(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103633285 B
(45)授权公告日 2017.07.07

(21)申请号 201310506813.3

(22)申请日 2008.10.23

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103633285 A

(43)申请公布日 2014.03.12

(30)优先权数据
61/000,582 2007.10.26 US
61/035,845 2008.03.12 US

(62)分案原申请数据
200880118738.0 2008.10.23

(73)专利权人 赛昂能源有限公司
地址 美国亚利桑那州

(72)发明人 王勇忠 许哲生
约翰·D·阿菲尼托
查尔斯·D·斯卡格斯

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 顾晋伟 全万志

(51)Int.Cl.
H01M 4/02(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)

(56)对比文件
CN 1304429 A,2001.07.18,说明书第23页第2段至说明书第24页第1段及实施例11.
JP 特开2000-123823 A,2000.04.28,全文.
CN 1324122 A,2001.11.28,全文.
US 2005/0069778 A1,2005.03.31,全文.
KR 354229 B,2002.09.27,全文.
JP 特表平11-505660 A,1999.05.21,全文.

审查员 张建强

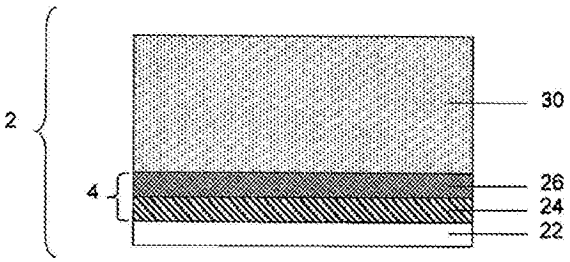
权利要求书1页 说明书27页 附图7页

(54)发明名称

用于电池电极的底涂料

(57)摘要

本发明涉及用于电池电极的底涂料。具体而言,提供了一种电极,其包括:导电载体;底涂层,所述底涂层含有未交联的聚合物材料,其中所述底涂层与所述导电衬底相邻布置并且粘附至所述导电衬底;以及电活性层,所述电活性层粘附至所述底涂层并且与所述底涂层电连通。



CN 103633285 B

1.一种电极，其包括：

导电载体；

底涂层，所述底涂层含有未交联的聚合物材料和交联的聚合物材料，其中相对于所述未交联的聚合物材料和所述交联的聚合物材料之和，所述交联的聚合物材料少于30wt％，其中所述聚合物材料包含羟基官能团，并且其中所述底涂层与所述导电载体相邻布置并且粘附至所述导电载体；以及

电极活性层，所述电极活性层粘附至所述底涂层并且与所述底涂层电连通。

2.权利要求1的电极，其中所述聚合物材料含有聚乙烯醇。

3.权利要求1的电极，其中所述聚合物材料是聚乙烯醇。

4.权利要求1的电极，其中所述电极活性层包括正电极材料。

5.权利要求1的电极，其中所述电极活性层包括电极活性的含硫材料。

6.权利要求1的电极，其中所述电极活性层含有元素硫。

7.权利要求1的电极，其中所述电极是阴极。

8.权利要求1的电极，其中在所述底涂层干燥后，所述底涂层含有的导电填料为所述底涂层的10～90wt％。

9.权利要求1的电极，其中在所述底涂层干燥后，所述底涂层含有的导电填料为所述底涂层的40～80wt％。

10.权利要求8的电极，其中所述导电填料为炭黑。

11.权利要求1的电极，其中所述底涂层基本上不含交联的聚合物材料。

12.权利要求1的电极，其中所述底涂层含有少于30wt％的交联聚乙烯醇。

13.权利要求1的电极，其中相对于所述未交联的聚合物材料和所述交联的聚合物材料之和，所述交联聚合物材料少于20wt％。

14.权利要求1的电极，其中相对于所述未交联的聚合物材料和所述交联的聚合物材料之和，所述交联聚合物材料少于10wt％。

15.权利要求1的电极，其中所述底涂层的厚度小于10微米。

16.权利要求1的电极，其中所述底涂层的厚度小于3微米。

17.权利要求1的电极，其中所述底涂层所包含的聚合物材料的总量为所述底涂层的30～60wt％。

18.权利要求1的电极，还包括与所述底涂层相邻布置的第二底涂层，其中所述第二底涂层含有第二聚合物材料。

19.权利要求18的电极，其中所述第二聚合物材料的至少一部分是未交联的。

用于电池电极的底涂料

[0001] 本发明是2008年10月23日提交的发明名称为“用于电池电极的底涂料”的中国专利申请200880118738.0的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明通常涉及电化学电池，更具体而言，涉及用于电化学电池的电极的底涂料。

背景技术

[0003] 典型的电化学电池具有参与电化学反应的阴极和阳极。为制造电极，可以将电极活性材料(electroactive material)沉积到导电载体上，其可以充当电极的集流体。保持电极活性材料与导电载体之间的电接触对于电化学电池的有效运作至关重要。

[0004] 已知地，沉积在电极活性材料和导电载体之间的粘合层，也称为“底涂料”或者“底涂层”，可以粘合至电极活性材料和导电载体并且提供电极活性材料和导电载体之间的电连通。尽管现有底涂料可用，但许多现有底涂料不能在提供层间良好的电接触的同时也提供与电极活性材料和导电载体的良好粘合。结果，包含这类底涂料的一些电化学电池具有低的放电容量。因此，需要如下底涂料：1)提供电极活性材料和导电载体之间的良好粘合和电接触以在电化学电池中提供高放电容量，2)与电解质相容，和3)能够在充电和/或放电过程中保护集流体免遭可能的电化学电池中电极活性物质的腐蚀作用。

发明内容

[0005] 提供电化学电池，更具体而言，提供电化学电池的电极用底涂料。

[0006] 在一个实施方案中，提供一种电极。该电极包括导电载体、与导电载体相邻且含有第一聚合物材料的第一底涂层，其中所述第一底涂层含有少于30wt%的交联聚合物材料。电极还包括与第一底涂层相邻且含有第二聚合物材料的第二底涂层，其中所述第二底涂层含有少于30wt%的交联聚合物材料。电极还包括与第二底涂层电连通的电极活性层。

[0007] 在另一个实施方案中，提供一种集流体。该集流体包括导电载体、与导电载体相邻布置且含有第一聚合物材料的第一底涂层以及与第一底涂层相邻布置的且含有第二聚合物材料的第二底涂层，其中所述第一和/或第二聚合物材料含有羟基官能团。

[0008] 在另一个实施方案中，电极包括导电载体和与导电载体相邻布置且含有第一聚合物材料的第一底涂层，其中所述第一底涂层含有大于30wt%的交联聚合物材料。电极还包括与第一底涂层相邻布置的且含有第二聚合物材料的第二底涂层，其中所述第二底涂层含有大于30wt%的交联聚合物材料。电极还包括与第二底涂层电连通的电极活性层。

[0009] 在另一个实施方案中，提供一种形成阴极的方法。该方法包括与导电载体相邻布置至少一个底涂层，所述底涂层包含含有羟基官能团的聚合物材料。任选地，至少一部分聚合物材料可以是交联的。该方法还包括与底涂层相邻布置的阴极浆料，所述阴极浆料含有阴极活性材料、导电填料和溶剂，其中阴极浆料含有大于30wt%的水。从阴极浆料中可以除去至少一部分溶剂。

[0010] 在另一个实施方案中，提供一种阴极。该阴极包括导电载体和与导电载体相邻布置且含有聚合物材料的底涂层，所述聚合物材料含有羟基官能团。任选地，至少一部分聚合物材料可以是交联的。阴极还包括与底涂层电连通的阴极活性层，其中阴极活性层是通过这样的方法来制备的，其中在干燥之前，它含有大于30wt%的水。

[0011] 在另一个实施方案中，提供一种形成阴极的方法。该方法包括在溶剂中将含有羟基官能团的聚合物材料在高于80℃的温度下进行混合，向聚合物材料和溶剂中加入导电填料以形成底涂料浆料，以及把底涂料浆料布置在导电载体上以形成底涂层。该方法还包括与底涂层相邻布置的阴极浆料，所述阴极浆料含有阴极活性材料、导电填料和溶剂。从阴极浆料中可以去除至少一部分溶剂。

[0012] 在另一个实施方案中，提供一种锂电池。该锂电池包括含有锂金属作为活性阳极物质的阳极和含有由阴极集流体负载的硫作为活性阴极物质的阴极。锂电池的面积比电阻小于50欧姆·cm^2。在某些实施方案中，面积比电阻小于40、30、20或者10欧姆·cm^2。锂电池还可以包括布置在活性阴极物质和阴极集流体之间的底涂层。在一个实施方案中，底涂层包含含有羟基官能团的聚合物材料。例如，底涂层可以含有聚乙烯醇或者可以由聚乙烯醇形成，所述聚乙烯醇可以是至少部分交联的或者基本上未交联的。

[0013] 当结合附图来考虑时，从下面的本发明各种非限制性实施方案的详细说明中，本发明的其他优点和新特征将变得显而易见。在本发明说明书和通过引用并入的文件包括相矛盾和/或不一致的公开内容的情况下，应当以本发明说明书为准。如果通过引用并入的两份或多份文件包括相互间矛盾和/或不一致的公开内容，则以具有更晚生效期的文件为准。

附图说明

[0014] 将参考附图通过举例的方式来说明本发明的非限制性实施方案，附图是示意性的，而不是按比例绘制。在图中，所示出的每个相同或者近乎相同的组分通常用单一数字来表示。为清楚起见，在对本领域普通技术人员理解本发明而言不必作出说明的情况下，没有标出每幅图中的所有组分，也没有示出本发明各实施方案的所有组分。在图中：

[0015] 图1示出根据本发明一个实施方案的电极，其包括第一和第二底涂层、电极活性层和导电载体；

[0016] 图2示出根据本发明另一个实施方案的底涂料，其包括第一和第二底涂层以及附着于导电载体的中间层；

[0017] 图3示出根据本发明另一个实施方案的附着于导电载体的单层底涂料；

[0018] 图4示出根据本发明另一个实施方案的作为实施例1和对比例1中所述电化学电池的电池循环次数函数的比放电容量；

[0019] 图5示出根据本发明另一个实施方案的作为实施例2和对比例2中所述电化学电池的电池循环次数函数的比放电容量；

[0020] 图6示出根据本发明另一个实施方案的作为实施例4和对比例3中所述电化学电池的电池循环次数函数的比放电容量；

[0021] 图7示出根据本发明另一个实施方案的作为实施例4、5、6和对比例4中所述电化学电池的电池循环次数函数的比放电容量；

[0022] 图8示出根据本发明另一个实施方案的作为实施例7和对比例5中所述电化学电池

的电池循环次数函数的比放电容量；

[0023] 图9示出根据本发明另一个实施方案的作为实施例8和对比例6中所述电化学电池的电池循环次数函数的比放电容量；和

[0024] 图10示出根据本发明另一个实施方案的作为实施例10和对比例8中所述电化学电池的放电电流函数的极化。

[0025] 发明详述

[0026] 本发明一般涉及电化学电池，更具体而言，涉及电化学电池的电极用底涂料。特别地，给出了有助于电极活性层和集流体之间的导电和粘性连接的底涂料布置和组合物。在一些实施方案中，文中所述的底涂料布置包括第一和第二底涂层，它们可以是相同或者不同的材料。第一底涂层可以设计为为导电载体提供良好的粘合，并且可以包含例如含有羟基官能团的交联或基本上未交联的聚合物（例如粘合剂），例如聚乙烯醇。可以选择用来形成第二底涂层的材料，使得第二底涂层良好地粘合至第一底涂层和电极活性层二者。在某些包括第一和第二底涂层的组合的实施方案中，第一和第二底涂层中的之一或者二者含有少于30wt%的交联聚合物材料。在其他实施方案中，第一和第二底涂层中的之一和二者含有30～60wt%的交联聚合物材料。也提供仅含有单层聚合物材料的底涂料。

[0027] 本发明一方面是发现在用于本文所述器件中的一个或更多底涂层中的低交联度或者基本上不交联起良好的作用。本领域普通技术人员会预料到，随着底涂层的交联减少或者消除，在实践中在器件所经受的相对苛刻的条件下，该底涂层的结合可能被损害至器件将过早失效的程度；将预料到交联改善底涂层的结合以提高牢固性。将预料不到的是，由底涂层中较少或者没有交联所促进的底涂层之间（和/或底涂层和导电载体或者电极活性材料之间）的粘合性改善将是可能的，且同时仍然保持充分的牢固性所需的底涂层内聚性。因此，本发明某些方面的出人意料之处在于交联减少或者基本上消除的一个或更多底涂层与在用于牢固器件的底涂层之中和之间充分的粘合和内部内聚性两者的组合。工作实施例和附图证实了这种牢固性。

[0028] 因此，在某些实施方案中，构造并布置本文所述的底涂层以具有下面特征中的一个或更多个：集流体和底涂层（例如第一底涂层）之间的良好粘合和导电，在多层底涂料中第一底涂层和第二底涂层之间的良好粘合和导电，底涂层（例如第二底涂层）和电极活性层（其可以含有电极活性材料和其他任选的添加剂，如电子导电材料）之间的良好粘合和导电，以及例如在充电和/或放电过程中防止可能的电极活性材料对集流体的腐蚀作用。另外，本文所述的包括本发明底涂料的电池可以具有比包括某些商用底涂料的电池低的面积比电阻。

[0029] 本文所述的底涂层优选是薄的（例如小于约10微米），以降低电池总重量。而且，为了使电化学电池具有高的电化学“容量”或者能量存储能力（即容量衰减减少），底涂层在电解质中应当是稳定的并且不应当干扰电极的结构整体性。

[0030] 本文所述的许多实施方案涉及锂-硫可再充电电池（即，电池包括含硫的阴极和锂阳极）。然而，尽管描述的是锂-硫电池，但应理解可以使用任何类似的碱金属电池（碱金属阳极），并且尽管文中描述含有硫作为活性阴极物质的阴极，但应理解为可以使用任何适当的阴极活性物质。另外，尽管可再充电电池得益于本发明，但是非可再充电的（即一次）电池同样也得益于本发明。而且，尽管本发明的实施方案尤其有利于将电化学活性层粘合到具

有不同结构和表面性质的导电材料上，但是本发明可以适用于其中期望粘合和/或电连接的其他应用中。

[0031] 如上所述，本发明一方面涉及多层底涂料，该底涂料获得对导电载体和电极活性材料二者的良好粘合。如图1的说明性实施方案中所示，电极2包括导电载体22和底涂料4。底涂料4包括靠近导电载体的第一底涂层24，以及靠近第一底涂层的第二底涂层26。如图所示，第二底涂层26与电极活性层30（例如，含硫的阴极活性层或者含锂金属的阳极活性层）电连通。任选地，另外的层（未示出），例如保护电极活性材料不受电解质腐蚀的多层结构，可以存在于电极活性材料30的上面，如Affinito等人于2006年4月6日提交的发明名称为“Rechargeable Lithium/Water,Lithium/Air Batteries”的美国专利申请No.11/400,781中所更详细地描述的那样，该专利申请通过引用以全文并入本文。

[0032] 在一些实施方案中，第一底涂层24和第二底涂层26中之一或二者都是由聚合物材料形成的。用来形成两个层的聚合物材料可以相同或不同。在一些情形中，第一和/或第二底涂层的至少一部分聚合物材料是交联的；在其他情形中，聚合物材料基本上没有交联。

[0033] 当在非聚合物链之一的末端处的至少一个位置存在将两个或更多单独的聚合物链相互连接的交联键时，至少一部分聚合物是交联的。例如，在底涂层含有一定重量百分比的交联聚合物材料的情况下，该重量百分比的单独的聚合物链在该层中可以在沿着聚合物链的至少一个中间（例如，非末端）位置与该层中的另一个聚合物链进行连接。在一些实施方案中，交联键为共价键。在其他实施方案中，交联键为离子键。交联聚合物链共同形成互连的三维聚合物网络。使独立的聚合物链相互连接的交联键可以通过例如UV辐射、γ辐射、交联剂、热刺激、光化学刺激、电子束、自交联、自由基和本领域普通技术人员已知的其他方法来产生。

[0034] 在一些情况下，第一和/或第二底涂层含有少于30wt%的交联聚合物材料（例如，如在底涂层已经干燥后测定的）。也就是说，形成特定层的聚合物材料的少于30wt%的单独聚合物链可以在沿着链的至少一个中间（例如非末端）位置与该层中的另一个单独的聚合物链交联。第一和第二底涂层中之一或二者可以包含少于25wt%、少于20wt%、少于15wt%、少于10wt%、少于5wt%或者少于2wt%，或者0%的交联聚合物材料。在某些实施方案中，第一和/或第二底涂层含有少于30wt%的共价交联的聚合物材料。例如，第一和第二底涂层中之一或二者可以包含少于25wt%、少于20wt%、少于15wt%、少于10wt%、少于5wt%或者少于2wt%，或者0%的共价交联的聚合物材料。在一个特定的实施方案中，第一和第二底涂层中之一或二者为基本上不含共价交联的材料。

[0035] 应当理解，尽管底涂层可以包含例如少于30wt%的交联聚合物材料，但是聚合物材料（例如组合的交联和未交联聚合物材料）在底涂层中的总量可以为例如底涂层的20～90wt%，如以下更详细描述的。

[0036] 在一个特定的实施方案中，第一底涂层24包含少于30wt%的交联聚合物材料（例如聚乙烯醇），第二底涂层26也包含少于30wt%的交联聚合物材料（例如，聚丙烯酸酯、聚乙烯基吡咯烷酮乙酸乙烯酯共聚物和聚乙烯醇缩丁醛）。在其他实施方案中，第一和第二底涂层中之一含有少于30wt%的交联聚合物材料，而第一和第二底涂层中另一个含有大于30wt%的交联聚合物材料。在又一实施方案中，第一和第二底涂层都可以含有大于30wt%的交联聚合物材料。

[0037] 有时，电极包括由相同材料形成的第一和第二底涂层，但是第一和第二底涂层具有不同的交联度。例如，第一底涂层可以含有基本上未交联的聚乙烯醇，而第二底涂层可以含有交联的聚乙烯醇。其他布置也是可能的。

[0038] 在一些实施方案中，一个或更多底涂层的底涂料含有基本上未交联的聚合物材料。如本文所用的，术语“基本上未交联”是指在正常加工聚合物材料来形成底涂层和制备与其相关的电化学电池的过程中，不使用通常已知用于在聚合物材料中诱导交联的方法，例如暴露于紫外(UV)辐射和加入交联剂。基本上未交联的材料可以基本上不含交联的材料至其交联度不大于聚合物材料固有交联度的程度。在一些实施方案中，基本上未交联的材料基本上不含交联的材料至如下程度：在正常加工聚合物材料来形成底涂层以及来制备与其相关的电化学电池之后其交联度不大于聚合物材料的固有交联度。典型地，基本上未交联的材料在其组成中具有少于10wt%、少于7wt%、少于5wt%、少于2wt%或者少于1wt%的交联聚合物材料。在某些实施方案中，基本上未交联的材料在其组成中具有少于10wt%、少于7wt%、少于5wt%、少于2wt%或者少于1wt%的共价交联的聚合物材料。

[0039] 在一个实施方案中，图1中的第一底涂层24具有少于30wt%的交联聚合物材料(例如少于20%、少于15%或者少于10%的交联聚合物材料)，而第二底涂层26基本上被交联至不同的程度。第一底涂层可以是基本上未交联的或者交联的，例如达到少于30wt%，以使其对第二底涂层具有足够的粘合性。第二底涂层可以含有例如大于10wt%、大于20wt%、大于30wt%、大于40wt%、大于50wt%、大于60wt%、大于70wt%、大于80wt%或者大于90wt%的交联聚合物材料。可以使用上述诱导交联的一种或更多种方法，例如将材料暴露至UV辐射或者交联剂。在一些情况下，第二底涂层的交联促进第二底涂层与电极活性层和第一底涂层中之一或者二者的更好粘合。如下面更详细描述的，形成包含交联的第二底涂层的电极可以任选地包括在电极活性层中加入优先与第二底涂层中的组分相互作用的组分(例如溶剂)。第二底涂层可以交联到电极活性层和/或第一底涂层上，或者基本上未被交联到电极活性层和/或第一底涂层上。

[0040] 在另一个实施方案中，第一底涂层中的至少一部分聚合物材料是交联的，并且第二底涂层的聚合物材料是任选交联的或者基本上未交联的。第一底涂层(以及任选地，第二底涂层)可以包含例如大于10wt%、大于20wt%、大于30wt%、大于40wt%、大于50wt%、大于60wt%、大于70wt%、大于80wt%或者大于90wt%的交联聚合物材料。交联的或者基本上未交联的第一和第二底涂层的其他布置也是可能的。

[0041] 取决于在至少一个交联键中涉及的链的数目，聚合物材料可以交联至不同的程度。通过确定参与交联键的聚合物的质量相对于所考虑的总质量，可以测定交联聚合物占聚合物材料的总质量的重量百分比。这样的测定可以由本领域普通技术人员通过多种科学方法来实现，所述方法包括例如FTIR和差示扫描量热法(DSC)。

[0042] 图2中示出了另一种多层底涂料的布置。如图2的说明性实施方案中所示，电极5包括具有底涂料8的集流体6。底涂料8包括通过中间层28与第二底涂层26分隔开的第一底涂层24。电极活性材料30与第二底涂层电连通。在一些实施方案中，中间层28是第三底涂层。因此，在本发明的一些实施方案中，在适当的时候可以使用包括多于两个底涂层的底涂料。在其他实施方案中，中间层28为导电载体材料、金属层、等离子体处理过的层、离子层等。例如，可以基于其导电性、粘合性和/或其他机械或物理性能来选择层28的组成和厚度。在其

他实施方案中，中间层28位于电极活性材料30和第二底涂层26之间，和/或位于第一底涂层24和导电载体22之间。在一些情况下，本发明的电极包括位于电极的不同层之间的两个或更多中间层。

[0043] 如图2中所示，第一底涂层24经第三的中间层28而与第二底涂层26相邻。在其他实施方案中，如图1中所示，第一底涂层24与第二底涂层26直接相邻。

[0044] 本发明的另一方面是意外的发现，其中位于导电载体和电极活性材料层之间的单层底涂料可以在这两层之间提供良好的粘合和电连通。通常在该类型的一些电池中，单层底涂料可以提供对导电载体和电极活性材料中之一而非二者的良好粘合和电连通。例如，在一些情况下，由基本上未交联的材料形成的单层底涂料对电极活性材料可以具有良好的粘合性，但是对导电载体的粘合性差。另一方面，由交联的聚合物材料形成的某些单层底涂料可以具有对导电载体的良好粘合性，但是对电极活性材料的粘合性差。然而，本发明人已经发现，通过以促进适当层之间的物理和/或化学相互作用的特别方式来处理单层底涂料和电极活性材料层，可以实现单层底涂料对导电载体和电极活性材料二者的良好粘合。

[0045] 图3中示出了电极的一个实例，该电极包括位于集流体和电极活性材料之间的单层底涂料。如图3示出的实施方案中所示的，电极10包括经底涂层24与电极活性材料30电连通的导电载体22。单层底涂料在一些实施方案中可以是交联的，而在其他实施方案中是未交联的。有利地，可以对导电载体和电极活性材料都提供良好的电连接以及良好的粘合性的单层底涂料可以减少电池总重量，以及组装电池所需的制备步骤的数目。应当理解，在一些实施方案中，电极10可以包括其他元件，例如在层22和24之间和/或在层24和30之间的中间层(如等离子体处理过的层)；这样的中间层可以提高相邻层之间的粘合性。

[0046] 本发明人已经意外地发现，例如通过在加工过程中改变一个或更多层的组成，某一或某些底涂层可以提供导电载体、电极活性材料和/或第二底涂层之间的良好粘合。在一个实施方案中，这是通过在底涂层和电极活性材料层中都包含有利于彼此相互作用以促进粘合性的组分来实现的。例如，在一个实施方案中，底涂层包含羟基官能团，电极活性材料形成为含有相对高量的水(例如20～80wt%的水)的浆料(即至少两种组分的混合物)。另外或者作为替代方案，在某些实施方案中，在底涂料组合物的浆料中可以存在相对高量的水。不希望受缚于理论，本发明人假定浆料中的水可以溶解浆料中的至少部分的聚合物。例如，水可以溶解用于形成底涂层(或电极活性层)的全部或者部分聚合物材料(例如聚乙烯醇)。然后所溶解的聚合物可以参与和在与聚合物接触的表面中可能存在的羟基表面基团的氢键合，其可产生聚合物和表面之间的良好粘合。例如，如果电极活性层包含可以与底涂层的羟基氢键合的材料，则可以实现更好的粘合。在另一实例中，与底涂层接触的表面可以是含有氧化铝表面层的铝集流体；一部分表面层也可以含有羟基。这些羟基表面基团可以参与和底涂层的溶剂化聚合物的羟基的氢键合。此外，在一些实施方案中，第一底涂层的溶解聚合物可以与接触第一底涂层的聚合物材料(例如第二底涂层或者电极活性材料层的聚合物材料)在物理上相互作用，使得各层的分子(例如聚合物链)在界面相互缠绕。该缠绕可以导致两个层的粘合，甚至在这些层干燥(当可以除去水和/或其他溶剂时)之后也是如此。

[0047] 另外或者作为替代方案，电极活性材料层可以含有与底涂层有利地相互作用且甚至在干燥后也保持在电极活性材料层中的某些化学组合物。例如，电极活性材料层可以含有包含可以与底涂层中的那些官能团相互作用的某些官能团(例如羟基或醚基)的聚合物

材料(例如粘合剂)或其他材料。在一个特定的实施方案中,电极活性材料层和底涂层都含有一种或更多种可以相互交联的聚合物。底涂层可以制备成具有相对高量(例如过量)的交联剂。在将含有电极活性材料的浆料布置为与底涂层相邻时,在两层界面处的交联剂可以导致电极活性材料层中的聚合物与底涂层中的聚合物之间发生交联。

[0048] 根据本发明的一个实施方案,一种形成电极(例如阴极)的方法包括:将包括含有羟基官能团的聚合物材料的底涂层布置为与导电载体相邻,其中所述聚合物材料的至少一部分是交联的。电极浆料可以布置为与底涂层相邻,电极浆料含有大于10wt%、大于20wt%、大于30wt%或者大于40wt%的溶剂(例如水),所述溶剂可以与底涂层中的组分(例如,含羟基的聚合物,如聚乙烯醇)相互作用。在一些情形中,电极浆料含有30～60wt%的这种溶剂(例如水)。然后,可以部分地或者完全地干燥电极以除去至少一部分溶剂。该过程可以导致层之间的良好粘合。

[0049] 在其他实施方案中,电极浆料可以包括除了水之外或者代替水的其他溶剂(例如可以形成氢键的其他溶剂),其可以导致与底涂层中组分的有利地相互作用。在这些和其他实施方案中,底涂层也可以以一定方式进行处理,以使其有利地与电极活性材料层的组分相互作用。例如,为了促进底涂层的聚合物材料的溶解和/或分散,在布置底涂层之前,可以将聚合物材料在高于60℃、高于70℃、高于80℃或者高于90℃的温度下混合在适当的溶剂中。

[0050] 应当理解,上述组成和方法可以用来实现对单层底涂料、多层底涂料和期望良好粘合和/或电连接的其他应用的良好粘合性。

[0051] 如上所述,在一些实施方案中,文中所述的底涂层(例如,图1-2中各自的第一和/或第二底涂层的第一和/或第二聚合物材料,和/或图3的底涂层)含有羟基官能团。羟基可以提供对导电载体如铝箔和/或镀铝的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜的良好粘合。含羟基的聚合物的非限制性实例包括聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇缩甲醛、乙酸乙烯酯-乙烯醇共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物和乙烯醇-甲基丙烯酸甲酯共聚物。含羟基的聚合物可以具有不同的水解水平(由此包含不同量的羟基)。例如,基于乙烯基的聚合物可以是高于50%水解的、高于60%水解的、高于70%水解的、高于80%水解的、高于90%水解的、高于95%水解的或者高于99%水解的。较高程度的水解可以允许含羟基的材料对导电载体的更好粘合,并且在一些情况下,可以导致聚合物较少溶于电解质中。在其他实施方案中,具有羟基的聚合物可以具有少于50%水解的、少于40%水解的、少于30%水解的、少于20%水解的或者少于10%水解的羟基官能团。在一个特定的实施方案中,第一底涂层含有羟基,而第二底涂层具有与第一底涂层不同的材料组成。

[0052] 在一些实施方案中,文中所述的底涂层含有聚乙烯醇。底涂层中的聚乙烯醇在一些情况下可以是交联的,而在其他情况下是基本上未交联的。在一个特定的实施方案中,直接邻近导电载体的底涂层(例如第一底涂层)含有聚乙烯醇。在另一个实施方案中,底涂层基本上由聚乙烯醇组成。在这类实施方案中的聚乙烯醇可以是基本上未交联的,或者在其他情形中,用来形成第一底涂层的少于30%的材料是交联的。例如,直接邻近导电载体且含有聚乙烯醇的底涂层可以含有少于30wt%、少于20wt%、少于15wt%、少于10wt%、少于5wt%或者少于2wt%的交联聚乙烯醇。这样的底涂层可以任选地与第二底涂层相邻,第二底涂层可以具有与第一底涂层不同的材料组成。在一些情况下,第二底涂层是交联的。第二底涂层可

以含有可良好地粘合于第一底涂层和电极活性材料的任意适合的材料。这样的材料的实例包括但不限于聚乙烯醇缩丁醛、聚丙烯酸酯、聚乙烯基吡咯烷酮和聚乙酸乙烯酯及其共聚物。下面更加详细地描述其他合适的聚合物。在一个特定的实施方案中，用来形成第二底涂层的材料是交联的，以便提供第一底涂层和含硫阴极之间的良好粘合。

[0053] 在某些实施方案中，底涂料的两个底涂层包含具有羟基官能团的聚合物。羟基官能团在第一和第二底涂层的聚合物中的百分比可以不同。例如，在一个实施方案中，第一底涂层含有的羟基比第二底涂层多至少20%、多至少40%、多至少60%、多至少80%、多至少100%、多至少150%或者多至少200%。一个特定的实例是含有聚乙烯醇的第一底涂层和含有聚乙烯醇缩丁醛(例如，其中聚乙烯醇已经与正丁醛和/或其他化合物反应达到不同的程度)的第二底涂层。

[0054] 交联剂是具有反应性部分的分子，其设计为与聚合物链上的官能团相互作用以在一个或更多个聚合物链之间形成交联键。可以交联文中所述的底涂层所用聚合物材料的交联剂的实例包括但不限于：聚酰胺-表氯醇(polycup 172)；醛类(例如甲醛和脲甲醛)；二醛类(例如乙二醛、戊二醛和羟基己二醛)；丙烯酸酯类(例如二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸四甘醇酯、甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸二甘醇酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯)；酰胺类(例如N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、N,N'-(1,2-二羟基亚乙基)二丙烯酰胺、N-(1-羟基-2,2-二甲氧基乙基)丙烯酰胺)；硅烷类(例如甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷(TMOS)、四乙氧基硅烷(TEOS)、四丙氧基硅烷、甲基三丁酮肟基硅烷、甲基三丙酮肟基硅烷、甲基三(甲基异丁酮肟基)硅烷、二甲基二丁酮肟基硅烷、三甲基丁酮肟基硅烷、乙烯基三丁酮肟基硅烷、甲基乙烯基二丁酮肟基硅烷、甲基乙烯基二(环己酮肟)硅烷、乙烯基三(甲基异丁酮肟基)硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、四乙酰氧基硅烷和苯基三丁酮肟基硅烷)；二乙烯基苯；密胺；碳酸锆铵；二环己基碳二亚胺/二甲基氨基吡啶(DCC/DMAP)；2-氯吡啶鎓离子；1-羟基环己基苯基酮；苯乙酮二甲基缩酮；苯甲酰甲基醚；芳基三氟乙烯基醚；苯并环丁烯；酚醛树脂(例如苯酚与甲醛和低级醇例如甲醇、乙醇、丁醇和异丁醇的缩合物)，环氧化物；密胺树脂(例如密胺和甲醛以及低级醇例如甲醇、乙醇、丁醇和异丁醇的缩合物)；聚异氰酸酯；二醛类；以及本领域普通技术人员已知的其他交联剂。

[0055] 在包括交联聚合物材料和交联剂的实施方案中，聚合物材料与交联剂的重量比可基于如下原因在宽范围内发生变化：聚合物的官能团含量、其分子量、交联剂的反应性和功能性、期望的交联速度、在聚合物材料中期望的劲度/硬度的程度，和交联反应可能发生的温度。聚合物材料与交联剂之间的重量比范围的非限制性实例包括100:1～50:1、20:1～1:1、10:1～2:1和8:1～4:1。

[0056] 如上所述，底涂层可以包含任意适当量的聚合物材料以实现期望的性能。例如，底涂层中聚合物材料(例如，交联的和未交联的聚合物材料的组合)的总量可以为，例如底涂层重量(例如，底涂层干燥之后测量的)的20～90%。在一些情况下，底涂层包含的聚合物材料的总量为，例如底涂层重量的20～40%、30～60%、40～80%或60～80%。用来形成底涂层的剩余材料可以包括导电填料、交联剂和/或文中所述的其他材料。

[0057] 已知某些类型的聚合物在适当的条件下形成交联键。可交联的聚合物的非限制性的实例包括：聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯基吡啶基、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙酸乙烯

酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、乙丙橡胶(EPDM)、EPR、氯化聚乙烯(CPE)、亚乙基二丙烯酰胺(ethelynebisacrylamide,EBA)、丙烯酸酯(例如丙烯酸烷基酯、丙烯酸二醇酯、丙烯酸聚二醇酯、乙烯-丙烯酸乙酯(EEA))、氢化丁腈橡胶(HNBR)、天然橡胶、丁腈橡胶(NBR)、某些含氟聚合物、硅酮橡胶、聚异戊二烯、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)、氯磺化橡胶、氟化聚芳醚(FPAE)、聚醚酮、聚砜、聚醚酰亚胺、二环氧化物、二异氰酸酯、二异硫氰酸酯、甲醛树脂、氨基树脂、聚氨酯、不饱和的聚醚、聚二醇乙烯基醚、聚二醇二乙烯基醚、其共聚物以及在共同受让人Ying等人的美国专利No.6183901中针对隔离层的保护性涂层所述的那些。基于本领域的常识和文中的描述,本领域那些普通技术人员可以选择可交联的适当的聚合物以及合适的交联方法。

[0058] 可适用于底涂层的其他类的聚合物(交联的或者未交联的)包括但不限于聚胺类(例如聚亚乙基亚胺和聚亚丙基亚胺(PPI));聚酰胺类(例如聚酰胺(尼龙)、聚ε-己内酰胺(尼龙6)、聚己二酰己二胺(尼龙66));聚酰亚胺类(例如,聚酰亚胺、聚腈和聚(均苯四酸酰亚胺-1,4-二苯醚)(Kapton));乙烯基聚合物(例如,聚丙烯酰胺、聚(2-乙烯基吡啶)、聚(N-乙烯基吡咯烷酮)、聚(甲基氰基丙烯酸酯)、聚(乙基氰基丙烯酸酯)、聚(丁基氰基丙烯酸酯)、聚(异丁基氰基丙烯酸酯)、聚(乙酸乙烯酯)、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯(PVF_2或者PVDF)、聚(2-乙烯基吡啶)、聚氯三氟乙烯、聚(异己基氰基丙烯酸酯)、聚异丁烯、聚(甲基苯乙烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸乙酯、可UV固化的丙烯酸酯或者甲基丙烯酸酯);聚缩醛;聚烯烃(例如,聚1-丁烯、聚正戊烯-2、聚丙烯、聚四氟乙烯(特氟龙));聚酯类(例如,聚碳酸酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚羟基丁酸酯);聚醚类(聚环氧乙烷(PEO)、聚环氧丙烷(PPO)、聚(环氧丁烷)(PTMO)、可热固化的二乙烯基醚);聚芳酰胺类(例如,聚(亚氨基-1,3-亚苯基亚氨基间苯二酰)和聚(亚氨基-1,4-亚苯基亚氨基对苯二酰));聚杂芳基化合物(例如,聚苯并咪唑(PBI)、聚苯并双噁唑(PBO)和聚苯并二噻唑(PBT));聚杂环化合物(例如聚吡咯);聚氨酯;酚类聚合物(例如酚醛树脂);聚炔类(例如聚乙炔);聚二烯类(例如,1,2-聚丁二烯、顺式或反式-1,4-聚丁二烯、乙烯-丙烯-二烯(EPDM)橡胶);聚硅氧烷(例如,聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)、聚(二乙基硅氧烷)(PDES)、聚二苯基硅氧烷(PDPS)和聚甲基苯基硅氧烷(PMPS));和无机聚合物(例如,聚磷腈、聚膦酸酯、聚硅烷、聚硅氮烷)。这些聚合物的机械和物理性能(例如,传导率、电阻系数)是已知的。因此,例如,基于它们的机械和/或电子性能、对导电载体和/或电极活性材料的粘附性、在特定电解质中的溶解性等,通过例如调整聚合物共混物的组分量、调节交联度(如果存在的话)等,本领域的普通技术人员可以选择合适的聚合物用于锂电池中。例如文中所述的那些简单筛选测试可以用来选择具有物理/机械性能的聚合物。

[0059] 上述可交联聚合物的实例在本发明的底涂层中可以是交联的,或者基本上未交联的。此外,其他类型的聚合物可以用作本发明的第一和/或第二底涂层。聚合物的上述实例也可以用于文中所述的电极活性材料层中。

[0060] 本领域的普通技术人员可以确定底合适的涂料组成、构造(例如交联的或基本上未交联的)和尺寸,而无需过度的实验。如上关于多层底涂料的描述,第一底涂层可以基于例如其导电性、其在电解质中的惰性以及其粘附至集流体和任选地粘附至第二底涂层的能力来进行选择。合适的第二底涂层可以提供电极活性材料(和/或其他添加剂,例如电极活性层的导电材料)和第一底涂层之间的良好粘合,同时在电解质中具有良好的导电性和惰

性。用来形成第一和/或第二底涂层的特定材料可能取决于例如导电载体、电极活性材料和电解质的材料组成以及用来沉积层的方法。可以选择底涂层的尺寸，使得电化学电池具有低的总重量，同时提供对它们各自相邻层的适当粘合性。

[0061] 对于选择底涂层用的适当材料的一个简单的筛选试验可以包括：形成底涂层，将该层浸渍在电解质中并且观察与对照体系中的相比是否出现抑制性的或者其他的破坏性行为(例如分层)。对于附着于底涂层的其它层(例如，导电载体、电极活性材料和/或其他底涂层中之一或更多)也可以如此照做。另一个简单的筛选试验可以包括：形成包括一个或更多底涂层的电极，在其他电池元件存在下将该电极浸渍在电池的电解质中，对电池放电/充电，并且观察比放电容量与对照体系相比是否更高或更低。高放电容量可以表明电池各元件之间的良好粘合和/或导电，而低放电容量可以表明分层、层内导电性差和/或电极层之间的电连通差。为测试底涂层是否充分粘附，可以进行擦拭测试。擦拭测试可包括例如向底涂层施加溶剂(例如异丙醇)并且测定底涂层是否可以被溶剂擦拭掉。粘合性也可以通过弯曲各层以确定在层间是否出现分层来进行测试。另一个简单的筛选试验可以包括：使用张力测试装置或者其他合适的装置测量从单位面积的表面除去底涂层(例如剥离测试)所需的粘附性或力(其可以以N/m^2来计量)。这样的实验可以任选地在溶剂(或者电解质)或者其他组分(例如填料)的存在下进行，以测定溶剂和/或组分对粘合性的影响。另一可能的筛选是透明胶带测试，其中将条状带施用在底涂层上并移除。如果底涂料继续停留在导电层上，则粘合性良好。如果底涂层随着条状带脱落，则粘合性差。其他简单的测试是已知的并且可以由本领域普通技术人员来进行。

[0062] 底涂层(例如，第一和/或第二底涂层)的厚度可以在约0.1微米到约10微米的范围之间变化。例如，底涂层的厚度可以为0.1～1微米厚、1～5微米厚或者5～10微米厚。聚合物层的厚度可以为例如不大于10微米厚、不大于7微米厚、不大于5微米厚、不大于3微米厚、不大于2.5微米厚、不大于1微米厚、不大于0.5微米厚、不大于0.3微米厚或者不大于0.1微米厚。在一些包括多层底涂料的实施方案中，第一底涂层的厚度与第二底涂层的相同。在其他实施方案中，第一底涂层的厚度可以与第二底涂层的不同。

[0063] 在一些情况下，可以向用来形成底涂层的材料中添加导电填料。导电填料可以提高底涂层中聚合物材料的导电性能，并且可以包括，例如炭黑(例如Vulcan XC72R炭黑、Printex Xe-2或Akzo Nobel Ketjen EC-600JD)、石墨纤维、石墨小纤维、石墨粉(例如Fluka#50870)、活性碳纤维、碳织物、非活性碳纳米纤维之类的导电碳。导电填料的其他非限制性的实例包括金属涂布的玻璃粒子、金属粒子、金属纤维、纳米粒子、纳米管、纳米线、金属薄片、金属粉、金属纤维、金属网。如果存在，则底涂层中导电填料的量可以为例如底涂层的10～90wt%或20～80wt%(例如，如在已从底涂层中移除适量溶剂之后和/或所述层已被恰当固化之后所测量的)。例如，第一和/或第二底涂层可以包含的导电填料为底涂层的20～40wt%、20～60wt%、40～80wt%、60～80wt%。在一些实施方案中，导电填料可以包含导电聚合物。合适的电极活性导电聚合物的实例包括但不限于选自聚吡咯、聚苯胺、聚亚苯基、聚噻吩和聚乙炔的电极活性和电子传导聚合物。对于某些实施方案优选的导电聚合物为聚吡咯、聚苯胺和聚乙炔。本领域普通技术人员已知的其他导电材料也可以用作导电填料。

[0064] 可以使用本领域已知的各种方法来实现不同组分的混合，只要获得期望的组分溶解或者分散即可。合适的混合方法包括但不限于机械搅动、研磨、超声、球磨、砂磨和撞击

磨。

[0065] 各种组分的混合可以在各种温度下进行。例如，可以在高于或等于25℃、高于或等于50℃、高于或等于75℃，或者高于或等于90℃，将各种组分混合适量的时间以获得组分期望的溶解或者分散。例如，在一些情况下，底涂层所用的聚合物(例如，聚乙烯醇)在高于或等于25℃、高于或等于50℃、高于或等于75℃，或者高于或等于90℃的温度下进行混合。在这些温度下的混合可以进行至聚合物如期望的那样被溶解和/或分散。然后该溶液/分散体可以与底涂料的其他组分(例如，导电填料、溶剂、交联剂等)，例如在适当的温度下进行混合，以形成底涂料浆料。

[0066] 导电载体通常包括对第一底涂层具有良好的粘合性和导电连接的导电物质。导电载体可以用作集流体，用于有效地收集在整个电极中产生的电流并且提供用于连接通向外电路的电接触的有效表面。各种导电载体在本领域是已知的。合适的导电载体包括但不限于包含金属箔(例如，铝箔)、聚合物膜、金属化聚合物膜(例如，覆铝塑料膜，如覆铝聚酯膜)、导电聚合物膜、具有导电涂层的聚合物膜、具有导电金属涂层的导电聚合物膜和具有分散于其中的导电粒子的聚合物膜的那些。在本发明的一些实施方案中，导电载体可以包含导电金属，例如铝、铜和镍。其他导电载体可以包含例如延展金属、金属网、金属网格、延展金属网格、金属棉、织造碳织物、织造碳网、无纺碳网和碳毡。

[0067] 可以通过本领域通常已知的多种方法中的任意一种来沉积文中所述的底涂层和电极活性层(例如阴极活性层)，然后使用本领域已知的技术进行干燥。合适的手工涂布技术包括但不限于使用涂布棒或者间隙涂布条。合适的机器涂布方法包括，但不限于使用辊涂、照相凹版涂布、狭缝挤压涂布、幕涂和涂边。也可以将聚合物层旋涂到表面上。也可以采用丝网涂布。如果期望从混合物中去除一些或者全部的溶剂/液体，则可以通过本领域已知的多种方法中的任意一种来实现。用于从混合物中去除溶剂的合适方法的实例包括但不限于热风对流、热、红外辐射、流动气体、真空、减压、提取以及通过简单地空气干燥。

[0068] 干燥和/或交联可以在一定温度范围进行。适合的温度包括高于其液体介质变成挥发性的那些，通常高于沸点，以及还有以可接受的速率发生适当的基团和交联剂之间的交联反应的那些温度。适合的温度还低于如下温度：在该温度下导电载体，例如金属化的塑料膜可能变形或者损坏。在一些实施方案中，在约60～170℃的温度进行干燥和/或交联步骤。

[0069] 在一些实施方案中，本文所述的底涂层可以粘附到正极材料或者电极活性材料，即形成阴极的材料上。适合在本发明电化学电池的阴极中用作阴极活性材料的电极活性材料包括，但不限于电极活性过渡金属硫族化合物、电极活性导电聚合物、电极活性含硫材料及其组合。如本文所用的，术语“硫族化合物”涉及含有氧、硫和硒中一种或更多种元素的化合物。适合的过渡金属硫族化合物的实例包括但不限于选自Mn、V、Cr、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Hf、Ta、W、Re、Os和Ir的过渡金属的电极活性氧化物、硫化物和硒化物。在一个实施方案中，过渡金属硫族化合物选自镍、锰、钴和钒的电极活性氧化物以及铁的电极活性硫化物。在一个实施方案中，阴极含有下面材料中的一种或更多种：二氧化锰、碳、碘、铬酸银、氧化银和五氧化钒、氧化铜、氧磷酸铜、硫化铅、硫化铜、硫化铁、铋酸铅、三氧化铋、二氧化钴、氯化铜、二氧化锰和碳。在另一个实施方案中，阴极活性层含有电极活性导电聚合物。适合的电极活性导电聚合物的实例包括但不限于选自聚吡咯、聚苯胺、聚亚苯

基、聚噻吩和聚乙炔中的电极活性和导电聚合物。优选的导电聚合物包括聚吡咯、聚苯胺和聚乙炔。

[0070] 在一些实施方案中，在文中所述的电化学电池中用作阴极活性材料的电极活性材料包括电极活性含硫的材料。如本文所用的，“电极活性含硫的材料”涉及阴极活性材料，其含有任意形式的元素硫，其中电化学活性包括硫原子或部分的氧化或还原。本发明实践中所用的电极活性含硫的材料的性质可以广泛地变化，如本领域中已知的。例如，在一个实施方案中，电极活性含硫的材料含有元素硫。在另一个实施方案中，电极活性含硫的材料含有元素硫和含硫聚合物的混合物。因此，适合的电极活性含硫的材料可以包括，但不限于元素硫以及含有硫原子和碳原子的有机材料，其可以是或可以不是聚合的。适合的有机材料包括进一步含有杂原子、导电聚合物键段、复合材料和导电聚合物的那些。

[0071] 含硫聚合物的实例包括在以下专利中所述的那些：Skotheim等人的美国专利No.5,601,947和5,690,702；Skotheim等人的美国专利No.5,529,860和6,117,590；共同受让人Gorkovenko等人的于2001年3月13日授权的美国专利No.6,201,100和PCT公开No.WO 99/33130。其他适合的包含多硫化物键的电极活性含硫的材料描述于Skotheim等人的美国专利No.5,441,831；Perichaud等人的美国专利No.4,664,991以及Naoi等人的美国专利No.5,723,230、5,783,330、5,792,575和5,882,819中。电极活性含硫的材料的另外的其他实例包括，含有二硫基的那些例如以下专利中所述的：Armand等人的美国专利No.4,739,018；皆为De Jonghe等人的美国专利No.4,833,048和4,917,974；皆为Visco等人的美国专利No.5,162,175和5,516,598；以及Oyama等人的美国专利No.5,324,599中。

[0072] 在一个实施方案中，阴极活性层的电极活性含硫的材料包含大于50wt%的硫。在另一个实施方案中，电极活性含硫的材料包含大于75wt%的硫。在又一实施方案中，电极活性含硫的材料包含大于90wt%的硫。

[0073] 本发明的阴极活性层可以含有约20～100wt%的电极活性阴极材料(例如，在适量的溶剂已从阴极活性层中去除之后和/或所述层已被恰当固化之后所测量的)。在一个实施方案中，电极活性含硫的材料在阴极活性层中的数量为阴极活性层的5～30wt%。在另一个实施方案中，电极活性含硫的材料在阴极活性层中的量为阴极活性层的20～90wt%。

[0074] 用于制备阴极(以及本文所述电极的底涂层)的合适液体介质(例如溶剂)的非限制性实例包括含水液体、不含水液体及其混合物。在一些实施方案中，可以使用液体，例如水、甲醇、乙醇、异丙醇、丙醇、丁醇、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、丙酮、甲苯、二甲苯、乙腈、环己烷及其混合物。当然，如果需要的话也可以使用其他合适的溶剂。

[0075] 可以通过本领域已知的方法来制备正电极层。例如，一种适当的方法包括如下步骤：(a)将电极活性含硫的材料分散或者悬浮在液体介质中，如文中所述的那样；(b)任选地向步骤(a)的混合物中加入导电填料和/或粘合剂；(c)混合得自步骤(b)的组合物以分散电极活性含硫的材料；(d)将得自步骤(c)的组合物浇铸到适当的基板上；以及(e)从得自步骤(d)的组合物中除去部分或者全部的液体以提供阴极活性层。

[0076] 用于文中所述的阳极活性层的适当的负电极材料包括，但不限于锂金属，如锂箔和沉积在导电基板上的锂，以及锂合金(例如锂铝合金和锂锡合金)。尽管这些是优选的负电极材料，但集流体也可以和其他电池化学一起使用。

[0077] 将负电极材料(例如碱金属阳极，如锂)沉积到基板上的方法可以包括诸如热蒸

发、溅射、喷射蒸汽沉积和激光烧蚀之类的方法。或者，在阳极包含锂箔，或者锂箔和基板时，可以通过本领域已知的层压方法将这些层压在一起来形成阳极。

[0078] 正和/或负电极可以任选地包括适宜与适当的电解质有利地相互作用的一个或更多层，所述电解质为，例如在2007年12月4日提交的标题为“Separation of Electrolytes”的Mikhaylik等人的国际专利申请No.PCT/US2007/024805中所述的那些，其公开内容以引用的方式全文并入本文。

[0079] 在电化学电池或者蓄电池组电池中使用的电解质可以充当离子存储和传输的介质，在固体电解质和凝胶电解质的特殊情形中，这些材料可以另外充当阳极和阴极间的隔离器。可以使用能够存储和传输离子的任意液体、固体或凝胶材料，只要该材料相对于阳极和阴极是电化学上和化学上惰性的，并且该材料便于阳极和阴极间的离子(例如锂离子)传输即可。电解质可以是不传导电子的以防止阳极和阴极间短路。

[0080] 电解质可以包含一种或更多种离子电解质盐类以提供离子导电性和一种或更多种液体电解质溶剂、凝胶聚合物材料或者聚合物材料。适当的非水电解质可以包括有机电解质，该有机电解质包含选自液体电解质、凝胶聚合物电解质和固体聚合物电解质中的一种或更多种材料。用于锂电池的非水电解质的实例由Dorniney描述于Lithium Batteries, New Materials,Developments and Perspectives,第4章,第137-165页,Elsevier, Amsterdam(1994)中。Alamgir等人在Lithium Batteries,New Materials,Developments and Perspectives,第3章,第93-136页,Elsevier,Amsterdam(1994)中描述了凝胶聚合物电解质和固体聚合物电解质的实例。Mikhaylik等人在2006年12月4日提交的标题为“Separation of Electrolytes”的美国临时专利申请中描述了可以用于文中所述电池中的非均相电解质组合物。

[0081] 有用的非水液体电解质溶剂的实例包括，但不限于非水有机溶剂，例如N-甲基乙酰胺、乙腈、乙缩醛、缩酮、酯、碳酸酯、砜、亚硫酸盐、环丁砜、脂族醚、环醚、甘醇二甲醚、聚醚、磷酸酯、硅氧烷、二噁烷、N-烷基吡咯烷酮、前述物质的取代形式以及其共混物。前述物质的氟化衍生物也可以用作液体电解质溶剂。

[0082] 在一些情况下，含水溶剂可以用作锂电池的电解质。含水溶剂可以包括水，其可以含有其他组分，如离子盐类。如上所述，在一些实施方案中，电解质可以包含氢氧化锂之类的物质，或者使电解质呈碱性的其他物质，以便降低电解质中氢离子的浓度。

[0083] 液体电解质溶剂也可以用作增塑剂用于凝胶聚合物电解质，即含有一种或更多种形成半固体网状物的聚合物的电解质。可用的凝胶聚合物电解质的实例包括，但不限于含有一种或更多种聚合物以及任选地一种或更多种增塑剂的那些，所述聚合物选自：聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚丙烯腈、聚硅氧烷、聚酰亚胺、聚磷腈、聚酯、磺化聚酰亚胺、全氟化膜(NAFION树脂)、聚二乙烯基聚乙二醇、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、前述物质的衍生物、前述物质的共聚物、前述物质的交联和网状结构，和前述物质的共混物。在一些实施方案中，凝胶聚合物电解质含有按体积计为10～20%、20～40%、60～70%、70～80%、80～90%或者90～95%的非均相电解质。

[0084] 在一些实施方案中，可以使用一种或更多种固体聚合物来形成电解质。可用的固体聚合物电解质的实例包括但不限于含有一种或更多种聚合物的那些，所述聚合物选自：聚醚、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚酰亚胺、聚磷腈、聚丙烯腈、聚硅氧烷、前述物质的衍生

物、前述物质的共聚物、前述物质的交联和网状结构和前述物质的共混物。

[0085] 除了在本领域中已知的用于形成电解液的电解质溶剂、胶凝剂和聚合物之外，电解质还可以包含一种或更多种离子电解质盐类，其同样在本领域中是已知的，用以提高离子导电性。

[0086] 用于本发明电解质中的离子电解质盐类的实例包括但不限于LiSCN、LiBr、LiI、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiSO_3CF_3$、$LiSO_3CH_3$、$LiBF_4$、$LiB(Ph)_4$、$LiPF_6$、$LiC(SO_2CF_3)_3$和$LiN(SO_2CF_3)_2$。可用的其他电解质盐类包括多硫化锂(Li_2S_x)和有机离子多硫化物的锂盐($LiS_xR)_n$，其中x为1～20的整数，n为1～3的整数，R为有机基团，以及在Lee等人的美国专利No.5,538,812中所公开的那些。

[0087] 在一些实施方案中，电化学电池还可以包括在阴极和阳极之间插入的隔离器。隔离器可以是固体不导电的或者绝缘材料，其将阳极和阴极相互隔开或者隔离，防止短路，并且其允许离子在阳极和阴极间传输。

[0088] 隔离器的孔可以部分地或者基本上填充有电解质。可以作为多孔自支撑薄膜来提供隔离器，其在电池的制造过程中与阳极和阴极交织。或者，可以向电极之一的表面直接施用多孔隔离器层，例如，如Carlson等人的PCT申请WO 99/33125和Bagley等人的美国专利No.5,194,341中所述的。

[0089] 多种隔离器材料在本领域中是已知的。适合的固体多孔隔离器材料的实例包括但不限于诸如聚乙烯和聚丙烯的聚烯烃、玻璃纤维滤纸和陶瓷材料。适用于本发明中的隔离器和隔离器材料的其他实例为含有微孔干凝胶层，例如微孔拟薄水铝石层的那些，其可以作为自支撑膜来提供或者通过直接涂布应用于电极之一上，如共同受让人Carlson等人的美国专利No.6,153,337和6,306,545中所述的。固体电解质和凝胶电解质除了它们的电解质功能之外，也可以充当隔离器。

[0090] 本发明人还已经发现，可以获得具有某些性能特性的锂电池。例如，在一个实施方案中，包括含有锂金属作为活性阳极物质的阳极和含有硫作为活性阴极物质的阴极的锂电池具有小于50欧姆·cm^2的面积比电阻。也就是说，包括任意电解质、隔离器或者电池的其他元件的整个电池组件的面积比电阻小于50欧姆·cm^2。在某些实施方案中，锂电池的面积比电阻小于40、30、20、10或者5欧姆·cm^2。在一些情况下，可以通过使用降低电池的内阻或者极化的元件，和/或通过促进元件之间(例如，电极和集流体之间)的电子导电来实现这样的面积比电阻。例如，在一个实施方案中，锂电池包括位于活性阴极物质和阴极集流体之间的一个或更多底涂层，底涂层中至少之一包括含有羟基的聚合物材料。底涂层(多层)可以含有聚乙烯醇或者基本上由聚乙烯醇组成，聚乙烯醇可以是至少部分交联的或者基本上未交联的。底涂层(多层)可以具有如本文所述的其他特性(例如，特定重量百分比的交联)。底涂层的羟基可以提高集流体和电极活性材料之间的粘合性，和/或促进电极和电极活性材料之间的导电性，导致较低的电池面积比电阻。此外，电池中包含这样的底涂层可以提高电池的放电容量和比能量密度。例如，包括本文所述的底涂料的电池可以达到小于50欧姆·cm^2的面积比电阻和至少150、250、350或者500Wh/kg的能量密度。

[0091] 本领域的那些普通技术人员可以通过本领域已知的方法来测定面积比电阻。例如，特定电池的面积比电阻可以如下进行测量。可以使电池放充电一定的次数。在接下来的循环中，可以以不同的电流(I)在某一范围内使全充电的电池放电。可以在不同电流下在放

电当中测量电池电压V(I)。然后可以根据方程式1，以放电当中电池开路电压(OCV)和某一电流下的电压V(I)之差来计算电池极化P：

[0092] $P=OCV-V(I)$ (1)

[0093] 可以对相对于放电电流的电池极化进行作图；线的斜率代表电池直流电阻(DCR)，如方程式2所示。

[0094] $DCR=dP/dI$ (2)

[0095] 为了测定阴极-隔离器-阳极堆的面积比电阻(ASR)，可以首先对电池DCR进行接头电阻R_{tab}校正(例如，电极组件中所用的任意接头的电阻)，然后根据方程式3通过考虑进活性电极面积A转化为ASR：

[0096] $ASR=(DCR-R_{tab})*A$ (3)

[0097] 实施例10描述了根据本发明的一个实施方案，包括含有聚乙烯醇的底涂层的锂电池的制造以及电池的面积比电阻的测量。

[0098] 该公开内容的附图仅仅是示意性的，且举例说明基本上扁平的电池布置。应当理解，采用本发明的原理，在任意构造中都可以构建任意的电化学电池布置。例如，参考图1，可以在图示元件24、26和30那一侧的相反侧上，用类似的或者相同组的元件24、26和30来覆盖电极2。在该布置中，产生了基本上镜像的结构，镜面通过电极2。例如，在“卷式”电池构造中将是此种情形，其中电极2的层在每侧上都被结构24、26和30所环绕(或者，在替代布置中，层状结构在本文其他图中示出)。在阳极的各保护性结构的外面提供的是电解质，而在电解质的对面提供的是相反的电极(例如，在电极2为阴极的情况下，该电极为阳极)。在卷式布置中，或者在包括交互的阳极和阴极功能性的多个层的其他布置中，结构包括阳极、电解质、阴极、电解质、阳极等等，其中各阳极可以包括阳极稳定结构，如在本公开内容的任意部分中所述的或者更加详细的内容描述于Affinito等人的2006年4月6日提交的发明名称为“Electrode Protection in both Aqueous and Non-Aqueous Electrochemical Cells,including Rechargeable Lithium Batteries”的美国专利申请No.11/400,025中，在此以引用的方式全文并入。当然，在这样的组件的外边界处，将存在“端”阳极或阴极。使这样的层状或者卷式结构相互连接的电路在本领域中是众所周知的。

[0099] 以下的实施例用以说明本发明的某些实施方案，但不应该解释为限制性的，并且未示例本发明的全部范围。在下面的实施例中原样使用如下材料：获自Celanese Corporation的Celvol 425(聚乙烯醇)；获自Celanese Corporation的Celvol 165(聚乙烯醇，99.4%水解的)和Celvol425(聚乙烯醇，96.0%水解的)；获自Cabot Corporation的VulcanXC72R(炭黑)；获自Fluka的石墨(石墨粉)，50870；获自Alfa Aesar的硫(元素硫，升华过的，100目)；获自Advanced Polymers International Inc.的Gel Tac 100G(丙烯酸粘合剂)；获自Degussa Corporation的Printex XE-2(炭黑)；获自Hercules的Polycup 172(阳离子胺类聚合物-表氯醇加合物交联剂)；获自Dow Chemicals的Dowanol PM(1-甲氧基-2-丙醇)；获自ISP的PVP/VA I-535(聚乙烯基吡咯烷酮乙酸乙烯酯共聚物)；获自Solutia的Butvar B98(聚乙烯醇缩丁醛)；获自Rhom and Haas的Rhoplex GL 618(丙烯酸粘合剂)；获自Akzo Nobel的Ketjen EC-600JD(炭黑)；获自Bayer的多功能氮丙啶；获自Aldrich的氢氧化铵(29%的溶液)，目录#22122-8。

[0100] 实施例1

[0101] 该实施例描述了根据本发明一个实施方案的草案，用于制造包括锂阳极和硫阴极的电化学电池(包括2微米厚的未交联聚乙烯醇第一底涂层和覆铝聚对苯二甲酸乙二醇酯(Al/PET)集流体)。该实施例还表明第一底涂层实现了对集流体的良好粘合。

[0102] 为了制备底涂料，在室温混合6wt%的聚乙烯醇(Celvol 425)和94wt%的水。然后在搅拌下将混合物加热到91℃，直至获得清液。通过在球磨机中用陶瓷珠研磨5.4wt%的Vulcan XC72R炭黑、34.6wt%的异丙醇和60wt%的Celvol 425溶液，制备底涂料浆料。以12英尺/分钟的膜速(web speed)，通过槽模将浆料涂布到6微米厚的覆铝聚对苯二甲酸乙二醇酯(Al/PET)膜的两面上。在烘箱中在约100℃干燥涂层。干燥的底涂层在Al/PET基板的每侧上都具有约2微米的厚度。使用三丰(Mitutoyo)厚度仪(日本)测量厚度。在基板(Al/PET基板)被涂布之前，然后在其涂布了干燥的底涂料之后进行测量。以涂布的和未涂布的基板之差作为所测量的底涂料涂层的厚度。

[0103] 通过在研磨粉碎机内研磨83.22wt%的异丙醇、11.52wt%的硫、3.52wt%的Printex XE-2(炭黑)、0.32wt%的石墨和1.42wt%的Gel Tac100G(丙烯酸粘合剂)，来制备阴极浆料。用水和异丙醇进一步稀释该浆料以制备具有9wt%固体的阴极浆料，含有30wt%的水和70wt%的异丙醇作为共溶剂。用刮刀将浆料涂布到底涂层的上面。所涂布的阴极在80℃干燥3分钟并且在120℃干燥3分钟。所涂布的阴极具有1.80mg/cm^{2}的硫。底涂层对基板和阴极组合物都具有良好的粘合性。

[0104] 为制造电化学电池，将阴极、16微米厚的Tonen膜(用作隔离器)和2密耳厚的锂箔层压在一起并放置在小袋中。向小袋中注入0.3mL电解液(86.4wt%的1,3-二噁烷、1wt%的硝酸锂和12.6wt%的双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂)。密封小袋并测量电池的比放电容量，如图4所示。

[0105] 对比例1

[0106] 该对比例描述了用于制造包括锂阳极和硫阴极的电化学电池的草案，所述硫阴极包含标准的Intelicoat底涂料，用于和实施例1的电化学电池进行比较。硫阴极包括6微米的覆铝聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基板，其具有施加在基板每侧的两层Intelicoat底涂料：第一交联的底涂层(厚1.5微米)和第二未交联的丙烯酸酯底涂层(厚1.5微米)。

[0107] 使用并遵循实施例1中给出的材料和程序，区别在于使用具有Intelicoat底涂料(获自Intelicoat(之前为Rexam Graphics)，South Hadley，MA)的集流体来代替聚乙烯醇底涂料，用以将阴极粘附到覆铝聚对苯二甲酸乙二醇酯集流体上。Intelicoat集流体(包括在基板两侧上的底涂层)的厚度为12微米。

[0108] 测量对比例电池的比放电容量(按mAh每克硫计)，如图4所示。如该图中所示，实施例1的电化学电池具有的比放电容量在800mAh/gS以上的循环次数比对比例1的电化学电池的多。因此，可以推断实施例1的未交联聚乙烯醇第一底涂层实现了对阴极和覆铝聚对苯二甲酸乙二醇酯集流体二者的良好粘合，并且在电化学电池中具有比对比例1的底涂料更好的稳定性。

[0109] 实施例2

[0110] 该实施例描述了根据本发明一个实施方案的草案，用于制造包括锂阳极和硫阴极的电化学电池(包括2微米厚的未交联聚乙烯醇第一底涂层和铝箔集流体。该实施例同样表明第一底涂层实现了对集流体的良好粘合。

[0111] 为了制备底涂料，在室温混合4.5wt%的Celvol 165(聚乙烯醇)和95.5wt%的水。然后在搅拌下将混合物加热到91℃，直至获得清液。通过在球磨机中用陶瓷珠研磨4.2wt%的Vulcan XC72R炭黑、27.88wt%的异丙醇、5.70wt%的水和62.22wt%的Celvol 165溶液，制备底涂料浆料。使用刮刀将浆料涂布到12微米厚的铝箔的一面上。将涂层在烘箱中在85℃干燥3分钟并在120℃干燥3分钟。如按涂布的和未涂布的基板厚度之差测量的，干燥底涂层的厚度为约2微米。

[0112] 通过在研磨粉碎机内研磨83.22wt%的异丙醇、11.52wt%的硫、3.52wt%的Printex XE-2(炭黑)、0.32wt%的石墨和1.42wt%的Gel Tac 100G(丙烯酸粘合剂)，来制备阴极浆料。用水和异丙醇进一步稀释该浆料以制备具有9wt%固体的阴极浆料，含有30wt%的水和70wt%的异丙醇作为共溶剂。用刮刀将浆料涂布到底涂层的上面。所涂布的阴极在80℃干燥3分钟并且在120℃干燥3分钟。所涂布的阴极具有2.10mg/cm^{2}的硫。

[0113] 为制造电化学电池，将阴极、16微米厚的Tonen膜(用作隔离器)和2密耳厚的锂箔层压在一起并放置在小袋中。向小袋中注入0.3mL电解液(86.4wt%的1,3-二[illegible]烷、1wt%的硝酸锂和12.6wt%的双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂)。密封小袋并测量电池的比放电容量，如图5所示。

[0114] 对比例2

[0115] 该对比例描述了用于制造包括锂阳极和硫阴极的电化学电池的草案，所述硫阴极包含标准的Intelicoat底涂料，用于和实施例2的电化学电池进行比较。硫阴极包括6微米的覆铝聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)集流体，其具有施加在集流体每侧的两层底涂料：第一交联的底涂层(厚1.5微米)和第二未交联的丙烯酸酯底涂层(厚1.5微米)。

[0116] 使用并遵循实施例2中给出的材料和程序，区别在于使用3微米的双层Intelicoat底涂料涂层(获自Intelicoat(之前为Rexam Graphics)，South Hadley，MA)来代替聚乙烯醇底涂层，并且用6微米的覆铝PET膜来代替12微米厚的铝箔作为集流体。

[0117] 测量对比例电池的比放电容量，如图5所示。如该图中所示，实施例2的电化学电池比对比例2的电化学电池的循环寿命更长。因此，可以推论实施例2的未交联聚乙烯醇单层底涂料实现了对阴极和铝箔集流体二者的良好粘合。

[0118] 实施例3

[0119] 该实施例描述了根据本发明一个实施方案的草案，用于制造包括锂阳极和硫阴极的棱柱形电化学电池(包括双层底涂料和铝箔集流体，所述双层底涂料包括未交联聚乙烯醇层和未交联聚乙烯醇缩丁醛/聚乙烯基吡咯烷酮乙酸乙酯共聚物层)。该实施例同样表明双层底涂料实现了对阴极和铝箔集流体二者的良好粘合。

[0120] 为了制备含有聚乙烯醇的第一底涂层，在室温混合6.00wt%的Celvol 425(聚乙烯醇)和94.00wt%的水。然后在搅拌下将混合物加热到91℃，直至获得清液。通过在Eiger磨机中用玻璃珠研磨33.30wt%的异丙醇、4.20wt%的Vulcan XC72R炭黑、2.00wt%的Dowanol PM(1-甲氧基-2-丙醇)、25.50wt%的水和35.00wt%的Celvol 425溶液，制备第一底涂料浆料。使用微凹版涂布头将浆料涂布到9微米厚铝箔的两面上。在烘箱中干燥涂层。干燥的底涂层具有约1.4微米的厚度。

[0121] 为了制备含有聚乙烯醇缩丁醛/聚乙烯基吡咯烷酮乙酸乙酯共聚物的第二底涂层，通过在Eiger磨机中用玻璃珠研磨76.90wt%的异丙醇、4.2wt%的Vulcan XC72R炭黑、

9.80wt%的Butvar B98(聚乙烯醇缩丁醛)溶液(在异丙醇中固体为10wt%)和9.10wt%的PVP/VA I-535(聚乙烯基吡咯烷酮乙酸乙酯共聚物)溶液(IPA中固体为20wt%),制备第二底涂料浆料。使用微凹版涂布头将浆料涂布到第一底涂层的两面上。干燥的第二底涂层具有约0.6微米的厚度。

[0122] 通过在研磨粉碎机内研磨88.00wt%的异丙醇、8.76wt%的硫、0.60%聚乙烯蜡、1.92wt%的Printex XE-2(炭黑)和0.72wt%的Ketjen EC-600JD炭黑,来制备阴极浆料。用模具将浆料涂布到第二底涂层上并在烘箱中进行干燥。所涂布的阴极具有1.59mg/cm^2的硫的加载量。

[0123] 为制造电化学电池,将阴极、9微米厚的Tonen膜(用作隔离器)和2密耳厚的锂箔层压在一起以形成棱柱形电池,并放置在具有7.6g电解质(80.1wt%的1,3-二[illegible]烷、12.3wt%的双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂、1.0wt%的硝酸锂、6.6wt%的Li_2S_6)。密封小袋并测量电池的比放电容量,如图6所示。

[0124] 对比例3

[0125] 该对比例描述了用于制造包括锂阳极和硫阴极的棱柱形电化学电池的草案,用于和实施例3的电化学电池进行比较。硫阴极包括12微米的铝箔基板,其具有施加在基板每侧上的双层底涂料:第一交联的底涂层(厚1.5微米)和第二未交联的丙烯酸酯底涂层(厚1.5微米)。

[0126] 使用并遵循实施例3中给出的材料和程序,区别在于使用3微米厚的双层Intelicoat底涂料(获自Intelicoat(正式为Rexam Graphics),South Hadley,MA)来代替双层底涂料,并且用12微米厚的铝箔来代替9微米厚的铝箔作为集流体。

[0127] 测量对比例电池的比放电容量,如图6所示。如该图中所示,实施例3的电化学电池比对比例3的电化学电池的循环寿命更长。因此,可以推论实施例3的双层底涂料实现了对阴极和铝箔集流体二者的良好粘合。

[0128] 实施例4

[0129] 该实施例描述了根据本发明一个实施方案的草案,用于制造包括锂阳极和硫阴极的电化学电池(包括双层底涂料和铝箔集流体,所述双层底涂料包括未交联聚乙烯醇层以及未交联聚乙烯基吡咯烷酮和聚乙酸乙酯共聚物层)。该实施例同样表明双层底涂料实现了对阴极和铝箔集流体二者的良好粘合。

[0130] 为了制备含有聚乙烯醇的第一底涂层,在室温混合6.00wt%的Celvol 425(聚乙烯醇)和94.00wt%的水。然后在搅拌下将混合物加热到91℃,直至获得清液。通过在Eiger磨机中用玻璃珠研磨33.30wt%的异丙醇、4.20wt%的Vulcan XC72R炭黑、2.00wt%的Dowanol PM(1-甲氧基-2-丙醇)、25.50wt%的水和35.00wt%的Celvol 425溶液,制备第一底涂料浆料。使用槽模涂布头将浆料涂布到9微米厚铝箔的两面上。在烘箱中干燥涂层。干燥的底涂层在基板的每侧上都具有约2.0微米的厚度。

[0131] 为了制备含有未交联聚乙烯基吡咯烷酮乙酸乙酯共聚物和丙烯酸聚合物的第二底涂层,通过在瓶子中用不锈钢球研磨8.8g的异丙醇、8.4g的水、0.4g的Dowanol PM(1-甲氧基-2-丙醇)、0.8g的Vulcan XC 72R(炭黑)、0.8g的PVP/VA I-535(聚乙烯基吡咯烷酮乙酸乙酯共聚物)和0.8g的Rhoplex GL618(丙烯酸聚合物粘合剂),来制备第二底涂料浆料。使用刮刀将浆料涂布到第一底涂层上。在烘箱中在80℃将第二底涂层干燥3分钟。当施加于

基板的每侧上时，第二底涂层的厚度为约2微米。

[0132] 通过在研磨粉碎机内研磨88.00wt%的异丙醇、8.76wt%的硫、0.60%聚乙烯蜡、1.92wt%的Printex XE-d(炭黑)和0.72wt%的Ketjen EC-600JD炭黑，来制备阴极浆料。用刮刀将浆料涂布到第二底涂层上。将阴极涂层在烘箱中在80℃干燥3分钟并在120℃干燥3分钟。

[0133] 为制造电化学电池，将阴极、16微米厚的Tonen膜(用作隔离器)和2密耳厚的锂箔层压在一起并放置在小袋中。向小袋中注入0.3mL电解质(86.4wt%的1,3-二噁烷、1wt%的硝酸锂和12.6wt%的双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂)。密封小袋并测量电池的比放电容量，如图7所示。

[0134] 实施例5

[0135] 该实施例描述了用于制造包括锂阳极和包含双层底涂料的硫阴极的电化学电池的草案，所述双层底涂料包括1.)未交联聚乙烯醇层和2.)含有聚乙烯基吡咯烷酮/聚乙酸乙烯酯共聚合物和丙烯酸聚合物的交联层，其中共聚物与丙烯酸聚合物的比例为2.1:1。将底涂层沉积在铝箔集流体上。该实施例表明双层底涂料实现了对阴极和铝箔集流体二者的良好粘合。该实施例还说明含有较高的聚乙烯基吡咯烷酮/聚乙酸乙烯酯共聚合物与丙烯酸聚合物之比(例如，2.1:1的比例，相比于实施例6中所述的0.9:1)的第二底涂层提高了第二底涂层和阴极之间的粘合。

[0136] 为了制备含有聚乙烯醇的第二底涂层，遵循实施例4中所述的程序。

[0137] 为了制备含有交联的聚乙烯基吡咯烷酮乙酸乙烯酯共聚合物和丙烯酸聚合物的第二底涂层，遵循实施例4中所述的程序以获得第二底涂料浆料。聚乙烯基吡咯烷酮/聚乙酸乙烯酯共聚合物(PVP/VA I-535)与丙烯酸聚合物(Rhoplex GL 618)的比例为2.1:1。向7g第二底涂料浆料中加入0.2g的Pfaz 322(多功能氮丙啶)溶液(在异丙醇中10%)和1滴氢氧化铵(29%的水溶液)。使用刮刀将浆料涂布到第一底涂层上。将第二底涂层在烘箱中在80℃干燥3分钟。当施用到基板的每侧上时，第二底涂层的厚度为约2微米。

[0138] 为了制备阴极涂层，采用实施例4中所述的阴极组合物和程序。

[0139] 为制造电化学电池，将阴极、16微米厚的Tonen膜(用作隔离器)和2密耳厚的锂箔层压在一起并放置在小袋中。向小袋中注入0.3mL电解质(86.4wt%的1,3-二噁烷、1wt%的硝酸锂和12.6wt%的双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂)。密封小袋并测量电池的比放电容量，如图7所示。

[0140] 实施例6

[0141] 该实施例描述了用于制造包括锂阳极和包含双层底涂料的硫阴极的电化学电池的草案，所述双层底涂料包括1.)未交联聚乙烯醇层和2.)含有聚乙烯基吡咯烷酮/聚乙酸乙烯酯共聚合物和丙烯酸聚合物的交联层，其中共聚物与丙烯酸聚合物的比例为0.9:1。将底涂层沉积在铝箔集流体上。该实施例同样表明双层底涂料实现了对阴极和铝箔集流体二者的良好粘合。

[0142] 为了制备含有聚乙烯醇的第一底涂层，遵循实施例3中所述的程序。

[0143] 为了制备含有交联的聚乙烯基吡咯烷酮/乙酸乙烯酯共聚合物和丙烯酸聚合物的第二底涂层，通过在瓶子中用不锈钢球研磨8.6g的异丙醇、8.6g的水、0.4g的Dowanol PM(1-甲氧基-2-丙醇)、0.8g的Vulcan XC72R(炭黑)、0.5g的PVP/VA I-535(聚乙烯基吡咯烷

酮-乙酸乙烯酯共聚物)和1.2g的Rhoplex GL618(丙烯酸聚合物粘合剂),来制备第二底涂料浆料预混物。聚乙烯基吡咯烷酮/聚乙酸乙烯酯共聚合物(PVP/VAI-535)与丙烯酸聚合物(Rhoplex GL 618)的比例为0.9:1。将预混物与0.2g的Pfaz 322(多功能氮丙啶)溶液(在异丙醇中10wt%)和1滴氢氧化铵(29wt%的水溶液)进行混合。当施加于集流体的每侧上时,第二底涂层的厚度为约2微米。

[0144] 为制造电化学电池,将阴极、9微米厚的Tonen膜(用作隔离器)和2密耳厚的锂箔层压在一起以形成棱柱形电池,并放置在具有7.6g电解质(80.1wt%的1,3-二噁烷、12.3wt%的双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂、1.0wt%的硝酸锂和6.6wt%的Li_2S_6)的小袋中。密封小袋并测量电池的比放电容量,如图7所示。

[0145] 对比例4

[0146] 该对比例描述了用于制造包括锂阳极和硫阴极的电化学电池的草案,用于和实施例4、5和6的电化学电池进行比较。硫阴极包括6微米的覆铝聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)集流体,其具有施加在集流体每侧上的双层底涂料:第一交联的底涂层(厚1.5微米)和第二未交联的丙烯酸酯底涂层(厚1.5微米)。

[0147] 使用并遵循实施例3中给出的材料和程序以制备电化学电池,区别在于使用涂布在集流体两侧上的3微米厚双层Intelicoat底涂料(获自Intelicoat(之前为Rexam Graphics),South Hadley,MA)来代替双层底涂料,并且用6微米厚的覆铝聚对苯二甲酸乙二醇酯集流体来代替9微米厚的铝箔集流体。

[0148] 测量对比例电池的比放电容量,如图7中所示。如该图所示,实施例5的电化学电池具有最高的比放电容量,随后是实施例6的电池,最后是实施例4的电池。这些比放电容量都比对比例4的电化学电池的高。因此,可以推断,实施例4、5和6的双层底涂层实现了对阴极和铝箔集流体二者的良好粘合。该实施例还说明实施例5的第二底涂层,其含有比实施例6更高的聚乙烯基吡咯烷酮/聚乙酸乙烯酯共聚合物与丙烯酸聚合物之比,导致第二底涂层和阴极之间的粘合性提高。

[0149] 实施例7

[0150] 该实施例描述了根据本发明一个实施方案的草案,用于制造包括锂阳极和硫阴极的电化学电池,所述硫阴极含有由铝箔集流体负载的2微米厚交联聚乙烯醇单层底涂料。该实施例还表明单层底涂料对集流体和阴极活性材料都实现了良好粘合。

[0151] 为了制备交联底涂料,在室温混合4.5wt%的Celvol 165(聚乙烯醇)和95.5wt%的水。然后在搅拌下将混合物加热到90℃,直至获得清液。通过在球磨机中用陶瓷珠研磨4.2wt%的Vulcan XC72R炭黑、23.99wt%的异丙醇、5.70wt%的水和62.22wt%的Celvol165溶液,制备底涂料浆料。通过将16.67wt%的Polycup 172和83.33wt%的水混合,制备2wt%的Polycup 172溶液(含有交联剂)。最终的底涂料浆料是通过使底涂料浆料与2wt%的Polycup 172溶液在涂布之前进行混合来制备的。使用刮刀将最终的底涂料浆料涂布到12微米厚的铝箔的一侧上。将涂层在涂布机的烘箱中进行干燥。干燥的底涂层的厚度为约2微米。

[0152] 通过在瓶子中用不锈钢球研磨40.50wt%的水、45.00wt%的异丙醇、4.50wt%的Dowanol PM(1-甲氧基-2-丙醇)、6.50wt%的硫、2.00wt%的Printex XE-2(炭黑)和1.50wt%的石墨,来制备阴极浆料。用模具将浆料涂布到上述底涂层上并在涂布机的烘箱中进行干燥。所涂布的阴极具有1.66mg/cm^2的硫。

[0153] 为制造电化学电池，将阴极、16微米厚的Tonen膜(用作隔离器)和2密耳厚的锂箔层压在一起并放置在小袋中。向小袋中注入0.3mL TEK1电解质(86.4wt%的1,3-二噁烷、1wt%的硝酸锂和12.6wt%的双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂)。密封小袋并测量电池的比放电容量，如图8所示。

[0154] 如图8所示，实施例7的电化学电池比对比例5的电化学电池(其包括标准的Intelicoat底涂料)的比放电容量更高，尤其是在较多循环次数之后。因此，可以推论实施例7的未交联聚乙烯醇单层底涂料对阴极活性层和集流体都实现了良好粘合。

[0155] 对比例5

[0156] 按照实施例8中所述的相同程序来制造并测试小的扁平电池，区别在于阴极活性材料被涂布在6微米覆铝PET膜上的Intelicoat底涂料上。

[0157] 实施例8

[0158] 该实施例描述了根据本发明一个实施方案的草案，用于制造包括锂阳极和硫阴极的电化学电池，所述硫阴极含有由铝箔集流体负载的2微米厚交联聚乙烯醇单层底涂料。该实施例同样表明单层底涂料对集流体和阴极活性材料都实现了良好粘合。

[0159] 为了制备单层底涂料，在室温混合8wt%的聚乙烯醇(Celvol 425)和92wt%的水。然后在搅拌下将混合物加热到91℃，直至获得清液。通过在容器中将31.33wt%的异丙醇、5.00wt%的Dowanol PM(1-甲氧基-2-丙醇)、20.20wt%的水和36.00wt%的Celvol 425溶液(在水中8.00wt%)进行混合来制备底涂料浆料，以形成Celvol 425混合物。然后在搅拌下向Celvol 425混合物中加入4.8wt%的Vulcan XC72R炭黑。然后在Eiger磨机中将该浆料研磨40分钟。接着，将所研磨的浆料与2.67wt%的Polycup172溶液(含有交联剂)在涂布之前进行混合。用槽模涂布头将浆料涂布到7微米厚铝箔的两面上。将涂层在烘箱中在约100℃进行干燥。干燥的底涂层的厚度为约2.0微米。使用三丰厚度仪(日本)测量厚度。在基板(Al/PET基板)被涂布之前，然后在其涂布了干燥的底涂料之后进行测量。作为涂布的和未涂布的基板之差测量底涂料涂层的厚度。

[0160] 通过在玻璃瓶中用不锈钢球研磨40.50wt%的水、45.00wt%的异丙醇、4.50wt%的Dowanol PM(1-甲氧基-2-丙醇)、6.50wt%的硫、2.00wt%的Printex XE-2(炭黑)和1.50wt%的石墨，来制备阴极浆料。用模具将浆料涂布到上述底涂层上并在涂布机的烘箱中进行干燥。所涂布的阴极具有1.66mg/cm^2的硫。

[0161] 为制造电化学电池，将阴极、16微米厚的Tonen膜(用作隔离器)和2密耳厚的锂箔层压在一起并放置在小袋中(小的扁平电池)。向小袋中注入0.3mL电解液(86.4wt%的1,3-二噁烷、1wt%的硝酸锂和12.6wt%的双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂)。密封小袋进行测试。

[0162] 图9中示出了实施例8和对比例6中所制造的电池的放电容量。如该图中所示，实施例8的电化学电池具有比对比例6的电化学电池更高的比放电容量，尤其是在较多的循环次数之后。实施例8的电化学电池还具有比对比例6的电池更长的循环寿命。因此，可以推断实施例8的未交联聚乙烯醇单层底涂料对阴极活性层和集流体都实现了良好粘合。

[0163] 对比例6

[0164] 该对比例描述了用于制造包括锂阳极和硫阴极的电化学电池的草案，所述硫阴极含有2微米厚未交联聚乙烯醇单层底涂料，用于和实施例8的电化学电池进行比较。

[0165] 为了制备未交联单层底涂料，在室温混合8wt%的聚乙烯醇(Celvol425)和92wt%的

水。然后在搅拌下将混合物加热到91℃，直至获得清液。通过在容器中将30.00wt%的异丙醇、5.00wt%的Dowanol PM(1-甲氧基-2-丙醇)、20.20wt%的水和40.00wt%的Celvol 425溶液(在水中8.00wt%)进行混合来制备底涂料浆料，以形成Celvol 425混合物。然后在搅拌下向Celvol 425混合物中加入4.8wt%的Vulcan XC72R炭黑。然后在Eiger磨机中将该浆料研磨40分钟。用槽模涂布头将浆料涂布到7微米厚铝箔的两侧上。将涂层在涂布机的烘箱中进行干燥。

[0166] 干燥的底涂层的厚度为约2.0微米。使用三丰厚度仪(日本)测量厚度。在基板(Al/PET基板)被涂布之前，然后在其涂布了干燥的底涂料之后进行测量。作为涂布的和未涂布的基板之差测量底涂料涂层的厚度。

[0167] 将与实施例8相同的阴极浆料涂布到上述底涂料上。所涂布的阴极具有1.60mg/cm^2的硫的加载量。根据实施例8中所述的程序来制造电化学电池。

[0168] 实施例9

[0169] 该实施例描述了根据本发明一个实施方案，包括锂阳极和硫阴极的电化学电池的制造和循环性，所述硫阴极包括由12微米厚的铝箔集流体负载的2微米厚未交联聚乙烯醇单层底涂料。该实施例表明用上述底涂料制造的电化学电池具有比使用市售Intelicoat底涂料制造的电池更佳的性能特性(例如，更高的放电容量和比能量密度)。

[0170] 为了制备底涂料，使用槽模将在水/异丙醇混合物中具有50wt%Vulcan XC72R(炭黑)、10wt%石墨和40wt%的聚乙烯醇(Celvol 425)组成的浆料涂布到12微米厚铝箔的两侧上。将涂层在烘箱中在约100℃进行干燥。干燥的底涂层在铝箔的每侧上都具有约2微米的厚度。底涂层对铝箔具有良好的粘合性。

[0171] 通过在异丙醇中研磨68wt%硫、12wt%的Printex XE-2(炭黑)、10wt%的石墨、5wt%的Ketjen炭黑和5wt%的EAA(丙烯酸粘合剂)，来制备阴极浆料。浆料涂布在每个底涂层的顶面上。所涂布的阴极在110℃进行干燥。涂布的阴极具有1.57mg/cm^2的硫。

[0172] 所用的阳极电极是50微米厚的Li箔。

[0173] 用9微米厚的聚烯烃隔离器将阴极和阳极卷绕在一起形成类果冻卷(jellyroll)。活性电极的面积为1141cm^2。阴极和阳极触片被连接到类果冻卷上。将类果冻卷放入软的填充有7.6g液体电解质的多层封装材料内，并进行热封。电解质具有如下组成：42.32wt%的1,3-二噁烷、42.32wt%的1,2-二甲氧基乙烷、4wt%的双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂、3.77wt%的硝酸锂、6.2wt%的Li_2S_8、1wt%的硝酸胍和0.4wt%的吡啶硝酸盐。

[0174] 新制的电化学电池的AC 1kHz阻抗70毫欧。棱柱形电池质量约17.3g。使电池在500mA(C/5倍率)下放电至1.7V的截止电压。在C/5速率下的电池放电容量为2656mAh。在C/5速率下的比能量为323Wh/kg。

[0175] 对比例7

[0176] 类似于实施例9中所述制造电化学电池，区别在于将Intelicoat底涂料(获自Intelicoat(之前为Rexam Graphics),South Hadley,MA)涂布到12微米Al箔的两面上来代替实施例9中所述的底涂料。

[0177] 新制的电化学电池的AC1kHz阻抗为160～200毫欧。使电化学电池在实施例9中所述的相同条件下放电。在C/5速率下的电池放电容量为1868mAh。在C/5速率下的比能量为218Wh/kg。

[0178] 实施例10

[0179] 该实施例描述了根据本发明的一个实施方案，包括锂阳极和硫阴极的电化学电池的制造和循环性，所述硫阴极包括由7微米厚的铝箔集流体负载的2微米厚未交联聚乙烯醇单层底涂料。该实施例表明用上述底涂料制造的电化学电池具有比使用市售Intelicoat底涂料制造的电池更佳的性能特性(例如，较低的面积比电阻和直流电阻)。

[0180] 在实施例9中所述的底涂层的两面上都涂布了7微米厚的铝箔。

[0181] 通过在异丙醇中研磨73wt%的硫、16wt%的Printex XE-2(炭黑)、6wt%的Ketjen炭黑和5wt%的聚乙烯粉末，来制备阴极浆料。浆料涂布在每个底涂层的顶面上。所涂布的阴极具有1.58mg/cm^2的硫加载量。

[0182] 所用的阳极电极为50微米厚的Li箔。

[0183] 用9微米厚的聚烯烃隔离器将阴极和阳极卷绕在一起形成类果冻卷。活性电极的面积为1165cm^2。镍阴极和阳极触片被连接到类果冻卷上。镍阴极和阳极触片的组合电阻(R_{tab})为15毫欧。使用实施例9中所述的相同材料和方法来组装和填充电池。

[0184] 使电池放充电4次。放电条件如下：电流500mA，截止电压1.7V。充电条件如下：电流315mA。截止电压2.5V。在第5循环，使全充电的电池在0.5A～8.8A的不同电流I下放电。在不同电流下于放电中间测量电池电压V(I)。根据方程式1，按在该点的电池开路电压和在某一电流下的电压之差来计算电池极化。图10中对相对于放电电流的电池极化进行了作图。该图的斜率(线50)代表了根据方程式2的电池直流电阻。DCR的数值为22.6毫欧。

[0185] 为了测定阴极-隔离器-阳极电池堆的面积比电阻，根据方程式3，首先用触片电阻来校正电池DCR，然后考虑进活性电极面积A转化为ASR。ASR的数值为8.950欧姆·cm^2。

[0186] 对比例8

[0187] 类似于实施例10中所述制造电化学电池，区别在于将Intelicoat底涂料(获自Intelicoat(正式为Rexam Graphics)，South Hadley，MA)涂布到7微米厚Al箔集流体的两面上来代替实施例10中所述的底涂料。

[0188] 使用实施例10中所述的相同方法来进行电化学电池的组装和电学测试。与放电电流相对的Intelicoat底涂料电池的极化电阻表示在图10的线52中。由该图的斜率所代表的DCR的数值为72.3毫欧。电池的ASR为66.8欧姆·cm^2，这是使用方程式3计算的。

[0189] 如图10所示并且如本文所述的，实施例10的电化学电池与对比例8的电池相比，具有较低的以放电电流为函数的电池极化(并因此，具有较低的直流电阻和面积比电阻)。这表明与对比例8的底涂料相比，聚乙烯醇底涂料促进了硫阴极和Al箔集流体之间的更好的粘合性和导电性。

[0190] 尽管文中已经对本发明的数个实施方案进行了描述和说明，但本领域普通技术人员将易于想到多种实现本文中所述功能和/或获得本文中所述结果和/或一种或更多种所述优点的其他措施和/或结构，并且所有的这些改变和/或变更都被认为在本发明的范围之内。更具体而言，本领域技术人员将易于理解文中所述的所有参数、尺寸、材料和构造是为了示例的，并且实际的参数、尺寸、材料和/或构造将取决于使用本发明教导的具体应用。本领域技术人员只不过使用例行试验，就将认识到或者能够确定文中所述的本发明具体实施方案的许多等价物。因此要理解，前述实施方案仅仅是为了举例而给出的，并且在所附权利要求书和其等价物的范围内，可以以不同于具体所述和所主张的方式来实施本发明。本发

明涉及文中所述的各个单独的特征、体系、制品、材料、成套工具和/或方法。此外，两种或多种这样的特征、体系、制品、材料、成套工具和/或方法的组合，如果这样的特征、体系、制品、材料、成套工具和/或方法并非相互矛盾，则也包含在本发明的范围之内。

[0191] 本文所定义和使用的所有定义应当理解为优先于字典中定义、通过引用并入的文件中的定义，和/或所定义术语的普通含义。

[0192] 除非另外清楚表明，否则本文在说明书和权利要求书中不用数量词修饰时，应当理解为意指“至少一种”。

[0193] 本说明书和权利要求书中用到的表述“和/或”应理解为指所连结的要素之“任一或二者”，即要素有时连在一起出现、有时分开出现。用“和/或”罗列的多个要素应以相同的方式理解，即这样连结起来的要素之“一者或多者”。除“和/或”从句明确指出的要素外，其他要素也可任选存在，无论与那些明确指出的要素相关还是不相关。因此，作为非限制性的实例，当与开放式语言如“包含”一起使用时，“A和/或B”的提及在一个实施方案中可仅指A(任选包括B之外的要素)；在另一个实施方案中可仅指B(任选包括A之外的要素)；而在另一个实施方案中可指A和B(任选包括其他要素)；等等。

[0194] 本说明书和权利要求书中所用的“或”应理解为具有与上面定义的“和/或”相同的含义。例如，在列表中分开列举项目时，“或”或“和/或”应理解为包括性的，即包括许多要素或要素列表中的至少一个但也包括一个以上，并任选包括另外的未列出的项目。只有明确指出相反的术语例如“仅……之一”或“确切地……之一”或当在权利要求书中使用“由……组成”时指包括许多要素或要素列表中的恰好一个要素。通常，当前面有排他性的术语如“任一”、“……中之一”、“仅……中之一”或“……中确切之一”时，本文中用到的术语“或”应仅理解为表示排他的或者(即“一个或另一个而非二者”)。用于权利要求书中时，“基本由……组成”应具有其在专利法领域中所用的普通含义。

[0195] 本说明书和权利要求书中指代一个或更多要素的列表所用到的表述“至少一个”应理解为意指选自要素列表中任何一个或更多要素中的至少一个要素，但不一定包括要素列表内明确列出的至少每一个要素，也不排除要素列表中要素的任何组合。在该定义下，除要素列表内由表述“至少一个”所明确指出的要素外的要素也可任选存在，而无论其与那些明确指出的要素相关还是不相关。因此，作为非限制性的实例，“A和B中的至少一个”(或等价于“A或B中的至少一个”或等价于“A和/或B中的至少一个”在一个实施方案中可指至少一个、任选包括一个以上A而无B存在(并任选包括B之外的要素)；在另一个实施方案中可指至少一个、任选包括一个以上B而无A存在(并任选包括A之外的要素)；而在另一个实施方案中可指至少一个、任选包括一个以上A和至少一个、任选包括一个以上B(并任选包括其他要素)；等。

[0196] 还应理解，除非有明确相反的指示，否则本文中要求保护的包含一个以上步骤或行动的任何方法中，方法的步骤或行动的顺序不一定限于所给的方法的步骤或行动的顺序。

[0197] 在权利要求书和以上说明书中，所有过渡词语如“包含”、“包括”、“带有”、“具有”、“含有”、“涉及”、“持有”、“包括”等均应理解为开放式的，即指包括但不限于。仅过渡词语“由……组成”和“基本由……组成”应当分别对应于封闭或半封闭式的过渡词语，如美国专利局专利审查程序手册第2111.03部分中所规定的。

[0198] 附记

[0199] 附记1.一种电极，其包括：导电载体；与所述导电载体相邻布置的且含有第一聚合物材料的第一底涂层，其中所述第一底涂层含有少于30wt%的交联聚合物材料；与所述第一底涂层相邻布置的且含有第二聚合物材料的第二底涂层，其中所述第二底涂层含有少于30wt%的交联聚合物材料；和与所述第二底涂层电连通的电极活性层。

[0200] 附记2.附记1的电极，其中所述第一聚合物材料含有羟基官能团。

[0201] 附记3.附记1的电极，其中所述第一聚合物材料为聚乙烯醇。

[0202] 附记4.附记1的电极，其中所述第一和第二聚合物材料含有聚乙烯醇。

[0203] 附记5.附记1的电极，其中所述第一底涂层含有基本上未交联的聚合物材料。

[0204] 附记6.附记1的电极，其中所述第二底涂层含有基本上未交联的聚合物材料。

[0205] 附记7.附记1的电极，其中至少一部分的第一底涂层与至少一部分的第二底涂层相交联。

[0206] 附记8.附记1的电极，其中所述第二聚合物材料包括聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸酯或者聚乙烯醇缩丁醛。

[0207] 附记9.附记1的电极，其中所述第二底涂层与所述电极活性层直接相邻。

[0208] 附记10.附记1的电极，其中所述电极活性材料包括正电极材料。

[0209] 附记11.附记1的电极，其中所述电极活性材料包括电极活性的含硫材料。

[0210] 附记12.附记1的电极，其中所述第一和/或第二底涂层含有少于20wt%的交联聚合物材料。

[0211] 附记13.附记1的电极，其中所述第一和/或第二底涂层含有少于10wt%的交联聚合物材料。

[0212] 附记14.附记1的电极，其中所述第一底涂层所包含的聚合物材料的总量为所述第一底涂层的30～60wt%。

[0213] 附记15.附记1的电极，其中所述第二底涂层所包含的聚合物材料的总量为所述第二底涂层的30～60wt%。

[0214] 附记16.一种集流体，其包括：导电载体；与所述导电载体相邻布置的且含有第一聚合物材料的第一底涂层；和与所述第一底涂层相邻布置的且含有第二聚合物材料的第二底涂层，其中所述第一和/或第二聚合物材料含有羟基官能团。

[0215] 附记17.附记16的集流体，其中所述第一聚合物材料含有羟基官能团。

[0216] 附记18.附记16的集流体，其中所述第一聚合物材料是聚乙烯醇。

[0217] 附记19.附记16的集流体，其中所述第二聚合物材料含有羟基官能团。

[0218] 附记20.附记16的集流体，其中所述第二聚合物材料是聚乙烯醇。

[0219] 附记21.附记16的集流体，其中所述第一和/或第二底涂层含有少于30wt%的交联聚合物材料。

[0220] 附记22.附记16的集流体，其中所述第一底涂层含有少于30wt%的交联聚合物材料。

[0221] 附记23.附记16的集流体，其中所述第一底涂层基本上不含共价交联的聚合物材料。

[0222] 附记24.附记16的集流体，其中所述第一底涂层含有少于30wt%的交联聚乙烯醇。

[0223] 附记25.附记16的集流体，其中所述第一和第二底涂层中之一含有少于30wt%的交联聚合物材料，而所述第一和第二底涂层中的另一个含有大于30wt%的交联聚合物材料。

[0224] 附记26.附记16的集流体，其中所述第二聚合物材料包括聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸酯或者聚乙烯醇缩丁醛。

[0225] 附记27.附记16的集流体，其中所述电极活性材料包括正电极材料。

[0226] 附记28.附记16的集流体，其中所述电极活性材料包括电极活性的含硫材料。

[0227] 附记29.附记16的集流体，其中所述第二底涂层与所述电极活性层直接相邻。

[0228] 附记30.一种电极，其包括附记16的集流体。

[0229] 附记31.一种阴极，其包括附记16的集流体。

[0230] 附记32.附记16的集流体，其中在所述层干燥后，所述第一和/或第二底涂层所包含的导电填料分别为所述第一和/或第二底涂层的10～90wt%。

[0231] 附记33.一种电极，其包括：导电载体；与所述导电载体相邻布置的且含有第一聚合物材料的第一底涂层，其中所述第一底涂层含有大于30wt%的交联聚合物材料；与所述第一底涂层相邻布置的且含有第二聚合物材料的第二底涂层，其中所述第二底涂层含有大于30wt%的交联聚合物材料；和与所述第二底涂层电连通的电极活性层。

[0232] 附记34.一种形成阴极的方法，其包括：与导电载体相邻布置至少一个底涂层，所述底涂层包含含有羟基官能团的聚合物材料；与所述底涂层相邻布置阴极浆料，所述阴极浆料含有阴极活性材料、导电填料和溶剂，其中所述阴极浆料包含大于10wt%的水；和从所述阴极浆料中除去至少一部分溶剂。

[0233] 附记35.附记34的方法，其中所述底涂层通过在高于80℃的温度下在溶剂中混合聚合物材料进行处理。

[0234] 附记36.附记34的方法，其中所述阴极活性材料含有硫。

[0235] 附记37.附记34的方法，其中至少一部分的聚合物材料是交联的。

[0236] 附记38.附记34的方法，其中所述底涂层含有大于30wt%的交联聚合物材料。

[0237] 附记39.附记34的方法，其中所述底涂层含有少于30wt%的交联聚合物材料。

[0238] 附记40.附记34的方法，其中所述底涂层所含有的聚合物材料的总量为所述底涂层的30～60wt%。

[0239] 附记41.附记34的方法，其中所述阴极浆料含有大于20wt%的水。

[0240] 附记42.附记34的方法，其中所述阴极浆料含有大于30wt%的水。

[0241] 附记43.附记34的方法，其中所述聚合物材料含有羟基。

[0242] 附记44.附记34的方法，其中所述聚合物材料包括聚乙烯醇。

[0243] 附记45.附记34的方法，其中在所述层干燥后，所述底涂层含有的导电填料为所述底涂层的10～90wt%。

[0244] 附记46.附记34的方法，还包括与所述底涂层相邻布置第二底涂层。

[0245] 附记47.一种阴极，其包括：导电载体；与所述导电载体相邻布置的且包含聚合物材料的底涂层，所述聚合物材料含有羟基官能团；和与所述底涂层电连通的阴极活性层，其中在所述阴极活性层的制备过程中，在干燥之前其含有大于30wt%的水。

[0246] 附记48.附记47的阴极，其中所述阴极活性层含有硫作为活性阴极材料。

[0247] 附记49.附记47的阴极，其中至少一部分的聚合物材料是交联的。

[0248] 附记50.附记47的阴极，其中所述底涂层含有大于30wt%的交联聚合物材料。

[0249] 附记51.附记47的阴极，其中所述底涂层含有小于30wt%的交联聚合物材料。

[0250] 附记52.附记47的阴极，还包括与所述底涂层相邻布置的第二底涂层。

[0251] 附记53.一种形成阴极的方法，其包括：在高于80℃的温度下在溶剂中混合含有羟基官能团的聚合物材料；向所述聚合物材料和溶剂中加入导电填料以形成底涂料浆料；在导电载体上布置所述底涂料浆料以形成底涂层；与所述底涂层相邻布置阴极浆料，所述阴极浆料含有阴极活性材料、导电填料和溶剂；以及从所述阴极浆料中除去至少一部分溶剂。

[0252] 附记54.附记53的方法，其中所述阴极浆料含有大于30wt%的水。

[0253] 附记55.一种锂电池，其包括：含有锂金属作为活性阳极物质的阳极；含有由集流体负载的硫作为活性阴极物质的阴极，其中所述锂电池的面积比电阻小于50欧姆·cm^2。

[0254] 附记56.附记55的锂电池，其中所述面积比电阻小于10欧姆·cm^2。

[0255] 附记57.附记55的锂电池，还包括位于所述活性阴极物质和所述集流体之间的底涂层。

[0256] 附记58.附记57的锂电池，其中所述底涂层包含含有羟基的聚合物材料。

[0257] 附记59.附记57的锂电池，其中所述底涂层含有聚乙烯醇。

[0258] 附记60.附记58的锂电池，其中所述聚乙烯醇是至少部分交联的。

[0259] 附记61.附记58的锂电池，其中所述聚乙烯醇是基本上未交联的。

[0260] 附记62.附记55的锂电池，具有至少250Wh/kg的能量密度。

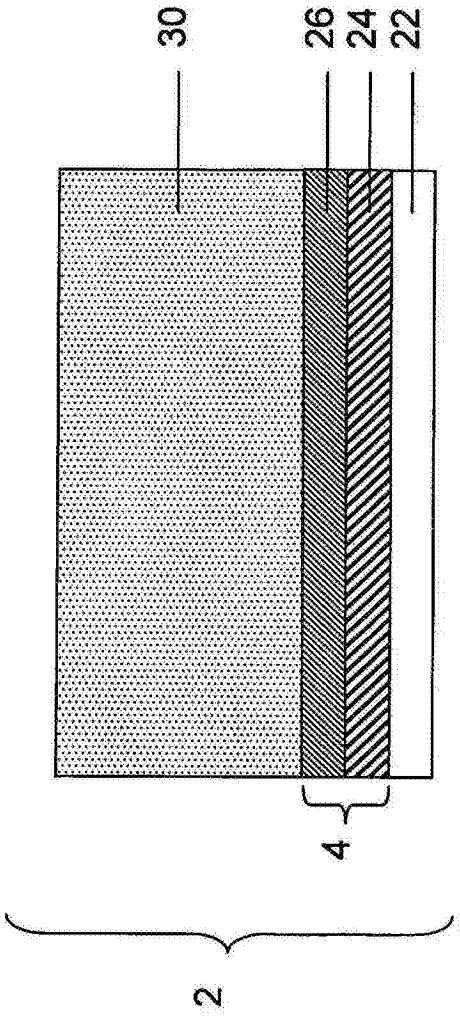


图1

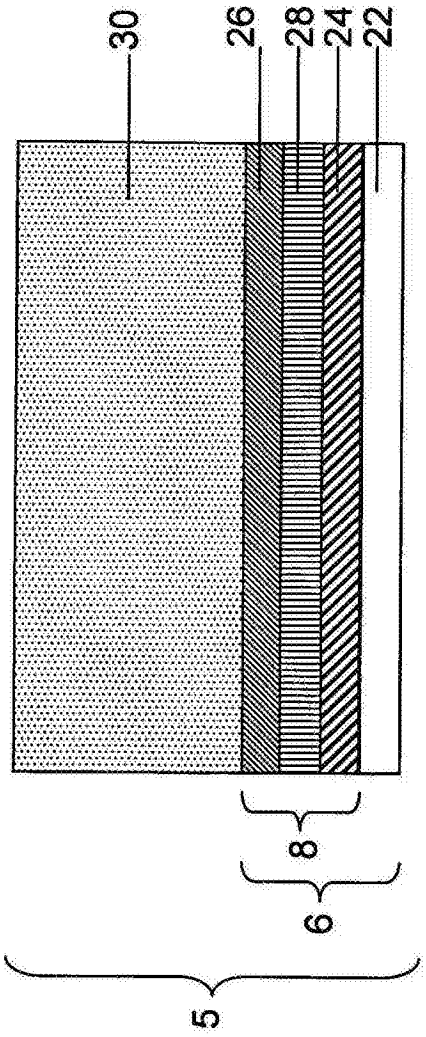


图2

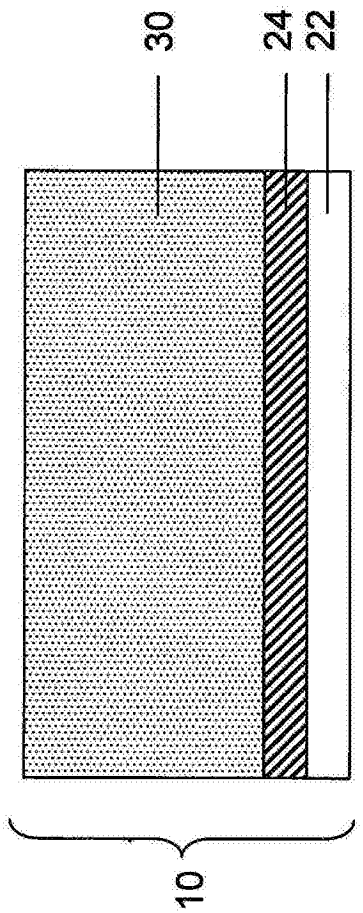

30
24
22
10

图3

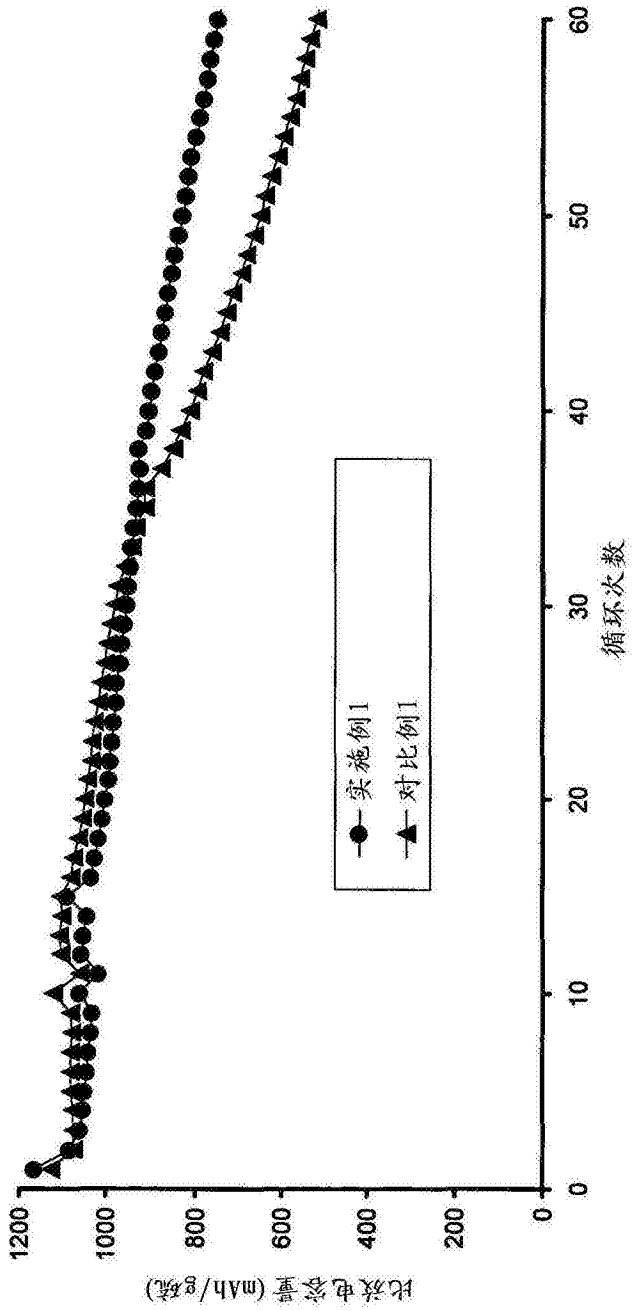

比放电容量 (mAh/g硫)
循环次数
实施例1
对比例1
0
200
400
600
800
1000
1200
0
10
20
30
40
50
60

图4

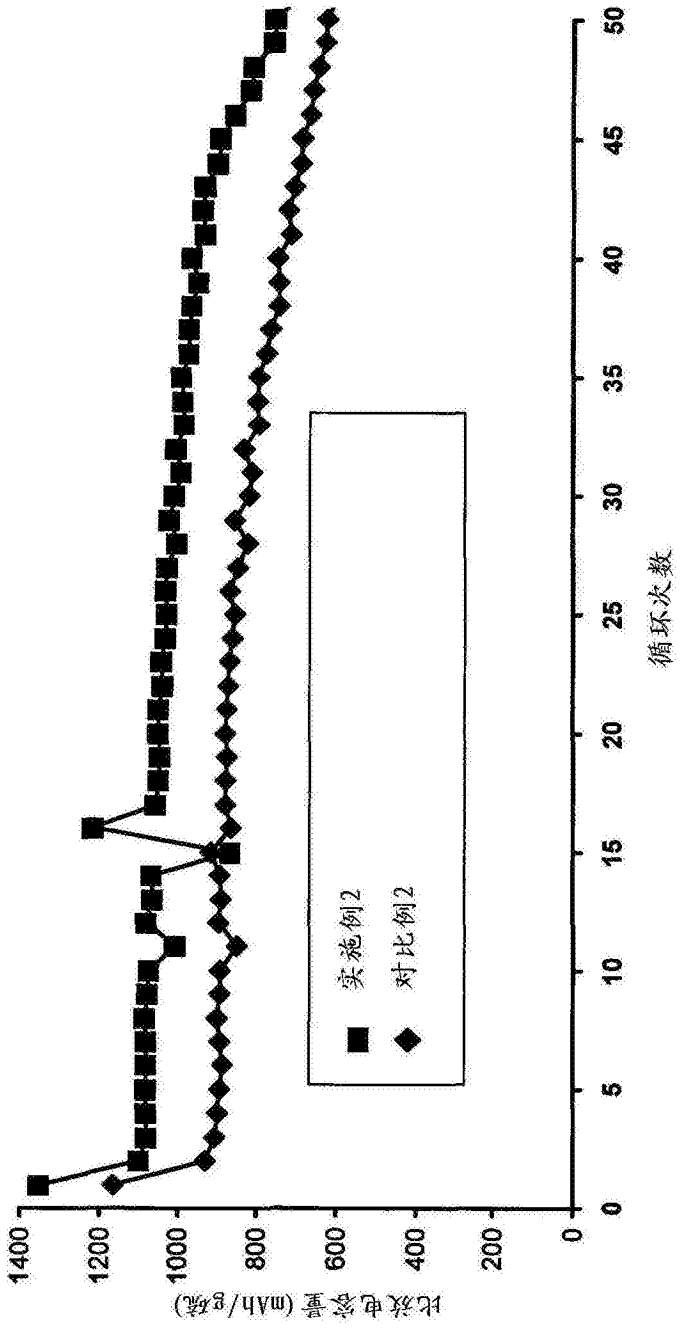

比放电容量 (mAh/g硫)
循环次数
实施例2
对比例2
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

图5

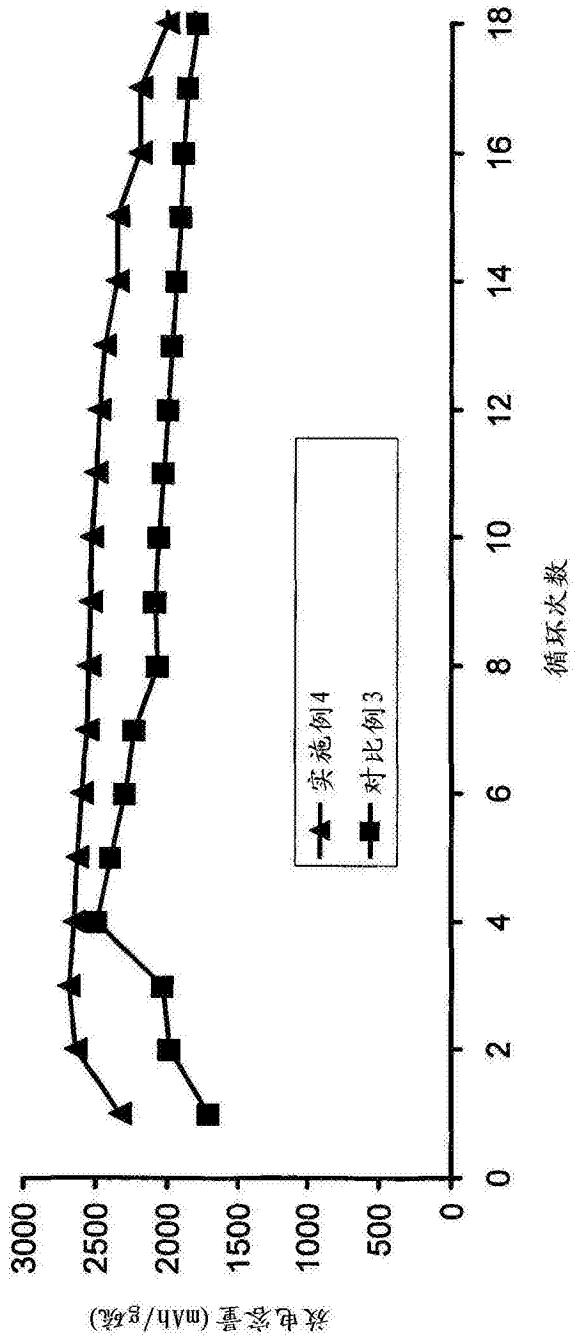

3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
循环次数
实施例4
对比例3
放电容量 (mAh/g硫)

图6

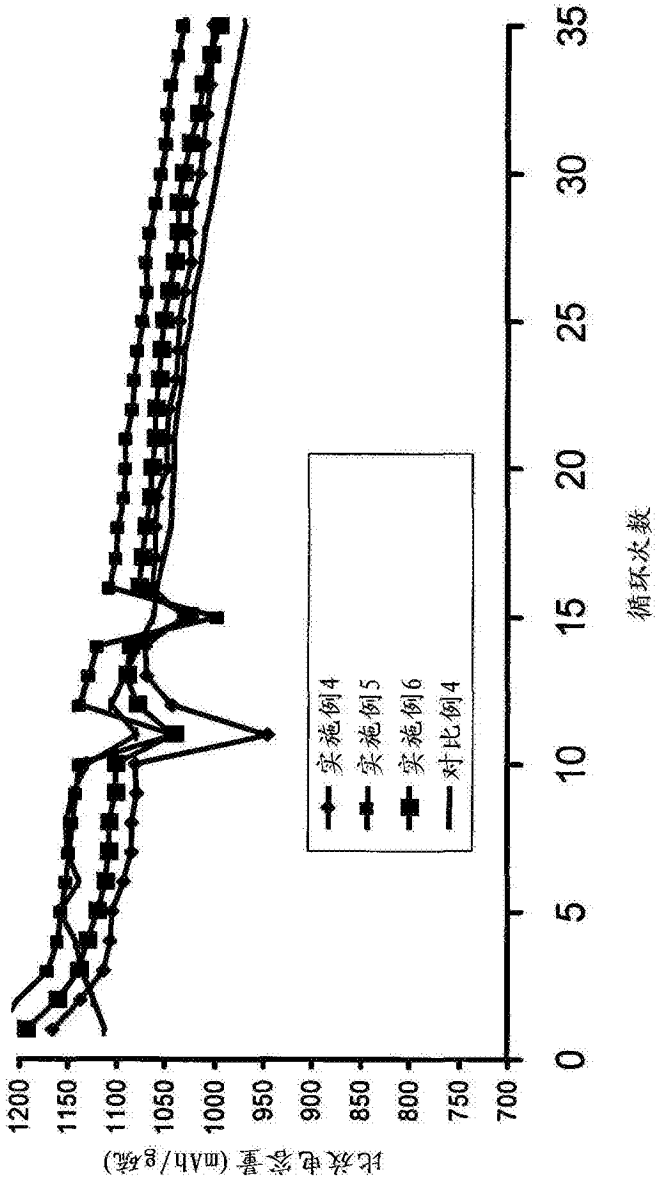

比放电容量 (mAh/g碳)
1200
1150
1100
1050
1000
950
900
850
800
750
700
0
5
10
15
20
25
30
35
循环次数
实施例4
实施例5
实施例6
对比例4

图7

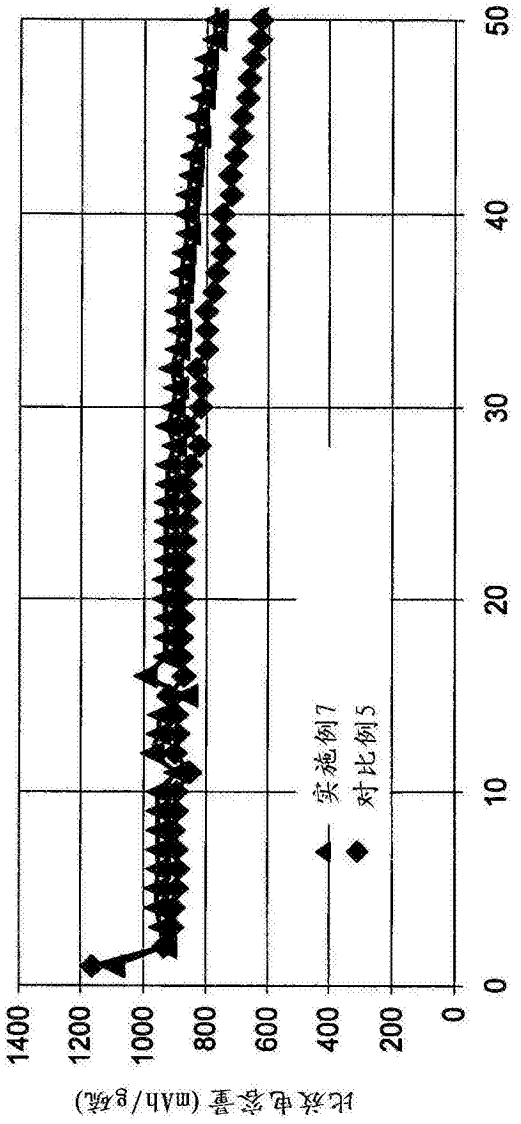

比放电容量 (mAh/g硫)
循环次数
实施例7
对比例5
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
0
10
20
30
40
50

图8

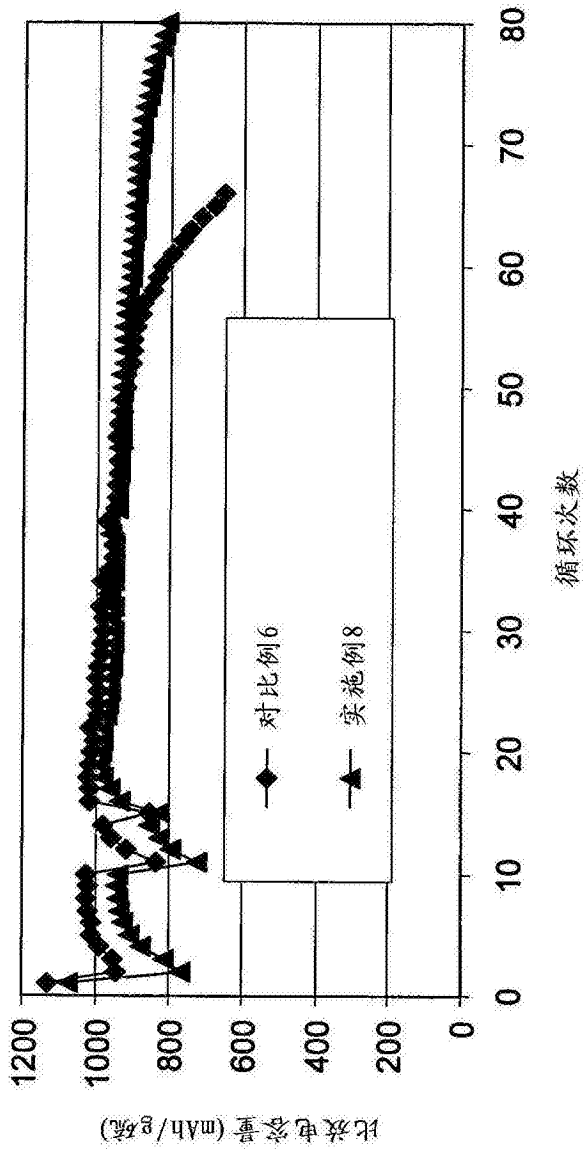

比放电容量 (mAh/g硫)
循环次数
对比例6
实施例8
0
200
400
600
800
1000
1200
0
10
20
30
40
50
60
70
80

图9

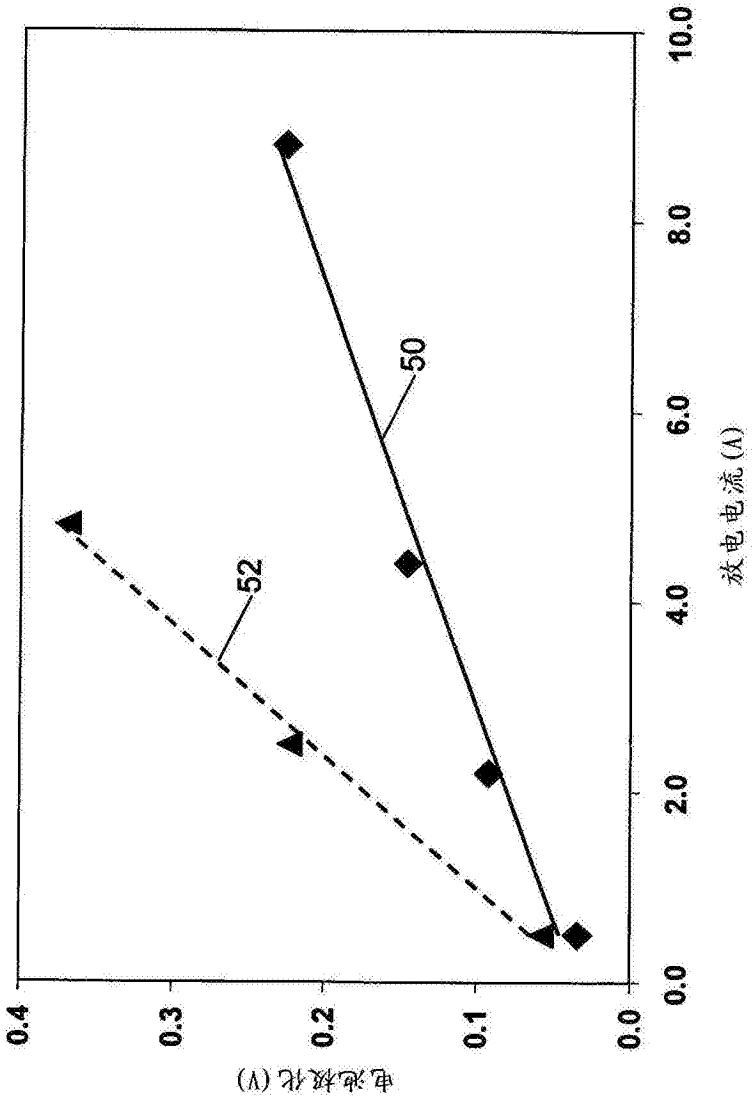


图10