(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103258999 B
(45)授权公告日 2016.08.03

(21)申请号 201310090609.8

(22)申请日 2007.01.31

(30)优先权数据
2,535,064 2006.02.01 CA

(62)分案原申请数据
200780004027.6 2007.01.31

(73)专利权人 加拿大魁北克电力公司
地址 加拿大魁北克

(72)发明人 卡里姆·扎吉伯
米歇尔·帕蒂可莱克
帕特里克·查尔斯特
阿卜杜勒巴斯特·克尔飞
马丁·东特尼

(74)专利代理机构 北京金信知识产权代理有限公司 11225
代理人 朱梅 李维盈

(51)Int.Cl.
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 4/04(2006.01)

(56)对比文件
US 2006/0019151 A1,2006.01.26,
US 2006/0019151 A1,2006.01.26,
US 6887617 B2,2005.05.03,
US 2005/0089757 A1,2005.04.28,

审查员 王臻

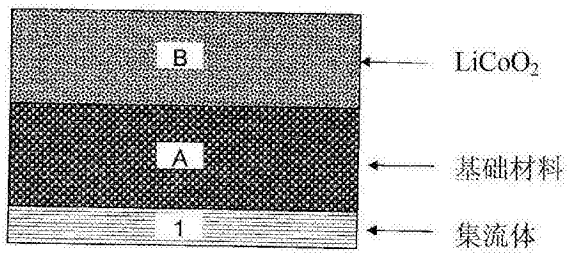
权利要求书8页 说明书15页 附图7页

(54)发明名称

多层材料、其制备方法及作为电极的用途

(57)摘要

本发明涉及一种多层材料，它包括一个固体基体和至少两个重叠的固体层，这些固体层含有电化学活性材料的颗粒，第一固体层附着于固体基体上而第二固体层附着于第一固体层上。所述多层材料具有上部层不少于95%的恒定厚度以及第二固体层进入第一固体层的一个渗透深度，该深度小于第一固体层厚度的10%，并且作为电极成分能够制备具有低超负荷降解风险的发生器。



CN 103258999 B

1.一种多层材料,包括:

一个固体基体;

至少第一和第二重叠的固体层,这些固体层各自包含一种电化学活性材料的颗粒和粘合剂,该第一固体层附着于该固体基体上并且该第二固体层附着于该第一固体层上,以及

存在或不存在地,附着于该第二固体层上的一种Li_3PO_4型固体材料的一个第三保护层,

所述多层材料的特征在于它具有以下两种性质中的至少一种:

(1)用扫描电子显微镜法测得的该第一固体层和第二固体层中的至少一个的厚度是恒定性为95%及更高,并且

(2)该第二固体层进入该第一固体层中的一个平均渗透深度是小于该第一固体层厚度的10%,

以及

存在于该第一固体层中的粘合剂具有与存在于该第二固体层中的粘合剂不同的一种性质,

其中存在于该第一固体层中的粘合剂在25℃时在一种溶剂S_1中是可溶的并具有大于1克每升的一个浓度,并且存在于该第二固体层中的粘合剂在25℃时在该溶剂S_1中是可溶的并具有小于1克每升的一个浓度,

存在于该第二固体层中的粘合剂在25℃时在一种溶剂S_2中是可溶的并具有大于1克每升的一个浓度,并且存在于该第一固体层中的粘合剂在25℃时在该溶剂S_2中是可溶的并具有小于1克每升的一个浓度,

所述存在于第一固体层中的粘合剂为PVDF或PTFE粘合剂并且所述溶剂S_1为非水性溶剂,

所述存在于第二固体层中的粘合剂是天然橡胶或合成橡胶并且所述溶剂S_2为水。

2.如权利要求1所述的多层材料,其特征在于用扫描电子显微镜法测得的该第一固体层和第二固定层中的至少一个的厚度是恒定性为97%及更高。

3.如权利要求1或2所述的多层材料,其特征在于该第二固体层进入该第一固体层中的一个平均渗透深度是小于该第一固体层厚度的5%。

4.如权利要求1所述的多层材料,其特征在于该电化学活性材料是一种对应于通式$A_aM_mZ_zO_oN_nF_f$的一种复合氧化物,其中:

A包括一种碱金属;

M包括至少一种过渡金属,以及可任选地一种过渡金属之外的金属,或它们的混合物;

Z包括至少一种非金属;

O是氧;N是氮并且F是氟;以及

这些系数a,m,z,o,n,f≥0被选择以确保电中性。

5.如权利要求1所述的多层材料,其特征在于存在于该第一固体层中的电化学活性材料具有与存在于该第二固体层中的电化学活性材料不同的一种性质。

6.如权利要求1所述的多层材料,其中存在于一个固体层中的该粘合剂占它所存在的固体层重量的0.5%和99%之间。

7.如权利要求1所述的多层材料,其中存在于一个固体层中的该粘合剂占它所存在的固体层重量的2%和55%之间。

8.如权利要求1所述的多层材料，其中这些固体层中至少一个含有一种增稠剂。

9.如权利要求8所述的多层材料，其中存在于一个固体层中的该增稠剂占它所存在的固体层重量的0.1％和98％之间。

10.如权利要求8所述的多层材料，其中存在于一个固体层中的该增稠剂占它所存在的固体层重量的5％和30％之间。

11.如权利要求8-10中任一项所述的多层材料，其中该增稠剂是Cellogen®增稠剂。

12.如权利要求1所述的多层材料，其用于正极。

13.如权利要求12所述的多层材料，其中该第一固体层是$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNi_xCo_yAl_zO_2$ (0<x,y,z<1)或$LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O_2$，或者这些材料中至少两种的一个混合物。

14.如权利要求12或13所述的多层材料，其中该第二固体层是$LiFePO_4$、碳涂覆的$LiFePO_4$、$FePO_4$和碳涂覆的$FePO_4$，或者这些材料中至少两种的一个混合物。

15.如权利要求12所述的多层材料，其中在该第一固体层中的溶剂是NMP或环戊酮。

16.如权利要求1所述的多层材料，其用于负极。

17.如权利要求16所述的多层材料，其中该第一固体层是天然石墨或人造石墨或者这些材料的至少两种的一个混合物，而该第二固体层是$Li_4Ti_5O_{12}$、Sn、Al、Ag、Si、SiO_x、或SiO_X-碳，或者这些材料的至少两种的一个混合物，并且x大于0但不超过2。

18.如权利要求17所述的多层材料，其中，所述SiO_X-碳包括SiO_X-石墨。

19.如权利要求17或18所述的多层材料，其中在该第一固体层中使用的溶剂是NMP或环戊酮。

20.如权利要求16所述的多层材料，其中该第一固体层是$Li_4Ti_5O_{12}$、Sn、Al、Ag、Si、SiO_x、或SiO_X-碳，其中x大于0但不超过2，或者这些材料的至少两种的一个混合物，而该第二固体层是天然石墨或人造石墨或者这些材料的至少两种的一个混合物。

21.如权利要求20所述的多层材料，其中，所述SiO_X-碳包括SiO_X-石墨。

22.如权利要求20或21所述的多层材料，其中在该第一固体层中使用的溶剂是NMP或环戊酮。

23.如权利要求16所述的多层材料，其中该第一固体层含有一种Cellogen®增稠剂。

24.如权利要求1所述的多层材料，其中该固体基体包括一种材料：

-在负极的情况下，该材料选自铜和拉制的铜、铝和镍所构成的组；以及

-在正极的情况下，该材料选自铝、碳涂覆的铝、拉制的铝、拉制的碳涂覆的铝、钛和铂所组成的组。

25.如权利要求24所述的多层材料，其中该固体基体包括一种材料：

-在负极的情况下，该材料选自铜和拉制的铜所组成的组；以及

-在正极的情况下，该材料选自铝、碳涂覆的铝和拉制的铝所组成的组。

26.如权利要求1所述的多层材料，其中，

-该第一固体层的厚度是在1μm和200μm之间；

-该第二固体层的厚度是在1μm和200μm之间；

-该保护层的厚度是在100纳米和10μm之间。

27.如权利要求26所述的多层材料，其中，

-该第一固体层的厚度是在10μm和120μm之间；

-该第二固体层的厚度是在10μm和120μm之间；

-该保护层的厚度是在1μm和5μm之间。

28.如权利要求1所述的多层材料，其用于负极，包括一个固体基体和两个重叠的固体层：

-该第一固体层包括：

-按重量计在1％和100％之间的一种活性材料；

-按重量计在0和99％之间但不为0的一种粘合剂；以及

-按重量计在0和98％之间的一种增稠剂；并且

-该第二固体层包括：

-按重量计在1％和100％之间的一种活性材料；

-按重量计在0和99％之间但不为0的一种粘合剂；以及

-按重量计在0和98％之间的一种增稠剂。

29.如权利要求28所述的多层材料，其中：

-该第一固体层包括：

-按重量计在15％和97％之间的一种活性材料；

-按重量计在2％和84％之间的一种粘合剂；以及

-按重量计在1％和83％之间的一种增稠剂；并且

-该第二固体层包括：

-按重量计在15％和97％之间的一种活性材料；

-按重量计在2％和84％之间的一种粘合剂；以及

-按重量计在1％和83％之间的一种增稠剂。

30.如权利要求1所述的多层材料，其用于正极，包括一个固体基体和两个重叠的固体层：

-该第一固体层包括：

-按重量计在1％和100％之间的一种活性材料；

-按重量计在0和99％之间但不为0的一种粘合剂；以及

-按重量计在0和98％之间的一种增稠剂；并且

-该第二固体层包括：

-按重量计在1％和100％之间的一种活性材料；

-按重量计在0和99％之间但不为0的一种粘合剂；以及

-按重量计在0和98％之间的一种增稠剂。

31.如权利要求30所述的多层材料，其中：

-该第一固体层包括：

-按重量计在15％和97％之间的一种活性材料；

-按重量计在2％和84％之间的一种粘合剂；以及

-按重量计在1％和83％之间的一种增稠剂；并且

-该第二固体层包括：

-按重量计在15％和97％之间的一种活性材料；

-按重量计在2％和84％之间的一种粘合剂；以及

-按重量计在1％和83％之间的一种增稠剂。

32.如权利要求1所述的多层材料，其用于负极，包括一个固体基体、两个重叠的固体层和一个保护层：

-该第一固体层包括：

-按重量计在1％和100％之间的一种活性材料；

-按重量计在0和99％之间但不为0的一种粘合剂；以及

-按重量计在0和98％之间的一种增稠剂；

-该第二固体层包括：

-按重量计在1％和100％之间的一种活性材料；

-按重量计在0和99％之间但不为0的一种粘合剂；以及

-按重量计在0和98％之间的一种增稠剂；并且

-该保护层包括：

-按重量计在1％和100％之间的一种活性材料；

-按重量计在0和99％之间的一种粘合剂；以及

-按重量计在0和98％之间的一种增稠剂。

33.如权利要求32所述的多层材料，其中：

-该第一固体层包括：

-按重量计在15％和97％之间的一种活性材料；

-按重量计在2％和84％之间的一种粘合剂；以及

-按重量计在1％和83％之间的一种增稠剂；

-该第二固体层包括：

-按重量计在15％和97％之间的一种活性材料；

-按重量计在2％和84％之间的一种粘合剂；以及

-按重量计在1％和83％之间的一种增稠剂；并且

-该保护层包括：

-按重量计在15％和97％之间的一种活性材料；

-按重量计在2％和84％之间的一种粘合剂；以及

-按重量计在1％和83％之间的一种增稠剂。

34.如权利要求1所述的多层材料，其用于正极，包括一个固体基体、两个重叠的固体层和一个保护层：

-该第一固体层包括：

-按重量计在1％和100％之间的一种活性材料；

-按重量计在0和99％之间但不为0的一种粘合剂；以及

-按重量计在0和98％之间的一种增稠剂；

-该第二固体层包括：

-按重量计在1％和100％之间的一种活性材料；

-按重量计在0和99％之间但不为0的一种粘合剂；以及

-按重量计在0和98％之间的一种增稠剂；并且

-该保护层包括：

-按重量计在1％和100％之间的一种活性材料；

-按重量计在0和99％之间的一种粘合剂；以及

-按重量计在0和98％之间的一种增稠剂。

35.如权利要求34所述的多层材料，其中：

-该第一固体层包括：

-按重量计在15％和97％之间的一种活性材料；

-按重量计在2％和84％之间的一种粘合剂；以及

-按重量计在1％和83％之间的一种增稠剂；

-该第二固体层包括：

-按重量计在15％和97％之间的一种活性材料；

-按重量计在2％和84％之间的一种粘合剂；以及

-按重量计在1％和83％之间的一种增稠剂；并且

-该保护层包括：

-按重量计在15％和97％之间的一种活性材料；

-按重量计在2％和84％之间的一种粘合剂；以及

-按重量计在1％和83％之间的一种增稠剂。

36.如权利要求1所述的多层材料，其中：

-该基体具有在1μm和100μm之间的一个厚度；

-该第一固体层具有在1μm和200μm之间的一个厚度；

-该第二固体层具有在1μm和200μm之间的一个厚度；并且

-该保护层，当存在时，具有在0.5μm和5μm之间的一个厚度。

37.如权利要求1所述的多层材料，其还包括选自碳或纤维、或这些材料的至少两种的一个混合物中的导电性材料。

38.如权利要求37所述的多层材料，其中该碳是Ketjen、Shawinigan或Denka，或者这些材料的至少两种的混合物。

39.如权利要求37所述的多层材料，其中，所述碳包括石墨。

40.如权利要求39所述的多层材料，其中该石墨是人造石墨或天然石墨。

41.如权利要求37所述的多层材料，其中该纤维是VGCF（气相生长碳纤维）、exmesophase或expal（聚乙烯丙烯腈）纤维或这些材料的至少两种的一个混合物。

42.如权利要求1至15、24至27、30至31以及34至41中任一项所述的多层材料用于正极的用途。

43.如权利要求1至11、16至29、32至33和36-41中任一项所述的多层材料用于负极的用途。

44.用于形成如权利要求1至41中任一项所述的多层材料的方法，该多层材料包括一个固体基体和至少两个重叠的固体层，该第一固体层含有一种第一电化学活性材料的颗粒，所述颗粒通过一种粘合剂来粘合，并且该第一固体层附着至该固体基体上，并且第二固体层含有一种第二电化学活性材料的颗粒，所述颗粒通过一种粘合剂粘合，并且具有与存在于该第一固体层中的电化学活性材料不同的性质，

所述方法包括至少以下步骤：

a)在该固体基体上涂覆一个混合物，该混合物包含该第一电化学活性材料的颗粒、用于该第一电化学活性材料的一种粘合剂以及用于该粘合剂的溶剂；

b)蒸发在涂覆以及形成该第一固体层之后仍然存在于该第一固体层中的溶剂；

c)在该第一固体层上涂覆一个混合物，该混合物包含该第二电化学活性材料的颗粒、用于该第二电化学活性材料的一种粘合剂和用于该粘合剂的一种溶剂；并且

d)蒸发在涂覆以及形成该第二固体层之后仍然存在于该第二固体层中的溶剂。

45.如权利要求44所述的方法，其用于制造一种正极。

46.如权利要求44所述的方法，其中该第一固体层的制造是通过在一个铝集流体上使用一种刮刀法或通过挤出而获得，并且该第二固体层被涂覆在该第一固体层上。

47.如权利要求44所述的方法，其中该第一固体层的制造是通过垂直涂覆在拉制金属的一个铝集流体上而获得，该第二固体层是通过垂直涂覆于该第一固体层上而获得。

48.如权利要求44所述的方法，其中该第二固体层的制造是通过在该第一固体层上使用一种刮刀法或通过挤出而获得。

49.如权利要求44所述的方法，其中该第二固体层是涂覆到一个PP(聚丙烯)基体上并且然后通过层叠转移至该第一固体层上。

50.如权利要求44所述的方法，其中这些层中至少一个是通过选自以下技术中的至少一种形成的，该技术选自由一些技术组成的组：等离子沉积、蒸发、CVD、溅射，以及这些技术中至少两种的组合。

51.如权利要求44所述的方法，其中该多层材料是一个正极。

52.如权利要求51所述的方法，其中该第一固体层是$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、或$LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O_2$或它们的一个混合物而该第二固体层是$LiFePO_4$、碳涂覆的$LiFePO_4$、$FePO_4$或碳涂覆的$FePO_4$，或这些材料的至少两种的一个混合物。

53.如权利要求44所述的方法，其中该多层材料是负极。

54.如权利要求53所述的方法，其中该第一固体层是天然或人造石墨而该第二固体层是$Li_4Ti_5O_{12}$、Sn、Al、Ag、Si、SiO_X、或SiO_X-碳，或这些材料的至少两种的一个混合物，其中x大于0但不超过2。

55.如权利要求54所述的方法，其中，所述SiO_X-碳包括SiO_X-石墨。

56.如权利要求54或55所述的方法，其中用于形成该第一固体层溶剂是NMP或环戊酮。

57.如权利要求53所述的方法，其中该第一固体层是$Li_4Ti_5O_{12}$、Sn、Al、Ag、Si、SiO_X、或SiO_X-碳而该第二固体层是天然或人造石墨，其中x大于0但不超过2。

58.如权利要求57所述的方法，其中，所述SiO_X-碳包括SiO_X-石墨。

59.如权利要求44所述的方法，使用：

-适合于在一个负极基体上涂覆的一种水性溶液，该溶液按如下配制，百分数为按重量计：

-至少64％的石墨；和

-至少3％的水溶性粘合剂；

-0.1％至2％的增稠剂；和

-最多27％的水，

-适合于在一个正极基体上涂覆的一种水性溶液，该溶液按如下配制，用于该涂覆的该

水性溶液按重量计含有：

-至少64％的$LiFePO_4$；和

-至少3％的水溶性粘合剂；

-0.1％至2％的增稠剂；和

-最多27％的水。

60.一种电化学发生器，包括至少一个负极、至少一个正极和至少一种电解质，所述发生器的特征在于它包括至少一个电极，该电极包括如权利要求1至41中任一项所述的多层材料中的一种。

61.如权利要求60所要求的电化学发生器，其中该发生器是正极/电解质/负极类型的发生器。

62.如权利要求61所述的电化学发生器，其中该发生器是液体电解质类型的发生器。

63.如权利要求62所述的电化学发生器，其中该电解质是凝胶类型的电解质。

64.如权利要求63所述的电化学发生器，其中该电解质是由至少一种盐和至少一种溶剂组成。

65.如权利要求64所述的电化学发生器，其中该盐选自以下盐组成的组：LiFSI、LiTFSI、$LiBF_4$、$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiCF_3SO_2$、LiBETI、LiBOB和LiDCTA以及这些材料的至少两种的混和物。

66.如权利要求64所述的电化学发生器，其中该溶剂选自以下溶剂的组：EC、DEC、PC、DMC、EMC和GBL以及这些材料的至少两种的混合物。

67.如权利要求63所述的电化学发生器，其中该凝胶电解质是由至少一种聚合物、至少一种盐和至少一种增塑剂所形成。

68.如权利要求67所述的电化学发生器，其中该聚合物是选自以下聚合物的组的聚合物：聚酯、PVDF、PAN和PMMA以及这些材料的至少两种的混合物。

69.如权利要求67所述的电化学发生器，其中该盐是选自以下盐的组：LiFSI、LiTFSI、$LiBF_4$、$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiCF_3SO_2$、LiBETI、LiBOB和LiDCTA以及这些材料的至少两种的混和物。

70.如权利要求67所述的电化学发生器，其中该增塑剂是选自由增塑剂：EC、DEC、PC、DMC、EMC、GBL、TESA和VC以及这些材料的至少两种的混合物。

71.如权利要求63所述的电化学发生器，其中该凝胶是通过IR、UV或电子束，或通过这些技术中至少两种的一个组合而热形成。

72.如权利要求63至71中任一项所述的电化学发生器，它是耐受过度充电的并且安全的。

73.如权利要求72所述的电化学发生器，其特征在于在12伏特或更高的一个过充电的存在下该发生器中的温度小于80℃。

74.如权利要求72所述的发生器，在一个快速充电过程中具有少于100ppm的一种金属锂的沉积物。

75.如权利要求72所述的发生器，在一个快速充电过程中具有无痕量的一种金属锂的沉积物。

76.一个正极，其基于如权利要求1至15、24至27、30至31以及34至41中任一项所定义的至少一种多层材料。

77.如权利要求76所述的正极，其中存在于该多层材料中的至少一种电化学活性材料是碱性的。

78.如权利要求76所述的正极，其中存在于该多层材料中的至少一种电化学活性材料是选自构成如下的组：$LiFePO_4$颗粒、Li_3PO_4颗粒及这些材料的混和物。

79.如权利要求76至78中任一项所述的正极，其中存在于该多层材料中的至少一种电化学活性材料被涂覆了一种碱性材料的一个层。

80.一个负极，其基于如权利要求1至11、16至23、26至29、32至33和36-41中任一项所定义的至少一种多层材料。

81.如权利要求80所述的负极，其中存在于该多层材料中的至少一种电化学活性材料是一种容量储存材料，其容量是该负极总容量的至少10％。

82.如权利要求81所述的负极，其中该容量存储材料是选自组成如下的组：$Li_4Ti_5O_{12}$、Ag、Sn、Si、Al、SiO_X、和SiO_X-碳以及这些材料的至少两种的混合物，其中x大于0但不超过2。

83.如权利要求82所述的负极，其中，所述SiO_X-碳包括SiO_X-石墨。

多层材料、其制备方法及作为电极的用途

[0001] 相关申请

[0002] 本申请是于2007年9月8日向中国国家知识产权局提交的题为“多层材料、其制备方法及作为电极的用途”的第200780004027.6号发明专利申请(国际申请号PCT/CA2007/000141)的分案申请。

技术领域

[0003] 本发明涉及包括一个固体基体和至少两个重叠的固体层的多层材料，这些固体层含有一种电化学活性材料的颗粒。这些多层材料的特征具体是在相邻固体层之间的一个低的相互渗透。

[0004] 本发明还涉及用于形成本发明的多层材料的方法，尤其是那些包括涂覆一种混合物的步骤的方法，该混合物包含多种电化学活性材料的颗粒。

[0005] 本发明还涉及通过本发明的方法获得的多层电极，这些电极具有显著的机械和电化学特性。

[0006] 最后，本发明涉及电化学发生器(发电器)，它们结合了基于本发明的多层材料的至少一个电极并且特征是非凡的安全性。这些发生器特别适合于在便携式电子系统中和混合动力车辆中使用，尤其是由于在过充电存在下的一个高耐受性。

背景技术

[0007] 双层电极的优点近来由Naoki Imachi等指明，在日本名古屋于2005年11月16至18日举行的电池专题讨论会上发表于会报的168至169页，提及一种双层正极对过度充电的耐受性的作用，这是基于同x相关的$Li_{1-x}FePO_4$的耐受性的变化，其中该双层电极的第一层是基于$LiFePO_4$而第二层是基于$LiCoO_2$作为活性材料并且该集流体是由一个铝箔组成。该基于$LiFePO_4/LiCoO_2$的双层正极尽管已取得了一定进展，但被证明具有的价值有限。

[0008] 因此存在一种需要来发展电极材料，它们避免已知材料的至少一个缺点的并且提供一个尤其良好的过充电耐受性。

发明内容

[0009] 本发明的第一个主题是一类多层材料，该多层材料包括一个固体基体和含有一种电化学活性材料的颗粒的两个重叠的固体层，该第一固体层附着于该固体基体上并且第二固体层附着于该第一固体层上。另外，这种多层材料的特征在于它具有以下性质的至少一种：

[0010] -用电子显微镜法测得的该第一固体层的厚度是恒定性为95％或更高，并且优选恒定性为97％或更高；

[0011] -用扫描电子显微镜法测得的该第二固体层的厚度是恒定性为95％或更高，并且优选恒定性为97％或更高；以及

[0012] -该第二固体层渗透至第一固体层中的深度小于该第一固体层厚度的10％，并且

优选小于该第一固体层厚度的5%。

[0013] 优选该电化学活性材料可以是对应于通式$A_aM_mZ_zO_oN_nF_f$的一种复合氧化物，其中：

[0014] -A包括一种碱金属；

[0015] -M包括至少一种过渡金属，以及可任选除过渡金属之外的一种金属，或它们的混合物；

[0016] -Z包括至少一种非金属；

[0017] -O是氧；N是氮并且F是氟；以及

[0018] -这些系数a,m,z,o,n,f≥0被选择为以确保电中性。

[0019] 本发明的多层材料的一个优选的亚类可以通过以下多层材料形成，其中第一固体层具有与存在于第二固体层中的电化学活性材料不同的性质。

[0020] 本发明的多层材料的另一个优选的亚类可以通过以下材料形成，其中该第一和第二固体层各自含有用于存在于所述第一和第二固体层的电化学活性颗粒的一种粘合剂，并且存在于一个固体层中的该粘合剂优选占它所存在的固体层重量的0和99%之间，甚至更优选在1%和95%之间。

[0021] 优选的是，存在于第一固体层中的粘合剂可以具有与存在于第二固体层中的粘合剂不同的一种性质。

[0022] 有利地，这些固体层之一可以含有一种增稠剂，存在于一个固体层中的增稠剂占它所存在的固体层重量的0和98%之间，甚至更优选在0和94%之间。

[0023] 优选的是，存在于该第一固体层中的粘合剂在25℃时在一种溶剂S_1中是可溶的并具有大于1克每升的浓度，并且存在于该第二固体层中的粘合剂在25℃时在该溶剂S_1中是可溶的并具有小于1克每升的浓度。

[0024] 有利的是，存在于该第二固体层中的粘合剂在25℃时在一种溶剂S_2中是可溶的并具有大于1克每升的一个浓度，并且存在于该第一固体层中的粘合剂在25℃时在该溶剂S_2中是可溶的并具有小于1克每升的一个浓度。

[0025] 本发明的多层材料的一个优选的亚类可以通过以下多层材料形成，它们包括一个第三保护层，优选的是在该第二层的表面上粘附至该第二固体层的基于Li_3PO_4型的一种固体材料，它不与该第一层接触。

[0026] 本发明的多层材料的一个优选的亚类可以由这些正极多层材料形成。

[0027] 有利的是，在这些多层材料中：

[0028] -该第一固体层可以基于一种材料，它选自由以下材料形成的组：$LiFePO_4$、碳涂覆的$LiFePO_4$、$FePO_4$和碳涂覆的$FePO_4$类型，以及包括后者的至少两种的一个混合物的类型；甚至更优选的是，该第一层可以是$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O_2$或$LiNi_xCo_yAl_zO_2$,(0<x,y,z<1)类型，或包括这些材料中至少两种的一个混合物的类型；和/或

[0029] -该第二固体层可以基于一种$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O_2$或$LiNi_xCo_yAl_zO_2$,(0<x,y,z<1)类型的材料，或这些材料中至少两种的一个混合物的类型；甚至更优选的是，该第二层可以是$LiFePO_4$、碳涂覆的$LiFePO_4$、$FePO_4$或碳涂覆的$FePO_4$类型，或包括后者的至少两种的一个混合物的类型。

[0030] 有利的是，该第一固体层中的粘合剂可以是水溶性粘合剂类型。

[0031] 同样有利的是，该第二固体层中的粘合剂可以是PVDF或PTFE类型。

[0032] 优选的是，该第一固体层中的粘合剂可以是PVDF或PTFE类型。

[0033] 优选的是，该第二固体层中的粘合剂可以是水溶性粘合剂类型。

[0034] 有利的是，该增稠剂可以是Cellogen®类型。

[0035] 根据一个特别有利的组合，该第一固体层的粘合剂可以是水溶性粘合剂类型而该第二固体层的粘合剂可以是NMP或环戊酮类型。

[0036] 根据另一个特别有利的组合，该第一层的粘合剂可以是NMP或环戊酮类型而该第二层的粘合剂可以是水溶性粘合剂类型。

[0037] 本发明的多层材料的一个优选的亚类可以由负极多层材料形成。在这些多层材料中，优选的是：

[0038] -该第一固体层是天然石墨类型或人造石墨类型或者是包括后者的至少两种的一个混合物的类型，而该第二固体层是$Li_4Ti_5O_{12}$、Sn、Al、Ag、Si、SiO_x、SiO_x-石墨或SiO_x-碳类型，或者是包括后者的至少两种的一个混合物的类型，其中x大于0但不超过2；或者

[0039] -该第一固体层可以是$Li_4Ti_5O_{12}$、Sn、Al、Ag、Si、SiO_x、SiO_x-石墨或SiO_x-碳类型，而该第二固体层是天然或人造的石墨类型，或包括后者的至少两种的一个混合物的类型，其中x大于0但不超过2。

[0040] 根据一个有利的实施方案，存在于第一固体层中的粘合剂可以是水溶性的。

[0041] 根据另一个有利的实施方案，该第一固体层可以含有一种Cellogen®类型的增稠剂。

[0042] 有利的是，存在于多层材料的第二固体层中的粘合剂可以是PVDF。

[0043] 优选的是，存在于该第一固体层中的粘合剂可以是PVDF或PTFE。

[0044] 有利的是，用于该第一固体层的粘合剂可以是PVDF或PTFE以及NMP或环戊酮。

[0045] 甚至更有利的是，存在于第二固体层的粘合剂可以是水溶性的。

[0046] 优选的是，用于第二固体层的粘合剂可以是PVDF或PTFE以及NMP。

[0047] 根据一个具有特别有利的变体，用于第二固体层的粘合剂可以是水溶性的。

[0048] 本发明的多层材料的一个优选的亚类可以由以下材料形成，其中该固体基体包括一种材料，该材料：

[0049] -在一种负极的情况下：选自铜和拉制的铜、铝和镍所构成的组，并且优选的是选自铜和拉制的铜所组成的组；并且

[0050] -在一种正极的情况下：选自铝、碳涂覆的铝、拉制的铝、拉制的碳涂覆的铝、钛和铂所组成的组，优先选自铝、碳涂覆的铝和拉制的铝所组成的组。

[0051] 优选的是，在本发明的多层材料中：

[0052] -该第一层的厚度可以是在1μm和200μm之间，优选在10μm和120μm之间；

[0053] -该第二层的厚度可以是在1μm和200μm之间，优选在10μm和120μm之间；

[0054] -该保护层的厚度可以是在500纳米和16μm之间，优选在1μm和5μm之间。

[0055] 本发明的材料的一个特别有利的亚类可以由以下负极多层材料组成，这些材料包括一个固体基体和两个重叠的固体层：

[0056] -该第一固体层包括：

[0057] -按重量计在1％和100％之间，优选在15％和97％之间的一种活性材料；

[0058] -按重量计在0和99％之间，优选在2％和84％之间的一种粘合剂；以及

[0059] -按重量计在0和98%之间，优选在1%和83%之间的一种增稠剂；并且

[0060] -该第二固体层包括：

[0061] -按重量计在1%和100%之间，优选在15%和97%之间的一种活性材料；

[0062] -按重量计在0和99%之间，优选2%和84%之间的一种粘合剂；以及

[0063] -按重量计在0和98%之间，优选在1%和83%之间的一种增稠剂。

[0064] 本发明的材料的一个特别有利的亚类可以由以下正极多层材料组成，这些材料包括一个固体基体和两个重叠的固体层：

[0065] -该第一固体层包括：

[0066] -按重量计在1%和100%之间，优选在15%和97%之间的一种活性材料；

[0067] -按重量计在0和98%之间，优选在2%和84%之间的一种粘合剂；以及

[0068] -按重量计在0和99%之间，优选在1%和83%之间的一种增稠剂；并且

[0069] -该第二固体层包括：

[0070] -按重量计在1%和100%之间，优选在15%和97%之间的一种活性材料；

[0071] -按重量计在0和98%之间，优选2%和84%之间的一种粘合剂；以及

[0072] -按重量计在0和99%之间，优选在1%和83%之间的一种增稠剂。

[0073] 负极多层材料的另一个特别有利的亚类可以包括一个固体基体、两个重叠的固体层以及一个保护层：

[0074] -该第一固体层包括：

[0075] -按重量计在1%和100%之间，优选在15%和97%之间的一种活性材料；

[0076] -按重量计在0和99%之间，优选在2%和84%之间的一种粘合剂；以及

[0077] -按重量计在0和98%之间，优选在1%和83%之间的一种增稠剂；

[0078] -该第二固体层包括：

[0079] -按重量计在1%和100%之间，优选在15%和97%之间的一种活性材料；

[0080] -按重量计在0和99%之间，优选2%和84%之间的一种粘合剂；以及

[0081] -按重量计在0和98%之间，优选在1%和83%之间的一种增稠剂；并且

[0082] -该保护层包括：

[0083] -按重量计在1%和100%之间，优选在15%和97%之间的一种活性材料；

[0084] -按重量计在0和99%之间，优选2%和84%之间的一种粘合剂；以及

[0085] -按重量计在0和98%之间，优选在1%和83%之间的一种增稠剂。

[0086] 另一个优选的亚类可以由这些正极多层材料构成，这些材料包括一个固体基体、两个重叠的固体层和一个保护层：

[0087] -该第一固体层包括：

[0088] -按重量计在1%和100%之间，优选在15%和97%之间的一种活性材料；

[0089] -按重量计在0和99%之间，优选2%和84%之间的一种粘合剂；以及

[0090] -按重量计在0和98%之间，优选在1%和83%之间的一种增稠剂；

[0091] -该第二固体层包括：

[0092] -按重量计在1%和100%之间，优选在15%和97%之间的一种活性材料；

[0093] -按重量计在0和99%之间，优选2%和84%之间的一种粘合剂；以及

[0094] -按重量计在0和98%之间，优选在1%和83%之间的一种增稠剂；并且

[0095] -该保护层包括：

[0096] -按重量计在1％和100％之间，优选在15％和97％之间的一种活性材料；

[0097] -按重量计在0和99％之间，优选2％和84％之间的一种粘合剂；以及

[0098] -按重量计在0和98％之间，优选在1％和83％之间的一种增稠剂。

[0099] 根据本发明的多层材料的另一个特别优选的亚类可以由此类材料形成，其中：

[0100] -该基体具有在1和100μm之间的一个厚度；

[0101] -该第一层具有在1和200μm之间的一个厚度；

[0102] -该第二固体层具有在1和200μm之间的一个厚度；并且

[0103] -该保护层(当存在时)具有在0.5和5μm之间的一个厚度。

[0104] 本发明的一个第二主题是由形成一种多层材料的方法所组成，该多层材料包括一个固体基体和至少两个重叠的固体层，

[0105] -该第一固体层，它含有一种第一电化学活性材料的颗粒，对于所述颗粒来说它可以或可以不通过一种粘合剂来粘合，并且该第一固体层附着至该固体基体上；以及

[0106] -该第二固体层，它含有一种第二电化学活性材料的颗粒，对于所述颗粒来说它可以或可以不通过一种粘合剂来粘合，并且具有与存在于该第一固体层的电化学活性材料不同的性质，

[0107] 这些方法包括：

[0108] -在该两个固体层包括一种粘合剂的情况下，至少以下步骤：

[0109] a)在该固体基体上涂覆一个混合物，该混合物包含该第一电化学活性材料的颗粒、用于该第一电化学活性材料的一种粘合剂以及用于该粘合剂的溶剂；

[0110] b)蒸发在涂覆以及形成该第一固体层之后仍然存在于该第一层中的溶剂；

[0111] c)在该第一固体层上涂覆一个混合物，该混合物包含该第二电化学活性材料的颗粒、用于该第二电化学活性材料的一种粘合剂和用于该粘合剂的一种溶剂；并且

[0112] d)蒸发在涂覆以及形成该第二固体层之后仍然存在于该第二层中的溶剂；

[0113] -在两个固体层之一不包括一种粘合剂的情况下，至少以下步骤：

[0114] a')在该固体基体上，通过一种物理或化学方法形成由一种第一活性材料但不含有粘合剂构成的一个固体层；

[0115] b')在步骤a')中所形成的固体层上，涂覆一个混合物，该混合物包含具有与存在于该无粘合剂固体层中的电化学活性材料不同性质的一种第二电化学活性材料的颗粒、用于该第二电化学活性材料的一种粘合剂以及用于该粘合剂的一种溶剂；并且

[0116] c')蒸发在步骤b')中涂覆和形成该第二固体涂层之后存在于该第二层中的溶剂，

[0117] -或另外的以下步骤：

[0118] a")在该固体基体上，涂覆一个混合物，该混合物包含一种第一电化学活性材料的颗粒、用于该第一电化学活性材料的一种粘合剂以及用于该粘合剂的一种溶剂；

[0119] b")蒸发在涂覆以及形成该第一固体层之后存在于该第一层中的溶剂；并且

[0120] c")在步骤b")中形成的该第一固体层上，通过一种物理或化学方法形成一个固体层，该固体层的构成为与存在于该第一固体层中不同的一种第二电化学活性材料但不含有粘合剂；

[0121] -并且在这些固体层都不包括粘合剂的情况下，至少以下步骤：

[0122] a”’)直接在该固体基体上，通过一种物理或化学方法形成一个第一固体层，其构成为一种第一电化学活性材料但不含有粘合剂；以及

[0123] b”’)直接在步骤a”’)中形成的第一固体层上，通过一种物理或化学方法形成一个第二固体层，其构成为与存在于该第一固体层中的电化学活性材料不同的一种第二活性材料但不含有粘合剂，

[0124] -或另外的以下步骤：

[0125] a””)在该固体基体的外部，通过一种物理或化学方法形成一个第一固体层，其构成为一种第一电化学活性材料但不含有粘合剂；

[0126] b””)将步骤a””)中获得的第一固体层施加到该固体基体上；以及

[0127] c””)直接在步骤b””)中附着至该固体基体的该第一固体层上，通过一种物理或化学方法形成一个固体层，其构成为一种第二电化学活性材料但不含有粘合剂，

[0128] -或者另外的以下步骤：

[0129] a””’)直接在该固体基体上，通过一种物理或化学方法形成一个第一固体层，其构成为一种第一电化学活性材料但不含有粘合剂；以及

[0130] b””’)在步骤a””’)中用该第一固体层覆盖的该固体基体材料的外部，通过一种物理或化学方法形成一个第二固体层，其构成为一种第二电化学活性材料但不含有粘合剂；以及

[0131] c””’)将步骤b””’)中获得的该第二固体层施加至用该第一固体层覆盖的该固体基体上，

[0132] -或另外的以下步骤：

[0133] a”””)在该固体基体的外部，通过一种物理或化学方法形成一个第一固体层，其构成为一种第一电化学活性材料但不含有粘合剂；

[0134] b”””)将步骤a”””)中获得的该第一层施加到该固体基体上；

[0135] c”””)在用该第一固体层覆盖的固体基体材料的外部，通过一种物理或化学方法形成一个第二固体层，其构成为一种第二电化学活性材料但不含有粘合剂，并且将由此获得的该第二固体层施加到覆盖有步骤a”””)中获得的该第一固体层的固体基体上；以及

[0136] d”””)将在步骤c”””)中获得的该第二层施加至在步骤b”””)中用该第一层覆盖的该固体基体上。

[0137] 优选的是，根据实施本发明工艺的一个有利的方法，在步骤c)中所使用的溶剂/粘合剂混合物不能溶解该第一固体层或者只能将它非常轻微地溶解，并且优选的是在25℃以少于1克每升的一个程度来溶解。

[0138] 本发明的方法可以有利地用于生产正极。

[0139] 该第一固体层的制造可以有利地通过使用一种刮刀法或通过挤出在一个铝集流体上而获得，并且该第二层被涂覆至该第一层上。

[0140] 根据另一个有利的变体，该第一层的制造可以通过垂直涂覆于拉制金属型的一个铝集流体上而获得，有可能使第二层的制造通过垂直涂覆于该第一层上而获得。

[0141] 该第二层的制造可以有利地通过在该第一层上使用一种刮刀或通过挤出而获得。

[0142] 该第二层可以优选被涂覆于一个PP(聚丙烯)基体上并且通过叠层转移至该第一层上。

[0143] 有利的是，用于制造这两个层的粘合剂可以是PVDF或PTFE类型并且所使用的溶剂可以是NMP或环戊酮类型，用于形成该第二层的溶剂不必须要溶解该第一层的粘合剂。

[0144] 根据实施本发明的另一个有利的方法，这些层中至少一个是通过选自下组的技术中的至少一种形成的，该组包括：等离子沉积、蒸发、CVD、溅射，以及这些技术中至少两种的组合。

[0145] 用于生产该第一层的粘合剂可以与用于生产该第二层的粘合剂不同。

[0146] 本发明的方法可以有利地用于生产正极多层材料。

[0147] 于是该第一固体层可以有利地基于(优选其构成是)$LiFePO_4$类型的材料。

[0148] 优选的是，于是该第二固体层可以基于(优选其构成是)一种材料，该材料选自由以下类型的材料组成的组：$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O_2$或$LiNi_xCo_yAl_zO_2$($0<x,y,z<1$)类型，以及包括后者中至少两种的混合物类型的材料。

[0149] 根据实现方式的一个优选的方法，该第一层可以是$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O_2$或$LiNi_xCo_yAl_zO_2$($0<x,y,z<1$)类型或它们的一个混合物，而该第二层是$LiFePO_4$、碳涂覆的$LiFePO_4$、$FePO_4$或碳涂覆的$FePO_4$类型，或包括后者的至少两种的一个混合物的类型。

[0150] 该第一固体层的粘合剂可以有利地是水溶性粘合剂类型。

[0151] 该第二固体层中的粘合剂可以优选是PVDF或PTFE类型。

[0152] 根据另一个变体，用于涂覆的溶剂有利的是水性类型。

[0153] 根据具有特别的优点的另一个变体，用于涂覆的溶剂可以是NMP或环戊酮类型。

[0154] 该第一固体层的粘合剂可以有利地是PVDF或PTFE类型。

[0155] 该第二固体层中的粘合剂可以有利地是水溶性粘合剂类型。

[0156] 优选的是，用于涂覆的溶剂可以是NMP或环戊酮类型。

[0157] 有利的是，用于涂覆的溶剂可以是水性类型的。

[0158] 当该第一固体层的粘合剂是水溶性粘合剂类型并且该第二固体层的粘合剂是NMP或环戊酮类型时该方法可以是特别有利的。

[0159] 当该第一固体层的涂覆是水类型而用于该第二固体层的涂层是NMP或环戊酮类型时该方法会是特别有利的。

[0160] 有利的是，该第一固体层的粘合剂可以是NMP或环戊酮类型而该第二固体层的粘合剂会是水溶性粘合剂类型。

[0161] 当用于该第一固体层的涂覆的溶剂是水类型的而用于该第二固体层的涂覆的可以有利地是无溶剂类型。

[0162] 在负极型电极的生产中，本发明的方法有一个特别的优点。在此情况下，该第一固体层可以有利的是天然或人造的石墨类型而该第二固体层可以是$Li_4Ti_5O_{12}$、Sn、Al、Ag、Si、SiO_X、SiO_X-石墨或SiO_X-碳类型，其中x大于0但不超过2。

[0163] 根据另一个变体，该第一固体层可以是$Li_4Ti_5O_{12}$、Sn、Al、Ag、Si、SiO_X、SiO_X-石墨或SiO_X-碳类型，其中x大于0但不超过2，并且该第二固体层是天然或人造的石墨类型。

[0164] 根据该方法的一个有利的变体，用于第一层的粘合剂和溶剂可以分别是一种水溶性粘合剂和水。

[0165] 根据另一个有利的变体，用于形成第一层的粘合剂和溶剂可以分别是PVDF或PTFE和NMP或环戊酮。

[0166] 根据另一个有利的变体，用于形成该第二层的粘合剂和溶剂可以分别是PVDF或PTFE和NMP或环戊酮。

[0167] 优选的是，在第二层中所使用的粘合剂和溶剂可以分别是一种水溶性粘合剂和水。

[0168] 通过实施在本发明的第二个主题中所定义的这些方法之一所获得的多层材料所组成本发明的第三个主题。

[0169] 电化学发生器所组成本发明的第四个主题，这些电化学发生器包括至少一个负极、至少一个正极和至少一种电解质。这些发生器的特征在于它们包括至少一个电极，该电极含有在本发明的第一个主题中所定义的、或通过在本发明的第二个主题中所定义的方法之一所获得的这些材料之一。

[0170] 本发明的发生器的优选的亚类对应于：

[0171] -正极/电解质/负极型的电化学发生器；以及

[0172] -液体电解质类型的电化学发生器，于是该电解质有利的是凝胶型。

[0173] 优选地，在本发明的发生器中，该电解质由至少一种盐和至少一种溶剂组成。

[0174] 有利的是，在此类电化学发生器中，该盐可以选自以下盐构成的组：LiFSI、LiTFSI、$LiBF_4$、$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiCF_3SO_2$、LiBETI、LiBOB和LiDCTA类型以及后者的至少两种的混和物。

[0175] 优选的是，该溶剂可以选自以下溶剂的组：EC、DEC、PC、DMC、EMC和GBL类型以及后者的至少两种的混合物。

[0176] 根据另一个有利的实施方法，该凝胶电解质可以由至少一种聚合物、至少一种盐和至少一种增塑剂形成。在此情况下，该聚合物可以优先选自以下聚合物的组：聚醚、PVDF、PAN和PMMA类型以及后者的至少两种的混合物。

[0177] 根据另一个有利的实施方法，该盐可以选自以下盐的组：LiFSI、LiTFSI、$LiBF_4$、$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiCF_3SO_2$、LiBETI、LiBOB和LiDCTA类型以及后者的至少两种的混和物。

[0178] 有利的是，在本发明的发生器中，该增塑剂可以选自以下增塑剂的组：EC、DEC、PC、DMC、EMC、GBL、TESA和VC类型以及后者的至少两种的混合物。

[0179] 该凝胶可以通过IR、UV或一个电子束，或通过这些技术中至少两种的一个组合而热形成。

[0180] 本发明的电化学发生器的特征在于它们是耐受过度充电并且安全。

[0181] 这些电化学发生器的特征还在于在12伏特或更高的过充电的存在下该发生器中的温度是小于80℃。

[0182] 本发明的电化学发生器的一个优选的亚类可以由以下发生器组成，这些发生器在一个快速充电过程中具有少于100ppm，优选的是无痕量的，金属锂的沉积物。

[0183] 基于至少一种正极多层材料的正极形成本发明的第五个主题，该正极多层材料是在以上第一和第二主题中定义或通过本发明的第三主题的方法获得。

[0184] 这些正极的一个优选的亚类可以由以下正极构成，其中存在于多层材料中的至少一种电化学活性材料是碱性的并优选的是选自构成如下的组：$LiFePO_4$颗粒、Li_3PO_4颗粒以及后者的混合物。

[0185] 有利的是，该多层材料中的至少一种电化学活性材料可以涂覆有一个碱性材料的

层。

[0186] 基于至少一种负极多层材料的负极形成本发明的第六个主题，该负极多层材料是在以上第一和第二主题中定义或通过本发明的第三主题的方法获得。

[0187] 这些负极的一个优选的亚类可以构成如下，其中存在于该多层材料中的至少一种电化学活性材料是一种容量储存器，其容量是该负极总容量的至少10％。

[0188] 优选的是，该容量存储器的材料可以选自其构成如下的组：$Li_4Ti_5O_{12}$、Ag、Sn、Si、Al、SiO_X、SiO_X-石墨和SiO_X-碳(其中x大于0但不超过2)，以及后者的至少两种的混合物。

[0189] 本发明的第七主题的构成为：根据本发明第一主题的、或由根据本发明的第二主题的方法之一所获得的多层材料，并且其中该导电性材料是碳、石墨或纤维类型、或后者的至少两种的一个混合物。在此情况下，该碳可以优选Ketjen、Shawinigan或Denka类型，或者是包括后者的至少两种的混合物的类型。甚至更有利的是该石墨可以是人造或天然类型。在此情况下，该纤维可以是VGCF(气相生长碳纤维)、exmesophase或expal(聚乙烯丙烯腈)类型或包含后者的至少两种的一个混合物的类型。

[0190] 本发明的第八主题由根据本发明的第二主题用于形成根据第一、第四和第五主题之一的一种材料的方法，使用：

[0191] -特别适合于在一个负极基体上涂覆的一种水性溶液，该溶液按如下配制，百分数为按重量计：

[0192] -至少64％的石墨；和

[0193] -至少3％的水溶性粘合剂；

[0194] -0.1％至2％的增稠剂；和

[0195] -最多27％的水，

[0196] -特别适合于在一个正极基体上涂覆的一种水性溶液，该溶液按如下配制，用于该涂覆的该水性溶液按重量计含有：

[0197] -至少64％的$LiFePO_4$；和

[0198] -至少3％的水溶性粘合剂；

[0199] -0.1％至2％的增稠剂；和

[0200] -最多27％的水。

附图说明

[0201] 图1示出根据所提出的变体I、II、III和IV的本发明的多层材料的构型中的一种。

[0202] 图2示出本发明的多层材料用于负极和正极的可能的构型之一并且其中相邻的层是由不同的水/有机体系形成。这些构型不同于在图1中所示出的那些，在于在层A和A'中存在的活性材料现在分别存在于层B和B'中。

[0203] 图3示出通过将最初附着在基体PP上的层B转移至层A形成本发明的一种多层材料。

[0204] 图4示出本发明的一种多层材料，其中层A是通过将该活性材料A溅射(无粘合剂)至该固体基体1上而获得。

[0205] 图5示出，在例1中，本发明的一种多层材料，其中结合入该第二层的活性材料包括涂覆有较小$LiFePO_4$颗粒的一种活性材料的颗粒，而在例2和代表例2的放大图的例3中，该

图表示了在其中两层中都使用了同样粘合剂的现有技术的多层材料截面的形式和其中两层的粘合剂不同的本发明(例1)的一种材料的形式之间的对照。

[0206] 图6示出了本发明的一种多层材料,其中一种电化学活性材料由涂覆有一个碱性颗粒层的颗粒构成。

[0207] 图7示出了本发明的一种多层材料,其中存在于至少一个固体层中的一种电化学活性材料是离子传导性的。

具体实施方式

[0208] 在本披露的上下文中,术语"多层电极"是指一种电极,其特征在于在它的表面上重叠有至少两个层。

[0209] 在本披露的上下文中,"一个层的厚度恒定性"是使用扫描电子显微镜(SEM)测量的。在本发明的情况下,所使用的SEM是具有一体化计算机的一台HITACHI S-3500N。该装置配备有对样品的每一直线毫米进行厚度测量的一个程序。所得的值用Excel®程序处理,它们以二维曲线的形式表示:对该部分在每一毫米上进行样品的长度和厚度的测量。恒定性是通过测量该样品厚度的平均值和所测得的极端值之间的偏差而确定。由此,40微米的一个平均样品厚度恒定为95%是指平均厚度在38和42微米之间变化。

[0210] 在本披露的上下文中,"一个层进入另一个层的平均渗透深度"是使用扫描电子显微镜(SEM)测量的,并且代表对该样品每一直线毫米所测量的渗透的统计平均值。

[0211] 在本批露的上下文中,术语"涂覆"表示在一个基体上覆盖一个电极的方法。

[0212] 在本批露的上下文中,粘合剂的功能是化学地粘合存在于一个溶液中的一种电化学活性材料的颗粒(并且当它们存在于该固体层中时)。

[0213] 在本批露的上下文中,增稠剂的功能是提高有待涂覆的混合物溶液的粘度,所述溶液含有电化学活性材料颗粒、粘合剂和溶剂。

[0214] 可以使用所有类型的粘合剂。描述于国际申请PCT/CA03/01739和相应的编号为EP1,573,834(HYDRO-QUÉBEC)的欧洲申请中的那些(其内容通过引用结合在本申请中)在形成本发明的多层结构的背景下是特别有利的,并且特别是在使用一种电化学活性材料的至少一种水性混合物通过涂覆形成固体层的技术的背景中。

[0215] 优选的是,当将所使用的粘合剂和增稠剂在室温下以100克水20克的量被引入时,它们一般是在水中能溶解到至少20%。优选的是,它们能溶解到至少50%并且更有利的是还到至少90%。

[0216] 甚至更有利的是,该增稠剂在水中可溶并且可以选自如下构成的组:天然纤维素、物理和/或化学改性的纤维素、天然多糖类以及化学和/或物理改性的多糖类,它们具有在27000和250000之间的一个分子量。

[0217] 有利的是,该增稠剂是选自如下构成的组:羧甲基纤维素类、羟甲基纤维素类以及甲基乙基羟基纤维素类。

[0218] 根据一个优选的实施方案,该增稠剂是选自日本Dai-Ichi Kogyo Seiaku Co.Ltd公司,尤其是在EP,7A,WSC,BS-H和3H的商品名下,所出售的Cellogen®类型的羧甲基纤维素所构成的组。

[0219] 该可溶性粘合剂有利的是选自天然和/或合成橡胶所构成的组。

[0220] 粘合剂是非氟化类型或弱氟化类型。举例来说，由于LiF在水中不可溶，它不能在本发明的背景中使用。

[0221] 在橡胶类中，那些合成类型的，并且更具体的是选自以下物质构成的组的那些是特别有利的：SBR(苯乙烯丁二烯橡胶)、NBR(丁二烯丙烯腈橡胶)、HNBR(氢化的NBR)、CHR(环氧氯丙烷橡胶)以及ACM(丙烯酸酯橡胶)。

[0222] 所使用的可溶性橡胶，以及尤其是那些SBR类的，优选的是处于一个糊剂的形式。

[0223] 举例来说，可以提及的是的由NIPPON ZEON'S BINDER BATTERY GRADE公司在商标名(BM-400B)下所售的SBR和等效物，以及已知缩写为EP和/或3H的Cellogen® type类型的增稠剂。

[0224] 通常，该增稠剂/粘合剂比例从10％到70％，优选从30％到50％变化。在一个水性溶液中，该粘合剂的含量有利的是在1％和70％之间而增稠剂的含量是在1％和10％之间。

[0225] 若将PVDF用作粘合剂，它的含量是3％到40％而该性材料的含量是60％到97％。

[0226] 特别适合于在一个负极基体上涂覆的水性溶液可以按如下配制，这些百分数为按重量计：

[0227] -至少64％的石墨；和

[0228] -至少3％的水溶性粘合剂；

[0229] -0.1％至2％的增稠剂；和

[0230] -最多27％的水。

[0231] 特别适合于在一个正极基体上涂覆的水性溶液可以按如下配制，用于涂覆的水性溶液含有按重量计：

[0232] -至少64％的$LiFePO_4$；和

[0233] -至少3％的水溶性粘合剂；

[0234] -0.1％至2％的增稠剂；和

[0235] -最多27％的水。

[0236] 当实施本方法时，通过去除进行该涂覆步骤的溶液中存在的水(优选至少95％)来干燥该电极。

[0237] 在用水性溶液将电极覆盖之后，可以使用相关领域中技术人员已知的不同技术去除存在于该电极表面的痕量水。这些痕量特别是，遵循EXT、DBH和/或DB方法或通过红外线有利的是在80℃和130℃之间的温度下在1和12小时的一段时间而通过热量来去除。

[0238] 在本批露的上下文中，术语“集流体”是指无电化学活性但电传导性的一种电极基体。

[0239] 在本批露的上下文中，术语“刮刀法(doctor blade)”代表一种垂直模式的涂覆方法。

[0240] 在本批露的上下文中，术语“挤出”代表一种具体的涂覆方法，其中将有待涂覆的混合物在压力下通过一个模具以加快涂覆过程。

[0241] 在本批露的上下文中，术语“压延”代表对这些电极加压以获得一个最佳电极密度，它以克每cm^3表示。

[0242] 在本批露的上下文中，关于电化学活性材料(EAM)颗粒的pH，一种EAM的pH代表，通过在标准温度和压力条件下将0.15克EAM在10cc水中溶解而获得的一个EAM的溶液中，使用

一种常规玻璃电极而测量的值。将溶液在标准温度条件下放置一周然后仅在使用OAKTON公司出售的OAKTON Series 2100装置进行测量之前对其进行搅拌。在本发明的背景下，任何具有7以下的pH值的样品被称为酸性EAM，而任何具有7以上的pH值的样品被称为碱性EAM。

[0243] 在本批露的上下文中，“物理技术”包括如等离子沉积、蒸发、溅射的技术以及本领域技术人员熟知的所有类似技术。

[0244] 在本批露的上下文中，“化学技术”包括如CVD(化学蒸汽沉积)和旋转涂覆的那些技术。

[0245] 以下将阐述(PVDF/WSB)或(WSB/PVDF)类型的一种多层材料的形成(其中WSB代表水溶性粘合剂)，以及在一种多层正极或负极中使用一种混合粘合剂。

[0246] 实现本发明的一个特别有利的方法在于使用具有不同化学性质的两种粘合剂的一种多层涂覆方法：一种是基于一个非水性体系而另一种基于一个水性体系。

[0247] 正极-如图1所描述，正极由最少两层活性材料组成，分别是A和B。

[0248] 在例I中，层A是具有一种水溶性粘合剂的$LiFePO_4$类型。层A的厚度可以大于或小于层B。形成正极A的涂覆是100％基于水的。正极B是由$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$、$LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O_2$或后者的至少两种的一个混合物组成。用于层B的粘合剂是基于PVDF或PTFE。该层B的厚度可以大于或小于层A。用于涂覆以形成层B的溶剂是有机的，优选的是NMP或环戊酮类型。

[0249] 由于在层A和层B中使用了不同的涂覆溶剂，内层A的粘合剂不被用于外层B的溶剂所溶解。另外，为层A提供了机械和化学稳定性(图1)，特别是由于事实上该粘合剂在用于形成第二层的溶剂中是不可溶的。

[0250] 在例II中，层A’是$LiFePO_4$类型，并且使用了在NMP或环戊酮类型的溶剂中可溶解的PVDF或PTFE类型。层A’的厚度可以大于或小于层B’。层B’是由$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$、$LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O_2$或它们的一个混合物组成。用于涂覆以形成层B的粘合剂是基于水的并且所使用的溶剂由100％的水组成。层B’的厚度可以大于或小于层A’(图2)。

[0251] 该生产过程是通过在一个铝集流体上使用刮刀技术或通过挤出来进行。该第一层被涂覆至铝集流体上，而第二层被涂覆至该第一层上，而没有内层A或A’的明显溶解或变形。

[0252] 可以使用其他涂覆方法，例如在一个铝(拉制金属)网上垂直涂覆。该第一层A或A’被涂覆至该铝网上而该第二层在该第一层A或A’上扩展，而没有内层A或A’的明显溶解或变形。

[0253] 在例III中，在本发明的另一个有利的实施方案中，该两层是由同样的粘合剂和同样的溶剂形成。该第一层被涂覆至铝集流体上。层B被涂覆至聚丙烯(PP)上。之后立即将层B通过叠层转移至层A。该两层是由溶解于NMP或环戊酮中的PVDF或PTFE形成。

[0254] 在一个第二例中，这两层是由一种水溶性粘合剂形成并且所使用的溶剂由100％的水组成(图3)。

[0255] 在两种构型中，层A的厚度都可以大于或小于层B。

[0256] 可以使用其他涂覆方法，例如在一个铜(拉制金属)网上垂直涂覆。该第一层A被涂覆至一个铜膜上。该第二层B在一个PP膜上扩展。然后将后者层B通过叠层转移至第一层A而没有内层A的任何变形。

[0257] 负极

[0258] 在例I中，第一层A是天然或人造石墨类型而该粘合剂是水溶性类型。用于涂覆以形成层A的溶剂由100％的水组成。这个层A的厚度可以大于或小于层B。层B是由硬碳、$Li_4Ti_5O_{12}$、Sn、Al、Ag、Si、SiO_X、SiO_X-石墨或SiO_X-碳组成，其中x大于0但不超过2。在这个层B中使用的粘合剂是PVDF或PTFE类型而所使用的溶剂是NMP或环戊酮类型(图1)。

[0259] 在例II中，层A'是天然或人造石墨类型与在NMP或环戊酮类型的溶剂中可溶解的PVDF或PTFE类型的粘合剂一起使用。层A'的厚度可以大于或小于层B'。

[0260] 层B'是由硬碳、$Li_4Ti_5O_{12}$、Sn、Al、Ag、Si、SiO_X、SiO_X-石墨或SiO_X-碳或类似物组成，其中x大于0但不超过2。在这个层B'中使用的粘合剂是基于水的并且所使用的溶剂由100％的水组成。该层B'的厚度可以大于或小于层A'。

[0261] 该多层负极是在一个铜集流体上使用刮刀法技术或通过挤出制造的。该第一层被涂覆至铜集流体上，而第二层B或B'被涂覆至该第一层上而没有内层A或A'的任何溶解或变形。

[0262] 也可以有利地使用其他涂覆方法，即在一个铜(拉制金属)网上垂直涂覆。该第一层A或A'被涂覆至该铜网上并且该第二层B或B'在该第一层A或A'上扩展而没有内层A或A'的任何明显溶解或变形。

[0263] 在例III中，在本发明的另一个有利的实施方案中，这两层是由同样的粘合剂和同样的溶剂形成。该第一层A被涂覆至铜集流体上。层B被涂覆至聚丙烯(PP)上。之后立即将层B通过叠层转移至层A。该两层是由溶解于NMP或环戊酮中的PVDF或PTFE形成。

[0264] 在一个第二例中，两层都是由水溶性粘合剂形成并且所使用的溶剂是100％水。

[0265] 在两种构型中，层A的厚度都是可以大于或小于层B。

[0266] 可以使用其他涂覆方法，例如在一个铜(拉制金属)网上垂直涂覆。该第一层A被涂覆至一个铜膜上。该第二层B在一个PP膜上扩展。然后将后者层B通过叠层转移至第一层A，而没有内层A的任何变形。

[0267] 根据另一个有利的实施方案，负极或正极层中至少一个是通过物理技术沉积，例如等离子沉积、蒸发或溅射，或者通过化学方法，例如CVD或旋转涂覆或任何其他技术(图5)。

[0268] 根据本发明的另一个优选的变体，正极多层材料($LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O_2$)的颗粒与$LiFePO_4$材料一起涂覆，使用的技术有：机械融合(mechanofusion)、等离子沉积、蒸发或溅射类型，或者化学技术例如CVD、旋转涂覆或其他等效的技术。

[0269] 同样，负极材料(天然的或人造的石墨或碳)是与以下组分之一有利地一起涂覆：$Li_4Ti_5O_{12}$、Sn、Al、Ag、或Si或后者中至少两种的一个混合物。

[0270] 这些涂覆的材料被用于制造具有一种PVDF或PTFE类型粘合剂或具有一种水溶性粘合剂的正极或负极。

[0271] 实例

[0272] 以下实例纯粹用于说明并且不得解释为对本发明主体构成任何限制。

[0273] 实例1-$LiCoO_2$/$LiFePO_4$/Al多层材料

[0274] 将46.87克$LiFePO_4$、3.01克碳黑、1.42克Cellogen®增稠剂和1.77克SBR-型粘合剂在水中混合。

[0275] 使用一个刮刀将一个10微米的电极涂覆至一个碳涂覆的铝集流体上。所获得的$LiFePO_4$/Al膜构成该第一固体层。

[0276] 将33.09克$LiCoO_2$、2.12克碳黑和4.80克PVDF在NMP(N-甲基吡咯烷酮)中混合。

[0277] 将该$LiCoO_2$正极涂覆至$LiFePO_4$/Al膜上,该$LiCoO_2$层具有40微米的厚度并且该正极是$LiCoO_2$/$LiFePO_4$/Al类型的双层正极,称为构型1。

[0278] 所测定的层1厚度的恒定性为95%,即该层的平均厚度是40微米并且该层的厚度在38和42微米间变化。这同样适用于固体层2。

[0279] 实例2-$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$/$LiFePO_4$/Al多层材料

[0280] 将46.85克$LiFePO_4$、3.05克碳黑、1.45克Cellogen®增稠剂和1.78克SBR-型粘合剂在水中混合。

[0281] 用刮刀涂覆10微米的$LiFePO_4$/Al第一层。

[0282] 第二层由33.11克$LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、2.13克碳黑和83克PVDF在NMP中混合而制得。使用刮刀将第二层沉积到$LiFePO_4$/Al第一层上。该第二层具有40微米的厚度。

[0283] 由此获得的多层材料是$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$/$LiFePO_4$/Al类型并称为构型2。

[0284] 测量出的层1的厚度的恒定性是95%,即该层的平均厚度是40微米并且该层的厚度在38和42微米间变化。这同样适用于固体层2。

[0285] 实例3-SNG12/Li_4TiO_{12}/铜多层材料

[0286] 将46.81克$Li_4Ti_5O_{12}$、3克碳黑、1.43克增稠剂和1.75克SBR-型粘合剂在水中混合。使用刮刀将电极涂覆至一个铜集流体上。$Li_4Ti_5O_{12}$第一层的厚度是10微米。

[0287] 将33.12克SNG12天然石墨、1.06克碳黑和4.80克PVDF在NMP溶剂中混合。

[0288] 使用刮刀将该石墨第二层沉积到$Li_4Ti_5O_{12}$/铜上。该第二层的厚度为50微米。该SNG12石墨/Li_4TiO_{12}/铜构型称为构型3。

[0289] 测定出的层1的厚度的恒定性为95%,即该层的平均厚度是40微米并且该层的厚度在38和42微米间变化。这同样适用于固体层2。

[0290] 该层1的厚度是45±2微米,对应于95.6%的一个恒定性。

[0291] 实例4-$Li_4Ti_5O_{12}$/SNG12/铜多层材料

[0292] 将33.15克天然石墨、1.05克碳黑和4.83克PVDF在NMP溶剂中混合。用刮刀将该石墨第一层涂覆至一个铜集流体上。由此获得的第一层的厚度为45微米。

[0293] 将33.12克$Li_4Ti_5O_{12}$、3.12克碳黑、1.42克Cellogen®增稠剂和1.774克SBR-型粘合剂在水中混合。

[0294] 使用刮刀将该第二层涂覆到石墨/铜第一层上。该第二层的厚度为10微米。所获得的$Li_4Ti_5O_{12}$/SNG12/铜构型称为构型4。

[0295] 该层1的厚度是45±2微米,对应于95.6%的一个恒定性。

[0296] 实例5-具有根据构型1的一种多层材料的锂电池

[0297] 将具有构型1/$LiPF_6$/EC+DEC/Li类型的一个电池充电至12伏特。电池的温度上升为75℃并在1分钟后回复到25℃。

[0298] 实例6-构型2的电池

[0299] 将$LiCoO_2$/$LiPF_6$/EC+DEC/Li类型的一个电池充电至12伏特。温度上升为150℃并在1分钟后回复到60℃。

[0300] 实例7-构型1/$LiPF_6$/EC+DEC/构型3锂电池

[0301] 将构型1/$LiPF_6$/EC+DEC/构型2类型的一个电池以2C(30分钟)充电并且电压在4.2伏特保持24小时。

[0302] 在构型3的负极上没有检测到锂的枝状晶体或沉积物。

[0303] 实例8-构型2/$LiPF_6$/构型4锂电池

[0304] 将构型2/$LiPF_6$/构型4类型的一个电池以2C(30分钟)充电并且电压在4.3伏特保持24小时。

[0305] 在负极上没有观察到锂的枝状晶体或沉积物(构型4)。

[0306] 实例9-$LiCoO_2$/$LiPF_6$/石墨电池

[0307] 将$LiCoO_2$/$LiPF_6$/石墨类型的一个电池(其中电极材料为单层类型)以2C(30分钟)充电并且在4.2伏特保持24小时。

[0308] 在此电池中,在负极上观察到有锂沉积物的形成。

[0309] 本发明的多层材料的关键性优点之一在于改善了的过度充电耐受性,由此这些材料给出了它们被结合在其中作为电极元件组分的发生器。

[0310] 在由于外部因素引起的过度充电的存在下,发生器的正极变为非常酸性并与该电解质(具体是与盐)反应生成HF($LiPF_6$)或HCl($LiClO_4$)类型的酸。这些生成反应是放热的,由$LiCoO_2$产生氧并且可观地促使发生器的温度升高。这些酸蒸发并且与电池组分反应,直至达到在发生器内部着火的情况。

[0311] 使用$LiFePO_4$类型的正极,或非常碱性pH的正极,特别是通过避免形成酸和阻止生成氧而使得电池更加安全。

[0312] 进一步优化过度充电耐受能力的另一个选择在于使用一种高度碱性材料(如Li_3PO_4以及类似物)的层来涂覆电化学活性材料的颗粒。特别的是,这在阻止来自正极的酸在充电过程中与电解质进入接触。

[0313] 特别有利的是使用具有大于7的pH值的那些作为电化学活性材料的颗粒,例如具有pH9.9的$LiFePO_4$颗粒和具有pH8.6的$LiCoO_2$颗粒。

[0314] 用于使所不希望的过度充电现象最小化甚至对其抑制的两种可能的机制示于图1至4以及6和7中。

[0315] 尽管已借助特定的实施方案对本发明进行了说明,应理解可以在所述实施方案中移入若干变更和修,正并且本发明包括对于本发明的此类修正、用法或调整,它们在本发明所涉及的活动范围内将成为已知或常规,并且它们可以被应用到以上提及的基本要素上。

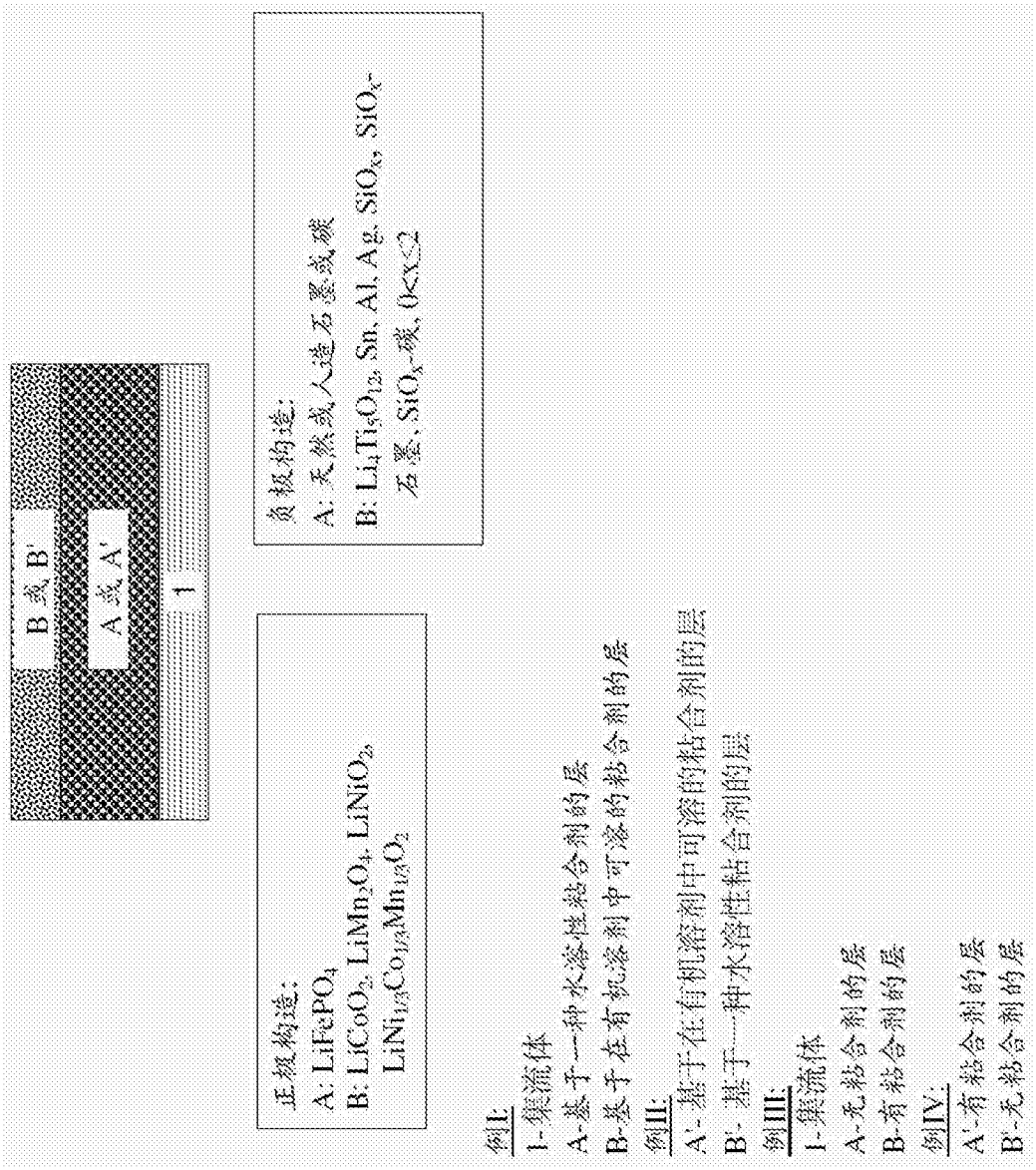

B 或 B'
A 或 A'
1
正极构造:
A: $LiFePO_4$
B: $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$
负极构造:
A: 天然或人造石墨或碳
B: $Li_4Ti_5O_{12}$, Sn, Al, Ag, SiO_x, SiO_x-石墨, SiO_x-碳, $0<x\leq 2$
例I:
1-集流体
A-基于一种水溶性粘合剂的层
B-基于在有机溶剂中可溶的粘合剂的层
例II:
A'-基于在有机溶剂中可溶的粘合剂的层
B'-基于一种水溶性粘合剂的层
例III:
1-集流体
A-无粘合剂的层
B-有粘合剂的层
例IV:
A'-有粘合剂的层
B'-无粘合剂的层

图1

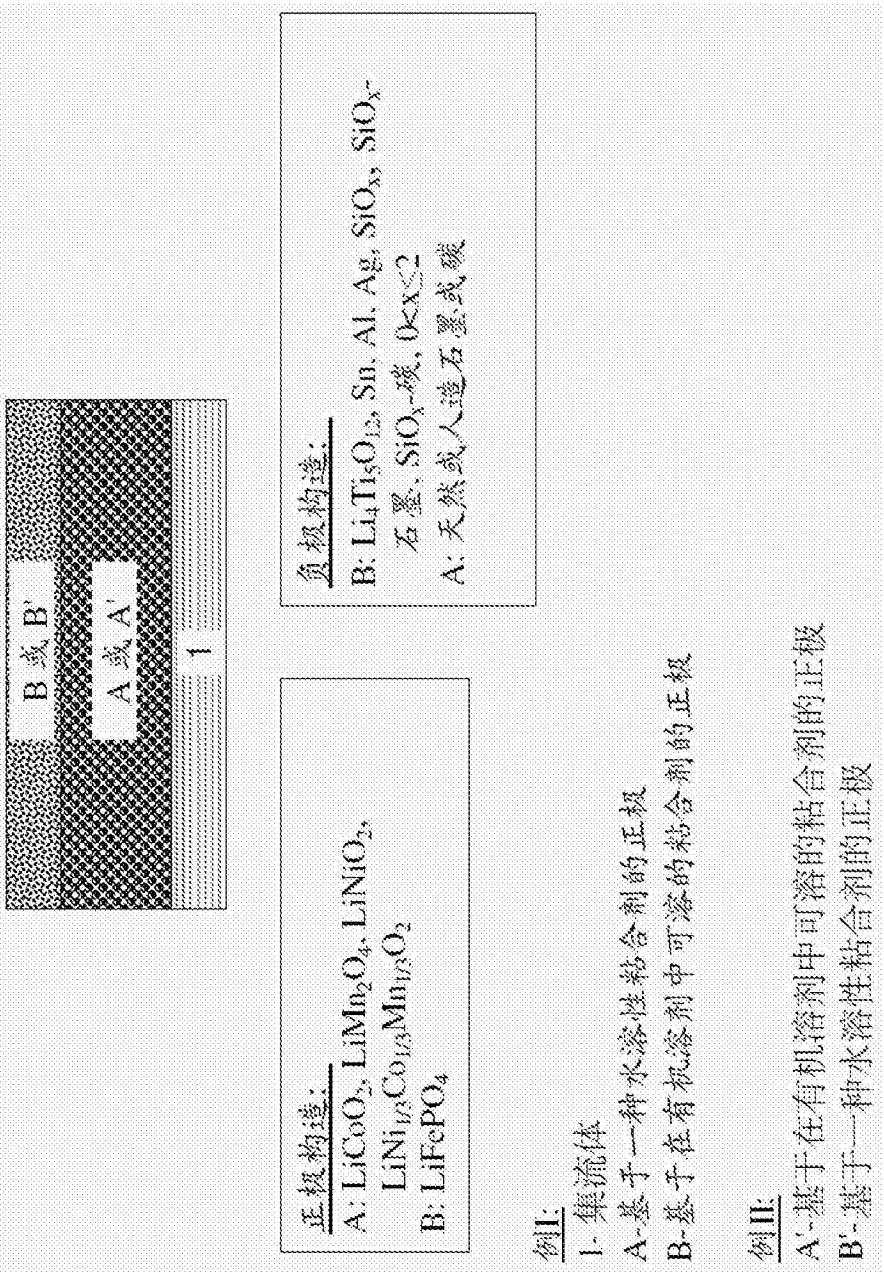

B 或 B'
A 或 A'
1
正极构造:
A: $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$,
$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$
B: $LiFePO_4$
负极构造:
B: $Li_4Ti_5O_{12}$, Sn, Al, Ag, SiO_x, SiO_x-石墨, SiO_x-碳, $0<x\leq 2$
A: 天然或人造石墨或碳
例I:
1- 集流体
A-基于一种水溶性粘合剂的正极
B-基于在有机溶剂中可溶的粘合剂的正极
例II:
A'-基于在有机溶剂中可溶的粘合剂的正极
B'-基于一种水溶性粘合剂的正极

图2

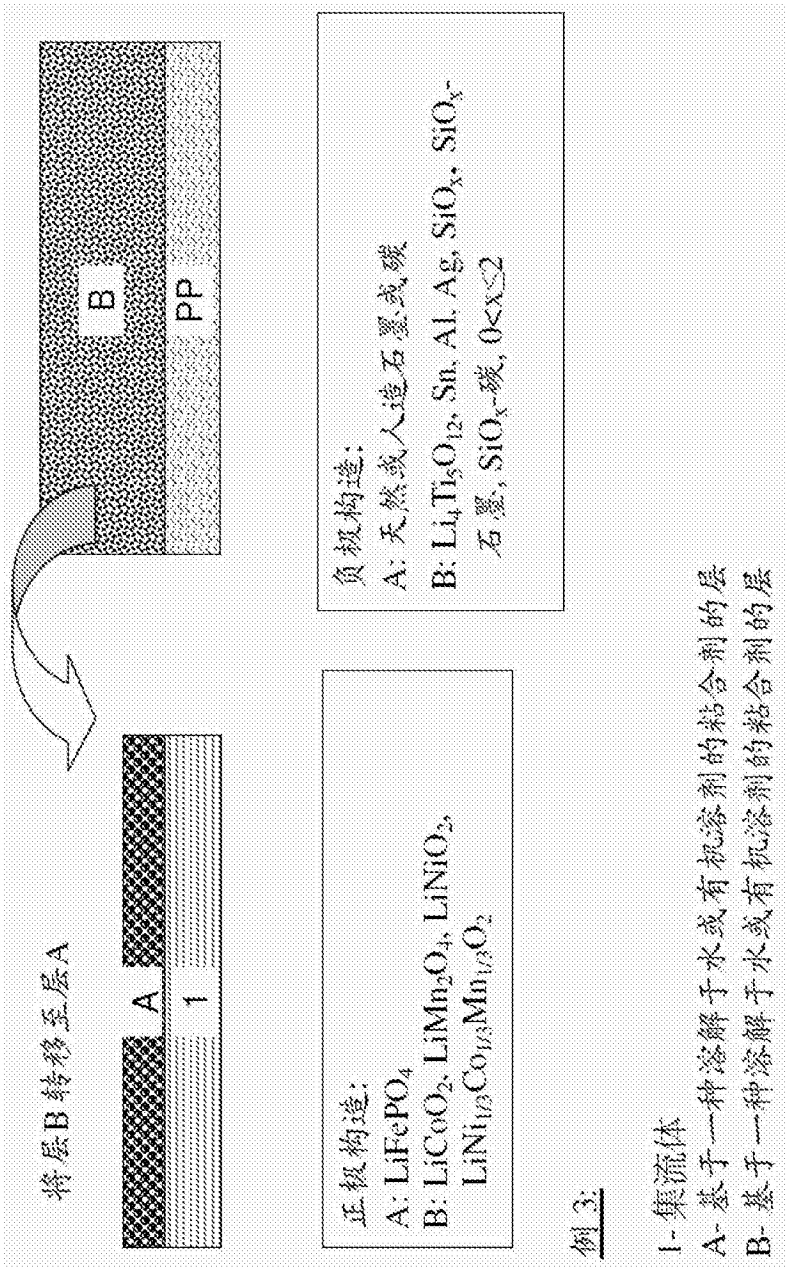

将层B转移至层A
B
PP
A
1
正极构造:
A: $LiFePO_4$
B: $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$
负极构造:
A: 天然或人造石墨或碳
B: $Li_4Ti_5O_{12}$, Sn, Al, Ag, SiO_x, SiO_x-石墨, SiO_x-碳, $0<x\leq 2$
例 3:
1- 集流体
A- 基于一种溶解于水或有机溶剂的粘合剂的层
B- 基于一种溶解于水或有机溶剂的粘合剂的层

图3

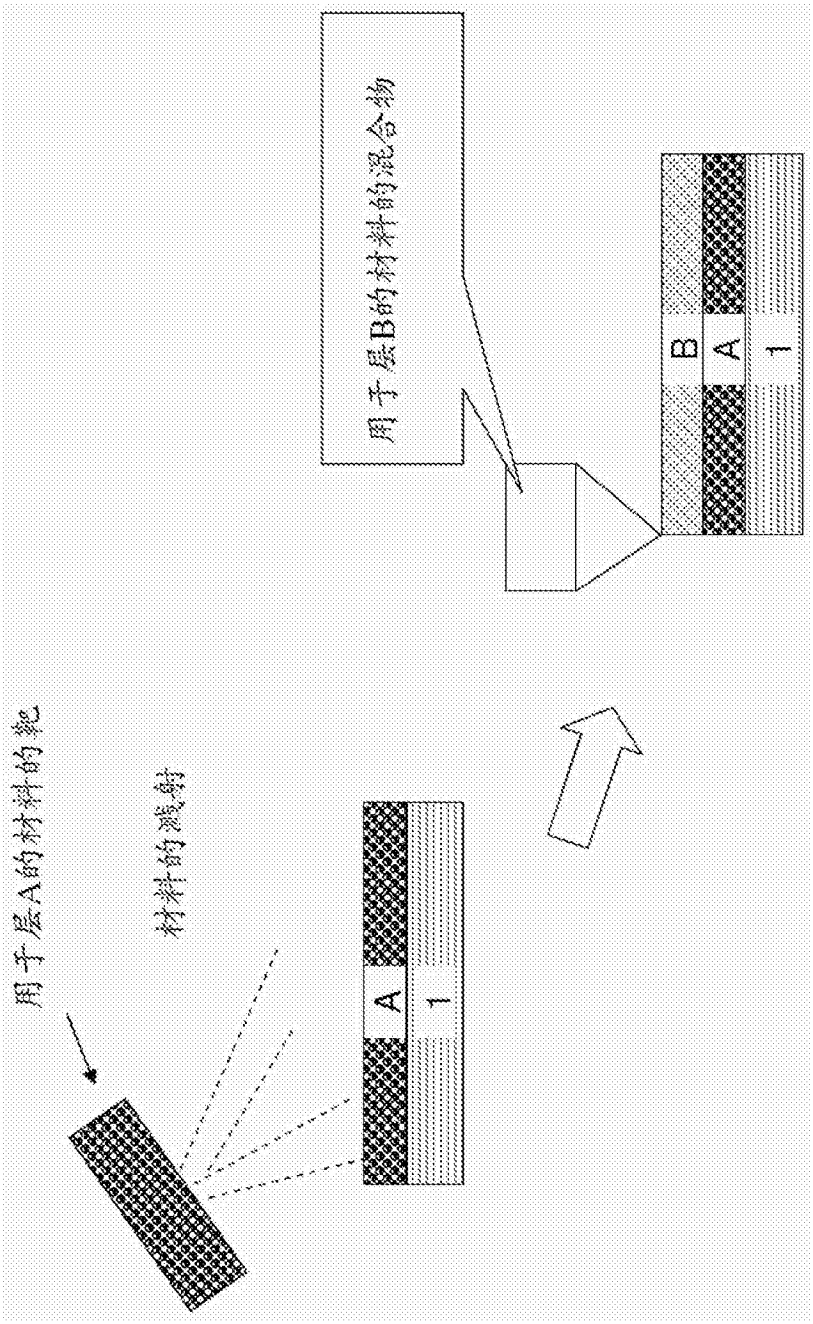


图4

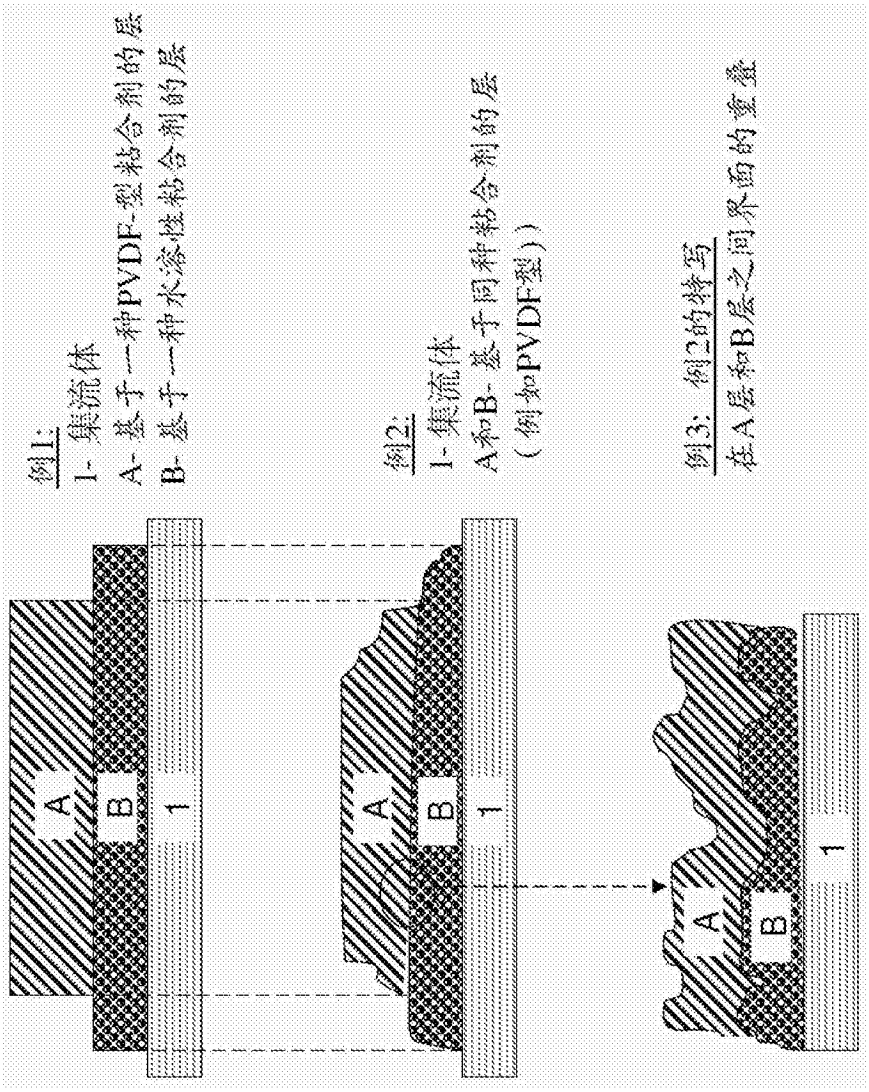

例1:
1- 集流体
A- 基于一种PVDF-型粘合剂的层
B- 基于一种水溶性粘合剂的层
例2:
1- 集流体
A和B- 基于同种粘合剂的层
(例如PVDF型))
例3: 例2的转写
在A层和B层之间界面的重叠
A
B
1

图5

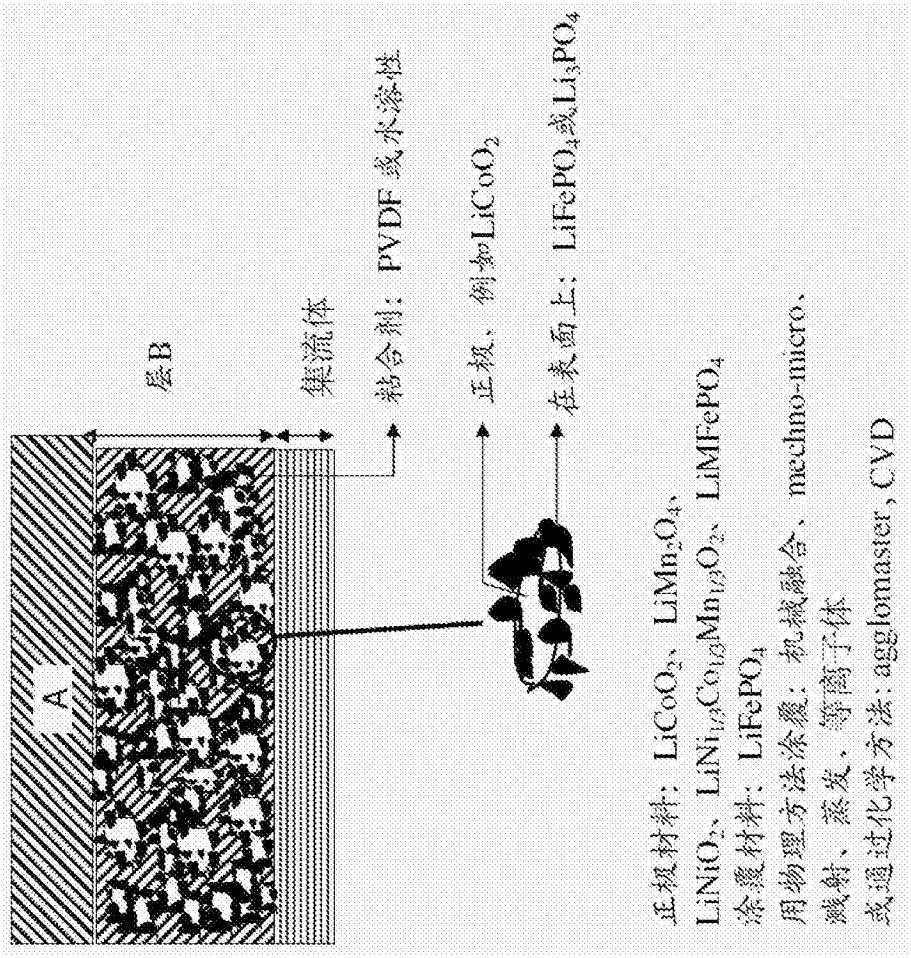

A
层B
集流体
粘合剂：PVDF 或水溶性
正极、例如$LiCoO_2$
在表面上：$LiFePO_4$或Li_3PO_4
正极材料：$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、
$LiNiO_2$、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiMFePO_4$
涂覆材料：$LiFePO_4$
用物理方法涂覆：机械融合、mechno-micro、
溅射、蒸发、等离子体
或通过化学方法：agglomaster，CVD

图6

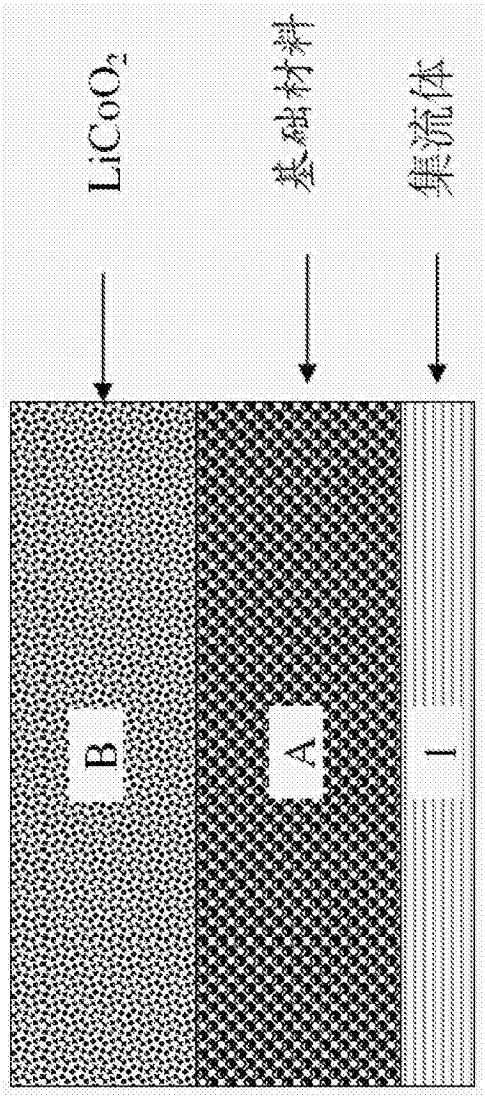


图7