(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119366020 A
(43)申请公布日 2025.01.24

(21)申请号 202380041815.1
(22)申请日 2023.05.23
(30)优先权数据
FR2204963 2022.05.24 FR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.11.20
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2023/050727 2023.05.23
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/227846 FR 2023.11.30
(71)申请人 阿科玛法国公司
地址 法国科隆布
(72)发明人 M·比雄 F·博姆 M·胡扎尔-伊
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 杨艳
(51)Int.Cl.
H01M 10/0525(2006.01)
H01M 10/056(2006.01)
H01M 50/42(2006.01)
H01M 50/426(2006.01)
H01M 50/431(2006.01)
H01M 50/446(2006.01)
H01M 50/449(2006.01)

权利要求书2页 说明书18页

(54)发明名称

包括含有PVDF的隔板以及高粘度或高极性电解质组合物的电化学器件

(57)摘要

本发明涉及电化学器件,所述电化学器件包括隔板和电解质组合物,其特征在于,所述隔板包括至少一个涂层,所述涂层包含含有偏氟乙烯单体单元和式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的单体单元的聚合物树脂,其中取代基R^1、R^2和R^3彼此独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-$NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$或-OR',其中R′选自H以及任选地被一个或多个-OH基团或者在其环链中含有至少一个氮原子的五或六元杂环取代的C_1-C_{18}烷基,并且所述电解质组合物包含溶剂和锂盐;所述电解质组合物具有在20℃和20s-1的剪切下所测量的大于2cP的粘度,或者所述溶剂具有在25℃下大于2德拜的偶极矩。

CN 119366020 A

1.电化学器件,所述电化学器件包括隔板和电解质组合物,其特征在于:

i)所述隔板包括至少一个涂层,所述涂层包含含有偏氟乙烯单体单元和式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的单体单元的聚合物树脂,其中取代基R^1、R^2和R^3彼此独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-$NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$或-OR',其中R'选自H以及任选地被一个或多个-OH基团或者在其环链中包含至少一个氮原子的五或六元杂环取代的C_1-C_{18}烷基,和

ii)所述电解质组合物包含溶剂和锂盐;所述电解质组合物具有在20℃和20s^{-1}的剪切下所测量的大于2cP的粘度,或者所述溶剂具有在25℃下大于2德拜的偶极矩。

2.根据前一权利要求中所述的电化学器件,其特征在于,所述电解质组合物具有在20℃和20s^{-1}的剪切下所测量的大于5cP,优选地大于10cP,特别是大于15cP的粘度。

3.根据权利要求1中所述的电化学器件,其特征在于,所述溶剂具有在25℃下大于2.5德拜,优选地大于3.0德拜,更优先地大于3.5德拜,特别是大于4.0德拜的偶极矩。

4.根据前述权利要求任一项中所述的电化学器件,其特征在于,所述聚合物树脂为包含偏氟乙烯单体单元和式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的单体单元的共聚物,或者所述聚合物树脂为包含偏氟乙烯单体单元的含氟聚合物与包含式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的单体单元的丙烯酸类聚合物的混合物,其中取代基R^1、R^2和R^3彼此独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-$NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$或-OR',其中R'选自H以及任选地被一个或多个-OH基团或者在其环链中含有至少一个氮原子的五或六元杂环取代的C_1-C_{18}烷基。

5.根据前述权利要求任一项中所述的电化学器件,其特征在于,所述聚合物树脂为包含偏氟乙烯单体单元的含氟聚合物与包含式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的单体单元的丙烯酸类聚合物的混合物,其中取代基R^1、R^2和R^3彼此独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-$NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$或-OR',其中R'选自H以及任选地被一个或多个-OH基团或者在其环链中含有至少一个氮原子的五或六元杂环取代的C_1-C_{18}烷基;并且所述含氟聚合物选自聚偏氟乙烯均聚物以及基于聚偏氟乙烯和至少一种与偏氟乙烯相容的共聚单体的共聚物。

6.根据前一权利要求中所述的电化学器件,其特征在于,所述共聚单体选自氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、三氟丙烯、四氟丙烯、六氟异丁烯、全氟丁基乙烯、五氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、溴三氟乙烯、氯氟乙烯、氯三氟乙烯、氯三氟丙烯和乙烯。

7.根据权利要求5和权利要求6中所述的电化学器件,其特征在于,所述含氟聚合物为聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物,所述聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物具有相对于所述共聚物的重量2重量%至25重量%、优选地4重量%至15重量%的重量百分比的六氟丙烯单体单元。

8.根据前述权利要求5至7任一项中所述的电化学器件,其特征在于,所述含氟聚合物包含带有以下官能团的至少一种的单体单元:羧酸、羧酸酐、羧酸酯、环氧基团、酰胺、羟基、羰基、巯基、硫化物、噁唑啉、酚、酯、醚、硅氧烷、磺酸、硫酸、磷酸、或膦酸。

9.根据前述权利要求5至8任一项中所述的电化学器件,其特征在于,所述丙烯酸类聚合物含有选自以下的单体:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正十二烷基酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、双丙酮丙烯酰胺、丙烯酸月桂酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸脲酯、及其组合。

10.根据前述权利要求任一项中所述的电化学器件,其特征在于,所述涂层包含选自以下的无机颗粒:$BaTiO_3$、$Pb(Zr,Ti)O_3$、$Pb_{1-x}La_xZr_yO_3$($0<x<1$,$0<y<1$)、$PBMg_3Nb_{2/3})_3$、

$PbTiO_3$、铪氧化物(HfO(HfO_2)、$SrTiO_3$、SnO_2、CeO_2、MgO、NiO、CaO、ZnO、Y_2O_3、勃姆石(y-AlO(OH))、Al_2O_3、TiO_2、SiC、ZrO_2、硼硅酸盐、$BaSO_4$、纳米粘土、或其混合物。

11.根据前述权利要求任一项中所述的器件,其特征在于,所述器件选自Li离子电池、电容器、双电层电容器、和用于燃料电池的膜电极组件(MEA);优选Li离子电池。

12.根据前述权利要求任一项中所述的器件,其特征在于,所述器件为Li离子二次电池,并且还包括阳极和阴极。

包括含有PVDF的隔板以及高粘度或高极性电解质组合物的电化学器件

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及在Li离子型可充电蓄电池中的电能存储的领域。更具体地,本发明涉及电化学器件,所述电化学器件包括特别适于高粘度或高极性电解质的隔板。

背景技术

[0002] 用于电化学器件的隔板的市场由使用干法或湿法工艺通过挤出和/或拉伸而生产的聚烯烃(例如,Celgard®或Hipore®)的使用主导。隔板必须同时具有小的厚度、足够的机械强度和耐温性、对它们所暴露的电压的良好的耐电化学性、对电解质的最佳亲和力,并且更一般地必须允许优异的离子传导性。在对聚烯烃的最有利的替代物中,已经提出了对于标准电解质展现出更好的亲和力的聚合物,以便降低体系的内阻,例如聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚(偏氟乙烯)(PVDF)和聚(偏氟二乙烯-共-六氟丙烯)(P(VDF-共-HFP))。另一种选项在于使涂层沉积在聚烯烃隔板的一个或两个面上。在电化学器件中使用的电解质的存在下,隔板必须具有良好的润湿性,以便允许所述器件的良好的效率。然而,基于聚烯烃例如聚丙烯或聚乙烯的隔板在高粘度电解质的存在下或在高极性电解质的存在下具有低的润湿性。电化学器件于是受到了为实现其初始性能而呈较长诱导期的不利影响(对单元电池(cell)的结构及其生产率的负面影响),然后更一般地在充电方面和放电方面均显示出较差的性能。

[0003] 聚(偏氟乙烯)(PVDF)及其衍生物因其电化学稳定性和其高的介电常数而展现出作为聚烯烃隔板涂层的优点,其促进离子的离解且因此促进传导性。P(VDF-共-HFP)共聚物(偏氟乙烯(VDF)和六氟丙烯(HFP)的共聚物)的结晶度低于PVDF的结晶度。由于该原因,这些P(VDF-共-HFP)共聚物的优点在于它们促进传导性。

[0004] 文献EP 2,528,141描述了用于二次电池的隔板,所述二次电池包括多孔基板、粘合剂层和极性电解质。已发现,隔板在该极性电解质的存在下的润湿性是不足的。

[0005] 因此,仍然需要开发用于隔板的新型涂层,该涂层易于实现,并且在干粘附性、湿态粘附性、离子传导性和热稳定性之间展现出良好的折中,同时对高粘度电解质或高极性电解质展现出良好的润湿性。

[0006] 因此,本发明的目的是克服现有技术的至少一个缺点,也就是说,提出用于隔板的聚合物涂层,其能够促进相对于高粘度电解质或高极性电解质的润湿性。

发明内容

[0007] 本发明提供电化学器件,所述电化学器件包括隔板和电解质组合物,其特征在于:

[0008] i)所述隔板包括至少一个涂层,所述涂层包含含有偏氟乙烯的单体单元和式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的单体单元的聚合物树脂,其中取代基R^1、R^2和R^3彼此独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-$NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$或-OR′,其中R′选自H以及任选地被一个或多个-OH基团或者在其环链中包含至少一个氮原子的五或六元杂环取代的C_1-C_{18}烷基,和

[0009] ii)所述电解质组合物包含溶剂和锂盐;所述电解质组合物具有在20℃和20s^{-1}的剪切下所测量的大于2cP的粘度,或者所述溶剂具有在25℃下大于2德拜的偶极矩。

[0010] 当使用的电解质组合物具有高的粘度或高的极性时,基于含氟-丙烯酸类聚合物树脂的特定涂层的使用使得可使用高效且有效的电化学器件。这些性能、特别是在润湿性方面受到高度追捧。的确,所观察到的良好的润湿性使得可减少实现粘性或高极性的电解质在隔板内且因此在锂离子电池内的均匀分布所需的时间。润湿性的改善也使得可增加电池充液率(filling rates)。当隔板基于聚烯烃或含氟聚合物而没有丙烯酸酯或丙烯酸类组分时,粘性或高极性电解质组合物的这种均匀分布观察不到或难以实现。

[0011] 根据一种优选的实施方式,所述电解质组合物具有在20℃和20s^{-1}的剪切下所测量的大于5cP,优选地大于10cP,特别是大于15cP的粘度。

[0012] 根据一种优选的实施方式,所述电解质组合物具有在20℃和20s^{-1}的剪切下所测量的小于1000cP的粘度。

[0013] 根据一种优选的实施方式,所述溶剂具有在25℃下大于2.5德拜,优选地大于3.0德拜,更优先地大于3.5德拜,特别是大于4.0德拜的偶极矩。

[0014] 根据一种优选的实施方式,所述聚合物树脂为包含偏氟乙烯的单体单元和式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的单体单元的共聚物,或者所述聚合物树脂为包含偏氟乙烯的单体单元的含氟聚合物与包含式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的单体单元的丙烯酸类聚合物的混合物,其中取代基R^1、R^2和R^3彼此独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-$NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$或-OR′,其中R′选自H以及任选地被一个或多个-OH基团或者在其环链中包含至少一个氮原子的五或六元杂环取代的C_1-C_{18}烷基。

[0015] 根据一种优选的实施方式,所述聚合物树脂为包含偏氟乙烯的单体单元的含氟聚合物与包含式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的单体单元的丙烯酸类聚合物的混合物,其中取代基R^1、R^2和R^3彼此独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-$NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$或-OR′,其中R′选自H以及任选地被一个或多个-OH基团或者在其环链中包含至少一个氮原子的五或六元杂环取代的C_1-C_{18}烷基;并且所述含氟聚合物选自聚偏氟乙烯均聚物以及基于聚偏氟乙烯和至少一种与偏氟乙烯相容的共聚单体的共聚物。

[0016] 根据一种优选的实施方式,所述共聚单体选自:氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、三氟丙烯、四氟丙烯、六氟异丁烯、全氟丁基乙烯、五氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、溴三氟乙烯、氯氟乙烯、氯三氟乙烯、氯三氟丙烯和乙烯。

[0017] 根据一种优选的实施方式,所述含氟聚合物为聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物,所述聚偏而氟乙烯-六氟丙烯共聚物具有相对于所述共聚物的重量2重量%至25重量%、优选地4重量%至15重量%的重量百分比的六氟丙烯单体单元。

[0018] 根据一种优选的实施方式,所述含氟聚合物包含带有以下官能团的至少一种的单体单元:羧酸、羧酸酐、羧酸酯、环氧基团、酰胺、羟基、羰基、巯基、硫化物、噁唑啉、酚(类,phenolic)、酯、醚、硅氧烷、磺酸、硫酸、磷酸、或膦酸。

[0019] 根据一种优选的实施方式,所述丙烯酸类聚合物含有选自以下的单体:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正十二烷酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、双丙酮丙烯酰胺、丙烯酸月桂酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲

酯、甲基丙烯酸脲酯、及其组合。

[0020] 在一种优选的实施方式中,所述涂层包含选自以下的无机颗粒:$BaTiO_3$、Pb(Zr,Ti)O_3、$Pb_{1-x}La_xZr_yO_3$(0＜X＜1,0＜y＜1)、$PBMg_3Nb_{2/3})_3$、$PbTiO_3$、铪氧化物(HfO(HfO_2))、$SrTiO_3$、SnO_2、CeO_2、MgO、NiO、CaO、ZnO、Y_2O_3、勃姆石(γ-AlO(OH))、Al_2O_3、TiO_2、SiC、ZrO_2、硼硅酸盐、$BaSO_4$、纳米粘土、或其混合物。

[0021] 在一种优选的实施方式中,所述器件选自Li离子电池、电容器、双电层电容器、和用于燃料电池的膜电极组件(MEA);优选Li离子电池。

[0022] 根据一种优选的实施方式,所述器件为Li离子二次电池,并且还包括阳极和阴极。

具体实施方式

[0023] 本发明涉及电化学器件。所述电化学器件包括特别是隔板和电解质组合物,其在下文更详细地描述。除了这两种部件之外,所述电化学器件还包括阳极和阴极。根据本发明的所述隔板放置在所述电化学器件的阳极和阴极之间。优选地,所述电化学器件选自Li离子电池、电容器、双电层电容器、和用于燃料电池的膜电极组件(MEA)。优选地,所述电化学器件为Li离子二次电池。

[0024] 隔板

[0025] 本发明涉及电化学器件,所述电化学器件包括包含至少一个涂层的隔板。所述涂层含有聚合物树脂,所述聚合物树脂包含偏氟乙烯的单体单元和式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的单体单元,其中取代基R^1、R^2和R^3彼此独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-$NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$或-OR′,其中R′选自H以及任选地被一个或多个-OH基团或者在其环链中含有至少一个氮原子的五或六元杂环取代的C_1-C_{18}烷基。因此,所述聚合物树脂包含含氟部分和丙烯酸类部分。所述树脂可呈含氟聚合物与丙烯酸类聚合物的混合物的形式,或呈氟代的单体单元与丙烯酸类单体单元的共聚物的形式。

[0026] 优选地,所述聚合物树脂以非交联形式存在于隔板涂层中。所述聚合物树脂可为线型的或支化的。

[0027] 根据多种实施方式,所述涂层包括以下特征,这些特征在适当的情况下进行组合。除非另外指明,否则所指示的含量以重量表示。对于所有指示的范围,除非另外指明,否则包括限值。

[0028] 根据一种优选的实施方式,所述聚合物树脂为包含偏氟乙烯的单体单元和式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的单体单元的共聚物。所述共聚物在下文有更详细地描述。

[0029] 根据另一种实施方式,所述聚合物树脂为包含偏氟乙烯的单体单元的含氟聚合物与包含式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的单体单元的丙烯酸类聚合物的混合物,其中取代基R^1、R^2和R^3彼此独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-$NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$或-OR′,其中R′选自H以及任选地被一个或多个-OH基团或者在其环链中包含至少一个氮原子的五或六元杂环取代的C_1-C_{18}烷基。含氟聚合物和丙烯酸类聚合物在下文更详细地描述。

[0030] i)含氟聚合物

[0031] 所述含氟聚合物基于偏二氟乙烯单体,并且一般通过缩写PVDF表示。

[0032] 根据一种实施方式,所述含氟聚合物为均聚的聚(偏氟乙烯)。

[0033] 根据另一种实施方式,所述含氟聚合物为偏二氟乙烯以及至少一种与偏二氟乙烯

相容的共聚单体的共聚物。与偏二氟乙烯相容的共聚单体可为卤代的(氟代的、氯代的、或溴代的)或非卤代的。适当的氟代的共聚单体的实例为:氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、三氟丙烯,且特别是3,3,3-三氟丙烯、四氟丙烯,且特别是2,3,3,3-四氟丙烯或1,3,3,3-四氟丙烯、六氟异丁烯、全氟丁基乙烯、五氟丙烯,且特别是1,1,3,3,3-五氟丙烯、或1,2,3,3,3-五氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚,且特别是通式Rf-O-CF＝CF_2的那些,Rf为烷基,优选地C_1至C_4烷基(优选的实例为全氟丙基乙烯基醚和全氟甲基乙烯基醚)。

[0034] 氟代的共聚单体可包含氯或溴原子。其可特别地选自溴三氟乙烯、氯氟乙烯、氯三氟乙烯和氯三氟丙烯。氯氟乙烯可表示1-氯-1-氟乙烯或1-氯-2-氟乙烯。1-氯-1-氟乙烯异构体是优选的。氯三氟丙烯优选地为1-氯-3,3,3-三氟丙烯或2-氯-3,3,3-三氟丙烯。

[0035] VDF共聚物还可包含非卤代的单体,例如乙烯、和/或丙烯酸类或甲基丙烯酸类共聚单体。

[0036] 所述含氟聚合物优选地含有至少50摩尔%的偏二氟乙烯。

[0037] 根据一种实施方式,所述含氟聚合物为偏氟乙烯(VDF)和六氟丙烯(HFP)的共聚物(P(VDF-HFP)),所述共聚物具有相对于所述共聚物的重量2重量%至30重量%,有利地2重量%至25重量%,优选地2重量%至20重量%,优选地4重量%至15重量%的重量百分比的六氟丙烯单体单元。

[0038] 根据一种实施方式,所述含氟聚合物为偏氟乙烯和四氟乙烯(TFE)的共聚物。

[0039] 根据一种实施方式,所述含氟聚合物为偏氟乙烯和氯三氟乙烯(CTFE)的共聚物。

[0040] 根据一种实施方式,所述含氟聚合物为VDF-TFE-HFP三元共聚物。根据一种实施方式,所述含氟聚合物为VDF-TrFE-TFE三元共聚物(TrFE为三氟乙烯)。在这些三元共聚物中,VDF的重量含量为至少10%,共聚单体以不同的比例存在。

[0041] 根据一种实施方式,所述含氟聚合物包含以下官能团的至少一种的单体单元:羧酸、羧酸酐、羧酸酯、环氧基团(例如缩水甘油基)、酰胺、羟基、羰基、巯基、硫化物、噁唑啉、酚、酯、醚、硅氧烷、磺酸、硫酸、磷酸、或膦酸。根据本领域的技术人员众所周知的技术,官能团通过化学反应引入,所述化学反应可为氟代的单体与带有所述官能团的至少一种和能够与所述氟代的单体共聚的乙烯基官能团的单体的接枝或共聚。

[0042] 根据一种实施方式,官能团带有羧酸官能团,所述羧酸官能团为选自丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯和(甲基)丙烯酸羟乙基己酯的(甲基)丙烯酸型的基团。

[0043] 根据一种实施方式,带有羧酸官能团的单元另外地包含选自氧、硫、氮和磷的杂原子。

[0044] 根据一种实施方式,经由在合成过程期间使用的转移剂引入官能团。所述转移剂为具有小于或等于20000g/mol的摩尔质量且带有选自以下基团的官能团的聚合物:羧酸、羧酸酐、羧酸酯、环氧基(例如缩水甘油基)、酰胺、羟基、羰基、巯基、硫化物、噁唑啉、酚、酯、醚、硅氧烷、磺酸、硫酸、磷酸、或膦酸。该类型的转移剂的实例为丙烯酸低聚物。

[0045] 所述含氟聚合物的官能团的含量为至少0.01摩尔%,优选地至少0.1摩尔%,并且至多15摩尔%,优选地至多10摩尔%。

[0046] 更特别地,带有官能团的转移剂在链端处引入到所述含氟聚合物中。因此,所述含氟聚合物可包含由所述转移剂构成的端基。特别地,所述转移剂为具有小于或等于20000g/

mol的摩尔质量且带有选自羧酸或羧酸酯的官能团的聚合物。

[0047] 所述含氟聚合物优选地具有高的分子量。如此处使用的,术语“高的分子量”应理解为意指具有根据ASTM D-3835方法在232℃和100秒$^{-1}$下所测量的大于100Pa.s,优选地大于500Pa.s,更优选地大于1000Pa.s的熔体粘度的含氟聚合物。

[0048] 根据一种实施方式,带有官能团的含氟聚合物可通过其官能团的自缩合或者通过与催化剂和/或交联剂反应而进行交联,所述催化剂和/或交联剂例如三聚氰胺树脂、环氧树脂等,以及已知的低分子量交联剂,例如二-或更高级的多异氰酸酯、聚氮丙啶、聚碳化二亚胺、聚噁唑啉、二醛(例如乙二醛)、乙酰乙酸酯、丙二酸酯、缩醛、硫醇和丙烯酸酯(其为二官能的和三官能的)、脂环族环氧分子、有机硅烷(例如环氧硅烷和氨基硅烷)、氨基甲酸酯、二胺和三胺、无机螯合剂(例如一些锌盐和锆盐)、钛、甘脲(glycourils)和其它氨基塑料(aminoplasts)。在一些情况下,源自其它聚合成分例如表面活性剂、引发剂、种子颗粒的官能团可参与交联反应。当两个或更多个官能团参与交联过程时,互补的反应性基团对为例如羟基-异氰酸酯(异氰酸根)、酸-环氧基、胺-环氧基、羟基-三聚氰胺、乙酰乙酸酯-酸。在聚合后不含有能够参与交联反应的官能团的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯单体应当优选地占单体的总混合物的70重量%或更大,并且更优选应当大于90重量%。根据一种实施方式,所述含氟聚合物包含选自异氰酸酯、二胺、已二酸、二酰肼、及其组合的交联剂。

[0049] 根据一些实施方式,PVDF均聚物和VDF共聚物由生物基VDF构成。术语“生物基”意指“衍生自生物质”。这使得可改善隔板的生态足迹。生物基VDF的特征可在于至少1原子%的可再生碳(换言之,源自生物材料或生物质的天然来源的碳)的含量,如根据标准NF EN 16640由^{14}C的含量所测定的。术语“可再生碳”指示碳为天然来源且源自生物材料(或生物质),如下文所指示的。根据一些实施方式,VDF的生物碳含量可大于5%,优选地大于10%,优选地大于25%,优选地大于或等于33%,优选地大于50%,优选地大于或等于66%,优选地大于75%,优选地大于90%,优选地大于95%,优选地大于98%,优选地大于99%,有利地等于100%。

[0050] 在本发明中使用的均聚类含氟聚合物和VDF共聚物可通过已知的聚合方法例如乳液聚合或悬浮聚合获得。

[0051] 根据一种实施方式,它们在不存在氟代的表面活性剂的情况下通过乳液聚合工艺制备。

[0052] PVDF的聚合导致这样的胶乳:其一般具有10重量%至60重量%,优选地10重量%至50重量%的固含量,并且具有小于1微米,优选地小于1000nm,优选地小于800nm,且更优选地小于600nm的重均粒度。颗粒的重均粒度一般为至少20nm,优选地至少50nm,并且有利地平均尺寸在100至400nm的范围内。聚合物颗粒可形成附聚物,其重均粒度为1至30微米且优选地2至20微米。在配制和施加到基板期间,附聚物可分解成离散的颗粒。

[0053] ii)丙烯酸类聚合物

[0054] 如上所述,所述丙烯酸类聚合物包含式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的单体单元,其中取代基R^1、R^2和R^3彼此独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-NHC$(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$或-OR′,其中R′选自H以及任选地被一个或多个-OH基团或者在其环链中包含至少一个氮原子的五或十元杂环取代的C_1-C_{18}烷基。所述杂环可为饱和的、或不饱和的、或芳族的。所述杂环可为单环的或双环的。所述杂环可为吡咯、吡咯烷、吡啶、哌啶、嘧啶、吡嗪、1,4-二氢吡啶、吲哚、羟吲哚、腺

红、喹啉、异喹啉、喹唑啉、咪唑啉、吡唑烷、2-吡咯烷酮、δ-内酰胺、琥珀酰亚胺、2-咪唑啉酮、或4-咪唑啉酮环。所述杂环可被一个或多个C_1-C_5烷基取代。如上所述,C_1-C_{18}烷基任选地被所述杂环取代。后者可经由氮原子或构成所述杂环的任何其它原子键合到链上。优选地,杂环为2-吡咯烷酮、δ-内酰胺、琥珀酰亚胺、2-咪唑啉酮、或4-咪唑啉酮。

[0055] 优选地,所述丙烯酸类聚合物基于式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的丙烯酸烷基酯单体,其中取代基R^1、R^2和R^3彼此独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-$NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$或-OR′,其中R′选自H以及任选地被一个或多个-OH基团或者在其环链中含有至少一个氮原子的五或十元杂环取代的C_1-C_{18}烷基。优选地,杂环如上所定义;特别地,杂环为2-吡咯烷酮、δ-内酰胺、琥珀酰亚胺、2-咪唑啉酮、或4-咪唑啉酮。

[0056] 根据一种实施方式,取代基R′选自H,甲基,乙基,丙基,正丁基,异丁基,叔丁基,正十二烷基,戊基,异戊基,己基,2-乙基己基,月桂基,正辛基,羟丁基,羟丙基,被脲基、羟乙基、羟丙基、羟丁基取代的乙基。

[0057] 特别地,所述丙烯酸类聚合物基于式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的丙烯酸烷基酯单体,其中取代基R^1和R^2为H;R^3为H或CH_3;R为-OR′,其中R′选自H、甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、羟丙基、羟丁基、2-吡咯烷酮、δ-内酰胺、琥珀酰亚胺、2-咪唑啉酮、或4-咪唑啉酮。

[0058] 因此,丙烯酸烷基酯可为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正十二烷基酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、双丙酮丙烯酰胺、丙烯酸月桂酯、丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸脲酯。在这些中,具有含1至8个碳原子的烷基的丙烯酸烷基酯是优选的,并且具有含1至5个碳原子的烷基的丙烯酸烷基酯是更优选的。这些化合物可单独使用,或者作为两种或更多种的混合物使用。

[0059] 此处的术语“丙烯酸酯”包含丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0060] 可与丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯共聚的任选的烯属不饱和化合物包含:

[0061] -(A)含有官能团的烯基化合物,以及

[0062] -(B)没有官能团的烯基化合物。

[0063] 含有官能团的烯基化合物(A)包含例如αα,β-不饱和羧酸,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、巴豆酸、衣康酸等;乙烯基酯化合物,例如乙酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯等;酰胺化合物,例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-烷基丙烯酰胺、N-烷基甲基丙烯酰胺、N,N-二烷基丙烯酰胺、N,N-二烷基甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺等;丙烯酸酯,例如丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸N-二烷基氨基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸正十二烷基酯、丙烯酸氟烷基酯等;甲基丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸二烷基氨基乙酯、甲基丙烯酸氟烷基酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯等;马来酸酐,以及烯基缩水甘油醚化合物,例如烯丙基缩水甘油醚等。在这些中,优选丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯和烯丙基缩水甘油醚。这些化合物可单独使用,或者作为两种或更多种的混合物使用。

[0064] 没有官能团的烯基化合物(B)包含例如共轭二烯,例如1,3-丁二烯、异戊二烯等;二乙烯基烃化合物,例如二乙烯基苯等;和烯基氰化物,例如丙烯腈、甲基丙烯腈等。在这些

中,1,3-丁二烯和丙烯腈是优选的。这些化合物可单独使用,或者作为两种或更多种的混合物使用。

[0065] 优选官能化的烯基化合物(A)以相对于单体混合物的重量小于50重量%的比例使用,并且没有官能团的烯基化合物(B)以相对于单体混合物的重量小于30重量%的比例使用。

[0066] 在本发明中使用的丙烯酸类聚合物可根据已知的聚合方法例如乳液聚合或悬浮聚合通过丙烯酸烷基酯单体的聚合获得。

[0067] iii)含氟聚合物与丙烯酸类聚合物的混合物

[0068] 所述聚合物树脂可通过各种工艺制备。

[0069] 根据第一实施方式,含氟聚合物和丙烯酸类聚合物彼此独立地通过已知的聚合方法例如乳液聚合或悬浮聚合获得。然后,在含水配制物的制备期间,或者在意图用于隔板的有机溶剂的存在下,将这两种聚合物以粉末或胶乳状态混合。

[0070] 替代地,根据另一种优选的实施方式,聚合物树脂使用所述含氟聚合物的胶乳作为种子通过丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯单体的乳液聚合合成,由此得到含氟-丙烯酸类聚合物组合物,其中含氟聚合物和丙烯酸类聚合物的至少一部分紧密地混合。

[0071] 所述含氟-丙烯酸类聚合物树脂为通过如下获得的含水分散体:5至100、优选地5-95重量份的单体混合物在含水介质中在100重量份的如上文定义的偏氟乙烯聚合物颗粒的存在下的乳液聚合,所述单体混合物具有至少一种选自丙烯酸烷基酯(其烷基具有1-18个碳原子)、和甲基丙烯酸烷基酯(其烷基具有1-18个碳原子)、以及能与丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯共聚的烯属不饱和化合物的单体。PVDF颗粒被用作丙烯酸类单体的聚合的种子。PVDF颗粒可以任何状态添加到聚合体系,只要它们以颗粒的形式分散在含水介质中。因为偏氟乙烯聚合物一般以含水分散体的形式产生,因此如那样生产的含水分散体用作种子颗粒是可行的。偏氟乙烯颗粒的直径优选地在0.04至2.9微米的范围内。在一种优选的实施方式中,聚合物颗粒的直径优选地为50nm至700nm。

[0072] 聚合的产物为一般在过滤掉聚合工艺的固体副产物后能够以该形式使用的胶乳。对于以胶乳的形式使用,可通过添加表面活性剂来使胶乳稳定,所述表面活性剂可与在聚合期间存在的表面活性剂相同或不同(在适当的情况下)。稍后添加的这种表面活性剂可例如为离子或非离子表面活性剂。

[0073] 就组成(例如,HFP共聚单体的含量)和/或分子量而言,用作种子的PVDF颗粒可具有均质或异质性质,或者在颗粒的核与表面之间具有梯度。

[0074] 在所述含氟-丙烯酸类聚合物树脂中,PVDF/丙烯酸类聚合物质量比从95/5至5/95,优选地从75/25至25/75,有利地从60/40至40/60变化。

[0075] 在所述含氟-丙烯酸类聚合物树脂中,颗粒的平均直径为0.05-3μμm,优选地0.05-1μm,更优先地0.1-1μm。在该实施方式中,所述含氟-丙烯酸类聚合物树脂的特征在于含氟聚合物链和丙烯酸类聚合物链在颗粒的至少一部分中的紧密混合。

[0076] iv)VDF/AA共聚物

[0077] 替代地,所述聚合物树脂可为包含偏氟乙烯单体单元和式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)OR$的单体单元(A)的共聚物,其中取代基R^1、R^2和R^3彼此独立地选自H和C_1-C_3烷基;R选自H以及任选地被至少一个-OH基团取代的C_1-C_5烷基。

[0078] 优选地,单体单元A为式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)OR$,其中取代基R^1、R^2和R^3彼此独立地选自H和CH_3;R选自H、羟丙基、和羟乙基、或其混合物。术语羟丙基对应于$-CH_2CH(OH)CH_3$。术语羟乙基对应于$-CH(CH_3)CH_2OH$。

[0079] 优选地,式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)OR$的单体单元A沿着主要由偏氟乙烯单体单元形成的聚合物链分布。在该实施方式中,所述聚合物树脂包含至少0.01摩尔%,有利地至少0.02摩尔%,优选地至少0.03摩尔%,特别地0.04摩尔%的单体单元A。

[0080] 优选地,所述聚合物树脂包含至多5摩尔%,有利地至多4摩尔%,优选地至多2摩尔%,特别地至多1摩尔%,更特别地至多0.75摩尔%的单体单元A。

[0081] 在该实施方式中,除了偏氟乙烯单体单元和单体单元A之外,所述聚合物树脂还可包含衍生自一种或多种氟代的共聚单体B的单体单元。所述共聚单体B优选地为包含至少一个氟原子的烯属不饱和共聚单体。共聚单体B的非限制性实例包括:C_2-C_8全氟烯烃例如四氟乙烯;式$CH_2=CHR^1$的全氟烷基乙烯,其中R^1为C_2-C_6全氟烷基;氯-或溴-或碘-C_2-C_6氟烯烃,例如氯三氟乙烯;式$CF_2=CFOR^2$的全氟烷基乙烯基醚,其中R^2为C_1-C_6全氟烷基、C_1-C_{12}烷氧基、C_1-C_{12}全氟烷氧基;式$CF_2=CFOCF_2OR^3$的全氟烷基乙烯基醚,其中R^4为C_1-C_6全氟烷基或C_1-C_6全氟烷氧基;式$CF_2=CFOR^4$的全氟氧基烷基乙烯基醚,其中R^4为C_1-C_{12}烷基、C_1-C_{12}全氟烷基、C_1-C_{12}全氟醚,并且R^4带有羧酸或磺酸基团或其盐。

[0082] v)无机颗粒和任选的添加剂

[0083] 除了描述的所述聚合物树脂之外,用于根据本发明的隔板的涂层还可含有用于在涂层中形成微孔(在无机颗粒之间的空隙)的无机颗粒。无机颗粒的添加也可有助于耐热性或者改善润湿性。根据一种实施方式,所述涂层包含相对于所述涂层的重量50重量%至99重量%的无机颗粒。这些无机颗粒必须为电化学稳定的(在使用的电压范围内不经受氧化和/或还原)。此外,粉状无机材料优选地具有高的离子传导性。低密度材料优选于高密度材料,因为所生产的电池的重量可减轻。介电常数优选地等于或大于5。根据一种实施方式,所述无机颗粒选自:$BaTiO_3$、$Pb(Zr,Ti)O_3$、$Pb_{1-x}La_xZr_yv_3$($0<X<1$,$0<y<1$)、$PBMg_3Nb_{2/3})_3$、$PbTiO_3$、铪氧化物($HfO(HfO_2)$)、$SrTiO_3$、SnO_2、CeO_2、MgO、NiO、CaO、ZnO、$Y2O_3$、勃姆石(γ-AlO(OH))、Al_2O_3、TiO_2、SiC、ZrO_2、硼硅酸盐、$BaSO_4$、纳米粘土、及其混合物。在这种情况下,聚合物的固体对无机颗粒的比率为0.5至40重量份的所述聚合物树脂的固体/60至99.5重量份的无机颗粒。有利地,聚合物的固体对无机颗粒的比率为0.5至35/65至99.5重量份的无机颗粒。优选地,聚合物的固体对无机颗粒的比率为0.5至30/70至99.5重量份的无机颗粒。

[0084] 用于本发明的隔板的涂层可任选地包含基于所述聚合物0至15重量%,且优选地0.1至10重量%的添加剂,所述添加剂选自增稠剂、pH调节剂、防沉剂、表面活性剂、发泡剂、填料、消泡剂、以及短效(fugitive)或非短效粘合促进剂。

[0085] 根据本发明的所述隔板包括任选地置于多孔载体的一面或两面上的如上所述的涂层。在这种情况下,涂层用于在至少一个面上以单层或多层的形式涂布隔板的载体。对涂布有本发明涂层的载体的选择没有特别限制,只要它为具有孔的多孔基板。所述载体可包括单层或多个不同的层。当其包括多个层时,如本发明中描述的涂层置于载体的外表面上,也就是说,置于将首先与电解质组合物接触的面上。有利地,根据本发明的涂层向载体的施加经由含水途径或经由溶剂途径进行。所述多孔基板可采取膜状物或纤维织物的形式。当所述多孔基板为纤维性的时,其可为形成多孔幅材的非织造网,例如通过直接纺丝或熔喷

(纺粘型或熔喷型)或静电纺丝而获得的幅材。本发明中用作载体的多孔基板的实例包括但不限于:聚烯烃、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚(苯醚)、聚(苯硫醚)、聚萘二甲酸乙二醇酯、或其混合物。然而,可使用其它耐热的工程塑料,而没有特别限制。由天然或合成材料制成的非织造材料也可用作隔板的基板。多孔基板一般具有1至50μm的厚度,并且典型地为通过挤出和拉伸(湿法或干法)或浇铸非织造物而获得的膜。多孔基板优选地具有5%至95%的孔隙率。孔的平均尺寸(直径)优选地为0.001至50μm,更优选地0.01至10 μm。

[0086] 根据一种替代的实施方式,所述隔板不包含多孔载体。在这种情况下,所述隔板由根据本发明的包含所述聚合物树脂的涂层组成;所述涂层直接沉积在所述电化学器件的阴极或阳极上。不存在多孔载体使得可限制电化学器件的生产成本和电化学器件的尺寸。在这种情况下,所述涂层替代了多孔载体。在该实施方式中,所述聚合物树脂优选地具有5至95%的孔隙率。所述聚合物树脂的孔的平均尺寸优选地为0.001至50μm,更优选地0.01至10μm。

[0087] 根据另一种替代的实施方式,所述隔板不包含多孔载体,并且所述隔板呈凝胶形式。所述隔板如本申请中描述的。所述隔板通过常见技术例如溶剂浇铸或挤出而形成凝胶。

[0088] 用于本发明的隔板的涂层展现出对于隔板涂层应用的性质的优异折中:良好的干粘附性和湿态粘附性,对电解质溶剂的良好的耐受性(特征在于良好的保持的完整性和适度的溶胀性),以及良好的Gurley渗透性。如以下实施例所说明的,当电解质组合物具有高的粘度或高的极性时,用于本发明的隔板的涂层也使得可改善隔板的润湿性。

[0089] 电解质组合物

[0090] 根据本发明,所述电化学器件包含电解质组合物。所述电解质组合物浸透(浸渍,impregnate)隔板以允许锂离子浸透在器件内。如上所述,所述电解质组合物包含溶剂和锂盐。所述溶剂可为以下提及的溶剂之一或其混合物。根据第一实施方式,在所述电解质组合物中使用的所述溶剂具有高的极性。术语“极性“是指在所述电解质组合物中使用的溶剂在25℃下的偶极矩。在另一种实施方式中,所述电解质组合物具有高的粘度。粘度在20℃和20s^{-1}的剪切下用Brookfield Metek DV2T粘度计进行测量。

[0091] 优选地,所述电解质组合物具有根据上述方法所测量的大于2.0cP的粘度。

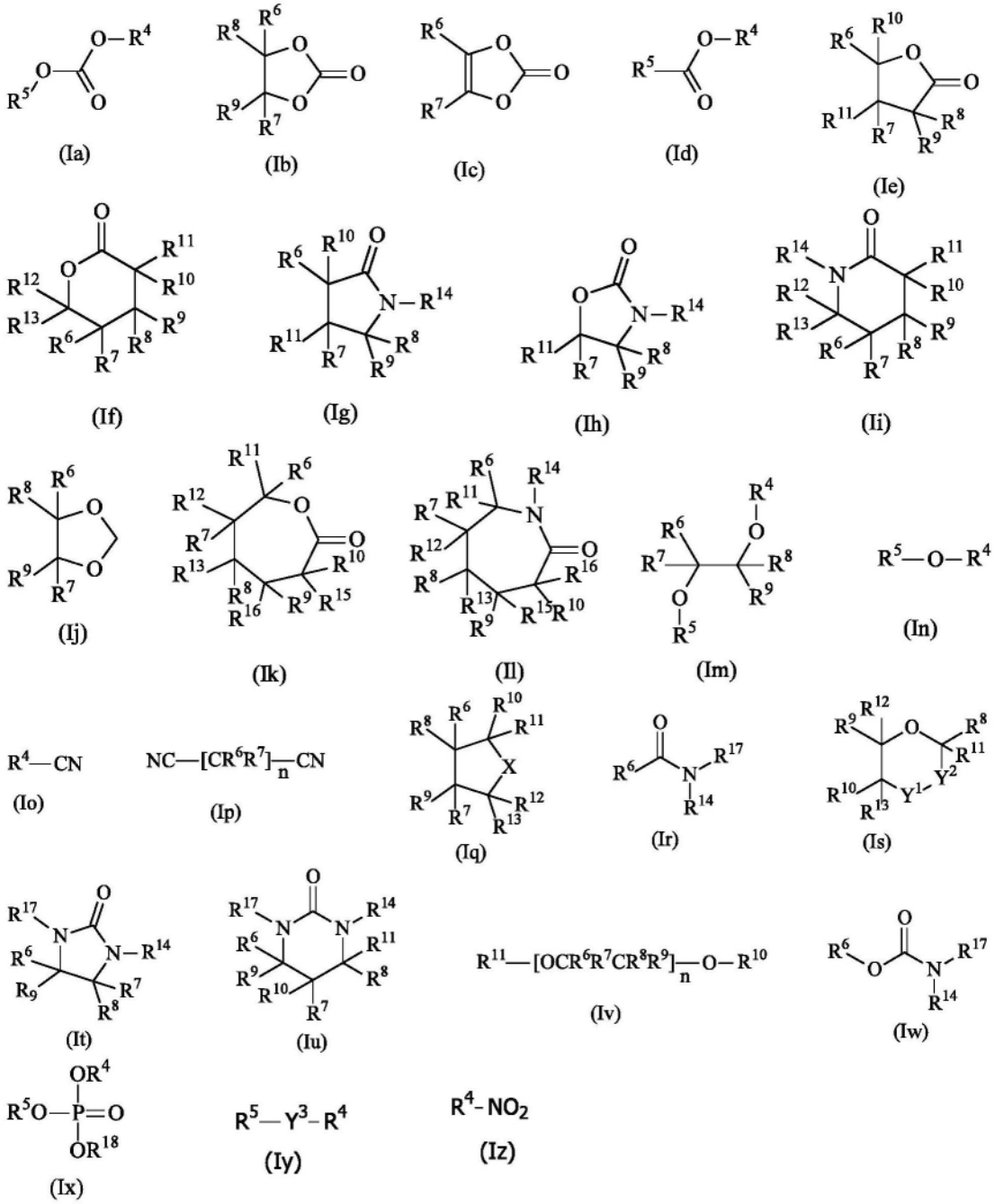
[0092] 在一种优选的实施方式中,所述电解质组合物也可具有以下粘度:大于3cP、大于4cP、大于5cP、大于6cP、大于7cP、大于8cP、大于9cP、大于10cP、大于11cP、大于12cP、大于13cP、大于14cP、大于15cP、大于16cP、大于17cP、大于18cP、大于19cP、大于20cP、大于21cP、大于22cP、大于23cP、大于24cP、大于25cP、大于26cP、大于27cP、大于28cP、大于29cP、或大于30cP。

[0093] 根据一种优选的实施方式,所述电解质组合物也可具有以下粘度:2cP至600cP,有利地5至500cP,优选地10至450cP,更优先地15至400cP,特别地20至350cP,更特别地25至300cP,优选地25至250cP,有利地优选地30至200cP。

[0094] 锂盐可以高度可变的浓度存在于电解质组合物中。高浓度的锂盐将促进电解质组合物的高粘度。例如,锂盐可以0.01至20mol.l^{-1},有利地0.01至15mol.l^{-1},优选地0.01至10mol.l^{-1}的浓度存在于电解质组合物中。所述电解质组合物中的高浓度的锂盐将促进电化学器件在容量方面的性能。

[0095] 优选地,所述电解质组合物具有根据上述方法所测量的小于1000cP,有利地小于900cP,优选地小于800cP,更优先地小于700cP,特别地小于600cP的粘度。

[0096] 例如,所述溶剂可为式(Ia)、(Ib)、(Ic)、(Id)、(Ie)、(If)、(Ig)、(Ih)、(Ii)、(Ij)、(Ik)、(Il)、(Im)、(In)、(Io)、(Ip)、(Iq)、(Ir)、(Is)、(It)、(Iu)、(Iv)、(Iw)、(Ix)、(Iy)、或(Iz):

[0097] 

[0098] 其中R^4、R^5和R^{18}彼此独立地选自C_1-C_{10}烷基、C_2-C_5烯基、C_1-C_{10}全氟烷基和C_6芳基;

[0099] R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{15}和R^{16}彼此独立地选自H、C_1-C_{10}烷基、C_2-C_5烯基、C_1-C_{10}全氟烷基和C_6芳基;

[0100] n为1至10,优选地1至5的整数;

[0101] X为O或SO_2;

[0102] Y^1和Y^2选自O或CR^6R^7,其中R^6和R^7如上文所定义,条件是Y_1和Y_2不同时为O;

[0103] Y^3为SO_2或S=O;

[0104] R^{14}和R^{17}彼此独立地选自H、C_1-C_5烷基、C_2-C_5烯基和C_6芳基。

[0105] 在本申请中,关于以上溶剂式所描述的烷基和烯基取代基任选地被一个或多个氟原子、C_1-C_5烷氧基、C_1-C_{10}全氟烷基、苯基、或CN、OH、NO_2或SO_2官能团取代。在本申请中,关于以上溶剂式所描述的C_6芳基取代基任选地被一个或多个氟原子、C_1-C_{10}烷基、C_1-C_5烷氧基或C_1-C_{10}全氟烷基取代。

[0106] 所述溶剂也可为冠醚,例如但不限于18-冠-6醚、15-冠-5醚、12-冠-4醚、二苯并-18-冠-6醚、二苯并-24-冠-8醚、二环已烷并-18-冠-6醚、二苯并-12-冠-4醚。

[0107] 更优先地,所述溶剂为式(Ia)、(Ib)、(Ic)、(Id)、(Ie)、(If)、(Ig)、(Ih)、(Ii)、(Ij)、(Ik)、(Il)、(Im)、(In)、(Io)、(Ip)、(Iq)、(Ir)、(Is)、(It)、(Iu)、(Iv)、(Iw)、(Ix)、(Iy)、或(Iz),其中

[0108] R^4、R^5和R^{18}彼此独立地选自C_1-C_5烷基、C_2-C_3烯基、C_1-C_5全氟烷基和C_6芳基;

[0109] R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{15}和R^{16}彼此独立地选自H、C_1-C_5烷基、C_2-C_3烯基、C_1-C_5全氟烷基和C_6芳基;

[0110] n为1至10,优选地1至5的整数;

[0111] X为O或SO_2;

[0112] Y^1和Y^2选自O或CR^6R^7,其中R^6和R^7如上文所定义,条件是Y_1和Y_2不同时为O;

[0113] Y^3为SO_2或S=O;

[0114] R^{14}和R^{17}彼此独立地选自H、C_1-C_5烷基、C_2-C_3烯基和C_6芳基。

[0115] 特别地,所述溶剂为式(Ia)、(Ib)、(Ic)、(Id)、(Ie)、(If)、(Ig)、(Ih)、(Ii)、(Ij)、(Ik)、(Il)、(Im)、(In)、(Io)、(Ip)、(Iq)、(Ir)、(Is)、(It)、(Iu)、(Iv)、(Iw)、(Ix)、或(Iy),其中

[0116] R^4、R^5和R^{18}彼此独立地选自C_1-C_3烷基、C_2-C_3烯基、C_1-C_3全氟烷基和C_6芳基;

[0117] R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{15}和R^{16}彼此独立地选自H、C_1-C_3烷基、C_2-C_3烯基、C_1-C_3全氟烷基和C_6芳基;

[0118] n为1至10,优选地1至5的整数;

[0119] X为O或SO_2;

[0120] Y^1和Y^2选自O或CR^6R^7,其中R^6和R^7如上文所定义,条件是Y_1和Y_2不同时为O;

[0121] Y^3为SO_2或S=O;

[0122] R^{14}和R^{17}彼此独立地选自H、C_1-C_3烷基、C_2-C_3烯基和C_6芳基。

[0123] 更特别地,所述溶剂可为式(Ia),其中R^4和R^5彼此独立地选自CH_3、CH_2F、CHF_2、C_2H_5、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、$CH_2CH_2CH_3$、$CH_2CH_2CH_2F$、CH_2CHFCH_3、$CH_2CH_2CF_3$、$CH_2CF_2CHF_2$、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、C_6H_5、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$和$CH(CH_3)_2$;优选地,R^4为CH_3、C_6H_5、或CH_2CH_3,并且R^5选自CH_3、CH_2F、CHF_2、C_2H_5、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、$CH_2CH_2CH_3$、$CH_2CH_2CH_2F$、CH_2CHFCH_3、$CH_2CH_2CF_3$、$CH_2CF_2CHF_2$、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、C_6H_5、$CF_2CF_2CF_2CF_3$和$CH(CH_3)_2$。

[0124] 更特别地,所述溶剂可为式(Ib),其中R^6、R^7、R^8和R^9彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、$CH(CH_3)_2$、

$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;优选地R^6、R^7和R^8为H、CH_3、C_6H_5、或CH_2CH_3,并且R^9选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、CH_2CH_3和$CH=CH_2$。

[0125] 更特别地,所述溶剂可为式(Ic),其中R^6和R^7彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;优选地R^6为H、CH_3、C_6H_5或CH_2CH_3,并且R^7选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、CH_2CH_3和$CH=CH_2$。

[0126] 更特别地,所述溶剂可为式(Id),其中R^4和R^5彼此独立地选自CH_3、CH_2CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CF_3、CH_2OCH_3、$CH(CH_3)CH_2OCH_3$、$CH(CH_3)_2$、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、$CHFCH_3$和$CH_2CH_2CH_3$;优选地R^4选自CH_2CH_2F、CH_3、C_6H_5、或CH_2CH_3,并且R^5选自CH_3、CH_2CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CF_3、CH_2OCH_3、$CH(CH_3)CH_2OCH_3$、$CH(CH_3)_2$、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、$CHFCH_3$和$CH_2CH_2CH_3$。

[0127] 更特别地,所述溶剂可为式(Ie),其中R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}和R^{11}彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;优选地R^6、R^7和R^8为H、CH_3、C_6H_5或CH_2CH_3,并且R^9、R^{10}和R^{11}彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、CH_2CH_3和$CH=CH_2$。

[0128] 更特别地,所述溶剂可为式(If),其中R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}和R^{13}彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;优选地R^6、R^8、R^{10}和R^{12}为H、CH_3、C_6H_5或CH_2CH_3,并且R^7、R^9、R^{11}和R^{13}彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、CH_2CH_3和$CH=CH_2$。

[0129] 更特别地,所述溶剂可为式(Ig),其中R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}和R^{11}彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;R^{14}为H、CH_3、C_6H_5、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;优选地R^6、R^7和R^8为H、CH_3、C_6H_5、或CH_2CH_3,并且R^9、R^{10}和R^{11}彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;并且R^{14}为H、CH_3、C_6H_5、或CH_2CH_3、和$CH=CH_2$。

[0130] 更特别地,所述溶剂可为式(Ih),其中R^7、R^8、R^9和R^{11}彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;R^{14}为H、CH_3、C_6H_5、或CH_2CH_3、和$CH=CH_2$;优选地R^6、R^7和R^8为H、CH_3、C_6H_5或CH_2CH_3,并且R^9和R^{11}彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;并且R^{14}为H、CH_3、C_6H_5、或CH_2CH_3、和$CH=CH_2$。

[0131] 更特别地,所述溶剂可为式(Ii),其中R^4、R^7、R^8、R^4、R^{10}、R^{11}、R^{12}和R^{13}彼此独立地选

自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;R^{14}为H、CH_3、$C6H_5$、或CH_2CH_3、和$CH=CH_2$;优选地R^6、R^8、R^{10}和R^{12}为H、CH_3、C_6H5或CH_2CH_3,并且R^7、R^9、R^{11}和R^{13}彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;并且R^{14}为H、CH_3、C_6H_5、或CH_2CH_3、和$CH=CH_2$。

[0132] 更特别地,所述溶剂可为式(Ij),其中R^6、R^7、R^8和R^9彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、$C6H_5$、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;优选地R^6、R^7和R^8为H、CH_3、C_6H_5、或CH_2CH_3,并且R^9选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、CH_2CH_3和$CH=CH_2$。

[0133] 更特别地,所述溶剂可为式(Ik),其中R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{15}和R^{16}彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;优选地R^6、R^7、R^8、R^9和R^{10}为H、CH_3、C_6H_5、或CH_2CH_3,并且R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{15}和R^{16}彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、CH_2CH_3和$CH=CH_2$。

[0134] 更特别地,所述溶剂可为式(Il),其中R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{15}和R^{16}彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;R^{14}为H、CH_3、$C6H_5$、或CH_2CH_3、和$CH=CH_2$;优选地R^6、R^7、R^8、R^9和R^{10}为H、CH_3、C_6H_5、或CH_2CH_3,并且R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{15}和R^{16}彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;并且R^{14}为H、CH_3、$C6H_5$、或CH_2CH_3、和$CH=CH_2$。

[0135] 更特别地,所述溶剂可为式(Im),其中R^4和R^5彼此独立地选自CH_3、CH_2CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CH_2OCH_3、$CH(CH_3)CH_2OCH_3$、$CH(CH_3)_2$、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、$C6H_5$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CHFCH_3$和$CH_2CH_2CH_3$;优选地,R^4选自CH_3、CH_2CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CH_2OCH_3、$CH(CH_3)CH_2OCH_3$、$CH(CH_3)_2$、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、$CHFCH_3$和$CH_2CH_2CH_3$,并且R^5选自CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CH_2OCH_3、$CH(CH_3)CH_2OCH_3$、$CH(CH_3)_2$、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、C_6H_5、$CF_2CF_2CF_2CF_3$和$CHFCH_3$;R^6、R^7、R^8和R^9彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、CH_2CH_3和$CH=CH_2$。

[0136] 更特别地,所述溶剂可为式(In),其中R^4和R^5彼此独立地选自CH_3、CH_2CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、$CH(CH_3)_2$、CF_3CH_2、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CHFCH_3$和$CH_2CH_2CH_3$;优选地,R^4选自CH_3、CH_2CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、$CH(CH_3)_2$、CF_3CH_2、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、$CHFCH_3$和$CH_2CH_2CH_3$;并且R^5选自CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CF_3CH_2、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、C_6H_5、$CF_2CF_2CF_2CF_3$和$CHFCH_3$。

[0137] 更特别地,所述溶剂可为式(Io),其中R^4选自CH_3、CH_2CH_3、$CH_3OCH_2CH_2$、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、C_6H_5、CF_3-C_6H_4、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、$CH(CH_3)_2$、CF_3CH_2、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、$CHFCH_3$和$CH_2CH_2CH_3$。

[0138] 更特别地,所述溶剂可为式(Ip),其中R^4和R^7彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、CH_2CH_3、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$和$CH=CH_2$;优选地,R^6和R^7彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、C_6H_5、CH_2CH_3、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$和$CH=CH_2$;并且n为1至10,优选地1至5的整数。

[0139] 更特别地,所述溶剂可为式(Iq),其中R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}和R^{13}彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、CH_2CH_3、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$和$CH=CH_2$;并且X为O或SO_2;优选地R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}和R^{13}彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、C_6H_5、CH_2CH_3、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$和$CH=CH_2$;并且X为O或SO_2。

[0140] 更特别地,所述溶剂可为式(Ir),其中R^6选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;R^{14}和R^{17}彼此独立地选自H、CH_3、C_6H_5、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;优选地R^6为H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、C_6H_5、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、CH_2CH_3和CH=CH;并且R^{14}和R^{17}彼此独立地选自H、CH_3、C_6H_5、或CH_2CH_3、和$CH=CH_2$。

[0141] 更特别地,所述溶剂可为式(Is),其中R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}和R^{13}彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;优选地R^8、R^{10}和R^{12}为H、CH_3、C_6H_5或CH_2CH_3,并且R^9、R^{11}和R^{13}彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;并且Y^1和Y^2选自O或CR^6R^7,条件是Y_1和Y_2不同时为O,其中R^6和R^7彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;优选地H、CH_3、C_6H_5或CH_2CH_3。

[0142] 更特别地,所述溶剂可为式(It),其中R^6、R^7、R^8和R^9彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;R^{14}和R^{17}彼此独立地选自H、CH_3、C_6H_5、或CH_2CH_3、和$CH=CH_2$;优选地R^6和R^8彼此独立地为H、CH_3、C_6H_5、或CH_2CH_3,并且R^7、R^9彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、CH_2CH_3和$CH=CH_2$;并且R^{14}和R^{17}彼此独立地选自H、CH_3、C_6H_5、或CH_2CH_3、和$CH=CH_2$。

[0143] 更特别地,所述溶剂可为式(Iu),其中R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}和R^{11}彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、

$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、CH_2CH_3和$CH=CH_2$；R^{14}和R^{17}彼此独立地选自H、CH_3、C_6H_5、或CH_2CH_3、和$CH=CH_2$；优选地R^6、R^8和R^{10}彼此独立地为H、CH_3、C_6H_5、或CH_2CH_3，并且R^7、R^9、R^{11}彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、CH_2CH_3和$CH=CH_2$；并且R^{14}和R^{17}彼此独立地选自H、CH_3、C_6H_5、或CH_2CH_3、和$CH=CH_2$。

[0144] 更特别地，所述溶剂可为式(Iv)，其中R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}和R^{11}彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、CH_2CH_3、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$和$CH=CH_2$；优选地R^6、R^7、R^8和R^9彼此独立地选自H、F、CH_3、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、C_6H_5、CH_2CH_3、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$和$CH=CH_2$；并且n为1至10，优选地1至5的整数。

[0145] 更特别地，所述溶剂可为式(Iw)，其中R^6选自H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$、C_6H_5、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、CH_2CH_3和$CH=CH_2$；R^{14}和R^{17}彼此独立地选自H、CH_3、C_6H_5、CH_2CH_3和$CH=CH_2$；优选地R^6为H、F、CH_3、CH_2F、CHF_2、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、C_6H_5、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2$、$CH(CH_3)_2$、CH_2CH_3和CH=CH；并且R^{14}和R^{17}彼此独立地选自H、CH_3、C_6H_5、或CH_2CH_3、和$CH=CH_2$。

[0146] 更特别地，所述溶剂可为式(Ix)，其中R^4、R^5和R^{18}彼此独立地选自CH_3、CH_2F、CHF_2、C_2H_5、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、$CH_2CH_2CH_3$、$CH_2CH_2CH_2F$、CH_2CHFCH_3、$CH_2CH_2CF_3$、$CH_2CF_2CHF_2$、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、C_6H_5、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$和$CH(CH_3)_2$。

[0147] 更特别地，所述溶剂可为式(Iy)，其中R^4和R^5彼此独立地选自CH_3、CH_2F、CHF_2、C_2H_5、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、$CH_2CH_2CH_3$、$CH_2CH_2CH_2F$、CH_2CHFCH_3、$CH_2CH_2CF_3$、$CH_2CF_2CHF_2$、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、C_6H_5、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$和$CH(CH_3)_2$；Y^3为SO_2或S=O。

[0148] 更特别地，所述溶剂可为式(Iz)，其中R^4选自CH_3、CH_2F、CHF_2、C_2H_5、CH_2CH_2F、CH_2CHF_2、CH_2CF_3、$CH_2CH_2CH_3$、$CH_2CH_2CH_2F$、CH_2CHFCH_3、$CH_2CH_2CF_3$、$CH_2CF_2CHF_2$、CF_3、CF_2CF_3、$CF_2CF_2CF_3$、$CH(CF_3)_2$、C_6H_5、$CH(CH_3)_2$、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、$(CH_3)_2CHCH_2$、$CH_3CH_2CH(CH_3)$、$CF_2CF_2CF_2CF_3$和$CH(CH_3)_2$。

[0149] 以非限制性方式，所述溶剂例如选自碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、二甲氧基乙烷、Y-丁内酯、3-氟-Y-丁内酯、δ-戊内酯、γ-戊内酯、ε-己内酯、γ-己内酯、丁内酰胺、戊内酰胺、N-甲基-丁内酰胺、N-甲基-戊内酰胺、氟代碳酸亚乙酯、氟代碳酸亚丙酯、碳酸单氟甲基甲基酯、甲基-2,2,2-三氟乙基碳酸酯、碳酸三氟乙基乙基酯、双(2,2,2-三氟乙基碳酸酯)、碳酸丙基-2,2,2-三氟乙基酯、甲基九氟丁基醚、六氟异丙基甲基醚、双(2,2,2-三氟乙基)醚、甲基九氟丁基醚、乙基九氟丁基醚、碳酸甲基异丙基酯、碳酸乙基异丙基酯、碳酸丙乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸1-氟丙基甲基酯、碳酸2-氟丙基甲基酯、碳酸1,1,1-三氟丙基甲基酯、碳酸1,1,1,2,2-五氟丙基甲基酯、碳酸1,1,2,2-四氟丙基甲基酯、碳酸1,1,1-三氟乙基甲基酯、碳酸1,1-二氟乙基甲基酯、碳酸1-氟乙基甲基酯、碳酸乙甲酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基氟代甲基酯、碳酸1-氟乙基乙基酯、碳酸1,1-二氟乙基乙基酯、碳酸1,1,1-三氟乙基乙基酯、碳酸乙烯基亚乙酯、碳酸亚乙烯基酯、乙酸

乙酯、1-氟乙酸乙酯、1,1-二氟乙酸乙酯、乙酸1-氟乙基酯、乙酸甲酯、乙酸1-甲氧基异丙基酯、丙酸1-氟乙基酯、2-氟丙酸乙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、甲氧基乙酸甲酯、N-甲基-2-噁唑烷酮、乙二醇二乙醚、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、2,6--二甲基四氢呋喃、四氢吡喃、二缩三乙二醇二甲醚、三缩四乙二醇二甲醚、1,4--二氧六环、1,3-二氧戊环、碳酸二甲酯、碳酸乙甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二苯酯、碳酸甲苯酯、2.3-二甲基碳酸亚乙酯、碳酸亚乙烯基酯、碳酸亚乙基2-乙烯基酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、5-戊内酯、磷酸三甲酯、磷酸乙基二甲基酯、磷酸二乙基甲基酯、磷酸三乙酯、乙腈、丙腈、甲氧基丙腈、戊二腈、己二腈、2-甲基戊二腈、戊腈、丁腈、异丁腈、N-甲基甲酰胺、N-乙基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷二酮(N-methylpyrrolidinone)、N-甲基吡咯烷酮(N-methylpyrrolidone)、N-乙烯基吡咯烷酮、二甲基砜、乙基甲基砜、二乙基砜、环丁砜、3-甲基环丁砜、2.4--二甲基环丁砜、乙二醇、丙二醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、二甲基亚砜、甲基乙基亚砜、二乙基亚砜、苯甲腈、甲苯腈(tolunitrile)、1,3--二甲基-2-咪唑烷酮、1,3--二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1,H)-嘧啶酮、3-甲基-2-噁唑烷酮、硝基甲烷、硝基乙烷、硝基丙烷、硝基丁烷。这些溶剂可单独或组合使用。

[0150] 替代地,所述溶剂可为离子液体。优选地,离子液体为式(阳离子)FSI或(阳离子)TFSI,其中FSI为双(氟磺酰基)亚胺,且TFSI为双(三氟甲磺酰基)亚胺。优选地,阳离子为铵、咪唑鎓、吡咯烷鎓、哌啶鎓、鳞、锍或氧鎓型。以非限制性方式,可提及(1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(氟磺酰基)亚胺)、(1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(氟磺酰基)亚胺)、(1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓双(氟磺酰基)亚胺)、(1-丙基-3-甲基吡咯烷鎓双(氟磺酰基)亚胺)、(1-丁基-1-甲基哌啶鎓双(氟磺酰基)亚胺)、(1-甲基-1-丙基哌啶鎓双(氟磺酰基)亚胺)、(甲基(三正丁基)鳞双(氟磺酰基)亚胺)、(甲基(三正乙基)鳞双(氟磺酰基)亚胺)、(1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺)、(1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺)、(1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺)、(1-丙基-3-甲基吡咯烷鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺)、(1-丁基-1-甲基哌啶鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺)、(1-甲基-1-丙基哌啶鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺)、(甲基(三正丁基)鳞双(三氟甲磺酰基)亚胺)、(甲基(三-n-乙基)鳞双(三氟甲磺酰基)亚胺)。

[0151] 替代地,在本发明的电解质组合物中使用的所述溶剂具有在25℃下大于2德拜的偶极矩。优选地,所述溶剂具有在25℃下大于2.5德拜,优选地大于3.0德拜,更优先地大于3.5德拜,特别地大于4.0德拜的偶极矩。

[0152] 例如,以非限制性方式,所述电解质可选自碳酸亚丙酯、碳酸1-氟乙基甲基酯、碳酸1-氟乙基乙基酯、碳酸1,1-二氟乙基甲基酯、碳酸1,1-二氟乙基乙基酯、碳酸1,1,1-三氟乙基甲基酯、碳酸1,1,1-三氟乙基乙基酯、碳酸全氟乙基甲基酯、碳酸全氟乙基乙基酯、碳酸丙甲酯、碳酸丙乙酯、二甲氧基甲烷、碳酸亚乙酯、碳酸异丙基甲基酯、碳酸异丙基乙基酯、氟代碳酸亚乙酯、碳酸亚乙烯基酯、碳酸亚丁酯、碳酸乙烯基亚乙酯、氟代碳酸亚丙酯、氟-γ-丁内酯、δ-戊内酯、γ-丁内酯、碳酸氟代丙基甲基酯、碳酸2-氟代丙基甲基酯、碳酸1,1,1-三氟丙基甲基酯、碳酸1,1,2,2-四氟丙基甲基酯、碳酸1,1,1,2,2-五氟丙基甲基酯、碳酸氟代丙基乙基酯、碳酸2-氟代丙基乙基酯、碳酸1,1,1-三氟丙基乙基酯、碳酸1,1,2,2-四氟丙基乙基酯、碳酸1,1,1,2,2-五氟丙基乙基酯、硝基甲烷、18-冠-6醚、15-冠-5醚、12-冠-4醚、二苯并-18-冠-6醚、二苯并-24-冠-8醚、二环己烷并-18-冠-6醚、二苯并-12-冠-4

醚、硝基甲烷、硝基乙烷、硝基丙烷、硝基丁烷、磷酸三甲酯、磷酸乙基二甲酯、磷酸二乙基甲酯、磷酸三乙酯、乙腈、丙腈、甲氧基丙腈、戊二腈、己二腈、2-甲基戊二腈、戊腈、丁腈、异丁腈、N-甲基甲酰胺、N-乙基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷二酮、N-甲基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷酮、二甲基砜、乙基甲基砜、二乙基砜、环丁砜、3-甲基环丁砜、2,4--二-甲基环丁砜、二甲基亚砜、甲基乙基亚砜、二乙基亚砜、苯甲腈、甲苯腈、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、3-甲基-2-噁唑烷酮。

[0153] 如上所述,所述电解质组合物还包含锂盐。例如,所述锂盐可为$LiPF_6$、$LiOSO_2CF_3$、$LIN(SO_2CF_3)_2$、$LIN(SO_2F)_2$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑锂、二氟磷酸锂($LiPO_2F_2$)、双(草酸)硼酸锂($LiB(C_2O_4)_2$)、二氟(草酸)硼酸锂($LiF_2B(C_2O_4)_2$)、或$LiNO_3$。

[0154] 实施例

[0155] 以下实施例以非限制性方式示出了本发明的范围。根据本发明的实施例和下述比较例根据相同的方案进行。

[0156] 胶乳的制备:

[0157] 下表1中指出了3种不同的胶乳及其主要特征:P(VDF-HFP)共聚物中的HFP含量、PVDF/丙烯酸类比率、固含量。用于测试3和4的聚合物树脂为根据本发明的。根据本发明的聚合物树脂由用作用于合成相应的含氟-丙烯酸类聚合物组合物的种子的P(VDF-HFP)共聚物胶乳借助于乳液聚合工艺根据在WO 2007/018783中描述的方案制备。

[0158] PVDF/丙烯酸类聚合物共混物的制备:P(VDF-HFP)共聚物胶乳和具有类似于测试4的聚合物树脂的丙烯酸类部分的组成的丙烯酸类胶乳借助于如上所指示的乳液聚合工艺彼此独立地制备。然后将这两种胶乳以70/30的比率混合。

[0159] 涂层组合物的制备:

[0160] 对于测试2至4各自,将所指示的胶乳添加到增稠剂(CMC 250k,以3.5%在水中的溶液),并且如果需要,加上呈软化水形式的剩余部分,以获得接近25.4%的相同固含量,而与胶乳单独的初始固含量无关。混合在Thinky混合器中在中等剪切200rpm/10分钟下进行。然后,添加其它添加剂——润湿剂(BYK 349)、粘附促进剂(BYK LPC-22346,已经以50%溶液供应)(仅对于胶乳中尚未含有丙烯酸类的组合物(=测试2))——然后以200rpm/10分钟再次进行混合。

[0161] 涂层的施加:

[0162] 用配备有螺旋棒的涂布机将每种涂层组合物以大致25mm/秒的速率施加到多孔PE隔板(Gelon,厚度12微米),沉积6μm(湿厚度),且然后在环境温度下干燥24小时。

[0163] [表1]

[0164]

		测试1	测试2	测试3	测试4

[0165]

胶乳	PVDF 中的 HFP 重量%	-	4.5	23	6.5
	PVDF/丙烯酸类(重量)	-	100/0	50/50	70/30
	固含量(重量%)	-	30	46	34
涂层组合物	水	-	0	29	10.2
	增稠剂	-	11.6	11.6	11.6
	胶乳	-	83.4	54.4	73.2
	总计	-	95	95	95
	固含量(重量%)	-	25.4	25.4	25.3
	润湿剂	-	0.5	0.5	0.5
	粘附促进剂	-	4.5	0	0

[0166] 润湿性测试

[0167] 将一滴2m1电解质组合物沉积到隔板上。目视检查使得可确认是否观察到良好的润湿性,也就是说电解质组合物是否浸透隔板,或者相反,是否未观察到润湿性,也就是说电解质组合物的液滴没有浸透隔板。在30分钟后,对所有样品进行目视检查。非常好的润湿性得2分,良好的润湿性得1分,且没有润湿性得0分。

[0168] 电解质组合物通过将所讨论的溶剂和锂盐以计算的量混合以实现期望的浓度。在下面的实施例中,对于所考虑的两种溶剂,即,碳酸亚丙酯(PC)和碳酸二乙酯(DEC),锂盐浓度为$4mol.l^{-1}$。

[0169] 测试1在仅由聚乙烯载体制成、没有涂层的隔板的存在下进行。测试2在包括涂布有PVDF膜而没有丙烯酸类部分的聚乙烯载体的隔板的存在下进行。测试3和测试4在包括涂布有含氟-丙烯酸类聚合物胶乳(通过如上所指示的乳液制备)的聚乙烯载体的隔板的存在下进行。结果呈现于下表2中。

[0170] [表2]

[0171]

电解质组合物	η(cP)	μ	测试1	测试2	测试3	测试4
4M LiFSI于PC中	120	4.9D	0	0	1	2
4M LiFSI于DEC中	38	1.07D	0	-	1	2

[0172] μ:偶极矩,以德拜计;η:用Brookfield Metek DV2T粘度计在20℃下在$20s^{-1}$的剪切下所测量的粘度;PC:碳酸亚丙酯;DEC:碳酸二乙酯。

[0173] 如以上结果所显示的,根据本发明的聚合物树脂(测试3和测试4)比没有丙烯酸类组分的聚合物树脂更容易浸透隔板。