



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I858466 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 11 日

(21) 申請案號：111148510

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 16 日

(51) Int. Cl. :

*H01M4/04 (2006.01)**H01M4/134 (2010.01)**H01M4/136 (2010.01)**H01M4/1395 (2010.01)**H01M4/1397 (2010.01)**H01M4/62 (2006.01)*

(30) 優先權：2021/12/22

歐洲專利局

21306900.8

(71) 申請人：法商阿科瑪法國公司 (法國) ARKEMA FRANCE (FR)

法國

(72) 發明人：福山雄大 FUKUYAMA, TAKEHIRO (JP)；比才 史帝芬尼 BIZET, STEPHANE

(FR)；馬夏爾 洛瑞琳 MARCHAL, LAURELINE (FR)

(74) 代理人：劉法正；尹重君

(56) 參考文獻：

TW 201836202A

TW 202031693A

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：2 共 19 頁

(54) 名稱

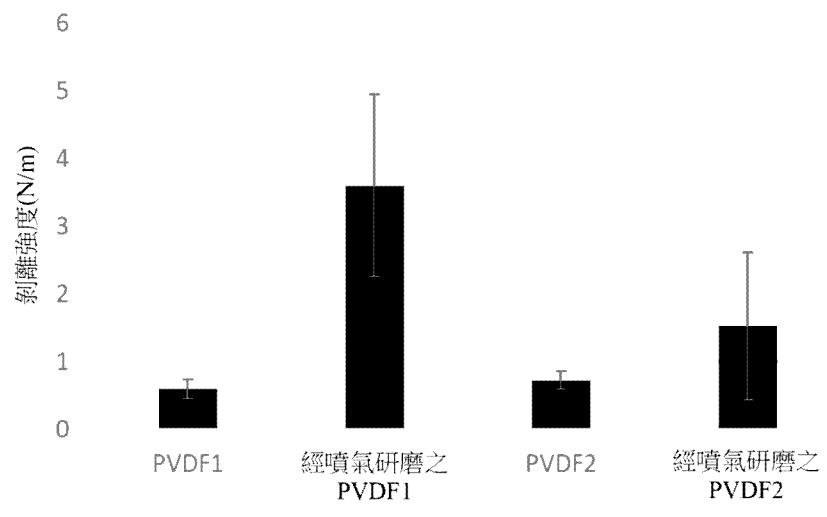
用於經乾式塗覆之電極的黏合劑

(57) 摘要

本發明大體上關於 Li 離子類型之鋰蓄電池中電能儲存之領域。更特定言之，本發明係關於一種用於 Li 離子電池之一經乾式塗覆之電極的不可原纖化黏合劑。本發明之另一主題為一種使用該黏合劑製備一電極之方法。本發明亦關於藉由併入該電極製造之該等鋰離子電池。

The present invention relates generally to the field of electrical energy storage in the lithium storage batteries of Li-ion type. More specifically, the invention relates to a non-fibrillizable binder for a dry-coated electrode for Li-ion battery. Another subject matter of the invention is a process for making an electrode using said binder. The invention also concerns the lithium-ion batteries manufactured by incorporating said electrode.

指定代表圖：



【圖1】



I858466

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

用於經乾式塗覆之電極的黏合劑

【英文發明名稱】

BINDER FOR DRY-COATED ELECTRODE

【中文】

本發明大體上關於 Li 離子類型之鋰蓄電池中電能儲存之領域。更特定言之，本發明係關於一種用於 Li 離子電池之一經乾式塗覆之電極的不可原纖化黏合劑。本發明之另一主題為一種使用該黏合劑製備一電極之方法。本發明亦關於藉由併入該電極製造之該等鋰離子電池。

【英文】

The present invention relates generally to the field of electrical energy storage in the lithium storage batteries of Li-ion type. More specifically, the invention relates to a non-fibrillizable binder for a dry-coated electrode for Li-ion battery. Another subject matter of the invention is a process for making an electrode using said binder. The invention also concerns the lithium-ion batteries manufactured by incorporating said electrode.

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於經乾式塗覆之電極的黏合劑

【英文發明名稱】

BINDER FOR DRY-COATED ELECTRODE

【技術領域】

發明領域

【0001】 本發明大體上係關於 Li 離子類型之鋰蓄電池中電能儲存之領域。更特定言之，本發明係關於一種用於 Li 離子電池之一經乾式塗覆之電極的不可原纖化黏合劑。本發明之另一主題為一種使用該黏合劑製備一電極之方法。本發明亦關於藉由併入該電極製造之該等鋰離子電池。

【先前技術】

發明背景

【0002】 Li 離子蓄電池或鋰電池之單元電池包含陽極(在放電時)和陰極(同樣在放電時)，通常由金屬氧化物類型之鋰插入化合物製成，諸如 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 或 LiNiO_2 ，其間插入有傳導鋰離子之電解質。

【0003】 可充電電池或二次電池比一次(不可充電)電池更有利，此係因為在電池之正電極及負電極處進行之相關化學反應為可逆的。二次電池之電極可藉由施加電荷而再生若干次。已研發出用於儲存電荷之許多高級電極系統。同時，已致力於研發能夠改良電化學電池之能力的電解質。

【0004】 就其本身而言，電極通常包含至少一個集電器，在該集電器上沈積呈膜形式之複合材料，該複合材料由以下組成：所謂的活性材料，因為其對鋰具有電化學活性；充當黏合劑之聚合物；加上通常為碳黑或乙炔黑之一或多種電子傳導性添加劑；以及任擇地界面活性劑。

【0005】黏合劑被算作所謂的非活性組分，此係因為其不直接促成電池容量。然而，已廣泛描述其在電極處理中之關鍵作用及其對電極電化學效能之相當大的影響。黏合劑之主要相關物理及化學性質為：熱穩定性、化學及電化學穩定性、拉伸強度(強黏著力及內聚力)及可撓性。使用黏合劑之主要目標為使電極之固體組分，亦即活性材料及導電劑(內聚力)形成穩定的網狀結構。另外，黏合劑必須確保複合電極與集電器之緊密接觸(黏著力)。

【0006】聚(偏二氟乙烯)(PVDF)由於其極佳的電化學穩定性、良好黏合能力及對電極材料及集電器之高黏著力而為鋰離子電池中最常用之黏合劑。PVDF可僅溶解於某些有機溶劑中，諸如 N-甲基吡咯啉酮(NMP)，其具有揮發性、可燃性、爆炸性及高毒性，從而導致嚴重的環境問題。

【0007】與習知的濕式懸浮電極製造方法相比，乾式(無溶劑)製造製程更簡單；此等製程消除揮發性有機化合物之排放，並提供製造具有較高厚度(>120 μm)之電極的可能性，且最終儲能裝置之能量密度較高。生產技術之改變對電極之活性材料影響不大，然而，負責電極之機械完整性的聚合物添加劑必須適應新的製造條件。

【0008】Wang 等人之公開案(J. Electrochem. Soc. 2019 **166**(10): A2151-A2157)已研究了 PVDF 黏合劑之分子量對藉由乾粉塗覆製程製成之 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC)電極之電化學效能及機械完整性的影響。其展示了在將 PVDF 加熱至高於其熔點後，PVDF 薄層可形成於 NMC 粒子表面上。PVDF 層之微觀結構及孔隙率很大程度上取決於 PVDF 之分子量。隨著分子量增加，PVDF 層變得更加多孔，在不降低電極之黏合強度及長期循環效能的情況下提高了高速率容量。然而，此等結果需要熱活化製程(在 200°C 下烘烤達 1 h)，此增加了 Li 電池之製造成本。

【0009】仍需要研發適用於在不使用有機溶劑之情況下處理的用於 Li 離

子電池之新黏合劑及電極組成物。

【發明內容】

發明概要

【0010】 因此，本發明係針對提供一種用於 Li 離子電池之經乾式塗覆之電極的黏合劑。

【0011】 本發明之第一目標為提供一種用於經乾式塗覆之電極的不可原纖維化黏合劑，該黏合劑由具有 D50 小於 10 μm 及 D90 小於 25 μm 之粒度分佈的氟聚合物粉末組成。

【0012】 本發明亦旨在提供一種用於包含該黏合劑之 Li 離子電池的經乾式塗覆之電極。

【0013】 本發明亦係關於一種用於製備經乾式塗覆之電極的方法，該方法包含以下步驟：

- 使用藉由「無溶劑」製程提供適用於金屬基板之電極調配物的製程來混合活性填充劑、聚合黏合劑及導電填充劑；

- 藉由乾式製程將該電極調配物沈積於金屬基板上以獲得 Li 離子電池電極，以及

- 藉由機械及/或熱機械處理固結該電極。

【0014】 本發明之另一目標為一種 Li 離子二次電池，其包含負電極、正電極及隔板，其中至少一個電極如上文所描述。

【0015】 本發明使得解決上述需求成為可能。特定言之，其提供一種技術，該技術使得：

- 確保電極之內聚力及機械完整性，從而保證可難以達成無溶劑製程之調配物的良好成膜或固結；

- 產生對金屬基板之黏著力；

- 確保電極組成物在電極之厚度及寬度上的均勻性；
- 確保其在電極之厚度及寬度方面的均勻性；
- 降低電極中之總黏合劑含量，其在已知乾式製程之情況下仍高於標準漿液法中之總黏合劑含量。

【0016】 此技術的優點為改良電極之以下性質：組成物在厚度、內聚力以及對金屬基板之黏著力方面的均勻性。其亦允許降低電極中所需之黏合劑速率，且降低改良黏著力所需之熱處理之溫度及持續時間。

【圖式簡單說明】

【0017】 圖 1 為繪示四個陰極之剝離強度結果之圖，其中 n°2 及 4 含有根據本發明之黏合劑。

【0018】 圖 2 為繪示四個陽極之剝離強度結果之圖，其中 n°2 及 4 含有根據本發明之黏合劑。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

【0019】 現在以下描述中更詳細地描述本發明。

【0020】 本發明首先係關於一種用於經乾式塗覆之電極的不可原纖化黏合劑，該黏合劑由氟聚合物粉末組成，該氟聚合物粉末具有 D50 小於 10 μm ，較佳地小於 5 μm 及 D90 小於 25 μm ，較佳地小於 15 μm 之粒度分佈。

【0021】 根據各種實施例，該黏合劑包括以下特徵，在適用情況下進行組合。

【0022】 Dv50 為在粒子之累積大小分佈之第 50 個百分位數(以體積計)的粒子大小。此參數可藉由雷射粒度測定來判定。此適用於本說明書中所列舉之全部 Dv50。

【0023】 D90 為在粒子之累積大小分佈之第 90 個百分位數(以體積計)的粒

子大小。此參數可藉由雷射粒度測定來判定。此適用於本說明書中所列舉之全部 Dv90。

【0024】術語「氟聚合物」意謂藉由至少一種含氟單體之聚合形成之聚合物，且其包括均聚物、共聚物、三聚物及熱塑性之高聚合物。在本發明之某些實施例中，氟聚合物含有至少 50 莫耳%之呈聚合形式之一或多種含氟單體。

【0025】「熱塑性」在本文中理解為意謂非彈性聚合物。彈性聚合物經定義為可在環境溫度下拉伸至其初始長度之二倍且在釋放應力之後快速恢復至其初始長度之約 10%以內的聚合物，如特殊技術公開案第 184 號中之 ASTM 所指示。

【0026】用於實踐本發明之含氟單體包括例如偏二氟乙烯(VDF 或 VF2)、四氟乙烯(TFE)、三氟乙烯、氯三氟乙烯(CTFE)、六氟丙烯(HFP)、氟乙烯、六氟異丁烯、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、氟化乙烯醚、氟化烯丙基醚、氟化間二氧雜環戊烯及其組合。

【0027】藉由本發明之方法製造的尤其較佳的共聚物為 VDF 與 HFP、TFE 或 CTFE 之共聚物，包含約 50 至約 99 重量% VDF，更佳地為約 70 至約 99 重量% VDF。

【0028】此處採用之術語「PVDF」包含偏二氟乙烯(VDF)均聚物或 VDF 與其中 VDF 表示至少 50 重量%之至少一種其他共聚單體的共聚物。

【0029】在一些實施例中，氟聚合物係選自：較佳地含有至少 50 重量%之 VDF 的偏二氟乙烯之均聚物及共聚物，共聚單體選自氯三氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯及四氟乙烯。

【0030】較佳地，氟聚合物為聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物或偏二氟乙烯與六氟丙烯之共聚物，其中 HFP 之位準小於或等於 50 重量%且較佳地小於或等於 40 重量%。

【0031】根據本發明之不可原纖化黏合劑包含一或多種氟聚合物。

【0032】 氟聚合物進一步包含具有選自羧基、環氧基、羰基或羥基之至少一種官能基的單體。能夠引入羧基官能基之單體之實例為呈自由酸、鹽形式或酸酐形式之不飽和一元酸或不飽和二元酸單體，其選自由磺酸基、膦酸基及羧酸基及其鹽或酸酐組成之群組。此類單體為丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、伊康酸、順丁烯二酸及此類化合物之鹽。能夠引入環氧基官能基之單體之實例為烯丙基環氧丙基醚、甲基烯丙基環氧丙基醚、巴豆酸環氧丙基醚及乙酸環氧丙基醚。能夠引入羰基官能基之單體之實例為碳酸仲乙酯。能夠引入羥基官能基之單體之實例為丙烯酸羥基乙酯及丙烯酸羥基丙酯。

【0033】 官能化單體可按總單體計以 0.01 至 15 重量%之量使用。較佳地，其按總單體計以 0.05 至 5 重量%之量使用，且甚至更佳地按總單體計以 0.05 至 1.5 重量%之量使用。

【0034】 官能化氟聚合物主要經由非均勻相聚合反應產生，包括懸浮液、乳液及微乳劑系統。一般而言，此等反應中之各者在適合的反應介質中需要至少一種酸官能化單體或其鹽、至少一種含氟單體及自由基引發劑。另外，含鹵素單體之乳液聚合通常需要能夠在聚合反應之持續時間內乳化反應物及反應產物之界面活性劑。

【0035】 根據一個實施例，本發明中使用之氟聚合物在不存在氟化界面活性劑之情況下藉由乳液聚合製程來製備。

【0036】 在一些變型中，可使用與文件 WO 2012/030784 中所揭示之製程類似的製程來製備本發明中使用之官能化氟聚合物。用於聚合之溫度可在 20°C 至 130°C 之範圍內變化。用於聚合之壓力可在 280 kPa 至 20,000 kPa 之範圍內變化。

【0037】 向配備有攪拌器及熱量控制構件之加壓聚合反應器中裝入水，較佳地為去離子水、一或多種官能化單體及至少一種含氟單體。混合物可任擇地含

有界面活性劑、緩衝劑、防垢劑或鏈轉移劑中之一或多者以進行聚合物產物之分子量調節。在引入一或多種單體之前，較佳地自反應器移除空氣以便獲得用於聚合反應之無氧環境。聚合組分之組合次序可有所變化，但通常較佳地，官能化單體之至少一部分在引發含氟單體之聚合之前存在於水性反應介質中。額外量之官能化單體可在反應期間饋入至反應器。

【0038】 在一個實施例中，向反應器中裝入水、引發劑、官能化單體及任擇地界面活性劑、防垢劑、鏈轉移劑及/或緩衝液，且將反應器加熱至所需反應溫度。隨後較佳地以提供基本上恆定之壓力的速率將含氟單體饋入至反應器中。替代地，含氟單體、官能化單體及引發劑可連同任擇之成分中之一或多者一起饋入至反應器中。當所需重量之單體已饋入至反應器時，終止單體饋料。任擇地添加額外自由基引發劑，且允許反應物在適含量之時間內作出反應。反應器壓力隨著反應器內之單體耗盡而下降。

【0039】 在聚合反應完成後，使反應器達至環境溫度，且將殘餘的未反應單體排放至大氣壓力。隨後自反應器回收含有氟聚合物之水性反應介質作為乳膠。乳膠由反應組分之穩定混合物組成，亦即水、界面活性劑、引發劑(及/或引發劑之分解產物)及官能化氟聚合物固體。乳膠可含有約 10 至約 50 重量%，較佳地為 20 至 40 重量%之聚合物固體。乳膠中之聚合物呈大小範圍為約 30 nm 至約 800 nm 之小粒子形式。

【0040】 在聚合之後，將聚合物攪動、增稠及乾燥。

【0041】 氟聚合物粉末可藉由各種製程獲得。該粉末可藉由乳液或懸浮液合成製程藉由噴霧乾燥或藉由冷凍乾燥進行乾燥而直接獲得。粉末亦可藉由諸如低溫研磨之類的研磨技術獲得，其中在研磨之前，藉助於液氮作為一實例使產物達至低於室溫之溫度。

【0042】 氟聚合物粉末之粒子大小之特徵在於，直徑 Dv_{50} 小於 10 μm 且

Dv90 小於 25 μm 。在粉末製造步驟結束時，亦即在聚合步驟及乾燥步驟之後，可在 Dv50 及 Dv90 分別高於 10 μm 及 25 μm 之情況下藉由選擇或篩選方法及/或藉由研磨來調整及最佳化粒子大小。

【0043】用於減小不可原纖化黏合劑之粒子大小的適合方法為加壓噴射研磨製程。舉例而言，可將不可原纖化黏合劑置放於噴氣式研磨機中且「經噴氣研磨」以減小粒子大小，從而使 Dv50 小於 10 μm 且使 Dv90 小於 25 μm 。

【0044】本發明亦旨在提供一種用於 Li 離子電池之經乾式塗覆之電極，其包含該不可原纖化黏合劑、導電劑及乾式活性材料。

【0045】經乾式塗覆之電極的質量組成為：

- 50%至 99.9%，較佳地為 50%至 99.9%之活性材料，
- 25%至 0.05%，較佳地為 25%至 0.5%之導電劑，
- 25%至 0.05%，較佳地為 25%至 0.5%之不可原纖化黏合劑，
- 0 至 5%之選自以下清單之至少一種添加劑：塑化劑、離子液體、用於導電添加劑的分散劑、流動助劑，

所有此等百分比之總和為 100%。

【0046】經乾式塗覆之電極中之導電劑包含可提高導電性之一或多種材料。一些實例包括：碳黑，諸如乙炔黑、科琴黑(Ketjen black)；碳纖維，諸如碳奈米管、碳奈米纖維、氣相成長碳纖維；金屬粉末，諸如 SUS 粉末及鋁粉末。

【0047】活性材料為能夠儲存及釋放鋰離子之材料。

【0048】根據一個實施例，該電極為陽極。

【0049】根據一實施例，該電極為陰極。

【0050】正電極活性材料之一些實例為 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 或更大之實數， $a=0.8$ 、 0.6 、 0.5 或 $1/3$ ， $b=0.1$ 、 0.2 、 0.3 或 $1/3$ ， $c=0.1$ 、 0.2 或 $1/3$)、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 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 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 表示之一組成的一不同元素取代之 Li Mn 尖晶石(其中 M 表示選自 Al 、 Mg 、 Co 、 Fe 、 Ni 及 Zn 之至少一種金屬， x 及 y 獨立地表示 0 與 2 之間的一實數)、鈦酸鋰(Li_xTiO_y ， x 及 y 獨立地表示 0 與 2 之間的實數)，以及具有由 LiMPO_4 表示之組成的鋰金屬磷酸鹽(M 表示 Fe 、 Mn 、 Co 或 Ni)。其中， $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}$ 較佳地用作正電極活性材料。

【0051】 另外，可塗覆上述材料中之各者之表面。塗覆材料不受特定限制，只要其具有鋰離子導電性且含有能夠以塗層形式維持於活性材料之表面上的材料即可。塗覆材料之實例包括 LiNbO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 以及 Li_3PO_4 。

【0052】 正電極活性材料之形狀不受特定限制，但較佳為粒子。

【0053】 負電極活性材料之一些實例為鋰合金、金屬氧化物、碳材料(諸如石墨或硬碳)、矽、矽合金及 $\text{Li}_4\text{TiO}_{12}$ 。石墨為較佳的。

【0054】 負電極活性材料之形狀不受特定限制，但較佳為粒子。

【0055】 本發明亦係關於一種用於製備經乾式塗覆之電極的方法，該方法包含以下步驟：

- 使用藉由「無溶劑」製程提供適用於金屬基板之電極調配物的製程來混合活性材料、呈粉末形式之不可原纖化聚合黏合劑及導電劑；

- 藉由無溶劑製程將該電極調配物沈積於基板上以獲得 Li 離子電池電極，以及

- 藉由熱機械處理(在機械壓力下施加高於聚合物之熔融溫度的至多 50°C 之溫度)固結該電極，

「無溶劑」製程為在沈積步驟之後不需要殘餘溶劑蒸發步驟之製程。

【0056】 根據一個實施例，在粉末混合步驟之後，藉由無溶劑噴射製程，藉由將調配物沈積於金屬基板上，藉由氣動噴射製程，藉由靜電噴射，藉由浸漬於流體化粉末床中，藉由濺灑，藉由靜電網版印刷，藉由用旋轉刷沈積，藉由用

配料旋轉輥沈積，藉由壓延來製造電極。

【0057】 根據一個實施例，在粉末混合步驟之後，藉由二個步驟中之無溶劑噴射製程來製造電極。第一步驟在於藉由熱機械製程，如擠出、壓延或熱壓縮，利用預混合調配物來製造獨立膜。在第二步驟中，藉由將溫度與壓力組合之製程(如壓延或熱壓縮)將獨立膜層壓至金屬基板上。

【0058】 導電劑相對於活性材料之質量比較佳地為 0.1 至 10%，更佳地為 0.5 至 7%。

【0059】 黏合劑相對於活性材料之質量比較佳地為 0.1 至 10%，更佳地為 0.5 至 7%。

【0060】 根據一個實施例，電極組分根據習知方法一次性全部混合，從而產生電極調配物。

【0061】 在一個實施例中，該電極調配物藉由靜電網版印刷塗覆至基板。基板之一些實例為集電器，諸如金屬箔及金屬網、聚合物膜或固態電池之固體電解質層。

【0062】 電極之較佳厚度為 0.1 μm 至 1000 μm ，較佳地為 0.1 μm 至 300 μm 。

【0063】 本發明之另一主題為一種 Li 離子電池，其包含正電極、負電極及隔板，其中至少一個電極係如上文所描述之經乾式塗覆之電極。

【0064】 實例

【0065】 以下實例說明本發明，但不對其進行限制。

【0066】 材料：

PVDF 1：用官能度為約 1 wt%之丙烯酸部分官能化之偏二氟乙烯均聚物以及 165°C之熔融溫度。

PVDF 2：偏二氟乙烯及六氟丙烯(約 5 重量%之 HFP)與官能度為約 1 重量%

之丙烯酸部分之共聚物，其特徵在於熔融溫度為 145°C。

【0067】 方法：

粒度分佈量測：使用 Malvern INSITEC 系統粒度分析器，且藉由乾式途徑藉由雷射繞射以 100 mm 之焦距對粉末進行量測。

熔融溫度根據標準 ISO 11357-3 藉由差示掃描熱量測定(DSC)量測且在熔融吸熱峰下獲取。

【0068】 減小黏合劑之粒子大小

【0069】 PVDF1 及 PVDF 2 用 Hosokawa 公司之實驗室規模設備進行噴氣研磨以減小粒子大小。

陰極 1

【0070】 將 LMO、Super P Li(Imerys)及 PVDF1 添加至帶有蓋之 100 ml 塑膠瓶中。LMO、Super P Li 與 PVDF1 之比以重量計為 90:5:5。將粉末在混合轉子上以 110 rpm 混合達 1 小時。混合粉末由 TS-1(靜電網版印刷設備，Berg Co., Ltd.)在 1 kV 下塗覆至鋁箔上，將箔置放於與網版隔開 1 cm 處。在輥壓機(SA-602, TESTER SANGYO CO., LTD.)中在室溫、29.4 kN 負載、0.5 m/min 速度下壓縮帶有箔之印刷粉末。根據 ASTM D903 之剝離測試方法，對所製備電極進行了 180°以下的剝離強度測試，並進行了一些修改。

陰極 2

【0071】 使用與陰極 1 製備中相同之方法，不同之處在於將黏合劑改為經 PVDF1 噴氣研磨。

陰極 3

【0072】 使用與陰極 1 製備中相同之方法，不同之處在於將黏合劑改為 PVDF2。

陰極 4

【0073】 使用與陰極 1 製備中相同之方法，不同之處在於將黏合劑改為經 PVDF2 噴氣研磨。

陽極 1

【0074】 將 158-C (石墨, BTR)及 PVDF1 添加至帶有蓋之 100 ml 塑膠瓶中。158-C 與 PVDF1 之比以重量計為 95:5。將粉末在混合轉子上以 110 rpm 混合達 1 小時。混合粉末由 TS-1(靜電網版印刷設備, Berg Co., Ltd.)在 1 kV 下塗覆至銅箔上，將箔置放於與網版隔開 1 cm 處。在輥壓機(SA-602, TESTER SANGYO CO., LTD.)中在 60°C、14.7 kN 負載、0.5 m/min 速度下壓縮帶有箔之印刷粉末。根據 ASTM D903 之剝離測試方法，對所製備電極進行了 180° 以下的剝離強度測試，並進行了一些修改。低於 1 N/m 之剝離強度值被視為非 OK (簡稱為「NOK」)，因為電極太易損壞而無法處置。

陽極 2

【0075】 使用與陽極 1 製備中相同之方法，不同之處在於將黏合劑改為經 PVDF1 噴氣研磨。

陽極 3

【0076】 使用與陽極 1 製備中相同之方法，不同之處在於將黏合劑改為 PVDF2。

陽極 4

【0077】 使用與陽極 1 製備中相同之方法，不同之處在於將黏合劑改為經 PVDF2 噴氣研磨。

【0078】 剝離測試結果展示於圖 1 及圖 2 中。

【0079】 圖 1 展示了陰極 1、2、3 及 4 之剝離測試結果。

【0080】 圖 2 展示了陽極 1、2、3 及 4 之剝離測試結果。

【0081】 未在陽極 1、3 及 4 中獲得均質電極，因此未進行剝離測試。

【0082】不可原纖化黏合劑之粒子大小分佈(PSD)及黏著力結果展示於下表 1 中。

	D50 (μm)	D90 (μm)	黏著力結果
PVDF1	8.2	26.5	NOK
經噴氣研磨之 PVDF1	1.0	2.5	OK
PVDF2	8.3	29.4	NOK
經噴氣研磨之 PVDF2	1.8	7.0	OK

表 1

【符號說明】

(無)

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種用於一經乾式塗覆之電極的不可原纖化黏合劑，該黏合劑由一氟聚合物粉末組成，該氟聚合物粉末具有一 D50 小於 10 μm 及一 D90 小於 25 μm 之一粒度分佈。

【請求項2】 如請求項 1 之黏合劑，其中該氟聚合物包含選自以下之至少一種含氟單體：偏二氟乙烯、四氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯、氟乙烯、六氟異丁烯、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、氟化乙烯醚、氟化烯丙基醚、氟化間二氧雜環戊烯(fluorinated dioxoles)。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 之黏合劑，其中該氟聚合物係選自：偏二氟乙烯之均聚物；及含有至少 50 重量%之 VDF 的偏二氟乙烯之共聚物，共聚單體選自氯三氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯及四氟乙烯。

【請求項4】 如請求項 1 或 2 之黏合劑，其中該氟聚合物為聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物或偏二氟乙烯與六氟丙烯之一共聚物。

【請求項5】 如請求項 1 或 2 之黏合劑，其中該氟聚合物包含以總單體計為 0.01 至 15 重量%之一量的官能化單體。

【請求項6】 如請求項 5 之黏合劑，其中具有至少一個官能基之該等官能化單體係選自：丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、伊康酸、順丁烯二酸及此類化合物之鹽；烯丙基環氧丙基醚、甲基烯丙基環氧丙基醚、巴豆酸環氧丙基醚及乙酸環氧丙基醚；碳酸仲乙酯；丙烯酸羥基乙酯及丙烯酸羥基丙酯。

【請求項7】 一種經乾式塗覆之電極，其包含如請求項 1 至 6 中任一項之不可原纖化黏合劑、一導電劑及一乾式活性材料。

【請求項8】 如請求項 7 之經乾式塗覆之電極，其具有以下質量組成：
- 50%至 99.9%之活性材料，

- 25%至 0.05%之導電劑，
- 25%至 0.05%之不可原纖化黏合劑，
- 0 至 5%之選自以下清單之至少一種添加劑：塑化劑、離子液體、用於導電添加劑的分散劑、及流動助劑；

所有此等百分比之總和為 100%。

【請求項9】 如請求項 7 或 8 之經乾式塗覆之電極，其中該等導電劑包含來自以下一或多種材料：碳黑、碳纖維及金屬粉末。

【請求項10】 如請求項 7 或 8 之經乾式塗覆之電極，其中對於一正電極，該活性材料係選自： 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 或更大之一實數， $a=0.8$ 、 0.6 、 0.5 或 $1/3$ ， $b=0.1$ 、 0.2 、 0.3 或 $1/3$ ， $c=0.1$ 、 0.2 或 $1/3$)、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 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 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 表示之一組成的一不同元素取代之 Li Mn 尖晶石，其中 M 表示選自 Al、Mg、Co、Fe、Ni 及 Zn 之至少一種金屬，x 及 y 獨立地表示 0 與 2 之間的一實數；鈦酸鋰 Li_xTiO_y ，x 及 y 獨立地表示 0 與 2 之間的一實數；以及具有由 LiMPO_4 表示之一組成的一鋰金屬磷酸鹽，M 表示 Fe、Mn、Co 或 Ni。

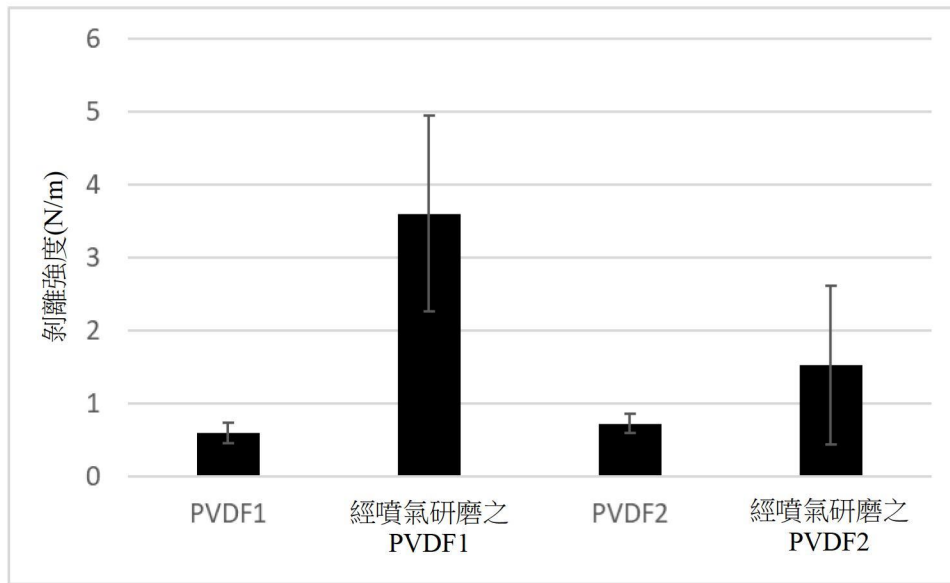
【請求項11】 如請求項 7 或 8 之經乾式塗覆之電極，其中對於一負電極，該活性材料係選自：鋰合金、一金屬氧化物、一碳材料、矽及一矽合金。

【請求項12】 一種製備如請求項 7 至 11 中任一項之經乾式塗覆之電極的方法，該方法包含以下步驟：

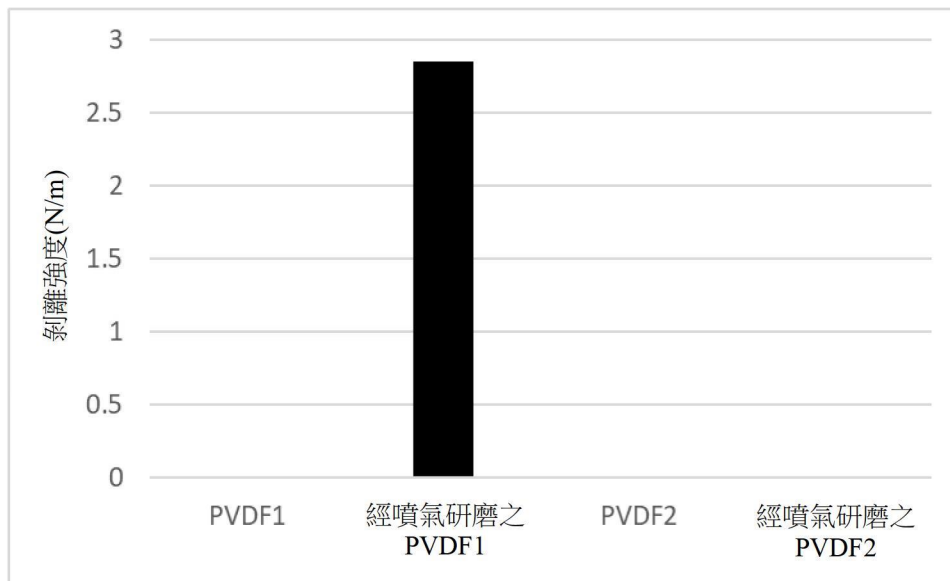
- 使用一製程來混合該活性材料、呈粉末形式之該不可原纖化黏合劑及該導電劑，以藉由一無溶劑製程提供適用於一金屬基板之一電極調配物；
- 藉由一無溶劑製程將該電極調配物沈積於一金屬基板上以獲得一 Li 離子電池電極，以及
- 藉由熱機械處理固結該電極。

【請求項13】 一種 Li 離子電池，其包含一正電極、一負電極及一隔板，其中至少一個電極係如請求項 7 至 11 中任一項之一經乾式塗覆之電極。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】