

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 10/40

H01M 6/14 H01B 1/00

H01G 9/022

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01145489. X

[43] 公开日 2002 年 7 月 24 日

[11] 公开号 CN 1360357A

[22] 申请日 2001.9.19 [21] 申请号 01145489. X

[30] 优先权

[32]2000.9.19 [33]JP [31]282968/2000

[32]2000.11.27 [33]JP [31]359192/2000

[32]2001.4.20 [33]JP [31]122164/2001

[32]2001.8.23 [33]JP [31]252268/2001

[71] 申请人 日清纺织株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 圆尾龙哉 吉田浩 佐藤贵哉

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 王 杰

权利要求书 3 页 说明书 37 页 附图页数 4 页

[54] 发明名称 离子导电组合物、凝胶电解质、非水电解
质电池和电容器

[57] 摘要

一种离子导电组合物包括由离子导电盐和溶剂组成的电解质溶液和热塑性树脂,其中离子导电盐可溶解于该溶剂中,该热塑性树脂当浸于电解质溶液中具有特定的溶胀比。本发明也涉及通过成形热塑性树脂,然后将它沉浸在电解质溶液中进行溶胀而制备的凝胶电解质。使用含有热塑性树脂的电极粘结剂组合物可以制造高性能的非水电解质电池和双电层电容器,其中该树脂与活性材料或活性碳粘结良好,且与导电体具有极好的粘合力。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

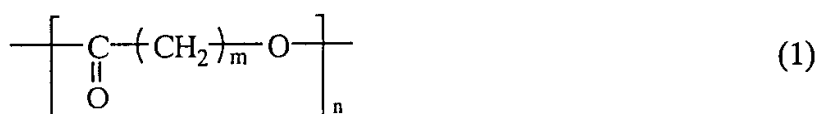
权 利 要 求 书

1. 一种离子导电组合物, 包括由离子导电盐和溶剂组成的电解质溶液和热塑性树脂, 其中离子导电盐可溶解于该溶剂中, 根据下列等式确定, 该热塑性树脂的溶胀比为150-800%,

溶胀比(%)

$$= \frac{\text{在20}^\circ\text{C下沉浸在电解质溶液24小时之后的溶胀热塑性树脂的重量克(g)}}{\text{在20}^\circ\text{C下沉浸在电解质溶液之前的热塑性树脂的重量克(g)}} \times 100$$

2. 权利要求1的离子导电组合物, 其中热塑性树脂含有下面通式(1)的单元



其中, 字母m是数字3-5, 和字母n是5或以上。

3. 权利要求1或2的离子导电组合物, 其中基于全部的热塑性树脂, 热塑性树脂含有1-100重量%的热塑性的聚氨酯树脂, 而该聚氨酯树脂是通过多元醇化合物与多异氰酸酯化合物和增链剂反应制备的。

4. 权利要求3的离子导电组合物, 其中多元醇化合物是聚酯多元醇、聚酯聚醚多元醇、聚酯聚碳酸酯多元醇、聚己内酯多元醇或它们的混合物。

5. 一种凝胶电解质, 是通过将根据权利要求1-4任何一项的热塑性树脂成形, 然后将成形的树脂沉浸在电解质溶液中进行溶胀而制备的。

6. 权利要求5的凝胶电解质, 按照AC阻抗法测量其在25℃下的离子导电率为 σ_1 (S/cm), 按照同样的方法测量在-10℃下的离子导电率为 σ_2 (S/cm), 比例 σ_1/σ_2 为1-10。

7. 一种非水电解质电池, 包括:

正极,

负极,

配置在正极和负极之间的隔膜, 和

电解质溶液;

其中, 正极和负极中, 或者正极包括用主要由权利要求1-4之任一项的热塑性树脂和正极活性材料组成的正极粘结剂组合物涂覆的正极集流器, 或负极包括用主要由权利要求1-4之任一项的热塑性树脂和负极活性材料组成的负极粘

结剂组合物涂覆的负极集流器。

8. 一种非水电解质电池, 包括:

正极,

负极,

配置在正极和负极之间的隔膜, 和

电解质溶液;

其中, 正极包括用主要由权利要求1-4之任一项的热塑性树脂和正极活性材料组成的正极粘结剂组合物涂覆的正极集流器, 以及负极包括用主要由权利要求1-4之任一项的热塑性树脂和负极活性材料组成的负极粘结剂组合物涂覆的负极集流器。

9. 一种非水电解质电池, 包括:

正极和负极, 每一电极是用主要由热塑性树脂和活性材料组成的粘结剂组合物涂覆的集流器组成,

配置在正极和负极之间的隔膜, 和

电解质溶液;

其中粘结剂组合物中1-20重量%的热塑性树脂是权利要求1的热塑性树脂, 其玻璃态转化温度低于电解质溶液的凝固点。

10. 权利要求9的非水电解质电池, 其中玻璃态转化温度低于电解质溶液凝固点的热塑性树脂是通过多元醇化合物与多异氰酸酯化合物和增链剂反应制备的热塑性聚氨酯树脂。

11. 权利要求7-10中的任何一项的非水电解质电池, 其中隔膜是由用电解质溶液浸渍的隔膜基质组成。

12. 权利要求7-10中的任何一项的非水电解质电池, 其中隔膜是由权利要求5或6的凝胶电解质组成。

13. 一种双电层电容器, 包括:

一对可极化电极,

配置在可极化电极之间的隔膜, 和

电解质溶液;

其中该可极化电极对之一或两者是由涂有可极化电极粘结剂组合物的集流器制成, 而该可极化电极粘结剂组合物主要由权利要求1-4之任一项的热塑性

树脂和活性碳组成。

14. 一种双电层电容器，包括：

一对可极化电极，每一电极是用主要由热塑性树脂和活性碳组成的可极化电极粘结剂组合物涂覆的集流器组成，

配置在可极化电极之间的隔膜，和
电解质溶液；

其中粘结剂组合物中1-20重量%的热塑性树脂是权利要求1的热塑性树脂，其玻璃态转化温度低于电解质溶液的凝固点。

15. 权利要求14的双电层电容器，其中玻璃态转化温度低于电解质溶液凝固点的热塑性树脂是通过多元醇化合物与多异氰酸酯化合物和增链剂反应制备的热塑性聚氨酯树脂。

16. 权利要求13-15任何一项的双电层电容器，其中隔膜是由用电解质溶液浸渍的隔膜基质组成。

17. 权利要求13-15任何一项的双电层电容器，其中隔膜是由权利要求5或6的凝胶电解质组成。

离子导电组合物、凝胶电解质、 非水电解质电池和电容器

发明领域

本发明涉及离子导电的组合物、凝胶电解质、非水电解质电池和双电层电容器。

现有技术

在其它的性能之中，在锂离子二次电池和双电层电容器中使用的电极的粘结剂聚合物必须具有与活性材料结合的能力、与金属箔集流器有强粘合力和良好的强度。离子导电的组合物所需要的性能包括高离子导电率、对非水电解质溶液的电化学稳定性、电解质溶液耐受性，以及当将它们涂覆在集流器上形成电极薄膜时，在适合的溶剂中具有迅速的溶解性。

这种离子导电的组合物的离子导电率对电池的内阻有大的影响。特别是在锂离子二次电池中，希望有尽可能最低的内阻以改进在大电流下的放电特性和降低损耗。

然而，赋予上述所有必需的性能是一件不容易的事情。因缺乏较好的可供替代的选择物，通常使用由氟聚合物例如聚偏二氟乙烯(PVDF)树脂(例如，参看JP-A 4-249860)。

这种氟聚合物包括聚偏二氟乙烯树脂，具有极好的耐极性溶剂性，然而，它们的离子导电率差、与活性材料结合的能力差和与金属集流器表面的粘合力差。聚偏二氟乙烯树脂的离子导电率差的一个理由是它在电解质溶液中的溶胀比低。

在JP-A 10-21927和JP-A 10-255806中已经描述了可反应固化的粘结剂，其含有带有尿烷键、脲键、环氧基、酰胺基或酰亚胺基的化合物、丙烯酸系化合物、(甲基)丙烯酰基化合物、烯丙基化合物和乙烯系化合物的预聚物、低聚物和单体，其在加热下或暴露在适合形式的辐射(例如紫外线、电子束、 γ 射线)下发生反应。当使用这种可反应固化的粘结剂时，采用引入结构例如聚氧乙烯链可以增大在电解质溶液中的溶胀比和提高离子导电率。

使用这种可反应固化的粘结剂的电极板的生产方法包括：用含有作为主要组分的活性物质和可反应固化的粘结剂的组合物涂覆金属箔集流器，然后通过加热或暴露于适合的辐射例如紫外线光、电子束或 γ 射线下发生反应，由此使涂覆在集流器上的组合物内的粘结剂固化以形成活性物质固化层。然而，因为取决于反应条件，固化反应是不均匀的，活性材料层会裂开，反应会停止，而粘结剂还处于低分子量的状态，所以结合性能会下降。该反应也需要太多的时间，除此之外，物质例如反应催化剂、引发剂、未反应的预聚物、低聚物和单体势必留在活性材料层中。

发明概要

因此，本发明的目的是提供在室温和低温下具有适合的溶胀比和高离子导电率的离子导电的组合物。发明的另一个目的是提供非常适合用作隔膜的凝胶电解质。本发明的再一个目的是提供使用电极粘结剂组合物制造的高性能的非水电解质电池和双电层电容器，所述组合物中树脂组分与活性材料或活性碳的粘合较好，而且与集流器具有极好的粘合力。

我们已经发现：在用于非水电解质电池和双电层电容器的电极粘结剂组合物和离子导电组合物中使用的热塑性树脂的电解质溶液中，通过将溶胀比控制在150-800%的合适范围之内，可以获得具有高离子导电率，由此降低电池内阻的隔膜，以及树脂组分与活性材料或活性碳粘合较好的且与集流器具有极好粘合力的电极。这些组分可以组合起来制备高性能的非水电解质电池和双电层电容器，其不会从电极损失粘结剂组合物，不会使活性材料(或活性碳)层与集流器分开或在装配中和在重复充电和放电的过程中产生开裂，而且具有杰出的放电负载特性。

即，本发明提供如下所述的离子导电的组合物、凝胶电解质薄膜以及非水电解质电池和双电层电容器。

第一方面，本发明提供一种离子导电的组合物，其具有由离子导电盐和溶剂组成的电解质溶液(其中离子导电盐是可溶解于该溶剂中的)，与具有溶胀比为150-800%的热塑性树脂结合，溶胀比由下列等式确定：

溶胀比(%)

$$= \frac{\text{在20}^\circ\text{C下沉浸在电解质溶液24小时之后的溶胀热塑性树脂的重量(g)}}{\text{在20}^\circ\text{C下沉浸在电解质溶液之前的热塑性树脂的重量(g)}} \times 100$$

在本发明的第一方面的离子导电组合物中，热塑性树脂优选含有下面通式

(1)的单元:



其中字母m是3-5的数字, 和字母n是5或以上。热塑性树脂优选含有1-100重量%(基于全部的热塑性树脂)的由多元醇化合物与多异氰酸酯化合物和增链剂反应而制备的热塑性的聚氨酯树脂。该多元醇化合物一般是聚酯多元醇、聚酯聚醚多元醇、聚酯聚碳酸酯多元醇、聚己内酯多元醇或它们的混合物。

在第二方面, 本发明提供由使本发明第一方面的热塑性树脂成形, 然后将成形的树脂沉浸在电解质溶液中以进行溶胀而制备的凝胶电解质。该凝胶电解质优选具有离子导电率 σ_1 (S/cm) (在25℃下按照AC阻抗法测量)和离子导电率 σ_2 (S/cm) (在-10℃下按照同样方法测量), 因此 σ_1/σ_2 比为1-10。

第三方面, 本发明提供一种具有正极、负极、配置在正极和负极之间的隔膜以及电解质溶液的非水电解质电池。在正极和负极当中, 或者正极由涂有正极粘结剂组合物的正极集流器制成, 该正极粘结剂组合物主要由本发明第一方面的热塑性树脂和正极活性材料组成, 或者负极由涂有负极粘结剂组合物的负极集流器制成, 该负极粘结剂组合物主要由本发明第一方面的热塑性树脂和负极活性材料组成。

第四方面, 本发明提供一种具有正极、负极、配置在正极和负极之间的隔膜以及电解质溶液的非水电解质电池。该正极由涂有正极粘结剂组合物的正极集流器制成, 该正极粘结剂组合物主要由本发明第一方面的热塑性树脂和正极活性材料组成。该负极由涂有负极粘结剂组合物的负极集流器制成, 该负极粘结剂组合物主要由本发明第一方面的热塑性树脂和负极活性材料组成。

第五方面, 本发明提供非水电解质电池, 具有:

正极和负极, 每个电极由涂有粘结剂组合物的集流器组成, 该粘结剂组合物主要由热塑性树脂和活性材料组成。

配置在正极和负极之间的隔膜, 和

电解质溶液;

其中在粘结剂组合物中1-20重量%的热塑性树脂是本发明第一方面的热塑性树脂, 其玻璃态转化温度低于电解质溶液凝固点。

在本发明第五方面的非水电解质电池中, 玻璃态转化温度低于电解质溶液

凝固点的热塑性树脂优选是由多元醇化合物与多异氰酸酯化合物和增链剂反应而制备的热塑性的聚氨酯树脂。

在本发明第三到第五方面的非水电解质电池中，隔膜优选是或者由用电解质溶液浸渍的隔膜基质组成，或者由本发明第二方面的凝胶电解质组成。

在第六方面，本发明提供双电层电容器，具有：

一对可极化电极，

配置在可极化电极之间的隔膜，和

电解质溶液；

该一对可极化电极之一或两者由涂有可极化电极粘结剂组合物的集流器制成，该可极化电极粘结剂组合物主要由本发明第一方面的热塑性树脂和活性碳组成。

第七个方面，本发明提供双电层电容器，具有：

一对可极化电极，每个可极化电极由涂有可极化电极粘结剂组合物的集流器组成，该可极化电极粘结剂组合物主要由热塑性树脂和活性碳组成，

配置在可极化电极之间的隔膜，和

电解质溶液；

其中在粘结剂组合物中1-20重量%的热塑性树脂是本发明第一方面的热塑性树脂，其玻璃态转化温度低于电解质溶液凝固点。

在本发明第七个方面的双电层电容器中，玻璃态转化温度低于电解质溶液凝固点的热塑性树脂优选是由多元醇化合物与多异氰酸酯化合物和增链剂反应而制备的热塑性的聚氨酯树脂。

在本发明第六个和第七个方面的双电层电容器中，隔膜优选是或者由用电解质溶液浸渍的隔膜基质组成，或者由本发明第二方面的凝胶电解质组成。

在如上所述的本发明中，使用热塑性树脂，特别是含有以下通式(1)聚酯单元的热塑性树脂：



其中字母m是数字3-5，和字母n n是5或以上，且最特别的是使用由多元醇化合物与多异氰酸酯化合物和增链剂反应而制备的热塑性的聚氨酯树脂，提供合适比例的对电解质溶液发生相互作用的链段，可以使在电解质溶液中的溶胀

比控制在150-800%的合适范围之内。因此该树脂与活性物质或活性碳粘合好,可以减少使用的粘合剂量。此外,当由于电解质溶液而溶胀时,该树脂能带来高的离子电导率,降低电池的内阻。

本发明也可以获得与集流器有高粘合力的粘合剂聚合物。特别是使用热塑性的聚氨酯树脂做为热塑性树脂使树脂本身的含水量显著地减少。而且,因为热塑性的聚氨酯树脂是高度挠性的树脂,所以当用作电极的粘合剂聚合物和在离子导电的组合物中时,可以制备具有优良柔性的电极和凝胶电解质。此外,该树脂在室温(ambient)和低温下具有优良的离子电导率,可以降低内阻,而且它可以用来制备能容易形成薄膜的离子导电组合物。这些特性的组合能够制成非水的电解质电池和双电层电容器,其不会由电极损失粘合剂组合物,不会使活性物质(或活性碳)层与集流器分开,或在装配中和当重复充电和放电过程中产生裂缝,而且具有杰出的放电负载特性。

附图简述

结合附图,从下列详细说明将会更明白本发明的目的、特性和优点。

图1是层叠的非水电解质电池或双电层电容器的透视图。

图2是扇形折叠的非水电解质电池或双电层电容器的透视图。

图3是盘绕的非水电解质电池或双电层电容器的透视图。

图4是在下面说明书中描述实施例和比较例中制备的币型非水电解质电池或该类型的双电层电容器的剖面图。

图5是说明实施例5中制备的二次电池放电负载特性的曲线图。

图6是说明实施例5中制备的二次电池室温和低温特性的曲线图。

发明详述

本发明的离子导电组合物包括含有离子导电盐和溶剂的电解质溶液,其中离子导电盐是可溶解的,和由于吸收电解质溶液具有溶胀比为150-800%的热塑性树脂。

电解质溶液中的离子导电盐没有任何特别的限制。适合使用在非水电解质电池例如锂二次电池和锂离子二次电池的离子导电盐的可列举的例子包括 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3COO 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaSCN 、 KBF_4 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 和 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ 。可以使用这些盐的任何一种或两种或多种的组合。

在双电层电容器的情况下，可以没有特别限制地使用常规在双电层电容器中使用的任何离子导电盐。优选的例子包括由通式 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 或 $R^1R^2R^3R^4P^+$ （其中 R^1 到 R^4 每个独立是1-10个碳的烷基）的季铵阳离子与阴离子例如 BF_4^- 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 PF_6^- 或 ClO_4^- 结合获得的盐。

描述性的例子包括 $(C_2H_5)_4PBF_4$ 、 $(C_3H_7)_4PBF_4$ 、 $(C_4H_9)_4PBF_4$ 、 $(C_6H_{13})_4PBF_4$ 、 $(C_4H_9)_3CH_3PBF_4$ 、 $(C_2H_5)_3(Ph-CH_2)PBF_4$ （其中Ph代表苯基）、 $(C_2H_5)_4PPF_6$ 、 $(C_2H_5)PCF_3SO_2$ 、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_4H_9)_4NBF_4$ 、 $(C_6H_{13})_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_6NPF_6$ 、 $LiBF_4$ 和 $LiCF_3SO_3$ 。可以单独使用这些盐或组合使用其两种或多种。

描述性的可溶解离子导电盐的溶剂例子包括链醚例如二丁醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-乙氧基甲氧基乙烷、甲基二甘醇二甲醚、甲基三甘醇二甲醚、甲基四乙醇二甲醚、乙基甘醇二甲醚、乙基二甘醇二甲醚、丁基二甘醇二甲醚和乙二醇醚（例如乙基溶纤剂、乙基卡必醇、丁基溶纤剂、丁基卡必醇）；杂环醚例如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环和4,4-二甲基-1,3-二噁烷；丁内酯例如 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯、3-甲基-1,3-噁唑烷-2-酮和3-乙基-1,3-噁唑烷-2-酮；和其它通常用于电化学装置中的溶剂，例如酰胺溶剂（例如N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺和N-甲基吡咯烷酮），碳酸酯溶剂（例如碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸苯乙烯酯）和咪唑烷酮溶剂（例如1,3-二甲基-2-咪唑烷酮）。可以单独地使用这些溶剂或混合物使用其两种或多种的混合物。

在本发明的电解质溶液中，溶剂中离子导电盐的浓度优选为0.5-3.0摩尔/升，和最优选为0.7-2.2摩尔/升。

根据以下所示的公式确定，该热塑性树脂的溶胀比为150-800%，优选为250-500%，和最优选为250-400%。在溶胀比太小时，离子导电组合物的离子导电率变得不能接受地低。另一方面，在溶胀比太大时，当因电解质溶液而膨胀时，树脂与活性材料或活性碳的粘合不充分，并降低与集流器表面的粘合力，结果，在装配过程中或在重复充电和放电的过程中，电极粘结剂组合物势必与集流器分开。

在研究本发明时，用于测定溶胀比的具体方法包括：首先称重形成规定尺寸的热塑性树脂薄膜，然后在20℃下将该热塑性树脂薄膜沉浸在由离子导电盐和溶剂组成的电解质溶液中24小时。接着从电解质溶液中取出热塑性树脂薄

膜，并放在滤纸之间，除去粘合在薄膜表面上的溶液。然后称重已经吸收电解质溶液而溶胀的热塑性树脂。结果用来按照下面计算溶胀比：

溶胀比(%)

$$= \frac{\text{在20}^{\circ}\text{C下沉浸在电解质溶液24小时之后的溶胀热塑性树脂的重量克(g)}}{\text{在20}^{\circ}\text{C下沉浸在电解质溶液之前的热塑性树脂的重量克(g)}} \times 100$$

该热塑性树脂优选是含有以下通式(1)单元的热塑性树脂：



在通式(1)中，字母m是数字3-5，且优选为5。字母n为至少5，优选至少10，和最优选至少15。尽管对n没有特定的上限，但是优选不高于1,000的数字。如果n太小，那么会减低引入通式(1)的聚酯单元而达到的效果。

通过环状酯(内酯)例如γ-丁内酯、δ-戊内酯或ε-己内酯的开环聚合可以获得通式(1)表示的单元。也可以使用通过具有烷基侧链的环状酯(内酯)的开环聚合而获得的单元。在实施本发明时，优选通过ε-己内酯的开环聚合而获得的具有聚己内酯链段的热塑性树脂，其中通式(1)中的m为5。

可以使用含有除了由通式(1)表示的单元之外链段的聚合物的热塑性树脂，而在这样情况下有利的是通式(1)单元的比例可尽可能地高；即，优选为40-100 mol%，和最优选为70-100 mol%。

对本发明的热塑性树脂来说，特别有利的是通过(A)多元醇化合物与(B)多异氰酸酯化合物和(C)增链剂反应而制备的热塑性的聚氨酯树脂。该聚氨酯树脂可以与其它的热塑性树脂组合使用，而在这样情况下，聚氨酯树脂的含量优选为1-100重量%(基于全部的热塑性树脂)。即使加入少量的聚氨酯树脂(相对于全部的热塑性树脂)在室温或低温下也可以赋予高的离子导电率。

可以与该热塑性的聚氨酯树脂一起使用的其它热塑性树脂描述性的例子包括氟聚合物例如聚偏二氟乙烯和聚四氟乙烯，合成橡胶例如苯乙烯弹性体、烯烃弹性体和丁苯橡胶；聚烯烃例如聚乙烯和聚丙烯；和聚醚例如聚乙二醇和聚丙二醇。可以使用这些树脂的任何一种或其两种或多种的组合。

在本发明中，热塑性的聚氨酯树脂不仅包括具有尿烷键的聚氨酯树脂，而且包括具有尿烷键和脲键两者的聚氨酯-脲树脂。

用作上面组分(A)的多元醇化合物优选为由下面(i)到(vi)任何一种化合

物的脱水或脱醇而制备的多元醇化合物, 和最优选聚酯多元醇、聚酯聚醚多元醇、聚酯聚碳酸酯多元醇、聚己内酯多元醇或它们的混合物:

(i) 通过一种或多种环状酯(内酯)的开环聚合而制备的聚酯多元醇;

(ii) 通过环状酯(内酯)的开环聚合而获得的至少一种上述聚酯多元醇与至少一种羧酸和选自二羟基的脂族醇、碳酸酯化合物、聚碳酸酯多元醇和聚醚多醇至少一种化合物反应而制备的聚酯多元醇;

(iii) 通过至少一种羧酸与至少一种二羟基的脂族醇反应而制备的聚酯多元醇;

(iv) 通过至少一种羧酸与至少一种聚碳酸酯多元醇反应而制备的聚酯聚碳酸酯多元醇;

(v) 通过至少一种羧酸与至少一种聚醚多醇反应而制备的聚酯聚醚多元醇; 和

(vi) 通过至少一种羧酸与选自二羟基的脂族醇、聚碳酸酯多元醇和聚醚多醇的两种或多种化合物反应而制备的聚酯多元醇。

适合的环状酯(内酯)的例子包括 γ -丁内酯、 δ -戊内酯和 ϵ -己内酯。

适合的羧酸类的例子包括具有5到14个碳的线型脂族二羧酸, 例如戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸和十二烷二酸; 具有5到14个碳的支链脂族二羧酸, 例如2-甲基丁二酸、2-甲基己二酸、3-甲基己二酸、3-甲基戊二酸、2-甲基辛二酸、3,8-二甲基癸二酸和3,7-二甲基癸二酸; 芳族二羧酸例如对苯二甲酸、间苯二甲酸和邻苯二甲酸; 和其形成酯的衍生物。可以使用上述酸的任何一种或其两种或多种的组合。在这些酸中, 优选具有5到14个碳的线型或支链的脂族二羧酸。特别优选使用己二酸、壬二酸或癸二酸。

适合的二价脂族醇的例子包括2到14个碳的线型脂肪族二醇, 例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇和1,10-癸二醇; 3到14个碳的支链脂肪族二醇包括2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇和2-甲基-1,8-辛二醇; 和脂环族二醇例如环己烷二甲醇和环己二醇。可以使用上述醇的任何一种或其两种或多种的组合。在这些当中, 优选4到10个碳的支链脂肪族二醇, 和特别优选3-甲基-1,5-戊二醇。

适合的碳酸酯化合物的例子包括碳酸二烷基酯例如碳酸二甲酯和碳酸二乙

酯，碳酸亚烃酯例如碳酸亚乙酯，和碳酸二芳基酯例如碳酸二苯酯。

适合的聚碳酸酯多元醇包括通过多元醇和一种或多种上述碳酸酯化合物之间的脱醇反应而制备的那些聚碳酸酯多元醇。可列举的多元醇的例子包括乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、二甘醇和1,4-环己烷二甲醇。

适合的聚醚多醇包括聚乙二醇、聚丙二醇、环氧乙烷/环氧丙烷共聚物和聚氧四亚甲基二醇。可以使用这些醇的任何一种或其两种或多种的组合。

用作组分(A)的多元醇化合物的数均分子量优选为1,000-5,000，最优选为1,500-3,000。数均分子量太小的多元醇化合物会降低所得到的热塑性的聚氨酯树脂薄膜的物理性能，例如耐热性和拉伸延伸率。另一方面，在合成过程中，太大的数均分子量会增加粘度，这会降低制备的热塑性的聚氨酯树脂的生产稳定性。本文中使用的与多元醇化合物有关的数均分子量是基于按照JIS K1577测量的羟值计算的。

可列举的用作上面组分(B)的多异氰酸酯化合物的例子包括芳族二异氰酸酯例如甲苯基二异氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、对-苯撑二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、3,3'-二氯-4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯和苯二甲基二异氰酸酯；和脂肪族二异氰酸酯或脂环族二异氰酸酯例如1,6-亚甲二异氰酸酯、异氟尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己甲烷二异氰酸酯和氢化苯二甲基二异氰酸酯。

用作上面组分(C)的增链剂优选为分子量不超过300且具有两个能够与异氰酸酯基起反应的活性氢原子的低分子量化合物。

可列举的这种低分子量化合物的例子包括脂肪族二醇例如乙二醇、二甘醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇和1,9-壬二醇；芳族或脂环族的二醇例如1,4-双(β-羟乙氧基)苯、1,4-环己二醇、双(β-羟乙基)对苯二酸酯和亚二甲苯基二甲醇；二元胺例如胍、乙二胺、六亚甲基二胺、丙二胺、二甲苯二胺、异佛尔酮二胺、哌嗪、哌嗪衍生物、苯二胺和甲苯二胺；和氨基醇例如己二酰肼和间苯二酰肼。可以使用这些胺的任何一种或其两种或多种的组合。

在制备用于本发明的热塑性的聚氨酯树脂中，反应组分(A)到(C)为下列比例是有利的：

(A) 100重量份的多元醇化合物;

(B) 5-200重量份, 且优选20-100重量份的多异氰酸酯化合物;

(C) 1-200重量份, 且优选5-100重量份的增链剂。

除上面组分(A)到(C)之外, 也可以将填料加入到热塑性的聚氨酯树脂中以提高离子渗透性。

可以使用任何适合的填料而没有特别的限制, 该填料与组成隔膜的聚合物一起形成在填料-聚合物界面具有细孔的基体, 其中电解质溶液可以浸渍到细孔中。填料或者可以是无机材料或者可以是有机材料, 而且可以具有宽范围的物理特性例如颗粒形状和大小, 密度和表面状态。可举出的填料包括无机粉末例如各种氧化物、碳酸盐和硫酸盐(例如, 二氧化硅、氧化钛、氧化铝、氧化锌、碳酸钙、硫酸钙、氧化锡、氧化铬、氧化铁、氧化镁、碳酸镁、和硫酸镁)、碳化物(例如, 碳化硅、碳化钙)和氮化物(例如, 氮化硅、氮化钛); 和有机粉末例如不能与组成隔膜的聚合物基体形成相容的混合物的各种类型的聚合物颗粒。

虽然填料的粒径优选不超过 $10\mu\text{m}$, 更优选 $0.005-1\mu\text{m}$, 和最优选 $0.01-0.8\mu\text{m}$, 但是对填料的粒径没有特别的限制。虽然填料加入到热塑性树脂中的量随着使用的热塑性树脂的类型和填料的类型而变化, 但是每100重量份的热塑性树脂优选加入5-100重量份, 和特别优选30-100重量份的填料。

在实施本发明时, 用于制备热塑性的聚氨酯树脂的方法没有任何特别的限制。一般是通过预聚合物方法或一步法进行生产的, 其中将多元醇化合物(组分A)、多异氰酸酯化合物(组分B)、增链剂(组分C)和可能需要的任何其它的组分加入到一起, 并在已知的尿烷形成催化剂存在下进行已知的尿烷生成反应。优选在基本上无溶剂的情况下进行熔体聚合的方法, 和特别优选包括使用多螺杆挤出机的连续熔体聚合的方法。

所得到的热塑性的聚氨酯树脂的重均分子量优选为5,000-500,000, 和最优选为10,000-300,000。该聚氨酯树脂的NCO指数($[\text{NCO}]/[\text{OH}]$)为0.95-1.05, 和优选为1.0-1.03, 其表示有关用作组分A的多元醇化合物的羟基(OH)或活性氢的总摩尔与有关用作组分C的多异氰酸酯化合物的异氰酸酯基(NCO)的总摩尔的比例。

通过热熔挤出(成膜)方法或溶剂浇铸方法, 可以容易地使热塑性的聚氨酯

树脂成为薄膜，和成型为隔膜形状。或者可以利用将热塑性的聚氨酯树脂直接浇注到正极板或负极板上的方法，或者可以利用将热塑性的聚氨酯树脂熔融层压在正极板或负极板上的方法。

在热熔挤压过程中，将热塑性的聚氨酯树脂保持在树脂的熔点以上，以便使它熔融，从T-模具或开缝喷口挤出熔融树脂，必要时拉伸挤出的树脂，然后冷却，这样形成薄膜。由这种热熔挤压法可以制备厚度大约为 $20\mu\text{m}$ – 1mm 的薄膜。

在溶剂浇铸方法中，将热塑性的聚氨酯树脂溶解于适合的溶剂中以便形成溶液，用刮刀或刮条涂布机将此溶液涂到平坦的支承板上。然后蒸发掉该溶剂，由此形成薄膜。

将所得到的热塑性的聚氨酯树脂薄膜沉浸在由上述离子导电盐和可溶解该盐的溶剂组成的电解质溶液中，以便引起薄膜的溶胀，由此制备本发明另一方面的凝胶电解质。虽然一般沉浸在 20 – 30°C 下的电解质溶液中 24 小时，但是在电解质溶液中的沉浸条件没有任何特别的限制。

在 25°C 下按照AC阻抗法测量，由此制备的凝胶电解质的离子导电率优选为至少 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ，且更优选为 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ – $7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。而且，它具有在 25°C 下按照AC阻抗法测量的离子导电率 $\sigma_1 (\text{S/cm})$ ，和在 -10°C 下按照AC阻抗法测量的离子导电率 $\sigma_2 (\text{S/cm})$ ，以致于比例 σ_1 / σ_2 优选为 1 – 10 ，且更优选为 1 – 7 。即，凝胶电解质在室温和低温下都具有足够的离子导电率。

如上所述，本发明的离子导电组合物具有适合于制备凝胶电解质的溶胀比例，以及具有高的离子导电率。而且，离子导电组合物可以经过热处理除去挥发性组分，使它能用作固体聚合物电解质。

根据本发明的其它方面，非水电解质电池由正极、负极、配置在正极和负极之间的隔膜以及电解质溶液组成。

用正极粘结剂组合物涂覆集流器而制备正极，而该正极粘结剂组合物是通过将主要的热塑性树脂和正极活性材料分散在溶剂中制备的。用负极粘结剂组合物涂覆集流器而制备负极，而该负极粘结剂组合物是通过将主要的热塑性树脂和负极活性材料分散在溶剂中制备的。为了这些目的，使用玻璃态转化温度(T_g)低于用于电池中的非水电解质的凝固点(F_p)的热塑性树脂，可以制备在低温下具有极好的放电特性的电极。这进而也能够生产具有极好低温特性的电

池。

用于粘结剂组合物中热塑性树脂优选为满足条件 $F_p > T_g$ 的热塑性树脂。然而，完全可以想到：由于这类因素如树脂成本、操作性能和机械强度，会有下列情形：不能使用100重量%的热塑性树脂满足条件 $F_p > T_g$ 的粘结剂组合物。在此情况下，即使加入1-20重量%（基于粘结剂组合物中全部热塑性树脂的重量），且一般大约为5重量%的满足条件 $F_p > T_g$ 的热塑性树脂，也可以改善低温特性。

这种树脂优选如上面定义的溶胀比为150-800%且含有通式- $(CO(CH_2)_mO)_n$ -单元的热塑性树脂。特别优选溶胀比为150-800%且含有通式- $(CO(CH_2)_mO)_n$ -单元的热塑性聚氨酯树脂。

可以使用的其它树脂包括平均分子量最多为1,000的聚氧化烯及其衍生物，和具有氧亚烷基支链的多糖衍生物、聚缩水甘油和聚缩水甘油衍生物，以及聚乙烯醇和聚乙烯醇衍生物。特别优选上述的聚氨酯。

使用本发明的上述热塑性树脂作为粘结剂形成用于本发明电池的正极和负极之一或两者。将含有离子导电盐和可溶解该盐的溶剂的电解质溶液装入这些正极和负极，由此使该电极吸收该电解质溶液而溶胀，可以获得在低温下具有高的离子导电率和极好的放电特性两者的正极和负极。

该正极由用正极粘结剂组合物涂覆在其一面或两面上的正极集流器制成，而该正极粘结剂组合物主要由热塑性树脂和正极活性材料组成。该热塑性树脂优选为玻璃态转化温度(T_g)低于电池中使用的非水电解质的凝固点(F_p)的热塑性树脂。而且，使用溶胀比为150-800%的上述本发明热塑性树脂，优选使用具有特定聚酯单元的热塑性树脂，和最优选使用热塑性的聚氨酯树脂，这些是有利的，因为当该树脂吸收电解质溶液而溶胀时具有高的离子导电率，与正极活性材料粘合好，增加粘结剂组合物与正极集流器的金属表面的粘合力，而且可以制备在低温下具有极好放电性能的电池。通过将主要由热塑性树脂和正极活性材料组成的正极粘结剂组合物熔融和混合，然后挤出熔融物形成薄膜，由此可以制备正极。

该正极集流器可以由适合的材料例如不锈钢、铝、钛、钽或镍制成的。在这些当中，根据性能和成本两者，特别优选铝。使用的集流器可以是任何各种各样形式，包括箔、多孔金属网(expanded metal)、板、泡沫、纤维或立体结

构例如网状。

根据电极的应用、电池的类型和其它原因，视情况而选择正极活性材料。例如，适合使用于锂二次电池正极的正极活性材料的例子包括I族金属化合物例如CuO、Cu₂O、Ag₂O、CuS和CuSO₂；IV族金属化合物例如TiS、SiO₂和SnO；V族金属化合物例如V₂O₅、V₆O₁₃、VO_x、Nb₂O₅、Bi₂O₃和Sb₂O₃；VI族金属化合物例如CrO₃、Cr₂O₃、MoO₃、MoS₂、WO₃和SeO₂；VII族金属化合物例如MnO₂和Mn₂O₄；VIII族金属化合物例如Fe₂O₃、FeO、Fe₃O₄、Ni₂O₃、NiO和CoO₂；和导电聚合物例如聚吡咯、聚苯胺、聚(对亚苯基)、聚乙炔和多并苯。

可以用于锂离子二次电池的适合的正极活性材料包括能够吸附和释放锂离子的硫属元素化合物，和含锂离子的硫属元素化合物。

能够吸附和释放锂离子的这种硫属元素化合物的例子包括FeS₂、TiS₂、MoS₂、V₂O₅、V₆O₁₃和MnO₂。

含锂离子的硫属元素化合物的具体例子包括LiCoO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiMo₂O₄、LiV₃O₈、LiNiO₂和Li_xNi_yM_{1-y}O₂ (其中M是选自钴、锰、钛、铬、钒、铝、锡、铅和锌的至少一种金属元素；0.05 ≤ x ≤ 1.10；和0.5 ≤ y ≤ 1.0)。

除上述热塑性的聚氨酯树脂和正极活性材料之外，必要时用于正极的粘结剂组合物也可以包括导电材料。可列举的导电材料的例子包括炭黑、Ketjen黑、乙炔黑、碳晶须、碳纤维、天然石墨和人造石墨。

本发明的正极粘结剂组合物一般包括：相对于每100重量份的热塑性树脂则含有1,000-5,000重量份，且优选1,200-3,500重量份的正极活性材料，和20-500重量份，且优选50-400重量份的导电材料。

因为本发明的正极粘结剂组合物提供了正极活性材料颗粒间良好的粘合力，且与正极集流器具有高的粘合力，所以只外加少量的热塑性树脂(粘结剂聚合物)就可以制备正极。粘结剂组合物当用电解质溶液使之溶胀时的高离子导电率降低了电池的内阻，由此提高了在低温下的放电特性。

本发明的正极粘结剂组合物通常以浆料的形式与分散剂一起使用。适合的分散剂包括极性溶剂例如N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和二甲基磺酰胺。每100重量份的正极粘结剂组合物中一般加入大约为30-300重量份的分散剂。

虽然对将正极成形为薄膜的方法没有特别的限制，但是优选通过合适的方

法例如带有涂布辊的辊涂法、筛网涂覆法、刮刀涂覆法、旋涂法或棒涂覆法涂覆该组合物，以便形成当干燥时均匀厚度为10-200 μm ，且优选50-150 μm 的活性材料层。

该负极由在其一面或两面上涂有负极粘结剂组合物的负极集流器制成，而该负极粘结剂组合物主要由热塑性树脂和负极活性材料组成。可以使用与正极中相同的热塑性树脂。通过将主要由热塑性树脂和负极活性材料组成的负极粘结剂组合物熔融和混合，然后挤出熔融物形成薄膜，由此可以制备负极。

该负极集流器可以由适合的材料例如铜、不锈钢、钛或镍制成。在这些当中，根据性能和成本两者，特别优选铜。使用的集流器可以是任何各种各样形式的，包括箔、多孔金属网、板、泡沫、纤维或立体结构例如网状。

根据电极的应用、电池的类型和其它原因，视情况而选择负极活性材料。例如，适用于锂二次电池负极的材料包括碱金属、碱金属合金、碳质材料以及与上述用于正极活性材料相同的材料。

适合的碱金属的例子包括锂、钠和钾。适合的碱金属合金的例子包括Li-Al、Li-Mg、Li-Al-Ni、Na-Hg和Na-Zn。

适合的碳质材料的例子包括石墨、炭黑、焦炭、玻璃炭、碳纤维和从任何一种中获得的烧结体。

在锂离子二次电池中，可以利用可逆地保留和释放锂离子的材料。能够可逆地保留和释放锂离子的适合的碳质材料包括不可石墨化的碳质材料和石墨材料。具体的例子包括热解碳、焦炭(例如，沥青焦炭、针状焦、石油焦)、石墨、玻璃炭、煅烧的有机聚合材料(在适合温度烧制而碳化的材料例如酚醛树脂或呋喃树脂)、碳纤维和活性碳。也可以利用能够可逆保留和释放锂离子的材料，包括聚合物例如聚乙炔和聚吡咯，以及氧化物例如 SnO_2 。

除上述热塑性的聚氨酯树脂和负极活性材料之外，必要时用于负极的粘结剂组合物也可以包括导电材料。可列举的导电材料的例子包括炭黑、Ketjen黑、乙炔黑、碳晶须、碳纤维、天然石墨和人造石墨。

本发明的负极粘结剂组合物一般包括：相对于每100重量份的热塑性树脂有500-1,700重量份，且优选700-1,300重量份的负极活性材料，和0-70重量份，且优选0-40重量份的导电材料。

因为本发明的负极粘结剂组合物提供负极活性材料颗粒的良好粘结力，且

与负极集流器具有高的粘合力，所以只外加少量的热塑性树脂(粘结剂聚合物)就可以制备负极。粘结剂组合物当用电解质溶液使之溶胀时的高离子导电率降低了电池的内阻，由此提高了在低温下的放电特性。

本发明的负极粘结剂组合物通常以浆料的形式与分散剂一起使用。适合的分散剂包括极性溶剂例如N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和二甲基硫酰胺。每100重量份的负极粘结剂组合物中一般加入大约为30-300重量份的分散剂。

虽然对将负极成形为薄膜的方法没有特别的限制，但是优选通过合适的方法例如带有涂布辊的辊涂法、筛网涂覆法、刮刀涂覆法、旋涂法或棒涂覆法涂覆该组合物，以便形成干燥后均匀厚度为10-200 μm ，且优选50-150 μm 的活性材料层。

对于用于正极和负极中粘结剂组合物的热塑性树脂来说，有利的是玻璃态转化温度(T_g)低于用于电池中非水电解质的凝固点(F_p)的树脂。这种树脂优选如上面定义的溶胀比为150-800%且含有通式 $-(\text{CO}(\text{CH}_2)_m\text{O})_n$ -单元的热塑性树脂。特别优选溶胀比为150-800%且含有通式 $-(\text{CO}(\text{CH}_2)_m\text{O})_n$ -单元的热塑性聚氨酯树脂。

在用于正极和负极的粘结剂组合物中包括1-100重量%的上述树脂，可以获得树脂与活性材料粘结力好，且具有极好离子导电率和机械强度高的电极。这种电极也可以制备具有良好充电-放电循环性能和良好低温放电容量的电池。即使加入1-20重量%的上述树脂，也可以制备特别是在低温下具有良好放电特性的电极，其进而也能够制备具有良好低温性能的电池。

配置在所得到的正极和负极之间的隔膜优选是(1)通过用电解质溶液浸渍隔膜基质而制备的隔膜，或(2)本发明的上述凝胶电解质。使用的电解质溶液可以与上述相同。

用于第一种类型隔膜(1)的隔膜基质的适合例子包括下列聚合物：氟聚合物，聚醚例如聚环氧乙烷和聚环氧丙烷，聚烯烃例如聚乙烯和聚丙烯，聚丙烯腈，聚偏氯乙烯，聚甲基丙烯酸甲酯，聚丙烯酸甲酯，聚乙烯醇，聚甲基丙烯腈，聚乙酸乙烯酯，聚乙烯基吡咯烷酮，聚乙烯亚胺，聚丁二烯，聚苯乙烯，聚异戊二烯，聚氨基甲酸酯以及它们的衍生物。可以单独地使用这些聚合物或组合使用其两种或多种。特别优选氟聚合物。

可列举的合适氟聚合物的例子包括聚偏二氟乙烯(PVDF)、偏二氟乙烯-六氟丙烯(HFP)共聚物(P(VDF-HFP))、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯(CTFE)共聚物(P(VDF-CTFE))、偏二氟乙烯-六氟丙烯氟橡胶(P(VDF-HFP))、偏二氟乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯氟橡胶(P(VDF-TFE-HFP))和偏二氟乙烯-四氟乙烯-全氟代(烷基乙烯醚)氟橡胶。偏二氟乙烯聚合物中偏二氟乙烯的含量优选为至少50重量%，且更优选至少70重量%，但是不超过大约97重量%。在这些聚合物当中，优选聚偏二氟乙烯(PVDF)、偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物(P(VDF-HFP))以及偏二氟乙烯和三氟氯乙烯的共聚物(P(VDF-CTFE))。特别理想的是使用共聚物，因为它降低了结晶度，由此可以容易地浸渍和容易地保留电解质溶液。在本发明中，或者利用高溶胀的聚合物，或者利用低溶胀的聚合物例如聚偏二氟乙烯。

可以将填料加入到隔膜基质中。可以使用任何适合的填料而没有特别的限制，该填料与组成隔膜的聚合物一起形成在填料-聚合物界面具有细孔的基体，其中电解质溶液可以浸渍到该细孔中。填料可以是无机材料或者有机材料，并可以具有宽范围的物理特性例如颗粒形状和大小、密度和表面状态。可举出的填料包括无机粉末例如各种氧化物、碳酸盐和硫酸盐(例如，二氧化硅、氧化钛、氧化铝、氧化锌、碳酸钙、硫酸钙、氧化锡、氧化铬、氧化铁、氧化镁、碳酸镁、和硫酸镁)、碳化物(例如，碳化硅、碳化钙)和氮化物(例如，氮化硅、氮化钛)；和由各种类型聚合物颗粒组成的有机粉末，其中该聚合物颗粒不与聚合母体形成相容的混合物。

虽然填料的粒径优选不超过10 μm ，更优选0.005-1 μm ，和最优选0.01-0.8 μm ，但是对填料的粒径没有特别的限制。虽然填料加入到聚合物中的量随着使用的聚合物的类型和填料的类型而变化，但是每100重量份的聚合物优选加入5-100重量份，和特别优选30-100重量份的填料。

或者，本发明的上述凝胶电解质可以用作隔膜。这种凝胶电解质具有高的离子导电率和合适的溶胀比。此外，凝胶电解质中的聚合物与用于电极中的粘结剂聚合物具有相同的组成，因此还有助于降低电池内阻。

通过层叠(参看图1)、扇形折叠(图2)、卷绕(图3)由配置在正极和负极之间隔膜(这些组件分别都是由上述方法制备的)组成的电池组件或形成币形(图4)，然后将这些电池组件放在电池盒内例如电池外壳或层压封装(laminate

pack)之内, 这样装配本发明的非水电解质电池。然后用电解质溶液装满该电池组件, 如果是壳体, 那么用机械密封该电池盒, 或如果是层压包装, 那么进行加热密封。

该电解质溶液可以由离子导电盐和溶剂组成, 其中该离子导电盐可溶解于该溶剂中。必要时, 可以加入可反应固化的物质例如(甲基)丙烯酸酯、带有环氧基的化合物或热固性的尿烷, 然后使该溶液反应固化。

因为用于本发明所得到的非水电解质电池的正极和负极中的粘结剂组合物含有树脂组分, 该树脂组分与活性材料粘结力好, 与金属箔集流器具有高的粘合力, 具有显著的强度, 并因为该电池使用离子导电组合物, 而该组合物含有在电解质溶液中具有合适溶胀比的树脂, 所以在装配或在重复充电和放电的过程中不会出现下列问题: 例如粘结剂组合物从电极处损耗, 和活性材料层与集流器分离。

本发明的非水电解质电池具有极好的放电负载特性。特别地, 涂有主要由本发明热塑性树脂和正极活性材料组成的正极粘结剂组合物的正极集流器用作正极, 金属锂用作负极时, 在充电过程中上限电压设置为4.2V, 在放电过程中终止电压设置为3V, 在充电过程中电流设置为 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ (等于0.2 C), 并以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ (0.2 C) 和 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ (1.0 C) 的电流进行放电, 该电池当以 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ (1.0 C) 放电时的放电容量, 是当以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ (0.2 C) 放电时放电容量的至少90%, 且优选为其至少95%。

本发明的非水电解质电池, 例如锂二次电池和锂离子二次电池, 广泛适用于大量的应用中, 包括为便携式电子设备例如摄像放像机、笔记本式电脑、移动式电话和在日本称之为“个人便携式电话系统(personal handyphone systems)” (PHS)提供的主电源和记忆备用电源, 用于设备例如个人电脑的不间断电源, 在运输装置例如电动汽车和混合动力汽车中, 与太阳能电池一起作为太阳能发电的储能装置。

根据本发明的其它方面, 双电层电容器由一对可极化电极、配置在可极化电极之间的隔膜以及电解质溶液组成。该可极化电极对之一或两者是由涂有可极化电极粘结剂组合物的集流器制成, 而该可极化电极粘结剂组合物主要由本发明的热塑性树脂和活性碳组成。

用可极化电极粘结剂组合物涂覆集流器可制备上述可极化电极, 而该可极

化电极粘结剂组合物是通过将主要的热塑性树脂和活性碳分散在溶剂中制备的。为了这些目的，使用玻璃态转化温度(T_g)低于用于双电层电容器中的电解质溶液的凝固点(F_p)的热塑性树脂，可以制备在低温下具有极好的放电特性的电极。这进而也能够生产具有极好低温特性的双电层电容器。

用于粘结剂组合物中的热塑性树脂优选是满足条件 $F_p > T_g$ 的热塑性树脂。然而，完全可以想到：由于这类因素如树脂成本、操作性能和机械强度，会有下列情形：不能使用100重量%的满足条件 $F_p > T_g$ 的热塑性树脂的粘结剂组合物。在此情况下，即使加入1-20重量%(基于粘结剂组合物中全部热塑性树脂的重量)，且一般大约为5重量%的满足条件 $F_p > T_g$ 的热塑性树脂，也可以改善低温特性。

这种树脂优选如上面定义的溶胀比为150-800%且含有通式- $(CO(CH_2)_mO)_n$ -单元的热塑性树脂。特别优选溶胀比为150-800%且含有通式- $(CO(CH_2)_mO)_n$ -单元的热塑性聚氨酯树脂。

优选这种聚氨酯，是因为当用电解质溶液使它们膨胀时，具有高的离子导电率，与活性碳粘结力好，且增强了粘结剂组合物与集流器金属表面的粘合力。通过将主要含有热塑性树脂和活性碳的电极粘结剂组合物熔融和混合，然后挤出熔融物形成薄膜，由此可以制备可极化电极。

可列举的活性碳包括由下列材料制成的活性碳：植物基材料例如木材、锯屑、椰子壳和纸浆废液；矿物燃料基材料例如煤和石油燃料油，以及由煤或通过这种矿物燃料基材料的水解而获得的石油基沥青或从煤焦油纺织而成的纤维；和合成聚合物、酚树脂、呋喃树脂、聚氯乙烯树脂、聚偏氯乙烯树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、液晶聚合物、塑料废物和再生轮胎橡胶。碳化，然后活化这些原材料。主要有两种活化方法：气体活化和化学活化。在气体活化中，碳化的原料在高温下与氧化性气体例如蒸汽、二氧化碳或氧催化反应形成活性碳。在化学活化中，用活性化学试剂均匀地浸渍原料，然后在惰性气体气氛中加热。该化学试剂诱发脱水和氧化反应，由此制备活性碳。可以用于这些目的的化学试剂的例子包括氯化锌、磷酸、磷酸钠、氯化钙、硫酸钾、氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾、碳酸钠、硫酸钠、硫酸钾和碳酸钙。活性碳可以是任何各种各样形式的，包括研磨或粒化的颗粒、纤维、毡、织造纤维或板，本发明可以使用其中的任何一种。使用氢氧化钾进行化学活化而制备的活性碳是特

别优选的，因为它们会提供比蒸汽活化产品较大的静电电容。

对每100重量份的热塑性树脂，对应500-10,000重量份，且优选1,000-4,000重量份的活性碳。加入太多的活性碳可以降低可极化电极粘结剂组合物的粘结强度，导致与集流器的粘合力差。另一方面，太少的活性碳具有增大电阻的作用，因此降低了由该组合物制备的可极化电极的静电电容。

除上述热塑性树脂和活性碳之外，必要时可极化电极粘结剂组合物也可以包括导电材料。

该导电材料可以是能够使可极化电极粘结剂组合物具有导电性能的任何合适的材料。可列举的例子包括炭黑、Ketjen黑、乙炔黑、碳晶须、碳纤维、天然石墨、人造石墨、氧化钛、氧化钨和金属纤维例如铝或镍。可以使用上述导电材料的任何一种或其两种或多种的组合。在这些当中，优选两种类型的炭黑：Ketjen黑和乙炔黑。导电材料粉末的平均粒度优选为10-100纳米，和特别优选为20-40纳米。

包括在粘结剂组合物中的导电材料的含量是：每100重量份的热塑性树脂优选为0-300重量份，且特别优选为50-200重量份。在组合物中存在太多的导电材料减少了活性碳的比例，其可以降低从组合物中获得的可极化电极的静电电容。另一方面，加入太少的导电材料不能带来足够的导电率。

因为本发明的可极化电极粘结剂组合物提供与活性碳颗粒良好的粘合力，且与集流器具有高的粘合力，所以只外加少量的热塑性树脂(粘结剂聚合物)就可以制备电极。该粘结剂组合物当用电解质溶液使之溶胀时的高离子导电率可以降低双电层电容器的内阻。

本发明的可极化电极粘结剂组合物通常以浆料的形式与稀释溶剂一起使用。适合的稀释溶剂包括N-甲基-2-吡咯烷酮、乙腈、四氢呋喃、丙酮、甲基乙基酮、1,4-二噁烷和乙二醇二甲醚。每100重量份的可极化电极粘结剂组合物中一般加入大约为30-300重量份的稀释溶剂。

虽然对将可极化电极成形为薄膜的方法没有特别的限制，但是优选通过合适的方法例如带有涂布辊的辊涂法、筛网涂覆法、刮刀涂覆法、旋涂法或棒涂覆法涂覆该组合物，以便形成干燥后均匀厚度为10-500 μm ，且优选50-400 μm 的活性碳层。

对于用于可极化电极粘结剂组合物中的热塑性树脂来说，有利的是玻璃态

转化温度(T_g)低于用于双电层电容器中的非水电解质的凝固点(F_p)的树脂。这种树脂优选如上面定义的溶胀比为150-800%且含有通式 $-(CO(CH_2)_mO)_n-$ 单元的热塑性树脂。特别优选溶胀比为150-800%且含有通式 $-(CO(CH_2)_mO)_n-$ 单元的热塑性聚氨酯树脂。

在可极化电极粘结剂组合物中包括1-100重量%的上述树脂,则能获得树脂与活性碳粘结力好,且具有极好离子导电率和机械强度高的电极。这种电极也可以制备具有良好充电-放电循环性能和良好低温放电容量的双电层电容器。即使加入1-20重量%的上述树脂,也可以制备特别是在低温下具有良好放电特性的电极,其进而能够制备具有良好低温容量的双电层电容器。

配置在所得到的—对可极化电极之间的隔膜优选是(1)通过用电解质溶液浸渍隔膜基质而制备的隔膜,或(2)本发明的上述凝胶电解质。

用于第一种隔膜(1)的隔膜基质的适合例子包括通常在双电层电容器中用作隔膜基质的材料。可列举的例子包括聚乙烯无纺布、聚丙烯无纺布、聚酯无纺布、聚四氟乙烯多孔膜、牛皮纸、由人造丝纤维和剑麻纤维的混合物制成的板、蕉麻板、玻璃纤维板、纤维素基电解纸、由人造丝纤维制成的纸、由纤维素和玻璃纤维的混合物制成的纸以及其多层板形式的组合。使用的电解质溶液可以与上述本发明的离子导电组合物中的相同。

或者,本发明的上述凝胶电解质可以用作隔膜。这种凝胶电解质的离子导电率高且具有合适的溶胀比。此外,凝胶电解质中的聚合物与用于电极中的粘结剂聚合物具有相同的组成,因此还有助于降低电容器的内阻。

通过层叠(参看图1)、扇形折叠(图2)、卷绕(图3)或形成币形(图4)由配置在可极化电极对之间隔膜组成的双电层电容器组件,然后将该组件放在电容器箱内例如电容器外壳或层压包装(laminate pack)之内,由此组合成本发明的双电层电容器。然后用电解质溶液装入该部件,如果是外壳,那么用机械密封该电容器箱体,或如果是层压包装,那么加热密封该电容器箱体。

该电解质溶液可以由离子导电盐和溶剂组成,其中该离子导电盐可溶解于该溶剂中。必要时,可以加入可反应固化的物质例如(甲基)丙烯酸酯、带有环氧基的化合物或热固性的尿烷,然后使该溶液反应固化。

因为用于本发明所得到的双电层电容器中的可极化电极粘结剂组合物含有树脂组分,该树脂组分与活性碳和导电材料粘结力好,与金属箔集流器的粘合

力强，具有显著的强度，并因为该电容器使用离子导电组合物，而该组合物含有在电解质溶液中具有合适溶胀比的树脂，所以在装配操作或在重复充电和放电的过程中不会出现下列问题：例如粘结剂组合物从可极化电极处损耗，和活性碳层与集流器分离。

本发明的双电层电容器广泛适用于大量的应用中，包括为电子设备例如个人电脑和无线终端提供记忆备用电源，为电脑和其它设备提供不间断电源，在运输装置例如电动汽车和混合动力汽车中，与太阳能电池一起作为太阳能发电的储能装置，和与电池结合作为负载均衡电源。

实施例

提供下列合成实施例、本发明的实施例和对比例，举例说明本发明，不是想限制其范围。

合成实施例1

将64.34重量份的预热和脱水的聚己内酯二醇(Pracel 220N，由Daicel化学有限工业公司生产)和28.57重量份的4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯装入配备有搅拌器、温度计和冷凝器的反应器中。在120℃下在氮气流中搅拌和混合反应器中的物质2小时，接着将7.09重量份的1,4-丁二醇加入到该混合物中，并在120℃下于氮气流中类似地进行反应。当反应达到反应产物变成橡胶似的程度时，停止反应。然后从反应器中移出该反应产物，然后在100℃下加热12小时。一旦证实异氰酸酯峰从红外线吸收光谱中消失，停止加热，产生固体聚氨酯树脂。

所得到的聚氨酯树脂的重均分子量(Mw)为 1.71×10^5 。将八重量份的聚氨酯树脂溶解于92重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮中形成聚氨酯树脂溶液。

合成实施例2

将90.30重量份的预热和脱水的聚乙二醇6000(PEG 6000-S，由Sanyo化学工业有限公司生产)和7.84重量份的4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯装入配备有搅拌器、温度计和冷凝管的反应器中。在120℃下在氮气流中搅拌和混合反应器中的物质2小时，接着将1.86重量份的1,4-丁二醇加入到该混合物中，并在120℃下于氮气流中类似地进行反应。当反应达到反应产物变成橡胶似的程度时，停止反应。然后从反应器中移出该反应产物，然后在100℃下加热12小时。一旦证实异氰酸酯峰从红外线吸收光谱中消失，停止加热，产生固体聚氨酯树

脂。

所得到的聚氨酯树脂的重均分子量(M_w)为 1.05×10^5 。将八重量份的聚氨酯树脂溶解于92重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮中形成聚氨酯树脂溶液。

合成实施例3

将61.88重量份的预热和脱水的环氧乙烷-环氧丙烷共聚物(Unisafe DC-1800, 由NOF公司生产)和31.25重量份的4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯装入配备有搅拌器、温度计和冷凝器的反应器中。在120℃下在氮气流中搅拌和混合反应器中的物质2小时,接着将6.87重量份的1,4-丁二醇加入到该混合物中,并在120℃下于氮气流中类似地进行反应。当反应达到反应产物变成橡胶似的程度时,停止反应。然后从反应器中移出该反应产物,然后在100℃下加热12小时。一旦证实异氰酸酯峰从红外线吸收光谱中消失,停止加热,产生固体聚氨酯树脂。

所得到的聚氨酯树脂的重均分子量(M_w)为 5.32×10^4 。将八重量份的聚氨酯树脂溶解于92重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮中形成聚氨酯树脂溶液。

玻璃态转化温度的测量:

使用MAC科学有限公司制造的差示扫描量热计测量由合成实施例1-3制备的聚氨酯树脂和聚偏二氟乙烯(PVDF)的玻璃态转化温度。用液氮冷却熔炉的同时进行测量。在测量过程中起始温度为-100℃,升温速度为每分钟5℃。合成实施例1制备的聚氨酯树脂的玻璃态转化温度为-39.5℃,合成实施例2制备的聚氨酯树脂的玻璃态转化温度为68.3℃,合成实施例3制备的聚氨酯树脂的玻璃态转化温度为-36.2℃,和聚偏二氟乙烯的玻璃态转化温度为-40℃。这些树脂的性能示于下面表1中。

实施例1

用刮刀涂覆由合成实施例1制备的聚氨酯树脂溶液,以便产生当干燥时薄膜厚度为30 μm,然后在减压下于120℃下干燥2小时形成聚氨酯树脂薄膜。

在20℃下将所得到的聚氨酯树脂薄膜沉浸在电解质溶液中24小时,而该电解质溶液是将1.35摩尔的LiPF₆作为导电盐溶解于由碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯以1:1:1体积比组成的1升混合溶剂中而制备的,由此形成凝胶电解质薄膜。

溶胀比的测量:

测量一块3×3cm大小的聚氨酯树脂薄膜的重量,接着将该聚氨酯树脂薄膜沉浸在20℃的电解质溶液中24小时。然后从电解质溶液中取出该聚氨酯树脂薄膜,并放在滤纸之间,除去粘合在薄膜表面上的溶液。然后称重已经吸收电解质溶液而溶胀的聚氨酯树脂薄膜(在本文中该溶胀的薄膜用作离子导电组合物或凝胶电解质薄膜)。将这些结果带入下列公式中计算溶胀比。

溶胀比(%)

$$= \frac{\text{在20℃下沉浸在电解质溶液24小时之后的溶胀热塑性树脂的重量}(g)}{\text{在20℃下沉浸在电解质溶液之前的热塑性树脂的重量}(g)} \times 100$$

实施例1制备的聚氨酯树脂薄膜的溶胀比为320%。

离子导电率的测量:

将所得到的凝胶电解质薄膜放在两铜片之间,用AC阻抗法测量25℃和-10℃下的离子导电率。在25℃下的离子导电率(σ_1)为 $3.9 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$,而在-10℃下的离子导电率(σ_2)为 $7.5 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 。比例 σ_1/σ_2 为5.2。

对比例1

用刮刀涂覆由合成实施例2制备的聚氨酯树脂溶液,以便产生当干燥时薄膜厚度为30 μm,然后在减压下于120℃下干燥2小时形成聚氨酯树脂薄膜。

在20℃下将所得到的聚氨酯树脂薄膜沉浸在电解质溶液中24小时,而该电解质溶液是将1.35摩尔的LiPF₆作为导电盐溶解于由碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯以1:1:1体积比组成的1升混合溶剂中而制备的,由此形成凝胶电解质薄膜。

用和实施例1制备聚氨酯树脂薄膜一样的方法测定,该聚氨酯树脂薄膜的溶胀比为1200%。用和实施例1中凝胶电解质薄膜一样的方法测量,该凝胶电解质薄膜的离子导电率在25℃下为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ (σ_1),而在-10℃下为 $2.2 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ (σ_2)。因此,比例 σ_1/σ_2 为22.7。

实施例2

用刮刀涂覆合成实施例3制备的聚氨酯树脂溶液,以便产生当干燥时薄膜厚度为30 μm,然后在减压下于120℃下干燥2小时形成聚氨酯树脂薄膜。

在20℃下将所得到的聚氨酯树脂薄膜沉浸在电解质溶液中24小时,而该电解质溶液是将1.35摩尔的LiPF₆作为导电盐溶解于由碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯以1:1:1体积比组成的1升混合溶剂中而制备的,由此形成凝胶电解质薄膜。

用和实施例1制备聚氨酯树脂薄膜一样的方法测定,该聚氨酯树脂薄膜的溶胀比为270%。用和实施例1中凝胶电解质薄膜一样的方法测量,该凝胶电解质薄膜的离子导电率在25℃下为 $2.7 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1} (\sigma 1)$,而在-10℃下为 $4.7 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1} (\sigma 2)$ 。因此,比例 $\sigma 1/\sigma 2$ 为5.8。

对比例2

用刮刀涂覆通过将10重量份的聚偏二氟乙烯溶解在90重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮制备的溶液,以便产生当干燥时薄膜厚度为 $30 \mu\text{m}$,然后在减压下于120℃下干燥2小时形成聚偏二氟乙烯树脂薄膜。

在20℃下将所得到的聚偏二氟乙烯树脂薄膜沉浸在电解质溶液中24小时,而该电解质溶液是将1.35摩尔的 LiPF_6 作为导电盐溶解于由碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯以1:1:1体积比组成的1升混合溶剂中而制备的,由此形成凝胶电解质薄膜。

用和实施例1制备聚氨酯树脂薄膜一样的方法测定,该聚氨酯树脂薄膜的溶胀比为125%。用和实施例1中凝胶电解质薄膜一样的方法测量,该凝胶电解质薄膜的离子导电率在25℃下为 $4.8 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1} (\sigma 1)$,而在-10℃下为 $3.0 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1} (\sigma 2)$ 。因此,比例 $\sigma 1/\sigma 2$ 为16.0。

表1

		Tg(℃)	溶胀比 (%)	在25℃下的离子导电 率($\sigma 1$) (S/cm)	在-10℃下的离子导电 率($\sigma 2$) (S/cm)	$\sigma 1/\sigma 2$
合 成 实 施例1	聚己内酯 PU	-39.5	320	3.9×10^{-3}	7.5×10^{-4}	5.2
合 成 实 施例2	PEG6000 PU	68.3	1200	5.0×10^{-3}	2.2×10^{-4}	22.7
合 成 实 施例3	EO/PO PU	-36.2	270	2.7×10^{-3}	4.7×10^{-4}	5.8
	PVDF	-40.0	125	4.8×10^{-5}	3.0×10^{-6}	16.0

实施例3

二次电池(1)

正极的制造:

将90重量份作为正极活性材料的 LiCoO_2 、6重量份作为导电材料的Ketjen

黑、50重量份的在合成实施例1中制备的聚氨酯树脂溶液和10重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮搅拌并混合，产生糊状的正极粘结剂组合物。用刮刀将该组合物涂覆到铝箔上，以便产生当干燥时薄膜厚度为100 μm ，然后在80℃下干燥2小时形成正极。

负极的制造:

将94重量份作为负极活性材料的中间相碳微珠(mesocarbon microbeads)(MCMB6-28, 由Osaka气体化学有限公司生产的)、75重量份在合成实施例1中制备的聚氨酯树脂溶液、和20重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮搅拌并混合，产生糊状的负极粘结剂组合物。用刮刀将该组合物涂覆到铜箔上，以便产生当干燥时薄膜厚度为100 μm ，然后在80℃下干燥2小时形成负极。

将隔膜基质(具有三层PP/PE/PP结构的薄膜)沉浸在电解质溶液中而形成隔膜，而该电解质溶液是将1.35摩尔的 LiPF_6 作为导电盐溶解于由碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯以1:1:1体积比组成的1升混合溶剂中而制备的。将该隔膜放在上面制造的正极和负极之间，接着，该所得到的电池组件充入电解质溶液，获得如图4所示的币式二次电池。

对实施例3的硬币式二次电池以恒定电流密度为0.5mA/ cm^2 进行50次循环充电/放电试验，其中在充电过程中上限电压设置为4.2V，然后进行放电到终止电压为3V。完成充电/放电试验后，硬币式二次电池显示没有粘结剂组合物从正极或者负极损耗，且没有活性材料层从集流器剥落。

实施例4

二次电池(2)

除了使用实施例1制造的凝胶电解质薄膜作为隔膜以外，按照与实施例3相同的方法制备如图4所示的硬币式二次电池。

对实施例4的硬币式二次电池以恒定电流密度为0.5mA/ cm^2 进行50次循环充电/放电试验，其中在充电过程中上限电压设置为4.2V，然后进行放电到终止电压为3V。完成充电/放电试验后，硬币式二次电池显示没有粘结剂组合物从正极或者负极损耗，且没有活性材料层从集流器剥落。

实施例5

二次电池(3)

使用实施例3制造的正极和使用金属锂作为负极，按照与实施例3相同的方法

法制备硬币式二次电池。

按照如下所述方法评估实施例5所得到的硬币式二次电池放电负载特性和低温特性。

放电负载特性:

在充电过程中上限电压设置为4.2V, 在放电过程中终止电压设置为3V, 在充电过程中电流设置为 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ (等于0.2 C), 以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ (0.2 C) 和 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ (1.0 C) 的电流进行放电。对于实施例5中制备的硬币式二次电池来说, 获得图5所示的两条放电曲线。这些结果表明: 此二次电池当以 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ (1.0 C) 放电时的放电容量是当以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ (0.2 C) 放电时放电容量的96.4%。

低温特性:

对实施例5的硬币式二次电池在 25°C 和 -10°C 的温度下以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流密度进行充电和放电, 其中在充电过程中上限电压设置为4.2V, 并进行放电到终止电压为3V。获得如图6所示的两条放电曲线。这些结果表明: 此二次电池当在 -10°C 时的放电容量是当在 25°C 下放电时放电容量的93.4%。

实施例6

二次电池(4)

正极的制造:

将90重量份作为正极活性材料的 LiCoO_2 、6重量份作为导电材料的Ketjen黑、25重量份的在合成实施例1中制备的聚氨酯树脂溶液、20重量份的溶液(10重量份的聚偏二氟乙烯溶解在90重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮中的溶液)和15重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮搅拌并混合, 产生糊状的正极粘结剂组合物。用刮刀将该组合物涂覆到铝箔上, 以便产生当干燥时薄膜厚度为 $100\mu\text{m}$, 然后在 80°C 下干燥2小时形成正极。

负极的制造:

将94重量份作为负极活性材料的中间相碳微珠(MCMB6-28, 由Osaka气体化学有限公司生产的)、37.5重量份在合成实施例1中制备的聚氨酯树脂溶液、30重量份的溶液(10重量份的聚偏二氟乙烯溶解于90重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮中而成的溶液)和28重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮搅拌并混合, 产生糊状的负极粘结剂组合物。用刮刀将该组合物涂覆到铜箔上, 以便产生当干燥时薄膜厚

度为100 μm ，然后在80℃下干燥2小时形成负极。

将隔膜基质(具有三层PP/PE/PP结构的薄膜)沉浸在电解质溶液中而形成隔膜，而该电解质溶液是将1.35摩尔的 LiPF_6 作为导电盐溶解于由碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯以1:1:1体积比组成的1升混合溶剂中而制备的。将该隔膜放在上面制造的正极和负极之间，接着，该所得到的电池组件充入电解质溶液，获得如图4所示的币式二次电池。

对实施例6的硬币式二次电池以恒定电流密度为0.5mA/cm²进行50次循环充电/放电试验，其中在充电过程中上限电压设置为4.2V，然后进行放电到终止电压为3V。完成充电/放电试验后，硬币式二次电池表示没有粘结剂组合物从正极或者负极损耗，且没有活性材料层从集流器上分开。

实施例7

二次电池(5)

除了使用实施例1制造的凝胶电解质薄膜作为隔膜以外，按照与实施例6相同的方法制备如图4所示的硬币式二次电池。

对实施例7的硬币式二次电池以恒定电流密度为0.5mA/cm²进行50次循环充电/放电试验，其中在充电过程中上限电压设置为4.2V，然后进行放电到终止电压为3V。接着完成充电/放电试验，硬币式二次电池表示没有粘结剂组合物从正极或者负极损耗，且没有活性材料层从集流器上分开。

实施例8

二次电池(6)

正极的制造:

将92重量份作为正极活性材料的 LiCoO_2 、4重量份作为导电材料的Ketjen黑、2.5重量份的在合成实施例1中制备的聚氨酯树脂溶液、38重量份的溶液(10重量份的聚偏二氟乙烯溶解在90重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮中的溶液)和18重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮搅拌并混合，产生糊状的正极粘结剂组合物。用刮刀将该组合物涂覆到铝箔上，以便产生当干燥时薄膜厚度为100 μm ，然后在80℃下干燥2小时形成正极。

负极的制造:

将94重量份作为负极活性材料的中间相碳微珠(MCMB6-28，由Osaka气体化学有限公司生产的)、3.75重量份在合成实施例1中制备的聚氨酯树脂溶液、57

重量份的溶液(10重量份的聚偏二氟乙烯溶解于90重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮中而成的溶液)和30重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮搅拌并混合,产生糊状的负极粘结剂组合物。用刮刀将该组合物涂覆到铜箔上,以便产生当干燥时薄膜厚度为100 μm ,然后在80℃下干燥2小时形成负极。

将隔膜基质(具有三层PP/PE/PP结构的薄膜)沉浸在电解质溶液中而形成隔膜,而该电解质溶液是将1.35摩尔的 LiPF_6 作为导电盐溶解于由碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯以1:1:1体积比组成的1升混合溶剂中而制备的。将该隔膜放在上面制造的正极和负极之间,接着,该所得到的电池组件充入电解质溶液,获得如图4所示的币式二次电池。

对实施例8的硬币式二次电池以恒定电流密度为0.5mA/cm²进行50次循环充电/放电试验,其中在充电过程中上限电压设置为4.2V,然后进行放电到终止电压为3V。完成充电/放电试验后,硬币式二次电池显示没有粘结剂组合物从正极或者负极损耗,且没有活性材料层从集流器上分开。

实施例9

二次电池(7)

除了使用实施例1制造的凝胶电解质薄膜作为隔膜以外,按照与实施例8相同的方法制备如图4所示的硬币式二次电池。

对实施例9的硬币式二次电池以恒定电流密度为0.5mA/cm²进行50次循环充电/放电试验,其中在充电过程中上限电压设置为4.2V,然后进行放电到终止电压为3V。完成充电/放电试验后,硬币式二次电池显示没有粘结剂组合物从正极或者负极损耗,且没有活性材料层从集流器上分开。

对比例3

二次电池(8)

正极的制造:

将90重量份作为正极活性材料的 LiCoO_2 、6重量份作为导电材料的Ketjen黑、50重量份的在合成实施例2中制备的聚氨酯树脂溶液和10重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮搅拌并混合,产生糊状的正极粘结剂组合物。用刮刀将该组合物涂覆到铝箔上,以便产生当干燥时薄膜厚度为100 μm ,然后在80℃下干燥2小时形成正极。

负极的制造:

将94重量份作为负极活性材料的中间相碳微珠(MCMB6-28, 由Osaka气体化学有限公司生产的)、75重量份在合成实施例2中制备的聚氨酯树脂溶液、和20重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮搅拌并混合, 产生糊状的负极粘结剂组合物。用刮刀将该组合物涂覆到铜箔上, 以便产生当干燥时薄膜厚度为 $100\mu\text{m}$, 然后在 80°C 下干燥2小时形成负极。

将隔膜基质(具有三层PP/PE/PP结构的薄膜)沉浸在电解质溶液中而形成隔膜, 而该电解质溶液是将1.35摩尔的 LiPF_6 作为导电盐溶解于由碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯以1:1:1体积比组成的1升混合溶剂中而制备的。将该隔膜放在上面制造的正极和负极之间, 接着, 该所得到的电池组件充入该电解质溶液, 获得如图4所示的币式二次电池。

对比例3的硬币式二次电池以恒定电流密度为 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 进行50次循环充电/放电试验, 其中在充电过程中上限电压设置为4.2V, 然后进行放电到终止电压为3V。完成充电/放电试验后, 该硬币式二次电池显示出大量粘结剂组合物从正极和负极损耗掉, 且大量的活性材料层与集流器分开。

实施例10

二次电池(9)

用和实施例9一样的方法生产正极和负极。将隔膜基质(具有三层PP/PE/PP结构的薄膜)沉浸在电解质溶液中而形成隔膜, 而该电解质溶液是将1.35摩尔的 LiPF_6 作为导电盐溶解于由碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯, 碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯以35:50:13:2体积比组成的1升混合溶剂中而制备的。将该隔膜放在上面制造的正极和负极之间, 接着, 该所得到的电池组件充入该电解质溶液, 获得如图4所示的币式二次电池。

对实施例10的硬币式二次电池以恒定电流密度为 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 进行充电/放电试验, 其中在充电过程中上限电压设置为4.2V, 然后进行放电到终止电压为3V。在这种情况下, 在 25°C 和 -10°C 下均进行放电。当在 -10°C 下放电时的放电容量与当在 25°C 下放电时的放电容量的比例为87.6%。

实施例11

二次电池(10)

正极的制造:

将92重量份作为正极活性材料的 LiCoO_2 、4重量份作为导电材料的Ketjen

黑、0.5重量份的在合成实施例1中制备的聚氨酯树脂溶液、39.6重量份的溶液(10重量份的聚偏二氟乙烯溶解在90重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮中的溶液)和19重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮搅拌并混合,产生糊状的正极粘结剂组合物。用刮刀将该组合物涂覆到铝箔上,以便产生当干燥时薄膜厚度为100 μm,然后在80℃下干燥2小时形成正极。

负极的制造:

将94重量份作为负极活性材料的中间相碳微珠(MCMB6-28,由Osaka气体化学有限公司生产的)、0.75重量份在合成实施例1中制备的聚氨酯树脂溶液、59.4重量份的溶液(10重量份的聚偏二氟乙烯溶解于90重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮中而成的溶液)和30重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮搅拌并混合,产生糊状的负极粘结剂组合物。用刮刀将该组合物涂覆到铜箔上,以便产生当干燥时薄膜厚度为100 μm,然后在80℃下干燥2小时形成负极。

将隔膜基质(具有三层PP/PE/PP结构的薄膜)沉浸在电解质溶液中而形成隔膜,而该电解质溶液是将1.35摩尔的LiPF₆作为导电盐溶解于由碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯,碳酸亚丙酯和碳酸亚乙烯酯以35:50:13:2体积比组成的1升混合溶剂中而制备的。将该隔膜放在上面制造的正极和负极之间,接着,该所得到的电池组件充入该电解质溶液,获得如图4所示的币式二次电池。

对实施例11的硬币式二次电池以恒定电流密度为0.5mA/cm²进行充电/放电试验,其中在充电过程中上限电压设置为4.2V,然后进行放电到终止电压为2.75V。在这种情况下,在25℃和-10℃下均进行放电。当在-10℃下放电时的放电容量与当在25℃下放电时的放电容量的比例为75.2%。

实施例12

二次电池(11)

正极的制造:

将92重量份作为正极活性材料的LiCoO₂、4重量份作为导电材料的Ketjen黑、2.5重量份的在合成实施例3中制备的聚氨酯树脂溶液、38重量份的溶液(10重量份的聚偏二氟乙烯溶解在90重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮中的溶液)和18重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮搅拌并混合,产生糊状的正极粘结剂组合物。用刮刀将该组合物涂覆到铝箔上,以便产生当干燥时薄膜厚度为100 μm,然后在80℃下干燥2小时形成正极。

负极的制造:

将94重量份作为负极活性材料的中间相碳微珠(MCMB6-28, 由Osaka气体化学有限公司生产的)、3.75重量份在合成实施例3中制备的聚氨酯树脂溶液、57重量份的溶液(10重量份的聚偏二氟乙烯溶解于90重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮中而成的溶液)和30重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮搅拌并混合, 产生糊状的负极粘结剂组合物。用刮刀将该组合物涂覆到铜箔上, 以便产生当干燥时薄膜厚度为100 μm , 然后在80℃下干燥2小时形成负极。

将隔膜基质(具有三层PP/PE/PP结构的薄膜)沉浸在电解质溶液中而形成隔膜, 而该电解质溶液是将1.35摩尔的 LiPF_6 作为导电盐溶解于由碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯, 碳酸亚丙酯和碳酸亚乙烯酯以35:50:13:2体积比组成的1升混合溶剂中而制备的。将该隔膜放在上面制造的正极和负极之间, 接着, 该所得到的电池组件充入该电解质溶液, 获得如图4所示的币式二次电池。

对实施例12的硬币式二次电池以恒定电流密度为0.5mA/ cm^2 进行充电/放电试验, 其中在充电过程中上限电压设置为4.2V, 然后进行放电到终止电压为2.75V。在这种情况下, 在25℃和-10℃下均进行放电。当在-10℃下放电时的放电容量与当在25℃下放电时的放电容量的比例为81.3%。

对比例4

二次电池(12)

正极的制造:

将92重量份作为正极活性材料的 LiCoO_2 、4重量份作为导电材料的Ketjen黑、40重量份的溶液(10重量份的聚偏二氟乙烯溶解于90重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮中的溶液)和18重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮搅拌并混合, 产生糊状的正极粘结剂组合物。用刮刀将该组合物涂覆到铝箔上, 以便产生当干燥时薄膜厚度为100 μm , 然后在80℃下干燥2小时形成正极。

负极的制造:

将94重量份作为负极活性材料的中间相碳微珠(MCMB6-28, 由Osaka气体化学有限公司生产的)、60重量份的溶液(10重量份的聚偏二氟乙烯溶解在90重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮中的溶液)和30重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮搅拌并混合, 产生糊状的负极粘结剂组合物。用刮刀将该组合物涂覆到铜箔上, 以便产生当干燥时薄膜厚度为100 μm , 然后在80℃下干燥2小时形成负极。

将隔膜基质(具有三层PP/PE/PP结构的薄膜)沉浸在电解质溶液中而形成隔膜, 而该电解质溶液是将1.35摩尔的 LiPF_6 作为导电盐溶解于由碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯, 碳酸亚丙酯和碳酸亚乙烯酯以35:50:13:2体积比组成的1升混合溶剂中而制备的。将该隔膜放在上面制造的正极和负极之间, 接着, 该所得到的电池组件充入该电解质溶液, 获得如图4所示的币式二次电池。

对比例4的硬币式二次电池以恒定电流密度为 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 进行充电/放电试验, 其中在充电过程中上限电压设置为4.2V, 然后进行放电到终止电压为2.75V。在这种情况下, 在 25°C 和 -10°C 下均进行放电。当在 -10°C 下放电时的放电容量与当在 25°C 下放电时的放电容量的比例为60.8%。

上述实施例制备的各种各样二次电池的组成和性能概括在下面表2中。

表2

	正极粘合剂	隔膜	负极粘合剂	电解液	粘合剂组合物的损耗和电极分离	低温容量 (%)	容量比例 (%)
实施例3 (二次电池1)	聚己内酯PU	PP/PE/PP	聚己内酯PU	EC/EMC/DMC (1:1:1)	无		
实施例4 (二次电池2)	聚己内酯PU	聚己内酯PU 电解质薄膜	聚己内酯PU	EC/EMC/DMC (1:1:1)	无		
实施例5 (二次电池3)	聚己内酯PU	PP/PE/PP	无 (锂负极)	EC/EMC/DMC (1:1:1)	无	93.4	96.4
实施例6 (二次电池4)	聚己内酯PU (50wt%)+ PVDF (50wt%)	PP/PE/PP	聚己内酯PU (50wt%)+ PVDF (50wt%)	EC/EMC/DMC (1:1:1)	无		
实施例7 (二次电池5)	聚己内酯PU (50wt%)+ PVDF (50wt%)	聚己内酯PU 电解质薄膜	聚己内酯PU (50wt%)+ PVDF (50wt%)	EC/EMC/DMC (1:1:1)	无		
实施例8 (二次电池6)	聚己内酯PU (5wt%)+ PVDF (95wt%)	PP/PE/PP	聚己内酯PU (5wt%)+ PVDF (95wt%)	EC/EMC/DMC (1:1:1)	无		
实施例9 (二次电池7)	聚己内酯PU (5wt%)+ PVDF (95wt%)	聚己内酯PU 电解质薄膜	聚己内酯PU (5wt%)+ PVDF (95wt%)	EC/EMC/DMC (1:1:1)	无		
对比例3 (二次电池8)	PEG6000 PU	PP/PE/PP	PEG6000 PU	EC/EMC/DMC (1:1:1)	有		
实施例10 (二次电池9)	聚己内酯PU (5wt%)+ PVDF (95wt%)	PP/PE/PP	聚己内酯PU (5wt%)+ PVDF (95wt%)	EC/DEC/PC/VC (35:50:13:2)	无	87.6	
实施例11 (二次电池10)	聚己内酯PU (1wt%)+ PVDF (99wt%)	PP/PE/PP	聚己内酯PU (1wt%)+ PVDF (99wt%)	EC/DEC/PC/VC (35:50:13:2)	无	75.2	
实施例12 (二次电池11)	EO/PO-PU (5wt%)+ PVdF (95wt%)	PP/PE/PP		EC/DEC/PC/VC (35:50:13:2)	无	81.3	
对比例4 (二次电池12)	PVDF	PP/PE/PP	PVDF	EC/DEC/PC/VC (35:50:13:2)	无	60.8	

低温容量(%): (在-10℃下的放电容量)/(在25℃下的放电容量) × 100

容量比例(%): (在1.0 C时的放电容量)/(在0.2 C时的放电容量) × 100

实施例13

双电层电容器(1)

可极化电极的制造:

将85重量份的活性碳(MSP15, 由Kansai Netsukagaku股份有限公司生产的)、10重量份的乙炔黑、62.5重量份的在合成实施例1中制备的聚氨酯树脂溶液、和155重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮搅拌并混合, 产生糊状的可极化电极粘结剂组合物。用刮刀将该组合物涂覆到铝箔上, 以便产生当干燥时薄膜厚度为200 μm , 然后在80℃下干燥2小时形成可极化电极。

将隔膜基质(聚四氟乙烯)沉浸在电解质溶液中而形成隔膜, 而该电解质溶液是将1摩尔的四氟硼酸四乙铵作为导电盐溶解于1升碳酸亚丙酯中而制备的。将该隔膜放在一对上面制造的可极化电极之间, 接着, 该所得到的电容器组件充入该电解质溶液, 获得如图4所示的硬币式双电层电容器。

对实施例13的硬币式双电层电容器以1.5mA/cm²的恒定电流密度进行50次循环充电/放电试验, 其中在充电过程中上限电压设置为2.5V, 然后进行放电到终止电压为0V。完成充电/放电试验后, 硬币式双电层电容器显示出没有粘结剂组合物从可极化电极两者任一处损耗, 且没有活性碳层与集流器分开。

实施例14

双电层电容器(2)

除了使用实施例1制造的凝胶电解质薄膜作为隔膜以外, 按照与实施例13相同的方法制备如图4所示的硬币式双电层电容器。

对实施例14的硬币式双电层电容器以1.5mA/cm²的恒定电流密度进行50次循环充电/放电试验, 其中在充电过程中上限电压设置为2.5V, 然后进行放电到终止电压为0V。完成充电/放电试验后, 硬币式双电层电容器显示出没有粘结剂组合物从可极化电极两者任一处损耗, 且没有活性碳层与集流器分开。

对比例5

双电层电容器(3)

可极化电极的制造:

将85重量份的活性碳(MSP15, 由Kansai Netsukagaku股份有限公司生产的)、10重量份的乙炔黑、62.5重量份的在合成实施例2中制备的聚氨酯树脂溶液、和155重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮搅拌并混合, 产生糊状的可极化电极粘结剂组合物。用刮刀将该组合物涂覆到铝箔上, 以便产生当干燥时薄膜厚度为

200 μm ，然后在80℃下干燥2小时形成可极化电极。

将隔膜基质(聚四氟乙烯)沉浸在电解质溶液中而形成隔膜，而该电解质溶液是将1摩尔的四氟硼酸四乙铵作为导电盐溶解于1升碳酸亚丙酯中而制备的。将该隔膜放在一对上面制造的可极化电极之间，接着，该所得到的电容器组件充入该电解质溶液后，获得如图4所示的硬币式双电层电容器。

对对比例5的硬币式双电层电容器以1.5mA/cm²的恒定电流密度进行50次循环充电/放电试验，其中在充电过程中上限电压设置为2.5V，然后进行放电到终止电压为0V。完成充电/放电试验后，硬币式双电层电容器显示出大量的粘结剂组合物从可极化电极处损耗，且大量的活性碳层与集流器分开。

实施例15

双电层电容器(4)

活性碳电极的制造:

将90重量份的活性碳(MSP15，由Kansai Netsukagaku股份有限公司生产的)、5重量份的乙炔黑、3.125重量份的在合成实施例1中制备的聚氨酯树脂溶液、47.5重量份的溶液(10重量份的聚偏二氟乙烯溶解于90重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮中而成的溶液)和155重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮搅拌并混合，产生糊状的可极化电极粘结剂组合物。用刮刀将该组合物涂覆到铝箔上，以便产生当干燥时薄膜厚度为200 μm ，然后在80℃下干燥2小时形成可极化电极。

将隔膜基质(聚四氟乙烯)沉浸在电解质溶液中而形成隔膜，而该电解质溶液是将1摩尔的四氟硼酸四乙铵作为导电盐溶解于1升碳酸亚丙酯中而制备的。将该隔膜放在一对上面制造的可极化电极之间，接着，该所得到的电容器组件充入该电解质溶液，获得如图4所示的硬币式双电层电容器。

对实施例15的硬币式双电层电容器以1.5mA/cm²的恒定电流密度进行充电/放电试验，其中在充电过程中上限电压设置为2.5V，然后进行放电到终止电压为0V。在这种情况下，在25℃和-10℃下均进行放电。当在-10℃下放电时的放电容量(discharge energy)与当在25℃下放电时的放电容量的比例为80.2%。

对比例6

双电层电容器(5)

活性碳电极的制造:

将90重量份的活性碳(MSP15，由Kansai Netsukagaku股份有限公司生产

的)、5重量份的乙炔黑、50重量份的溶液(10重量份的聚偏二氟乙烯溶解在90重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮中而成的溶液)和155重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮搅拌并混合,产生糊状的可极化电极粘结剂组合物。用刮刀将该组合物涂覆到铝箔上,以便产生当干燥时薄膜厚度为200 μm,然后在80℃下干燥2小时形成可极化电极。

将隔膜基质(聚四氟乙烯)沉浸在电解质溶液中而形成隔膜,而该电解质溶液是将1摩尔的四氟硼酸四乙铵作为导电盐溶解于1升碳酸亚丙酯中而制备的。将该隔膜放在一对上面制造的可极化电极之间,接着,该所得到的电容器组件充入该电解质溶液,获得如图4所示的硬币式双电层电容器。

对对比例6的硬币式双电层电容器以1.5mA/cm²的恒定电流密度进行充电/放电试验,其中在充电过程中上限电压设置为2.5V,和进行放电到终止电压为0V。在这种情况下,在25℃和-10℃下均进行放电。当在-10℃下放电时的放电容量与当在25℃下放电时的放电容量的比例为71.4%。

上述实施例制备的各种各样双电层电容器的组成和性能概括在下面表3中。

表3

	正极粘合剂	隔膜	负极粘合剂	电解质	粘合剂组合物的损耗和电极的分离	低温性能(%)
实施例13(双电层电容器1)	聚己内酯PU	PTFE	聚己内酯PU	PC	无	
实施例14(双电层电容器2)	聚己内酯PU	聚己内酯PU 电解质薄膜	聚己内酯PU	PC	无	
实施例15(双电层电容器3)	聚己内酯 PU(5wt%)+ PVDF(95wt%)	PTFE	聚己内酯 PU(5wt%)+ PVDF(95wt%)	PC	无	80.2
对比例5(双电层电容器4)	PEG6000 PU	PTFE	PEG6000 PU	PC	有	
对比例6(双电层电容器5)	PVDF	PTFE	PVDF	PC	无	71.4

低温性能(%): (在-10℃时的放电量)/(在25℃时的放电量) × 100

如上述实施例所证明, 本发明提供含有热塑性树脂的电极粘结剂组合物, 其具有许多优良性能。例如, 组合物中的树脂与活性材料或活性碳的粘结力好, 在组合物中可以使用较少的粘结剂; 该组合物当用电解质溶液使之溶胀时的离子导电率高, 因此能降低非水电解质电池和双电层电容器中的内阻; 且该组合物与集流器表面的粘合性好, 能够形成足够柔韧性的活性材料(活性碳)层。

本发明也提供广泛适用作隔膜的离子导电组合物, 因为它们在室温和低温下的离子导电率高, 因此可以降低电池或电容器内的内阻, 以及还因为它们具有高的耐热稳定性和优良的可成形性, 且在高温下可以热处理。

因此, 上述电极粘结剂组合物和/或离子导电组合物可用于制造高性能的非水电解质电池和双电层电容器, 其不会从电极处遭受任何粘合剂组合物的损耗, 不会使活性物质(或活性碳)层与集流器分开, 或在装配中和当重复充电和放电过程中产生裂纹, 而且其具有优良的放电负载特性。

图1

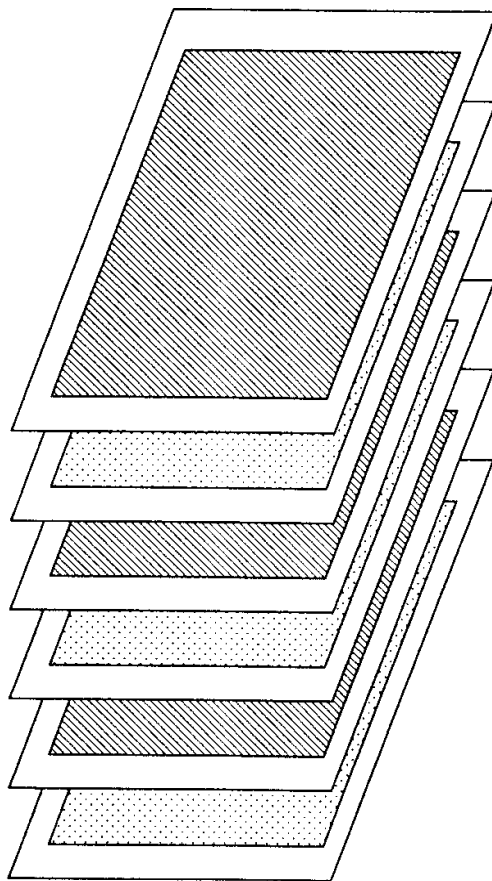


图2

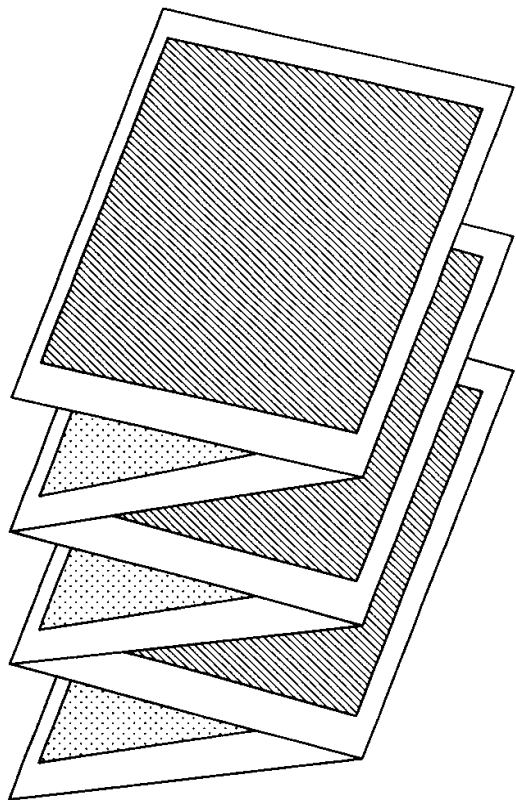


图3

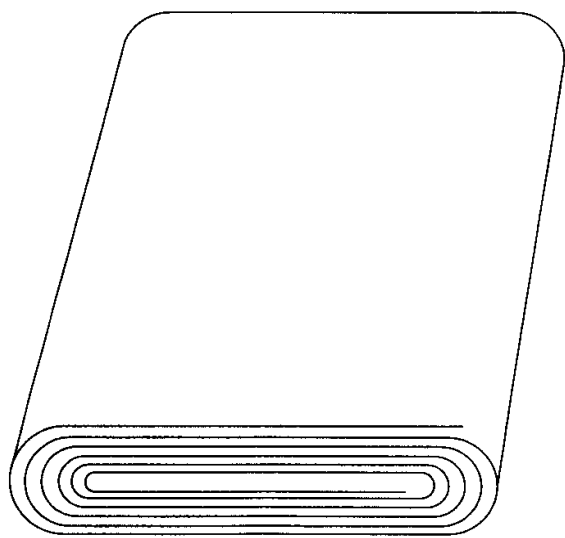


图4

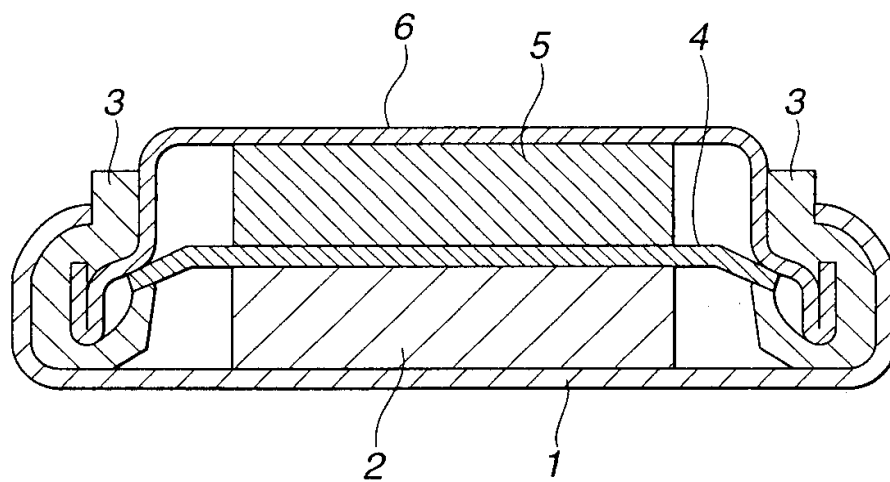


图5

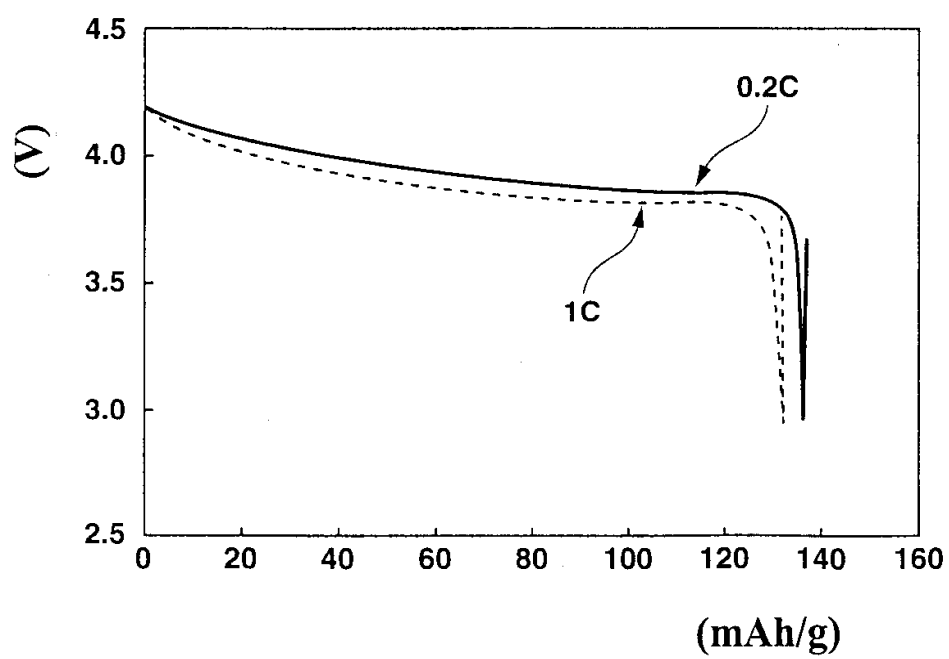


图6

