



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119343783 A

(43) 申请公布日 2025.01.21

(21) 申请号 202380046213.5

(22) 申请日 2023.04.11

(30) 优先权数据

22305526.0 2022.04.12 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2023/059450 2023.04.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/198717 EN 2023.10.19

(71) 申请人 索尔维特殊聚合物意大利有限公司

地址 意大利米兰

(72) 发明人 M·比索 F·里贝拉勒

R·R·皮耶里 D·J·威尔逊

G·戈迪 J-C·卡斯坦

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 童春媛 杨思捷

(51) Int.Cl.

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/136 (2006.01)

H01M 4/1397 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

权利要求书4页 说明书23页

(54) 发明名称

用于锂离子电池的正电极粘合剂

(57) 摘要

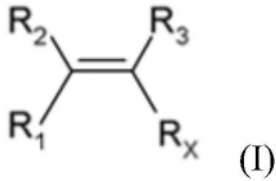
本发明涉及一种用于Li离子电池正电极的粘合剂,一种制备所述电极的方法及其在Li离子电池中的用途。本发明还涉及通过并入所述电极来制造的Li离子电池。

1. 一种正电极形成组合物(C),其包含至少一种具有橄榄石结构的正电极活性材料(AM)和至少一种粘合剂(B),其中粘合剂(B)由以下项组成:

a) 至少一种偏二氟乙烯(VDF)共聚物[聚合物(F)],其包含:

(i) 衍生自VDF的重复单元;

(ii) 衍生自至少一种具有式(I)的亲水性(甲基)丙烯酸类单体(MA)的重复单元:



其中:

-R₁、R₂和R₃,彼此相同或不同,独立地选自氢原子和C₁-C₃烷基,并且

-R_x是包含至少一个官能团的C₁-C₂₀烃部分,该官能团选自羟基、羧基、环氧基、酯基团和醚基团,

这些重复单元的量相对于聚合物(F)的重复单元的总摩尔数按摩尔计0.05%至10%;

b) 至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物[聚合物(A)];

c) 至少一种溶剂[溶剂(S)];以及

d) 可选地至少一种赋予导电性的添加剂。

2. 根据权利要求1所述的组合物(C),其中,该亲水性(甲基)丙烯酸类单体(MA)选自由以下组成的组: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)丙烯酸羟乙基己酯。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物(C),其中,该活性材料(AM)具有下式:



其中A选自由Mn、Fe、Co、Ni和Cu组成的组;D选自由Mg、Ca、Sr、Ba组成的组;x、y和z是满足以下关系的数:0<x<2,0<y<1.5,0≤z<1.5。

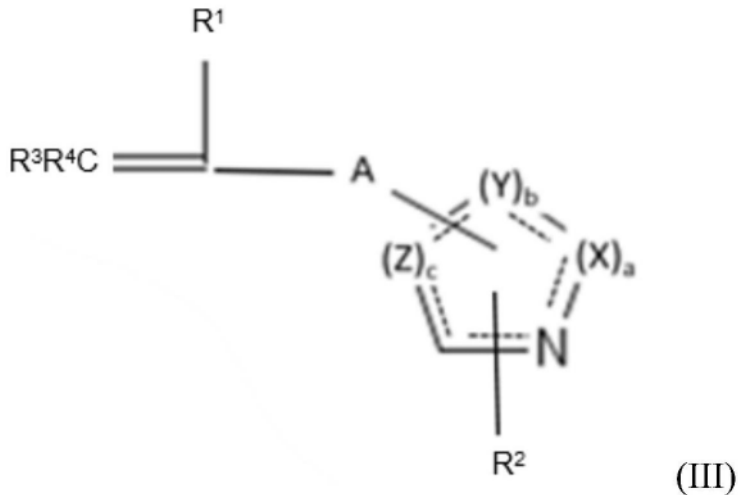
4. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,该活性材料(AM)是磷酸铁锂(LFP)。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物(C),其中,聚合物(A)包含衍生自至少一种(甲基)丙烯酰基单体(MAM)的重复单元,该(甲基)丙烯酰基单体选自由以下组成的组:具有式CH₂=C(R)-C(=O)-NH-Rh的(甲基)丙烯酰胺酸酯、或具有式CH₂=C(R)-C(=O)-O-Rh的(甲基)丙烯酸酯,其中R意指氢或具有1至3个碳原子的烷基,并且Rh意指具有1至30个碳原子、优选具有1至15个碳、更优选具有1至5个碳的直链或支链烷基残基。

6. 根据权利要求5所述的组合物(C),其中,该至少一种(甲基)丙烯酰基单体(MAM)选自由以下组成的组:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸2-叔丁基庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸5-甲基十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、(甲基)丙烯酸环烷基酯如(甲基)丙烯酸

环己酯、(甲基)丙烯酸苯酯。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物(C), 其中, 聚合物(A)进一步包含衍生自至少一种亲水性(甲基)丙烯酰基单体的重复单元, 该亲水性(甲基)丙烯酰基单体选自由以下组成的组: 丙烯酸、甲基丙烯酸(MAA)、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟乙基己酯、巴豆酸、丙烯酸2-羧乙酯低聚物如Sipomer®B-CEA; 或衍生自一种或多种烯键式不饱和单体[单体(M1)]的重复单元, 该一种或多种烯键式不饱和单体带有具有至少一个氮原子的不饱和杂环基团, 具有下式(III):



其中:

R^1 是H或烷基, 其中该烷基优选地是甲基;

R^2 是H或烷基;

R^3 和 R^4 , 彼此相同或不同, 可以选自氢原子或具有1至6个碳原子的直链或支链烷基;

A是选自由以下组成的组的连接键:

-共价单键; 以及

-间隔基团;

其中X、Y和Z彼此独立地选自碳原子或氮原子;

其中a、b和c彼此独立地选自整数1至2;

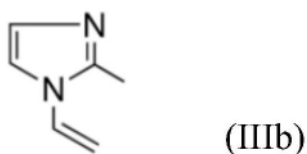
其中每个虚线表示可选的双键。

8. 根据权利要求7所述的组合物(C), 其中, 该单体(M1)选自由以下组成的组:

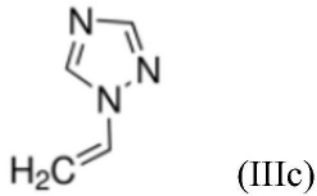
-具有式(IIIa)的乙烯基咪唑(VIm):



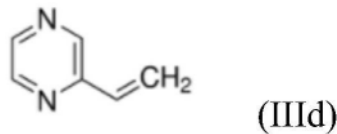
-具有式(IIIb)的2-甲基-1-乙烯基咪唑



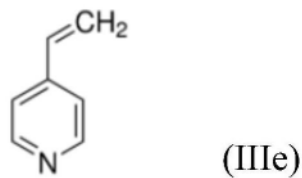
-具有式(IIIc)的1-乙烯基-1,2,4-三唑



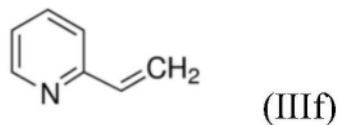
-具有式(IIIId)的2-乙烯基吡嗪



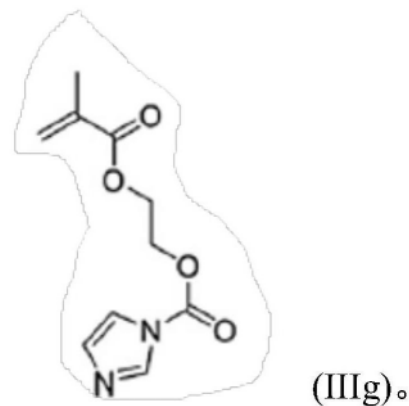
-具有式(IIIe)的4-乙烯基吡啶



-具有式(IIIIf)的2-乙烯基吡啶



-具有式(IIIg)的羟基-(甲基)丙烯酸酯咪唑衍生物



9. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物(C), 其中, 聚合物(A)是甲基丙烯酸甲酯聚合物, 其含有按重量计至少50%的甲基丙烯酸甲酯单体单元、优选按重量计至少70%、更优选按重量计至少80%的甲基丙烯酸甲酯单体单元。

10. 根据权利要求9所述的组合物(C), 其中, 聚合物(A)是包含按重量计100%的甲基丙烯酸甲酯单体单元的甲基丙烯酸甲酯聚合物。

11. 根据权利要求9所述的组合物(C), 其中, 是包含按重量计至少80%的甲基丙烯酸甲酯单体单元和按重量计最高达20%的甲基丙烯酸单体单元的甲基丙烯酸甲酯聚合物。

12. 根据权利要求1至9或11中任一项所述的组合物(C), 其中, 聚合物(A)是至少部分盐化的。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物(C), 其中, 粘合剂(B)中聚合物(F)与聚

合物(A)的重量比在95:5至70:30、优选地90:10的范围内。

14.一种用于制造正电极[电极(E)]的方法,所述方法包括:

- (i) 提供具有至少一个表面的金属基板;
- (ii) 提供根据权利要求1至13中任一项所述的电极形成组合物[组合物(C)];
- (iii) 将步骤(ii)中提供的该组合物(C)施加到步骤(i)中提供的该金属基板的该至少一个表面上,从而提供包括在该至少一个表面上涂覆有所述组合物(C)的金属基板的组件;
- (iv) 干燥步骤(iii)中提供的该组件。

15.一种正电极(E),其可通过根据权利要求14所述的方法获得。

16.一种正电极(E),其包括:

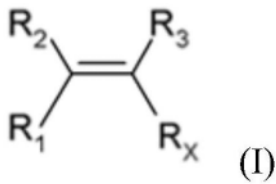
- 具有至少一个表面的金属基板,以及
- 直接粘附到所述金属基板的至少一个表面上的至少一个层,该至少一个层由以下项组成:

j) 具有橄榄石结构的正电极活性材料(AM),其量为按重量计90%至98%;

jj) 粘合剂(B'),其包含

b') 至少一种偏二氟乙烯(VDF)共聚物[聚合物(F)],其包含:

- (i) 衍生自VDF的重复单元;
- (ii) 衍生自至少一种具有式(I)的亲水性(甲基)丙烯酸类单体(MA)的重复单元:



其中:

- R₁、R₂和R₃,彼此相同或不同,独立地选自氢原子和C₁-C₃烷基,并且
- R_x是包含至少一个官能团的C₁-C₂₀烃部分,该官能团选自羟基、羧基、环氧基、酯基团和醚基团,

这些重复单元的量相对于聚合物(F)的重复单元的总摩尔数按摩尔计0.05%至10%;

b'') 至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物[聚合物(A)];以及

可选地至少一种赋予导电性的添加剂,

所述粘合剂(B')的量为按重量计0.5%至10%、优选地按重量计1%至5%;以及

jjj) 赋予导电性的添加剂,其量为按重量计0.5%至5%,

其中上述按重量计%是相对于j)+jj)+jjj)的总重量。

17.一种电化学装置,其包括根据权利要求16所述的电极(E)。

用于锂离子电池的正电极粘合剂

[0001] 先前申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2022年4月16日提交的欧洲申请号22305526.0的优先权,出于所有目的将该申请的全部内容通过援引方式并入本申请。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种用于Li离子电池正电极的粘合剂,一种制备所述电极的方法及其在Li离子电池中的用途。

[0004] 本发明还涉及通过并入所述电极来制造的Li离子电池。

背景技术

[0005] 电化学装置如二次电池典型地包括正电极、负电极以及电解质。

[0006] 锂离子二次电池最关键的组分是正电极(阴极)材料,该材料的性能影响锂离子二次电池的整体性能。正在进行各种尝试以提供具有低生产成本和大能量容量同时保持高温稳定性的阴极材料。

[0007] 正电极处的常规活性材料通常为 LiMO_2 型、 LiMPO_4 型、 $\text{Li}_2\text{MPO}_3\text{F}$ 型、 Li_2MSiO_4 型(其中M是Co、Ni、Mn、Fe或这些的组合)、 LiMn_2O_4 型或 S_8 型。

[0008] 在这些材料中,由于高理论容量(170mA h g^{-1})、高安全性和经济效益,具有橄榄石结构的磷酸铁锂(LiFePO_4 或LFP)作为用于Li离子电池的潜在阴极材料引起了关注。

[0009] 通常通过将粘合剂与粉状电极活性材料混合来生产用于锂电池的电极。

[0010] 氟树脂如基于偏二氟乙烯的聚合物已用作用于形成正电极的粘合剂。特别地,聚偏二氟乙烯(PVDF)提供了良好的电化学稳定性和对电极材料和集流体的高粘附性。因此,PVDF是用于电极浆料的优选粘合剂材料。

[0011] US2018/0355206披露了甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸的共聚物与PVDF混合用于制备LiNMC电极浆料的用途,这些LiNMC电极浆料对集流体具有良好的粘附性;所述混合物具有的粘度使得可以容易地将活性物质铺展在金属集流体上,从而有利于制造用于锂离子电池的电极。

[0012] US2015/0280238披露了一种用于制备锂离子电池的LFP阴极的稳定的电极粘合剂分散体,所述分散体包含分散在有机稀释剂中的PVDF和(甲基)丙烯酸类聚合物分散剂。

[0013] 改性的极性PVDF聚合物,如包含衍生自亲水性(甲基)丙烯酸类单体(例如丙烯酸)的重复单元的那些聚合物,在本领域是众所周知的。已经开发了此类共聚物以旨在为PVDF的机械特性和化学惰性增加对金属(例如铝或铜)的合适的粘附性。

[0014] 然而,改性的极性PVDF聚合物在用于制备与 LiFePO_4 活性材料形成正电极的浆料时,具有重大的缺点,即该浆料经常经历快速的粘度增加,从而导致形成凝胶,因此阻止了这些聚合物用作LFP阴极的粘合剂。

[0015] 本发明提供了一种包含LFP活性材料的正电极形成组合物,该组合物能够防止凝胶化,同时能够制造具有增强的粘附性和电化学稳定性的电极。

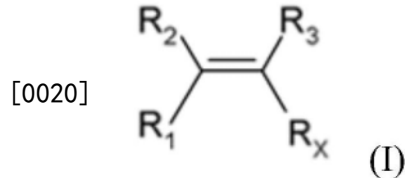
发明内容

[0016] 因此,本发明的目的是一种正电极形成组合物(C),其包含至少一种具有橄榄石结构的正电极活性材料(AM)和一种粘合剂(B),其中粘合剂(B)包含以下项、优选地由以下项组成:

[0017] a) 至少一种偏二氟乙烯(VDF)共聚物[聚合物(F)],其包含:

[0018] (i) 衍生自VDF的重复单元;

[0019] (ii) 衍生自至少一种具有式(I)的亲水性(甲基)丙烯酸类单体(MA)的重复单元:



[0021] 其中:

[0022] $-R_1$ 、 $-R_2$ 和 R_3 ,彼此相同或不同,独立地选自氢原子和 C_1 - C_3 烃基,并且

[0023] $-R_x$ 是包含至少一个官能团的 C_1 - C_{20} 烃部分,该官能团选自羟基、羧基、环氧基、酯基团和醚基团,

[0024] 这些重复单元的量相对于聚合物(F)的重复单元的总摩尔数按摩尔计0.05%至10%;

[0025] b) 至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物[聚合物(A)];

[0026] c) 至少一种溶剂(S);以及

[0027] d) 可选地至少一种赋予导电性的添加剂。

[0028] 在第二实例中,本发明涉及本发明的电极形成组合物(C)在用于制造电化学装置的正电极[电极(E)]的方法中的用途,所述方法包括:

[0029] (i) 提供具有至少一个表面的金属基板;

[0030] (ii) 提供如以上定义的电极形成组合物(C);

[0031] (iii) 将组合物(C)施加到金属基板的至少一个表面上,从而提供包括在该至少一个表面上涂覆有所述组合物(C)的金属基板的组件;

[0032] (iv) 干燥步骤(iii)中提供的该组件。

[0033] 在第三实例中,本发明涉及可通过本发明的方法获得的正电极(E)。

[0034] 在第四实例中,本发明涉及一种包括本发明的正电极(E)的电化学装置。

具体实施方式

[0035] 在本发明的上下文中,在标识式或式的部分的符号或数字之前和之后的圆括号“(……)”的使用具有仅仅相对于该文本的剩余部分更好区分该符号或数字的目的;因此,所述圆括号还可以被省略。

[0036] 术语“丙烯酸类”和“丙烯酸酯”可互换使用(除非这样做会改变预期的含义),并且包括丙烯酸及其衍生物。术语“(甲基)丙烯酸类”或“(甲基)丙烯酸酯”旨在涵盖所指示材料的丙烯酸类/丙烯酸酯和甲基丙烯酸类/甲基丙烯酸酯形式两者,例如(甲基)丙烯酸酯单体。

[0037] 具有橄榄石结构的活性材料(AM)是具有下式的化合物:

[0038] $\text{Li}_x\text{A}_y\text{D}_z\text{PO}_4$,

[0039] 其中A选自自由Mn、Fe、Co、Ni和Cu组成的组;D选自自由Mg、Ca、Sr、Ba组成的组;x、y和z是满足以下关系的数: $0 < x < 2, 0 < y < 1.5, 0 \leq z < 1.5$ 。

[0040] A组分优选地是Fe、Mn和Ni,并且特别优选地是Fe。

[0041] D组分优选地是Mg或Ca。

[0042] 具有橄榄石结构的化合物的实例包括磷酸铁锂(LFP)和磷酸锰锂。

[0043] 此外,作为正电极活性材料(AM),可以使用表面部分或全部被碳覆盖的材料以便补充导电性。

[0044] 基于100重量份的正电极活性材料,涂覆的碳量优选地是20重量份或更少、更优选地10重量份或更少、还更优选地5重量份或更少。

[0045] 相对于按质量计100%的整个正电极活性材料(AM),具有橄榄石结构的化合物以按质量计70%或更大的量存在于组合物(C)中。

[0046] 更优选地,该量是按质量计90%或更多,并且最优选地,正电极活性材料(AM)仅由具有橄榄石结构的化合物构成。

[0047] 最优选地,正电极活性材料(AM)仅由磷酸铁锂(LFP)组成。

[0048] 在本发明的正电组合物中,活性材料(AM)具有 $1\mu\text{m}$ 或更小的平均粒度。

[0049] 具有橄榄石结构的化合物的平均粒度更优选地是 0.01 至 $0.8\mu\text{m}$ 。

[0050] 正电极活性材料的平均粒度可以通过用于动态光散射的粒度分布计来测量。

[0051] 随着平均粒度变得更小,表面积变得更大并且粘合剂必须以少量的粘合剂进行粘合,因此要求粘合剂具有柔性。

[0052] 通过使用平均粒度为 $1\mu\text{m}$ 或更小的含有具有橄榄石结构的化合物的正电极活性材料,当二次电池的正电组合物用作电池的正电极时的电气特性(如输出特性)是优异的。

[0053] 本发明的组合物(C)进一步包含粘合剂(B),该粘合剂包含以下项,优选地由以下项组成:

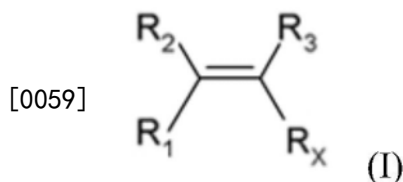
[0054] a) 至少一种偏二氟乙烯(VDF)共聚物[聚合物(F)]

[0055] b) 至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物[聚合物(A)];

[0056] c) 至少一种溶剂(S);以及

[0057] d) 可选地至少一种赋予导电性的添加剂。

[0058] 聚合物(F)包含衍生自偏二氟乙烯(VDF)的重复单元和衍生自至少一种具有式(I)的亲水性(甲基)丙烯酸类单体(MA)的重复单元:



[0060] 其中:

[0061] $-\text{R}_1$ 、 $-\text{R}_2$ 和 $-\text{R}_3$,彼此相同或不同,独立地选自氢原子和 C_1 - C_3 烷基,并且

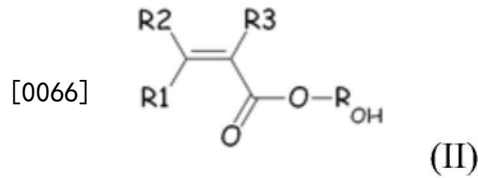
[0062] $-\text{R}_x$ 是包含至少一个官能团的 C_1 - C_{20} 烃部分,该官能团选自羟基、羧基、环氧基、酯基团和醚基团,

[0063] 这些重复单元的量相对于聚合物(F)的重复单元的总摩尔数按摩尔计0.05%至

10%。

[0064] 如本文所采用的术语“亲水性(甲基)丙烯酸类单体”可以包含衍生自一种或多种一种如以上所述的亲水性(甲基)丙烯酸类单体(MA)的重复单元。在本文的其余部分,表述“亲水性(甲基)丙烯酸类单体(MA)”是指复数和单数形式两者,即它们表示一种或多种一种亲水性(甲基)丙烯酸类单体(MA)两者。

[0065] 更优选地,亲水性(甲基)丙烯酸类单体(MA)优选地符合式(II):

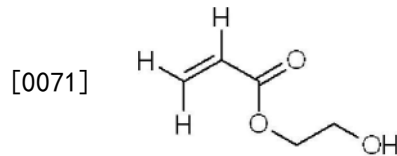


[0067] 其中R1和R2中的每一个具有如以上所定义的含义,R3是氢,并且R_{OH}是氢或包含至少一个羟基和/或至少一个羧基的C₁-C₅烃部分;更优选地,R1、R2、R3中的每一个是氢,而R_{OH}具有与以上详述相同的含义。

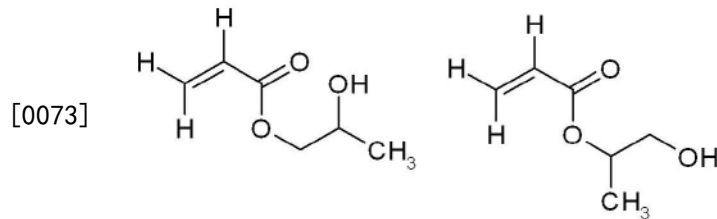
[0068] 亲水性(甲基)丙烯酸类单体(MA)的非限制性实例尤其是丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯;(甲基)丙烯酸羟乙基己酯。

[0069] 单体(MA)更优选地选自:

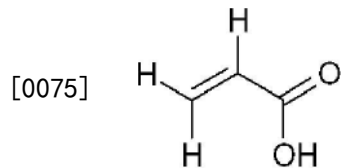
[0070] -具有下式的丙烯酸羟乙酯(HEA):



[0072] -具有以下任一式的丙烯酸2-羟丙酯(HPA):



[0074] -具有下式的丙烯酸(AA):



[0076] -及其混合物。

[0077] 最优选地,单体(MA)是AA和/或HEA。

[0078] 聚合物(F)还可以包含既不影响也不损害它的物理化学特性的其他部分,如缺陷、端基等。

[0079] 聚合物(F)是半晶质。术语半晶质旨在表示具有可检测的熔点的聚合物(F)。一般理解为半晶质聚合物(F)具有有利地是至少0.4J/g、优选地至少0.5J/g、更优选地至少1J/g的根据ASTM D 3418确定的溶解热。

[0080] 聚合物(F)优选地是线性共聚物,即它由来自VDF单体和(MA)单体的重复单元的基本上线性的序列制成的大分子构成;聚合物(F)因此可区别于接枝和/或梳状聚合物。

[0081] 聚合物(F)包含按摩尔计至少0.05%、更优选地按摩尔计至少0.1%、甚至更优选地按摩尔计至少0.2%的衍生自所述亲水性(甲基)丙烯酸类单体(MA)的重复单元。

[0082] 聚合物(F)包含优选地按摩尔计至多2%、更优选地按摩尔计至多1.8%、甚至更优选地按摩尔计至多1.5%的衍生自所述亲水性(甲基)丙烯酸类单体(MA)的重复单元。

[0083] 在本发明的优选实施例中,在聚合物(F)中以相对于聚合物(F)的重复单元的总摩尔数按摩尔计0.2%至1%的量包含衍生自具有式(I)的亲水性(甲基)丙烯酸类单体(MA)的重复单元。

[0084] 聚合物(F)有利地具有在二甲基甲酰胺中在25°C下测量的大于0.151/g并且至多0.601/g、优选地在0.20-0.501/g的范围内、更优选地包括在0.25-0.401/g的范围内的特性粘度。

[0085] 聚合物(F)可以进一步包含衍生自一种或多种不同于VDF的氟化共聚单体(CF)的重复单元。

[0086] 术语“氟化共聚单体(CF)”在此旨在表示包含至少一个氟原子的烯键式不饱和共聚单体。

[0087] 合适的氟化共聚单体(CF)的非限制性实例尤其包括以下项:

[0088] (a) C₂-C₈氟烯烃和/或全氟烯烃,如四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、五氟丙烯和六氟异丁烯;

[0089] (b) C₂-C₈氢化的单氟烯烃,如氟乙烯;1,2-二氟乙烯和三氟乙烯;

[0090] (c) 具有式CH₂=CH-R_{f0}的全氟烷基乙烯,其中R_{f0}是C₁-C₆全氟烷基;

[0091] (d) 氯代-和/或溴代-和/或碘代-C₂-C₆氟烯烃,如三氟氯乙烯(CTFE)。

[0092] 在本发明的一个实施例中,聚合物(F)包含按摩尔计0.1%至10.0%、优选地按摩尔计0.3%至5.0%、更优选地按摩尔计0.5%至3.0%的衍生自所述氟化共聚单体(CF)的重复单元。

[0093] 在本发明的一个优选实施例中,聚合物(F)包含衍生自以下的重复单元:

[0094] -按摩尔计至少70%、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),

[0095] -按摩尔计0.2%至1%的具有式(I)的亲水性(甲基)丙烯酸类单体(MA);

[0096] -可选地按摩尔计0.5%至3.0%的衍生自至少一种氟化共聚单体(CF)的重复单元。

[0097] 聚合物(F)可以通过使VDF单体、至少一种单体(MA)和可选地至少一种共聚单体(CF)在悬浮液中在有机介质中根据例如在WO 2008/129041中描述的程序或者在水性乳液中典型地如本领域中(参见例如US 4,016,345、US 4,725,644和US 6,479,591)所描述的进行聚合来获得。

[0098] 用于以悬浮液制备聚合物(F)的程序包括在反应容器中在自由基引发剂的存在下在水性介质中使偏二氟乙烯(VDF)单体、单体(MA)、以及可选地共聚单体(CF)聚合,所述方法包括

[0099] -连续进料包含单体(MA)的水溶液;以及

[0100] -保持所述反应器容器中的压力高于偏二氟乙烯的临界压力。

[0101] 在整个悬浮聚合运行期间,保持压力高于偏二氟乙烯的临界压力。总体上,将压力保持在大于50巴、优选地大于75巴、甚至更优选地大于100巴的值。

[0102] 表述“连续进料”、“连续地添加”或“连续地进料”意指缓慢、小量、增量地添加亲水性(甲基)丙烯酸类单体(MA)的水溶液,直到聚合结束。

[0103] 由此获得的聚合物(F)在聚合物骨架中具有高的单体(MA)分布均匀性,这有利地使改性单体(MA)对所得共聚物的粘附性和/或亲水性行为两者的影响最大化。

[0104] 另外,本申请人已经出人意料地发现,均匀分布在聚合物(F)中的单体(MA)的存在具有改善VDF共聚物的热稳定性的效果,否则该热稳定性是不令人满意地低,特别是低于VDF均聚物的热稳定性。

[0105] 至少一种不同于聚合物(F)的(甲基)丙烯酸类聚合物(A)是包含衍生自至少一种(甲基)丙烯酰基单体(MAM)的重复单元的聚合物。

[0106] 聚合物(A)可以是均聚物或共聚物。如本文使用的“共聚物”旨在表示具有两个或更多个不同单体单元的聚合物。该共聚物可以是具有三个或更多个不同单体单元、或具有四个或更多个不同单体单元的三元共聚物。该共聚物可以通过受控聚合方法形成的无规共聚物、梯度共聚物或嵌段共聚物。优选地,该共聚物通过自由基聚合方法或阴离子聚合方法形成,并且该方法可以是本领域已知的任何聚合方法,包括但不限于乳液、溶液、悬浮聚合,并且可以批量(bulk)和半批量(semi-bulk)进行。

[0107] 术语(甲基)丙烯酰基单体(MAM)是指在分子中具有(甲基)丙烯酰基的单体。

[0108] 合适的(甲基)丙烯酰基单体(MAM)是疏水性(甲基)丙烯酰基单体,其可以例如选自具有式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Rh}$ 的(甲基)丙烯酰胺酸酯、或具有式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Rh}$ 的(甲基)丙烯酸酯,其中R意指氢或具有1至3个碳原子的烷基,并且Rh意指具有1至30个碳原子、优选具有1至15个碳、更优选具有1至5个碳的直链或支链烷基残基。

[0109] 此类单体的非限制性实例是(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸2-叔丁基庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸5-甲基十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、(甲基)丙烯酸环烷基酯如(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苯酯。

[0110] 聚合物(A)还可以包含衍生自至少一种亲水性(甲基)丙烯酰基单体(如单烯键式不饱和一元羧酸和衍生物)的重复单元。这尤其包括丙烯酸、甲基丙烯酸(MAA)、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟乙基己酯、巴豆酸、丙烯酸2-羧乙酯低聚物如Sipomer®B-CEA。

[0111] 表述“甲基丙烯酸甲酯聚合物”在本发明的框架内用于指示由重复单元构成的聚合物,其中按摩尔计超过50%的所述重复单元衍生自甲基丙烯酸甲酯(MMA)。

[0112] 用于本发明的组合物(C)中的优选的(甲基)丙烯酸类聚合物(A)是甲基丙烯酸甲酯聚合物。

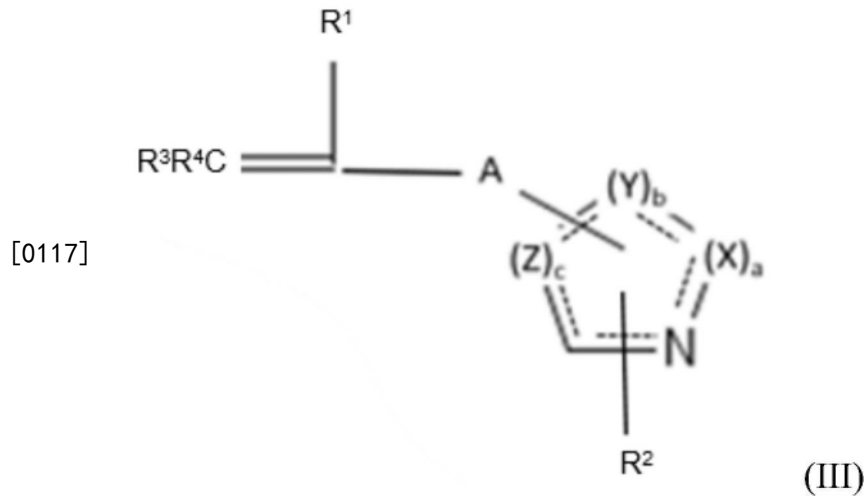
[0113] 在本发明的优选实施例中,聚合物(A)是甲基丙烯酸甲酯聚合物,其含有按摩尔计

至少50%的甲基丙烯酸甲酯单体单元、优选地按重量计至少70%、更优选地按摩尔计至少80%的甲基丙烯酸甲酯单体单元。

[0114] 根据所述优选实施例,当聚合物(A)是共聚物时,其可以含有按重量计1%至50%、优选地3%至30%、并且更优选地5%至20%的至少一种可与甲基丙烯酸甲酯共聚的共聚单体,其包括但不限于如以上定义的单体(MAM),或其他烯键式不饱和单体。

[0115] (甲基)丙烯酸类聚合物(A)通过可选地在带有官能团(如羧基或取代的烷基酯)的其他 α,β -烯键式不饱和单体的存在下聚合 α,β -烯键式不饱和(甲基)丙烯酰基单体(MAM)的混合物来制备。

[0116] 根据本发明的实施例,聚合物(A)可以进一步包含衍生自一种或多种烯键式不饱和单体[单体(M1)]的重复单元,该一种或多种烯键式不饱和单体带有具有至少一个氮原子的不饱和杂环基团,具有下式(III):



[0118] 其中:

[0119] R^1 是H或烷基,其中该烷基优选地是甲基;

[0120] R^2 是H或烷基;

[0121] R^3 和 R^4 ,彼此相同或不同,可以选自氢原子或具有1至6个碳原子的直链或支链烷基;

[0122] A是选自由以下组成的组的连接键:

[0123] -共价单键;以及

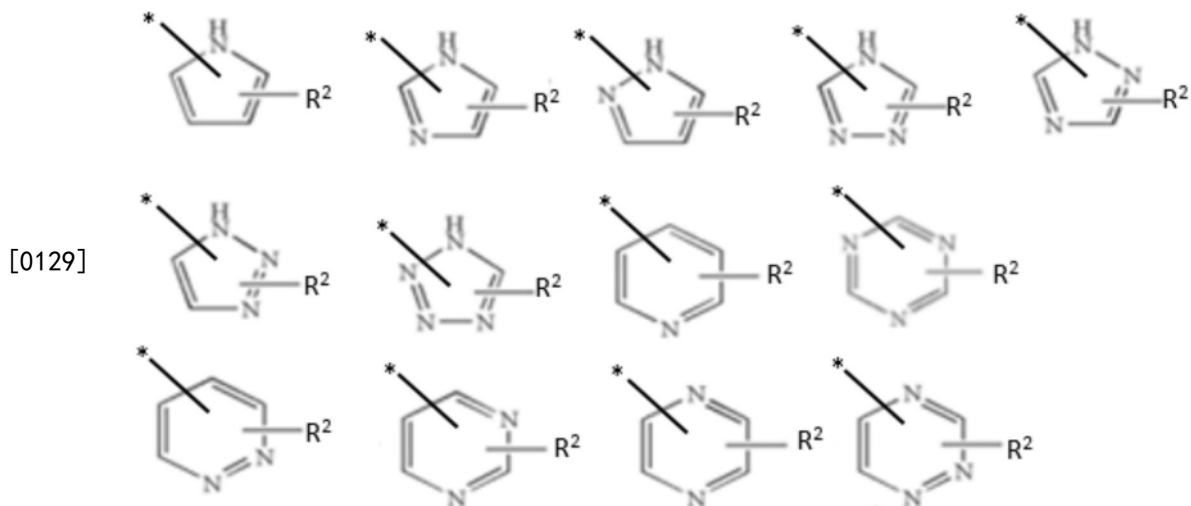
[0124] -间隔基团;

[0125] 其中X、Y和Z彼此独立地选自碳原子或氮原子;

[0126] 其中a、b和c彼此独立地选自整数1至2;

[0127] 其中每个虚线表示可选的双键。

[0128] 具有式(II)的单体(M1)中的“具有至少一个氮原子的不饱和杂环基团”优选地包括在环中具有至少一个N的5元至6元芳香族环基团,并且如:

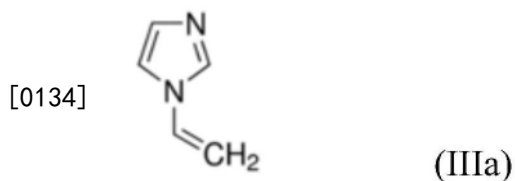


[0130] 其中*表示连接键A的连接点。

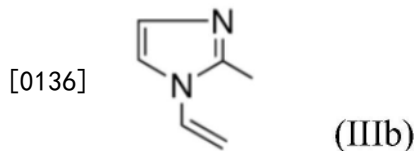
[0131] 连接键A和残基 R^2 可以在任何位置处(在碳原子或氮原子上)附接至杂环基团上。

[0132] 单体(M1)例如可以是:

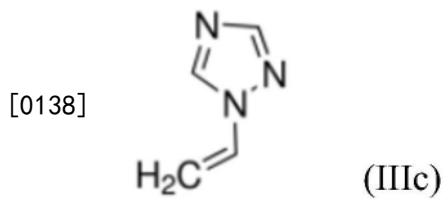
[0133] -具有式(IIIa)的乙烯基咪唑(VIm):



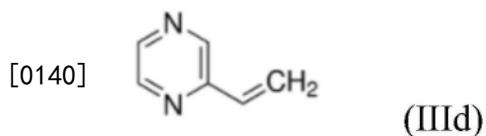
[0135] -具有式(IIIb)的2-甲基-1-乙烯基咪唑



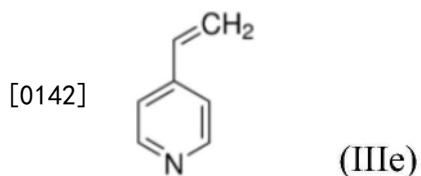
[0137] -具有式(IIIc)的1-乙烯基-1,2,4-三唑



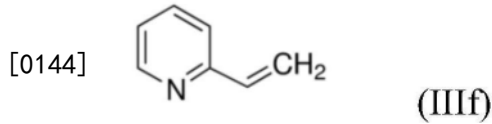
[0139] -具有式(IIIId)的2-乙烯基吡嗪



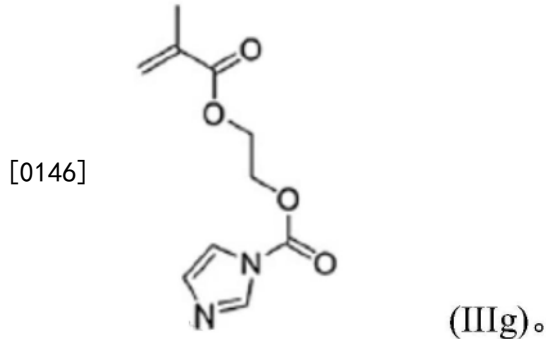
[0141] -具有式(IIIe)的4-乙烯基吡啶



[0143] -具有式(III f)的2-乙烯基吡啶



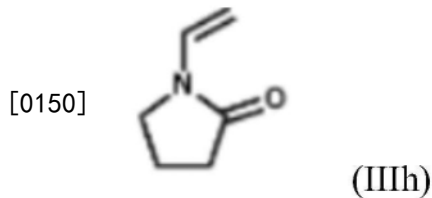
[0145] -具有式(III g)的羟基-(甲基)丙烯酸酯咪唑衍生物



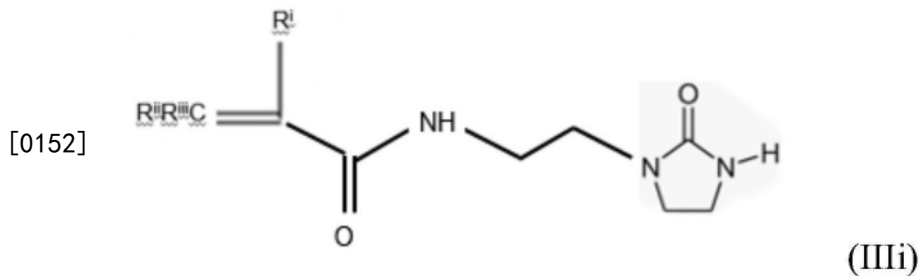
[0147] 当式(III)中的X、Y和Z中的任一个是碳时,其可以典型地是羰基的碳。

[0148] 因此,单体(M1)例如可以是:

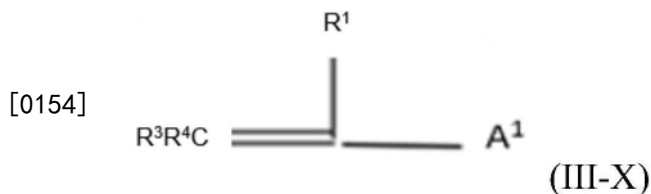
[0149] -具有式(III h)的N-乙烯基吡咯烷酮



[0151] -具有式(III i)的化合物

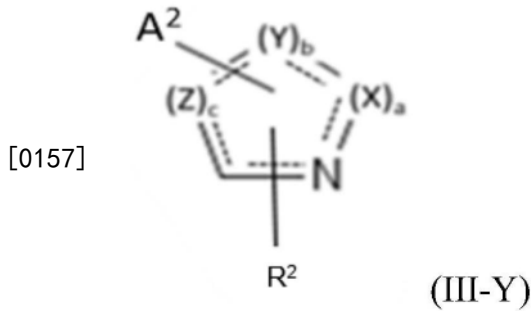


[0153] 式(III)中的二价间隔基团A可以典型地是基团 $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 或 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-$,但是可以考虑任何其他共价连接基团,例如由以下项的反应获得的基团:具有式(III-X)的化合物:



[0155] 其中 R^6 、 R^8 和 R^9 是如以上定义的,

[0156] 与具有式(III-Y)的化合物:



[0158] 其中R²是如以上定义的,A¹和A²是一起反应以形成共价键的两个基团。

[0159] 例如,A²可以是-(CH₂)_m-NH₂基团,其中m为1至4,优选地为2或3。在此种情况下,A¹可以是例如羧酸、酰基氯、酸酐或环氧。

[0160] 根据另一个变体,A²可以是-(CH₂)_m-OH基团,其中m为1至4,优选地为2或3。在此种情况下,A¹可以是例如羧酸、酰基氯、酸酐或酯。

[0161] 当(甲基)丙烯酸类聚合物(A)包含亲水性(甲基)丙烯酰基单体(如单烯键式不饱和一元羧酸)时,所述聚合物(A)可以进一步至少部分地盐化以获得呈盐形式的酸性部分的至少一部分。

[0162] 在本发明的实施例中,因此提供了一种至少部分盐化的(甲基)丙烯酸类聚合物(A)。

[0163] 因此,(甲基)丙烯酸类聚合物(A)的制备可以进一步包括在合适的溶剂中用包含一价阳离子的盐[盐(SA)]中和酸基团的至少一部分的步骤。

[0164] 盐(SA)可以是能够中和酸基团的任何盐,并且其优选地选自能够提供碱金属阳离子、叔铵或季铵阳离子的盐,更优选地能够提供Na⁺、K⁺、Li⁺和或季铵阳离子的盐。

[0165] 用于本发明的组合物(C)中的聚合物(A)优选地具有至少1kDa、例如在1与150kDa之间的数均分子量(Mn)。更优选地,聚合物(A)具有在15与100kDa之间的数均分子量(Mn)。

[0166] 用于本发明的组合物(C)中的聚合物(A)优选地具有约1kDa至150kDa、优选地5kDa至100kDa的重均分子量(Mw)。

[0167] 在本发明的一个实施例中,聚合物(A)是包含按摩尔计100%的甲基丙烯酸甲酯单体单元的甲基丙烯酸甲酯聚合物(甲基丙烯酸甲酯均聚物)。

[0168] 根据另一个优选实施例,聚合物(A)是包含按摩尔计至少80%的甲基丙烯酸甲酯单体单元和按摩尔计最高达20%的甲基丙烯酸单体单元的甲基丙烯酸甲酯共聚物。

[0169] 溶剂(S)的选择不受特别限制,前提是该溶剂适合于溶解聚合物(F)和聚合物(A)。

[0170] 溶剂(S)典型地选自由以下组成的组:

[0171] -醇,如甲醇、乙醇以及二丙酮醇,

[0172] -酮,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,

[0173] -直链的或环状的酯,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,

[0174] -直链的或环状的酰胺,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,和

[0175] -二甲亚砜。

[0176] 本发明的电极形成组合物可以进一步包括一种或多种可选的赋予导电性的添加

剂,以改善由本发明的组合物制成的电极的导电性。用于电池的赋予导电性的添加剂在本领域中是已知的。

[0177] 其实例可以包括:碳质材料,如炭黑、石墨精细粉末碳纳米管、石墨烯、或纤维、或者如镍或铝的金属的细粉或纤维。可选的导电剂优选地是炭黑或碳纳米管。

[0178] 可选的导电剂的量优选地是相对于电极形成组合物中总固体的按重量计0%至30%。特别地,对于正电极形成组合物,可选的导电剂典型地是组合物(C)内固体的总量的按重量计0%至按重量计10%、更优选地按重量计0%至按重量计5%。

[0179] 组合物(C)可以进一步包含至少一种润湿剂和/或至少一种表面活性剂以及一种或多于一种另外的添加剂。

[0180] 组合物(C)可以进一步包含至少一种非电活性无机填充剂材料。

[0181] 术语“非电活性无机填充剂材料”在此旨在表示非导电的无机填充剂材料,该材料适合于制造用于电化学电池单元的电绝缘的隔膜。

[0182] 根据本发明的隔膜中的非电活性无机填充剂材料典型地具有如根据ASTM D 257在20°C下测量的至少 0.1×10^{10} ohm cm、优选地至少 0.1×10^{12} ohm cm的电阻率(ρ)。

[0183] 合适的非电活性无机填充剂材料的非限制性实例尤其包括天然二氧化硅和合成二氧化硅、沸石、氧化铝、二氧化钛、金属碳酸盐、氧化锆、磷酸硅和硅酸硅等。

[0184] 用于根据本发明的组合物(C)中的粘合剂(B)可以通过本领域中任何已知的方法来制备。合适的方法包括:

[0185] -用溶剂(S)溶解聚合物(F),

[0186] -用溶剂(S)、优选地用于溶解聚合物(F)的溶剂来溶解聚合物(A),以及

[0187] -将这两种溶液混合以提供粘合剂溶液(B)。

[0188] 粘合剂(B)中聚合物(F)与聚合物(A)的重量比方便地在95:5至70:30的范围内。在本发明的优选实施例中,粘合剂(B)中聚合物(F)与聚合物(A)的重量比是90:10。

[0189] 电极形成组合物(C)可以通过以下方式获得:将粉状电极材料以及可选的添加剂(如赋予导电性的添加剂和/或粘度改性剂)添加并分散到由此获得的粘合剂溶液(B)中,以获得均匀的浆料。

[0190] 聚合物(F)在溶剂(S)中的溶液尤其包含按重量计5%至20%、优选地按重量计约7%至10%的量的聚合物(F)。

[0191] 聚合物(A)在溶剂(S)中的溶液尤其包含在100重量份的此种溶剂中按重量计5%至10%的量的聚合物(A)。

[0192] 为了获得包含如以上详述的聚合物(F)和聚合物(A)的粘合剂溶液(B),优选的是分别将聚合物(F)溶解于溶剂(S)中并且将按重量计5%至10%的聚合物(A)溶解于100重量份的此种溶剂中。

[0193] 为了制备粘合剂溶液(B),优选的是在20°C-50°C的温度下将聚合物(F)和聚合物(A)溶解于溶剂(S)中。

[0194] 可替代地,粘合剂溶液(B)可以通过首先将聚合物(F)溶解于溶剂(S)中,随后将固体聚合物(A)添加到其制备的混合物中来制备。

[0195] 本发明的组合物(C)的总固体含量(TSC)相对于组合物(C)的总重量典型地包括在按重量计15%与70%之间、优选地按重量计40%至60%。组合物(C)的总固体含量应理解为

其所有非挥发性成分的累积,尤其包括聚合物(F)、聚合物(A)、电极活性材料和任何固体的非挥发性的另外的添加剂。

[0196] 当单独制备聚合物(F)的溶液和聚合物(A)的溶液并且随后与电极活性材料以及可选的导电材料和其他添加剂合并以制备组合物(C)时,使用足以产生稳定溶液的溶剂的量。所使用的溶剂的量范围可以从产生稳定溶液所需的最小量至添加活性电极材料、可选的导电材料和其他固体添加剂后在电极混合物中达成期望的总固体含量所需的量。

[0197] 这两种溶液的混合通过本领域中任何已知的方法进行,如通过行星式混合随后是分散相来进行。

[0198] 组合物(C)中聚合物(A)的存在使得可以获得在所有制备步骤中没有凝胶化迹象的均匀浆料组合物。因此,有可能在包含橄榄石型活性材料电极的电极形成组合物中使用带有极性基团的聚合物(F),并且利用此类聚合物在电极中的特性,如对集流体的更大粘附性、改进的柔性以及良好的机械性能。

[0199] 此外,聚合物(A)充当粘合剂组合物中的分散剂,并且与具有相同TSC但仅包含聚合物(F)、活性材料和赋予导电性的添加剂的组合物相比,降低了浆料粘度。

[0200] 本发明的组合物(C)的另一个优点是可以提供一种电极,该电极包括按重量计相对低含量的粘合剂并且使得可以增加正电极中活性材料的含量,以便使电池的容量最大化。

[0201] 本发明的电极形成组合物(C)可以在用于制造正电极[电极(E)]的方法中使用,所述方法包括:

[0202] (i) 提供具有至少一个表面的金属基板;

[0203] (ii) 提供如以上定义的电极形成组合物[组合物(C)];

[0204] (iii) 将组合物(C)施加到金属基板的至少一个表面上,从而提供包括在该至少一个表面上涂覆有所述组合物(C)的金属基板的组件;

[0205] (iv) 干燥步骤(iii)中提供的该组件。

[0206] 金属基板通常是由金属(如铝、镍、钛和其合金)制成的箔、筛网或网。

[0207] 在本发明方法的步骤(iii)中,电极形成组合物(C)典型地通过任何合适的程序(如流延、印刷和辊涂)施加到金属基板的至少一个表面上。

[0208] 可选地,典型地可通过将在步骤(ii)中提供的电极形成组合物(C)施加到在步骤(iv)中提供的组件上来重复步骤(iii)一次或多次。

[0209] 在本发明方法的步骤(iv)中,可以在大气压下或在真空下进行干燥。可替代地,干燥可以在改变的气氛下进行,例如在典型地尤其除去了水分的惰性气体(水蒸气含量小于0.001%v/v)下进行。

[0210] 将选择干燥温度以便通过从本发明的电极(E)蒸发水性介质而进行去除。

[0211] 可以进一步使在步骤(iv)中获得的干燥的组件经受压缩步骤(如压延工艺)以实现本发明的电极(E)的目标孔隙率和密度。

[0212] 优选地,对在步骤(iv)获得的干燥的组件进行热压,压缩步骤期间的温度包括25°C至130°C,优选为约60°C。

[0213] 电极(E)的优选目标密度包括在2与3g/cc之间、优选地至少2.1g/cc。电极(E)的密度被计算为电极组分的密度乘以它们在电极配制品中的质量比的乘积的总和。

[0214] 在另一方面,本发明涉及可通过本发明的方法获得的电极[电极(E)]。

[0215] 因此,本发明涉及一种电极(E),该电极包括:

[0216] -具有至少一个表面的金属基板,以及

[0217] -直接粘附到所述金属基板的至少一个表面上的至少一个层,该层由包含以下项的组合物[组合物(C')]组成:

[0218] a) 至少一种具有橄榄石结构的正电极活性材料(AM);

[0219] b) 粘合剂组合物[粘合剂(B')],其包含:

[0220] b') 至少一种如以上定义的聚合物(F),

[0221] b'') 至少一种如以上定义的聚合物(A);

[0222] c) 可选地,至少一种赋予导电性的添加剂。

[0223] 直接粘附到所述金属基板的至少一个表面上的组合物(C')对应于本发明的电极形成组合物(C),其中溶剂在电极的制造过程中,例如在步骤(iv)(干燥)和/或进一步的压缩步骤中,已经被至少部分去除。因此,关于本发明的电极形成组合物(C)描述的所有优选实施例也适用于在本发明的电极中直接粘附到所述金属基板的至少一个表面上的组合物(C'),除了在制造过程期间去除的水性介质。

[0224] 优选的正电极(E)包括:

[0225] -具有至少一个表面的金属基板,以及

[0226] -直接粘附到所述金属基板的至少一个表面上的至少一个层,该至少一个层由以下项组成:

[0227] j) 具有橄榄石结构的正电极活性材料(AM),其量为按重量计90%至98%;

[0228] jj) 粘合剂(B'),其量为按重量计0.5%至10%、优选地按重量计1%至5%;以及

[0229] jjj) 赋予导电性的添加剂,其量为按重量计0.5%至5%,

[0230] 其中上述按重量计%是相对于j)+jj)+jjj)的总重量。

[0231] 优选地,正电极(E)包含按重量计至少95%的活性材料(AM),并且电极负载量包括在8与20mg/cm²之间、优选为约15mg/cm²。

[0232] 本申请人出人意料地发现,通过至少一种含磷不饱和单体与丙烯酸和/或甲基丙烯酸的自由基聚合而获得的共聚物[聚合物(P)]可以有利地用作底漆,以在电活性材料与阴极集流体之间提供出色的粘附性。

[0233] 本申请人出人意料地发现,通过使用少量的所述聚合物(P)可以实现如此良好的粘附性,使得最终电极的电化学性能不受负面影响。

[0234] 因此,在另一个实施例中,本发明涉及一种电极[电极(E1)],该电极包括:

[0235] -具有至少一个表面的金属基板,

[0236] -粘附到所述金属基板的所述至少一个表面的第一层,所述第一层包含至少一种由至少一种含磷不饱和单体与丙烯酸和/或甲基丙烯酸的自由基聚合获得的聚合物(P),以及

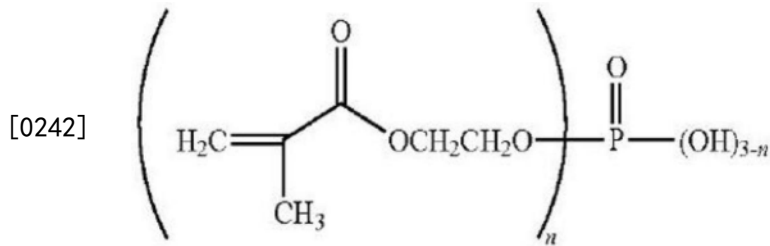
[0237] -粘附到所述第一层的第二层,该第二层至少包含如以上定义的组合物[组合物(C')]

[0238] 具有至少一个表面的金属基板优选地是表面改性的金属基板,该金属基板具有至少一个至少部分地化学改性的侧面。

[0239] 优选地,所述聚合物(P)通过以下项的自由基聚合来获得:

[0240] -至少一种具有如下所示的式(a)或(b)的含磷不饱和单体:

[0241] (a)



[0243] 其中n是1或2;

[0244] (b) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{P}(=\text{O})-(\text{OH})_2$

[0245] 与丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

[0246] 优选地,聚合物(P)具有至少7,500Da、更优选地10kDa至1500kDa、甚至更优选地10kDa至150kDa、尤其是在10kDa与100kDa之间的分子量。

[0247] 根据优选实施例,所述聚合物(P)通过具有上式(b)的含磷不饱和单体与丙烯酸的自由基共聚来获得。

[0248] 根据此实施例,具有式(b)的含磷不饱和单体和丙烯酸的摩尔比为40:60至20:80、优选地35:65至25:75并且甚至更优选地30:70。

[0249] 优选地,根据此第一实施例,聚合物(P)具有25kDa至85kDa的分子量。

[0250] 根据另一个优选实施例,所述聚合物(P)通过符合上式(a)(其中n是1和2)的甲基丙烯酸2-羟乙酯磷酸酯与丙烯酸和甲基丙烯酸的混合物的自由基共聚来获得。

[0251] 更优选地,所述聚合物(P)通过基于丙烯酸、甲基丙烯酸和具有式(a)的甲基丙烯酸2-羟乙酯磷酸酯的总量具有以下摩尔比的混合物的自由基共聚来获得:

[0252] -丙烯酸:65%至90%、优选地80%至90%、更优选地83%-85%,

[0253] -甲基丙烯酸:5%至30%、优选地5%至15%、更优选地11%-13%,

[0254] -甲基丙烯酸2-羟乙酯磷酸酯:2%至12%、优选地2%至10%、更优选地2%至6%并且甚至更优选为约4%。

[0255] 优选地,根据此实施例,聚合物(P)具有15kDa至35kDa的分子量。

[0256] 平均分子量(典型地重均分子量)通过尺寸排阻色谱法(SEC)测量。

[0257] 有利地,包含聚合物(P)的所述第一层的厚度低于 $1\mu\text{m}$ 。

[0258] 电极(E1)可以通过包括以下步骤的方法来制造:

[0259] 提供具有至少一个表面的金属基板的步骤(1);

[0260] 可选地,对所述金属基板的所述至少一个表面进行表面处理以提供具有至少一个至少部分地化学改性的侧面的表面改性的金属基板的步骤(1b);

[0261] 使至少一种聚合物(P)与所述金属基板的所述至少一个表面接触从而提供第一层的步骤(2);

[0262] 使如以上定义的电极形成组合物[组合物(C)]接触到在步骤(2)中获得的层上的步骤(3)。

[0263] 本发明的电极(E)和电极(E1)特别适用于电化学装置,特别是二次电池。

- [0264] 本发明的二次电池优选地是碱金属或碱土金属二次电池。
- [0265] 本发明的二次电池更优选地是锂离子二次电池。
- [0266] 根据本发明的电化学装置可以通过本领域技术人员已知的标准方法制备。
- [0267] 如果通过援引方式并入本申请的任何专利、专利申请和公开物的披露内容与本申请的描述相冲突到了可能使术语不清楚的程度,则本说明应该优先。
- [0268] 现在将参考以下实例对本发明进行描述,其目的仅仅是说明性的而且并非旨在限制本发明的范围。
- [0269] 实验部分
- [0270] 原料
- [0271] 聚合物(F-1):在25°C下在DMF中特性粘度为0.301/g的VDF-AA(按摩尔计1.0%)聚合物。
- [0272] HSV900:PVDF均聚物,从阿科玛公司(Arkema)可商购。
- [0273] 纳米LFP:LFP P2/C-寿命C04,密度:3.34g/cm³,实际比容量:153mAh/g,从庄信万丰公司(Johnson Matthey)可商购。
- [0274] 碳纳米管:Orgacyl NMP0402。在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂中的4%薄多壁碳纳米管(MWCNT)。
- [0275] AMBN:2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)
- [0276] Vim:乙烯基咪唑
- [0277] 分子量测定
- [0278] 聚合物的质量分布通过SEC MALS分析(SEC:尺寸排阻色谱法-MALLS:多角度激光光散射)来测量以便获得以g/mol表示的实际值。
- [0279] SEC MALS分析用配备有以下2个检测器的HPLC链进行:
- [0280] -差示折射计RI-浓度检测器
- [0281] -MALLS检测器(多角度激光光散射)-质量检测器-紫外线检测器UV。
- [0282] 针对色谱图的每个片(slice)(针对聚合物物质),软件计算:
- [0283] -聚合物的浓度,RI信号=常数*dn/dc*浓度
- [0284] -该片的质量Mi,
- [0285] -由特定的Mi数据,软件计算出质量分布:Mw、Mn和多分散性指数Ip=Mw/Mn。
- [0286] 摩尔质量的计算需要聚合物的折光指数增量dn/dc。其是常数,除了别的以外还取决于流动相的性质、实验条件的温度和激光的波长。
- [0287] 由软件根据洗脱级分的质量回收率来计算值“dn/dc”:对于本发明的聚合物,dn/dc为0.085mL/g,产生约95至100%wt.质量回收率。基于实际的Mi点来计算摩尔质量,而不对log(M)曲线进行任何调整。
- [0288] 详细的分析条件如下:
- [0289] 制备1和2:
- [0290] -分析仪器:具有MALLS检测器的SEC系统(Mini Dawn TREOS);Agilent差示折射计(RI)和Agilent UV检测器(在254nm下)
- [0291] -泵:Agilent 1100
- [0292] -流动相:THF与0.01M四氟硼酸四丁基铵和100μL三氟乙酸/kg洗脱液

- [0293] -柱(制造商,型号):Agilent Polypore (2*30cm)+保护柱
- [0294] -温度:35°C
- [0295] -流速:1.0mL/min
- [0296] -注入量和样品浓度:100 μ L,流动相中3mg \cdot mL⁻¹。
- [0297] 制备3和4:
- [0298] 在分析之前,将尺寸排阻色谱 (SEC) 样品在流动相 (THF+0.01M四氟硼酸四丁基铵) 中稀释并过滤(在0.45 μ m微孔上)。
- [0299] 根据以下条件,通过配备有多角度激光光散射 (MALLS) 检测器的SEC分析样品:
- [0300] 洗脱液:THF+0.01M四氟硼酸四丁基铵
- [0301] 流速:1mL \cdot min⁻¹
- [0302] 柱:Agilent PL凝胶2*混合的B + 1*100 Å+保护柱
- [0303] 检测:RI (Agilent检测器)+MALLS (创斯达科技公司 (TRISTAR))
- [0304] 样品浓度:流动相中0.4wt %
- [0305] 注射体积:100 μ L
- [0306] 制备1:聚合物 (A-1) :在DMF溶液中的MMA均聚物溶液
- [0307] 在配备有回流冷凝器和机械搅拌器的500mL三颈圆底烧瓶中,在室温下引入15.15g (0.15mol) 的MMA、1.37g (7.12mmol) 的AMBN和123.63g的DMF。将混合物在室温下用氮气吹扫15分钟,并且然后浸入在80°C下预加热的油浴中。在总体上将温度稳定在75°C后,使用注射泵经1小时向反应混合物中添加85.86g (0.86mol) 的MMA。在添加完成后,将反应再搅拌6小时的时间。在该最终老化步骤之后,将混合物冷却至环境温度。最后,进行稀释以使产物成为固体含量为34.61%的溶液。
- [0308] 取样进行¹H NMR分析以确定MMA单体转化率 (CDCl₃中的¹HRMN) :>99%
- [0309] 还取样进行分子量测定:在分析之前,将样品在流动相 (THF+0.01M四氟硼酸四丁基铵+100 μ L三氟乙酸/kg洗脱液) 中稀释并过滤(在0.45 μ m微孔上)。
- [0310] 结果:
- [0311] $M_{n,SEC-MALLS} = 21,000 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- [0312] $M_{n,SEC-MALLS} = 43,000 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- [0313] $D = 2.0$
- [0314] 制备2:聚合物 (A-2) :在DMF中的聚 (MMA-共聚-MAA) 共聚物溶液
- [0315] 在配备有回流冷凝器和机械搅拌器的500mL三颈圆底烧瓶中,在室温下引入12.47g (0.12mol) 的MMA、2.68g (0.03mol) 的MAA、1.37g (7.34mmol) 的AMBN和123.58g的DMF。将混合物在室温下用氮气吹扫20分钟,并且然后浸入在80°C下预加热的油浴中。在总体上将温度稳定在75°C后,使用注射泵经1小时向反应混合物中添加70.7g (0.71mol) MMA和15.19g (0.18mol) MAA的混合物。在添加完成后,将反应再搅拌6小时的时间。在该最终老化步骤之后,将混合物冷却至环境温度。最后,进行稀释以使产物成为固体含量为29.93%的溶液。
- [0316] 取样进行¹H NMR分析以确定MMA和MAA单体转化率:
- [0317] MMA单体转化率 (CDCl₃中的¹H RMN) :>99%
- [0318] MAA单体转化率 (CDCl₃中的¹H RMN) :>99%

[0319] 制备3:聚合物(A-3):在NMP中的聚(MMA-共聚-VIm)80:20共聚物溶液

[0320] 在配备有多级照明(lightning)A320搅拌叶片、反向叶片、连接到微型冷却器的冷凝器和低温恒温浴的1L夹套反应器中,在室温下引入MMA(24.537g,0.243mol)、VIm(5.766g,0.061mol)、AMBN(2.777g,0.014mol)和421.379g NMP。将混合物在室温下并且在搅拌下用氮气吹扫20分钟,在将氮气流留在空中之后,将低温恒温浴的温度编程设定为在1小时的温度斜坡内达到75°C。同时,制备单体MMA(139.040g,1.375mol)和NVI(32.677g,0.344mol)的溶液。一旦反应器中的温度达到75°C,就将先前制备的单体溶液在1小时内引入。在添加完成后,将反应在75°C下再老化6小时的时间。然后将反应冷却至室温并且将反应器卸料。

[0321] 通过¹H NMR测定单体转化率。不能通过尺寸排阻色谱法来测定该共聚物的数均摩尔质量和重均摩尔质量(M_n 和 M_w)。

[0322] 结果:

[0323] MMA单体转化率(CDCl₃中的¹H RMN)>99%

[0324] VIm单体转化率(CDCl₃中的¹H RMN)>99%

[0325] 固体含量:30.38wt%

[0326] 制备4:聚合物(A-4):在NMP中的聚(MMA-共聚-VIm)95:5共聚物溶液

[0327] 在配备有多级照明A320搅拌叶片、反向叶片、连接到微型冷却器的冷凝器和低温恒温浴的1L夹套反应器中,在室温下引入MMA(28.874g,0.286mol)、VIm(1.429g,0.015mol)、AMBN(2.751g,0.014mol)和421.063g NMP。将混合物在室温下并且在搅拌下用氮气吹扫20分钟,在将氮气流留在空中之后,将低温恒温浴的温度编程设定为在1小时的温度斜坡内达到75°C。同时,制备单体MMA(163.622g,1.618mol)和NVI(8.096g,0.085mol)的溶液。一旦反应器中的温度达到75°C,就将先前制备的单体溶液在1小时内引入。在添加完成后,将反应在75°C下再老化6小时的时间。然后将反应冷却至室温并且将反应器卸料。

[0328] 通过¹H NMR测定单体转化率。通过尺寸排阻色谱法来测定数均摩尔质量和重均摩尔质量(M_n 和 M_w)。

[0329] 结果与方法:

[0330] MMA单体转化率(CDCl₃中的¹H RMN)>99%

[0331] VIm单体转化率(CDCl₃中的¹H RMN)>99%

[0332] $M_{n,SEC-MALLS} = 35,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

[0333] $M_{n,SEC-MALLS} = 51,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

[0334] $D = 1.5$

[0335] 固体含量:31.54wt%

[0336] 实例1:

[0337] 制备聚合物(F-1)在NMP中的按重量计8%溶液。

[0338] 由以上制备1中获得的聚合物(A-1)在DMF中的溶液开始制备聚合物(A-1)在NMP中的按重量计8%溶液:将呈粉末形式的聚合物(A-1)在蒸馏水中从在DMF中的溶液中沉淀,并且将所获得的沉淀物在真空烘箱中在90°C下干燥过夜。将如此获得的聚合物(A-1)的粉末以按重量计8%溶解于NMP中。

[0339] 将聚合物(F-1)在NMP中的溶液和聚合物(A-1)在NMP中的溶液以9:1比率(30.87g

的聚合物 (F-1) 的溶液和 3.43g 的聚合物 (A-1) 的溶液) 混合。

[0340] 将纳米 LFP (75.07g)、碳纳米管 (14.7g 的以 4% wt 在 NMP 中的溶液) 和另外的 15.94g NMP 添加到包含聚合物 (F-1) 和聚合物 (A-1) 的溶液中, 进行行星式混合随后是分散相, 以提供组合物 1, 即具有 56% 的总固体含量 (TSC) 的阴极浆料 (95.75% LFP、0.75% 碳纳米管和 3.5% 粘合剂)。

[0341] 获得均匀浆料, 在所有制备步骤中都没有凝胶化迹象。浆料品质的目视评估结果总结在表 1 中。

[0342] 实例 2:

[0343] 制备聚合物 (F-1) 在 NMP 中的按重量计 8% 溶液。

[0344] 由以上制备 2 中获得的聚合物 (A-2) 在 DMF 中的溶液开始制备聚合物 (A-2) 在 NMP 中的按重量计 8% 溶液: 将呈粉末形式的聚合物 (A-2) 在蒸馏水中沉淀并且将所获得的沉淀物在真空烘箱中在 90°C 下干燥过夜。将如此获得的聚合物 (A-2) 的粉末以按重量计 8% 溶解于 NMP 中。

[0345] 将聚合物 (F-1) 在 NMP 中的溶液和聚合物 (A-2) 在 NMP 中的溶液以 9:1 比率 (30.87g 的聚合物 (F-1) 的溶液和 3.43g 的聚合物 (A-2) 的溶液) 混合。

[0346] 将纳米 LFP (75.07g)、碳纳米管 (14.7g 的以 4% wt 在 NMP 中的溶液) 和另外的 15.94g NMP 添加到包含聚合物 (F-1) 和聚合物 (A-2) 的溶液中, 进行行星式混合随后是分散相, 以提供组合物 2, 即具有 56% 的总固体含量 (TSC) 的阴极浆料 (95.75% LFP、0.75% 碳纳米管和 3.5% 粘合剂)。

[0347] 获得均匀浆料, 在所有制备步骤中都没有凝胶化迹象。浆料品质的目视评估结果总结在表 1 中。

[0348] 实例 3:

[0349] 制备聚合物 (F-1) 在 NMP 中的按重量计 8% 溶液。

[0350] 由以上制备 2 中获得的聚合物 (A-2) 在 DMF 中的溶液开始制备聚合物 (A-2) 在 NMP 中的按重量计 8% 溶液: 将呈粉末形式的聚合物 (A-2) 在蒸馏水中从在 DMF 中的溶液中沉淀, 并且将所获得的沉淀物在真空烘箱中在 90°C 下干燥过夜。将如此获得的聚合物 (A-2) 的粉末以按重量计 8% 溶解于 NMP 中。

[0351] 将聚合物 (F-1) 在 NMP 中的溶液和聚合物 (A-2) 在 NMP 中的溶液以 9:1 比率 (13.3g 的聚合物 (F-1) 的溶液和 1.47g 的聚合物 (A-2) 的溶液) 混合。

[0352] 将纳米 LFP (76.64g)、碳纳米管 (14.7g 的以 4% wt 在 NMP 中的溶液) 和另外的 33.97g NMP 添加到包含聚合物 (F-1) 和聚合物 (A-2) 的溶液中, 进行行星式混合随后是分散相, 以提供组合物 3, 即具有 56% 的总固体含量 (TSC) 的阴极浆料 (97.5% LFP、1% 碳纳米管和 1.5% 粘合剂)。

[0353] 获得均匀浆料, 在所有制备步骤中都没有凝胶化迹象。

[0354] 实例 4:

[0355] 制备聚合物 (F-1) 在 NMP 中的按重量计 8% 溶液。

[0356] 由以上制备 3 中获得的聚合物 (A-3) 在 NMP 中的溶液开始制备聚合物 (A-3) 在 NMP 中的按重量计 8% 溶液。

[0357] 将聚合物 (F-1) 在 NMP 中的溶液和聚合物 (A-3) 在 NMP 中的溶液以 9:1 比率 (30.87g

的聚合物(F-1)的溶液和3.43g的聚合物(A-3)的溶液)混合。

[0358] 将纳米LFP(75.07g)、碳纳米管(14.7g的以4%wt在NMP中的溶液)和另外的15.94g NMP添加到包含聚合物(F-1)和聚合物(A-3)的溶液中,进行行星式混合随后是分散相,以提供组合物4,即具有56%的总固体含量(TSC)的阴极浆料(95.75% LFP、0.75%碳纳米管和3.5%粘合剂)。

[0359] 获得均匀浆料,在所有制备步骤中都没有凝胶化迹象。浆料品质的目视评估结果总结在表1中。

[0360] 实例5:

[0361] 制备聚合物(F-1)在NMP中的按重量计8%溶液。

[0362] 由以上制备4中获得的聚合物(A-4)在DMF中的溶液开始制备聚合物(A-4)在NMP中的按重量计8%溶液。

[0363] 将聚合物(F-1)在NMP中的溶液和聚合物(A-4)在NMP中的溶液以9:1比率(30.87g的聚合物(F-1)的溶液和3.43g的聚合物(A-4)的溶液)混合。

[0364] 将纳米LFP(75.07g)、碳纳米管(14.7g的以4%wt在NMP中的溶液)和另外的15.94g NMP添加到包含聚合物(F-1)和聚合物(A-4)的溶液中,进行行星式混合随后是分散相,以提供组合物5,即具有56%的总固体含量(TSC)的阴极浆料(95.75% LFP、0.75%碳纳米管和3.5%粘合剂)。

[0365] 获得均匀浆料,在所有制备步骤中都没有凝胶化迹象。浆料品质的目视评估结果总结在表1中。

[0366] 对比实例1:

[0367] 制备HSV900在NMP中的按重量计8%溶液。

[0368] 将纳米LFP(75.07g)、碳纳米管(14.7g的以4%wt在NMP中的溶液)和另外的15.94g NMP添加到34.3g的包含HSV900的溶液中,进行行星式混合随后是分散相,以提供组合物(C-1),即具有56%的总固体含量(TSC)和3.5%粘合剂的量的阴极浆料。

[0369] 浆料品质的目视评估结果总结在表1中。

[0370] 对比实例2:

[0371] 制备聚合物(F-1)在NMP中的按重量计8%溶液。

[0372] 将纳米LFP(75.07g)、碳纳米管(14.7g的以4%wt在NMP中的溶液)和另外的15.94g NMP添加到34.3g的包含聚合物(F-1)的溶液中,进行行星式混合随后是分散相,以提供组合物(C-2),即具有56%的总固体含量(TSC)和3.5%粘合剂的量的阴极浆料。

[0373] 浆料品质的目视评估结果总结在表1中。

[0374] 对比实例3:

[0375] 由以上制备1中获得的聚合物(A-1)在DMF中的溶液开始制备聚合物(A-1)在NMP中的按重量计8%溶液:将呈粉末形式的聚合物(A-1)在蒸馏水中从在DMF中的溶液中沉淀,并且将所获得的沉淀物在真空烘箱中在90°C下干燥过夜。

[0376] 将如此获得的聚合物(A-1)的粉末以按重量计8%溶解于NMP中。

[0377] 将纳米LFP(75.07g)、碳纳米管(14.7g的以4%wt在NMP中的溶液)和另外的15.94g NMP添加到34.3g的包含聚合物(A-1)的溶液中,进行行星式混合随后是分散相,以提供组合物(C-3),即具有56%的总固体含量(TSC)和3.5%粘合剂的量的阴极浆料。

[0378] 浆料品质的目视评估结果总结在表1中。

[0379] 对比实例4:

[0380] 由以上制备2中获得的聚合物(A-2)在DMF中的溶液开始制备聚合物(A-2)在NMP中的按重量计8%溶液:将呈粉末形式的聚合物(A-2)在蒸馏水中从在DMF中的溶液中沉淀,并且将所获得的沉淀物在真空烘箱中在90°C下干燥过夜。将如此获得的聚合物(A-2)的粉末以按重量计8%溶解于NMP中。

[0381] 将纳米LFP(75.07g)、碳纳米管(14.7g的以4%wt在NMP中的溶液)和另外的15.94g NMP添加到34.3g的包含聚合物(A-2)的溶液中,进行行星式混合随后是分散相,以提供组合物(C-4),即具有56%的总固体含量(TSC)和3.5%粘合剂的量的阴极浆料。

[0382] 浆料品质的目视评估结果总结在表1中。

[0383] 表1

组合物	浆料品质*
1	B
2	A
3	A
4	A
5	A
C-1	A
C-2	C
C-3	B
C-4	B

[0385] *A=良好:在静止时以及在手动搅拌下的视觉外观均匀。没有团聚体、相分离,也没有在容器壁上的沉积物的迹象。

[0386] B=中等:浆料看上去是均匀的。有小团聚体的迹象,例如未完全分散的固体颗粒、小凝胶或在烧杯的底部或壁上的薄沉积物。不能防止浆料流延。

[0387] C=差:浆料不均匀,出现肉眼可见的迹象。存在凝胶或固体团聚体。浆料粘度可能过高而不允许流延,并且可能由于固体结块(凝胶状)形成而防止/限制进一步混合。如果发生相分离,则上部和固体底层的粘度过低。

[0388] 实例6:电极形成组合物的胶凝化评估

[0389] 如下评估如以上定义制备的组合物2和组合物(C-1)随时间推移的粘度变化。

[0390] 通过用具有MCR 52板对板配置的Anton Paar仪器比较相同剪切速率下的值,评估在不同剪切速率(0.1至100rad/s)下组合物在不同老化时间(最高达72小时)下的粘度。

[0391] 结果报告于表2中。

[0392] 表2

组合 物	随时间推移的粘度变化***					
	T = 0 h	T = 1.5 h	T = 3 h	T = 24 h	T = 48 h	T = 72 h
[0393] (2)	1	1.5	1.85	2.6	3.25	2.9
(C-1)	1	0.96	0.95	2.75	3.1	4.8

[0394] ***相对于 t_0 粘度归一化

[0395] 鉴于上述情况,发现由于存在包含聚合物(A)的粘合剂(B),根据本发明的正电极形成组合物(C)的特征在于改善的抗凝胶化作用。

[0396] 实例7:制备电极

[0397] 通过将如以上所述的电极形成组合物1至5以及组合物(C-1)至(C-4)施加到15 μ m厚的铝箔上以获得15mg/cm²的干正电极负载质量来获得正电极。通过在烘箱中在90°C的温度下干燥来完全蒸发溶剂以制造带状正电极。

[0398] 对如此获得的正电极(分别为电极(E1)、(E2)、(E4)、(E5)、(EC-1)、(EC-2)、(EC-3)和(EC-4))进行目视评估。结果报告于表3中。

[0399] 表3

电极	组合物	电极品质**
[0400] E1	1	B
E2	2	A
E3	3	A
E4	4	A
E5	5	A
[0401] EC-1	C-1	A
EC-2	C-2	n.d.
EC-3	C-3	C
EC-4	C-4	C

[0402] **A=良好:外觀光滑,在干燥电极上没有团聚体,也没有由于气泡形成和蒸发而引起的不均匀性的迹象。手动操作容易,电极在轻微弯曲和折叠时具有良好的柔性,没有活性材料破裂或脱落的迹象。

[0403] B=中等:电极具有平均均匀的外观。通过精确的目视观察或光学显微镜,检测到小的团聚体。在轻轻弯曲的情况下,没有材料脱落,也没有破裂

[0404] C=差:电极表面上的不均匀性肉眼可见(例如,在流延期间拖动的固体颗粒)。在不进行处理的情况下材料破裂或从集流体脱落。不可能为了进一步表征而冲压/切割

[0405] 实例8:用底漆制备电极

[0406] 在40°C下用5wt.% HNO₃溶液对A1集流体进行蚀刻4分钟。

[0407] 然后,将其用聚合物(P)-1的溶液浸涂,该聚合物是由丙烯酸和乙烯基磷酸(以70:30的摩尔比)的混合物共聚而获得的无规共聚物。聚合物(P)-1具有如使用以下条件通过

GPC测量的在约30至80kDa范围内的重均分子量 (M_w):

[0408] SEC配备有多角度激光光散射 (MALLS) Mini Dawn TREOS检测器和Agilent浓度检测器 (RI检测器)。SEC-MALLS系统在三柱Varian Aquagel 0H混合H, $8\mu\text{m}$, $3*30\text{cm}$ 上以 $1\text{mL}/\text{min}$ 的流速运行,并具有以下流动相:100%水、 NaCl 100mM 、 NaH_2PO_4 25mM 、 Na_2HPO_4 25mM 缓冲液 ($\text{pH}=7$)。将聚合物样品在流动相中稀释至0.5活性wt%至少4小时,然后在 $0.45\mu\text{m}$ 微孔过滤器中过滤,并将100微升注入流动相流中。获得绝对摩尔质量,其中聚(丙烯酸)的 dn/dC 等于 $0.1875\text{mL}/\text{g}$ 。作为检测器,使用以下:RI (Agilent浓度检测器)+MALLS (多角度激光光散射) Mini Dawn TREOS。

[0409] 在 45°C 下进行浸渍2分钟。然后,进行冲洗,随后从室温开始直到 100°C 干燥5分钟。

[0410] 将适量的组合物2流延在处理的A1集流体上,并且然后进行干燥。

[0411] 获得正电极 (E6)。

[0412] 正电极粘附力评估

[0413] 将正电极 (E2)、(E3) 和 (EC-1) 切成条形 (长 10cm 并且宽 2.5cm),并使用尺寸为 $2.5 \times 8\text{cm}$ 的双胶带将其施用到厚度为 2mm 的刚性铝箔片上,电极的涂覆面朝向铝板。防止电极的一部分粘附到胶带上,从而使每个条带的一端不与双胶粘带接触,从而使其从箔片中拉出。

[0414] 用测力计以 180° 角度从箔片上拉出每个试样,该测力计允许测量从双胶带上剥离样品所需的力。剥离速度为 $300\text{mm}/\text{min}$, $T=25^\circ\text{C}$ 。结果总结在表4中。

[0415] 表4

	剥离强度 (N/m) ****
[0416] E2	14
E3	5
EC-1	1

[0417] ****归一化为EC-1

[0418] 正电极粘附力评估

[0419] 将正电极 (E2)、(E4)、(E5) 和 (E6) 切成条形 (长 10cm 并且宽 2.5cm),并使用尺寸为 $2.5 \times 8\text{cm}$ 的双胶带将其施用到厚度为 2mm 的刚性铝箔片上,电极的涂覆面朝向铝板。防止电极的一部分粘附到胶带上,从而使每个条带的一端不与双胶粘带接触,从而使其从箔片中拉出。

[0420] 用测力计以 180° 角度从箔片上拉出每个试样,该测力计允许测量从双胶带上剥离样品所需的力。剥离速度为 $300\text{mm}/\text{min}$, $T=25^\circ\text{C}$ 。结果总结在表5中。

[0421] 表5

	剥离强度 (N/m) *****
[0422]	E2 1
	E4 1.34
	E5 1.49
	E6 1.24

[0423] *****归一化为E2

[0424] 已经证明,与包含PVDF的现有技术标准电极相比,本发明的电极对金属箔片具有改善的粘附性。