

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/38 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02120194.3

[45] 授权公告日 2009 年 5 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 100492749C

[22] 申请日 2002.5.24 [21] 申请号 02120194.3

[30] 优先权

[32] 2001.5.25 [33] DE [31] 10125619.1

[73] 专利权人 微电池股份有限公司

地址 德国汉诺威

[72] 发明人 F·比尔克-萨拉姆 A·约尔斯

P·比尔克 H·施泰尔茨格

K·霍尔 D·伊利克

[56] 参考文献

EP0892453A1 1999.1.20

审查员 田 宏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 谭明胜

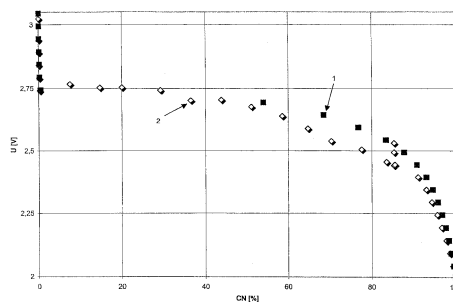
权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称

生产电化学元件用隔膜/电极组件的方法

[57] 摘要

一种生产电化学元件用隔膜/电极组件的方法，其包含至少一个锂-嵌入电极，在其聚合物基质中，精细地分散着不溶于该聚合物的电化学活性材料，按此法，含活性材料的聚合物基质直接施加到多孔隔膜材料上或者到由固体离子导体组成的层上，然后干燥。聚偏二氟乙烯和六氟丙烯被用作该聚合物。为了生产电化学元件，隔膜/电极组件或电极/隔膜/电极组件，在按照该方法生产出来之后，被层合到至少一个收集电极或电极上，然后该叠层浸渍以液态有机电解质。



1. 一种生产电化学电池用隔膜/电极组件的方法，其包含至少一个锂-嵌入电极，该方法包含：

在 PVDF/HFP 聚合物基质中精细地分散不溶于该聚合物基质的锂-嵌入电极用电化学活性材料，以形成含 65 ~ 98 wt% 正电极材料的糊料混合物，

将该糊料混合物直接施用到多孔聚烯烃隔膜上，

然后干燥该糊料混合物。

2. 权利要求 1 的方法，其中该糊料混合物包含 N-甲基吡咯烷-2-酮或丙酮作为溶剂。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中该糊料混合物包含锰化合物作为正锂-嵌入材料。

4. 权利要求 3 的方法，其中该糊料混合物包含电解二氧化锰作为正锂-嵌入材料。

5. 权利要求 1 或 2 的方法，其中该糊料混合物含 75 ~ 95 wt% 的正电极材料。

6. 权利要求 1 或 2 的方法，其中金属锂被用作负活性材料。

7. 权利要求 1 或 2 的方法，其中采用石墨化碳改性物作为负电极片用的电化学活性材料。

8. 权利要求 7 的方法，其中负电极片用的糊料混合物包含 55 ~ 95 wt% 碳材料。

9. 权利要求 8 的方法，其中负电极片用的糊料混合物包含 65 ~ 85 wt% 碳材料。

10. 权利要求 1 或 2 的方法，其中糊料混合物包含 50 ~ 75 wt% 溶剂。

11. 权利要求 10 的方法，其中糊料混合物包含 55 ~ 65 wt% 溶剂。

12. 权利要求 1 或 2 的方法，其中正电极片用的 PVDF/HFP 比值介于 99.5 ~ 0.5。

13. 权利要求 12 的方法，其中正电极片用的 PVDF/HFP 比值介于 80 ~ 20。

14. 权利要求 1 或 2 的方法，其中负电极片用的 PVDF/HFP 比值介于 99.5 ~ 0.5。

15. 权利要求 14 的方法，其中负电极片用的 PVDF/HFP 比值介于 85 ~ 15。

16. 权利要求 1 或 2 的方法，其中初始糊料的粘度规定在 1 ~ 10 帕。

17. 权利要求 16 的方法，其中初始糊料的粘度规定在 3 ~ 6 帕。

18. 一种电化学电池，其具有至少一个电极/隔膜组件，它是采用权利要求 1 ~ 17 任一项的方法生产的。

19. 权利要求 18 的电化学电池，其特征在于，其中隔膜/电极组件或电极/隔膜/电极组件，在按照权利要求 1 ~ 17 任一项的方法生产出来之后，被层合到至少一个收集电极或电极上，然后将该叠层浸渍以液态有机电解质。

生产电化学元件用隔膜/电极组件的方法

技术领域

本发明涉及生产电化学元件用隔膜/电极组件的方法，其包含至少一个锂-嵌入电极，在该电极的聚合物基质中精细地分散着不溶于该聚合物的电化学活性材料。本发明还涉及具有采用该方法生产的隔膜/电极组件的电化学元件。

背景技术

具有带锂-嵌入材料的电极的薄膜电池，已知有多种多样生产方法。

例如，WO 00/57504 公开一种薄膜电池，其中正电极由糊料混合物制成，例如由二氧化锰、碳和电解质组成的糊料，其中该糊料被涂敷到一个框架中。然后，一片隔膜放在框架上，并在较高温度下被压到该糊料电极上。像这样的方法存在着正电极材料糊料物质已经包含电解质溶液的缺点，因此其余的加工步骤必须尽可能快地和在特殊条件下，特别是在干燥区域进行。

文献 EP 954 042 A1 公开一种锂离子可再充电电池，其中正和负片状电极借助增粘树脂层被连接在隔膜上。特别是，增粘层还会在电极与隔膜之间产生一种不希望的绝缘作用，因此增加了内阻。另外，像这样的层还会导致不希望的物质进入电池中。

文献 EP 1056 142 公开一种锂离子电池，其中凝胶电解质布置在正与负电极片之间。该凝胶，尤其由聚偏二氟乙烯或聚偏二氟乙烯共聚物组成。此种电池的生产过程复杂，因为电极和凝胶电解质的加工必须在干燥区域进行。再者，像这样的电解质往往不能形成充足的电导率。

WO/0069010 公开一种锂离子电池，其中聚烯烃隔膜作为一种隔膜被用在正与负电极之间，并涂以与电极中使用的相同粘结剂聚合物。此种程序复杂，因为该隔膜必须首先采用湿化学方式涂布，以后仍然需要进行层合。

文献 DE 19 916 041 A1 公开一种方法，其中先是含石墨的糊料混合物，然后是由聚合物混合物和二氧化硅以糊料形式组成的分隔条，被施涂到一种机械上牢固的载体片，例如铜片上，然后加工成形为片材。为

避免穿透该凝胶状分隔条与活性物质形成接触。像这样的方法要求比较厚的分隔层，从而增加了电池的内阻和降低了能量密度。

电极与隔膜以及电极与收集电极之间的附着乃是电化学元件正常工作的核心。由于电极在电解质中溶胀或由于分解产生气体，从而可能在电化学意义上丧失接触，或者导致机械接触的丧失。层合的电池在此种情况下则具有优势，因为不会由于例如出气而导致接触的自发丧失，因此该成形因素意味着可以达到较大能量密度。另外，凭借其生产方法，层合物通常也更抗溶胀。

像这样的层合物一般基于用湿化学手段生产的片材，其中相当数量，一般大于 70 wt% 活性材料被悬浮在溶解的粘结剂聚合物中，并借助刮板挤出而成形为片材。该悬浮体还可任选包含软化剂和改善电导率的添加剂。该电池组件通过电极片层合到片状收集电极上，然后如此生产的组件在另一个层合步骤中连接到隔膜上而制成。层合温度一般介于 110 ~ 140 °C，并在条状层合机上进行。

然而，活性电极材料并非都能先采用湿化学方法倾倒(浇铸)成形为片材，随后再趁热层合。某些片材不能按如此方式加工，具体取决于它们生产所用的配方。不过，终归有一种可获得层合能力的途径，这就是加入软化剂。在 PVDF 和 HFP 聚合物的情况下，用邻苯二甲酸二丁酯作为软化剂，而它又必须在层合加工之后萃取出来。

特别是，基于锰的电极材料，例如二氧化锰，或者尖晶石，如 LiMn_2O_4 ，由于其成本低、环境友好以及良好的电容值，故用于锂电池颇受重视，但采用上面提到的方法加工时总是遇到困难。

发明内容

按照规定的目的，本发明是一种生产本文开头所提到的那种类型隔膜/电极组件的方法，它容易实施并且其中，特别是其加工可在任何要求的气氛中和采用多种多样电极材料实施。

在本文开头所提到的那种类型的方法中，本发明的目的是由以下方案的优异特征达到的：

一种生产电化学电池用隔膜/电极组件的方法，其包含至少一个锂-嵌入电极，该方法包含：在 PVDF/HFP 聚合物基质中精细地分散不溶于该聚合物的锂-嵌入电极用电化学活性材料，以形成含 65 ~ 98 wt% 正电极材

料的糊料，将该糊料直接施加到多孔聚烯烃隔膜上，然后干燥该糊料。

该方法的优势实施方式，以及具有采用该方法生产的电极/隔膜组件的电化学电池，在下文中均做了规定。

在该方法中，电极和基材的活性材料的润湿能力和有效表面面积(BET 表面面积)是至关重要的。例如，若活性材料的 BET 表面面积使得，由于该材料的表面特性导致粘结聚合物集聚在凹陷内，则在粘结到光滑粘结基础上的过程中将产生根本性的困难。像这样的效应尤其发生在，例如当采用二氧化锰或尖晶石 LiMn_2O_4 时，特别是配合使用氟代粘结剂聚合物时。

附图说明

图 1 显示，按照该实例生产的扁平电池的电压 U 随规格化电容 CN 变化的情况(曲线 1，涂黑方块)，以百分数表示，以及相比之下，采用工业标准生产方法(压入阴极片和隔膜)生产的、基于与该扁平电池相同电化学原理和阴极层厚度的钮扣电池电容(曲线 2，黑色背景上的白色、菱形)。从该曲线可以看出，在这一电压范围从该扁平电池发出的功率竟然要好得多。电流密度是 0.27 mA/cm^2 。

具体实施方式

按照本发明，该问题是通过活性材料倾倒在其中的载体也同样具有孔隙来解决的。本身已知的聚烯烃隔膜便具有此种特性。优点在于在生产中不需要任何例如由聚酯构成的中间基础片材，与层合加工相比，也不需要隔膜预处理，该隔膜具有与电极的粘结剂聚合物相容的层。因此，可以不需要任何特殊措施就将以往不可能结合在一起形成多层的材料组合组装在一起。

聚偏二氟乙烯和六氟丙烯被作为适合本发明隔膜/电极组件的聚合物使用。例如， N -甲基吡咯烷(pyroildin)-2-酮或丙酮可用作溶剂。该多孔隔膜材料由，特别是，聚烯烃或者由聚丙烯、聚乙烯构成，或者可由这些材料当中不同材料的多个层制成。

金属锂或改性石墨化碳可用作负电极的材料，而正电极则包含锰化合物或者，例如，电解二氧化锰作为该锂-嵌入材料。

用于负电极片材的糊料混合物包含 55~95 wt%，优选 65~85 wt% 碳材料。正电极使用的糊料混合物包含 65~98 wt%，优选 65~95 wt%

正电极材料。本发明糊料混合物包含 50~75%，优选 55~65 wt% 溶剂。正电极片材的 PVDF/HFP 比值介于最高 99.5~最低 0.5，优选介于最高 80~最低 20。

在负电极片材中，PVDF/HFP 比值介于 99.5~0.5，优选 85~15。

该物质的生产中，初始糊料的粘度规定在 1~10 帕，优选 3~6 帕。

为生产电化学元件，隔膜/电极组件或电极/隔膜/电极组件，在按照本发明方法生产出来以后，层合到至少一个收集电极或电极上，然后该叠层浸渍以液态有机电解质。

实施例

糊料物质的制备：77 wt% 在 360℃ 热活化过的二氧化锰（电解二氧化锰）、6 wt% 石墨（KS6, Timcal）、2 wt% 导电碳黑（Super P, Sedema），7 wt% 聚偏二氟乙烯/六氟丙烯（Kynar Flex 2801, Elf Atochem）和 8 wt% 碳酸丙烯酯（Merck）在丙酮中进行混合。将如此获得的物质刮抹到聚烯烃隔膜（聚丙烯，Celgard 2500）上，蒸发掉溶剂，在真空中干燥（110℃，48 h）如此获得的条状物，用有机锂电解质浸渍它，冲压出尺寸 1.6 x 2.3 cm² 的隔膜/电极组件片，然后将它们插入到铜片套中，该套的上表面已预先压制上了锂，并且其杯面备有石墨基导电改进层，然后超声波焊接杯子与盖子，其中在铜与铜相遇的地方加设绝缘层。

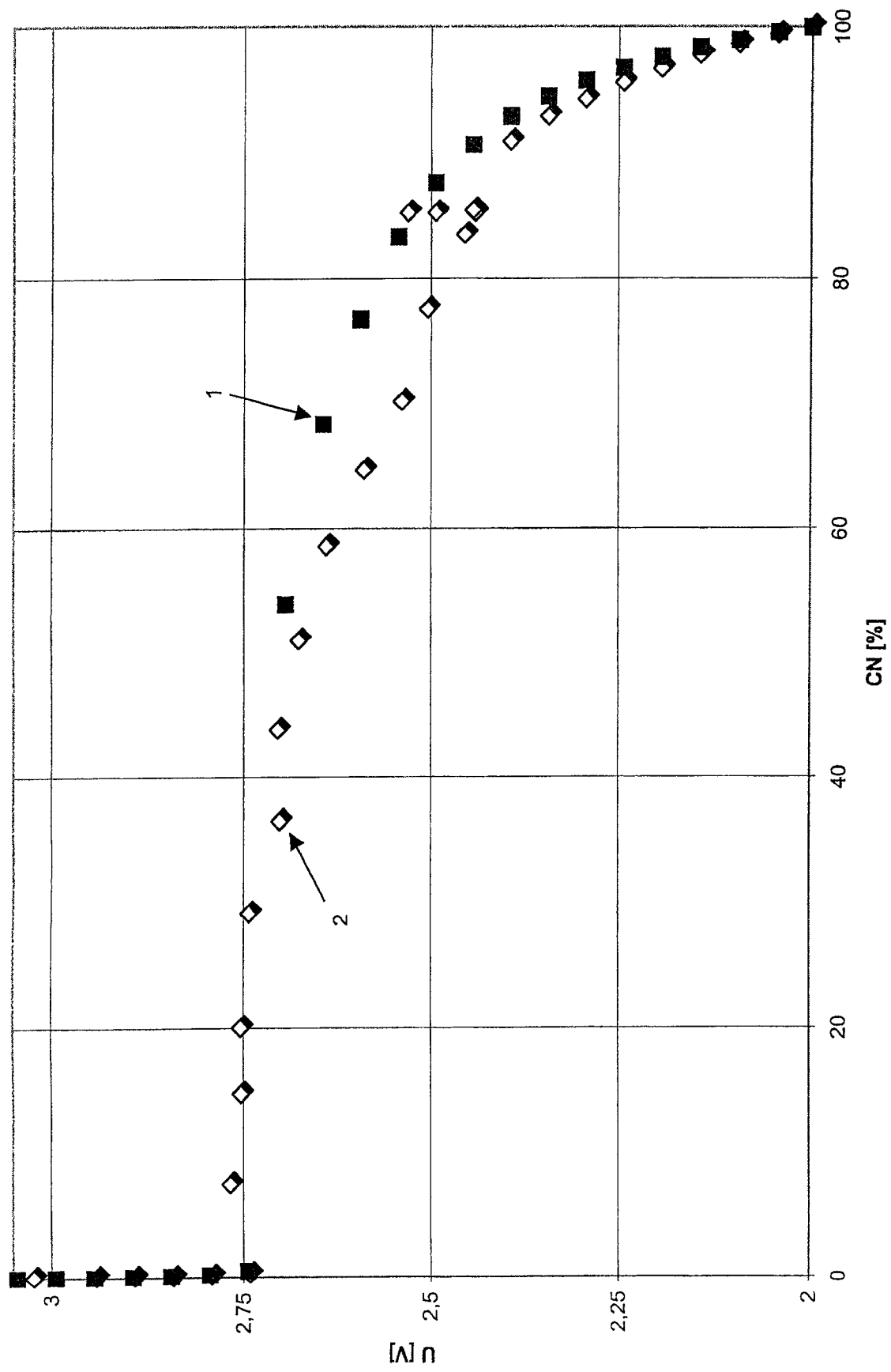


图 1