



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102341948 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 01

(21) 申请号 201080010471. 0

(22) 申请日 2010. 01. 28

(30) 优先权数据

2009-051557 2009. 03. 05 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 09. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/051083 2010. 01. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02010/100979 JA 2010. 09. 10

(71) 申请人 日产自动车株式会社

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 保坂贤司 小比贺基治

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所 (普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

H01M 10/0585(2006. 01)

H01M 2/16(2006. 01)

H01M 2/20(2006. 01)

H01M 4/66(2006. 01)

H01M 10/052(2006. 01)

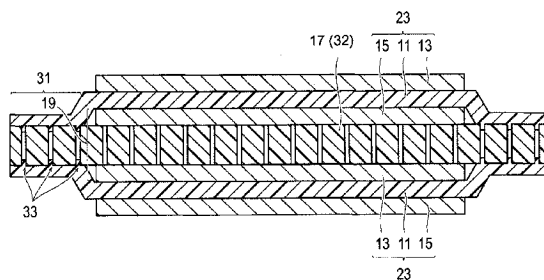
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 5 页

(54) 发明名称

双极型二次电池及其生产方法

(57) 摘要

提供一种双极型二次电池,所述双极型二次电池包括第一双极型电极和第二双极型电极以及隔膜。所述第一双极型电极和第二双极型电极设置有集电体、在集电体的一面上形成的正极活性物质层和在集电体的另一面上形成的负极活性物质层,所述集电体形成有导电性树脂层,所述导电性树脂层包括第一树脂,所述第一树脂作为基材。所述隔膜设置在第一双极型电极和第二双极型电极之间并包括作为基材的第二树脂,其保持电解质从而形成电解质层。所述双极型二次电池包括电池元件,所述电池元件设置有由第一双极型电极的正极活性物质层、电解质层和第二双极型电极的负极活性物质层组成的电池层。所述第一树脂的熔点不大于所述第二树脂的熔点。所述第一双极型电极和第二双极型电极的集电体的周缘部熔接至所述隔膜的周缘部,从而密封所述电池层的外周部。



1. 一种双极型二次电池,其包括:电池元件,所述电池元件包括:

第一双极型电极和第二双极型电极,各所述第一双极型电极和所述第二双极型电极具有形成有导电性树脂层的集电体、在所述集电体的一侧上形成的正极活性物质层和在所述集电体的另一侧上形成的负极活性物质层,所述导电性树脂层包含第一树脂作为基材;和

隔膜,所述隔膜设置在所述第一双极型电极和所述第二双极型电极之间并且其中保持电解质材料以形成电解质层,所述隔膜包含第二树脂作为基材;

所述第一双极型电极的所述正极活性物质层、所述电解质层和所述第二双极型电极的所述负极活性物质层构成单元电池,

其中所述第一树脂的熔点低于或等于所述第二树脂的熔点;以及

其中所述第一双极型电极和所述第二双极型电极的集电体的周缘部和所述隔膜的周缘部熔合在一起,从而由此密封所述单元电池的外周部。

2. 根据权利要求1所述的双极型二次电池,其中所述第一树脂包含聚乙烯或聚丙烯;和其中所述第二树脂包含选自由聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚醚腈、聚酰亚胺、聚酰胺和聚偏氟乙烯组成的组的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的双极型二次电池,其中所述第二树脂是热固性树脂。

4. 根据权利要求1所述的双极型二次电池,其中所述导电性树脂层包含导电性填料;和其中所述导电性填料的粒径大于所述隔膜的孔径。

5. 根据权利要求1所述的双极型二次电池,其中所述双极型二次电池是锂离子二次电池。

6. 一种双极型二次电池,其包括:电池元件,所述电池元件包括:

第一双极型电极和第二双极型电极,各所述第一双极型电极和所述第二双极型电极具有形成有导电性树脂层的集电体、在所述集电体的一侧上形成的正极活性物质层和在所述集电体的另一侧上形成的负极活性物质层,所述导电性树脂层包含第一树脂作为基材;和

隔膜,所述隔膜设置在所述第一双极型电极和所述第二双极型电极之间并且其中保持电解质材料以形成电解质层,所述隔膜包含第二树脂作为基材;

所述第一双极型电极的所述正极活性物质层、所述电解质层和所述第二双极型电极的所述负极活性物质层构成单元电池,

其中所述第一双极型电极和所述第二双极型电极的集电体的周缘部的第一树脂和所述隔膜的周缘部的第二树脂通过分子间力结合在一起,从而由此密封所述单元电池的外周部。

7. 根据权利要求6所述的双极型二次电池,其中所述第一树脂的熔点低于或等于所述第二树脂的熔点。

8. 一种双极型二次电池的生产方法,其包括:

制备第一双极型电极和第二双极型电极,各所述第一双极型电极和所述第二双极型电极具有形成有导电性树脂层的集电体、在所述集电体的一侧上形成的正极活性物质层和在所述集电体的另一侧上形成的负极活性物质层;

制备包含树脂作为基材的隔膜;

以所述第一双极型电极的正极活性物质层隔着所述隔膜面向所述第二双极型电极的负极活性物质层的方式,将所述第一和第二双极型电极层压在所述隔膜上;

将电解质材料注入所述隔膜从而形成电解质层,以致所述第一双极型电极的正极活性物质层、所述电解质层和所述第二双极型电极的负极活性物质层构成单元电池;和

将所述单元电池的外周部热压,由此将所述第一双极型电极和所述第二双极型电极的集电体的周缘部熔合至所述隔膜的周缘部。

9. 根据权利要求8所述的双极型二次电池的生产方法,其中所述热压包括热压除所述单元电池的外周部的一边以外的所有边,从而将所述第一双极型电极和所述第二双极型电极的集电体的周缘部和所述隔膜的周缘部的对应部分熔合在一起。

10. 根据权利要求9所述的双极型二次电池的生产方法,其中所述热压包括:在将所述电解质材料注入所述隔膜之后,将所述单元电池的外周部的一边热压从而将所述第一双极型电极和所述第二双极型电极的集电体的周缘部和所述隔膜的周缘部的剩余部分熔合在一起。

## 双极型二次电池及其生产方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及双极型二次电池及其生产方法,在所述双极型二次电池中用于防止电解液从单元电池泄漏的密封部分具有良好的密封耐久性。

### 背景技术

[0002] 近年来,从环境保护和改进燃料效率的观点,已经制售和持续开发了混合电动车(HEV)、电动车(EV)和燃料电池车。在这些所谓的电动车中必需利用可充电/可放电的电源。作为此类电源,使用二次电池例如锂离子电池和镍氢(nickel metal hydride)电池以及双电层电容器。特别地,锂离子电池由于高能量密度和高的对于重复充电/放电循环的耐久性,因此适合用于电动车。已经就锂离子电池作出各种开发。对于用作车辆中的发动机驱动电源,为了确保高能量输出,必要的是串联连接多个二次电池。

[0003] 然而,当电池经由连接器彼此连接时,由于连接器的电阻导致电池的能量输出降低。另外,就空间效率而言,具有连接器的电池是不利的。即,连接器的使用导致电池输出密度和能量密度的劣化。

[0004] 作为解决这些问题的方案,已经开发了双极型二次电池如双极型锂离子二次电池。所述双极型二次电池具有包括多个隔着电解质层和隔膜层压在一起的双极型电极的电池元件,各个双极型电极具有集电体、在集电体的一侧上形成的正极活性物质层和在集电体的另一侧上形成的负极活性物质层。也可以说,正极活性物质层、电解质层和负极活性物质层构成一个单元电池,以致双极型二次电池具有多个隔着集电体串联连接的单元电池。

[0005] 在使用包含电解液如液体电解质或高分子凝胶电解质的电解质材料的情况下,在双极型二次电池中,产生电解液从单元电池泄漏的问题,并且当与其它单元电池的电解液接触时导致液接(liquid junction)。为了避免该问题,专利文献1公开了一种双极型二次电池,其中由高分子材料如氟树脂橡胶、丁基橡胶或硅橡胶形成的密封构件设置在单元电池周围从而密封单元电池并且防止单元电池之间的液接。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:

[0009] 日本特开专利公布:H 09-232003

### 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 为了改进双极型二次电池的每单位质量的输出密度,期望集电体由更轻质材料形成。因此,已经提议将含导电性填料的树脂材料和导电性高分子材料作为代替常规的金属箔的集电体材料。

[0012] 在使用包含树脂作为基材的集电体的情况下,有必要设置上述密封构件作为密封单元电池用密封手段。尽管将集电体和密封构件热熔合在一起,但在集电体的表面和密封

构件的表面之间也存在界面。此类集电体和密封构件之间界面的存在使得在重复的电池充电/放电循环期间集电体和密封构件的接合面(joint surface)可能彼此分离。这导致电池不能获得期望的密封耐久性的问题。

#### [0013] 用于解决问题的方案

[0014] 考虑到上述情况作出本发明。因此本发明的目的是提供一种双极型二次电池,其中密封单元电池用密封手段显示良好的密封耐久性。

[0015] 为了解决上述问题,本发明人已经进行了广泛研究。在研究过程中,本发明人改变了单独设置密封构件以密封单元电池的常规观念并提出了通过将集电体接合在一起形成密封部的新想法。接着本发明人发现,与通过设置常规的密封构件相比,通过将一对相对的集电体热熔合至在其间设置的隔膜,可以实现明显更高水平的密封耐久性。本发明是基于这样的发现。

[0016] 即,根据本发明的一个方面,提供一种双极型二次电池,其包括电池元件,所述电池元件包括:第一双极型电极和第二双极型电极,各所述第一双极型电极和所述第二双极型电极具有形成有导电性树脂层的集电体、在所述集电体的一侧上形成的正极活性物质层和在所述集电体的另一侧上形成的负极活性物质层,所述导电性树脂层包含第一树脂作为基材;和隔膜,所述隔膜设置在所述第一双极型电极和所述第二双极型电极之间并且其中保持电解质材料以形成电解质层,所述隔膜包含第二树脂作为基材;所述第一双极型电极的所述正极活性物质层、所述电解质层和所述第二双极型电极的所述负极活性物质层构成单元电池,其中所述第一树脂的熔点低于或等于所述第二树脂的熔点;以及其中所述第一双极型电极和所述第二双极型电极的集电体的周缘部和所述隔膜的周缘部熔合在一起,从而由此密封所述单元电池的外周部。

[0017] 根据本发明的另一个方面,提供一种双极型二次电池,其包括电池元件,所述电池元件包括:第一双极型电极和第二双极型电极,各所述第一双极型电极和所述第二双极型电极具有形成有导电性树脂层的集电体、在所述集电体的一侧上形成的正极活性物质层和在所述集电体的另一侧上形成的负极活性物质层,所述导电性树脂层包含第一树脂作为基材;和隔膜,所述隔膜设置在所述第一双极型电极和所述第二双极型电极之间并且其中保持电解质材料以形成电解质层,所述隔膜包含第二树脂作为基材;所述第一双极型电极的所述正极活性物质层、所述电解质层和所述第二双极型电极的所述负极活性物质层构成单元电池,其中所述第一双极型电极和所述第二双极型电极的集电体的周缘部的第一树脂和所述隔膜的周缘部的第二树脂通过分子间力结合在一起,从而由此密封单元电池的外周部。

[0018] 根据本发明的又一个方面,提供一种双极型二次电池的生产方法,其包括:制备第一双极型电极和第二双极型电极,各所述第一双极型电极和所述第二双极型电极具有形成有导电性树脂层的集电体、在所述集电体的一侧上形成的正极活性物质层和在所述集电体的另一侧上形成的负极活性物质层;制备包含树脂作为基材的隔膜;以所述第一双极型电极的正极活性物质层隔着所述隔膜面向所述第二双极型电极的负极活性物质层的方式,将所述第一和第二双极型电极层压在所述隔膜上;将电解质材料注入所述隔膜从而形成电解质层,以致所述第一双极型电极的正极活性物质层、所述电解质层和所述第二双极型电极的负极活性物质层构成单元电池;和将所述单元电池的外周部热压,由此将所述第一双极

型电极和所述第二双极型电极的集电体的周缘部熔合至所述隔膜的周缘部。

### 附图说明

[0019] 图 1 是根据本发明的一个实施方案的双极型二次电池的示意性截面图。

[0020] 图 2 是根据本发明的一个实施方案的双极型二次电池的单元电池密封手段的示意性截面图。

[0021] 图 3 是根据本发明的一个实施方案的电池组的平面图。

[0022] 图 4 是根据本发明的一个实施方案的电池组的正视图。

[0023] 图 5 是根据本发明的一个实施方案的电池组的侧视图。

[0024] 图 6 是根据本发明的一个实施方案的具有安装在其上的电池组的机动车的示意图。

[0025] 图 7 是示出实施例 1 的双极型二次电池中热密封部截面的电子显微镜图。

### 具体实施方式

[0026] 以下将参考附图详细描述本发明的示例性实施方案。在此应当注意的是,本发明的范围基于权利要求限定并且不限于以下实施方案。在附图中,相同的部分通过相同的附图标记表示以省略重复说明。另外,为了说明的目的,在附图中可以将各个部分和部的尺寸放大并且可以不同于实际尺寸。

[0027] [双极型二次电池]

[0028] 图 1 是示出根据本发明一个实施方案的双极型二次电池整体结构的示意性截面图。图 2 是双极型二次电池 10 的局部放大截面图。双极型二次电池 10 具有基本上矩形的电池元件 21,所述电池元件 21 实际进行充电/放电反应,并且被密封在层压膜 29 的电池封装体 (battery package) 中。

[0029] 电池元件 21 包括多个双极型电极 23 和多个隔膜 32,所述多个双极型电极 23 各自具有集电体 11、电连接至集电体 11 一侧的正极活性物质层 13 和电连接至集电体 11 另一侧的负极活性物质层 15,所述多个隔膜 32 各自在其平面中央部保持电解质材料以形成电解质层 17。在本实施方案中,集电体 11 具有包含第一树脂作为基材的导电性树脂层;和隔膜 32 包含第二树脂作为基材。(这些结构部分的细节稍后说明。)

[0030] 双极型电极 23 和隔膜 32 以任一双极型电极 23 的正极活性物质层 13 面向与前述任一双极型电极 23 相邻的任一其它双极型电极 23 的负极活性物质层 15 这样的方式隔着电解质层 17 交替地彼此层压。即,电解质层 17 设置在任一双极型电极 23 的正极活性物质层 13 和与前述任一双极型电极 23 相邻的任一其它双极型电极 23 的负极活性物质层 15 之间。这些相邻地配置的正极活性物质层 13、电解质层 17 和负极活性物质层 15 构成一个单元电池 19。因此可以说双极型二次电池 10 具有单元电池 19 的层压结构。最外层集电体 11a 作为电池元件 21 的正极侧最外层配置。正极活性物质层 13 仅在最外层集电体 11a 的一侧上形成。另外,最外层集电体 11b 作为电池元件 21 的负极侧最外层配置。负极活性物质层 15 仅在最外层集电体 11b 的一侧上形成。可选择地,正极活性物质层 13 可以在正极侧最外层集电体 11a 的两侧上形成;和负极活性物质层 15 可以在负极侧最外层集电体 11b 的两侧上形成。

[0031] 双极型二次电池 10 也具有与正极侧最外层集电体 11a 相邻配置并且从层压膜 29 延伸出的正极集电板 25 和与负极侧最外层集电体 11b 相邻配置并且从层压膜 29 延伸出的负极集电板 27。

[0032] 根据期望的电池电压调节单元电池 19 的层压次数。可行的是减少单元电池 19 的层压次数并且由此降低双极型二次电池 10 的厚度,只要双极型二次电池 10 可以确保充分的输出即可。在双极型二次电池 10 中,为了防止电池元件 21 在使用期间不受到外部冲击和环境恶化,优选将电池元件 21 真空密封在层压膜 29 中,同时正极和负极集电板 25 和 27 的某些部分延伸出层压膜 29。

[0033] 在本实施方案中,如在图 2 中所示,两个相邻的双极型电极 23 的集电体 11 的周缘部通过热熔合而接合至隔膜 32 的周缘部从而由此密封单元电池 19 的外周部 31。在热熔合期间,由于在集电体 11 中作为基材包含的第一树脂熔融、流入隔膜 32 的细孔 33 中并且在其中固化,因此该密封部分具有将集电体 11 锚固至隔膜 32 的作用。在该热熔接中,集电体 11 的第一树脂的分子通过分子间力结合至隔膜 32 的第二树脂的分子以致不存在形成于集电体 11 的周缘部和隔膜 32 的周缘部之间的界面。为了良好的密封耐久性,可以由此增加集电体 11 和隔膜 32 之间的结合强度。该单元电池 19 用密封手段的形成使得可以防止电解液从单元电池 19 泄漏和当与其它单元电池 19 的电解液接触时引起的液接,还使得可以防止电池 10 中的相邻集电体 11 之间的接触和由于电池元件 21 的单元电池 19 的端部之间轻微的偏差导致的短路。因此,本实施方案的密封手段提供具有长期可靠性和安全性以及高质量的双极型二次电池 10。

[0034] 尽管在本实施方案中双极型二次电池 10 具有基本上矩形的层压(扁平型)电池结构,但是双极型二次电池 10 的结构不特别限定。双极型二次电池 10 可以具有任何其它已知结构如卷绕型(圆筒型)电池结构。双极型二次电池 10 的形状也不特别限定。双极型二次电池 10 可以为锂离子二次电池、钠离子二次电池、钾离子二次电池、镍氢二次电池、镍镉二次电池或镍氢电池等的形式。为了增加电池(单元电池 19)的电压并实现高能量密度和高输出密度,双极型二次电池 10 优选为锂离子二次电池。

[0035] 双极型二次电池 10 的主要结构部分以下将更详细地描述。

[0036] [双极型电极]

[0037] 双极型电极 23 具有集电体 11、形成于集电体 11 的一侧上的正极活性物质层 13、形成于集电体 11 的另一侧上的负极活性物质层 15。

[0038] (集电体)

[0039] 集电体 11 起到作为将电子从邻接正极活性物质层 13 的一侧转移至邻接负极活性物质层 15 的另一侧的介质的作用。在本实施方案中,集电体 11 具有至少一层导电性树脂层并且根据需要可以具有任何其它层。作为集电体 11 的必要构成组分的导电性树脂层起到作为电子转移介质的作用并且有助于集电体质量减轻。该导电性树脂层包含第一树脂作为基材并且根据需要可以包含任何其它材料如导电性填料。

[0040] 对于用作基材的第一树脂没有特别限定。任何已知的非导电性高分子材料或导电性高分子材料可以用作第一树脂而无限定。非导电性高分子材料的适合的实例为聚乙烯(PE;高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE))、聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚醚腈(PEN)、聚酰亚胺(PI)、聚酰胺酰亚胺(PAI)、聚酰胺(PA)、聚四氟乙烯

(PTFE)、苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR)、聚丙烯腈 (PAN)、聚丙烯酸甲酯 (PMA)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚氯乙烯 (PVC)、聚偏氟乙烯 (PVdF) 和聚苯乙烯 (PS)。这些非导电性高分子材料显示高耐电位性 (potential resistance) 和耐溶剂性。也可以适当地使用热固性树脂如酚醛树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂、脲醛树脂和醇酸树脂。导电性高分子材料的适合的实例为聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔、聚对苯撑、聚对苯乙炔 (polyphenylene vinylene)、聚丙烯腈和聚噁二唑。这些导电性高分子材料显示出充分的导电性而不需添加导电性填料并且因此从简化生产过程和降低集电体重量考虑是有利的。上述非导电性和导电性聚合物树脂可以单独使用或者以其两种以上的混合物的形状使用。

[0041] 其中,为了易于集电体 11 和隔膜 32 的熔接,优选使用热塑性树脂。由于热塑性树脂在加热下容易熔融,所以这样的热塑性树脂的使用使得容易通过热压等密封单元电池 19。

[0042] 为了使树脂层确保导电性,根据需要将导电性填料添加至基材。尤其是当将非导电性高分子材料用作第一树脂时,为了赋予第一树脂以导电性,需要添加导电性填料。对于导电性填料没有特别限定,只要其是导电性物质即可。可以将金属材料 and 导电性炭材料用作具有良好的导电性和高耐电位性并且在双极型二次电池 10 为锂离子电池的情况下显示出锂离子屏蔽性能的导电性物质。

[0043] 对于金属材料没有特别限定。优选地,所述金属材料包含选自自由 Ni、Ti、Al、Cu、Pt、Fe、Cr、Sn、Zn、In、Sb 和 K 组成的组的至少一种金属或其合金或氧化物。这些金属材料在集电体表面显示耐正极或负极电位性。更优选地,金属材料是包含选自自由 Ni、Ti、Al、Cu、Pt、Fe 和 Cr 组成的组的至少一种金属的合金。

[0044] 合金的具体实例是不锈钢 (SUS)、Inconel (商标)、Hastelloy (商标) 以及其它 Fe-Cr 和 Ni-Cr 合金。这些合金的使用使得树脂层可以实现更高的耐电位性。

[0045] 对于导电性炭材料没有特别限定。优选地,所述导电性炭材料包含选自自由乙炔黑、Vulcan 炭、黑珍珠、碳纳米纤维、科琴黑、碳纳米管、碳纳米角、碳纳米球 (carbon nanoballoon) 和富勒烯组成的组的至少一种。这些导电性炭材料显示极宽的电位窗口以致对于宽范围的正极和负极电位是稳定的并且也显示良好的导电性。上述导电性填料如金属材料和导电性炭材料可以单独使用或以其两种以上的组合使用。

[0046] 导电性填料的形状不特别限定并且适当选择。导电性填料可以为任何已知的形状如颗粒状、纤维状、板状、块状、布状、网状等。在赋予导电性至宽范围的树脂的情况下,优选使用颗粒状的导电性填料。另一方面,在提高树脂沿特定方向的导电性的情况下,优选使用具有一定方向性的形状例如纤维状的导电性填料。

[0047] 导电性填料的尺寸也不特别限定。依赖于树脂层的尺寸和厚度以及导电性填料的形状,导电性填料可以为各种尺寸。在导电性填料为粒状的情况下,考虑到树脂层易于成型,导电性填料的平均粒径优选为约 0.1-10  $\mu\text{m}$ 。在本说明书中,术语“粒径”指的是在导电性填料颗粒的轮廓上任意两点之间的最大距离 L。术语“平均粒径”指的是借助观察手段如扫描电子显微镜 (SEM) 或透射电子显微镜 (TEM) 在几个或几十个视野中观察到的导电性填料颗粒粒径的平均值。相同的定义适用于稍后提及的活性物质的粒径和平均粒径。

[0048] 此外,对于添加至树脂层的导电性填料的量没有特别限定。在树脂包含导电性高分子材料并且能够确保充分的导电性的情况下,不必要将导电性填料添加至树脂。然而在



树脂仅由非导电性高分子材料构成的情况下,有必要添加导电性填料并且由此赋予树脂以导电性。在此情况下,导电性填料的添加量优选 5-35 质量%,更优选 5-25 质量%,又更优选 5-15 质量%,基于非导电性高分子材料的总质量。将这样量的导电性填料添加至树脂使得可以赋予非导电性高分子材料以充分的导电性同时防止树脂层质量增加。

[0049] 对于树脂层中的导电性填料的分布没有特别限定。导电性填料可以均匀地分散或者部分集中在树脂基材中。在整个树脂层赋予均匀的导电性的情况下,优选将导电性填料均匀地分散在整个树脂中。在本实施方案中,由于单元电池 19 的外周部 31 通过集电极 11 和隔膜 32 的周缘部的熔接而密封,所以还有效的是导电性填料没有添加至对应于该密封部分的集电极 11 的周缘部,而是仅添加至集电极 11 的在其上形成活性物质层 13 和 15 的部分。这使得可以防止密封部分中的集电极 11 之间的短路并且提高密封部分的密封耐久性至更高的水平。

[0050] 仅导电性树脂层的厚度优选 1-200  $\mu\text{m}$ ,更优选 10-100  $\mu\text{m}$ ,又更优选 10-50  $\mu\text{m}$ 。当树脂层的厚度在上述范围内时,树脂层沿其厚度方向的电阻可以限定至充分低的水平。这使得除了确保集电极 11 的导电性以外,还通过减轻重量改进电池 10 的输出密度。这还使得通过降低液接改进电池 10 的寿命和耐振动性。

[0051] 对于集电极 11 的结构没有特别限定。集电极 11 可以为任何结构,只要在集电极 11 中包含导电性树脂层即可。集电极 11 可以具有除了树脂层以外还包括根据需要的任何其它层的层压结构。除了树脂层以外的层的实例包括但是不限于金属层和粘合剂层。不用说,必要的是在本实施方案中导电性树脂层存在于集电极 11 的表面处。

[0052] 为了通过重量减轻改进电池输出密度,期望集电极 11 的厚度更小。在双极型二次电池 10 中,即使当在双极型电极 23 中的正极和负极活性物质层 13 和 15 之间的集电极 11 的电阻在沿着与层压方向水平的方向上高时,集电极 11 的厚度也可以降低而不存在任何问题。特别地,集电极 11 的厚度优选 1-200  $\mu\text{m}$ ,更优选 5-150  $\mu\text{m}$ ,又更优选 10-100  $\mu\text{m}$ 。当集电极 11 的厚度在上述范围内时,双极型二次电池 10 可以实现良好的输出特性和长期可靠性。

[0053] (正极活性物质层)

[0054] 正极活性物质层 13 包含正极活性物质。正极活性物质具有在放电期间吸收离子和在充电期间释放离子的组成。在双极型二次电池 10 是锂离子二次电池的情况下,可以优选将锂-过渡金属复合氧化物即锂和过渡金属的复合氧化物用作正极活性物质。锂-过渡金属复合氧化物的具体实例为:Li-Co 复合氧化物如  $\text{LiCoO}_2$ ;Li-Ni 复合氧化物如  $\text{LiNiO}_2$ ;Li-Mn 复合氧化物如尖晶石型 (spinel)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ;Li-Fe 复合氧化物如  $\text{LiFeO}_2$ ;和通过将锂-过渡金属复合氧化物的部分过渡金属元素用其它元素代替而获得的那些。由于锂-过渡金属复合氧化物显示良好的反应性和循环性能并且以低成本可得,所以将此类锂-过渡金属复合氧化物用作双极型电极 23 的正极活性物质,使得电池 10 能够实现良好的输出特性。以下也可以适当地用作正极活性物质:锂-过渡金属磷酸盐或硫酸盐化合物如  $\text{LiFePO}_4$ ;过渡金属氧化物或硫化物如  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoO}_3$ ;  $\text{PbO}_2$ ;  $\text{AgO}$ ; 和  $\text{NiOOH}$  等。上述正极活性物质可以单独使用或以其两种以上的混合物的形式使用。

[0055] 正极活性物质的平均粒径没有特别限定。考虑到高电容、反应性和循环性能,所述正极活性物质的平均粒径优选 1-100  $\mu\text{m}$ 、更优选 1-20  $\mu\text{m}$ 。当所述正极活性物质的平均粒

径在上述范围内时,可以限制二次电池 10 的内阻在高输出条件下在充电 / 放电期间增加,并从二次电池 10 中取出充分的电流。在正极活性物质为二次颗粒的形式的情况下,在这些二次颗粒中的一次颗粒的平均粒径优选 10nm-1  $\mu$ m。然而,在本实施方案中,一次颗粒的平均粒径不需要限定在上述范围内。无需说明,正极活性物质不需要为二次颗粒形式例如聚集体形式或块体形式,虽然其取决于生产方法。正极活性物质的粒径和一次颗粒的粒径能够各自以通过激光衍射测量的中值粒径的形式给出。正极活性物质的形状取决于正极活性物质的种类和生产方法而变化。正极活性物质可以为,但不限于球状(粉末状)、片状、针状、柱状或角状等,并且能够以任何形状使用而没有问题。期望选择适于改进充电 / 放电电池性能的正极活性物质最佳形状。

[0056] (负极活性物质层)

[0057] 负极活性物质层 15 包含负极活性物质。所述负极活性物质具有在放电期间释放离子和在充电期间吸收离子的组成。在双极型二次电池 10 为锂离子二次电池的情况下,对负极活性物质没有特别限定,只要其能够可逆地吸收和释放锂即可。负极活性物质的优选实例为:金属例如 Si 和 Sn;金属氧化物例如 TiO、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、SiO 和 SnO<sub>2</sub>;锂-过渡金属复合氧化物例如 Li<sub>4/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>O<sub>4</sub> 和 Li<sub>7</sub>MnN;Li-Pb 合金;Li-Al 合金;Li;和炭材料例如天然石墨、人造石墨、炭黑、活性炭、碳纤维、焦炭、软碳和硬碳。优选负极活性物质包含能够与锂合金化的元素以致电池 10 能够实现比使用常规炭材料的那些更高的能量密度,并能够获得高电容和良好的输出特性。上述负极活性物质能够单独使用或以其两种以上混合物的形式使用。

[0058] 对于能够与锂合金化的元素没有特别的限定。此类元素的具体实例为 Si、Ge、Sn、Pb、Al、In、Zn、H、Ca、Sr、Ba、Ru、Rh、Ir、Pd、Pt、Ag、Au、Cd、Hg、Ga、Tl、C、N、Sb、Bi、O、S、Se、Te 和 Cl。为了电池 10 的高电容和能量密度,优选地,负极活性物质包含炭材料和 / 或至少一种选自 Si、Ge、Sn、Pb、Al、In 和 Zn 组成的组中的元素。特别优选的是负极活性物质包含炭材料、Si 或 Sn。这些元素能够单独使用或以其两种以上组合使用。

[0059] 负极活性物质的平均粒径没有特别限定。考虑到高电容、反应性和循环性能,所述负极活性物质的平均粒径优选 1-100  $\mu$ m、更优选 1-20  $\mu$ m。当所述负极活性物质的平均粒径在上述范围内时,可以限制二次电池 10 的内阻在高输出条件下在充电 / 放电期间增加,并从二次电池 10 中取出充分的电流。在负极活性物质为二次颗粒的形式的情况下,在这些二次颗粒中的一次颗粒的平均粒径优选 10nm-1  $\mu$ m。然而,在本实施方案中,一次颗粒的平均粒径不需要限定在上述范围内。无需说明,负极活性物质不需要为二次颗粒形式例如聚集体形式或块体形式,虽然其取决于生产方法。负极活性物质的粒径和一次颗粒的粒径能够各自以通过激光衍射测量的中值粒径的形式给出。负极活性物质的形状取决于负极活性物质的种类和生产方法而变化。负极活性物质可以为但不限于球状(粉末状)、片状、针状、柱状或角状等,并且能够以任何形状使用而没有问题。期望选择适于改进充电 / 放电电池性能的负极活性物质最佳形状。

[0060] 各活性物质层 13 和 15 可以根据需要包含任意其它材料例如导电性助剂、粘结剂等。在使用离子导电性聚合物的情况下,对于聚合物的聚合,可以包含聚合引发剂。

[0061] 导电性助剂是改进活性物质层 13、15 的导电性的添加剂。导电性助剂的实例是:碳粉末例如乙炔黑、炭黑、和科琴黑;碳纤维如气相生长碳纤维(VGCF;商标);和可膨胀石

墨。然而导电性助剂不限于这些材料。

[0062] 粘结剂的实例为聚偏氟乙烯 (PVdF)、聚酰亚胺、PTFE、SBR 和合成橡胶粘结剂。然而粘结剂不限于这些材料。当粘结剂与凝胶电解质的基质聚合物为相同的材料时,不需要使用粘结剂。

[0063] 活性物质层 13、15 的组分比没有特别限定,可以根据任何关于二次电池的知识适当地调整。活性物质层 13、15 的厚度也没有特别地限定,可以根据任何关于二次电池的知识调整。例如,活性物质层 13、15 的厚度可以优选设定为约 10-100  $\mu\text{m}$ 、更优选 20-50  $\mu\text{m}$ 。当活性物质层 13、15 的厚度为约 10  $\mu\text{m}$  以上时,可以保证充分的电池电容。另一方面,当活性物质层 13、15 的厚度为约 100  $\mu\text{m}$  以下时,可以防止电池内阻由于锂离子难以扩散至电极中央(集电体侧)而增加。

[0064] 在集电体 11 表面上的活性物质层 13、15 的形成方法没有特别限定。各活性物质层 13 和 15 可以通过任何已知方法形成在集电体 11 上。

[0065] 活性物质层形成方法的一个实例如下。首先,通过以下制备活性物质浆料:将活性物质和需要时的改进离子导电性用电解质盐、如上所述的改进电子导电性用导电性助剂、粘结剂等分散和溶解于适合的溶剂中。所述溶剂没有特别限定。能够使用 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、甲基甲酰胺、环己烷、己烷等作为溶剂,而没有特别限定。在使用聚偏氟乙烯(PVdF)作为粘结剂的情况下,适合使用 NMP 作为溶剂。将制备的活性物质浆料施涂至集电体 11、干燥以去除溶剂,并加压,从而在集电体 11 上形成活性物质层 13、15。此时,活性物质层 13、15 的孔隙率能够通过调整加压条件来控制。

[0066] 加压设备没有特别地限定,可以适当选择,以将活性物质层 13、15 的孔隙率控制至期望的水平。作为加压设备,热压机和压延辊机等是可用的。加压条件(例如温度和压力)也没有特别地限定,可以根据任何常规知识适当设定。

[0067] [电解质层]

[0068] 电解质层 17 起到作为在电极之间转移锂离子的介质的作用。对电解质层 17 的电解质材料没有特别的限定,只要电解质材料包括含溶剂的电解液即可。能够使用任何已知的液体电解质或聚合物凝胶电解质作为电解质材料。在双极型二次电池 10 为锂离子二次电池的情况下,能够优选使用以下液体电解质或聚合物凝胶电解质。

[0069] 液体电解质是其中作为支持盐的锂盐在溶剂中溶解的液体电解质。溶剂的实例是碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲乙酯(EMC)、丙酸甲酯(MP)、乙酸甲酯(MA)、甲酸甲酯(MF)、4-甲基二氧戊环(4MeDOL)、二氧戊环(DOL)、2-甲基四氢呋喃(2MeTHF)、四氢呋喃(THF)、二甲氧基乙烷(DME)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)和  $\gamma$ -丁内酯(GBL)。这些溶剂可单独使用或以其两种以上混合物的形式使用。

[0070] 支持盐(锂盐)没有特别限定。支持盐的实例为:无机酸阴离子盐例如  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiTaF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiAlCl}_2$ 、 $\text{LiHF}_2$  和  $\text{LiSCN}$ ; 和有机酸阴离子盐例如  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiBOB}$ (二草酸硼酸锂)和  $\text{LiBETI}$ (双(全氟乙烯)磺酰氟化锂(lithium bis(perfluoroethylene)sulfonyl fluoride)),也表示为  $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 。这些电解质盐可单独使用或以其两种以上混合物的形式使用。

[0071] 另一方面,聚合物凝胶电解质是其中将上述液体电解质浸入锂离子导电性基质聚合物的聚合物凝胶电解质。锂离子导电性基质聚合物的实例为:在其主链或侧链具有聚环氧乙烷(PEO)的聚合物;在其主链或侧链具有聚环氧丙烷(PPO)的聚合物;聚乙二醇(PEG);聚丙烯腈(PAN);聚甲基丙烯酸酯;聚偏氟乙烯(PVdF);聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP);聚丙烯腈(PAN);聚(甲基丙烯酸酯)(PMA)和聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)。上述聚合物以其混合物、改性物、衍生物、无规共聚物、交替共聚物、接枝共聚物或嵌段共聚物的形式使用。其中,PEO、PPO、其共聚物,PVdF和PVdF-HFP是优选的。在这些基质聚合物中,电解质盐例如锂盐能够良好地溶解。此外,这些基质聚合物可以通过交联结构的形成提供良好的机械强度。

[0072] [隔膜]

[0073] 隔膜 32 具有在其中保持电解质材料的功能和包含第二树脂作为基材。在本实施方案中,隔膜 32 为必要组件,这是因为单元电池 19 用密封手段通过集电极 11 和隔膜 32 的熔接形成。在隔膜 32 中作为基材包含的第二树脂需要为非导电性聚合物材料以确保集电极 11 之间的绝缘。作为第二树脂,与在集电极 11 中作为基材包含的第一树脂的上述那些相同的非导电性聚合物材料能够适合地使用而没有特别限定。

[0074] 隔膜 32 的形式没有特别限定。隔膜 32 能够为具有多个细孔的多孔膜(多孔薄膜)、无纺布或其层压体的形式。还可使用具有聚烯烃无纺布或聚烯烃多孔薄膜作为补强层和在所述补强层中填充的偏二氟乙烯的复合树脂膜。

[0075] 在本实施方案中,必要的是在集电极 11 中作为基材包含的第一树脂的熔点低于或等于在隔膜 32 中作为基材包含的第二树脂的熔点。通过满足该条件,在集电极 11 中作为基材包含的第一树脂熔融、流入在隔膜 32 表面中的微孔 33、在这些细孔 33 中固化,并从而在集电极 11 和隔膜 32 的热熔接期间变得粘附至隔膜 32 的表面。因此通过将集电极 11 的部分树脂嵌入隔膜 32 的孔 33 中,可以获得在集电极 11 和隔膜 32 之间形成显著的粘合的锚固效果。第一树脂的熔点优选比第二树脂的熔点低 20°C 以上、更优选低 50°C 以上。

[0076] 第一树脂和第二树脂的优选组合如下。第一树脂优选包含选自自由以下组成的组中的至少一种:聚烯烃例如聚乙烯(熔点:110-130°C)和聚丙烯(熔点:160-170°C)。第二树脂优选包含选自自由以下组成的组中的至少一种:聚烯烃例如聚乙烯(熔点:110-130°C)和聚丙烯(熔点:160-170°C);聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(熔点:250-260°C)和聚醚腈(熔点:269°C);热塑性酰亚胺(熔点:380°C);聚酰胺(熔点:176-275°C)和聚偏氟乙烯(熔点:134-169°C)。通过从这些树脂材料中选择第一和第二树脂可以获得密封可靠性的进一步改善。

[0077] 当第一树脂的熔点低于或等于第二树脂的熔点时,还优选使用通过加热而不熔融的热固性树脂例如酚醛树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂、脲醛树脂和醇酸树脂等作为第二树脂。此类热固性树脂作为第二树脂的使用,使其可以在热压等期间避免第二树脂的熔融和确保两个集电极 11 之间的绝缘。

[0078] 在本实施方案的密封手段中,用于密封单元电池 19 的密封部分通过集电极 11 和隔膜 32 的熔接形成,而没有使用作为常规密封手段使用的密封构件。虽然集电极 11 的树脂熔融并流入隔膜 32 的孔 33 中,但是此类熔融树脂的粘度高以致该熔融树脂不完全嵌入隔膜 32 的孔 33 中。可以在使用例如微孔膜隔膜作为隔膜 32 的情况下避免密封泄漏的发

生,这是因为微孔膜隔膜具有沿垂直方向的通孔,而不具有沿平面方向的孔通道。

[0079] 常规密封构件不仅起到将集电体彼此接合以及接合至隔膜的作用,而且还起到作为绝缘层防止集电体之间短路的作用。当然,本实施方案的密封手段还具有防止两个集电体 11 之间短路的功能。如上所述,集电体 11 的熔融树脂的粘度高,因此通常没有完全嵌入隔膜 32 的孔 33 中,以致在孔 33 内部在集电体 11 之间将不发生短路。然而可以设想采用以下技术作为更严格地防止此类短路的措施。

[0080] 用于短路预防的第一技术是适当地调整集电体 11 和隔膜 32 的熔接条件,更具体地,以在隔膜 32 的孔 33 内部,集电体 11 彼此不接触的方式调整热压处理的温度、压力和时间。在本实施方案中,过度的热压条件是不利的,原因是当仅将少量的集电体 11 树脂嵌入隔膜 32 的孔 33 中时,可以获得充分的锚固效应并从而获得期望的密封耐久性水平。热压条件取决于结构部件的厚度和结构部件的层压数量且不能普遍化。例如,在使用聚乙烯作为集电体 11 和隔膜 32 的基材的情况下,热压条件优选压力为 0.1-0.5Mpa、温度为 130-180°C 和时间约为 3-20 秒。

[0081] 用于短路预防的第二技术是在将导电性填料添加至集电体 11 的导电性树脂层的情况下,不将导电性填料添加至树脂层的密封部分。

[0082] 用于短路预防的第三技术是:在将导电性填料添加至集电体 11 的导电性树脂层的情况下,将导电性填料的粒径控制为大于隔膜 32 的孔径。由于隔膜 32 的孔径通常为约 100-1000nm,因此导电性填料的平均粒径优选控制为约 500-5000nm。

[0083] 虽然上文已描述在本实施方案的密封手段中的用于集电体 11 之间短路的预防技术,但是防止集电体 11 之间短路的措施不限于上述技术,并能够适当地改进、省略或增加。

[0084] [ 电池封装体 ]

[0085] 在本实施方案中,由于层压膜 29 的高输出和冷却特性以及对大型设备电池例如 EV 和 HEV 电池的适用性,其可适合地用作电池封装体。层压膜 29 的实例为铝层压膜,例如其中聚丙烯层、铝层和尼龙层依次层压的三层层压膜。层压膜 29 成形为例如袋状的外壳,以包覆电池元件 21。然而,层压膜 29 的形状不限于上述。作为电池封装体,可选择地使用已知的金属罐。

[0086] [ 双极型二次电池的生产方法 ]

[0087] 对于双极型二次电池 10 的生产方法没有特别地限定。例如,双极型二次电池 10 可以通过以下步骤生产:分别制备双极型电极 23 和隔膜 32 的步骤;以一个双极型电极 23 的正极活性物质层 13 隔着隔膜 32 面对与所述一个双极型电极 23 相邻的任意另一个双极型电极 23 的负极活性物质层 15 的方式,将双极型电极 23 和隔膜 32 彼此层压的步骤;将电解质材料注入隔膜 32 中以形成电解质层 17 的步骤;和热压单元电池 19( 电池元件 21) 的外周部并从而将集电体 11 的周缘部熔接至隔膜 32 的周缘部的步骤。为了更高的生产效率,这里可行的是热压单元电池 19( 电池元件 21) 的外周部的三边,从而熔合集电体 11 的周缘部和隔膜 32 的周缘部的对应区域,将电解质材料注入隔膜 32 中,然后热压单元电池 19( 电池元件 21) 的外周部的剩余一边,从而熔合集电体 11 的周缘部和隔膜 32 的周缘部的剩余区域。

[0088] [ 电池组 ]

[0089] 在本实施方案中,电池组通过串联和 / 或并联电连接双极型二次电池 10 制造。电

池组的电容和电压通过双极型电池 10 的串联或并联连接来自由地调整。

[0090] 图 3、4 和 5 为显示电池组的一个实例的外观的平面图、正面图和侧面图。如图 3、4 和 5 所示, 电池组 300 具有多个串联或并联电连接的可安装 / 可拆卸的小型电池模块 250。各电池模块 250 具有多个串联或并联电连接的双极型二次电池 10。在此类构型中, 电池组 300 能够获得适合用作其中需要高体积能量密度和高体积输出密度的车辆驱动电源或辅助电源的高电容和良好输出特性。这里, 电池模块 250 经由电连接装置例如导条 (busbar) 彼此电连接并使用连接夹具 310 以多层 (layers) 层压。在电池模块 250 中双极型二次电池 10 的数量和在电池组 300 中的电池模块 250 的数量取决于其上安装电池组 300 的车辆 (电动车) 所需的电池电容和输出特性来确定。

[0091] [ 车辆 ]

[0092] 双极型二次电池 10 或其中组装多个双极型二次电池 10 的电池组适合用于车辆。在本实施方案中, 双极型二次电池 10 具有良好的长期可靠性、良好的输出特性和长寿命, 因而能够安装在特征在于 EV 行驶距离长的插电式混合电动车或特征在于一次充电行驶距离长的电动车上。换言之, 双极型二次电池 10 或其中组装多个双极型二次电池 10 的电池组能够适合地用作车辆电源。车辆的实例是机动车如混合电动车、电动车和燃料电池车。这些机动车不仅包括四轮车 (轿车、商用汽车如货车和公共车、轻型小轿车等), 而且还包括两轮车 (摩托车等) 和三轮车。双极型二次电池 10 或其中组装多个双极型二次电池 10 的电池组的应用不限于上述机动车。双极型二次电池 10 或其中组装多个双极型二次电池 10 的电池组可以用作用于任何其它车辆例如运输装置如火车的电源, 并用作可固定 / 可安装电源如不间断电源。

[0093] 图 6 为示出电动车 400 作为其上安装图 3、4 和 5 的电池组 300 的车辆的一个实例的示意图。如图 6 所示, 电池组 300 安装在电动车 400 车身中央的座位下的位置处, 从而确保宽阔的车辆内部空间和行李间。电池组 300 的安装位置不限于座位下的位置。电池组 300 可以可选地安装在后行李间的下部或车辆前侧的发动机室中。具有电池组 300 的电动车 400 能够获得高耐久性并在长期使用确保足够的输出。电池组能够用于例如不仅如图 4 所示的电动车, 以及混合电动车和燃料电池车等宽范围的用途。

[0094] 实施例

[0095] 通过下述实施例, 以下将更详细地描述本发明。应注意以下实施例仅是说明性的, 并不意欲将本发明限定于此。

[0096] [ 双极型电极的生产 ]

[0097] ( 实施例 1)

[0098] 正极活性物质浆料通过混合以下来制备 :85 质量%的作为正极活性物质的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、5 质量%作为导电性助剂的乙炔黑、10 质量%的作为粘结剂的聚偏氟乙烯 (PVdF) 和适量的作为浆料粘度调整溶剂的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP)。负极活性物质浆料通过混合以下来制备 :85 质量%作为负极活性物质的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、5 质量%的作为导电性助剂的乙炔黑、10 质量%的作为粘结剂的聚偏氟乙烯 (PVdF) 和适量的作为浆料粘度调整溶剂的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP)。此外, 以包含聚乙烯作为基材和炭颗粒 ( 平均粒径 :  $0.8 \mu\text{m}$ ) 作为导电性填料的导电性树脂层 ( 厚度 :  $30 \mu\text{m}$ , 沿厚度方向的体积电阻率 :  $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ) 的形式设置集电体。通过在集电体的一侧上施涂正极活性物质浆料和干燥, 将正极活性物质

层形成在集电体的另一侧上。其后,通过在集电体的另一侧上施涂负极活性物质浆料和干燥,将负极活性物质层形成在集电体的另一侧上。将由此获得的集电体和活性物质层的层压体(下文中称为“复合电极材料”)在活性物质层不突破集电体的水平下进行热辊压。所得复合电极材料切成 $140\times 90\text{mm}$ 的尺寸,接着在复合电极材料周缘部周围去除宽度为 $10\text{mm}$ 的活性物质层。以此方式,获得以下双极型电极:在各双极型电极中,将尺寸为 $120\times 90\text{mm}$ 的正极和负极活性物质层形成在尺寸为 $140\times 90\text{mm}$ 的集电体的相对侧,其中集电体的周缘部露出宽度为 $10\text{mm}$ 作为密封边缘。

[0099] (实施例 2)

[0100] 除了使用聚丙烯作为集电体的基材之外,以与实施例 1 中相同的方式生产双极型电极。

[0101] (实施例 3)

[0102] 除了使用聚酰亚胺作为集电体的基材之外,以与实施例 1 中相同的方式生产双极型电极。

[0103] (比较例 1)

[0104] 除了使用 SUS 箔膜(厚度: $30\mu\text{m}$ )作为集电极之外,以与实施例 1 中相同的方式生产双极型电极。

[0105] [双极型二次电极的生产]

[0106] (实施例 1-3)

[0107] 在各实施例中,将尺寸为 $150\times 100\text{mm}$ 的多孔膜(孔径: $500\text{nm}$ 以下)作为隔膜放置在上述获得的双极型电极中之一的正极活性物质层上以覆盖该双极型电极的整个一面。隔膜的基材如表 1 中所示。将上述获得的双极型电极中的另一个以该另一个双极型电极的负极物质层面对隔膜的方式放置在隔膜上。重复上述操作以形成其中总计 5 个双极型电极隔着隔膜层压在一起的层压体。将层压体的四个外周边中的三边从上侧和下侧进行加压( $0.2\text{MPa}$ ,  $160^\circ\text{C}$ , 5 秒),以将集电体和隔膜的周缘部的对应区域熔合在一起。将电解液(通过在碳酸亚丙酯:碳酸亚乙酯=1:1(体积比)的混合溶液中以 $1\text{mol/L}$ 溶解 $\text{LiPF}_6$ 来制备)从剩余的一外周边注入各隔膜中。将由此获得的层压体在真空室中在真空下放置。在该状态下,将层压体剩余的一外周边在与上述条件相同的条件下进行加压,以使集电体和隔膜的周缘部的剩余区域熔合在一起,从而真空密封该层压体。由此获得的是其中密封单元电池的外周部的电池元件。准备两块具有在其部分上形成的电引线端子(electric lead terminals)的尺寸为 $130\times 80\text{mm}$ 的铝板(厚度: $100\mu\text{m}$ )作为集电板。将电池元件夹置在集电板之间并真空密封在铝层压膜片中以通过该层压体膜片包覆电池元件和集电板。由此得到双极型电池。

[0108] (比较例 1)

[0109] 将宽度为 $12\text{mm}$ 的聚乙烯膜作为密封构件放置在上述获得的双极型电极中之一的集电极暴露的周缘部的正极活性物质层侧表面的三边上。将尺寸为 $150\times 100\text{mm}$ 的多孔膜(基材:PE,孔径: $500\text{nm}$ 以下)作为隔膜放置在双极型电极上和密封构件上。然后,将宽度为 $12\text{mm}$ 的聚乙烯膜作为密封构件放置在隔膜的三个外周侧以在位置上对应于前述放置的密封构件。将上述获得的双极型电极中的另一个以该另一个双极型电极的负极材料层面对隔膜的方式放置。重复上述操作以形成其中总计 5 个双极型电极隔着隔膜和密封构件层压

在一起的层压体。层压体的四个外周边中的三边从上侧和下侧进行加压 (0.2MPa, 160°C, 5 秒), 以将集电体和隔膜的周缘部的对应区域通过密封构件熔合在一起。将电解液 (通过在碳酸亚丙酯:碳酸亚乙酯=1:1(体积比)的混合溶液中以 1mol/L 溶解  $\text{LiPF}_6$  来制备) 从剩余的一外周边注入各隔膜中。将与上述相同的密封构件 (每个单元电池两片膜) 放置在层压体剩余的一外周边中。将由此获得的层压体在真空室中在真空下放置。在该状态下, 将层压体剩余的一外周边在与上述条件相同的条件下进行加压, 以使集电体和隔膜的外周的剩余区域熔合在一起, 从而真空密封该层压体。由此获得的是其中密封单元电池的外周部的电池元件。准备两个具有在其部分上形成的电引线端子 (electric lead terminals) 的尺寸为 130×80mm 的铝板 (厚度:100 $\mu\text{m}$ ) 作为集电板。将电池元件夹置在集电板之间并真空密封在铝层压膜片中以通过该层压体膜片包覆电池元件和集电板。由此得到双极型电池。

[0110] [充电/放电试验]

[0111] 将各双极型二次电池进行充电/放电试验。通过在 60°C 的气氛中重复以下充电/放电循环进行充电/放电试验:在恒定电流方式 (CC, 电流:1C) 下将电池充电至 13.5V, 将电池休止 10 分钟, 在恒定电流方式 (CC, 电流:1C) 下将电池放电至 7.5V, 并将电池休止 10 分钟。然后评价单元电池的密封部分的密封耐久性。评价结果示于以下表 1 中。

[0112] 表 1

[0113]

	密封手段			密封耐久性
	集电体基材	隔膜基材		
实施例 1	PE	PE	集电体和隔膜的热熔接	即使 1000 次循环后也没有溶液泄漏
实施例 2	PP	PP		即使 1000 次循环后也没有溶液泄漏
实施例 3	PI	PI		即使 1000 次循环后也没有溶液泄漏
比较例 1	集电体(PE)和隔膜(PE)隔着密封构件(PE)热熔接			500 次循环后溶液泄漏

[0114] PE:聚乙烯

[0115] PP:聚丙烯

[0116] PI:聚酰亚胺

[0117] 比较例 1 的双极型二次电池的电压显著下降, 并在超过 500 次试验循环的点时变得不能充电/放电循环操作。作为电池内部检查的结果, 发现:由于电池密封部分的不充分的接合导致发生电解液从单元电池泄漏。另一方面, 实施例 1-3 中的各个双极型二次电池能够保持其电压, 即使在 1000 次试验循环之后在密封部分也没有观察到电解液的泄漏。

[0118] [显微镜分析]



[0119] 将实施例 1-3 中的各个双极型二次电池的热熔合部分（密封部分）通过电子显微镜观察。通过实施例，图 7 示出实施例 1 的双极型二次电池的热熔合部分的横截面的电子显微镜照片。如图 7 所示，将集电体的树脂基材嵌入多孔膜隔膜的孔中以使集电体的树脂分子和隔膜的树脂分子接合和固化在一起。在双极型二次电池的热熔合部分中在集电体和隔膜之间没有形成界面。在实施例 2 和 3 中，集电体的树脂基材还以与实施例 1 中相同的方式嵌入和固化于多孔膜隔膜的孔内。

[0120] 从上述结果已确认：根据本发明可以提供其中单元电池用密封手段通过将集电体基材树脂锚固至隔膜的效果而展示良好的密封耐久性的双极型二次电池。

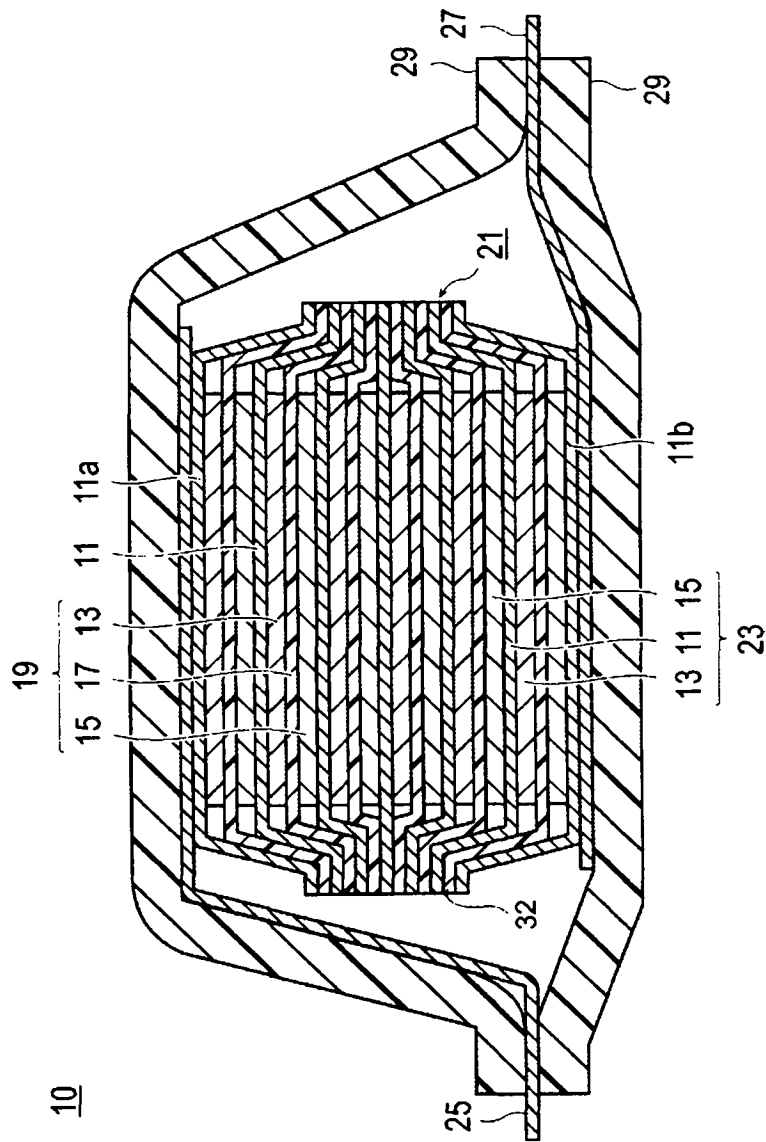


图 1

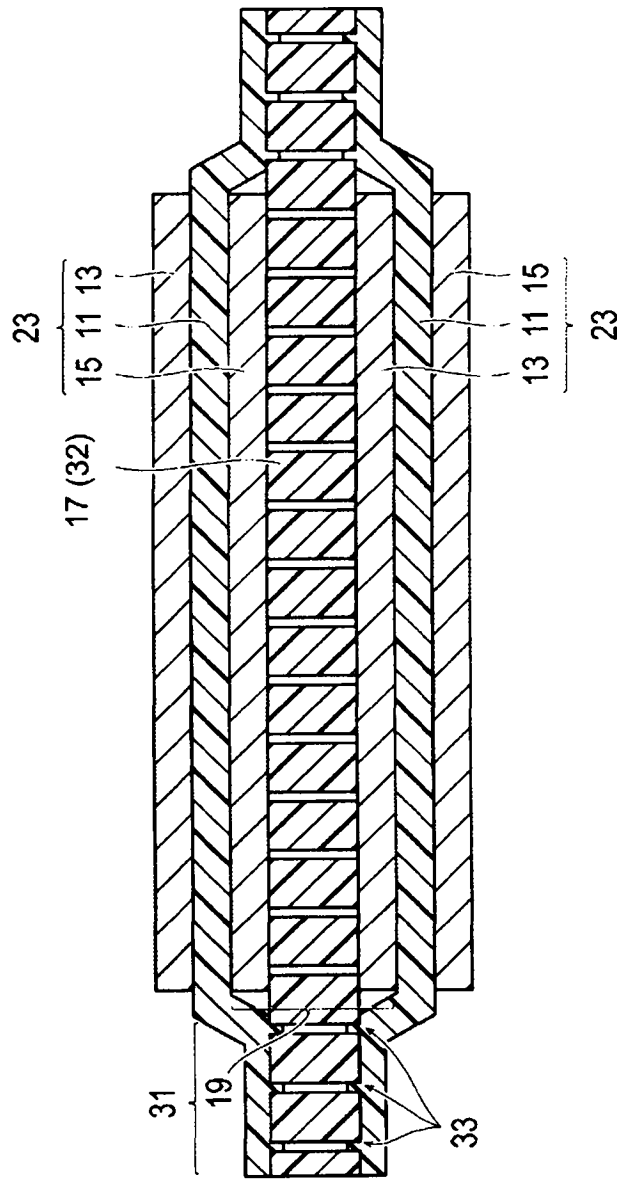


图 2

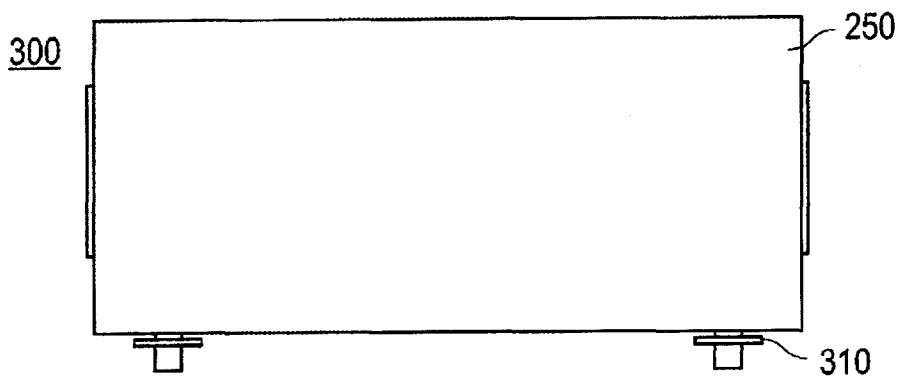


图 3

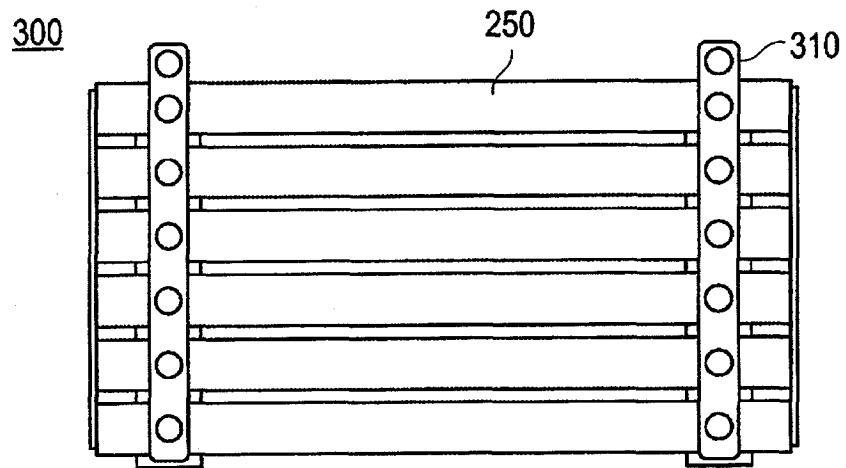


图 4

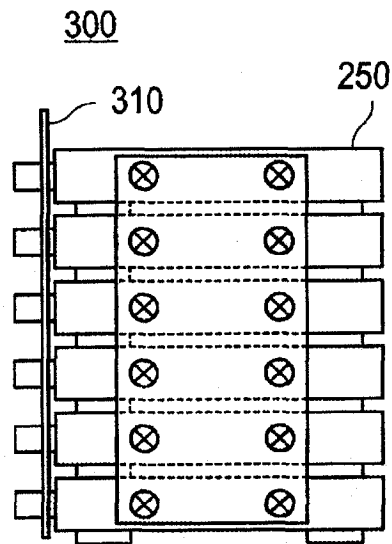


图 5

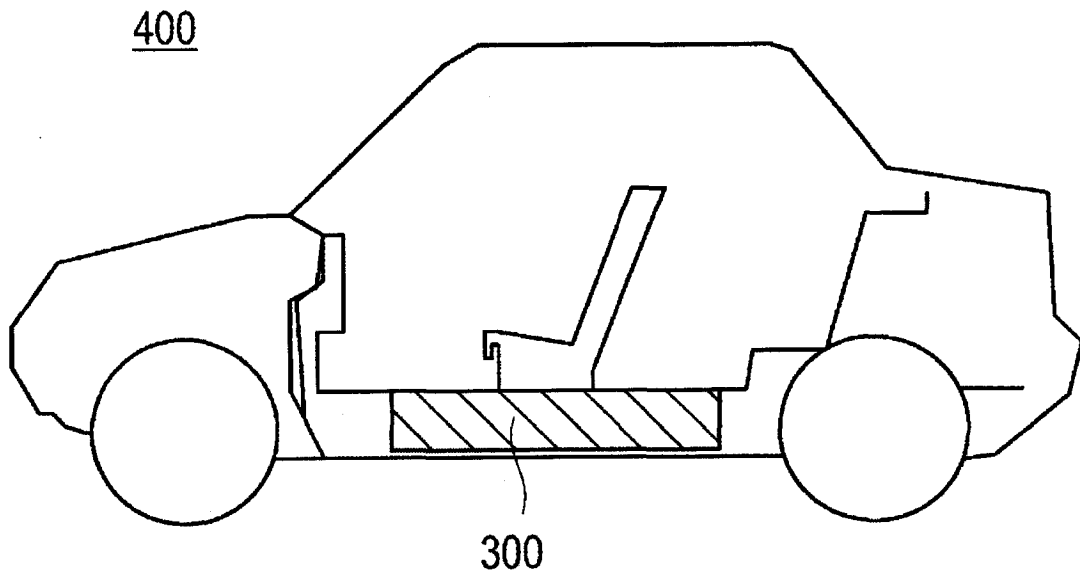


图 6

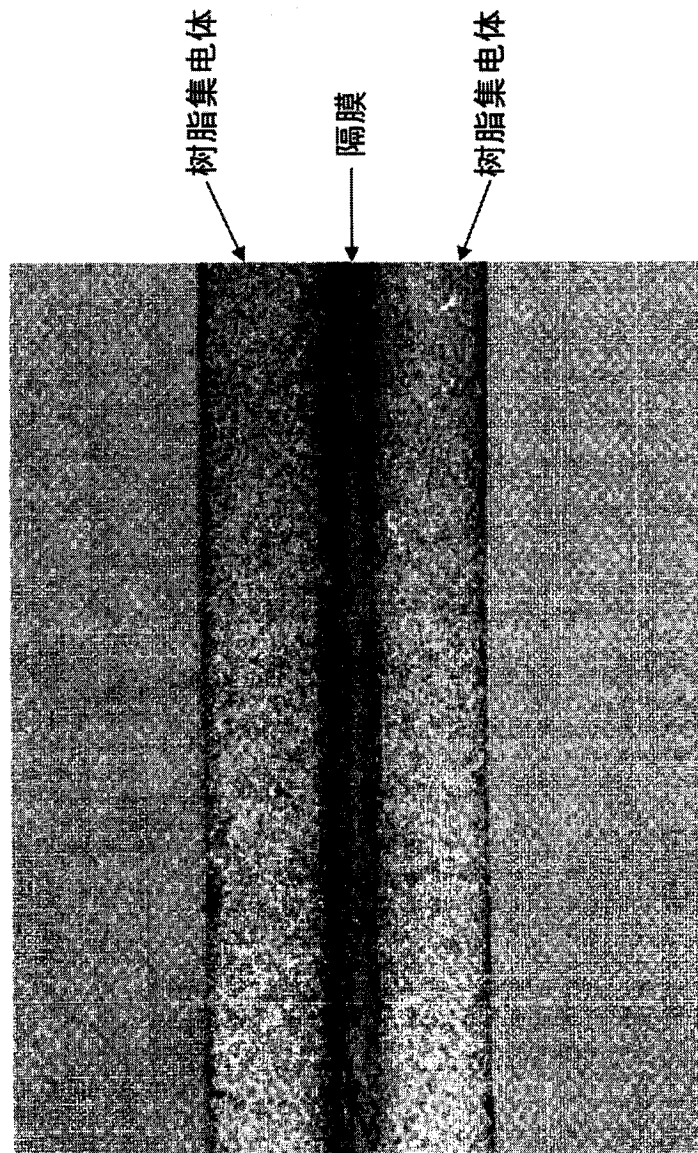


图 7