(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112424973 A
(43)申请公布日 2021.02.26

(21)申请号 201980047108.7
(22)申请日 2019.05.13
(30)优先权数据
62/671,012 2018.05.14 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.01.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2019/032045 2019.05.13
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/222110 EN 2019.11.21
(71)申请人 麦斯韦尔技术股份有限公司
地址 美国加利福尼亚州
(72)发明人 尤迪·尤迪 希厄·明赫·东 申俊昊
(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
代理人 曲在丹
(51)Int.Cl.
H01M 4/04(2006.01)
H01M 4/1391(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01G 11/28(2006.01)
H01G 11/32(2006.01)
H01G 11/42(2006.01)
H01G 11/46(2006.01)
H01G 11/50(2006.01)
H01G 11/06(2006.01)
H01M 4/02(2006.01)

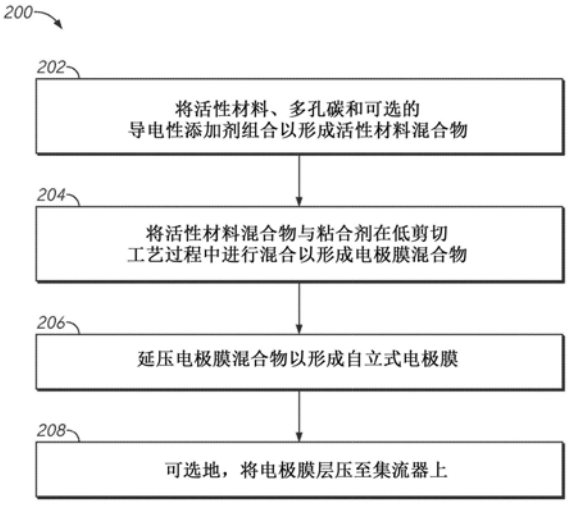
权利要求书2页 说明书15页 附图12页

(54)发明名称

用于具有减少的粘合剂含量的干电极膜的组合物和方法

(57)摘要

本申请描述了用于制备包括减少的粘合剂含量的干阴极电极膜的材料和方法。阴极电极膜可以是包括单一粘合剂的自支撑膜。粘合剂的负载量可以为3重量%或更低。在第一方面中，提供了一种用于制备储能设备的自立式干电极膜的方法，该方法包括无破坏性混合阴极活性材料、多孔碳和可选的导电碳以形成活性材料混合物，向该活性材料混合物中添加单种可原纤化的粘合剂，无破坏性混合以形成电极膜混合物，和压延该电极膜混合物以形成自立式电极膜。



CN 112424973 A

1.一种制造储能设备的干电极膜的方法,包括:

将活性材料与多孔碳材料混合以形成干活性材料混合物;

将所述干活性材料混合物与干粘合剂混合以形成干电极膜混合物;和

压延所述干电极膜混合物以形成具有至多约2重量%的粘合剂负载量的自立式干电极膜。

2.根据权利要求1所述的方法,其中压延所述干电极膜混合物包括至多三次通过压延机。

3.根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其中所述活性材料与所述多孔碳材料的混合以及所述干活性材料混合物与干粘合剂的混合中的至少一种是通过无破坏性混合工艺进行的。

4.根据权利要求3所述的方法,其中所述无破坏性混合工艺是共振声混合工艺。

5.根据权利要求3所述的方法,其中所述无破坏性混合工艺通过叶片型混合器以约10米/min-约40米/min的叶尖速度进行。

6.根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其中所述活性材料与所述多孔碳材料的混合以及所述干活性材料混合物与干粘合剂的混合中的至少一种是通过高剪切工艺进行的。

7.根据权利要求6所述的方法,其中所述高剪切工艺包括喷射研磨工艺。

8.一种储能设备的干电极膜,包含:

约90重量%-约99重量%的干活性材料;和

至多约2重量%的干粘合剂,其中所述干电极膜是自支撑的。

9.根据权利要求8所述的干电极膜,其包含约95重量%-约98重量%的所述干活性材料。

10.根据权利要求8-9中任一项所述的干电极膜,其中所述干活性材料包含D_{50}粒径至少约10μm的干活性材料粒子。

11.根据权利要求10所述的干电极膜,其中所述干活性材料粒子的D_{50}粒径为约10μm-约20μm。

12.根据权利要求8-11中任一项所述的干电极膜,其中所述干活性材料选自金属氧化物、金属硫化物、硫碳复合物、锂金属氧化物和含硫材料中的至少之一。

13.根据权利要求8-12中任一项所述的干电极膜,其中所述电极膜包含约1重量%-约2重量%的干粘合剂。

14.根据权利要求8-13中任一项所述的干电极膜,其中所述干粘合剂基本上由单种干粘合剂组成。

15.根据权利要求8-14中任一项所述的干电极膜,其中所述干粘合剂包括可原纤化的干粘合剂。

16.根据权利要求15所述的干电极膜,其中所述可原纤化的干粘合剂包括聚四氟乙烯(PTFE)。

17.根据权利要求8-16中任一项所述的干电极膜,其中所述干电极膜还包含至多约8重量%的多孔碳材料。

18.根据权利要求17所述的干电极膜,其中所述多孔碳材料包括活性碳。

19.根据权利要求8-18中任一项所述的干电极膜,其中所述干电极膜还包含至多约5重

量%的导电添加剂。

20.根据权利要求19所述的干电极膜,其中所述导电添加剂包括导电碳材料。

21.根据权利要求20所述的干电极膜,其中所述导电碳材料包括碳黑。

22.一种电极,其包括与集流体体接触的根据权利要求8-21中任一项所述的干电极膜。

23.一种锂离子电池,其包括根据权利要求22所述的电极。

24.根据权利要求23所述的锂离子电池,其具有至少约90%的第一循环设备效率。

25.根据权利要求24中任一项所述的锂离子电池,其具有约90%-约94%的第一循环设备效率。

用于具有减少的粘合剂含量的干电极膜的组合物和方法

[0001] 任何优先权申请的引证

[0002] 本申请要求享有2018年5月14日提交的题为“具有减少的粘合剂含量的干阴极电极膜的组合物和方法”的美国临时专利申请号62/671,012的优先权的权益，该申请出于所有目的通过引用将其全文引入本文中。

技术领域

[0003] 本发明一般涉及储能设备，并具体而言涉及具有减少的粘合剂含量的阴极电极膜(cathode electrode films)的材料和方法。

背景技术

[0004] 电能存储单元被广泛用于向电子、机电、电化学和其他有用设备供电。这种单元包括电池如一次化学电池和二次(可充电)电池，燃料电池和各种电容器，包括超级电容器。为了增强实际使用情况下的储能效用，需要提高包括电容器和电池在内的储能设备的储能容量。

发明内容

[0005] 为了概述本发明以及相对于现有技术实现的优点，在此描述了本发明的某些目的和优点。在本发明的任何具体实施方式中，并非所有这些目的或优点都可以实现。因此，例如，本领域技术人员将会认识到，本发明可以以实现或优化如本文所教导的一个优点或一组优点的方式进行实现或实施，而不必实现本文中可以教导或建议的其他目的或优点。

[0006] 在一些实施方式中，提供了一种干阴极电极膜。干阴极膜可以有利地是包含电池阴极活性材料的自立式电极膜，并且具有小于约3％的单种可原纤化粘合剂的粘合剂负载量。

[0007] 在第一方面中，公开了一种制造储能设备的干电极膜的方法。该方法包括将活性材料与多孔碳材料混合而形成干活性材料混合物，将该干活性材料混合物与干粘合剂混合而形成干电极膜混合物，和压延该干电极膜混合物而形成粘合剂负载量至多约2重量％的自立式干电极膜。

[0008] 在第二方面中，公开了一种储能设备的干电极膜。该干电极膜包含90重量％-约99重量％的干活性材料和至多约2重量％的干粘合剂，其中该干电极膜是自支撑的。

[0009] 所有这些实施方式都旨在处于本文公开的本发明的范围内。根据以下参考附图对优选实施方式的详细描述，本发明的这些和其他实施方式对于本领域技术人员将变得显而易见，本发明不限于所公开的任何具体优选实施方式。

附图说明

[0010] 图1描绘了包含降低的粘合剂含量的储能设备的实施方式。

[0011] 图2是显示制备电极膜混合物的工艺的一个实施方式的流程图。

[0012] 图3A-3F是显示根据实施例3的包括PTFE作为唯一粘合剂的各种阴极活性材料膜的电压相对于比容数据的线图，如下所示：图3A-NMC811，图3B-NMC111，图3C-NMC532，图3D-NCA，图3E-NMC622和图3F-硫碳复合材料。

[0013] 图4是根据实施例4，显示具有干涂阴极和负极的第一电池以及具有湿涂阴极和负极的第二电池的对照容量保持率数据的容量保持率相对于放电C-速率的线图。

[0014] 图5是根据实施例5，显示具有NMC111作为阴极活性材料的五个电池在2C放电速率下的容量保持率数据的容量保持率相对于放电C速率的线图。

[0015] 图6是根据实施例6，显示具有干电极的电池使用恒定电流充电和放电速率在100％放电深度(DOD)下循环的循环性能数据的容量保持率与循环次数的线图。

[0016] 图7A-7D描绘了采用根据实施例7的公式1(图7A)、公式2(图7B)、公式3(图7C)和公式4(图7D)的高活性负载的阴极电压相对于比容的线图。

具体实施方式

[0017] 本文描述了用于粘合剂含量降低和/或受破坏性活性材料减少的电极膜混合物的材料和方法、电极膜和引入该电极膜的储能设备的各种实施方式。

[0018] 受破坏性电极活性材料被认为有助于导致储能设备性能下降的许多工艺。典型的干电极制造技术中采用的各步骤通常包括对所有干电极粘合剂和活性材料进行的高剪切、高压和/或高速处理步骤。这种高剪切处理可能会损坏电极活性材料，并因此一旦原材料构造于储能设备内的电极中就会助长设备性能劣化。在储能设备的整个使用寿命中，设备性能的下降可能表现为存储容量降低，电容衰减，设备等效串联电阻(ESR)增大，自放电，伪容量和/或气体生成。具有降低破坏性的活性材料可以改善运行设备的一个或多个这些特性。

[0019] 一个实施方式是一种包括至少两个步骤的电极制造方法。首先，制备活性材料混合物。该活性材料混合物通常包括多孔碳、活性材料和可选的添加剂如导电添加剂。首先，该活性材料混合物的各组分首先合并并通过相对低剪切的非破坏性工艺进行混合。接着，制备电极膜混合物。在该工艺中，将适于为干电极膜提供结构的粘合剂与活性材料混合物合并而形成电极膜混合物。该粘合剂可以是可原纤化粘合剂，并且可以包含聚四氟乙烯(PTFE)，基本上由聚四氟乙烯(PTFE)组成或由聚四氟乙烯(PTFE)组成。在一个实施方式中，仅包括一种可原纤化粘合剂。然后，通过相对低剪切的非破坏性工艺将该粘合剂与该活性材料混合物混合而形成电极膜混合物。然后可选地，例如，通过压制或压延，就能够由该电极膜混合物形成电极膜。据发现，使用这种工艺改善了最终电极膜的工作特性。

[0020] 电极膜形成工艺可以与干电极制造技术相容。在一些实施方式中，该电极膜制造的任何阶段均不使用溶剂。

[0021] 据发现，自支撑的干电极膜的可加工性会取决于构成材料的粒径。据发现，较大的粒径会使粘合剂含量降低，但仍然能够形成自支撑干电极膜。具体而言，在一些实施方式中，阴极活性材料可以包含至少约或大于约10μm，例如，约10-20μm的平均(D_{50})粒径。在另一个实施方式中，平均阴极活性材料粒径可以为电极膜厚度的1/10的量级。

[0022] 在一个实施方式中，据发现，使用本文所述的材料和方法形成的电极膜比使用常规干电极膜形成方法形成的电极膜能够耐受更低的粘合剂负载量。因此，在一些实施方式中，与典型的干电极工艺相比，足以提供自支撑电极膜的粘合剂基质能够提供减少的粘合

剂负载量。在一些实施方式中，仅需要单种粘合剂就能形成自支撑干电极膜。

[0023] 在一些实施方式中，活性材料可以仅需要3次通过压延机即可形成具有目标厚度的自支撑干膜。

[0024] 包含于储能设备电极膜中的活性材料可以具有对于储能性能重要的粒子内结构。例如，阴极活性材料，例如，锂金属氧化物如NMC的粒子可以具有内部结构。这种材料可以作为初级粒子的次级粒子聚集体存在。次级粒子聚集体可以在电极膜的制造期间解体。如在干电极膜制造中通常使用的那样，在破坏性，例如，高剪切、高压和/或高速处理中，解体会变差。在一些实施方式中，仅非破坏性处理步骤用于电极膜制造中。

[0025] 实施方式允许将非破坏性处理的，例如，未受损和/或原始的活性材料粒子掺引入电极膜混合物中而产生改善的性能。因此，提供了包含减少的分解块状活性材料的电极膜。例如，相对于在加工期间活性材料受破坏的应用，阴极活性材料可以表现出改善的性能。

[0026] 正如上所述，加工处理粘合剂和活性材料的混合物可能会打破一种或多种活性材料的粒子。降低的储能性能可能是由，例如，由于活性材料中裂纹形成和/或开裂引起的阴极活性材料受损，或活性材料与粘合剂和/或集流体集流体的分离而导致的。与引入原始活性材料的设备相比，该设备的整体性能可能降低。因此，在一些实施方式中，本文公开了提供涉及降低制造期间的损伤的活性材料的材料和方法。

[0027] 在一些实施方式中，本文进一步公开了干阴极电极制造的非破坏性方法。非破坏性方法的特征在于低剪切、低压和/或低速工艺。储能设备的某些实施方式可以在加工处理之后提供减少的受损阴极活性材料。例如，提供了包括减少的受损阴极活性材料的自支撑电极膜。在一些实施方式中，该阴极电极膜是杂混膜，其包括电容器活性材料如活性碳和电池活性材料如电化学活性材料。该电化学活性材料的实例包括锂金属氧化物、锂金属磷酸盐和锂硫化物，以及本文所述的阴极活性材料。

[0028] 在一些实施方式中，该材料和方法还可以容许仅使用低剪切、非破坏性的加工处理步骤进行自立式阴极电极膜的制造。某些粘合剂，如聚四氟乙烯(PTFE)，能够发生原纤化，并能够在不借助溶剂的情况下制造自立式膜。制造这种膜可能需要对本体粘合剂进行物理加工处理才能产生细粒子，这种细粒子能够进行原纤化而产生适于为该电极膜提供结构的基质。通常而言，这种粘合剂的加工处理已经通过以高压和在高剪切力下以及在一种或多种电极活性材料的存在下的研磨或共混操作而完成。在加工处理该粘合剂中施加的力可能会改变该活性材料的形式并损坏该活性材料的表面。例如，在这种加工处理期间，该活性材料的粒子可能会破裂，融合，剥离或发生化学改变。

[0029] 与使用典型的干电极膜形成工艺形成的电极膜相比，使用本文所述的材料和工艺形成的电极膜可以表现出改善的性能。例如，可以提高包括至少一个使用这些材料和工艺制备的电极的锂离子电池的第一循环效率。例如，可以提高电化学循环期间的第一循环库仑效率。在一些实施方式中，与使用典型的干电极工艺制造的电极膜相比，电极膜包括减少的粘合剂负载量，而同时维持了该电极膜的机械强度。

[0030] 定义

[0031] 术语“电池”和“电容器”应被赋予本领域普通技术人员通常和惯常的含义。术语“电池”和“电容器”互不排斥。电容器或电池能够是指可以单独操作或作为多单元系统的组件运行的单个电化学单元。

[0032] 储能设备的电压是单个电池或电容器单元的工作电压。在负载之下，或根据制造公差，电压可以超过额定电压或低于额定电压。

[0033] “自支撑”电极膜是引入了足以支撑膜或层并保持其形状而使该电极膜或层可以自立的粘合剂基质结构的电极膜。当引入到储能设备中时，自支撑电极膜或活性层是引入这种粘合剂基质结构的电极膜或活性层。通常而言，并且取决于所采用的方法，这种电极膜足够坚固而在没有任何外部支撑元件(例如，集流体或其他膜)的情况下用于储能设备制造过程中。例如，“自支撑”电极膜能够具有足够的强度而在没有其他支撑元件的情况下在电极制造过程中进行卷绕、处理和解卷。干电极膜，如阴极电极膜或负极电极膜，可以是自支撑的。

[0034] “无溶剂”电极膜是不包含可检测的加工处理溶剂、加工处理溶剂残留物或加工处理溶剂杂质的电极膜。干电极膜，如阴极电极膜或负极电极膜，可以是无溶剂的。

[0035] “湿”电极、“湿工艺”电极或浆料电极是通过至少一个涉及活性材料、粘合剂和可选添加剂的浆料的步骤而制备的电极。湿电极可以包括加工溶剂、加工溶剂残留和/或加工溶剂杂质。

[0036] “非破坏性”工艺是一种包括电极活性材料表面的电极活性材料在该工艺期间基本上未被改性的工艺。因此，活性材料在应用如引入储能设备中的分析特性和/或性能，与未经历该工艺的那些是相同的或几乎相同的。例如，在该工艺期间，活性材料上的涂层可能未受干扰或基本不受干扰。非破坏性工艺的非限制性实例是“非破坏性混合或共混”，或在减压、增加的进料速率、降低的速度(例如，搅共混器速度)和/或其他工艺参数改变而使实施于储能设备中时施加于活性材料上的剪切力保持于将会不利影响该活性材料的分析特性和/或性能的阈值之下的喷射研磨。有效的无破坏性混合工艺的一个实例是通过使用叶片速度为约10米/min-约40米/min的叶片型混合器。“非破坏性”工艺可能不同于实质上会改性电极活性材料，如电极活性材料的表面，并实质性影响该活性材料的分析特性和/或性能的高剪切工艺。例如，高剪切共混或高剪切喷射研磨可能对电极活性材料的表面具有有害作用。高剪切工艺可以以不利于活性材料的表面特性进行实施而提供其他益处，如粘合剂材料的原纤化，或另外形成粘合剂/活性材料基质而有助于形成自支撑电极膜。本文的实施方式可以提供类似的益处，而同时避免过度使用高剪切工艺的有害影响。通常而言，本文的非破坏性工艺在较高进料速率、较低速度和/或较低压力中的一种或多种之下进行，相比于更具破坏性的工艺导致较低的剪切率，该工艺将显著改性电极活性材料并进而影响性能。

[0037] 术语“粘合剂负载量”是指粘合剂的质量相对于最终电极膜混合物的质量。粘合剂负载量相对于单种粘合剂或所有类型的粘合剂的质量之和相对于最终电极膜混合物质量的“总粘合剂负载量”进行表示。

[0038] 粘合剂含量降低的自支撑电极膜

[0039] 在一些实施方式中，描述了用于特征在于粘合剂含量减少的电极膜的组合物和方法。通常而言，通过将阴极活性材料、多孔碳和可选的导电添加剂组合混合就能制备活性材料混合物。活性材料与多孔碳和可选的导电添加剂的混合能够通过本文提供的方法，或通过任何合适的方法完成。这种组合混合能够通过非破坏性工艺进行。非破坏性混合可以包括共混、翻滚混合或声学混合。然后可以将该活性材料混合物与粘合剂混合而形成电极膜

混合物。这种混合可以通过非破坏性工艺进行。然后可以将该电极膜混合物压延而形成自立式电极膜。与典型的干电极制造方法相比，可能需要更少的压延机通过次数就能制造如本文所提供的自支撑干电极膜。在一些实施方式中，在2、3、4或5次通过压延机之后，就产生适用于储能设备的自立式干电极膜。在进一步的实施方式中，在3次通过压延机之后，就产生了适用于储能设备的自立式干电极膜。

[0040] 在一个实施方式中，该自支撑干电极膜可以包含具有预定粒径的粒子。在一些实施方式中，据发现，相对于典型干阴极电极膜而较大的粒径允许降低自立式干电极膜的粘合剂含量。在一些实施方式中，阴极活性材料粒子可以平均具有约8μm，约9μm，约10μm，约12μm，约14μm，约16μm，约18μm，约20μm，约25μm，或介于这些值两者之间的任何范围内的最长尺寸。在进一步的实施方式中，阴极活性材料粒子可以包含锂镍锰钴氧化物(NMC)、锂锰氧化物(LMO)、磷酸锂铁(LFP)、钴酸锂(LCO)、钛酸锂(LTO)、锂镍钴铝氧化物(NCA)或阴极活性材料。在一个更进一步的实施方式中，阴极活性材料粒子可以包含包括聚集的初级粒子的次级粒子。在一些实施方式中，提供了一种包括阴极活性材料的基本上原始的粒子或基本上完整的次级粒子聚集体的阴极电极膜。阴极活性材料可以与电容活性材料组合混合于混合电极膜中。

[0041] 阴极活性材料的NMC组分可以包含其组成要素的不同组成。NMC可以包含不同比例的镍、锰和钴。一些实施方式提供了NMC622，其分别包含摩尔比约6:2:2的镍、锰和钴。一些实施方式提供了NMC111，其分别包含摩尔比约1:1:1的镍、锰和钴。一些实施方式提供了NMC532，其分别包含摩尔比约5:3:2的镍、锰和钴。一些实施方式提供了NMC811，其分别包含摩尔比约8:1:1的镍、锰和钴。在一些实施方式中，NMC可以包括约5重量%-10重量%的锂、约15重量%-50重量%的镍、约5重量%-20重量%的锰和约5重量%-20重量%的钴。一些实施方式提供了NMC，其包括约5重量%-10重量%的锂、约15重量%-50重量%的镍、约5重量%-20重量%的锰、约5重量%-20重量%的钴、约25重量%-40重量%的氧和痕量杂质，其中锂、镍、锰、钴和氧的百分比之和为约100重量%。

[0042] 粘合剂材料和阴极活性材料的量可以进行调节。例如，阴极电极膜可以包括约95%的阴极活性材料和3%的粘合剂，或95%的阴极活性材料和2%的粘合剂。在另一个实例中，阴极电极膜可以包含约97%的阴极活性材料和约2%或1.75%的粘合剂。在另一个实例中，阴极电极膜可以包含约98%的阴极活性材料和约1.25%的粘合剂。电极的剩余质量可以由，例如，多孔碳和/或导电添加剂组成。该电极膜可以具有与制造电极膜的电极膜混合物相同量的阴极活性材料和粘结剂。在一些实施方式中，阴极电极膜可以包含约90重量%，约92重量%，约94重量%，约95重量%，约96重量%，约97重量%，约98重量%或约99重量%的活性材料，或介于这些值两者之间的任何范围。在某些实施方式中，阴极活性材料能够是NMC或LFP。在一些实施方式中，阴极电极膜能够包含至多约8重量%的多孔碳材料，包括约7重量%，约5重量%，约3重量%，约2重量%或约1重量%，或这些值之间的任何值范围。在某些实施方式中，多孔碳材料可以是活性碳。在一些实施方式中，阴极电极膜包含至多约5重量%，包括约1重量%，约2重量%，约3重量%，约4重量%或约5重量%的导电添加剂。在某些实施方式中，导电添加剂可以是导电碳，如碳黑。

[0043] 在一个实施方式中，与使用典型干电极膜形成工艺方法形成的膜相比，该正电极膜可以包含更低的粘合剂负载量。在一些实施方式中，仅需要低粘合剂负载量的单种粘合

剂即可形成自支撑干电极膜。在一个具体实施方式中，该单种粘合剂是PTFE。在各个实施方式中，电极膜混合物和/或电极膜能够具有以质量计1％、1.5％、2％、2.5％、3％或5％的粘合剂负载量，或介于这些值之间的任何范围。在某些实施方式中，粘合剂的负载量为约1.5％-约3％。在某些实施方式中，该阴极电极膜不包括PVDF。

[0044] 通常而言，粘合剂包括可原纤化粘合剂。该可原纤化粘合剂可以包含PTFE，基本上由PTFE组成或由PTFE组成。在一些实施方式中，附加的粘合剂组分可以包括于该电极膜中。在进一步的实施方式中，粘合剂包括PTFE和聚烯烃、聚环氧乙烷(PEO)、聚苯醚(PPO)、聚乙烯-嵌段-聚(乙二醇)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚二甲基硅氧烷-共-烷基甲基硅氧烷、其聚合物和/或其掺混物。在一些实施方式中，该一种或多种聚烯烃可以包括聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、其共聚物和/或其混合物。粘合剂能够包括纤维素，例如，羧甲基纤维素(CMC)。在一些实施方式中，粘合剂粒子可以具有选定的尺寸。在一些实施方式中，该粘合剂粒子可以为约50nm，约100nm，约150nm，约200nm，约250nm，约300nm，约350nm，约400nm，约450nm，约500nm，约1μm，约10μm，约50μm，约100μm，或这些值之间的任何范围。

[0045] 在一些实施方式中，电极膜制造工艺方法包括将阴极活性材料、活性碳和导电性碳添加剂组合混合而形成活性材料混合物，并且然后将包含PTFE，或基本上由PTFE组成或由PTFE组成的粘合剂与该活性材料混合物混合而形成电极膜混合物。先通过选择一种有效混合和分散这两种组分的混合技术，就能够将该活性材料混合物和PTFE混合至一起，而不会损坏阴极活性材料。然后将该电极膜混合物压延而形成自立式电极膜。在某些实施方式中，通过本文公开的工艺方法制造的电极膜包括自支撑阴极电极膜。在一些实施方式中，通过本文公开的工艺方法制造的电极膜包括自支撑负电极(负极)。本文的工艺方法对于利用阴极实施可能是有益的，因为阴极活性材料在加工期间易于发生粒子降解。

[0046] 在一些实施方式中，电极膜混合物能够通过高剪切和/或高压工艺方法形成。高剪切和/或高压工艺可以包括喷射研磨。加工时间和/或进料速率通常将对粘合剂和/或一种或多种活性材料的最终粒径产生影响。例如，较长的时间和/或较慢的进料速度可能产生更小的粒子。

[0047] 在一些实施方式中，电极膜混合物进行了一个或多个干电极工艺，例如，描述于美国专利公开号2015/0072234中的那些工艺。在一些实施方式中，提供了一种干电极，其中该干电极没有加工污染物如溶剂，并且其中该干电极通过本文提供的方法和材料进行制备。

[0048] 在进一步的实施方式中，使用本文所述的材料和方法制造的电极的特征能够在于改进的性能。该改进的性能可以是由于，例如，增加的第一循环效率。在一些实施方式中，通过本文提供的材料和方法制造的电极的第一循环效率大于约85％。在进一步的实施方式中，该第一循环效率为约86％，约87％，约88％，约89％，约90％，约91％，约92％，约93％，约94％，约95％，或这些两者之间的任何范围，并且可以处于，例如，约90％-约92％或约90％-约94％的范围内。

[0049] 本文描述的储能设备的特征可以在于在该设备的整个寿命期间的等效串联电阻升高的降低，这可以为设备提供在该设备的整个寿命期间增大的功率密度。在一些实施方式中，本文描述的储能设备的特征在于在设备的整个寿命期间容量损失减少。在各个实施方式中可以实现进一步的改进，包括改善的循环性能，包括循环期间改善的存储稳定性，功率输送以及容量衰减的降低。在一些实施方式中，容量保持率为2000个循环之后原始容量

的至少75％，至少80％，至少85％或至少90％。在进一步的实施方式中，C速率为2时的容量为C速率为0.1时容量的至少75％，至少80％，至少85％，或至少90％。一些实施方式提供了干电极全电池，其C速率为1的容量比具有基本上相同的活性材料负载量的湿电极全池高至少10％，至少20％，或至少30％。

[0050] 本文提供的材料和方法能够在各种储能设备中实现。储能设备能够是电容器、锂离子电容器(LIC)、超级电容器、电池或混合储能设备和/或混合电池，组合了前述的两个或更多个方面。在优选的实施方式中，该设备是电池。该储能设备的特征能够在于工作电压。在一些实施方式中，本文描述的储能设备能够具有约0V-约4.5V的工作电压。在进一步的实施方式中，工作电压可以为约2.7V-约4.2V，约3.0V-约4.2V或这些值之间的任何范围。

[0051] 储能设备可以包括一个或多个电极。电极膜能够由一种或多种粘合剂和一种或多种活性电极材料的混合物形成。应该理解的是，电极膜能够在各个实施方式中与任何许多储能设备和系统一起使用，如一个或多个电池，电容器，电容器-电池混合体，燃料电池或其他储能系统或设备，及其组合。在一些实施方式中，本文描述的电极膜可以是锂离子电容器、锂离子电池、超级电容器或组合前述两个或更多个方面的混合储能设备的组件。

[0052] 储能设备能够具有任何合适的构造结构，例如，平面的，螺旋卷绕的，纽扣形的，或袋状的。储能设备能够是系统的组件，例如，发电系统，不间断电源系统(UPS)，光伏发电系统，用于例如工业机械和/或交通的能量回收系统。储能设备可以用于为各种电子设备和/或机动车辆供电，包括混合动力电动车辆(HEV)，插电式混合动力电动车辆(PHEV)和/或电动车辆(EV)。

[0053] 图1显示了电极膜粘合剂含量降低的储能设备100的一个实例的侧视截面示意图。储能设备100可以被分类为，例如，电容器，电池，电容器-电池混合体或燃料电池。

[0054] 该设备能够具有第一电极102、第二电极104和位于第一电极102和第二电极104之间的隔板106。根据本文提供的材料和工艺方法就可以制造出电极102和104中的之一或两者。第一电极102和第二电极104可以放置成与隔板106的各自相对表面相邻。储能设备100可以包括电解质118，以促进储能设备100的电极102、104之间的离子连通。例如，电解质118可以与第一电极102、第二电极104和隔板106接触。电解质118、第一电极102、第二电极104和隔板106可以容纳于储能设备之内。第一电极102、第二电极104和隔板106中的一个或多个或其组合体可以包括多孔材料。多孔材料内的孔道可以容纳壳体120内的电解质118和/或增加与电解质118的反应活性的表面积。储能设备壳体120可以围绕第一电极102、第二电极104和隔板106被密封，并可以与周围环境进行物理隔离。

[0055] 在一些实施方式中，第一电极102能够是负极(“负电极”)，而第二电极104能够是阴极(“正电极”)。隔板106能够构造成使毗邻于隔板106的相对侧面的两个电极如第一电极102和第二电极104产生电绝缘，而同时允许两个相邻电极之间发生离子连通。隔板106能够包括合适的多孔电绝缘材料。在一些实施方式中，隔板106能够包含聚合物材料。例如，隔板106能够包含纤维素材料(例如，纸)、聚乙烯(PE)材料、聚丙烯(PP)材料和/或聚乙烯和聚丙烯材料。

[0056] 通常而言，第一电极102和第二电极104每个都包括集流体和电极膜。电极102和104分别包括电极膜112和114。电极膜112和114能够具有任何合适的形状、尺寸和厚度。例如，电极膜能够具有约30微米(μm)-约250微米，例如，约50微米，约100微米，约150微米，约

200微米，约250微米的厚度，或这些值之间的任何范围。电极膜能够包含一种或多种材料，或使用本文提供的工艺方法制成。在一些实施方式中，电极膜112和114中的至少之一能够包括包含粘合剂材料和阴极活性材料的电极膜混合物。如图所示，第二电极膜114包含阴极活性材料粒子122和粘合剂材料粒子124，并且粘合剂含量降低。在一些实施方式中，该活性材料能够是阴极活性材料。在一些实施方式中，阴极活性材料能够是，例如，金属氧化物、金属硫化物、硫-碳复合物或锂金属氧化物。锂金属氧化物能够是，例如，锂镍锰钴氧化物(NMC)，锂锰氧化物(LMO)，磷酸锂铁(LFP)，锂钴氧化物(LCO)，钛酸锂(LTO)，锂镍锰氧化物(LNMO)和/或锂镍钴铝氧化物(NCA)。在一些实施方式中，阴极活性材料能够由，例如，层状过渡金属氧化物(如$LiCoO_2$(LCO)，Li(NiMnCo)O_2(NMC)和/或$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$(NCA))、尖晶石锰氧化物(如$LiMn_2O_4$(LMO)和/或$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$(LMNO))或橄榄石(如$LiFePO_4$)组成。阴极活性材料能够包含硫或含硫材料，如硫化锂(Li_2S)，或其他硫-基材料，或其混合物。在一些实施方式中，该阴极膜包含浓度为至少50重量％的硫或包括硫活性材料的材料。在一些实施方式中，包含硫或包括硫活性材料的材料的阴极膜具有至少10mAh/cm^2的面积归一化比容量(即，面积容量)。在一些实施方式中，包含硫或包括硫活性材料的材料的阴极膜的电极膜密度为1g/cm 3。在一些实施方式中，包含硫或包括硫活性材料的材料的阴极膜还包含粘合剂。

[0057] 至少一种活性材料可以包括一种或多种碳材料。碳材料可以选自，例如，石墨材料、石墨、含石墨烯材料、硬碳、软碳、碳纳米管、多孔碳、导电碳或其组合。活性碳能够源自蒸汽工艺或酸/蚀刻工艺。在一些实施方式中，石墨材料能够是经表面处理的材料。在一些实施方式中，多孔碳能够包含活性碳。在一些实施方式中，多孔碳能够包括分层结构的碳。在一些实施方式中，多孔碳能够包括结构化碳纳米管、结构化碳纳米线和/或结构化碳纳米片。在一些实施方式中，多孔碳能够包括石墨烯片。在一些实施方式中，多孔碳能够是经表面处理的碳。在优选的实施方式中，活性材料包含石墨，基本上由石墨组成，或由石墨组成。

[0058] 第一电极膜112和/或第二电极膜114还可以包括一种或多种粘合剂。在一些实施方式中，第一电极膜112和/或第二电极膜114可以包括单种粘合剂。在一些实施方式中，粘合剂能够包括一种或多种聚合物。在一些实施方式中，粘合剂能够包括一种或多种可原纤化的粘合剂组分。该粘合剂组分可以发生原纤化而提供许多原纤丝，该原纤丝会为该膜的一种或多种其他组分提供所需的机械支撑。在一些实施方式中，粘合剂组分能够包括一种或多种各种合适的可原纤化聚合物材料。

[0059] 通常而言，本文所述的电极膜能够使用改进的干法制造工艺进行制造。例如，一些步骤可以是美国专利公开号2005/0266298和美国专利公开号2006/0146479中所描述的那些。这些以及本文中对外部文件的任何其他参考文献均通过全文引用而引入本文中。干法制造工艺能够是指其中在电极膜的形成中不使用或基本上不使用溶剂的工艺方法。例如，电极膜的组分，包括碳材料和粘合剂，可以包含干粒子。用于形成电极膜的干粒子可以进行组合混合而提供干粒子电极膜混合物。在一些实施方式中，电极膜可以由该干粒子电极膜混合物形成，而使该电极膜各组分的重量百分比和该干粒子电极膜混合物组分的重量百分比基本相同。在一些实施方式中，使用干法制造工艺由干粒子电极膜混合物形成的电极膜可以不含或基本上不含任何加工添加剂如溶剂和由此产生的溶剂残留。在一些实施方式中，所获得的电极膜是使用干法工艺由干粒子混合物形成的自支撑电极膜。在一些实施方

式中，所获得的电极膜是使用干法工艺由干粒子混合物形成的自立式电极膜。形成电极膜的工艺方法能够包括可原纤化粘合剂组分发生原纤化而使该电极膜包含原纤化的粘合剂。在还有的实施方式中，在不存在集流体的情况下可以形成自立式电极膜。在还有的进一步的实施方式中，电极膜可以包含原纤化的聚合物基质，而使该电极膜是自支撑的。

[0060] 继续参考图1，第一电极102和第二电极104分别包括与第一电极膜112接触的第一集流体108和与第二电极膜114接触的第二集流体110。第一集流体108和第二集流体110可以促进每个相应的电极膜与外部电路(未显示)之间的电耦接。第一集流体108和/或第二集流体110能够包括一种或多种导电材料，并且具有经过选择而促进电荷在相应电极与外部电路之间的转移的任何合适形状和尺寸。例如，集流体能够包括金属材料，如包括铝、镍、铜、铼、铌、钽的材料，和贵金属如银、金、铂、钯、铑、锇、铱，以及前述这些的合金和组合。例如，第一集流体108和/或第二集流体110能够包括铝箔。铝箔能够具有矩形或基本矩形的形状，其尺寸设置成在相应的电极和外部电路之间提供电荷转移。

[0061] 在一些实施方式中，储能设备100是锂离子电池或混合储能设备，其包括包含阴极活性材料的阴极。在一些实施方式中，锂离子电池构造设置成在约2.5-4.5V或2.7-4.2V下运行。

[0062] 本文描述的技术可以在储能设备中单独使用或组合使用，以使之能够在所选条件下运行。

[0063] 在一些实施方式中，储能设备100能够是锂离子储能设备如锂离子电容器、锂离子电池或混合锂离子设备。通常而言，锂离子储能设备包括包含含锂阴极活性材料的阴极，和适于与锂离子相互作用的负极电极膜。

[0064] 在一些实施方式中，负极电极膜可以包含活性材料、粘合剂和可选的导电添加剂。在一些实施方式中，导电添加剂可以包含导电碳添加剂，如碳黑。在一些实施方式中，负极的活性材料可以包含石墨碳、合成石墨、天然石墨、硬碳、软碳、石墨烯、中孔碳、硅、氧化硅、锡、氧化锡、锗、钛酸锂、混合物，或上述材料的复合物。在一些实施方式中，负极电极膜能够包含约80重量%-约98重量%的活性材料，包括约90重量%-约98重量%，或约94重量%-约97重量%的活性材料。在一些实施方式中，该负极电极膜包含至多约5重量%，包括约1重量%-约3重量%的导电添加剂。在一些实施方式中，负极电极膜包含至多约20重量%的粘合剂，包括约1.5重量%-10重量%，约1.5重量%-5重量%或约3重量%-5重量%。在一些实施方式中，负极电极膜包含约4重量%的粘合剂。在一些实施方式中，负极膜可以不包括导电添加剂。

[0065] 在一些实施方式中，锂离子储能设备电极的电极膜，例如，负极电极膜，包含构造设置为锂离子可逆嵌入的碳。在一些实施方式中，锂嵌入的碳选自石墨碳、石墨、硬碳、软碳及其组合。例如，电极的电极膜能够包括粘合剂材料，石墨碳、石墨、含石墨烯碳、硬碳和软碳中的一种或多种，以及导电性促进材料。在一些实施方式中，电极与锂金属和/或锂离子混合。负极电极膜可以是自支撑干电极膜。

[0066] 一些实施方式包括电极，如负极和/或阴极，其具有一个或多个包含聚合物粘合剂材料的电极膜。在一些实施方式中，粘合剂可以包含PTFE。在进一步的实施方式中，粘合剂可以包含PTFE和一种或多种另外的粘合剂组分。在一些实施方式中，粘合剂可以包含一种或多种聚烯烃和/或其共聚物和PTFE。在一些实施方式中，粘合剂可以包含PTFE和纤维素、

聚烯烃、聚醚、聚醚前体、聚硅氧烷、其共聚物和/或其混合物中的一种或多种。在一些实施方式中，粘合剂能够包括支链聚醚、聚乙烯基醚、其共聚物和/或类似物。粘合剂可以包括聚硅氧烷的共聚物和聚硅氧烷和/或聚醚前体的共聚物。例如，粘合剂能够包括聚(环氧乙烷)(PEO)、聚(苯醚)(PPO)、聚乙烯-嵌段-聚(乙二醇)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚二甲基硅氧烷-共-烷基甲基硅氧烷、其共聚物和/或其混合物。在一些实施方式中，该一种或多种聚烯烃能够包括聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、其共聚物和/或其混合物。粘合剂能够包括纤维素，例如，羧甲基纤维素(CMC)。聚合物的掺混物可以包含上述聚合物或共聚物的互穿网络。

[0067] 粘合剂可以包括各种合适比例的聚合物组分。例如，PTFE能够是高达约100重量%的粘合剂，例如，约20重量%-约95重量%，约20重量%-约90重量%，包括约20重量%-约80重量%，约30重量%-约70重量%，或约30重量%-约50重量%。在进一步的实施方式中，粘合剂能够包含PTFE、CMC和PVDF作为粘合剂。在某些实施方式中，电极膜能够包含2重量%的PTFE、1重量%的CMC和1重量%的PVDF。例如，粘合剂混合物能够包括质量为电极膜总粘合剂含量的50%的PTFE，并且占该电极膜总质量的2%。

[0068] 在进一步的实施方式中，储能设备100充有合适的含锂电解质。例如，设备100能够包括锂盐和溶剂，如非水或有机溶剂。通常而言，锂盐包括氧化还原稳定的阴离子。在一些实施方式中，该阴离子能够是单价的。在一些实施方式中，锂盐能够选自六氟磷酸锂($LiPF_6$)、四氟硼酸锂($LiBF_4$)、高氯酸锂($LiClO_4$)、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂($LiN(SO_2CF_3)_2$)、三氟甲磺酸锂($LiSO_3CF_3$)及其组合。在一些实施方式中，该电解质能够包含季铵阳离子和选自由六氟磷酸根、四氟硼酸根和碘离子组成的组中的阴离子。在一些实施方式中，盐浓度能够为约0.1mol/L(M)-约5M，约0.2M-约3M，或约0.3M-约2M。在进一步的实施方式中，电解质的盐浓度能够为约0.7M-约1M。在某些实施方式中，电解质的盐浓度能够为约0.2M，约0.3M，约0.4M，约0.5M，约0.6M，约0.7M，约0.8M，0.9M，约1M，约1.1M，约1.2M，或这些值之间的任何范围。

[0069] 在一些实施方式中，储能设备能够包括溶剂。在设备的标称运行条件下，溶剂可以是液相。溶剂不需要溶解该电解质的所有组分，并且也不需要完全溶解该电解质的任何组分。在进一步的实施方式中，溶剂能够是有机溶剂。在一些实施方式中，溶剂能够包括选自碳酸酯、醚和/或酯的一种或多种官能团。在一些实施方式中，溶剂能够包含碳酸酯。在进一步的实施方式中，碳酸酯能够选自环状碳酸酯如，例如，碳酸乙二酯(EC)，碳酸丙二酯(PC)，碳酸乙烯基乙二酯(VEC)，碳酸乙烯二酯(VC)，碳酸氟乙二酯(FEC)，及其组合，或非环状碳酸酯如，例如，碳酸二甲酯(DMC)，碳酸二乙酯(DEC)，碳酸乙基甲基酯(EMC)，及其组合。在某些实施方式中，该电解质能够包含$LiPF_6$和一种或多种碳酸盐。

[0070] 在一些实施方式中，活性材料包括经处理的碳材料，其中该经处理的碳材料包括含氢官能团、含氮官能团和/或含氧官能团的数量减少，正如美国专利公开号2014/0098464中所述。例如，该经处理的碳离子能够包括该经处理的碳的一个或多个表面上的一个或多个官能团的数量减少，例如，与未处理的碳表面相比，一个或多个官能团减少约10%-约60%，包括约20%-约50%。该经处理的碳能够包括数量减少的含氢官能团、含氮官能团和/或含氧官能团。在一些实施方式中，该经处理的碳材料包含不到约1%的含氢官能团，包括不到约0.5%。在一些实施方式中，该经处理的碳材料包含小于约0.5%的含氮官能团，包括

小于约0.1％。在一些实施方式中，该经处理的碳材料包含不到约5％的含氧官能团，包括不到约3％。在进一步的实施方式中，该经处理的碳材料比未处理的碳材料包含的含氢官能团少约30％。

[0071] 在一些实施方式中，提供了一种用于制造储能设备的方法。图2描绘了制备适用于储能设备中的电极膜混合物的方法200的实施方式。在步骤202中，活性材料、多孔碳和可选的导电添加剂进行组合混合而形成活性材料混合物。在步骤204中，该活性材料混合物与粘合剂在低剪切工艺中混合而形成电极膜混合物。在步骤206中，该电极膜混合物进行压延而形成自立式电极膜。通常而言，步骤206会在电极膜内产生粘合剂基质而使该电极膜变成自支撑。在步骤208中，该自立式电极膜可选地层压至集流体上。在一些实施方式中，方法200的每个步骤是不使用溶剂的干法步骤。

[0072] 实施例

[0073] 对照实施例1

[0074] 将活性碳与干PVDF粉末按照4:2的质量比进行混合，并将该混合物共混10分钟。将所得的混合粉末进行喷射研磨。加入NMC622、另外的活性碳和碳黑，并将所得的混合物共混至均匀的振实密度。将该粉末与喷射研磨的活性碳/PVDF混合物混合，并将所得混合物共混5分钟。最后，加入PTFE，并将该混合物共混10分钟。该最终的电极膜包含88:5:2:2:3的NMC622:活性碳:碳黑:PVDF:PTFE。因此，活性材料负载量为88％，而总粘合剂负载量为5％。

[0075] 对照实施例2

[0076] 将活性碳与干PVDF粉末按照4:2的质量比混合，并将该混合物共混10分钟。将所得的混合粉末进行喷射研磨。加入NMC811、其他活性碳和碳黑，然后将所得混合物共混至均匀的振实密度。将该粉末与喷射研磨的活性碳/PVDF混合物混合，并将所得的混合物共混5分钟。最后，加入PTFE，并将该混合物共混10分钟，并在2-辊压延机上延压而形成自立式膜。该最终的电极膜包含92:3.3:1.5:1.7:1.5的NMC811:活性碳:碳黑:PVDF:PTFE。因此，该活性材料的负载量为92％，而总粘合剂的负载量为3.2％。将该阴极膜层压至碳涂铝箔上，而产生具有16.6mg/cm^{2}的负载重量和53微米厚度的干涂层电极。在CR2032纽扣电池中将该电极相对于锂金属反电极进行评价。测量第一充放电比容量，分别为约224mAh/g和202mAh/g。

[0077] 实施例1

[0078] 将NMC622(Umicore)、活性碳(YP-17D,Kuraray)和导电碳(碳黑,Ketjenblack ECP600JD,Lion Corp.)混合，并将该混合物以3800rpm共混30-45分钟。然后加入PTFE，并将所得混合物以3800rpm的高剪切再共混20-25分钟。该最终的电极膜包含94:2:1:3的NMC622:活性碳:导电碳:PTFE。因此，该活性材料的负载量为94％，而总粘合剂的负载量为3％。

[0079] 实施例2

[0080] 根据实施例1的方法制造第二电极膜，但最终电极膜包含95:2:1:2的NMC622:活性碳:导电碳:PTFE。因此，该活性材料的负载量为95％，而粘合剂的总负载量为2％。

[0081] 实施例1和2的两个电极膜的数据提供于表1中。充电容量、放电容量和效率则针对实施例1和实施例2的阴极半电池。在表1中，Gurley数表示当施加60磅/平方英寸的标准恒定压力时，100cc空气通过一平方英寸的膜的以秒计时间。

[0082] 表1

[0083]

实施例	厚度 (μm)	负载量 (mg/cm^2)	Gurley 数 (s)	充电容量 (mAh/g)	放电容量 (mAh/g)	第一循环效率(%)
1	130-133	40	22-26	197	179	91
2	131-133	40	18-21	196	178	90.8

[0084] 实施例3

[0085] 根据实施例1的方法制造了另外的阴极电极膜，但包括各种阴极活性材料。PTFE是每个电极膜中的唯一粘合剂。图3A-3F提供了各阴极电极膜的电压相对于比容量的数据，如下所示：图3A-NMC811，图3B-NMC111，图3C-NMC532，图3D-NCA，图3E-NMC622，而图3F-硫碳复合材料。如图3A-3E所示，每个NMC干涂层电极在放电过程结束时均表现出具有稳定电压平稳态的放电曲线，而获得了该活性材料所占的对应设计比容量(NCA比充电容量约219mAh/g而比放电容量约195-200mAh/g；NMC622比充电容量约200mAh/g而比放电容量约175mAh/g；NMC811比容量约195-210mAh/g)，表明在每种情况下几乎所有的活性材料粒子都是可用的。

[0086] 实施例4

[0087] 制备了两个电池，第一电池电极通过干法制成，而第二电池具有通过湿法制成的电极。两个电池的阴极均以相同的活性材料浓度包含作为阴极活性材料的NMC111和作为负极活性材料的石墨。在放电之前，施加0.1C的恒定电流将该电池充电至100％SOC。放电以各种C速率进行。在低的恒定电流放电下，两种涂层电极类型均产生105mAh的电池放电容量，并将该结果用作归一化电池容量的标准。每个电池的电极负载为5mAh/cm^2(阴极为36mg/cm^2)，充电和放电的截止电压分别为4.2V和2.8V。图4提供了干涂层和湿涂层电池进行对比的容量保持率数据。干法电极膜在高放电速率下(测得高达1C)具有更好的容量。

[0088] 实施例5

[0089] 制作了五个另外的电池，每个电池包括采用干工艺法制成的NMC111阴极电极膜。每个电池以袋式电池构型包括干涂层NMC111(94重量％负载量))阴极和石墨(96重量％负载量)负极电极。NMC111电极负载为27mg/cm^2(面积容量4mAh/cm^2)。该电池以恒定电流充电至4.2V，然后以4.2V恒定电压放电至2.8V。图5提供了速率性能数据。引入干涂层电极的五个电池中每个电池的容量保持率在2C放电速率下均超过90％。

[0090] 如图5可以看出，在干涂层电极中发现了更高的倍率能力。高能量密度和功率能力归因于干涂层电极中的低电荷转移和接触电阻。

[0091] 实施例6

[0092] 将具有通过干法制成的电极的电池使用0.5C/1C的恒定电流充电和放电速率分别以100％放电深度(DOD)进行循环。循环性能是在包括干涂层电极的袋式电池形式的NMC111/石墨电池上测量。电极负载为4mAh/cm^2。充电和放电的截止电压分别为4.2V和2.7V。在图6中能够观察到，在2000次循环之后，该电池维持了其大于85％(几乎90％)的初始容量。

[0093] 实施例7

[0094] 具有配方1-4的低粘合剂含量的干阴极膜如表2中所示。如图7A-7D所示，测量了由配方1-4制成的阴极半电池的相对于比容量的电压，而其放电容量和效率如表2所示。通过高速共混混合NMC811、活性碳和碳黑约10分钟而形成密实粉末混合物，而制备配方1-3。将PTFE粘合剂添加到该密实粉末混合物中，然后在中等速度下再共混10分钟。以与配方1-3类似的工艺方法制备配方4，但采用NMC622制备该膜，使用共振声混合器无非破坏性混合活性

碳和碳黑。

[0095] 表2

[0096]

配方	活性材料	活性碳	碳黑	粘合剂	负载	放电容量	第一循环效率
1	98 重量% NMC811	0.25 重量%	0.5 重量%	1.25 重量% PTFE	38.4 mg/cm^2	194 mAh/g	87.1%
2	97 重量% NMC811	0.5 重量%	0.5 重量%	2 重量% PTFE	31.4 mg/cm^2	214 mAh/g	93.6%
3	97 重量% NMC811	0.75 重量%	0.5 重量%	1.75 重量% PTFE	33.2 mg/cm^2	214 mAh/g	92.7%

[0097]

4	97 重量% NMC622	0.75 重量%	0.5 重量%	1.75 重量% PTFE	35.7 mg/cm^2	179 mAh/g	91.1%

[0098] 尽管已经描述了本发明的某些实施方式，但这些实施方式仅通过举例说明的方式提供，而非旨在限制本公开的范围。实际上，本文描述的新方法和系统可以以各种其他形式进行实施。此外，在不脱离本公开的精神的情况下，可以对本文所述的系统和方法进行各种省略、替换和改变。所附权利要求及其等同物旨在涵盖落入本公开的范围和精神内的这种形式或修改。因此，本发明的范围仅通过参考所附权利要求进行界定。

[0099] 结合具体方面、实施方式或实施例描述的特征、材料、特性或基团应理解为除非与其不兼容，都适用于本节或本说明书其他地方描述的任何其他方面、实施方式或实施例。在本说明书(包括任何所附权利要求，摘要和附图)中公开的所有特征和/或如此公开的任何方法或工艺的所有步骤除了其中至少一些这样的特征和/或步骤的组合互斥之外都可以以任何组合进行组合。该保护不限于任何前述实施方式的细节。该保护要扩展到本说明书(包括任何所附权利要求，摘要和附图)中公开的特征的任何新特征或任何新组合，或如此公开的任何方法或工艺的各步骤的任何新步骤或任何新组合。

[0100] 此外，在单独实现方式的情况下在本公开中描述的某些特征也能够在单独的实现方式中组合实现。相反，在单独实施方式的情况下描述的各种特征也可以在多个实施方式中分别实现或以任何合适的子组合实施。此外，尽管以上可以将特征描述为以某些组合形式起作用，但是在某些情况下，可以从该组合中切除来自所要求保护的组合的一个或多个特征，并且可以将该组合声明为子组合或子组合的变体。

[0101] 此外，尽管可以以特定顺序在附图中描绘操作或在说明书中描述操作，但并不需要以所示的具体顺序或按照序列顺序执行这样的操作，或需要执行所有操作，才能获得期望的结果。未描绘或描述的其他操作能够引入示例的方法和工艺。例如，在任何操作之前、之后、同时或之间能够执行一个或多个附加操作。此外，在其他实施方式中，各操作可以进重排或重新排序。本领域技术人员将会理解的是，在一些实施方式中，在图示和/或公开的工艺中采取的实际步骤可能与图中所示的那些并不相同。取决于各实施方式，可以去除上述某些步骤，可以添加其他步骤。此外，以上公开的具体实施方式的特征和属性可以以不同的方式组合而形成另外的实施方式，所有这些都落入本公开的范围内。另外，在上述实施方式中的各种系统组件的分离不应该理解为在所有实施方式中都需要这种分离，并且应当理

解的是,所描述的组件和系统通常可以集成于单个产品中或包封成多个产品。例如,本文中描述的用于储能系统的任何组件都能够分开提供,或被集成至一起(例如,包封至一起,或附连至一起)而形成储能系统。

[0102] 为了本公开的目的,本文描述了某些方面、优点和新特征。根据任何具体实施方式,可以不必实现所有这些优点。因此,例如,本领域技术人员应该认识到的是,可以以实现本文所教导的一个优点或一组优点而不必实现本文所教导或建议的其他优点的方式而实施或实现本公开。

[0103] 除非另有明确说明或在所使用的上下文中以其他方式理解,否则条件性语言如“能够”、“能”,“可能”或“可以”通常旨在传达某些实施方式包括其他实施方式不包括的某些特征、要素和/或步骤。因此,这种条件性语言通常并非旨在暗示一个或多个实施方式以任何方式要求各特征、要素和/或步骤,或一个或多个实施方式必须包括用于在有或没有用户输入或提示的情况下决定这些特征、要素和/或步骤是否包括在内或将在任何具体实施方式中实施的逻辑。

[0104] 除非另有明确说明,否则诸如短语“X、Y和Z中的至少之一”之类的连接性语在上下文中通常应该理解为传达条目、术语等可以是任一X、Y或Z。因此,这种连接性语言通常并非旨在暗示某些实施方式要求至少一个X,至少一个Y和至少一个Z的存在。

[0105] 在本文中使用的程度语言,如术语“大约”、“约”、“大概”和“基本上”表示接近于仍然实现所需功能或达到所需结果的所述之值、量或特性的值、量或特性。

[0106] 本公开内容的范围并非旨在受限于由本部分或本说明书其他部分中的优选实施方式的具体公开,而可以由如本说明书中的该部分或其他地方或未来陈述的权利要求书限定。权利要求书的语言将基于所述权利要求书中使用的语言进行广泛解释,而非受限于本说明书中或在本申请进行期间描述的各实施例,这些实施例应该解释为非排他性的。

[0107] 实施方式

[0108] 下面提供各种示例实施方式。

[0109] 1.一种制造储能设备的干电极膜的方法,包括:

[0110] 将活性材料与多孔碳材料混合而形成干活性材料混合物;

[0111] 将该干活性材料混合物与干粘合剂混合而形成干电极膜混合物;和

[0112] 压延该干电极膜混合物而形成具有至多约2重量%的粘合剂负载量的自立式干电极膜。

[0113] 2.实施方式1的所述方法,其中压延该干电极膜混合物包括至多三次通过压延机。

[0114] 3.实施方式1-2中任一个的所述方法,其中活性材料与多孔碳材料的混合以及干活性材料混合物与干粘合剂的混合中的至少之一通过非破坏性的混合工艺进行实施。

[0115] 4.实施方式3的所述方法,其中该方法是共振声混合工艺。

[0116] 5.实施方式3的所述方法,其中该非破坏性混合工艺通过叶片式混合器以约10米/min-约40米/min的叶尖速度进行。

[0117] 6.实施方式1-2中任一个的所述方法,其中活性材料与多孔碳材料的混合以及干活性材料混合物与干粘合剂的混合中的至少之一通过高剪切工艺进行。

[0118] 7.实施方式6的所述方法,其中该高剪切工艺包括喷射研磨工艺。

[0119] 8.一种储能设备的干电极膜,包含:

[0120] 约90重量%-约99重量%的干活性材料;和

[0121] 至多约2重量%的干粘合剂,其中该干电极膜是自支撑的。

[0122] 9.实施方式8的所述干电极膜,其包含约95重量%-约98重量%的干活性材料。

[0123] 10.实施方式8-9中任一个的所述干电极膜,其中该干活性材料包括D_{50}粒径为至少约10μm的干活性材料粒子。

[0124] 11.实施方式10的所述干电极膜,其中干活性材料粒子的D_{50}粒径为约10μm-约20μm。

[0125] 12.实施方式8-11中任一个的所述干电极膜,其中干活性材料选自金属氧化物、金属硫化物、硫碳复合物、锂金属氧化物和含硫材料中的至少之一。

[0126] 13.实施方式8-12中任一个的所述干电极膜,其中该电极膜包含约1重量%-约2重量%的干粘合剂。

[0127] 14.实施方式8-13中任一个的所述干电极膜,其中该干粘合剂基本上由单种干粘合剂组成。

[0128] 15.实施方式8-14中任一个的所述干电极膜,其中该干粘合剂包括可原纤化的干粘合剂。

[0129] 16.实施方式15的所述干电极膜,其中该干可原纤化粘合剂包括聚四氟乙烯(PTFE)。

[0130] 17.实施方式8-16中任一个的所述干电极膜,其中该干电极膜还包含至多约8重量%的多孔碳材料。

[0131] 18.实施方式17的所述干电极膜,其中该多孔碳材料包括活性碳。

[0132] 19.实施方式8-18中任一个的所述干电极膜,其中该干电极膜还包含至多约5重量%的导电添加剂。

[0133] 20.实施方式19的所述干电极膜,其中该导电添加剂包括导电碳材料。

[0134] 21.实施方式20的所述干电极膜,其中该导电碳材料包括碳黑。

[0135] 22.一种包括与集流体接触的实施方式8-21中任一个的干电极膜的电极。

[0136] 23.一种包括实施方式22的电极的锂离子电池。

[0137] 24.实施方式23的所述锂离子电池,其第一循环设备效率为至少约90%。

[0138] 25.实施方式24中任一个的所述锂离子电池,其第一循环设备效率为约90%-约94%。

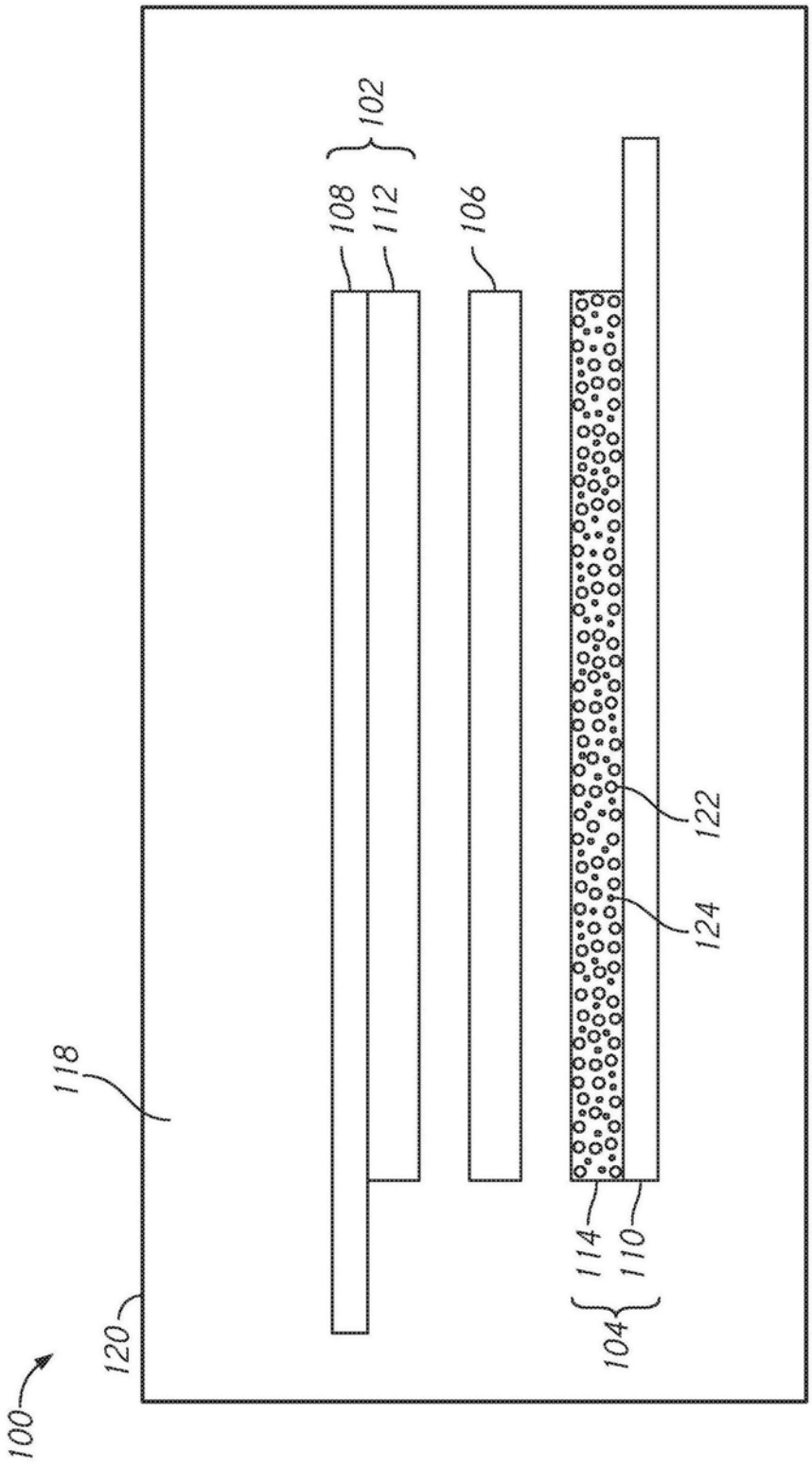


图1

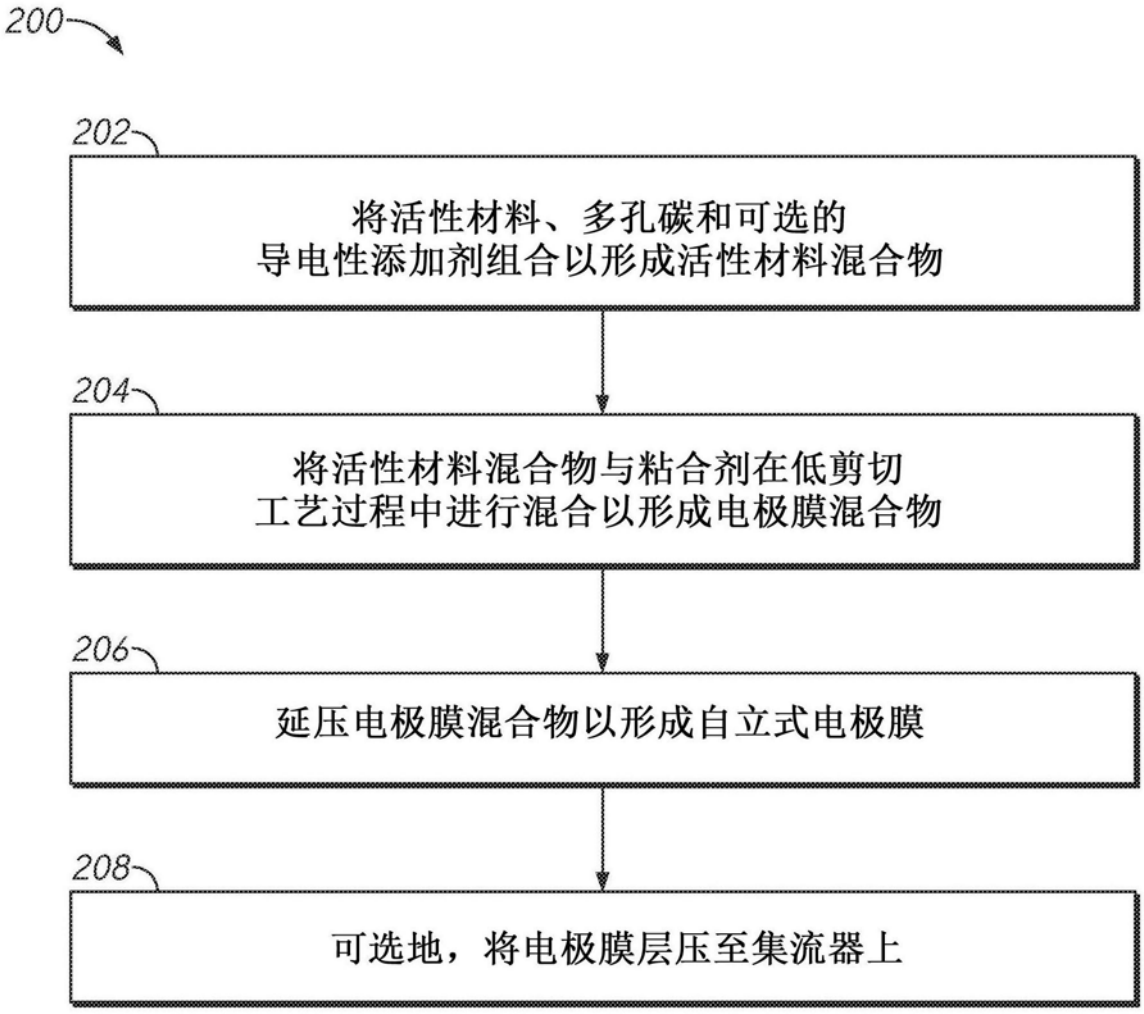

200
202
将活性材料、多孔碳和可选的
导电性添加剂组合以形成活性材料混合物
204
将活性材料混合物与粘合剂在低剪切
工艺过程中进行混合以形成电极膜混合物
206
延压电极膜混合物以形成自立式电极膜
208
可选地，将电极膜层压至集流器上

图2

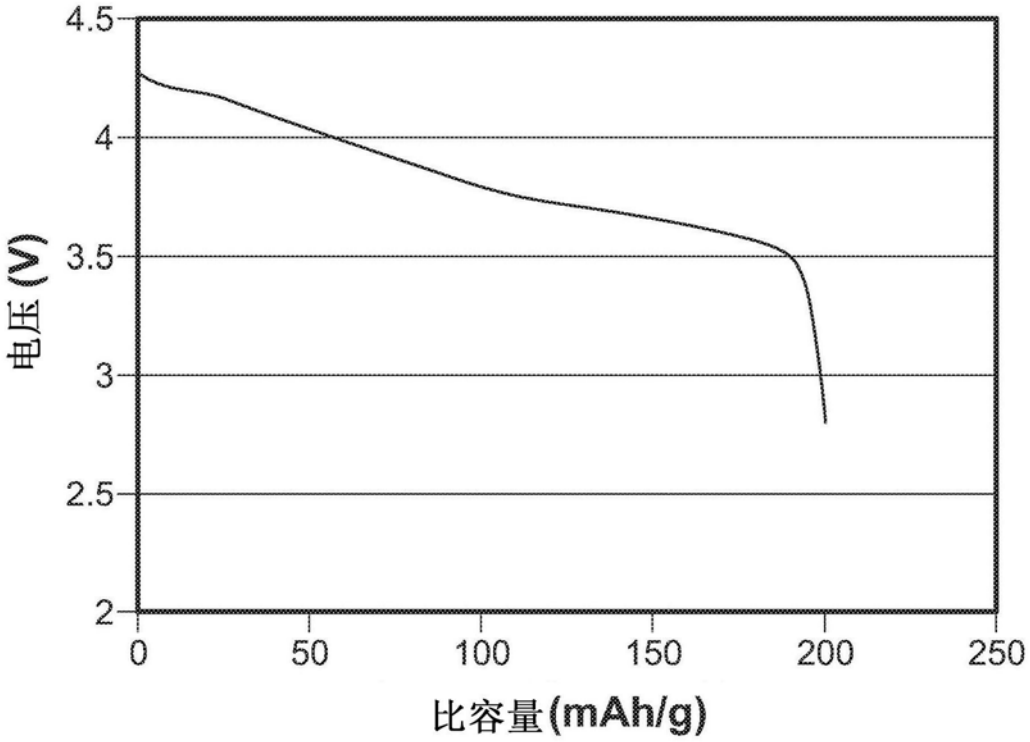

4.5
4
3.5
3
2.5
2
电压(V)
0
50
100
150
200
250
比容量(mAh/g)

图3A

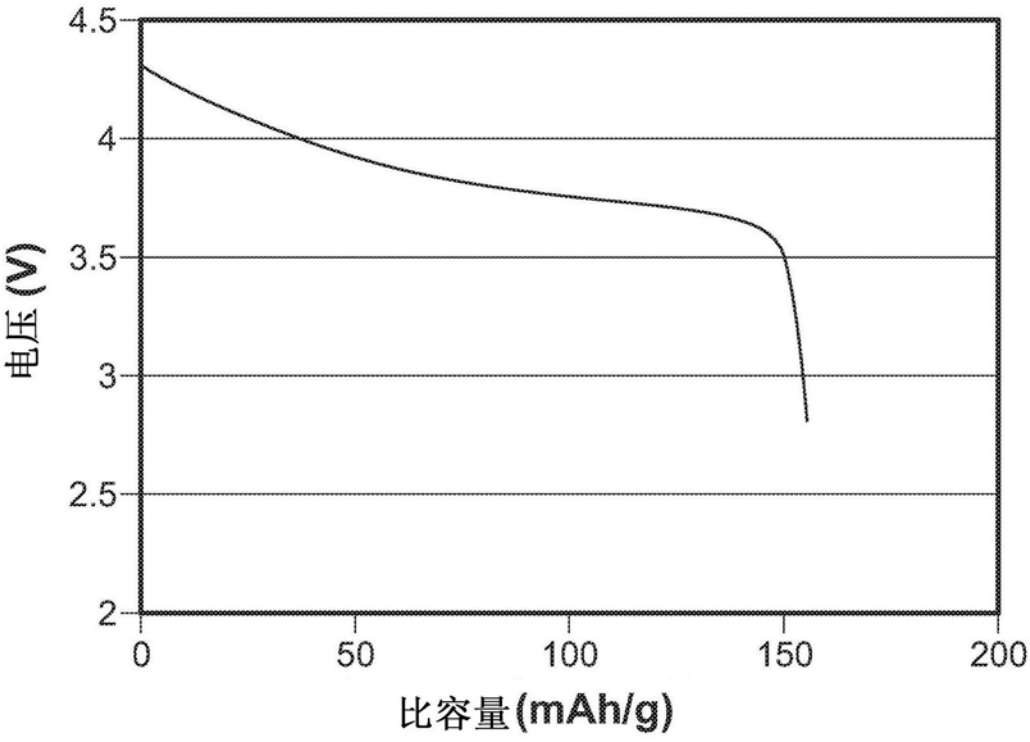

4.5
4
3.5
3
2.5
2
电压(V)
0
50
100
150
200
比容量(mAh/g)

图3B

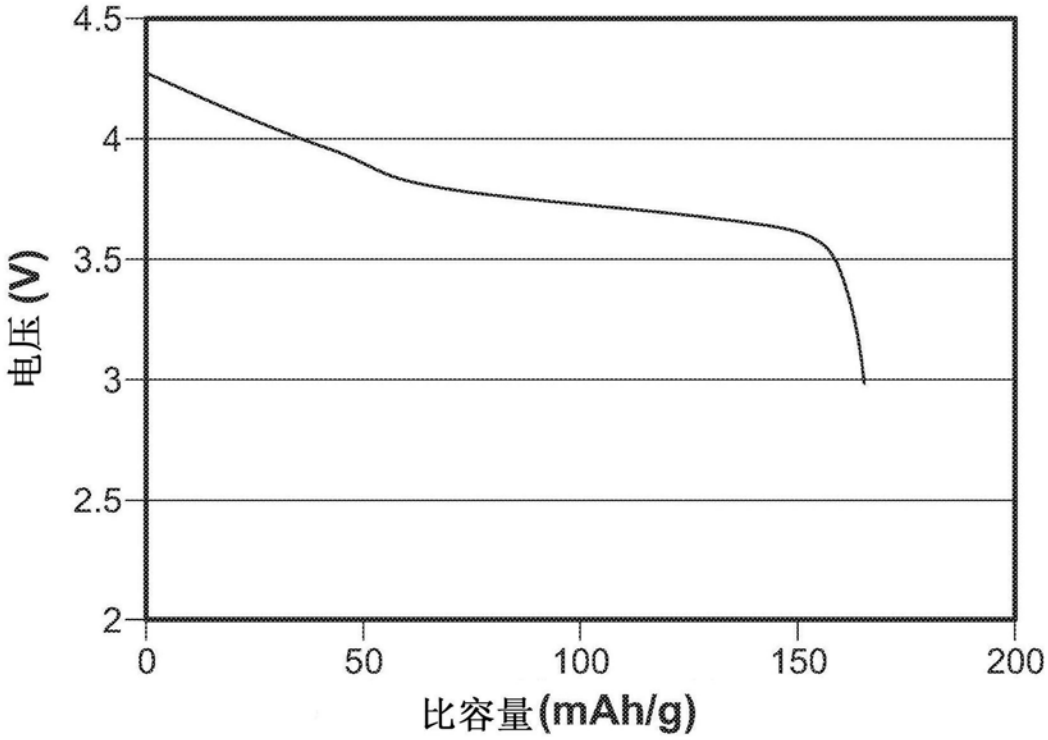

4.5
4
3.5
3
2.5
2
电压(V)
0
50
100
150
200
比容量(mAh/g)

图3C

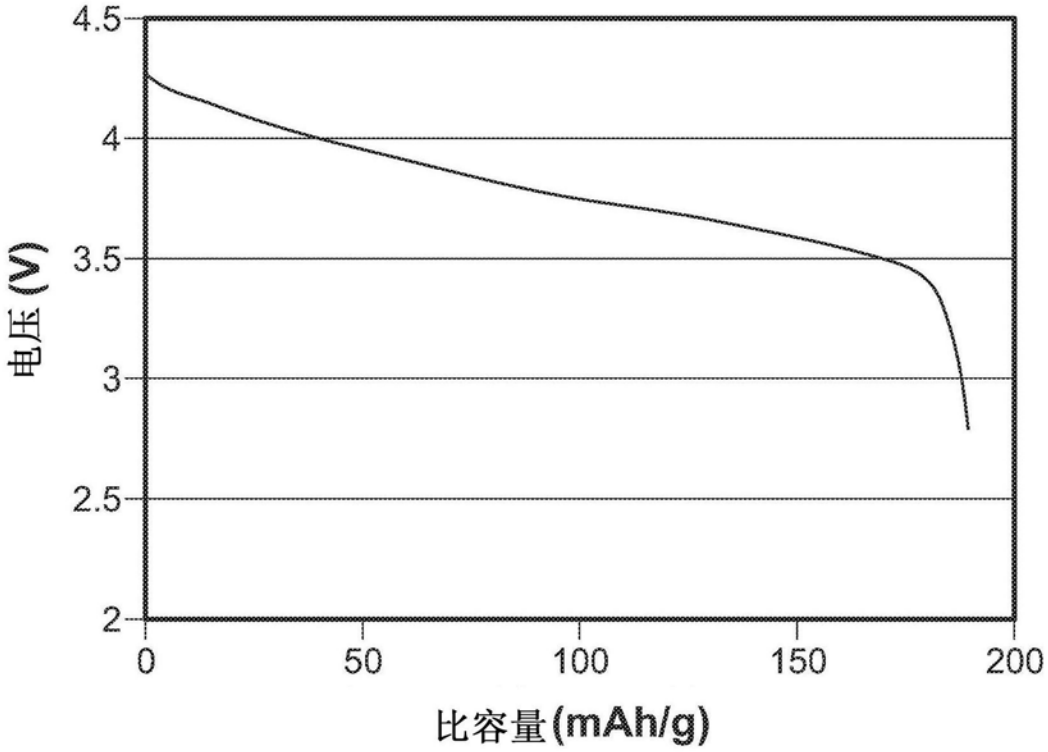

4.5
4
3.5
3
2.5
2
电压(V)
0
50
100
150
200
比容量(mAh/g)

图3D

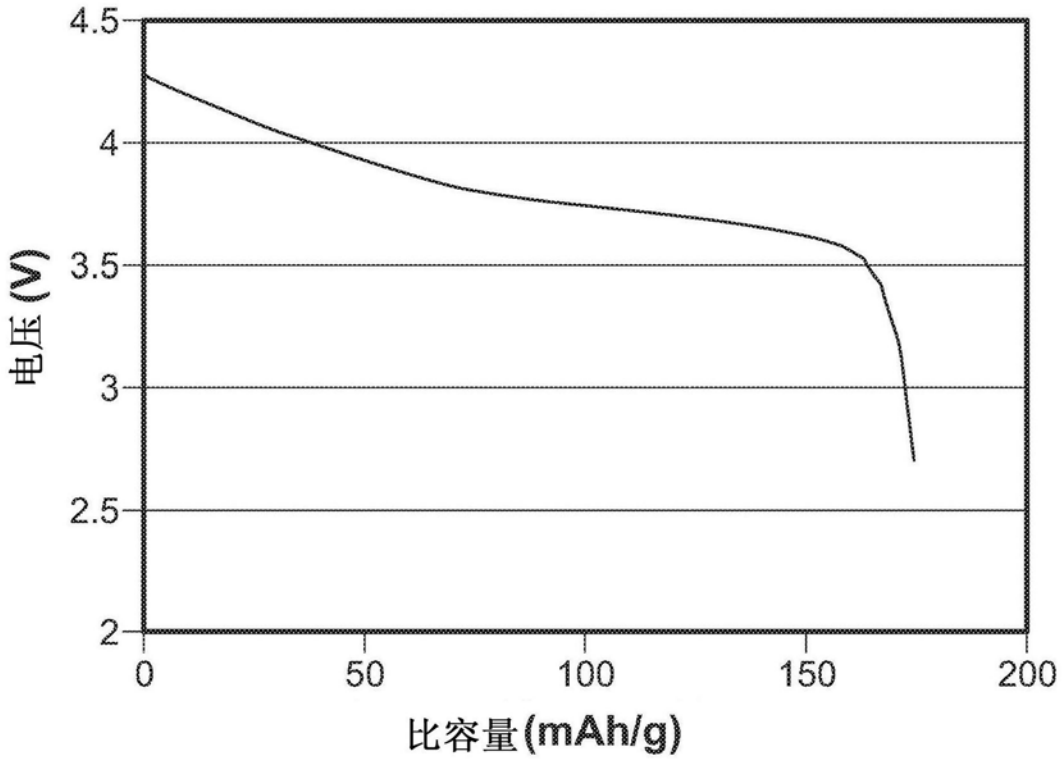

4.5
4
3.5
3
2.5
2
电压(V)
0
50
100
150
200
比容量(mAh/g)

图3E

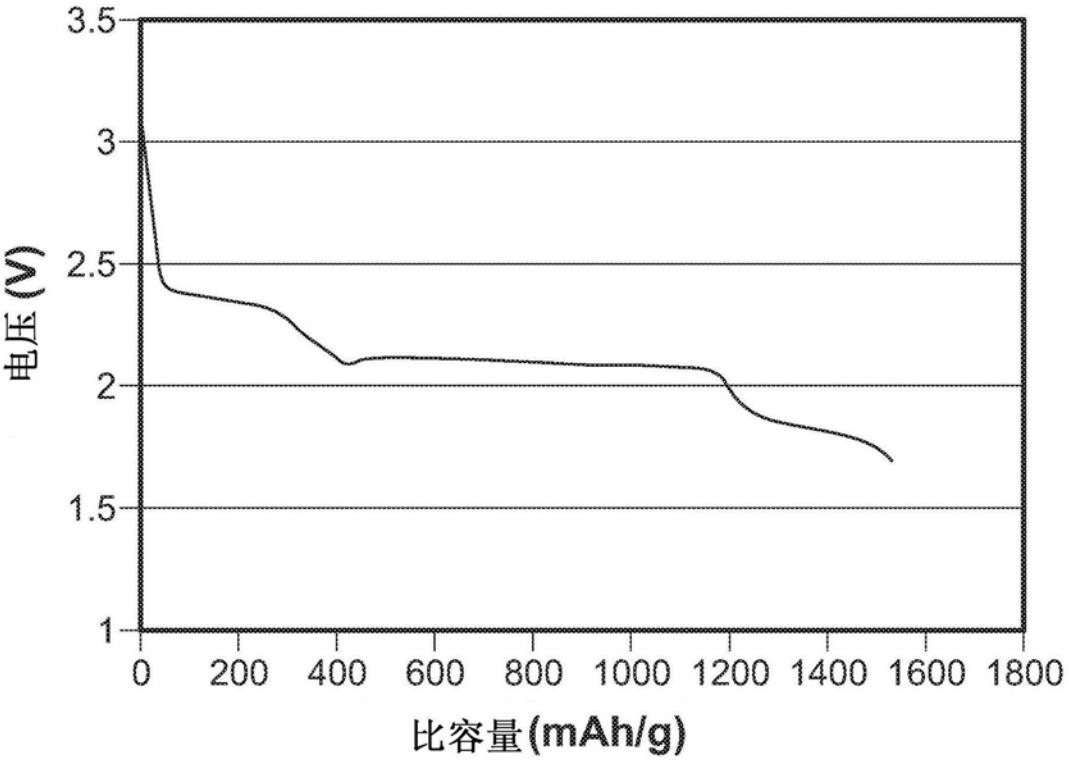

3.5
3
2.5
2
1.5
1
电压(V)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
比容量(mAh/g)

图3F

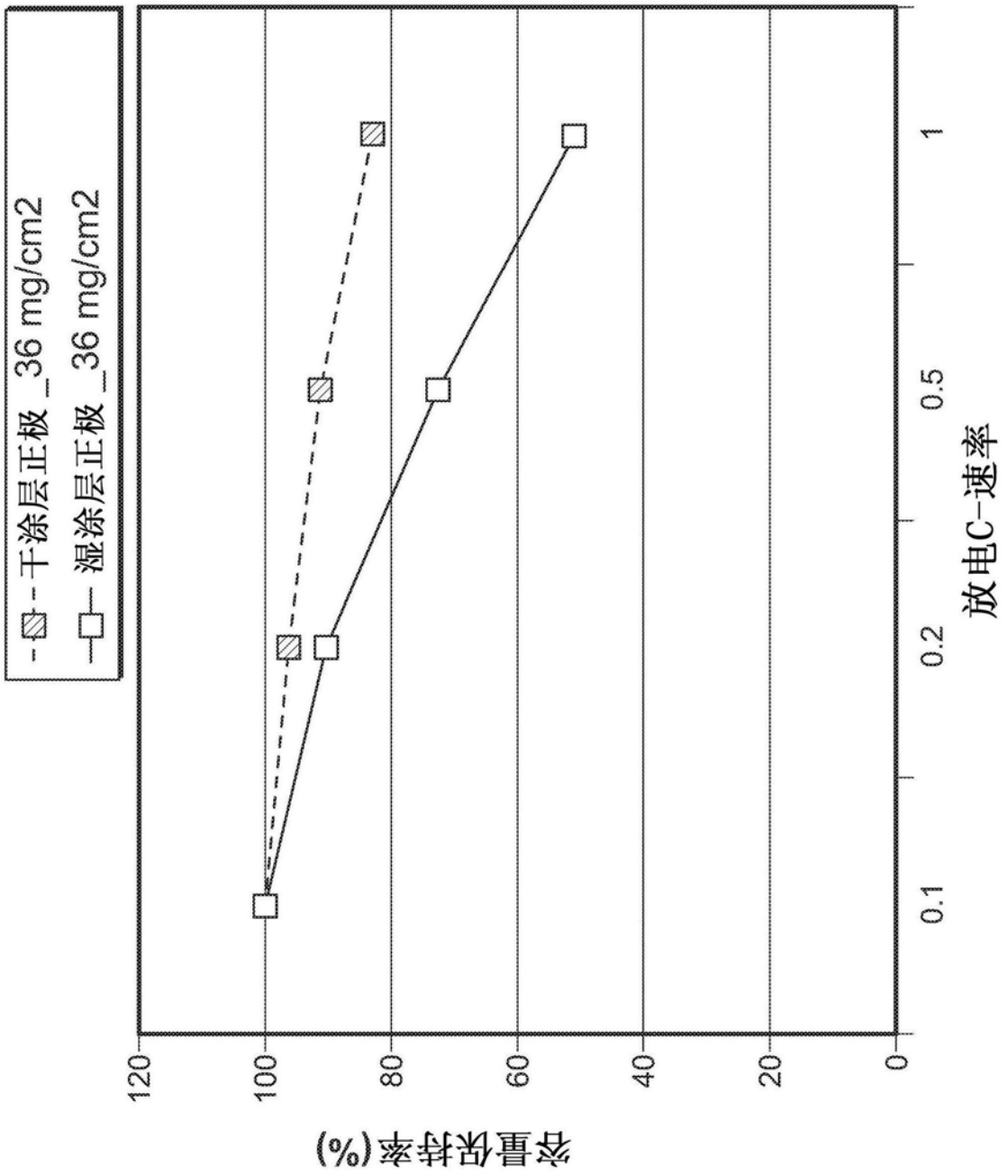

容量保持率(%)
120
100
80
60
40
20
0
0.1
0.2
0.5
1
放电C-速率
干涂层正极 _36 mg/cm2
湿涂层正极 _36 mg/cm2

图4

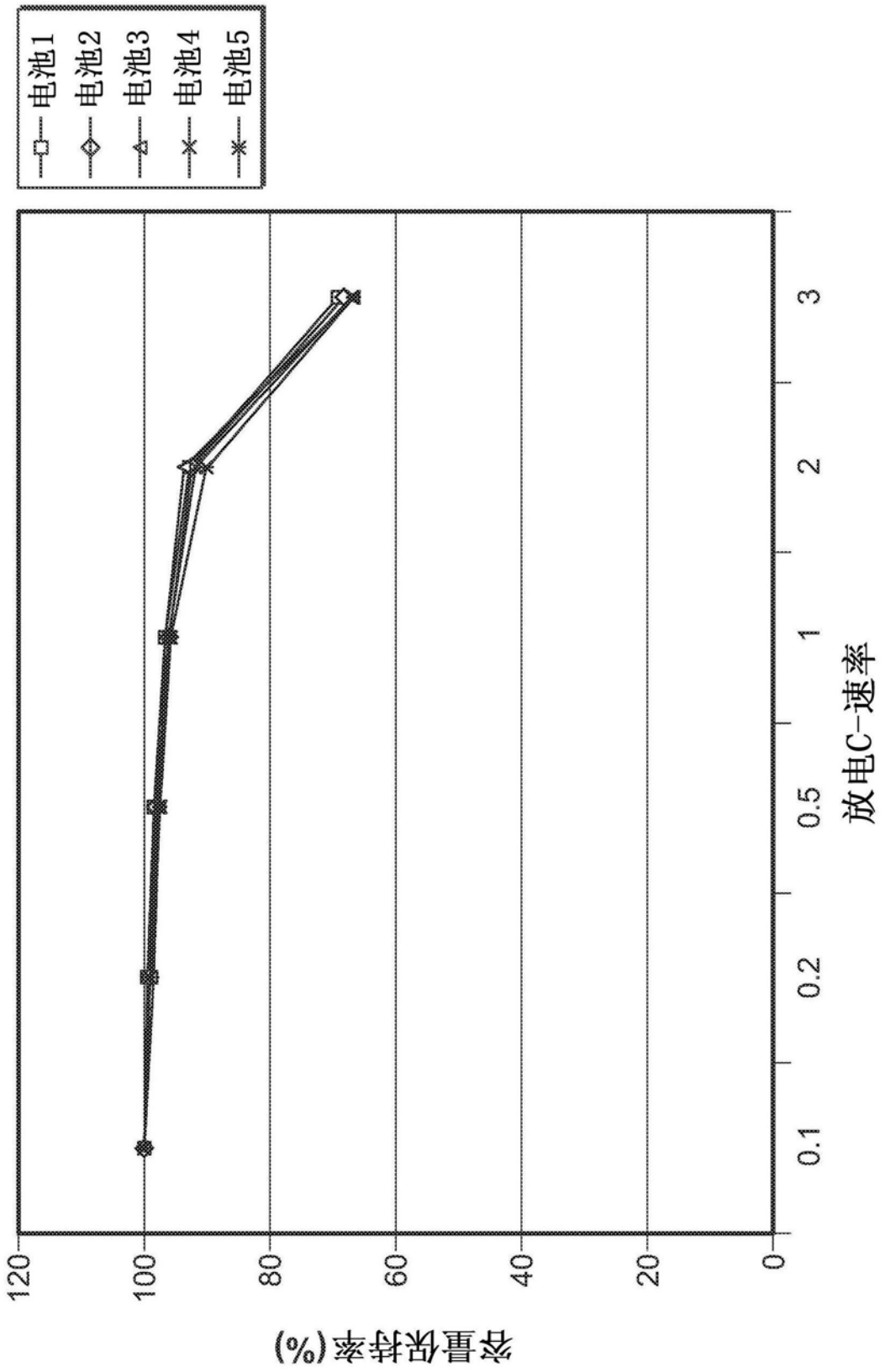


图5

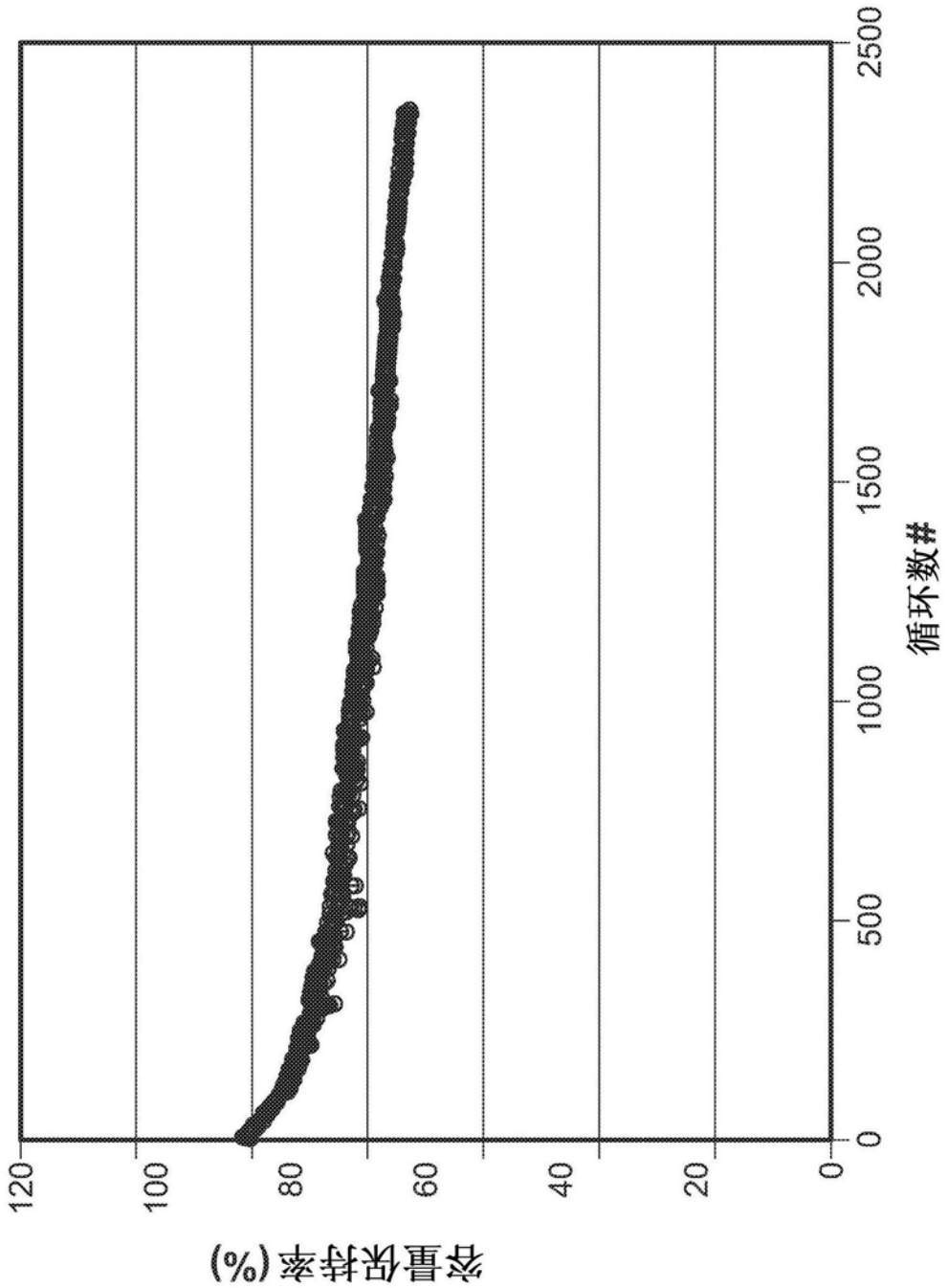


图6

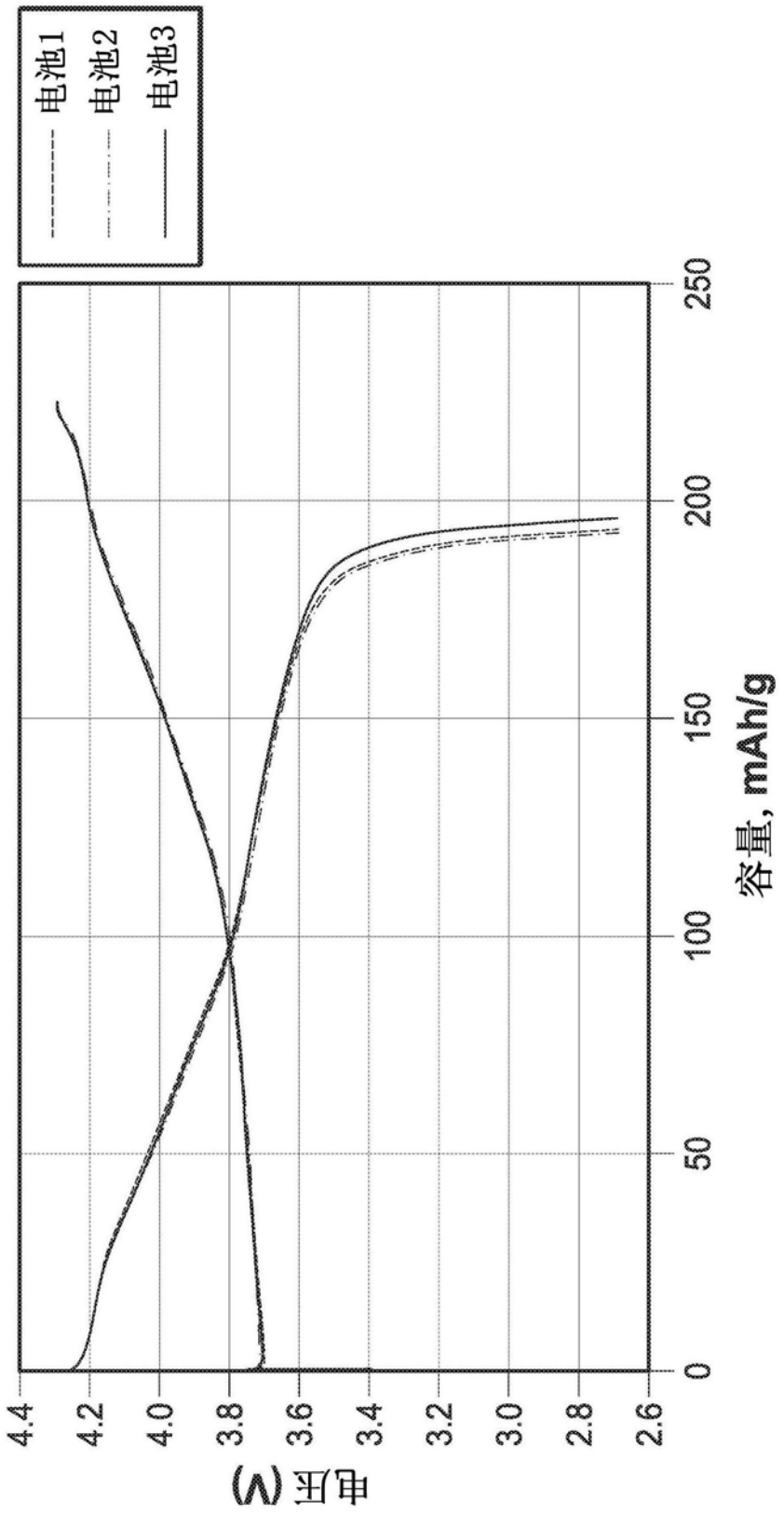

电池1
电池2
电池3
电压(V)
容量, mAh/g
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
2.8
2.6
0
50
100
150
200
250

图7A

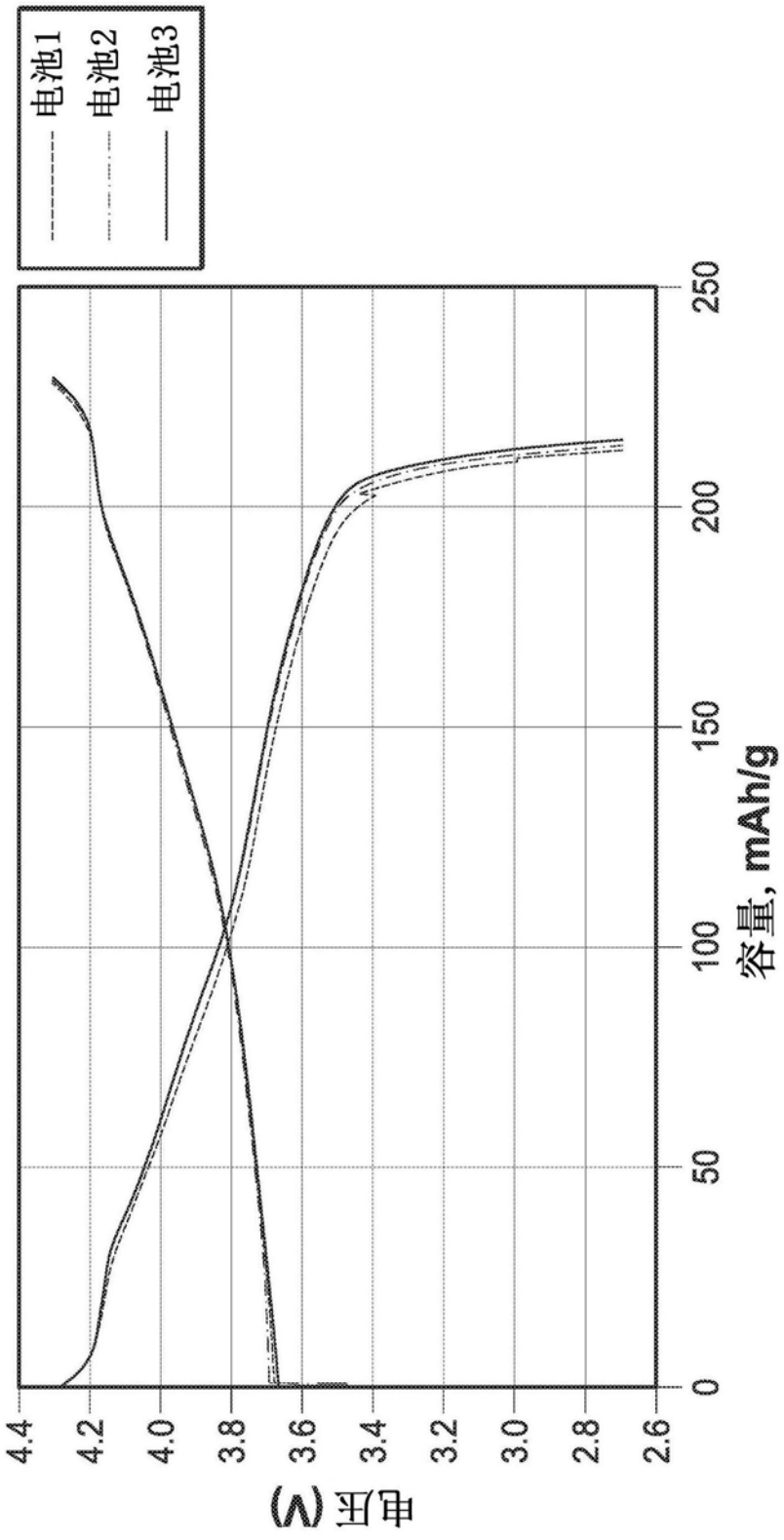

电池1
电池2
电池3
容量, mAh/g
电压 (V)
0
50
100
150
200
250
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
2.8
2.6

图7B

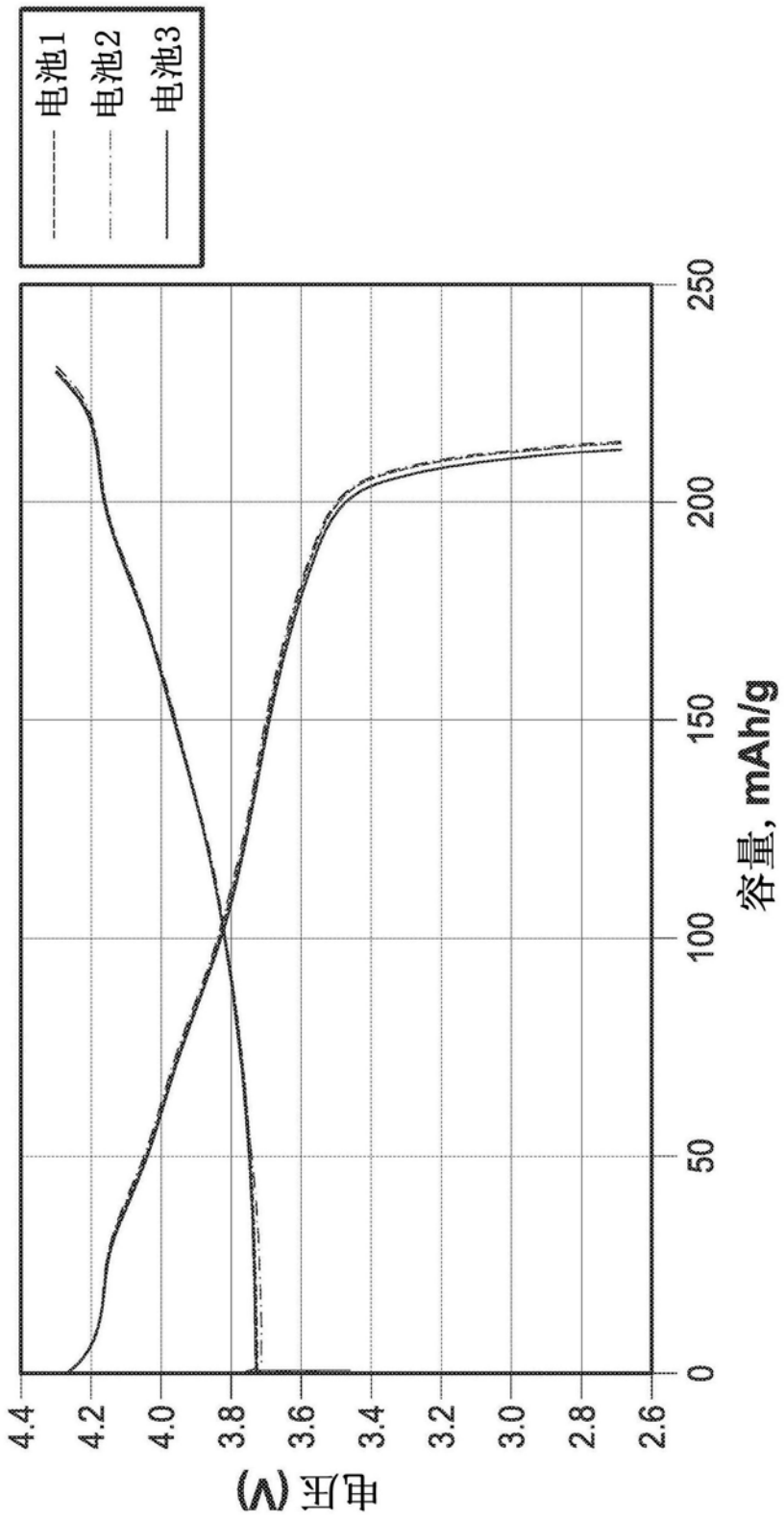

电池1
电池2
电池3
电压(V)
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
2.8
2.6
0
50
100
150
200
250
容量, mAh/g

图7C

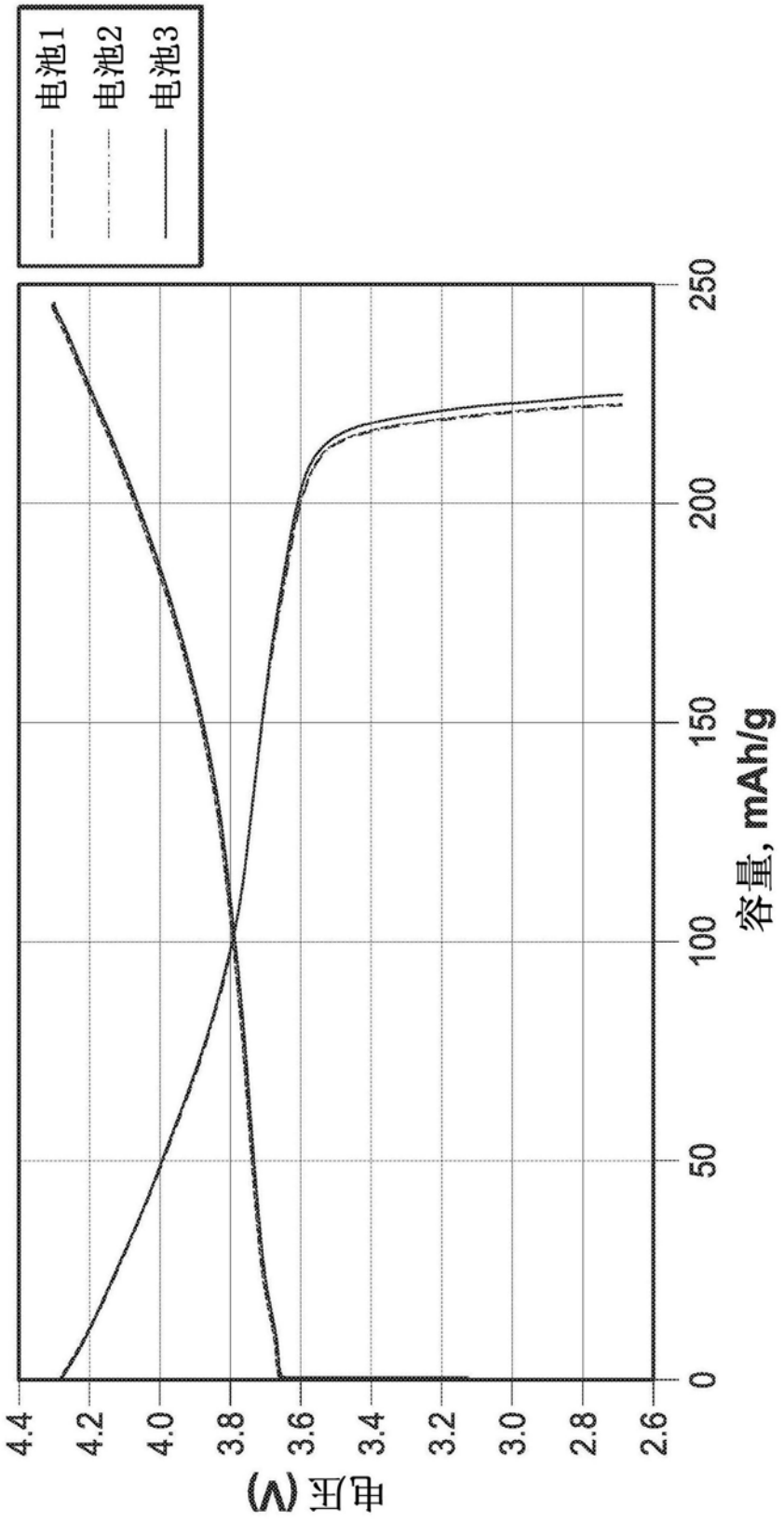

电池1
电池2
电池3
电压(V)
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
2.8
2.6
0
50
100
150
200
250
容量, mAh/g

图7D