



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202345446 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 16 日

(21) 申請案號：112115336

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 04 月 25 日

(51) Int. Cl. :

*H01M4/62 (2006.01)**H01M4/02 (2006.01)**H01M4/04 (2006.01)**H01M10/0525(2010.01)**C08F14/22 (2006.01)*

(30) 優先權：2022/04/28

法國

FR2204007

(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)；馬夏爾 洛瑞琳 MARCHAL,

LAURELINE (FR)；比才 史帝芬尼 BIZET, STEPHANE (FR)

(74) 代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 24 頁

(54) 名稱

用於經乾式塗覆之電極的黏合劑

(57) 摘要

本發明係有關於一種用於經乾式塗覆之電極的不可纖維化黏合劑，該黏合劑係由一氟聚合物構成，該氟聚合物具有依據 ASTM D3418 測得之 145°C 與 200°C 間的一熔點及依據 ASTM D3835 在 230°C 及用 100 s⁻¹ 之一剪切速率測得的 50 kP 以下之一熔化黏度。更詳而言之，本發明係有關於一種用於 Li 離子電池的經乾式塗覆之電極。本發明亦有關於藉由加入該電極製成之 Li 離子電池。

The present invention relates to a non-fibrillizable binder for a dry-coated electrode, said binder consisting of a fluoropolymer having a melting point between 145°C and 200°C measured according to ASTM D3418 and a melt viscosity below 50 kP measured at 230°C and at a shear rate of 100 s⁻¹ measured according to ASTM D3835. More specifically, the invention relates to a dry-coated electrode for Li-ion battery. The invention also concerns the lithium-ion batteries manufactured by incorporating said electrode.

【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】

本發明係有關於一種用於經乾式塗覆之電極的不可纖維化黏合劑，該黏合劑係由一氟聚合物構成，該氟聚合物具有依據ASTM D3418測得之145°C與200°C間的一熔點及依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得的50 kP以下之一熔化黏度。更詳而言之，本發明係有關於一種用於Li離子電池的經乾式塗覆之電極。本發明亦有關於藉由加入該電極製成之Li離子電池。

【英文】

The present invention relates to a non-fibrillizable binder for a dry-coated electrode, said binder consisting of a fluoropolymer having a melting point between 145°C and 200°C measured according to ASTM D3418 and a melt viscosity below 50 kP measured at 230°C and at a shear rate of 100 s⁻¹ measured according to ASTM D3835. More specifically, the invention relates to a dry-coated electrode for Li-ion battery. The invention also concerns the lithium-ion batteries manufactured by incorporating said electrode.

【指定代表圖】(無)

【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】

【0001】 本發明係大致有關於在Li離子型之鋰蓄電池中儲存電能的領域。更詳而言之，本發明係有關於用於Li離子電池之用於經乾式塗覆之電極的不可纖維化黏合劑。本發明之另一標的物係用於使用該黏合劑製造電極之一製程。本發明亦有關於藉由加入該電極製成之鋰離子電池。

【先前技術】

【0002】 一Li離子蓄電池或鋰電池之一基本單元包含在其間插入傳導鋰離子之一電解質之一陽極(在放電時)及一陰極(類似地在放電時)，該陰極通常由金屬氧化物型之一鋰插入化合物，例如 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 或 LiNiO_2 製成。

【0003】 可充電或二次電池比一次(不可充電)電池更有利，因為在該電池之正極與負極發生之相關化學反應是可逆的。二次電池之電極可藉由施加充電再生數次。許多先進之電極系統已發展成可蓄電。同時，更多人致力於發展可增加電化學電池之容量的電極。

【0004】 對其部件而言，電極通常包含至少一集電器，且呈一薄膜形式之一複合材料沈積在該至少一集電器上，該複合材料係由下列構成：一所謂活性材料，因為它相對鋰具有一電化學活性；一聚合物，其作為一黏合劑；一或多個電子傳導添加劑，其通常係碳黑或乙炔黑；及一任選之界面活性劑。

【0005】 黏合劑被算入所謂非活性成分中，因為它們對電池容量沒有直接的貢獻。但是，它們在電極處理中之關鍵角色及它們對電極之電化學性能的重

大影響已被廣泛地闡述。黏合劑之主要相關物理及化學性質係熱穩定性，化學及電化學穩定性、抗拉強度(強黏著力及凝聚力)及撓性。使用一黏合劑之主要目的係形成該等電極之固態成分，即該等活性材料及該等導電劑的穩定網絡(凝聚力)。此外，該黏合劑必須確保該複合電極緊密接觸該集電器(黏著力)。

【0006】 因為對電極材料及集電器之極佳電化學穩定性、良好黏合能力及高黏著力，所以聚偏二氟乙烯(PVDF)係在鋰離子電池中使用之黏合劑。PVDF只可溶解在揮發性、可燃、爆炸性及高毒性的如N-甲基吡咯啉酮(NMP)之某些有機溶劑中，因此產生嚴重環境問題。事實上，在濕式漿料製程中，活性材料及黏合劑被分散在一液體溶液中。使用之液體通常是有機溶劑或水。該分散液被澆注在一集電器上並接著在一高溫烘爐中乾燥以產生一電極。在這製程中，需要大量能量來乾燥該漿料之液體成分且有機溶劑另外地產生需要特殊設備來防止自由排放至環境的有害蒸氣。

【0007】 相較於習知濕式懸浮液電極製造方法，乾式(無溶劑)製造製程較簡單；這些製程避免排放揮發性有機化合物，且提供製造具有更大厚度(>120 μm)之電極的可能性並提供該最終儲能裝置之一更高能量密度。生產技術之變化對該等電極之活性材料的影響小，但是，決定該等電極之機械整體性的該等聚合物添加劑必須適用於新製造條件。

【0008】 US 2019/0305316揭露包括具有某些粒徑之一微粒不可纖維化黏合劑的乾式製程電極薄膜及藉由使用可纖維化黏合劑獲得一薄膜之一方法，且該薄膜具有足以處理用於一卷對卷製程之撓性。但是，除了分散該等成分以外，該可纖維化黏合劑亦需要一另外之剪切。這會消耗高能量且破壞該等活性材料。由US 2020/0313193亦可知乾式製程電極薄膜包括一彈性聚合物黏合劑，其中該乾式電極薄膜獨立且至多包含一無實質量之聚四氟乙烯。US 2020/0313193主要揭露聚乙烯作為彈性聚合物黏合劑，其不具有足以用於該鋰離子二次電池

之陰極及陽極的電化學穩定性。

【0009】 因此，仍需要發展在未使用有機溶劑之情形下適用於處理的用於Li離子電池之新黏合劑及電極組成物。

【發明內容】

【0010】 依據一第一態樣，本發明提供一種用於經乾式塗覆之電極的不可纖維化黏合劑，該黏合劑係由一氟聚合物構成，該氟聚合物具有依據ASTM D3418測得之145°C與200°C間的一熔點及依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得的小於50 kP之一熔化黏度。

【0011】 詳而言之，該熔點係定義為依據ASTM D3418測得之在熔化吸熱之尖峰的溫度。

【0012】 本發明提供容許製備可撓獨立薄膜的具有特定性質之一黏合劑。藉由使用本發明之氟聚合物黏合劑，可只透過混合及乾式製程電極施加之單一步驟獲得一可延伸電極薄膜。

【0013】 本發明亦提供無可纖維化材料之黏合劑以避免另外之剪切步驟。因此，相較於使用可纖維化黏合劑時，該製程之總能量消耗少。

【0014】 此外，依據本發明之氟聚合物黏合劑比聚乙烯更具有電化學穩定性，因此容許使用該等電極之電化學電池中的更高容量及循環性質。

【0015】 依據一較佳實施例，該氟聚合物具有依據ASTM D790測得的大於1000 MPa之一撓曲模數。

【0016】 依據一較佳實施例，該氟聚合物包含選自於由下列構成之群組的至少一氟單體：偏二氟乙烯、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、氟化烯丙醚及氟化1,3-二氧呋。

【0017】 依據一較佳實施例，該氟聚合物係選自於由均聚物及包含至少50

重量%之偏二氟乙烯重覆單位的偏二氟乙烯共聚物構成的群組，該共單體係選自於由氯三氟乙烯、六氟丙烯及三氟乙烯構成之群組。

【0018】 依據一較佳實施例，該氟聚合物係聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物或偏二氟乙烯與六氟丙烯之一共聚物。

【0019】 依據一較佳實施例，該氟聚合物係在偏二氟乙烯單位之鏈中具有頭接尾缺陷的一聚偏二氟乙烯均聚物，且該等頭接尾缺陷之程度未超過10%。

【0020】 依據一較佳實施例，該氟聚合物包含官能化單體，該等官能化單體之量以總單體為基礎係0.01至15重量百分比，較佳地以總單體為基礎係0.05至5重量百分比且更佳地以總單體為基礎係0.05至1.5重量百分比。

【0021】 依據一較佳實施例，具有至少一官能基之該等功能化單體係選自於：丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯磺酸、乙烯異亞磷酸、伊康酸、順丁烯二酸及該等化合物之鹽；烯丙基環氧丙基醚、甲基烯丙基環氧丙基醚、丁烯酸環氧丙基醚、及乙酸環氧丙基醚；碳酸仲乙酯；丙烯酸羥乙酯及丙烯酸羥丙酯。

【0022】 依據一較佳實施例，該氟聚合物係藉由乳化聚合或懸浮聚合產生，且以乳化聚合為佳。

【0023】 依據一較佳實施例，該氟聚合物係具有一粒徑分布之一粉末，該粒徑分布具有小於20 μm ，較佳地小於15 μm ，特別地小於10 μm 之一Dv50。

【0024】 該Dv50係在該累積粒徑分布之第50百分位(按體積計)的粒徑。這參數可由雷射粒度測定法決定。這適用於在本說明中所述之全部Dv50。使用一Malvern INSITEC System粒徑分析器且該測量係藉由乾式路徑並藉由用100 mm之焦距對該粉末雷射繞射來實施。

【0025】 依據一第二態樣，本發明提供一種經乾式塗覆之電極，其包含本發明之不可纖維化黏合劑、一導電劑及一乾活性材料。

依據一較佳實施例，請求項8之經乾式塗覆之電極具有以下質量組成：

a.50%至99.9%，較佳地50%至99%之活性材料，

b.25%至0%，較佳地25%至0.5%之導電劑，

c.25%至0.05%，較佳地25%至0.5%之不可纖維化黏合劑，

d.0%至5%之至少一添加劑，其選自於由：塑化劑、離子液體、用於導電添加劑之分散劑及流動助劑；

全部這些百分比之和係100%。

【0026】 依據一較佳實施例，該等導電劑包含下列一或多個材料，該一或多個材料係來自：如乙炔黑、科琴(Ketjen)黑之碳黑；如奈米碳管、奈米碳纖維、蒸氣成長碳纖維之碳纖維；如SUS粉末及鋁粉末之金屬粉末。

【0027】 依據一較佳實施例，對一正電極而言該活性材料係選自於由下列構成之群組： 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表示等於或大於0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 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 表示之一組成之一不同元素取代LiMn尖晶石，其中M表示選自於Al、Mg、Co、Fe、Ni及Zn之至少一金屬，x及y獨立地表示0至2間之一實數；鈦酸鋰 Li_xTiO_y 且x及y獨立地表示0至2間之一實數；及具有由 LiMPO_4 表示之一組成的鋰金屬磷酸鹽，M表示Fe、Mn、Co或Ni。

【0028】 依據一較佳實施例，對一負電極而言該活性材料係選自於由下列構成之群組：鋰合金、一金屬氧化物、如石墨或硬碳之一碳材料、矽、一矽合金及 $\text{Li}_4\text{TiO}_{12}$ 。

【0029】 依據一第三態樣，本發明提供一種用於製備依據本發明之經乾式塗覆之電極的製程，該製程包含在該不可纖維化黏合劑之熔點以下 20°C 到該不可纖維化黏合劑之熔點以上 50°C 之一溫度範圍內實施的一熱機械處理步驟。

【0030】 依據一第四態樣，本發明提供一種Li離子電池，其包含一正電極、

一負電極及一分隔件，其中至少一電極係依據本發明之一經乾式塗覆之電極。

【0031】本發明容許：確保該電極之凝聚力及機械整體性，藉此保證無溶劑製程難以達成之配方之一良好薄膜形成或固化；產生在金屬基材上之黏著力；確保該電極組成在該電極之整個厚度及寬度上的均勻性；確保其在該電極之厚度及寬度中之均勻性；減少該電極中之全部黏合劑含量，該全部黏合劑含量在習知乾式製程中仍比在標準漿料製程中高。這技術之優點係改善該電極之以下性質：該組成在厚度中之均勻性、凝聚力及在該金屬基材上之黏著力。它亦容許減少在該電極中需要之黏合劑比率以及減少需要增加該黏著力之熱處理的溫度及時間。

【實施方式】

【0032】依據一第一態樣，提供用於一經乾式塗覆之電極的一不可纖維化黏合劑。

【0033】該用語「氟聚合物」表示藉由聚合至少一氟單體形成之一聚合物，且它包括係熱塑性塑膠之均聚物、共聚物、三元共聚物及更多元共聚物。該氟聚合物在本發明之某些實施例中包含呈聚合形式的至少50莫耳百分比之一或多個氟單體。

【0034】「熱塑性塑膠」在此理解為表示一非彈性聚合物。一彈性聚合物係定義為如在Special Technical Publication, No 184中之ASTM所述地，在室溫可拉伸至其初始長度兩倍且在釋放該等應力後快速地回復其初始長度至大約10%內的一聚合物。

【0035】在一較佳實施例中，該黏合劑係由一氟聚合物構成，該氟聚合物具有依據ASTM D3418測得之145°C與200°C間，較佳地150°C與195°C間，更佳地150°C與190°C間，特定地150°C與185°C間，更特定地150°C與180°C間，特別地150°C與175°C間，更特別地150°C與170°C間，最特別地150°C與165°C間，依

一優先方式地150°C與160°C間的一熔點。

【0036】 在一較佳實施例中，該黏合劑係由一氟聚合物構成，該氟聚合物具有依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得的小於50 kP之一熔化黏度。有利地，該氟聚合物具有依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得的小於48 kP，較佳地小於46 kP，更佳地小於44 kP，特定地小於42 kP，更特定地小於40 kP之一熔化黏度。

【0037】 較佳地，該氟聚合物具有依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得的大於1 kP，更佳地大於2 kP，特別地大於3 kP，特定地大於3.5 kP之一熔化黏度。

【0038】 在一較佳實施例中，該黏合劑係由一氟聚合物構成，該氟聚合物具有依據ASTM D3418測得之145°C與200°C間，較佳地150°C與195°C間，更佳地150°C與190°C間，特定地150°C與185°C間，更特定地150°C與180°C間，特別地150°C與175°C間，更特別地150°C與170°C間，最特別地150°C與165°C間，依一優先方式地150°C與160°C間的一熔點；且該氟聚合物具有依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得的小於50 kP，有利地小於48 kP，較佳地小於46 kP，更佳地小於44 kP，特定地小於42 kP，更特定地小於40 kP之一熔化黏度。

【0039】 因此，該黏合劑係由一氟聚合物構成，該氟聚合物具有依據ASTM D3418測得之145°C與200°C間，較佳地150°C與195°C間，更佳地150°C與190°C間，特定地150°C與185°C間，更特定地150°C與180°C間，特別地150°C與175°C間，更特別地150°C與170°C間，最特別地150°C與165°C間，依一優先方式地150°C與160°C間的一熔點；且該氟聚合物具有依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得的小於50 kP，有利地小於48 kP，較佳地小於46 kP，更佳地小於44 kP，特定地小於42 kP，更特定地小於40 kP之一熔化黏度；且該

氟聚合物具有依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得的大於1 kP，較佳地大於2 kP，更佳地大於3 kP，特定地大於3.5 kP之一融化黏度。

【0040】 在一較佳實施例中，該氟聚合物具有依據ASTM D790測得的大於1000 MPa之一撓曲模數。有利地，該氟聚合物具有依據ASTM D790測得的小於3000 MPa，較佳地小於2900 MPa，更佳地小於2800 MPa，特別地小於2700 MPa，特定地小於2600 MPa，更特定地小於2500 MPa之一撓曲模數。

【0041】 因此，該黏合劑係由一氟聚合物構成，該氟聚合物具有依據ASTM D3418測得之145°C與200°C間，較佳地150°C與195°C間，更佳地150°C與190°C間，特定地150°C與185°C間，更特定地150°C與180°C間，特別地150°C與175°C間，更特別地150°C與170°C間，最特別地150°C與165°C間，依一優先方式地150°C與160°C間的一熔點；且該氟聚合物具有依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得的小於50 kP，有利地小於48 kP，較佳地小於46 kP，更佳地小於44 kP，特定地小於42 kP，更特定地小於40 kP之一融化黏度；且該氟聚合物具有依據ASTM D790測得的大於1000 MPa之一撓曲模數。

【0042】 較佳地，該黏合劑係由一氟聚合物構成，該氟聚合物具有依據ASTM D3418測得之145°C與200°C間，較佳地150°C與195°C間，更佳地150°C與190°C間，特定地150°C與185°C間，更特定地150°C與180°C間，特別地150°C與175°C間，更特別地150°C與170°C間，最特別地150°C與165°C間，依一優先方式地150°C與160°C間的一熔點；且該氟聚合物具有依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得的小於50 kP，有利地小於48 kP，較佳地小於46 kP，更佳地小於44 kP，特定地小於42 kP，更特定地小於40 kP之一融化黏度；且該氟聚合物具有依據ASTM D790測得的大於1000 MPa且依據ASTM D790測得的小於3000 MPa，較佳地小於2900 MPa，更佳地小於2800 MPa，特別地小於2700 MPa，特定地小於2600 MPa，更特定地小於2500 MPa之一撓曲模數。

【0043】 在一更佳實施例中，該氟聚合物具有依據ASTM D3418測得之145°C與160°C間，較佳地150°C與160°C間的一熔點。或者，該氟聚合物具有依據ASTM D3418測得之160°C與180°C間的一熔點。

【0044】 在一更佳實施例中，該氟聚合物具有依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得的1與10 kPa間，較佳地2與10 kPa間，更佳地3與9 kPa間之一熔化黏度。或者，該氟聚合物具有依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得的10與50 kPa間，較佳地15與40 kPa間，更佳地20與40 kPa間之一熔化黏度。

【0045】 在一更佳實施例中，該氟聚合物具有依據ASTM D790測得的1000 MPa與1500 MPa間，較佳地1000與1400 MPa間，更佳地1000 MPa與1300 MPa間之一撓曲模數。或者，該氟聚合物具有依據ASTM D790測得的1300與3000 MPa間，較佳地1300與2750 MPa間，更佳地1300與2500 MPa間之一撓曲模數。

在一最佳實施例中，該氟聚合物具有：

依據ASTM D3418測得之145°C與160°C間，較佳地150°C與160°C間的一熔點；

依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得的10與50 kPa間，較佳地15與40 kPa間，更佳地20與40 kPa間之一熔化黏度。

【0046】 在另一最佳實施例中，較佳係一聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物之該氟聚合物具有：

依據ASTM D3418測得之160°C與180°C間的一熔點；

依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得的1與10 kPa間，較佳地2與10 kPa間，更佳地3與9 kPa間之一熔化黏度。

【0047】 在另一最佳實施例中，較佳係一聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物之該氟聚合物具有：

依據ASTM D3418測得之160°C與180°C間的一熔點；

依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得的10與50 kPa間，較佳地15與40 kPa間，更佳地20與40 kPa間之一熔化黏度。

【0048】 在一特佳實施例中，該氟聚合物具有：

依據ASTM D3418測得之145°C與160°C間，較佳地150°C與160°C間的一熔點；

依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得的10與50 kPa間，較佳地15與40 kPa間，更佳地20與40 kPa間之一熔化黏度；及

依據ASTM D790測得的1000 MPa與1500 MPa間，較佳地1000與1400 MPa間，更佳地1000 MPa與1300 MPa間之一撓曲模數。

【0049】 在另一特佳實施例中，較佳係一聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物之該氟聚合物具有：

依據ASTM D3418測得之160°C與180°C間的一熔點；

依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得的1與10 kPa間，較佳地2與10 kPa間，更佳地3與9 kPa間之一熔化黏度；及

依據ASTM D790測得的1300與3000 MPa間，較佳地1300與2750 MPa間，更佳地1300與2500 MPa間，特別是1500與2500 MPa間之一撓曲模數。

【0050】 在另一特佳實施例中，較佳係一聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物之該氟聚合物具有：

依據ASTM D3418測得之160°C與180°C間的一熔點；

依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得的10與50 kPa間，較佳地15與40 kPa間，更佳地20與40 kPa間之一熔化黏度；及

依據ASTM D790測得的1300與3000 MPa間，較佳地1300與2750 MPa間，更佳地1300與2500 MPa間，特別是1300與2000 MPa間之一撓曲模數。

【0051】 在一較佳實施例中，該氟聚合物包含選自於由下列構成之群組的至少一氟單體：偏二氟乙烯、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、氟化烯丙醚及氟化1,3-二氧呢。

【0052】 較佳地，該氟聚合物包含選自於由下列構成之群組的至少一氟單體：偏二氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯及氟化乙烯醚。特別地，該氟聚合物至少包含偏二氟乙烯重覆單位。

【0053】 在一特別實施例中，該氟聚合物係選自於由均聚物及包含至少50重量%之偏二氟乙烯重覆單元的偏二氟乙烯共聚物構成的群組，該共單體係選自於由氯三氟乙烯、六氟丙烯及三氟乙烯構成之群組。特佳之共聚物係偏二氟乙烯與六氟丙烯、六氟丙烯或氯三氟乙烯之共聚物，其包含大約50至大約99重量百分比之偏二氟乙烯，更佳地大約70至大約99重量百分比之偏二氟乙烯。

【0054】 在此使用之用語「PVDF」包含偏二氟乙烯(VDF)均聚物或VDF及至少一其他共聚物之共聚物，其中該偏二氟乙烯具有至少50重量%。

【0055】 在一較佳實施例中，該氟聚合物係聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物或偏二氟乙烯與六氟丙烯之一共聚物。較佳地，該氟聚合物係聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物或偏二氟乙烯與六氟丙烯之一共聚物，其中HFP之量小於或等於50重量%，有利地小於或等於40 wt.%，較佳地小於或等於30 wt.%，更佳地小於或等於20 wt.%，特別地小於或等於10 wt.%，更特別地小於或等於8 wt.%。因此，偏二氟乙烯與六氟丙烯之共聚物包含偏二氟乙烯重覆單位及六氟丙烯重覆單位。

【0056】 較佳地，當該氟聚合物係偏二氟乙烯與六氟丙烯之一共聚物，其中HFP之量小於或等於50重量%，有利地小於或等於40 wt.%，較佳地小於或等於30 wt.%，更佳地小於或等於20 wt.%，特別地小於或等於10 wt.%時，該氟聚

合物具有：

依據ASTM D3418測得之145°C與160°C間，較佳地150°C與160°C間的一熔點；

依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得的10與50 kP間，較佳地15與40 kP間，更佳地20與40 kP間之一熔化黏度。

【0057】 更佳地，當該氟聚合物係偏二氟乙烯與六氟丙烯之一共聚物，其中HFP之量小於或等於50重量%，有利地小於或等於40 wt.%，較佳地小於或等於30 wt.%，更佳地小於或等於20 wt.%，特別地小於或等於10 wt.%時，該氟聚合物具有：

依據ASTM D3418測得之145°C與160°C間，較佳地150°C與160°C間的一熔點；

依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得的10與50 kP間，較佳地15與40 kP間，更佳地20與40 kP間之一熔化黏度；及

依據ASTM D790測得的1000 Mpa與1500 MPa間，較佳地1000與1400 MPa間，更佳地1000 MPa與1300 MPa間之一撓曲模數。

【0058】 在一特定實施例中，該氟聚合物係在偏二氟乙烯之鏈單位中具有之頭接尾缺陷的聚偏二氟乙烯均聚物或偏二氟乙烯與六氟丙烯之一共聚物。該用語「頭接尾缺陷」表示在偏二氟乙烯單位之鏈中之反轉。較佳地，該頭接尾缺陷之程度未超過10%。該頭接尾缺陷之程度係藉由¹⁹F-NMR測得。有利地，該頭接尾缺陷之程度未超過9%，較佳地未超過8%，較佳地未超過7%，特別地未超過6%，特定地未超過5%，更特定地未超過4%。

【0059】 在另一特定實施例中，該氟聚合物係偏二氟乙烯與六氟丙烯之一共聚物，其中HFP之量小於或等於15重量%，有利地小於或等於14 wt.%，較佳地小於或等於13 wt.%，更佳地小於或等於12 wt.%，特別地小於或等於11 wt.%，

更特別地小於或等於10 wt.%，最特別地小於或等於8 wt.%；且其中該六氟丙烯重複單位係沿著該聚偏二氟乙烯主鏈任意地分布。

【0060】 該氟聚合物可更包含具有選自於羧基、環氧基、羰基或羥基之至少一官能基的單體。可加入羧基官能基之單體的例子係選自於由下列構成之群組：磺酸基、異亞磷酸基及羧酸基及其鹽或酸酐的呈游離酸、鹽形式或酸酐形式之不飽和一價酸或不飽和二價酸單體。該等單體係丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯磺酸、乙烯異亞磷酸、伊康酸、順丁烯二酸及該等化合物之鹽。可加入環氧官能基之單體的例子係烯丙基環氧丙基醚、甲基烯丙基環氧丙基醚、丁烯酸環氧丙基醚及乙酸環氧丙基醚。可加入羰基官能基之單體的例子係碳酸仲乙酯。可加入羥基官能基之單體的例子係丙烯酸羥乙酯及丙烯酸羥丙酯。

【0061】 該等官能化單體可使用以總單體為基礎係0.01至15重量百分比的一量。較佳地，它們使用以總單體為基礎係0.05至5重量百分比的一量，且更佳地以總單體為基礎係0.05至1.5重量百分比的一量。

【0062】 該等官能化單體主要係透過包括懸浮、乳化及微乳化系統之非均相聚合反應產生。通常，這些反應各需要在一適當反應介質中之至少一酸官能化單體或其鹽、至少一氟單體及一自由基起始劑。此外，含鹵素單體之乳化聚合通常需要可在該聚合反應期間乳化反應物及反應產物之一界面活性劑。

【0063】 依據一實施例，在本發明中使用之氟聚合物係在缺少一氟化界面活性劑之情形下藉由一乳化聚合製程製備。

【0064】 在某些變化例中，可使用類似在文獻WO 2012/030784中揭露之製程的一製程來製備在本發明中使用之官能化氟聚合物。用於聚合之溫度可由20變化至130°C。用於聚合之壓力可由280變化至20,000 kPa。

【0065】 將較佳係去離子水之水、一或多個官能化單體及至少一氟單體注入配備有一攪拌器及熱控制裝置之一加壓聚合反應器。該混合物可選擇地包含

一界面活性劑、一緩衝劑、一防污劑或用於調整聚合產物之分子量的一鏈轉移劑中之一或多者。在加入該單體或該等單體前，宜由該反應器移除空氣以便獲得用於該聚合反應之一無氧環境。該等聚合成分組合之順序可改變，但通常較佳的是在開始聚合該氟單體前該官能化單體的至少一部份存在該含水反應介質中。在該反應期間可供給額外量之官能化單體至該反應器。

【0066】 在一實施例中，將水、起始劑、官能化單體及任選之界面活性劑、防污劑、鏈轉移劑及/或緩衝劑注入該反應器，且將該反應器加熱至期望之反應溫度。接著較佳地用提供一實質固定壓力之一速率將該(等)氟單體供給至該反應器中。或者，可將該氟單體、官能化單體及起始劑與一或多個該等任選配料一起供給至該反應器。當期望重量之單體供給至該反應器時，停止該單體供給。選擇地添加額外自由基起始劑，且容許該反應反應超出一適當時間量。該反應器壓力隨著該反應器內之單體消耗而降低。

【0067】 該聚合反應完成時，使該反應器成為室溫且將殘留未反應單體排出至大氣壓。接著由該反應器回收包含該氟聚合物之含水反應介質成為一乳膠。該乳膠係由該等反應成分，即水、界面活性劑、起始劑(及/或該起始劑之分解產物)及官能化氟聚合物固體之一穩定混合物。該乳膠可包含大約10至50重量百分比，較佳地20至40重量%之聚合物固體。該乳膠中之聚合物係呈具有大約30 nm至大約800 nm之一粒徑範圍的小顆粒形式。

【0068】 聚合後，攪拌、濃縮及乾燥該氟聚合物。

【0069】 處理如此製得之氟聚合物以形成一粉末。該氟聚合物粉末可藉由不同製程製得。該粉末可藉由一乳化或懸浮合成製程並藉由乾燥、藉由噴霧乾燥或藉由冷凍乾燥直接地製得。該粉末亦可藉由例如冷凍粉碎之研磨技術製得，其中在研磨前藉由例如液態氮使該氟聚合物之溫度成為小於室溫之一溫度。

【0070】 在一較佳實施例中，該氟聚合物係具有一粒徑分布之一粉末，該粒徑分布具有小於20 μm ，較佳地小於15 μm 且更佳地小於10 μm 之一Dv50。該粉末製造步驟結束時，即該聚合及該乾燥步驟後，在該Dv50大於10 μm 之情形下可藉由選擇或篩選方法及/或藉由研磨調整該粒徑及使其最佳化。在此所述之粒徑分布通常係當透過一乳化製程製備該氟聚合物時獲得。

【0071】 在另一較佳實施例中，該氟聚合物係透過一懸浮製程製備。

【0072】 在本發明之一第二態樣中，提供一經乾式塗覆之電極。該經乾式塗覆之電極包含依據本發明之不可纖維化黏合劑、一導電劑及一乾活性材料。

【0073】 在一較佳實施例中，該經乾式塗覆之電極具有以下質量組成：

a.50%至99.9%，較佳地50%至99%之活性材料，

b.25%至0%，較佳地25%至0.5%之導電劑，

c.25%至0.05%，較佳地25%至0.5%之不可纖維化黏合劑，

d.0%至5%之至少一添加劑，其選自於由下列構成之群組：塑化劑、離子液體、用於導電添加劑之分散劑及流動助劑；

全部這些百分比之和係100%。

【0074】 該經乾式塗覆之電極中之導電劑包含可增加導電性之一或多個材料。某些例子包括如乙炔黑、科琴(Ketjen)黑之碳黑；如奈米碳管、奈米碳纖維、蒸氣成長碳纖維之碳纖維；如SUS粉末及鋁粉末之金屬粉末。

【0075】 該等活性材料係可儲存或釋放鋰離子之材料。

【0076】 在一較佳實施例中，該電極係一負電極。詳而言之，對一負電極而言，該活性材料係選自於由下列構成之群組：鋰合金、一金屬氧化物、如石墨或硬碳之一碳材料、矽、一矽合金及 $\text{Li}_4\text{TiO}_{12}$ 。該負電極活性材料之形狀沒有特別限制，但宜係微粒。

【0077】 在另一較佳實施例中，該電極係一正電極。較佳地，對一正電極

而言，該活性材料係選自於由下列構成之群組： 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 表示等於或大於0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 LiMn 尖晶石，其中 M 表示選自於 Al 、 Mg 、 Co 、 Fe 、 Ni 及 Zn 之至少一金屬， x 及 y 獨立地表示0至2間之一實數；鈦酸鋰 Li_xTiO_y 且 x 及 y 獨立地表示0至2間之一實數；及具有由 LiMPO_4 表示之一組成的鋰金屬磷酸鹽， M 表示 Fe 、 Mn 、 Co 或 Ni 。

【0078】此外，可塗覆各上述材料之表面。該塗覆材料沒有特別限制，只要它具有鋰離子導電性且包含可在該活性材料之表面上維持一塗層形式之一材料即可。該塗覆材料之例子包括 LiNbO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及 Li_3PO_4 。

【0079】該正電極活性材料之形狀沒有特別限制，但宜係微粒。

【0080】本發明亦有關於用於製備該經乾式塗覆之電極的一製程，該製程包含在該不可纖維化黏合劑之熔點以下 20°C 到該不可纖維化黏合劑之熔點以上 50°C 之一溫度範圍內實施的一熱機械處理步驟。

【0081】用於製備該經乾式塗覆之電極的該製程包含以下步驟：

以粉末形式混合該活性材料、本發明之不可纖維化黏合劑及導電劑以製備一電極配方；

藉由一無溶劑製程將該電極配方沈積在一基材上以獲得一 Li 離子電池電極；及

藉由在該不可纖維化黏合劑之熔點以下 20°C 到該不可纖維化黏合劑之熔點以上 50°C 之一溫度範圍內實施的一熱機械處理固化該電極。

【0082】該等配料(該活性材料、該黏合劑、該導電劑及任選之添加劑)係以粉末形式混合以製備該電極配方。

用於製備該經乾式塗覆之電極的該製程包含以下步驟：

使用提供可藉由一「無溶劑」製程施加至一金屬基材之一電極配方之一製程如上所述地以粉末形式混合該活性材料、本發明之不可纖維化黏合劑及該導電劑；

藉由一無溶劑製程將該電極配方沈積在一基材上以獲得一Li離子電池電極；及

藉由在該不可纖維化黏合劑之熔點以下20°C到該不可纖維化黏合劑之熔點以上50°C的一溫度範圍內實施的一熱機械處理固化該電極。

【0083】 一「無溶劑」製程係在該沈積步驟後不需要一殘留溶劑蒸發步驟的製程。

【0084】 一熱機械處理表示在機械壓力下施加該聚合物之熔點以下20°C到該聚合物之熔點以上50°C的一溫度。該熱機械處理期間施加之壓力通常小於1 kN/mm，較佳地小於0.75 kN/mm，更佳地小於0.5 kN/mm。該熱機械處理可藉由例如具有可加熱輥之一壓延機或亦可被加熱之一板-板壓機來達成。

【0085】 依據一實施例，在該粉末混合步驟後，藉由一無溶劑噴塗製程、藉由在該金屬基材上沈積該配方、藉由一氣動噴塗製程、藉由滴入一流體化粉末床、藉由噴灑、藉由靜電網版印刷、藉由用旋轉刷沈積、藉由用配量旋轉輥、藉由壓延來製成該電極。

【0086】 依據一實施例，在該粉末混合步驟後，藉由一無溶劑製程在二步驟中製成該電極。一第一步驟包含藉由如擠壓、壓延或熱壓之一熱機械製程由該預混合配方製造一獨立薄膜。在一第二步驟中，藉由如壓延或熱壓之結合溫度及壓力的一製程將該獨立薄膜積層在該金屬基材上。

【0087】 導電劑相對該活性材料之質量比率宜係0至10%，更佳地係0至7%。

【0088】 黏合劑相對該活性材料之質量比率宜係0.1至10%，更佳地係0.5至

7%。

【0089】 依據一實施例，該等電極成分依據習知方法全部同時混合，產生一電極配方。

【0090】 在一實施例中，藉由靜電網版印刷施加該電極配方至一基材。基材之某些例子係集電器，例如金屬箔及金屬網、聚合物薄膜、或一固態電池之固體電解質層。

【0091】 一電極之較佳厚度係0.1 μm 至1000 μm ，較佳地係0.1 μm 至300 μm 。

【0092】 在本發明之一第三態樣中，提供一Li離子電池。較佳地，該Li離子電池包含一正電極、一負電極及一分隔件，其中至少一電極係依據本發明之一經乾式塗覆之電極。

例子

【0093】 以下例子說明本發明且未限制它。

材料：

【0094】 PVDF1：具有165至172 $^{\circ}\text{C}$ 之一熔點、4至8 kP之一熔化黏度及1655至2310 MPa之一撓曲模數的偏二氟乙烯之均聚物。

【0095】 PVDF2：具有頭接尾缺陷(5.5%缺陷)且具有161 $^{\circ}\text{C}$ 之一熔點、23.5至29.5 kP之一熔化黏度及1380至1790 MPa之一撓曲模數的偏二氟乙烯之均聚物。

【0096】 PVDF3：偏二氟乙烯與六氟丙烯(大約5重量%之HFP)之共聚物，其具有有大約1重量%之一官能基的丙烯酸部分且特徵為151至157 $^{\circ}\text{C}$ 之一熔點、34至38 kP之一熔化黏度及1030 MPa之一撓曲模數。

【0097】 PVDF4：偏二氟乙烯與六氟丙烯(任意地分布的大約5重量%之HFP)之共聚物，其特徵為155至160 $^{\circ}\text{C}$ 之一熔點、23至27 kP之一熔化黏度及1034至1241 MPa之一撓曲模數。

【0098】 PVDF5：偏二氟乙烯與六氟丙烯(大約12重量%之HFP)之共聚物，其特徵為140至143°C之一熔點、12至20 kPa之一融化黏度及620至827 MPa之一撓曲模數。

【0099】 PVDF6：偏二氟乙烯與六氟丙烯(大約18重量%之HFP)之共聚物，其特徵為117至125°C之一熔點、5至16 kPa之一融化黏度及192至276 MPa之一撓曲模數。

電極配方

【0100】 使用上述各PVDF製備一負電極。將158-C(石墨，BTR)及黏合劑添加至具有蓋之一125 ml塑膠瓶中。158-C與黏合劑之重量比率係98.5/1.5。將銦珠粒添加至該容器中。藉由ARE-310(Thinky)用2000 rpm混合該粉末30秒。將該混合粉末夾在二銅箔之間。在一輥壓機(SA-602，TESTER SANGYO公司(股))中在160°C，用10 kN負載及0.5 m/分速度加壓該銅箔及粉末。將該等製備之電極彎曲成一U形且若未產生破裂或斷裂則視為OK並且若發現破裂或斷裂則視為不OK(簡稱為「NOK」)。測試之各黏合劑的性質及結果顯示在表1中。

表1

黏合劑名稱	熔點	融化黏度	撓曲模數	彎曲結果
PVDF 1	168°C	6 kPa	1982 MPa	OK
PVDF 2	161°C	26.5 kPa	1585 MPa	OK
PVDF 3	154°C	36 kPa	1030 MPa	OK
PVDF 4	157°C	25 kPa	1137 MPa	OK
PVDF 5	142°C	16 kPa	723 MPa	NOK
PVDF 6	121°C	10 kPa	234 MPa	NOK

熔點依據ASTM D3418測得/融化黏度依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得/撓曲模數依據ASTM D790測得

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種用於經乾式塗覆之電極的不可纖維化黏合劑，該黏合劑係由一氟聚合物構成，該氟聚合物具有依據ASTM D3418測得之145°C與200°C間的一熔點及依據ASTM D3835在230°C及用100 s⁻¹之一剪切速率測得的小於50 kP之一熔化黏度。

【請求項2】 如請求項1之黏合劑，其中該氟聚合物具有依據ASTM D790測得的大於1000 MPa之一撓曲模數。

【請求項3】 如請求項1或2之黏合劑，其中該氟聚合物包含選自於由下列構成之群組的至少一氟單體：偏二氟乙烯、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、氟化烯丙醚及氟化1,3-二氧呢。

【請求項4】 如請求項1至3中任一項之黏合劑，其中該氟聚合物係選自於由均聚物及包含至少50重量%之偏二氟乙烯重覆單位的偏二氟乙烯共聚物構成的群組，共單體係選自於由氯三氟乙烯、六氟丙烯及三氟乙烯構成之群組。

【請求項5】 如請求項1至4中任一項之黏合劑，其中該氟聚合物係聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物或偏二氟乙烯與六氟丙烯之一共聚物。

【請求項6】 如請求項1至5中任一項之黏合劑，其中該氟聚合物係在偏二氟乙烯單位之鏈中具有頭接尾缺陷的一聚偏二氟乙烯均聚物，且該等頭接尾缺陷之程度未超過10%。

【請求項7】 如請求項1至5中任一項之黏合劑，其中該氟聚合物包含官能化單體，該等官能化單體之量以總單體為基礎係0.01至15重量百分比，較佳地以總單體為基礎係0.05至5重量百分比且更佳地以總單體為基礎係0.05至1.5重量百分比。

【請求項8】 如請求項6之黏合劑，其中具有至少一官能基之該等功能化單

體係選自於：丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯磺酸、乙烯異亞磷酸、伊康酸、順丁烯二酸及該等化合物之鹽；烯丙基環氧丙基醚、甲基烯丙基環氧丙基醚、丁烯酸環氧丙基醚、及乙酸環氧丙基醚；碳酸伸乙酯；丙烯酸羥乙酯及丙烯酸羥丙酯。

【請求項9】 如請求項1至8中任一項之黏合劑，其中該氟聚合物係藉由乳化聚合或懸浮聚合產生。

【請求項10】 如請求項1至9中任一項之黏合劑，其中該氟聚合物係具有一粒徑分布之一粉末，該粒徑分布具有藉由雷射粒度測定法測得的小於20 μm ，較佳地小於15 μm ，特別地小於10 μm 之一Dv50。

【請求項11】 一種經乾式塗覆之電極，其包含如請求項1至10中任一項之不可纖維化黏合劑、一乾活性材料及任選之一導電劑。

【請求項12】 如請求項11之經乾式塗覆之電極，其具有以下質量組成：

a.50%至99.9%，較佳地50%至99%之活性材料，

b.25%至0%，較佳地25%至0.5%之導電劑，

c.25%至0.05%，較佳地25%至0.5%之不可纖維化黏合劑，

d.0%至5%之至少一添加劑，其選自於由：塑化劑、離子液體、用於導電添加劑之分散劑及流動助劑；

全部這些百分比之和係100%。

【請求項13】 如請求項11或12之經乾式塗覆之電極，其中該等導電劑包含下列一或多個材料，該一或多個材料係來自：如乙炔黑、科琴(Ketjen)黑之碳黑；如奈米碳管、奈米碳纖維、蒸氣成長碳纖維之碳纖維；如SUS粉末及鋁粉末之金屬粉末。

【請求項14】 如請求項11至13中任一項之經乾式塗覆之電極，其中對一正電極而言該活性材料係選自於由下列構成之群組： 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表示等於或大於0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 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 表示之一組成之一不同元素取代 LiMn 尖晶石，其中 M 表示選自於 Al 、 Mg 、 Co 、 Fe 、 Ni 及 Zn 之至少一金屬， x 及 y 獨立地表示 0 至 2 間之一實數；鈦酸鋰 Li_xTiO_y 且 x 及 y 獨立地表示 0 至 2 間之一實數；及具有由 LiMPO_4 表示之一組成的鋰金屬磷酸鹽， M 表示 Fe 、 Mn 、 Co 或 Ni 。

【請求項15】如請求項11至13中任一項之經乾式塗覆之電極，其中對一負電極而言該活性材料係選自於由下列構成之群組：鋰合金、一金屬氧化物、如石墨或硬碳之一碳材料、矽、一矽合金及 $\text{Li}_4\text{TiO}_{12}$ 。

【請求項16】一種用於製備如請求項11至15中任一項之經乾式塗覆之電極的製程，該製程包含在該不可纖維化黏合劑之熔點以下 20°C 到該不可纖維化黏合劑之熔點以上 50°C 之一溫度範圍內實施的一熱機械處理步驟。

【請求項17】一種 Li 離子電池，其包含一正電極、一負電極及一分隔件，其中至少一電極係如請求項11至15中任一項之經乾式塗覆之電極。