



(21) 申请号 202380036939.0

(22) 申请日 2023.04.26

(30) 优先权数据

FR2204007 2022.04.28 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2023/060948 2023.04.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/209005 EN 2023.11.02

(71) 申请人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 福山武弘 L·马查尔 S·比泽特

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 李玉钢

(51) Int.Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/139 (2006.01)

H01M 10/0525 (2006.01)

C08L 27/16 (2006.01)

C08F 214/22 (2006.01)

C09D 127/16 (2006.01)

C08F 114/22 (2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

用于干涂覆的电极的粘合剂

(57) 摘要

本发明涉及一种用于干涂覆的电极的非可原纤化粘合剂,所述粘合剂由含氟聚合物组成,所述含氟聚合物具有根据ASTM D3418测量的在145°C至200°C之间的熔点,以及根据ASTM D3835测量的在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量的低于50 kPa的熔体粘度。更具体地,本发明涉及一种用于锂离子电池的干涂覆的电极。本发明还涉及通过并入所述电极制造的锂离子电池。

1. 用于干涂覆的电极的非可原纤化粘合剂,所述粘合剂由含氟聚合物组成,所述含氟聚合物具有根据ASTM D3418测量的在145°C至200°C之间的熔点以及根据ASTM D3835在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量的低于50 kPa的熔体粘度。

2. 根据权利要求1所述的粘合剂,其中所述含氟聚合物具有根据ASTM D790测量的大于1000 MPa的弯曲模量。

3. 根据权利要求1或2所述的粘合剂,其中所述含氟聚合物包含至少一种选自以下的含氟单体:偏二氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯、氟乙烯、六氟异丁烯、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、氟化间二氧杂环戊烯。

4. 根据权利要求1至3任一项所述的粘合剂,其中所述含氟聚合物选自:偏二氟乙烯的均聚物和含有至少50重量%的偏二氟乙烯重复单元的共聚物,共聚单体选自氯三氟乙烯、六氟丙烯和三氟乙烯。

5. 根据权利要求1至4任一项所述的粘合剂,其中所述含氟聚合物为聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物或偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物。

6. 根据权利要求1至5任一项所述的粘合剂,其中所述含氟聚合物为聚偏二氟乙烯均聚物,其在偏二氟乙烯单元链中具有头对尾缺陷,且头对尾缺陷的程度不超过10%。

7. 根据权利要求1至5任一项所述的粘合剂,其中所述含氟聚合物包含官能化单体,其量为基于总单体计0.01重量%至15重量%,优选基于总单体计0.05重量%至5重量%,并且甚至更优选量为基于总单体计0.05重量%至1.5%。

8. 根据权利要求6所述的粘合剂,其中具有至少一种官能团的所述官能化单体选自:丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯磺酸、乙烯膦酸、衣康酸、马来酸以及此类化合物的盐;烯丙基缩水甘油基醚、甲基烯丙基缩水甘油基醚、巴豆酸缩水甘油基醚和乙酸缩水甘油基醚;碳酸亚乙酯;丙烯酸羟乙酯和丙烯酸羟丙酯。

9. 根据权利要求1至8任一项所述的粘合剂,其中所述含氟聚合物通过乳液聚合或悬浮聚合制备。

10. 根据权利要求1至9任一项所述的粘合剂,其中所述含氟聚合物为粉末,其具有Dv50小于20 μm,优选小于15 μm,特别小于10 μm的粒度分布,通过激光粒度测定法测量。

11. 干涂覆的电极,包含根据权利要求1至10任一项所述的非可原纤化粘合剂、干活性材料和任选的导电剂。

12. 根据权利要求11所述的干涂覆的电极,具有以下质量组成:

a. 50%至99.9%的活性材料,优选50%至99%,

b. 0%至25%的导电剂,优选0.5%至25%,

c. 0.05%至25%的非可原纤化粘合剂,优选0.5%至25%,

d. 0%至5%的至少一种添加剂,所述添加剂选自增塑剂、离子液体、用于导电添加剂的分散剂和助流剂;

所有这些百分比之和为100%。

13. 根据权利要求11或12任一项所述的干涂覆的电极,其中所述导电剂包括来自以下的一种或多种材料:炭黑,如乙炔黑、Ketjen黑;碳纤维,如碳纳米管、碳纳米纤维、气相生长碳纤维;金属粉末,如SUS粉末和铝粉。

14. 根据权利要求11至13任一项所述的干涂覆的电极,其中对于正极,所述活性材料选自: $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{1+x}$ ,  $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c$  ( $x$ 表示0或更大的实数,  $a=0.8, 0.6, 0.5$ 或 $1/3$ ,  $b=0.1, 0.2, 0.3$ 或 $1/3$ ,  $c=0.1, 0.2$ 或 $1/3$ ),  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoMnO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{NiMn}_3\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , 不同元素取代的锂锰尖晶石, 其具有由 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 表示的组成, 其中M表示选自Al、Mg、Co、Fe、Ni和Zn的至少一种金属,  $x$ 和 $y$ 独立地表示0至2之间的实数; 钛酸锂 $\text{Li}_x\text{TiO}_y$  -  $x$ 和 $y$ 独立地表示0至2之间的实数; 以及锂金属磷酸盐, 其具有由 $\text{LiMP}_4$ 表示的组成, M表示Fe、Mn、Co或Ni。

15. 根据权利要求11至13任一项所述的干涂覆的电极, 其中对于负极, 所述活性材料选自: 锂合金、金属氧化物、碳材料如石墨或硬碳、硅、硅合金和 $\text{Li}_4\text{TiO}_{12}$ 。

16. 制备根据权利要求11至15任一项所述的干涂覆的电极的工艺, 包括在范围为低于所述非可原纤化粘合剂熔点 $20^\circ\text{C}$ 至最高达高于所述非可原纤化粘合剂熔点 $50^\circ\text{C}$ 的温度下进行的热机械处理步骤。

17. 锂离子电池, 包含正极、负极和隔膜, 其中至少一个电极为根据权利要求11至15任一项所述的干涂覆的电极。

## 用于干涂覆的电极的粘合剂

### 技术领域

[0001] 本发明一般地涉及锂离子型的锂存储电池 (batteries) 中的电能存储的领域。更具体地, 本发明涉及用于锂离子电池的用于干涂覆的电极的非可原纤化 (non-fibrillizable, 不可原纤化, 非纤维化) 粘合剂。发明的另一主题是使用所述粘合剂制备电极的工艺。本发明还涉及通过并入所述电极制造的锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 锂离子存储电池或锂电池的基本单元电池 (cell) 包含阳极 (在放电时) 和阴极 (同样在放电时), 通常由金属氧化物类型的锂插入化合物制成, 例如  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$  或  $\text{LiNiO}_2$ , 在它们之间插入传导锂离子的电解质。

[0003] 可充电或二次单元电池比不可充电的一次单元电池更具优势, 因为在电池的正和负电极发生的相关化学反应是可逆的。通过施加电荷, 二次单元电池的电极可再生多次。许多先进的电极系统已经被开发出来以存储电荷。同时, 已经投入了大量精力来开发能够提高电化学单元电池的能力的电解质。

[0004] 就其部分而言, 电极一般包含至少一个集流体, 其上以膜的形式沉积有由所谓的活性材料 (因为它具有相对于锂的电化学活性)、充当粘合剂的聚合物以及一种或多种电子导电添加剂 (通常是炭黑或乙炔黑) 和任选地表面活性剂组成的复合材料。

[0005] 粘合剂被归类为所谓的非活性成分, 因为它们不会直接增加单元电池容量。然而, 它们在电极加工中的关键作用及其对电极的电化学性能的显著影响已被广泛描述。粘合剂的主要相关物理和化学性质包括热稳定性、化学和电化学稳定性、抗拉强度 (强粘附力和内聚力) 以及柔韧性。使用粘合剂的主要目的是形成电极的固体组分 (即活性材料和导电剂) 的稳定网络 (内聚)。此外, 粘合剂必须确保复合电极与集流体之间的紧密接触 (粘附)。

[0006] 聚偏氟乙烯 (PVDF) 由于其优异的电化学稳定性、良好的结合能力以及对电极材料和集流体的高粘附力而用作锂离子电池中的粘合剂。PVDF 只能溶解在某些有机溶剂 (诸如 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)) 中, 所述溶剂具有挥发性、易燃性、易爆性和剧毒, 导致严重的环境问题。实际上, 在湿浆法中, 活性物质和粘合剂分散在液体溶液中。所用的液体通常是有机溶剂或水。将分散体流延在集流体上, 然后在高温烘箱中干燥以产生电极。在这个过程中, 需要大量的能量来干燥浆料的液体组分, 并且有机溶剂还会产生有害的蒸汽, 其需要特殊的设备来防止自由排放到环境中。

[0007] 与传统的湿法悬浮电极制造方法相比, 干法 (无溶剂) 制造工艺更为简便; 这些工艺消除了挥发性有机化合物的排放, 并提供了制造具有更高厚度 ( $>120\mu\text{m}$ ) 的电极的可能性, 最终能量存储装置具有更高的能量密度。生产技术的变化对电极的活性材料具有较小影响, 然而, 负责电极的机械完整性的聚合物添加剂必须适应新的制造条件。

[0008] US 2019/0305316 公开了干法电极膜, 包括具有一定粒度的微粒非可原纤化粘合剂, 以及一种通过使用可原纤化粘合剂获得足够柔韧以用于卷对卷工艺的膜的方法。然而, 除了将组分分散之外可原纤化粘合剂还需要额外的剪切。这会消耗高能量并对活性材料造

成破坏。从US 2020/0313193还已知包括弹性聚合物粘合剂的干法电极膜,其中干电极膜是自支撑的,并且包含至多微量的聚四氟乙烯。US 2020/0313193主要公开了聚乙烯作为弹性聚合物粘合剂,其电化学稳定性不足以在锂离子二次电池的阴极和阳极二者中使用。

[0009] 因此,仍有需要为锂离子电池开发新的粘合剂和电极组合物,其适合在不使用有机溶剂的情况下进行加工。

## 发明内容

[0010] 根据第一方面,本发明提供了一种用于干涂覆的电极的非可原纤化粘合剂,所述粘合剂由含氟聚合物组成,所述含氟聚合物具有根据ASTM D3418测量的在145°C至200°C之间的熔点和根据ASTM D3835测量的在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量的低于50 kPa的熔体粘度。

[0011] 特别地,熔点被定义为根据ASTM D3418测量的熔融吸热峰处的温度。

[0012] 本发明提供了一种具有特定性质的粘合剂,允许制备柔性自支撑膜。通过使用本发明的含氟聚合物粘合剂,通过仅仅一步的混合和干法电极应用即可获得延展性电极膜。

[0013] 本发明还提供了不含可原纤化材料的粘合剂,以避免额外的剪切步骤。因此,与使用可原纤化粘合剂时相比,工艺的总能耗更低。

[0014] 此外,根据本发明的含氟聚合物粘合剂比聚乙烯更电化学稳定,允许使用此类电极的电化学单元电池具有更高的容量和循环性质。

[0015] 根据优选实施方式,根据ASTM D790测量,所述含氟聚合物的弯曲模量大于1000 MPa。

[0016] 根据优选实施方式,所述含氟聚合物包含至少一种选自以下的含氟单体:偏二氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯、氟乙烯、六氟异丁烯、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、氟化烯丙醚和氟化间二氧杂环戊烯。

[0017] 根据优选实施方式,所述含氟聚合物选自:偏二氟乙烯的均聚物和含有至少50重量%的偏二氟乙烯重复单元的共聚物,所述共聚单体选自氯三氟乙烯、六氟丙烯和三氟乙烯。

[0018] 根据优选实施方式,所述含氟聚合物为聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物或偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物。

[0019] 根据优选实施方式,所述含氟聚合物为聚偏二氟乙烯均聚物,其在偏二氟乙烯单元链中具有头对尾(head-to-tail)缺陷,且头对尾缺陷的程度不超过10%。

[0020] 根据优选实施方式,所述含氟聚合物包含官能化单体,其量为基于总单体计0.01重量%至15重量%,优选基于总单体计0.05重量%至5重量%,并且甚至更优选量为基于总单体计0.05重量%至1.5重量%。

[0021] 根据优选实施方式,具有至少一种官能团(functionality)的官能化单体选自:丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯磺酸、乙烯膦酸、衣康酸、马来酸以及此类化合物的盐;烯丙基缩水甘油基醚、甲基烯丙基缩水甘油基醚、巴豆酸缩水甘油基醚和乙酸缩水甘油基醚;碳酸亚乙酯;丙烯酸羟乙酯和丙烯酸羟丙酯。

[0022] 根据优选实施方式,所述含氟聚合物通过乳液聚合或悬浮聚合制备,优选乳液聚合。

[0023] 根据优选实施方式,所述含氟聚合物为粉末,其具有Dv50小于20  $\mu\text{m}$ ,优选小于15  $\mu\text{m}$ ,特别小于10  $\mu\text{m}$ 的粒度分布。

[0024] Dv50是颗粒的累积尺寸分布的第50个百分位(以体积计)处的粒度。该参数可通过激光粒度测定法测定。这适用于本说明书中提及的所有的Dv50。使用Malvern INSITEC系统粒度分析仪,并且通过激光衍射以100 mm的焦距在粉末上通过干途径进行测量。

[0025] 根据第二方面,本发明提供了一种干涂覆的电极,包含本发明的非可原纤化粘合剂、导电剂和干活性材料。

[0026] 根据优选实施方式,权利要求8所述的干涂覆的电极具有以下质量组成:

[0027] a. 50%至99.9%的活性材料,优选50%至99%,

[0028] b. 0%至25%的导电剂,优选0.5%至25%,

[0029] c. 0.05%至25%的非可原纤化粘合剂,优选为0.5%至25%,

[0030] d. 0%至5%的至少一种添加剂,所述添加剂选自增塑剂、离子液体、用于导电添加剂的分散剂和助流剂;

[0031] 所有这些百分比之和为100%。

[0032] 根据优选实施方式,所述导电剂包含来自以下的一种或多种材料:炭黑,如乙炔黑、Ketjen黑;碳纤维,如碳纳米管、碳纳米纤维、气相生长碳纤维;金属粉末如SUS粉末和铝粉。

[0033] 根据优选实施方式,对于正极,所述活性材料选自:LiCoO<sub>2</sub>,Li(Ni,Co,Al)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,Li(1+x),Ni<sub>a</sub>Mn<sub>b</sub>Co<sub>c</sub>(x表示0或更大的实数,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<sub>2</sub>,LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,LiCoMnO<sub>4</sub>,Li<sub>3</sub>NiMn<sub>3</sub>O<sub>3</sub>,Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>,Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>,不同元素取代的锂锰尖晶石,其具有由Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x-y</sub>MyO<sub>4</sub>表示的组成,其中M表示选自Al、Mg、Co、Fe、Ni和Zn的至少一种金属,x和y独立地表示0至2之间的实数;钛酸锂Li<sub>x</sub>TiO<sub>y-x</sub>和y独立地表示0至2之间的实数;以及锂金属磷酸盐,其具有由LiMP<sub>3</sub>O<sub>4</sub>表示的组成,M表示Fe、Mn、Co或Ni。

[0034] 根据优选实施方式,对于负极,所述活性材料选自:锂合金、金属氧化物、碳材料如石墨或硬碳、硅、硅合金和Li<sub>4</sub>TiO<sub>12</sub>。

[0035] 根据第三方面,本发明提供了一种制备根据本发明的干涂覆的电极的工艺,所述工艺包括在范围为低于非可原纤化粘合剂熔点20°C至最高达高于非可原纤化粘合剂熔点50°C的温度下进行的热机械处理步骤。

[0036] 根据第四方面,本发明提供了一种锂离子电池,包含正极、负极和隔膜,其中至少一个电极为根据本发明的干涂覆的电极。

[0037] 本发明允许确保电极的内聚力和机械完整性,保证对于无溶剂工艺可能难以实现的配制物进行良好的成膜或固结;在金属基底上生成粘附力;确保电极组合物在电极的厚度和宽度上的均匀性;确保其在电极的厚度和宽度方面的均匀性;减少电极中的总粘合剂的含量,在已知的干法工艺中,该含量仍然高于标准的浆料工艺。本技术的优点在于改善电极的以下性质:组合物在厚度方面的均匀性、内聚力以及在金属基底上的粘附力。它还允许降低电极中所需的粘合剂比率,以及降低改善粘附力所需的热处理的温度和持续时间。

## 具体实施方式

[0038] 根据本发明的第一方面,提供了一种用于干涂覆的电极的非可原纤化粘合剂。

[0039] 术语“含氟聚合物”意指通过至少一种含氟单体的聚合形成的聚合物,并且包括均聚物、共聚物、三元共聚物以及更高级聚合物(其为热塑性的)。本发明的某些实施方式中的含氟聚合物含有至少50摩尔百分比的呈聚合形式的一个或多个含氟单体。

[0040] “热塑性塑料”在此理解为非弹性聚合物。弹性聚合物定义为可在环境温度下被拉伸至其初始长度的两倍,并且在释放应力后迅速恢复到其初始长度(至约10%以内)的聚合物,如由ASTM在Special Technical Publication, No. 184中所示。

[0041] 在优选的实施方式中,所述粘合剂由含氟聚合物组成,所述含氟聚合物具有根据ASTM D3418测量的在145°C至200°C之间的熔点,优选在150°C至195°C之间,更优选在150°C至190°C之间,具体地在150°C至185°C之间,更具体地在150°C至180°C之间,特别在150°C至175°C之间,更特别在150°C至170°C之间,最特别在150°C至165°C之间,特权地在150°C至160°C之间的熔点。

[0042] 在优选的实施方式中,所述粘合剂由含氟聚合物组成,所述含氟聚合物具有根据ASTM D3835测量的在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量的低于50 kP的熔体粘度。有利地,所述含氟聚合物具有根据ASTM D3835测量的在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量的低于48 kP,优选低于46 kP,更优选低于44 kP,具体低于42 kP,更具体低于40 kP的熔体粘度。

[0043] 优选地,所述含氟聚合物具有根据ASTM D3835测量的在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量的的大于1 kP,优选大于2 kP,特别大于3 kP,具体大于3.5 kP的熔体粘度。

[0044] 在优选的实施方式中,所述粘合剂由含氟聚合物组成,所述含氟聚合物具有根据ASTM D3418测量的在145°C至200°C之间,优选在150°C至195°C之间,更优选在150°C至190°C之间,具体在150°C至185°C之间,更具体在150°C至180°C之间,特别地在150°C至175°C之间,更特别地在150°C至170°C之间,最特别地在150°C至165°C之间,特权地在150°C至160°C之间的熔点;以及根据ASTM D3835测量的在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量的的低于50 kP,有利地低于48 kP,优选低于46 kP,更优选低于44 kP,具体低于42 kP,更具体低于40 kP的熔体粘度。

[0045] 因此,所述粘合剂由含氟聚合物组成,所述含氟聚合物具有根据ASTM D3418测量的在145°C至200°C之间,优选在150°C至195°C之间,更优选在150°C至190°C之间,具体在150°C至185°C之间,更具体在150°C至180°C之间,特别地在150°C至175°C之间,更特别地在150°C至170°C之间,最特别地在150°C至165°C之间,特权地在150°C至160°C之间的熔点;并且所述含氟聚合物具有根据ASTM D3835测量的在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量的的低于50 kP,有利地低于48 kP,优选低于46 kP,更优选低于44 kP,具体低于42 kP,更具体低于40 kP的熔体粘度;并且所述含氟聚合物具有根据ASTM D3835测量的在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量的的大于1 kP,优选大于2 kP,更优选大于3 kP,具体大于3.5 kP的熔体粘度。

[0046] 在优选的实施方式中,根据ASTM D790测量,所述含氟聚合物具有大于1000 MPa的弯曲模量。有利地,根据ASTM D790测量,所述含氟聚合物具有低于3000 MPa,优选低于2900 MPa,更优选低于2800 MPa,特别地低于2700 MPa,具体低于2600 MPa,更具体低于2500 MPa的弯曲模量。

[0047] 因此,所述粘合剂由含氟聚合物组成,所述含氟聚合物具有根据ASTM D3418测量的在145°C至200°C之间,优选在150°C至195°C之间,更优选在150°C至190°C之间,具体在150°C至185°C之间,更具体在150°C至180°C之间,特别地在150°C至175°C之间,更特别地在150°C至170°C之间,最特别地在150°C至165°C之间,特权地在150°C至160°C之间的熔点;并且所述含氟聚合物具有根据ASTM D3835测量的在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量的低于50 kP,有利地低于48 kP,优选低于46 kP,更优选低于44 kP,具体低于42 kP,更具体低于40 kP的熔体粘度;并且所述含氟聚合物具有根据ASTM D790测量的大于1000 MPa的弯曲模量。

[0048] 优选地,所述粘合剂由含氟聚合物组成,所述含氟聚合物具有根据ASTM D3418测量的在145°C至200°C之间,优选在150°C至195°C之间,更优选在150°C至190°C之间,具体在150°C至185°C之间,更具体在150°C至180°C之间,特别地在150°C至175°C之间,更特别地在150°C至170°C之间,最特别地在150°C至165°C之间,特权地在150°C至160°C之间的熔点;并且所述含氟聚合物具有根据ASTM D3835测量的在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量的低于50 kP,有利地低于48 kP,优选低于46 kP,更优选低于44 kP,具体低于42 kP,更具体低于40 kP的熔体粘度;并且所述含氟聚合物具有根据ASTM D790测量的大于1000 MPa且根据ASTM D790测量的低于3000 MPa,优选低于2900 MPa,更优选低于2800 MPa,特别低于2700 MPa,具体低于2600 MPa,更具体低于2500 MPa的弯曲模量。

[0049] 在更优选的实施方式中,所述含氟聚合物具有根据ASTM D3418测量的在145°C至160°C之间,优选在150°C至160°C之间的熔点。替代地,所述含氟聚合物具有根据ASTM D3418测量的在160°C至180°C之间的熔点。

[0050] 在更优选的实施方式中,所述含氟聚合物具有根据ASTM D3835测量的在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量的在1至10 kP之间,优选在2至10 kP之间,更优选在3至9 kP之间的熔体粘度。替代地,所述含氟聚合物具有根据ASTM D3835测量的在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量的在10至50 kP之间,优选在15至40 kP之间,更优选在20至40 kP之间的熔体粘度。

[0051] 在更优选的实施方式中,所述含氟聚合物具有根据ASTM D790测量的在1000 MPa至1500 MPa之间,优选在1000至1400 MPa之间,更优选在1000 MPa至1300 MPa之间的弯曲模量。替代地,所述含氟聚合物具有根据ASTM D790测量的在1300至3000 MPa之间,优选在1300至2750 MPa之间,更优选在1300至2500 MPa之间的弯曲模量。

[0052] 在最优选的实施方式中,所述含氟聚合物具有

[0053] - 根据ASTM D3418测量的在145°C至160°C之间,优选在150°C至160°C之间的熔点,

[0054] - 根据ASTM D3835测量的在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量的在10至50 kP之间,优选在15至40 kP之间,更优选在20至40 kP之间的熔体粘度。

[0055] 在另一个最优选的实施方式中,所述含氟聚合物,优选聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物,具有

[0056] - 根据ASTM D3418测量的在160°C至180°C之间的熔点,

[0057] - 根据ASTM D3835测量的在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量的在1至10 kP之间,优选在2至10 kP之间,更优选在3至9 kP之间的熔体粘度。

[0058] 在另一个最优选的实施方式中,所述含氟聚合物,优选聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物,具有

[0059] - 根据ASTM D3418测量的在160°C至180°C之间的熔点,

[0060] - 根据ASTM D3835测量的在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量的在10至50 kP之间,优选在15至40 kP之间,更优选在20至40 kP之间的熔体粘度。

[0061] 在特别优选的实施方式中,所述含氟聚合物具有

[0062] - 根据ASTM D3418测量的在145°C至160°C之间,优选在150°C至160°C之间的熔点,

[0063] - 根据ASTM D3835测量的在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量的在10至50 kP之间,优选在15至40 kP之间,更优选在20至40 kP之间的熔体粘度,以及

[0064] - 根据ASTM D790测量的在1000 MPa至1500 MPa之间,优选在1000至1400 MPa之间,更优选在1000 MPa至1300 MPa之间的弯曲模量。

[0065] 在另一个特别优选的实施方式中,所述含氟聚合物,优选聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物,具有

[0066] - 根据ASTM D3418测量的在160°C至180°C之间的熔点,

[0067] - 根据ASTM D3835测量的在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量的在1至10 kP之间,优选在2至10 kP之间,更优选在3至9 kP之间的熔体粘度,以及

[0068] - 根据ASTM D790测量的在1300至3000 MPa之间,优选在1300至2750 MPa之间,更优选在1300至2500 MPa之间,特别在1500至2500 MPa之间的弯曲模量。

[0069] 在另一个特别优选的实施方式中,所述含氟聚合物,优选聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物,具有

[0070] - 根据ASTM D3418测量的在160°C至180°C之间的熔点,

[0071] - 根据ASTM D3835测量的在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量的在10至50 kP之间,优选在15至40 kP之间,更优选在20至40 kP之间的熔体粘度,以及

[0072] - 根据ASTM D790测量的在1300至3000 MPa之间,优选在1300至2750 MPa之间,更优选在1300至2500 MPa之间,特别在1300至2000 MPa之间的弯曲模量。

[0073] 在优选的实施方式中,所述含氟聚合物包含至少一种选自以下的含氟单体:偏二氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯、氟乙烯、六氟异丁烯、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、氟化烯丙醚和氟化间二氧杂环戊烯。

[0074] 优选地,所述含氟聚合物包含至少一种选自以下的含氟单体:偏二氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯和氟化乙烯醚。特别地,所述含氟聚合物包含至少偏二氟乙烯重复单元。

[0075] 在一个特定实施方式中,所述含氟聚合物选自:偏二氟乙烯的均聚物和含有至少50重量%的偏二氟乙烯重复单元的共聚物,所述共聚单体选自:氯三氟乙烯、六氟丙烯和三氟乙烯。特别优选的共聚物是偏二氟乙烯与六氟丙烯、六氟丙烯或氯三氟乙烯的共聚物,其包含约50重量%至约99重量%的偏二氟乙烯,更优选约70重量%至约99重量%的偏二氟乙烯。

[0076] 此处采用的术语“PVDF”包括偏二氟乙烯(VDF)均聚物或VDF与至少一种其他共聚单体的共聚物,其中偏二氟乙烯至少占50重量%。

[0077] 在优选的实施方式中,含氟聚合物为聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物或偏二氟乙烯与

六氟丙烯的共聚物。优选地,含氟聚合物为聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物或偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物,其中HFP含量小于或等于50重量%,有利地小于或等于40 wt.%,优选小于或等于30 wt.%,更优选小于或等于20 wt.%,特别地小于10 wt.%,更特别地小于8 wt.%.因此,偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物包含偏二氟乙烯重复单元和六氟丙烯重复单元。

[0078] 优选地,当所述含氟聚合物为偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物且HFP含量小于或等于50重量%,有利地小于或等于40 wt.%,优选小于或等于30 wt.%,更优选小于或等于20 wt.%,特别地小于10 wt.%时;所述含氟聚合物具有:

[0079] - 根据ASTM D3418测量的在145°C至160°C之间,优选在150°C至160°C之间的熔点,

[0080] - 根据ASTM D3835测量的在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量的在10至50 kP之间,优选在15至40 kP之间,更优选在20至40 kP之间的熔体粘度。

[0081] 更优选地,当所述含氟聚合物为偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物且HFP含量小于或等于50重量%,有利地小于或等于40 wt.%,优选小于或等于30 wt.%,更优选小于或等于20 wt.%,特别地小于10 wt.%时;所述含氟聚合物具有:

[0082] - 根据ASTM D3418测量的在145°C至160°C之间,优选在150°C至160°C之间的熔点,

[0083] - 根据ASTM D3835测量的在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量的在10至50 kP之间,优选在15至40 kP之间,更优选在20至40 kP之间的熔体粘度,以及

[0084] - 根据ASTM D790测量的在1000 MPa至1500 MPa之间,优选在1000至1400 MPa之间,更优选在1000 MPa至1300 MPa之间的弯曲模量。

[0085] 在一个特定实施方式中,所述含氟聚合物为聚二氟乙烯均聚物或偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物,其在偏二氟乙烯单元链中具有头对尾缺陷。术语“头对尾缺陷”指的是偏二氟乙烯单元链中的倒置(inversion)。优选地,头对尾缺陷的程度不超过10%。头对尾缺陷的程度通过<sup>19</sup>F-NMR测量。有利地,头对尾缺陷的程度不超过9%,优选不超过8%,更优选不超过7%,尤其不超过6%,具体不超过5%,更具体不超过4%。

[0086] 在另一个特定实施方式中,所述含氟聚合物为偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物,其中HFP含量小于或等于15%重量,有利地小于或等于14 wt.%,优选小于或等于13 wt.%,更优选小于或等于12 wt.%,特别地小于11 wt.%,更特别地小于10 wt.%,最特别地小于8 wt.%;且其中所述六氟丙烯重复单元沿聚偏二氟乙烯主链随机分布。

[0087] 所述含氟聚合物可进一步包含具有选自羧基、环氧基、羰基或羟基的至少一种官能团的单体。能够引入羧基官能团的单体的示例为呈自由酸、盐形式或酐形式的不饱和单酸或不饱和二酸单体,选自磺酸基、膦酸基和羧酸基及其盐或酐。这样的单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯磺酸、乙烯膦酸、衣康酸、马来酸及此类化合物的盐。能够引入环氧基官能团的单体的示例为烯丙基缩水甘油基醚、甲基烯丙基缩水甘油基醚、巴豆酸缩水甘油基醚和乙酸缩水甘油基醚。能够引入羰基官能团的单体的示例为碳酸亚乙酯。能够引入羟基官能团的单体的示例为丙烯酸羟基乙酯和丙烯酸羟基丙酯。

[0088] 所述官能化单体可以基于总单体计0.01重量%至15重量%的量使用。优选地,它们以基于总单体计0.05重量%至5重量%的量,并且甚至更优选以基于总单体计0.05重量%至1.5重量%的量使用。

[0089] 所述官能化含氟聚合物主要通过异相聚合反应制备,包括悬浮、乳液和微乳液体系。通常,这些反应中的每一种都需要在适当的反应介质中的至少一种酸官能化单体或其盐、至少一种含氟单体和自由基引发剂。此外,含卤素单体的乳液聚合通常需要能够在聚合反应的持续时间乳化反应物和聚合产物两者的表面活性剂。

[0090] 根据一个实施方式,本发明中使用的含氟聚合物通过不存在氟化表面活性剂的乳液聚合工艺制备。

[0091] 在某些变体中,可使用与文件W0 2012/030784中所公开的类似的工艺来制备本发明中使用的官能化含氟聚合物。聚合所使用的温度可在20至130°C之间变化。聚合所使用的压力可在280至20,000 kPa之间变化。

[0092] 向配备有搅拌器和热控制装置的加压聚合反应器中装入水,优选去离子水,一种或多种官能化单体和至少一种含氟单体。混合物可任选地含有表面活性剂、缓冲剂、防污剂或用于聚合物产品的分子量调节的链转移剂中的一种或多种。在引入一种单体或多种单体之前,优选从反应器中除去空气,以获得无氧环境用于聚合反应。组装聚合反应组分的顺序可变化,尽管通常优选在含氟单体聚合开始之前,至少一部分官能化单体存在于水相反应介质中。在反应期间可向反应器进料额外量的官能化单体。

[0093] 在一个实施方式中,将水、引发剂、官能化单体和任选地表面活性剂、防污剂、链转移剂和/或缓冲剂装入反应器,并将反应器加热至所需的反应温度。然后将(一种或多种)含氟单体进料到反应器中,优选以提供基本恒定压力的速率。替代地,可将含氟单体、官能化单体和引发剂连同任选成分中的一种或多种一起进料至反应器。在已经将期望重量的单体进料至反应器时终止单体进料。任选地加入额外的自由基引发剂,并允许反应反应适当量的时间。随着反应器内的单体被消耗,反应器压力下降。

[0094] 在聚合反应完成后,将反应器冷却至环境温度,并将剩余的未反应单体排放至大气压。随后从反应器作为胶乳收取含有含氟聚合物的水性反应介质。胶乳由反应组分即水、表面活性剂、引发剂(和/或引发剂的分解产物)和官能化含氟聚合物固体的稳定混合物组成。胶乳可含有约10重量%至约50重量%,优选20重量%至40重量%的聚合物固体。胶乳中的聚合物呈小颗粒的形式,粒度范围从约30 nm至约800 nm。

[0095] 聚合后,含氟聚合物被搅拌、增稠和干燥。

[0096] 处理如此得到的含氟聚合物以形成粉末。含氟聚合物粉末可通过各种工艺获得。粉末可直接通过乳液或悬浮合成工艺通过干燥(通过喷雾干燥或通过冷冻干燥)获得。粉末也可通过研磨技术获得,如冷冻研磨,其中在研磨之前使得含氟聚合物冷却至低于室温的温度,例如通过液氮。

[0097] 在优选的实施方式中,所述含氟聚合物为粉末,其具有Dv50小于20  $\mu\text{m}$ ,优选小于15  $\mu\text{m}$ ,更优选小于10  $\mu\text{m}$ 的粒度分布。在粉末制造步骤结束时,即聚合和干燥步骤后,可通过选择或筛选方法和/或当Dv50大于10  $\mu\text{m}$ 时通过研磨来调整和优化粒度。本说明书中提及的粒度分布通常是在通过乳液工艺制备含氟聚合物时获得的。

[0098] 在另一个优选的实施方式中,所述含氟聚合物通过悬浮工艺制备。

[0099] 在本发明的第二方面中,提供了一种干涂覆的电极。该干涂覆的电极包括根据本发明的非可原纤化粘合剂、导电剂和干活性材料。

[0100] 在优选的实施方式中,干涂覆的电极具有以下质量组成:

- [0101] a. 50%至99.9%的活性材料,优选50%至99%,
- [0102] b. 0%至25%的导电剂,优选0.5%至25%,
- [0103] c. 0.05%至25%的非可原纤化粘合剂,优选0.5%至25%,
- [0104] d. 0%至5%的至少一种添加剂,所述添加剂选自增塑剂、离子液体、用于导电添加剂的分散剂和助流剂;
- [0105] 所有这些百分比之和为100%。
- [0106] 所述干涂覆的电极中的导电剂包含能够提高导电性的一种或多种材料。一些示例包括炭黑如乙炔黑、Ketjen黑;碳纤维如碳纳米管、碳纳米纤维、气相生长碳纤维;金属粉末如SUS粉末和铝粉。
- [0107] 活性材料是能够存储和释放锂离子的材料。
- [0108] 在优选的实施方式中,所述电极为负极。特别地,对于负极,所述活性材料选自:锂合金、金属氧化物、碳材料如石墨或硬碳、硅、硅合金和 $\text{Li}_4\text{TiO}_{12}$ 。负极活性材料的形状并无特别限制,但优选为颗粒状。
- [0109] 在另一个优选的实施方式中,所述电极为正极。优选地,对于正极,所述活性材料选自: $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(1+x)$ ,  $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c$  ( $x$ 表示0或更大的实数,  $a=0.8, 0.6, 0.5$ 或 $1/3$ ,  $b=0.1, 0.2, 0.3$ 或 $1/3$ ,  $c=0.1, 0.2$ 或 $1/3$ ),  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoMnO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{NiMn}_3\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , 不同元素取代的锂锰尖晶石,其具有由 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{MyO}_4$ 表示的组成,其中 $M$ 表示选自 $\text{Al}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$ 和 $\text{Zn}$ 的至少一种金属,  $x$ 和 $y$ 独立地表示0至2之间的实数;钛酸锂 $\text{Li}_x\text{TiO}_y$  -  $x$ 和 $y$ 独立地表示0至2之间的实数;以及锂金属磷酸盐,其具有由 $\text{LiMP}_4$ 表示的组成,  $M$ 表示 $\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ 或 $\text{Ni}$ 。
- [0110] 此外,上述材料的每种的表面可被涂覆。涂覆材料并无特别限制,只要它具有锂离子导电性,并包含能够在活性材料的表面上保持呈涂层形式的材料。涂覆材料的示例包括 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 。
- [0111] 正极活性材料的形状并无特别限制,但优选为颗粒状。
- [0112] 本发明还涉及一种制备干涂覆的电极的工艺,所述工艺包括在范围为低于非可原纤化粘合剂熔点 $20^\circ\text{C}$ 至最高达高于非可原纤化粘合剂熔点 $50^\circ\text{C}$ 的温度下进行的热机械处理步骤。
- [0113] 所述制备干涂覆的电极的工艺包括以下步骤:
- [0114] - 将呈粉末形式的活性材料、本发明的非可原纤化粘合剂和导电剂混合以制备电极配制物;
- [0115] - 通过无溶剂工艺将所述电极配制物沉积在基底上以获得锂离子电池电极;以及
- [0116] - 通过在范围为低于非可原纤化粘合剂熔点 $20^\circ\text{C}$ 至最高达高于非可原纤化粘合剂熔点 $50^\circ\text{C}$ 的温度下进行的热机械处理,固结所述电极。
- [0117] 将所述成分(所述活性材料、所述粘合剂、所述导电剂及任选的添加剂)以粉末形式混合以制备电极配制物。
- [0118] 所述制备干涂覆的电极的工艺包括以下步骤:
- [0119] - 使用提供适用于通过“无溶剂”工艺的金属基底的电极配制物的工艺,将所述活性材料、以上描述的呈粉末形式的本发明的非可原纤化粘合剂和导电剂混合;
- [0120] - 通过无溶剂工艺将所述电极配制物沉积在基底上以获得锂离子电池电极;以及

[0121] - 通过在范围为低于非可原纤化粘合剂熔点 $20^{\circ}\text{C}$ 至最高达高于非可原纤化粘合剂熔点 $50^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行的热机械处理,固结所述电极。

[0122] “无溶剂”工艺指的是不需要在沉积步骤后的剩余溶剂蒸发步骤的工艺。

[0123] 热机械处理指的是在具有机械压力的情况下施加在聚合物的熔融温度下 $20^{\circ}\text{C}$ 至最高达聚合物的熔融温度上 $50^{\circ}\text{C}$ 之间的温度。在热机械处理期间施加的压力通常低于 $1\text{ kN/mm}$ ,优选低于 $0.75\text{ kN/mm}$ ,更优选低于 $0.5\text{ kN/mm}$ 。这种热机械处理可通过例如具有可加热辊的压延机或也可被加热的板-板压机来完成。

[0124] 根据一个实施方式,在粉末混合步骤后,如下制造电极:通过无溶剂喷涂工艺,通过将配制物沉积在金属基底上,通过气动喷涂工艺,通过静电喷涂,通过浸入在流化粉末中,通过洒布(sprinkling),通过静电丝网印刷,通过用旋转刷沉积,通过用计量旋转辊沉积,通过压延。

[0125] 根据一个实施方式,在粉末混合步骤后,电极通过无溶剂工艺以两步制造。第一步包括通过热机械工艺如挤出、压延或热压缩从预混合配制物制备自支撑膜。在第二步中,将所述自支撑膜通过结合温度和压力的工艺如压延或热压缩层叠到金属基底上。

[0126] 导电剂相对于活性材料的质量比优选为 $0\%$ 至 $10\%$ ,更优选为 $0\%$ 至 $7\%$ 。

[0127] 粘合剂相对于活性材料的质量比优选为 $0.1\%$ 至 $10\%$ ,更优选为 $0.5\%$ 至 $7\%$ 。

[0128] 根据一个实施方式,电极组分全部按照常规方法一次混合,导致电极配制物。

[0129] 在一个实施方式中,所述电极配制物通过静电丝网印刷施加至基底。基底的一些示例为集流体如金属箔和金属网,聚合物膜,或固态电池的固体电解质层。

[0130] 电极的优选厚度为 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $1000\ \mu\text{m}$ ,优选 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $300\ \mu\text{m}$ 。

[0131] 在本发明的第三方面,提供了一种锂离子电池。优选地,所述锂离子电池包含正极、负极和隔膜,其中至少一个电极为根据本发明的干涂覆的电极。

[0132] 实施例:

[0133] 以下实施例说明了本发明,而不对其加以限制。

[0134] 材料:

[0135] PVDF 1:偏二氟乙烯的均聚物,熔融温度为 $165-172^{\circ}\text{C}$ ,熔体粘度为 $4-8\text{ kP}$ ,以及弯曲模量为 $1655-2310\text{ MPa}$ 。

[0136] PVDF 2:偏二氟乙烯的均聚物,具有头对尾缺陷( $5.5\%$ 缺陷),并且熔融温度为 $161^{\circ}\text{C}$ ,熔体粘度为 $23.5-29.5\text{ kP}$ ,以及弯曲模量为 $1380-1790\text{ MPa}$ 。

[0137] PVDF 3:偏二氟乙烯和六氟丙烯(约 $5\%$ 重量%的HFP)的共聚物,具有约 $1\%$ 重量%的具有官能团的丙烯酸部分,特征在于熔融温度为 $151-157^{\circ}\text{C}$ ,熔体粘度为 $34-38\text{ kP}$ ,以及弯曲模量为 $1030\text{ MPa}$ 。

[0138] PVDF 4:偏二氟乙烯和六氟丙烯(约 $5\%$ 重量%的HFP-随机分布)的共聚物,特征在于熔融温度为 $155-160^{\circ}\text{C}$ ,熔体粘度为 $23-27\text{ kP}$ ,以及弯曲模量为 $1034-1241\text{ MPa}$ 。

[0139] PVDF 5:偏二氟乙烯和六氟丙烯(约 $12\%$ 重量%的HFP)的共聚物,特征在于熔融温度为 $140-143^{\circ}\text{C}$ ,熔体粘度为 $12-20\text{ kP}$ ,以及弯曲模量为 $620-827\text{ MPa}$ 。

[0140] PVDF 6:偏二氟乙烯和六氟丙烯(约 $18\%$ 重量%的HFP)的共聚物,特征在于熔融温度为 $117-125^{\circ}\text{C}$ ,熔体粘度为 $5-16\text{ kP}$ ,以及弯曲模量为 $192-276\text{ MPa}$ 。

[0141] 电极配制物

[0142] 使用上述各PVDF制备负极。将158-C(石墨,BTR)和粘合剂加入至125毫升带盖塑料瓶中。158-C与粘合剂的比率为98.5/1.5(按重量计)。向容器中加入氧化锆珠。通过ARE-310(Thinky)在2000 rpm下混合粉末30秒。将混合的粉末夹在两片铜箔之间。将铜箔和粉末在辊压机(SA-602,TESTER SANGYO CO., LTD.)中以160°C、10 kN载荷、0.5 m/min速度压制。将制备的电极弯曲成U形,并且如果没有发生裂纹或破损则认为合格(OK),而如发现裂纹或破损则认为不合格(NOK)。所测试的各粘合剂的性质和结果示于表1中。

[0143] 表1

粘合剂名称	熔点(°C)	熔体粘度(kP)	弯曲模量(MPa)	弯曲结果
PVDF 1	168°C	6 kP	1982 MPa	合格
PVDF 2	161°C	26.5 kP	1585 MPa	合格
[0144] PVDF 3	154°C	36 kP	1030 MPa	合格
PVDF 4	157°C	25 kP	1137 MPa	合格
PVDF 5	142°C	16 kP	723 MPa	不合格
PVDF 6	121°C	10 kP	234 MPa	不合格

[0145] 熔点根据ASTM D3418测量 / 熔体粘度根据ASTM D3835在230°C和100 s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量/ 弯曲模量根据ASTM D790测量。