



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106463267 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201580032935.0

(22)申请日 2015.04.17

(30)优先权数据

61/981,602 2014.04.18 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.12.16

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/026526 2015.04.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/161289 EN 2015.10.22

(71)申请人 麦斯韦尔技术股份有限公司

地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 孝·明·敦 海姆·费根鲍姆

洪剑

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 张英 宫传芝

(51)Int.Cl.

H01G 9/042(2006.01)

H01G 9/15(2006.01)

H01M 4/04(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

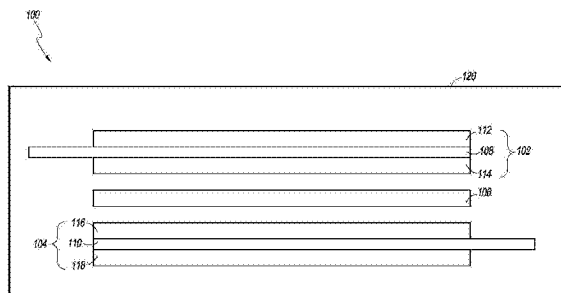
权利要求书2页 说明书21页 附图35页

(54)发明名称

干式储能装置电极及其制造方法

(57)摘要

一种储能装置可以包括正极和负极,其中,正极和负极中的至少一个由聚四氟乙烯(PTFE)复合粘合剂材料制造,该复合粘合剂材料包含PTFE,以及聚偏二氟乙烯(PVDF)、PVDF共聚物和聚(环氧乙烷)(PEO)中的至少一种。储能装置可以是锂离子电池、锂离子电容器和/或任何其他锂基储能装置。PTFE复合粘合剂材料可以具有约1:1的PTFE与非PTFE组分,如PVDF、PVDF共聚物和/或PEO的比率。



1. 一种储能装置,包括:

正极;

负极,

其中所述正极和所述负极中的至少一个包含聚四氟乙烯 (PTFE) 复合粘合剂材料,所述聚四氟乙烯复合粘合剂材料包含PTFE,以及聚偏二氟乙烯 (PVDF)、PVDF共聚物和聚(环氧乙烷) (PEO) 中的至少一种;以及

所述负极和所述正极之间的隔板。

2. 根据权利要求1所述的储能装置,其中所述储能装置包括锂离子电池。

3. 根据权利要求1所述的储能装置,其中所述PTFE复合粘合剂材料含有最高达50重量%的PTFE。

4. 根据权利要求1所述的储能装置,其中所述PTFE复合粘合剂材料包含所述PTFE,以及所述PVDF、PVDF共聚物或PEO中的一种,并且其中,所述PTFE复合粘合剂材料包含质量比为1:3至3:1的所述PTFE比所述PVDF、所述PTFE比所述PVDF共聚物、或所述PTFE比所述PEO。

5. 根据权利要求1所述的储能装置,其中所述正极和所述负极中的至少一个包括基于干加工的电极膜。

6. 根据权利要求1所述的储能装置,其中所述正极包含正极PTFE复合粘合剂材料,并且所述负极包含负极PTFE复合粘合剂材料。

7. 根据权利要求6所述的储能装置,其中所述正极PTFE复合粘合剂材料不同于所述负极PTFE复合粘合剂材料。

8. 一种储能装置的电极,包含聚四氟乙烯 (PTFE) 复合粘合剂材料,其中所述PTFE复合粘合剂材料包含PTFE,以及聚偏二氟乙烯 (PVDF)、PVDF共聚物和聚(环氧乙烷) (PEO) 中的至少一种。

9. 根据权利要求8所述的电极,其中所述储能装置包括锂离子电池或锂离子电容器。

10. 根据权利要求8所述的电极,其中所述电极是所述储能装置的负极。

11. 根据权利要求10所述的电极,进一步包含碳活性材料,其中所述碳活性材料包括石墨。

12. 根据权利要求10所述的电极,其中所述PTFE复合粘合剂材料含有最高达50重量%的PTFE。

13. 根据权利要求8所述的电极,其中所述电极是所述储能装置的正极。

14. 根据权利要求13所述的电极,其中所述PTFE复合粘合剂材料包含所述PTFE,以及所述PVDF、PVDF共聚物或PEO中的一种,并且其中,所述PTFE复合粘合剂材料包括质量比为1:5至5:1的所述PTFE比所述PVDF、所述PTFE比所述PVDF共聚物、或所述PTFE比所述PEO。

15. 根据权利要求8所述的电极,其中所述电极包括基于干加工的电极膜。

16. 根据权利要求8所述的电极,其中所述电极包含5重量%至10重量%的所述PTFE复合粘合剂材料。

17. 一种制造储能装置的负极的方法,包括:

将活性材料,以及至少一种组分的聚四氟乙烯 (PTFE) 复合粘合剂材料组合以形成第一混合物,其中所述至少一种组分包括聚偏二氟乙烯 (PVDF)、PVDF共聚物和聚(环氧乙烷) (PEO) 中的至少一种;

将PTFE添加至所述第一混合物以形成第二混合物;以及  
使所述第二混合物经受高剪切过程。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中组合和添加二者都包括在20至75°C的温度下共混。

19. 根据权利要求17所述的方法,其中使所述第二混合物经受所述高剪切过程包括使所述PTFE原纤维化。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中所述原纤维化包括喷射研磨。

21. 根据权利要求17所述的方法,其中所述储能装置包括锂离子电池或锂离子电容器。

22. 根据权利要求17所述的方法,其中组合进一步包括将导电碳添加剂与所述活性材料以及至少一种组分的所述PTFE复合粘合剂材料组合以形成所述第一混合物。

23. 根据权利要求17所述的方法,其中PTFE与所述至少一种组分的质量比为1:3至3:1。

24. 根据权利要求17所述的方法,其中所述方法包括干式制造过程。

25. 根据权利要求24所述的方法,进一步包含延压电极膜混合物以形成自支持干颗粒电极膜。

26. 一种制造储能装置的正极的方法,包括:

将多孔碳材料以及至少一种组分的聚四氟乙烯 (PTFE) 复合粘合剂材料组合以形成第一混合物,其中所述至少一种组分包括聚偏二氟乙烯 (PVDF)、PVDF共聚物和聚(环氧乙烷) (PEO) 中的至少一种;

使包含所述多孔碳材料以及至少一种组分的所述PTFE复合粘合剂材料的所述第一混合物经受高剪切过程;以及

将PTFE添加至所述第一混合物以形成第二混合物。

27. 根据权利要求26所述的方法,其中所述储能装置是锂离子电池或锂离子电容器。

28. 根据权利要求26所述的方法,其中所述多孔碳材料包括活性碳,其中所述至少一种组分包括PVDF,并且其中,组合包括将所述活性碳和所述PVDF以质量比1:1至5:1组合。

29. 根据权利要求26所述的方法,其中组合包括将多孔碳材料的第一部分,以及至少一种组分的所述PTFE复合粘合剂组合,所述方法进一步包括:

将所述正极的活性材料、多孔碳材料的第二部分和导电碳添加剂组合以形成第三混合物;以及

在经受步骤之后将所述第三混合物与所述第一混合物组合。

30. 根据权利要求29所述的方法,其中所述活性材料包括锂镍锰钴氧化物。

## 干式储能装置电极及其制造方法

[0001] 相关申请的引证

[0002] 本申请要求享有2014年4月18日提交的标题为“干式储能装置电极及其制造方法(DRY ENERGY STORAGE DEVICE ELECTRODE AND METHODS OF MAKING THE SAME)”的美国临时专利申请号61/981,602的权益,其公开内容通过引证以其整体结合于本文。

[0003] 任何优先权申请的引证结合

[0004] 与本申请一起提交的,在申请数据表中确定了其国外或国内优先权权利要求的任何和所有申请,根据37C.FR 1.57通过引证结合于本文。

### 技术领域

[0005] 本公开总体涉及干式储能装置电极(能量储存装置电极,energy storage device electrode)、实施这种电极的储能装置及相关方法。

### 背景技术

[0006] 许多常规的储能装置和相关方法是已知的。通常,将粘合剂材料(binder material)与活性电极材料和其它添加剂组合,并以形成电极膜的方式进行加工处理。电极膜通常应用于一层或多层其它材料层以形成电极。通常,形成负电极(负极)和正电极(正极),以及在它们之间的隔板,并将它们插入到具有电解质的壳体中以形成各种类型的储能装置。

[0007] 储能装置电极中使用的电极膜可以使用湿式或干式方法(wet or dry process)形成。例如,在需要大量后续干燥技术的湿式涂布方法中,活性电极材料可以与粘合剂材料、溶剂和其它添加剂进行组合以制造电极膜。

[0008] 已经开发的干式电极方法(dry electrode process)可以降低上述湿式方法的耗时且昂贵的干燥过程。例如,电极方法(电极处理,electrode process)可以包括将聚四氟乙烯(PTFE)粘合剂与活性电极材料组合,并压延以形成电极膜。然而,包含由PTFE粘合剂所制造的电极的储能装置可以表现出并非期望的装置性能,如提高了氧化还原过程期间的不可逆容量损失。

### 发明内容

[0009] 实施方式包括具有正极、负极和正极和负极之间的隔板的储能装置,其中正极和负极的至少一个包含聚四氟乙烯(PTFE)复合粘合剂材料(composite binder material)。PTFE复合粘合剂材料可以包括PTFE,以及聚偏二氟乙烯(PVDF)、PVDF共聚物和聚(环氧乙烷)(PEO)中的至少一种。

[0010] 在一些实施方式中,锂基储能装置可以包括锂基储能装置。锂基储能装置可以是锂离子电池或锂离子电容器。

[0011] 在一些实施方式中,PTFE复合粘合剂材料可以包括最高达约50重量%的PTFE。PTFE复合粘合剂材料可以包括PTFE,以及所述PVDF、PVDF共聚物或PEO中的一种,其中PTFE

复合粘合剂材料可以包含质量比为约1:3至约3:1的PTFE/PVDF,或PTFE/PVDF共聚物,或PTFE/PEO。在一些实施方式中,正极或负极可以包括具有高达约20重量%的PTFE复合粘合剂材料的电极膜。

[0012] 在一些实施方式中,正极和负极的至少一个可以包括基于干加工的电极膜(dry process based electrode film)。在一些实施方式中,正极可以包括正极PTFE复合粘合剂材料,而负极可以包括负极PTFE复合粘合剂材料。正极PTFE复合粘合剂材料可以不同于负极PTFE复合粘合剂材料。

[0013] 实施方式包括储能装置的电极,该电极包含聚四氟乙烯(PTFE)复合粘合剂材料。PTFE复合粘合剂材料可以包含PTFE,以及聚偏二氟乙烯(PVDF)、PVDF共聚物和聚(环氧乙烷)(PEO)中的至少一种。

[0014] 在一些实施方式中,电极可以是储能装置的负极。在一些实施方式中,储能装置是锂离子电池或锂离子电容器。在一些实施方式中,电极可以包含碳活性材料,其中碳活性材料包括石墨。在一些实施方式中,电极可以是储能装置的正极。在一些实施方式中,PTFE复合粘合剂材料的正极可以包含PTFE,以及所述PVDF、PVDF共聚物或PEO中的一种,并且其中PTFE复合粘合剂材料包含质量比为约1:5至约5:1的PTFE比PVDF,PTFE比PVDF共聚物,或PTFE比PEO。

[0015] 在一些实施方式中,电极可以包含基于干加工的电极膜(dry process based electrode film)。

[0016] 在一些实施方式中,电极可以包括约5重量%至约10重量%的PTFE复合粘合剂材料。PTFE复合粘合剂材料的电极可以包含高达约50重量%的PTFE。

[0017] 实施方式包括一种制造储能装置的负极的方法。该方法可以包括将活性材料,以及聚四氟乙烯(PTFE)复合粘合剂材料的至少一种组分组合以形成第一混合物,其中至少一种组分可以包括聚偏二氟乙烯(PVDF)、PVDF共聚物和聚(环氧乙烷)(PEO)中的至少一种。方法可以包括将PTFE加入第一混合物中以形成第二混合物;以及使第二混合物经受高剪切过程(high shear process)。

[0018] 在一些实施方式中,组合和添加二者都可以包括在约20至约75°C的温度下共混。使第二混合物经受高剪切过程可以包括使PTFE原纤维化。在一些实施方式中,原纤维化可以包括喷射研磨(jet-milling)。

[0019] 在一些实施方式中,储能装置可以是锂离子电池或锂离子电容器。

[0020] 在一些实施方式中,组合可以包括将导电碳添加剂(conductive carbon additive)与活性材料,以及PTFE复合粘合剂材料的至少一种组分组合以形成第一混合物。

[0021] 方法可以作为干法(dry process)实施。在一些实施方式中,方法可以包括延压电极膜混合物以形成自支持(self-standing)电极膜。

[0022] 在一些实施方式中,PTFE与至少一种组分的质量比为约1:3至约3:1。

[0023] 实施方式包括制造储能装置的正极的方法。方法可以包括将多孔碳材料,以及聚四氟乙烯(PTFE)复合粘合剂材料的至少一种组分组合以形成第一混合物,其中至少一种组分包含聚偏二氟乙烯(PVDF)、PVDF共聚物和聚(环氧乙烷)(PEO)中的至少一种。方法可以包括使包含多孔碳材料和PTFE复合粘合剂材料的至少一种组分的第一混合物经受高剪切过程;以及将PTFE加入第一混合物中以形成第二混合物。

[0024] 在一些实施方式中,储能装置是锂离子电池或锂离子电容器。

[0025] 在一些实施方式中,多孔碳材料包括活性碳,其中至少一种组分包括PVDF,并且其中组合(组合步骤,combing)包括将第一部分的活性碳和PVDF按照质量比约1:1至约5:1进行组合。

[0026] 在一些实施方式中,组合包括将第一部分的多孔碳材料,以及PTFE复合粘合剂的至少一种组分组合,并且方法进一步包括与正极的活性材料,多孔碳材料的第二部分和导电碳添加剂组合以形成第三混合物;以及在经受步骤(经受高剪切过程的步骤,subjecting step)之后将第三混合物与第一混合物组合。在一些实施方式中,活性材料可以包括锂镍锰钴氧化物(锂镍锰钴复合氧化物,lithium nickel manganese cobalt oxide)。

[0027] 为了总结本发明以及相对于现有技术实现的优点,本文中描述了某些目的和优点。当然,应当理解的是,不一定所有这些目的或优点都需要根据任何具体实施方式实现。因此,例如,本领域技术人员将认识到,本发明可以以能够实现或优化一个优点或一组优点,而不必实现其他目的或优点的方式进行实施或执行。

[0028] 所有这些实施方式预想都在本文公开的本发明范围内。对于本领域技术人员而言,通过以下参考附图的具体实施方式,这些和其它实施方式将变得显而易见,本发明并不限于任何具体公开的实施方式。

## 附图说明

[0029] 本公开的这些和其他特征、方面和优点都是参考某些实施方式的附图进行描述的,这些附图旨在举例说明某些实施方式,而不是限制本发明。

[0030] 图 1示出了储能装置的一个实例的侧面横截面示意图(side-cross-sectional schematic view)。

[0031] 图2示出了制造储能装置的负极的方法的实例。

[0032] 图3示出了制造储能装置的正极的方法的实例。

[0033] 图4示出了根据一些实施方式的包括负极的储能装置半电池的实例,在第一个锂化和脱锂循环期间的比容量性能。

[0034] 图5是列出图4的储能装置半电池,在锂化和脱锂期间的比容量性能的表。

[0035] 图6示出了根据一种实施方式的包括负极的储能装置半电池的实例,在锂化和脱锂期间的比容量性能。

[0036] 图7A示出了根据一些实施方式的包括负极的储能装置半电池的实例,在锂化期间的比容量性能。

[0037] 图7B显示图7A的半电池在脱锂期间的比容量性能。

[0038] 图7C是列出图7A和7B的储能装置半电池,在锂化和脱锂期间的比容量性能的表。

[0039] 图8A示出了根据实施方式的包括负极的储能装置半电池的实例,在锂化和脱锂期间的比容量性能。

[0040] 图8B是列出图8A中的储能装置半电池,在锂化和脱锂期间的比容量性能的表。

[0041] 图9示出了根据一种实施方式的包括正极的储能装置半电池,在锂化和脱锂期间的比容量性能。

[0042] 图10示出了图9的储能装置半电池在各种放电电流速率下的脱锂期间的比容量性

能。

- [0043] 图11A示出了储能装置半电池的实例在锂化和脱锂期间的比容量性能。
- [0044] 图11B是列出图11A的储能装置半电池在锂化和脱锂期间的比容量性能的表。
- [0045] 图12A示出了储能装置半电池的实例在锂化和脱锂期间的比容量性能。
- [0046] 图12B是列出图12A的储能装置半电池在锂化和脱锂期间的比容量性能的表。
- [0047] 图13A示出了储能装置半电池的实例在锂化和脱锂期间的比容量性能。
- [0048] 图13B是列出图13A的储能装置半电池在锂化和脱锂期间的比容量性能的表。
- [0049] 图14A示出了储能装置半电池的实例在锂化和脱锂期间的比容量性能。
- [0050] 图14B是列出图14A的储能装置半电池在锂化和脱锂期间的比容量性能的表。
- [0051] 图15是列出图11A至14B的储能装置半电池在锂化和脱锂期间的平均比容量性能的表。
- [0052] 图16和17分别是活性碳颗粒在1000×和5000×放大率下的SEM图像。
- [0053] 图18和19分别是干燥的PVDF粉末在4000×和10000×放大率下的SEM图像。
- [0054] 图20和21分别是共混的活性碳和干燥的PVDF粉末在1000×和4000×放大率下的SEM图像。
- [0055] 图22和23分别是共混后喷射研磨的活性碳和干燥PVDF粉末在1000×和5000×的放大率下的SEM图像。
- [0056] 图24和25分别是PVDF胶乳在5000×和10000×放大率下的SEM图像。
- [0057] 图26和27分别是共混的PVDF胶乳和活性碳颗粒在100×和500×放大率下的SEM图像。
- [0058] 图28是比较使用PVDF胶乳和干燥的PVDF粉末所形成的正极电极膜的两张照片。
- [0059] 图29是示出使用图28中所示的PVDF胶乳形成的正极膜的更近的视野(更近的视角, closer view)的照片。
- [0060] 图30是示出使用图28所示的干燥的PVDF粉末形成的正极膜的更近的视野的照片。
- [0061] 图31是使用PVDF胶乳制造的正极电极膜的3×放大率的光学图像。
- [0062] 图32是使用PVDF干粉制造的正极电极膜的实例的3×放大率的光学图像

### 具体实施方式

[0063] 虽然下面描述了某些实施方式和实例,但本领域技术人员应该理解的是,本发明要延伸超出具体公开的实施方式和/或其用途,以及显而易见的修改及其等同物。因此,预想本文公开的本发明范围不应受到下面描述的任何具体实施方式限制。

[0064] 如本文所描述的,已开发出的干式电极方法可以降低上述湿式方法所需的耗时且昂贵的干燥工序。已经开发干式电极方法用于改进与活性电极材料组合的聚四氟乙烯(PTFE)粘合剂的使用,而不使用其它粘合剂材料,并压延以形成电极膜的用法。例如,在氧化还原过程期间,PTFE的电化学不稳定性和降解可能导致由PTFE粘合剂形成的电极的容量发生不可逆的损失。这种不可逆的容量损失最终会降低储能装置的能量密度,并可能降低相应的电极的耐久性和循环寿命。PTFE的不稳定性和这种容量损失可能在较低的工作电压下加剧。例如,PTFE粘合剂在较低操作电位下的不稳定性可以显著降低锂离子电池和/或锂离子电容器的能量密度。

[0065] 利用具有较低离子电导率的粘合剂(例如,PTFE)形成的电极可以依靠粘合剂内的孔隙或电极层中的其它材料提供从其中通过的离子传导。然而,这种粘合剂材料也可能在进行压制时由于粘合剂的机械性能及其与膜中使用的其它材料的相互作用而固有成孔率降低的电极膜。例如,当在干式方法中,PTFE粘合剂与活性材料混合并压制时,PTFE粘合剂可以形成具有比,例如由湿PVDF浆料法(wet PVDF slurry process)形成的电极膜更低的孔率的干燥的致密化电极膜。由这种致密膜形成的电极可能由于PTFE的低离子电导率和膜本身的低孔率而降低了功率性能。因此,离子传导至活性材料位点可能被不利地妨碍。对于PTFE作为电极粘合剂材料的上述限制,例如可能在由PTFE而不使用其它粘合剂形成的电极中加剧,例如,在使用PTFE而不使用其它粘合剂的干式电极方法中加剧。

[0066] 本文描述的实施方式包括用于可以减轻前述降解缺点以及,例如在干电极方法中使用单一PTFE作为电极粘合剂的固有的不可逆容量损失的电极膜的替代的粘合剂材料。一些实施方式提供了可以允许在低电压下的电化学反应而同时降低了或几乎没有显著的额外能量损失的电极粘合剂材料。在一些实施方式中,提供了一种PTFE复合粘合剂材料,其包含PTFE和减轻PTFE的限制的其它粘合剂材料。在一些实施方式中,一些或所有的PTFE可以,例如被聚烯烃替代。这些实施方式可以提供具有改善的机械完整性和离子电导率的电极膜。在干式电极膜方法中采用的一些实施方式,避免了湿式电极膜方法中对电极膜干燥的上述的固有的成本,并且同时实现了与通常源自PVDF湿浆料涂覆方法的那些类似的电化学反应性能。在一些实施方式中,提供了用于形成含有本文的粘合剂组合物的正极和/或电极膜的制造方法。在一些实施方式中,制造方法或制造方法的一部分可以在室温或更高温度下实施,以便于形成表现出所需电性能的电极。在一些实施方式中,提供了用于形成含有本文的粘合剂组合物的正极电极膜的制造方法。在一些实施方式中,正极电极膜制造方法包括喷射研磨步骤,以有利于使用干式制造方法(干式制造过程,dry fabrication process)形成减少缺陷或几乎无缺陷的电极膜。

[0067] 在开发复合粘合剂材料和用于形成电极的方法时,也可以考虑其它机械和电性能。例如,粘合剂材料的延展性和/或孔率可以经过选择而为电极提供改进的机械完整性和/或离子电导率。在一些实施方式中,粘合剂材料可以经过选择而提供所得到的具有所期望的电性能的电极膜,而同时还表现出与装置的一种或多种其他组分,如电解质的所需的相互作用,和/或提供作为粘合剂材料的所需效能。

[0068] 应当理解的是,虽然本文中的电极和储能装置可以在锂离子电池或锂离子电容器的背景中描述,但实施方式可以使用任何多种储能装置,如一个或多个电池、电容器、燃料电池等以及它们的组合进行实施。

[0069] 粘合剂含量作为本文的电极膜总重量的百分比仅用于举例说明的目的。在一些实施方式中,优选的粘合剂浓度范围作为膜的总重量的百分比为约1至20。更优选的浓度范围作为膜总重量的百分比为约4至10。正如本文所用的,除非另有说明,电极膜和/或电极膜混合物的组成,当以相对于彼此表示为%时,就定义为重量%。正如本文中所用的,除非另外指出,电极膜和/或电极膜混合物的组分比率,当表示为相对于彼此的比率时,则定义为质量比。

[0070] 应该理解的是,本文中的和实施例中使用的材料的精确比率和混合物用于举例说明的目的,并且材料的其它比率和混合物应该理解为都处于本发明的范围内。

[0071] 图1示出了储能装置100的实例的侧面横截面示意图。在一些实施方式中,储能装置100可以是电化学装置。在一些实施方式中,储能装置100可以是锂基电池,例如锂离子电池。在一些实施方式中,储能装置100可以是锂基电容器,例如锂离子电容器。当然,应该认识到,其他储能装置都在本发明范围内,并且可以包括电容器-电池混合器和/或燃料电池。储能装置100可以具有第一电极102,第二电极104和位于第一电极102和第二电极104之间的隔板106。例如,第一电极102和第二电极104可以与隔板的相应的相反的表面相邻而放置。

[0072] 第一电极102可以包括正极,而第二电极104可以包括负极,反之亦然。在一些实施方式中,第一电极102可以包括锂离子电容器的正极。在一些实施方式中,第一电极102可以包括锂离子电容器的正极或锂离子电池的正极。在一些实施方式中,第二电极104可以包括锂离子电池的负极或锂离子电容器的负极。

[0073] 储能装置100可以包括促进储能装置100的电极102、104之间的离子连通(ionic communication)的电解质。例如,电解质可以与第一电极102、第二电极104和隔板106接触。电解质、第一电极102、第二电极104和隔板106可以容纳于储能装置的外壳120内。例如,装置外壳120可以在插入第一电极102、第二电极104和隔板106并用电解质浸渍所有储能装置100之后被密封而使第一电极102、第二电极104、隔板106和电解质可以与壳体120外部环境物理密封。

[0074] 隔板106可以经过配置而使彼此相邻于隔板106的相反的侧面的两个电极,如第一电极102和第二电极104电绝缘,并且同时允许两个相邻电极之间进行离子连通。隔板106可以包括各种多孔电绝缘材料。在一些实施方式中,隔板106可以包括聚合物材料。隔板的实例包括多孔聚烯炔膜、多孔纤维素膜、聚醚膜和/或聚氨酯膜。

[0075] 储能装置100可以包括任何多种不同类型的电解质。在一些实施方式中,装置100可以包括锂离子电池电解质。在一些实施方式中,装置100可以包括锂离子电容器电解质,该电解质可以包括锂源,例如锂盐和溶剂,如有机溶剂。在一些实施方式中,锂盐可以包括六氟磷酸盐( $\text{LiPF}_6$ )、四氟硼酸锂( $\text{LiBF}_4$ )、高氯酸锂( $\text{LiClO}_4$ )、双(三氟甲磺酰基)亚胺锂( $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ )、三氟甲磺酸锂和/或类似物。在一些实施方式中,锂离子电容器和/或电池电解质溶剂可以包括一种或多种醚和/或酯。例如,锂离子电容器电解质溶剂可以包括碳酸乙二醇酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸乙烯酯(VC)、碳酸丙二醇酯和/或类似物。

[0076] 如图1所示,第一电极102和第二电极104分别包括第一集电器(集电体,current collector)108和第二集电器110。第一集电器108和第二集电器110可以有助于在相应电极和外部电路(未示出)之间的电耦合。第一集电器108和/或第二集电器110可以包括一种或多种导电材料,和/或具有各种形状,和/或尺寸,其经过构造设计而有助于对应电极与端子(终端,terminal)(其将储能装置100与外部端子耦合)之间的电荷传递。例如,集电器可以包括金属材料,例如,包括铝、镍、铜、银,它们的合金等。例如,第一集电器108和/或第二集电器110可以包括具有矩形或大致矩形形状的铝箔,并且可以经过尺寸确定而在相应电极和外部电路之间提供所需的电荷传递(例如,经由经过构造设计而在电极和外部电路之间提供电连通(electrical communication)的集电板和/或另一储能装置组件)。

[0077] 第一电极102可以在第一集电器108的第一表面(例如,在第一集电器108的顶表

面)上具有第一电极膜112(例如,上层电极膜)和在第一集电器108的第二相反表面(例如,在第一集电器108的底表面)上具有第二电极膜114(例如,底层电极膜)。类似地,第二电极104可以在第二集电器110的第一表面(例如,在第二集电器110的顶表面)上具有第一电极膜116(例如,上层电极膜)和在第二集电器110的第二相反表面(例如,在第二集电器110底表面)上的第二电极膜118。例如,第二集电器110的第一表面可以面向第一集电器108的第二表面,而使隔板106与第一电极102的第二电极膜114和第二电极104的第一电极膜116相邻。电极膜112、114、116和/或118可以具有各种合适的形状、尺寸和/或厚度。例如,电极膜可以具有约60微米( $\mu\text{m}$ )至约1,000微米,包括约80微米至约150微米的厚度。

[0078] 在一些实施方式中,本文描述的一种或多种电极膜可以使用干式制造过程制造。正如本文中所述的,干式制造过程可以是指在电极膜的形成中不使用或基本上不使用溶剂的方法。例如,电极膜的组分可以包括干燥颗粒。用于形成电极膜的所有干燥颗粒可以经过组合而提供干燥的颗粒电极膜混合物。在一些实施方式中,电极膜可以使用干式制造过程由干燥颗粒电极膜混合物形成,使得电极膜的组分的重量百分比和干燥颗粒电极膜混合物的组分的重量百分比是相似的或相同的。用于制备电极的干法可以包括将活性材料、导电添加剂和/或粘合剂材料混合,并随后压延混合物以形成自支持膜。在一些实施方式中,自支持膜可以,如通过层压方法连接至集电器。

[0079] 正如本文所描述的,一些实施方式包括电极,如负极和/或正极,其具有包括电化学稳定性的粘合剂材料的一层或多层电极膜。在一些实施方式中,粘合剂材料可以包含一种或多种聚烯烃。在一些实施方式中,一种或多种聚烯烃可以包括聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、其共聚物和/或其混合物。在一些实施方式中,包含含有一种或多种聚烯烃的电极膜的粘合剂材料可以使用干式方法制造。例如,电极膜可以包含上述聚合物的互穿网络(interpenetrating networks)。

[0080] 在一些实施方式中,含聚烯烃的粘合剂可以在没有其它粘合剂的情况下使用。例如,粘合剂可以是聚烯烃粘合剂。正如本文使用的,聚烯烃粘合剂是指由一种或多种聚烯烃和/或其共聚物构成或基本上由其构成的粘合剂。例如,PTFE可以被一种或多种聚烯烃和/或其共聚物代替。在一些实施方式中,粘合剂材料可以由PE构成或基本上由PE构成。在一些实施方式中,粘合剂材料可以由PP构成或基本上由PP构成。

[0081] 在一些实施方式中,粘合剂可以包含PTFE和一种或多种其它粘合剂组分。例如,粘合剂可以包含PTFE复合粘合剂材料。一些实施方式包括包含负极和/或正极的电极,该负极和/或正极包含电化学稳定性的PTFE复合粘合剂材料。在一些实施方式中,PTFE复合粘合剂材料可以包含一种或多种聚烯烃和/或其共聚物以及PTFE。在一些实施方式中,粘合剂材料可以包括包含PTFE,以及一种或多种的聚烯烃、聚醚、聚醚前体、聚硅氧烷、聚硅氧烷、它们的共聚物等的PTFE复合材料。在一些实施方式中,PTFE复合粘合剂材料可以包括支化聚醚、聚乙烯基醚、它们的共聚物等。在一些实施方式中,PTFE复合粘合剂材料可以包含多种聚硅氧烷和聚硅氧烷的共聚物,和/或聚醚前体的共聚物。例如,PTFE复合材料可以包含聚(环氧乙烷)(PEO)、聚苯醚(PPO)、聚乙烯嵌段聚(乙二醇)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚二甲基硅氧烷-共烷基甲基硅氧烷以及它们的组合等。在一些实施方式中,PTFE复合粘合剂材料可以包含PVDF和/或PEO。

[0082] 在一些实施方式中,锂离子电容器和/或锂离子电池的正极电极膜可以包含多孔

碳材料、活性材料、导电添加剂和/或粘合剂材料,粘合剂材料包含一种或多种本文的组合物,如PTFE复合粘合剂材料。在一些实施方式中,导电添加剂可以包括导电碳添加剂,如炭黑。在一些实施方式中,多孔碳材料可以包括活性炭。在一些实施方式中,用于锂离子电池的正极的活性材料可以包括锂金属氧化物和/或硫化锂。在一些实施方式中,用于锂离子电池正极的活性材料可以包括锂镍锰钴氧化物(NMC)、锂锰氧化物(LMO)、磷酸铁锂(LFP)、锂钴氧化物(LCO)和/或锂镍钴铝氧化物(NCA)。在一些实施方式中,活性材料锂离子电容器正极可以包括锂金属氧化物和/或锂金属磷酸盐。

[0083] 在一些实施方式中,锂离子电容器正极电极膜和/或锂离子电池负极可以包含约70重量%至约95重量%(包括约70重量%至约92重量%,或约70重量%至约88重量%)的活性材料。在一些实施方式中,正极电极膜可以包含高达约10重量%(包括高达约5重量%,或约1重量%至约5重量%)的多孔碳材料。在一些实施方式中,正极电极膜含有高达约5重量%(包括约1重量%至约3重量%)的导电添加剂。在一些实施方式中,正极电极膜含有高达约20重量%(包括约1重量%至20重量%,约2重量%至10重量%,或约5重量%至10重量%)的粘合剂材料。

[0084] 在一些实施方式中,锂离子电池和/或锂离子电容器的负极电极膜可以包含活性材料、导电添加剂和/或粘合剂材料,粘合剂材料包含一种或多种本文的组合物。在一些实施方式中,导电添加剂可以包含导电碳添加剂,如炭黑。在一些实施方式中,负极的活性材料可以包含合成石墨、天然石墨、硬碳(hard carbon)、软碳(soft carbon)、石墨烯、介孔碳、硅、氧化硅、锡、氧化锡、锗、钛酸锂、上述材料的混合物或复合物,和/或本文已知或描述的其它材料。在一些实施方式中,锂离子电容器和/或锂离子电池的负极电极膜可以包含约80重量%至约94重量%(包括约80重量%至约92重量%,或约80重量%至约90重量%)的活性材料。在一些实施方式中,负极电极膜含有高达约5重量%(包括约1重量%至约3重量%)的导电添加剂。在一些实施方式中,负极电极膜含有高达约20重量%(包括约1重量%至20重量%,约2重量%至10重量%或约5重量%至10重量%)的具有一种或多种本文描述的组分的粘合剂材料。在一些实施方式中,负极膜可以不包含导电添加剂。

[0085] PTFE复合粘合剂材料可以包含各种合适比例的复合粘合剂组分。例如,PTFE复合粘合剂材料的PTFE可以占复合粘合剂材料的高达约98重量%,包括约20重量%至约95重量%,约20重量%至约90重量%,包括约20重量%至约80重量%,约30重量%至约70重量%或约30重量%至约50重量%。在一些实施方式中,用于负极电极膜的PTFE复合粘合剂材料可以包含质量比为约1:3至约3:1的PTFE和一种或多种非PTFE组分。例如,用于负极电极膜的PTFE复合粘合剂材料可以包含质量比为约1:1的PTFE和PVDF。例如,用于负极电极膜的PTFE复合粘合剂材料可以包含质量比约1:1的PTFE和PVDF共聚物。例如,用于负极电极膜的PTFE复合粘合剂材料可以包含质量比为约1:1的PTFE和PEO。在一些实施方式中,用于正极电极的PTFE复合粘合剂材料膜可以包含质量比为约1:5至约5:1的PTFE和一种或多种非PTFE组分。在一些实施方式中,用于正极电极膜的PTFE复合粘合剂材料可以包含质量比为约3:2的PTFE和PVDF,或者PTFE和PVDF共聚物。

[0086] 在一些实施方式中,含聚烯烃的粘合剂可以降低与PTFE粘合剂,如由PTFE构成或基本上由PTFE构成的粘合剂相关的一个或多个上述问题。例如,正如下面将进一步描述的那样,电极膜中使用的含聚烯烃粘合剂可以具有比仅包含PTFE粘合剂的类似膜更低的不可

逆容量损失。另外,含聚烯烃的粘合剂材料的所有机械和热性能可以使它们比仅由PTFE制成的粘合剂更容易进行压制。例如,据观察,在干式电极方法中,在没有其它粘合剂的情况下,压制PTFE粘合剂和活性材料可以在给定的温度和压力下通过延压十次而达到范围约80微米( $\mu\text{m}$ )至约130微米的目标膜厚度。压缩由PE和PVDF粘合剂和类似活性材料组成或基本上由PE和PVDF粘合剂和类似活性材料组成的粘合剂在类似条件下可以通过3次类似的压延达到类似目标膜厚度。

[0087] 如本文描述的,在一些实施方式中,PTFE可以,例如在聚烯烃粘合剂中由聚烯烃(例如PE)代替。不受任何具体理论或操作模式的限制,PTFE在低电压下的不稳定性可能是由于其分子轨道的低能级所致。PTFE的最低未占据分子轨道(LUMO)的能级(energy level)比,例如聚烯烃粘合剂中的PVDF或PE相对更低。PTFE的LUMO的能级也可能比PTFE复合粘合剂材料中的非PTFE粘合剂相对更低,例如由于聚合物碳主链的全氟化所导致的。在低操作电位下,电荷可以更有利地传导至PTFE的LUMO中而最终通过脱氟过程产生氟化锂和多烯类物种。通过用,例如具有较高能量LUMO的PE或添加另一非PTFE粘合剂代替粘合剂中的一些或全部所有PTFE,所得的粘合剂可以较不易受电荷传导过程的影响。因此,如在本文中的一个或多个实施例中所证明的,由于粘合剂参与电化学反应,可能几乎没有容量损失。电极的少量剩余的不可逆容量损失可以源自第一锂化循环中固体电解质中间相(interphase)的形成。

[0088] 如本文所描述的,在一些实施方式中,粘合剂可以包含PTFE复合材料。例如,粘合剂可以包含PTFE和PEO、PVDF和/或PVDF共聚物。不受任何特定理论或操作模式的限制,PEO、PVDF和/或PVDF共聚物可以降低PTFE和电极中的一种或多种电子传导材料之间的直接接触,例如,在PTFE和电子传导材料之间提供电屏障。PEO、PVDF和/或PVDF共聚物可以表现出所期望的低温流动特性,促进PEO、PVDF和/或PVDF共聚物涂覆电子导体。电子导体的涂覆(涂层,coating)可以显著降低和/或防止或基本防止电荷传导至PTFE。在一些实施方式中,PEO、PVDF和/或PVDF共聚物可以溶解和/或可溶胀于所有电化学反应的有机溶剂中。这种溶解性和/或溶胀性可以促进PTFE和电子导体之间的PEO、PVDF和/或PVDF共聚物迁移而显著降低和/或防止或基本上防止电荷传导至PTFE。在一些实施方式中,电极的粘合剂中包含PEO、PVDF和/或PVDF共聚物可以显著降低和/或防止或基本防止电子从活性材料,如石墨传导至PTFE。在一些实施方式中,这种电子传导可以被降低或防止,而同时保持电化学反应,例如锂离子电池和/或锂离子电容器的插入(intercalation)和脱嵌(de-intercalation)过程。例如,PEO、PVDF和/或PVDF共聚物可以提供所需的锂离子电导率。在一些实施方式中,使用含有PTFE复合材料的粘合剂允许在电极中使用PTFE,而同时有助于降低装置操作期间的能量损失。

[0089] 本文描述的一些实施方式提供了较高离子传导性粘合剂,其可以与活性材料混合并压制成具有较低孔率的电极膜,同时仍提供与由具有高孔率的PTFE制备的电极相似的功率性能,或者提供与由湿式PE/PVDF浆料方法制备的电极相似的功率性能。例如,一些实施方式包括电极,该电极包含电化学稳定性粘合剂材料或材料系统,该材料或材料系统含有线性聚氨酯、聚醚、聚酰胺、聚碳酸酯、支化聚醚、共聚物(含有聚氨酯,醚,酰胺和碳酸酯的至少两种单体的组合)、嵌段共聚物(含有聚氨酯,醚,酰胺和碳酸酯的至少两种单体的组合)以及前述聚合物,共聚物和嵌段共聚物上的接枝醚和聚醚。实例是可以以商品名

**Pebax®**从Arkema商购获得的聚醚嵌段酰胺材料。另一个实例是其中末端羟基,例如,使用甲基化化学(methylation chemistry)烷基化的醚封端的**Pebax®**聚合物链。另外的实例是聚氨酯弹性体,如由Lubrizol以商品名**Pellethane®**提供的那些,以及聚氨酯-聚醚嵌段共聚物。应当理解的是,这些其它的粘合剂材料和共混物可以与PTFE或本文已知或描述的其它粘合剂和添加剂组合,或者可以在没有另外的粘合剂和添加剂的情况下使用。这些替代的粘合剂材料还可以减少上述降解缺点以及使用PTFE作为电极粘合剂导致的固有的不可逆容量损失。一些实施方式可以提供具有改进的机械完整性和离子电导率的电极膜。

[0090] 图2示出了诸如图1的储能装置100的储能装置的一个储能装置负极的电极膜的制造方法200的实施例。电极膜制造方法200可以包括干式制造过程。在一些实施方式中,电极膜制造方法200可以用于制造锂离子电池的负极。在一些实施方式中,电极膜制造方法200可以用于制造锂离子电容器的负极。在一些实施方式中,电极膜制造方法200可以用于形成含有具有一种或多种本文描述的组成的PTFE粘合剂复合粘合剂材料的负极电极膜。例如,具有约93重量%的石墨、约3.5重量%的PVDF和约3.5重量%的PTFE的负极电极膜可以根据负极电极膜制造方法200制造。在一些实施方式中,电极膜制造方法200可以用于形成负极电极膜,其包括仅包含单一粘合剂组分的粘合剂。

[0091] 在框202中,第一粘合剂组分和负极活性材料可以经过组合以形成第一负极电极膜混合物。例如,第一粘合剂组分和负极活性材料可以经过组合使得第一粘合剂组分和负极活性材料可以相互混合。在一些实施方式中,第一粘合剂组分和负极活性材料可以经过组合而将第一粘合剂组分分散于负极活性材料内。在一些实施方式中,第一负极电极膜混合物可以通过使用低剪切过程(lower shear process)将第一粘合剂组分和负极活性材料组合而提供。例如,低剪切过程可以包括,如通过使用叶片型共混器的共混。在一些实施方式中,低剪切混合方法过程可以使用**Waring®**共混器而实现。在一些实施方式中,低剪切混合方法过程可以使用Cyclomix™共混器而实现。例如,第一粘合剂组分和负极活性材料可以经过共混而提供第一负极电极膜混合物。

[0092] 在一些实施方式中,第一粘合剂组分可以包括不可原纤化的粘合剂材料。在一些实施方式中,第一粘合剂组分可以包含热塑性材料,包括半结晶热塑性材料。在一些实施方式中,第一粘合剂组分可以包含可溶性胶黏剂(adhesive)。在一些实施方式中,第一粘合剂组分可以包含聚烯烃。在一些实施方式中,第一粘合剂组分可以是PVDF。在一些实施方式中,第一粘合剂组分可以是PE。在一些实施方式中,负极活性材料可以包含锂离子插入碳组分(intercalating carbon component)。例如,负极活性材料可以包含石墨。例如,可以共混PVDF和石墨而提供第一负极电极膜混合物。在一些实施方式中,初始的未共混PVDF粉末,如从商业来源可获得的PVDF粉末,可以具有次级粒子(二级粒子,secondary particle),次级粒子包含较小的初级粒子的聚集体。例如,次级粒子可以包含具有比次级粒子更小尺寸数量级的多初级粒子的聚集体。使用低剪切方法过程将PVDF与负极活性材料组合,可以导致次级离子尺寸减小和/或破碎,从而促进PVDF分散于石墨内。

[0093] 在一些实施方式中,第一粘合剂组分和负极活性材料可以在室温(例如约20℃至约25℃)或更高温度下组合。例如,在第一粘合剂组分和负极活性材料的组合期间可以不施加冷却。在一些实施方式中,第一粘合剂组分和负极活性材料可以在约室温直至刚好低于粘合剂组分的熔融温度的温度下组合。例如,组合可以在约20℃至约75℃,约20℃至约50℃

或约25℃至约50℃的温度下实施。如本文所描述的,第一粘合剂组分可以包含PVDF。例如,PVDF可以具有约140℃至约170℃的熔融温度。在一些实施方式中,PVDF和负极活性材料,如石墨,可以在约20℃至小于140℃,包括约20℃至约75℃,或约25℃至约75℃,或约20℃至约50℃的温度下混合。在一些实施方式中,将第一粘合剂组分和负极活性材料在约室温的温度至刚好低于第一粘合剂组分的熔融温度的温度下组合,例如,与通过在较低温度(例如低于室温)下进行组合的方法形成的电极相比,可以为所获得的电极提供改善的不可逆第一循环容量损失性能。

[0094] 在一些实施方式中,第一负极电极膜混合物可以包含导电添加剂。例如,导电添加剂,如导电碳添加剂,可以与第一粘合剂组分和负极活性材料组合而提供第一负极电极膜混合物。在一些实施方式中,PVDF、石墨和炭黑可以经过共混而提供第一负极电极膜混合物。在一些实施方式中,PVDF、石墨和炭黑可以,如通过在约20℃至约75℃,包括约20℃至约50℃的温度下共混,进行组合而提供第一负极电极膜混合物。

[0095] 如本文所描述的,粘合剂可以包含不只一种组分。例如,负极电极膜制造方法200可以用于制造复合粘合剂材料。在这种实施方式中,第二粘合剂组分可以与第一负极电极膜混合物加起来(组合)以提供框204中的第二负极电极膜混合物。在一些实施方式中,第二粘合剂组分可以包含可原纤化的粘合剂组分。在一些实施方式中,第二可原纤化的粘合剂组分可以包含PTFE,例如,负极电极膜的粘合剂含有PTFE复合粘合剂材料。在这种实施方式中,框202可以包括将活性材料与PTFE复合粘合剂材料的至少一种组分组合,PTFE随后组合至其中以形成PTFE复合粘合剂材料。在一些实施方式中,第二粘合剂组分,如PTFE,可以使用低剪切过程,如低剪切混合过程,与第一负极电极膜混合物组合。在一些实施方式中,可以使用共混器,包括桨式共混器组合第二粘合剂组分与第一负极电极膜混合物。在一些实施方式中,低剪切混合方法过程可以使用Waring®共混器实现。在一些实施方式中,低剪切混合方法过程可以使用Cyclomix™共混器实现。

[0096] 在一些实施方式中,将第二粘合剂组分与第一负极电极膜混合物组合,可以包括至少部分原纤维化第二粘合剂组分。例如,第二粘合剂组分和第一负极电极膜混合物可以通过共混而组合以提供含有由原纤化的第二粘合剂组分形成的多种原纤维的混合物。通过原纤化第二粘合剂组分可以形成原纤维的基质、晶格和/或网,而为混合物的一种或多种其它组分提供所需的结构支撑。

[0097] 在一些实施方式中,第二粘合剂组分可以在环境条件下无需冷却就与第一负极电极膜混合物组合。例如,将第二粘合剂组分与第一负极电极膜混合物组合,可以在约室温或更高,例如在约20℃至约75℃或约20℃至约50℃的温度下进行。例如,PTFE可以与包含石墨、PVDF和/或炭黑的第二粘合剂组分,在约20℃至约75℃的温度下共混。在一些实施方式中,将第二粘合剂组分和第一负极电极膜混合物在约室温或更高温度下组合,例如与通过在较低温度下实施组合以形成的电极相比,可以为所获得的电极提供改善的不可逆第一循环容量损失性能。

[0098] 在框206中,第二负极电极膜混合物可以经受高剪切过程。在一些实施方式中,高剪切过程可以经过配置而进一步分散第一粘合剂组分,同时降低或避免高剪切过程期间产生不期望的热。例如,高剪切过程可以经过配置而进一步减少和/或破碎存在于第一粘合剂组分中的任何次级粒子聚集体和/或进一步分散第一粘合剂组分。例如,过度产热可能导致

第一粘合剂组分的不期望的熔化。

[0099] 在一些实施方式中,高剪切过程可以原纤化第二粘合剂组分。例如,PTFE可以通过高剪切过程进行原纤化。如本文中,原纤维的基质、晶格(lattice)和/或网可以通过第二粘合剂组分的原纤化以形成。在一些实施方式中,将第二粘合剂组分与第一负极电极膜混合物组合(例如,框204)可以至少部分原纤化第二粘合剂组分,并且高剪切过程可以进一步原纤化第二粘合剂组分。

[0100] 在一些实施方式中,高剪切过程可以包括喷射研磨过程。例如,喷射研磨过程可以提供第一粘合剂组分的粒子、负极活性材料的粒子(例如,提供粘合剂组分的粒子与负极活性材料之间的所需接触),和/或第二粘合剂组分之间的所需相互作用,同时减少或避免过度产热。在一些实施方式中,第二负极电极膜混合物可以经受喷射研磨过程而提供含有多种原纤维的均匀或基本上均匀的混合物。例如,喷射研磨可分散第一粘合剂组分的任何剩余次级粒子和/或提供第二粘合剂组分的所需原纤维化。

[0101] 在框208中,第二负极电极膜混合物可以经过压制以形成负极电极膜。在一些实施方式中,第二负极电极膜混合物可以通过延压混合物进行压制以形成电极膜。在一些实施方式中,第二负极电极膜混合物可以进行压延以形成自支持的干颗粒电极膜。在一些实施方式中,电极膜可以通过层压过程连接至相应集电器以形成电极。例如,电极膜可以层压至图1的第一集电器108或第二集电器110中。在一些实施方式中,压制第二负极电极膜混合物以形成自支持膜,可以在足以熔化可熔融粘合剂组分,如PVDF的温度下进行。例如,压制电极膜混合物以形成自支持电极膜,可以在高于约140°C(包括约140°C至约300°C或约140°C至约200°C)的温度下进行。在一些实施方式中,自支持电极膜可以在同一步骤中或在单独的步骤中层压于集电器中。在一些实施方式中,将自支持电极膜层压至集电器中,可以在约100°C至约200°C或约160°C至200°C的温度下进行。

[0102] 如本文所描述的,在一些实施方式中,提供了制造正极电极膜的方法。提供的本文中描述的一种或多种正极制造方法可以提供具有,没有或基本上没有,不期望的孔隙或空隙、表面剥蚀(表面点蚀,surface pitting)和/或暗条纹的正极。在一些实施方式中,制造本文描述的正极电极膜的一种或多种方法包括高剪切过程,如喷射研磨过程。在一些实施方式中,制造正极电极膜的方法包括在多孔碳材料存在下喷射研磨一种或多种粘合剂组分而促进没有或基本上没有不期望的缺陷的正极电极膜的形成。例如,多孔碳材料可以用粘合剂组分进行喷射研磨而提供具有所需粒子分散特性的混合物,其中混合物可以通过将电极膜的一种或多种其他组分添加至混合物中进行进一步加工处理以形成电极膜。在一些实施方式中,这种制造方法有助于制造无缺陷的正极电极膜,而同时避免使正极的活性材料经受喷射研磨过程(例如,避免将NMC暴露于喷射研磨过程)。使活性材料经受喷射研磨过程可能导致活性材料的一种或多种电化学特性发生不期望的改变。在一些实施方式中,将正极活性材料暴露于高剪切处理,如喷射研磨可以提供可能难以形成所需厚度的电极膜的混合物。例如,这种膜混合物可以在用于形成电极膜的压延过程期间表现出不期望的致密化趋势。本文中描述的一种或多种正极电极膜制造方法使用干式方法可以促进正极电极的形成,从而避免了干燥步骤,同时还提供具有所需质量和/或可加工性的膜。

[0103] 图3示出了用于形成储能装置,如图1的储能装置的正极电极膜的制造方法300的实施例。在一些实施方式中,正极电极膜制造方法300可以用于制造锂离子电池的正极。在

一些实施方式中,正极电极膜制造方法300可以用于制造锂离子电池的正极。在一些实施方式中,正极电极膜制造方法300形成了包含复合粘合剂材料的正极电极膜。

[0104] 在框302中,可以将第一粘合剂组分和第一部分的多孔碳材料组合以提供第一正极电极膜混合物。在一些实施方式中,第一粘合剂组分和多孔碳材料的第一部分可以使用低剪切方法过程进行组合。在一些实施方式中,低剪切方法过程可以包括任何数量的低剪切均质化技术。例如,将第一粘合剂组分和多孔碳材料组合可以使用包括v-共混器和/或厨房共混器(kitchen blender)的混合器进行实施。

[0105] 在一些实施方式中,第一粘合剂组分可以包含不可原纤化的粘合剂材料。在一些实施方式中,第一粘合剂组分可以包含热塑性材料,包括半结晶热塑性材料。例如,第一粘合剂组分可以是可熔化的粘合剂。在一些实施方式中,第一粘合剂组分可以包含聚烯烃。例如,第一可原纤化的粘合剂组分可以包含PVDF。在一些实施方式中,多孔碳材料可以包含活性碳。例如,在框302中,可以将PVDF和活性碳混合以提供第一正极电极膜混合物。

[0106] 在一些实施方式中,第一粘合剂组分和多孔碳材料的第一部分可以按照质量比约1:1至约1:5,约1:1至约1:4,或约1:1至约1:3进行共混。例如,在框302中可以将PVDF和活性碳以质量比约1:2进行组合。

[0107] 在一些实施方式中,可以选择第一粘合剂组分与多孔碳材料的质量比以提供两者之间的期望的接触。例如,可以选择PVDF与活性碳的质量比以便在框302中二者组合期间和/或在随后的高剪切过程期间提供两者的粒子之间的期望的碰撞,正如以下进一步详细的描述。

[0108] 在一些实施方式中,第一粘合剂组分和正极活性材料的组合可以在环境条件下进行无需冷却。例如,第一粘合剂组分与正极活性材料的组合可以在约室温或更高,例如在约20°C至约75°C,或约20°C至约50°C的温度下进行。

[0109] 在框304中,第一正极电极膜混合物可以经受高剪切过程。在一些实施方式中,高剪切过程可以经过配置而进一步将第一粘合剂组分分散于多孔碳材料中,同时减少或避免在高剪切过程期间的不期望的产热。如本文所描述的,第一粘合剂组分可以包含PVDF。在一些实施方式中,从商业来源获得的PVDF粉末可以包含不期望的次级粒子(较小的初级粒子聚集体)。在一些实施方式中,高剪切过程可以经过配置而降低存在于第一粘合剂组分中的次级粒子聚集体的尺寸和/或将其打碎。例如,高剪切过程可以打碎次级粒子,而进一步将第一粘合剂组分的初级粒子分散于多孔碳材料内。在一些实施方式中,高剪切过程可以经过配置而提供第一粘合剂组分在多孔碳材料内的可逆的均匀或基本均匀的分散,而不会过度产热。例如,过度产热可能导致第一粘合剂组分熔化,减少或防止多孔碳材料内的第一粘合剂组分的可逆分散。

[0110] 在一些实施方式中,高剪切过程可以包括喷射研磨过程。例如,喷射研磨过程可以提供第一粘合剂组分的粒子和多孔碳材料的粒子之间的期望的相互作用(例如,提供粘合剂组分的粒子和多孔碳材料之间的期望的接触),同时降低或避免了过度产热。在一些实施方式中,第一正极电极膜混合物可以经受喷射研磨过程以提供均匀或基本上均匀的混合物。例如,包含第一粘合剂组分,如PVDF和多孔碳材料如活性碳的第一正极电极膜混合物可以经过喷射研磨而提供均匀或基本上均匀的混合物。在一些实施方式中,喷射研磨第一正极电极膜混合物有助于形成不含或基本上不含不期望的大粒子聚集体的粉末混合物。在一

些实施方式中,不含或基本上不含这种大粒子聚集体的粉末混合物可以促进形成的电极膜没有孔道或空隙、表面剥蚀和/或暗条纹。

[0111] 在一些实施方式中,第一粘合剂组分和多孔碳材料的质量比可以经过选择而在高剪切过程期间实现两者之间的期望的相互作用,如碰撞以提供粘合剂组分的期望的分散。例如,第一粘合剂组分和多孔碳材料约1:1至约1:5的质量比可以经过选择而减少高剪切过程的持续时间。在一些实施方式中,这种比率可以有助于提供期望的的粒子分散,同时提供有效的高剪切过程(例如,降低了高剪切过程的持续时间)。在一些实施方式中,第一粘合剂组分与多孔碳材料除了约1:1至约1:5之外的质量比也是可能的。例如,具有这种比率的混合物可以通过施加更长的高剪切过程,例如更长的喷射研磨过程进行加工处理。

[0112] 在框306中,正极活性材料、多孔碳材料的第二部分和导电添加剂可以经过组合而提供第二正极电极膜混合物。在一些实施方式中,正极活性材料、多孔碳材料的第二部分和导电添加剂可以使用低剪切方法进行组合。在一些实施方式中,低剪切混合过程可包括共混。例如,将正极活性材料、多孔碳材料的第二部分和导电添加剂组合可以使用共混器,如桨式共混器进行。在一些实施方式中,共混器可以包括Waring®共混器。在一些实施方式中,共混器可以包括Cyclomix™共混器。

[0113] 在一些实施方式中,正极活性材料包括非碳活性材料。在一些实施方式中,正极活性材料可以包括锂镍锰钴氧化物(NMC)、锂锰氧化物(LMO)或磷酸铁锂(LFP)。例如,NMC、活性碳的第二部分和炭黑可以经过共混而提供均匀或基本均匀的第二正极电极膜混合物。在一些实施方式中,第一部分和第二部分之间的活性碳分布可以经过选择而在高剪切过程中提供期望的的碳-粘合剂质量比,同时提供电极膜的期望的多孔碳材料。

[0114] 在一些实施方式中,第二正极电极膜混合物可以混合直到实现期望的的振实密度(tap density)。例如,第二正极电极膜混合物可以经过混合而实现与具有最高初始振实密度的混合物内的组分的振实密度值相似或相同的振实密度值。例如,NMC可以在包含NMC、活性碳和/或炭黑的混合物中具有最高初始振实密度,如约2克/毫升(g/mL)的值。在一些实施方式中,可以共混包含NMC、活性碳和炭黑的混合物,直到实现混合物的振实密度为约2g/mL。在一些实施方式中,具有期望的的最终振实密度的混合物可以表现出混合物内的组分的期望的分散程度。在一些实施方式中,展示出期望的粒子分散程度的混合物可以有助于使用较少的压延次数(calendering passes)以形成期望的厚度的电极。

[0115] 在框308中,第一正极电极膜混合物和第二正极电极混合物可以经过组合而提供第三正极电极膜混合物。在一些实施方式中,第一正极电极膜混合物和第二正极电极混合物可以使用本文的一种或多种低剪切方法进行组合。例如,将第一正极电极膜混合物和第二正极电极膜混合物组合可以使用共混器,如桨式共混器(paddle type blender)而实现。在一些实施方式中,共混机可以包括Waring®共混机。在一些实施方式中,共混器可以包括Cyclomix™混合器。

[0116] 在框310中,第二粘合剂组分和第三正极电极膜混合物可以组合而提供第四正极电极膜混合物。在一些实施方式中,第二粘合剂组分包括可原纤化的粘合剂组分。在一些实施方式中,第二可原纤化的粘合剂组分包括PTFE。在这样的实施方式中,正如上述的框302,作为框310的一部分,可以包括多孔材料与PTFE复合粘合剂材料中至少一种组分的组合,而随后将PTFE加入其中,以形成PTFE复合物粘合剂材料。例如,可以将PTFE加入到包含活性

碳、NMC、PVDF和炭黑的第三正极电极膜混合物中,而使得可以形成含有PTFE复合粘合剂材料的正极电极膜。在一些实施方式中,组合第二粘合剂组分与第三正极电极膜混合物可以包括原纤维化第二粘合剂组分。例如,第二粘合剂组分和第三正极电极膜混合物可以通过使用一种或多种低剪切过程,如共混进行组合,而提供含有由原纤维化的第二粘合剂组分形成的多种原纤维的混合物。例如,通过纤维化第二粘合剂组分形成原纤维的基质、网格和/或网,而为期望的混合物的一种或多种其它组分提供期望的结构支撑。在一些实施方式中,共混可以包括使用桨式共混器。在一些实施方式中,共混器可以包括Waring®共混机。在一些实施方式中,共混器可以包括Cyclomix™共混器。在一些实施方式中,在框310中使用低剪切原纤维化过程可以有利地提供第二粘合剂组分的原纤维化,同时降低或避免正极活性材料暴露至高剪切加工过程。

[0117] 在框312中,第四正极电极膜混合物可以经过压制以形成正极电极膜。在一些实施方式中,第四正极电极膜混合物可以通过压制延压混合物以形成电极膜。在一些实施方式中,可以压延第四正极电极膜混合物以形成自支持的干粒子正极电极膜。在一些实施方式中,电极膜可以通过层压方法连接到相应的集电器以形成正极,如连接至图1的第一集电器108或第二集电器110。

[0118] 如果一些实施方式,压制正极电极膜混合物形成自支持膜,可以在足以熔化可熔性粘合剂组分(例如,PVDF)的温度下进行。例如,压制电极膜混合物形成自支持电极膜,可以在高于约140℃,包括约140℃至约300℃,或约140℃至约200℃的温度下进行。在一些实施方式中,电极膜可以在同一步骤中或在单独步骤中层压到集电器中。在一些实施方式中,将电极膜层压至集电器可以在约100℃至约200℃,或约160℃至200℃的温度下实施。

[0119] 实施例1

[0120] 图4示出了在第一循环锂化和脱锂期间三个锂离子电池半电池(half-cell)的比容量性能。每个半电池包括如图4所示的包含粘合剂组合物的负极。性能示出为在每个电池的充电和放电期间,电极电压(在y轴上以伏特(V)表示)相对于相应负极的石墨比容量(在x轴上以毫安-小时/克(mAh/g)表示)的函数。第一组三条向右上倾斜的曲线表示每个电池的脱锂过程,或放电。第二组三条向右下倾斜的曲线表示每个电池的锂化过程或充电。如图中所示,对应于图4的脱锂和锂化曲线的负极包含具有粘合剂(分别基本上由PTFE、PVDF或PE构成)的电极膜。每个负极的第一循环锂化容量对应于脱锂曲线上电极电压为约零的点。每个电极的第一循环脱锂容量对应于电极电压为约2伏的点。不可逆容量损失是这两个数字之间的差。

[0121] 使用干式制造过程(干式制造方法,dry fabrication process)形成PE粘合剂制造的负极。干式制造过程如下:将石墨(约90g,例如,可获自Conoco Phillips的G5石墨粉),导电性炭黑添加剂(约2g,例如获自Timcal的Super P导电炭黑)和聚乙烯(约8g,例如可获自DuPont)进行充分混合。将所获得的粉末压延成自支持负极电极膜。将电极膜层压到碳涂覆的铜箔上而提供负极。由PTFE粘合剂制成的负极使用类似于用于制造包含聚烯烃粘合剂的负极的干法进行制备。PVDF粘合剂制成的负极由湿浆料涂覆法(wet slurry coating)制备。使用包含约90重量%石墨、约2重量%导电碳和约8重量%粘合剂的电极膜混合物制造所有三个负极。

[0122] 使用每个相应的三个负极如下形成锂离子电池半电池:将聚烯烃隔板放置于锂金

属(由0.750mm锂金属带冲压的16mm直径,可获自Sigma Aldrich)上,前述负极放置于其其上以形成电极叠层。将包含于含有比率约3:7的碳酸乙二酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)的溶剂中的约1mol(1M)的六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)的电解质施加于电极叠层并将组合的电极叠层和电解质密封以形成锂离子电池半电池。

[0123] 图5提供了总结了对应于图4中所示的图的对照的负极的第一循环锂化和脱锂比容量性能的表。正如图4中所示的结果和图5所示的表所示,由使用干法形成的PTFE粘合剂,和石墨制成的电极具有的不可逆容量损失(约127mAh/g,基于石墨的重量)都高于由通过干法形成的聚乙烯(PE)粘合剂和石墨制成的电极(约30mAh/g,基于石墨的重量),以及由浆料涂层的PVDF形成的电极和石墨制成的电极(约23mAh/g,基于石墨的重量)。因此,如图4和5中所示,具有聚乙烯粘合剂的负极具有由干法形成的两个优点,而同时提供了初始充电和放电期间的较低的不可逆容量损失。

#### [0124] 实施例2

[0125] 图6示出了根据另一实施方式在负极的第一循环锂化和脱锂的期间锂离子电池负极的半电池比容量性能。以伏特(V)表示的电极电压示出于y轴上,而在负极的初始充电和放电期间的相应负极的石墨比容量性能,以毫安-小时/克(mAh/g)表示,示出于x轴上。图6的所有脱锂和锂化曲线对应于具有负极(包含基本上由以质量比约1:1的PVDF和PE构成的复合粘合剂)的半电池。负极使用约90重量%的石墨,约2重量%的导电碳和约8重量%的粘合剂制造而成。负极和对应于图6的半电池使用与以上实施例1中用于含有聚烯烃粘合剂的负极描述的那些的相同的方法进行制备。

[0126] 如在图6的第一锂化和脱锂循环容量性能中所示出的,不可逆容量损失基于石墨的重量(在电极中负载率约90重量%)为约50mAh/g。参照实施例1及图4和5,这个不可逆的容量损失性能与使用PE粘合剂或PVDF粘合剂的上述负极所测定的性能相当。实施例1和2的上述结果表明,在干式电极制造技术中使用PE粘合剂或混合的PE-基粘合剂体系,例如,由PE和PVDF制成的粘合剂可以制备负极,同时实现与通常源自PVDF湿浆料涂覆(wet slurry coating)方法的那些的类似电化学性能。这种系统降低了仅使用PTFE粘合剂形成的多种干电极固有的上述降解和不可逆的容量损失,同时还避免了湿PVDF浆料方法固有的干燥成本。

#### [0127] 实施例3

[0128] 图7A至图7C示出了包括用基本由PTFE粘合剂构成的粘合剂,或基本由PTFE和所列出的其它材料构成的PTFE复合粘合剂材料制造的负极的电化学半电池,在第一锂化和脱锂循环期间的比容量性能。如这些图中所示,提供了包括各自包含三种不同的PTFE复合粘合剂材料中的一种的负极的半电池。在第一锂化和脱锂循环期间的所有比容量性能分别如图7A和图7B所示。以伏特(V)表示的电极电压示出于y轴上,在每个电池的初始充电和放电期间的石墨比容量,以毫安-小时/克(mAh/g)表示,示出于x轴上。在图7A中,向右向下倾斜的一组曲线表示每个电池的锂化过程或充电,而在图7B中,向右向上倾斜的一组曲线表示每个电池的脱锂过程或放电。图7C是基于图7A和7B中所示的第一锂化和脱锂循环期间的各负极的比容量性能,总结了负极的不可逆容量损失性能的表。

[0129] 仅使用PTFE粘合剂,或PTFE复合粘合剂材料制备四个半电池的每个的负极。图7A和7B示出了以下各项的的比容量性能:包含仅具有PTFE粘合剂的负极的第一锂离子电池半

电池、包含具有由质量比为约1:1的PTFE和聚乙烯 (PE) 制成的粘合剂的负极的第二锂离子电池半电池、包含具有由质量比为约1:1的PTFE和聚偏二氟乙烯 (PVDF) 制成的粘合剂的负极的第三锂离子电池半电池,以及包含具有由质量比为约1:1的PTFE和聚(环氧乙烷) (PEO) 制成的粘合剂的负极的第四锂离子电池半电池。四个负极的每个使用约92重量%的石墨,约1重量%的导电碳添加剂和约7重量%的PTFE复合粘合剂制造。负极使用参考实施例1的干式方法制备,并且使用有关实施例1的方法组装半电池。例如,将约92克(g) 石墨粉末、约1克导电碳添加剂、约3.5克PTFE和约3.5克聚乙烯或聚偏二氟乙烯或聚(环氧乙烷) 充分混合以提供含有复合粘合剂材料的电极膜混合物。

[0130] 参考图7A至7C,使用PTFE复合粘合剂材料制备的负极,与采用基本上由PTFE粘合剂构成的粘合剂所示的负极相比,在第一次循环锂化和脱锂后示出降低的不可逆容量损失。如图7C的表所示,与仅包含PTFE粘合剂的负极相比,包含PTFE和PEO的负极在锂基电池的第一锂化和脱锂循环之后可以表现出不可逆容量损失的显著降低,并可以表现出改善的脱锂比容量。

[0131] 参考图7A,由PTFE粘合剂,或包含PTFE和PE的PTFE复合粘合剂,或包含PTFE和PVDF粘合剂的PTFE复合粘合剂,制成的每个石墨负极在第一锂化循环期间的比容量在1伏(V) 下表现出宽的电压升高。由使用PTFE和PEO的复合粘合剂体系制成的负极,在其第一锂化循环中在1V下表现出降低的电压升高分布(voltage rise profile),例如表现出相对较少的PTFE降解发生。

[0132] 图8A和8B对比了由包含PTFE和PEO的PTFE复合粘合剂制成的负极,在第一锂化和脱锂循环期间的比容量性能,和由本领域已知的湿浆料涂覆的PVDF粘合剂体系制成的负极,在第一锂化和脱锂循环期间的比容量性能。PTFE复合粘合剂由以质量比约1:1的PTFE和PEO形成。由PTFE复合粘合剂形成的负极使用约92重量%石墨,约1重量%导电碳添加剂和约7重量%PTFE复合粘合剂,并使用关于实施例1描述的干式方法制造。使用参照实施例1描述的方法组装每个负极的所有半电池。

[0133] 如图8A和8B所示,由PTFE和PEO粘合剂体系形成的负极的第一锂化和脱锂比容量性能可以高于使用湿浆料涂覆的PVDF制造的负极,同时表现出类似的不可逆比容量损失。

[0134] 实施例3的上述结果表明,在干式电极制造技术中使用PTFE复合粘合剂体系可以制备电极,同时实现与通常源自PVDF湿浆料涂覆方法的那些相似或更好的电化学性能。这种体系降低了使用基本上由PTFE构成的粘合剂体系形成的多种干电极的固有的上述降解和不可逆容量损失,同时还避免了湿PVDF浆料方法固有的干燥成本。

[0135] 实施例4

[0136] 图9示出了包括含有PTFE复合粘合剂材料的正极的锂离子电池半电池,在初始充电和放电期间的比容量性能。图10示出了在各种放电电流速率下,图9的锂离子电池半电池在放电期间的比容量性能。图9和10示出了在y轴上以伏特(V) 表示的正电压和在x轴上以毫安-小时/克(mAh/g) 表示的NMC比容量。图10的放电电流速率以C-速率表示,图10示出了在放电电流速率为约0.1C,约0.2C,约0.5C,约1C和约2C的放电期间的比容量性能。图9和图10的正极使用本文的干式方法制备,并包含约88g NMC(例如,可获自Umicore),约5g活性碳(例如,可获自Kuraray的YP80F),约2g炭黑科琴黑(Ketjenblack)(例如,可获自Lion的ECP600JD),约2g PVDF(例如,可获自Arkema的Kynar Flex3121-50) 和约3g PTFE(例如,可

获自DuPont的Teflon 60型)。

[0137] 如图10中所示,半电池的比容量性能通常随着放电电流速率的增加而减小。正极表现出期望的比放电容量(放电比容量,specific discharge capacity),例如,表现出与使用湿法涂覆技术制造的正极的放电比容量相当的比放电容量。

[0138] 实施例5

[0139] 图11A至15示出了具有负极(其中各个负极的组分在各种温度下组合)的锂离子电池半电池,在初始锂化和脱锂期间的比容量性能。图11A、12A、13A、14A示出了在各自y轴上以伏特(V)表示的负极电压,以及基于相应负极中石墨重量的在各自x轴上以毫安-小时(mAh/g)表示的比容量。图11B、12B、13B和14B是总结图11A、12A、13A和14A中所示的半电池以mAh/g表示的比充电容量(充电比容量,specific charge capacity)性能、以mAh/g表示的比放电容量性能和不可逆容量损失百分比性能的表。图15是列出对应于图11至14的负极的加工处理条件,以及对应的平均不可逆容量损失%性能的表。

[0140] 使用干式制造过程制造图11A至14B的半电池的负极。负极由包含约92重量%的石墨、约1重量%的导电碳添加剂和约7重量%粘合剂的电极膜混合物形成。如本文进一步的详细讨论,粘合剂包括PVDF粘合剂和/或PTFE复合粘合剂。

[0141] 图11A和11B示出了包括含有PVDF粘合剂的负极的半电池在锂化和脱锂期间的比容量性能。负极电极膜的组分,通过,例如在环境条件下(例如,无需冷却)共混,并通过喷射研磨机进一步加工处理而组合。例如,对应于图11A中绘制的曲线的半电池的负极,包含石墨、导电碳添加剂和PVDF。在共混过程期间包含石墨、导电碳添加剂和PVDF的混合物的温度处于约50°C至约75°C。例如,其中负极组分进行共混的混合容器保持于约40至约50°C下。随后,将共混的混合物进行喷射研磨。图11B示出了总结图11A中所示的每个半电池的以mAh/g计的比充电容量性能和比放电容量性能,以及不可逆容量损失%的表。例如,如图11A和11B中所示,含有PVDF粘合剂的负极(其中负极电极膜混合物的组分在室温下组合)可以表现出约18%的不可逆容量损失%。

[0142] 图12A和12B示出了包括用基本上由PTFE构成的粘合剂制成的负极的半电池,在锂化和脱锂期间的比容量性能。图12A和12B的负极电极膜的组分,例如通过在环境条件下(例如,无需冷却)共混进行组合,并通过喷射研磨机进一步加工处理而组合。例如,对应于图12A中绘制的曲线的半电池的负极包含石墨、导电碳添加剂和PTFE。在共混期间包含石墨、导电碳添加剂和PTFE的混合物的温度处于约50°C至约75°C。例如,负极组分进行共混的混合容器保持于约40°C至约50°C。随后,将共混混合物进行喷射研磨。图12B是总结图12A中所示的每个半电池的以mAh/g计的比充电容量性能和比放电容量性能,以及不可逆容量损失%的表。例如,如图12A和12B中所示,用基本上由PTFE构成的粘合剂制成的负极(其中负极电极膜混合物的组分在室温下组合)可以表现出约23%至约25%的不可逆容量损失%。

[0143] 图13A和13B示出了包含含有PTFE复合粘合剂的负极的半电池,在锂化和脱锂期间的比容量性能,其中电极膜的组分在降低的温度下组合并进一步通过喷射研磨进行加工。负极包含含有质量比约1:1的PTFE和PVDF的PTFE复合粘合剂材料。例如,对应于图13A中绘制的曲线的负极包含石墨、导电碳添加剂、PVDF和PTFE。共混期间包含石墨、导电碳添加剂和PVDF的混合物处于约-196°C至约20°C的温度下。例如,混合容器的温度使用液氮(N<sub>2</sub>)冷却(例如,液氮具有约-196°C至约0°C或约77K至约273K的温度)维持。粘合剂、石墨、导电碳

添加剂和PVDF随后进行喷射研磨。随后,将喷射研磨的混合物与PTFE在约-196°C至约20°C(约77K至约293K)的温度下共混。例如,混合容器的温度使用液氮(N<sub>2</sub>) (例如,液氮具有约-196°C至约0°C或约77至约273K的温度)冷却进行维持。

[0144] 图13B示出了总结图13A中所示的每个半电池的以mAh/g计的比电荷容量性能和比放电容量性能,以及不可逆容量损失%的表。例如,如图13A和13B所示,含有PTFE复合粘合剂的负极(其中负极电极膜混合物的组分在降低的温度下组合),可以表现出约23%至约25%的不可逆容量损失%。

[0145] 图14A和14B示出了在包含含有PTFE复合粘合剂的负极的半电池在锂化和脱锂期间的比容量性能。图14A和14B的电极膜的组分,如通过在环境条件下(例如,无需冷却)共混进行组合,并通过喷射研磨进行进一步加工。负极包括含有质量比约1:1的PTFE和PVDF的PTFE复合粘合剂材料。例如,对应于图14A中绘制的曲线的负极包含石墨、导电碳添加剂、PVDF和PTFE。在共混期间包含石墨、导电碳添加剂和PVDF的混合物的温度处于约50°C至约75°C。例如,其中负极组分共混的混合容器可以维持于约40°C至约50°C。随后,将包含石墨、导电碳添加剂和PVDF的混合物进行喷射研磨,之后将混合物在环境温度下与PTFE共混。喷射研磨的混合物在约20°C至75°C温度下进行共混。例如,其中负极组分进行共混的混合容器保持于约40°C至约50°C下,同时包含负极组分的混合物处于约50°C至约75°C下。图14B示出了总结图14A中所示的每个半电池的以mAh/g计的比电荷容量性能和比放电容量性能,以及不可逆容量损失%的表。例如,如图14A和14B中所示,含有包含PTFE和PVDF的PTFE复合粘合剂的负极(其中负极电极膜混合物的组分在室温下组合),可以表现出约16%至约18%的不可逆容量损失%。

[0146] 图15是列出图11A至14B的负极的比容量性能的汇总的表。例如,如图15所示,在一些实施方式中,包含PTFE和PVDF的使用干式方法制造的负极(其中负极的组分在室温下组合)可以具有类似于含PVDF的负极(其中负极的组分在室温下使用干式方法组合)的不可逆容量损失。如图10的表所示,包含含有质量比约1:1的PTFE和PVDF的PTFE复合粘合剂的负极(且负极组分在降低的温度下组合(例如,通过液氮冷却的共混过程)),可以具有比在室温下共混的类似制剂的负极高出约7%的第一循环不可逆容量损失。

[0147] 在一些实施方式中,共混负极组分的过程中的一个或多个参数有助于降低负极的第一循环不可逆容量损失。例如,使用干式电极制造技术制造的含有包含PTFE和PVDF的PTFE复合粘合剂(其中负极的组分在室温下共混)的负极,与具有类似的配方(其中组分在降低的温度下组合)的负极相比,可以表现出负极不可逆第一循环容量损失的降低。不受任何具体理论或操作模式的限制,在一些实施方式中,PVDF可以破坏PTFE和石墨之间的直接物理接触。这种破坏的效能可能取决于处理温度,例如,当组分在室温下进行组合,与在降低的温度下进行组合时相比,效能可以增加。

[0148] 实施例6

[0149] 使用湿法制造的正极电极膜和根据本文的方法制造的正极电极膜的对比如图16至32中所示。正极电极膜的每一个都包含NMC、活性碳、炭黑和PTFE复合粘合剂材料。正极电极膜包含质量比约88:5:2:2:3的NMC:活性碳:炭黑:PVDF:PTFE。使用扫描电子显微镜(SEM)图像分析各种粉末的物理尺寸、形态和/或分散效率。

[0150] 根据本文的一种或多种方法用于形成正极电极膜的制造方法包括首先将活性碳

(例如, YP-17D, 例如获自Kuraray) 与PVDF干粉(例如, 获自Arkema的PVDF干粉) 以质量比约2:1共混约10分钟。共混的持续时间可以经过调节而提供活性炭和PVDF的期望的混合。例如, 持续时间可以基于共混器的构造设计结构(例如, 尺寸和/或所提供的剪切水平) 进行选择。图16是在1000×放大率下的活性炭颗粒的扫描电子显微镜(SEM) 图像, 而图17是在5000×放大率下的活性炭颗粒的SEM图像。图18是干燥PVDF粉末在4000×放大率下的SEM图像, 以及图19是在10000×放大率下的干燥PVDF粉末的SEM图像。图20是包含活性炭和PVDF的共混的干燥粉末在1000×放大率下的SEM图像, 同时图21是其在4000×放大率下的SEM图像。

[0151] 将所获得的包含活性炭和PVDF的混合粉末在约80磅/平方英寸(psi) 的进料和研磨压力下进行喷射研磨。在一些实施方式中, 可以使用更高的压力。例如, 可以使用约40psi至约150psi的压力。图22是在1000×放大率下的包含活性炭和PVDF的喷射研磨的干粉末的SEM图像, 图23是在5000×放大率下的喷射研磨的干粉末的SEM图像。

[0152] 将NMC(例如, 获自Umicore)、活性炭和炭黑(例如, 获自Lion Corporation的科琴黑ECP600JD) 进行共混, 直到达到约2克/毫升(g/mL) 的粉末振实密度。

[0153] 通过将两种混合物一起共混约5分钟, 将包含NMC、活性炭和炭黑的这种共混粉末与包含活性炭和PVDF的喷射研磨混合物进行组合。随后通过共混约另外10min加入PTFE(例如, 获自DuPont)。共混的持续时间可以经过调节以便提供共混粉末和喷射研磨混合物的期望的混合, 例如, 从而促进形成具有期望的性能(例如, 具有期望的膜完整性和/或膜表面质量) 的最终电极膜。例如, 持续时间可以基于共混器的构造设计结构(例如, 尺寸和/或所提供的剪切水平) 进行选择。

[0154] 干PVDF粘合剂粉末可以包含作为初级粒子(例如, 具有约100nm至约300nm的尺寸) 的聚集物的次级粒子。如图18和19所示, 这些次级粒子的尺寸范围可以处于几十微米的尺寸范围内(例如, 具有约5微米至约50微米的尺寸)。不受任何具体理论或操作模式的限制, 干燥PVDF粘合剂粉末在正极粉末制剂中的分散有助于形成表现出期望的结合特性同时没有缺陷的自支持干粒子膜。例如, 降低和/或消除次级粒子聚集物可以促进形成没有缺陷的正极电极膜。期望的降低和/或消除次级粒子聚集物可以通过以2:1的质量比处理干PVDF粉末与活性炭实现。如本文所描述的, 其它比例也可以是合适的。较大的PVDF颗粒聚集物在通过单独共混进行处理后可以在图20和21中看到。图22和23示出了在另外的喷射研磨步骤之后, 图20和21的相同的粉末分散体。可以清楚地观察到, 图20和21的较大PVDF粒子聚集物在喷射研磨之后消失, 从而有助于制造没有所不期望的缺陷, 例如表面剥蚀、孔隙或空隙和/或暗条纹的正极膜。

[0155] 对照正极电极膜使用PVDF胶乳制造。使用PVDF胶乳制造的对照正极电极膜具有以下组成: 质量比约88:5:2:2:3的NMC:活性炭:炭黑:PVDF:PTFE。对照正极电极膜通过将活性炭的第一部分(例如, 获自Kuraray的YP-17D) 与PVDF胶乳(例如, 可获自Arkema) 按照质量比约2:1喷涂形成糊料进行制造。图24是PVDF胶乳在5000×放大率SEM图像下的SEM图像, 图25是在1000×放大率下的PVDF胶乳的SEM图像。图26是包含活性炭和PVDF胶乳的干粉在二者经过混合之后在200×放大率下的SEM图像, 而图27是在500×放大率下的SEM图像。

[0156] 将糊料在约110℃下干燥约16小时, 然后将干燥的糊料共混约1分钟。NMC(例如, 可获自Umicore)、活性炭的第二部分和炭黑(例如, 获自Lion Corporation的科琴黑ECP600JD) 进行共混而达到约2g/mL的粉末振实密度。将粉末与包含活性炭的第一部分和

PVDF胶乳粉末的干糊料共混约10分钟。随后加入PTFE(例如,可获自DuPont)并再共混20分钟。

[0157] 如图24和25中所示,虽然PVDF胶乳粘合剂包括良好分散的初级PVDF颗粒(例如,如这些图中所示的约几百纳米的尺寸范围),但当PVDF胶乳与活性碳混合时,图26和27却表现出大颗粒聚集物。这些较大的聚集物可以在所获得的自支持膜中赋予黑色条纹和/或较小的表面剥蚀,从而降低了成品电极膜的质量。

[0158] 图28示出了两张照片,对比了使用PVDF胶乳和干PVDF粉末制备的正极电极膜。图29提供了使用PVDF胶乳生产的正极电极膜的特写照片(close up photograph)。如图29中可以看出,正极电极膜具有表面缺陷。图30提供了使用干PVDF产生的正极膜的特写照片。如图30中可以看出,使用干PVDF粉末制造的正极电极膜并未表现出表面缺陷。

[0159] 图31是使用PVDF胶乳制造的正极膜表面3×放大率下的光学图像。图31示出了膜上具有长度约4mm的黑条纹。图32是使用干PVDF粉末制造的正极膜表面在3×放大率下的光学图像。没有在图32中观察到黑条纹。因此,如图28至32所示,当在活性碳存在下应用喷射研磨加工方法分散干PVDF时,可以制造出没有表面缺陷的正极电极膜。

[0160] 在本文中包括标题以供参考并有助于定位各个部分。这些标题并非旨在限制关于其描述的概念的范围。这种概念可以在整个说明书中具有适用性。

[0161] 提供所公开的实施方式的先前描述而使本领域任何技术人员利用或使用本发明。这些实施方式的各种修改对于本领域技术人员将是显而易见的,并且在不脱离本发明的精神或范围的情况下,本文定义的一般原理可以应用于其他实施方式。因此,本发明并非旨在仅限于本文所示的实施方式,而是符合与本文公开的原理和新颖特征一致的最宽范围。

[0162] 虽然以上描述已经指出了适用于各种实施方式的本发明的新颖的特征,但技术人员将理解的是,在所举例说明的装置或方法的形式和细节上可以作出各种省略、替换和改变而不脱离本发明的范围。

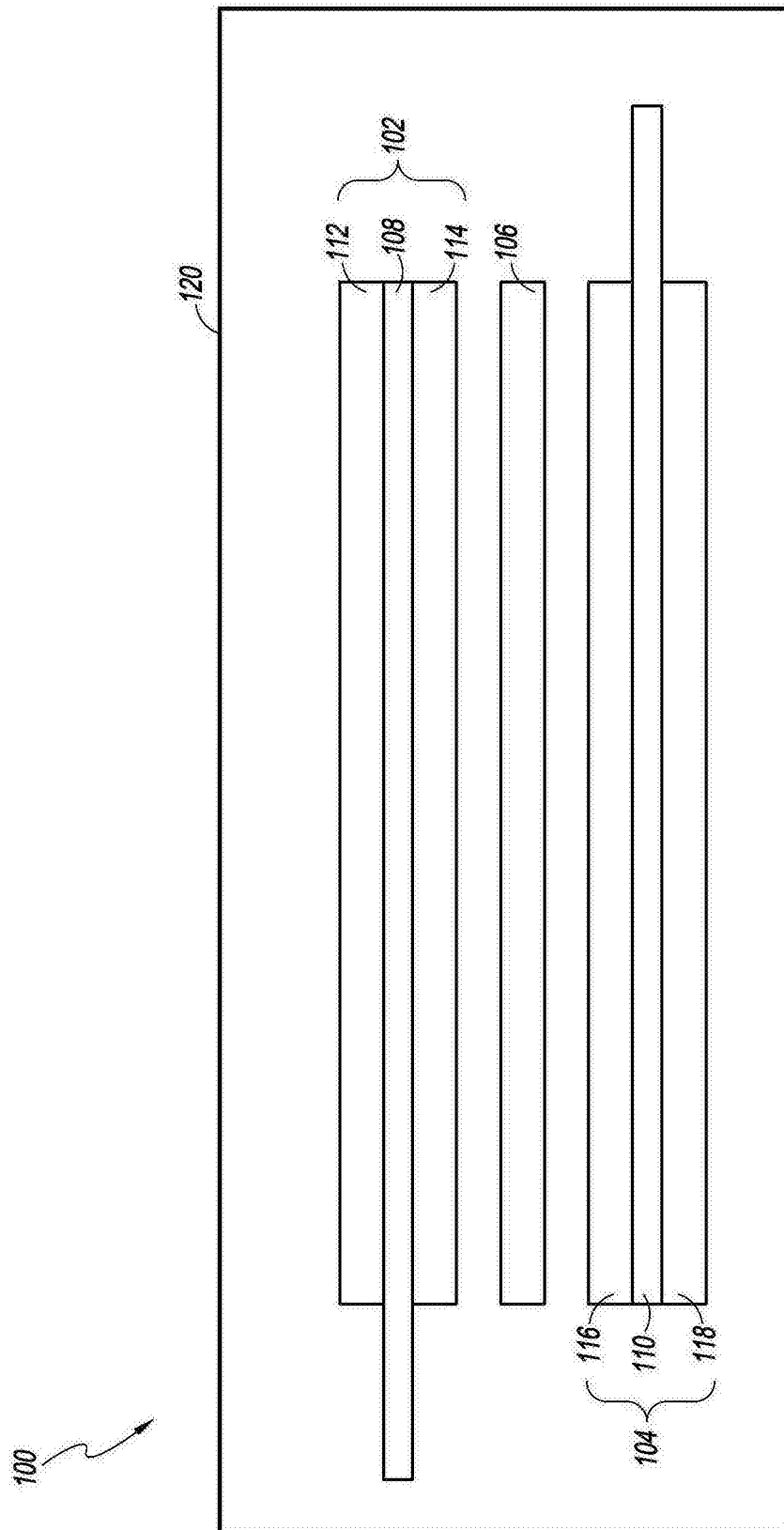


图1

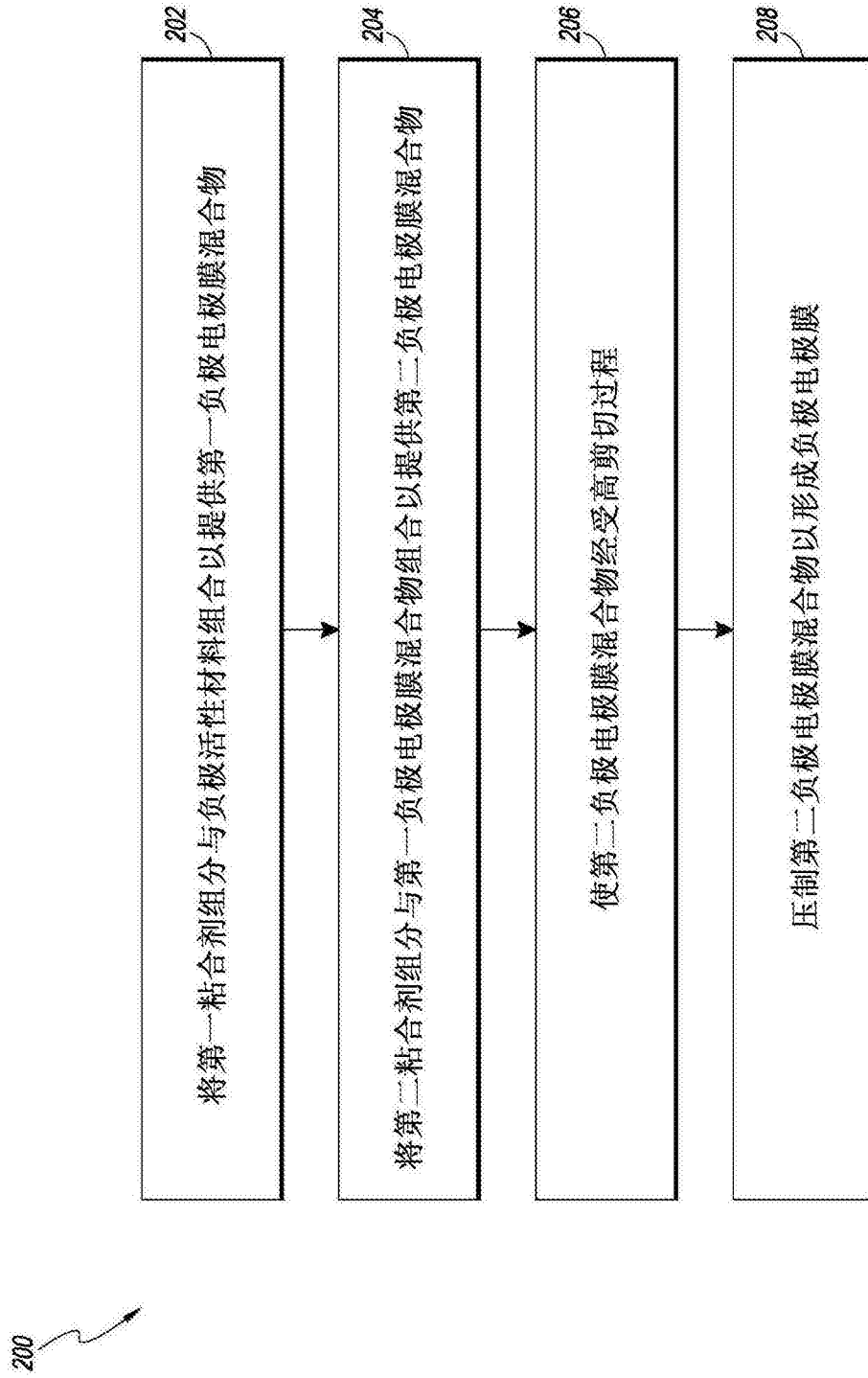


图2

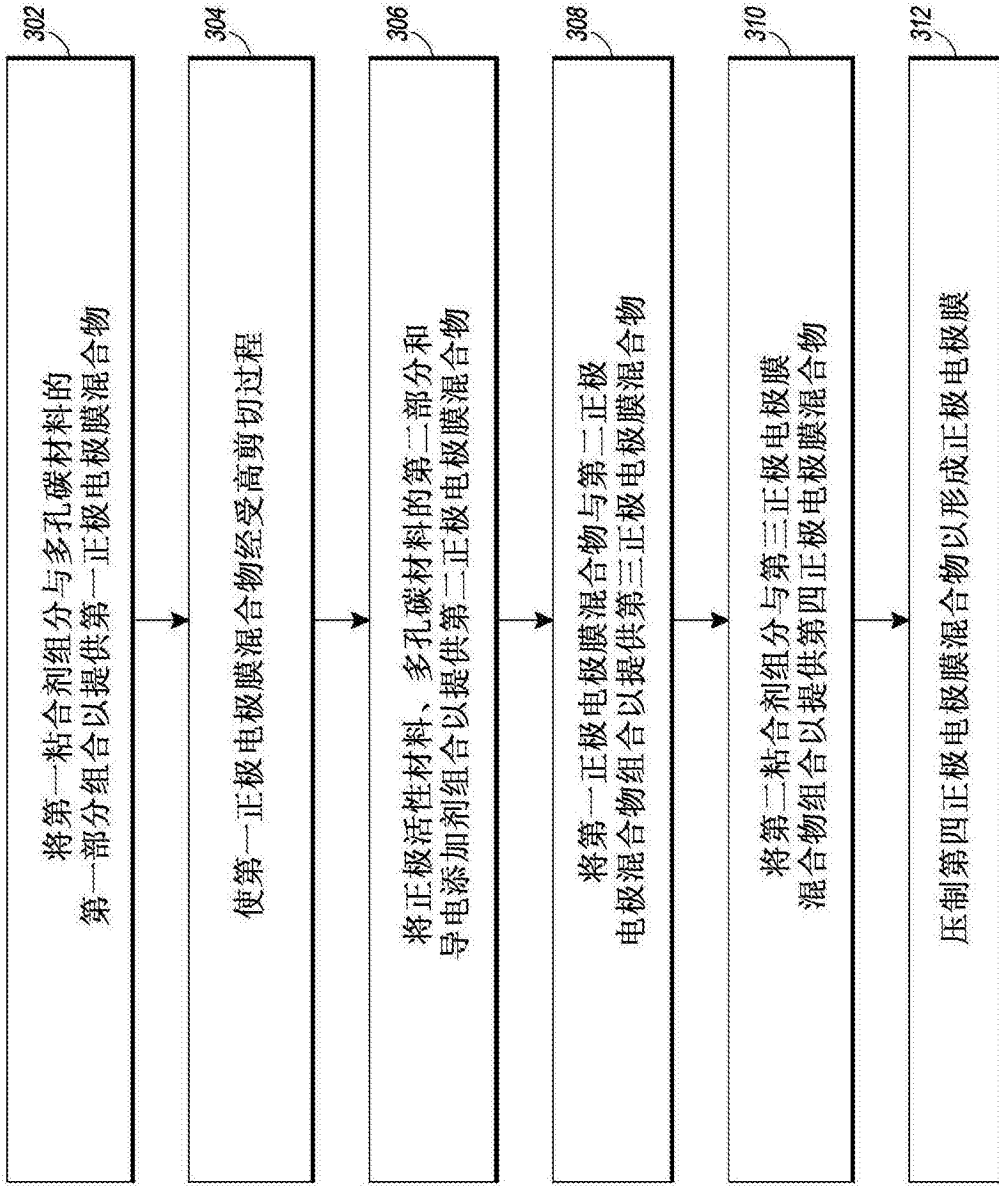


图3

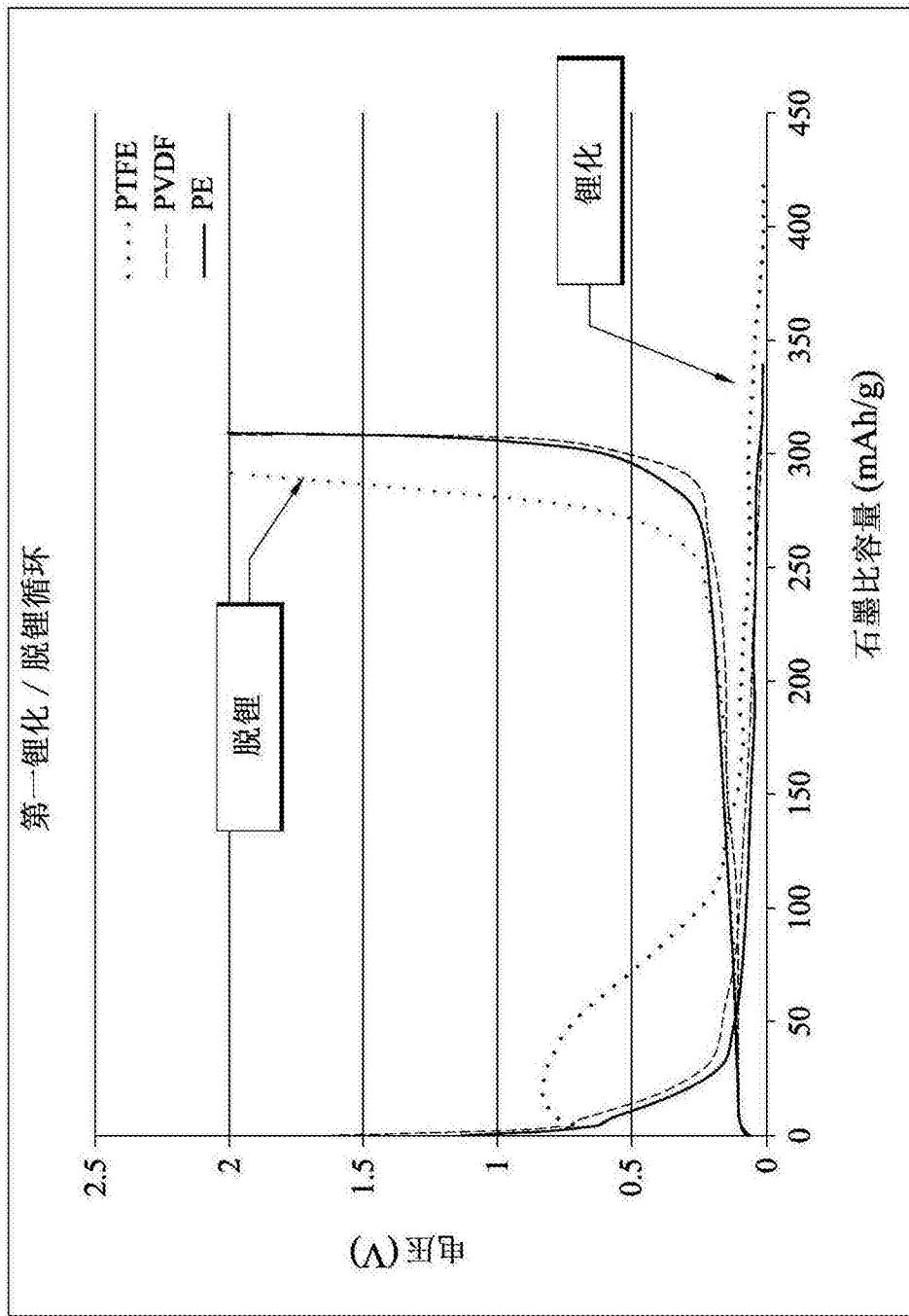


图4

粘合剂	第一锂化容量 (mAh/g)	第一脱锂容量 (mAh/g)	不可逆容量 (mAh/g)
PTFE	418	291	127
PVDF	332	309	23
PE	339	309	30

图5

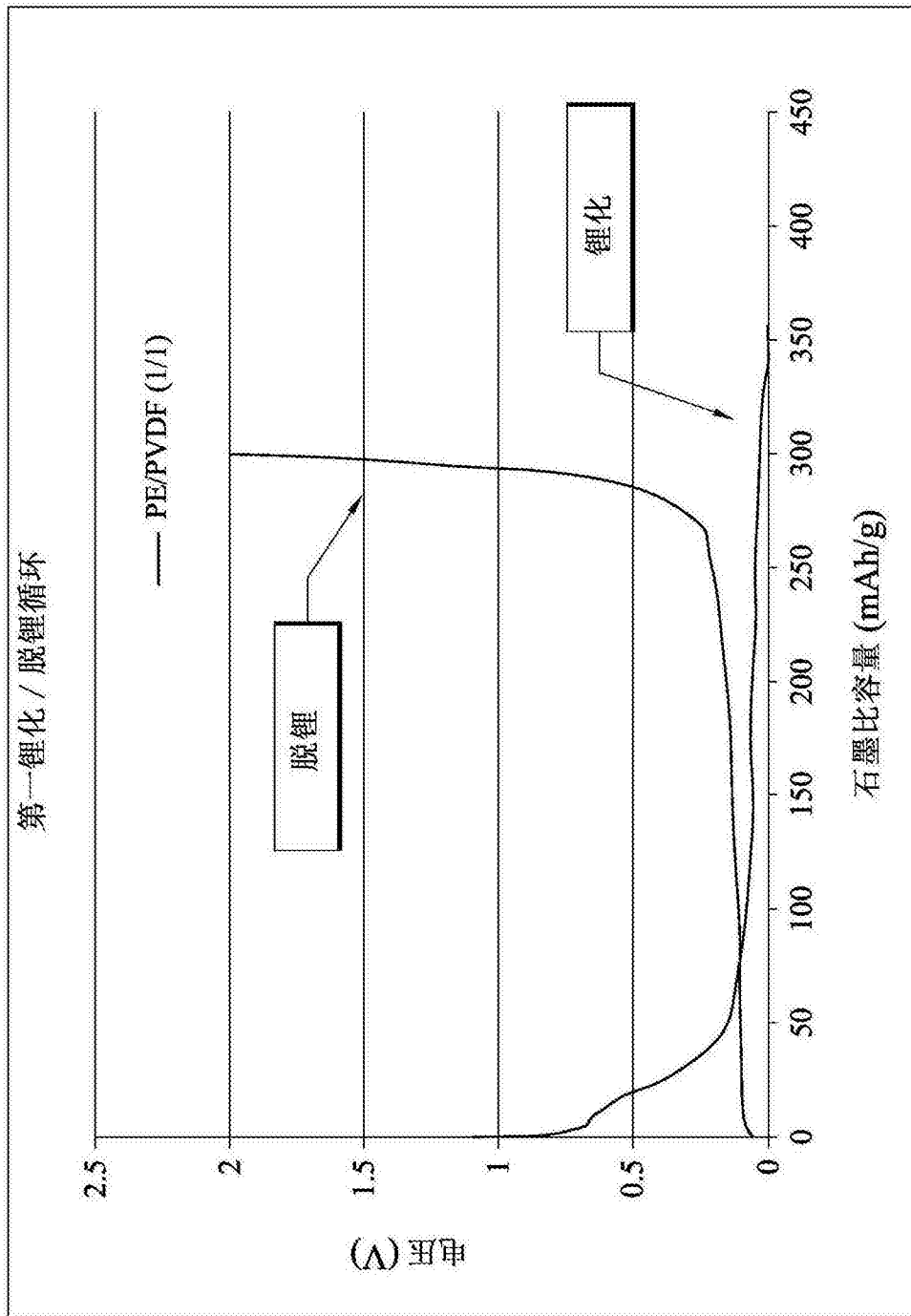


图6

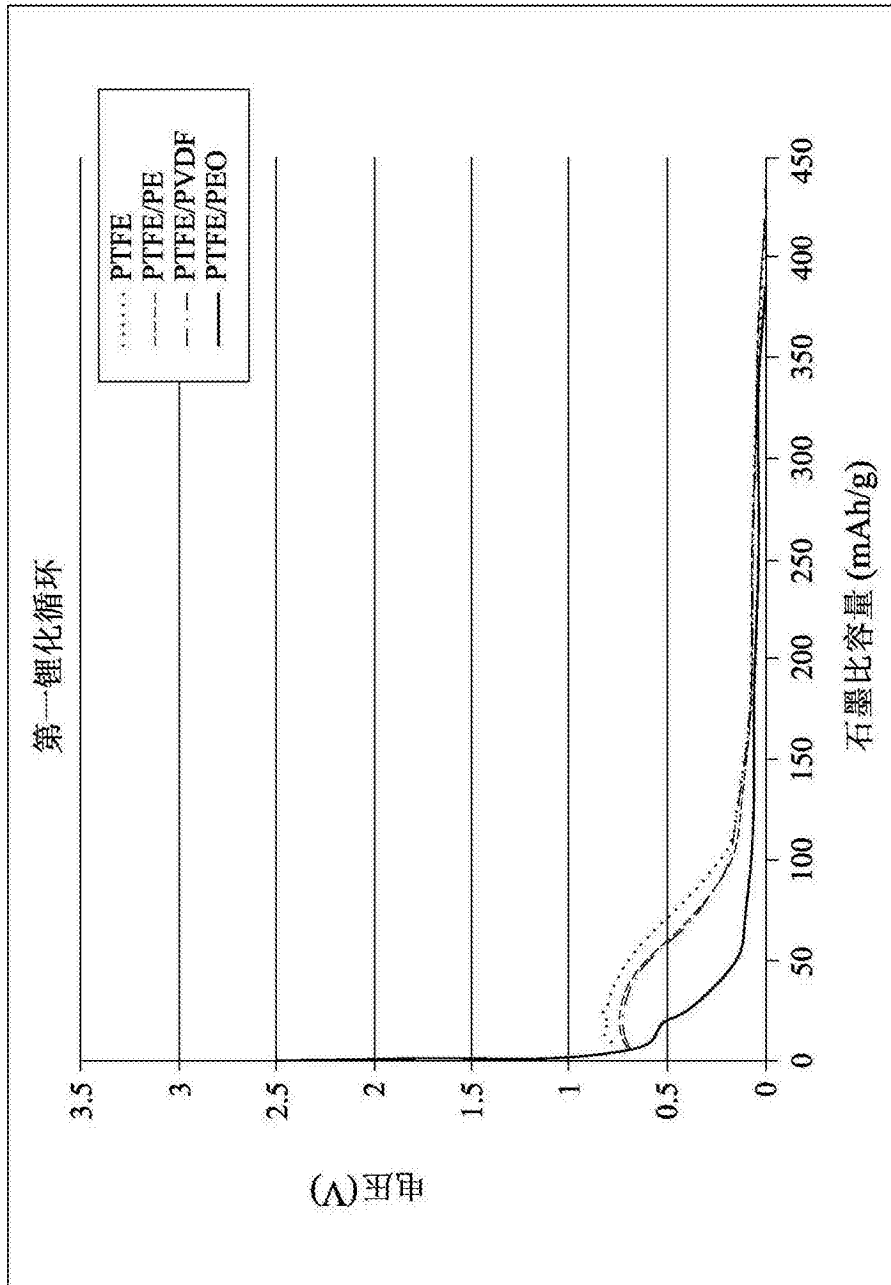


图7A

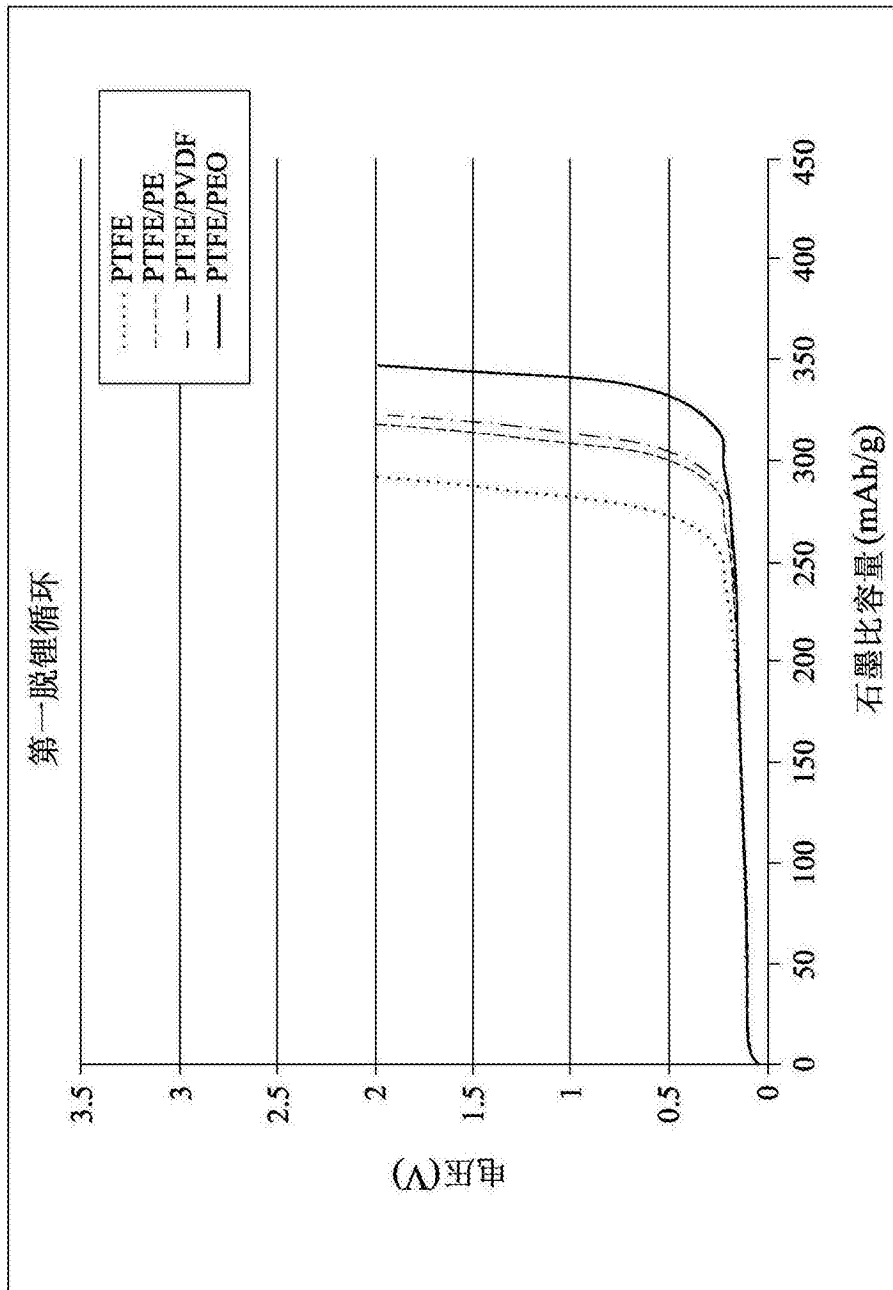


图7B

粘合剂	第一锂化容量 (mAh/g)	第一脱锂容量 (mAh/g)	不可逆容量 (mAh/g)	不可逆容量 (%)
PTFE	418	291	127	30
PTFE/PE	422	317	105	25
PTFE/PVDF	435	323	112	26
PTFE/PEO	382	346	36	9

图7C

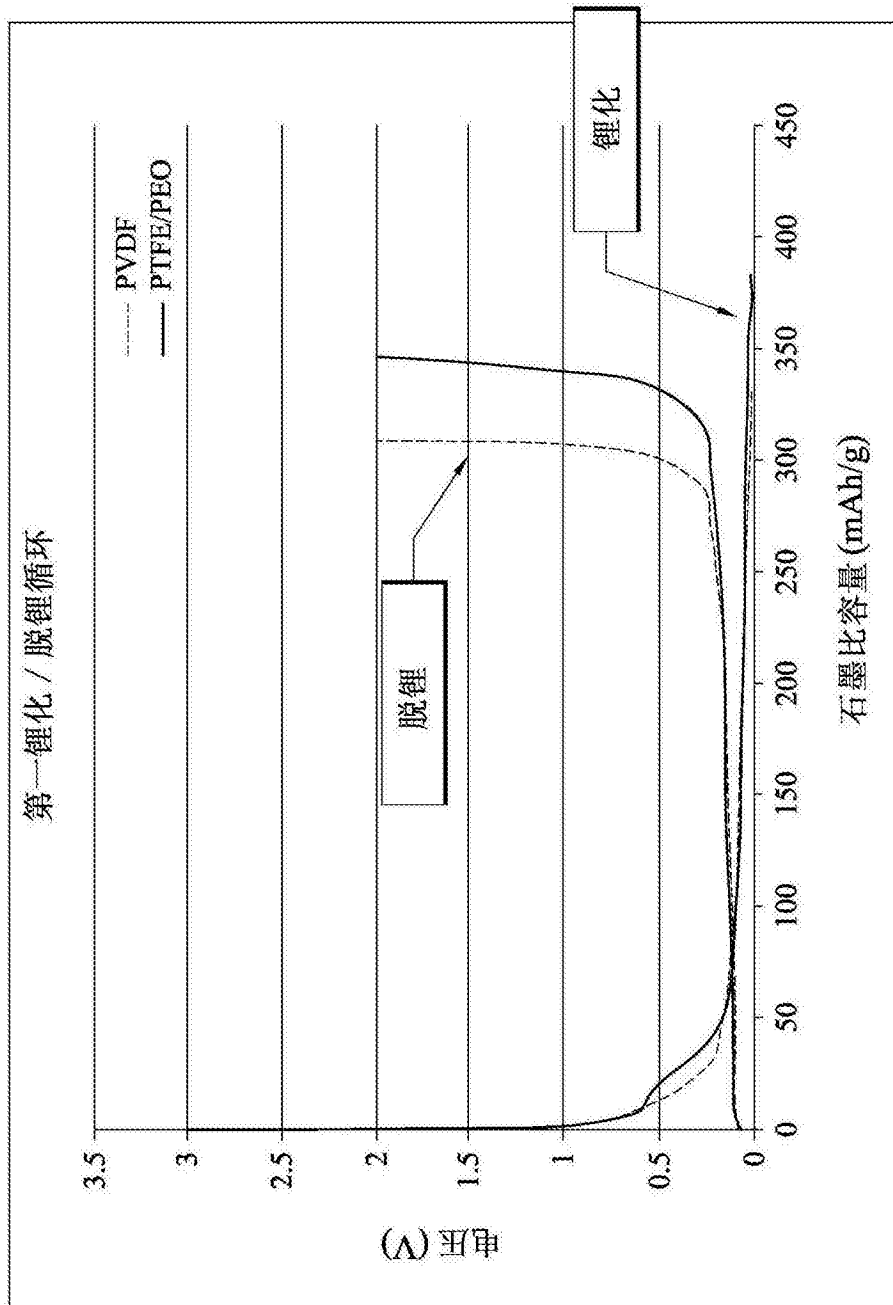


图8A

粘合剂	第一锂化容量 (mAh/g)	第一脱锂容量 (mAh/g)	不可逆容量 (mAh/g)	不可逆容量 (%)
PTFE/PEO(干燥)	382	346	36	9
PVDF(潮湿)	332	309	23	7

图8B

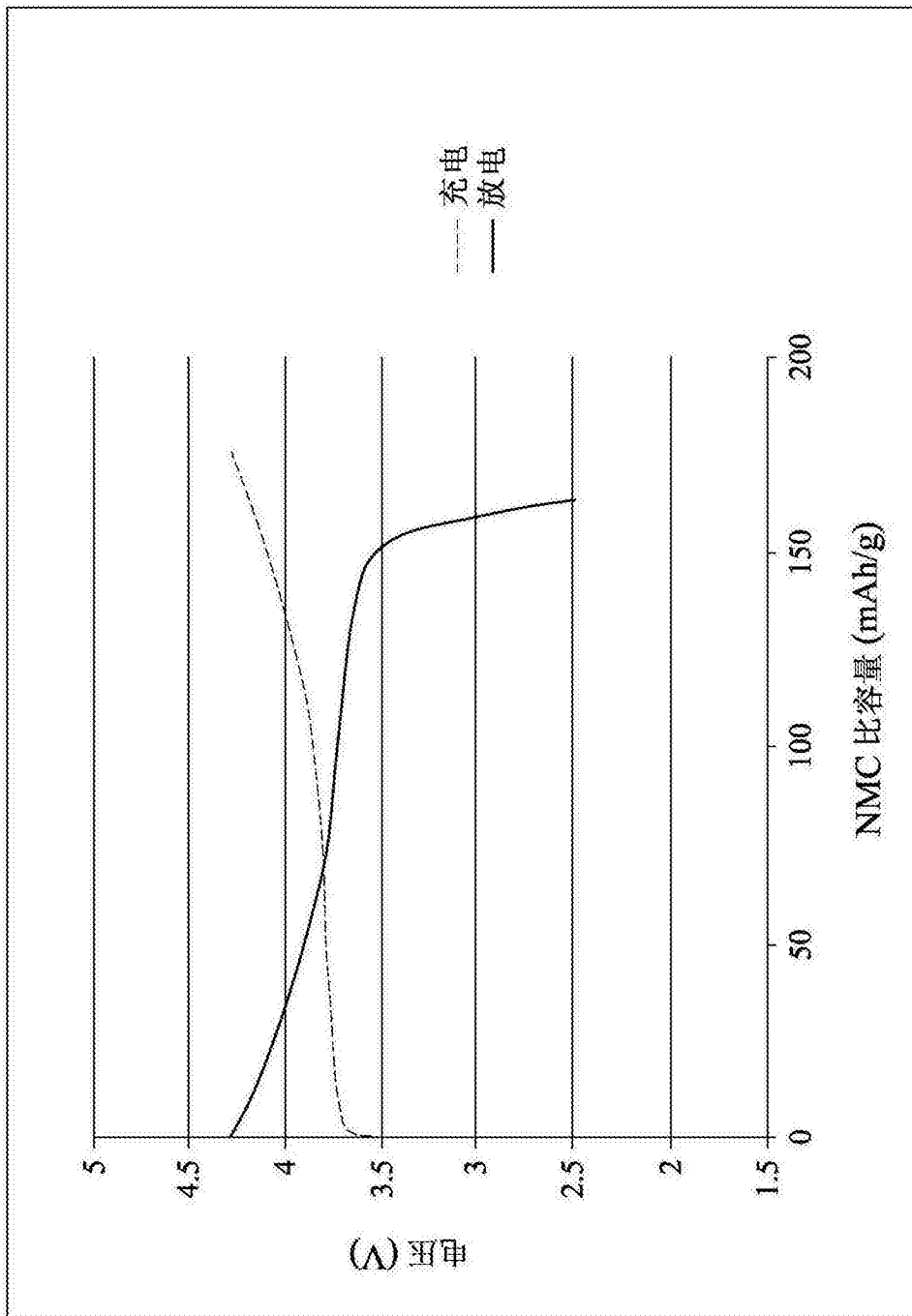


图9

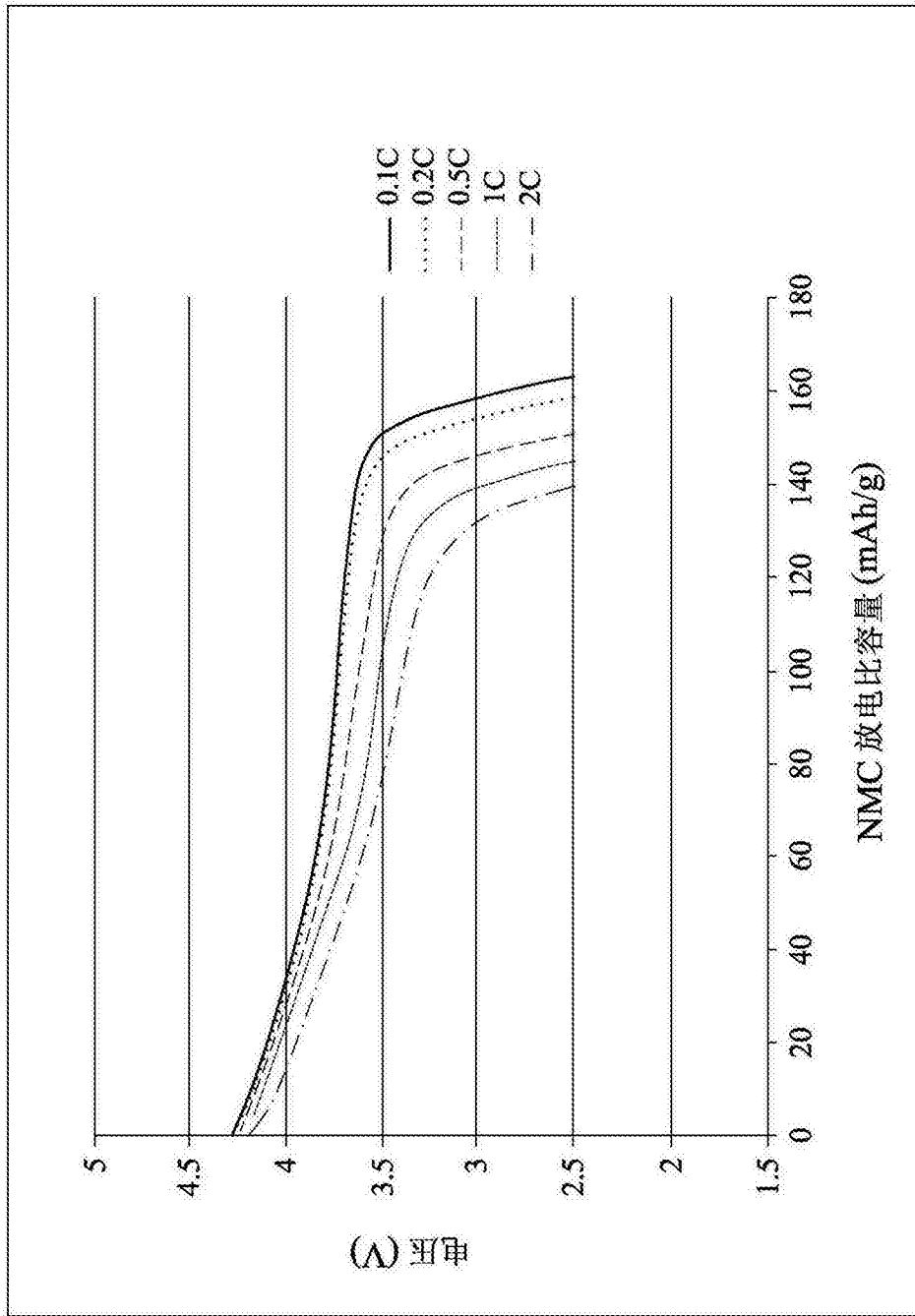


图10

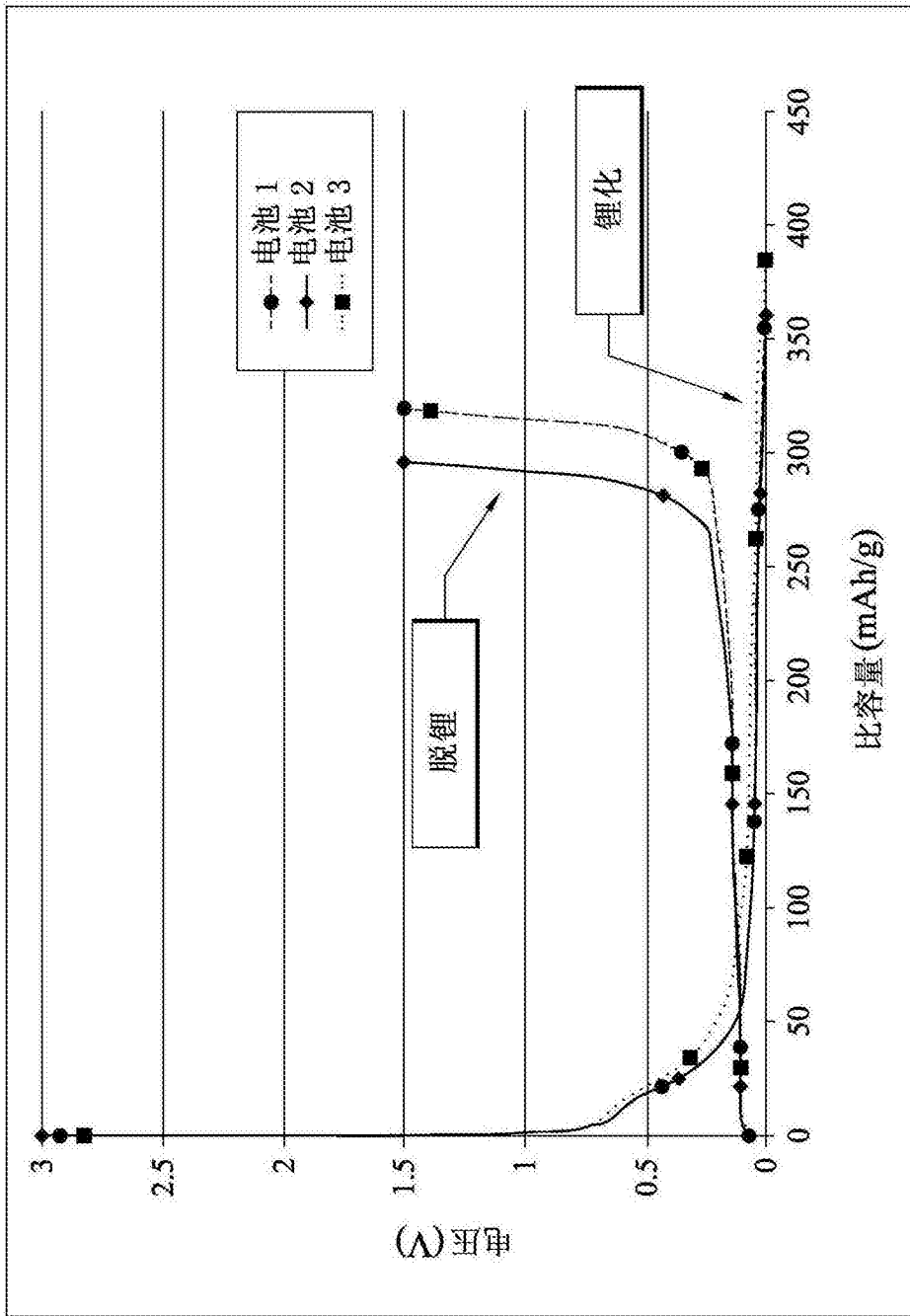


图11A

	比充电容量 (mAh/g)	比放电容量 (mAh/g)	不可逆容量 (%)
电池 1	388	319	17.8
电池 2	364	296	18.7
电池 3	385	317	17.7

图11B

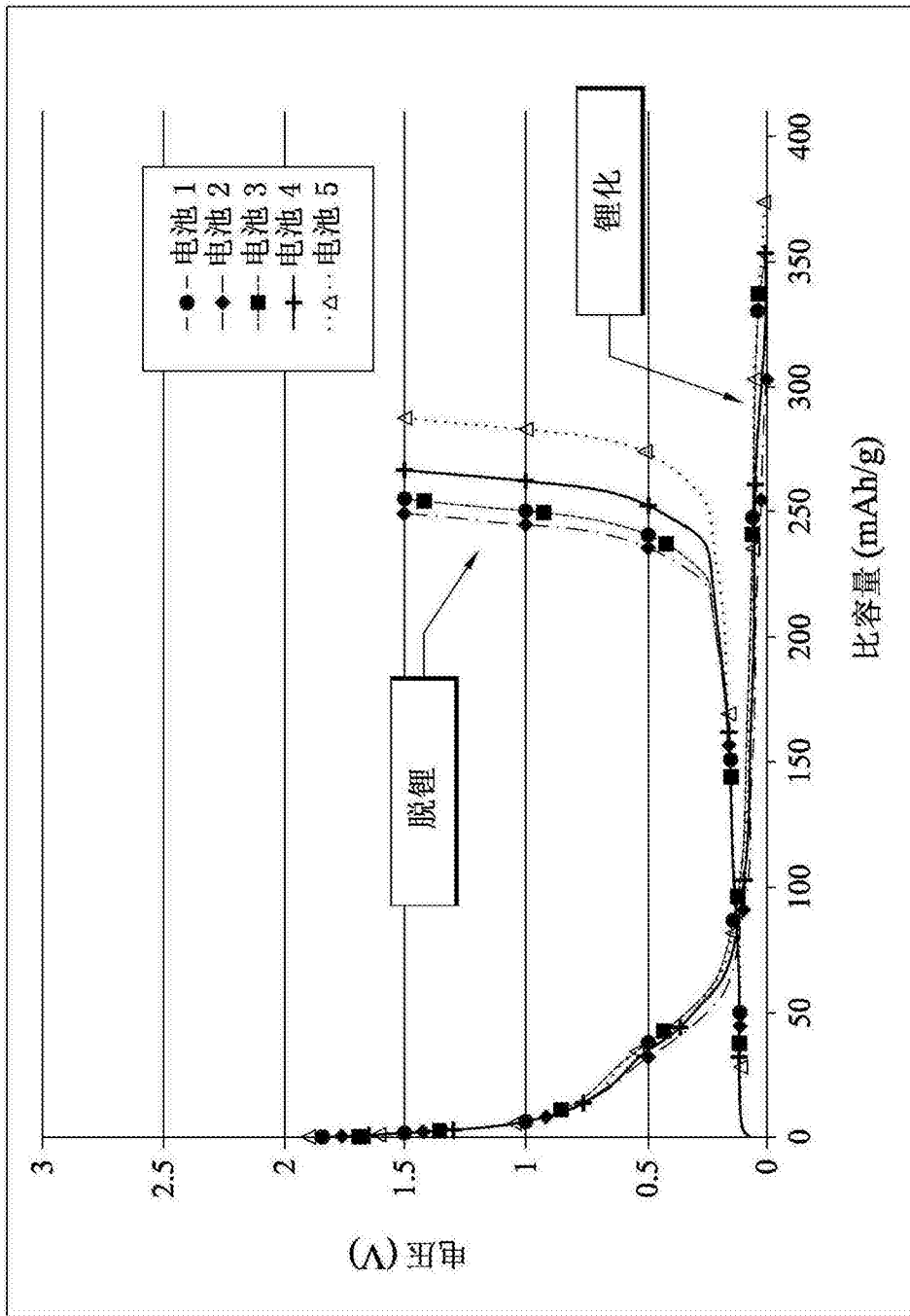


图12A

	比充电容量 (mAh/g)	比放电容量 (mAh/g)	不可逆容量 (%)
电池 1	341	255	25.1
电池 2	330	248	24.9
电池 3	370	280	24.4
电池 4	338	254	24.8
电池 5	374	287	23.1

图12B

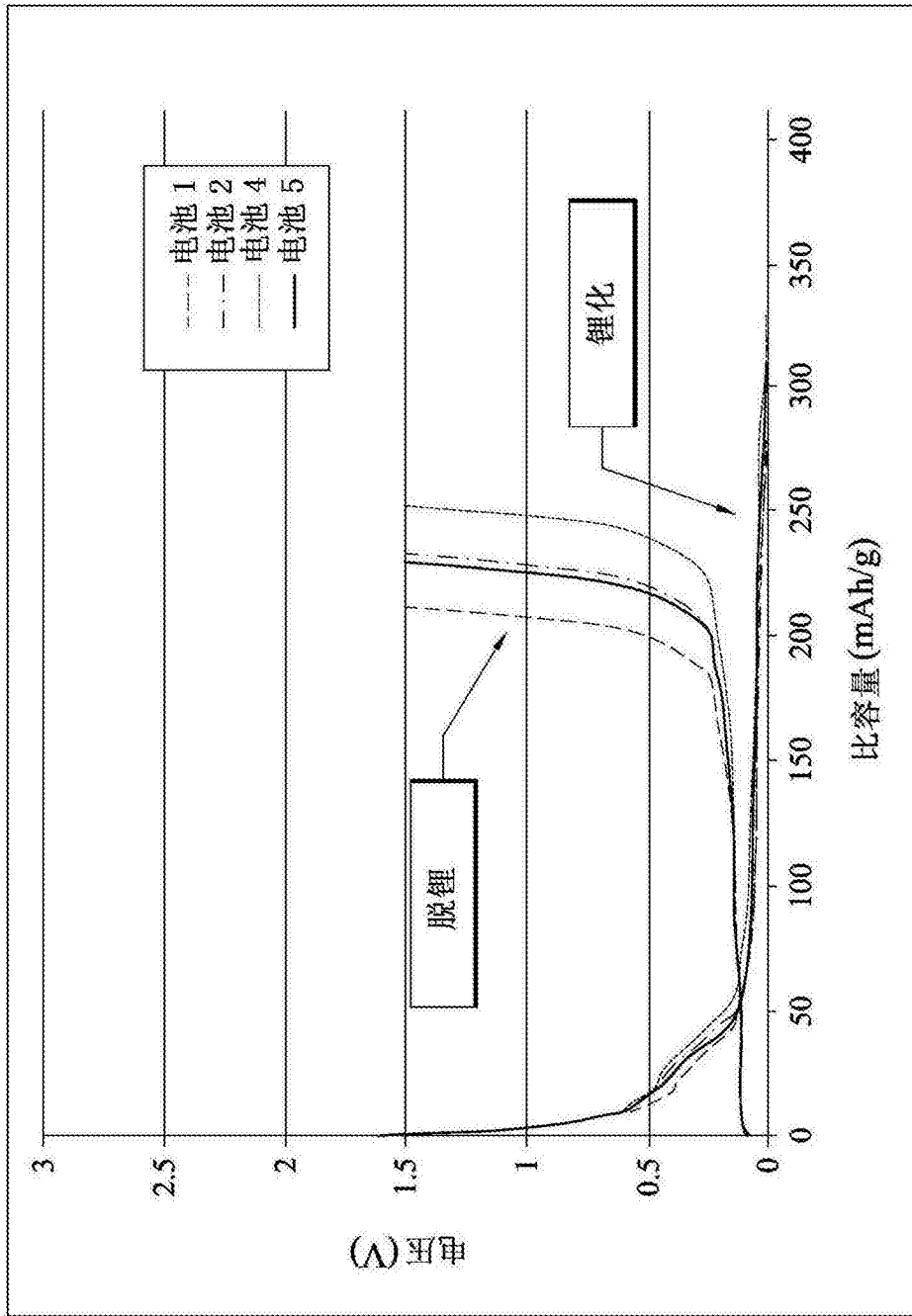


图13A

	比充电容量 (mAh/g)	比放电容量 (mAh/g)	不可逆容量 (%)
电池 1	286	213	25.8
电池 2	311	234	24.8
电池 4	331	254	23.3
电池 5	305	231	24.4

图13B

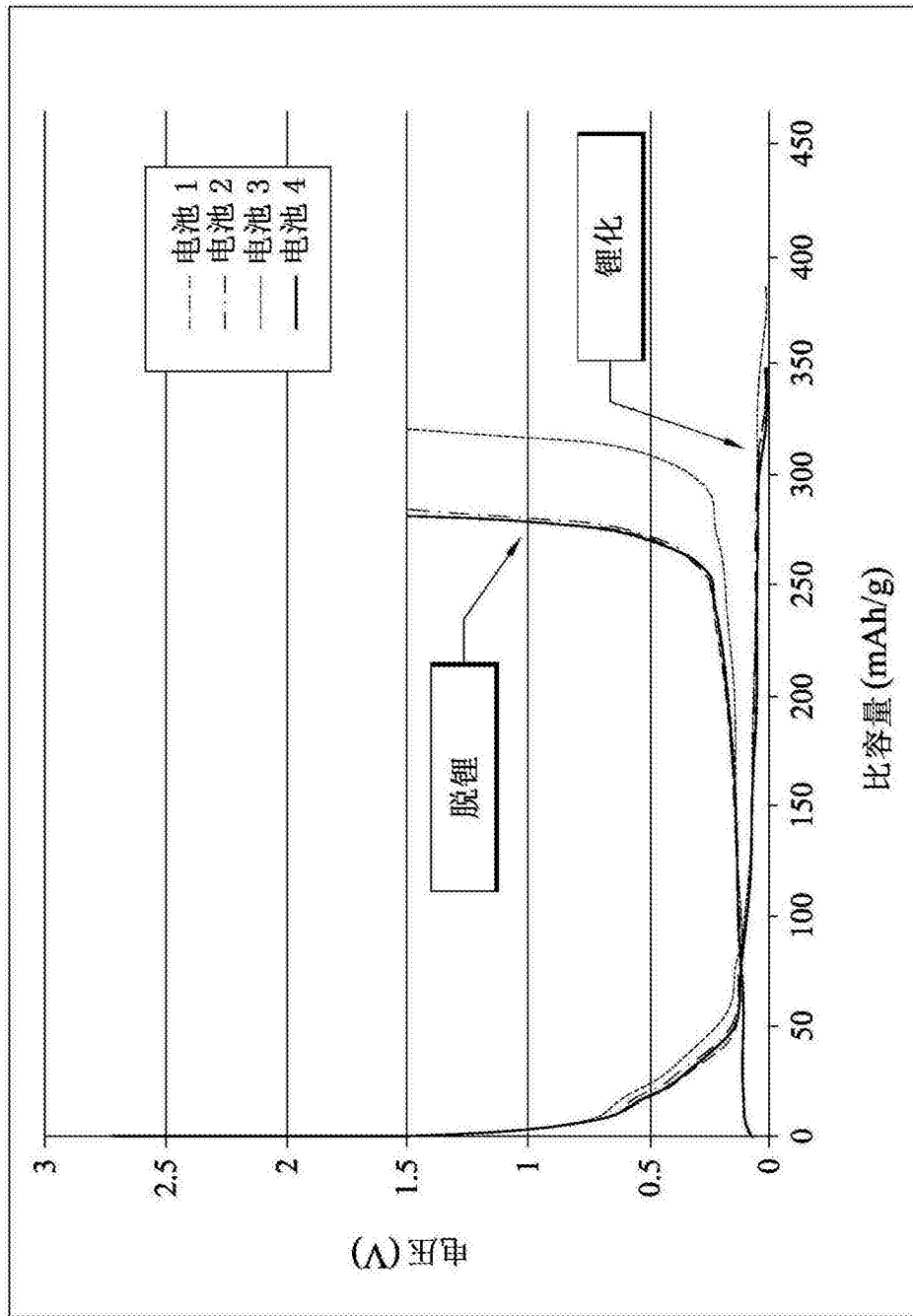


图14A

	比充电容量 (mAh/g)	比放电容量 (mAh/g)	不可逆容量 (%)
电池 1	344	281	18.1
电池 2	348	284	18.3
电池 3	385	321	16.6
电池 4	343	282	17.8

图14B

粘合剂	粉末加工条件	平均不可逆容量 (%)
PVDF	在室温下混合	18
PTFE	在室温下混合	24.5
PTFE/PVDF	在混合前冷却	24.6
PTFE/PVDF	在室温下混合	17.7

图15

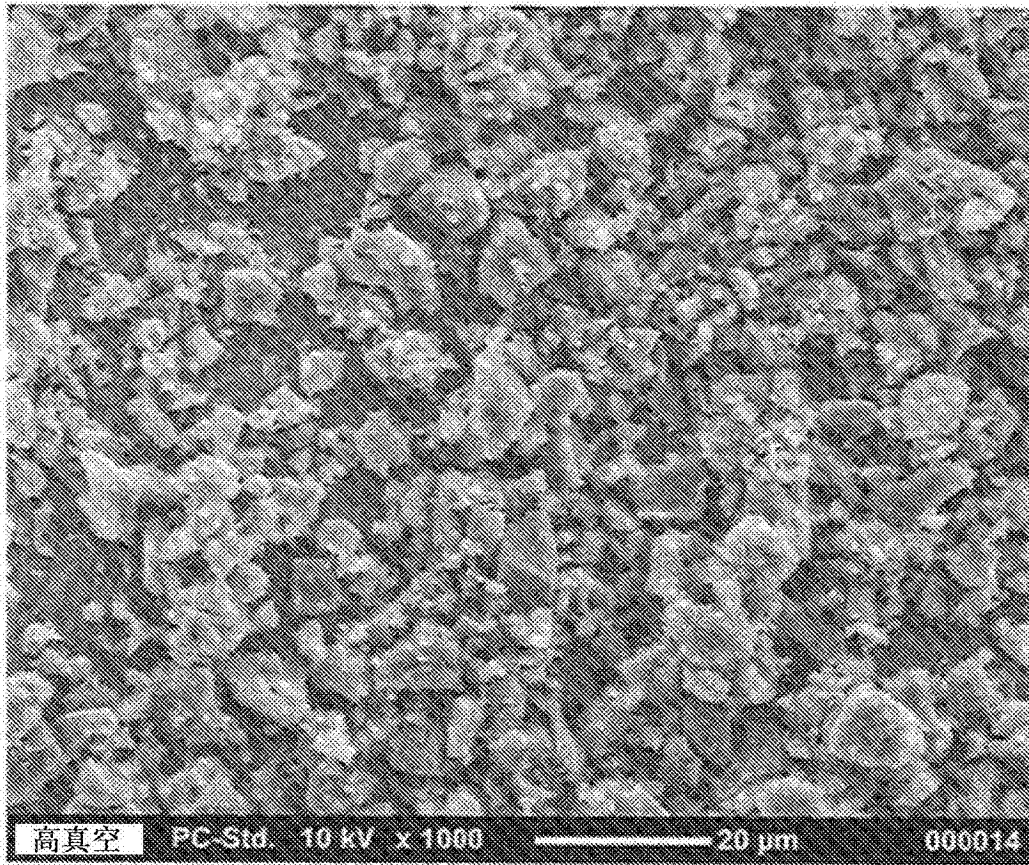


图16

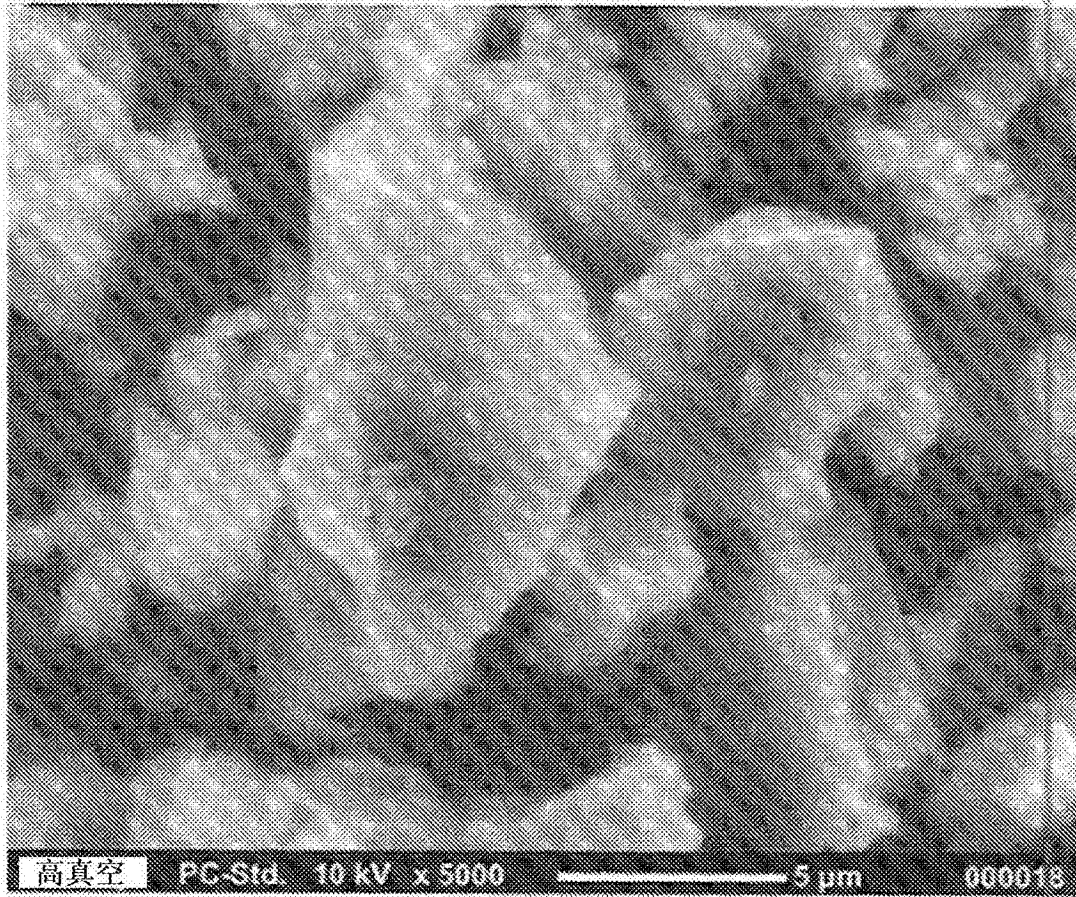


图17

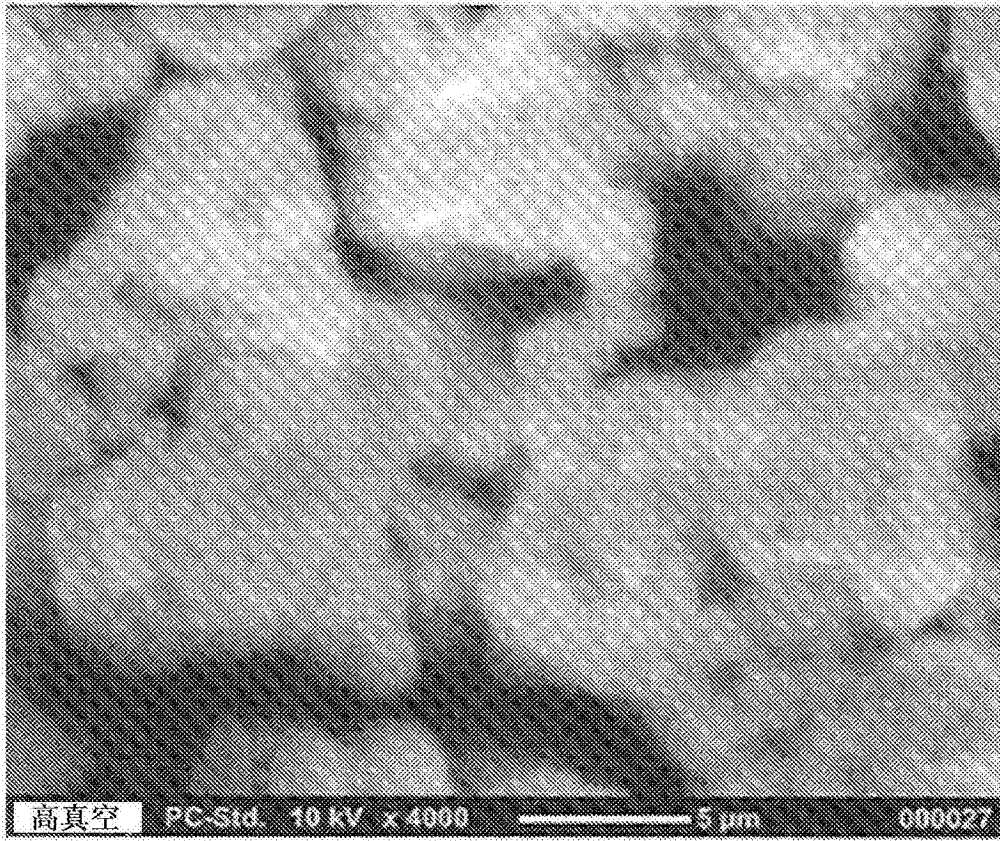


图18

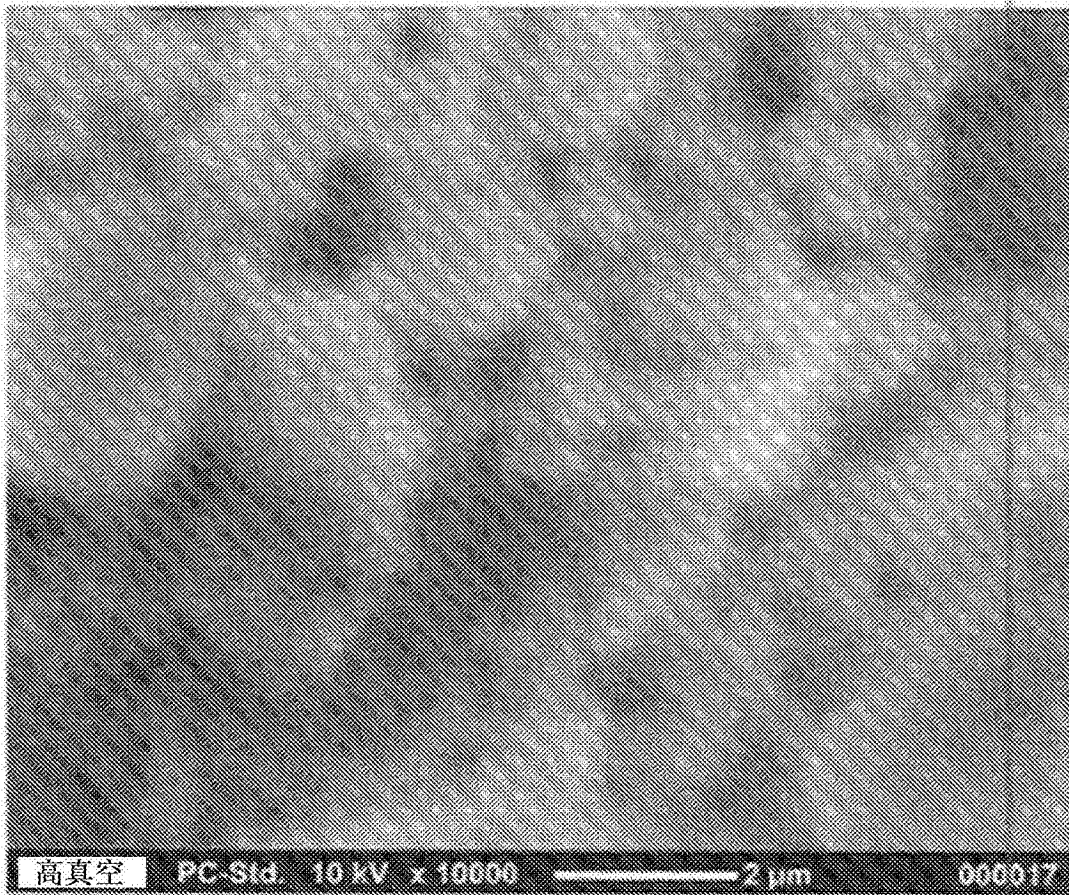
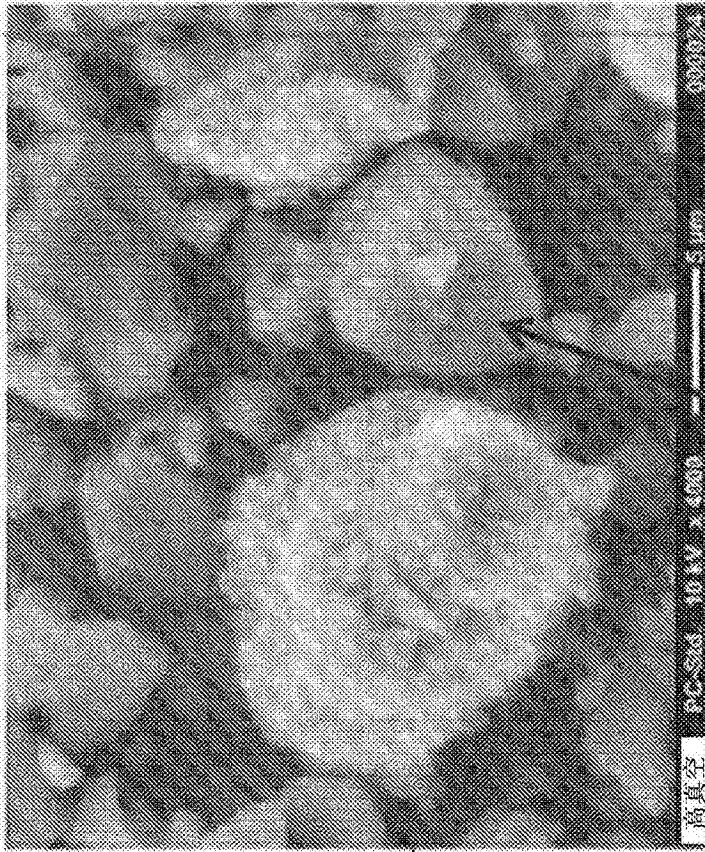


图19



PVDF 聚集物

图 21

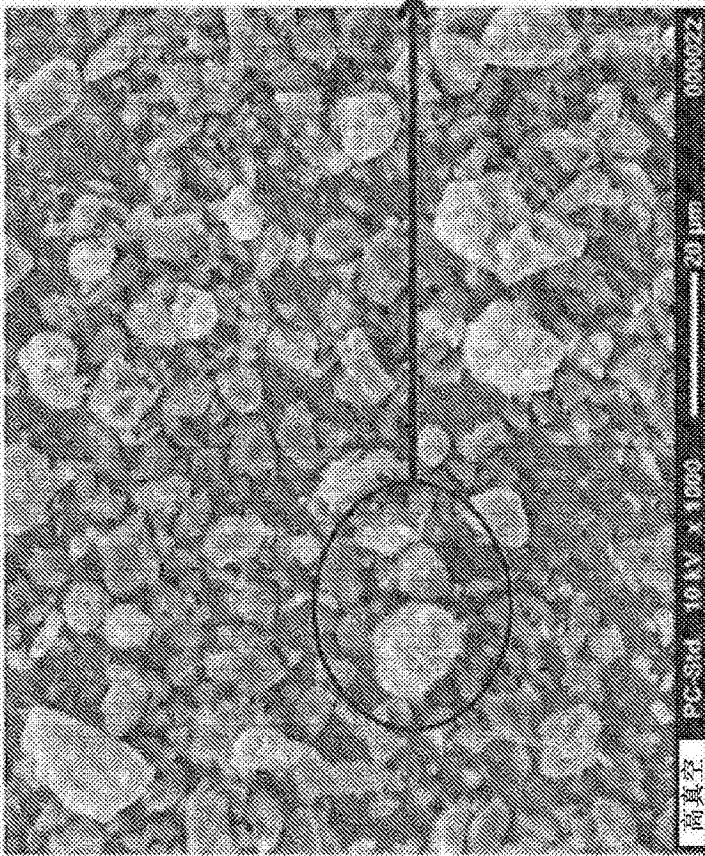


图 20

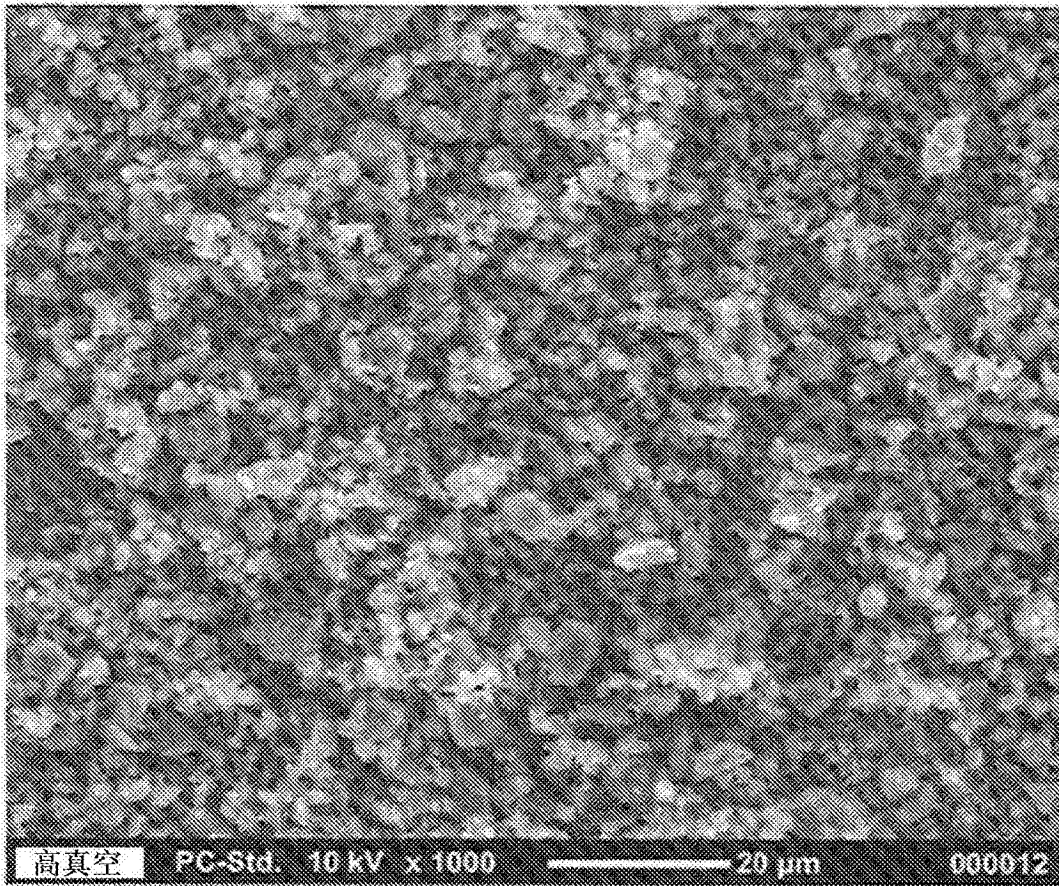


图22

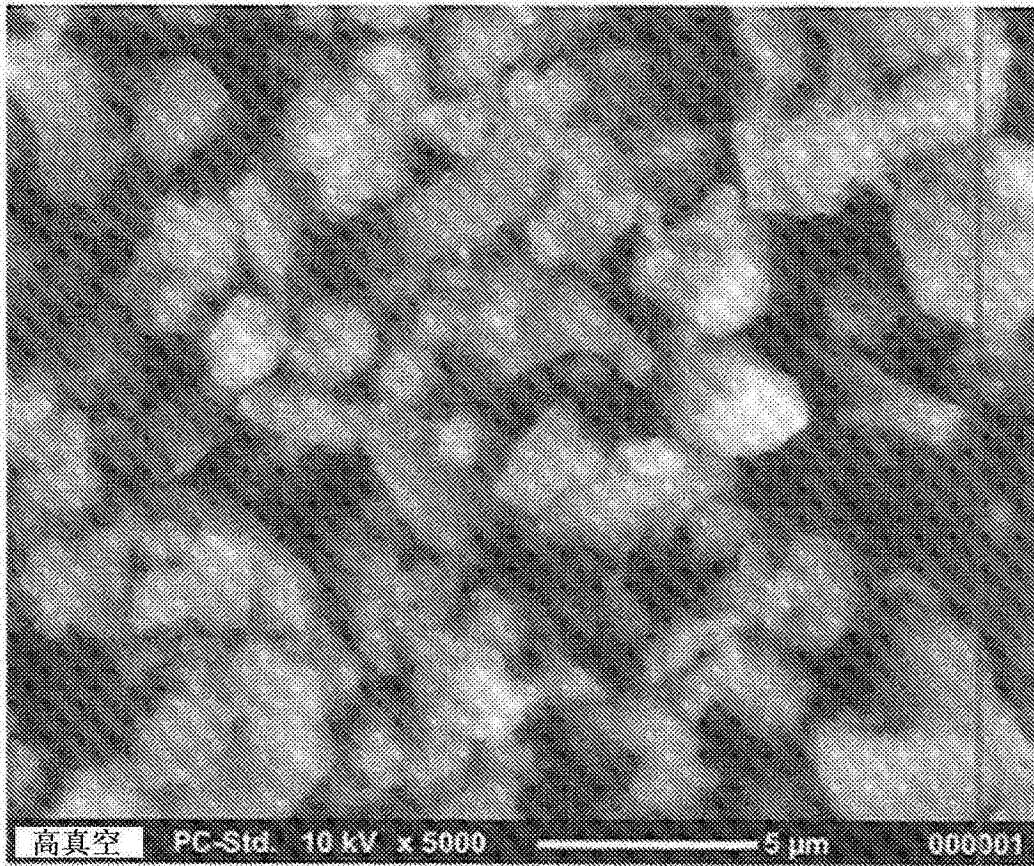


图23

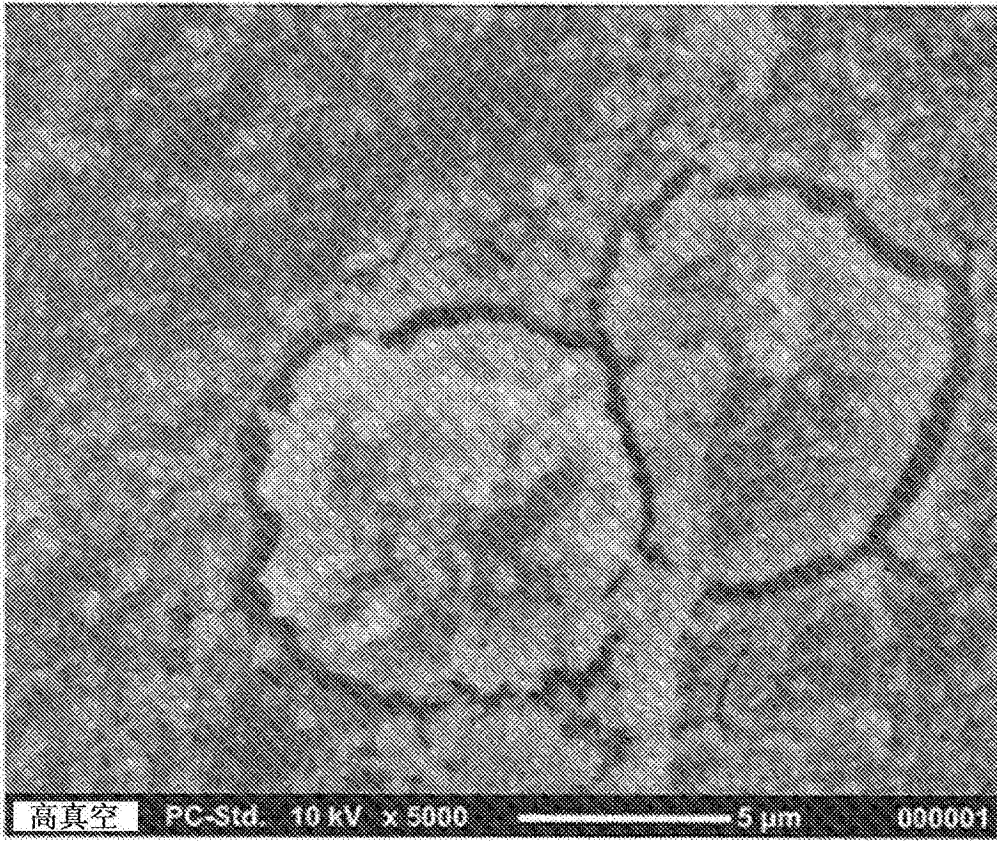


图24

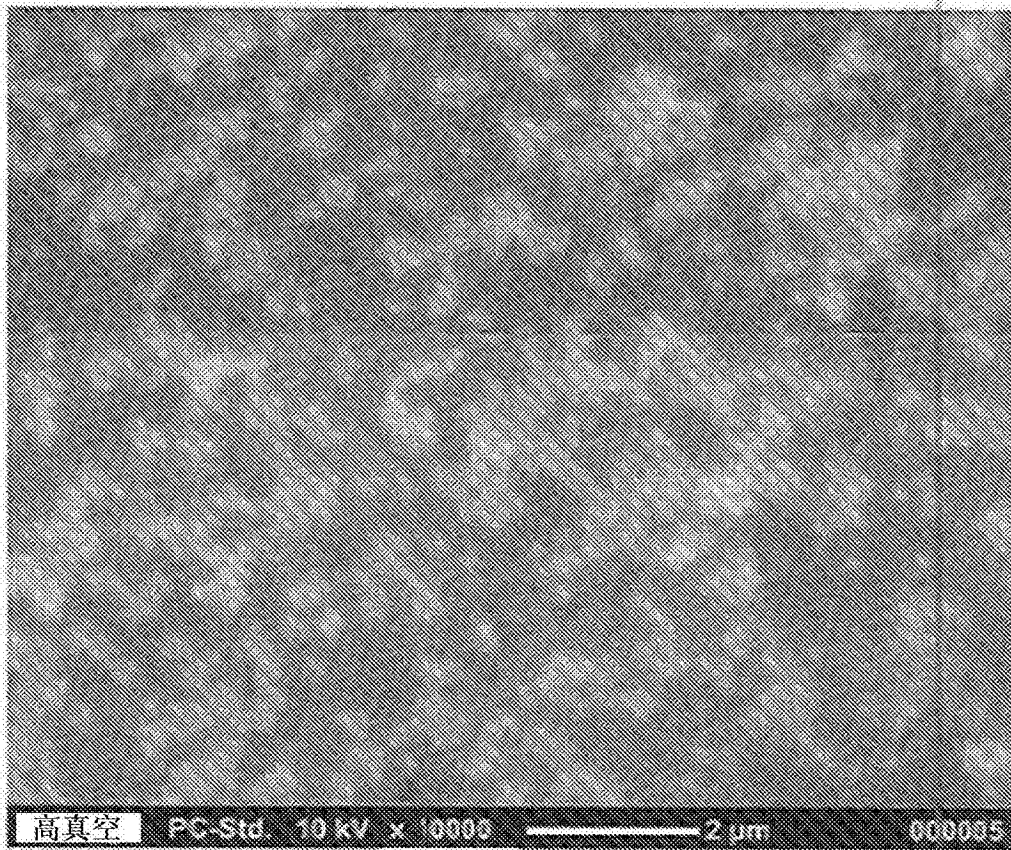


图25

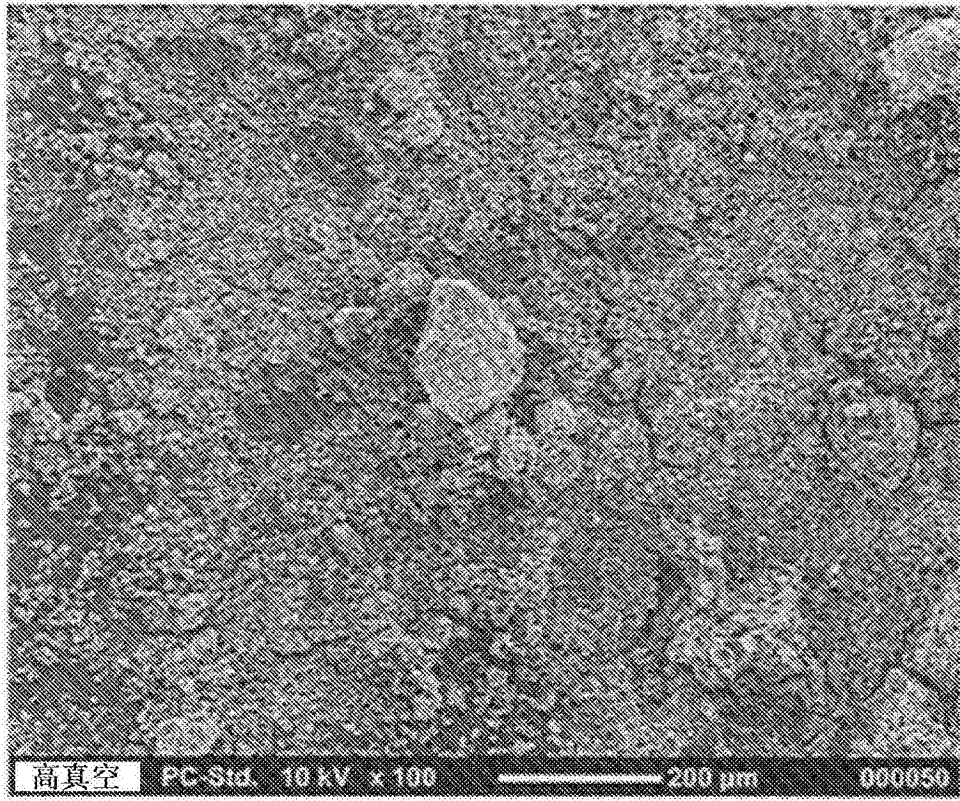


图26

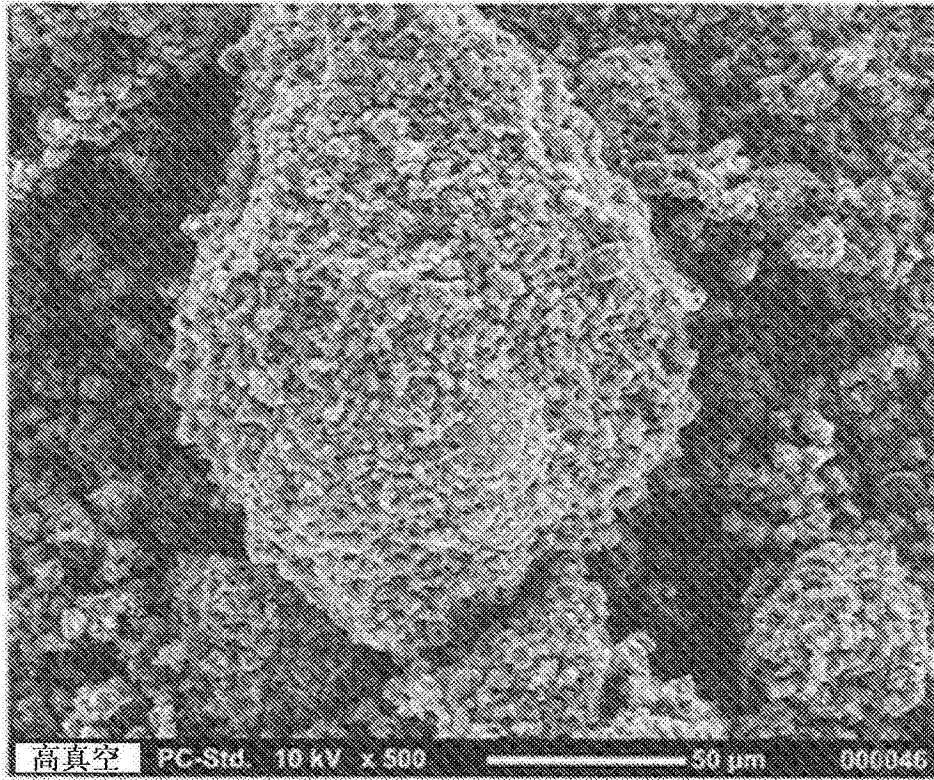


图27

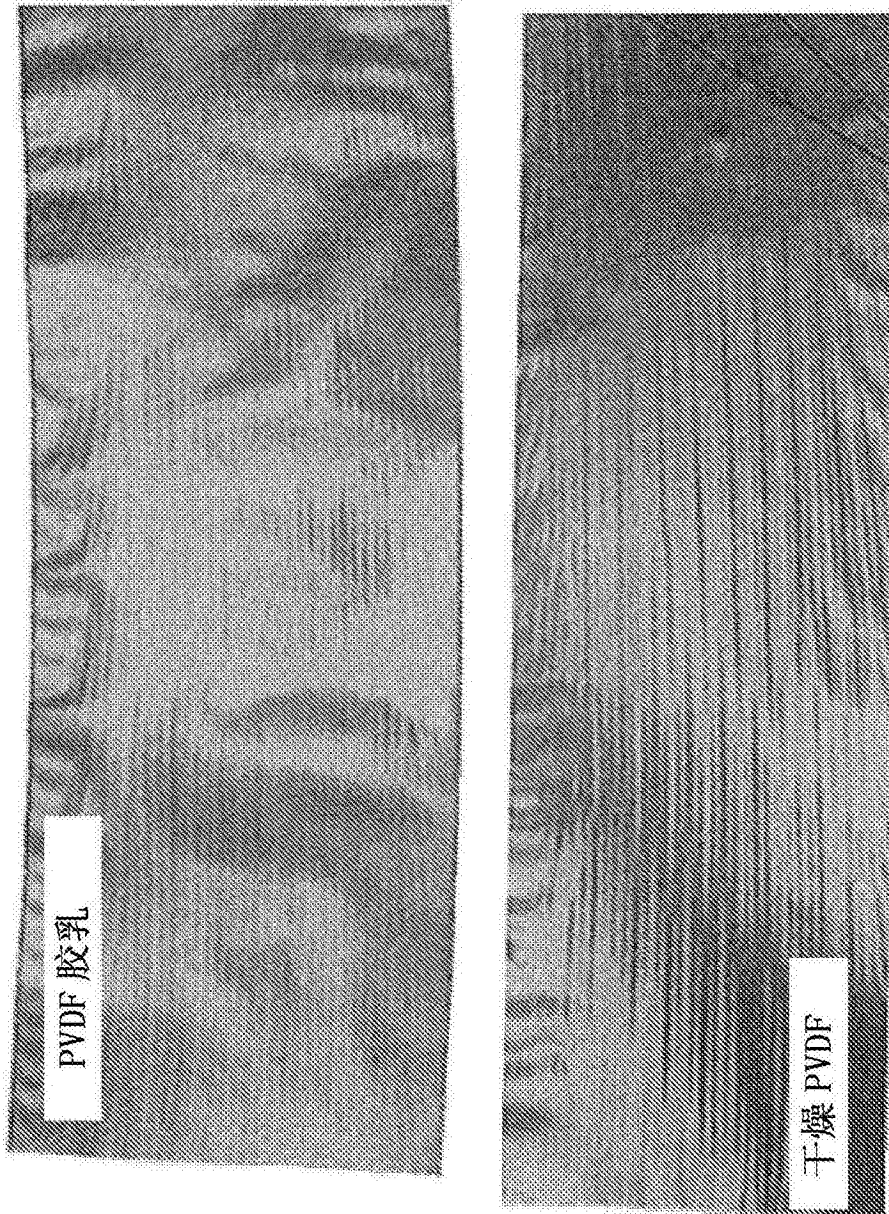


图28

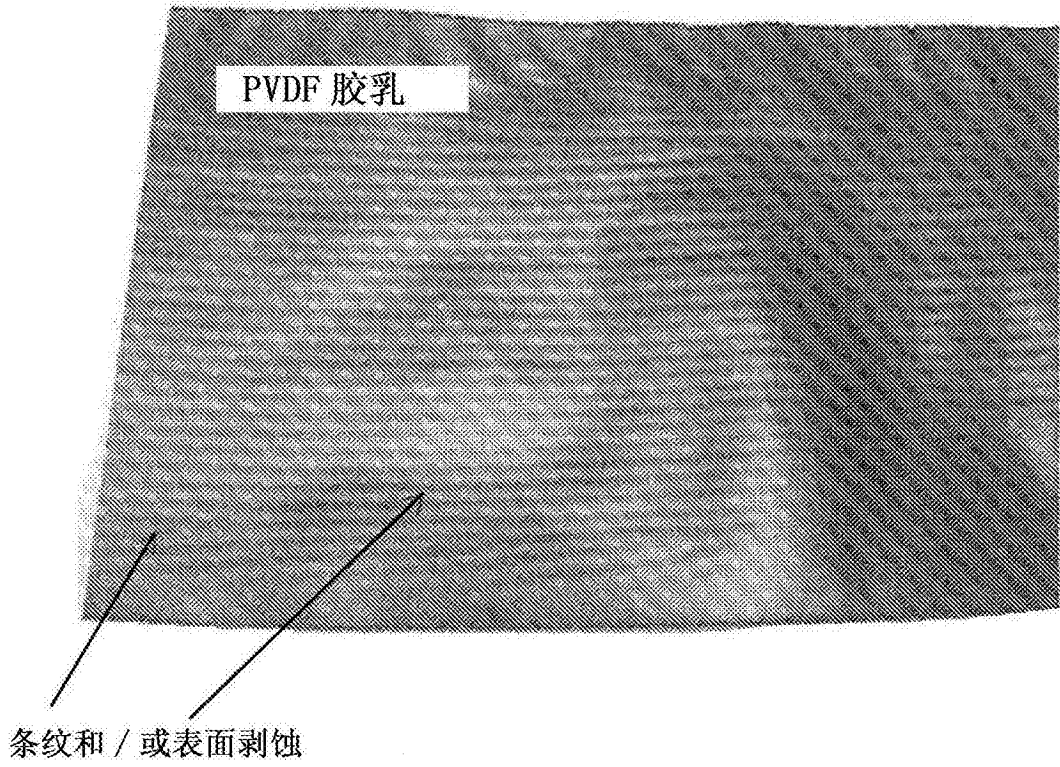


图29

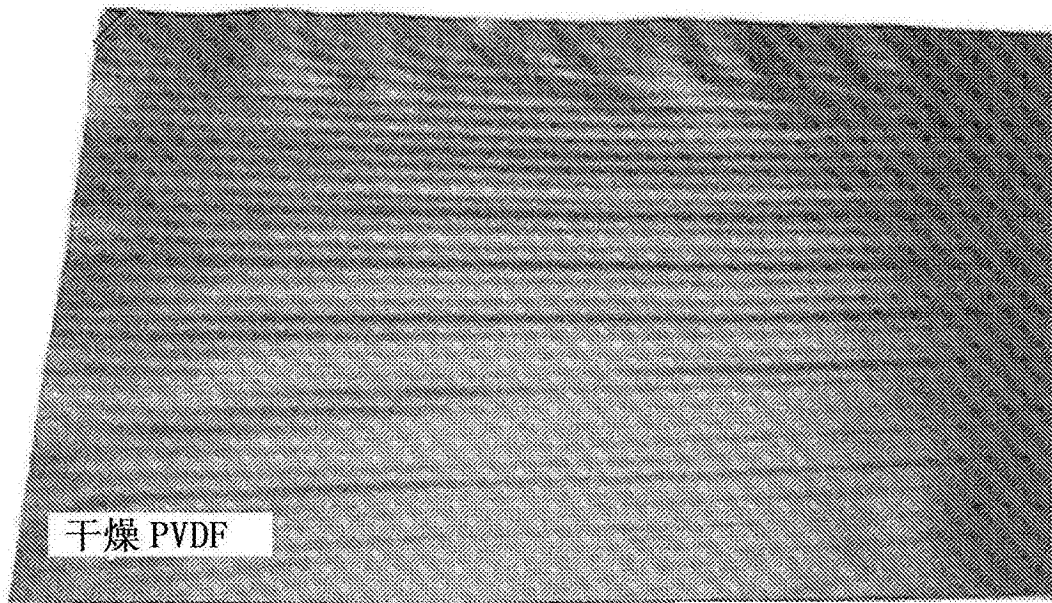


图30

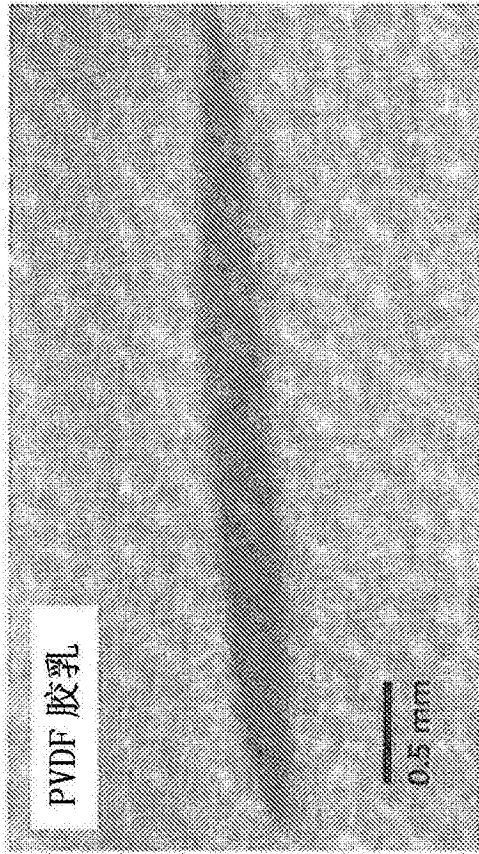


图31

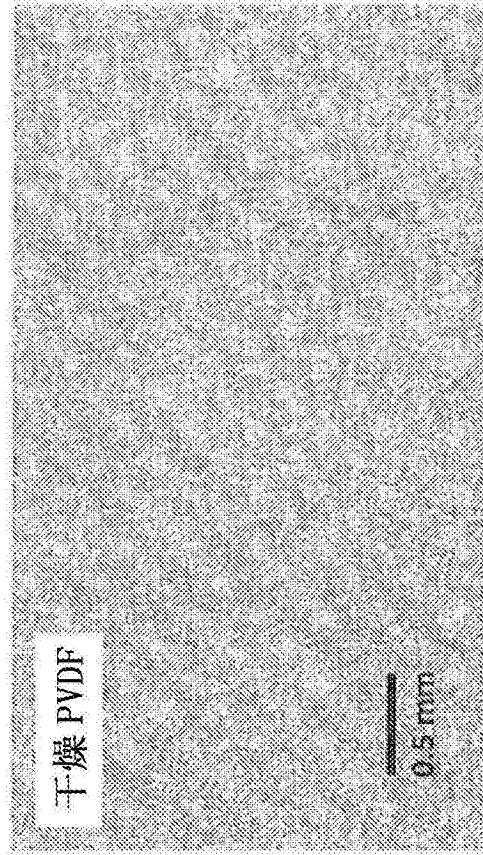


图32