



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106463728 B

(45)授权公告日 2020.03.10

(21)申请号 201480079040.8

(22)申请日 2014.05.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106463728 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.11.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2014/077759 2014.05.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/176201 EN 2015.11.26

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 王卓 史秀琴 K·陈 Y·蔡

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 樊云飞

(51)Int.Cl.

H01M 4/62(2006.01)

(56)对比文件

CN 103391951 A,2013.11.13,

CN 101107281 A,2008.01.16,

CN 103199233 A,2013.07.10,

US 2013/0209882 A1,2013.08.15,

审查员 李根

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

用于锂离子电池电极的组合物

(57)摘要

一种用于制备锂离子电池电极的水性组合物,其包含(a)一种或多种聚合物,(b)一种或多种聚乙烯醇以及(c)一种或多种水溶性纤维素衍生物。并且,一种制备电极的方法包含(i)提供水性浆液,其包含(a)一种或多种聚合物、(b)一种或多种聚乙烯醇、(c)一种或多种水溶性纤维素衍生物以及(d)一种或多种导电材料;(ii)在金属衬底上形成所述浆液的层;以及(iii)干燥所述浆液的所述层。并且,一种电极包含成分(a)到(d)。

1. 一种用于制备锂离子电池电极的水性组合物,所述组合物包含
 - a. 以组分a、b和c的总重量为基准,63%或大于63%以干重计的一种或多种呈乳胶粒子形式的粘合剂聚合物,其中所述乳胶粒子的体积平均直径是200nm或小于200nm,
 - b. 以组分a、b和c的总重量为基准,5-25重量%的一种或多种羧化、磺化或羧化并磺化的聚乙烯醇,以及
 - c. 以组分a、b和c的总重量为基准,1-12重量%的一种或多种水溶性纤维素衍生物,在以重量计1%溶液中测量的水溶性纤维素衍生物的粘度是1,000mPa*s-10,000mPa*s。
2. 根据权利要求1所述的组合物,所述组合物另外包含一种或多种包含锂的阴极化合物。
3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述聚乙烯醇包含磺化的聚乙烯醇。
4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述水溶性纤维素衍生物包含羧甲基纤维素钠。
5. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述粘合剂聚合物包含一种或多种丙烯酸聚合物。
6. 一种制备适用于锂离子电池的电极的方法,其中所述方法包含
 - (i) 提供水性浆液,其包含
 - a. 以组分a、b和c的总重量为基准,63%或大于63%以干重计的一种或多种呈乳胶粒子形式的粘合剂聚合物,其中所述乳胶粒子的体积平均直径是200nm或小于200nm,
 - b. 以组分a、b和c的总重量为基准,5-25重量%的一种或多种羧化、磺化或羧化并磺化的聚乙烯醇,
 - c. 以组分a、b和c的总重量为基准,1-12重量%的一种或多种水溶性纤维素衍生物,在以重量计1%溶液中测量的水溶性纤维素衍生物的粘度是1,000mPa*s-10,000mPa*s,以及
 - d. 一种或多种导电材料;
 - (ii) 在金属衬底上形成所述浆液的层;以及
 - (iii) 干燥所述浆液的所述层。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述电极是阴极,并且其中所述浆液另外包含:
 - e. 一种或多种包含锂的阴极化合物。
8. 根据权利要求6所述的方法,其中所述电极是阳极,并且其中所述浆液包含一种或多种阳极化合物,其中所述一种或多种阳极化合物中的每一种可以与所述导电材料中的一种或多种相同,或可以不同于所述导电材料中的任一种。
9. 一种适用于锂离子电池的电极,其中所述电极包含
 - a. 以组分a、b和c的总重量为基准,63%或大于63%以干重计的一种或多种粘合剂聚合物,
 - b. 以组分a、b和c的总重量为基准,5-25重量%的一种或多种羧化、磺化或羧化并磺化的聚乙烯醇,
 - c. 以组分a、b和c的总重量为基准,1-12重量%的一种或多种水溶性纤维素衍生物,在以重量计1%溶液中测量的水溶性纤维素衍生物的粘度是1,000mPa*s-10,000mPa*s,以及
 - d. 一种或多种导电材料。
10. 根据权利要求9所述的电极,其中所述电极是阴极,并且其中所述电极另外包含:
 - e. 一种或多种包含锂的阴极化合物。

11. 根据权利要求9所述的电极, 其中所述电极是阳极, 并且其中所述电极包含一种或多种阳极化合物, 其中所述一种或多种阳极化合物中的每一种可以与所述导电材料中的一种或多种相同, 或可以不同于所述导电材料中的任一种。

用于锂离子电池电极的组合物

背景技术

[0001] 锂离子电池 (LIB) 是可再充电电池,其广泛地用于多种用途,包括消费型电子装置和交通工具。在过去,LIB中的电极常常通过将呈粒子形式的电极材料分布在也含有经过溶解或分散的聚合粘合剂的液体中来制备。当将液体层涂覆到衬底并且通过蒸发去除液体时,所需电极层得到保留。一种常用的聚合粘合剂是溶解于N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP) 溶剂中的聚偏二氟乙烯 (PVDF)。PVDF粘合剂具有若干缺点。NMP的使用引起环境问题,并且在制造过程期间必须小心地控制相对湿度。在过去,已使用的水性粘合剂是作为乳胶粒子分散于水中的苯乙烯/丁二烯共聚物 (SBR),其中水也含有经过溶解的羧甲基纤维素钠 (CMC)。SBR粘合剂也具有缺点。SBR粘合剂在高压环境中具有不当的低稳定性,并且SBR粘合剂不展示对铝衬底具有足够的粘着性。因此,当将SBR粘合剂涂覆到铝箔并且接着使箔弯曲时,粘合剂往往会展示一个或多个以下问题:损失对铝的粘着性;开裂以及粉末掉落。

[0002] US 2008/0166633描述一种用于锂电池的阳极,其使用含有水性丙烯酸聚合物和水溶性聚合物的粘合剂制备。所需的是提供用于锂离子电池电极的水性粘合剂,其适用于制备阴极,并且在将粘合剂涂覆到铝衬底并且使衬底弯曲之后展示以下中的一个或多个:对铝的良好粘着性;阻止开裂;阻止粉末掉落。又所需的是当使用此类水性粘合剂制备阴极时,所述阴极展示可接受的电化学性能,如循环稳定性和容量保持。

发明内容

[0003] 以下是本发明的陈述。

[0004] 本发明的第一方面是一种用于制备锂离子电池电极的水性组合物,所述组合物包含

[0005] (a) 一种或多种呈乳胶粒子形式的粘合剂聚合物,其中乳胶粒子的体积平均直径是200nm或小于200nm,

[0006] (b) 一种或多种聚乙烯醇,以及

[0007] (c) 一种或多种水溶性纤维素衍生物。

[0008] 本发明的第二方面是一种制备适用于锂离子电池的电极的方法,其中所述方法包含

[0009] (i) 提供水性浆液,其包含

[0010] (a) 一种或多种呈乳胶粒子形式的粘合剂聚合物,其中乳胶粒子的体积平均直径是200nm或小于200nm,

[0011] (b) 一种或多种聚乙烯醇,

[0012] (c) 一种或多种水溶性纤维素衍生物,以及

[0013] (d) 一种或多种导电材料;

[0014] (ii) 在金属衬底上形成所述浆液的层;以及

[0015] (iii) 干燥所述浆液的所述层。

[0016] 本发明的第三方面是一种制备适用于锂离子电池的阴极的方法,其中所述方法包

含

[0017] (i) 提供水性浆液,其包含

[0018] (a) 一种或多种呈乳胶粒子形式的粘合剂聚合物,其中乳胶粒子的体积平均直径是200nm或小于200nm,

[0019] (b) 一种或多种聚乙烯醇,

[0020] (c) 一种或多种水溶性纤维素衍生物,

[0021] (d) 一种或多种导电材料,以及

[0022] (e) 一种或多种包含锂的阴极化合物。

[0023] (ii) 在金属衬底上形成所述浆液的层;以及

[0024] (iii) 干燥所述浆液的所述层。

[0025] 本发明的第四方面是第二方面的方法,其中所述电极是阳极,并且其中所述浆液包含一种或多种阳极化合物,其中所述一种或多种阳极化合物中的每一种可以与所述导电材料中的一种或多种相同,或可以不同于所述导电材料中的任一种。

[0026] 本发明的第五方面是一种适用于锂离子电池的电极,其中所述电极包含

[0027] (a) 一种或多种粘合剂聚合物,

[0028] (b) 一种或多种聚乙烯醇,

[0029] (c) 一种或多种水溶性纤维素衍生物,以及

[0030] (d) 一种或多种导电材料。

[0031] 本发明的第六方面是一种适用于锂离子电池的阴极,其中所述阴极包含

[0032] (a) 一种或多种粘合剂聚合物,

[0033] (b) 一种或多种聚乙烯醇,

[0034] (c) 一种或多种水溶性纤维素衍生物,

[0035] (d) 一种或多种导电材料,以及

[0036] (e) 一种或多种包含锂的阴极化合物。

[0037] 本发明的第七方面是第五方面的电极,其中所述电极包含一种或多种阳极化合物,其中所述一种或多种阳极化合物中的每一种可以与所述导电材料中的一种或多种相同,或可以不同于所述导电材料中的任一种。

具体实施方式

[0038] 以下是本发明的详细说明。

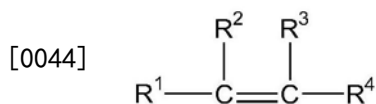
[0039] 如本文中所使用,除非上下文另外明确指示,否则以下术语具有指定定义。

[0040] 如本文中所使用,“聚合物”是由较小化学重复单元的反应产物组成的相对大的分子。聚合物可以具有线性、分枝、星形、环形、超分枝、交联或其组合的结构;聚合物可以具有单个类型重复单元(“均聚物”)或其可以具有多于一种类型的重复单元(“共聚物”)。共聚物可以具有随机排列、依序排列、嵌段排列、其它排列或其任何混合物或组合的不同类型的重复单元。

[0041] 如本文中所使用,“聚合物的重量”意指聚合物的干重。

[0042] 可以彼此反应以形成聚合物的重复单元的分子在本文中称为“单体”。由此形成的重复单元在本文中称为单体的“聚合单元”。

[0043] 乙烯基单体具有结构



[0045] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 以及 R^4 各自独立地是氢、卤素、脂肪族基团(例如烷基)、被取代的脂肪族基团、芳基、被取代的芳基、另一被取代或未被取代的有机基团或其任何组合。

[0046] 乙烯基单体包括例如苯乙烯、被取代的苯乙烯、二烯、乙烯、其它烯烃、二烯、乙烯衍生物以及其混合物。乙烯衍生物包括例如以下的未被取代或被取代的型式:被取代或未被取代的烷酸的乙烯基酯(包括例如乙酸乙烯酯和新癸酸乙烯酯)、丙烯腈、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、氯乙烯、卤代烯烃以及其混合物。如本文中所使用,“(甲基)丙烯酸”意指丙烯酸或甲基丙烯酸;“(甲基)丙烯酸酯”意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;并且“(甲基)丙烯酰胺”意指丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。“被取代”意指具有至少一个附接的化学基团,例如烷基、烯基、乙烯基、羟基、羧酸基、其它官能团以及其组合。被取代的单体包括例如具有多于一个碳-碳双键的单体、具有羟基的单体、具有其它官能团的单体以及具有官能团的组合的单体。(甲基)丙烯酸酯是被取代和未被取代的(甲基)丙烯酸的酯或酰胺。

[0047] 如本文中所使用,丙烯酸单体是选自以下各者的单体:(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸的脂肪族酯、在脂肪族基团上具有一个或多个取代基的(甲基)丙烯酸的脂肪族酯、(甲基)丙烯酰胺、N-取代的(甲基)丙烯酰胺以及其混合物。如本文中所使用,“丙烯酸”聚合物是30%或大于30%的聚合单元选自丙烯酸单体的聚合物。重量百分比按聚合物的重量计。

[0048] 如本文中所使用,“粘合剂聚合物”是玻璃转移温度(T_g)是50°C或低于50°C的聚合物。如本文中所使用,粘合剂聚合物的类别不包括聚乙烯醇、聚乙烯醇的衍生物、纤维素或纤维素的衍生物。 T_g 通过差示扫描热量测定在10°C/min下使用中点法测量。

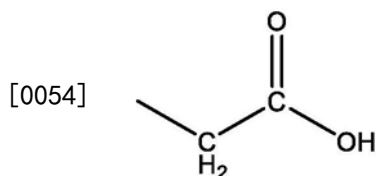
[0049] 聚乙烯醇(PVA)是具有多个侧接基团的烃骨架。PVA通常通过聚合乙酸乙烯酯以形成聚乙酸乙烯酯,接着将一些侧接乙酸酯基团转化成羟基来制备。PVA的一些类型通过附接例如羧基、磺酸基或其组合的官能团来进一步改性。具有侧接羧基的PVA在本文中称为羧化PVA,并且具有侧接磺酸基的PVA在本文中称为磺化PVA。

[0050] PVA可以通过皂化度来表征。皂化度是乙酸乙烯酯的已经转化成羟基的聚合单元的摩尔浓度百分比。任选地,那些羟基中的一些稍后转化成其它基团,如羧基和/或磺酸基。

[0051] PVA还可以按如下通过粘度来表征。在按溶液的重量计4重量%的浓度下制备PVA于水中的溶液,并且在20°C下测量粘度。

[0052] 纤维素是由经键联D-葡萄糖单元的直链组成的天然存在的有机聚合物。纤维素常常与各种试剂中的一种或多种反应以产生各种衍生物。适用纤维素衍生物的一种适用类别是水溶性纤维素衍生物类别,其是在25°C下以每100公克水1克或大于1克的量可溶于水中的化合物。

[0053] 羧甲基纤维素(CMC)是纤维素的衍生物,在其中在一些或全部的侧接羟基上,氢原子被羧甲基置换,所述羧甲基是



[0055] CMC的一个特征是取代度,其是脱水葡萄糖单元中已被取代的OH基团的平均数。取代度根据ASTM D 1439-03“用于羧甲基纤维素钠的标准测试方法;醚化程度,测试方法B:非水性滴定(Standard Test Methods for Sodium Carboxymethylcellulose;Degree of Etherification,Test Method B:Nonaqueous Titration)(美国测试与材料协会(American Society for Testing and Materials),美国宾夕法尼亚州康舍霍肯市(Conshohocken,PA,USA)确定。

[0056] 水溶性纤维素衍生物的特征是粘度,其按以下测量。制备0.5~2%水溶液(按溶液的重量计,以水溶性纤维素衍生物的干燥重量计)并且使用布洛克菲尔德LVT,SP粘度计(Brookfield LVT,SP viscometer)在30rpm下在25℃下测试。

[0057] 术语羧甲基纤维素(CMC)视为包括化合物的中性形式和羧基中的一些或全部呈阴离子形式的形式。

[0058] 水性组合物是含有按组合物的重量计30重量%或大于30重量%水的组合物。并且,在25℃下水性组合物是液体。此外,在水性组合物中,存在分散有其它物质的连续液体介质,并且连续液体介质含有按连续液体介质的重量计50重量%或大于50重量%的水。溶解于水中的物质被视为连续液体介质的一部分。

[0059] 乳胶粒子是悬浮于水中的聚合物粒子。

[0060] 水性组合物的固体含量是当水和沸点是100℃或小于100℃的任何其它化合物已从水性组合物中去除时残余的物质。

[0061] 电化电池中的电极是电化电池的阳极或阴极。

[0062] 阴极化合物典型地是过渡金属的氧化物,其可以在去除锂时氧化到更高价态。

[0063] 如本文中所使用,适用作锂离子电池中的阴极的材料含有一种或多种阴极化合物,并且能够将电子转移到导体并且将锂离子转移到电解质。

[0064] 阳极化合物是能够进行插入反应的固体化合物,在插入反应中锂阳离子和电子可能彼此组合,插入到阳极化合物的固体结构中。

[0065] 如本文中所使用,适用作锂离子电池中的阳极的材料含有一种或多种阳极化合物,并且能够将电子转移到导体并且将锂离子转移到电解质。

[0066] 呈含有锂的形式的阳极化合物比呈含有锂的形式的阴极化合物具有更低的电势。也就是说,如果V1是呈含有锂的形式的阳极化合物的电势与锂金属的电势之间的差的绝对量值,并且V2是呈含有锂的形式的阴极化合物的电势与锂金属的电势之间的差的绝对量值,那么V2大于V1。

[0067] 有用的是在本文中考虑组合物中所有粘合剂聚合物、组合物中所有聚乙烯醇以及组合物中所有水溶性纤维素衍生物的组合(本文中称作“粘合剂组合”)。粘合剂组合可以是水性组合物中不为水的唯一成分,或粘合剂组合可以存在于含有除水和粘合剂组合以外的其它成分的水性组合物中。

[0068] 优选的粘合剂聚合物是聚烯烃、聚二烯、聚苯乙烯、聚酰胺、聚酯、丙烯酸聚合物、

聚氨基甲酸酯、其共聚物以及其混合物。更优选的是丙烯酸聚合物和聚氨基甲酸酯；更优选的是丙烯酸聚合物。

[0069] 粘合剂聚合物的Tg是50℃或低于50℃；更优选地Tg是30℃或低于30℃；更优选地10℃或低于10℃；更优选地0℃或低于0℃。

[0070] 优选的丙烯酸聚合物具有量按聚合物的干重计是50重量%或大于50重量%、更优选地75重量%或大于75重量%、更优选地90重量%或大于90重量%的丙烯酸单体的聚合单元。优选的丙烯酸聚合物具有一种或多种丙烯酸烷酯的聚合单元。优选的丙烯酸聚合物具有聚合单元一种或多种乙烯基单体，所述乙烯基单体具有一个或多个侧接羧基；更优选地丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸(itaconic acid)或其混合物的聚合单元。在丙烯酸聚合物中，具有一个或多个侧接羧基的单体的聚合单元的优选量按聚合物的干重计是10重量%或小于10重量%；更优选地7重量%或小于7重量%。在丙烯酸聚合物中，具有一个或多个侧接羧基的单体的聚合单元的优选量按聚合物的干重计是1重量%或大于1重量%；更优选地2重量%或大于2重量%。

[0071] 优选地，粘合剂聚合物以乳胶粒子形式存在于水性组合物中。水性组合物中所有聚合物粒子的集合的体积平均直径是200nm或小于200nm。优选地，水性组合物中所有粘合剂聚合物粒子的集合的体积平均直径是10nm或大于10nm；更优选地50nm或大于50nm。优选地，水性组合物中所有粘合剂聚合物粒子的集合的体积平均直径是150nm或小于150nm；更优选地120nm或小于120nm；更优选地100nm或小于100nm。乳胶粒径优选地通过激光衍射测量。

[0072] 优选地，粘合剂聚合物的量按粘合剂组合的固体重量计以干燥重量计是63%或大于63%；更优选地70%或大于70%。优选地，粘合剂聚合物的量按粘合剂组合的固体重量计以干燥重量计是98%或小于98%；更优选地85%或小于85%；更优选地78%或小于78%。

[0073] 优选地，使用皂化度是75%或大于75%、更优选地80%或大于80%、更优选地85%或大于85%的一种或多种PVA。优选地，使用皂化度是95%或小于95%、更优选地90%或小于90%的一种或多种PVA。

[0074] 优选地，使用粘度是0.5mPa*s或高于0.5mPa*s、更优选地1mPa*s或高于1mPa*s、更优选地2mPa*s或高于2mPa*s的一种或多种PVA。优选地，使用粘度是5mPa*s或低于5mPa*s、更优选地4mPa*s或低于4mPa*s、更优选地3mPa*s或低于3mPa*s的一种或多种PVA。

[0075] 优选地，使用一种或多种PVA，其是羧化PVA或磺化PVA或均经羧化及磺化的PVA或其混合物。更优选地，使用为磺化PVA的一种或多种PVA。优选地，使用在25℃下水中溶解度是80公克水中20公克或大于20公克PVA的一种或多种PVA。

[0076] 优选地，PVA的量按粘合剂组合的固体重量计以干燥重量计是5%或大于5%；更优选地10%或大于10%；更优选地15%或大于15%。优选地，PVA的量按粘合剂组合的固体重量计以干燥重量计是25%或小于25%；更优选地21%或小于21%；更优选地18%或小于18%。

[0077] 优选的水溶性纤维素衍生物是羟基烷基纤维素、羟基烷基甲基纤维素以及羧基烷基纤维素。在羟基烷基纤维素中，优选的是羟基乙基纤维素。在羟基烷基甲基纤维素中，优选的是羟基丙基甲基纤维素。在羧基烷基纤维素中，优选的是羧甲基纤维素。最优选的是羧甲基纤维素(CMC)。

[0078] 当使用CMC时,优选地CMC呈其钠盐形式在CMC中,优选的是取代度为0.20到0.96、更优选地0.40到0.96并且更优选地0.65到0.96的那些CMC。

[0079] 优选地,在以重量计1%溶液中测量的水溶性纤维素衍生物的粘度是1,000mPa*s或大于1,000mPa*s;更优选地2,000mPa*s或大于2,000mPa*s。优选地,在以重量计1%溶液中测量的水溶性纤维素衍生物的粘度是10,000mPa*s或小于10,000mPa*s;更优选地5,000mPa*s或小于5,000mPa*s。

[0080] 优选地,水溶性纤维素衍生物的量按粘合剂组合的固体重量计以干燥重量计是1%或大于1%;更优选地2%或大于2%;更优选地4%或大于4%。优选地,水溶性纤维素衍生物的量按粘合剂组合的固体重量计以干燥重量计是12%或小于12%;更优选地11%或小于11%;更优选地10%或小于10%;

[0081] 本发明组合物的优选用途是为锂离子电池制备电极,优选地阴极。在一种优选方法中,使用水性浆液,其中水性浆液含有粘合剂组合、一种或多种含有锂的阴极化合物以及一种或多种导电材料。优选地,浆液层涂覆到衬底,并且通过蒸发水来去除水,在环境条件下或通过施加热压或减压或使空气运动或其组合。

[0082] 优选地,通过首先制备水性组合物(本文中称作“粘合剂制剂”)制备水性浆液,所述水性组合物含有粘合剂组合和任选地一种或多种添加剂,但不含导电材料或阴极化合物。优选的添加剂是消泡剂、调平剂、稳定剂(如表面活性剂)以及其混合物。优选地,当存在添加剂时,添加剂的总量按粘合剂制剂的总固体重量计以固体重量计是20%或小于20%;更优选地10%或小于10%。

[0083] 优选的导电材料是碳黑、石墨以及其混合物。优选地,导电材料以粒子形式存在。优选地,导电材料含有碳黑。优选地,导电材料的数目平均粒径(使用透射电子显微镜通过粒子图像评估)是10nm或大于10nm;更优选地20nm或大于20nm;更优选地30nm或大于30nm。优选地,导电材料的数目平均粒径是1,000nm或小于1,000nm;更优选地300nm或小于300nm;更优选地100nm或小于100nm。

[0084] 当电极是阳极时,浆液含有一种或多种阳极化合物。阳极化合物优选是碳形式,或能够形成具有锂的合金的元素,或含有这类元素的复合物或化合物或其混合物。更优选的阳极化合物是天然石墨、人工石墨、焦炭、碳纤维、能够形成具有锂的合金的元素、含有这类元素的复合物或化合物或其混合物。在能够形成具有锂的合金的元素中,优选的是Al、Si、Sn、Ag、Bi、Mg、Zn、In、Ge、Pb以及Ti。更优选的阳极化合物含有天然或人工石墨或其混合物。优选地,阳极化合物呈粒子形式。优选的重量平均粒径是10nm到10微米。在一些实施例中,一种或多种阳极化合物也充当导电材料而存在。在一些实施例中,一种或多种阳极化合物不充当导电材料而存在。在一些实施例中,一种或多种阳极化合物也充当导电材料而存在,并且一种或多种阳极化合物不充当导电材料而存在。

[0085] 当电极是阴极时,浆液含有一种或多种含有锂的阴极化合物。含有锂的优选阴极化合物是含有锂和一种或多种额外金属的氧化物或磷酸盐化合物。优选的额外金属是钴、锰、镍、铁以及其混合物。氧化物或磷酸盐化合物可以是具有不为锂的金属的氧化物的共结晶化合物。含有锂的优选阴极化合物是 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ 、 $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$ (其中x是1或2)、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 和 LiFePO_4 、 $\text{LiFePO}_4 \cdot z\text{M}'\text{O}$ (其中M'0是金属氧化物,并且其中z是0.01到1.1)以及其混合物。针对M'0合适的金属氧化物是 V_2O_3 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、

CuNb₂O₆、MnTaO₄、FeWO₄、ZnZrNb₂O₈、NiNb₂O₆、NiZrNb₂O₈、FeTiNb₂O₈、MnTiNb₂O₈、MgSnNb₂O₈、ZnTa₂O₆、Cu_{0.85}Zn_{0.15}Nb₂O₆、YBa₃Ti₂O_{8.5}、Zr_{0.75}Ti_{0.75}Sn_{0.5}O₄、HfTiO₄和MgNb₂O₆以及其混合物。阴极化合物任选地掺杂有一个或多个阳离子,例如铝、铌以及锆中的一个或多个的阳离子。

[0086] 优选地,阴极化合物以粒子形式存在。优选地,重量平均粒径是10nm到10微米。

[0087] 当制备水性浆液时,优选地粘合剂制剂的量按浆液的固体重量计以粘合剂制剂的固体重量计是1%或大于1%;或2%或大于2%;或3%或大于3%。当制备水性浆液时,优选地粘合剂制剂的量按浆液的固体重量计以粘合剂制剂的固体重量计是10%或小于10%;更优选地7%或小于7%;更优选地5%或小于5%。

[0088] 当制备水性浆液时,优选地导电材料的量按浆液的固体重量计以导电材料的固体重量计是1%或大于1%;或2%或大于2%;或4%或大于4%。当制备水性浆液时,优选地导电材料的量按浆液的固体重量计以导电材料的固体重量计是10%或小于10%;更优选地8%或小于8%;更优选地6%或小于6%。

[0089] 当制备水性浆液时,优选地阴极化合物的量按浆液的固体重量计以阴极化合物的固体重量计是80%或大于80%;或85%或大于85%;或90%或大于90%。当制备水性浆液时,优选地阴极化合物的量按浆液的固体重量计以阴极化合物的固体重量计是98%或小于98%;更优选地96%或小于96%;更优选地94%或小于94%。

[0090] 水性浆液可以用于制备适合用于锂离子电池的电极。优选地,将浆液层涂覆到为集电器(如金属箔)的衬底,并且干燥浆液层。由衬底上的浆液的干燥层制备的层状制品优选地在高压下(优选地)通过穿过负荷是100公吨到200公吨的滚筒来按压。也涵盖的是以下实施例:其中将浆液层涂覆到临时衬底并且干燥,并且随后将干燥的浆液层转移到为集电器的衬底。

[0091] 当电极是阴极时,集电器优选地是铝箔。当电极是阳极时,集电器优选地是铜箔。

[0092] 合乎需要的是干燥的浆液层是柔性的。当在滚筒中按压层状制品时,层状制品通常往往会在其从滚筒释放后卷曲。优选地,当这出现卷曲时,浆液的干燥层不开裂并且不展现与箔分离的任何区域。

[0093] 并且,合乎需要的是浆液的干燥层展示可接受的电化学性能。优选地,浆液的干燥层具有可接受的放电容量,具有库仑效率,并且在许多次充电/放电循环后保持放电容量。

[0094] 以下是本发明的实例。

[0095] 在以下实例中使用以下材料:

功能	组成	供应商
阴极材料	LFP、LFP-NCO	立凯(Aleees)
导电	SuperP™ Li 碳黑	TIMCAL
PVA	PVA 1799	上海凯杜实业发展有限公司(Shanghai Kaidu Industrial Development Co., Ltd.)
消泡剂	GP330	江苏省海安石油化工厂(Jiangsu haian petrochemical plant)
调平剂	Tego™ Dispers 750W 添加剂	赢创工业公司(Evonik Industries AG)
稳定剂	Tergitol™ 15-s-40 表面活性剂	陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)

[0097] 其它材料如下:

[0098]

功能	组成	供应商
分离器	Celgard™ 2400	卡尔格德 (Celgard)
电解质	1 M LiPF ₆ 于碳酸亚乙酯 (EC) : 碳酸二甲酯 (DMC) (按重量 1:1) 中	国泰华荣化工新材料有限公司 (Guotai-Huarong New Chemical Material Co., Ltd)
溶剂	NMP, 99.5%	阿法埃莎 (Alfa Aesar)
集电器	Al 箔, 25 μm 厚度	Shenzhen Fulaishun
计数器和参比电极	Li 箔, Φ15*1 mm	中能锂业有限公司 (China Energy Lithium Co., Ltd)
电池类型	2016 纽扣电池	Shanghai Anlu Material Supplier

[0099] 用于以下实例的粘合剂如下:

[0100] 乳胶#1: 乳胶聚合物。体积平均粒径在55与85nm之间。组合物是具有2到7重量%的不饱和羧基官能单体的聚合单元的丙烯酸乙酯的聚合单元。

[0101] 乳胶#C2: 乳胶聚合物。组合物是以重量计如下的聚合单元: 丙烯酸乙酯 (40-50%)、丙烯酸2-乙基己酯 (40-50%)、苯乙烯 (大于0%并且小于或等于10%)、不饱和羧基官能单体 (大于0%并且小于或等于5%) 以及多烯键式不饱和单体 (大于0%并且小于或等于2%)。体积平均粒径在800与1,000nm之间。

[0102] “PVCF”: 比较粘合剂。于NMP溶剂中的聚(偏二氟乙烯)聚合物溶液, 来自阿科玛 (Arkema) 的Kynar™ HSV900。

[0103] 乳胶#C3: 比较粘合剂。LA132™水性粘合剂, 于水中的聚合物粒子, 体积平均粒径是2.78微米 (μm), 来自成都茵地乐电源科技有限公司 (Chengdu Indigo power sources Co., Ltd.)。乳胶#C3是用作用于锂离子电极的粘合剂的商业产品。

[0104] PU#1: 脂肪族氨基甲酸酯聚合物, 以聚合物乳胶粒子的分散体形式存在, 体积平均粒径是43纳米。

[0105] 所使用的其它材料如下:

[0106] CMC#1: 粘度按1质量%水溶液计大于2,000mPa*s并且小于5000mPa*s的CMC

[0107] CMC#2: 粘度按2质量%水溶液计是2,000mPa*s的CMC

[0108] CMC#3: 粘度按0.5质量%水溶液计是1500mPa*s的CMC

[0109] S-PVA: 磺化的聚乙烯醇: 皂化度大于80mol%并且小于95mol%; 粘度大于1.5mPa*s并且小于3.5mPa*s

[0110] 使用激光衍射用库尔特 (Coulter) LS230激光衍射粒径分析器 (贝克曼库尔特公司 (Beckman Coulter, Inc.)) 测量乳胶粒径。

[0111] 按以下制备粘合剂制剂BP-1:

[0112] 2.09g乳胶#1水乳液 (固体含量35质量%); 用1.25g去离子水稀释。随后将2.45g CMC水溶液 (CMC#1, 2.0质量%) 和0.92g PVA水溶液 (SPVA, 20.0质量%) 添加于其中。另外, 将0.02g消泡剂GP330、0.16g调平剂750W (10.0质量%) 以及0.04g稳定剂40-s-15添加于分散体中。在500rpm下搅拌系统30分钟之后, 制备乳汁样水性分散体。粘合剂制剂的固体含量是15%。

[0113] 按以下制备浆液S-1:

[0114] 用18.11g去离子水稀释6.93g水性粘合剂制剂BP-1。随后将1.30g Super-Li混合于溶液中, 并且通过使用高速混合器并且在3000rpm下混合3分钟来得到完全湿润的分散

体。之后,将23.66g LFP粉末添加于系统中,并且通过在3000rpm下混合3分钟获得完全湿润并且分散体。最后获得良好分散的阴极浆液。

[0115] 按以下制备阴极C-1:

[0116] 在Elcometer™ 4340自动涂膜器上在真空和调平调节下将浆液S-1浇铸于铝箔上。随后将湿浇铸电极片在50℃下干燥10分钟,接着在80℃干燥8小时。通过控制面积密度制备两种片材。在160g/m²的面积密度(每单位面积浆液的干重)下制备一种厚片以用于加工特性研究,并且在大约60g/m²的面积密度下制备另一薄片。在100吨负荷下的滚筒之间按压所制备的薄电极片。

[0117] 按以下制备比较浆液S-C1:

[0118] 用14.80g NMP稀释16.00g的PVDF(固体含量5质量%)的NMP溶液。随后将1.00g Super-Li混合于溶液中,并且通过使用高速混合器并且在3000rpm下混合3分钟来得到完全湿润的分散体。之后,将18.20g LFP粉末添加于系统中,并且通过在3000rpm下混合3分钟获得完全湿润并且分散体。最后获得良好分散的阴极浆液。

[0119] 按以下制备比较阴极C-C1:

[0120] 在Elcometer™ 4340自动涂膜器上在真空下将浆液S-C1浇铸于铝箔上。随后将湿浇铸片在80℃下干燥30分钟,接着在120℃干燥30分钟。通过控制面积密度制备两种片材。在160g/m²的面积密度下制备一种厚片以用于加工特性研究,并且在大约60g/m²的面积密度下制备另一薄片。在100吨的负荷下滚动所制备的薄电极片。

[0121] 按以下制备比较浆液S-C2

[0122] 用25.47g去离子水稀释5.33g的LA132水性分散体(固体含量15质量%)。随后将1.00g Super-Li混合于溶液中,并且通过使用高速混合器并且在3000rpm下混合3分钟来得到完全湿润的分散体。之后,将18.20g LFP粉末添加于系统中,并且通过在3000rpm下混合3分钟获得完全湿润并且分散体。最后获得良好分散的阴极浆液。

[0123] 按以下制备比较阴极C-C2:

[0124] 使用与用于阴极C-1的方法相同的方法将浆液S-C2浇铸于铝箔上并且滚动。

[0125] 机械特性测试:

[0126] 在穿过滚筒之后,使每一个阴极卷曲。检查每一个阴极以寻找开裂、干燥浆液与衬底分离的区域以及粉末掉落。在制备电池的制造过程中,粉末掉落是在传递阴极期间经过涂布的粉末剥离铝箔衬底的一种现象。

[0127] 特性测试的结果:

[0128]	阴极	粘合剂	结果
	实例 C-1	实例 BP-1	层未断裂; 无裂痕, 无分离部分
[0129]	比较 C-C1	于溶剂中的 PVDF	层未断裂; 无裂痕, 无分离部分
	比较 C-C2	LA-132	裂痕和分离部分

[0130] 本发明实例C-1展示极佳的性能。比较实例C-C1也展示良好的性能,但使用基于溶剂的粘合剂而不是水性粘合剂制剂。比较实例C-C2使用不具有水溶性纤维素衍生物或PVA并且其性能较差的水性粘合剂。

[0131] 在电池组中按以下评估阴极的电化学性能。

[0132] 在真空烘箱中在120℃下过夜干燥(16小时)之后,使用Celgard™ 2400分离器和锂

箔作为计数器和参比电极,将电极片组装于2016纽扣电池中。将1M LiPF₆于碳酸亚乙酯(EC):碳酸二甲酯(DMC)(按重量1:1,张家港国泰华荣化工新材料有限公司(Zhangjiagang Guotai-Huarong New Chemical Material Co.,Ltd))中的溶液用作电解质。在氩气填充的手套工作箱中在氧气和水含量小于1ppm下进行电池的组装。在LANDTM CT2001A电池测试系统上在2.0-3.85V(相对于Li/Li⁺)的电压范围内在0.05C~1C速率下在23℃下进行恒电流充电/放电测试。下文指定测试程序。

循环	方案		结束条件
最初 2 次	充电	0.05C 下的恒定电流	直到电压高达 3.85V
		3.85V 下的恒定电压	直到电流降到 0.01C
	放电	0.05C 下的恒定电流	直到电压降到 2.0 V
第三	充电	0.05C 下的恒定电流	直到电压高达 3.85V
		3.85V 下的恒定电压	直到电流降到 0.01C
	放电	0.1C 下的恒定电流	直到电压降到 2.0 V
第四	充电	0.5C 下的恒定电流	直到电压高达 3.85V
		3.85V 下的恒定电压	直到电流降到 0.05C
	放电	0.5C 下的恒定电流	直到电压降到 2.0 V
第五以及以后	充电	0.5C 下的恒定电流	直到电压高达 3.85V
		3.85V 下的恒定电压	直到电流降到 0.05C
	放电	1C 下的恒定电流	直到电压降到 2.0 V

[0134] 结果:容量和第一库仑效率

阴极	粘合剂	0.05C- 第一 ⁽²⁾	0.1C- 第一 ⁽²⁾	0.5C- 第一 ⁽²⁾	1C- 第一 ⁽²⁾	1C 下的最高 容量
实例 C-1	实例 BP-1	161	160	142	142	146
C-C1 ⁽¹⁾	于溶剂中的 PVDF	162	159	136	137	141
C-C2 ⁽¹⁾	LA-132	160	158	139	139	144

[0136] 注释(1):比较

[0137] 注释(2):单位是(mAh/g)

[0138] 实例阴极C-1与用基于溶剂的PVDF制备的阴极和用商业乳胶粘合剂IndigoTM LA-132制备的阴极表现地一样好。

[0139] 按以下进行电化学循环测试。作为一个循环测试,以1C速率充电/放电100次。我们测试实例C-1 8次;我们测试比较实例C-2 8次;并且我们对比较实例C-1测试4次4次。每一个测试运行100个循环。结果如下。

阴极	粘合剂	1C-第一 (mAh/g)	1C-循环第 100 次 (mAh/g)	容量保持
实例 C-1	实例 BP-1	142	143	101%
比较 C-C1	于溶剂中的 PVDF	137	137	100%
比较 C-C2	LA-132	139	140	101%

[0141] 实例阴极与用商业粘合剂系统制备的比较阴极表现地一样好。

[0142] 总的来说,实例BP-1的粘合剂制剂展示与商业粘合剂可比的电化学性能,并且实例BP-1的粘合剂制剂展示优于商业水性粘合剂的机械特性。

[0143] 使用用于制备实例粘合剂制剂BP-1、实例浆液S-1以及实例阴极C-1的相同方法来制备各种阴极(“系列2”)。如上文所描述,通过滚动来测试阴极。粘合剂制剂的组成和机械测试的结果如下。所有粘合剂制剂具有15%的总固体。

实例	粘合剂	粘合剂 wt% ⁽¹⁾	PVA	PVA wt% ⁽¹⁾	CMC wt% ⁽²⁾	750W wt% ⁽³⁾	阴极特性
2-1 ⁽⁴⁾	乳胶#1	70.4	S-PVA	17.6	4.7	1.6	良好
2-2	乳胶#1	77.0	S-PVA	18.0	5.0	0.0	良好
2-3	乳胶#1	75.5	S-PVA	18.0	5.0	1.5	良好
2-C4	乳胶#1	100.0	S-PVA	0.0	0.0	0.0	开裂, 粉末掉落
2-C5	乳胶#1	0.0	S-PVA	100.0	0.0	0.0	开裂, 粉末掉落
2-C6	乳胶#1	0.0	S-PVA	0.0	100.0	0.0	粘度过高而不能使用
2-C7	乳胶#1	80.5	S-PVA	18.0	0.0	1.5	开裂, 粉末掉落
2-C8	乳胶#1	93.5	S-PVA	0.0	5.0	1.5	开裂, 粉末掉落

[0145] (1) 固体重量,按粘合剂制剂的总固体重量计

[0146] (2) CMC#1,固体重量,按粘合剂制剂的总固体重量计

[0147] (3) 750W,固体重量,按粘合剂制剂的总固体重量计

[0148] (4) 按粘合剂制剂的总固体重量计,以固体重量计,也含有4.1%Tergitol™ 15-s-40表面活性剂和1.6%消泡剂GP-330

[0149] 系列2中的其它样品如下:

实例	粘合剂	粘合剂 wt% ⁽¹⁾	PVA	PVA wt% ⁽¹⁾	CMC wt% ⁽²⁾	750W wt% ⁽³⁾	阴极特性
2-9	乳胶#1	70.5	S-PVA	18.0	10.0	1.5	良好
2-10	乳胶#1	65.5	S-PVA	18.0	15.0	1.5	粘度过高而不能使用
2-11	乳胶#1	83.5	S-PVA	10.0	5.0	1.5	OK
2-12	乳胶#1	63.5	S-PVA	30.0	5.0	1.5	开裂, 粉末掉落
2-13	乳胶#1	43.5	S-PVA	50.0	5.0	1.5	开裂, 粉末掉落
2-C14	Latex #C2	75.5	S-PVA	18.0	5.0	1.5	开裂, 粉末掉落
2-15	乳胶#1	75.5	PVA 1799	18.0	5.0	1.5	开裂, 粉末掉落
2-16	PU	75.5	S-PVA	18.0	5.0	1.5	良好

[0151] (1) 固体重量,按粘合剂制剂的总固体重量计

[0152] (2) CMC#1,固体重量,按粘合剂制剂的总固体重量计

[0153] (3) 750W,固体重量,按粘合剂制剂的总固体重量计

[0154] 系列2中的其它实例如下:

实例	粘合剂 wt% ⁽¹⁾	PVA wt% ⁽²⁾	CMC	CMC wt% ⁽³⁾	750W wt% ⁽⁴⁾	阴极特性
2-17	75.5	18.0	CMC#2	5.0	1.5	开裂, 粉末掉落
2-18	75.5	18.0	CMC#3	5.0	1.5	开裂, 粉末掉落

[0156] (1) 乳胶#1,固体重量,按粘合剂制剂的总固体重量计

[0157] (2) S-PVA,固体重量,按粘合剂制剂的总固体重量计

[0158] (3) 固体重量,按粘合剂制剂的总固体重量计

[0159] (4) 750W,固体重量,按粘合剂制剂的总固体重量计

[0160] 比较实例2-C4、2-C5、2-C6、2-C7以及2-C8各自缺少用于本发明的所需成分中的一种或多种,并且每一个展示不可接受的行为。在本发明的实例中,观测到以下倾向。实例2-10具有相对高的CMC含量并且展示不合需要的高粘度。实例2-12和2-13具有相对高的PVA含量,并且当滚动时展示针对铝箔的不合需要的粘着性缺乏。比较实例2-C14使用具有相对大的粒径的丙烯酸乳胶,并且当滚动时其展示针对铝箔的不合需要的粘着性缺乏。实例2-15使用非磺化PVA,并且当滚动时其展示针对铝箔的不合需要的粘着性缺乏。实例2-16和2-17使用相对低和相对高粘度的CMC,并且当滚动时这两个实例展示针对铝箔的不合需要的粘着性缺乏。