



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113889658 B

(45) 授权公告日 2025. 01. 07

(21) 申请号 202111172267.5

(22) 申请日 2015.06.03

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113889658 A

(43) 申请公布日 2022.01.04

(30) 优先权数据
62/007,055 2014.06.03 US

(62) 分案原申请数据
201580029238.X 2015.06.03

(73) 专利权人 阿科玛股份有限公司
地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 R·阿明-萨纳伊 J·波曼特
何文胜

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

专利代理师 乐洪咏 沙永生

(51) Int.Cl.
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01)

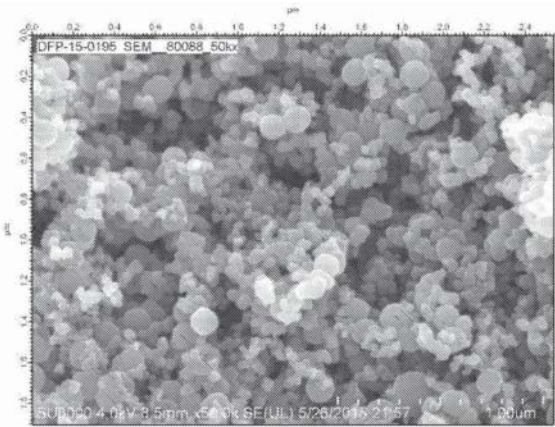
(56) 对比文件
CN 1449068 A, 2003.10.15
CN 102449812 A, 2012.05.09

审查员 付花荣

权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称
不含溶剂的电极的制造

(57) 摘要
本发明涉及通过以下方式形成的一种电极：
将干活性粉末状形成电极用材料与水性粘合剂
分散体共混，并且将该湿的粘合剂/干活性粉末
状形成电极用材料共混物随后粘附到导电基片
上，从而产生电极。该水性粘合剂优选是氟聚合
物，并且更优选聚偏二氟乙烯 (PVDF)。该混杂方
法提供湿法的良好分散和小粒径，以及干法的能
量节约和减少的环境影响。所产生的电极在能量
储存装置中是有用的。



1. 一种用于形成能量储存装置的方法,该方法包括以下步骤:
 - a) 形成水性粘合剂分散体组合物,该组合物具有一种或多种聚合物的离散颗粒,该组合物具有按重量计10至60百分比的固体水平,其中所述水性粘合剂分散体组合物不包含导电碳;
 - b) 通过将所述水性粘合剂分散体喷涂到一种或多种类型的干活性粉末状形成电极用材料中来将所述水性粘合剂分散体加入到所述干活性粉末状形成电极用材料中以便形成均匀的潮湿共混物,
 - c) 干燥所述粘合剂和干活性粉末状形成电极用材料的均匀的潮湿共混物,并且
 - d) 将所述均匀的共混物施用到导电基片的至少一个表面上以形成电极。
2. 如权利要求1所述的方法,其中所述粘合剂选自下组,该组由以下各项组成:氟聚合物、SBR、乙烯乙酸乙烯酯(EVA)、丙烯酸聚合物、聚氨酯、苯乙烯聚合物、聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯和热塑性聚氨酯(TPU)。
3. 如权利要求2所述的方法,其中所述粘合剂包含氟聚合物。
4. 如权利要求3所述的方法,其中所述氟聚合物包含至少50重量百分比的聚偏二氟乙烯均聚物或共聚物。
5. 如权利要求3所述的方法,其中所述氟聚合物是包含从5至30重量百分比的六氟丙烯以及70至95重量百分比的偏二氟乙烯单体单元的共聚物。
6. 如权利要求3所述的方法,其中该氟聚合物具有根据ASTM方法D-3835在450°F和100秒⁻¹下测量的大于5千泊的熔体粘度。
7. 如权利要求3所述的方法,其中该氟聚合物具有根据ASTM方法D-3835在450°F和100秒⁻¹下测量的大于15千泊的熔体粘度。
8. 如权利要求1所述的方法,其中所述水性粘合剂分散体组合物包含该聚合物粘合剂和一种或多种选自下组的添加剂,该组由以下各项组成:表面活性剂、抗沉降剂、润湿剂、增稠剂、流变改性剂、短效的助黏附剂、填充剂、消泡剂、pH缓冲剂。
9. 如权利要求1所述的方法,其中所述干活性粉末状形成电极用材料选自下组,该组由以下各项组成:锂和过渡金属的氧化物、硫化物或氢氧化物;含碳材料;和纳米钛酸盐。
10. 如权利要求1所述的方法,进一步包括使用所述电极形成能量储存装置的步骤。
11. 如权利要求1所述的方法,其中所述水性粘合剂分散体组合物由该聚合物粘合剂和一种或多种选自下组的添加剂组成,该组由以下各项组成:表面活性剂、抗沉降剂、润湿剂、增稠剂、流变改性剂、短效的助黏附剂、填充剂、消泡剂、pH缓冲剂。
12. 一种通过如权利要求1所述的方法形成的电极。

不含溶剂的电极的制造

[0001] 分案申请说明

[0002] 本申请系申请日为2015年6月3日、国际申请号为PCT/US2015/033881、进入中国国家阶段后的国家申请号为201580029238.X、题为“不含溶剂的电极的制造”的发明专利申请的分案申请。

发明领域

[0003] 本发明涉及通过以下方式形成的一种电极：将干活性粉末状形成电极用材料与水性粘合剂分散体共混，并且将该湿的粘合剂/干活性粉末状形成电极用材料共混物随后粘附到导电基片上，从而产生电极。该水性粘合剂优选是氟聚合物，并且更优选聚偏二氟乙烯(PVDF)。该混杂方法提供湿法的良好分散和小粒径，以及干法的能量节约和减少的环境影响。所产生的电极在能量储存装置中是有用的。

发明背景

[0004] 电极在能量储存装置中使用，这些能量储存装置包括但不限于，电池、电容器、超级电容器、非水性类型的二次电池等等。

[0005] 目前，存在用于生产电极的两种主要手段：“湿”法和“干”法。在湿法中，将呈溶剂溶液或分散体形式的聚合物粘合剂与一种或多种活性粉末状形成电极用材料共混以形成浆料分散体或糊剂。然后将该分散体或糊剂施用到导电基片的一个或两个表面上，并且干燥以形成有粘性的复合电极层。然后可以将该电极层压延。这种方法在US 5,776,637和US 6,200,703中示出，其中将氟聚合物粘合剂溶解于NMP中。溶剂溶液的改进是如在US 2010/0304270和US 2012/0015246中描述的使用水性氟聚合物分散体作为粘合剂。有利地，在该水性分散体方法中，该聚合物粘合剂保持为小的离散的颗粒-并且那些颗粒仅在离散点处粘合活性电极材料-产生了活性电极颗粒的相互连结性，而非作为由聚合物溶液在活性颗粒上形成的涂层。因为大多数活性电极材料没有被粘合剂覆盖，存在较少的绝缘作用、较少的热累积、和较好的导电性。此外，水性粘合剂提供超过有机溶剂的环境效益，并且可以使用更少的粘合剂因为干活性粉末状形成电极用材料本质上是点焊的，而不是完全涂覆的。

[0006] 用于形成电极的第二种方法是通过干法。在干法中，将干聚合物粉末与干活性粉末状形成电极用材料干共混-经常在其中混合物被原纤化的高剪切下-并且将该干共混物形成为粘附到导电基片上的薄膜，或者将该干共混物直接施用到并且通过诸如压延的手段压制到该导电基片上。在US 7,791,860、US 7,791,861、US 8,072,734、US 8,591,601、和US 2011/0165318中描述了干电极方法。

[0007] 湿法的问题是必须蒸发大量的溶剂-这具有消极的环境影响，并且还需要许多能量来去除。

[0008] 干法的问题是粘合剂聚合物的干颗粒倾向于在干燥过程期间或在储存期间附聚，特别是如果这些粘合剂颗粒是软的。附聚的聚合物粘合剂颗粒难以遍及共混物均匀分布。当希望低量的粘合剂来最大化性能并且还最小化成本时，这尤其是个问题。

[0009] 存在希望获得如在水性分散体涂覆方法中发现的聚合物粘合剂的小的粒径和良好的分布,但具有如在干法中发现的干燥的减少的能量消耗以及很少或没有环境上不希望的溶剂废物的优势。

[0010] 出人意料地,现在已经发现,混杂方法可以提供超过湿法和干法二者的优势,产生所形成的电极的协同的积极特性。在混杂方法中,将粘合剂的水性分散体加入到干活性形成电极用材料中,发生小的、离散的氟聚合物粘合剂颗粒的良好分布,并且与该分散体一起加入的水易于用在电极形成方法期间施用的热去除。有利地,该分散体是更均匀的,并且所分散的聚合物颗粒不附聚,提供这两种方法中最好的。

[0011] 其他优势包括:更低的制造成本、能量节约、以及粘合剂的更好的分散,这些可以进而减少粘合剂的使用。

发明概述

[0012] 本发明涉及一种用于形成能量储存装置的方法,该方法包括以下步骤

[0013] a) 形成水性粘合剂分散体;

[0014] b) 将所述粘合剂分散体加入到干活性粉末状形成电极用材料中以便形成均匀的共混物,并且

[0015] c) 将所述均匀的共混物施用到导电基片的至少一个表面上以形成电极。

[0016] 本发明进一步涉及通过该方法形成的电极,该电极具有均匀的粘合剂颗粒分布,并且具有干活性粉末状形成电极用材料的相互连结性。

附图简要说明

[0017] 图1是实例1的SEM。

[0018] 图2是实例2的SEM。

[0019] 图3a和3b是对比实例1的SEM

[0020] 图4是实例6的SEM。

[0021] 图5是对比实例2的SEM。

[0022] 图6是对比实例3的SEM。

[0023] 发明的详细说明

[0024] 将在本申请中列出的全部参考文献通过引用结合在此。除非另外指明,在组合物中的全部百分比是重量百分比;并且除非另外说明,全部分子量作为重均分子量给出。

[0025] 聚合物分散体粘合剂

[0026] 在本发明中作为粘合剂有用的聚合物分散体可以是一种或多种聚合物的离散的颗粒、优选热塑性聚合物颗粒的水性分散体。有用的聚合物包括,但不限于氟聚合物、SBR、乙烯乙酸乙烯酯(EVA)、丙烯酸聚合物、聚氨酯、苯乙烯聚合物、聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯和热塑性聚氨酯(TPU)。

[0027] 优选地,该粘合剂是氟聚合物。有用的氟聚合物是具有按重量计大于50重量百分比的含氟单体单元、优选超过65重量百分比、更优选大于75重量百分比并且最优选大于90重量百分比的一种或多种含氟单体的热塑性均聚物和共聚物。用于形成氟聚合物的有用的含氟单体包括但不限于:偏二氟乙烯(VDF或VF₂),四氟乙烯(TFE),三氟乙烯(TrFE),氯三氟

乙烯 (CTFE), 六氟丙烯 (HEP), 氟乙烯 (VF), 六氟异丁烯 (HFIB), 全氟丁基乙烯 (PFBE), 五氟丙烯, 3,3,3-三氟-1-丙烯, 2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙烯, 氟化的乙烯基醚, 包括全氟甲基醚 (PMVE)、全氟乙基乙烯基醚 (PEVE)、全氟丙基乙烯基醚 (PPVE)、全氟丁基乙烯基醚 (PBVE)、更长链的全氟化的乙烯基醚, 氟化的间二氧杂环戊烯, C_4 和更高级的部分或全氟化的 α -烯烃, C_3 和更高级的部分或全氟化的环烯烃, 以及其组合。

[0028] 尤其优选的氟聚合物是聚偏二氟乙烯 (PVDF) 均聚物和共聚物, 以及聚四氟乙烯 (PTFE) 均聚物和共聚物。虽然本发明适用于所有的热塑性聚合物, 但是特别是所有的氟聚合物和共聚物, 偏二氟乙烯聚合物将用来说明本发明, 并且是优选的聚合物。

[0029] 在一个实施例中, 由于偏二氟乙烯共聚物的更低的结晶度 (或没有结晶度) 其是优选的, 使其比半晶质的 PVDF 均聚物更柔性。粘合剂的柔性提供了可以更好地经受制造方法的更柔性的电极以及增加的穿拉强度和更好的粘附特性的优势。此类共聚物包括包含至少 50 摩尔百分比、优选至少 75 摩尔%、更优选至少 80 摩尔%、并且甚至更优选至少 85 摩尔% 的与一种或多种选自下组的共聚单体共聚的偏二氟乙烯的那些, 该组由以下各项组成: 四氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯、氟乙烯、五氟丙烯、四氟丙烯、三氟丙烯、全氟甲基乙烯基醚、全氟丙基乙烯基醚、以及容易与偏二氟乙烯共聚的任何其他的单体。

[0030] 在一个实施例中, 该偏二氟乙烯聚合物中存在按重量计最高达 30%、优选最高达 25%、并且更优选最高达 15% 的六氟丙烯 (HFP) 单元以及按重量计 70% 或更大、优选 75% 或更大、更优选 85% 或更大或者更多的 VDF 单元。所希望的是这些 HFP 单元尽可能均匀地分布以便提供具有在最终使用环境中的优异的尺寸稳定性的 PVDF-HFP 共聚物。

[0031] 用于在电极组合物中使用的 PVDF 优选具有高分子量。通过高分子量, 如在此使用意思是 PVDF 具有根据 ASTM 方法 D-3835 在 450°F 和 100 秒⁻¹ 下测得的大于 1.0 千泊、优选大于 5 千泊、更优选大于 10 千泊、并且最优选大于 15 千泊的熔体粘度。

[0032] 在本发明中使用的 PVDF 总体上是通过在本领域内已知的手段, 使用水性自由基乳液聚合制备的- 尽管也可以使用悬浮聚合、溶液聚合以及超临界 CO₂ 聚合方法。在通常的乳液聚合方法中, 在反应器中装入去离子水、在聚合过程中能够乳化反应物块的水溶性表面活性剂以及任选的石蜡防污剂。将该混合物搅拌并且除氧。然后将预定量的链转移剂, CTA, 引入该反应器中, 将反应器的温度升至所希望的水平并且将偏二氟乙烯 (以及可能地一种或多种共聚单体) 进料到该反应器中。一旦引入偏二氟乙烯的首次加料并且反应器中的压力已经达到希望的水平, 则引入引发剂乳液或溶液以开始聚合反应。该反应的温度可以根据使用的引发剂的特征而改变并且本领域的普通技术人员将知道怎样做这些。典型地温度将是约 30°C 至 150°C, 优选地从约 60°C 至 120°C。一旦在反应器中已经达到所希望的聚合物的量, 将停止该单体进料, 但任选地继续引发剂进料以消耗残余单体。将残余气体 (包含未反应的单体) 排出并且从该反应器中回收胶乳。

[0033] 在聚合反应中使用的表面活性剂可以是在本领域内已知的在 PVDF 乳液聚合中是有用的任何表面活性剂, 该表面活性剂包括全氟化的、部分氟化的、以及未氟化的表面活性剂。优选地, 本发明的 PVDF 乳液是无含氟表面活性剂的, 其中在该聚合反应的任何部分中均未使用含氟表面活性剂。在该 PVDF 聚合反应中有用的未氟化的表面活性剂可以在性质上是离子的以及非离子的两者, 包括但不限于: 3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙烷磺酸盐、聚乙烯膦酸、聚丙烯酸、聚乙烯磺酸、以及其盐、聚乙二醇和/或聚丙二醇以及其嵌段共聚物、烷基膦

酸盐以及基于硅氧烷的表面活性剂。

[0034] PVDF聚合反应产生一种胶乳,该胶乳总体上具有按重量计10至60百分比、优选10至50百分比的固体水平,并且具有小于500nm、优选小于400nm、并且更优选小于300nm的重均粒径。该重均粒径总体上是至少20nm并且优选至少50nm。还可以加入额外的助黏附剂以改进粘合特征并且提供不可逆的连结性。可以将少量的一种或多种其他的水混溶性溶剂(如乙二醇)混入该PVDF胶乳中以改进冻融稳定性。

[0035] 干活性粉末状形成电极用材料

[0036] 将水性粘合剂分散体作为水性粘合剂分散体组合物的一部分加入到一种或多种类型的干活性粉末状形成电极用材料中。这些干活性粉末状形成电极用材料的性质取决于该组合物是否将被用于形成正电极或者负电极。在正电极的情况下,活性电极材料可以是锂和过渡金属(包括但不限于钴、锰、铝、钛、或镍,以及磷酸铁、磷酸锰)的氧化物、硫化物或氢氧化物。还考虑了锂的复盐以及三聚盐。优选的正电极材料包括,但不限于 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_2 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_m$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_m$,其中 $x+y+z=1$ 并且 m 是代表氧化物中的氧原子数目的整数以便提供电子平衡的分子;以及锂-金属氧化物,如锂钴氧化物、磷酸铁锂、磷酸锰锂、锂-镍氧化物、和锂-锰氧化物。

[0037] 在负电极的情况下,活性材料总体上是含碳材料、纳米钛酸盐、或能够掺杂有锂离子的其他基体。有用的含碳材料包括但不限于:石墨、人造石墨、碳、碳黑、活性碳、乙炔黑、酚醛树脂、沥青、焦油等。在本发明中还可以使用碳纤维。

[0038] PVDF固体与干活性粉末状形成电极用材料的比率是从0.5-25重量份的PVDF固体比75至99.5重量份的粉末状电极材料,优选从0.5-15重量份的PVDF固体比85至99.5重量份的粉末状电极材料,更优选从1-10重量份的PVDF固体比90至99重量份的粉末状电极材料,并且在一个实施例中从2-8重量份的PVDF固体比92至98重量份的粉末状电极材料。如果使用了更少的PVDF,则不可以达到完全的相互连结性,而如果使用了更多的PVDF,则存在导电性的降低,并且还有组合物占据体积并且增加重量-而该组合物的一个用途是用于非常小且轻的电池。

[0039] 水性聚合物粘合剂组合物

[0040] 本发明的水性氟聚合物粘合剂分散体可以任选地与一种或多种添加剂结合以便在加入到干活性粉末状形成电极用材料之前形成水性氟聚合物粘合剂分散体组合物。这些任选的添加剂包括,但不限于,表面活性剂、抗沉降剂、润湿剂、增稠剂、流变改性剂、短效的助黏附剂、填充剂、消泡剂、pH缓冲剂、以及在满足希望的电极要求的同时典型地在水基制品中使用的其他助剂。

[0041] 表面活性剂/抗沉降剂

[0042] 本发明的氟聚合物分散体组合物含有每100份的水0至10份、优选从0.1至10份、并且更优选0.5至5份的一种或多种抗沉降剂和/或表面活性剂。在一个实施例中,抗沉降剂或表面活性剂的水平是每100份的水从2.7至10份。将这些抗沉降剂或表面活性剂加入到PVDF分散体后聚合反应中,以总体上改进存储稳定性,并且在浆料制备过程中提供附加的稳定性。同样在该聚合方法过程中,在本发明中使用的表面活性剂/抗沉降剂可以在聚合之前全部提前加入,在聚合过程中连续进料,在聚合之前部分进料并且然后在聚合过程中进料、或者在聚合开始并进行一段时间之后进料。

[0043] 有用的抗沉降剂包括但不限于：离子物质，如烷基硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐、膦酸盐的盐类（如，月桂基硫酸钠以及月桂基硫酸铵）和部分氟化的烷基硫酸盐、羧酸盐、磷酸盐、膦酸盐的盐类（如，由杜邦公司（DuPont）在CAPSTONE商标下出售的那些），以及非离子型表面活性剂如TRITON X系列（来自陶氏公司（Dow））以及PLURONIC系列（来自巴斯夫公司（BASF））。在一个实施例中，仅使用阴离子表面活性剂。优选的是在组合物中不存在氟化的表面活性剂，其是来自聚合方法、或者在形成或浓缩水性分散体的附加的后聚合反应的剩余的表面活性剂。

[0044] 湿润剂

[0045] 本发明的氟聚合物组合物任选地含有每100份的水0至5份，优选从0至3份的一种或多种湿润剂。表面活性剂能够起湿润剂的作用，但是湿润剂还可以包括非表面活性剂。在一些实施例中，该湿润剂可以是有机溶剂。已经发现，任选的湿润剂的存在允许一种或多种粉末状电极材料到偏二氟乙烯聚合物的水性分散体中的均匀分散。一些电极材料，如含碳材料在没有使用湿润剂的情况下不会分散在水性分散体中。有用的湿润剂包括但不限于离子型以及非离子型表面活性剂，如TRITON系列（来自陶氏公司）和PLURONIC系列（来自巴斯夫公司），以及与水性分散体相容的有机液体，包括但不限于NMP、DMSO、以及丙酮。

[0046] 增稠剂/流变改性剂

[0047] 本发明的氟聚合物组合物可以含有每100份的水0至10份、优选从0至5份的一种或多种增稠剂或流变改性剂。将水溶性增稠剂或流变改性剂加入以上的分散体中防止或减慢粉末状电极材料的沉降，同时提供了对于流延过程的适当的浆料粘度。有用的增稠剂包括但不限于ACRYSOL系列（来自陶氏化学公司（Dow Chemical））；部分中和的聚（丙烯酸）或聚（甲基丙烯酸），如来自路博润公司（Lubrizol）的CARBOPOL；以及羧基化的烷基纤维素，如羧基化的甲基纤维素（CMC）。配制品pH的调节能够改进一些增稠剂的效果。除有机流变改性剂之外，还可以单独或结合使用无机流变改性剂。有用的无机流变改性剂包括但不限于无机流变改性剂，包括但不限于：天然粘土如蒙脱土以及膨润土，人造粘土如锂皂石，以及其他如硅石、以及滑石。

[0048] 短效的助黏附剂

[0049] 任选地加入短效的助黏附剂以帮助在由本发明的方法形成的电极中的活性粉末状形成电极用材料的相互连结性。通过“短效的助黏附剂”如在此使用是指在被施用到导电基片上之后增加活性颗粒的相互连结性的试剂。然后该短效的助黏附剂能够从形成的电极总体上通过蒸发（对于化学品）或通过消散（对于加入的能量）来去除。

[0050] 该短效的助黏附剂可以是化学材料、与压力结合的能量源、或组合，以有效量使用以引起在电极的形成过程中水性组合物的多种组分的相互连结性。对于化学的短效的助黏附剂，该组合物含有每100份的水0至150份、优选1至100份、并且更优选从2至30份的一种或多种短效的助黏附剂。优选地这是有机液体，它在水中是可溶的或可混溶的。这种有机液体充当用于PVDF颗粒的增塑剂，使它们发粘并且能够在干燥步骤过程中充当离散的粘附点。PVDF聚合物颗粒能够在制造过程中软化、流动并且粘附到粉末状材料上，从而产生具有高的不可逆的连结性的电极。在一个实施例中，该有机液体是潜溶剂，其是在室温下不溶解或实质上膨胀PVDF树脂，但是在升高的温度下将使PVDF树脂溶剂化的溶剂。在一个实施例中，有用的有机溶剂是N-甲基-2-吡咯烷酮。其他的有用的短效的助黏附剂试剂包括但不限于：

二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜(DMSO)、六甲基磷酰胺、二噁烷、四氢呋喃、四甲基脒、磷酸三乙酯、磷酸三甲酯、琥珀酸二甲酯、琥珀酸二乙酯以及四乙基脒。

[0051] 在能量作为短效的助黏附剂的情况下,有用的能量源包括但不限于:热量、红外辐射、以及射频(RF)。对于仅加热而言,将PVDF组合物在电极上处理的过程中的温度应该是高于聚合物的熔点约20℃至50℃。在仅能量作为短效的助黏附剂使用时,优选将热量与压力相结合-如压延步骤,用于良好的相互连结性。

[0052] 可以根据需要稀释水性氟聚合物组合物以优化处理。优选更高的固体组合物,因为在该过程中必须去除更少的水,然而当被加入干活性粉末状形成电极用材料中时,要求一定的粘度以优化分散体流速。

[0053] 导电基片:

[0054] 一旦形成粘合剂/活性电极颗粒共混物,将其施用到导电基片上以形成电极。该导电基片总体上是薄的,并且通常由以下各项组成:金属(如铝、铜、锂、铁、不锈钢、镍、钛、或银)的箔片、网格或网。

[0055] 方法

[0056] 干电极加工是有吸引力的,因为它消除了溶剂和相关的设备和加工成本,由此可以显著减少总的电池成本。干电极加工中的一个挑战是实现固体混合物中的碳和粘合剂颗粒的均匀分散。现有技术将PVDF基的粘合剂粉末共混到碳或碳/活性材料混合物中。PVDF基的粘合剂粉末由初级颗粒的附聚物组成。该附聚物结构不能使用用于粉末混合/分散的正常的干法容易地分散为单独的初级颗粒。附聚物阻止在初级粘合剂颗粒与碳/活性材料之间的密切接触,并且减少粘合剂的效率/利用。

[0057] 为了实现粘合剂颗粒的最佳分散,本发明包括将粘合剂胶乳喷涂到干碳和/或活性材料中。因为粘合剂作为胶乳中的单独的初级颗粒存在,我们的方法将引起在粘合剂初级颗粒、碳和/或活性材料之间的密切接触。

[0058] 本领域的普通技术人员可以基于以下非限制性实例设想其中可以将该水性粘合剂分散体与干活性粉末状形成电极用材料结合以形成均匀的共混物的几种方法。

[0059] 在一个实施例中,将干活性粉末状形成电极用材料置于高剪切混合器中,如喷磨机或亨舍尔(Henschel)混合器,并且开始混合。然后可以取决于在容器中混合的体积和速度在几分钟至几小时的时间范围内以缓慢的速率将该氟聚合物分散体加入到干粉末状材料中,形成均匀的潮湿的共混物。

[0060] 在另一个实施例中,可以将该干活性电极粉末颗粒铺展开并且将该粘合剂分散体雾化或喷涂到该粉末上。可以通过使用转筒搅拌喷涂粉末帮助分散体的均匀分布。重要的是,聚合物分散体是剪切稳定的,以便保持在喷涂施加期间的完整性。剪切稳定性可以通过如在本领域中已知的不同手段获得,包括使用之前描述的添加剂。

[0061] 可以通过本领域中已知的手段将本发明的粘合剂/干活性粉末状形成电极用材料共混物施用到导电基片的一侧或两侧上。在一个实施例中,通过粉末喷涂或流延将该共混物形成膜,并且如在本领域中已知的使用粘合剂将该膜粘附到导电基片上。

[0062] 在另一个实施例中,将该共混物直接沉积到该导电基片上,并且通过诸如压延的手段压制到基片上。可以加热该导电基片/共混物复合物以便有助于压制过程。

[0063] 用途

[0064] 通过本发明的方法形成的电极可以用来形成电化学装置,包括但不限于电池、电容器、和其他能量储存装置。

[0065] 实例

[0066] 通用的:

[0067] 本发明的胶乳使用乳化剂通过制备氟聚合物的典型方法来制备。这些乳化剂可以是离子的或非离子的,诸如包含聚乙二醇、聚丙二醇和/或聚丁二醇的嵌段的那些。优选地,该方法以及生产的氟聚合物不包括氟化的或部分氟化的表面活性剂。所产生的氟聚合物分散体具有良好的胶乳稳定性和保存期,并且没有凝块。这些优选的分散体完全没有氟化的或部分氟化的表面活性剂的-其中或者在合成中或者在后加入中没有使用氟化的表面活性剂。

[0068] 在聚合方法中,乳化剂可以在聚合之前全部提前加入,在聚合过程中连续进料,在聚合之前部分进料并且然后在聚合过程中进料,或者在聚合开始并进行一段时间之后进料。

[0069] 实例1

[0070] 向80加仑的不锈钢反应器中装入345磅的去离子水、250克的PLURONIC 31R1 (来自巴斯夫公司的非氟化的非离子型表面活性剂)、以及0.3磅的丙烷。抽空之后,以23rpm开始搅拌并且将该反应器加热。在反应器温度达到所希望的100°C设定点后,开始VDF加料。然后通过将约35磅的VDF装入该反应器中而将反应器压力升高至650psi。在反应器的压力稳定之后,将4.5磅的引发剂溶液加入到该反应器中以引发聚合反应,该引发剂溶液由1.0wt %的过硫酸钾以及1.0wt %的乙酸钠制成。调节该引发剂溶液进一步加入的速率以获得并且维持大约70磅/小时的最终VDF聚合速率。继续该VDF均聚反应直到在反应物质中引入约150磅的VDF。停止VDF进料并且允许该批次在反应温度下反应完以在减压下消耗残余单体。在25分钟之后,停止搅拌并且将该反应器冷却、排空并回收该胶乳。回收的胶乳中的固体是通过重力测定技术确定的并且是约27重量%以及根据ASTM方法D-3835在450°F和100秒⁻¹下测量的约27kp的熔体粘度。树脂的熔化温度是根据ASTM方法D-3418测量的并且发现是约162°C。重均粒径是通过NICOMP激光光散射仪测量的并且发现是约150nm。

[0071] 实例2

[0072] 向80加仑的不锈钢反应器中装入345磅的去离子水、250克的PLURONIC 31R1 (来自巴斯夫公司的非氟化的非离子型表面活性剂)、以及0.6磅的乙酸乙酯。抽空之后,以23rpm开始搅拌并且将该反应器加热。在反应器温度达到所希望的100°C设定点后,将VDF和HFP单体引入到反应器中,其中HFP比率为总单体的40wt %。然后通过将约35磅的总单体装入该反应器中而将反应器压力升高至650psi。在反应器的压力稳定之后,将5.0磅的引发剂溶液加入到该反应器中以引发聚合反应,该引发剂溶液由1.0wt %的过硫酸钾以及1.0wt %的乙酸钠制成。在初始时,HFP与VDF的比率是如此调节的以便达到进料中相对于总单体16.5%的HFP。还调节引发剂溶液进一步加入的速率以获得并且维持大约70磅/小时的最终的合并的VDF和HFP聚合速率。继续该VDF和HFP共聚反应直至在反应物质中引入约160磅的单体。停止HFP进料但继续VDF进料直至将约180磅的总单体进料到该反应器中。停止VDF进料并且允许该批次在反应温度下反应完以在减压下消耗残余单体。在40分钟之后,停止该引发剂进料和搅拌并且将该反应器冷却、排空并回收该胶乳。回收的胶乳中的固体是通过重力测定技

术确定的并且是约32重量%以及根据ASTM方法D-3835在450°F和100秒⁻¹下测量的约28kp的熔体粘度。树脂的熔化温度是根据ASTMD3418测量的并且发现是约120°C。重均粒径是通过NICOMP激光光散射仪测量的并且发现是约160nm。

[0073] 实例3

[0074] 向80加仑的不锈钢反应器中装入345磅的去离子水、250克的PLURONIC 31R1 (来自巴斯夫公司的非氟化的非离子型表面活性剂)、以及0.35磅的乙酸乙酯。抽空之后,以23rpm开始搅拌并且将该反应器加热。在反应器温度达到所希望的100°C设定点后,将VDF和HFP单体引入到反应器中,其中HFP比率为总单体的13.2wt%。然后通过将约35磅的总单体装入该反应器中而将反应器压力升高至650psi。在反应器的压力稳定之后,将3.5磅的引发剂溶液加入到该反应器中以引发聚合反应,该引发剂溶液由1.0wt%的过硫酸钾以及1.0wt%的乙酸钠制成。在初始时,HFP与VDF的比率是如此调节的以便达到进料中相对于总单体的4.4%的HFP。还调节引发剂溶液进一步加入的速率以获得并且维持大约90磅/小时的最终的合并的VDF和HFP聚合速率。继续该VDF和HFP共聚反应直至在反应物质中引入约160磅的单体。停止HFP进料但继续VDF进料直至将约180磅的总单体进料到该反应器中。停止VDF进料并且允许该批次在反应温度下反应完以在减压下消耗残余单体。在40分钟之后,停止该引发剂进料和搅拌并且将该反应器冷却、排空并回收该胶乳。回收的胶乳中的固体是通过重力测定技术确定的并且是约32重量%以及根据ASTM方法D-3835在450°F和100秒⁻¹下测量的约38kp的熔体粘度。树脂的熔化温度是根据ASTM方法D-3418测量的并且发现是约152°C。重均粒径是通过NICOMP激光光散射仪测量的并且发现是约160nm。

[0075] 然后将实例1-3的以上PVDF基的胶乳配制成水性隔膜涂料组合物并施用到隔膜上并且干燥。

[0076] 干电极加工

[0077] 为了说明本发明的优势,进行以下测试/实例:

[0078] 实例4将粘合剂胶乳颗粒分散到导电碳中

[0079] 通过超声雾化器(通过Sonics的VC50)将5.0g的来自阿科玛公司(Arkema Inc.)的Kynar® LBG胶乳(20%固体)喷涂到1.0g的导电碳(来自特密高(Timcal)的SuperP)上。在喷涂期间,通过磁力搅拌棒以180-240rpm混合该粉末/胶乳薄雾。在60°C在真空烘箱中干燥该薄雾混合物持续2小时。然后用5mm的氧化锆珠作为研磨介质在离心行星式混合器(Thinky)中以2000rpm混合该干混合物持续1min以破碎大的屑粒。通过SEM观察干粉末混合形态。实例4样品的典型的SEM在图1中示出。约130nm的球体是粘合剂颗粒,而约40nm的颗粒是碳。显然,粘合剂被分散为初级颗粒,并且与碳颗粒均匀并且密切地混合。

[0080] 实例5:将粘合剂胶乳颗粒分散到导电碳中

[0081] 通过超声雾化器(通过Sonics的VC50)将5.0g的改性的PVDF的胶乳(20%固体)喷涂到1.0g的导电碳(来自特密高的SuperP)上。在喷涂期间,通过磁力搅拌棒以180-240rpm混合该粉末/胶乳薄雾。在60°C在真空烘箱中干燥该薄雾混合物持续2小时。然后用5mm的氧化锆珠作为研磨介质在离心行星式混合器(Thinky)中以2000rpm混合该干混合物持续1min以破碎大的屑粒。实例5样品的典型的SEM在图2中示出。约200nm的球体是粘合剂颗粒,而约40nm的颗粒是碳。显然,粘合剂被分散为初级颗粒,并且与碳颗粒均匀并且密切地混合。

[0082] 对比实例1. 导电碳和粘合剂粉末的干共混

[0083] 用5mm的氧化锆珠作为研磨介质将0.3g的导电碳(来自特密高的SuperP)和0.3g的PVDF粘合剂(KYNAR LBG)在离心行星式混合器(Thinky)中以2000rpm混合持续2min。选择1:1比率的碳与粘合剂,因为这大多数在阴极电极组合物中是典型的。通过SEM观察干粉末混合形态。对比实例1样品的典型的SEM在图3a和3b中示出。图3a示出了涂覆有碳颗粒(约40nm的初级颗粒)的粘合剂粉末(3-10um大小的)。图3b示出了在一种涂覆的复合物的表面上的高放大倍率,该复合物全部覆盖有碳(具有40nm初级颗粒的结构),几乎没有粘合剂颗粒(约130nm)是可见的。

[0084] 比较图3b与如在图1和2中示出的本发明的实例,人们可以看到,通过本发明的胶乳分散方法产生的混合物显示出碳和粘合剂初级颗粒的均匀分散/混合,同时干粉末共混仅涂覆粘合剂附聚物的表面并且没有将粘合剂破坏为初级颗粒。

[0085] 实例6. 干共混的阴极混合物,本发明的胶乳喷涂方法

[0086] 使用以90:5:5的比率的LC0(Umicore D10)、碳(SuperP)、和粘合剂(Kynar LBG)。通过Thinky以2000rpm干混合0.6g的来自实例4(胶乳喷涂方法)的碳/粘合剂混合物和5.4g的LC0持续2min。实例6样品的典型的SEM在图4中示出。扁平薄片特征是粘合剂(由于在与活性材料的混合期间的剪切/加热而变形的),而约40nm的颗粒是碳。使用胶乳喷涂方法,由于碳均匀分布在碳/粘合剂复合结构中,表面的大多数是粘合剂薄片。

[0087] 对比实例2. 干共混的阴极混合物,方法1

[0088] 使用以90:5:5的比率的LC0(Umicore D10)、碳(SuperP)、和粘合剂(Kynar LBG)。首先通过Thinky以2000rpm将0.3g的碳和5.4g的LC0干混合持续2min,然后加入0.3g的粘合剂粉末并且以2000rpm混合持续2min。对比实例2的典型的SEM在图5中示出。扁平薄片特征是粘合剂,而约40nm的颗粒是碳。在此实例中,在该碳/粘合剂复合物中表面的大多数是碳。

[0089] 对比实例3. 干共混的阴极混合物,方法2

[0090] 使用以90:5:5的比率的LC0(Umicore D10)、碳(SuperP)、和粘合剂(Kynar LBG)。通过Thinky以2000rpm干混合0.6g的来自实例4(干粉末共混方法)的碳/粘合剂混合物和5.4g的LC0持续2min。对比实例3的典型的SEM在图6中示出。扁平薄片特征是粘合剂,而约40nm的颗粒是碳。在该碳/粘合剂复合物中表面的大多数是碳。

[0091] 实例6以及对比实例2和3比较通过如在图5和6(对比的)中示出的干粉末共混雾化的电极与通过在图4中的本发明的胶乳喷涂方法的电极。在对比实例2和3中暴露的表面的大多数是碳颗粒,而在本发明的胶乳喷涂方法的情况下,表面的大多数是粘合剂覆盖的。这是由于分散粘合剂以形成单独的初级颗粒并且均匀地结合到混合物中的能力。这增加了粘合剂的利用并且保证了碳的良好连接的网络,这将增强电池电极粘附/结合、以及电性能。

[0092] 实例7使用干法制造电极

[0093] 使用在实例6中的干共混的电极混合物,可以通过已建立的粉末压制技术如通过水力压片机、或辊式压机在室温或高温下制造电极膜。使用辊式压机由干粉末共混物生产用于电容器应用的电极的一个实例披露于美国专利7,295,423中。同一方法当应用于由干粉末混合物制造电池电极时将预期形成工作电池电极。

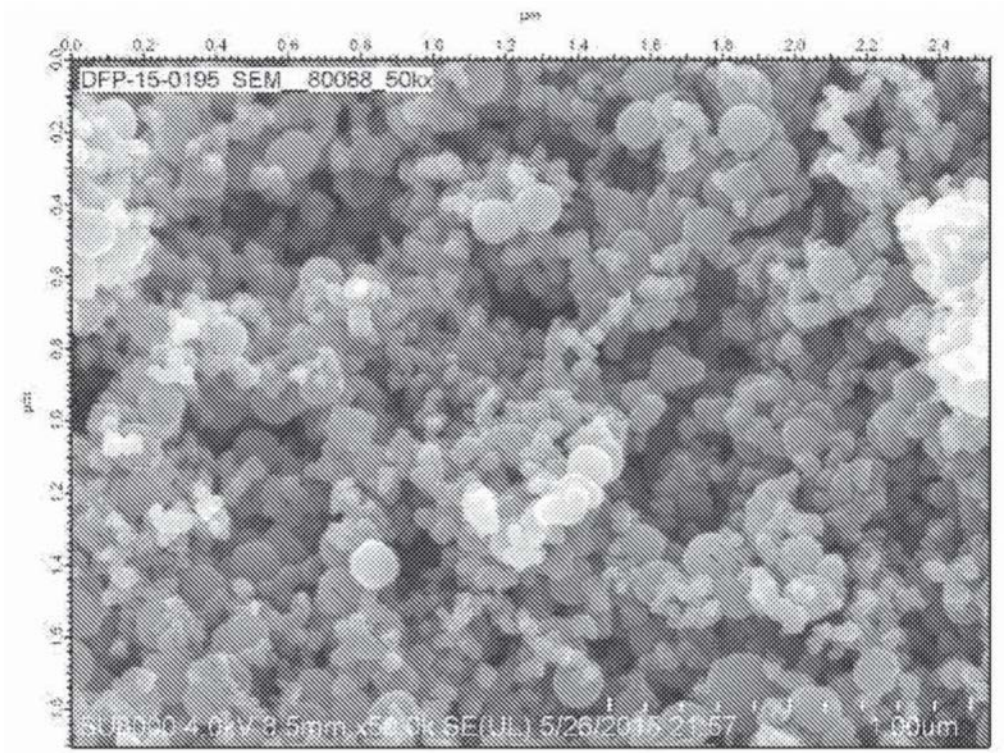


图1

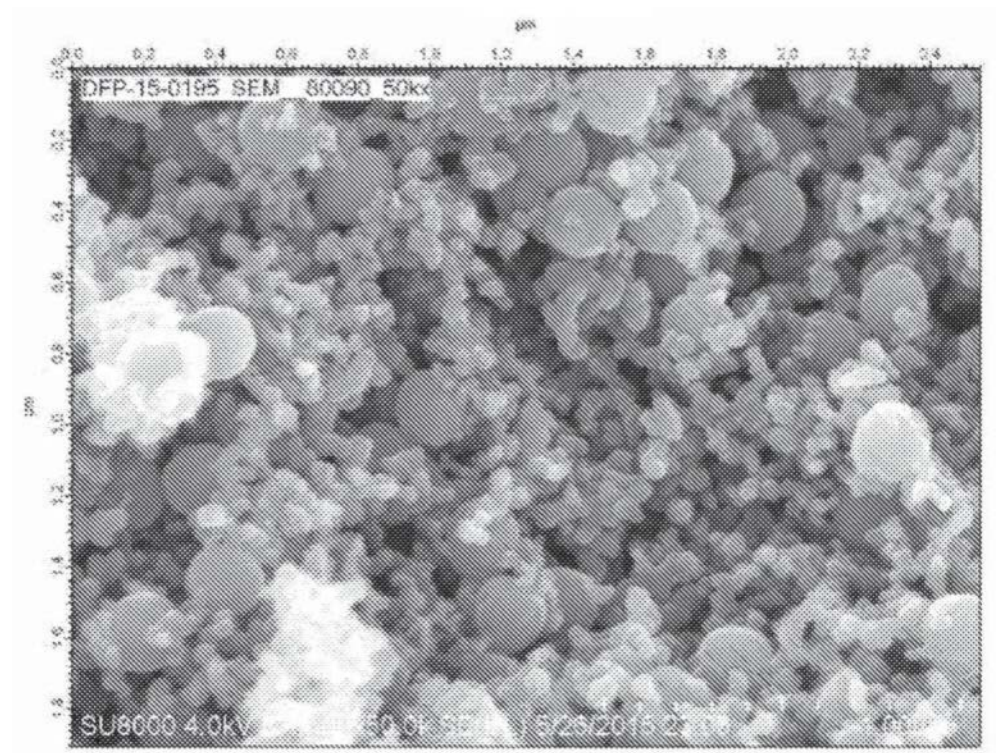


图2

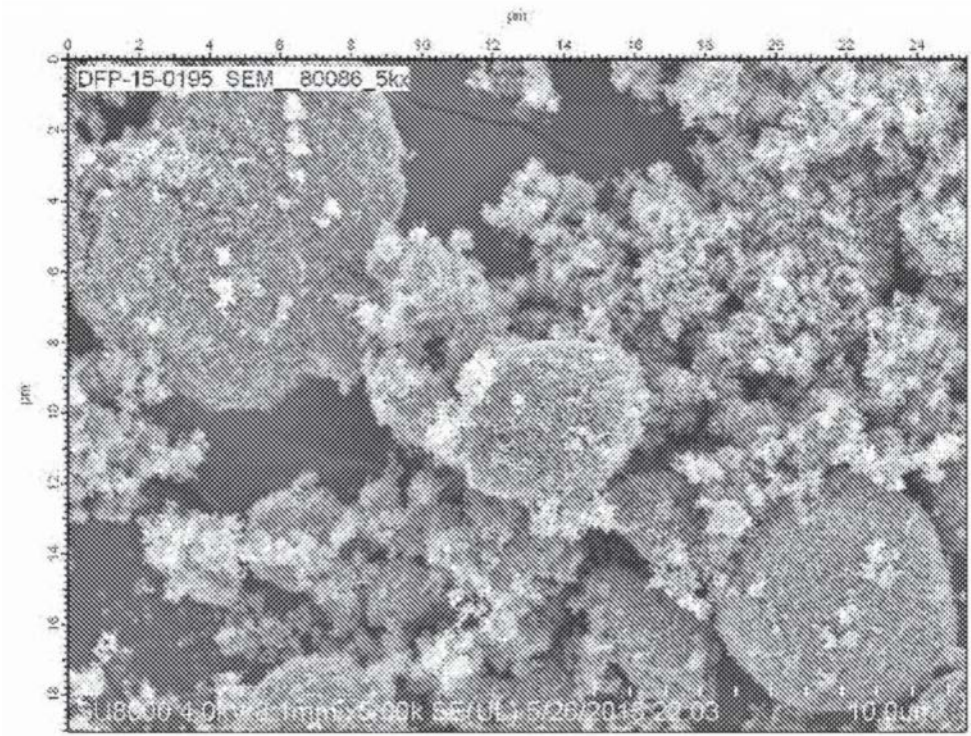


图3a

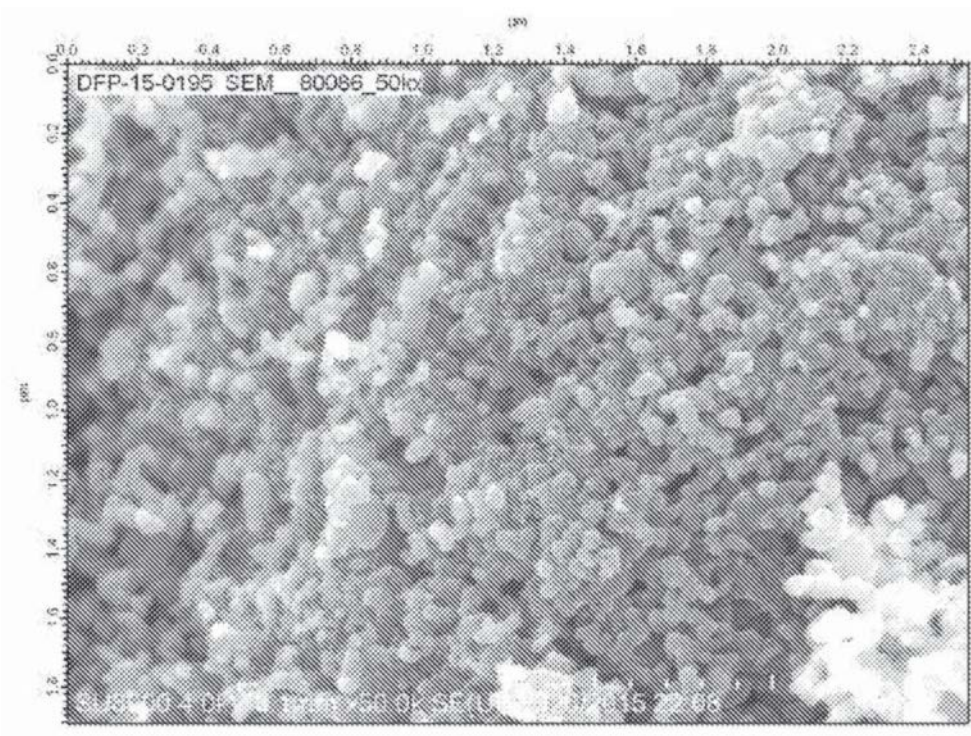


图3b

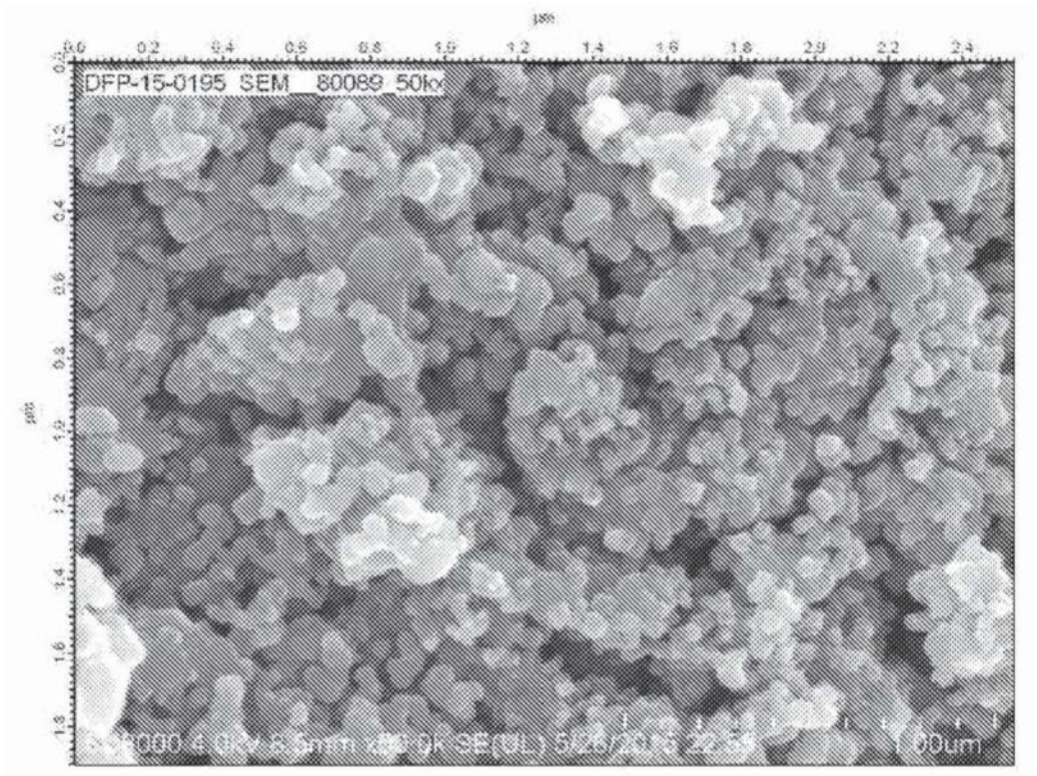


图4

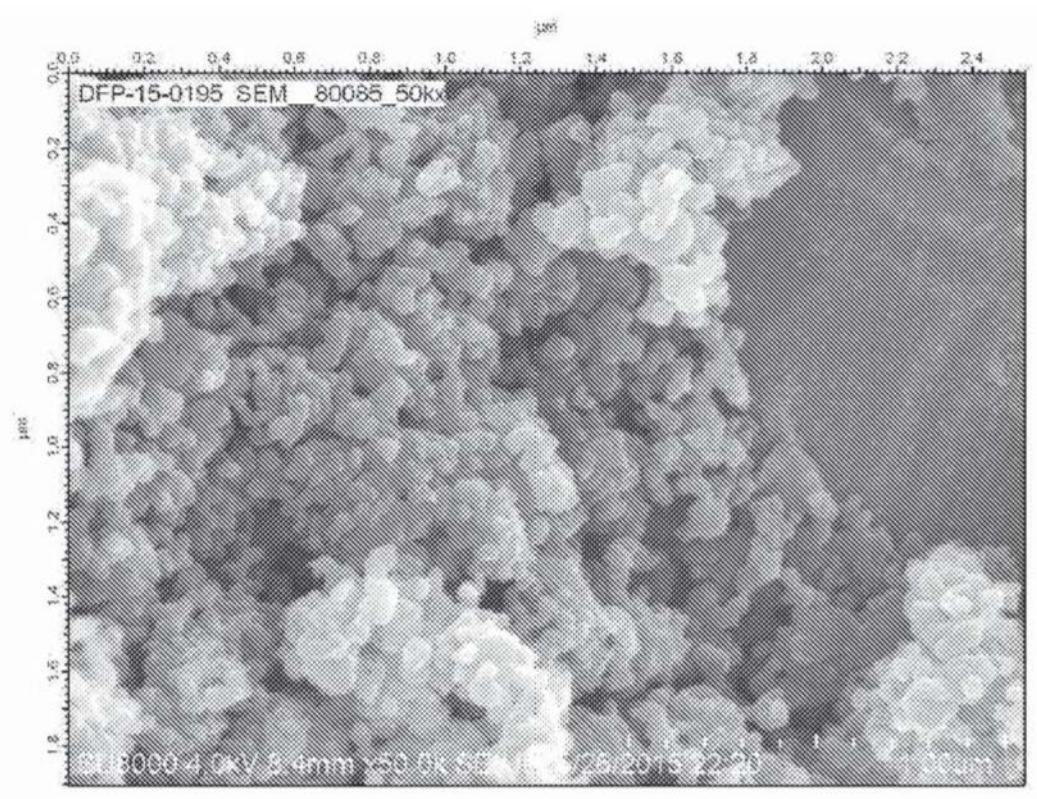


图5

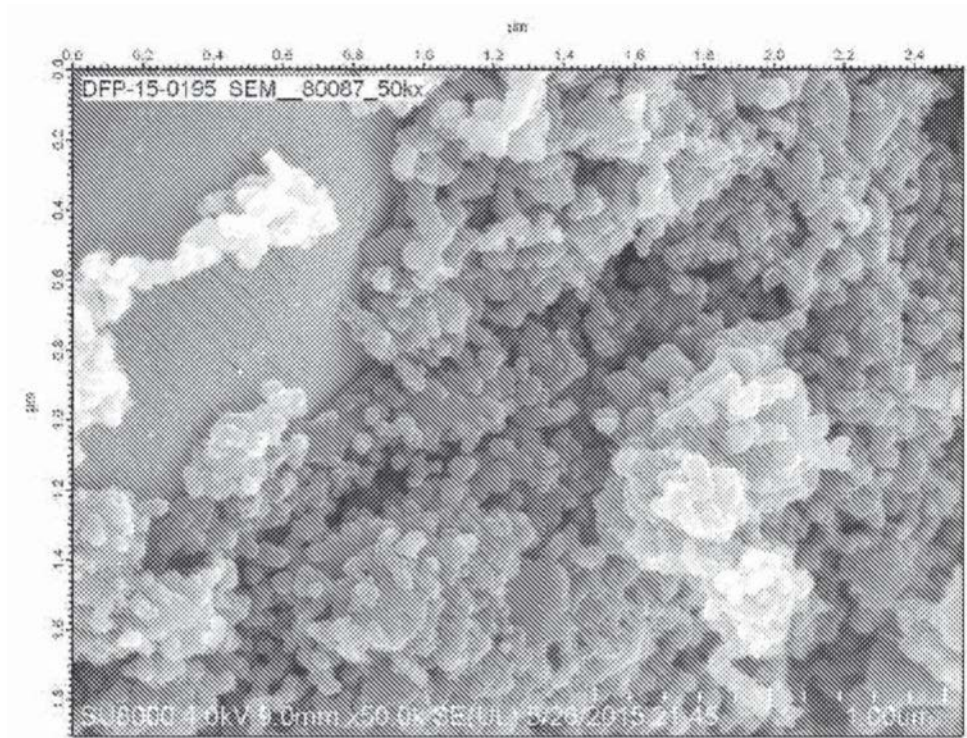


图6