



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110492057 A

(43)申请公布日 2019.11.22

(21)申请号	201910873175.6	<i>H01M 4/131</i> (2010.01)
(22)申请日	2015.03.31	<i>H01M 4/136</i> (2010.01)
(30)优先权数据		<i>H01M 4/139</i> (2010.01)
	14/242,126 2014.04.01 US	<i>H01M 4/62</i> (2006.01)
		<i>H01M 4/66</i> (2006.01)
(62)分案原申请数据		<i>H01M 10/0525</i> (2010.01)
	201580026542.9 2015.03.31	<i>C08F 220/06</i> (2006.01)
(71)申请人	PPG工业俄亥俄公司	<i>C08F 220/14</i> (2006.01)
地址	美国俄亥俄州	<i>C08F 220/20</i> (2006.01)
(72)发明人	S·D·赫尔灵 R·E·道翰保格	<i>C08L 33/06</i> (2006.01)
	S·斯瓦鲁普 E·J·范巴斯柯克	<i>C09D 127/16</i> (2006.01)
(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 11038	
代理人	孙悦	
(51)Int.Cl.	<i>H01M 4/04</i> (2006.01)	

权利要求书3页 说明书18页

(54)发明名称

用于锂离子储电器件的电极粘合剂组合物

(57)摘要

一种锂离子电池的电极粘合剂,其包含:(a)分散在有机稀释剂中的聚偏二(某)乙烯粘合剂,和(b)(甲基)丙烯酸类聚合物分散剂。该粘合剂可以用于锂离子电池的电极装配件中。

1. 锂离子二次电池的电极粘合剂,其包含作为单独的组分的:
 - (a) 分散在有机稀释剂中的聚偏二氟乙烯聚合物,和
 - (b) 玻璃化转变温度小于100℃的(甲基)丙烯酸类聚合物分散剂。
2. 权利要求1的电极粘合剂,其中该电极粘合剂不包含N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。
3. 权利要求1的电极粘合剂,其中该(甲基)丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度是-50到+70℃。
4. 权利要求1的电极粘合剂,其中该(甲基)丙烯酸类聚合物是由包含一种或多种含活性氢基团的(甲基)丙烯酸类单体的单体混合物来制备的。
5. 权利要求4的电极粘合剂,其中该活性氢基团包括羧酸基团。
6. 权利要求5的电极粘合剂,其中该活性氢基团另外包括羟基。
7. 权利要求4的电极粘合剂,其是自交联的,这是由于该单体混合物包含含有与活性氢基团有反应性或者与它们本身有反应性的反应性基团的单体。
8. 权利要求7的电极粘合剂,其中该反应性基团包括N-烷氧基甲基(甲基)丙烯酰胺基团和/或封闭的异氰酸酯基团。
9. 权利要求4的电极粘合剂,其另外包含(c) 分开加入的交联剂,其是与活性氢基团有反应性的。
10. 权利要求9的电极粘合剂,其中该交联剂包括氨基塑料、封闭的多异氰酸酯和/或多环氧化物。
11. 权利要求9的电极粘合剂,其中该聚偏二氟乙烯聚合物的存在量是50-98重量%;该(甲基)丙烯酸类聚合物的存在量是2-50重量%和该交联剂的存在量是1-15重量%,重量百分比是基于树脂固体计。
12. 权利要求1的电极粘合剂,其中该有机稀释剂包括酮、酯和醚,包括其混合物。
13. 权利要求12的电极粘合剂,其树脂固体含量是30-80重量%。
14. 用于锂离子二次电池的电极浆料,其包含:
 - (a) 能够嵌锂/脱锂的电活性材料,
 - (b) 粘合剂,其包含作为单独的组分的:
 - (i) 分散在有机稀释剂中的聚偏二氟乙烯聚合物,和
 - (ii) (甲基)丙烯酸类聚合物分散剂,和
 - (c) 导电剂。
15. 权利要求14的电极浆料,其中(a) 包括LiCoO₂、LiNiO₂、LiFePO₄、LiCoPO₄、LiMnO₂、LiMn₂O₄、Li(NiMnCo)O₂、Li(NiCoAl)O₂、碳涂覆的LiFePO₄及其混合物。
16. 权利要求14的电极浆料,其中该电极粘合剂不包含N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。
17. 权利要求14的电极浆料,其中(c) 包括石墨、活性炭、乙炔黑、炉黑和石墨烯。
18. 权利要求14的电极浆料,其中
 - (a) 的存在量是45-96重量%;
 - (b) 的存在量是2-20重量%;和
 - (c) 的存在量是2-20重量%;重量百分比是基于总固体重量计。
19. 权利要求14的电极浆料,其中该(甲基)丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度小于100

℃。

20. 权利要求14的电极浆料,其中该(甲基)丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度是-50到+70℃。

21. 权利要求14的电极浆料,其中该(甲基)丙烯酸类聚合物是由包含一种或多种含活性氢基团的(甲基)丙烯酸类单体的单体混合物来制备的。

22. 权利要求21的电极浆料,其中该活性氢基团包括羧酸基团。

23. 权利要求22的电极浆料,其中该活性氢基团另外包括羟基。

24. 权利要求21的电极浆料,其中该(甲基)丙烯酸类聚合物是自交联的,这是由于该单体混合物包含含有与活性氢基团有反应性或者与它们本身有反应性的反应性基团的单体。

25. 权利要求24的电极浆料,其中该反应性基团包括N-烷氧基甲基(甲基)丙烯酰胺基团和/或封闭的异氰酸酯基团。

26. 权利要求21的电极浆料,其另外包含分开加入的交联剂,其是与活性氢基团有反应性的。

27. 权利要求26的电极浆料,其中该交联剂包括氨基塑料、封闭的多异氰酸酯和/或多环氧化物。

28. 权利要求26的电极浆料,其中该聚偏二氟乙烯聚合物的存在量是50-98重量%;该(甲基)丙烯酸类聚合物的存在量是2-50重量%和该交联剂的存在量是1-15重量%,重量百分比是基于树脂固体计。

29. 权利要求14的电极浆料,其中该有机稀释剂包括酮、酯和醚,包括其混合物。

30. 权利要求29的电极浆料,其树脂固体含量是30-80重量%。

31. 电极,其包含:

(a) 集流体;

(b) 在该集流体(a)上通过施加和固化权利要求14的电极浆料形成的固化膜,其包含:

(i) 聚偏二氟乙烯聚合物,

(ii) 交联的(甲基)丙烯酸类聚合物,

(iii) 导电材料,和

(iv) 能够嵌锂/脱锂的电极活性材料。

32. 权利要求31的电极,其中(a)包括铜片或铜箔、或者铝片或铝箔。

33. 权利要求31的电极,其中该交联的(甲基)丙烯酸类聚合物是由与(甲基)丙烯酸类聚合物相连的活性氢基团与交联剂反应来形成的,该交联剂是与活性氢基团有反应性的。

34. 权利要求33的电极,其中该活性氢基团包括羧酸基团。

35. 权利要求34的电极,其中该活性氢基团另外包括羟基。

36. 权利要求33的电极,其中该交联剂包含在(甲基)丙烯酸类聚合物中或者在分开加入的交联材料中的反应性基团,其是与活性氢基团有反应性的。

37. 权利要求36的电极,其中该反应性基团包括N-烷氧基甲基酰胺基团和/或封闭的异氰酸酯基团。

38. 权利要求36的电极,其中该分开加入的材料包括氨基塑料、封闭的多异氰酸酯和/或多环氧化物。

39. 权利要求31的电极,其中(iii)包括石墨、活性炭、乙炔黑、炉黑和石墨烯。

40. 权利要求31的电极, 其中 (iv) 包括 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、碳涂覆的 LiFePO_4 及其混合物。

41. 权利要求31的电极, 其中

(i) 的存在量是1-20重量%,

(ii) 的存在量是0.1-10重量%,

(iii) 的存在量是2-20重量%, 和

(iv) 的存在量是45-96重量%,

重量百分比是基于该混合物的总重量计, 并且 (i) 与 (ii) 的重量比大于或等于1。

42. 储电器件, 其包含:

(a) 权利要求31的电极,

(b) 对电极, 和

(c) 电解质。

43. 权利要求42的储电器件, 其中该电解质是溶解在溶剂中的锂盐。

44. 权利要求43的储电器件, 其中该锂盐溶解在有机碳酸酯中。

用于锂离子储电器件的电极粘合剂组合物

[0001] 本申请是申请日为2015年3月31日,申请号为201580026542.9,发明名称为“用于锂离子储电器件的电极粘合剂组合物”的分案申请。

发明领域

[0002] 本发明涉及含氟聚合物,和优选聚偏二氟乙烯(PVDF),用于制造用于储电器件例如电池的电极的组合物。该组合物包含PVDF,粘合剂,有机溶剂和一种或多种形成电极的材料。

[0003] 发明背景

[0004] 在电子工业中存在着生产通过更小和更轻的电池来供电的更小的器件的倾向。具有负电极例如碳质材料和正电极例如锂金属氧化物的电池可以提供相对高的功率和低的重量。

[0005] 已经发现聚偏二氟乙烯(因为它优异的耐电化学性)是用于形成储电器件所需电极的有用的粘合剂。典型地,将聚偏二(某)乙烯(polyvinylidene)溶解在有机溶剂中,并且将电极材料(即,电活性锂化合物和碳质材料)与PVDF溶液合并以形成浆料,将该浆料施用到金属箔或者网以形成电极。

[0006] 有机溶剂的作用是溶解PVDF以便在有机溶剂蒸发后,在电极材料颗粒和金属箔或者网之间提供良好的粘附性。目前,精选的有机溶剂是N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。溶解在NMP中的PVDF粘合剂提供了电极组合物中全部活性成分的优异的粘附性和互连性。所粘合的成分能够在充放电循环过程中经受大的体积膨胀和收缩,而不失去电极内的互连性。活性成分在电极中的互连性是在电池性能,特别是在充放电循环过程中是极其重要的,因为电子必须沿着电极移动,和锂离子迁移性需要电极内颗粒间的互连性。

[0007] 不幸地,NMP是一种毒性材料,并且呈现健康和环境问题。令人期望的是代替NMP作为PVDF粘合剂的溶剂。但是,NMP在溶解在其他有机溶剂中不接近可溶的PVDF的能力方面是有些独特的。

[0008] 为了在形成电极的方法中,在非NMP的有机溶剂中有效使用PVDF组合物,该PVDF必须分散在稀释剂中。但是,该分散体必须与目前的制造实践相容,并且提供了中间和最终产品的期望性能。一些常用标准包括:a)含氟聚合物分散体的稳定性,具有足够的储存期限,b)在混合导电粉末与分散体之后浆料的稳定性,c)适当的浆料粘度,来促进良好的施用性能,和d)电极内足够的互连性。

[0009] 另外,在电极在储电器件中装配之后,该器件应当基本上没有湿气和基本上没有可吸湿的亲水基团。

[0010] 现在已经发现用于制备电极形成组合物的稳定的PVDF分散体,用于生产高品质电极,该电极用于电池和具有互连性的其他储电器件。

发明内容

[0011] 本发明提供了一种锂离子二次电池的电极粘合剂,其包含:

- [0012] (a) 分散在有机稀释剂中的聚偏二氟乙烯聚合物, 和
- [0013] (b) (甲基) 丙烯酸类聚合物分散剂。
- [0014] 本发明还提供了一种用于锂离子二次电池的电极浆料, 其包含:
- [0015] (a) 能够嵌锂/脱锂的电极活性材料,
- [0016] (b) 上述粘合剂, 和
- [0017] (c) 导电剂。
- [0018] 本发明进一步提供一种电极, 其包含:
- [0019] (a) 集流体;
- [0020] (b) 在该集流体 (a) 上形成的固化膜, 其包含:
- [0021] (i) 聚偏二氟乙烯聚合物,
- [0022] (ii) 交联的 (甲基) 丙烯酸类聚合物,
- [0023] (iii) 导电材料, 和
- [0024] (iv) 能够嵌锂/脱锂的电极活性材料。
- [0025] 本发明还提供一种储电器件, 其包含:
- [0026] (a) 上述电极,
- [0027] (b) 对电极, 和
- [0028] (c) 电解质。

具体实施方式

[0029] 作为此处使用的, 除非另有明确规定, 否则全部的数字例如表述值, 范围, 量或者百分比的那些可以解读为是用措词“大约”作为前缀的, 即使该术语没有明确出现也是如此。此外, 应当注意的是复数术语和/或短语包含了它们的单数等价物, 并且反之亦然。例如“一种”聚合物, “一种”交联剂和任何其他组分指的是一种或多种的这些组分。

[0030] 当提及任何值的数字范围时, 这样的范围被理解为包括在所述范围最小值和最大值之间的每个数字和/或分数。

[0031] 作为此处使用的, 术语“聚合物”宽泛指的是低聚物以及均聚物和共聚物二者。术语“树脂”是与“聚合物”可互换使用的。

[0032] 术语“丙烯酸类”和“丙烯酸酯”是可互换使用的 (除非这样作将改变所意指的含义), 并且包括丙烯酸, 酸酐及其衍生物, 例如它们的C₁-C₅烷基酯, 低级烷基取代的丙烯酸例如C₁-C₂取代的丙烯酸, 例如甲基丙烯酸, 乙基丙烯酸等, 和它们的C₁-C₄烷基酯, 除非另有明确规定。术语“(甲基) 丙烯酸类”或者“(甲基) 丙烯酸酯”目的是覆盖丙烯酸类/丙烯酸酯和甲基丙烯酸类/甲基丙烯酸酯形式的所示材料, 例如 (甲基) 丙烯酸酯单体。术语“(甲基) 丙烯酸类聚合物”指的是由一种或多种 (甲基) 丙烯酸类单体制备的聚合物。

[0033] 作为此处使用的, 分子量是通过凝胶渗透色谱法, 使用聚苯乙烯标准物来测量的。除非另有指示, 否则分子量是基于重均的。

[0034] 术语“玻璃化转变温度”是通过Fox方法, 基于单体组合物的单体加量, 根据T.G.Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 (1956) 和J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook第3版, John Wiley, 纽约, 1989计算的玻璃化转变温度理论值。

[0035] 此处所用的“偏二氟乙烯聚合物” (PVDF) 包括在它含义内的正常高分子量的均聚

物,共聚物和三元共聚物。这样的共聚物包括含有至少50mol%,例如至少75mol%,和至少80mol%,和至少85mol%的偏二氟乙烯的那些,该偏二氟乙烯可以与选自下面的至少一种共聚单体来共聚:四氟乙烯,三氟乙烯,氯三氟乙烯,六氟丙烯,氟乙烯,五氟丙烯,四氟丙烯,全氟甲基乙烯基醚,全氟丙基乙烯基醚和任何其他单体(其会容易地与偏二氟乙烯共聚)。

[0036] 该PVDF典型地是高分子量聚合物,其重均分子量是至少50000,典型地是100000-1000000。PVDF是在商标名KYNAR下市售自Arkema的,和市售自Inner Mongolia Wanhao Fluorochemical Co.,Ltd的。

[0037] 该(甲基)丙烯酸类聚合物分散剂是通过 α,β -烯属不饱和(甲基)丙烯酸类单体的混合物聚合来制备的,该混合物包括 α,β -烯属不饱和羧酸和至少一种其他不同的可共聚烯属不饱和单体例如含有羟基的可共聚烯属不饱和单体。

[0038] 通常,该 α,β -烯属不饱和羧酸占聚合物型产物的2-50,更优选2-20重量%;该百分比基于用于制备聚合物型产物的可聚合单体的总重量。该 α,β -烯属不饱和羧酸为分散体提供了稳定性。

[0039] α,β -烯属不饱和羧酸的例子是含有至多10个碳原子的那些例如丙烯酸和甲基丙烯酸。其他不饱和酸的例子是 α,β -烯属不饱和二羧酸例如马来酸或者它的酸酐,富马酸和衣康酸。同样,可以使用这些二羧酸的半酯。

[0040] α,β -烯属不饱和单体的例子(其不同于上述的 α,β -烯属不饱和羧酸,并且可与之共聚)是在烷基中含有1-3个碳原子的(甲基)丙烯酸的烷基酯,例如甲基丙烯酸甲酯。这些单体的用量可以为至多98重量%,典型地为30-96重量%,例如30-90重量%,基于总单体重量。

[0041] 其他 α,β -烯属不饱和可共聚单体的例子是(甲基)丙烯酸1-18碳烷基酯。这种类型的合适的不饱和单体的具体例子包括甲基丙烯酸丁基酯,甲基丙烯酸己基酯,甲基丙烯酸辛基酯,甲基丙烯酸异癸基酯,甲基丙烯酸硬脂基酯,丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,丙烯酸丁酯,丙烯酸己酯,丙烯酸2-乙基己基酯,丙烯酸辛基酯,丙烯酸癸基酯和丙烯酸十二烷基酯。这些单体的用量可以为至多70重量%,典型地为2-60重量%,基于总单体重量。

[0042] 除了上述的 α,β -烯属不饱和羧酸的烷基酯之外,还可以使用取代的烷基酯,例如羟烷基酯例如(甲基)丙烯酸羟乙基酯和(甲基)丙烯酸羟丙基酯。这些单体的用量可以为至多30重量%,典型地为至少2重量%,例如2-20重量%,基于总单体重量。通常在下面的情况中存在羟烷基酯:当该粘合剂组合物包含分开加入的交联剂(其是与羧酸和/或羟基有反应性的)例如氨基塑料,多环氧化物和封闭的多异氰酸酯或者这样的交联剂,其使用具有与羧酸和/或羟基或者与本身有反应性的基团的自交联单体,例如N-烷氧基甲基酰胺基团,其是与N-烷氧基甲基(甲基)丙烯酰胺单体相连的。这样的单体的例子是N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺和N-异丙氧基甲基(甲基)丙烯酰胺。同样,可以使用含有封闭的异氰酸酯基团的交联单体。这样的单体的例子包括(甲基)丙烯酸异氰酸基乙基酯,其中该异氰酸基基团是与在固化温度下去封闭(unblock)的化合物反应的(“封闭的”)。合适的封闭剂的例子包括 ϵ -己内酯和甲乙酮肟。该交联单体(若使用)典型的存在量至多为30重量%,例如2-30重量%,基于总单体重量。

[0043] 其他 α,β -烯属不饱和单体的例子是乙烯基芳族化合物例如苯乙烯, α -甲基苯乙

烯, α -氯苯乙烯和乙烯基甲苯; 有机腈例如丙烯腈和甲基丙烯腈; 烯丙基单体例如烯丙基氯和烯丙基氰和单体型二烯例如1,3-丁二烯和2-甲基-1,3-丁二烯。这些其他单体(若存在)的存在量至多为30重量%, 例如2-20重量%, 基于总单体重量。

[0044] 典型地选择所述单体和相对量, 以使得所得的(甲基)丙烯酸类聚合物的 T_g 是100°C或更低, 典型地是-50到+70°C。低于0°C的较低的 T_g 是确保在低温下电池性能所期望的。

[0045] 含酸基团的丙烯酸类聚合物通常是通过常规的自由基引发的溶液聚合技术来制备的, 其中该可聚合单体溶解在溶剂或者溶剂混合物中, 并且是在自由基引发剂存在下聚合的, 直到完全转化。

[0046] 自由基引发剂的例子是可溶于单体的混合物中的那些, 例如偶氮二异丁腈, 偶氮二(α , γ -甲基戊腈), 过苯甲酸叔丁基酯, 过乙酸叔丁基酯, 过氧化苯甲酰, 二叔丁基过氧化物和过氧化2-乙基己基碳酸叔戊基酯。

[0047] 任选地, 可以使用链转移剂(其可溶于单体的混合物中)例如烷基硫醇, 例如叔十二烷基硫醇; 酮例如甲乙酮, 氯烃例如氯仿。链转移剂提供了对于分子量的控制, 以产生具有针对不同涂料应用所需的粘度的产物。叔十二烷基硫醇是优选的, 因为它产生了单体到聚合物型产物的高转化率。

[0048] 为了制备含酸基团的(甲基)丙烯酸类聚合物, 首先将溶剂加热到回流, 并且将含有自由基引发剂的可聚合单体的混合物缓慢加入回流溶剂中。将该反应混合物保持在聚合温度, 以将游离单体含量降低到低于1.0和通常低于0.5%。

[0049] 对于用于本发明的方法来说, 上述所制备的含酸基团的(甲基)丙烯酸类聚合物应当优选的重均分子量是大约5000-500000, 例如10000-100000, 和25000-50000。

[0050] 该含酸基团的(甲基)丙烯酸类聚合物充当用于PVDF的分散剂。典型地, 以低剪切混合将PVDF加入到含有(甲基)丙烯酸类聚合物分散剂的有机稀释剂中, 以形成电极粘合剂。

[0051] 除了PVDF和(甲基)丙烯酸类聚合物分散剂之外, 该电极粘合剂还可以包含用于(甲基)丙烯酸类聚合物分散剂的分开加入的交联剂。该交联剂应当是稀释剂可溶的或者可分散的, 并且是与和(甲基)丙烯酸类聚合物相连的羧酸基团和羟基(如果存在的话)有反应性的。合适的交联剂是氨基塑料树脂, 封闭的多异氰酸酯和多环氧化物。

[0052] 氨基塑料树脂的例子是通过三嗪例如三聚氰胺或者苯基胍胺与甲醛反应形成的那些。这些反应产物包含反应性N-羟甲基。通常这些反应性基团是用甲醇, 乙醇, 丁醇(包括其混合物)醚化来减弱(moderate)它们的反应性。对于氨基塑料树脂的化学制备和使用, 参见“The Chemistry and Applications of Amino Crosslinking Agents or Aminoplast”, 第V卷, 第II章, 第21页以下, 由Dr. Oldring编辑; John Wiley & Sons/Ciba Technology Limited, London, 1998。这些树脂是在商标名**MAPRENAL**®例如MAPRENAL MF980和在商标名**CYMEL**®例如CYMEL 303和CYMEL 1128(获自Cytac Industries)市售的。

[0053] 封闭的多异氰酸酯交联剂典型地是二异氰酸酯例如甲苯二异氰酸酯, 1,6-六亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯, 包括其异氰酸基二聚体和三聚体, 其中该异氰酸酯基团是与材料例如 ϵ -己内酯和甲乙酮肟来反应(“封闭”)的。在固化温度, 该封闭剂解封(unblock)了暴露的异氰酸酯官能团(其是与(甲基)丙烯酸类聚合物上所连的羟基官能团有反应性的)。封闭的多异氰酸酯交联剂作为DESMODUR BL市售自Bayer。

[0054] 多环氧化物交联剂的例子是含环氧的(甲基)丙烯酸类聚合物例如由与其他乙烯基单体共聚的甲基丙烯酸缩水甘油基酯所制备的那些,多羟基酚的多缩水甘油基醚例如双酚A的二缩水甘油基醚;和脂环族多环氧化物例如3,4-环氧基环己基甲基-3,4-环氧基环己烷羧酸酯和双(3,4-环氧基-6-甲基环己基-甲基)己二酸酯。

[0055] 交联剂(包括与交联单体和分开加入的交联剂相连的那些)是令人期望的,因为它们与亲水的羧酸和/或羟基(若存在)反应,这防止了这些基团吸收湿气,该湿气在锂离子二次电池中会是问题的。

[0056] 如上所述,该电极粘合剂典型地是如下来制备的:通过将PVDF加入到含有(甲基)丙烯酸类聚合物分散剂和交联剂(若存在)的有机稀释剂中,并且低剪切混合,直到形成稳定的分散体。该分散体典型的树脂固体含量是30-80,通常40-70重量%。该PVDF通常在分散体中的存在量是45-96,典型地为50-90重量%;该(甲基)丙烯酸类聚合物分散剂通常的存在量是2-20,典型地为5-15重量%,并且分开加入的交联剂通常的存在量至多为15,典型地为1-15重量%,重量百分比基于树脂固体的重量。该有机稀释剂在分散体中的存在量是20-80,例如30-70重量%,基于分散体的总重量。有机稀释剂的例子是酮例如甲乙酮,环己酮,异佛尔酮,苯乙酮和醚例如乙二醇和丙二醇的C₁-C₄烷基醚。

[0057] 为了制备用于锂离子储电器件的电极,将能够锂离子嵌入(脱嵌)的电活性材料,导电剂,电极粘合剂分散体(包括交联剂,另外的有机稀释剂(若需要))和任选的成分合并以形成浆料。在放电过程中,锂离子是从负电极释放的,并且以称作脱嵌的方法将电流带到正电极。在充电过程中,锂离子从正电极迁移到负电极,在那里它们在称作嵌入的方法中变成嵌入电极中。

[0058] 对于构成用于正电极的浆料中所含的活性材料颗粒的材料没有特定限制,并且可以根据所关注的储电器件的类型来选择合适的材料。但是,该用于正电极的浆料所含的活性材料颗粒(其是使用用于本发明正电极的粘合剂组合物来制造的)典型地是能够嵌锂/脱锂的电活性锂化合物。例子是含锂原子的氧化物和磷酸盐例如LiCoO₂,LiNiO₂,LiFePO₄,LiCoPO₄,LiMnO₂,LiMn₂O₄,Li(NiMnCo)O₂,Li(NiCoAl)O₂,碳涂覆的LiFePO₄及其混合物。

[0059] 该电活性锂化合物在浆料中通常的存在量是45-95,典型地是50-90重量%,基于浆料固体重量。

[0060] 该电极浆料根据需要包含除了上述组分之外的其他组分。该其他组分包括导电率提供试剂,和粘合剂和任选的增稠剂。

[0061] 上述导电率提供试剂的例子包括碳质材料。碳质材料的例子包括石墨,活性炭,乙炔黑,炉黑,石墨,碳纤维和富勒烯。在它们之中,可以使用乙炔黑或者炉黑。导电率提供试剂通常在浆料中的存在量是2-20,典型地是5-10重量%,基于该浆料的总固体重量。

[0062] 该粘合剂在浆料中的存在量是2-20,典型地是5-10重量%固体,基于该浆料的总固体重量。

[0063] 该有机稀释剂典型地存在量是30-90%,例如40-80%重量,基于浆料的总重量。

[0064] 该电极浆料可以通过将电活性锂化合物,包括交联剂的粘合剂,导电材料,另外的有机稀释剂(如果需要的话)和任选的添加剂混合在一起来制造。这些物质可以通过用已知的装置例如搅拌器,珠磨机或者高压均化器进行搅拌而混合在一起。

[0065] 关于制造该电极浆料的混合和搅拌,必须选择这样的混合器,其能够将这些组分

搅拌到这样的程度,即,活性材料颗粒的聚集体不保持在该浆料中,以及选择必需的和令人满意的分散条件。分散程度可以用颗粒计量器 (particle gauge) 来测量,并且混合和分散优选进行以确保不存在100毫微米或者更大的聚集体。满足这种条件的混合器的例子包括球磨机,砂磨机,颜料分散机,研磨机,超声波分散机,均化器,行星式混合器和Hobart混合器。

[0066] 该电极可以如下来制造:将上述浆料施用到合适的集流体表面例如金属箔或者网上,以形成涂膜和固化该涂膜。

[0067] 如果集流体是由导电材料制成的,则对该集流体没有特定限制。在锂离子二次电池中,使用由金属例如铁,铜,铝,镍或者不锈钢制成的集流体。典型地,使用呈片或者网形式的铝或者铜。

[0068] 虽然对于集流体的形状和厚度没有特定限制,但是该集流体优选类似于厚度是大约0.001-0.5mm的片。

[0069] 对于将浆料施用到集流体上的方法没有特定限制。该浆料可以通过刮刀涂覆,浸涂,反转辊涂,直接辊涂,凹版涂覆,挤出涂覆,浸渍或者刷涂来施涂。虽然对于浆料的施涂量没有特定限制,但是在除去液体介质之后该活性材料层的厚度典型地是25-150微米 (μm),例如30-125 μm 。

[0070] 在施涂后固化或者交联该涂膜的方法可以通过在升高的温度下加热来进行,例如至少150 $^{\circ}\text{C}$,例如至少200 $^{\circ}\text{C}$,例如225-300 $^{\circ}\text{C}$ 。加热的时间将在某些程度上取决于温度。通常,较高的温度需要较少的固化时间。典型地,固化时间是至少15分钟,例如15-60分钟。该固化温度和时间应当是足够的,以使得固化膜中的(甲基)丙烯酸类聚合物交联,即,在(甲基)丙烯酸类聚合物链上的共反应性基团例如羧酸基团和羟基与氨基塑料的N-羟甲基和/或N-羟甲基醚基团之间形成共价键,或者在自固化(甲基)丙烯酸类聚合物的情况中,是N-烷氧基甲基酰胺基团。固化或交联程度典型地是作为耐溶剂例如甲乙酮(MEK)性来测量的。该测试是如ASTM D-540293所述来进行的。报告了双擦拭(double rub) (一个来回动作)的数目。这种测试经常称作“耐MEK性”。因此,将(甲基)丙烯酸类聚合物和交联剂(包括自固化(甲基)丙烯酸类聚合物和具有分开加入的交联剂的(甲基)丙烯酸类聚合物)从该粘合剂组合物中分离,作为膜沉积和加热使得该粘合剂膜被加热的温度和时间。测量了该膜的耐MEK性。因此,交联的(甲基)丙烯酸类聚合物的耐MEK值将是至少50,典型地是至少75次双擦拭。同样,该交联的(甲基)丙烯酸类聚合物对于下述电解质溶剂来说是耐溶剂性的。

[0071] 储电器件可以使用上述电极来制造。该储电器件例如电池包含电解液,并且可以使用部件例如隔膜(separator),根据常用方法来制造。作为一种更具体的制造方法,将负电极和正电极用在它们之间的隔膜装配在一起,将所得的装配件根据电池的形状来卷曲或者弯曲,并且放入电池容器中,将电解液注入该电池容器中,并且将该电池容器密封起来。电池的形状可以是如硬币,纽扣或者片状,圆柱形,正方形或者平坦的。

[0072] 该电解液可以是液体或者凝胶,和该电解液(其可以有效充当电池)可以选自己知的电解液,其根据负电极活性材料和正电极活性材料的类型用于储电器件中。

[0073] 该电解液可以是含有溶解在合适的溶剂中的电解质的溶液。

[0074] 如上所述,电解质可以使用用于锂离子二次电池的常规已知的锂盐。锂盐的例子包括 LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiAlCl_4 , LiCl , LiBr , LiB

(C₂H₅)₄Li, LiB(C₆H₅)₄, LiCF₃SO₃, LiCH₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, LiB₄CH₃SO₃Li 和 CF₃SO₃Li。

[0075] 用于溶解上述电解质的溶剂没有特定限制,并且其例子包括碳酸酯化合物例如碳酸丙烯酯,碳酸乙烯酯,碳酸丁烯酯,碳酸二甲酯,碳酸甲基乙基酯和碳酸二乙基酯;内酯化合物例如 γ -丁基内酯;醚化合物例如三甲氧基甲烷,1,2-二甲氧基乙烷,二乙基醚,2-乙氧基乙烷,四氢呋喃和2-甲基四氢呋喃;和亚砷化合物例如二甲基亚砷。

[0076] 电解质在电解液中的浓度优选是0.5-3.0mol/L,更优选0.7-2.0mol/L。

[0077] 在对电极的情况中,该活性材料通常是上述碳质材料或者能够用锂离子掺杂的其他基质材料。该对电极通常是如上所述来制备的。

[0078] 实施例

[0079] 说明本发明的是下面的实施例,其不解释为将本发明局限于它们的细节。实施例以及整个说明书中全部的份数和百分比是以重量计的,除非另有指示。

[0080] 在下面的实施例,实施例1-3显示了不同的(甲基)丙烯酸类聚合物的合成,该(甲基)丙烯酸类聚合物用于将不同的聚偏二氟乙烯(PVDF)聚合物分散在有机溶剂中。

[0081] 实施例4-12显示了用实施例1-3的(甲基)丙烯酸类聚合物分散剂所制备的PVDF粘合剂分散体。

[0082] 实施例14-29和31显示了用实施例4-12的PVDF粘合剂分散体,导电碳,电活性锂化合物和氨基塑料所制备的浆料。该实施例还显示了将所述浆料施用到充当锂离子电池的正电极的集流体上。

[0083] 实施例13(对比)显示了溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮中的PVDF的常规粘合剂。

[0084] 实施例30(对比)显示了用实施例13的PVDF粘合剂所制备的浆料,并且将该浆料施用到充当锂离子电池的正电极的集流体上。

[0085] 实施例1

[0086] 如下来制备一种(甲基)丙烯酸类聚合物,其理论玻璃化转变温度(T_g)是58℃:

[0087]

	成分	量(g)
加料 1:	丙二醇的甲基醚	658.0
加料 2: (预混)	甲基丙烯酸甲酯	1121.1
	丙烯酸乙酯	435.9
	丙烯酸羟乙酯	33.2
	甲基丙烯酸	33.15
加料 3: (预混)	过氧化 2-乙基己基碳酸叔戊基酯	33.8
	丙二醇的甲基醚	169.6

[0088]

加料 4: (预混)	过氧化 2-乙基己基碳酸叔戊基酯	11.9
	丙二醇的甲基醚	169.6
	加料 5:	丙二醇的甲基醚

[0089] 在环境温度,向装备有搅拌器,回流冷凝器,温度计,加热罩和氮气入口的合适的反应容器中,加入加料1。然后将该温度升高至回流(~150℃),在此时将加料3的催化剂预混物在185分钟内加入。在加料3开始后五(5)分钟,将加料2在180分钟内加入。通过完成加

料2和3,在60分钟内加入加料4,随后在回流($\sim 150^{\circ}\text{C}$)保持另外60分钟。其后将反应温度冷却到 40°C 并加入加料5,伴随着随后30分钟的保持时间段。由此形成的聚合物型产物的理论固体是52%。

[0090] 实施例2

[0091] T_g 为 -12°C 的(甲基)丙烯酸类聚合物是以与实施例1的聚合物相同的方式来制备的,除了将30%的甲基丙烯酸甲酯替换为丙烯酸2-乙基己酯。

[0092] 实施例3

[0093] T_g 为 -44°C 的(甲基)丙烯酸类聚合物是以与实施例1的聚合物相同的方式来制备的,除了将50%的甲基丙烯酸甲酯替换为丙烯酸2-乙基己酯。

[0094] 实施例4

[0095] 在1夸脱油漆罐中放入297.0g的异佛尔酮和70.0g的实施例2的(甲基)丙烯酸类共聚物。将所得的混合物使用Cowles刀片强力搅拌,同时保持适度的漩涡。继续这种混合,同时以小部分加入324g的聚偏二氟乙烯粉末,Kynar HSV900 (Arkema)。在全部聚偏二氟乙烯粉末加入后,继续混合另外45分钟。

[0096] 实施例5-9

[0097] 通过类似程序,PVDF分散体是由以10:90重量比的(甲基)丙烯酸类共聚物和PVDF的组合来制备的,如下表1所示:

[0098] 表1

[0099] 实施例5-9的分散细节

[0100]

实施例	(甲基)丙烯酸类共聚物	聚偏氟二乙烯
实施例 5	实施例 1	混合物 ¹ : PVDF T-1 (Inner Mongolia Wanhao Fluorochemical Co., Ltd.) Kynar500 (Arkema) Hylar5000 (Solvay)
实施例 6	实施例 1	Kynar HSV900
实施例 7	实施例 1	PVDF T-1 (Inner Mongolia Wanhao Fluorochemical Co., Ltd.)
实施例 8	实施例 2	PVDF T-1 (Inner Mongolia Wanhao Fluorochemical Co., Ltd.)
实施例 9	实施例 3	PVDF T-1 (Inner Mongolia Wanhao Fluorochemical Co., Ltd.)

[0101] ¹PVDF T-1/Kynar500/Hylar5000重量比36/32/32。[0102] 实施例10

[0103] 一种粘合剂分散体是由实施例4的PVDF分散体(200g)如下来制备:加入氨基塑料交联剂Cymel 303(三聚氰胺类型,来自于Cytec Industries,2.34g),随后用Cowles刀片混合30分钟。

[0104] 实施例11

[0105] 一种粘合剂分散体是由实施例4的PVDF分散体(200g)如下来制备:加入Cymel 303(11.18g)和实施例2的(甲基)丙烯酸类共聚物(76.5g),随后用Cowles刀片混合30分钟。

[0106] 实施例12

[0107] 一种粘合剂分散体是由实施例5的PVDF分散体(296.3g)如下来制备:加入Cymel 303(3.66g),随后用Cowles刀片混合30分钟。

[0108] 实施例13(对比)

[0109] 向塑料容器中加入溶剂级N-甲基-2-吡咯烷酮(Ashland,570.7g)。在用Cowles刀片搅拌的同时,分部分加入Kynar HSV 900 PVDF(29.3g)。继续搅拌,直到该PVDF完全溶解。

[0110] 实施例14

[0111] 向塑料杯中加入异佛尔酮(41.0g),实施例8的粘合剂分散体(2.16g),Cymel 303(0.12g),实施例2的(甲基)丙烯酸类共聚物(0.55g)和导电碳Super C65(1.8g)。将这个混合物置于双不对称离心混合器中,并且以2350rpm混合5分钟。将阴极活性粉末磷酸铁锂

(LFP) (14.4g) 加入这种混合的共混物中,并且将所得的组合在双不对称离心混合器中以 2350rpm 进行第二混合 5 分钟以产生配制的浆料。

[0112] 湿膜是在预清洁的铝箔上使用刮刀,通过刮涂这种配制的浆料来制备的。将这种湿膜在烘箱中加热到 190℃ 的最大温度至少 10 分钟。在冷却后,用测微计由五次测量测得平均干膜厚度 (DFT) 为 46 微米。

[0113] 这种涂层的电池性能显示在表 3 中。

[0114] 实施例 15

[0115] 向塑料杯中加入异佛尔酮 (41.0g), 实施例 8 的粘合剂分散体 (2.75g), Cymel 303 (0.02g) 和 Super C65 (1.8g)。将这个共混物置于双不对称离心混合器中,并且以 2350rpm 混合 5 分钟。将 LFP (14.4g) 加入这种混合的共混物中,并且将所得的组合在双不对称离心混合器中以 2350rpm 进行第二混合 5 分钟以产生配制的浆料。

[0116] 湿膜是在预清洁的铝箔上使用刮刀,通过刮涂这种配制的浆料来制备的。将这种湿膜在烘箱中加热到 246℃ 的最大温度至少 10 分钟。在冷却后,用测微计由五次测量测得平均 DFT 为 46 微米。

[0117] 这种涂层的电池性能显示在表 3 中。

[0118] 实施例 16

[0119] 向塑料杯中加入异佛尔酮 (78.5g), 实施例 5 的粘合剂分散体 (3.34g) 和 Super C65 (2.0g)。将这个共混物置于双不对称离心混合器中,并且以 2350rpm 混合 5 分钟。将 LFP (16.1g) 加入这种混合的共混物中,并且将所得的组合在双不对称离心混合器中以 2350rpm 进行第二混合 5 分钟以产生配制的浆料。

[0120] 湿膜是在预清洁的铝箔上使用刮刀,通过刮涂这种配制的浆料来制备的。将这种湿膜在烘箱中加热到 120℃ 的最大温度至少 10 分钟。在冷却后,用测微计由五次测量测得平均 DFT 为 57 微米。

[0121] 这种涂层的电池性能显示在表 3 中。

[0122] 实施例 17

[0123] 向塑料杯中加入异佛尔酮 (54.0g), 实施例 5 的粘合剂分散体 (4.04g) 和 Super C65 (2.4g)。将这个共混物置于双不对称离心混合器中,并且以 2350rpm 混合 5 分钟。将 LFP (19.5g) 加入这种混合的共混物中,并且将所得的组合在双不对称离心混合器中以 2350rpm 进行第二混合 5 分钟以产生配制的浆料。

[0124] 湿膜是在预清洁的铝箔上使用刮刀,通过刮涂这种配制的浆料来制备的。将这种湿膜在烘箱中加热到 246℃ 的最大温度至少 10 分钟。在冷却后,用测微计由五次测量测得平均 DFT 为 71 微米。

[0125] 这种涂层的电池性能显示在表 3 中。

[0126] 实施例 18

[0127] 向塑料杯中加入异佛尔酮 (40.7g), 实施例 6 的粘合剂分散体 (3.08g), Cymel 303 (0.35g) 和 Super C65 (1.8g)。将这个共混物置于双不对称离心混合器中,并且以 2350rpm 混合 5 分钟。将 LFP (14.4g) 加入这种混合的共混物中,并且将所得的组合在双不对称离心混合器中以 2350rpm 进行第二混合 5 分钟以产生配制的浆料。

[0128] 湿膜是在预清洁的铝箔上使用刮刀,通过刮涂这种配制的浆料来制备的。将这种

湿膜在烘箱中加热到246℃的最大温度至少10分钟。在冷却后,用测微计由五次测量测得平均DFT为47微米。

[0129] 这种涂层的电池性能显示在表3中。

[0130] 实施例19

[0131] 向塑料杯中加入异佛尔酮(38.2g),实施例6的粘合剂分散体(1.80g),Cymel 303(0.02g)和Super C65(1.1g)。将这个共混物置于双不对称离心混合器中,并且以2350rpm混合5分钟。将LFP(18.9g)加入这种混合的共混物中,并且将所得的组合在双不对称离心混合器中以2350rpm进行第二混合5分钟以产生配制的浆料。

[0132] 湿膜是在预清洁的铝箔上使用刮刀,通过刮涂这种配制的浆料来制备的。将这种湿膜在烘箱中加热到246℃的最大温度至少10分钟。在冷却后,用测微计由五次测量测得平均DFT为42微米。

[0133] 这种涂层的电池性能显示在表3中。

[0134] 实施例20

[0135] 向塑料杯中加入异佛尔酮(41.1g),实施例12的粘合剂分散体(2.67g)和Super C65(1.8g)。将这个共混物置于双不对称离心混合器中,并且以2350rpm混合5分钟。将LFP(14.4g)加入这种混合的共混物中,并且将所得的组合在双不对称离心混合器中以2350rpm进行第二混合5分钟以产生配制的浆料。

[0136] 湿膜是在预清洁的铝箔上使用刮刀,通过刮涂这种配制的浆料来制备的。将这种湿膜在烘箱中加热到246℃的最大温度至少10分钟。在冷却后,用测微计由五次测量测得平均DFT为44微米。

[0137] 这种涂层的电池性能显示在表3中。

[0138] 实施例21

[0139] 向塑料杯中加入异佛尔酮(38.5g),实施例12的粘合剂分散体(1.56g)和Super C65(1.1g)。将这个共混物置于双不对称离心混合器中,并且以2350rpm混合5分钟。将LFP(18.9g)加入这种混合的共混物中,并且将所得的组合在双不对称离心混合器中以2350rpm进行第二混合5分钟以产生配制的浆料。

[0140] 湿膜是在预清洁的铝箔上使用刮刀,通过刮涂这种配制的浆料来制备的。将这种湿膜在烘箱中加热到246℃的最大温度至少10分钟。在冷却后,用测微计由五次测量测得平均DFT为43微米。

[0141] 这种涂层的电池性能显示在表3中。

[0142] 实施例22

[0143] 向塑料杯中加入异佛尔酮(41.0g),实施例8的粘合剂分散体(2.72g),Cymel 303(0.04g)和Super C65(1.8g)。将这个共混物置于双不对称离心混合器中,并且以2350rpm混合5分钟。将LFP(14.4g)加入这种混合的共混物中,并且将所得的组合在双不对称离心混合器中以2350rpm进行第二混合5分钟以产生配制的浆料。

[0144] 湿膜是在预清洁的铝箔上使用刮刀,通过刮涂这种配制的浆料来制备的。将这种湿膜在烘箱中加热到246℃的最大温度至少10分钟。在冷却后,用测微计由五次测量测得平均DFT为47微米。

[0145] 这种涂层的电池性能显示在表3中。

[0146] 实施例23

[0147] 向塑料杯中加入异佛尔酮(40.9g),实施例8的粘合剂分散体(2.16g),Cymel 303(0.06g),实施例2的(甲基)丙烯酸类共聚物(0.66g)和Super C65(1.8g)。将这个共混物置于双不对称离心混合器中,并且以2350rpm混合5分钟。将LFP(14.4g)加入这种混合的共混物中,并且将所得的组合在双不对称离心混合器中以2350rpm进行第二混合5分钟以产生配制的浆料。

[0148] 湿膜是在预清洁的铝箔上使用刮刀,通过刮涂这种配制的浆料来制备的。将这种湿膜在烘箱中加热到246℃的最大温度至少10分钟。在冷却后,用测微计由五次测量测得平均DFT为44微米。

[0149] 这种涂层的电池性能显示在表3中。

[0150] 实施例24

[0151] 向塑料杯中加入异佛尔酮(41.0g),实施例8的粘合剂分散体(2.16g),Cymel 303(0.12g),实施例2的(甲基)丙烯酸类共聚物(0.55g)和Super C65(1.8g)。将这个共混物置于双不对称离心混合器中,并且以2350rpm混合5分钟。将LFP(14.4g)加入这种混合的共混物中,并且将所得的组合在双不对称离心混合器中以2350rpm进行第二混合5分钟以产生配制的浆料。

[0152] 湿膜是在预清洁的铝箔上使用刮刀,通过刮涂这种配制的浆料来制备的。将这种湿膜在烘箱中加热到246℃的最大温度至少10分钟。在冷却后,用测微计由五次测量测得平均DFT为46微米。

[0153] 这种涂层的电池性能显示在表3中。

[0154] 实施例25

[0155] 向塑料杯中加入异佛尔酮(41.0g),实施例8的粘合剂分散体(2.72g),氨基塑料交联剂Cymel 1123(苯基胍胺类型,来自于Cytec Industries)(0.04g)和Super C65(1.8g)。将这个共混物置于双不对称离心混合器中,并且以2350rpm混合5分钟。将LFP(14.4g)加入这种混合的共混物中,并且将所得的组合在双不对称离心混合器中以2350rpm进行第二混合5分钟以产生配制的浆料。

[0156] 湿膜是在预清洁的铝箔上使用刮刀,通过刮涂这种配制的浆料来制备的。将这种湿膜在烘箱中加热到246℃的最大温度至少10分钟。在冷却后,用测微计由五次测量测得平均DFT为46微米。

[0157] 这种涂层的电池性能显示在表3中。

[0158] 实施例26

[0159] 向塑料杯中加入异佛尔酮(54.1g),实施例7的粘合剂分散体(3.88g),Cymel 303(0.02g)和Super C65(2.4g)。将这个共混物置于双不对称离心混合器中,并且以2350rpm混合5分钟。将LFP(19.5g)加入这种混合的共混物中,并且将所得的组合在双不对称离心混合器中以2350rpm进行第二混合5分钟以产生配制的浆料。

[0160] 湿膜是在预清洁的铝箔上使用刮刀,通过刮涂这种配制的浆料来制备的。将这种湿膜在烘箱中加热到246℃的最大温度至少10分钟。在冷却后,用测微计由五次测量测得平均DFT为94微米。

[0161] 这种涂层的电池性能显示在表3中。

[0162] 实施例27

[0163] 向塑料杯中加入异佛尔酮 (54.1g), 实施例9的粘合剂分散体 (3.88g), Cymel 303 (0.02g) 和Super C65 (2.4g)。将这个共混物置于双不对称离心混合器中, 并且以2350rpm混合5分钟。将LFP (19.5g) 加入这种混合的共混物中, 并且将所得的组合在双不对称离心混合器中以2350rpm进行第二混合5分钟以产生配制的浆料。

[0164] 湿膜是在预清洁的铝箔上使用刮刀, 通过刮涂这种配制的浆料来制备的。将这种湿膜在烘箱中加热到246℃的最大温度至少10分钟。在冷却后, 用测微计由五次测量测得平均DFT为92微米。

[0165] 这种涂层的电池性能显示在表3中。

[0166] 实施例28

[0167] 向塑料杯中加入异佛尔酮 (34.7g), 实施例11的粘合剂分散体 (3.74g) 和Super C65 (2.4g)。将这个共混物置于双不对称离心混合器中, 并且以2350rpm混合5分钟。将LFP (19.2g) 加入这种混合的共混物中, 并且将所得的组合在双不对称离心混合器中以2350rpm进行第二混合5分钟以产生配制的浆料。

[0168] 湿膜是在预清洁的铝箔上使用刮刀, 通过刮涂这种配制的浆料来制备的。将这种湿膜在烘箱中加热到246℃的最大温度至少10分钟。在冷却后, 用测微计由五次测量测得平均DFT为41微米。

[0169] 实施例29

[0170] 向塑料杯中加入异佛尔酮 (34.4g), 实施例10的粘合剂分散体 (4.01g) 和Super C65 (2.4g)。将这个共混物置于双不对称离心混合器中, 并且以2350rpm混合5分钟。将LFP (19.2g) 加入这种混合的共混物中, 并且将所得的组合在双不对称离心混合器中以2350rpm进行第二混合5分钟以产生配制的浆料。

[0171] 湿膜是在预清洁的铝箔上使用刮刀, 通过刮涂这种配制的浆料来制备的。将这种湿膜在烘箱中加热到246℃的最大温度至少10分钟。在冷却后, 用测微计由五次测量测得平均DFT为44微米。

[0172] 实施例30(对比)

[0173] 向塑料杯中加入NMP (32.8g), 实施例13的粘合剂 (32.79g) 和Super C65 (1.6g)。将这个共混物置于双不对称离心混合器中, 并且以2350rpm混合5分钟。将LFP (12.8g) 加入这种混合的共混物中, 并且将所得的组合在双不对称离心混合器中以2350rpm进行第二混合5分钟以产生配制的浆料。

[0174] 湿膜是在预清洁的铝箔上使用刮刀, 通过刮涂这种配制的浆料来制备的。将这种湿膜在烘箱中加热到120℃的最大温度至少10分钟。在冷却后, 用测微计由五次测量测得平均DFT为41微米。

[0175] 这种涂层的电池性能显示在表3中。

[0176] 实施例31

[0177] 向塑料杯中加入异佛尔酮 (41g), 实施例8的粘合剂分散体 (2.16g), Cymel 1123 (0.12g), 实施例2的(甲基)丙烯酸类共聚物 (0.55g) 和Super C65 (1.8g)。将这个共混物置于双不对称离心混合器中, 并且以2350rpm混合5分钟。将LFP (14.4g) 加入这种混合的共混物中, 并且将所得的组合在双不对称离心混合器中以2350rpm进行第二混合5分钟以产生配

制的浆料。

[0178] 湿膜是在预清洁的铝箔上使用刮刀,通过刮涂这种配制的浆料来制备的。将这种湿膜在烘箱中加热到246℃的最大温度至少10分钟。在冷却后,用测微计由五次测量测得平均DFT为46微米。

[0179] 这种涂层的电池性能显示在表3中。

[0180] 下表2汇总了实施例14-31的组成。

[0181]

表 2 实施例 14-31 的汇总

实施例#	(甲基)丙烯酸类聚合物实施 例#	Tg(℃)	PVDF 实 施例#	氨基塑料 ID	(甲基)丙烯酸类 /PVDF/ 氨基塑料重 量比	(甲基)丙烯酸类 /PVDF/ 氨基塑料重 量比	(甲基)丙烯酸类 /PVDF/ 氨基塑料重 量比	总 脂 体	Wt%LFP, 以固体 计	Wt%固体 导电碳	固 化 温 度 (℃)	DFT(μm)	测 试 温 度 (℃)
14	实施例 2	-12	8	Cyme1 303	23: 70: 7	30: 70	5	10	80	10	190	46	25
15	实施例 2	-12	8	Cyme1 303	10: 89: 1	10: 90	10	10	80	10	246	46	25
16	实施例 1	58	5	Cyme1 303	25: 70: 5	30: 70	5	10	80	10	120	57	25
17	实施例 1	58	5	Cyme1 303	25: 70: 5	30: 70	5	10	80	10	246	71	25, 0
18	实施例 1	58	6	Cyme1 303	10: 88: 2	10: 90	5	10	80	10	246	47	25
19	实施例 1	58	6	Cyme1 303	10: 88: 2	10: 90	5	5	90	5	246	42	25
20	实施例 1	58	12	Cyme1 303	10: 88: 2	10: 90	5	10	80	10	246	44	25
21	实施例 1	58	12	Cyme1 303	10: 88: 2	10: 90	5	5	90	5	246	43	25
22	实施例 2	-12	8	Cyme1 303	10: 88: 2	10: 90	5	10	80	10	246	47	25, 0
23	实施例 2	-12	8	Cyme1 303	27: 70: 3	30: 70	10	10	80	10	246	44	25
24	实施例 2	-12	8	Cyme1 303	23: 70: 7	30: 70	5	10	80	10	246	46	25, 0
25	实施例 2	-12	8	Cyme1 1123	10: 88: 2	10: 90	5	10	80	10	246	46	25
26	实施例 1	58	7	Cyme1 303	10: 89: 1	10: 90	5	10	80	10	246	94	25
27	实施例 3	-44	9	Cyme1 303	10: 89: 1	10: 90	5	10	80	10	246	92	25
30	-	-	13	-	-	-	-	10	80	10	120	41	25, 0
31	实施例 2	-12	8	Cyme1 1123	23: 70: 7	30: 70	5	10	80	10	246	46	25

[0182] 表3

[0183] 由实施例制备的硬币-电池型(coin-cell)电池的放电数据。表3显示了对于不同

的放电C-倍率 (/小时), 电池比容量 (毫安-时/克)。

[0184]

		放电 C-倍率 (h^{-1})							
实 施 例	温 度	0.2	0.4	0.8	1.6	3.2	6.4	1.0	%在 1.0 的 C- 倍率, 在大 约 50 个循环 后容量保持 率
14	25°C	168.4	166.5	162.7	154.8	134.8	78.5	159.0	90.8
15	25°C	158.0	156.1	153.2	147.5	135.2	106.5	151.1	94.8
16	25°C	156.2	153.4	147.7	135.4	110.3	56.4	142.9	90.3
17	25°C	151.6	149.3	145.1	135.5	116.1	73.1	142.0	94.2
17	0°C	142.2	135.7	125.8	111.2	91.0	23.5	122.1	97.1
18	25°C	160.6	159.2	156.3	151.3	142.6	124.8	155.3	99.6
19	25°C	165.2	163.6	160.1	151.2	119.5	0.0	157.2	97.4
20	25°C	167.4	166.1	163.1	157.3	146.4	124.3	162.0	99.1
21	25°C	158.4	156.1	152.0	130.8	10.9	0.0	142.9	3.3
22	25°C	158.2	156.2	153.2	147.6	136.8	114.2	151.3	96.2
22	0°C	151.3	142.9	131.0	120.9	101.2	68.9	127.1	97.3
23	25°C	159.9	158.2	154.6	146.9	126.3	74.0	151.6	92.6
24	25°C	166.2	164.5	161.0	155.2	143.8	120.5	159.6	96.1
24	0°C	148.8	139.4	125.5	117.2	96.7	58.3	123.3	96.2
25	25°C	165.9	164.1	160.9	155.1	142.5	113.1	159.1	95.0
26	25°C	156.9	154.8	151.4	144.6	130.5	93.8	149.2	96.0
27	25°C	152.4	150.4	146.6	139.1	119.9	47.8	143.9	94.2
30	25°C	154.9	152.9	148.8	140.1	122.4	89.4	144.2	90.2
30	0°C	145.0	137.9	126.4	113.9	95.8	69.9	123.1	98.4
31	25°C	166.0	164.4	161.0	154.0	133.4	11.6	158.4	91.8

[0185] 上面的实施例所用的双不对称离心混合器是来自于FlackTec, Inc. 的型号DAC400.1 FVZ, 或者型号ARM-310Thinky USA, Inc. 该电活性锂化合物是来自于Phostech lithium, Inc的磷酸铁锂Life Power P2 lot#1110GY 195。将来自于Targray的铝箔合金

1085用丙酮清洁,然后施加浆料。使用大型自动膜涂覆机(MSK-AFA-II,来自于MTI Corporation),使用可调节的刮刀以89mm/s的速率将制剂作为湿膜施用到铝箔上。将经湿涂覆的箔置于烘箱中,用于电池性能。

[0186] 经干燥涂覆的箔然后送过辊式压延机压机(MTI Corporation)以实现25-30%压缩。在真空干燥后,两个硬币类型半电池/经干燥涂覆的箔是使用锂金属作为阳极和在碳酸乙烯酯,碳酸二乙酯和碳酸二甲酯溶剂中1摩尔的 LiPF_6 作为电解质来装配的。该硬币电池型电池然后在电池测试仪(Arbin Instruments)上,使用电势窗4.1-2.5电压进行5个循环进行测试,每个循环处于对应于0.2C,0.4C,0.8C,1.6C,3.2C和6.4C充电/放电倍率的电流,随后是电流对应于1C倍率的50个循环。放电容量(毫安-时/g磷酸铁锂)是由每个C-倍率的第一5个循环的平均值来计算的。表3报告了对于给定的经干燥涂覆的箔,两个复制的电池的较高容量的硬币类型半电池的放电容量平均值。容量保持率是在1C的第一充电-放电循环和在1C的最后的充电-放电循环之后的放电容量的商来计算的,并且根据下面等式,作为百分比来报告的: $100 \times \text{第一循环容量} / \text{最后循环容量}$ 。

[0187] 要注意的是“C-倍率”指的是在等于C-倍率值的倒数(inverse)的时间段(以小时计)内完全放电具有恒定电容量的电池所需的电流值。例如,在0.2C的放电容量指的是在以5小时完全放电所述电池所需的电流值下,经干燥涂覆的膜容量,以毫安-时/g磷酸铁锂计。在1C的类似的放电容量指的是在以1小时完全放电所述电池所需的电流值下,经干燥涂覆的膜容量,以毫安-时/g磷酸铁锂计。

[0188] 由实施例的一些观察现象是:

[0189] 1. 与对照物相比,和(甲基)丙烯酸粘合剂一起分散的PVDF粘合剂产生了更好的电池性能。实施例30是标准对照物,其中粘合剂是溶解在NMP中的电池级PVDF。实施例18使用了(甲基)丙烯酸类聚合物以将相同的电池级PVDF分散在异佛尔酮中,并且产生了更好性能的电池;在高C-倍率时更高的容量;和更好的循环寿命保持性。

[0190] 2. 膜厚可以变化。大部分实施例使用了大约50 μm 厚的干膜。实施例17显示了电极涂层可以制成至71 μm 厚。实施例26和27显示了电极涂层可以制成至92-94 μm 厚。

[0191] 3. 较高的固化温度产生了更好的性能。实施例15和17显示了当阴极涂层在246 $^{\circ}\text{C}$ 固化时,改进的电池循环寿命(>94%容量保持率)。在120 $^{\circ}\text{C}$ 固化的涂料实施例16和在190 $^{\circ}\text{C}$ 固化的涂料实施例14具有仅仅90%容量保持率。据信较高的温度有助于(甲基)丙烯酸类聚合物与PVDF融合(fuse),并且提供了较高水平的(甲基)丙烯酸类聚合物的交联。

[0192] 4. 阴极活性浓度可以变化。实施例18和19分别显示了80和90%的LFP活性浓度。

[0193] 5. (甲基)丙烯酸类聚合物水平和(甲基)丙烯酸类/氨基塑料重量比对于电池性能是重要的。使用低 T_g (甲基)丙烯酸类聚合物和在高的(甲基)丙烯酸类/氨基塑料重量比时,低(甲基)丙烯酸类聚合物水平是较好的(实施例15优于实施例23)。在低(甲基)丙烯酸类/氨基塑料重量比,高(甲基)丙烯酸类聚合物是较好的(实施例24优于实施例22)。低(甲基)丙烯酸类聚合物/氨基塑料在任何给定的(甲基)丙烯酸类聚合物水平是较好的(实施例22优于实施例15,和实施例24优于实施例23)。在低(甲基)丙烯酸类聚合物/氨基塑料重量比时使用高 T_g (甲基)丙烯酸类聚合物,低(甲基)丙烯酸类聚合物水平是较好的(实施例20优于实施例17)。

[0194] 6. 在高(甲基)丙烯酸类聚合物水平,氨基塑料类型是重要的。在低(甲基)丙烯酸

类聚合物/氨基塑料重量比和低(甲基)丙烯酸类聚合物水平,三聚氰胺类型交联剂(Cymel 303)或者苯并胍(benzoguanidine)类型交联剂(Cymel 1123)是近乎等价的(实施例22和25)。在低(甲基)丙烯酸类聚合物/氨基塑料重量比和高(甲基)丙烯酸类聚合物水平,三聚氰胺类型交联剂优于苯并胍类型(实施例24和31)。

[0195] 7. 高MW PVDF产生了更好的结果。实施例19教导了与实施例21所用的常规PVDF的共混物相比,高MW电池等级PVDF在高活性材料负载(90%)时产生更好的电池性能。实施例19:119.5mAh/g@3.2C放电,在1C放电50个循环后97.4%的容量保持率。实施例21:10.9mAh/g@3.2C放电,在1C放电50个循环后3.3%的容量保持率。

[0196] 8. 低Tg对于低温电池性能是更好的。当在0℃测试时,使用溶解在NMP中的PVDF的对照物(实施例30)表现出69.9mAh/g。下面的实施例显示了当电池容量是在0℃测量时,在本发明中低Tg(甲基)丙烯酸类分散体产生了更好的性能。通过使用Tg是-12的(甲基)丙烯酸类,我们可以获得接近于对照物的冷温度性能:

[0197] 实施例30是用溶解在NMP中的PVDF制成的对照物-容量69.9mAh/g@6.4C放电。

[0198] 实施例24是70:30PVDF:(甲基)丙烯酸类Tg=-12℃-容量58.3mAh/g@6.4C放电。

[0199] 虽然上面出于说明的目的描述了本发明的具体实施方案,但是对本领域技术人员来说显然的是可以对本发明的细节进行诸多改变,而不脱离附加的权利要求所限定的本发明。

[0200] 虽然本发明不同的实施方案已经按照“包含”进行了描述,但是“基本由……组成”或者“由……组成”的实施方案也处于本发明的范围内。