

(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 107078267 B

(45) 授权公告日 2021.05.07

(21) 申请号 201580030437.2

专利权人 原子能和替代能源委员会

(22) 申请日 2015.05.06

(72) 发明人 O.普拉斯 H.鲁奥

(65) 同一申请的已公布的文献号

J.A.阿布斯勒梅

申请公布号 CN 107078267 A

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(43) 申请公布日 2017.08.18

代理人 林毅斌 黄念

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

14305669.5 2014.05.07 EP

H01M 4/04 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H01M 4/13 (2010.01)

2016.12.07

H01M 4/62 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

H01M 4/133 (2010.01)

PCT/EP2015/059923 2015.05.06

H01M 4/136 (2010.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

H01M 4/66 (2006.01)

W02015/169835 EN 2015.11.12

H01M 10/052 (2010.01)

(73) 专利权人 索尔维公司

H01M 10/058 (2010.01)

地址 比利时布鲁塞尔

审查员 陈晨

权利要求书3页 说明书21页

(54) 发明名称

复合电极

(57) 摘要

本发明涉及一种形成电极用组合物，涉及所述形成电极用组合物在用于制造复合电极的方法中的用途，涉及所述复合电极并且涉及一种包括所述复合电极的二次电池。

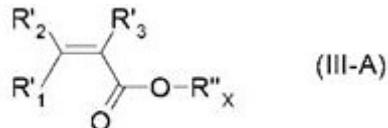
1. 一种用于制造复合电极CE的方法,所述方法包括:

(i) 提供电极E,该电极E包括:

- 金属基底,以及

- 直接粘附到所述金属基底的一个表面上的至少一个层L1,该层L1由一种组合物制成,该组合物包含至少一种官能的部分氟化的氟聚合物FF-1、至少一种电活性化合物EA以及任选地至少一种导电剂C;

其中该氟聚合物FF-1包含衍生自偏二氟乙烯VDF;至少一种式(III-A)所示的包含至少一个官能端基的氢化单体HF;以及任选地至少一种不同于VDF的单体F的重复单元:



其中R'_1、R'_2和R'_3是氢原子并且R''_X是氢原子或包含至少一个羟基的C₁-C₅烃基;

(ii) 提供形成电极用组合物C1,其包含:

- 至少一种部分氟化的氟聚合物F,

- 至少一种电活性化合物EA,

- 包含至少一种金属盐的电解质介质EL,

- 至少一种有机溶剂S,以及

- 任选地,至少一种导电剂C;

(iii) 将在步骤(ii)中提供的该组合物C1施加到在步骤(i)中提供的该电极E的表面上,由此提供表面涂覆的电极;并且

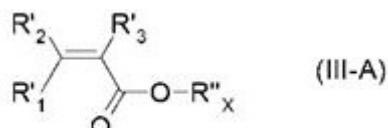
(iv) 干燥在步骤(iii)中提供的该表面涂覆的电极。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中该电极E是通过以下步骤可获得的:

(j) 提供金属基底;

(jj) 将一种形成电极用组合物C2施加在步骤(j)中提供的该金属基底的一个表面上,该形成电极用组合物C2包含:

- 至少一种氟聚合物FF-1,该氟聚合物FF-1包含衍生自偏二氟乙烯VDF;至少一种式(III-A)所示的包含至少一个官能端基的氢化单体HF;以及任选地至少一种不同于VDF的单体F的重复单元:



其中R'_1、R'_2和R'_3是氢原子并且R''_X是氢原子或包含至少一个羟基的C₁-C₅烃基,

- 至少一种电活性化合物EA,

- 至少一种有机溶剂S,以及

- 任选地,至少一种导电剂C,

由此提供表面涂覆的电极;并且

(jjj) 干燥在步骤(jj)中提供的该表面涂覆的电极。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中该组合物C2不含包含至少一种金属盐的电解质介

质EL。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其中该组合物C1的氟聚合物F是选自下组,该组由以下各项组成:

- 聚合物F-1,该聚合物F-1包含衍生自偏二氟乙烯VDF以及任选地至少一种不同于VDF的氟化单体F的重复单元,以及

- 聚合物F-2,该聚合物F-2包含衍生自以下各项的重复单元:至少一种选自四氟乙烯TFE和三氟氯乙烯CTFE的氟化单体FX,至少一种选自乙烯、丙烯和异丁烯的氢化单体H,以及任选地,至少一种不同于所述单体FX、基于TFE和/或CTFE和所述单体H的总量处于摩尔计从0.01%至30%的量的单体F。

5. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中该组合物C1进一步包含至少一种具有式(V)的金属化合物M:



其中m是从1到4的整数,A是选自由Si、Ti和Zr组成的组的金属,Y是可水解的基团并且X是烃基,任选地包含一个或多个官能团,

其中该氟聚合物F是一种官能的部分氟化的聚合物FF-2,该官能的部分氟化的聚合物FF-2包含衍生自至少一种氟化单体F以及至少一种包含至少一个羟基端基的氢化单体H_{OH}的重复单元。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中该化合物M具有式(VI):



其中m'是从1到4的整数,并且A是选自由Si、Ti和Zr组成的组的金属,R^A和R^B彼此相同或不同并且在每次出现时独立地选自C₁-C₁₈烃基,任选地包含一个或多个官能团。

7. 根据权利要求5所述的方法,其中该化合物M或者是非官能化合物M或者是官能化合物M。

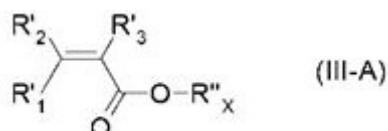
8. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中该组合物C1的介质EL包含至少一种金属盐和至少一种有机碳酸酯。

9. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中该组合物C1的介质EL包含至少一种金属盐、至少一种离子液体和任选地至少一种有机碳酸酯。

10. 根据权利要求1-9中任一项所定义的方法得到的复合电极CE,所述电极CE包括:

- 金属基底,
- 直接粘附到所述金属基底的一个表面上的至少一个层L1,该层由一种组合物制成,该组合物包含至少一种氟聚合物FF-1、至少一种电活性化合物EA以及任选地至少一种导电剂C,

其中该氟聚合物FF-1包含衍生自偏二氟乙烯VDF;至少一种式(III-A)所示的包含至少一个官能端基的氢化单体HF;以及任选地至少一种不同于VDF的单体F的重复单元:



其中R'₁、R'₂和R'₃是氢原子并且R'_X是氢原子或包含至少一个羟基的C₁-C₅烃基,

- 直接粘附到所述层L1的至少一个层L2,该层L2由一种组合物制成,该组合物包含至

少一种部分氟化的氟聚合物F、至少一种电活性化合物EA、包含至少一种金属盐的电解质介质EL以及任选地至少一种导电剂C。

11. 一种二次电池，包括：

- 正电极，
- 负电极，以及
- 在所述正电极与负电极之间的膜，

其中该正电极和该负电极中的至少一个是根据权利要求10所述的复合电极CE。

复合电极

[0001] 本申请要求于2014年5月7日提交的欧洲申请号14305669.5的优先权,出于所有目的将所述申请的全部内容通过援引方式并入本申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种形成电极用组合物,涉及所述形成电极用组合物在用于制造复合电极的方法中的用途,涉及所述复合电极并且涉及一种包括所述复合电极的二次电池。

背景技术

[0003] 电化学装置如二次电池典型地包括正电极、负电极以及放置在所述电极之间的电解质。

[0004] 氟聚合物在本领域中已知适合作为粘合剂用于制造用于在电化学装置如二次电池中使用的电极。

[0005] 总体上,用于制造或者正电极或者负电极的技术涉及使用有机溶剂(如N-甲基-2-吡咯烷酮)用于溶解氟聚合物粘合剂并使它们与电活性材料和所有其他适合的组分均质化,以生产施用到金属集电体上的糊剂。

[0006] 该有机溶剂的作用典型地是溶解该氟聚合物以便将电活性材料颗粒彼此粘合在一起并且在该有机溶剂蒸发时将这些颗粒粘合到金属集电体上。

[0007] 该聚合物粘合剂应该适当地将这些电活性材料颗粒粘合在一起并且适当地将这些颗粒粘合到金属集电体上,使得这些颗粒在充电和放电循环过程中可以化学地承受大体积膨胀和收缩。

[0008] 例如,US 2005/0129838(德国蓄电池制造公司(GAIA AKKUMULATORENWERKE GMBH))6/16/2005披露了一种用于制造用于锂离子电池的电极的方法,所述方法包括:通过混合Li-可嵌入的(intercatable)活性电极材料、支持电解质和溶剂制备一种电极材料混合物,将该电极材料混合物与粘合剂混合,使该电极材料混合物均质化直到该电极本体作为单相悬浮体存在,将该活性电极本体作为均匀涂层施加到导体上,干燥施加到该导体上的该电极本体,并且调节该电极本体至所希望的层厚度。该粘合剂优选地是氟聚合物。该溶剂典型地是选自碳酸烷基酯类、乙二醇醚类以及全氟醚类的非质子溶剂。

[0009] 另外,JP 2002/319405(丰田汽车公司(TOYOTA MOTOR CORPORATION))10/31/2002披露了用于锂离子二次电池的正电极,所述正电极是从其中正电活性材料和硅烷偶联剂溶解在有机溶剂中的组合物可获得的。该组合物进一步可包括粘合剂和导电材料。

[0010] 适合于在电化学装置如二次电池中使用的电解质典型地包括液体电解质和固体电解质,特别是聚合物电解质。

[0011] 为了使电解质适合于在二次电池中使用,它们应该展示高的离子电导率、对于电极的高的化学和电化学稳定性以及在宽的温度范围内的高的热稳定性。

[0012] 适合于在锂离子二次电池中使用的液体电解质典型地包括溶解于有机溶剂中的锂盐。

[0013] 例如,WO 2011/121078(苏威苏莱克斯公司(Solvay Solexis S.p.A.))10/6/2011披露了用于电化学装置的、基于通过一种方法可获得的基于氟聚合物的杂化的有机/无机复合材料的隔膜,该方法包括使具有羟基的官能氟聚合物与Si、Ti或Zr的可水解化合物反应并且然后水解和/或缩聚由此提供的化合物。

[0014] 然而,当在液体电解质的闪点以上加热它时,由于过热可出现关键的安全问题。具体地,通过由阴极材料释放的氧与作为燃料的有机液体电解质的化学反应在高温下可发生热失控。

[0015] 为了解决在锂离子二次电池中的安全问题,已经研究了凝胶聚合物电解质,其有利地结合了液体电解质和固体聚合物电解质两者的特点,因此被赋予了高的离子导电率和高的热稳定性。

[0016] 因此,本领域中还存在对有利地使能够制造展示出色容量值的电化学装置的电极和电解质两者的需求。

[0017] 发明概述

[0018] 现在已经出乎意料地发现,通过使用本发明的氟聚合物组合物有可能制造适合于在二次电池中使用的复合电极,所述复合电极展示了对金属集电体的高的粘附性和在电活性材料之内高的内聚力,同时实现在由此提供的电化学装置中的高的离子导电率。

[0019] 在第一实例中,本发明涉及一种形成电极用组合物[组合物(C1)],该组合物包含:

[0020] -至少一种部分氟化的氟聚合物[聚合物(F)],该部分氟化的氟聚合物包含衍生自至少一种氟化单体[单体(F)]以及任选地至少一种氢化单体[单体(H)]的重复单元,

[0021] -至少一种电活性化合物[化合物(EA)],

[0022] -包含至少一种金属盐的电解质介质[介质(EL)],

[0023] -至少一种有机溶剂[溶剂(S)],以及

[0024] -任选地,至少一种导电剂[化合物(C)]。

[0025] 在第二实例中,本发明涉及本发明的形成电极用组合物[组合物(C1)]在用于制造适合于在电化学装置中使用的复合电极[电极(CE)]的方法中的用途。

[0026] 适合的电化学装置的非限制性实例包括二次电池。

[0027] 出于本发明的目的,术语“二次电池”旨在表示可再充电电池。

[0028] 本发明的二次电池优选地是碱金属或碱土金属二次电池。

[0029] 本发明的二次电池更优选地是锂离子二次电池。

[0030] 因此,本发明还涉及一种用于制造复合电极[电极(CE)]的方法,所述方法包括:

[0031] (i) 提供一种电极[电极(E)],该电极包括:

[0032] -金属基底,以及

[0033] -直接粘附到所述金属基底的一个表面上的至少一个层[层(L1)],该层由一种组合物制成,该组合物包含至少一种部分氟化的氟聚合物[聚合物(F)]、至少一种电活性化合物[化合物(EA)]以及任选地至少一种导电剂[化合物(C)];

[0034] (ii) 提供一种形成电极用组合物[组合物(C1)];

[0035] (iii) 将在步骤(ii)中提供的该组合物(C1)施加到在步骤(i)中提供的该电极(E)的表面上,由此提供表面涂覆的电极;并且

[0036] (iv) 干燥在步骤(iii)中提供的该表面涂覆的电极。

- [0037] 该电极[电极(E)]是典型地通过以下步骤可获得的：
- [0038] (j) 提供金属基底；
- [0039] (jj) 将一种形成电极用组合物[组合物(C2)]施加在步骤(j)中提供的该金属基底的一个表面上，该形成电极用组合物包含：
- [0040] -至少一种部分氟化的氟聚合物[聚合物(F)]，
- [0041] -至少一种电活性化合物[化合物(EA)]，
- [0042] -至少一种有机溶剂[溶剂(S)]，以及
- [0043] -任选地，至少一种导电剂[化合物(C)]
- [0044] 由此提供表面涂覆的电极；并且
- [0045] (jjj) 干燥在步骤(jj)中提供的该表面涂覆的电极。
- [0046] 组合物(C2)优选地不含介质(EL)。
- [0047] 该金属基底典型地用作金属集电体。
- [0048] 该金属基底通常是由金属(如铜、铝、铁、不锈钢、镍、钛或银)制成的箔片、筛网或网格。
- [0049] 在第三实例中，本发明涉及通过本发明的方法可获得的复合电极[电极(CE)]。
- [0050] 本发明的复合电极[电极(CE)]典型地包括：
- [0051] -金属基底，
- [0052] -直接粘附到所述金属基底的一个表面上的至少一个层[层(L1)]，该层由一种组合物制成，该组合物包含至少一种部分氟化的氟聚合物[聚合物(F)]、至少一种电活性化合物[化合物(EA)]以及任选地至少一种导电剂[化合物(C)]，以及
- [0053] -直接粘附到所述层(L1)的至少一个层[层(L2)]，该层由一种组合物制成，该组合物包含至少一种部分氟化的氟聚合物[聚合物(F)]、至少一种电活性化合物[化合物(EA)]、包含至少一种金属盐的电解质介质[介质(EL)]以及任选地至少一种导电剂[化合物(C)]。
- [0054] 本发明的电极(CE)的层(L1)优选地不含介质(EL)。
- [0055] 出于本发明的目的，术语“电活性化合物[化合物(EA)]”旨在表示在电化学装置的充电阶段和放电阶段过程中能够将碱金属或者碱土金属离子结合或插入至其结构中并且实质上自其释放碱金属或者碱土金属离子的化合物。化合物(EA)优选地能够结合或插入并且释放锂离子。
- [0056] 电极(CE)的层(L1)和层(L2)两者的化合物(EA)的性质取决于由此提供的电极(CE)是正复合电极[电极(CEp)]或负复合电极[电极(CEn)]中的哪一个。
- [0057] 在形成锂离子二次电池的正电极的情况下，该化合物(EA)可能包括具有式 LiMQ_2 的复合金属硫族化物，其中M是至少一种选自如Co、Ni、Fe、Mn、Cr和V的过渡金属的金属并且Q是硫族元素，如O或S。在这些之中，优选使用具有式 LiMO_2 的基于锂的复合金属氧化物，其中M与以上定义的相同。它们的优选的实例可以包括： LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{x}\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)以及尖晶石结构的 LiMn_2O_4 。
- [0058] 作为替代方案，仍然在形成用于锂离子二次电池的正电极的情况下，化合物(EA)可以包括具有式 $\text{M}_1\text{M}_2(\text{JO}_4)_f\text{E}_{1-f}$ 的、基于锂化的或部分锂化的过渡金属氧阴离子的电活性材料，其中 M_1 是锂，它可以部分地被另一种碱金属取代，该另一种碱金属代表小于20%的 M_1 金属； M_2 是在+2的氧化水平下的过渡金属，选自Fe、Mn、Ni或其混合物，它可以部分地被一种或

多种另外的金属取代,该另外的金属处在+1与+5之间的氧化水平并且代表小于35%的M₂金属,包括0;J0₄是任何氧阴离子,其中J或者是P、S、V、Si、Nb、Mo或者是它们的组合;E是氟阴离子、氢氧阴离子或氯阴离子;f是J0₄氧阴离子的摩尔分数,总体上包括在0.75与1之间。

[0059] 如以上定义的M₁M₂(J0₄)_fE_{1-f}电活性材料优选地是基于磷酸盐的并且可以具有有序的或改变的橄榄石结构。

[0060] 更优选地,化合物(EA)具有式Li_{3-x}M'_yM''_{2-y}(J0₄)₃,其中0≤x≤3,0≤y≤2;M'和M''是相同或不同的金属,它们中至少一个是过渡金属;J0₄优选地是P0₄,它可以部分地用另一种氧阴离子取代,其中J或者是S、V、Si、Nb、Mo,或者是它们的组合。仍然更优选地,化合物(EA)是具有式Li(Fe_xMn_{1-x})P0₄的基于磷酸盐的电活性材料,其中0≤x≤1,其中x优选地是1(即,具有式LiFeP0₄的磷酸铁锂)。

[0061] 在形成用于锂离子二次电池的负电极的情况下,化合物(EA)可优选地包括:

[0062] -能够嵌入锂的石墨碳,其典型地存在的形式为如承载锂的粉末、薄片、纤维、或者球体(例如,中间相碳微珠);

[0063] -锂金属;

[0064] -锂合金组合物,值得注意地包括在US 6203944(3M创新有限公司(3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.))3/20/2001和/或在WO 00/03444(明尼苏达矿业及制造有限公司(MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.))1/20/2000中所描述的那些;

[0065] -锂钛酸盐,总体上用式Li₄Ti₅O₁₂来表示;这些化合物总体上被认为是“零应变”嵌入材料,该材料在吸收了可移动的离子(即,Li⁺)时具有低水平的物理膨胀;

[0066] -锂-硅合金,通常被称为具有高的Li/Si比的硅化锂,特别是具有式Li_{4.4}Si的硅化锂;

[0067] -锂-锗合金,包括具有式Li_{4.4}Ge的结晶相。

[0068] 出于本发明的目的,术语“部分氟化的氟聚合物[聚合物(F)]”旨在表示包含含有至少一个氢原子的重复单元的聚合物,这些重复单元衍生自或者至少一种氟化单体[单体(F)]或者任选地至少一种氢化单体[单体(H)]。

[0069] 通过术语“氟化单体[单体(F)]”,它在此旨在表示包含至少一个氟原子的烯键式不饱和的单体。

[0070] 通过术语“氢化单体[单体(H)]”,它在此旨在表示包含至少一个氢原子并且不含氟原子的烯键式不饱和的单体。

[0071] 术语“至少一种氟化单体”应理解为是指聚合物(F)可以包含衍生自一种或多于一种氟化单体的重复单元。在本文的其余部分,表述“氟化单体”出于本发明的目的应理解为是复数和单数形式均可,即它们表示一种或多于一种如以上定义的氟化单体二者。

[0072] 术语“至少一种氢化单体”应理解为是指聚合物(F)可以包含衍生自一种或多于一种氢化单体的重复单元。在本文的其余部分,表述“氢化单体”出于本发明的目的应理解为是复数和单数形式均可,即它们表示一种或多于一种如以上定义的氢化单体二者。

[0073] 聚合物(F)典型地是通过至少一种氟化单体[单体(F)]与任选地至少一种氢化单体[单体(H)]的聚合反应可获得的。

[0074] 合适的单体(F)的非限制性实例值得注意地包括以下各项:

[0075] -C₂-C₈全氟烯烃类,例如四氟乙烯以及六氟丙烯;

- [0076] -C₂-C₈氢化的氟烯烃类,例如偏二氟乙烯、氟乙烯、1,2-二氟乙烯和三氟乙烯;
- [0077] -具有式CH₂=CH-R_{f0}的全氟烷基乙烯类,其中R_{f0}是C₁-C₆全氟烷基;
- [0078] -氯代-和/或溴代-和/或碘代-C₂-C₆氟烯烃类,如三氟氯乙烯;
- [0079] -具有式CF₂=CFOR_{f1}的(全)氟烷基乙烯基醚类,其中R_{f1}是C₁-C₆氟代-或全氟烷基,例如CF₃、C₂F₅、C₃F₇;
- [0080] -CF₂=CFOX₀(全)氟-氧烷基乙烯基醚类,其中X₀是C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂氧烷基或具有一个或多个醚基团的C₁-C₁₂(全)氟氧烷基,如全氟-2-丙氧基-丙基;
- [0081] -具有式CF₂=CFOCF₂OR_{f2}的(全)氟烷基乙烯基醚类,其中R_{f2}是C₁-C₆氟代-或全氟烷基,例如CF₃、C₂F₅、C₃F₇,或具有一个或多个醚基团的C₁-C₆(全)氟氧烷基,如-C₂F₅-O-CF₃;
- [0082] -具有式CF₂=CFOY₀的官能的(全)氟代-氧烷基乙烯基醚类,其中Y₀是C₁-C₁₂烷基或(全)氟烷基、C₁-C₁₂氧烷基或具有一个或多个醚基团的C₁-C₁₂(全)氟氧烷基,并且Y₀包括羧酸或磺酸基团(以其酸、酰基卤或盐的形式);
- [0083] -氟间二氧杂环戊烯类,优选全氟间二氧杂环戊烯。
- [0084] 如果单体(F)包含至少一个氢原子,则将其指定为含氢的氟化单体[单体(FH)]。
- [0085] 单体(F)可以进一步包含一个或多个其他卤素原子(Cl、Br、I)。
- [0086] 如果单体(F)不含氢原子,则将其指定为全(卤)氟化的单体[单体(FX)]。
- [0087] 如果单体(F)是含氢的氟化单体[单体(FH)],例如像偏二氟乙烯、三氟乙烯、氟乙烯,则聚合物(F)或者是包含衍生自至少一种单体(FH)以及任选地至少一种不同于所述单体(FH)的单体(F)的重复单元的聚合物或者它可以是包含衍生自至少一种单体(FH)、任选地至少一种不同于所述单体(FH)的单体(F)以及任选地至少一种单体(H)的重复单元的聚合物。
- [0088] 如果单体(F)是全(卤)氟化的单体[单体(FX)],例如像四氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯、全氟烷基乙基基醚类,则聚合物(F)是包含衍生自至少一种单体(FX)、至少一种单体(H)以及任选地至少一种不同于所述单体(FX)的单体(F)的重复单元的聚合物。
- [0089] 该聚合物(F)可以是无定形的或半晶质的。
- [0090] 术语“无定形的”在此旨在表示具有,如根据ASTM D-3418-08测量的小于5J/g、优选小于3J/g、更优选小于2J/g的熔解热的聚合物(F)。
- [0091] 术语“半晶质的”在此旨在表示具有,如根据ASTM D3418-08测量的从10J/g至90J/g、优选地从30J/g至60J/g、更优选地从35J/g至55J/g的熔解热的聚合物(F)。
- [0092] 该聚合物(F)优选地是半晶质的。
- [0093] 聚合物(F)优选地是选自以下各项组成的组:
- [0094] -聚合物(F-1),该聚合物包含衍生自偏二氟乙烯(VDF)以及任选地至少一种不同于VDF的单体(F)的重复单元,以及
- [0095] -聚合物(F-2),该聚合物包含衍生自以下各项的重复单元:至少一种选自四氟乙烯(TFE)和三氟氯乙烯(CTFE)的单体(FX),至少一种选自乙烯、丙烯和异丁烯的单体(H),以及任选地,至少一种不同于所述单体(FX)、基于TFE和/或CTFE和所述单体(H)的总量典型地处于按摩尔计从0.01%至30%的量的单体(F)。
- [0096] 该聚合物(F-1)优选地包含:
- [0097] (a)按摩尔计至少60%、优选地按摩尔计至少75%、更优选地按摩尔计至少85%的

偏二氟乙烯(VDF)；以及

[0098] (b) 任选地，按摩尔计从0.1%至15%、优选地按摩尔计从0.1%至12%、更优选地按摩尔计从0.1%至10%的至少一种单体(F)，该单体选自氟乙烯(VF₁)、三氟氯乙烯(CTFE)、六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)、三氟乙烯(TrFE)、全氟甲基乙烯基醚(PMVE)。

[0099] 在如以上定义的聚合物(F-2)中，一种或多种单体(FX)/一种或多种单体(H)的摩尔比典型地是从30:70至70:30。在如以上定义的聚合物(F-2)中，单体(H)优选地是乙烯，任选地与其他单体(H)结合。

[0100] 其中单体(FX)主要是三氟氯乙烯(CTFE)的聚合物(F-2)在下文中将被指定为ECTFE共聚物；其中单体(FX)主要是四氟乙烯(TFE)的聚合物(F-2)在下文中将被指定为ETFE共聚物。

[0101] 聚合物(F-2)优选地包含：

[0102] (a') 按摩尔计从35%至65%、优选地按摩尔计从45%至55%、更优选地按摩尔计从48%至52%的至少一种单体(FX)，该单体选自由三氟氯乙烯(CTFE)和四氟乙烯(TFE)组成的组，以及

[0103] (b') 按摩尔计从35%至65%，优选按摩尔计从45%至55%，更优选按摩尔计从48%至52%的乙烯(E)。

[0104] 在聚合物(F-2)之中，ECTFE聚合物是优选的。

[0105] 聚合物(F)甚至更优选地选自如以上定义的聚合物(F-1)。

[0106] 聚合物(F)典型地是通过乳液聚合或悬浮聚合可获得的。

[0107] 介质(EL)典型地是包含至少一种金属盐的液体介质。

[0108] 出于本发明的目的，术语“液体介质”旨在表示在大气压下在20℃下呈液态的包含一种或多种物质的介质。

[0109] 介质(EL)典型地不含一种或多种溶剂(S)。

[0110] 介质(EL)的液体介质的选择不受特别限制，其条件是它适合于溶解该金属盐。

[0111] 该金属盐典型地选自下组，该组由以下各项组成：MeI, Me(PF₆)_n, Me(BF₄)_n, Me(CLO₄)_n, Me(二(草酸)硼酸盐)_n(“Me(BOB)”)，MeCF₃SO₃, Me[N(CF₃SO₂)₂]_n, Me[N(C₂F₅SO₂)₂]_n, Me[N(CF₃SO₂)_(R_FSO₂)]_n，其中R_F是C₂F₅、C₄F₉、CF₃OCF₂CF₂, Me(AsF₆)_n, Me[C(CF₃SO₂)₃]_n、Me₂S_n，其中Me是金属，优选过渡金属、碱金属或碱土金属，更优选地Me是Li、Na、K、Cs，并且n是所述金属的化合价，典型地n是1或2。

[0112] 该金属盐优选地选自下组，该组由以下各项组成：LiI、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、二(草酸)硼酸锂(“LiBOB”)、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、M[N(CF₃SO₂)_(R_FSO₂)]_n(其中R_F是C₂F₅、C₄F₉、CF₃OCF₂CF₂)、LiAsF₆、LiC(CF₃SO₂)₃、Li₂S_n以及其组合。

[0113] 介质(EL)在组合物(C1)中的量基于所述介质(EL)和聚合物(F)的总重量典型地是按重量计至少40%、优选地按重量计至少50%、更优选地按重量计至少60%。

[0114] 使用包含基于所述介质(EL)和聚合物(F)的总重量按重量计至少50%的介质(EL)的组合物(C1)已经获得了非常良好的结果。

[0115] 该金属盐在介质(EL)中的浓度有利地是至少0.01M、优选至少0.025M、更优选至少0.05M。

[0116] 该金属盐在介质(EL)中的浓度有利地是最多1M、优选最多0.75M、更优选最多

0.5M。

[0117] 根据本发明的第一实施例，介质(EL)包含至少一种金属盐和至少一种有机碳酸酯。

[0118] 适合的有机碳酸酯的非限制性实例值得注意地包括：碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的混合物、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸亚乙酯、氟代碳酸亚丙酯以及其混合物。

[0119] 根据本发明的第二实施例，介质(EL)包含至少一种金属盐、至少一种离子液体和任选地至少一种有机碳酸酯。

[0120] 出于本发明的目的，术语“离子液体”旨在表示通过带正电的阳离子与带负电的阴离子结合形成的在大气压力下在低于100°C的温度下呈液态的化合物。

[0121] 该离子液体典型地包含：

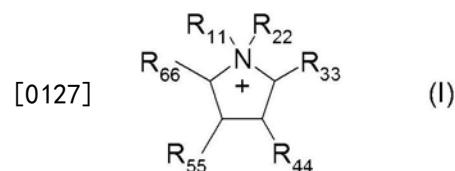
[0122] -带正电的阳离子，该阳离子选自下组，该组由以下各项组成：咪唑鎓离子、吡啶鎓离子、吡咯烷鎓离子和哌啶鎓离子，任选地包含一个或多个C₁-C₃₀烷基，以及

[0123] -带负电的阴离子，该阴离子选自下组，该组由以下各项组成：卤阴离子、全氟化的阴离子和硼酸根。

[0124] C₁-C₃₀烷基的非限制性实例值得注意地包括：甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、2,2-二甲基-丙基、己基、2,3-二甲基-2-丁基、庚基、2,2-二甲基-3-戊基、2-甲基-2-己基、辛基、4-甲基-3-庚基、壬基、癸基、十一烷基以及十二烷基。

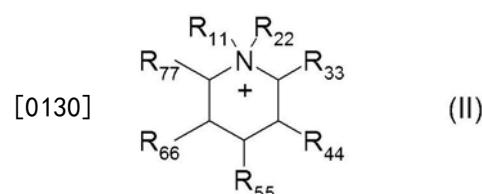
[0125] 该离子液体的带正电的阳离子优选地选自下组，该组由以下各项组成：

[0126] -具有式(I)的吡咯烷鎓阳离子：



[0128] 其中R₁₁和R₂₂，彼此相同或不同，独立地代表C₁-C₈烷基并且R₃₃、R₄₄、R₅₅和R₆₆，彼此相同或不同，独立地代表氢原子或C₁-C₃₀烷基、优选C₁-C₁₈烷基、更优选C₁-C₈烷基，以及

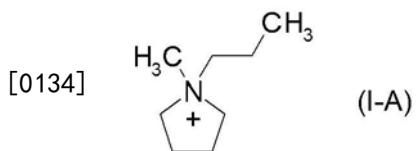
[0129] -具有式(II)的哌啶鎓阳离子：



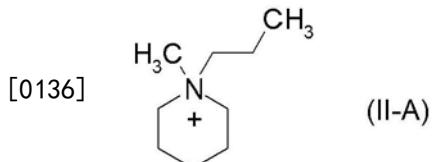
[0131] 其中R₁₁和R₂₂，彼此相同或不同，独立地代表C₁-C₈烷基并且R₃₃、R₄₄、R₅₅、R₆₆和R₇₇，彼此相同或不同，独立地代表氢原子或C₁-C₃₀烷基、优选C₁-C₁₈烷基、更优选C₁-C₈烷基。

[0132] 该离子液体的带正电的阳离子更优选地选自下组，该组由以下各项组成：

[0133] -具有式(I-A)的吡咯烷鎓阳离子：



[0135] - 具有式 (II-A) 的哌啶鎓阳离子：



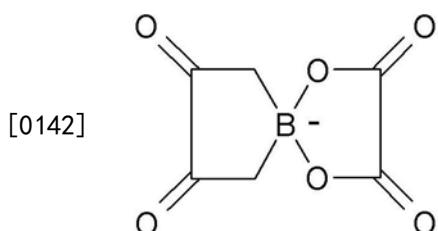
[0137] 该离子液体的带负电的阴离子优选地选自下组，该组由以下各项组成：

[0138] - 具有式 $(SO_2CF_3)_2N^-$ 的双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺根,

[0139] - 具有式 PF_c 的六氟磷酸根,

[0140] - 具有式 BF_4^- 的四氟硼酸根, 以及

[0141] - 具有下式的草酰硼酸根 (oxaloborate) :



[0143] 该离子液体甚至更优选地包含如以上定义的具有式(I-A)的吡咯烷鎓阳离子和选自由具有式(SO_2CF_3)₂ N^- 的双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺根、具有式 PF_6^- 的六氟磷酸根以及具有式 BF_4^- 的四氟硼酸根组成的组的全氟化的阴离子。

[0144] 溶剂(S)的选择不受特别限制,其条件是它适合于溶解聚合物(F)。

[0145] 溶剂(S)典型地选自下组,该组由以下各项组成:

[0146] -脂肪族,脂环族或芳香族醚氧化物类,更具体地,二乙醚,二丙醚,二异丙醚,二丁醚,甲基叔丁基醚(methyltertiobutylether),二戊醚,二异戊醚,乙二醇二甲醚,乙二醇二乙醚,乙二醇二丁醚,苯醚,二氯六环以及四氢呋喃,

[0147] -乙二醇醚类,例如乙二醇单甲醚,乙二醇单乙醚,乙二醇单丙醚,乙二醇单异丙醚,乙二醇单丁醚,乙二醇单苯醚,乙二醇单苄醚,二乙二醇单甲醚,二乙二醇单乙醚以及二乙二醇单正丁醚,

[0148] -乙二醇醚酯类,例如乙二醇甲醚乙酸酯,乙二醇单乙醚乙酸酯以及乙二醇单丁醚乙酸酯,

[0149] -醇类,例如甲醇,乙醇以及二丙酮醇,

[0150] -酮类,例如丙酮,甲基乙基酮,甲基异丁基酮,二异丁基酮,环己酮以及异佛尔酮,

[0151] - 直链的或环状的酯类,例如乙酸异丙酯,乙酸正丁酯,乙酰乙酸甲酯,邻苯二甲酸二甲酯以及 γ -丁内酯,

[0152] -直链的或环状的酰胺类,例如N,N-二乙基乙酰胺,N,N-二甲基乙酰胺,二甲基甲酰胺和N-甲基-2-吡咯烷酮;以及

[0153] -二甲基亚砜。

[0154] 出于本发明的目的,术语“导电剂[化合物(C)]”旨在表示能够给电极赋予电子导率的化合物。

[0155] 化合物(C)典型地选自由含碳材料组成的组,如炭黑、碳纳米管、石墨粉、石墨纤维、以及金属粉末或纤维(如镍和铝的粉末或纤维)。

[0156] 组合物(C2)优选地包含:

[0157] -至少一种官能的部分氟化的氟聚合物[聚合物(FF)],

[0158] -至少一种电活性化合物[化合物(EA)],

[0159] -至少一种有机溶剂[溶剂(S)],以及

[0160] -任选地,至少一种导电剂[化合物(C)]。

[0161] 出于本发明的目的,术语“官能的部分氟化的氟聚合物[聚合物(FF)]”旨在表示进一步包含含有至少一个官能端基的氢化单体[单体(HF)]的聚合物(F)。

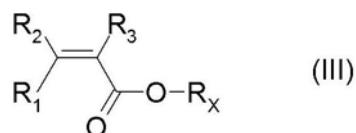
[0162] 聚合物(FF)包含优选按摩尔计至少0.01%、更优选按摩尔计至少0.05%、甚至更优选按摩尔计至少0.1%的衍生自至少一种单体(HF)的重复单元。

[0163] 聚合物(FF)包含优选按摩尔计最多20%、更优选按摩尔计最多15%、甚至更优选按摩尔计最多10%、最优选按摩尔计最多3%的衍生自至少一种单体(HF)的重复单元。

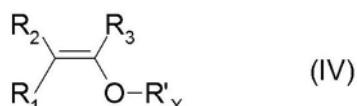
[0164] 聚合物(FF)中的单体(HF)重复单元的平均摩尔百分数的确定可以通过任何合适的方法来进行。值得注意的是可以提及非常适于例如丙烯酸含量的测定的酸碱滴定法、适于量化在侧链中包括脂肪氢原子的单体(HF)的NMR法、基于在聚合物(FF)制造过程中的总进料单体(HF)以及未反应的残余单体(HF)的重量平衡法。

[0165] 单体(HF)典型地包含至少一个选自羟基端基和羧酸端基的官能端基。

[0166] 单体(HF)优选地选自由具有式(III)的(甲基)丙烯酸单体和具有式(IV)的乙烯基醚单体组成的组:



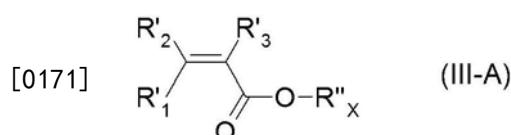
[0167]



[0168] 其中R₁、R₂和R₃,彼此相同或不同,各自独立地是氢原子或C₁-C₃烃基,R_X是氢原子或包含至少一个羟基的C₁-C₅烃基,并且R'_X是包含至少一个羟基的C₁-C₅烃基。

[0169] 单体(HF)更优选地具有如以上定义的式(III)。

[0170] 单体(HF)甚至更优选地具有式(III-A):



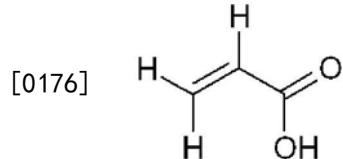
[0172] 其中R'₁、R'₂和R'₃是氢原子并且R''_X是氢原子或包含至少一个羟基的C₁-C₅烃基。

[0173] 单体(HF)的非限制性实例值得注意地包括丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸羟

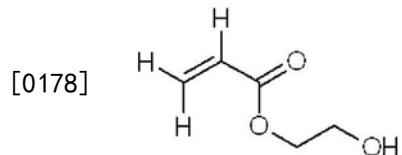
乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟乙基己基酯。

[0174] 单体(HF)甚至更优选地选自以下各项：

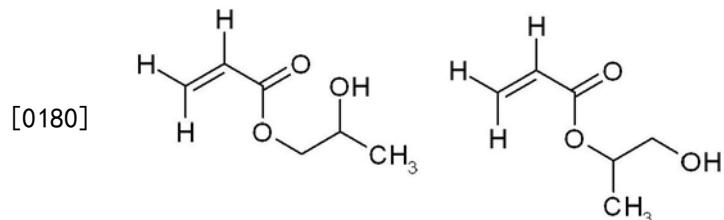
[0175] -具有下式的丙烯酸(AA)：



[0177] -具有下式的丙烯酸羟乙酯(HEA)：



[0179] -具有以下任一式的丙烯酸2-羟丙酯(HPA)：



[0181] -以及其混合物。

[0182] 组合物(C2)的聚合物(FF)优选地是一种聚合物(FF-1)，该聚合物(FF-1)包含衍生自偏二氟乙烯(VDF)、至少一种包含至少一个选自羟基端基和羧酸端基的官能端基的单体(HF)、以及任选地至少一种不同于VDF的单体(F)的重复单元。

[0183] 聚合物(FF-1)优选地包含：

[0184] (aa) 按摩尔计至少60%、优选按摩尔计至少75%、更优选按摩尔计至少85%的偏二氟乙烯(VDF)，

[0185] (bb) 任选地，按摩尔计从0.1%至15%、优选地按摩尔计从0.1%至12%、更优选地按摩尔计从0.1%至10%的至少一种单体(F)，该单体选自氟乙烯(VF₁)、三氟氯乙烯(CTFE)、六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)、三氟乙烯(TrFE)、全氟甲基乙烯基醚(PMVE)，以及

[0186] (cc) 按摩尔计从0.01%至20%、优选地按摩尔计从0.05%至18%、更优选地按摩尔计从0.1%至10%的至少一种具有如以上定义的具有式(III)的单体(HF)。

[0187] 该复合电极[电极(CE)]优选地包括：

[0188] -金属基底，

[0189] -直接粘附到所述金属基底的一个表面上的至少一个层[层(L1)]，该层由一种组合物制成，该组合物包含至少一种官能的部分氟化的氟聚合物[聚合物(FF)]、至少一种电活性化合物[化合物(EA)]以及任选地至少一种导电剂[化合物(C)]，以及

[0190] -直接粘附到所述层(L1)的至少一个层[层(L2)]，该层由一种组合物制成，该组合物包含至少一种部分氟化的氟聚合物[聚合物(F)]、至少一种电活性化合物[化合物(EA)]、包含至少一种金属盐的电解质介质[介质(EL)]以及任选地至少一种导电剂[化合物(C)]。

[0191] 根据本发明的实施例，该组合物(C1)包含：

[0192] -至少一种官能的部分氟化的聚合物[聚合物(FF-2)]，该官能的部分氟化的聚合物包含衍生自至少一种氟化单体[单体(F)]以及至少一种包含至少一个羟基端基的氢化单体[单体(H_{OH})]的重复单元，

[0193] -至少一种具有式(V)的金属化合物[化合物(M)]：

[0194] $X_{4-m}AY_m$ (V)

[0195] 其中m是从1到4的整数，并且根据某些实施例，是从1到3的整数，A是选自由Si、Ti和Zr组成的组的金属，Y是可水解的基团并且X是烃基，任选包含一个或多个官能团，

[0196] -至少一种电活性化合物[化合物(EA)]，

[0197] -包含至少一种金属盐的电解质介质[介质(EL)]，

[0198] -至少一种有机溶剂[溶剂(S)]，以及

[0199] -任选地，至少一种导电剂[化合物(C)]。

[0200] 单体(H_{OH})典型地选自由如以上定义的具有式(III)的(甲基)丙烯酸单体以及如以上定义的具有式(IV)的乙烯基醚单体组成的组，在式(III)中 R_x 是包含至少一个羟基的 C_1-C_5 烃部分。

[0201] 单体(H_{OH})优选地具有如以上定义的式(III)，其中 R_x 是包含至少一个羟基的 C_1-C_5 烃部分。

[0202] 单体(H_{OH})更优选地具有如以上定义的式(III-A)，其中 R''_x 是包含至少一个羟基的 C_1-C_5 烃部分。

[0203] 单体(H_{OH})的非限制性实例值得注意地包括(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟乙基己基酯。

[0204] 聚合物(FF-2)包含优选按摩尔计至少0.01%、更优选按摩尔计至少0.05%、甚至更优选按摩尔计至少0.1%的衍生自至少一种单体(H_{OH})的重复单元。

[0205] 聚合物(FF-2)包含优选按摩尔计最多20%、更优选按摩尔计最多15%、甚至更优选按摩尔计最多10%、最优选按摩尔计最多3%的衍生自至少一种单体(H_{OH})的重复单元。

[0206] 聚合物(FF-2)优选地包括衍生自偏二氟乙烯(VDF)、至少一种单体(H_{OH})、以及任选地至少一种不同于VDF的单体(F)的重复单元。

[0207] 聚合物(FF-2)更优选地包含：

[0208] (aa')按摩尔计至少60%、优选按摩尔计至少75%、更优选按摩尔计至少85%的偏二氟乙烯(VDF)，

[0209] (bb')任选地，按摩尔计从0.1%至15%、优选地按摩尔计从0.1%至12%、更优选地按摩尔计从0.1%至10%的至少一种单体(F)，该单体选自氟乙烯(VF₁)、三氟氯乙烯(CTFE)、六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)、三氟乙烯(TrFE)、全氟甲基乙烯基醚(PMVE)，以及

[0210] (cc')按摩尔计从0.01%至20%、优选地按摩尔计从0.05%至18%、更优选地按摩尔计从0.1%至10%的至少一种具有如以上定义的具有式(III)的单体(H_{OH})，其中 R_x 是包含至少一个羟基的 C_1-C_5 烃部分。

[0211] 如果如以上定义的具有式(V)的化合物(M)包含至少一个官能团，则其将被指定为官能化合物(M)；如果基团X和Y均不含官能团，则如以上定义的具有式(V)的化合物(M)将被指定为非官能化合物(M)。

[0212] 非官能化合物(M)典型地具有式(V-A)：

[0213] $X_{4-m_1}^1 AY_{m_1}$ (V-A)

[0214] 其中m1是从1到4的整数,A是选自由Si、Ti和Zr组成的组的金属,Y是可水解的基团并且X¹是烃基。

[0215] 官能化合物(M)典型地具有式(V-B):

[0216] $X_{4-m_2}^2 AY_{m_2}$ (V-B)

[0217] 其中m2是从1到3的整数,A是选自由Si、Ti和Zr组成的组的金属,Y是可水解的基团并且X²是包含一个或多个官能团的烃基。

[0218] 一种或多种官能化合物(M)和一种或多种非官能化合物(M)的混合物可以在本发明的方法中使用。

[0219] 化合物(M)的可水解基团Y的选择不受特别限制,其条件是它使得能够在适当条件下形成-O-A≡键。该可水解基团Y典型地选自下组,该组由以下各项组成:卤素原子(优选地是氯原子)、氢羧基、酰氧基和羟基。

[0220] 化合物(M)优选地具有式(VI):

[0221] $R_{4-m}^A A (OR^B)_{m}$, (VI)

[0222] 其中m'是从1到4的整数,并且根据某些实施例,是从1到3的整数,A是选自由Si、Ti和Zr组成的组的金属,R^A和R^B彼此相同或不同并且在每次出现时独立地选自C₁-C₁₈烃基,任选地包含一个或多个官能团。

[0223] 官能团的非限制性实例,值得注意地包括异氰酸酯基团、环氧基团、羧酸基团(以其酸、酯、酰胺、酸酐、盐或卤化物形式)、磺酸基团(以其酸、酯、盐或卤化物形式)、羟基、磷酸基团(以其酸、酯、盐或卤化物形式)、硫醇基、氨基、季铵基团、烯键式不饱和基团(如乙烯基)、氰基、脲基、有机硅烷基、芳香族基团。

[0224] 如果化合物(M)是非官能化合物(M),它优选地具有式(VI-A):

[0225] $R_{4-m_1}^{A'} A (OR^{B'})_{m_1}$, (VI-A)

[0226] 其中m1'是从1到4的整数,A是选自由Si、Ti和Zr组成的组的金属,R^{A'}和R^{B'}彼此相同或不同并且在每次出现时独立地选自C₁-C₁₈烃基。

[0227] 适合的非官能化合物(M)的非限制性实例值得注意地包括三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷(TEOS)、四甲基钛酸盐、四乙基钛酸盐、四-正-丙基钛酸盐、四异丙基钛酸盐、四-正-丁基钛酸盐、四-异丁基钛酸盐、四-叔-丁基钛酸盐、四-正-戊基钛酸盐、四-正-己基钛酸盐、四异辛基钛酸盐、四-正-月桂基钛酸盐、四乙基锆酸盐、四-正-丙基锆酸盐、四异丙基锆酸盐、四-正-丁基锆酸盐、四-仲丁基锆酸盐、四-叔-丁基锆酸盐、四-正-戊基锆酸盐、四-叔-戊基锆酸盐、四-叔-己基锆酸盐、四-正-庚基锆酸盐、四-正-辛基锆酸盐、四-正-硬脂基锆酸盐。

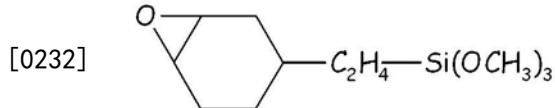
[0228] 如果化合物(M)是官能化合物(M),它优选地具有式(VI-B):

[0229] $R_{4-m_2}^{A''} A (OR^{B''})_{m_2}$, (VI-B)

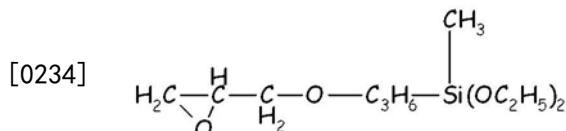
[0230] 其中m2'是从1到3的整数,A是选自由Si、Ti和Zr组成的组的金属,R^{A''}彼此相同或不同并且在每次出现时是包含一个或多个官能团的C₁-C₁₂烃基,并且R^{B''}彼此相同或不同并且在每次出现时是C₁-C₅直链或支链烷基,优选地R^{B''}是甲基或乙基。

[0231] 适合的官能化合物(M)的非限制性实例值得注意地包括三甲氧基甲硅烷基异氰酸甲酯、三乙氧基甲硅烷基异氰酸甲酯、三甲氧基甲硅烷基异氰酸乙酯、三乙氧基甲硅烷基异

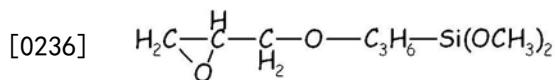
氰酸乙酯、三甲氧基甲硅烷基异氰酸丙酯、三乙氧基甲硅烷基异氰酸丙酯、三甲氧基甲硅烷基异氰酸丁酯、三乙氧基甲硅烷基异氰酸丁酯、三甲氧基甲硅烷基异氰酸戊酯、三乙氧基甲硅烷基异氰酸戊酯、三甲氧基甲硅烷基异氰酸己酯和三乙氧基甲硅烷基异氰酸己酯、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、具有式 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ 的乙烯基三甲氧基乙氧基硅烷、具有以下式的2-(3,4-环氧环己基乙基三甲氧基硅烷)：



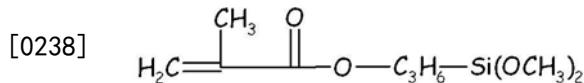
[0233] 具有以下式的缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷：



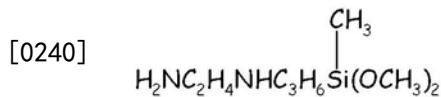
[0235] 具有以下式的缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷：



[0237] 具有以下式的甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷：



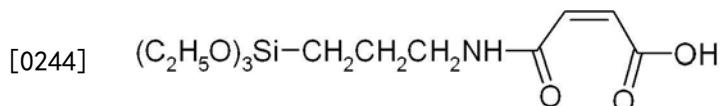
[0239] 具有以下式的氨基乙基氨基丙基甲基二甲氧基硅烷：



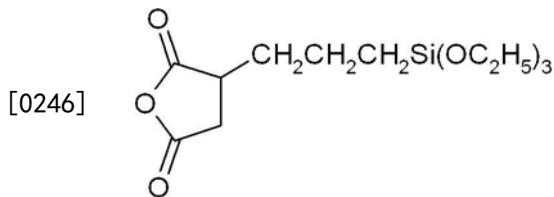
[0241] 具有以下式的氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷：



[0243] 3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氯异丁基三乙氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-巯丙基三乙氧基硅烷、3-巯丙基三甲氧基硅烷、正-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、(3-丙烯酰氧基丙基)二甲基甲氧基硅烷、(3-丙烯酰氧基丙基)甲基二氯硅烷、(3-丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、3-(正-烯丙基氨基)丙基三甲氧基硅烷、2-(4-氯磺酰基苯基)乙基三甲氧基硅烷、2-(4-氯磺酰基苯基)乙基三氯硅烷、羧乙基硅烷三醇及其钠盐、具有以下式的三乙氧基甲硅烷基丙基马来酰胺酸：



[0245] 具有式 $\text{HOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OH})_3$ 的3-(三羟基甲硅烷基)-1-丙烷-磺酸、N-(三甲氧基甲硅烷基丙基)亚乙基-二胺三乙酸以及它的钠盐、具有以下式的3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基琥珀酸酐：



[0247] 具有式 $H_3C-C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3$ 的乙酰氨基丙基三甲氧基硅烷、具有式 $Ti(L)_x(OR)_y$ 的烷醇胺钛酸盐，其中L是胺取代的烷氧基，例如 $OCH_2CH_2NH_2$ ，R是烷基，并且x和y为使得 $x+y=4$ 的整数。

[0248] 根据本发明的这个实施例的变体，组合物(C1)包含：

[0249] -至少一种官能的部分氟化的聚合物[聚合物(FF-2)]，该官能的部分氟化的聚合物包含衍生自至少一种氟化单体[单体(F)]以及至少一种包含至少一个羟基端基的单体(HF)[单体(H_{OH})]的重复单元，

[0250] -至少一种具有式(V-A)的非官能化合物(M)：

[0251] $X_{4-m_1}^1AY_{m_1}$ (V-A)

[0252] 其中m₁是从1到4的整数，A是选自由Si、Ti和Zr组成的组的金属，Y是可水解的基团并且X¹是烃基，

[0253] -至少一种具有式(V-B)的官能化合物(M)：

[0254] $X_{4-m_2}^2AY_{m_2}$ (V-B)

[0255] 其中m₂是从1到3的整数，A是选自由Si、Ti和Zr组成的组的金属，Y是可水解的基团并且X²是包含一个或多个官能团的烃基，

[0256] -至少一种电活性化合物[化合物(EA)]，

[0257] -包含至少一种金属盐的电解质介质[介质(EL)]，

[0258] -至少一种有机溶剂[溶剂(S)]，以及

[0259] -任选地，至少一种导电剂[化合物(C)]。

[0260] 组合物(C1)的官能化合物(M)优选地具有如以上定义的式(V-B)，其中X²是包含一个或多个异氰酸酯基团的烃基。

[0261] 聚合物(FF-2)与一种或多种化合物(M)典型地在至少一种有机溶剂[溶剂(S)]存在下反应，由此提供一种包含至少一种接枝的氟聚合物[聚合物(FG)]的组合物，该接枝的氟聚合物包含：

[0262] -氟化的主链，该主链包含衍生自至少一种氟化单体[单体(F)]以及至少一种氢化单体[单体(H)]的重复单元，

[0263] -至少一个侧链，该侧链包含具有式 $-O-AY_{m_1-1}X_{4-m_1}^1(M1-G)$ 的端基，其中m₁是从1到4的整数，A是选自由Si、Ti和Zr组成的组的金属，Y是可水解的基团并且X¹是烃基，以及

[0264] -任选地，至少一个侧链，该侧链包含具有式 $-O-Z-AY_{m_2}X_{3-m_2}^2(M2-G)$ 的端基，其中m₂是从1到3的整数，A是选自由Si、Ti和Zr组成的组的金属，Y是可水解的基团，X²是包含一个或多个官能团的烃基，并且Z是包含一个或多个官能团的烃基。

[0265] 聚合物(FF-2)、至少一种如以上定义的具有式(V-A)的非官能化合物(M)以及至少一种如以上定义的具有式(V-B)的官能化合物(M)(其中X²是包含一个或多个异氰酸酯基团的烃基)典型地在至少一种有机溶剂[溶剂(S)]存在下反应，由此提供一种包含至少一种接

枝的氟聚合物[聚合物(FG)]的组合物,该接枝的氟聚合物包含:

[0266] -氟化的主链,该主链包含衍生自至少一种氟化单体[单体(F)]以及至少一种氢化单体[单体(H)]的重复单元,

[0267] -至少一个侧链,该侧链包含具有式 $-O-AY_{m1-1}X^1_{4-m1}(M1-G)$ 的端基,其中m1是从1到4的整数,A是选自由Si、Ti和Zr组成的组的金属,Y是可水解的基团并且 X^1 是烃基,以及

[0268] -至少一个侧链,该侧链包含具有式 $-O-C(O)-NH-Z'-AY_{m2}X^2_{3-m2}(M2'-G)$ 的端基,其中m2是从1到3的整数,A是选自由Si、Ti和Zr组成的组的金属,Y是可水解的基团, X^2 是包含一个或多个官能团的烃基,并且 Z' 是任选地包含一个或多个官能团的烃基。

[0269] 聚合物(FG)典型地经受水解和/或缩合,由此提供一种包含至少一种氟聚合物杂化的有机/无机复合材料[聚合物(FH)]的组合物。

[0270] 氟聚合物杂化的有机/无机复合材料[聚合物(FH)]典型地包含以下各项,优选地由以下各项组成:由通过聚合物(FG)可获得的链组成的氟聚合物域和由通过一种或多种化合物(M)可获得的残余物组成的无机域。

[0271] 通常在室温下或者在低于100°C的温度下加热时进行该水解和/或缩合。将考虑溶剂(S)的沸点来选择温度。在20°C与90°C之间、优选地在20°C与50°C之间的温度将是优选的。

[0272] 应理解的是,该水解和/或缩合反应可以在本发明方法的步骤(iii)或(iv)中的任一项的过程中继续。

[0273] 如本领域技术人员将认识到,水解和/或缩合通常产生低分子量的副产物,这些副产物值得注意地可以是水或醇类,随化合物(M)的性质而改变。

[0274] 本发明的组合物(C1)有利地进一步包含至少一种缩合催化剂。

[0275] 该缩合催化剂优选地选自由有机锡化合物组成的组。

[0276] 该缩合催化剂典型地基于一种或多种化合物(M)的按摩尔计的总量以包括在按摩尔计0.1%与50%之间、优选按摩尔计在1%与25%之间、更优选按摩尔计在5%与15%之间的量添加到组合物(C1)中。

[0277] 在本发明的方法中适合作为缩合催化剂的有机锡化合物的非限制性实例值得注意地包括:二月桂酸二丁基锡、氧化二丁基锡、氧化三丁基锡、氧化二辛基锡、甲基硫醇锡、氯化三丁基锡和氟化三丁基锡。

[0278] 典型地还将酸催化剂添加到本发明的组合物(C1)中。

[0279] 该酸催化剂的选择是不受特别限制的。该酸催化剂典型地选自由有机酸和无机酸组成的组。

[0280] 该酸催化剂典型地基于该组合物的总重量以包括在按重量计0.5%与10%之间、优选按重量计在1%与5%之间的量添加到组合物(C1)中。

[0281] 该酸催化剂优选地选自由有机酸组成的组。

[0282] 使用甲酸已经获得了非常良好的结果。

[0283] 该复合电极[电极(CE)]优选地包括:

[0284] -金属基底,

[0285] -直接粘附到所述金属基底的一个表面上的至少一个层[层(L1)],该层由一种组合物制成,该组合物包含至少一种官能的部分氟化的氟聚合物[聚合物(FF)]、至少一种电

活性化合物[化合物(EA)]以及任选地至少一种导电剂[化合物(C)]，以及

[0286] -直接粘附到所述层(L1)上的至少一个层[层(L2)]，该层由一种组合物制成，该组合物包含至少一种氟聚合物杂化的有机/无机复合材料[聚合物(FH)]、至少一种电活性化合物[化合物(EA)]、包含至少一种金属盐的电解质介质[介质(EL)]以及任选地至少一种导电剂[化合物(C)]。

[0287] 典型地在包括在25°C与200°C之间的温度下干燥本发明的电极(CE)。

[0288] 可以或者在大气压下或者在真空下进行干燥。可替代地，干燥可以在经改变的气氛下，例如在惰性气体中，典型地值得注意地在去除水分(水蒸气含量小于0.001%v/v)下进行。

[0289] 干燥温度将选择为以便通过从本发明的电极(CE)中蒸发一种或多种溶剂(S)而进行有效去除。

[0290] 本发明的电极(CE)优选不含一种或多种溶剂(S)。

[0291] 本发明的电极(CE)的层(L1)典型地具有包括在2μm与100μm之间、优选地在2μm与50μm之间、更优选在5μm与20μm之间的厚度。

[0292] 本发明的电极(CE)的层(L2)典型地具有包括在10μm与500μm之间、优选地在50μm与250μm之间、更优选在70μm与150μm之间的厚度。

[0293] 在第四实例中，本发明涉及一种二次电池，该二次电池包括：

[0294] -正电极，

[0295] -负电极，以及

[0296] -在所述正电极与负电极之间的膜，

[0297] 其中该正电极和该负电极中的至少一个是本发明的复合电极[电极(CE)]。

[0298] 因此，本发明还涉及一种用于制造二次电池的方法，所述方法包括在正电极与负电极之间组装膜，其中该正电极和该负电极中的至少一个是本发明的复合电极[电极(CE)]。

[0299] 出于本发明的目的，术语“膜”旨在表示离散的、总体上薄的界面，该界面节制了与它接触的化学物种的渗透。此界面可以是均匀的，即，在结构上完全均一(致密膜)，或它可以是化学或物理上非均匀的，例如含有有限尺寸的空隙、孔或洞(多孔膜)。

[0300] 该膜典型地是由包含选自无机和有机材料的至少一种材料的组合物制成的。

[0301] 适合的有机材料的非限制性实例值得注意地包括聚合物，所述聚合物优选地选自由聚合物(F)(如聚合物(FF)和聚合物(FH))组成的组。

[0302] 该膜典型地是通过将一种组合物加工成膜并且然后干燥由此提供的膜可获得的，该组合物包含含有至少一种溶剂(S)的液体介质以及至少一种聚合物，该聚合物选自由聚合物(F)(如聚合物(FF)和聚合物(FH))组成的组。

[0303] 该膜优选地是进一步包含至少一种如以上定义的介质(EL)的聚合物电解质膜。

[0304] 该膜优选地包含一种组合物、更优选地由该组合物组成，该组合物包含至少一种聚合物(FH)和至少一种如以上定义的介质(EL)。

[0305] 根据本发明的第一实施例，该二次电池包括：

[0306] -正复合电极[电极(CEp)]

[0307] -负电极[电极(En)]以及

- [0308] -在所述电极(CE_p)与电极(CE_n)之间的膜。
- [0309] 根据本发明的第二实施例,该二次电池包括:
- [0310] -正复合电极[电极(CE_p)]
- [0311] -负复合电极[电极(CE_n)]以及
- [0312] -在所述电极(CE_p)与电极(CE_n)之间的膜。
- [0313] 已经发现本发明的二次电池成功地展现了出色的容量值。
- [0314] 还已经发现通过本发明的方法,有可能制造有利地避免将电解质注入由此提供的二次电池中的二次电池。
- [0315] 如果通过援引方式结合在本申请中的任何专利、专利申请、和公开物的披露内容与本申请的说明相冲突的程度到了可能使术语不清楚,则本说明应该优先。
- [0316] 现在将参考以下实例更详细地说明本发明,这些实例的目的仅仅是说明性的并且并不限制本发明的范围。
- [0317] 原料
- [0318] 聚合物(F-A):VDF-AA共聚物。
- [0319] 聚合物(F-B):VDF-HFP共聚物,具有约148.5-149°C的熔点以及在25°C下在DMF中的0.28-0.291/g的粘度。
- [0320] 聚合物(F-C):VDF-HEA(按摩尔计1%)-HFP(按摩尔计2.3%),具有15g/min的熔体流动指数(MFI)(2.16Kg,230°C)。
- [0321] TSPI:异氰酸3-(三乙氧基甲硅烷基)丙酯
- [0322] DBTDL:二月桂酸二丁基锡
- [0323] LiTFSI:双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂盐
- [0324] TEOS:Si(OC₂H₅)₄
- [0325] 石墨:75%SMG HE2(日立化学有限公司(Hitachi Chemical Co.,Ltd.))/25%TIMREX® SFG 6
- [0326] 电极的粘附性试验
- [0327] 在这些电极的层(L1)与层(L2)之间的层间粘附强度是根据以下程序测量的:将SCOTCH® 3M467M粘合剂的条带牢固地粘在不锈钢基板上并且将该条带的另一侧粘在该电极上。这个条带对该电极的粘附强度通过使用不锈钢辊在其上压制3次得到加强。在180°下测量标准层离并且以N/m测量该力。该拉拔速度是在室温下300mm/min。
- [0328] 用于制备复合电极的通用程序
- [0329] 用于制备第一层[层(L1)]的通用程序
- [0330] 在60°C下制备聚合物(F-A)在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的按重量计12%的溶液并且然后使其达到室温。
- [0331] 阳极:将石墨以重量比96/4(石墨/聚合物(F-A))添加到如此获得的溶液中。
- [0332] 阴极:将一种组合物以重量比95.5/4.5((CF+LFP)/聚合物(F-A))添加到如此获得的溶液中,该组合物包含以下各项的共混物:按重量计50%的C-NERGY® SUPER C65炭黑和按重量计50%的VGCF®碳纤维(CF)与LiFePO₄(LFP)。CF/LFP重量比是4/96。
- [0333] 流延程序

[0334] 将该溶液混合物使用流延机(tape casting machine)(刮刀)以恒定厚度铺展到金属集电体上。该厚度通过在该刀与该金属集电体之间的距离控制。或者用于阳极或者用于阴极的层(L1)的厚度是约15μm。

[0335] 在一夜内在60°C下通过干燥蒸发NMP并且获得了该电极。

[0336] 用于制备第二层[层(L2)]的通用程序

[0337] (I) 凝胶聚合物[层(L2-A)]

[0338] 在60°C下制备聚合物(F-B)在丙酮中的溶液并且然后使其达到室温。

[0339] 在下一步骤中,添加一种电解质介质,所述电解质介质由碳酸亚乙酯(EC)/碳酸亚丙酯(PC)(按体积计1/1)的混合物组成,在该电解质介质中溶解LiTFSI(1mol/L)并且最后添加碳酸亚乙烯酯(VC)(按重量计2%)。

[0340] 重量比[m_{电解质}/(m_{电解质}+m_{聚合物(F-B)})]是66%。

[0341] 阳极:将石墨以重量比85/15(石墨/聚合物(F-B))添加到如此获得的溶液中。

[0342] 阴极:将一种组合物以重量比85/15((CF+LFP)/聚合物(F-B))添加到如此获得的溶液中,该组合物包含以下各项的共混物:按重量计50%的**C-NERGY® SUPER C65炭黑**和按重量计50%的**VGCF®碳纤维(CF)**与LiFePO₄(LFP)。CF/LFP重量比是4/96。

[0343] (II) 凝胶杂化聚合物[层(L2-B)]

[0344] 在60°C下制备聚合物(F-C)在丙酮中的按重量计15%的溶液并且然后使其达到室温。然后,将DBTDL(按摩尔计10%的TSPI)混合至该溶液中并且在60°C下均化。然后在室温下添加TSPI(相对于聚合物(F-C)按摩尔计1.1%)。再一次,在60°C下均化该溶液并且使其达到室温。

[0345] 在下一步骤中,添加一种电解质介质,所述电解质介质由碳酸亚乙酯(EC)/碳酸亚丙酯(PC)(按体积计1/1)的混合物组成,在该电解质介质中溶解LiTFSI(1mol/L)并且最后添加碳酸亚乙烯酯(VC)(按重量计2%)。

[0346] 重量比[m_{电解质}/(m_{电解质}+m_{聚合物(F-C)})]是66%。

[0347] 在60°C下均化之后,添加甲酸。然后使该溶液达到室温,并且向其中添加TEOS。

[0348] TEOS的量由重量比(m_{SiO2}/m_{聚合物(F-C)})来计算,假设TEOS完全转化为SiO₂。这个比率是10%。

[0349] 甲酸的量由以下等式来计算:

[0350] n_{甲酸}/n_{TEOS}=7.8。

[0351] 阳极:将石墨以重量比85/15(石墨/聚合物(F-C))添加到如此获得的溶液中。

[0352] 阴极:将一种组合物以重量比85/15((CF+LFP)/聚合物(F-C))添加到如此获得的溶液中,该组合物包含以下各项的共混物:按重量计50%的**C-NERGY® SUPER C65炭黑**和按重量计50%的**VGCF®碳纤维(CF)**与LiFePO₄(LFP)。CF/LFP重量比是4/96。

[0353] 流延程序

[0354] 将该溶液混合物使用流延机(刮刀)以恒定厚度铺展到金属集电体上。该厚度通过在该刀与该金属集电体之间的距离控制。在干燥之后用于阳极的层(L2)的厚度是约120μm。在干燥之后用于阴极的层(L2)的厚度是约250μm。

[0355] 该分散体的粘度通过添加更多的丙酮(若有必要)来调整,用于适当地将层(L2)施

加到该电极的层 (L1) 上。

[0356] 该溶剂快速地从该溶液混合物中蒸发,并且获得了该凝胶电极。

[0357] 用于制备膜的通用程序

[0358] 溶液混合物的制备

[0359] 将聚合物 (F-C) (1.5g) 在60°C下溶解在8.5g丙酮中,由此提供一种包含按重量计15%的聚合物 (F-C) 的溶液。该溶液在室温下均化之后是均匀的并且透明的。然后添加DBTDL (0.015g)。在60°C下均化该溶液,并且然后使其达到室温。向其中添加TSPI (0.060g)。DBTDL的量相对于TSPI计算出是按摩尔计10%。TSPI本身相对于聚合物 (F-C) 计算出是按摩尔计1.1%。再一次,在60°C下均化该溶液,并且然后将其置于60°C下约90min,以便使TSPI的异氰酸酯官能团与聚合物 (F-C) 的羟基反应。然后使该溶液达到室温。

[0360] 在下一步骤中,添加一种电解质介质,所述电解质介质由碳酸亚乙酯 (EC) /碳酸亚丙酯 (PC) (按体积计1/1) 的混合物组成,在该电解质介质中溶解LiTFSI (1mol/L) 并且最后添加碳酸亚乙烯酯 (VC) (按重量计2%)。

[0361] 重量比 [$m_{\text{电解质}} / (m_{\text{电解质}} + m_{\text{聚合物(F-C)}})$] 是66%。

[0362] 在60°C下均化之后,添加甲酸。在60°C下均化该溶液,并且然后使其达到室温。向其中添加TEOS。

[0363] TEOS的量由重量比 ($m_{\text{SiO}_2} / m_{\text{聚合物(F-C)}}$) 来计算,假设TEOS完全转化为SiO₂。这个比率是10%。

[0364] 甲酸的量由以下等式来计算:

[0365] $n_{\text{甲酸}} / n_{\text{TEOS}} = 7.8$ 。

[0366] 溶液的流延:膜形成

[0367] 将该溶液混合物使用流延机(刮刀)以恒定厚度铺展到PET基底上。该厚度通过在该刀与该PET薄膜之间的距离控制。我们使用150μm的值。

[0368] 该溶剂快速地从该溶液混合物中蒸发,并且获得了该膜。在几小时之后,将该膜从该PET基底上分离。如此获得的膜具有20μm的恒定厚度。

[0369] 实例1-阳极

[0370] 该阳极由以下各项形成:

[0371] -金属集电体,

[0372] -如以上详述制备的层 (L1),以及

[0373] -如以上详述制备的层 (L2-B)。

[0374] 粘附强度:在该层 (L1) 与该层 (L2-B) 之间测量到了34N/m的力。

[0375] 该层 (L1) 很好地粘附到该金属集电体上。

[0376] 对比实例1-阳极

[0377] 该阳极由以下各项形成:

[0378] -金属集电体以及

[0379] -如以上详述制备的层 (L2-B)。

[0380] 粘附强度:在该层 (L2-B) 与该金属集电体之间测量到了0.49N/m的力。

[0381] 该层 (L2-B) 较差地粘附到该金属集电体上。

[0382] 实例2-阴极

- [0383] 该阴极由以下各项形成:
- [0384] -金属集电体,
- [0385] -如以上详述制备的层(L1),以及
- [0386] -如以上详述制备的层(L2-B)。
- [0387] 粘附强度:在该层(L1)与该层(L2-B)之间测量到了58N/m的力。
- [0388] 该层(L1)很好地粘附到该金属集电体上。
- [0389] 对比实例2-阴极
- [0390] 该阴极由以下各项形成:
- [0391] -金属集电体以及
- [0392] -如以上详述制备的层(L2-B)。
- [0393] 在该层(L2-B)与该金属集电体之间没有观察到层间粘附。
- [0394] 实例3-阳极
- [0395] 该阳极由以下各项形成:
- [0396] -金属集电体,
- [0397] -如以上详述制备的层(L1),以及
- [0398] -如以上详述制备的层(L2-A)。
- [0399] 粘附强度:在该层(L1)与该层(L2-A)之间测量到了150N/m的力。
- [0400] 该层(L1)很好地粘附到该金属集电体上。
- [0401] 对比实例3-阳极
- [0402] 该阳极由以下各项形成:
- [0403] -金属集电体以及
- [0404] -如以上详述制备的层(L2-A)。
- [0405] 在该层(L2-A)与该金属集电体之间没有观察到层间粘附。
- [0406] 实例4-锂离子电池的制造
- [0407] 钮扣电池是通过将如以上描述的膜放置在实例2的阴极(其中75%(代替66%)的重量比 $m_{\text{电解质}} / (m_{\text{电解质}} + m_{\text{聚合物(F-C)}})$ 、90/10(代替85/15)的(CF+LFP)/聚合物(F-C)重量比以及11/89(代替4/96)的CF/LFP重量比)与实例1的阳极之间制备的。
- [0408] 在不同的放电倍率下如此获得的钮扣电池的放电容量值在此处以下表1中列出。
- [0409] 表1

倍率		平均放电量	
		[mAh/g]	[%]
[0410]	0,05	放电 D/20	96.3
	0,1	放电 D/10	80.2
	0,2	放电 D/5	61.1
	0,5	放电 D/2	18.3
	1	放电 D	10.4
	2	放电 2D	0.02
	0,05	放电 D/20	81.5

[0411] 对比实例4

[0412] 钮扣电池是通过将如以上描述的膜放置在实例2的阴极的层(L1)与实例1的阳极的层(L1)之间制备的。

[0413] 由此提供的电池不工作。

[0414] 因此已经发现本发明的复合电极[电极(CE)]有利地使得能够提供展现高容量值的电化学装置。