



(10) 申请公布号 CN 115004401 A

(43) 申请公布日 2022.09.02

(21) 申请号 202180011289.5

(22) 申请日 2021.01.29

(30) 优先权数据

FR2000864 2020.01.29 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.07.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2021/050167 2021.01.29

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2021/152268 FR 2021.08.05

(71) 申请人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 S.比塞特 A.邦尼特 O.科尔琴科

S.德维斯姆

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 詹承斌

(51) Int.Cl.

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/139 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

权利要求书3页 说明书7页

(54) 发明名称

用于Li离子电池的电极制剂和用于无溶剂
制造电极的方法

(57) 摘要

本发明一般地涉及可充电二次Li离子电池中的电能存储的领域。更具体地,本发明涉及用于Li离子电池的电极制剂,其包含由氟代聚合物的混合物制造的粘合剂。本发明还涉及通过在金属基材上的无溶剂沉积技术而使用所述制剂制备电极的方法。最后,本发明涉及通过此方法获得的电极,以及包含至少一个这样的电极的二次Li离子电池。

1. Li离子电池电极,其包含用于阳极或阴极的活性填料、电子传导性填料、和含氟聚合物粘合剂,特征在于所述粘合剂由含氟聚合物A和含氟聚合物B的混合物组成,所述含氟聚合物A在232°C下并且在 100s^{-1} 的剪切下的熔体粘度为大于或等于 $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$,所述含氟聚合物B在232°C下并且在 100s^{-1} 的剪切下具有比聚合物A的粘度低至少 $250\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的粘度。

2. 如权利要求1中所述的电极,其中所述含氟聚合物A和B含有至少一种选自如下的含氟单体:氟乙烯;偏氟乙烯(VDF);三氟乙烯(VF3);氯三氟乙烯(CTFE);1,2-二氟乙烯;四氟乙烯(TFE);六氟丙烯(HFP);全氟(烷基乙烯基)醚,诸如全氟(甲基乙烯基)醚(PMVE),5全氟(乙基乙烯基)醚(PEVE)和全氟(丙基乙烯基)醚(PPVE);全氟(1,3-间二氧杂环戊烯);全氟(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)(PDD);式 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ 的产物,其中X为 SO_2F 、 CO_2H 、 CH_2OH 、 CH_2OCN 、或 $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$;式 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 的产物;式 $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 的产物,其中n为1、2、3、4、或5;式 $\text{R}_1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 的产物,其中 R_1 为氢或 $\text{F}(\text{CF}_2)_m$,并且m等于1、2、3、或4;式 $\text{R}_2\text{OCF}=\text{CH}_2$ 的产物,其中 R_2 为 $\text{F}(\text{CF}_2)_p$,并且p为1、2、3、或4;全氟丁基乙烯(PFBE);3,3,3-三氟丙烯和2-三氟甲基-3,3,3-三氟-1-丙烯。

3. 如权利要求1和2任一项中所述的电极,其中所述粘合剂含有:

○含氟聚合物A,其包含VDF均聚物和/或至少一种偏氟乙烯(VDF)和六氟丙烯(HFP)的共聚物,在232°C下并且在 100s^{-1} 的剪切下其熔体粘度为大于或等于 $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$,以及

○含氟聚合物B,其包含VDF均聚物和/或至少一种VDF-HFP共聚物,所述含氟聚合物B在232°C下并且在 100s^{-1} 的剪切下具有比聚合物A的粘度低至少 $250\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的粘度。

4. 如权利要求1至3之一中所述的电极,其中在232°C下并且在 100s^{-1} 的剪切下所述含氟聚合物A具有大于或等于 $1500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、并且有利地大于或等于 $2000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的粘度。

5. 如权利要求1至4之一中所述的电极,其中形成所述含氟聚合物A的组成的一部分的所述至少一种VDF-HFP共聚物的HFP含量为大于或等于3%且小于或等于55%。

6. 如权利要求1至5之一中所述的电极,其中含氟聚合物A由单一VDF-HFP共聚物组成,该VDF-HFP共聚物具有大于或等于3%的HFP含量。

7. 如权利要求1至5之一中所述的电极,其中含氟聚合物A由两种或更多种VDF-HFP共聚物的混合物组成,各共聚物的HFP含量为大于或等于3%。

8. 如权利要求1和2任一项中所述的电极,其中含氟聚合物A为偏氟乙烯的均聚物或偏氟乙烯的均聚物的混合物。

9. 如权利要求1至8中所述的电极,其中所述含氟聚合物B在232°C下具有比聚合物A的粘度低至少 $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的粘度,有利地具有比聚合物A的粘度低至少 $750\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的粘度,在 100s^{-1} 的剪切下。

10. 如权利要求1和2任一项中所述的电极,其中含氟聚合物B为偏氟乙烯的均聚物,或偏氟乙烯的均聚物的混合物。

11. 如权利要求1至9之一中所述的电极,其中含氟聚合物B由单一VDF-HFP共聚物组成,该VDF-HFP共聚物具有在3%和55%之间的HFP含量。

12. 如权利要求1至9之一中所述的电极,其中含氟聚合物B由两种或更多种VDF-HFP共聚物的混合物组成。

13. 如权利要求1至12之一中所述的电极,其中所述混合物包含:

i. 大于或等于1%且小于或等于20%、优先地大于或等于5%且小于或等于20%的聚合

物A的重量含量,以及

ii. 小于或等于99%且大于80%、优选地小于或等于95%且大于或等于80%的聚合物B的重量含量。

14. 如权利要求1至13之一中所述的电极,其中对于负电极而言,所述活性填料选自:锂金属,石墨,硅/碳复合物,硅,石墨烯,CF_x型的含氟石墨,其中x在0和1之间,以及LiTi₅O₁₂型的钛酸盐。

15. 如权利要求1至14之一中所述的电极,其中对于正电极而言,所述活性填料选自如下活性材料:LiMO₂型,LiMPO₄型,Li₂MPO₃F型,Li₂MSiO₄型,其中M为Co、Ni、Mn、Fe,或这些的组合,LiMn₂O₄型,或S₈型。

16. 如权利要求1至15之一中所述的电极,其具有以下重量组成:

-50%至99.9%的活性填料,

-0.05%至25%的传导性填料,

-0.05%至25%的聚合物粘合剂,

-0至5%的至少一种添加剂,该添加剂选自列表:增塑剂,离子液体,用于填料的分散剂,用于制剂的流动剂,纤丝化剂,

所有这些百分数的总和为100%。

17. 用于生产如权利要求1至16之一中所述的Li离子电池电极的工艺,所述工艺包含以下步骤:

-通过使得可获得可通过无溶剂工艺施加至金属载体的电极制剂的工艺将活性填料、聚合物粘合剂、和传导性填料混合;

-通过无溶剂工艺将所述电极制剂沉积在金属基材上,以获得Li离子电池电极,以及

-通过热处理和/或热机械处理将所述电极固结。

18. 如权利要求17中所述的工艺,其中混合步骤是以以下两步骤实施的:

-使用无溶剂工艺或通过共喷雾,将传导性填料和聚合物粘合剂混合,以获得紧密混合物,随后

-使用无溶剂混合工艺将活性填料与所述紧密混合物混合,以获得电极制剂。

19. 如权利要求17和18任一项中所述的工艺,其中所述混合步骤是通过如下实施的:搅动,空气射流混合,混合物的研磨,高剪切混合,使用V混合器混合,使用螺杆混合器混合,双锥混合,筒式混合,锥形混合,双Z臂混合,在流化床中、行星混合器中、通过挤出、通过压延、或通过机械融合混合。

20. 如权利要求17至19之一中所述的工艺,其中所述无溶剂粉末涂覆方法通过凭借选自如下工艺的工艺将制剂沉积在金属基材上而实施:气动喷雾,静电喷雾,在流化粉末床中浸渍,撒粉,静电转移,使用旋转刷沉积,使用旋转计量辊沉积,以及压延。

21. 如权利要求17至19之一中所述的工艺,其中所述无溶剂粉末涂覆方法以以下两步骤实施:第一步,在于使用热机械工艺由已经预混合的制剂产生自支持膜,和第二步,其中通过将温度和压力相关联的工艺诸如压延或热压而将自支持膜与金属基材组装。

22. 如权利要求17至21之一中所述的工艺,其中所述电极的固结通过热处理实施,该热处理通过如下实现:在红外灯下通过烘箱,或通过具有加热的辊的压延机。

23. 包含阳极、阴极和隔板的二次Li离子电池,其中电极中的至少一者具有根据权利要

求1至16之一中所述的组成。

用于Li离子电池的电极制剂和用于无溶剂制造电极的方法

技术领域

[0001] 本发明一般地涉及Li离子型可充电二次电池中电能存储的领域。更具体地,本发明涉及用于Li离子电池的电极制剂,其包含基于含氟聚合物的混合物的粘合剂。本发明还涉及通过在金属基材上的无溶剂沉积的技术来使用所述制剂制备电极的工艺。最后,本发明涉及通过此工艺获得的电极,以及包含至少一个这样的电极的Li离子二次电池。

背景技术

[0002] Li离子电池包含至少一个耦联至铜集电器的负电极或阳极,耦联至铝集电器的正电极或阴极,隔板和电解质。电解质由与溶剂混合的锂盐组成,该锂盐一般为六氟磷酸锂,该溶剂为有机碳酸酯的混合物,选择有机碳酸酯以便优化离子传输和解离。

[0003] 可充电或二次电池比一次电池(其不可充电)更有利,因为在电池的正和负电极处发生的相关化学反应是可逆的。通过施加电荷,二次单元电池的电极可多次再生。已开发多种先进的电极体系用于储存电荷。并行地,已投入巨大努力用于开发能够改进电化学单元电池的容量的电解质。

[0004] 就其而言,电极一般包含至少一个集电器,在该集电器上以膜形式沉积由如下组成的复合材料:称为活性的材料,因为其展现对锂的电化学活性,充当粘合剂的聚合物,加上一或多种电子传导性添加剂,该添加剂一般为炭黑或乙炔黑,以及任选地表面活性剂。

[0005] 粘合剂计入所谓不活泼组分中,因为它们不直接对单元电池的容量产生贡献。然而,它们在电极处理中的关键作用以及它们对电极的电化学性能相当的影响已被广泛描述。粘合剂的主要相关的物理和化学性质为:热稳定性,化学和电化学稳定性,拉伸强度(强粘附和內聚性)以及柔性。使用粘合剂的主要目的是形成电极固体组分(即,活性材料和传导性试剂)的稳定网络(內聚性)。此外,粘合剂必须确保复合电极和集电器之间的紧密接触(粘附)。

[0006] 聚偏氟乙烯(PVDF)是最常用于锂离子电池中的粘合剂,这是由于其卓越的电化学稳定性、良好的粘附能力、以及对电极和集电器的材料的强粘附。然而,PVDF仅可溶解于特定有机溶剂中,诸如N-甲基吡咯烷酮(NMP),其为挥发性、可燃、爆炸性并且高度毒性的,导致严重的环境问题。使用有机溶剂要求生产、再循环和纯化设备的显著投资。若锂离子电池的电极以无溶剂工艺生产且同时符合相同的规定,则碳足迹和生产成本将相当地降低。

[0007] Wang等人的文章(J.Electrochem.Soc.2019 166(10):A2151-A2157)分析了PVDF粘合剂的若干性质对通过干粉末涂覆工艺(静电喷雾沉积)制造的电极的影响。为了改进对金属基材的粘附和电极的內聚性,进行了在200°C下1小时的热处理步骤。电极含有5%重量的粘合剂。使用了粘度不同的两种粘合剂:HSV900(50千泊)和来自Alfa Aesar的级别(25千泊)。

[0008] 流体粘合剂导致最佳粘附,但是在高放电速率时产生比粘性粘合剂更糟糕的行为(在这些条件下,在不降低结合强度和长期循环性能的情况下容量保持率增加,从17%达到50%)。粘合剂层的孔隙率随着PVDF的分子量增加。

[0009] 然而,未描述不同PVDF共混物对通过干法涂覆工艺制造的电极的性质。

[0010] 与在湿悬浮体中生产电极的常规方法相比,干法(无溶剂)生产工艺更简单;这样的工艺消除了挥发性有机化合物的释放,并且提供了具有更大厚度(>120 μm)的电极的可能性,其中在最终能量存储装置中的能量密度更高。生产技术的改变将对电极的活性材料具有小的影响;然而,决定电极的机械完整性及其电气行为的聚合物添加剂必须适用于新型制造条件。

[0011] 仍然需要开发用于Li离子电池的新型电极组合物,该组合物适用于在不使用有机溶剂的情况下实施。

[0012] 因此,本发明的目的是提供能够转化的Li离子电池电极组合物。

[0013] 本发明目标还在于提供通过在金属基材上的无溶剂沉积、采用所述制剂、用于生产Li离子电池的电极的工艺。最后,本发明涉及通过此工艺获得的电极。

[0014] 最后,本发明目标在于提供包含至少一个这样的电极的可充电Li离子二次电池。

发明内容

[0015] 本发明提出的技术方案是用于Li离子电池的电极组合物,其包含基于具有不同熔体粘度的至少两种含氟聚合物的混合物的粘合剂。

[0016] 本发明首先涉及Li离子电池电极,其包含用于阳极或阴极的活性填料、电子传导性填料、和含氟聚合物(基于含氟聚合物的)粘合剂。特征地,所述粘合剂由两种含氟聚合物(含氟聚合物A和含氟聚合物B,所述含氟聚合物A和B具有不同的熔体粘度)的混合物组成。

[0017] 本发明还涉及用于生产Li离子电池电极的工艺,所述工艺包含以下操作:

[0018] -通过使得可获得可通过“无溶剂”工艺施加至金属载体的电极制剂的工艺将活性填料、聚合物粘合剂、和传导性填料混合;

[0019] -通过“无溶剂”工艺将所述电极制剂沉积在金属基材上,以获得Li离子电池电极,以及

[0020] -通过热处理和/或热机械处理将所述电极固结。

[0021] 本发明还涉及通过上文描述的工艺生产的Li离子电池电极。

[0022] 本发明还提供了包含负电极、正电极和隔板的Li离子二次电池,其中至少一个电极是如上文描述的。

[0023] 本发明使得可克服现有技术的缺点。更特别地,其提供了这样的技术,其使得可:

[0024] -控制粘合剂和传导性填料在活性填料的表面上的分布;

[0025] -通过保证良好的制剂的膜成形或固结而确保电极的内聚性和机械完整性,这对于无溶剂工艺而言可为难以实现的;

[0026] -产生金属基材上的粘附;

[0027] -确保电极组合物在电极的厚度和宽度方面的均匀性;

[0028] -控制电极的私密性,并且确保其在电极的厚度和宽度方面的均匀性;

[0029] -降低电极中粘合剂的总体含量,这在已知的无溶剂工艺中仍然比标准浆料工艺的含量高;

[0030] -改进电极制剂的自支持膜的机械强度。这意味着当无溶剂电极生产工艺经由在集电器上组装之前在产生制剂的自支持膜的中间阶段而进行时,制剂使得可获得对于操控

和缠绕/解缠绕阶段而言足够的机械行为。

[0031] 此技术的优点是改进电极的以下性质:组合物在厚度方面的均匀性,孔隙率的均匀性,内聚性,以及对金属基材的粘附。其还允许降低电极中需要的粘合剂的含量,以及降低热处理温度和时间,以便控制孔隙率并且改进粘附。

具体实施方式

[0032] 现在,在以下说明书中,更详细地并且以非限制性方式描述本发明。

[0033] 根据第一方面,本发明涉及Li离子电池电极,其包含用于阳极或阴极的活性填料、电子传导性填料、和含氟聚合物粘合剂。

[0034] 特征地,所述粘合剂由具有不同熔体粘度的至少两种含氟聚合物的混合物组成,即:

[0035] -含氟聚合物A,在232°C下并且在 100s^{-1} 的剪切下其熔体粘度为大于或等于 $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$,并且

[0036] -含氟聚合物B,在232°C下并且在 100s^{-1} 的剪切下其具有比聚合物A的粘度低至少 $250\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的粘度。

[0037] 根据各种实施方式,所述电极包含以下特征,在恰当的情况下以组合方式。除非另有说明,所述含量以重量表示。

[0038] 本发明使用含氟聚合物。术语“含氟聚合物”意指包括氟基团-F的聚合物。含氟聚合物在其链中含有至少一种选自含有乙烯基基团的化合物的单体,其能够打开以便聚合,并且该含氟聚合物含有直接连接至该乙烯基基团的至少一个氟原子、氟烷基基团、或氟烷氧基基团。

[0039] 以作为含氟聚合物A和B的组成的一部分的氟代的乙烯基单体的实例的方式,可提及:氟乙烯;偏氟乙烯(VDF);三氟乙烯(VF₃);氯三氟乙烯(CTFE);1,2-二氟乙烯;四氟乙烯(TFE);六氟丙烯(HFP);全氟(烷基乙烯基)醚,诸如全氟(甲基乙烯基)醚(PMVE),5全氟(乙基乙烯基)醚(PEVE)和全氟(丙基乙烯基)醚(PPVE);全氟(1,3-间二氧杂环戊烯);全氟(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)(PDD);式 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ 的产物,其中X为 SO_2F 、 CO_2H 、 CH_2OH 、 CH_2OCN 或 $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$;式 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 的产物;式 $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 的产物,其中n为1、2、3、4、或5;式 $\text{R}_1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 的产物,其中 R_1 为氢或 $\text{F}(\text{CF}_2)_m$,并且m等于1、2、3、或4;式 $\text{R}_2\text{OCF}=\text{CH}_2$ 的产物,其中 R_2 为 $\text{F}(\text{CF}_2)_p$,并且p为1、2、3、或4;全氟丁基乙烯(PFBE);3,3,3-三氟丙烯和2-三氟甲基-3,3,3-三氟-1-丙烯。

[0040] 作为各聚合物A和B的组成的的一部分的含氟聚合物可为:均聚物,或包含两种更多以上列举的含氟单体的共聚物,或者均聚物和共聚物的混合物,或者两种共聚物的混合物;其还可包含非含氟共聚单体,诸如乙烯。

[0041] 含氟聚合物A和B可具有相似结构(包含相同单体),或者可具有不同结构。

[0042] 根据一种实施方式,所述粘合剂含有:

[0043] -含氟聚合物A,其包含VDF均聚物和/或至少一种偏氟乙烯(VDF)和六氟丙烯(HFP)的共聚物,在232°C下并且在 100s^{-1} 的剪切下其熔体粘度为大于或等于 $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$,以及

[0044] -含氟聚合物B,其包含VDF均聚物和/或至少一种VDF-HFP共聚物,所述氟代聚合物B在232°C下并且在 100s^{-1} 的剪切下具有比聚合物A的粘度低至少 $250\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的粘度。

[0045] 根据一种实施方式,含氟聚合物A包含至少一种VDF均聚物和/或至少一种VDF-HFP共聚物,该VDF-HFP共聚物具有大于或等于1%重量、优选地大于或等于3%,有利地大于或等于6%的HFP含量。所述VDF-HFP共聚物具有小于或等于55%、优选地小于或等于50%的HFP含量。

[0046] 根据一种实施方式,含氟聚合物A由具有大于或等于1%的HFP含量的单一VDF-HFP共聚物组成。根据一种实施方式,此VDF-HFP共聚物的HFP含量在3%和55%之间包括限值、优选地在6%和50%之间包括限值。

[0047] 根据一种实施方式,含氟聚合物A由两种或更多种VDF-HFP共聚物的混合物组成,各共聚物的HFP含量均为大于或等于1%。根据一种实施方式,各共聚物均具有在3%和55%之间包括限值、优选地在6%和50%之间包括限值的HFP含量。

[0048] 根据一种实施方式,含氟聚合物A为偏氟乙烯(VDF)均聚物或偏氟乙烯均聚物的混合物。

[0049] 根据一种实施方式,在232°C下并且在 100s^{-1} 的剪切下,含氟聚合物A具有大于或等于1000Pa.s、优选地大于或等于1500Pa.s、并且有利地大于或等于2000Pa.s的熔体粘度。粘度是根据标准ASTM D3825使用毛细管流变仪或平行板流变仪在230°C下在 100s^{-1} 的剪切梯度下测量的。

[0050] 根据一种实施方式,含氟聚合物B为PVDF均聚物与VDF-HFP共聚物的混合物,或者两种或更多种VDF-HFP共聚物的混合物。

[0051] 根据一种实施方式,含氟聚合物B为偏氟乙烯(VDF)均聚物,或偏氟乙烯均聚物的混合物。

[0052] 根据一种实施方式,含氟聚合物B由单一VDF-HFP共聚物组成,该VDF-HFP共聚物具有大于或等于1%的HFP含量。根据一种实施方式,此VDF-HFP共聚物的HFP含量在3%和55%之间包括限值、优选地在6%和50%之间包括限值。

[0053] 根据一种实施方式,含氟聚合物B在232°C下并且在 100s^{-1} 的剪切下具有比聚合物A的粘度低至少250Pa.s、并且优先地比聚合物A的粘度低至少500Pa.s、并且有利地比聚合物A的粘度低至少750Pa.s的粘度。

[0054] 本发明中使用的含氟聚合物可通过已知的聚合方法获得,诸如溶液、乳液或悬浮聚合。根据一种实施方式,它们是在不存在氟代表面活性剂的情况下通过乳液聚合工艺制备的。

[0055] 根据一种实施方式,所述混合物含有:

[0056] i. 大于或等于1%且小于或等于20%、优先地大于或等于5%且小于或等于20%的聚合物A的重量含量,以及

[0057] ii. 小于或等于99%且大于或等于80%、优选地小于或等于95%且大于或等于80%的聚合物B的重量含量。

[0058] 负电极处的活性材料一般为锂金属,石墨,硅/碳复合物,硅, CF_x 型的含氟石墨,其中x在0和1之间,以及 $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ 型的钛酸盐。

[0059] 在正电极处的活性材料一般为 LiMO_2 型, LiMPO_4 型, $\text{Li}_2\text{MPO}_3\text{F}$ 型, Li_2MSiO_4 型,其中M为Co、Ni、Mn、Fe或这些的组合, LiMn_2O_4 型或 S_8 型。

[0060] 传导性填料选自:炭黑,石墨,天然或合成的,碳纤维,碳纳米管,金属纤维和粉末,

和传导性金属氧化物。优先地,它们选自炭黑,天然或合成石墨,碳纤维,和碳纳米管。

[0061] 还可产生这些传导性填料的混合物。特别地,碳纳米管与另外的传导性填料诸如炭黑组合使用可具有如下优点:降低电极中传导性填料的含量,以及降低聚合物粘合剂的含量,因为与炭黑相比比表面积更低。

[0062] 根据一种实施方式,在与传导性填料的混合物中使用不同于所述粘合剂的聚合物型分散剂,以便打破存在的附聚物,并且帮助其在与聚合物粘合剂和活性填料的最终制剂中的分散。聚合物型分散剂选自:聚(乙烯基吡咯烷酮),聚(苯基乙炔),聚(间亚苯基亚乙烯),聚吡咯,聚(对亚苯基苯并二噁唑),聚(乙烯醇),及其混合物。

[0063] 电极的重量组成为:

[0064] -50%至99%、优选地50%至99%的活性填料,

[0065] -25%至0.05%、优选地25%至0.5%的传导性填料,

[0066] -25%至0.05%、优选地25%至0.5%的聚合物粘合剂,

[0067] -0至5%的至少一种添加剂,其选自列表:增塑剂,离子液体,用于传导性填料的分散剂,用于制剂(配制)的流动剂,纤维化剂诸如聚四氟乙烯(PTFE),

[0068] 所有这些百分数的总和为100%。

[0069] 本发明还涉及用于生产Li离子电池电极的工艺,所述工艺包含以下步骤:

[0070] -通过使得可获得可通过无溶剂工艺施加至金属载体的电极制剂的工艺将活性填料、聚合物型粘合剂、传导性填料、和任何添加剂混合;

[0071] -通过“无溶剂”工艺将所述电极制剂沉积在金属基材上,以获得Li离子电池电极,以及

[0072] -通过热处理(在没有机械压力的情况下,施加范围最高达聚合物的熔融温度以上50°C的温度)和/或热机械处理(诸如压延)将所述电极固结。

[0073] “无溶剂”工艺理解为意指这样的工艺:不需要在沉积步骤的下游蒸发残留溶剂的步骤。

[0074] 用于生产电极的工艺的另一实施方式包含以下步骤:

[0075] -通过使得可获得电极制剂(其组成均匀混合)的工艺将活性填料、聚合物粘合剂、和传导性填料混合;

[0076] -通过热机械工艺(诸如挤出、压延或热压)产生制剂的自支持膜;

[0077] -通过压延或热压工艺将自支持膜沉积在金属基材上,以及

[0078] -通过热处理和/或热机械处理(例如压延)将所述电极固结,若在前步骤已经实现了足够程度的粘附和/或孔隙率,则在后者步骤是任选的。

[0079] 制备电极制剂的步骤

[0080] 聚合物A和B为粉末形式,其平均颗粒尺寸在10nm和1mm之间、优选地在50nm和500 μ m之间、并且甚至更优先地在50nm和50 μ m之间。

[0081] 含氟聚合物粉末可通过各种工艺获得。粉末可凭借通过喷雾干燥或冷冻干燥进行的干燥而通过乳液或悬浮合成工艺直接获得。粉末还可通过研磨技术诸如低温研磨(cryomilling)获得。在粉末生产步骤完成时,可通过选择或筛分方法调整并且优化颗粒尺寸。

[0082] 根据一种实施方式,在混合步骤时,聚合物A和B是与活性和传导性填料同时引入

的。

[0083] 根据另一实施方式,聚合物A和B是在与活性和传导性填料混合之前混合在一起的。例如,聚合物A和B的混合物可通过共喷雾聚合物A和B的胶乳以获得呈粉末形式的混合物而生产。如此获得的混合物可继而与活性和传导性填料混合。

[0084] 混合步骤的另一实施方式在于以以下两步骤进行。首先,通过无溶剂工艺或通过共喷雾将聚合物A或聚合物B或两者与传导性填料混合。此步骤使得可获得粘合剂和传导性填料的紧密混合物。随后,在第二步骤中,已经预混合的粘合剂和传导性填料和任选的尚未使用的含氟聚合物与活性填料混合。使用无溶剂混合工艺进行活性填料与所述紧密混合物的混合,以获得电极制剂。

[0085] 混合步骤的另一实施方式在于以以下两步骤进行。首先,通过无溶剂工艺、或者将含有粘合剂和/或传导性填料的液体喷雾到活性填料的流化的粉末床上的工艺,将聚合物A或聚合物B或两者与活性填料混合。此步骤使得可获得粘合剂和活性填料的紧密混合物。随后,在第二步骤中,将粘合剂、活性填料和任选地尚未使用的含氟聚合物与传导性填料混合。

[0086] 混合步骤的另一实施方式在于以以下两步骤进行。首先,通过无溶剂工艺将活性填料与传导性填料混合。随后,在第二步骤中,或者将聚合物A和B同时与经预混的活性填料和传导性填料混合,或者将聚合物A和B先后与经预混的活性填料和传导性填料混合。

[0087] 用于电极制剂的各种成分无溶剂混合工艺包括(其不为穷举列表):通过搅动混合,空气射流混合,高剪切混合,使用V混合器混合,使用螺杆混合器混合,双锥混合,筒式混合,锥形混合,双Z臂混合,在流化床中混合,在行星混合器中混合,通过机械融合混合,通过挤出混合,通过压延混合,通过研磨混合。

[0088] 其它混合工艺包括采用液体诸如水的混合选项,例如喷雾干燥(共喷雾),或将含有粘合剂和/或传导性填料的液体喷雾到活性填料的流化的粉末床上。

[0089] 在此混合步骤结束时,获得的制剂可经历最后的研磨和/或筛分和/或选择步骤,以便优化制剂颗粒的尺寸,为在金属基材上沉积的步骤进行准备。

[0090] 呈粉末形式的制剂通过体密度表征。本领域已知,低密度制剂在其用途和应用(施加)方面是非常受限的。贡献密度增加的主要组分是基于碳的添加剂,诸如炭黑(小于 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 的体密度)、碳纳米管(小于 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 的体密度)、聚合物粉末(小于 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 的体密度)。推荐组合低密度组分以便获得组合了聚合物粘合剂/电子导体/其它添加剂的添加剂,以便改进位于上文描述的制剂沉积的下游的预混合步骤。这样的组合可通过以下方法产生:

[0091] a) 将组分分散在水或有机溶剂中,继以将溶剂消除(在存在溶剂或水的情况下挤出/配混、共喷雾、冷冻干燥);

[0092] b) 干燥,或使用已知的研磨方法(诸如球磨或珠粒研磨)“湿法”共研磨,若必要则继以干燥步骤。

[0093] 这样的方法对于显著增加体密度是特别有利的。

[0094] 将所述电极制剂沉积在载体上的步骤

[0095] 根据一种实施方式,在混合步骤结束时,通过无溶剂粉末涂覆方法制造电极,通过凭借如下工艺将制剂沉积在金属基材上进行:气动喷雾,静电喷雾,在流化粉末床中浸渍,撒粉,静电转移,使用旋转刷沉积,使用旋转计量辊沉积,压延。

[0096] 根据一种实施方式,在混合步骤结束时,电极是通过两步无溶剂粉末涂覆工艺而制造的。实施第一步,第一步在于通过热机械工艺(诸如挤出、压延、或热压)而由已经预混合的制剂产生自支持膜。随后,此自支持膜通过将温度和压力组合的工艺(诸如压延或热压)而与金属基材组装。

[0097] 对于阴极而言,电极的金属载体一般由铝制成,对于阳极而言,电极的金属载体一般由铜制成。金属载体可经表面处理,并且具有拥有5 μ m或更大的厚度的传导性底漆。载体还可为碳纤维纺织或非纺织织物。

[0098] 固结电极的步骤

[0099] 所述电极的固结是通过如下的热处理实现的:通过烘箱,在红外灯下,通过具有加热的辊的压延机,或通过具有加热的板的压机。另外的替代方式由两步骤工艺组成。

[0100] 首先,电极经受如下的热处理:在烘箱中,在红外灯下,或在无压力的情况下与加热的板接触。随后,通过压延机或板式压机在环境温度或升高温度下压制的步骤。此步骤使得可调整电极的孔隙率并且改进在金属基材上的粘附。

[0101] 本发明还涉及通过上文描述的工艺生产的Li离子电池电极。

[0102] 根据一种实施方式,所述电极为阳极。

[0103] 根据一种实施方式,所述电极为阴极。

[0104] 本发明还提供了包含负电极、正电极、和隔板的Li离子二次电池,其中至少一个电极为如上文描述的。