

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01G 9/058 (2006.01)

H01M 10/00 (2006.01)

H01G 9/048 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03121579.3

[45] 授权公告日 2008 年 9 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100418169C

[22] 申请日 2003.3.31 [21] 申请号 03121579.3

[30] 优先权

[32] 2002.3.29 [33] JP [31] 93934/2002

[73] 专利权人 TDK 株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 高桥哲哉 小须田敦子 饭岛忠良

[56] 参考文献

US6322599B1 2001.11.27

US4862328A 1989.8.29

US6352797B1 2002.3.5

审查员 张颖

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 于静 李峥

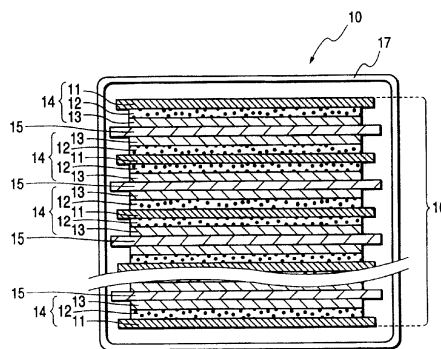
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 1 页

[54] 发明名称

电化学组件及其制造方法

[57] 摘要

一种包括一个叠一个堆在一起且相邻两个之间插有隔离层的电极的电化学组件。电极包括一个集流器和一个通过粘合树脂层而层压在集流器上的电极层。电极层含有活性物质、导电助剂和粘结树脂。活性物质或导电助剂至少有一部分穿透粘合树脂层与集流器建立起电连接。



1. 一种电化学组件，它包括一个叠一个堆在一起且相邻两个之间插有隔离层的电极，每个电极都具有一个集流器和一个通过粘合树脂层而层压在集流器上的电极层，

其中所述电极层含有活性物质、导电助剂和粘结树脂，并且

所述活性物质或所述导电助剂至少有一部分穿透所述粘合树脂层与所述集流器建立起电连接。

2. 根据权利要求1所述的电化学组件，其中所述粘合树脂层厚度不超过所述活性物质的粒径的一半。

3. 根据权利要求1所述的电化学组件，其中所述粘合树脂层厚度不超过所述导电助剂的粒径的一半。

4. 根据权利要求1所述的电化学组件，其中所述粘合树脂层厚度在0.02到1 $\mu\text{m}$ 的范围之内。

5. 根据权利要求1所述的电化学组件，其中所述粘合树脂层包含一种含氟树脂。

6. 根据权利要求1所述的电化学组件，其中所述电极层通过涂装方法形成在所述粘合树脂层表面上。

7. 根据权利要求1所述的电化学组件，其中所述粘结树脂与所述粘合树脂层的材料种类相同。

8. 根据权利要求1所述的电化学组件，其是一种双电层电容器。

9. 根据权利要求1所述的电化学组件，其是一种二次电池。

10. 一种制造电化学组件的方法，这种电化学组件由一个叠一个堆在一起且相邻两个之间插有隔离层的电极组成，每个电极都具有一个集流器和一个通过粘合树脂层而层压在集流器上的电极层，该方法包含以下步骤：

在集流器表面形成粘合树脂层；

在粘合树脂层表面形成含有活性物质、导电助剂和粘结树脂的电极层；

以及

对所述电极层进行轧制,以使所述活性物质或所述导电助剂至少有一部分穿透所述粘合树脂层与所述集流器建立起电连接。

11. 根据权利要求10所述的制造方法,其中所述轧制步骤是用研光辊法以500到2000kg·f/cm的线压力进行。

## 电化学组件及其制造方法

### 技术领域

本发明涉及一种电化学组件以及一种制造电化学组件的方法。

### 背景技术

随着电子设备的发展和普及，研究越来越集中在二次（或可再充电）电池，如具有能够长时间连续工作的高电容量的锂离子电池，以及如双电层电容器的电化学组件上。这种电化学组件具有一种由一个叠一个并在中间插有电解隔离层的电极组成的结构。电极由表面上形成了一层含有活性物质电极层的集流器组成。电解隔离层由充满了电解液的隔离物组成。

在双电层电容器中，使用铝、镍、铜或不锈钢等金属箔，或导电树脂作为集流器材料。通常使用具有很大比表面积的活性炭作为活性物质。通过在集流器表面上直接形成电极层来制成电极。例如在日本专利申请公开号 No. 4-162510 和日本专利申请公开号 No. 8-55761 中公开了一种双电层电容器，其中就通过在集流器表面上直接涂敷电极涂液再把它烘干而形成了电极层，电极涂液是通过把活性物质和导电辅助材料与溶有粘结树脂的溶剂进行混合而形成的浆状物。

在使用上面提及的金属箔的集流器中，金属箔与电极层之间的粘合性有问题，它有时会引起内阻的增加或电极层从集流器上脱离，于是在反复充放电时循环特性就会变差。尤其是用铝箔制造的集流器，会显著引起与电极层的粘合性不足的问题。

此外，当电极层是通过在集流层上直接涂敷电极涂液而形成的时，为提高电极层对集流器的粘合性，必须增加粘结树脂的用量。这会不可避免地导致能量密度的降低。

另一方面，已知有双电层电容器，其电极层和集流器是通过在它们间提供一个粘合树脂层而相互粘合在一起的，而不是在集流器层上直接形成电

极层。用粘结树脂来粘合电极层和集流器，能提高电极层和集流器的粘合性。例如在日本专利申请公开号 No. 6-53079 中公开了一种双电层电容器，其中预先制好的电极层就是用一种导电粘合树脂与也作为外包装材料的集流器粘合在一起的。另外，在日本专利申请公开号 No. 2000-252175 中公开了一种双电层电容器，它是通过在电极层和集流器之间提供一种在加热情况下表现流体性质的物质，加压条件下加热，然后再冷却来粘合电极层和集流器而形成的。在此双电层电容器中，电极是通过向集流器上涂敷一种用粉末、有孔或多孔聚乙烯或此类物质制成的粘合树脂，再层压电极层而制成的。然后，将如此制成的众多电极通过在相邻两个之间插有隔离层一个叠一个地堆在一起，并在用增压夹加压的条件下从电极的两端加热。电极在此状态保持一段时间之后冷却到室温。从而，电极层与集流器互相粘合在一起。

然而，在用粘合树脂来粘合电极和集流器的情况下，由于粘合树脂的使用，不可避免地产生了由于粘合树脂层的厚度的存在而引起的能量密度降低的问题。另外，如果粘合层使用的材料是一种绝缘物质，考虑到内阻的增加，必须只在集流器表面有限的面积上形成粘合树脂层，因此很难提供足够的粘合性。

另一方面，在双电层电容器是通过提供一种在加热时呈流体性质的粘合树脂，把它在加压条件下加热然后再冷却而制成的情况下，需要复杂的制造设备和包括在加压条件下加热和冷却的复杂制造工艺。

上述的电极层和集流器粘合性不足的问题，不仅存在于双电层电容器中，在电化学组件例如具有通过中间的隔离层堆在一起的电极的结构二次电池中也存在。所以，在具有此种结构的电化学组件中，当为确保电极层与集流器的粘合性而加入粘合树脂层时，这会出现如内阻升高和能量密度变差问题。

## 发明内容

因此，本发明的一个目的就是提供电化学组件例如双电层电容器和二次电池，在保证电极层与集流器的粘合性的同时，提高循环特性和降低内阻，

并且不需要复杂的制造工艺。

根据本发明的一个方面的电学组件包括相邻两个之间插有隔离层一个叠一个的电极，其中每个电极都具有集流器和通过粘结层而层压在集流器上的电极层，电极层含有活性物质、导电助剂和粘结树脂，并且导电助剂或活性物质至少有一部分穿透粘合树脂层，和集流器建立起电连接。

在此电学组件中，优选粘合树脂层的厚度不大于活性物质的粒径的一半。

而且优选粘合树脂层的厚度不大于活性物质的粒径的一半。

在根据本发明所述的电学组件中，优选粘合树脂层的厚度在 0.02 到 1 $\mu\text{m}$  的范围内。

在根据本发明所述的电学组件中，优选粘合树脂层包括含氟树脂。

在根据本发明所述的电学组件中，优选电极层通过涂敷的方法形成在粘合树脂层的一个表面上。

在根据本发明所述的电学组件中，优选粘结树脂的材料跟所述粘合树脂层的材料类型相同。

根据本发明所述的电学组件包括，例如双电层电容器和二次电池。

根据本发明的另一方面，还提供了一种制造电学组件的方法，这种电学组件包括一个叠一个且相邻两个电极之间有隔离层的电极，其中每一个电极都具有集流器和通过粘合层而层压在集流器上的电极层，此方法包括一个在集流器一个表面上形成粘合树脂层的步骤，和在粘合树脂层一个表面上形成含有活性物质、导电助剂和粘结树脂的电极层的步骤。

在根据本发明所述的上述方法中，优选在形成电极层这一步骤之后，增加一个轧制电极的步骤。

优选轧制步骤使用研光辊以 500-2000 $\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}$  的线压力来进行。

## 附图简述

图 1 显示的是一个作为本发明实施例的双电层电容器的截面图。

图 2 显示的是一个作为本发明实施例的双电层电容器的电极的一部分的截面图。

## 具体实施方式

下面将对作为根据本发明所述的电化学组件的实施例的双电层电容器和根据本发明所述的制造电化学组件的方法进行描述。

图 1 显示的是作为一个本发明实施例的双电层电容器的截面图。根据本实施例的双电层电容器由包含在外包装 17 内的电极装置 16 组成。电极装置 16 由一个叠一个且每两个相邻电极 14 之间插有隔离层 15 的电极 14 组成。每个电极都由上面有用中间的粘合树脂层 11 形成的电极层 13 的集流器 11 组成。图 2 显示的是一个作为本实施例所述的双电层电容器的组元的电极的一部分的截面图。电极 24 包括集流器 21 和通过中间的粘合树脂层 22 形成在集流器上面的电极层 23。电极层包含活性物质 231、导电助剂 232 和粘结树脂 233。尽管粘合树脂层是绝缘性层，它却含有在形成粘合树脂层 22 或电极层 24 时产生的小缺陷。因此，活性物质 231 或导电助剂 232 至少有一部分要穿透粘合树脂层 22，从而在电极层 23 和集流器 21 之间建立起电连接。另外，在电极层形成之后，要对电极进行轧制处理，以进一步保证电极层与集流器之间的电连接。结果，有可能降低内阻并保证电极层与集流器之间的粘合性。

优选粘合树脂层的厚度等于或小于活性物质的粒径的一半。粘合树脂层的这个厚度范围使得活性物质可以有效地穿透粘合树脂层。由此，就可以在电极层和集流器之间建立起电连接。当粘合树脂层的厚度超出上述范围时，活性物质很难穿透粘合树脂层，就会造成内阻的升高。与上面相关，所提到的“活性物质的粒径”一词在此是指当活性物质呈颗粒状时，活性物质颗粒的平均直径。然而在活性物质呈纤维状时，它指的是活性物质纤维的平均直径和平均长度中较大的一个。当活性物质呈其它形状例如针状或扁平状时，“活性物质的粒径”一词指的是最大直径的平均值。

此外，优选粘合树脂层的厚度等于或小于导电助剂的粒径的一半。在此发明中，电极层和连接材料之间的电连接可以通过把包含在电极层中的活性物质或导电助剂的至少一部分穿透粘合树脂层来建立。在导电助剂的粒径大于活性物质的粒径的情况下，上述粘合树脂层的厚度范围就使得导电

助剂可以有效地穿透粘合树脂层。由此，就可在电极层和集流器之间建立起电连接。当粘合树脂层的厚度超出上述范围时，导电助剂很难穿透粘合树脂层，就会造成内阻升高。与上面相关，短语“导电助剂的粒径”在本文中当导电助剂呈颗粒状时，是指导电助剂颗粒的平均直径。当导电助剂呈其它形状时，“活性物质的粒径”指的是最大直径的平均值。

优选粘合树脂层的厚度在  $0.02\mu\text{m}$  到  $1\mu\text{m}$  的范围内。如果粘合树脂层的厚度在此范围内，就可以实现电极层与集流器之间的高度粘合性。此外，粘合树脂层的范围使得活性物质或导电助剂可以有效地穿透粘合树脂层，因此可以保证电极层与集流器之间的电连接。从而，可以得到低的内阻。当粘合树脂层的厚度大于上述范围的上限时，活性物质难以穿透粘合树脂层，会造成内阻的升高。另一方面，当粘合树脂层的厚度低于上述范围的下限时，粘合性会很差。

电化学组件的粘合树脂层的厚度和活性物质的粒径，可以通过借助电子显微镜等观察成品组件的一个电极的横截面来检查。此外，通过这种观察，可以轻易区分根据本发明所述的电化学组件和常规的电化学组件，因为可以观察到一种活性物质和导电助剂穿透粘合树脂层从而与集流器相接触的结构。

粘合树脂层可以由不同的树脂来制造。但是优选含氟的树脂如聚偏二氟乙烯 (PVDF) 或氟橡胶来制造粘合树脂层，这是考虑到它们与集流器的高粘合性和它们对电解质的耐抗能力。

根据本实施例的制造电化学组件的方法包括一个在集流器表面形成粘合树脂层的步骤。粘合树脂层是通过把粘合树脂溶解在一种溶剂里制成粘合树脂涂液并把它涂敷在集流器上而形成的。优选溶剂是粘合树脂的良溶剂。使用的粘合树脂良溶剂，能得到粘合树脂分布均匀的粘结树脂涂液。

集流器可以由铝、镍、铜或不锈钢箔片或导电树脂制成。

涂敷方法可以是金属掩模印刷法、静电涂装法、浸涂法、喷镀法、滚涂法、刮涂法、照相凹板涂敷法、丝网印刷法等。

电极层形成在集流器表面上，之间夹有粘合树脂层。电极层由活性物质、导电助剂以及用于粘全它们的粘结树脂组成。



电极层的组分材料可以从已知的材料中选择。活性物质可以是碳质材料。由于活性碳具有很大的比表面积，所以特别优选使用活性碳。按环境要求而加入的导电助剂可以是碳质材料如石墨、炭黑和碳纤维，或者是金属材料如镍、铝、铜或银。由于石墨和炭黑的化学稳定性，特别优选使用石墨和炭黑。对于粘结树脂的材料没有特殊要求，它可以是任何树脂，只要它不会在电解液中轻易溶化或发生反应而改变性质即可。然而尤其优选使用与粘合树脂层相同类型的材料。当粘结树脂的材料与粘合树脂层的材料类型相同时，电极层与粘合树脂层的粘合性可以得到提高。

制造本实施例的电化学组件的方法包括一个通过涂装的方法在粘合树脂层表面上形成含有活性物质、导电助剂和粘结树脂的电极层的步骤。

在形成电极层的过程中，首先通过把活性物质、按环境要求而加入的导电助剂以及粘结树脂与溶剂进行混合制备出电极涂液。接着，电极涂液涂敷到已经形成在集流器上的粘合树脂层的表面，然后再烘干。通过上述步骤，就制得了中间通过粘合树脂层把电极层与集流器粘合在一起的电极。

用于电极涂液的溶剂包括对粘合树脂层材料溶解能力为 50%到 100%的弱溶剂，优选 90%到 100%。通过使用这种溶剂，粘合层就不会溶解于电极涂液中，且在涂液烘干之后，可以保证电极层与集流器的粘合性。

用于电极涂液的溶剂优选具有较高的沸点。这是因为低沸点的溶剂在搅拌时会蒸发，因此其可操作性不强。

对于电极涂料的涂敷方法没有特殊要求，并且对于粘合树脂层也可以使用各种不同涂装方法。

在形成电极层之后，优选对电极进行轧制。轧制可以在室温也可在加热条件下进行。轧制可以使用平板轧压法或研光辊技术。通过增加一个轧制步骤，电极层中包含的活性物质和导电助剂可以有效地穿透粘合树脂层，接触到集流器。

优选轧制步骤使用研光辊法，线压力为 500-2000kg·f/cm。在研光辊法中，电极被插入到一对光滑的辊子之间，并在上面施加一定的线压力。通过应用研光辊法以上述范围内的线压力进行轧制，活性物质和导电助剂穿透粘合树脂层，确实与集流器相接触，这样就建立起了足够的电连接。

如果线压力低于上述范围的下限，活性物质和导电助剂的导电性不足，会造成内阻的增加。另一方面，如果线压力高于上述范围的上限，电极容易被损坏。

依上述方法制得的电极被冲压成一定的形状，如此制得的多个电极每相邻两个电极之间插一隔离层，一个叠一个堆在一起，就制成了电极装置。这些电极可以中间夹一个隔离层轧成凝胶卷状，形成电极装置。

隔离层可以是一种多孔膜。特别地，它可以是由层压膜或聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯或者一种由纤维素、聚酯或聚丙烯等制成的纤维状非织纤维混合而成的单向或双向膜。

电极装置装在一个外包装内，然后电极装置内被注入电解质。向电极装置内注入电解质的步骤可以在把电极装置放入外包装之前进行。

对于外包装的形状没有特殊要求，外包装的材料可以是金属例如铁或铝，且外包装的形状可以是罐形、圆柱形或方形。

电解质可以是水溶性的电解质如硫酸或通过把盐溶解在非水溶剂中形成的非水溶性电解质。这些盐可以是 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$ 、或 $(C_2H_5)_4PBF_4$ 等，或这些盐中任意几个的混合物。非水溶剂可以是碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、 $\gamma$ -丁内酯、乙腈、二甲基甲酰胺、1,2-二甲氧基乙烷或环丁砜，或者这些非水溶剂中任何几种的混合物。

### 锂二次电池

根据本实施例所述的电学组件可以是锂二次电池。以下将对这种锂二次电池进行描述。

组成根据这个实施例所述的锂二次电池正负极的电极是通过其间的粘合树脂层分别形成了一个正极层和一个负极层的电极集流器组成的。

粘合树脂层可以用跟上述双电层电容器相同的材料和方法形成。

作为负电极中的活性物质可以用碳质材料、锂金属、锂合金或氧化物。适于作负电极活性物质的碳质材料可以选自，例如中炭(mesocarbon)微珠(MCMB)、天然或人工石墨、树脂煅烧碳材料、碳纤维等。用作负电极的集流器的材料可以是铜、镍等。

作为正电极中的活性物质可用能插入或脱出锂离子的金属氧化物。适合

做正电极活性物质的金属氧化物优选含锂的金属氧化物，如  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  等。正电极的集流器可以是铝等。

导电助剂材料可以用石墨、炭黑或碳纤维，或者也可选择使用由镍、铜、铝、银等制成的细金属颗粒。其中，由于其化学稳定性，特别优选石墨和炭黑。

正负电极可以使用与制造上述双电层电容器同样的工艺来制造。因此，首先在集流器上形成一个粘合树脂层。粘合树脂层可以使用各种不同涂装方法来形成。另一方面，通过把活性物质、按环境要求而加入的导电助剂和粘结树脂与一种溶剂混合制备出电极涂液。电极涂液被涂敷到已经形成在集流部分上的粘合树脂层上，然后烘干。如此制成了中间用粘合树脂层把电极层与集流器粘合在一起的电极。

在电极层形成之后，优选对电极进行轧制。轧制可以用平板轧压法或研光辊技术来进行。

优选使用研光辊法来进行轧制，线压力为 500 到  $2000\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}$ 。通过应用研光辊法以在上述范围内的线压力进行轧制，活性物质或导电助剂穿透粘合树脂层，确实与集流器相接触，从而建立起了足够的电连接。如果线压力低于上述范围的下限，活性物质与导电助剂的导电性不足，这会造成内阻的增加。另一方面，如果线压力高于上述范围的上限，电极容易被损坏。

以上述方法制成的正电极和负电极，相邻两个之间插有隔离层，一个叠一个地堆积或轧制在一起，从而制成电极装置。隔离层可使用与上述双电层电容器的相同的材料制造。但是，优选使用一种具有所谓的关闭功能的隔离层，在电极短路时，可以利用产生的热量停止锂离子的传导。

接着把电极装置放入外包装内，然后向电极装置内注入电解质。

对电解质的溶剂没有特殊要求，只要它能跟盐相容。对于锂电池的情况，电解质使用即使在施加高压电下也不会分解的极性非水溶性溶剂。这种溶剂的例子有碳酸酯如碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯，环醚如四氢呋喃（THF）和 2-甲基四氢呋喃，环醚如 1,3-二氧戊环和 4-甲基二氧戊环，内酯如  $\gamma$ -丁内酯，

和环丁砜。此外还可以使用 3-甲基环丁砜、二甲氧基乙烷和乙基二甘醇二甲醚。

电解质盐可以使用锂盐如  $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$  或  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 。

### 实施例

下面在具体实施例的基础上对本发明进行详述。

接下来，将以依照本发明所制造的双电层电容器形式的实施例进行描述。

#### 实施例 1

##### (粘合树脂层的形成)

把一种氟橡胶 (Dupon 生产的 Viton-GF) 粘合树脂溶入一种甲基乙基酮 (MEK: 沸点 =  $80^\circ\text{C}$ ) 溶剂中, 比例为重量比 Viton-GF/MEK=5/95, 制备出树脂涂液。甲基乙基酮溶剂是作粘合树脂的氟橡胶的良溶剂。由此制成的树脂涂液被涂敷到用作集流器的厚度为  $20\mu\text{m}$  的铝箔的整个表面, 从而形成粘合树脂层。在溶剂蒸发之后粘合树脂层的厚度约  $0.08\mu\text{m}$ 。

##### (电极的形成)

活性物质使用活性碳纤维, 它的比表面积约为  $1000\text{m}^2/\text{g}$ , 直径为  $10\mu\text{m}$ , 长度约  $30\mu\text{m}$ 。根据粒径的定义, 由于长度大于直径, 此活性物质的粒径为  $30\mu\text{m}$ 。通过把用作活性物质的活性碳纤维、用作导电助剂的乙炔黑、用作粘结树脂的氟橡胶 (Dupon 生产的 Viton-GF) 和用作溶剂的 N-甲基吡咯烷酮 (以下称作 NMP: 沸点 =  $204^\circ\text{C}$ ) 以重量比: 活性碳纤维/乙炔黑/Viton-GF/NMP=84/6/10/120 的比例进行混合, 制备成电极涂液。NMP 溶剂是氟橡胶即粘结树脂和粘合树脂的不良溶剂。

然后, 电极涂液被涂敷到形成在集流器表面的粘合树脂层上, 之后, 溶剂被蒸发掉, 从而制成电极层。这样, 就制成用中间插有的树脂层把电极层与集流器粘合在一起的电极薄片。

电极薄片用研光辊法, 在室温下以  $700\text{kg}\cdot\text{f}/\text{cm}$  的线压力进行轧制。并且用冲床冲压成一定的尺寸, 从而制成电极。

通过把如此制得的电极每两个之间插入隔离层堆集在一起就制成了电

极装置。正电极和负电极的结构相同。所用隔离层是厚度为  $30\mu\text{m}$ ，透气度为 80 到 150 秒/100 立方厘米的无纺纤维（NIPPON KODOSHI 公司制造的 TF4030）。

#### （电解质的制备）

以 1 摩尔/升的比例把用作盐的四乙基铵盐（ $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ ）溶入到作溶剂的碳酸亚丙酯（PC）中，制备成电解质。

把上述的电极装置放置在铝质层压膜制成的外包装内，然后电极装置内被注入电解质，外包装被密封起来。从而实施例 1 的双电层电容器就制成了。此双电层电容器的设计电容为 3F。

对实施例 1 的双电层电容器所用的电极进行了划格法粘合试验（JIS K 5400），以评价电极层与集流器的粘合性。在此，划格法粘合试验的结果是这样来评价的，当（剩余的样品数）/（测试的样品数）的比值等于或大于 80% 时，此实施例为“可用”，当此比值等于或大于 90% 时，此实施例为“优”。这些标准也适用于下面的后续实施例。

此外，测量了实施例 1 的双电层电容器在 1kHz 时的阻抗来作为内阻。当阻抗等于或小于  $5\Omega$  时，实施例被评为“可用”，当阻抗等于或小于  $1\Omega$  时，实施例被评为“优”。这些标准也适用于后续实施例。

而且，为了评价实施例的循环特性，在 0 到 2.5V 之间，以 30mA 的恒定电流充放电 100 次，然后测量电容以测定电容的改变。当电容的改变等于或小于 10% 时，实施例被评为“可用”，当电容的改变等于或小于 5% 时，实施例被评为“优”。这些标准也适用于后续实施例。

上述测试和测量的结果如表 1 所示。

表 1

实施例 1			评价
粘合树脂层	材料	氟橡胶	
	层厚 ( $\mu\text{m}$ )	0.08	
轧制条件	研光辊的线压力 $\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}$	700	
粘合性评定	划格法粘合试验 (剩余样品)/(试验样品)	100/100	优
内阻评定	阻抗 ( $\Omega$ )	0.43	优
循环特性评定	第一次循环时的电容 (F)	3	
	第 100 次循环时的电容 (F)	3	
	电容改变的比率%	0	优

从表 1 所示划格法粘合试验的结果可以看出, 实施例 1 中的电极层和集流器的粘合性为优或高。由于粘合性很高, 实施例 1 既使经过一百次充放电循环, 仍可以保持它的电容。换句话说, 它具有优良的循环特性。

#### 实施例 2

实施例 2 的双电层电容器的制造过程除了轧制时研光辊的线压力调整为  $1400\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}$  外, 基本上跟实施例 1 的制造过程相同。对实施例 2 也做了与实施例 1 相同的测试评价。测试结果如表 2 所示。

表 2

实施例 2			评价
粘合树脂层	粘合树脂层	氟橡胶	
	层厚 ( $\mu\text{m}$ )	0.08	
轧制条件	研光辊的线压力 $\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}$	1400	
粘合性评定	划格法粘合试验 (剩余样品)/(试验样品)	100/100	优
内阻评定	阻抗 ( $\Omega$ )	0.27	优
循环特性评定	第一次循环时的电容 (F)	3.1	
	第 100 次循环时的电容 (F)	3.1	
	电容改变的比率%	0	优

从表 2 所示划格法粘合试验的结果可以看出, 实施例 2 中的电极层和集流器的粘合性为优或高, 因此实施例 2 具有优良的循环特性。由于实施例 2 的电极曾以  $1400\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}$  的线压力进行轧制, 实施例 2 的阻抗比实施例 1 的阻抗要低。认为其原因是, 由于轧制的线压力相对较高, 使得活性物质或导电助剂与集流器确实相接触, 实现了电极层与集流器之间的有效电连接。

### 实施例 3

实施例 3 的双电层电容器的制造过程除了省略了轧制步骤外, 基本上跟实施例 1 的制造过程相同。对实施例 3 也做了与实施例 1 相同的测试评价。测试结果如表 3 所示。

表 3

实施例 3			评价
粘合树脂层	粘合树脂层	氟橡胶	
	层厚 ( $\mu\text{m}$ )	0.08	
轧制条件	研光辊的线压力 $\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}$	-	
粘合性评定	划格法粘合试验 (剩余样品)/(试验样品)	100/100	优
内阻评定	阻抗 ( $\Omega$ )	0.56	优
循环特性评定	第一次循环时的电容 (F)	3	
	第 100 次循环时的电容 (F)	3	
	电容改变的比率%	0	优

从表 3 所示划格法粘合试验的结果可以看出, 实施例 3 中的电极层和集流器的粘合性为优或高, 因此实施例 3 具有优良的循环特性。由于实施例 3 的电极没有经过轧制, 实施例 3 的阻抗比实施例 1 的阻抗要高。比较而言, 很明显, 实施例 3 中的活性物质或导电助剂穿过了粘合树脂层中的缺陷, 尽管没有进行轧制步骤, 电极层与集流器之间仍然建立了电连接。

### 实施例 4

实施例 4 的双电层电容器的制造过程除了形成的粘合树脂层的厚度为  $1.5\mu\text{m}$  外，基本上跟实施例 1 的制造过程相同。对实施例 4 也做了与实施例 1 相同的测试评价。测试结果如表 4 所示。

表 4

实施例 4			评价
粘合树脂层	粘合树脂层	氟橡胶	
	层厚 ( $\mu\text{m}$ )	1.5	
轧制条件	研光辊的线压力 $\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}$	700	
粘合性评定	划格法粘合试验 (剩余样品)/(试验样品)	100/100	优
内阻评定	阻抗 ( $\Omega$ )	1.64	可用
循环特性评定	第一次循环时的电容 (F)	3	
	第 100 次循环时的电容 (F)	3	
	电容改变的比率%	0	优

从表 4 所示划格法粘合试验的结果可以看出，实施例 4 中的电极层和集流器的粘合性为优或高，因此实施例 4 具有优良的循环特性。由于粘合树脂层很厚，实施例 4 的阻抗要高于  $1\Omega$  这个优秀阻抗的标准。不过阻抗小于  $5\Omega$ ，即仍在可用的范围之内。

#### 实施例 5

实施例 5 的双电层电容器的制造过程除了形成的粘合树脂层的厚度为  $10\mu\text{m}$  外，基本上跟实施例 1 的制造过程相同。对实施例 5 也做了与实施例 1 相同的测试评价。测试结果如表 5 所示。

从表 5 所示划格法粘合试验的结果可以看出，实施例 5 中的电极层和集流器的粘合性为优或高，因此实施例 5 具有优良的循环特性。上面提到，粘合树脂层的厚度为  $10\mu\text{m}$ ，它比  $30\mu\text{m}$  的粒径的一半要小，因此实施例 5 仍被确定为可用，尽管其阻抗相对较高。



表 5

实施例 5			评价
粘合树脂层	粘合树脂层	氟橡胶	
	层厚 ( $\mu\text{m}$ )	10	
轧制条件	研光辊的线压力 $\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}$	700	
粘合性评定	划格法粘合试验 (剩余样品)/(试验样品)	100/100	优
内阻评定	阻抗 ( $\Omega$ )	2.78	可用
循环特性评定	第一次循环时的电容 (F)	2.9	
	第 100 次循环时的电容 (F)	2.9	
	电容改变的比率%	0	优

## 实施例 6

实施例 6 的双电层电容器的制造过程除了形成的粘合树脂层的厚度为  $20\mu\text{m}$  外,基本上跟实施例 1 的制造过程相同。对实施例 6 也做了与实施例 1 相同的测试评价。测试结果如表 6 所示。

表 6

实施例 6			评价
粘合树脂层	粘合树脂层	氟橡胶	
	层厚 ( $\mu\text{m}$ )	20	
轧制条件	研光辊的线压力 $\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}$	700	
粘合性评定	划格法粘合试验 (剩余样品)/(试验样品)	100/100	优
内阻评定	阻抗 ( $\Omega$ )	4.85	可用
循环特性评定	第一次循环时的电容 (F)	2.8	
	第 100 次循环时的电容 (F)	2.8	
	电容改变的比率%	0	优

从表 6 所示划格法粘合试验的结果可以看出,实施例 6 中的电极层和集

流器的粘合性为优或高,因此实施例6具有优良的循环特性。上面提到,粘合树脂层的厚度为 $20\mu\text{m}$ ,它比 $30\mu\text{m}$ 的粒径的一半要大,因此实施例6具有高的阻抗,尽管它在小于 $5\Omega$ 的可用范围之内。。

### 实施例7

实施例7的双电层电容器的制造过程除了形成的粘合树脂层的厚度为 $20\mu\text{m}$ 且轧制时研光辊的线压力调整为 $1400\text{kg}\cdot\text{f}/\text{cm}$ 外,基本上跟实施例1的制造过程相同。对实施例7也做了与实施例1相同的测试评价。测试结果如表7所示。

表7

实施例7			评价
粘合树脂层	粘合树脂层	氟橡胶	
	层厚 ( $\mu\text{m}$ )	20	
轧制条件	研光辊的线压力 $\text{kg}\cdot\text{f}/\text{cm}$	1400	
粘合性评定	划格法粘合试验 (剩余样品)/(试验样品)	100/100	优
内阻评定	阻抗 ( $\Omega$ )	0.95	优
循环特性评定	第一次循环时的电容 (F)	3	
	第100次循环时的电容 (F)	3	
	电容改变的比率%	0	优

从表7所示划格法粘合试验的结果可以看出,实施例7中的电极层和集流器的粘合性为优或高,因此实施例7具有优良的循环特性。上面提到,粘合树脂层的厚度为 $20\mu\text{m}$ ,它比 $30\mu\text{m}$ 的粒径的一半要大。但是,由于轧制时线压力为 $1400\text{kg}\cdot\text{f}/\text{cm}$ ,使得其阻抗小于 $1\Omega$ ,为优。

按照上边所述,就算粘合树脂层很厚,通过调整轧制的线压力到适当的条件,仍然可能使活性物质或导电助剂穿透粘合树脂层,在电极层与集流器之间建立起电连接,从而减小阻抗。

### 实施例8

实施例 8 的双电层电容器的制造过程除了粘合树脂层的材料使用 PVDF 外,基本上跟实施例 1 的制造过程相同。

在制作粘合树脂层时,首先把作粘结树脂的 PVDF 溶解到 PVDF 的一种良溶剂 N-甲基吡咯烷酮,重量比为 PVDF/NMP=5/95,制备出树脂涂液,然后用条涂机把树脂涂液涂敷到集流器表面,从而形成粘合树脂层。在溶剂蒸发之后粘合树脂层的厚度为约 0.08 $\mu\text{m}$ 。此实施例所用电极涂液与实施例 1 相同。此电极涂液中的溶剂 NMP 是粘结树脂 PVDF 的良溶剂。

对实施例 8 也做了与实施例 1 相同的测试评价。测试结果如表 8 所示。

表 8

实施例 8			评价
粘合树脂层	粘合树脂层	PVDF	
	层厚 ( $\mu\text{m}$ )	0.08	
轧制条件	研光辊的线压力 kg · f/cm	700	
粘合性评定	划格法粘合试验 (剩余样品)/(试验样品)	85/100	可用
内阻评定	阻抗 ( $\Omega$ )	0.48	优
循环特性评定	第一次循环时的电容 (F)	3	
	第 100 次循环时的电容 (F)	2.8	
	电容改变的比率%	6.7	可用

从表 8 所示划格法粘合试验的结果可以看出,具有 PVDF 制成的粘合树脂层的实施例 8 跟用氟橡胶来制造粘合树脂层的其它实施例相比,其粘合性要低。由于电极层与铝制集流器的粘合性相对较低,在经过 100 次充放电循环之后,其电容降低,因此它的循环特性相对较差。但是电容的改变或降低小于 10%,所以它仍被视为可用。

#### 对照例 1

对照例 1 的双电层电容器的制造过程基本上跟实施例 1 的制造过程相同,只不过电极层直接形成在集流器上,没有粘结树脂插入层,而且也没有对电极进行轧制。对对照例 1 也做了与实施例 1 相同的测试评价。测试

结果如表 9 所示。

表 9

对照例 1			评价
粘合树脂层	粘合树脂层	-	
	层厚 ( $\mu\text{m}$ )	-	
轧制条件	研光辊的线压力 $\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}$	-	
粘合性评定	划格法粘合试验 (剩余样品) / (试验样品)	60/100	不可用
内阻评定	阻抗 ( $\Omega$ )	1.02	可用
循环特性评定	第一次循环时的电容 (F)	2.7	
	第 100 次循环时的电容 (F)	0.5	
	电容改变的比率%	81.5	不可用

从表 9 所示划格法粘合试验的结果可以看出, 没有粘合树脂层的对照例 1, 电极层与集流器之间的粘合性表现很差。尽管对照例 1 被确定为可用, 但它的阻抗很高。另外, 经过 100 次充放电循环之后, 电容显著破坏, 其循环特性被评为不可用。循环特性的变差被认为是由活性物质与集流器的分离引起的。

#### 对照例 2

对照例 2 的双电层电容器的制造过程基本上跟实施例 1 的制造过程相同, 只不过形成的粘合树脂层的厚度为  $20\mu\text{m}$  而且也没有对电极进行轧制。对对照例 2 也做了与实施例 1 相同的测试评价。测试结果如表 10 所示。

表 10

对照例2			评价
粘合树脂层	粘合树脂层	氟橡胶	
	层厚 ( $\mu\text{m}$ )	20	
轧制条件	光辊的线压力 $\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}$	-	
粘合性评定	划格法粘合试验 (剩余样品) / (试验样品)	100/10 0	优
内阻评定	阻抗 ( $\Omega$ )	19.2	不可 用
循环特性评定	第一次循环时的电容 (F)	2.3	
	第 100 次循环时的电容 (F)	2.3	
	电容改变的比率%	0	优

从表 10 所示划格法粘合试验的结果可以看出，对照例 2 表现了很高的电极层与集流器之间的粘合性，因此就算经过 100 次充放电循环之后，对照例 2 仍然能保持其电容。但是对照例 2 的阻抗很大，它被确定为不可用。

上面结合优选实施方案对本发明进行了详细描述，但它们的目的并不是要限制本发明。显然本领域技术人员在不偏离所附权利要求的范围内，可以想出对它们的各种改变和修改，这些改变和修改也在本发明所规定的技术范围之内。

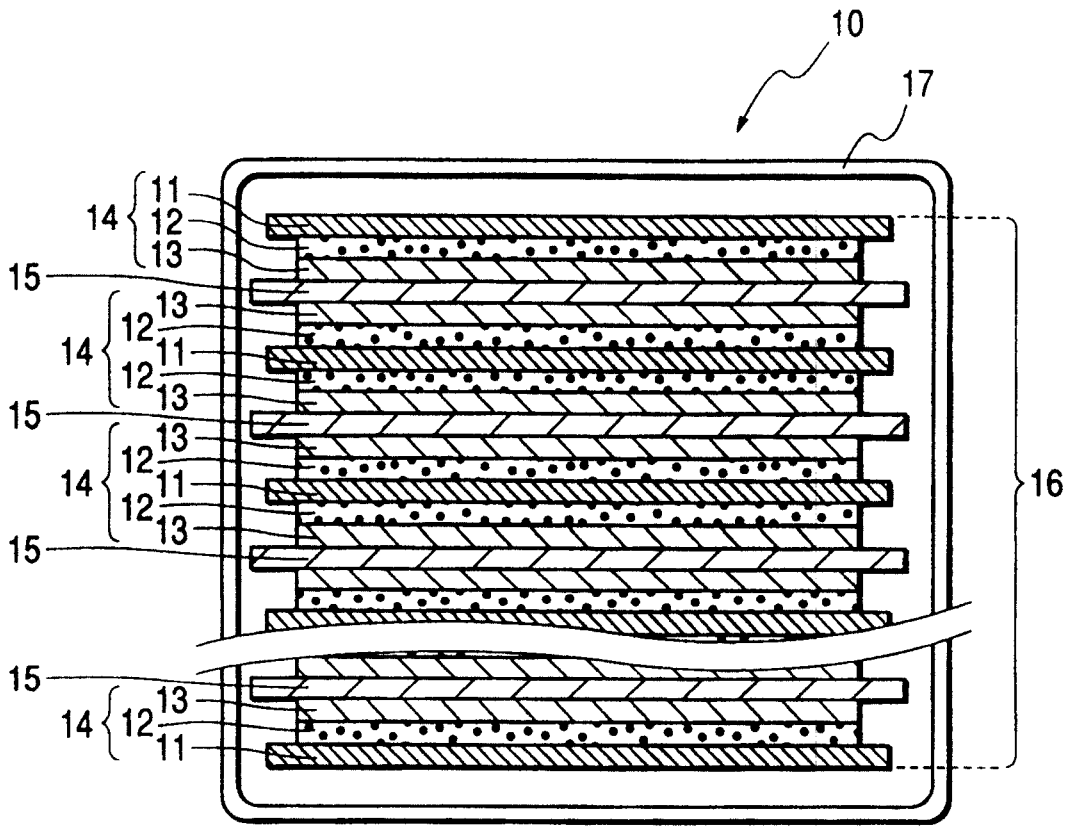


图1

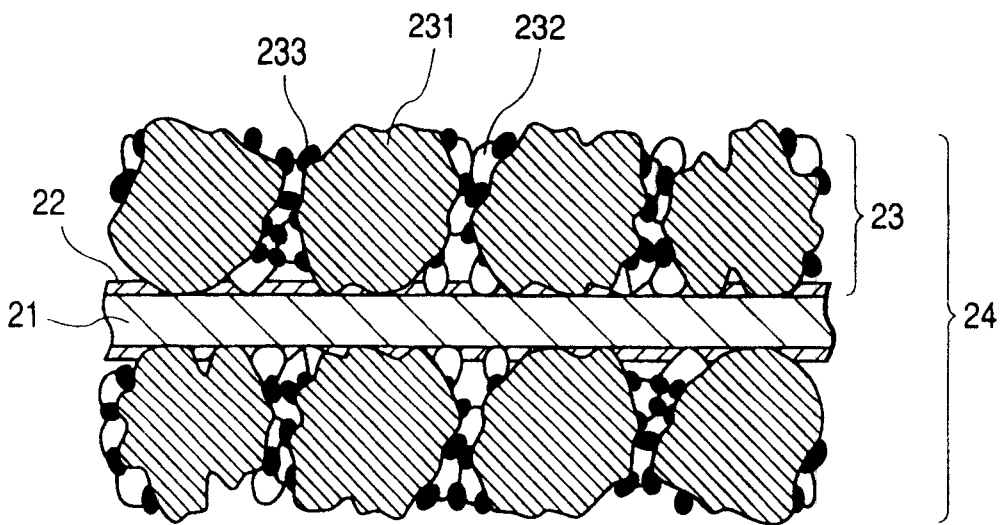


图2