



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118414718 A

(43) 申请公布日 2024.07.30

(21) 申请号 202280084105.2

(22) 申请日 2022.12.13

(30) 优先权数据

21306900.8 2021.12.22 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/085697 2022.12.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/117595 EN 2023.06.29

(71) 申请人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 福山武弘 S·比泽特 L·马沙尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 李真

(51) Int.Cl.

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/139 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2006.01)

权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

用于干涂覆的电极的粘合剂

(57) 摘要

本发明一般涉及在Li离子型的锂离子电池中电能存储的领域。更具体地,本发明涉及用于Li离子电池的干涂覆的电极的不可纤维化粘合剂。本发明的另外的主题是使用所述粘合剂制备电极的方法。本发明还涉及通过并入所述电极制造的锂离子电池。

1. 用于干涂覆的电极的不可纤维化粘合剂,所述粘合剂由具有D50小于10 $\mu\text{m}$ 、优选小于5 $\mu\text{m}$ 且D90小于25 $\mu\text{m}$ 、优选小于15 $\mu\text{m}$ 的粒度分布的含氟聚合物粉末组成。

2. 根据权利要求1所述的粘合剂,其中所述含氟聚合物包含至少一种选自以下的含氟单体:偏氟乙烯、四氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯、乙烯基氟、六氟异丁烯、全氟丁基乙烯、五氟丙烯、3,3,3-三氟-1-丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、氟化乙烯基醚、氟化烯丙基醚、氟化二氧杂环戊烯。

3. 根据权利要求1或2的一项所述的粘合剂,其中所述含氟聚合物选自:偏氟乙烯的均聚物和共聚物,所述共聚物含有至少50重量%的VDF,共聚单体选自氯三氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯和四氟乙烯。

4. 根据权利要求1至3任一项所述的粘合剂,其中含氟聚合物为聚偏氟乙烯(PVDF)均聚物或偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物。

5. 根据权利要求1至4任一项所述的粘合剂,其中所述含氟聚合物以基于总的单体计0.01至15重量百分比、优选基于总的单体计0.05至5重量百分比的量,并且甚至更优选以基于总的单体计0.05至1.5重量百分比的量包含官能化单体。

6. 根据权利要求5所述的粘合剂,其中具有至少一个官能度的所述官能化单体选自:丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、衣康酸、马来酸以及这些化合物的盐;烯丙基缩水甘油醚、甲代烯丙基缩水甘油醚、巴豆酸缩水甘油醚、以及乙酸缩水甘油醚;碳酸亚乙酯;丙烯酸羟乙酯和丙烯酸羟丙酯。

7. 干涂覆的电极,其包含权利要求1至6任一项所述的不可纤维化粘合剂、传导试剂和干活性材料。

8. 根据权利要求7所述的干涂覆的电极,其具有以下质量组成:

-50%至99.9%活性材料,优选50%至99.9%,

-25%至0.05%传导试剂,优选25至0.5%,

-25至0.05%不可纤维化粘合剂,优选25至0.5%,

-0至5%的至少一种选自以下列表的添加剂:增塑剂、离子液体、用于传导添加剂的试剂的分散剂、以及流动助剂,

所有这些百分比的总和为100%。

9. 根据权利要求7或8任一项所述的干涂覆的电极,其中所述传导试剂包含一种或多种来自以下的材料:炭黑诸如乙炔黑、科琴黑;碳纤维诸如碳纳米管、碳纳米纤维、气相生长碳纤维;金属粉末诸如SUS粉末、以及铝粉末。

10. 根据权利要求7至9任一项所述的干涂覆的电极,其中对于正极,所述活性材料选自: $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{(1+x)}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c$  ( $x$ 表示0或更大的实数,  $a=0.8, 0.6, 0.5$ 或 $1/3$ ,  $b=0.1, 0.2, 0.3$ 或 $1/3$ ,  $c=0.1, 0.2$ 或 $1/3$ ),  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoMnO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{NiMn}_3\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , 具有由 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 表示的组成的不同元素取代的Li Mn尖晶石,其中M表示至少一种选自Al、Mg、Co、Fe、Ni和Zn的金属,  $x$ 和 $y$ 独立地表示0至2之间的实数, 钛酸锂 $\text{Li}_x\text{TiO}_{y-x}$ 和 $y$ 独立地表示0至2之间的实数, 以及具有由 $\text{LiMPO}_4$ 表示的组成的锂金属磷酸盐, M表示Fe、Mn、Co或Ni。

11. 根据权利要求7至9任一项所述的干涂覆的电极,其中对于负极,所述活性材料选自:锂合金、金属氧化物、碳材料诸如石墨或硬碳、硅、硅合金、以及 $\text{Li}_4\text{TiO}_{12}$ 。

12. 用于制备用于制备根据权利要求7至11任一项所述的干涂覆的电极的工艺,所述工艺包括以下步骤:

-使用提供如下的电极配制物的工艺混合活性材料、呈粉末形式的不可纤维化聚合物型粘合剂和传导试剂,所述电极配制物能够通过无溶剂工艺施加至金属基体;

-通过无溶剂工艺将所述电极配制物沉积在基体上以获得Li离子电池电极,以及

-通过热机械处理来固结所述电极。

13. Li离子电池,其包含正极、负极和隔膜,其中至少一个电极是根据权利要求7至11任一项所述的干涂覆的电极。

## 用于干涂覆的电极的粘合剂

### 技术领域

[0001] 本发明一般涉及在Li离子型的锂蓄电池(storage battery)中电能存储的领域。更具体地,本发明涉及用于Li离子电池的干涂覆的电极的不可纤维化粘合剂。本发明的另外的主题是使用所述粘合剂制备电极的方法。本发明还涉及通过并入所述电极制造的锂离子电池。

### 背景技术

[0002] Li离子蓄电池或锂电池的基础单元电池(cell)包含阳极(在放电时)和阴极(同样在放电时),其间插入传导锂离子的电解质,所述阴极一般地由金属氧化物类型(诸如 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 或 $\text{LiNiO}_2$ )的锂插入化合物制成。

[0003] 可充电或二次单元电池比一次(不可充电)单元电池更有利,因为在电池的正极和负极处发生的相关化学反应是可逆的。二次单元电池的电极可通过施加电荷而多次再生。已经开发出许多先进的电极系统来存储电荷。与此同时,人们致力于开发能够提高电化学单元电池的容量的电解质。

[0004] 就其本身而言,电极一般包含至少一个(至少一种)集流器,在所述集流器上以膜的形式沉积由以下组成的复合材料:所谓的活性材料(因为它具有相对于锂的电化学活性),起粘合剂作用的聚合物,加上一般为炭黑或乙炔黑的一种或多种电子传导添加剂,以及任意的表面活性剂。

[0005] 粘合剂算在所谓的非活性组分中,因为它们不直接贡献于单元电池容量。然而,它们在电极加工中的关键作用及其对电极的电化学性能的显著已被广泛描述。粘合剂的主要相关物理和化学性质是:热稳定性、化学和电化学稳定性、拉伸强度(强粘附性和内聚性)和柔性。使用粘合剂的主要目的是形成电极固体组分(即活性材料和传导试剂)的稳定网络(内聚性)。此外,粘合剂必须确保复合电极对集流器的紧密接触(粘附性)。

[0006] 聚(偏氟乙烯)(PVDF)为锂离子电池中最常用的粘合剂,原因在于其优异的电化学稳定性、良好的结合能力以及对电极材料和集流器的高粘附性。PVDF可仅溶于某些有机溶剂诸如N-甲基吡咯烷酮(NMP),其为挥发性的、易燃的、易爆的和高度有毒的,这导致严重的环境顾虑。

[0007] 相比于常规的湿悬浮电极制造方法,干(无溶剂)制造工艺更简单;这些工艺消除了挥发性有机化合物的排放,并提供制造具有更高的厚度( $>120\mu\text{m}$ )的电极的可能性,其中最终能量存储装置的能量密度更高。生产技术的变化会对电极的活性材料几乎不具有影响,但是负责电极的机械完整性的聚合物添加剂必须适应于新的制造条件。

[0008] Wang等人的出版物(J.Electrochem.Soc.2019 166(10):A2151-A2157)已研究了PVDF粘合剂的分子量对通过干粉末涂覆工艺制成的 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC)电极的电化学性能和机械完整性的影响。其显示出将PVDF加热至高于其熔融点后,在NMC颗粒表面上可形成薄的PVDF层。PVDF层的微观结构和多孔性强烈取决于PVDF的分子量。随着分子量的增加,PVDF层变得更加多孔,这在不降低电极的结合强度和长期循环性能的情况下改进了高

倍率容量。然而,这些结果需要热活化工艺(200°C下烘烤1小时),这增加了Li电池的制造成本。

[0009] 仍需要开发Li离子电池的新粘合剂和电极组合物,其适用于在不使用有机溶剂的情况下进行加工。

### 发明内容

[0010] 因此,本发明涉及提供用于Li离子电池的干涂覆的电极的粘合剂。

[0011] 本发明的第一目的是提供用于干涂覆的电极的不可纤维化粘合剂,所述粘合剂由具有D50小于10 $\mu\text{m}$ 且D90小于25 $\mu\text{m}$ 的粒度分布的含氟聚合物粉末组成。

[0012] 本发明还旨在提供包含所述粘合剂的用于Li离子电池的干涂覆的电极。

[0013] 本发明还涉及用于制备干涂覆的电极的工艺,所述工艺包含以下步骤:

[0014] -使用提供如下的电极配制物的工艺混合活性填料、聚合物型粘合剂和传导填料,所述电极配制物能够通过“无溶剂”工艺施加至金属基体;

[0015] -通过干工艺将所述电极配制物沉积在金属基体上以获得Li离子电池电极,以及

[0016] -通过机械和/或热机械处理来固结所述电极。

[0017] 本发明的另外的目的是包含负极、正极和隔膜(separator)的Li离子二次电池,其中至少一个电极如上所述。

[0018] 本发明使得能够满足上述需要。特别是,它提供了一种技术,其允许:

[0019] -确保电极的内聚性和机械完整性,这保证了对于无溶剂工艺来说难以实现的配制物的良好的成膜或固结;

[0020] -在金属基体上产生粘附性;

[0021] -确保电极组合物(组成)在电极的整个(across)厚度和宽度上的均匀性;

[0022] -确保其在电极厚度和宽度上的均匀性;

[0023] -减少电极中整体的粘合剂含量,所述含量在已知的干工艺的情况下仍然高于标准浆料工艺,

[0024] 该技术的优点是改善电极的以下性质:组合物(组成)在厚度上的均匀性、内聚性以及金属型基体上的粘附性。它还允许降低电极中要求的粘合剂率,以及降低提高粘附性所需的热处理温度和持续时间。

### 附图说明

[0025] 图1是说明四个阴极的剥离强度结果的图,在所述四个阴极中编号2和4含有根据本发明的粘合剂。

[0026] 图2是说明四个阳极的剥离强度结果的图,在所述四个阳极中编号2和4含有根据本发明的粘合剂。

### 具体实施方案

[0027] 现在在以下描述中更详细地描述本发明。

[0028] 本发明首先涉及用于干涂覆的电极的不可纤维化粘合剂,所述粘合剂由具有D50小于10 $\mu\text{m}$ 、优选小于5 $\mu\text{m}$ 且D90小于25 $\mu\text{m}$ 、优选小于15 $\mu\text{m}$ 的粒度分布的含氟聚合物粉末组成。

[0029] 根据各种实施方案,所述粘合剂包括以下特征,在适当的情况下将所述特征进行组合。

[0030] Dv50是在颗粒的累积尺寸分布的第50个百分点处的粒度(以体积计)。该参数可通过激光粒度仪确定。这应用于本说明书中引用的所有Dv50。

[0031] Dv90是在颗粒的累积尺寸分布的第90个百分点处的粒度(以体积计)。该参数可通过激光粒度仪确定。这适用于本说明书中引用的所有Dv90。

[0032] 术语“含氟聚合物”意指通过至少一种含氟单体的聚合形成的聚合物,并且其包括作为热塑性塑料的均聚物、共聚物、三元共聚物和更高的聚合物。本发明的某些实施方案中的含氟聚合物含有至少50摩尔百分比的聚合形式的一种或多种含氟单体。

[0033] “热塑性塑料”在此理解为意指非弹性体聚合物。弹性体聚合物被定义为如下的聚合物,其可在环境温度下拉伸至其初始长度的两倍,并且在释放应力后,迅速恢复其初始长度至约10%内,如在Special Technical Publication,第184号中ASTM所指示的。

[0034] 可用于本发明实践的含氟单体包括例如偏氟乙烯(VDF或VF<sub>2</sub>)、四氟乙烯(TFE)、三氟乙烯、氯三氟乙烯(CTFE)、六氟丙烯(HFP)、乙烯基氟(vinyl fluoride)、六氟异丁烯、全氟丁基乙烯(PFBE)、五氟丙烯、3,3,3-三氟-1-丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、氟化乙烯基醚、氟化烯丙基醚、氟化二氧杂环戊烯(dioxole)及其组合。

[0035] 通过本发明的工艺制备的特别优选的共聚物为VDF与HFP、TFE或CTFE的共聚物,其包含约50至约99重量百分比的VDF、更优选约70至约99重量百分比的VDF。

[0036] 在此采用的术语“PVDF”包含偏氟乙烯(VDF)均聚物或VDF和至少一种其他共聚单体的共聚物,其中VDF占至少50重量%。

[0037] 在一些实施方案中,含氟聚合物选自:偏氟乙烯的均聚物和共聚物,所述共聚物优选含有至少50重量%的VDF,共聚单体选自氯三氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯和四氟乙烯。

[0038] 优选地,含氟聚合物是聚偏氟乙烯(PVDF)均聚物或偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物,其中HFP的水平小于或等于50重量%、并且优选小于或等于40wt%。

[0039] 根据本发明的不可纤维化粘合剂包含一种或多种含氟聚合物。

[0040] 含氟聚合物进一步包含具有至少一种选自羧基、环氧、羰基或羟基的官能度(团)的单体。能够引入羧基官能度的单体的实例是选自磺酸基团、膦酸基团和羧酸基团及其盐或酸酐的呈游离酸、盐形式或酸酐形式的不饱和一元酸或不饱和二元酸单体。这样的单体是丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、衣康酸、马来酸和这样的化合物的盐。能够引入环氧官能度的单体的实例是烯丙基缩水甘油醚、甲代烯丙基缩水甘油醚、巴豆酸缩水甘油醚和乙酸缩水甘油醚。能够引入羰基官能度的单体的实例是碳酸亚乙酯(碳酸乙烯酯)。能够引入羟基官能度的单体的实例是丙烯酸羟乙酯和丙烯酸羟丙酯。

[0041] 官能化单体可以基于总的单体计0.01至15重量百分比的量使用。优选地,它们以基于总的单体计0.05至5重量百分比的量使用,并且甚至更优选以基于总的单体计0.05至1.5重量百分比的量使用。

[0042] 官能化含氟聚合物主要经由非均相聚合反应生产,包括悬浮液、乳液和微乳液体系。一般地,这些反应的每一种要求在合适的反应介质中的至少一种酸官能化单体或其盐、至少一种含氟单体和自由基引发剂。另外,含卤素单体的乳液聚合一般要求能够在聚合反应的期间同时乳化反应物和反应产物的表面活性剂。

[0043] 根据一个实施方案,在本发明中使用的含氟聚合物是在不存在氟化表面活性剂的情况下通过乳液聚合工艺制备的。

[0044] 在一些变体中,与文献WO 2012/030784中公开的工艺相似的工艺可用于制备本发明中使用的官能化含氟聚合物。用于聚合的温度可从20至130°C变化。用于聚合的压力可从280-20,000kPa变化。

[0045] 配备有搅拌器和热控制装置的加压聚合反应器装载有水、优选去离子水,一种或多种官能化单体和至少一种含氟单体。混合物可任选地含有表面活性剂、缓冲剂、防结垢剂或用于调节聚合物产物的分子量的链转移剂中的一种或多种。在引入一种或多种单体之前,优选从反应器去除空气以获得用于聚合反应的无氧环境。聚合组分加载的顺序可变化,尽管一般优选在含氟单体的聚合的引发之前,官能化单体的至少一部分存在于水性反应介质中。在反应期间可将额外量的官能化单体进料至反应器。

[0046] 在一个实施方案中,将水、引发剂、官能化单体和任选的表面活性剂、防结垢剂、链转移剂和/或缓冲剂装载至反应器,并将反应器加热至期望的反应温度。随后将含氟聚合物进料至反应器中,优选以提供基本恒定压力的速率进料。替代地,可将含氟单体、官能化单体和引发剂与一种或多种任选成分一起进料至反应器。当已将所期望的体重的单体进料至反应器时,终止单体进料。任选地添加额外的自由基引发剂,并允许反应外延(out)适当时长。随着反应器内的单体被消耗,反应器压力下降。

[0047] 在聚合反应完成后,使反应器达到环境温度并将残余的未反应单体排出至大气压。随后将含有含氟聚合物的水性反应介质作为乳胶从反应器收取。乳胶由反应组分即水、表面活性剂、引发剂(和/或引发剂的分解产物)和官能化含氟聚合物固体的稳定混合物组成。乳胶可含有约10至约50重量百分比的聚合物固体,优选20至40重量%。乳胶中的聚合物为具有约30nm至约800nm的尺寸范围的小颗粒的形式。

[0048] 聚合后,将聚合物搅动、增稠并干燥。

[0049] 含氟聚合物粉末可以通过多种工艺获得。粉末可直接地通过乳液或悬浮液合成工艺通过喷雾干燥或通过冷冻干燥进行的干燥来获得。粉末还可通过研磨技术诸如低温研磨获得,其中在研磨之前例如通过液氮使产物达到低于室温的温度。

[0050] 含氟聚合物粉末具有特征在于直径Dv50小于10 $\mu$ m和Dv90小于25 $\mu$ m的粒度。在粉末制造步骤结束时,即在聚合和干燥步骤之后,在Dv50和Dv90分别高于10 $\mu$ m和25 $\mu$ m的情况下,可通过选择或筛选方法和/或通过研磨来调整和优化粒度。

[0051] 用于减小不可纤维化粘合剂的粒度的合适方法是加压喷射研磨工艺。例如,可将不可纤维化粘合剂放置到喷气磨机中并“喷气研磨”以减小粒度,以获得小于10 $\mu$ m的Dv50以及小于25 $\mu$ m的Dv90。

[0052] 本发明还旨在提供包含所述不可纤维化粘合剂、传导试剂和干活性材料的用于Li离子电池的干涂覆的电极。

[0053] 干涂覆的电极的质量组成为:

[0054] -50%至99.9%活性材料,优选50%至99.9%,

[0055] -25%至0.05%传导试剂,优选25至0.5%,

[0056] -25至0.05%不可纤维化粘合剂,优选25至0.5%,

[0057] -0至5%的至少一种选自以下列表的添加剂:增塑剂、离子液体、用于传导添加剂

的试剂的分散剂、流动助剂,

[0058] 所有这些百分比的总和为100%。

[0059] 干涂覆的电极中的传导试剂包含一种或多种可提高传导率的材料。一些实例包括炭黑诸如乙炔黑、科琴(Ketjen)黑;碳纤维诸如碳纳米管、碳纳米纤维、气相生长碳纤维;金属粉末诸如SUS粉末和铝粉末。

[0060] 活性材料是能够储存和释放锂离子的材料。

[0061] 根据一个实施方案,所述电极是阳极。

[0062] 根据一个实施方案,所述电极是阴极。

[0063] 正极活性材料的一些实例是 $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{(1+x)}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c$  ( $x$ 表示0或更大的实数,  $a=0.8, 0.6, 0.5$ 或 $1/3$ ,  $b=0.1, 0.2, 0.3$ 或 $1/3$ ,  $c=0.1, 0.2$ 或 $1/3$ ),  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoMnO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{NiMn}_3\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , 具有由 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$  (其中 $M$ 表示至少一种选自 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 和 $\text{Zn}$ 的金属,  $x$ 和 $y$ 独立地表示0至2之间的实数)表示的组成的不同元素取代的 $\text{LiMn}$ 尖晶石, 钛酸锂( $\text{Li}_x\text{TiO}_{y-x}$ 和 $y$ 独立地表示0至2之间的实数), 以及具有由 $\text{LiMPO}_4$  ( $M$ 表示 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 或 $\text{Ni}$ )表示的组成的锂金属磷酸盐。在这些中, 优选使用 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}$ 作为正极活性材料。

[0064] 另外, 每个上述各材料的表面可被涂覆。涂覆材料没有特别限制, 只要其具有锂离子传导性且含有能够在活性材料的表面上保持涂覆层的形式材料。涂覆材料的实例包括 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、以及 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 。

[0065] 正极活性物质的形状没有特别限制, 但优选为粒状。

[0066] 负极活性物质的一些实例为锂合金、金属氧化物、碳材料诸如石墨或硬碳、硅、硅合金、以及 $\text{Li}_4\text{TiO}_{12}$ 。优选石墨。

[0067] 负极活性物质的形状没有特别限制, 但优选为粒状。

[0068] 本发明还涉及用于制备干涂覆的电极的工艺, 所述工艺包含以下步骤:

[0069] -使用提供如下的电极配制物的工艺混合活性材料、如上所述呈粉末形式的不可纤维化聚合物型粘合剂和传导试剂, 所述电极配制物能够通过“无溶剂”工艺施加至金属基体;

[0070] -通过无溶剂工艺将所述电极配制物沉积在基体上以获得 $\text{Li}$ 离子电池电极, 以及

[0071] -通过热机械处理(在机械压力下, 施加最高达在聚合物的熔融温度以上 $50^\circ\text{C}$ 的温度)来固结所述电极。

[0072] “无溶剂”工艺是在沉积步骤之后不需要残留溶剂蒸发步骤的工艺。

[0073] 根据一个实施方案, 在粉末混合步骤之后, 通过以下来制造电极: 无溶剂喷涂工艺、通过气动喷涂工艺在金属型基体上沉积配制物、静电喷涂、在流化粉末床中浸渍、喷洒、静电筛网印刷、用旋转刷沉积、用加料旋转辊沉积、压延。

[0074] 根据一个实施方案, 在粉末混合步骤之后, 以两步通过无溶剂喷涂工艺制造电极。第一步在于用热机械工艺如挤出、压延或热加压从预混合配制物制造自立式膜。在第二步中, 通过结合温度和压力的工艺(如压延或热加压)将自立式膜层压到金属型基体上。

[0075] 相对于活性材料的传导试剂的质量比例优选为0.1至10%、更优选为0.5至7%。

[0076] 相对于活性材料的粘合剂的质量比例优选为0.1至10%、更优选为0.5至7%。

[0077] 根据一个实施方案, 根据常规方法将电极组分一次全部混合, 形成电极配制物。

[0078] 在一个实施方案中,通过静电筛网印刷将所述电极配制物施加至基体。基体的一些实例是集流器诸如金属箔和金属网、聚合物膜或固态电池的固体电解质层。

[0079] 电极的优选厚度为0.1 $\mu\text{m}$ 至1000 $\mu\text{m}$ 、优选0.1 $\mu\text{m}$ 至300 $\mu\text{m}$ 。

[0080] 本发明的另外的主题是包含正极、负极和隔膜的Li离子电池,其中至少一个电极为如上所述的干涂覆的电极。

[0081] 实施例

[0082] 以下实施例说明了本发明,而不对其进行限制。

[0083] 材料:

[0084] PVDF1:具有官能度率为约1wt%并且熔融温度为165 $^{\circ}\text{C}$ 的用丙烯酸部分来官能化的偏氟乙烯的均聚物。

[0085] PVDF2:具有约1重量%的官能度的具有丙烯酸部分的偏氟乙烯和六氟丙烯(约5重量%的HFP)的共聚物,特征在于熔融温度为145 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0086] 方法:

[0087] 粒度分布测量:使用Malvern INSITEC System粒度分析仪,并且用100mm的焦点在粉末上通过激光衍射经由干途径进行测量。

[0088] 熔融温度根据标准ISO 11357-3通过DSC(差示扫描量热法)测量并在熔融吸热曲线的峰处获取。

[0089] 减小粘合剂的粒度

[0090] 用来自Hosokawa的实验室规模设备对PVDF1和PVDF 2进行喷气研磨,以减小粒度。

[0091] 阴极1

[0092] 将LMO、Super P Li (Imerys)和PVDF1添加到带盖的100ml塑料瓶。LMO、Super P Li和PVDF1按重量计的比例为90:5:5。将粉末在混合转子上以110rpm混合1小时。通过TS-1(静电筛网印刷设备,Berg Co.,Ltd.)在1kV下将混合的粉末施加至铝箔,箔放置在距离筛网1cm。印刷的粉末与箔一起在辊压机(SA-602,TESTER SANGYO CO.,LTD.)中在rt、29.4kN负载下、以0.5m/min速度加压。遵循带有一些修改的来自ASTM D903的180 $^{\circ}$ 剥离测试方法测试制备的电极的剥离强度。

[0093] 阴极2

[0094] 使用与阴极1制备中相同的方法,除了将粘合剂改为喷气研磨的PVDF1。

[0095] 阴极3

[0096] 使用与阴极1制备中相同的方法,除了将粘合剂改为PVDF2。

[0097] 阴极4

[0098] 使用与阴极1制备中相同的方法,除了将粘合剂改为喷气研磨的PVDF2。

[0099] 阳极1

[0100] 将158-C(石墨,BTR)和PVDF1添加到带盖的100ml塑料瓶。158-C和PVDF1按重量计的比例为95:5。将粉末在混合转子上以110rpm混合1小时。通过TS-1(静电筛网印刷设备,Berg Co.,Ltd.)在1kV下将混合的粉末施加至铜箔,箔放置在距离筛网1cm。印刷的粉末与箔一起在辊压机(SA-602,TESTER SANGYO CO.,LTD.)中在60 $^{\circ}\text{C}$ 、14.7kN负载下、0.5m/min速度加压。遵循带有一些修改的来自ASTM D903的180 $^{\circ}$ 剥离测试方法测试制备的电极的剥离强度。在1N/m以下的剥离强度值被认为不合格(缩写为“NOK”),因为电极太脆弱而无法处

理。

[0101] 阳极2

[0102] 使用与阳极1制备中相同的方法,除了将粘合剂改为喷气研磨的PVDF1。

[0103] 阳极3

[0104] 使用与阳极1制备中相同的方法,除了将粘合剂改为PVDF2。

[0105] 阳极4

[0106] 使用与阳极1制备中相同的方法,除了将粘合剂改为喷气研磨的PVDF2。

[0107] 剥离测试结果如图1和图2所示。

[0108] 图1显示了阴极1、2、3和4的剥离测试结果。

[0109] 图2显示了阳极1、2、3和4的剥离测试结果。

[0110] 阳极1、3和4中未获得均匀的电极,因此未进行剥离测试。

[0111] 不可纤维化粘合剂的粒度分布 (PSD) 和粘附性结果示于下表1中。

	D50 (μm)	D90 (μm)	粘附性结果
PVDF1	8.2	26.5	NOK
喷气研磨的PVDF1	1.0	2.5	合格
PVDF2	8.3	29.4	NOK
喷气研磨的PVDF2	1.8	7.0	合格

[0113] 表1

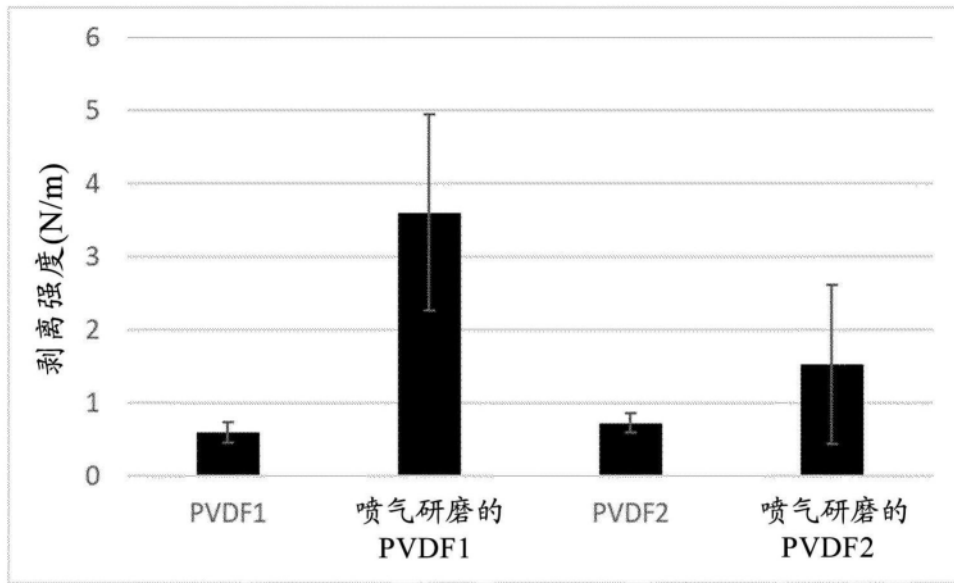


图1

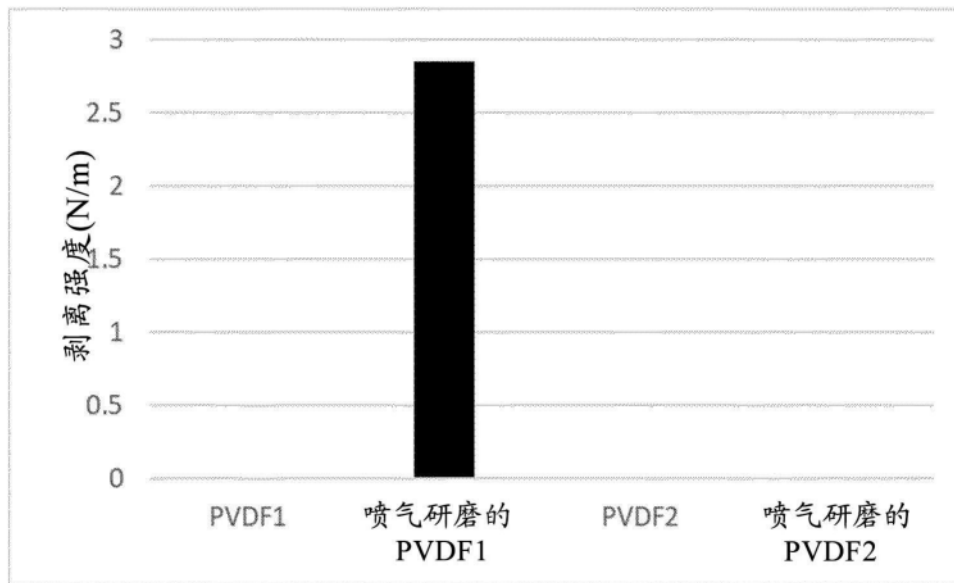


图2