导线和负极导线分别焊接到正极集电体和负极集电体上，接着将其收纳于加工成具有开口部的袋状的层叠式壳体中，在减压条件下通过热压粘合来将开口部密封，这样便能制成片状的锂离子聚合物二次电池。

下面根据附图来说明本发明的第 3 的实施方式。

如图 6 所示，锂离子聚合物二次电池 111 具有正极 113、负极 118 和聚合物电解质层 121，其中，正极 113 通过在正极集电体层 112 的表面上设置含有正极用粘结剂和正极活性物质的正极活性物质层来构成，负极 118 则通过在负极集电极层 117 的表面上设置含有负极

用粘结剂和负极活性物质的负极活性物质层 116 来构成，而聚合物电解质层 121 则被夹持在正极 113 的正极活性物质层 111 的表面与负极 118 的负极活性物质层 116 的表面之间。

5 正极集电体层 112 由 Al 箔形成，而正极活性物质层 111 含有正极活性物质与正极为用粘结剂。作为正极活性物质，可以使用 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_4 等的粉末。另一方面，负极集电体层 117 由 Cu 箔形成，而负极活性物质层 116 含有负极活性物质与负极为用粘结剂。作为负极活性物质，可以使用石墨等的碳材料的粉末。

10 要求正极为用粘结剂和负极为用粘结剂对化学、电化学和热都是稳定的，因此，正极为用粘结剂和负极为用粘结剂的主成分优选是那些在其分子内含有氟的高分子化合物。作为这种含氟的高分子化合物，可以举出聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚氟乙烯等。

15 另外，作为聚合物电解质层 121，可以使用那些含有通过向有机溶剂（例如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁内酯等）中溶解入锂盐（例如 LiPF_6 、 LiBF_4 等）而形成的电解液的聚合物片（例如聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物等的氟树脂或聚环氧乙烷等聚合物的片）。

20 在正极集电体层 112 和正极活性物质层 111 之间夹持着含有第 1 粘结剂和第 1 导电性物质的第 1 粘合层 114，在负极集电体层 117 与负极活性物质层 116 之间夹持着含有第 2 粘结剂和第 2 导电性物质的第 2 粘合层 119。第 1 粘合层 114 可通过将第 1 导电性物质分散于第 1 粘结剂中来形成。同样地，第 2 粘合层 119 可通过将第 2 导电性物质分散于第 2 粘结剂中来形成。对于第 1 粘合层 114 和第 2 粘
25 合层 119，要求它们对化学、电化学和热皆是稳定的，并且与集电体层和活性物质层皆有粘合性，因此，作为第 1 粘结剂或第 2 粘结剂的主成分，可使用在正极活性物质层或负极活性物质层中各自含有的正极为用粘结剂或负极为用粘结剂的主成分。作为第 1 和第 2 导电性物质，各自可以使用粒径为 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 的金属或部分金属氧化物。
30 第 1 和第 2 导电性物质的粒径为 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 。优选为 $0.3 \sim 15 \mu\text{m}$ 。粒径如果小于 $0.1 \mu\text{m}$ ，粒子就会凝聚，不能使导电性物质良好地分散于集电体上，因此使电子传导度降低，从而使输出特性变差。另

外，由于凝聚部分中粘结剂的比例减少，因此使粘合力降低并使循环特性变差。如果粒径超过 $20\ \mu\text{m}$ ，则会使粘合层变厚，因此特别是使体积能量密度减小。另外，导电性物质相互间的接触也变得困难，因此也会使电子传导度降低，从而使输出特性变差。作为金属，例如可以举出铝、铜、铁、镍、钴、银、金、铂和钯等，作为部分金属氧化物，例如可以举出上述金属的一部分被氧化后而形成的氧化物。作为第 1 和第 2 导电性物质，可以使用选自上述金属或部分金属氧化物中的一种或两种以上的混合物或合金。由于使用金属或部分金属氧化物作为第 1 和第 2 导电性物质，即使添加少量也能获得良好的电子传导性，从而可以大幅度地减少导电性物质的体积。因此，可以增加粘结剂的量，从而可以获得良好的粘合性。

本发明第 3 实施方式的特征是：按照第 1 粘合层 114 中所含的第 1 粘结剂与第 1 导电性物质的质量比（第 1 粘结剂/第 1 导电性物质）和第 2 粘合层 119 中所含的第 2 粘合剂与第 2 导电性物质的质量比（第 2 粘结剂/第 2 导电性物质）各自为 $13/87 \sim 75/25$ 的条件进行组合。通过将第 1 粘合层 114 中所含的第 1 粘结剂与第 1 导电性物质的质量比和第 2 粘合层 119 中所含的第 2 粘结剂与第 2 导电性物质的质量比各自规定在上述范围内，可以获得正极集电体与正极活性物质层或负极集电体与负极活性物质层的粘合性和导电性均优良，而且循环容量维持特性提高了的锂离子聚合物二次电池。第 1 粘结剂/第 1 导电性物质和第 2 粘合剂/第 2 导电性物质各自为 $13/87 \sim 75/25$ 。优选为 $14/86 \sim 33/67$ 。如果质量比小于 $13/87$ ，则粘结剂的比例过少，不能获得足够的粘合力。如果质量比超过 $75/25$ ，则在粘合层中所含的导电性物质过少，集电体与活性物质层之间的电子转移不能充分地进行，从而导致内部的阻抗上升。

为了制备正极 113，首先准备由片状的 A1 箔形成的正极集电体，在该正极集电体 112 上涂布配制好的第 1 粘合层的浆料，将其干燥，从而形成了具有干燥后的厚度为 $0.5 \sim 30\ \mu\text{m}$ 的第 1 粘合层的正极集电体。干燥后的第 1 粘合层的厚度优选为 $1 \sim 15\ \mu\text{m}$ 。通过将正极活性物质层所必要的成分混合来配制正极活性物质层涂覆用的浆料。将所获的正极活性物质层涂覆用浆料涂布在具有第 1 粘合层的正极集电体表面上，将其干燥，通过压延来形成正极 113。按照干燥后的

厚度为 20~250 μm 来形成正极活性物质层。

5 为了制备负极 118, 首先准备由片状的 Cu 箔形成的负极集电体, 在该负极集电体上涂布配制好的第 2 粘合层的浆料, 将其干燥, 从而形成了具有干燥后的厚度为 0.5~30 μm 的第 2 粘合层的负极集电体。干燥后的负极粘合层的厚度优选为 1~15 μm 。通过将负极活性物质层所必要的成分混合来配制负极活性物质层涂覆用的浆料。与正极的制备方法同样地将所获的负极活性物质层涂覆用浆料涂布在具有第 2 粘合层的负极集电体表面上, 将其干燥, 通过压延来形成负极。按照干燥后的厚度为 20~250 μm 来形成负极活性物质层。

10 为了制备聚合物电解质层 121, 首先通过将聚合物电解质层所必要的成分混合来配制聚合物电解质层涂覆用浆料。按照聚合物电解质层干燥后的厚度为 10~150 μm 将上述配制好的聚合物电解质层涂覆用浆料涂布在剥离纸上, 将其干燥, 将其从剥离纸上剥离, 从而获得聚合物电解质层。

15 将该聚合物电解质层 121 从其大致中间的位置翻折, 使其按照能将负极 118 的端部两个侧面被覆的方式积层, 通过在该部分积层体上积层正极 113 来制造积层体。然后通过将该积层体卷成扁平的卷状来制造卷状体 122 (图 6 和图 7)。然后如图 7 所示, 一端与卷状体 122 的正极集电体层 112 进行电连接的单一的片状由 Ni 形成的正极端子 123, 从卷状体 122 的一侧边缘 122a 突出, 另外, 一端与卷状体 122 的负极集电体层 117 进行电连接的单一的片状由 Ni 形成的负极端子 124, 从卷状体 122 的另一侧边缘 122b 突出。另外, 按照将上述正极端子 123 的另一端和负极端子 124 的另一端露出的方式, 用壳体 125 (图 6 和图 7) 将上述卷状体 122 密封。按照将上述正极端子 123 的另一端和负极端子 124 的另一端露出的方式, 将上述卷状体 122 收纳于加工成具有开口部的袋状的层压壳体材料 125 中, 在减压条件下通过热压粘合将开口部密封, 从而制成片状的锂离子聚合物二次电池。

30 下面示出本发明的第 4 实施方式。在图 8 中使用与图 6 相同的符号来表示同一零部件。

在该实施方式中, 通过把按照大体上同样大小地形成的正极 113、负极 118 和聚合物电解质层 121 积层来制造积层体, 将该积层

体折弯之后，将其收纳入壳体中。此处，所谓“将积层体折弯”是指将积层体按 Z 字形（象蛇行走那样）弯曲。除了上述情况以上，其余与第 1 实施方式同样地构成。

下面说明使用上述正极 113 和负极 118 来制造二次电池的方法。

5 首先通过将负极 118、聚合物电解质层 121 和正极 113 积层来制造积层体。然后通过将该积层体折弯来制造扁平的折弯体 152（图 8 和图 9）。进而如图 9 所示，把一端与折弯体 152 的正极集电体层 112 电连接的单一片状的正极端子 123 从折弯体 152 的一侧边缘 152a 突出来，另一方面，把一端与折弯体 152 的负极集电体层 117 电连接
10 的单一片状的负极端子 124 从折弯体 152 的另一侧边缘突出来。进而，按照能将上述正极端子 123 的另一端和负极端子 124 的另一端露出的那样，利用壳体 125（图 8 和图 9）将上述折弯体 152 密封。

对于如此构成的锂离子聚合物二次电池 150，与第 1 实施方式的电池相比，可以减少组装的工日。

15 下面说明本发明的第 5 实施方式。

如图 1 所示，锂离子聚合物二次电池具有由正极 11 和负极 14 积层而形成的电极体 10。该正极 11 通过在片状的正极集电体 12 的表面上设置正极活性物质层 13 来制备，负极 14 通过在片状的负极集电体 16 的表面上设置负极活性物质层 17 来制备。按照在正极活
20 性物质层 13 和负极活性物质层 17 之间夹持着电解质层 18 的状态，通过将正极 11 和负极 14 积层来形成电极体 10。此处，在正极活性物质层 13 中，除了 LiCoO_2 等的活性物质之外，还含有第 1 粘结剂，在负极活性物质层 17 中，除了石墨系的活性物质之外，还含有第 2 粘结剂。

25 在正极集电体 12 和正极活性物质层 13 之间，设置有第 1 粘合层 19，在负极集电体 16 和负极活性物质层 17 之间，设置有第 2 粘合层 21。在第 1 和第 2 粘合层 19、21 中各自含有聚合物粘结剂和导电性物质的双方。在该实施方式中的聚合物粘结剂，是通过使用改性物质将第 1 粘结剂或第 2 粘结剂改性而形成的高分子化合物。应予
30 说明，所谓“改性”，其含义与上述实施方式 1 中所述的相同。本实施方式的二次电池用电极的特征在于，该聚合物粘结剂的一部分以粒子状态存在于粘合层 19、21 中，并且该粒子状聚合物粘结剂的

体积平均粒径为 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

在如此构成的电池用电极 11、14 中，在粘合层 19、21 内存在的粒子状聚合物粘结剂与以粒子状态存在的导电性物质一起，存在于集电极 12、16 和粘合层 19、21 的界面处以及存在于活性物质层 13、17 和粘合层 19、21 的界面处，因此可以提高其粘合性。在没有粒子状聚合物粘结剂存在的集电极 12、16 与粘合层 19、21 的界面部分，以及活性物质层 13、17 与粘合层 19、21 的界面部分，存在导电性物质，由于该导电性物质的存在而使得在这些界面部分的电子供给和接受能够顺利进行，从而可以维持低的电阻。

另外，由于聚合物粘结剂的一部分以粒子状态存在于粘合层 19、21 中，因此可以提高粘合层 19、21 本身的机械强度，从而，在被该粘合层 19、21 粘合着的状态下积层的活性物质层 13、17 的强度也可以提高。进而，在本发明中的粘合层 19、21 不必限定以点状、带状或格子状等的涂布图案来形成，但是在与必须按这样规定的涂布图案来形成粘合层的场合进行比较，这样可使该粘合层 19、21 的形成变得容易。

下面说明本发明第 5 实施方式的二次电池用电极的制造步骤。

首先，利用改性物质把在正极活性物质层或负极活性物质层中各自含有的粘结剂进行改性，将所获的改性高分子化合物作为第 1 和第 2 粘合层的聚合物粘结剂。

由于要求第 1 和第 2 粘合层 19、21 对化学、电化学和热是稳定的，因此，作为在活性物质层中使用的第 1 或第 2 粘结剂而且成为改性高分子化合物原料的高分子化合物，优选是在其分子内含有氟的高分子化合物。作为该含氟的高分子化合物，可以举出聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、PVdF、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚氟乙烯等。

作为使该含氟的高分子化合物改性的方法，可以举出接枝聚合、交联等方法。作为在接枝聚合中使用的改性物质，可以举出乙烯、苯乙烯、丁二烯、氟乙烯、醋酸乙烯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丁烯酮、丙烯酰胺、丙烯腈、偏氟乙烯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯等的化合物。特别是在使用丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯的场合，可以获得与集电极的良好粘合性。

作为可用于交联的改性物质，可以举出具有两个以上不饱和键的

化合物，例如丁二烯、异戊二烯等。另外，交联也可以通过加硫来进行。

把如此获得的改性高分子化合物作为粘合层的聚合物粘结剂，通过将该聚合物粘结剂部分地溶解于溶剂中来制备含有粒状聚合物的聚合物溶液，通过将导电性物质分散于该聚合物溶液中来配制第 1 5 和第 2 粘合层的浆料。作为导电性物质，可以使用粒径 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、石墨化度 50% 以上的碳材料。通过将聚合物粘结剂与导电性物质按重量比（聚合物粘结剂/导电性物质） $13/87 \sim 50/50$ 进行混合来配制粘合层的浆料。作为溶剂，可以使用二甲基乙酰胺 10（DiMethylAcetamide，下文称为 DMA）、丙酮、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮。

接着，分别准备片状的正极集电体 12 和负极集电体 16，利用刮刀涂布法分别在该正极和负极集电体 12、16 上涂布按上述方法配制的第 1 和第 2 粘合层的浆料，将其干燥，从而形成了具有干燥后的 15 粘合层厚度为 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 的第 1 和第 2 粘合层 19、21 的正极或负极集电体 12、16。干燥后的粘合层 19、21 的厚度优选为 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 。作为片状的正极集电体 12 的例子，可以举出 Al 箔；作为负极集电体 16 的例子，可以举出 Cu 箔。此处，所谓刮刀涂布法，是指通过 20 调整被称为刮刀的刀刃与载体之间的距离来调整承载在载体薄膜或环状皮带等载体上而被运送的窄条的厚度，借此来精密地控制片厚度的方法。

然后，通过把用于正极活性物质层 13 和负极活性物质层 17 的必要成分各自混合，分别配制成正极活性物质层涂覆用浆料和负极活性物质层涂覆用浆料。对于正极，利用刮刀涂布法把所获的正极活性物质层涂覆用浆料涂布在具有第 1 粘合层 19 的正极集电体 12 上， 25 将其干燥和压延。另外，对于负极 14，也是同样地利用刮刀涂布法把所获的负极活性物质层涂覆用浆料涂布在具有第 2 粘合层 21 的负极集电体 16 上，将其干燥和压延。此处，正极或负极活性物质层 13、17 按照干燥后的厚度为 $20 \sim 250 \mu\text{m}$ 来形成。如此便形成了本发明的 30 二次电池用正极 11 和本发明的二次电池用负极 14。

下面说明含有本发明实施方式 5 的电极并作为本发明实施方式 6 的二次电池。

本发明含有实施方式 5 的电极的二次电池的特征在于,其中含有上述的二次电池用正极 11 和二次电池用负极 14。具体的制造步骤是,首先准备上述的二次电池用正极 11 和二次电池用负极 14。然后通过把用于电解质层 18 的必要成分混合来配制电解质层涂覆用浆料。利用刮刀涂布法将所获的电解质层涂覆用浆料按照干燥后电解质层 18 的厚度为 10~150 μm 的用量涂布在剥离纸上,将其干燥并从剥离纸上剥下来,从而形成所说的电解质层 18。另外,也可以通过把电解质层涂覆用浆料涂布在正极 11 表面或负极 14 的表面上并将其干燥来形成电解质层 18。然后将正极 11、电解质层 18 和负极 14 顺次地积层,通过将该积层物热压粘合来形成图 1 示出的片状电极体 10。

虽然在图中没有示出,但接着的步骤是,分别把由 Ni 制成的正极导线和负极导线焊接到该电极体 10 中的正极集电体 12 和负极集电体 16 上,然后将其收纳于加工成具有开口部的袋状的层压壳体材料中,在减压条件下通过热压粘合将开口部密封,从而制成本发明的锂离子聚合物二次电池。

下面对本发明的实施例和比较例进行说明。

<实施例 1>

首先分别准备作为第 1 和第 2 粘结剂的 PVdF 粉末 50g 以及作为改性物质的 15 质量%的丙烯酸水溶液 260g。然后把 PVdF 粉末装入聚乙烯制的包装袋中并进行真空密封,用钴 60 作为 γ 射线源,按吸收剂量 50kGY 向 PVdF 照射 γ 射线。然后把被 γ 射线照射过的 PVdF 粉末从聚乙烯制的包装袋中取出并将其转移到氮气气氛中,将 PVdF 供给到上述的 15 质量%的丙烯酸水溶液 260g 中并保持 80 $^{\circ}\text{C}$,由于 PVdF 与丙烯酸水溶液反应而发生如上述化学式(2)所示的接枝聚合,从而合成出生成的丙烯酸接枝化 PVdF (Acrylic Acid grafting PolyVinylidene Fluoride 下文称为 AA-g-PVdF)。

从反应溶液中取样,通过滴定来逐次测定用于使 PVdF 进行接枝聚合反应而导致的丙烯酸的减少量,当 AA-g-PVdF 中的经接枝化的丙烯酸基的含有比例达到 17 质量%时,终止反应,将所获的固体状生成物用纯水洗涤,将其干燥,将该产物作为第 3 粘结剂。

<实施例 2>

除了改性物质为 15 质量%的甲基丙烯酸水溶液 260g 以外，其余与实施例 1 同样地制得第 3 粘结剂。

<实施例 3>

5 除了改性物质为 15 质量%的丙烯酸甲酯水溶液 260g 以外，其余与实施例 1 同样地制得第 3 粘结剂。

<实施例 4>

除了改性物质为 15 质量%的甲基丙烯酸甲酯水溶液 260g 以外，其余与实施例 1 同样地制得第 3 粘结剂。

10 <比较例 1>

作为第 3 粘结剂，准备了市售的丙烯酸酯-甲基丙烯酸酯共聚物。

<比较例 2>

作为第 3 粘结剂，准备了市售的 PVdF 的均聚物。

15 <比较例 3>

作为第 3 粘结剂，准备了市售的 PVdF-HFP 的共聚物。

<比较例 4>

除了改性物质为含有 1 质量%巴豆酸的水溶液 2600g 以外，其余与实施例 1 同样地制得第 3 粘结剂。

20 <比较评价 1>

使用在实施例 1~4 和比较例 1~4 中获得的第 3 粘结剂进行以下的评价试验。

①在二甲基乙酰胺中的溶解性试验

25 从实施例 1~4 和比较例 1~4 获得的第 3 粘结剂中各取 4g 样品，而这些样品中分别加入 DMA56g，在搅拌下加热至 60℃，使其成为聚合物溶液。将这些溶液置于玻璃瓶中保存，放置一天之后观察溶液中的沉淀情况。

②对铜箔和铝箔的粘接性试验

30 首先，使用在实施例 1~4 和比较例 1~4 中获得的第 3 粘结剂，配制与上述评价试验①的聚合物溶液同样的聚合物溶液。然后将这些溶液分别地均匀涂布在宽 30mm、长 200mm、厚 14 μm 经过表面脱脂处理的 Cu 箔上，进而在其上面粘贴宽 10mm、长 100mm、厚 20 μm

经过表面脱脂的 Al 箔，如此制成粘接性试验用的剥离试样。将制成的试样用干燥机在大气中于 80℃ 进行 5 天的干燥。然后用剥离试验器将已干燥的试样剥离，据此进行粘结剂对 Cu 箔和 Al 箔的粘接性的评价。剥离试验方法如下：在进行测定时，将试样的 Cu 箔一侧固定在试验台上，从粘贴在 Cu 箔上的 Al 箔的垂直上方，按 100mm/分

5 的速度施加向上的拉力，测定用于将 Al 箔从 Cu 箔上剥离所需的力。

③ 在用于电池的粘合层的场合，电池的循环容量维持特性试验

首先，从实施例 1~4 和比较例 1~4 获得的第 3 粘结剂中各取 2g 样品，向这些样品中分别加入 DMA200g，在搅拌下加热至 60℃，使其成为聚合物溶液。向这些溶液各自加入比表面积为 150m²/g 的石墨粉末 8g 和用于使该石墨粉末分散的分散剂 1.2g，如此配制成粘合层的浆料。然后，准备厚 20 μm、宽 250 μm 的 Al 箔作为正极集电体，利用刮刀涂布法在该 Al 箔上涂布上述配制好的粘合层浆料，将其干燥，把干燥后的粘合层厚度控制在 10 ± 1 μm 的范围内。另外，准备厚 14 μm、宽 250 μm 的 Cu 箔作为负极集电体，利用刮刀涂布法在该 Cu 箔表面上涂布上述配制好的粘合层浆料，将其干燥，把干燥后的粘合层厚度控制在 10 ± 1 μm 的范围内。然后使用球磨机将下述表 1 中示出的各成分混合 2 小时，如此分别配制成正极活性物质层涂覆用浆料、负极活性物质层涂覆用浆料和电解质层涂覆用浆料。

10

15

20

表1

	涂覆用浆料成分	质量份
正极活性物质层	LiCoO ₂	90
	石墨粉末	6
	PVdF	4
	N-甲基吡咯烷酮	45
负极活性物质层	石墨粉末	90
	PVdF	10
	N-甲基吡咯烷酮	50
电解质层	偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物	17
	碳酸亚丙酯	15
	碳酸亚乙酯	30
	碳酸二乙酯	30
	LiPF ₆	8
	丙酮	80

利用刮刀涂布法在具有粘合层的 Al 箔表面上涂布所获的正极活
 5 性物质层涂覆用浆料，控制正极活性物质层在干燥后的厚度为 80 μm，将其干燥和压延，从而形成正极。同样地，利用刮刀涂布法在具有粘合层的 Cu 箔表面上涂布负极活性物质层涂覆用浆料，控制负极活性物质层在干燥后的厚度为 80 μm，将其干燥和压延，从而形成负极。进而，利用刮刀涂布法分别在正极和负极上按照干燥后的厚度
 10 为 50 μm 涂布电解质层涂覆用浆料，将这些具有电解质层的正极和负极积层并热压粘合，如此制成了片状的电极体。在制得的电极体中，把由 Ni 制成的正极导线和负极导线分别焊接到正极集电体和负极集电体上，然后将其收纳于加工成具有开口部的袋状层压壳体材料中，在减压条件下通过热压粘合将开口部密封，从而制成了片状
 15 电池。

然后，用所获的片状电池进行在最大充电电压 4V、充电电流 0.5A 的条件下充电 2.5 小时的充电工序以及按 0.5A 的恒定电流放电直至

放电电压降低至预定为最低放电电压的 2.75V 为止的放电工序，以此作为 1 个循环，反复地进行该充放电循环，分别测定各次循环的充放电容量，并测定当放电容量降低至初期放电容量的 80%时的循环数。

- 5 ④在用于电池的粘合层的场合，粘合层对集电体的粘合性试验
首先，使用实施例 1~4 和比较例 1~4 中制得的第 3 粘结剂，分别制造与上述评价试验③的片状电池同样的片状电池。然后将该电池在 70℃的环境中按照与上述评价试验③同样的条件进行 100 个充放电循环。然后，把完成了 100 个充放电循环的片状电池的外壳除
10 去，把电池的正极和负极剥开以使其相互分离，把分离后的正极粘合层和负极粘合层用镊子夹住并将其拉开，这时观察粘合层是否从集电体剥离。

在上述评价试验①~④中的评价结果均示于表 2 中。应予说明，在表 2 的评价试验第①栏中的记号的含义如下：

- 15 ◎：均匀而无沉淀的溶液。
另外，在表 2 的评价试验第④栏中的记号的定义如下：
◎：粘合层与集电体的粘合十分良好，没有剥离。
○：粘合层从集电体上部分地剥离。
△：粘合层从集电体上大面积地剥离。
20 X：粘合层完全从集电体上剥离。

表2

	评价试验 ①	评价试验 ②	评价试验 ③	评价试验 ④	
	第3粘结剂在DMA中的溶解性	粘接的Cu、Al的剥离强度 [N/cm]	电池的80%容量时的循环数(次)	在100次循环后, 粘合层与集电体的粘合性	
				正极集电极	负极集电极
实施例1	◎	16.46	635	◎	◎
实施例2	◎	10.09	480	◎	○
实施例3	◎	15.58	565	◎	◎
实施例4	◎	13.15	523	◎	◎
比较例1	◎	6.89	194	×	△
比较例2	◎	0.98	183	×	×
比较例3	◎	0.98	157	×	×
比较例4	◎	1.96	92	△	△

从表2中可以明显地看出, 评价试验①关于在DMA中的溶解特性, 按照实施例1~4和比较例1~4获得的第3粘结剂均可以完全溶解于DMA中, 而且即使将该溶液放置1天也不含产生沉淀, 因此可以判断该溶液适合作为涂覆用的浆液。

评价试验②关于对Cu箔和Al箔的粘接性试验, 在使用按比较例2~4获得的第3粘结剂进行的试验中, 剥离强度在2N/cm以下, 可以判断, 作为粘合层材料的粘接效果不够好。与此相对照, 使用实施例1~4获得的第3粘结剂粘接在Cu箔上的铝箔, 从Cu箔上剥离时的剥离强度全部都在10N/cm以上, 显示出可使电池的活性物质与集电极粘接的足够的强度。

在评价试验③关于循环容量维持特性试验中, 与使用比较例1~4的第3粘结剂的电池80%容量的循环数相比, 使用实施例1~4的第3粘结剂的电池80%容量的循环数均较高。可以认为, 这是由于实施例1~4的第3粘结剂的粘接特性优良, 对电解液的耐久性好, 因此可以

提高循环容量维持特性。

在评价试验④关于粘合层与集电体的粘合性试验中，与使用比较例 1~4 的第 3 粘结剂的粘合层相比，使用实施例 1~4 的第 3 粘结剂的粘合层难以从集电体上剥离，这表明它与集电体的粘接性优良。使用不含氟的共聚物作为第 3 粘结剂的比较例 1，虽然与 Cu 箔和 Al 箔的粘合特性优良，但是耐电解液的特性不够好，在反复进行充放电循环之后，发生了粘合层从电池的集电体上剥离的现象。

通过以上的评价试验可以判断，使用改性物质尤其是丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯对 PVdF 进行接枝化处理后获得的改性高分子化合物适合作为第 1 和第 2 粘合层的第 3 粘结剂。

<实施例 5~11 和比较例 5、6>

首先，分别准备作为第 1 和第 2 粘结剂的 PVdF 粉末 50g 和作为改性物质的 15 质量%的丙烯酸水溶液 260g。然后把 PVdF 粉末装入聚乙烯制的包装袋中并进行真空密封，用钴 60 作为 γ 射线源，按吸收剂量 50kGy 向 PVdF 照射 γ 射线。然后把被 γ 射线照射过的 PVdF 粉末从聚乙烯制的包装袋中取出并将其转移到氮气氛中，将 PVdF 供给到 15 质量%的丙烯酸水溶液 260g 中并保持 80℃，通过 PVdF 与丙烯酸水溶液的反应而合成出 AA-g-PVdF。

从反应溶液中取样，通过滴定来逐次测定用于使 PVdF 进行接枝聚合反应而导致的丙烯酸的减少量，当 AA-g-PVdF 中的接枝化丙烯酸基的含有比例达到 2 质量%（实施例 5）、7 质量%（实施例 6）、10 质量%（实施例 7）、13 质量%（实施例 8）、17 质量%（实施例 9）、25 质量%（实施例 10）、40 质量%（实施例 11）、1 质量%（比较例 5）和 55 质量%（比较例 6）时，终止反应，将所获的固体状生成物用纯水洗涤，将其干燥，将这些产物分别作为实施例 5~11 和比较例 5、6 的第 3 粘结剂。

<比较评价 2>

使用在实施例 5~11 和比较例 5、6 中获得的第 3 粘结剂，分别进行与比较评价 1 中的评价试验①~评价试验④同样的试验，调查 9 种 AA-g-PVdF 的丙烯酸基的含有比例对粘接特性或电池的电学特性产生的影响。评价试验①和评价试验④的结果示于表 3 中，评价试验②的结果示于图 2 中，评价试验③的结果示于图 3 中。应予说明，表 3

的评价试验①一栏中的记号的含义如下：

◎：均匀而没有沉淀的溶液。

○：虽然可溶解于 DMA 中，但在溶液中产生少量沉淀。

×：不能溶解于 DMA 中。

5 另外，在表 3 的评价试验④一栏中的记号的含义如下：

◎：粘合层与集电体的粘合十分良好，没有发生剥离。

○：粘合层部分地从集电体上剥离。

×：粘合层完全从集电体上剥离。

10

表 3

	评价试验 ①	评价试验 ④	
	第3粘结剂在DMA中的溶解性	在110次循环之后，粘合层与集电体的粘合体	
		正极集电体	负极集电体
实施例5	◎	○	○
实施例6	◎	◎	◎
实施例7	◎	◎	◎
实施例8	◎	◎	◎
实施例9	◎	◎	◎
实施例10	◎	◎	◎
实施例11	○	◎	○
比较例5	◎	×	×
比较例6	×	×	×

15 从表 3 可以看出，评价试验①关于在 DMA 中的溶解特性，丙烯酸基的含有比例在 25 质量%以下的实施例 5~9 的第 3 粘结剂可完全溶解于 DMA 中，即使放置也不会产生沉淀。丙烯酸基的含有比例为 25 质量%的实施例 10 的第 3 粘结剂难以溶解于 DMA 中，并且溶解后生成的溶液在放置一天后出现了少量的沉淀。当将该少量沉淀再用均化器与溶液一起进行长时间搅拌时，成为可以再溶解的程度，并可达到毫

无问题地将铜箔或铝箔粘接的水平。与此相对照，在丙烯酸基的含有比例为 55 质量%的比较例 6 中，第 3 粘结剂几乎不溶解于 DMA 中，可以判断，它不适合用于粘接铜箔或铝箔。另外，丙烯酸基的含有比例为 1 质量%的比较例 5 能毫无问题地溶解于 DMA 中。

5 在评价试验②关于对 Cu 箔和 Al 箔的粘接性试验中，如图 2 所示，用 AA-g-PVdF 粘接的 Cu 箔和 Al 箔的粘接强度与 AA-g-PVdF 中所含的丙烯酸基的含有比例有关。根据比较例 6 的结果，可以判断，当丙烯酸基的含有比例在 55 质量%以上时，其粘接效果降低。这一点可以从评价试验①的结果看出，可以认为，这是由于 AA-g-PVdF 在 DMA 中的溶解不够好的缘故。另外，丙烯酸基的含有比例为 1 质量%的比较例 5，其粘接强度降低了。从实施例 5~11 的结果可以判断，为了获得足够的粘接特性，AA-g-PVdF 中的丙烯酸基的含有比例必须为 2~50 质量%，优选为 10~30 质量%。

15 在评价试验③的循环容量维持特性试验中，如图 3 所示，显示出与评价试验②的粘接强度的试验结果同样的倾向。

在评价试验④的粘合层与集电体的粘合性试验中，从表 3 可以看出，根据在进行充放电循环后对电池粘合层解析的结果可以判断，粘合层的粘合特性与评价试验②和评价试验③同样，当 AA-g-PVdF 中的丙烯酸基的含有比例为 2~50 质量%时，适合作为电池的粘结剂，优选为 10~30 质量%。

<实施例 12~16 和比较例 7、8>

25 首先，分别准备作为第 1 和第 2 粘结剂的 PVdF 粉末 50g 和作为改性物质的 15 质量%的丙烯酸水溶液 260g。然后把 PVdF 粉末装入聚乙烯制的包装袋中并进行真空密封，用钴 60 作为 γ 射线源，分别按吸收剂量 90kGy(实施例 12)、70kGy(实施例 13)、50kGy(实施例 14)、20kGy(实施例 15)、10kGy(实施例 16)、130kGy(比较例 7)和 0.5kGy(比较例 8)向 PVdF 照射 γ 射线。然后把被 γ 射线照射过的 PVdF 粉末从聚乙烯制的包装袋中取出并将其转移到氮气氛中，将 PVdF 供给到 15 质量%的丙烯酸水溶液 260g 中并保持 80℃，通过 PVdF 与丙烯酸水溶液的反应而合成出 AA-g-PVdF。

30 从反应溶液中取样，通过滴定来逐次测定用于使 PVdF 进行接枝聚合反应而导致的丙烯酸减少量，当 AA-g-PVdF 中的丙烯酸基的含有

比例达到 17 质量%时, 终止反应, 将所获的固体状生成物用纯水洗涤, 将其干燥, 将这些产物分别作为实施例 12~16 和比较例 7、9 的第 3 粘结剂。

<比较评价 3>

- 5 使用在实施例 12~16 和比较例 7、8 中获得的第 3 粘结剂, 分别进行与比较评价 1 的评价试验①~评价试验④同样的试验。评价试验①和评价试验④的结果示于表 4 中, 评价试验②的结果示于图 4 中, 评价试验③的结果示于图 5 中。应予说明, 在表 4 中的评价试验①和评价试验④这两栏中的记号具有与比较例 2 中使用的记号同样的含义。
- 10

表 4

	评价试验 ①	评价试验 ④	
	第3粘结剂在DMA中的溶解性	在100次循环后, 粘合层与集电体的粘合性	
		正极集电体	负极集电体
实施例12	○	◎	○
实施例13	◎	◎	◎
实施例14	◎	◎	◎
实施例15	◎	◎	◎
实施例16	◎	○	○
比较例7	×	×	×
比较例8	◎	×	×

- 15 从表 4 可以看出, 在评价试验①中关于在 DMA 中的溶解特性, 在吸收剂量小于 70kGy 的实施例 13~16 中, 合成出的 AA-g-PVdF 即使在室温下也能溶解于 DMA 中。在吸收剂量为 90kGy 的实施例 12 中, 合成出的 AA-g-PVdF 可以溶解于维持在高温 (85℃) 状态下的 DMA 中。与此相对照, 在吸收剂量为 130kGy 的比较例 7 中, 即使进行搅拌,
- 20 也几乎不能溶解于 DMA 中。

在评价试验②关于与 Cu 箔和 Al 箔的粘接性试验中,如图 4 所示,用 AA-g-PVdF 粘接的 Cu 箔和 Al 箔的粘接强度与在 AA-g-PVdF 中含有的丙烯酸基的含有比例有关。根据比较例 7 和 8 的结果可以判断,当吸收剂量小于 1kGy 或超过 120kGy 时, AA-g-PVdF 的粘接强度过低, 5 不适合作为粘结剂。作为其理由,可以认为,当吸收剂量小于 1kGy 时,被接枝的丙烯酸基过少,而当吸收剂量超过 120kGy 时, AA-g-PVdF 的溶解状况恶化的缘故。

在评价试验③关于循环容量维持特性的试验中,如图 5 所示,显示出与评价试验②的粘接强度的试验结果同样的倾向。根据该结果可以判断,为了制造在 400 次循环以上能够维持 80%容量的电池,吸收剂量优选在 1kGy ~ 120kGy 的范围内。 10

在评价试验④关于粘合层与集电体的粘合试验中,从表 4 可以看出,根据在进行充放循环后对电池粘合层解析的结果,使用吸收剂量为 1kGy ~ 120kGy 的 PVdF 合成的 AA-g-PVdF 适合作为电池的粘合层的 15 粘结剂使用。为了获得稳定的粘合特性,优选使用 γ 射线吸收剂量为 20 ~ 100kGy 的 PVdF 作为原料。

<实施例 17>

首先,作为第 3 粘结剂,准备 2g 由 17 质量%的丙烯酸接枝聚合到 PVdF 上而获得的 AA-g-PVdF。向该 AA-g-PVdF 2g 中添加作为溶剂的 DMA 98g,利用均化器使其溶解,将其作为聚合物溶液。作为导电 20 性物质,准备比表面积为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的石墨粉末 8g,将该石墨粉末分散于 DMA80g 中以配制成分散液。将该分散液加入上述聚合物溶液,配制成粘合层浆料。

作为正极集电体,准备厚 $20\mu\text{m}$ 、宽 250mm 的 Al 箔,用刮刀涂布法将上述配制好的粘合层浆料涂布到该 Al 箔上,将其干燥,获得了具有干燥后的粘合层厚度为 $5\mu\text{m}$ 的粘合层的 Al 箔。另一方面,作为 25 负极集电体,准备厚 $10\mu\text{m}$ 、宽 250mm 的 Cu 箔,用刮刀涂布法将上述配制的粘合层浆料涂布在该 Cu 箔上,将其干燥,获得了具有干燥后的粘合层厚度为 $5\mu\text{m}$ 的粘合层的 Cu 箔。

然后,通过使用球磨机将上述表 1 中示出的各成分混合 2 小时, 30 分别配制成正极活性物质层涂覆用浆料、负极活性物质层涂覆用浆料和电解质层涂覆用浆料。

用刮刀涂布法将所获的正极活性物质层涂覆用浆料涂布在具有粘合层的 Al 箔上, 控制正极活性物质层干燥后的厚度为 $80\mu\text{m}$, 将其干燥, 通过压延来形成正极。用刮刀涂布法将所获的负极活性物质层涂覆用浆料涂布在具有粘合层的 Cu 箔上, 控制负极活性物质层干燥后的厚度为 $80\mu\text{m}$, 将其干燥, 通过压延来形成负极。用刮刀涂布法将所获的电解质层涂覆用浆料涂布在厚 $25\mu\text{m}$ 、宽 250mm 的剥离纸上, 控制电解质层干燥后的厚度为 $50\mu\text{m}$, 将其干燥, 然后将其从剥离纸上剥离, 从而形成了电解质层片。把分别形成的正极、电解质片和负极顺次地积层, 通过将该积层物热压粘合来形成片状的电极体。

10 然后, 在该电极体中, 把由 Ni 制成的正极导线和负极导线分别焊接到正极集电体和负极集电体上, 将其收纳于加工成具有开口部的袋状层压壳体材料中, 通过在减压条件下热压粘合来将开口部密封, 从而制成片状的电池。

<实施例 18>

15 除了使用通过将 17 质量%的甲基丙烯酸接枝聚合到聚偏氟乙烯上而获得的在上述化学式 (2) 中示出的改性高分子 (Methacrylic Acid grafting PolyVinylidene Fluoride、MA-g-PVdF) 作为粘合层中使用的高分子以外, 其余与实施例 17 同样地制造电池。

<实施例 19>

20 除了在配制粘合层浆料的过程中, 在将导电性物质分散于溶剂中时, 加入 1.2g 的分散剂以使酸性高分子系分散剂的含有量在固形物质量中占 10.7 质量%以外, 其余与实施例 17 同样地制造电池。

<实施例 20>

25 除了在配制粘合层浆料的过程中, 在将导电性物质分散于溶剂中时, 加入 1.2g 的分散剂以使酸性高分子系分散剂的含有量在固形物质量中占 10.7 质量%以外, 其余与实施例 18 同样地制造电池。

<实施例 21>

除了设置在正极集电体和负极集电体上的粘合层在干燥后的厚度各自为 $0.5\mu\text{m}$ 以外, 其余与实施例 17 同样地制造电池。

30 <实施例 22>

除了设置在正极集电体和负极集电体上的粘合层在干燥后的厚度各自为 $1\mu\text{m}$ 以外, 其余与实施例 17 同样地制造电池。

<实施例 23>

除了设置在正极集电体和负极集电体上的粘合层在干燥后的厚度各自为 $10\mu\text{m}$ 以外, 其余与实施例 17 同样地制造电池。

<实施例 24>

- 5 除了设置在正极集电体和负极集电体上的粘合层在干燥后的厚度各自为 $15\mu\text{m}$ 以外, 其余与实施例 17 同样地制造电池。

<实施例 25>

- 10 除了在粘合层涂覆用浆料中作为导电性物质的石墨粉末为 2g, 并且粘结剂与导电性物质之质量比为 50/50 以外, 其余与实施例 17 同样地制造电池。

<实施例 26>

除了在粘合层涂覆用浆料中作为导电性物质的石墨粉末为 4g, 并且粘结剂与导电性物质之质量比为 33/67 以外, 其余与实施例 17 同样地制造电池。

- 15 <实施例 27>

除了在粘合层涂覆用浆料中作为导电性物质的石墨粉末为 12g, 并且粘结剂与导电性物质之质量比为 14/86 以外, 其余与实施例 17 同样地制造电池。

<实施例 28>

- 20 除了在粘合层涂覆用浆料中作为导电性物质的石墨粉末为 14g, 并且粘结剂与导电性物质之质量比为 13/87 以外, 其余与实施例 17 同样地制造电池。

<比较例 9>

- 25 除了在正极集电体和负极集电体上不设置粘合层以外, 其余与实施例 17 同样地制造电池。

<比较例 10>

除了在粘合层涂覆用浆料中, 将作为粘结剂的 AA-g-PVdF 改变为丁基橡胶, 以及将作为溶剂的 DMA 改变为甲苯以外, 其余与实施例 17 同样地制造电池。

- 30 <比较例 11>

除了在粘合层涂覆用浆料中, 将作为粘结剂的 AA-g-PVdF 改变为丙烯酸酯-甲基丙烯酸酯共聚物, 以及将作为溶剂的 DMA 改变为水以

外，其余与实施例 17 同样地制造电池。

<比较例 12>

除了在粘合层涂覆用浆料中，将作为粘结剂的 AA-g-PVdF 改变为聚氨酯树脂，以及将作为溶剂的 DMA 改变为丁酮 108g 与甲基异丁基酮 72g 的混合溶剂以外，其余与实施例 17 同样地制造电池。

<比较例 13>

除了在粘合层涂覆用浆料中，将作为粘结剂的 AA-g-PVdF 改变为环氧树脂，以及将作为溶剂的 DMA 改变为丁酮 108g 与甲基异丁基酮 72g 的混合溶剂以外，其余与实施例 17 同样地制造电池。

10 <比较例 14>

除了在配制粘合层浆料的过程中，在将导电性物质分散于溶剂中时，加入 3.5g 的分散剂以使分散剂的含有量为 26 质量%以外，其余与实施例 17 同样地制造电池。

<比较例 15>

15 除了在正极集电体和负极集电体上设置的粘合层在干燥后的厚度各自为 40 μm 以外，其余与实施例 17 同样地制造电池。

<比较例 16>

除了在粘合层涂覆用浆料中，作为导电性物质的石墨粉末为 20g 并且粘结剂与导电性物质的质量比为 9/91 以外，其余与实施例 17 同样地制造电池。

<比较评价>

使用实施例 17~28 和比较例 9~16 中获得的电池进行了以下的评价试验。

⑤ 粘合层对电解液的耐受性试验

25 把实施例 17~28 和比较例 9~16 中获得的具有粘合层的负极集电体置于由碳酸亚丙酯 20 质量份、碳酸亚乙酯 40 质量份和碳酸二乙酯 40 质量份组成的电解液中浸渍一星期，测定具有粘合层的负极集电体的质量增加值，以便确定作为粘合层的第 3 粘结剂的改性高分子是否发生由于电解液导致的溶胀。另外，用手指擦拭负极集电体 Cu 箔，以便确定粘合层是否发生剥离。

⑥ 粘合层抗氟化氢 (HF) 的集电体保护性能试验

在实施例 17~28 和比较例 9~16 中获得的具有粘合层的负极集

电体的表面上，滴下 2ml 浓度为 5ppm 的氢氟酸水溶液，在放置 24 小时后观察该集电体的状态。

⑦ 粘合层与活性物质层的粘合性试验

5 在实施例 17~28 和比较例 9~16 中获得的正极和负极的正极集电体和负极集电体的表面上分别地粘贴粘性胶带，用橡胶辊子将其压贴。从粘贴着该粘性胶带的正极集电体和负极集电体上各自切取 10mm 宽的集电体，从与该 10mm 宽的集电体垂直的上方施加拉力，测定用于把活性物质层拉到剥落时所需的力。另外，用目视法观察该剥离的情况。

10 ⑧ 循环容量维持特性试验

使用在实施例 17~28 和比较例 9~16 中获得的片状电池进行充放电循环试验，这时，在最大充电电压 4.2V，充电电流 0.5A 的条件下充电 2.5 小时，然后按 0.5A 的恒定电流放电直至放电电压降低至 2.75V（最低放电电压）为止，反复进行该充放电循环，测定各次循环的充放电容量并测定当放电容量降低至初期放电容量的 80% 时的循环数。

上述评价试验⑤~评价试验⑧的结果示于表 5 中。应予说明，在表 5 的评价试验⑤一栏中的记号具有如下含义：

20 ◎：十分良好，没有剥离。

○：良好，没有剥离。

△：一部分剥离。

×：完全剥离。

另外，在表 5 的评价试验⑥一栏中的记号具有如下含义：

25 ◎：十分良好，没有腐蚀。

○：良好，没有剥离。

△：一部分腐蚀。

×：腐蚀。

表 5

	评价试验 ⑤		评价试验 ⑥	评价试验 ⑦	评价试验 ⑧
	浸渍于电解液中		抗HF的保 护性能	粘合力 (N)	80%容量时 的循环数 (次)
	增加量 [质量%]	耐剥离性			
实施例17	0.8	◎	◎	12.1	635
实施例18	1.1	◎	◎	11.8	565
实施例19	0.9	◎	◎	12.3	604
实施例20	1.0	◎	◎	11.8	539
实施例21	0.5	◎	○	12.2	346
实施例22	0.7	◎	○	9.0	545
实施例23	1.9	◎	◎	10.8	589
实施例24	2.5	○	◎	10.6	444
实施例25	0.4	◎	◎	12.0	329
实施例26	0.6	◎	◎	11.0	566
实施例27	1.2	○	○	10.0	468
实施例28	1.8	○	○	9.3	375
比较例9	—	—	×	0.5	15
比较例10	83.2	×	△	2.1	135
比较例11	34.8	△	×	3.6	194
比较例12	51.1	△	△	3.7	203
比较例13	25.7	△	△	2.6	178
比较例14	0.9	△	○	5.6	280
比较例15	6.0	△	◎	14	213
比较例16	2.9	△	○	4.8	187

5 ⑤ 粘合层对电解液的耐受性试验

在比较例 10~13 中, 具有粘合层的负极集电体的增加量较大, 可以判断, 这是由于电解液的作用导致形成粘合层的粘结剂发生溶胀的缘故。与此相对照, 在实施例 17~28 中, 尽管在电解液中浸渍了

一周，具有粘合层的负极集电体的增加量也很小，该事实表示对电解液具有耐受性。

⑥ 粘合层抗氟化氢 (HF) 的集电体保护性能试验

5 比较例 9 和 11 的集电体已被 HF 腐蚀。另外，在比较例 10、12 和 13 中，有一部分被腐蚀。与此相对照，实施例 17~28 的集电体不被 HF 腐蚀，可以判断，这是由于粘合层发挥其保护功能的缘故。

⑦ 粘合层与活性物质层的粘合性试验

10 与比较例 9~16 的粘合力相比，在实施例 17~28 中，用于将活性物质层拉开剥离所需施加的力较大。另外，在剥离的情况方面，在比较例 9~16 中，在剥离面内存在不均匀的现象，出现被剥离的部分和未被剥离的部分。与此不同，在实施例 17~28 中，在剥离面内是均匀的，全面地被剥离。

⑧ 循环容量维持特性试验

15 与比较例 9~16 的 80%容量的循环次数相比，实施例 17~28 各自显示出较高的循环次数，可以判断，这是由于对充放电循环的维持特性优良的缘故。

<实施例 29>

20 首先，作为第 1 和第 2 粘结剂的主成分，准备 2g 由 17 质量%的丙烯酸接枝聚合到聚偏氟乙烯上而生成的高分子材料 (Acrylic Acid grafting PolyVinylidene Fluoride, 下文称为 AA-g-PVdF)。向该 AA-g-PVdF 2g 中添加作为溶剂的二甲基乙酰胺 (DiMethyl Acetamide, 下文称为 DMA) 98g，用均化器使其溶解，将所获溶液作为第 1 和第 2 粘结剂材料的溶液。作为是导电性物质，准备 8g 粒径为 1 μ m 的铝作为第 1 导电性物质，另外准备 8g 粒径为 1 μ m 的铜作为第 2 导电性物质，将这两种金属粉末各自分散于 DMA 80g 中，分别配制成第 1 和第 2 分散液。将该第 1 和第 2 分散液各自加入上述粘结剂材料溶液中，分别配制成第 1 和第 2 粘合层浆料。

30 然后，准备厚 20 μ m，宽 250mm 的 Al 箔作为正极集电体，在该 Al 箔上涂布上述配制好的第 1 粘合层浆料，将其干燥，获得具有干燥后的粘合层厚度为 5 μ m 的第 1 粘合层的 Al 箔。另一方面，准备厚 10 μ m、宽 250mm 的 Cu 箔作为负极集电体，在该 Cu 箔上涂布上述配制好的第 2 粘合层浆料，将其干燥，获得具有干燥后的粘合层厚度为 5 μ m 的第

2 粘合层的 Cu 箔。

然后，通过用球磨机将下述表 6 中示出的各成分混合 2 小时，分别配制成正极活性物质层涂覆用浆料、负极活性物质层涂覆用浆料和聚合物电解质层涂覆用浆料。

5

表 6

正极活性物质成分	质量份	负极活性物质成分	质量份	聚合物电解质成分	质量份
LiCoO ₂	90	石墨粉末	90	偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物	17
石墨粉末	6	聚偏氟乙烯	10	碳酸亚丙酯	15
聚偏氟乙烯	4	N-甲基-吡咯烷酮	50	碳酸亚乙酯	30
N-甲基-吡咯烷酮	45			碳酸二乙酯	30
				LiPF ₆	8
				丙酮	80

把所获的正极活性物质层涂覆用浆料涂布在具有粘合层的 Al 箔上，控制正极活性物质层在干燥后的厚度为 80μm，将其干燥，通过压延来形成正极。把所获的负极活性物质层涂覆用浆料涂布在具有粘合层的 Cu 箔上，控制负极活性物质层在干燥后的厚度为 80μm，将其干燥，通过压延来形成负极。将所获的聚合物电解质层涂覆用浆料涂布在厚 25μm、宽 250mm 的剥离纸上，控制电解质层在干燥后的厚度为 50μm，将其干燥，然后将其从剥离纸上剥离，从而形成电解质层片。把分别形成的正极、电解质片和负极顺次地积层，通过将积层物热压粘合来制造片状的电极体。

然后，在该电极体中，把由 Ni 制成的正极导线和负极导线分别焊接到正极集电体和负极集电体上，进而将其收纳于加工成具有开口部的袋状的层压外壳材料中，在减压条件下通过热压粘合将开口部密封，从而制成片状的电池。

<实施例 30>

除了作为第 1 导电性物质的铝和作为第 2 导电性物质的铜的粒径

均为 $0.1\mu\text{m}$ 以外，其余与实施例 29 同样地制造锂离子聚合物二次电池。

<实施例 31>

除了作为第 1 导电性物质的铝和作为第 2 导电性物质的铜的粒径
5 均为 $20\mu\text{m}$ 以外，其余与实施例 29 同样地制造锂离子聚合物二次电池。

<实施例 32>

除了第 1 粘结剂与第 1 导电性物质的质量比（第 1 粘结剂/第 1
10 导电性物质）和第 2 粘结剂与第 2 导电性物质的质量比（第 2 粘结剂
/第 2 导电性物质）均为 13/87 以外，其余与实施例 29 同样地制造锂离子聚合物二次电池。

<实施例 33>

除了第 1 粘结剂与第 1 导电性物质的质量比（第 1 粘结剂/第 1
15 导电性物质）和第 2 粘结剂与第 2 导电性物质的质量比（第 2 粘结剂
/第 2 导电性物质）均为 75/25 以外，其余与实施例 29 同样地制造锂离子聚合物二次电池。

<实施例 34>

除了使用铂作为第 1 导电性物质以外，其余与实施例 29 同样地
制造锂离子聚合物二次电池。

20 <实施例 35>

除了使用镍作为第 2 导电性物质以外，其余与实施例 29 同样地
制造锂离子聚合物二次电池。

<实施例 36>

除了向第 1 和第 2 粘合层中分别添加酸性高分子系分散剂以外，
25 其余与实施例 29 同样地制造锂离子聚合物二次电池。

<实施例 37>

除了向第 1 和第 2 粘合层中分别添加中性高分子系分散剂以外，
其余与实施例 29 同样地制造锂离子聚合物二次电池。

<比较例 17>

30 除了使用比表面积为 $150\text{cm}^2/\text{g}$ 的碳材料粉末作为第 1 和第 2 导电
性物质以外，其余与实施例 29 同样地制造锂离子聚合物二次电池。

<比较例 18>

除了作为第1导电性物质的铝和作为第2导电性物质的铜的粒径均为 $0.05\mu\text{m}$ 以外,其余与实施例29同样地制造锂离子聚合物二次电池。

<比较例19>

5 除了作为第1导电性物质的铝和作为第2导电性物质的铜的粒径均为 $25\mu\text{m}$ 以外,其余与实施例29同样地制造锂离子聚合物二次电池。

<比较例20>

10 除了第1粘结剂与第1导电性物质的质量比(第1粘结剂/第1导电性物质)和第2粘结剂与第2导电性物质的质量比(第2粘结剂/第2导电性物质)均为10/90以外,其余与实施例29同样地制造锂离子聚合物二次电池。

<比较例21>

15 除了第1粘结剂与第1导电性物质的质量比(第1粘结剂/第1导电性物质)和第2粘结剂与第2导电性物质的质量比(第2粘结剂/第2导电性物质)均为80/20以外,其余与实施例29同样地制造锂离子聚合物二次电池。

<比较评价>

20 对于在实施例29~37和比较例17~21获得的电池进行以下的评价试验。

(1) 剥离试验

25 该试验是将片状的电极体切割成 50mm 宽的形状,然后用拉力试验器(オリエンテック制, テンシロンUCT-500)来进行。即,用一对间距为 100mm 的夹头将宽 50mm 的电极体拉住,然后使一个夹头以 300mm/分 的拉伸速度拉伸,测定在电极体断裂时的荷重。以测得的数值作为粘合力。

(2) 输出特性试验

30 当将这些电池各自的放电容量表示为 $1\text{C}[\text{mAh}]$ 的场合,按照 $1/5\text{C}[\text{mA}]$ 表示的电流值进行充电直至电池的端子之间的电压达到 $4.0[\text{V}]$,然后在保持 $4.0[\text{V}]$ 恒定的条件下充电至充电的总时间为5小时,然后放置1小时,接着按照 $3\text{C}[\text{mA}]$ 表示的电流值放电至电压下降至 $2.7[\text{V}]$,测定这时的放电容量。求出在按照以 $3\text{C}[\text{mA}]$ 表示的电流

值放电时获得的放电容量相对于按照以 $1/5C$ [mA] 表示的电流值放电时获得的放电容量的百分比例。

(3) 循环容量维持特性试验

对于各个电池，以其初次的放电容量作为 C_{MAX} ，分别以其放电容量降低至 C_{MAX} 的 80% 时的充放电循环数作为各电池的循环寿命。

按照上述 (1) ~ (3) 的评价试验结果均示于表 7 中。

表 7

	粘合力[N]	输出特性[%]	循环特性[次]
实施例 29	59.2	95.8	851
实施例 30	47	97.4	699
实施例 31	51.2	94.6	893
实施例 32	67	98.7	658
实施例 33	46.2	92.4	994
实施例 34	55.8	97.7	814
实施例 35	58	96.7	772
实施例 36	52.8	97.9	781
实施例 37	57	96.3	732
比较例 17	36.2	90.8	635
比较例 18	40.8	90.2	534
比较例 19	40	87.5	473
比较例 20	25.6	88.5	139
比较例 21	45.8	67.5	758

10

从表 7 可以看出，在第 1 和第 2 粘合层中不使用金属的比较例 17 的电池，根据剥离试验的结果，其粘合力低，因此可以判断为容易剥离。另外，在第 1 和第 2 粘合层中所含的金属的粒径处于本发明的范围之外的比较例 18 和 19 的电池，金属的粒径小，故粒子发生凝聚（比较例 18）；另外，当粒径过大时，由于粒子粗大，使得导电性物质相互间的接触不够好（比较例 19），所以各评价试验的结果均示出低的

15

数值。比较例 20 的电池，粘合力 and 循环特性都非常低，而比较例 21 的电池，其输出特性非常低。与此相对照，与传统的电池相比，实施例 29~37 的电池，显示出优良的粘合性、输出特性和循环特性。

<实施例 38>

5 作为粘结剂，准备平均粒径为 200 μm 的粒状的丙烯酸接枝化聚偏氟乙烯 (Acrylic Acid grafting PolyVinylidene Fluoride, 下文称为 AA-g-PVdF) 2g; 作为溶剂，准备二甲基乙酰胺 (DiMethyl Acetamide, 下文称为 DMA) 98g, 将两者混合。将该混合溶液加热至 85℃, 同时用均化器连续搅拌。对搅拌中的溶液按时取样，将样品涂
10 布于透明的玻璃基板上，控制液膜厚度为 200 μm 左右，用光学显微镜测定聚合物粘结剂粒子 (未溶解粒子) 的平均粒径以及粒径 1 μm 以上的聚合物粘结剂 (未溶解粒子) 的个数。

此处，对粒子粒径的测定，使用等影圆相当直径的定义及其测定方法。也就是说，作为与粒子的投影面积相等的圆的直径来测定粒子的
15 的粒径，其测定方法是利用光学显微镜、电子显微镜、近距离摄影等从分布于平面上的粒子的正上方进行观察，根据该粒子的投影图来决定粒径。然后，以按上述测定方法测得的粒径作为 d，以这些粒子的个数作为 n，通过重复测定然后按下述公式求出其平均粒径 D。

$$20 \quad D = [\sum n d^3 / \sum n]^{1/3}$$

然后，当聚合物粘结剂粒子的平均粒径为 $30 \pm 10 \mu\text{m}$ ，并且粒径在 1 μm 以上的聚合物粘结剂粒子数达到 $20 \pm 10 \text{ 个}/\text{cm}^2$ 时，终止搅拌。以含有该聚合物粘结剂粒子的溶液作为实施例 38 的聚合物溶液。

25 <实施例 39>

准备 1.5g 平均粒径为 200 μm 的粒状 AA-g-PVdF 作为粘结剂，将其与 98g 的 DMA 混合。将该混合溶液加热至 85℃，同时用均化器连续搅拌。待该 AA-g-PVdF 完全溶解后，再向其中添加 0.5g 平均粒径为 100 μm 的粒状 AA-g-PVdF，用均化器再搅拌 5 分钟，获得了含有聚
30 合物粘结剂粒子的聚合物溶液。对所获的溶液取样，将样品涂布于透明玻璃基板上，控制液膜厚度为 200 μm 左右，用光学显微镜测定聚合物粘结剂粒子 (未溶解粒子) 的平均粒径和粒径在 1 μm 以上的聚合

物粘结剂粒子（未溶解粒子）的个数。结果测得，聚合物粘结剂粒子的平均粒径为 $20 \pm 10 \mu\text{m}$ ，粒径在 $1 \mu\text{m}$ 以上的聚合物粘结剂粒子的个数为 20 ± 10 个/ cm^2 。以含有该聚合物粘结剂粒子的溶液作为实施例 39 的聚合物溶液。

5 <实施例 40>

与实施例 38 同样地准备 2g 平均粒径为 $200 \mu\text{m}$ 的 AA-g-PVdF 和 98g DMA，按照与实施例 38 同样的条件将二者连续搅拌。对搅拌中的溶液经常取样，按照与实施例 38 同样的条件利用光学显微镜测定聚合物粘结剂粒子（未溶解粒子）的平均粒径和粒径 $1 \mu\text{m}$ 上的聚合物
10 粘结剂粒子（未溶解粒子）的个数。当聚合物粘结剂粒子的平均粒径成为 $10 \pm 5 \mu\text{m}$ ，并且粒径在 $1 \mu\text{m}$ 以上的聚合物粘结剂的个数成为 10 ± 5 个/ cm^2 时，终止搅拌。以含有该聚合物的粘结剂粒子的溶液作为实施例 40 的聚合物溶液。

<实施例 41>

15 作为粘结剂，准备了 2g 平均粒径为 $200 \mu\text{m}$ 的甲基丙烯酸接枝化聚偏氟乙烯和 98g DMA，按照与实施例 38 同样的条件将二者连续搅拌。对搅拌中的溶液经常取样，按照与实施例 38 同样的条件用光学显微镜测定聚合物粘结剂粒子（未溶解粒子）的平均粒径和粒径在 $1 \mu\text{m}$ 以上的聚合物粒
20 剂粒子的平均粒径成为 $30 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$ ，并且粒径在 $1 \mu\text{m}$ 以上的聚合物粒剂粒子的个数成为 20 ± 10 个/ cm^2 时，终止搅拌。将如此获得的含有聚合物粘结剂粒子的溶液作为实施例 41 的聚合物溶液。

<比较例 22>

与实施例 38 同样地准备 2g 平均粒径 $200 \mu\text{m}$ 的粒状 AA-g-PVdF
25 作为粘结剂，将其与作为溶剂的 98g 的 DMA 混合。将该混合溶液加热至 85°C ，同时使 AA-g-PVdF 完全溶解，并用均化器连续搅拌，当溶液成为完全透明的状态时停止搅拌。对所获的聚合物溶液取样，将样品涂布于透明的玻璃基板上，控制液膜厚度为 $200 \mu\text{m}$ 左右，通过光学显微镜确认，不存在粒径在 $1 \mu\text{m}$ 以上的聚合物粘结剂粒子（未溶解
30 粒子）。将该溶液作为比较例 22 的聚合物溶液。

<比较例 23>

与实施例 39 同样地准备 1.5g 平均粒径为 $200 \mu\text{m}$ 的粒状的 AA-

g-PVdF 作为粘结剂, 将其与 98g 的 DMA 混合。将该混合溶液加热至 85 °C, 同时用均化器连续搅拌。待该 AA-g-PVdF 完全溶解后, 再向其中添加 0.5g 平均粒径 200 μm 的粒状的 AA-g-PVdF, 用均化器再搅拌 1 分钟, 将所获溶液作为聚合物溶液。对所获的溶液取样, 将样品涂布于透明玻璃基板上, 控制液膜厚度为 200 μm 左右, 利用光学显微镜测定聚合物粘结剂粒子 (未溶解粒子) 的平均粒径和粒径在 1 μm 以上的聚合物粘结剂粒子 (未溶解粒子) 的个数。结果测得, 聚合物粘结剂粒子的平均粒径为 $120 \pm 10 \mu\text{m}$, 粒径在 1 μm 以上的聚合物粘结剂粒子的个数为 $80 \pm 10 \text{ 个}/\text{cm}^2$ 。以含有该聚合物粘结剂粒子的溶液作为比较例 23 的聚合物溶液。

<比较例 24>

与实施例 39 同样地准备 1g 平均粒径为 200 μm 的粒状的 AA-g-PVdF 作为粘结剂, 将其与 98g 的 DMA 混合。将该混合溶液加热至 85 °C, 同时用均化器连续搅拌。待该 AA-g-PVdF 完全溶解后, 再向其中添加 1g 平均粒径 100 μm 的粒状的 AA-g-PVdF, 用均化器再搅拌 2 分钟, 将其作为聚合物溶液。对所获的溶液取样, 将样品涂布于透明玻璃基板上, 控制液膜厚度为 200 μm 左右, 用光学显微镜测定聚合物粘结剂粒子 (未溶解粒子) 的平均粒径以及粒径在 1 μm 以上的聚合物粘结剂粒子 (未溶解粒子) 的个数。结果测得, 聚合物粘结剂粒子的平均粒径为 $60 \pm 10 \mu\text{m}$, 粒径在 1 μm 以上的聚合物粘结剂粒子的个数为 $150 \pm 10 \text{ 个}/\text{cm}^2$ 。把含有该聚合物粘结剂粒子的溶液作为比较例 24 的聚合物溶液。

<比较例 25>

与实施例 41 同样地把作为粘结剂的平均粒径为 200 μm 的粒状甲基丙烯酸接枝化聚偏氟乙烯 2g 与 98g 的 DMA 混合, 将该混合溶液加热至 85 °C, 同时用均化器搅拌直至聚四氟乙烯完全溶解。对所获的聚合物溶液取样, 将样品涂布于透明玻璃基板上, 控制液膜厚度为 200 μm 左右, 使用光学显微镜确认了不存在粒径在 1 μm 以上的聚合物粘结剂粒子 (未溶解粒子)。将该溶液作为比较例 25 的聚合物溶液。

<比较试验和评价>

①对铜箔和铝箔的粘接性试验

首先, 把在实施例 38 ~ 41 和比较例 22 ~ 25 中获得的聚合物溶液

分别地均匀涂布在宽 30mm、长 200mm、厚 14 μm 的经过表面脱脂的 Cu 箔上，然后在其上面粘贴宽 10mm、长 100mm、厚 20 μm 的经过表面脱脂的铝箔，如此制成了粘接性试验用剥离试样。用干燥机将制成的试样在大气中于 80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 5 天。然后将该干燥的试样用剥离试验器进行

5 对 Cu 箔和 Al 箔的粘接剂的评价。剥离试验方法是在测定时，将试样的 Cu 箔侧固定在试验台上，从粘接在 Cu 箔上的 Al 箔的垂直上方以 100mm/分的速度将 Al 箔向上拉，测定用于把 Al 箔从 Cu 箔上剥离所需的力（剥离强度）。应予说明，在把使用实施例 38 的聚合物溶液涂布的铜箔干燥之后拍摄的粘接剂粒子的电子显微照片示于图 10

10 中。

②在用于电池的粘合层的场合，对电池的循环容量维持特性试验首先，向在实施例 38~41 和比较例 22~25 中获得的聚合物溶液 100g 中，加入比表面积为 150 m^2/g 的石墨粉末 8g 和 DMA 80g，搅拌，配制成粘合层的浆料。然后，准备作为正极集电体的厚度 20 μm 、宽

15 250mm 的 Al 箔，用刮刀涂布法在该 Al 箔上涂布上述配制好的粘合层浆料，将其干燥，控制干燥后的粘合层厚度在 $20 \pm 1 \mu\text{m}$ 的范围内。另外，准备作为负极集电体的厚度为 14 μm 、宽 250mm 的 Cu 箔，用刮刀涂布法在该 Cu 箔表面上涂布上述配制好的粘合层浆料，将其干燥，控制干燥后的粘合层厚度在 $20 \pm 1 \mu\text{m}$ 的范围内。然后，用球磨机把

20 下述表 8 示出的各种成分混合 2 小时，分别配制成正极活性物质层涂覆用浆料、负极活性物质层涂覆用浆料和电解质层涂覆用浆料。

表 8

	涂覆用浆料成分	质量份
正极活性物质层	LiCoO ₂	90
	石墨粉末	6
	PVdF	4
	N-甲基吡咯烷酮	45
负极活性物质层	石墨粉末	90
	PVdF	10
	N-甲基吡咯烷酮	50
电解质层	偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物	17
	碳酸亚丙酯	15
	碳酸亚乙酯	30
	碳酸二乙酯	30
	LiPF ₆	8
	丙酮	80

- 将所获的正极活性物质层涂覆用浆料用刮刀涂布法涂布在具有
- 5 粘合层的 Al 箔表面上，将其干燥，控制正极活性物质层在干燥后的厚度为 80 μm，通过压延形成正极。同样，将所获的负极活性物质层涂覆用浆料用刮刀涂布法涂布在具有粘合层的 Cu 箔表面上，将其干燥，控制负极活性物质层的干燥后的厚度为 80 μm，通过压延形成负极。进而，用刮刀涂布法分别在正极和负极上涂布电解质层涂覆用浆料，控制其干燥后的厚度为 50 μm，将具有电解质层的正极和负极积层并通过热压粘合制成了片状的电极体。在制成的电极体上把由 Ni 制成的正极导线和负极导线分别焊接到正极集电体和负极集电体上，然后将其收纳于加工成具有开口部的袋状的层压式壳体材料中，在减压条件下将开口部通过热压粘合密封，制成片状电池。
- 10
- 15 然后，对所获的片状电池进行在最大充电电压 4V、充电电流 0.5A 的条件下进行 2.5 小时的充电的充电工序，和在 0.5A 恒定电流下放电至放电电压降低至预定为最低放电电压的 2.75V 为止的放电工序，

以上述的充电工序和放电工序作为 1 个循环，反复进行该充放电循环，分别测定各次循环的充放电容量并测定放电容量降低至初期放电容量的 80%的循环次数。

5 ③在电池的粘合层中使用的场合，粘合层对集电体的粘合性试验
首先，使用在实施例 38~41 和比较例 22~25 中获得的聚合物溶
液，分别制造与上述评价试验②的片状电池同样的片状电池。然后使
用该电池在 70℃的环境中按照与上述评价试验②同样的条件进行 100
次充放电循环。然后把进行了 100 次充放电循环的片状电池的外壳除
去，把电池的正极和负极剥开以将其分离，用镊子把已分离的正极
10 的粘合层和负极粘合层夹住并揭开，这时观察粘合层是否从集电体上
剥离。

在上述评价试验①~④中获得的评价结果均示于表 9 中。应予说明，表 9 的评价试验③一样中的记号具有如下含义。

- 15 ◎：粘合层与集电体的粘合十分良好，没有剥离。
○：粘合层部分地从集电体上剥离。
×：粘合层完全从集电体上剥离。

表 9

	评价试验②	评价试验③	评价试验④	
	粘接的Cu、Al 的剥离强度 [N/cm]	电池的80% 容量的循环 数(次)	100次循环后，粘合层与 集电体的粘合性	
			正极集电体	负极集电体
实施例38	20.58	680	◎	◎
实施例39	19.60	675	◎	◎
实施例40	18.62	657	◎	◎
实施例41	19.70	648	◎	○
比较例22	15.68	523	◎	◎
比较例23	13.72	506	◎	◎
比较例24	13.72	459	◎	○
比较例25	15.29	495	◎	○

从表 9 可以看出, 在评价试验①的对 Cu 箔和 Al 箔的粘接性试验中, 在使用实施例 38~41 的聚合物溶液将 Al 箔粘接在 Cu 箔上的情况下, 将该 Al 箔从 Cu 箔上剥离的剥离强度全部都在 18.6 N/cm 以上。与此相对照, 使用比较例 22~25 的聚合物溶液时的剥离强度分别比
5 实施例 38~41 的剥离强度低 4.41~5.88 N/cm。可以认为, 这是由于
是否存在粒子状聚合物粘结剂引起的, 其原因是由于存在这些粒子状的
聚合物粘结剂而使粘接性得以提高的缘故。另外, 在评价试验②的
循环容量维持特性试验中, 与使用比较例 22~25 的聚合物溶液的
10 电池的 80%容量的循环数相比, 使用实施例 38~41 的聚合物粘结剂的
电池的 80%容量的循环数分别显示出高的循环数。可以认为, 这是由于,
实施例 38~41 的聚合物粘结剂的粘接特性优良, 在电解液中的耐久
性好, 从而提高了循环容量的维持特性。

另外, 在聚合物溶液中存在的粒子的平均粒径为 1~100 μm 的
粒子数在 100 个/ cm^2 以下的实施例 38~40, 与平均粒径超过 100 μm 或
15 者平均粒径 1 μm 以上的粒子数超过 100 个/ cm^2 的比较例 23 和 24 相
比, 均显示出较高的循环数。

进而, 在评价试验③的粘合层与集电体的粘合性试验中, 实施例
38 和 39 以及比较例 22 和 23 均显示出同样高水平的粘合性。另一方
面, 在将实施例 38~40 与实施例 41 相比时可以看出, 在使用甲基丙
20 烯酸接枝化聚偏氟乙烯作为粘结剂时, 其粘接特性要比使用 AA-g-
PVdF 时的粘接特性差。然而, 使用粘合特性较差的甲基丙烯酸接枝化
聚偏氟乙烯作为聚合物粘结剂, 并且其聚合物粘结剂的一部分以粒子
状态存在于粘合层中的实施例 41, 与该聚合物粘结剂在完全溶解的状
态下使用的比较例 25 相比, 虽然在 100 次循环后, 其粘合层与集电
25 体的粘合性 (③的评价试验) 几乎没有差别, 但是在评价试验① (粘
接的 Cu、Al 的剥离强度) 和评价试验② (电池的 80%容量时的循环数)
(这些实验均是以广义的粘合性作为尺度) 中, 聚合物粘结剂的一部
分以粒子状态存在于粘合层中的实施例 41, 与该聚合物粘结剂在完全
溶解的状态下使用的比较例 25 相比, 广义的粘合性获得了改善, 因
30 此可以判断, 其电池特性可以提高。

工业实用性

按照本发明的第1技术方案，在锂离子聚合物二次电池中，在正极集电体与正极活性物质层之间具有第1粘合层，以及在负极集电体与负极活性物质层之间具有第2粘合层，第1和第2粘合层均含有第3
5 粘结剂和导电性物质的双方，该第3粘结剂是改性的高分子化合物，它是利用改性物质将第1粘结剂或第2粘结剂中含有的高分子化合物中的任一方或双方，或者含有以该（这些）高分子化合物中的任何重复单元作为重复单元的高分子化合物进行改性而获得的，因此，基于第1粘结剂或第2粘结剂的改性高分子，与正极活性物质层或负极活性物质层的粘合力均较强，而又由于它是经过改性的，因此它与集电体的粘
10 合性要比使用传统粘结剂时有大幅度的提高。结果，可以抑制活性物质层从集电体上剥离，并可以大幅度地提高集电体与活性物质层的导电性，因此，循环容量的维持特性也可以提高。另外，由于电解液难以渗入改性的高分子化合物中，因此，粘合层对电解液中的有机溶剂是稳定的，因而其长期保存性优良。即使在电池内产生氢氟酸等强酸的场合，也会由于改性高分子化合物成为保护层而能够抑制集电体的腐
15 蚀。根据本发明的第1技术方案，可以提供这样优良的锂离子聚合物二次电池，因此具有工业实用性。

按照本发明的第2技术方案，在锂离子聚合物二次电池中，在正极集电体与正极活性物质层之间具有第1粘合层，在负极集电体与负极活性物质层之间具有第2粘合层，第1和第2粘合层均含有第3
20 粘结剂与导电性物质的双方，由于该第3粘结剂含有利用改性物质将含氟的高分子化合物改性而获得的高分子化合物，因此，各粘合层与正极集电体或负极集电体的粘合力均较强，而又由于它是经过改性的，因此它与集电体的粘
25 合性要比使用传统的粘结剂时有大幅度的提高。结果，可以抑制活性物质层从集电体上的剥离，而且集电体与活性物质层的导电性大幅度地提高，因此，循环容量的维持特性也可以提高。另外，由于电解液难以渗入改性的高分子化合物中，因此，粘合层对电解液中的有机溶剂是稳定的，因而其长期保存性优良。即使在电池内产生氢氟酸等强酸的场合，也会由于改性高分子化合物成为保护层而能够抑制集电体的腐
30 蚀。根据本发明的第1技术方案，可以提供这样优良的锂离子聚合物二次电池，因此具有工业实用性。

按照本发明的第3技术方案，可以提供用于合成适用于上述第1和第2粘合层的第3粘结剂的合成方法。因此，本发明的第3技术方

案具有工业实用性。

本发明的第 3 和第 4 技术方案的锂离子聚合物二次电池是对下述锂离子聚合物二次电池的改良，该锂离子聚合物电池具备正极、负极和聚合物电解质层，所说正极通过在正极集电体层的表面上形成含有正极用粘结剂和正极活性物质的正极活性物质层而构成，所说负极通过在负极集电体层的表面上形成含有负极用粘结剂和负极活性物质的负极活性物质层而构成，而所说的聚合物电解质层则夹持在正极的正极活性物质层表面与负极的负极活性物质层表面之间；在正极集电体层与正极活性物质层之间夹持着含有第 1 粘结剂和第 1 导电性物质的第 1 粘合层；在负极集电体层与负极活性物质层之间夹持着含有第 2 粘结剂和第 2 导电性物质的第 2 粘合层；第 1 粘结剂的主成分是正极用粘结剂的主成分，第 2 粘结剂的主成分是负极用粘结剂的主成分。在该经过改良的锂离子聚合物二次电池中，由于使用粒径 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 的金属或部分金属氧化物作为在第 1 和第 2 粘合层中所含的导电性物质，因此，与传统上作为导电性物质使用的碳材料相比，金属或部分金属氧化物的电子传导性较好，因此，只要少量地添加便能形成具良好电子传导性能的粘合层。这时，由于在电池内部产生的直流电阻成分减少，因此可以制成具有良好输出特性（速率特性）的电池。另外，由于只要少量地添加便能获得良好的电子传导性，因此在粘合层中的粘结剂材料的体积比可以大幅度地增加，活性物质层及集电体与粘结剂材料的接触面积也随之增加，因此可以获得较高的粘合力。进而，通过将第 1 和第 2 粘合层中所含的粘合剂与导电性物质的质量比分别限定在规定的范围内，可以获得良好的粘合性和电子传导性。

结果，可以防止由于在卷曲和弯折、外部冲击和充放电时活性物质层的膨胀收缩所引起的活性物质层从集电体的剥离，因此可以获得良好的充放电循环特性（长寿命化）。因此，本发明的第 4 技术方案具有工业实用性。

按照本发明的第 5 技术方案，通过具有聚合物粘结剂的粘合层来在集电体的一侧或两侧表面上设置活性物质层的二次电池用电极，其聚合物粘结剂的一部分以粒子状态存在于粘合层中，由于该粒子状聚合物粘结剂的平均体积粒径为 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ ，因此存在于粘合层中的粒子状聚合物粘结剂与以粒子状态存在的导电性物质一起存在于集电

体与粘合层的界面处，以及活性物质与粘合层的界面处，因此可以提高其粘合性。另一方面，在没有粒子状聚合物粘结剂存在的集电体与粘合层的界面处以及在活性物质层与粘合层的界面处，有导电性物质存在，而由于这种导电性物质的存在而使得在该界面处的电子供给和接受能够顺利地进行，故能维持低的电阻。

5 在此情况下，如果以氟系树脂作为聚合物粘结剂的主成分，就可以获得对电解液的耐久性优良的二次电池用电极，如果聚合物粘结剂是通过以丙烯酸或甲基丙烯酸作为单体接枝聚合到聚偏氟乙烯上而形成的接枝聚合物，则可以获得与集电体具有良好粘合性的二次电池用电极。另外，如果在与粘合层中的粘合层表面平行的截面上的粒子状聚合物粘结剂的面积密度为 $1 \sim 100$ 个/cm²，则可以使得在集电体与粘合层的界面处以及在活性物质层与粘合层的界面处的粒子状聚合物粘结剂的分布变得均匀，从而能够确保在该界面上的粘合性和导电性双方。另外，使用该二次电池用电极的二次电池（本发明的第 6 技术方案）可以提高循环容量的维持特性。

10 因此，本发明的第 5 和第 6 技术方案均具有工业实用性。

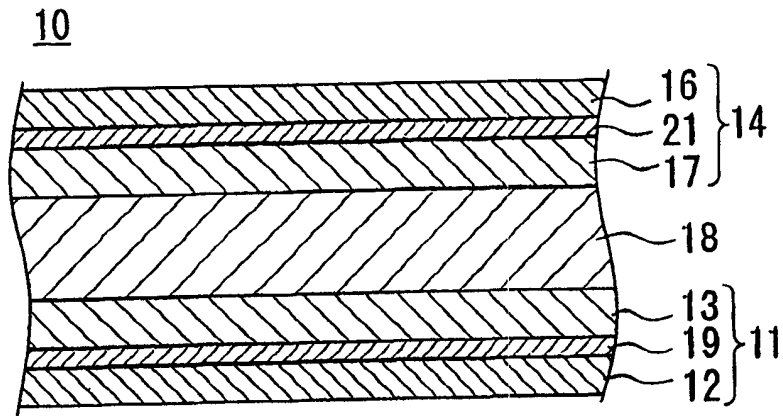


图 1

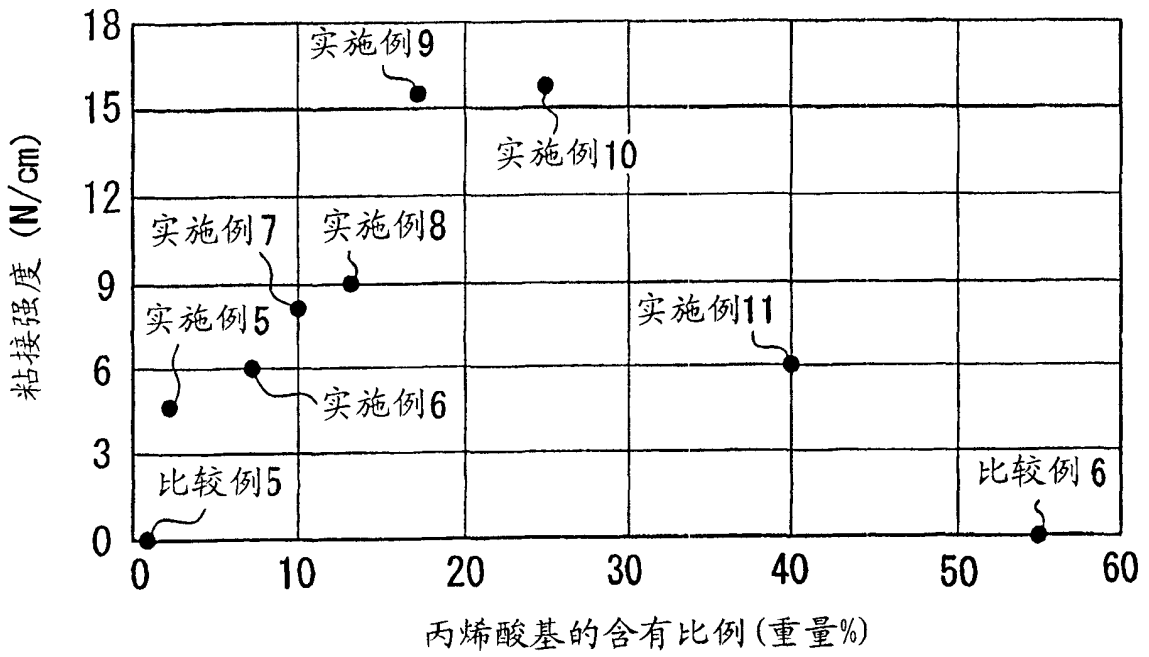


图 2

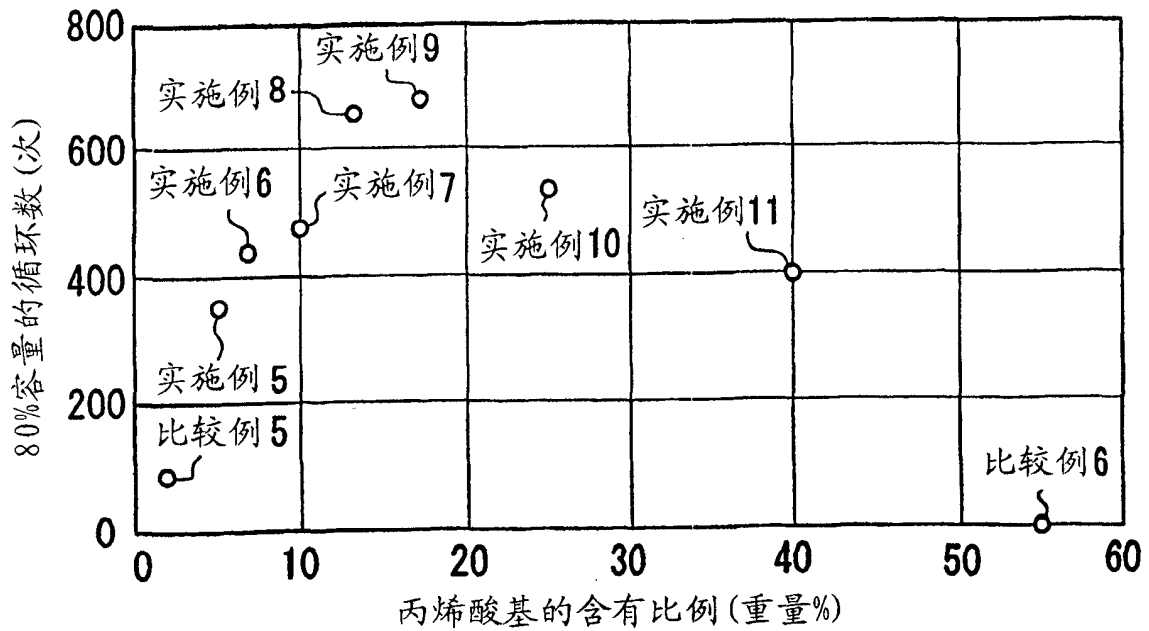


图 3

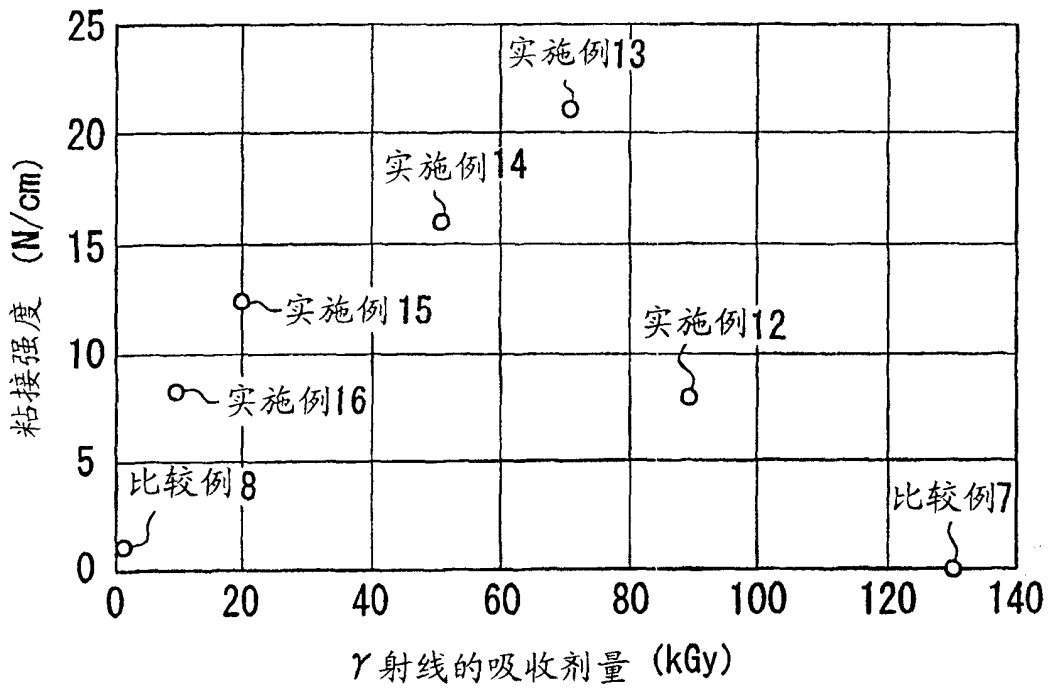


图 4

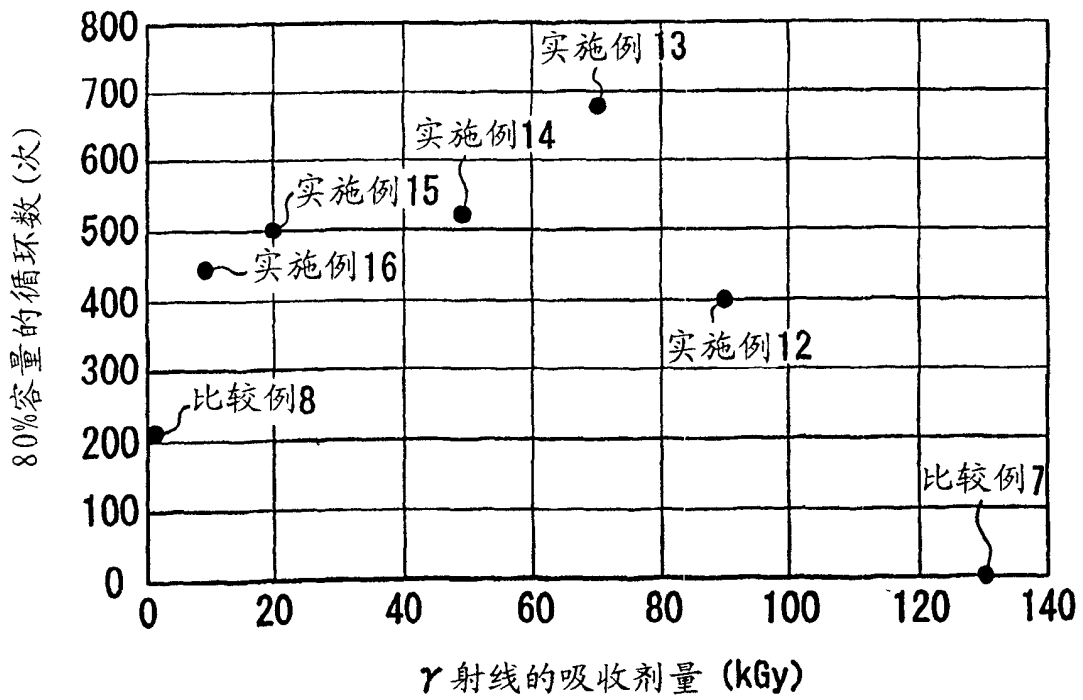


图 5

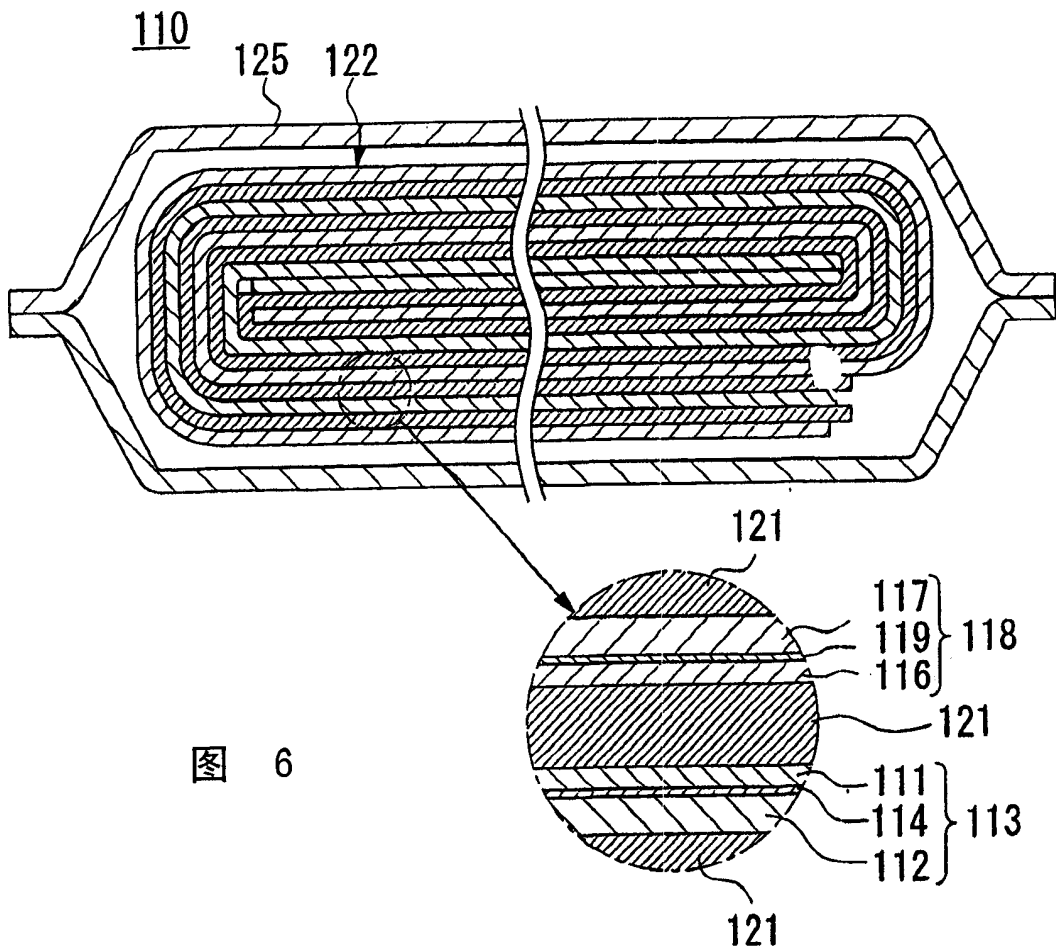


图 6

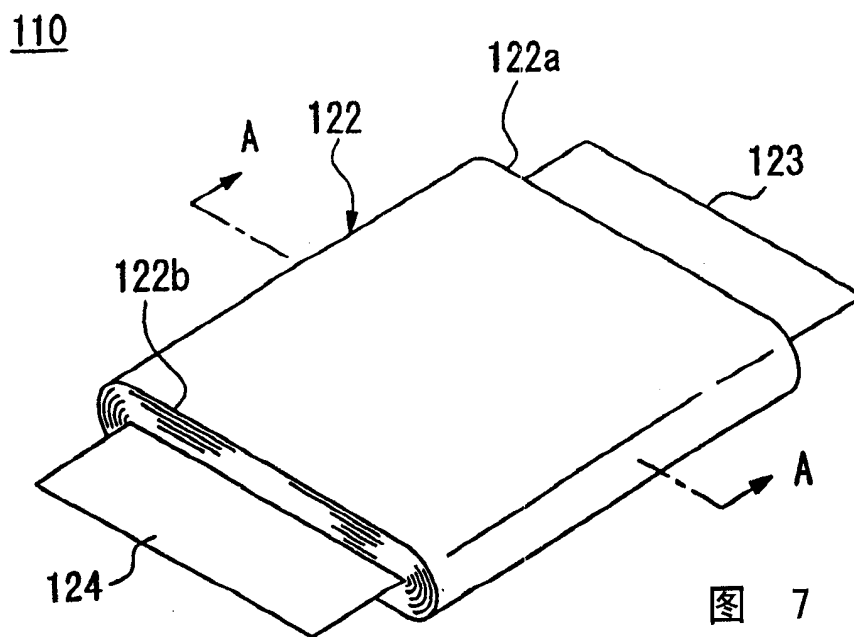


图 7

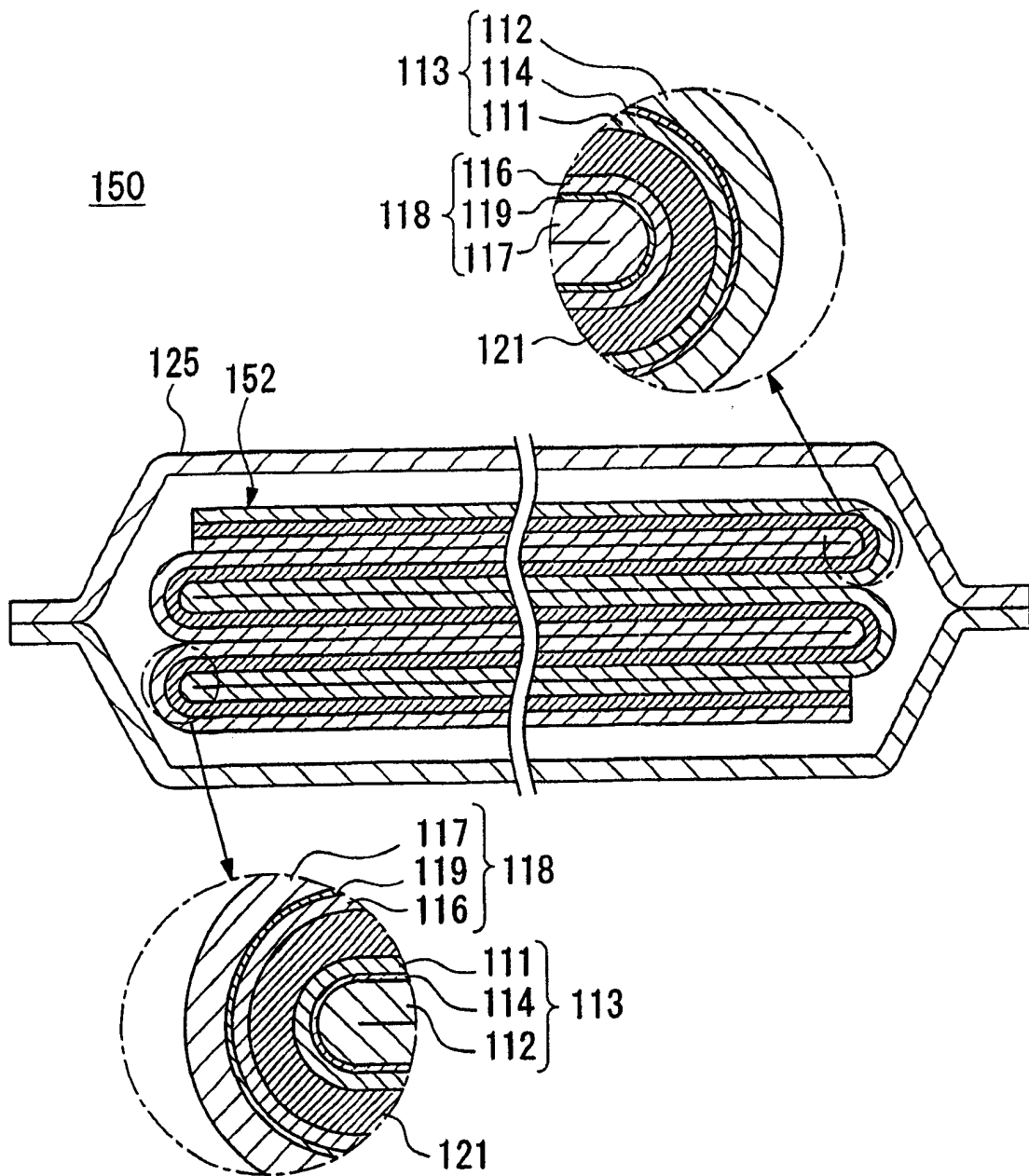


图 8

150

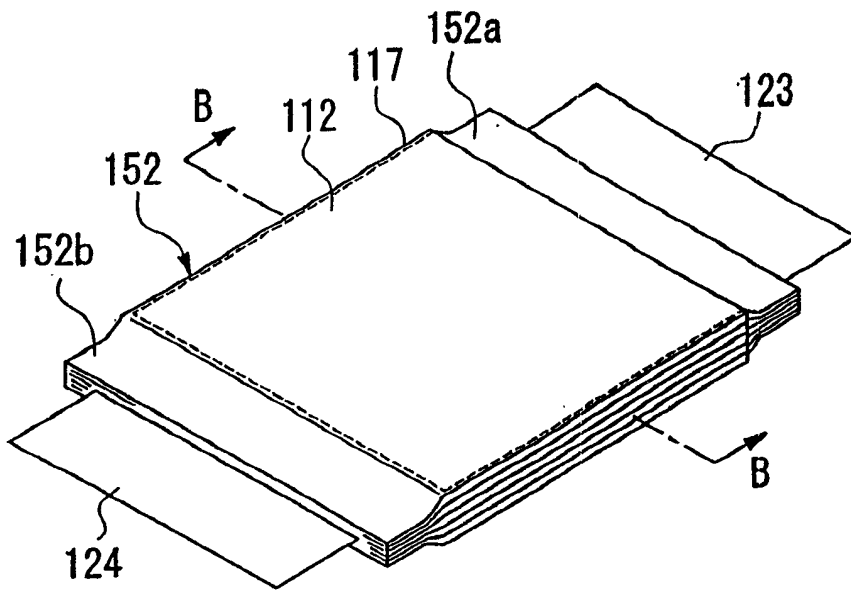


图 9

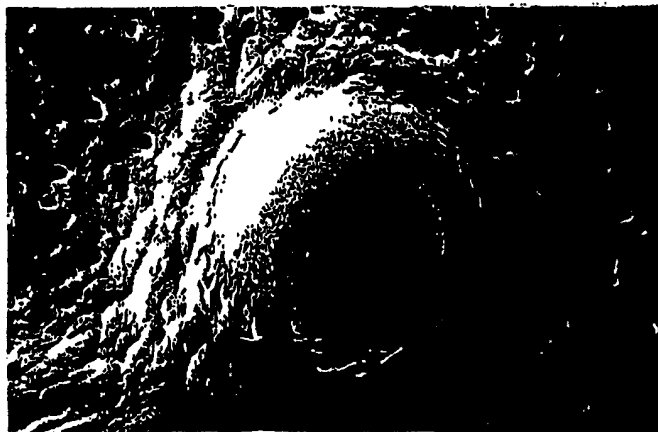


图 10