



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102257657 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 07

(21) 申请号 200980151244. 7

H01M 4/62 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 12. 11

H01M 4/66 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2008-324131 2008. 12. 19 JP

(56) 对比文件

US 2003/0129489 A1, 2003. 07. 10, 第 35 段、图 2.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2011. 06. 17

JP 特开 2007-213930 A, 2007. 08. 23, 说明书第 18-21, 44-46, 63-73 段、图 2.

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/IB2009/007777 2009. 12. 11

审查员 熊跃

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02010/070424 EN 2010. 06. 24

(73) 专利权人 日产自动车株式会社

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 井上志保 堀江英明 保坂贤司

岛村修 井深重夫

(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 4/02 (2006. 01)

H01M 4/04 (2006. 01)

H01M 4/13 (2006. 01)

H01M 4/139 (2006. 01)

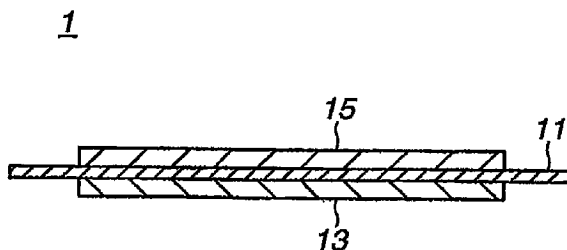
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 9 页

(54) 发明名称

电极及其生产方法

(57) 摘要

一种电极, 其包括由导电性树脂层形成的集电体和形成于导电性树脂层上的活性材料层。该活性材料层包括活性材料和粘结剂聚合物, 并且导电性树脂层通过热熔融接合结合到活性材料层。



1. 一种电极,其包括:
具有树脂层的导电性集电体 ;和
形成于所述集电体上的活性材料层 ;
其中所述集电体的树脂层通过热熔融接合结合到所述活性材料层 ;
其中所述活性材料层包括活性材料和粘结剂聚合物,所述树脂层包括聚合物材料,所述聚合物材料的软化点低于所述粘结剂聚合物的熔点,
其中所述导电性集电体包括至少三层树脂层的层压材料,所述至少三层树脂层包括两层最外层树脂层和至少一层插入所述两层最外层树脂层之间的内层树脂层,
其中所述至少三层树脂层中的每一层包括聚合物材料 ;和其中所述两层最外层树脂层中更邻近所述活性材料层设置的最外层树脂层的聚合物材料具有比所述两层最外层树脂层中的另一最外层树脂层的聚合物材料的软化点低的软化点,或者
其中所述至少三层树脂层中的每一层包括聚合物材料 ;和其中所述两层最外层树脂层中邻近所述活性材料层的最外层树脂层的聚合物材料具有比所述至少一层内层树脂层的聚合物材料的软化点低的软化点。
2. 根据权利要求 1 所述的电极,其中所述粘结剂聚合物是热固性聚合物。
3. 根据权利要求 1 所述的电极,其中所述集电体具有 10^2 至 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻率。
4. 根据权利要求 1 所述的电极,其中所述聚合物材料是选自聚烯烃、聚酯、聚酰亚胺、聚酰胺和聚偏氟乙烯组成的组中的至少一种。
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的电极,其中所述粘结剂聚合物是选自聚丙烯、聚酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚偏氟乙烯、环氧树脂和合成橡胶组成的组中的至少一种。
6. 一种电池,其包括根据权利要求 1 至 5 任一项所述的电极。
7. 一种电池组,其包括多个根据权利要求 6 所述的电池。
8. 一种车辆,其包括根据权利要求 6 所述的电池或者根据权利要求 7 所述的电池组作为发动机驱动电源。
9. 一种电极的生产方法,其包括:
制备具有导电性树脂层的集电体 ;
在所述导电性树脂层上形成活性材料层 ;和
将所述导电性树脂层通过热熔融接合结合到所述活性材料层 ;
其中所述活性材料层包括活性材料和粘结剂聚合物,所述导电性树脂层包括聚合物材料,所述聚合物材料的软化点低于所述粘结剂聚合物的熔点,
其中所述集电体包括至少三层树脂层的层压材料,所述至少三层树脂层包括两层最外层树脂层和至少一层插入所述两层最外层树脂层之间的内层树脂层,
其中所述至少三层树脂层中的每一层包括聚合物材料 ;和其中所述两层最外层树脂层中更邻近所述活性材料层设置的最外层树脂层的聚合物材料具有比所述两层最外层树脂层中的另一最外层树脂层的聚合物材料的软化点低的软化点,或者
其中所述至少三层树脂层中的每一层包括聚合物材料 ;和其中所述两层最外层树脂层中邻近所述活性材料层的最外层树脂层的聚合物材料具有比所述至少一层内层树脂层的聚合物材料的软化点低的软化点。
10. 根据权利要求 9 所述的电极的生产方法,其中形成所述活性材料层包括形成包含

活性材料和粘结剂聚合物的活性材料层。

11. 根据权利要求 10 所述的电极的生产方法,其中所述粘结剂聚合物是热塑性聚合物;和其中满足以下条件: $T_b - 10 < T < T_a$,其中 T 是所述热熔融接合过程中的热熔融接合温度; T_b 是所述导电性树脂层的聚合物材料的软化点;和 T_a 是所述粘结剂聚合物的熔点。

12. 根据权利要求 10 所述的电极的生产方法,其中所述粘结剂聚合物是热固性聚合物;和其中满足以下条件: $T_b' - 10 < T'$,其中 T' 是所述热熔融接合过程中的热熔融接合温度;和 T_b' 是所述导电性树脂层的聚合物材料的软化点。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的电极的生产方法,其中通过将所述活性材料层的高粘度前体转移或涂布到所述树脂层上,在所述树脂层上形成所述活性材料层。

14. 根据权利要求 9 至 12 任一项所述的电极的生产方法,其中所述热熔融接合温度低于至少一层内层树脂层的软化点。

电极及其生产方法

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求于 2008 年 12 月 19 日提交的日本专利申请序列号 2008-324131 的优先权,在此将其全部内容并入以作参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及电极及其生产方法。

背景技术

[0004] 近年来,出于环境保护的目的,确实期望降低二氧化碳的排放。机动车辆工业对于引入电动汽车 (EV) 和混合动力车辆 (HEV) 以降低二氧化碳排放具有不断增长的期望,并且日益开发了发动机驱动二次电池,这成为对于这些电动汽车实际应用的关键。在二次电池中,注意力集中到高能量密度和高输出密度的锂离子二次电池。

[0005] 锂离子二次电池中,通常通过在使用粘结剂材料的情况下,将正极活性材料或负极活性材料涂布到集电体来形成电极。

[0006] 通常,锂离子二次电池的集电体为金属箔。作为金属箔集电体的代替物,最近已投入使用含树脂的导电性集电体(参见,如日本特开专利公开 61-285664)。含树脂的导电性集电体比金属箔集电体重量轻,因此期望改进电池的功率输出。

发明内容

[0007] 然而,具有常规的含树脂的导电性集电体的电极具有高的在含树脂的导电性集电体和活性材料层之间的接触电阻的问题。此外,锂离子二次电池具有以下问题:当由于在充电/放电循环过程中由吸收和释放锂离子到活性材料层中导致的正或负极活性材料层膨胀和收缩时,在施加应力下,正或负极活性材料层从含树脂的导电性集电体剥离。

[0008] 作为深入研究的结果,已发现通过其中导电性集电体具有通过热熔融接合到活性材料层的树脂层的电极能够解决上述问题。

[0009] 本发明的实施方案中,通过将集电体的树脂层与活性材料层的热熔融接合来形成电极。这使得其可以改进集电体和活性材料层之间的粘结,防止活性材料层从集电体剥离,并降低集电体和活性材料层之间的接触电阻。

附图说明

[0010] 本文的描述参考了附图,其中整个若干图中的相同附图标记是指相同部分,和其中:

[0011] 图 1 是根据本发明一个实施方案的双极电极的示意性截面;

[0012] 图 2 是根据本发明一个实施方案的双极电池的示意性截面;

[0013] 图 3 是根据本发明的一个实施方案的双极电池的透视图;

[0014] 图 4A、4B 和 4C 分别是根据本发明的一个实施方案的电池组的平面图、正视图和侧

视图；

[0015] 图 5 是根据本发明的一个实施方案安装有电池组的机动车辆的示意图；

[0016] 图 6 是根据本发明的实施例 1 的双极电极的光学显微照片；

[0017] 图 7A 和 7B 是图 6 的双极电极的正极侧的放大图；和

[0018] 图 8A 和 8B 是图 6 的双极电极的负极侧的放大图。

具体实施方式

[0019] 以下将参考附图详细地描述本发明。附图中，各部分和部位的尺寸可以出于在附图中的说明目的而增大，并且可以不同于实际大小。

[0020] 图 1 是显示用于根据本发明的一个实施方案（称为第一实施方案）的双极锂离子二次电池的双极电极 1 的示意图。双极电极 1 具有集电体 11、形成于集电体 11 一侧上的正极层（正极活性材料层）13 和形成于集电体 11 另一侧上的负极层（负极活性材料层）15。集电体 11 通过热熔融接合结合到正极活性材料层 13 和负极活性材料层 15。在第一实施方案中，集电体 11 由导电性树脂的一层或多层组成。

[0021] 集电体 11 与活性材料层 13、15 的热熔融接合使得集电体 11 和活性材料层 13、15 之间的电阻降低，并改进集电体 11 和活性材料层 13、15 之间的耐剥离性。

[0022] 本文中，热熔融接合是指其中通过在高于聚合物材料软化点的温度下加热聚合物材料几秒至几小时，将聚合物材料软化和粘结到基材的状态。

[0023] 在除了双极电池之外的普通电池的情况中，集电体具有从负极收集电荷并将电荷供给至接头（tab）中或将供给的电荷从接头传送到正极的作用。因此，需要普通电池的集电体沿水平方向（面方向）的电荷转移方向显示低电阻。为了降低集电体水平方向的电阻，将一定厚度的金属箔用作普通电池的集电体。相比之下，在双极电池的情况中，集电体将电荷从负极侧直接供应到正极侧。电荷沿双极电池结构组件的层压方向流动，不需要沿双极电池的水平方向流动。因为不必降低集电体的水平电阻，所以双极电池的集电体不必由金属箔制成。另外，将含树脂层的导电性集电体、优选由导电性树脂层组成的集电体应用到双极电池电极能够降低电极重量。电极重量的降低有利地导致高电池输出密度。

[0024] 出于这些原因，本发明的电极 1 适用于双极电池中，并因此优选如图 1 的第一实施方案中的双极型。当本发明的电极 1 具有如第一实施方案中的双极型时，集电体优选但并不必要地具有 10^2 至 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻率。具有此类体积电阻率的集电体特别适用于双极电池中。

[0025] 以下将更详细地说明电极 1 的结构组件。

[0026] 集电体 11 具有至少一层导电性树脂层。为了集电体 11 与活性材料层 13、15 的热熔融接合，形成至少一层邻近并邻接至活性材料层 13 或 15 的集电体 11 的最外层作为树脂层。集电体 11 的具体实例是由一层或多层树脂层形成或由树脂和金属箔层的层压体形成的实例。从减轻重量的观点，集电体优选由一层或多层树脂层（即，单一树脂层或两个以上的树脂层）形成。

[0027] 树脂层包含作为必要组分的聚合物材料。为了使树脂层显示导电性，存在两种可能的形式：(1) 聚合物材料为导电性聚合物的形式；和 (2) 树脂层包含导电性填料的形式。

[0028] 导电性聚合物选自具有导电性但并不会使作为电荷转移介质的离子传导的那些。

可以使用共轭多烯作为导电性聚合物,其呈现通过能带形成而显示导电性,并且目前正在朝向电解电容器等的实际应用进行。共轭多烯优选的实例是聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔、聚对苯撑 (polyparaphenylene)、聚苯基乙炔 (polyphenylenevinylene)、聚丙烯腈、聚噁二唑及其任意混合物。从导电性和电池中的稳定使用的观点,特别优选聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩和聚乙炔。

[0029] 导电性填料选自具有导电性,但不会使作为电荷转移介质的离子导电,并具有承受待施加的正负极电势的能力的那些。导电性填料的实例是铝颗粒、SUS 颗粒、碳颗粒如石墨和炭黑、银颗粒、金颗粒、铜颗粒、钛颗粒及其任意导电性合金颗粒。导电性填料并不限于上述。导电性填料可以是一种或两种以上。也可以适合地使用任何其它商购实用的导电性填料如所谓的导电性树脂填料,如碳纳米管。

[0030] 导电性填料在树脂层中的分布不必均匀,并可以取决于树脂层内的位置而变化。可以想到将两种以上的导电性填料材料以导电性填料材料具有不同分布的方式组合使用。例如,正极侧的导电性填料可以与负极侧的导电性填料在种类上不同。正极侧的导电性填料优选选自铝颗粒、SUS 颗粒、金颗粒和碳颗粒,从导电性的观点,更优选碳颗粒。负极侧的导电性填料优选选自银颗粒、金颗粒、铜颗粒、钛颗粒、SUS 颗粒和碳颗粒,从导电性的观点,更优选碳颗粒。碳颗粒如炭黑和石墨具有大电位窗 (potential window),从而对宽范围的正负极电势稳定并显示高导电性。碳颗粒还节省了重量以最小化重量增加。此外,碳颗粒经常作为导电性助剂而包含在电极层中。集电体和电极层之间的接触电阻可以通过使用与导电性填料和与电极层的导电性助剂相同的碳材料来降低。在使用碳颗粒作为导电性填料的情况下,可以将碳颗粒进行疏水性处理,从而降低电解质材料对集电体的相容性,由此使电解质材料不可能渗入集电体的孔中。

[0031] 导电性填料的平均粒径并不特别限定,但通常在 10nm 至 100 μ m 的范围内。本说明书中,术语“粒径”指颗粒轮廓上任意两点之间的最大距离 L。术语“平均粒径”是指观察到的颗粒粒径的平均值。以下是平均粒径计算方法的步骤。首先,通过观察设备如扫描型电子显微镜 (SEM) 或透射型电子显微镜 (TEM) 观察目标材料的任意部分。然后,测量任意观察视野内存在的颗粒的粒径。接着,改变视野,通过相同的方法测量另一视野内颗粒的粒径。在改变视野的情况下,重复几次或几十次的相同观察。平均粒径是在各视野内测量的粒径的平均值。

[0032] 当导电性填料包含于树脂层中时,树脂层的聚合物材料优选包含起到结合导电性填料作用的非导电性聚合物。在树脂层中使用此类非导电性聚合物增强了导电性填料的结合,从而改进电池的可靠性。非导电性聚合物选自具有承受待施加的正负极电势的能力的非导电性聚合物。优选地,非导电性聚合物为用于集电体 11 与活性材料层 13、15 热熔融接合的热塑性聚合物。

[0033] 非导电性聚合物的实例为:聚烯烃如聚乙烯 (PE) 和聚丙烯 (PP);聚酯如聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 和聚醚腈 (PEN);聚酰亚胺 (PI);聚酰胺 (PA);聚偏氟乙烯 (PVdF);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) 和聚氯乙烯 (PVC)。上述聚合物化合物可以单独使用或以其两种以上组合使用。其中,优选聚烯烃、聚酯、聚酰亚胺、聚酰胺和聚偏氟乙烯。这些聚合物化合物容易通过热而熔化,并因此容易通过熔融接合至活性材料层而结合。此外,这些聚合物化合物具

有大电位窗,从而对正负电势稳定并为高电池输出密度节省重量。

[0034] 导电性聚合物优选具有 50 至 400°C,更优选 100 至 200°C 的软化点。非导电性聚合物优选具有 50 至 400°C 的软化点。当活性材料层包含热塑性粘结剂聚合物时,聚合物材料优选具有 100 至 200°C 的软化点。通过控制聚合物的软化点至该范围内,可以增强热熔融接合并得到生产率的改进。本说明书中,软化点根据 JIS K 7206(1999) 通过维卡 (Vicat) 软化点试验来测量。在聚合物材料为两种以上聚合物混合物的情况下,测量聚合物混合物的软化点并用作总软化点。同样内容应用于本文中描述的粘结剂聚合物的软化点。

[0035] 聚合物材料和导电性填料的含量比并不特别限定。导电性填料的含量基于聚合物材料和导电性填料的总质量,优选在 2 至 90 质量%,更优选 10 至 50 质量%的范围内。通过添加足量的导电性填料,可以赋予集电体以足够的导电性。

[0036] 取决于活性材料层的粘结剂聚合物,可以适当选择树脂层的聚合物材料。优选树脂层的聚合物材料的软化点低于活性材料层的粘结剂聚合物的熔点,或者活性材料层的粘结剂聚合物为热固性粘结剂聚合物。如果电极粘结剂聚合物熔化,则产生以下可能性:由于电极活性材料或导电性助剂的接触减少引起的电极电阻增加而产生电池性能劣化。因此期望通过以树脂层的聚合物材料的软化点低于活性材料层的粘结剂聚合物的熔点的方式来选择树脂层的聚合物材料和活性材料层的粘结剂聚合物,或通过选择用于活性材料层的热固性粘结剂聚合物来适当设定热熔融接合温度。该材料选择和热熔融接合温度设定使得在集电体 11 与活性材料层 13、15 的热熔融接合过程中树脂层的聚合物材料熔化,但不使得活性材料层的粘结剂聚合物熔化,从而防止电极层中颗粒间电阻的增加并确保集电体 11 和电极层(活性材料层 13、15)的适当热熔融接合。因此可以得到导电性树脂层和电极层之间的接触电阻的降低以改进电池输出性能。随后将说明热熔融接合温度的适当范围。树脂层的聚合物材料的软化点尽管取决于材料而变化,但优选为比粘结剂聚合物的熔点低 10 至 100°C,更优选低 10 至 55°C。

[0037] 当将两层活性材料层 13、15 形成于集电体 11 的相对侧时,这些活性材料层 13、15 的粘结剂聚合物的种类可以彼此不同。在这种情况下,优选以树脂层的聚合物材料的软化点比活性材料层 13、15 的粘结剂聚合物的熔点中的较低熔点更低的方式,来选择集电体 11 的树脂层的聚合物材料。当集电体 11 具有多个树脂层时,优选活性材料层 13、15 的粘结剂聚合物的熔点高于与活性材料层 13、15 邻接的集电体 11 最外层的聚合物材料的软化点。进一步优选,当集电体 11 具有其中两个最外层含有不同软化点的聚合物材料的两个以上树脂层的层状结构并且位于两个活性材料层 13、15 之间时,粘结剂聚合物的熔点高于集电体 11 最外层的聚合物材料的软化点中的较高软化点。

[0038] 集电体 11 可包含对于聚合物材料和导电性填料的任何一种或多种添加剂。

[0039] 尽管不特别限定集电体 11 的厚度,但是为了高电池输出密度,期望最小化集电体 11 的厚度。在双极电池中,可以使得正负极(正活性材料层 13 和负活性材料层 15)之间的集电体 11 的电阻高并因此使得厚度小。特别地,集电体 11 的厚度优选为 500 μm 以下,更优选 0.1 至 80 μm 。

[0040] 如上所述,集电体 11 可以由单个树脂层形成或由两个以上树脂层的层压材料形成。从生产率和成本效率的观点,期望集电体 11 包括单个树脂层。另一方面,也期望集电体 11 包括三个以上树脂层的层压材料。例如,当集电体 11 包括三层层压材料供双极电极

使用时,层压材料包括邻接至活性材料层 13、15 的两个最外层和插入这两个最外层之间的一个内层。集电极 11 中此类内层的存在导致集电极 11 和活性材料层 13、15 之间剥离强度的改进。认为剥离强度改进的原因在于,内层施加缓冲效应以增强最外层树脂层和活性材料层 13、15 的粘结。下文中,在三层以上层压材料的情况下,三层以上中的位于层压材料最外面的两层称为“最外层”;插入最外层之间的任何层称为“内层”。从总集电极厚度的观点,集电极 11 的层压材料的树脂层数量优选为十层以下。此外,集电极 11 的每个树脂层的厚度优选为 0.1 至 500 μm ,更优选为 0.1 至 80 μm 。

[0041] 当集电极 11 具有三层以上树脂层时,优选邻近并邻接到活性材料层 13、15 的最外层树脂层的聚合物材料的软化点低于插入最外层之间的内层的聚合物材料的软化点。如果热熔融合过程中,内层聚合物材料在邻近并邻接到活性材料层 13、15 的最外层聚合物材料之前熔化,则产生以下可能性:内层的缓冲效应变弱并且不能够改进集电极 11 和活性材料层 13、15 的剥离强度。因此,期望通过以内层聚合物材料软化点高于最外层的聚合物材料软化点的方式选择聚合物材料来设定热熔融合温度。该材料选择和热熔融合温度设定使内层合适地发挥其缓冲效应,由此改进集电极 11 和活性材料层 13、15 的剥离强度。随后将说明热熔融合温度的适合范围。当存在两层以上的内层时,优选以邻近并邻接到活性材料层 13、15 的最外层的软化点低于内层聚合物材料的软化点中的最低软化点的方式来选择聚合物材料。

[0042] 如在双极电极中,当集电极 11 具有邻近并邻接到活性材料层 13、15 的两个最外层时,优选以内层聚合物材料的软化点高于两个最外层聚合物材料的软化点中的较高软化点的方式来选择聚合物材料。

[0043] 集电极 11 的电阻也不特别限定。优选以集电极 11 的电阻低于或等于总电池电阻的百分之一,更优选低于或等于总电池电阻的千分之一的方式来选择集电极 11 的一种或多种材料。

[0044] 活性材料层 13、15 包含活性材料和任选的一种或多种添加剂。

[0045] 更具体地,正极活性材料层 13 包含正极活性材料。正极活性材料的实例是锂-过渡金属复合氧化物如 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}-\text{Co}-\text{Mn})\text{O}_2$ 以及其中另外的元素代替过渡金属部分的那些。可以组合使用两种以上的正极活性材料。从容量和输出特性的观点,锂-过渡金属复合氧化物优选作为正极活性材料。不必说,可以合适地使用任何其它正极活性材料。

[0046] 负极活性材料层 15 包含负极活性材料。负极活性材料的实例是碳材料如石墨、软炭和硬炭,锂-过渡金属复合氧化物如 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,金属材料 and 锂合金负极材料。可以组合使用两种以上的负极活性材料。从容量和输出特征的观点,优选碳材料和锂-过渡金属复合氧化物作为负极活性材料。不必说,可以合适地使用任何其它负极活性材料。

[0047] 活性材料层 13、15 中的活性材料的平均粒径并不特别限定,从高输出性能的观点,优选在 1 至 20 μm 范围内。

[0048] 活性材料层 13、15 还包含上述粘结剂聚合物。

[0049] 对包含于活性材料层 13、15 中的粘结剂聚合物没有特别限定。包含于活性材料层 13、15 中的粘结剂聚合物的优选实例是:聚丙烯;聚酯如聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 和聚醚腈 (PEN);聚酰亚胺;聚酰胺;聚偏氟乙烯 (PVdF);环氧树脂;和合成橡胶。这些粘结剂聚合

物化合物具有大电位窗从而对宽范围的正负极电势稳定并显示高耐热性,因而适用于活性材料层 13、15。聚合物化合物可以单独使用或以其两种以上组合使用。实例中,从热熔融接合温度和电极结合性能的观点,更优选 PVdF 和环氧树脂。当粘结剂聚合物是热塑性聚合物时,粘结剂聚合物的软化点优选为 10 至 1000°C,更优选 50 至 500°C。此外,粘结剂聚合物的熔点优选为 15 至 1050°C,更优选 55 至 510°C。通过使用温度范围控制,可以增强热熔融接合的容易性并得到生产率的改进。为了容易热熔融接合,还优选粘结剂聚合物为热固性聚合物。热固性粘结剂聚合物的优选实例是热固性聚酰亚胺、热固性聚酰胺、环氧树脂和合成橡胶。其中,热固性聚酰亚胺和环氧树脂是特别优选的。

[0050] 活性材料层 13、15 中的聚合的粘结剂材料的含量并不限定,只要其足以结合活性材料即可。优选地,粘结剂聚合物的含量为 0.1 至 99 质量%,更优选 1 至 50 质量%,基于活性材料层 13、15 的总质量。

[0051] 活性材料层的其它添加剂包括导电性助剂、电解质盐(锂盐)和离子导电性聚合物。

[0052] 导电性助剂是指用于改进正或负极活性材料层 13、15 的导电性的添加剂。导电性助剂的实例是碳材料如炭黑,例如乙炔黑、石墨和气相生长碳纤维。向活性材料层 13、15 添加导电性助剂能够有效地在活性材料层 13、15 中形成电子网络(electronic network)并有助于改进电池输出性能。

[0053] 电解质盐(锂盐)的实例是 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 和 LiCF_3SO_3 。

[0054] 离子导电性聚合物的实例是聚氧乙烯(PEO)聚合物和聚氧丙烯(PPO)聚合物。

[0055] 活性材料层 13、15 的组分含量比并不特别限定,并可以根据任何关于非水溶剂二次电池的任何知识适当调整。活性材料层 13、15 的厚度也并不特别限定,并可以根据关于电池的知识调整。例如,活性材料层 13、15 每层的厚度范围从约 2 至 100 μm 。

[0056] 本发明的电极 1 并不限于如图 1 的第一实施方案中的双极电极,并且能够可选地构造为其中正极活性材料层 13 形成于集电体相对侧上的正极或其中负极活性材料层 15 形成于集电体相对侧上的负极。然而注意的是,如上所述,当将电极构造为双极电极时,本发明的效果更显著。

[0057] 优选的电极生产方法(称为第二实施方案)包括用于提供具有导电性树脂层的集电体 11 并在树脂层上形成含有活性材料和粘结剂聚合物的活性材料层 13、15 的第一步骤和用于通过热熔融接合将树脂层结合到活性材料层 13、15 的第二步骤。

[0058] 如上所述,具有导电性树脂层的集电体 11 具有重量减小的优点,但可导致电极 1 的生产困难。例如,存在当将电极浆料涂布到树脂层上时,由于电极涂布溶剂与树脂层的相容性低导致出现涂料表面涂布不均(crawling)的情况。还存在由于聚合物材料包含于集电体 11 中而不能强烈地加压集电体 11 的情况。然而,集电体 11 和活性材料层 13、15 的热熔融接合使得容易生产在集电体 11 和活性材料层 13、15 之间具有改进的剥离强度的电极 1。

[0059] 以下说明各生产步骤,从第一步骤开始。

[0060] 集电体 11 的含聚合物树脂层可以优选通过喷雾或涂布形成。更具体地,可以通过制备含有聚合物材料的浆料并涂布和固化该浆料来形成树脂层。由于上面已经例举了浆料制备用聚合物材料,因此将省略聚合物材料的进一步说明。导电性填料可以额外地包含于

浆料中。由于上面已例举了导电性填料所以也省略导电性填料的进一步说明。可选地,树脂层可以通过以下步骤来形成:通过熔融/捏合聚合物材料和在一些情况下的导电性填料以及任意的任何适合溶剂来制备丸粒,随后将制备的丸粒挤压成片材或膜。

[0061] 当集电极 11 具有多个树脂层时,对含聚合物的树脂层的层压方法没有特别限定。可以通过任何已知方法,如干式层压法、挤出层压法、热熔层压法、湿式层压法或热层压法来层压树脂层。

[0062] 第一步骤的一个优选实例包括在将活性材料和粘结剂聚合物添加到溶剂的情况下制备浆料,然后将电极浆料涂布到转移基板。并不特别限定转移基板的材料。然而,期望转移基板容易从电极层(正负极活性材料层 13、15)分离并即使当进行压制加工时也具有足够的抗分离的剥离强度。转移基板的具体实例为金属箔材料如铝箔、铜箔、SUS 箔和钛箔。优选在将电极浆料涂布到转移基板的情况下形成活性材料层 13、15 之后,将集电极 11 层压到活性材料层 13、15 上,然后将得到的层压体(也称为“电极-转移基底层压体”)进行后续的第二步骤。当将电极浆料直接涂布到集电极 11 时,很可能发生电极浆料的表面涂布不均。然而,通过此类转移技术在集电极 11 上形成活性材料层 13、15,使得不可能发生电极浆料的表面涂布不均,由此使得可以改进活性材料层 13、15 和集电极 11 之间的粘结。进一步优选在向转移基板涂布电极浆料之后,将层压体进行适当加压。

[0063] 第一步骤的另一优选实例包括制备高粘度电极浆料(作为活性材料层前体),然后将电极浆料涂布到树脂层。通过直接涂布电极浆料到集电极 11 形成活性材料层 13、15,排除如上转移技术中的将电极材料涂布到转移基板的工序,从而使得可以简化电极的生产方法。当电极浆料粘度低时,存在在将浆料涂布到集电极 11 的过程中出现电极浆料表面涂布不均的可能性。因此优选浆料具有高粘度,从而置于树脂层上而没有表面涂布不均。浆料粘度优选在 30 至 40°C 下为 100 至 100,000cps 的范围内。

[0064] 对于将电极浆料涂布到转移基板/集电极 11 的方法没有特别的限定。可以通过任何常规方法如自转涂布机法(self-running coater process)、流延法(doctor blade process)或喷雾法涂布电极浆料。

[0065] 通过将活性材料、导电性助剂和粘结剂聚合物、根据需要任选地与其它组分(例如离子导电性聚合物、支持盐(锂盐)、聚合引发剂、分散剂等)一起混合入溶剂来制备电极浆料。由于上面已例举了浆料的组分,因此将省略浆料组分的进一步详细说明。

[0066] 浆料的溶剂并不特别限定,并可以根据关于电极生产的知识适当选择。溶剂的实例是 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和甲基甲酰胺。在使用聚偏氟乙烯(PVdF)作为粘结剂聚合物的情况下,适合使用 NMP 作为溶剂。浆料粘度可以通过增加或减少溶剂的使用量来选择。

[0067] 浆料组分的含量比并不特别限定。

[0068] 第二步骤是通过热熔融合将树脂层结合到活性材料层 13、15。树脂层和活性材料层 13、15 的热熔融合通过施加热至电极-转移基底层压体或至电极材料(其中将电极浆料涂布到集电极 11)来进行。热熔融合可以在加压条件下进行。

[0069] 如上所述,可以取决于树脂层的聚合物材料的软化点和活性材料层的粘结剂聚合物的熔点适当设定热熔融合温度。

[0070] 当粘结剂聚合物为热塑性聚合物时,优选将热熔融合温度设定为满足以下条

件： $(T_b - 10) < T < T_a$ ，其中 $T(^{\circ}\text{C})$ 为热熔融接合温度； $T_b(^{\circ}\text{C})$ 为树脂层的聚合物材料的软化点；和 $T_a(^{\circ}\text{C})$ 为粘结剂聚合物的熔点。更优选热熔融接合温度 T 高于或等于 $T_b(^{\circ}\text{C})$ 。还更优选热熔融接合温度 T 低于粘结剂聚合物的软化点。实际上，聚合物材料软化时热熔融接合开始发生的温度取决于聚合物材料的种类而变化。热熔融接合可能在软化点时开始发生或可能在低于软化点几度的温度下开始发生。因此，热熔融接合温度优选设定为高于聚合物材料开始软化并变得能够热熔融接合时的温度。

[0071] 当粘结剂聚合物为热固性聚合物时，优选将热熔融接合温度设定为满足以下条件： $(T_b' - 10) < T'$ ，其中 $T'(^{\circ}\text{C})$ 为热熔融接合温度；和 $T_b'(^{\circ}\text{C})$ 为树脂层的聚合物材料的软化点。更优选热熔融接合温度 T' 高于或等于 $T_b'(^{\circ}\text{C})$ 。聚合物材料软化时热熔融接合开始发生时的温度取决于聚合物材料的种类而变化。热熔融接合可以在软化点时开始发生或可以在低于软化点几度的温度下开始发生。因此，热熔融接合温度优选设定为高于聚合物材料开始软化并变得能够热熔融接合时的温度。

[0072] 上述适合的热熔融接合温度设定的原因如下。如果电极粘结剂聚合物熔化，则产生由于电极活性材料或导电性助剂的接触减少导致电极电阻增加以引起电池性能劣化的可能性。因此，期望通过选择热固性聚合物作为树脂层的聚合物材料或者以树脂层的聚合物材料的软化点低于活性材料层 13、15 的粘结剂聚合物的熔点的方式选择正或负极活性材料层 13、15 的粘结剂聚合物，来适当设定热熔融接合温度。除此之外，期望满足以下条件：(1) 将热熔融接合温度设定至活性材料层 13、15 的粘结剂聚合物不熔化时的温度；和 (2) 将热熔融接合温度设定至树脂层的聚合物材料进行热熔融接合时的温度。此类合适的材料选择和合适的热熔融接合温度的设定使得可以防止电极层（正或负极活性材料层 13、15）中的颗粒间电阻的增加，并可以得到导电性树脂层和电极层（正或负极活性材料层 13、15）之间的接触电阻的降低，从而改进电池输出性能。

[0073] 当邻接至集电极 11 的两个活性材料层 13、15（例如，双极电极 1 的正负极活性材料层 13、15）使用不同的粘结剂聚合物时，采用粘结剂聚合物熔点中的较低熔点作为 $T_a(^{\circ}\text{C})$ 。当集电极 11 具有树脂层的多层结构时，采用邻近并邻接到活性材料层 13、15 的树脂层的聚合物材料的软化点作为 T_b 或 $T_b'(^{\circ}\text{C})$ 。此外，当存在两个邻近并邻接到集电极 11 的活性材料层 13、15（例如，双极电极 1 中的正负极活性材料层 13、15）时，采用两个最外层树脂层的聚合物材料的软化点中的较高软化点。

[0074] 当集电极 11 具有三层以上树脂层的多层结构时，优选热熔融接合温度高于插入最外层之间的内层的聚合物材料的软化点。如果内层聚合物材料在热熔融接合过程中熔化，则产生内层的缓冲效应变得降低并且不能改进集电极 11 和活性材料层 13、15 的剥离强度的可能性。因此，期望将热熔融接合温度设定为高于插入最外层之间的内层的聚合物材料的软化点。当存在两个以上内层时，采用内层聚合物材料的软化点中最低的软化点。

[0075] 对于热熔融接合时间并不特别限定，只要热熔融接合能够适合地进行即可。热熔融接合时间通常为 0.1 秒至 10 小时，优选 5 秒至 10 分钟。

[0076] 当在加压条件下进行热熔融接合时，对于施加的压力并不特别限定。施加的压力优选为 0.01 至 100MPa，更优选 2 至 10MPa。

[0077] 在电极 1 的生产后，通过干燥去除溶剂。电极 1 生产后可以用电极材料渗入电极 1。在用凝胶聚合物电解质渗入活性材料层 13、15 的情况下，可以想到通过干燥同时去除浆

料溶剂和凝胶聚合物电解质的溶剂。

[0078] 使用上述构造的电极 1 来生产根据本发明的电池。对于应用电极 1 的电池种类并不特别限定。对于电极 1 的一个应用例是非水电解质电池,优选锂离子二次电池。锂离子二次电池由于其高单位电池电压 (unit-cell voltage) 实现高能量密度和高输出密度,因此用作车辆驱动电源或辅助电源是优异的。

[0079] 非水电解质电池的结构或形式并不特别限定。电池可以具有任何已知结构如层压型(扁平型)电池结构或卷绕型(圆筒型)电池结构。

[0080] 非水电解质二次电池的电连接(电极构造)并不特别限定。电池可以是非双极型(内部并联型)电池或者双极型(内部串联型)电池。然而注意,如上所述,当将电极 1 应用到双极型电池时,本发明的效果更显著。

[0081] 非水电解质二次电池的电解质材料也不特别限定。电池可以是具有渗入隔膜中的非水电解质溶液的液体电解质型电池或者所谓的聚合物型电池如聚合物凝胶电解质型电池或固体聚合物电解质(全固体电解质)型电池。聚合物型电池中,电解质材料(聚合物凝胶电解质、固体聚合物电解质)可以单独使用或可以通过渗入隔膜中使用。

[0082] 图 2 示出根据本发明的一个示例性实施方案的双极锂离子二次电池 10。双极锂离子二次电池 10 具有电池封装 (battery package) 29,例如层压膜,以在其中密封实际上进行充电/放电反应的基本上长方形的电池元件 21。

[0083] 在该实施方案中,双极锂离子二次电池 10 的电池元件 21 设置有多个双极电极 1。如图 1 中所示,每个双极电极 1 具有集电体 11、形成于集电体 11 一侧上的正极活性材料层 13 和形成于集电体 11 另一侧上的负极活性材料层 15。在双极锂离子二次电池 10 的电池元件 21 中,隔着电解质层 17 层压双极电极 1。邻近的正极活性材料层 13、电解质层 17 和负极活性材料层 15 一起用作一个电池层(单元电池)19。因此可以说,双极锂离子二次电池 10 具有电池层 19 的层状结构。

[0084] 为了防止由于电解质从电解质层 17 渗漏引起的液体短路 (liquid short circuits) 的发生,电池元件 21 还包括在单元电池层 19 外围处的绝缘层(密封构件)31。绝缘层(密封构件)31 的配置在各邻近的集电体 11 之间建立绝缘,从而防止由于邻近正负极层 13 和 15 的接触引起的短路。

[0085] 电池元件 21 包括电连接到正极接头 25 的正极侧最外层集电体 11a 和电连接到负极接头 27 的负极侧最外层集电体 11b,从而获取电流输出。为了降低电池元件 21 的水平方向(面方向)电阻,最外层集电体 11a 和 11b 优选为金属箔。电池元件 21 密封于电池封装 29 中,正负极接头 25 和 27 引出电池封装 29 外部。最外层集电体 11a、11b 和接头 25、27 可经由正负极端子引线电连接。可选地,最外层集电体 11a、11b 也可代替接头 25、27 起作用。

[0086] 集电体板可以层压在最外层集电体 11a 和 11b 的外侧上并与接头 25 和 27 或引线连接。

[0087] 在上述构造的情况下,双极锂离子二次电池 10 使电流沿其垂直方向流动,因此得到与非双极层压电池相比显著缩短的电子传导通道以实现高输出性能。此外,含聚合物的集电体 11 的使用能够使电池 10 的重量减轻。

[0088] 以下将简要说明双极锂离子二次电池 10 的结构组件。由于双极锂离子二次电池 10 的电极组件与上述相同,此后省略电极构成组件的说明。

[0089] 电解质层 17 的电解质材料并不特别限定,只要其在充电/放电操作过程中在正负极之间起到锂离子载体的作用即可。作为电解质材料,可使用液体电解质、聚合物电解质和无机固体电解质(氧化物系固体电解质、硫化物系固体电解质)。

[0090] 液体电解质是溶液的形式,该溶液中锂盐(支持盐)溶解于有机溶剂(增塑剂)中。可用作增塑剂的有机溶剂的实例是碳酸酯如碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸二乙酯(DEC)和碳酸二乙酯(DEC)。可用作支持盐的锂盐的实例是可以添加到电极混合物层的锂盐化合物如 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiClO_4 和 LiCF_3SO_3 。

[0091] 另一方面,聚合物电解质可以分为其中含有电解质溶液的凝胶电解质和不含电解质溶液的本征(全固态)聚合物电解质(intrinsic(all-solid-state)polymer electrolyte)。

[0092] 凝胶聚合物是其中液体电解质渗入基质聚合物(主聚合物(host polymer))的凝胶形式。此类凝胶聚合物电解质的使用引起电解质流动性的损失从而有利地防止电解质材料渗漏到集电体层,这样引起各层之间离子传导的阻断。基质聚合物(主聚合物(host polymer))并不特别限定。基质聚合物(主聚合物)的实例是聚氧乙烯(PEO)、聚氧丙烯(PPO)、聚偏氟乙烯(PVdF)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVdF-HFP)共聚物、聚乙二醇(PEG)、聚丙烯腈(PAN)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)及其共聚物。

[0093] 本征聚合物电解质的实例是聚醚聚合物电解质如聚氧乙烯(PEO)和聚氧丙烯(PPO)。通常,本征聚合物电解质是其中溶解支持盐(锂盐)但不含有有机溶剂(增塑剂)的基质聚合物的形式。此类本征聚合物电解质的使用引起电解质流动性的损失并使得更容易防止电解质材料渗漏到集电体层,这可以阻断各层之间的离子传导。

[0094] 凝胶聚合物电解质或本征聚合物电解质的基质聚合物形成交联结构,从而提供改进的机械强度。为了形成此类交联结构,可以想到通过使用任何适合的聚合引发剂使聚合物电解质的可聚合材料(如 PEO 或 PPO)进行任何聚合反应如热聚合、紫外线聚合、辐射诱导聚合或电子束诱导聚合。

[0095] 电解质层 17 可以通过将固体电解质或凝胶电解质渗入隔膜来形成。隔膜的实例是聚烯烃例如聚乙烯和聚丙烯的多孔膜。

[0096] 作为最外层集电体(集电体板)11a 和 11b,可以使用铝箔、不锈钢(SUS)箔、镍-铝包层材料、铜-铝包层材料和这些金属任意组合的电镀材料。其中,优选铝箔和不锈钢箔,从而集电体 11a 和 11b 具有承受待施加的正负极电势的能力。含聚合物的集电体 11 也可用作最外层集电体 11a、11b。

[0097] 正负极接头 25 和 27 分别电连接到最外层集电体 11a 和 11b 的正负极侧和引出电池封装 29 外部,从而从电池 10 获取电流输出。

[0098] 接头 25 和 27 的材料并不特别限定。可以使用任何已知锂离子二次电池接头用的高导电性材料。接头材料的优选实例是金属材料如铝、铜、钛、镍、不锈钢(SUS)及其合金。从轻量化、耐腐蚀和高导电性的观点,更优选铝和铜。正极接头 25 的接头材料可以与负极接头 27 的接头材料相同或不同。正负极接头 25 和 27 可以通过最外层集电体 11a 和 11b 的延伸部分而形成。可选地,正负极接头 25 和 27 可以与最外层集电体 11a 和 11b 分离地形成并连接到最外层集电体 11a 和 11b。

[0099] 根据需要使用正负极端子引线。例如,当正负极接头 25 和 27 直接从最外层集电体 11a 和 11b 引出作为输出端子时,不需要使用正负极端子引线。

[0100] 作为正负极端子引线的材料,可以使用任何已知的锂离子二次电池端子引线用材料。期望通常用耐热、热收缩绝缘管覆盖引出电池封装 29 外部的任何部分,从而防止这些部分与外围设备或配线接触时发生短路,这样将影响产品性能(机动车辆部件,特别是电子设备)。

[0101] 作为电池封装 29,除已知金属罐以外还可接受各种包装材料。例如,可以使用铝层压膜,例如以 PP 层、铝层和尼龙层依次层压的三层层压膜的袋。电池封装材料并不限于上述。可能的选择中,优选层压膜,这是由于它的高输出和冷却特性以及大设备电池如 EV 和 HEV 电池的适用性。

[0102] 尽管已描述作为本发明一个优选实施方案的双极锂离子二次电池,但本发明的电池可以构造为非双极型锂离子二次电池。非双极锂离子二次电池的一个实例是具有正极、电解质层和负极的层状结构的那种,在正极中正极活性材料层形成于正极集电体相对侧上,在负极中负极活性材料层形成于负极集电体相对侧上。在此情况下,正极、电解质层和负极以以下方式交替层压:任一正极具有隔着电解质层与该正极邻近的任一负极的负极活性材料层面对的正极活性材料层。在双极型的情况下,正负极接头通过例如超声波焊接或电阻焊接经由正负极端子引线电连接到正负极集电体。这些正负极接头通过层压膜的外周的热熔融接合的部分暴露于层压膜电池封装的外部。

[0103] 可以通过任何已知生产方法来使用上述电极生产电池。

[0104] 图 3 是示出根据本发明另一实施方案的非双极或双极非水电解质锂离子二次电池 50 的外观的透视图。

[0105] 如图 3 所示,锂离子二次电池 50 具有由电池元件 57 和电池封装 52 形成的长方形扁平形状。电池元件 57 通过电池封装 52 外周的热熔融接合被包装和密封于电池封装 52 中,所述电池封装 52 具有从其相对侧突出以提取电池能量输出的正负极接头 58 和 59。本文中,电池元件 57 相应于图 2 的双极锂离子二次电池 10 的电池元件 21,因此具有电池层(单元电池)19 的层状结构,其中的每个层包括正极层 13、电解质层 17 和负极层 15。

[0106] 本发明的电池不限于图 3 所示的层压扁平结构型,并可以可选地构造为卷绕圆筒状结构型或通过变形圆筒状结构形成的长方形扁平结构。在圆筒状电池结构的情况下,封装材料并不特别限定,并可以是层压膜或常规圆筒罐(金属罐)。

[0107] 此外,对于接头 58 和 59 的引出端(lead-out)没有特别限定。接头 58 和 59 的引出端并不限于图 3 所示的那种。正负极接头 58 和 59 可以可选地从相同侧引出,或可以被分为多个部分并从各自侧引出。在卷绕电池结构的情况下,可以使用圆筒罐(金属罐)代替接头形成端子。

[0108] 根据本发明的电池组通过连接多个上述电池,更具体地串联、并联或其组合连接两个以上电池来生产。电池组的容量和电压可以通过电池的此类串联和/或并联来自由地调整。可以想到本发明中通过组合非双极和双极锂离子二次电池来生产电池组。

[0109] 如图 4A、4B 和 4C 所示,根据本发明一个实施方案的电池组 300 具有多个串联或并联电连接的可连接/可拆卸的电池模块 250。每个电池模块 250 具有多个串联或并联电连接的双极锂离子二次电池 10。在该构造的情况下,电池组 300 得到适于用作车辆驱动电源

或辅助电源（其需要高体积能量密度和高体积输出密度）的高容量和输出特性。电池模块 250 可以通过电连接手段如母线而彼此电连接，并可以通过连接夹具 310 成层地层压。取决于其上安装有电池组 300 的车辆所需的电池容量和输出特性来决定电池模块 250 中的双极锂离子二次电池 10 的数量和电池组 300 中的电池模块 250 的数量。

[0110] 根据本发明的车辆的特征在于在其上安装有上述电池或电池组。本发明的电池具有高输出性能，因此可以安装于特性在于长 EV 行驶距离的插接式混合电动车辆或特征在于单次充电的长行驶距离的电动车辆上。换言之，本发明的电池或电池组可适于用作车辆电源。车辆的实例是机动车辆如混合电动车辆、电动车辆和燃料电池车辆。这些机动车辆不仅包括四轮车辆（轿车、商用汽车如货车和公共机动车辆、轻型小轿车等），而且还包括两轮车辆（摩托车等等）和三轮车辆。电池或电池组的应用不限于上述机动车辆。电池或电池组可以用作用于其它车辆和运输手段如火车的电源，并用作可固定 / 可安装电源如不间断电源。

[0111] 图 5 中，电池组 300 被固定于电动车辆 400 的车身中心的座位下的位置处，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 可以可选地固定于后行李间的下部或车辆前侧的发动机室中。具有电池组 300 的电动车辆 400 得到高耐久性并确保足够的输出。

[0112] 将参考以下实施例更详细地描述本发明。然而，应注意以下实施例仅仅是说明性的，并不意欲对本发明的限制。

[0113] 实施例 1

[0114] 1. 正极浆料的制备

[0115] 通过将作为浆料粘度调整溶剂的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 适量添加到作为正极活性材料的 LiMn_2O_4 (平均粒径 : $5 \mu\text{m}$) (85 质量%)、作为导电性助剂的乙炔黑 (5 质量%) 和作为粘结剂聚合物的聚偏氟乙烯 (PVdF) (10 质量%) 的固成分中来制备正极浆料 (粘度 : 2000cps)。PVdF 的软化点和熔点分别为 134°C 和 169°C 。

[0116] 2. 负极浆料的制备

[0117] 通过将作为浆料粘度调整溶剂的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 适量添加到作为负极活性材料的硬炭 (平均粒径 : $5 \mu\text{m}$) (85 质量%)、作为导电性助剂的乙炔黑 (5 质量%) 和作为粘结剂聚合物的聚偏氟乙烯 (PVdF) (10 质量%) 的固成分中来制备负极浆料 (粘度 : 2000cps)。PVdF 的软化点和熔点分别为 134°C 和 169°C 。

[0118] 3. 双极电极的形成

[0119] 将正极浆料涂布到铝箔。另一方面，将负极浆料涂布到铜箔。

[0120] 使用作为聚合物材料的聚乙烯 (软化点 : 115°C , 熔点 : 130°C) (70 质量%) 和作为导电性填料的细碳颗粒 (科琴黑 (Ketjen black), 平均粒径 : 100nm) (30 质量%) 来形成集电体 (厚度 : $50 \mu\text{m}$)。在通过从金属箔转移正极浆料和负极浆料在每个集电体上形成正负极层时，通过在 160°C 下热熔融接合 5 分钟将集电体和活性材料层结合。通过用 6MPa 的压力加压来进行热熔融接合。

[0121] 如图 6 的光学显微照片所示，用光学显微镜观察由此得到的双极电极。

[0122] 图 6 中，附图标记 113 表示正极活性材料层；附图标记 115 表示负极活性材料层；附图标记 111 表示插入正负极活性材料层 113 和 115 之间的集电体；附图标记 A 表示集电

体 111 和正极活性材料层 113 之间的界面区域（下文中称为“正极侧界面区域”）；和附图标记 B 表示集电体 111 和负极活性材料层 115 之间的界面区域（下文中称为“负极侧界面区域”）。

[0123] 图 7A 和 7B 是图 6 的正极侧界面 A 的放大图。图 7A 和 7B 中，附图标记 114 表示正极活性材料；附图标记 117 表示粘结剂聚合物；和附图标记 C 表示集电体 111 和正极活性材料层 113 之间的界面。如图 7A 和 7B 所示，以正极活性材料 114 分散于粘结剂聚合物 117 中并被粘结剂聚合物 117 包围的方式形成正极活性材料层 113。粘结剂聚合物 117 没有熔化，因此保持其结构（形状）。另一方面，集电体 111 的树脂层熔化并以集电体树脂层切入活性材料层 114 中的方式结合到正极活性材料层 114（参见图 7B 中的界面 C）。

[0124] 图 8A 和 8B 是图 6 的负极侧界面区域 B 的放大图。图 8A 和 8B 中，附图标记 116 表示负极活性材料；附图标记 D 表示集电体 111 和负极活性材料层 115 之间的界面。类似地，如图 8A 和 8B 所示，以负极活性材料 116 分散于粘结剂聚合物 117 中并被粘结剂聚合物 117 包围的方式形成负极活性材料层 115。粘结剂聚合物没有熔化，因此保持其结构（形状）。另一方面，集电体 111 的树脂层熔化并以集电体树脂层切入活性材料层 115 的此类方式结合到负极活性材料层 115（参见图 8B 中的界面 D）。

[0125] 可以通过将集电体 111 树脂层的聚合物材料的软化点设定至低于活性材料层 113、115 的粘结剂聚合物 117 的熔点，并通过将热熔融接合温度设定至高于集电体 111 树脂层的聚合物材料的软化点并低于粘结剂聚合物 117 的熔点来进行热熔融接合而不熔化粘结剂聚合物 117。通过此类热熔融接合，可以降低集电体 111 和活性材料层 113、115 之间的接触电阻同时保持粘结剂聚合物 117 的结构，从而进行活性材料 114、116 的功能。

[0126] 通过将 90 质量%的电解质溶液和 10 质量%的主聚合物混合进粘度调整溶剂中来制备电解质材料（预凝胶溶液）。本文中，将含 1.0M LiPF_4 的碳酸亚丙酯（PC）和碳酸亚乙酯（EC）的混合物（体积比 1 : 1）用作电解质溶液。作为主聚合物，使用聚偏氟乙烯 - 六氟丙烯（PVdF-HFP）共聚物。此外，使用碳酸二甲酯（DMC）作为粘度调整溶剂。

[0127] 将电解质材料（预凝胶溶液）涂布于上述形成的双极电极的正负极层的整个表面并在 50°C 下干燥以除去 DMC。然后提供渗有凝胶电解质材料的双极电极。每个完成的双极电极具有 65 μm 厚度的正极活性材料层和 135 μm 厚度的负极活性材料层。

[0128] 4. 凝胶聚合物电解质层的形成

[0129] 通过将上述制备的电解质材料涂布到多孔聚丙烯膜隔膜（厚度：20 μm ）的相对侧，在 50°C 下干燥涂布的电解质材料从而除去 DMC 来形成凝胶聚合物电解质层。

[0130] 5. 层压

[0131] 将凝胶聚合物电解质层置于双极电极的正极上，随后将具有 12mm 宽度的 PE 膜的密封构件设定在凝胶聚合物电解质层周围。重复上述操作，从而将双极电极以五层层压。然后，从上到下加压（热压）进行双极电极和密封构件的层压，从而熔合密封构件以密封各层。加压条件为 0.2MPa、160°C 和 5 秒。

[0132] 通过使用具有 100 μm 厚度，并具有使得用延伸到电池投影面外侧的部分覆盖由此得到的双极电池元件的全部投影面的尺寸的 Al 板来制备电端子组件。将双极电池元件保持于端子组件之间。通过铝层压体以及在大气压力下从两边加压来真空密封双极电池和端子组件。由此，完成在电池元件和电端子组件之间具有增加接触的双极电池。

[0133] 实施例 2

[0134] 除了使用聚丙烯（软化点：140℃，熔点：155℃）（70 质量%）作为聚合物材料和细碳颗粒（30 质量%）作为导电性填料来形成集电极（厚度：50 μm）以外，以与实施例 1 相同的方式生产双极电池。

[0135] 实施例 3

[0136] 除了使用聚丙烯（软化点：140℃，熔点：155℃）（90 质量%）作为聚合物材料和细 Au 颗粒（平均粒径：10nm）（10 质量%）作为导电性填料来形成集电极（厚度：50 μm）以外，以与实施例 1 相同的方式生产双极电池。

[0137] 实施例 4

[0138] 除了使用聚乙烯（软化点：115℃，熔点：130℃）（90 质量%）作为聚合物材料和细 Au 颗粒（平均粒径：10nm）（10 质量%）作为导电性填料来形成集电极（厚度：50 μm）以外，以与实施例 1 相同的方式生产双极电池。

[0139] 实施例 5

[0140] 1. 正负极浆料的制备

[0141] 除了使用热固性环氧树脂作为粘结剂聚合物以外，以与实施例 1 相同的方式制备正负极浆料。

[0142] 2. 双极电极的生产

[0143] 除了使用聚酰亚胺（软化点：350℃，熔点：400℃）（70 质量%）作为聚合物材料和细碳颗粒（科琴黑，平均粒径：100nm）（30 质量%）作为导电性填料来形成集电极（厚度：50 μm）；另外，在 410℃ 下进行热熔融接合以外，以与实施例 1 相同的方式生产双极电极。

[0144] 3. 凝胶聚合物电解质层和层压体的形成

[0145] 使用上述生产的双极电极，以与实施例 1 相同的方式生产双极电池。

[0146] 实施例 6

[0147] 除了使用细 Au 颗粒（平均粒径：10nm）作为导电性填料以外，以与实施例 5 相同的方式生产双极电池。

[0148] 实施例 7

[0149] 除了通过使用作为聚合物材料的聚乙烯（软化点：115℃，熔点：130℃）（70 质量%）和作为导电性填料的细碳颗粒（科琴黑，平均粒径：100nm）（30 质量%）的两个最外层（各自厚度：50 μm）以及使用作为聚合物材料的聚酰亚胺（软化点：350℃，熔点：400℃）（70 质量%）和作为导电性填料的细碳颗粒（科琴黑，平均粒径：100nm）（30 质量%）的内层（厚度：50 μm）的层压工艺来形成具有三层结构的各集电极（厚度：50 μm）以外，以与实施例 1 相同的方式生产双极电池。

[0150] 实施例 8

[0151] 1. 正极浆料的制备

[0152] 通过将作为浆料粘度调整溶剂的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮（NMP）适量添加到作为正极活性材料的 LiMn_2O_4 （平均粒径：5 μm）（85 质量%）、作为导电性助剂的乙炔黑（5 质量%）和作为粘结剂聚合物的聚偏氟乙烯（PVdF）（10 质量%）的固成分中来制备高粘度正极浆料（粘度：100,000cps）。PVdF 的软化点和熔点分别为 134℃ 和 169℃。

[0153] 2. 负极浆料的制备

[0154] 通过将作为浆料粘度调整溶剂的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 适量添加到作为负极活性材料的硬炭 (平均粒径 : $5\ \mu\text{m}$) (85 质量%)、作为导电性助剂的乙炔黑 (5 质量%) 和作为粘结剂聚合物的聚偏氟乙烯 (PVdF) (10 质量%) 的固成分中来制备高粘度负极浆料 (粘度 :100,000cps)。PVdF 的软化点和熔点分别为 134°C 和 169°C 。

[0155] 3. 双极电极的形成

[0156] 使用作为聚合物材料的聚乙烯 (软化点 : 115°C , 熔点 : 130°C) (70 质量%) 和作为导电性填料的细碳颗粒 (科琴黑, 平均粒径 :100nm) (30 质量%) 来形成集电体 (厚度 : $50\ \mu\text{m}$)。使用分散机或棒涂机将高粘度正负极浆料涂布于集电体。通过用 6MPa 压力加压在 160°C 下进行集电体和活性材料层的热熔融接合 10 分钟。

[0157] 除了上述方法以外, 以与实施例 1 相同的方式生产双极电池。

[0158] 实施例 9

[0159] 除了使用作为聚合物材料的聚丙烯 (软化点 : 140°C , 熔点 : 155°C) (70 质量%) 和作为导电性填料的细碳颗粒 (30 质量%) 来形成集电体 (厚度 : $50\ \mu\text{m}$) ;此外, 在 150°C 下进行热熔融接合以外, 以与实施例 1 相同的方式生产双极电池。

[0160] 实施例 10

[0161] 除了使用作为聚合物材料的聚丙烯 (软化点 : 140°C , 熔点 : 155°C) (70 质量%) 和作为导电性填料的细碳颗粒 (30 质量%) 来形成集电体 (厚度 : $50\ \mu\text{m}$) 来形成集电体 (厚度 : $50\ \mu\text{m}$) ;此外, 在 140°C 下进行热熔融接合以外, 以与实施例 1 相同的方式生产双极电池。

[0162] 比较例 1

[0163] 除了通过使用 SUS 金属箔的集电体 (厚度 : $30\ \mu\text{m}$) 以及用涂布机将电极浆料涂布到集电体形成双极电极以外, 以与实施例 1 相同的方式生产双极电池。

[0164] 比较例 2

[0165] 除了使用作为聚合物材料的聚丙烯 (软化点 : 140°C , 熔点 : 155°C) (70 质量%) 和作为导电性填料的细碳颗粒 (30 质量%) 形成集电体 (厚度 : $50\ \mu\text{m}$), 用涂布机将电极浆料涂布到集电体然后在 6MPa 下加压涂布的电极浆料来制备双极电极以外, 以与实施例 1 相同的方式生产双极电池。

[0166] 评价 1 :集电体体积电阻率

[0167] 测量集电体沿其厚度方向的体积电阻率。测量结果示于表 1 中。

[0168] 表 1

[0169]

实施例	厚度方向上的体积电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
1	1×10^{-1}
2	1×10^{-1}
3	1×10^{-2}
4	1×10^{-2}
5	1×10^{-1}
6	1×10^{-2}
7	1×10^{-1}
8	1×10^{-1}
9	1×10^{-1}
10	1×10^{-1}

[0170] 评价 2 : 电池内阻

[0171] 将每个电池进行充电 / 放电试验。试验中, 用 50mA 的恒定电流 (CC) 将电池充电至 4.2V, 然后用恒定电压 (CV) 进一步充电。总的充电时间为 10 小时。然后, 用 10mA 将电池放电 5 秒。基于放电过程中的电池电压测定电池的内阻。以假定比较例 1 的电池内阻为 100% 时的相对值的形式, 将电池电阻的测量结果示于表 2-1 和 2-2 中。测量电池的重量。以假定比较例 1 的电池重量为 100% 时的相对值的形式, 将电池重量的测量结果也示于表 2-1 和 2-2 中。此外, 计算集电体在其厚度方向上的电阻与双极电池电阻的比率。计算结果示于表 2-1 和 2-2 中。

[0172] 表 2-1

[0173]

	实施例					
	1	2	3	4	5	6
电池重量	70%	70%	76%	76%	70%	76%
内阻	102%	102%	100%	100%	102%	100%
集电体电阻相对于 电池电阻	1/1000	1/1000	1/10000	1/10000	1/1000	1/10000

[0174] 表 2-2

[0175]

	实施例				比较例	
	7	8	9	10	1	2
电池重量	79%	80%	70%	70%	100%	-
内阻	110%	105%	102%	102%	100%	116%
集电体电阻相对于 电池电阻	1/1000	1/1000	1/1000	1/1000	-	-

[0176] 评价 3 :电极剥离强度

[0177] 对每个双极电极进行剥离强度试验。以 90° 剥离角、1cm/min 的剥离速度进行剥离强度试验。以假定比较例 1 的电极的剥离强度为 100% 时的相对值的形式,将试验结果示于表 3-1 和 3-2 中。

[0178] 表 3-1

[0179]

	实施例					
	1	2	3	4	5	6
剥离强度	110%	110%	110%	110%	110%	110%

[0180] 表 3-2

[0181]

	实施例				比较例	
	7	8	9	10	1	2
剥离强度	115%	118%	110%	110%	-	100%

[0182] 从上述试验结果可以得出以下结论。

[0183] 通过使用聚合物材料集电体的重量降低。(参见表 2-1 和 2-2) 与金属箔集电体的应用相比,此类重量降低的集电体的应用将导致电池输出密度的改进。当将细碳颗粒用作导电性填料时,集电体重量的降低最显著。

[0184] 当比较表 2-1 和 2-2 中的实施例和比较例的试验结果时,在使用导电性聚合物膜的电池和常规类型的电池之间的内阻不存在明显差异。此外,集电体在厚度方向上的电阻相对于电池电阻可忽略的小。

[0185] 如表 3-1 和 3-2 所示,通过树脂集电体和电极浆料之间的热熔融接合(实施例 1 至 10) 比通过树脂集电体和电极浆料的加压(比较例 2) 制得的电极的剥离强度要高。电极剥离强度的增加将导致电池导电通路(conduction path) 的改进。

[0186] 描述上述实施方案是为了理解本发明而不限定本发明,相反地,本发明意欲覆盖包括在所附的权利要求范围内的各种改进和等同配置,所述范围符合法律下允许的最宽泛的解释从而包括所有这类改进和等同结构。

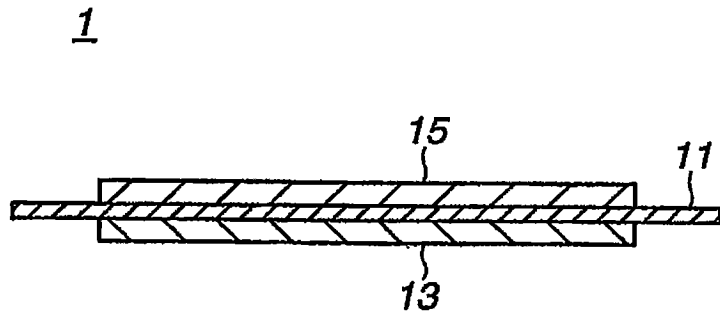


图 1

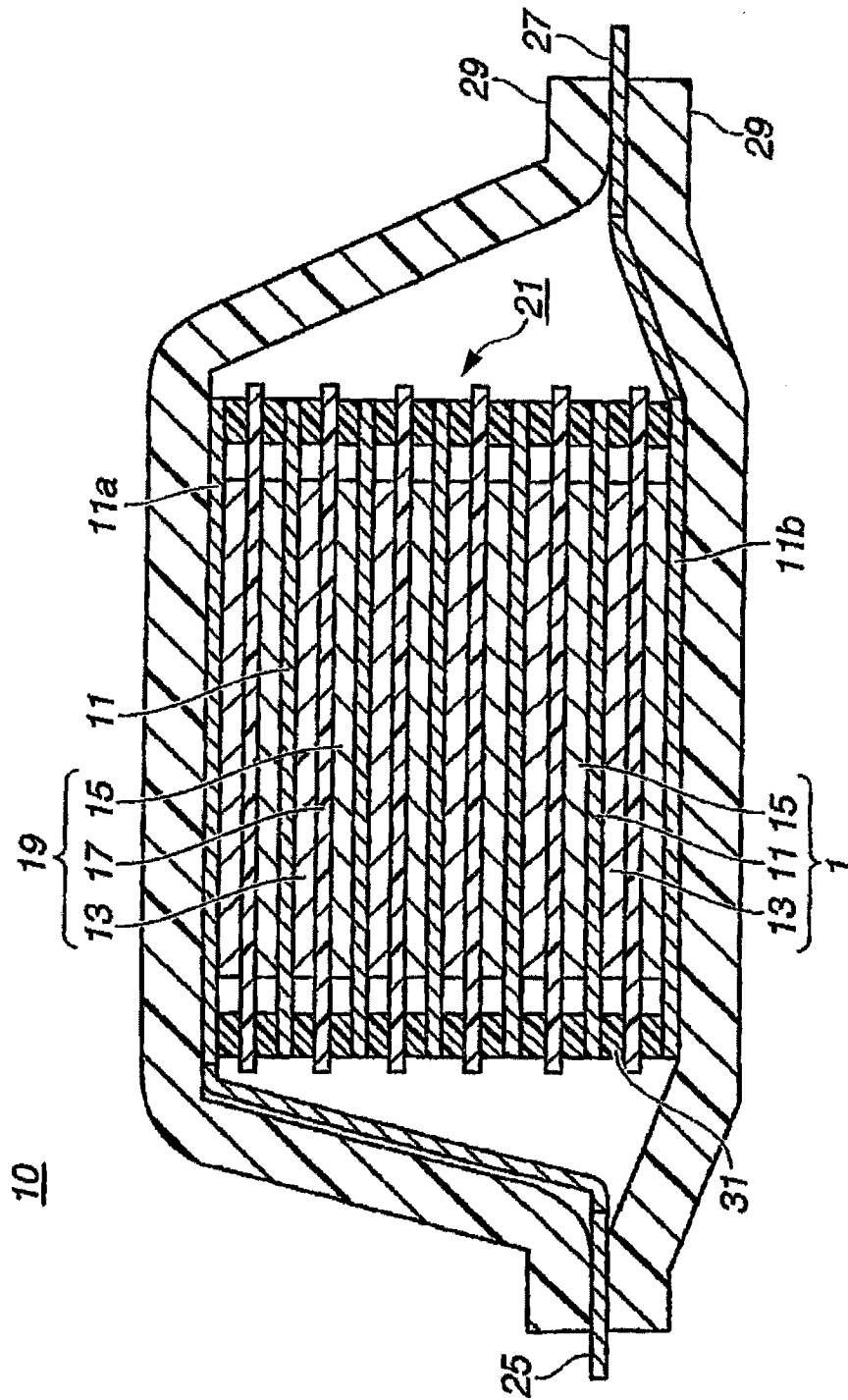


图 2

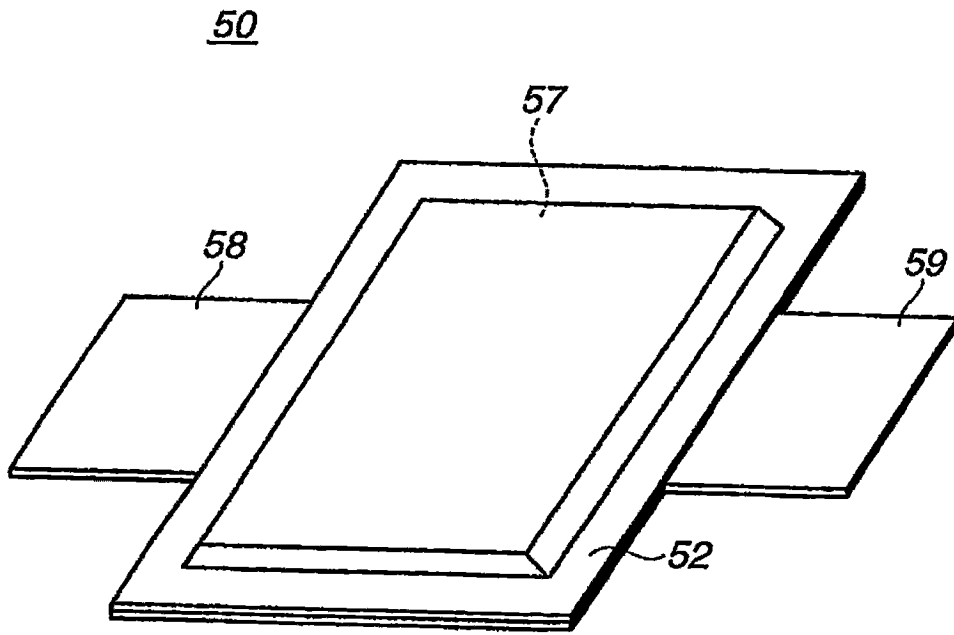


图 3

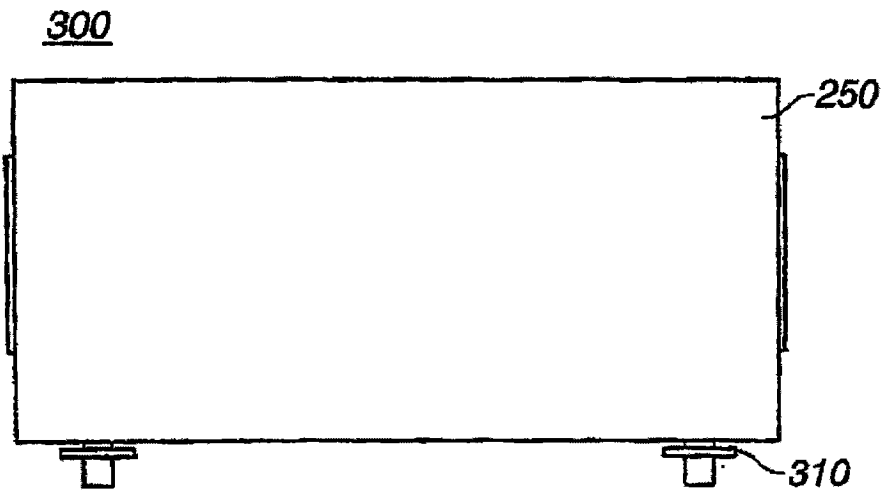


图 4A

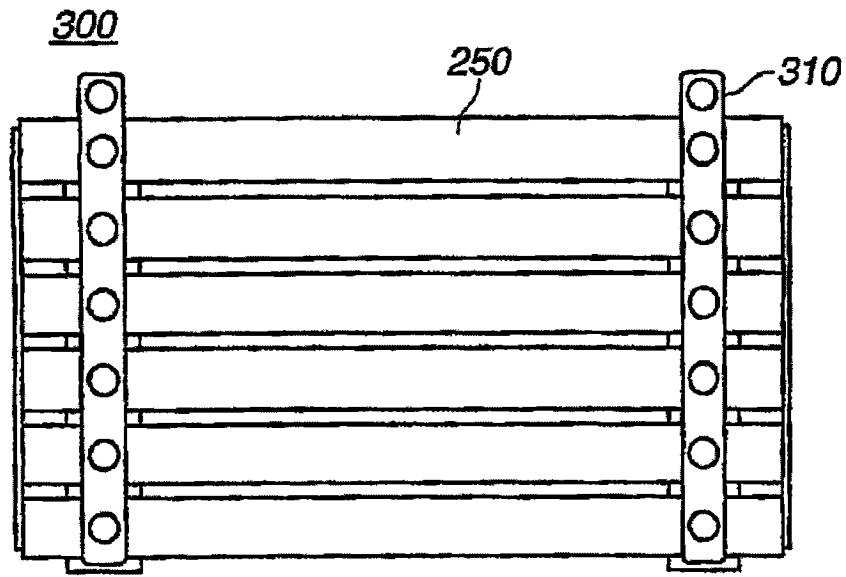


图 4B

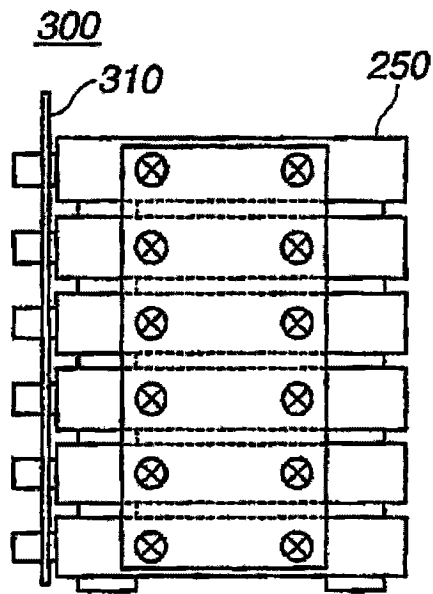


图 4C

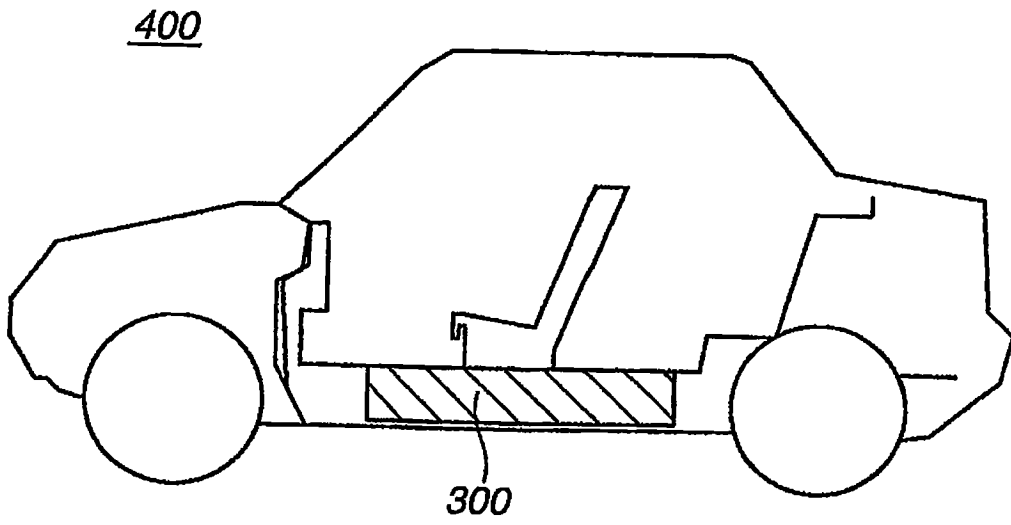


图 5

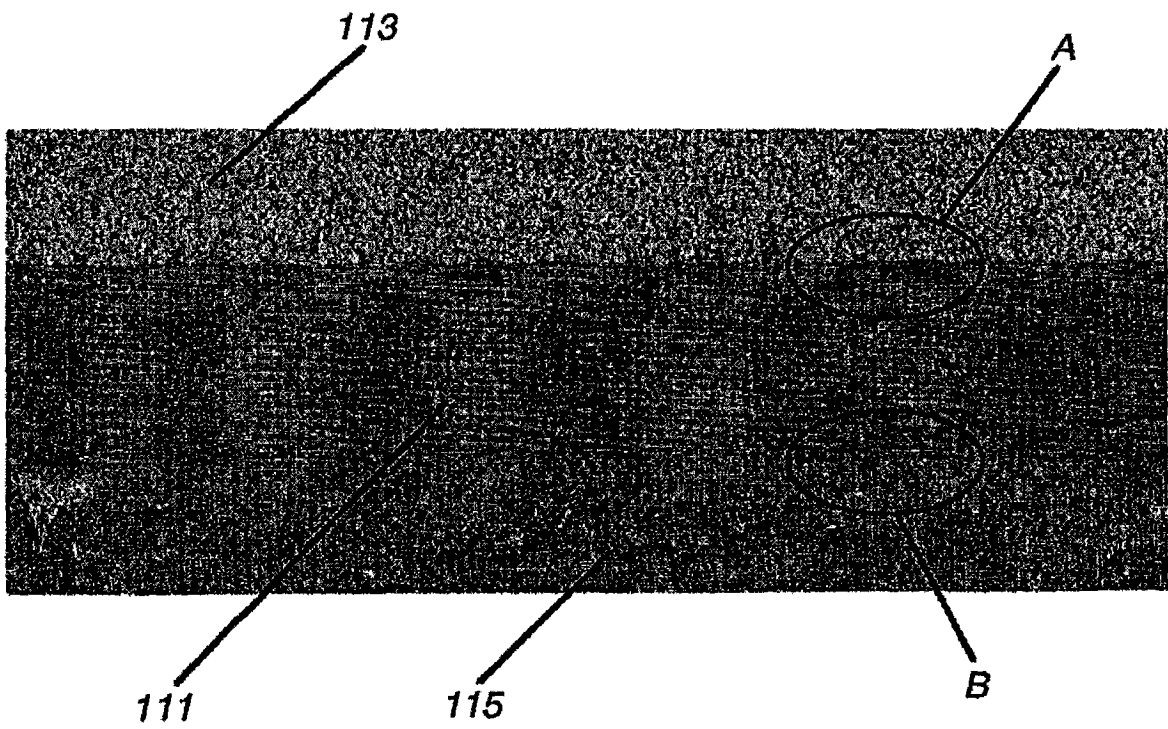


图 6

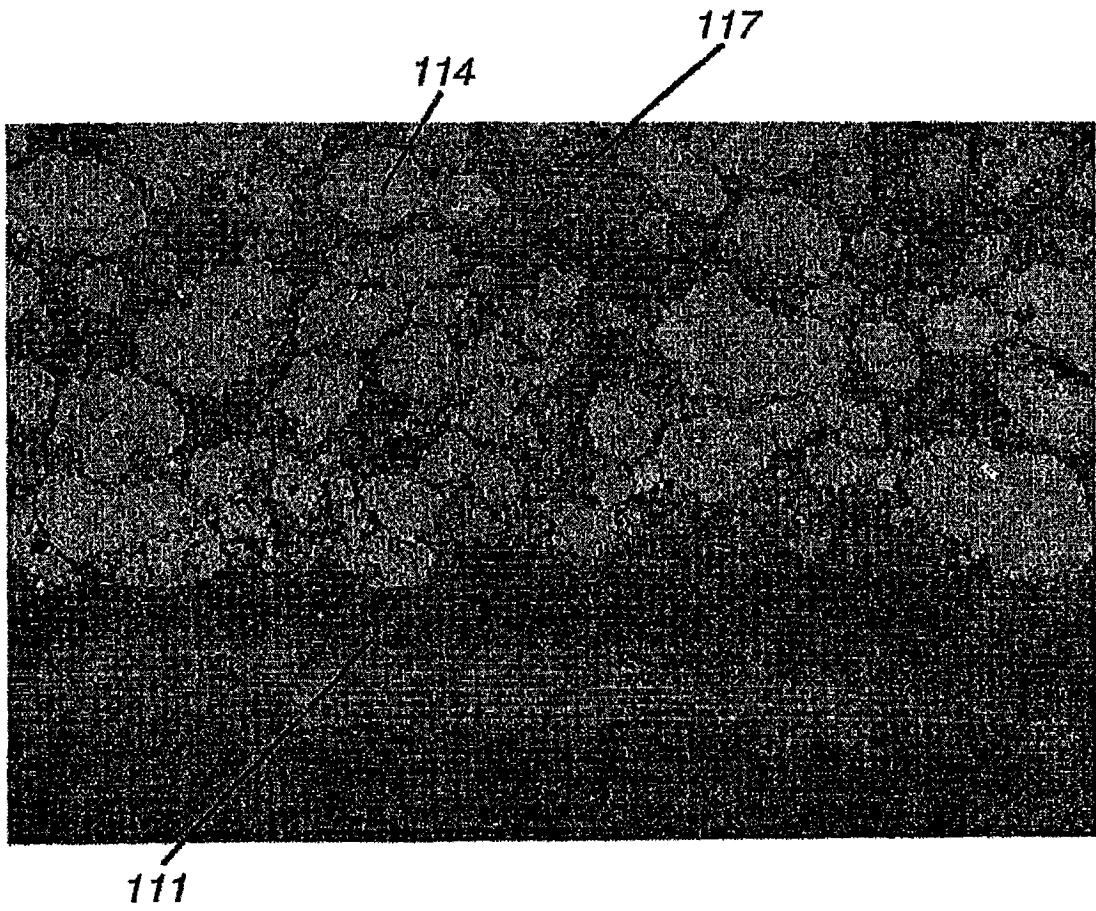


图 7A

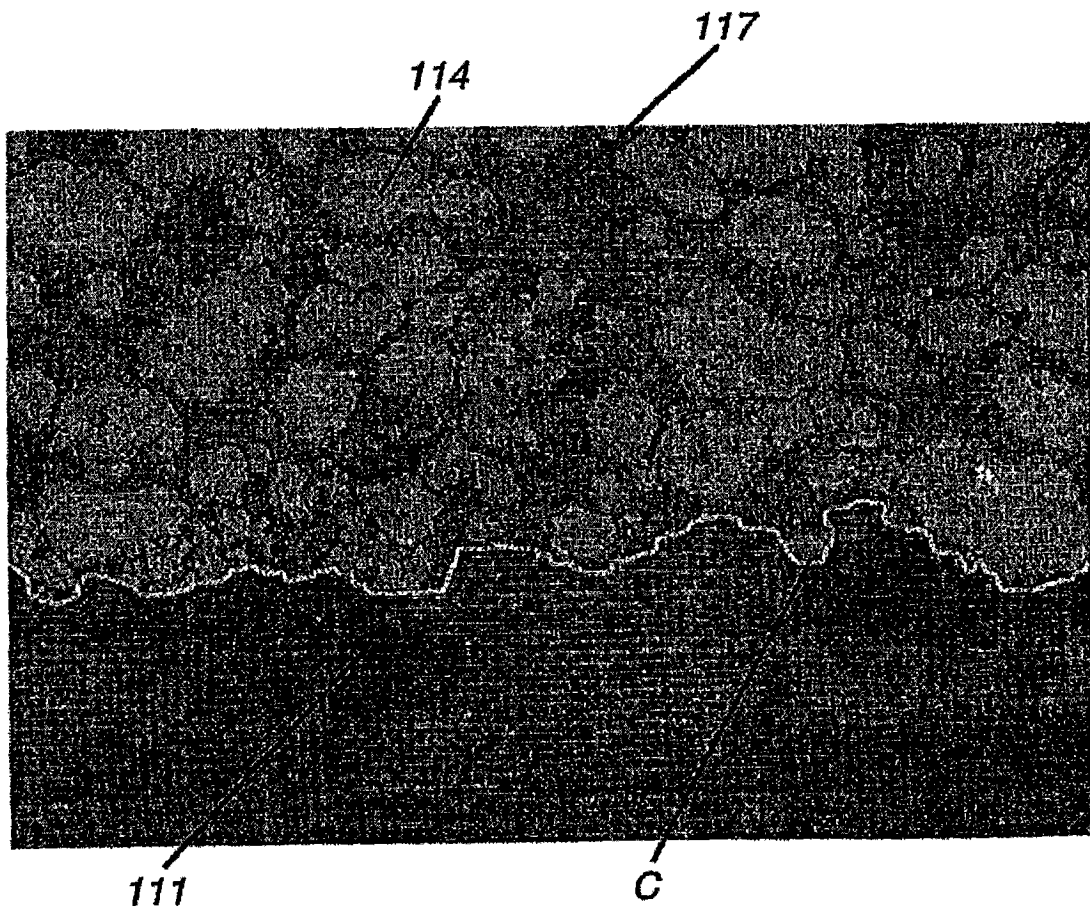


图 7B

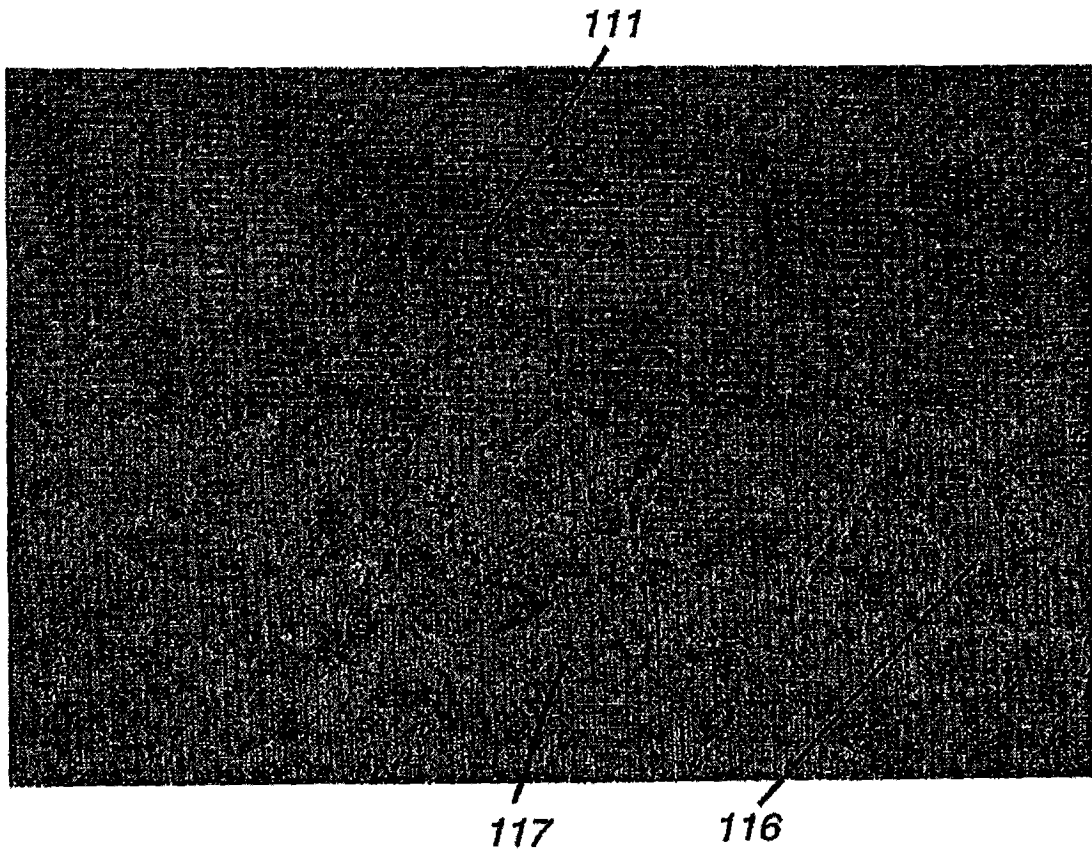


图 8A

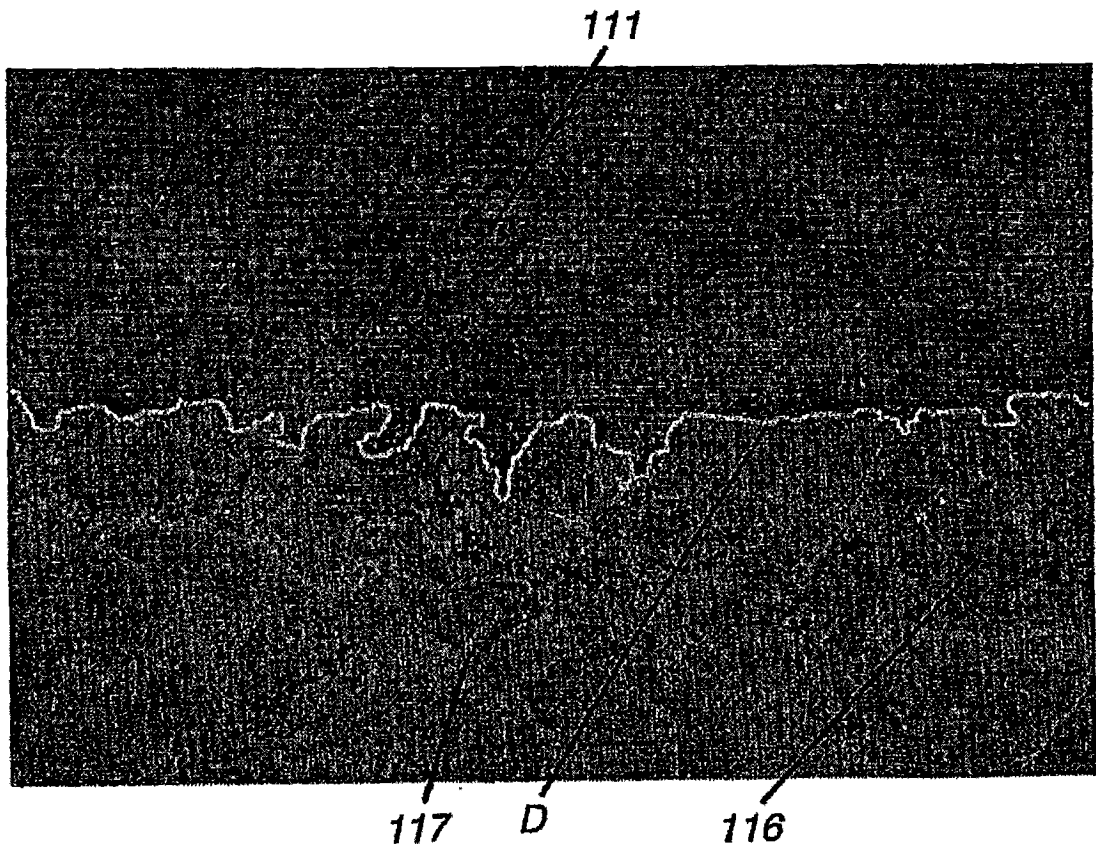


图 8B