

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 2/14

H01M 4/04 H01M 6/16



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02151410.0

[43] 公开日 2003 年 5 月 14 日

[11] 公开号 CN 1417873A

[22] 申请日 2002.10.11 [21] 申请号 02151410.0

[30] 优先权

[32] 2001.10.11 [33] DE [31] 10150227.3

[71] 申请人 瓦尔达微电池有限责任公司

地址 联邦德国汉诺威

[72] 发明人 P·比尔克 F·比尔克-萨拉姆

K·霍尔 P·豪格

H·斯提尔兹格 D·伊利克

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

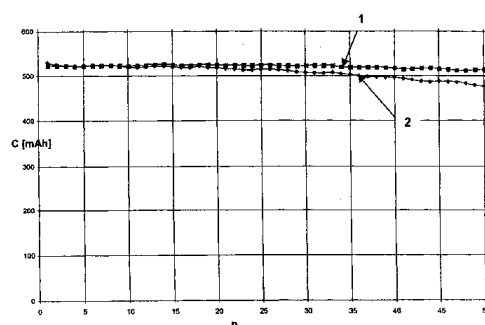
代理人 卢新华 罗才希

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称 制备用于原电池的电极隔板组件的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备用于原电池电极-隔板组件的方法。原电池包括至少一个在其聚合物基质中均匀分布有不溶性的电化学活性材料的夹锂电极，和聚烯烃隔板。所涉及的电极-隔板组件是通过在接近至少一部分电极或/和隔板表面的熔点或软化点的温度下热层压制备的。隔板表面的一部分或几部分以粘性增强涂斜涂覆并且可以由具有不同孔隙度的相互交替的不同聚烯烃层构成。



- 1、一种制备用于原电池电极—隔板组件的方法，包括至少一个在其聚合物基质的聚合物中均匀分布有不溶性的电化学活性材料的夹锂电极和聚烯烃隔板，其中
- 5 那些电极—隔板组件通过在温度在接近至少一部分其电极或/和隔板表面的熔点或软化点的温度下热层压制备。
- 2、根据权利要求1所述的方法，其中一部分隔板表面用粘性增强涂料涂覆。
- 3、根据权利要求2所述的方法，其中粘性增强涂层覆盖隔板表面的1%—60%，优选为5%—10%。
- 10 4、根据上述至少一项的权利要求的方法，其中采用聚偏氟乙烯作为电极粘结剂，并且隔板表面的附加部分用粘性增强涂料涂覆。
- 5、根据权利要求1—3至少一项的方法，其中采用聚偏氟乙烯和六氟丙烯作为电极的粘结剂，并且隔板表面的附加部分用粘性增强涂料涂覆。
- 6、根据上述至少一项的权利要求的方法，其中采用正一甲基吡咯—2—吡咯烷
- 15 酮、丙酮、或者水作为电极的粘结剂的溶剂。
- 7、根据上述至少一项的权利要求的方法，其中电极或/和隔板涂料中含有增塑剂。
- 8、根据上述至少一项的权利要求的方法，其中聚烯烃隔板由不同的聚烯烃层组成，其中这些聚烯烃最好具有不同的孔隙度。
- 20 9、根据上述至少一项的权利要求的方法，其中将隔板表面以电晕放电进行预处理。
- 10、一个至少含有一个电极—隔板组件的原电池，其中电极—隔板组件是根据权利要求1-9中任意一项的方法制备的。
- 11、根据权利要求10的原电池，其中将电极—隔板组件层压到至少一个漏电极上或电极上，并用液体有机电解质溶液浸渍制成的叠层。
- 25

制备用于原电池的电极隔板组件的方法

5 发明领域

本发明涉及一种制备用于原电池的电极隔板组件的方法。这种原电池包含至少一个夹锂电极，在其聚合物基质中有不溶的活性材料均匀分布在所含聚合物中。本发明还涉及一种包括按本发明制备的电极隔板组件的原电池。

技术背景

10 我们知道许多不同的用于制造具有箔电极的原电池的方法，其中都采用夹锂材料作为它们的活性介质。

欧洲专利申请 EP954042A1 公开了一种锂离子蓄电池，它的正负极箔电极被一层粘结树脂粘附到隔板上。尤其是，这些粘附层在电极与隔板之间具有不希望有的绝缘作用；也就是说，它们可能阻止电子扩散，从而增加电池内电阻。他们还可能

15 把杂质带入电池。

欧洲专利申请 EP1056142A1 公开了一种具有凝胶电解质的锂离子电池，所述电解质置于正负极箔电极之间。尤其是，这种凝胶由聚偏二氟乙烯或聚偏二氟乙烯的共聚物如六氟丙烯组成。由于这种电池的电极和凝胶电解质必须在干燥的环境中制备，因此这种电池的制备比较费时。再者，这种电解质经常不能产生足够高的电导

20 率。

德国专利申请 DE19916041A1 公开了一种方法，把一种含有石墨的浆状混合物涂到具有机械稳定性的载箔上，如：一块铜箔片，接着施加由共聚物混合物和 SiO₂ 浆状体组成的隔离条，并且对制成的组件进行加工，形成箔片。用凝胶状隔离条来防止相邻层的活性介质彼此接触，这类方法须采用比较厚的隔离层，这些隔离

25 层增加了电池内电阻并降低了电池能量密度。

这些原电池所采用的电极通常是基于以湿化学法制备的箔片，其中大量的活性材料，通常大于重量 70 重量%悬浮在溶解的共聚物粘结剂中并且用涂布器涂到箔片上。根据需要，悬浮液也可含有增塑剂、电导率增强剂。电池组件是这样制备的，先把这些电极箔层压到箔漏电极上，然后在接下来的层压步骤中将形成的组件层压

30 到隔板上。层压通常在预定压力控制下的带式层压机中进行，层压的温度范围为 110

°C至140°C。

美国专利申请 US5460904 公开了这种方法的一个实施例。文献中公开了活性介质是分散在聚偏二氟乙烯-六氟丙烯-共聚物基质中的夹锂电极。用 SiO₂ 作填料，以同样材料制成的凝胶隔板被放置在这些电极之间。然后层压这些电极和隔板形成

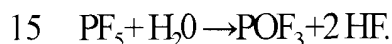
5 电池组件。

用聚合物作粘结剂及用双组分氧化物如：Al₂O₃，或，特别是，焙烧的 SiO₂ 作有效表面积很大的填料的填料隔板能引起几个内在问题。由于仅仅导电盐，如：LiPF₆，LiBF₄ 等尽管它们易于水解以及因大规模生产上的时间及成本限制，肯定有几十个 ppm 至几百个 ppm 的残留水分，但基于其稳定性的缘故可以在 4-伏特系统内应用，

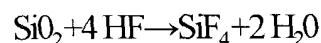
10 含氧填料会引发如下所述的循环，导电盐通过如下反应开始分解：



这种分解的速率随着时间的延长略微缓慢，但是受到诸如高温或光等影响因素的加速。PF₅ 是易水解的起始分解产物，并与痕量的水反应，在反应过程中释放出 HF，反应如下：



HF 通常与含氧化合物反应，在此过程中产生水。作为一个例子，我们这里引用与 SiO₂ 的反应：



尽管反应在室温下以极慢的速率进行，但由于反应生成的水的再补给使该反应

20 能稳定进行。

一段时间过了以后，过高的 HF 浓度必将产生不利影响，这是因漏电极 (drain electrodes) 的腐蚀、钝化，和所谓的“固体电解质界面” (SEI) 破坏和溶解，即在电池放电过程中形成至少动力学稳定的液体有机电解质的初始分解产物的固体电解质的离子导电层，这样就阻止了液体有机锂电解质进一步分解。特别是，这个溶解

25 过程可能在较高的温度范围(60°C - 80°C)大大被加速并引起电池气化。由于 SEI 的剥落和变形，在室温下 SEI 的缓慢增长增大了电池电阻，这将反映在有关充电、放电循环总数上给定的放电电流的电池容量降低。

这种填料隔板的第二个主要的缺点是柔韧性差，致使其难以进行层压特别是必须向其中掺入大量的增塑剂时，并意味因其厚度增大而将减少短路的危险，反过来，

30 电池电阻增加，从而导致电池能量密度的降低，并且引入更多的填料材料，它产生

水和液体酸的浓度的波动和稳定增长，如上述反应途径所示。再者，由于增塑剂一般与所涉及的其它材料的电化学不相容性，必需要用费时、费钱的工艺过程将增塑剂提取出来。

呈化学惰性的隔板材料尽管以非常薄的箔片形式存在但仍是稳定的，并易于进行大规模的生产，这是特别令人感兴趣的。聚烯烃，如聚丙烯（PP），聚乙烯（PE），或者含有这些材料的交互层（PE-PP-PE）的层压片非常符合这些要求，因此被用于缠绕锂电池已经很长一段时间了。聚烯烃隔板还具有内在的安全机理，它们被称为“关闭”：当电池处在危急的状态时，如短路或从外部机械性穿透时，温度快速上升，充满液体电解质的孔自己密封，切断电池内部离子电流，这将引起电池电阻急剧增大，使得电池不再快速发热。聚烯烃隔板还有成本低、对环保更利于的特点，但是上述系统总是由外界压力决定，这一压力必须采用复杂弹簧机构，在制造干电池时必需采用特殊的自拉紧缠绕技术，或者采用装有预拉力器和相应装置的特殊形状的容器。但是，希望得到一种在装入容器之前具有整体性的电池，它允许采用一种新型的极薄或扁平设计，并且有利地能提供更好的电极-隔板接触。

采用 PP-PE-隔板或由涂有所用电极粘合剂的堆积的 PP-PE-双层组成的层压复合体已被公开。例如：WO/0069010 公开了一种锂离子电池，它采用涂有相同的粘合剂聚合物的聚烯烃隔板作为置于正负极之间的电极。但是，由于隔板首先必须进行湿化学法涂覆，接着再层压，这样就对电池组件的生产工艺参数提出了严格的限制，因此这种方法既费时又昂贵。

20 发明内容

本发明主要提供一种制备开头所提及的电极隔板组件的方法，特别是，所述方法可以在任意环境下进行，并且采用各种基于聚烯烃的隔板和电极材料。

本发明以提供如权利要求 1 所述特征的方法解决了存在的问题。其它权利要求给出了该种方法的优选实施方案和具有这种采用该方法制备的电极-隔板组件的原电池。以下所有权利要求中出现的用词通过下面描述的作统一定义。在本申请文本中，“含有”一词译为“包括”，并不能理解为“受限于”的限制意义。

采用本发明方法解决了使用未涂覆隔板时存在的问题，其步骤如下：选用接近制备电极所用的聚合物材料的熔点或软化点作为层压温度，并采用熔点高于电极材料的隔板材料来防止由于电极间通过隔板材料的实体接触而产生的电极短路。这种例子包括采用其 PVDF/HFP 比相接近的聚偏二氟乙烯-六氟丙烯（PVDF-HFP），

以使其熔点或软化点落在 140-150°C，如以 Elf Atofina "Powerflex" 作为电极聚合物。所用隔板是熔点大约为 160°C 的 PP—单层隔板。所用 PVDF-HFP 电极粘结剂在稍软化时渗入 PP—隔板的孔中，因此把电极粘附到隔板上。

如果采用热层压，特别是，带状层压，会令人惊奇的发现具有基于 PP-PE-PP 的隔板的电池可以在接近后者的熔点或软化点的层压温度下制备，即使 PE 的停机温度为 120°C。尽管采用高温，但是在一定的压力下，在层压机中短暂的停留时间显然可以对隔板反复凿孔，或者至少保持存在的孔开着而不是密封起来。

如果隔板的熔点或软化点另外或仅用于产生电极隔板的粘结，这仍将有通过其隔板使电极短路的潜在危险。在这种情况下建议采用由 PE-PP-PE 层组成的多层层压制品。其熔点高于 PE 并约为 160°C 的 PP 保持芯箔片并防止电极进行物理接触，并且 PE 甚至在 120°C - 130°C 的温度下保持足够的热塑可变形性，同时不产生任何孔被密封的缺点。一个具体实施方案还包括选择具有较大孔的 PE 外层，以使电极箔片材料具有最佳的穿透性。

在本发明方法的另一实施方案中，采用了部分涂覆或点涂覆的隔板，在这里用粘性增强材料的点涂取代热塑性粘合剂，并且隔板将被点涂的部分要选择小些，一般为 5%，以便电解质未渗过或渗过不足的点涂面积，及在隔板—负极相界面的副电化学反应保持在一个可以接受的范围内，所述的相界面固定在已有涂层的区域处。

这种额外的涂覆可以为隔板表面的 1 %- 60 %，优选为 5 %- 10 %，并且特别可由聚偏二氟乙烯或者聚偏二氟乙烯和六氟丙烯组成。

隔板部分的额外涂覆为电极和隔板提供了粘附，以确保这些部件彼此之间充分地粘合，甚至在进行被热层压之前。

与本发明相关，如果隔板表面以电晕放电预处理是有益的，其表面将被电子束净化、改性、和活化，这将大大改善其粘附性。

隔板的轻微，仅局部的，或者甚至是完全的未粘附也许会在活化电池时对液体有机—锂电解质均匀快速的渗透有益，即当用液体有机—锂电解质渗透隔板时，从安全的角度看也是有益的，因为在电池被意外过度充电的情况下，作为它们的液体电解质分解的结果，气体被释放出来，这将引起短暂的电接触断路，因此将中断电流。

根据本发明，适用于电极—隔板组件的聚合物为聚偏二氟乙烯和聚六氟丙烯或水溶性粘结剂，这里例如可采用正—甲基吡咯—2—吡咯烷酮、丙酮、或者水作溶剂。

多孔隔板材料可以由聚丙烯、聚乙烯、或者由孔隙度可变的材料构成的多层层压件组成。电极和/或隔板的涂层可以含有增塑剂。

用于制造负极的材料包括金属锂、可与锂成合金的金属、或改性的石墨化碳、以及具有合适局部电压的混合氧化物的嵌入化合物如： $\text{Li}_{43}[\text{Ti}_{53}]\text{O}_4$ 。正极可包括锂-钴-氧，
5 锂-镍-氧，或者锂-锰-氧化合物，其也可被锂，镁，铝，或者氟稳定化作为它们的嵌入锂材料。

用于制造负极箔片的浆状混合物含有55重量%—95重量%，最好是65重量%—85重量%的上述种类材料。用于制造正极的浆状混合物含有65重量%—98重量%，最好是65重量%—95重量%的正极材料，以上均以浆状物的干重计。根据本
10 发明，湿的浆状混合物含有25重量%—50重量%，最好是35重量%—45重量%的干浆状混合物。剩下的是溶剂，其随后加入以使整个重量达到100%，这指的是总湿重。正极箔的PVDF/HFP的比为最大99.5至最小0.5，优选为最大80至最小20。PVDF与HFP的分子重量比为3.2至2.8，优选为2.3至2.5。

负极箔片PVDF/HFP的比为99.5至0.5，优选为80至15。它们的分子重量比为3.2至
15 2.8，优选为2.3至2.5。

制备所涉及的浆状物，以使原始混合物的粘度为1帕到10帕，优选为3帕到6帕。

为了制备原电池，一开始直接向所用的导电基片的表面上喷洒电极浆状物，或者在中间涂布过程分布在载体箔的表面上，然后进行热层压。为了防止电池由于不对称的排列导致的弯曲，电池组件采用其电极和隔板的热层压，优选包括电极B—
20 隔板—电极A—隔板—电极B的对称排列方式。

试样的实施方案

一种用于负极的浆状物按下列方式制备，把4812g球形石墨("MCMB 25-28," 由Osaka Gas公司生产)、138g导电性炭黑("Super P," 由Erachem/Sedema公司生产)、和619g "Powerflex"在5升丙酮中充分混合，然后立即将所得的浆状物涂到铜箔的两侧。所涉
25 及的铜箔片表面用电化学提取铜的微晶预先粗糙化，所得箔片铬化。用于正极的浆状物按下列方式制备，把2973g LiCoO_2 、206g导电性炭黑("Super P," 由Erachem/Sedema公司生产)，和310g "Powerflex"在5升丙酮溶液中充分混合，然后立即将所得的浆状物涂到未经处理的、延伸的铝片("Delker 2 Al 6-077 F")的两侧。这些负极的预成形是先割成有冲压机引边的6 cm X 3 cm毛坯，然后在压力为10 kg温度为130℃时层压到单层PP—
30 隔板("Calgard 2500")上。被冲压过的合适的负极毛坯与全部的引边一起在压力为10 kg

温度为140℃时被层压到形成的粘合复合体两侧。八个这类双电池负极端部的引边经超声波焊接到固体镍(70 pm)导体上, 其正极端部的引边经超声波焊接到固体铝(70 pm)导体上, 然后将形成的叠层包裹在深冲的铝箔中, 铝箔的两侧已被涂覆并且用1 M LiPF₆在重量比为7:3的碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯中活化。

- 5 图 1 为采用上述例子中的方法制备的两个电池的容量 C 与充电/放电循环数 n 的关系图。使用恒定充电电流分别为 1.15 C 和 1.4 C 将两个电池都充电至 4.2V, 它对应于 600 mA (曲线 1) 和 750 mA (曲线 2), 在该电压下保持 3 小时, 然后, 用放电电流分别是 1.15 C 和 1.4 C 放电至 3.0V, 它对应于 600 mA (曲线 1) 和 750 mA (曲线 2)。几乎近似平的曲线说明按该方法制造的电池有很高的可靠性。

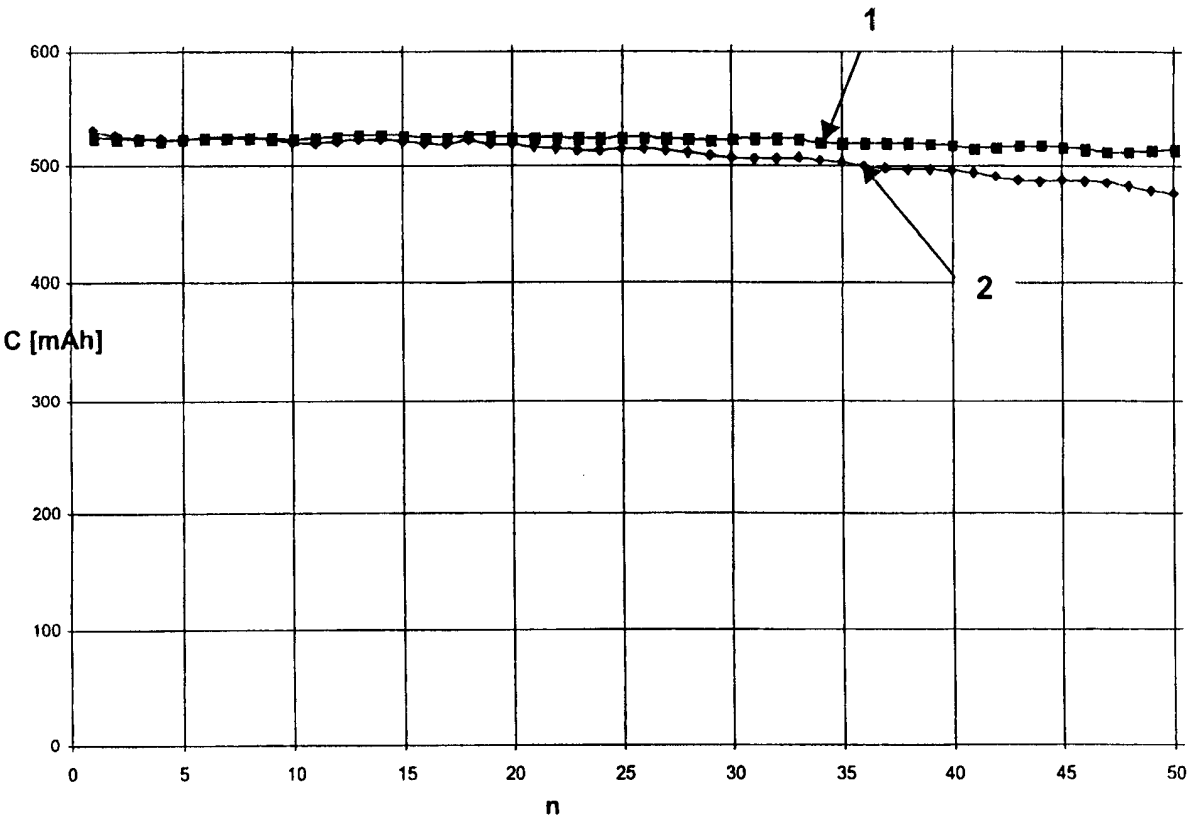


图 1