



(10) 授权公告号 CN 112789751 B

(45) 授权公告日 2024.07.23

(21) 申请号 201980063111.8
(22) 申请日 2019.09.27
(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112789751 A
(43) 申请公布日 2021.05.11
(30) 优先权数据
62/738,690 2018.09.28 US
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.03.25
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CA2019/051389 2019.09.27
(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/061710 EN 2020.04.02
(73) 专利权人 魁北克电力公司
地址 加拿大魁北克
专利权人 株式会社村田制作所
(72) 发明人 J-C·戴格尔 Y·阿萨卡注
K·扎吉比
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
专利代理师 林柏楠 刘金辉
(51) Int.Cl.
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/0525 (2006.01)
(56) 对比文件
US 2012308889 A1, 2012.12.06
WO 2013065738 A2, 2013.05.10
审查员 户爱敏
权利要求书3页 说明书11页 附图3页

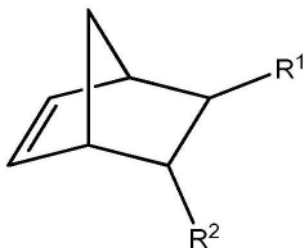
(54) 发明名称

聚合物添加剂及其在电极材料和电化学电池中的用途

(57) 摘要

本发明描述用作电极材料添加剂的聚合物,此聚合物包含基于降冰片烯的单体单元,所述单体单元衍生自基于降冰片烯的单体的聚合反应;描述包含所述聚合物作为添加剂的粘合剂组合物,包含所述聚合物作为添加剂的电极材料,包含所述粘合剂组合物的电极材料,它们的制备方法以及它们在电化学电池中、例如在锂或锂离子电池中的用途。

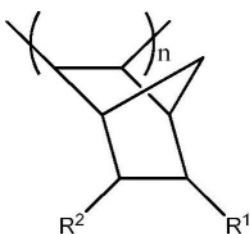
1. 一种电极材料,其包含电化学活性材料、粘合剂和用作电极材料添加剂的聚合物,其中所述聚合物包含基于降冰片烯的单体单元,所述单体单元衍生自基于降冰片烯的式I单体的聚合反应:



式I

其中, R^1 和 R^2 在每次出现时独立地选自氢原子、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OH$ 和 $-F$,并且 R^1 或 R^2 中的至少一个是选自 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OH$ 和 $-F$ 。

2. 根据权利要求1所述的电极材料,其中所述聚合物是式II的聚合物:



式II

其中

R^1 和 R^2 是如权利要求1中所定义;和

n 是整数,其选择使得数均分子量是10,000g/mol至100,000g/mol,包括端点。

3. 根据权利要求2所述的电极材料,其中数均分子量是12,000g/mol至85,000g/mol,包括端点。

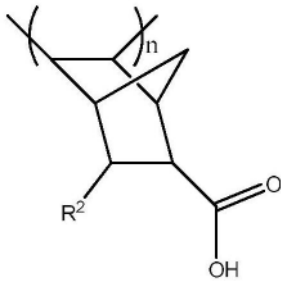
4. 根据权利要求3所述的电极材料,其中数均分子量是15,000g/mol至75,000g/mol,包括端点。

5. 根据权利要求4所述的电极材料,其中数均分子量是20,000g/mol至65,000g/mol,包括端点。

6. 根据权利要求5所述的电极材料,其中数均分子量是25,000g/mol至55,000g/mol,包括端点。

7. 根据权利要求6所述的电极材料,其中数均分子量是25,000g/mol至50,000g/mol,包括端点。

8. 根据权利要求2所述的电极材料,其中所述聚合物是式II(a)的聚合物:



式II(a)

其中 R^2 在每次出现时独立地选自氢原子、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OH$ 和 $-F$ ，且 n 是整数，其选择使得数均分子量是 $10,000\text{g/mol}$ 至 $100,000\text{g/mol}$ ，包括端点。

9. 根据权利要求8所述的电极材料，其中 R^2 是 $-COOH$ 。
10. 根据权利要求8所述的电极材料，其中 R^2 是氢原子。
11. 根据权利要求1-10中任一项所述的电极材料，其中聚合物是均聚物。
12. 根据权利要求1-10中任一项所述的电极材料，其中电化学活性材料是选自金属氧化物粒子、锂化金属氧化物粒子、金属磷酸盐粒子和锂化金属磷酸盐粒子。
13. 根据权利要求12所述的电极材料，其中金属是选自以下的过渡金属：铁(Fe)，钛(Ti)，锰(Mn)，钒(V)，镍(Ni)，钴(Co)和其中至少两种的组合。
14. 根据权利要求1-10中任一项所述的电极材料，其中电化学活性材料是含锰的氧化物或磷酸盐。
15. 根据权利要求1-10中任一项所述的电极材料，其中电化学活性材料还包含至少一种掺杂元素。
16. 根据权利要求15所述的电极材料，其中所述掺杂元素是镁。
17. 根据权利要求1-10中任一项所述的电极材料，其还包含导电材料。
18. 根据权利要求17所述的电极材料，其中导电材料是选自炭黑，石墨，石墨烯，碳纤维，碳纳米管，及其组合。
19. 根据权利要求18所述的电极材料，其中炭黑是乙炔黑。
20. 根据权利要求18所述的电极材料，其中碳纤维是碳纳米纤维。
21. 根据权利要求18所述的电极材料，其中导电材料是乙炔黑和碳纤维的组合。
22. 根据权利要求21所述的电极材料，其中碳纤维是蒸气生长碳纤维。
23. 根据权利要求1-10中任一项所述的电极材料，其中粘合剂与聚合物之间的质量比率是在6:1至2:1的范围内。
24. 根据权利要求1-10中任一项所述的电极材料，其中粘合剂是选自聚醚类型的聚合物粘合剂，合成或天然橡胶，以及氟化聚合物。
25. 根据权利要求24所述的电极材料，其中粘合剂是氟化聚合物。
26. 根据权利要求25所述的电极材料，其中氟化聚合物是聚四氟乙烯(PTFE)。
27. 根据权利要求25所述的电极材料，其中氟化聚合物是聚偏二氟乙烯(PVdF)。
28. 根据权利要求24所述的电极材料，其中粘合剂是合成或天然橡胶。
29. 根据权利要求28所述的电极材料，其中合成或天然橡胶是乙烯丙烯二烯单体的橡胶(EPDM)。

30. 电极,其包含在集电器上的如权利要求1-29中任一项所定义的电极材料。
31. 电化学电池,其包含负极、正极和电解质,其中负极或正极中的至少一种包含如权利要求1-29中任一项所定义的电极材料。
32. 根据权利要求31所述的电化学电池,其中电解质是液体电解质,其包含在溶剂中的盐。
33. 根据权利要求32所述的电化学电池,其中盐是锂盐。
34. 根据权利要求31所述的电化学电池,其中电解质是凝胶电解质,其包含在溶剂中的盐和任选地溶剂化聚合物。
35. 根据权利要求34所述的电化学电池,其中盐是锂盐。
36. 根据权利要求31所述的电化学电池,其中电解质是固体聚合物电解质,其包含在溶剂化聚合物中的盐。
37. 根据权利要求36所述的电化学电池,其中盐是锂盐。
38. 电池,其包含至少一种如权利要求31-37中任一项所定义的电化学电池。
39. 根据权利要求38的电池,其中所述电池是锂离子电池。
40. 电化学电池,其包含负极、正极和电解质,其中正极和负极中的至少一种是如权利要求30所定义的。
41. 根据权利要求40所述的电化学电池,其中电解质是液体电解质,其包含在溶剂中的盐。
42. 根据权利要求41所述的电化学电池,其中盐是锂盐。
43. 根据权利要求40所述的电化学电池,其中电解质是凝胶电解质,其包含在溶剂中的盐和任选地溶剂化聚合物。
44. 根据权利要求43所述的电化学电池,其中盐是锂盐。
45. 根据权利要求40所述的电化学电池,其中电解质是固体聚合物电解质,其包含在溶剂化聚合物中的盐。
46. 根据权利要求45所述的电化学电池,其中盐是锂盐。
47. 电池,其包含至少一种如权利要求40-46中任一项所定义的电化学电池。
48. 根据权利要求47的电池,其中所述电池是锂离子电池。

聚合物添加剂及其在电极材料和电化学电池中的用途

[0001] 相关申请

[0002] 本申请根据适用法律要求2018年9月28日递交的美国临时申请No. 62/738,690的优先权,将其内容全部引入本文以供参考。

技术领域

[0003] 本技术领域总体涉及聚合物添加剂,聚合物粘合剂,包含它们的电极材料,它们的制备方法以及它们在电化学电池中的用途。

背景技术

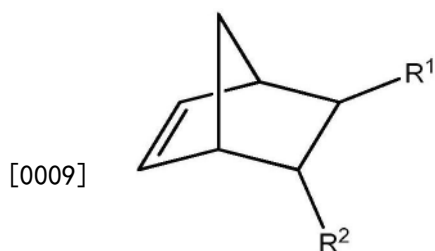
[0004] 高电压电极材料用于高功率和高能量电池中。为了获得高功率,必须使用高的操作电压。常规的含氟聚合物粘合剂、例如聚偏二氟乙烯 (PVdF) 显示优异的电化学稳定性和粘合强度。但是,在较高的操作压力(例如高于3.8V)下使用含氟聚合物粘合剂会引起氟原子反应并形成氟化锂 (LiF) 和氟化氢 (HF),这导致电池逐渐出现降解和电化学性能变差(例如循环性能、电池阻抗、电容保持率和倍率特性) (Markevich, E. 等, *Electrochemistry communications* 7.12(2005):1298-1304; Zhang, Z. 等, *Journal of Power Sources* 247(2014):1-8; 和 Lee, S. 等, *Journal of Power Sources* 269(2014):418-423)。

[0005] 所以,使用无氟粘合剂可以适用于缓解不需要的反应 (JP2009110883A)。例如, Pieczonka, N.P.W. 等人简单地通过使用聚丙烯酸锂 (LiPAA) 作为多官能粘合剂获得了在高电压电极材料界面上稳定的电极-电解质中间相。他们成功地证明了在酸基团存在下在高电压电极材料和电活性粒子上有效地形成钝化膜,导致与使用常规PVdF粘合剂的情况相比减少了电池降解并显著改进了电化学性能。这种中间相是用聚丙烯酸形成 (Pieczonka, N.P.W. 等, *Advanced Energy Materials*, 5.23(2015):1501008)。

[0006] 因此,需要用于高电压电极材料的持续性粘合剂,其不具有常规含氟聚合物粘合剂的一个或多个缺点。

[0007] 简述

[0008] 根据一个方面,本技术涉及用作电极材料添加剂的聚合物,此聚合物包含基于降冰片烯的单体单元,所述单体单元衍生自基于降冰片烯的式I单体的聚合反应:

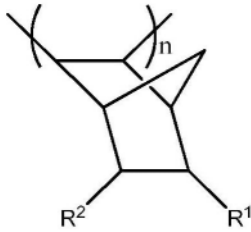


式I

[0010] 其中, R^1 和 R^2 在每次出现时独立地选自氢原子、-COOH、-SO₃H、-OH和-F。

[0011] 在一个实施方案中,所述聚合物是式II的聚合物:

[0012]



式II

[0013]

其中

[0014]

R¹和R²是如本文所定义的;和

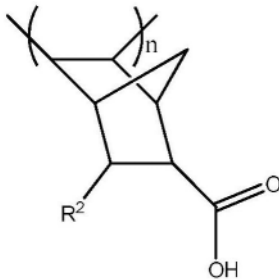
[0015]

n是整数,其选择使得数均分子量是约10,000g/mol至约100,000g/mol,包括端点。

[0016]

在另一个实施方案中,所述聚合物是式II(a)的均聚物:

[0017]



式II(a)

[0018]

其中R²和n是如本文所定义的。

[0019]

在另一个实施方案中,R¹和R²都是羧基(-COOH)。

[0020]

根据另一个方面,本技术涉及粘合剂组合物,其包含如本文所定义的聚合物以及粘合剂。在一个实施方案中,所述聚合物是粘合剂添加剂。

[0021]

在另一个实施方案中,粘合剂是选自聚醚类型的聚合物粘合剂,合成或天然橡胶,氟化聚合物,以及水溶性粘合剂。

[0022]

根据另一个方面,本技术涉及如本文所定义的粘合剂组合物,其用于电极材料中。

[0023]

根据另一个方面,本技术涉及电极材料,其包含如本文所定义的聚合物和电化学活性材料。

[0024]

在一个实施方案中,电化学活性材料是选自金属氧化物粒子,锂化金属氧化物粒子,金属磷酸盐粒子和锂化金属磷酸盐粒子。例如,所述金属是选自以下的过渡金属:铁(Fe),钛(Ti),锰(Mn),钒(V),镍(Ni),钴(Co)和其中至少两种的组合。例如,电化学活性材料是含锰的氧化物或磷酸盐。

[0025]

在另一个实施方案中,电化学活性材料还包含至少一种掺杂元素(例如镁)。

[0026]

在另一个实施方案中,电极材料还包含导电材料。例如,导电材料是选自炭黑,乙炔黑,石墨,石墨烯,碳纤维,碳纳米纤维,碳纳米管,及其组合。例如,导电材料是乙炔黑和碳纤维(例如蒸气生长碳纤维(VGCF))的组合。

[0027]

在另一个实施方案中,电极材料还包含粘合剂,其包含聚合物作为添加剂。

[0028]

在另一个实施方案中,粘合剂是选自聚醚类型的聚合物粘合剂,合成或天然橡胶,氟化聚合物,和水溶性粘合剂。

[0029] 根据另一个方面,本技术涉及电极,其包含在集电器上的如本文所定义的电极材料。

[0030] 根据另一个方面,本技术涉及电化学电池,其包含负极、正极和电解质,其中负极或正极中的至少一种包含如本文所定义的电极材料。

[0031] 根据另一个方面,本技术涉及电化学电池,其包含负极、正极和电解质,其中正极和负极中的至少一种是如本文所定义的。

[0032] 在一个实施方案中,电解质是液体电解质,其包含在溶剂中的盐。根据另一个方案,电解质是凝胶电解质,其包含在溶剂中的盐和任选地溶剂化聚合物。根据另一个方案,电解质是固体聚合物电解质,其包含在溶剂化聚合物中的盐。例如,所述盐是锂盐。

[0033] 根据另一个方面,本技术涉及电池,其包含至少一种如本文所定义的电化学电池。在一个实施方案中,电池是锂离子电池。

[0034] 附图简述

[0035] 图1显示在不同循环速率下的电化学性能,其中如实施例2所述,对于电池1(右侧,浅蓝色填充)、对于电池2(中部,菱形线图案填充)和对于电池3(左侧,黑色填充)而言,在(A)中显示充电的电容保持率(%)结果和在(B)中显示放电的电容保持率(%)结果。

[0036] 图2显示在1C和45°C温度下进行的长时间循环实验,实际上显示如实施例2所述,电池1(方块线)和电池2(菱形线)在300次循环之后的电容保持率。

[0037] 图3是如实施例2所述,对于电池5,在1C和45°C温度下进行的三个第一次充电和放电循环的图表。

[0038] 图4显示在1C和45°C温度下进行的长时间循环实验,实际上显示如实施例2所述,电池5在425次循环之后的电容保持率。

[0039] 详细描述

[0040] 以下详细描述和实施例是说明性的,且不应理解为进一步限制本发明的范围。

[0041] 本文所用的所有技术和科学术语和表述具有与本领域技术人员的常规理解相同的含义。但是为了清楚起见,下面提供本文所用的一些术语和表述的定义。

[0042] 当本文使用术语“约”或其等同词语“大约”时,其表示周围或者在一定范围内。当术语“约”或“大约”与数值联用时,其修饰该数值;例如表示在该公称数值以上和以下的10%范围内变化。此术语也可以视为数值的四舍五入,或在实验检测中可能存在的随机误差,例如由于设备的限制。

[0043] 当本文中提及数值范围时,除非另有说明,在该定义中总是包括该范围的下限和上限。当在本申请中提及数值范围时,也涵盖所有中间范围和子范围以及在这些范围内包括的各个数值。

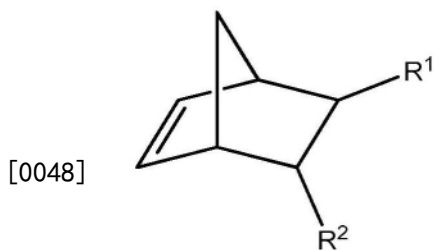
[0044] 为了更清楚起见,本文所用的表述“衍生自…的单体单元”以及等同表述表示聚合物的重复单元,其是从可聚合的单体进行聚合反应得到的。

[0045] 本文所述的化学结构是根据常规标准绘制的。同样,当所绘制的原子、例如碳原子包括不完整的价键时,假定该价键是由一个或多个氢原子来满足,即使它们不是必须明确绘制出来。

[0046] 本技术涉及聚合物添加剂,更尤其涉及用于电极材料中的聚合物添加剂,例如高电压电极材料,例如用于锂离子电池(LIB)中。聚合物添加剂包含基于碳的聚合物主链或基

于碳-杂原子的主链。在感兴趣的一个变体中,聚合物添加剂包含基于碳的聚合物主链,例如环状或脂族的碳基主链,例如基于环状或脂族烯烃的主链,因此聚合物添加剂包含基于烯烃的聚合物或基于环烯烃的聚合物。例如,聚合物可以是基于降冰片烯的聚合物。例如,聚合物主链可以包含一个或多个官能团(极性或非极性的)。例如,聚合物主链可以包含羟基官能团(-OH),羧基(-COOH),磺酸基团(-SO₃H)或氟(-F)。例如,聚合物添加剂可以例如减少或充分抑制任何伴随反应,例如LiF和HF的形成,或由C-F键的降解引起的其它副反应。

[0047] 本技术涉及用作电极材料添加剂的聚合物,此聚合物包含基于降冰片烯的单体单元,所述单体单元衍生自基于降冰片烯的式I单体的聚合反应:

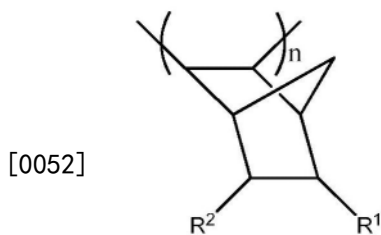


式I

[0049] 其中,R¹和R²在每次出现时独立地选自氢原子、-COOH、-SO₃H、-OH和-F。

[0050] 根据一个例子,R¹或R²中的至少一个是选自-COOH、-SO₃H、-OH和-F,这表示R¹或R²中的至少一个不是氢原子。在一个例子中,R¹或R²中的至少一个是-COOH,并且基于降冰片烯的单体单元是羧酸官能化的基于降冰片烯的单体单元。在另一个例子中,R¹和R²都是-COOH。在另一个例子中,R¹是-COOH,且R²是氢原子。例如,R¹和/或R²是能促进聚合物添加剂分散在电极材料中和/或提供聚合物添加剂的更好粘合性的那些官能团。例如,聚合物添加剂具有在金属表面上的更好粘合性。

[0051] 根据另一个例子,聚合物是式II的基于降冰片烯的聚合物:



式II

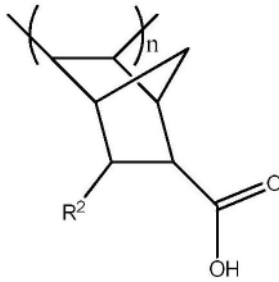
[0053] 其中R¹和R²是如本文所定义的;并且n是整数,其选择使得数均分子量是约10,000g/mol至约100,000g/mol,包括端点。

[0054] 例如,数均分子量是约12,000g/mol至约85,000g/mol,或约15,000g/mol至约75,000g/mol,或约20,000g/mol至约65,000g/mol,或约25,000g/mol至约55,000g/mol,或约25,000g/mol至约50,000g/mol,包括端点。

[0055] 根据一个感兴趣的变体,R¹和R²都是-COOH。

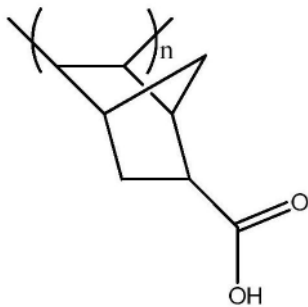
[0056] 根据另一个例子,聚合物是式II(a)的基于降冰片烯的聚合物:

[0057]

**式 II(a)**[0058] 其中R²和n是如本文所定义的。

[0059] 根据另一个例子,聚合物是式II (b)的基于降冰片烯的聚合物:

[0060]

**式 II(b)**

[0061] 其中n是如本文所定义的。

[0062] 根据另一个例子,式II、II (a) 或II (b)的基于降冰片烯的聚合物是均聚物。

[0063] 根据另一个例子,基于降冰片烯的单体的聚合反应可以通过任何已知工序和引发方法来完成,例如在非限制的情况下通过Commarieu, B. 等所述的合成方法 (Commarieu, B. 等, *Macromolecules* 49.3 (2016) :920-925)。例如,基于降冰片烯的单体的聚合反应也可以通过加成聚合反应进行。

[0064] 例如,通过加成聚合制得的基于降冰片烯的聚合物是在苛刻条件下十分稳定的(例如酸性和碱性条件)。基于降冰片烯的聚合物的加成聚合反应可以使用便宜和可更新的基于降冰片烯的单体进行。例如,通过此聚合反应路线制得的基于降冰片烯的聚合物可以具有等于或高于300°C的玻璃化转变温度(T_g),例如高达350°C。

[0065] 本技术也涉及粘合剂组合物,其包含本文所定义的聚合物以及粘合剂。

[0066] 根据一个例子,可以考虑这些聚合物用作粘合剂添加剂。例如,粘合剂与聚合物添加剂之间的比率是在约6:1至约2:1的范围内。例如,粘合剂与聚合物添加剂之间的比率也可以是约5.5:1至约2.5:1,或约5:1至约3:1,或约4.5:1至约3.5:1,包括端点。例如,粘合剂与聚合物之间的比率是约4:1。

[0067] 根据另一个例子,粘合剂可以是聚合物粘合剂,和可以例如根据其在溶剂中被增溶的能力来选择,从而也可以增溶本文所述的聚合物并有效地与其共混。例如,溶剂可以是有机溶剂(例如N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP))。溶剂也可以包含例如极性质子溶剂(例如异丙醇)以增溶聚合物。

[0068] 聚合物粘合剂的非限制性例子包括含氟聚合物(例如聚四氟乙烯(PTFE)和聚偏二

氟乙烯 (PVdF)), 合成或天然橡胶 (例如乙烯丙烯二烯单体的橡胶 (EPDM)), 和离子传导性聚合物粘合剂, 例如由至少一种锂离子溶剂化链段和至少一种可交联链段组成的共聚物, 所述锂离子溶剂化链段例如是聚醚, 所述可交联链段例如是包含甲基丙烯酸甲基酯单元的基于PEO的聚合物。根据一个感兴趣的变体, 聚合物粘合剂是含氟聚合物粘合剂。例如, 含氟聚合物粘合剂是PTFE。或者, 含氟聚合物粘合剂是PVdF。根据另一个感兴趣的变体, 聚合物粘合剂是不含氟的聚合物粘合剂。例如, 这种聚合物粘合剂是EPDM。

[0069] 本技术也涉及如本文所定义的粘合剂组合物在电极材料中的用途。

[0070] 本技术也涉及电极材料, 其包含如本文所定义的粘合剂组合物以及电化学活性材料。或者, 电极材料包含如本文所定义的聚合物以及电化学活性材料。

[0071] 电化学活性材料的例子包括金属氧化物粒子, 锂化金属氧化物粒子, 金属磷酸盐粒子和锂化金属磷酸盐粒子。例如, 所述金属是过渡金属, 例如选自钛 (Ti)、铁 (Fe)、锰 (Mn)、钒 (V)、镍 (Ni)、钴 (Co) 等, 或其可用的组合。电化学活性材料的非限制性例子也包括钛酸酯和钛酸锂 (例如 TiO_2 , Li_2TiO_3 , $Li_4Ti_5O_{12}$, $H_2Ti_5O_{11}$, $H_2Ti_4O_9$, 或其组合), 锂金属磷酸盐和金属磷酸盐 (例如 $LiM'PO_4$ 和 $M'PO_4$, 其中 M' 是Fe、Ni、Mn、Mg、Co或其组合), 氧化钒 (例如 LiV_3O_8 、 V_2O_5 、 LiV_2O_5 等), 以及其它锂和金属氧化物, 例如 $LiMn_2O_4$, $LiM''O_2$ (M'' 是Mn、Co、Ni或其组合), 和 $Li(NiM''')O_2$ (M''' 是Mn、Co、Al、Fe、Cr、Ti、Zr等或其组合), 或任何上述材料在相容时的组合。

[0072] 在一些实施方案中, 电化学活性材料可以是部分取代或掺杂的, 例如被过渡金属部分取代或掺杂的。

[0073] 在感兴趣的一个变体中, 电极材料是正极材料。在一个例子中, 电化学活性材料是含锰的氧化物或含锰的磷酸盐, 例如上述那些。在另一个例子中, 电化学活性材料是锂锰氧化物, 其中Mn可以部分地被第二过渡金属取代, 例如锂镍锰钴氧化物 (NMC)。或者, 在感兴趣的一个变体中, 电化学活性材料是含锰的锂金属磷酸盐, 例如上述那些, 例如含锰的锂金属磷酸盐是锂锰铁磷酸盐 ($LiMn_{1-x}Fe_xPO_4$, 其中x是0.2-0.5)。

[0074] 根据另一个例子, 电化学活性材料可以还包含至少一种掺杂元素。例如, 电化学活性材料可以轻微地被至少一种掺杂元素掺杂, 掺杂元素是选自过渡金属 (例如Fe、Co、Ni、Mn、Zn和Y)、后过渡金属 (例如Al) 和碱土金属 (例如Mg)。例如, 电化学活性材料是被镁掺杂的。

[0075] 根据另一个例子, 电化学活性材料可以是粒子的形式 (例如微粒子和/或纳米粒子), 其可以是新形成的, 或来自商购来源, 和任选地还可以包括涂料, 例如碳涂层。

[0076] 根据另一个例子, 本文所述的电极材料可以还包含导电材料。电极材料也可以任选地包括额外组分和/或添加剂, 例如盐, 无机粒子, 玻璃粒子, 陶瓷粒子等等。

[0077] 导电材料的非限制性例子包括炭黑 (例如Ketjen™黑), 乙炔黑 (例如Shawinigan黑和Denka™黑), 石墨, 石墨烯, 碳纤维 (例如蒸气生长碳纤维 (VGCF)), 碳纳米纤维, 碳纳米管 (CNT), 及其组合。例如, 导电材料是乙炔黑, 或乙炔黑和VGCF的组合。

[0078] 根据另一个例子, 本文所述的电极材料可以还包含粘合剂 (例如上述那些), 其包含如本文所定义的聚合物作为添加剂。在一个例子中, 聚合物是粘合剂添加剂。例如, 粘合剂与聚合物之间的比率如上文所定义。

[0079] 例如, 电极材料的制备还包括使用溶剂。例如, 溶剂可以是有机溶剂。例如, 有机溶

剂可以是N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。溶剂也可以包含极性质子溶剂(例如异丙醇)。在溶剂中混合电极材料之后得到的浆液可以被涂覆到基材(例如集电器)上,然后干燥以基本上去除溶剂。

[0080] 因此,本技术也涉及电极,其包含在集电器上的如本文所定义的极材料电。例如,电极是负极或正极。根据一个感兴趣的变体,电极是正极。

[0081] 本技术也涉及电化学电池,其包含负极、正极和电解质,其中负极或正极中的至少一种是如本文所定义的。在感兴趣的一个变体中,正极是如本文所定义的。

[0082] 本技术也涉及电化学电池,其包含负极、正极和电解质,其中负极或正极中的至少一种包含如本文所定义的电极材料。在感兴趣的一个变体中,正极包含如本文所定义的电极材料。

[0083] 根据另一个例子,电解质可以根据其与电化学电池的各种组分之间的相容性来选择。可以考虑任何相容性电解质。根据一个例子,电解质可以是液体电解质,其包含在电解质溶剂中的盐。或者,电解质可以是凝胶电解质,其包含在电解质溶剂中的盐,所述电解质溶剂还可以包含溶剂化聚合物。例如,液体或凝胶电解质还可以是浸渍分隔物。或者,电解质可以是固体聚合物电解质,其包含在溶剂化聚合物中的盐。

[0084] 在一个例子中,盐可以是锂盐。锂盐的非限制性例子包括六氟磷酸锂(LiPF₆),二(三氟甲烷磺酰基)亚氨基化锂(LiTFSI),二(氟磺酰基)亚氨基化锂(LiFSI),2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑化锂(LiTDI),4,5-二氰基-1,2,3-三唑化锂(LiDCTA),二(五氟乙基磺酰基)亚氨基化锂(LiBETI),四氟硼酸锂(LiBF₄),二(草酰)硼酸锂(LiBOB),硝酸锂(LiNO₃),氯化锂(LiCl),溴化锂(LiBr),氟化锂(LiF),高氯化锂(LiClO₄),六氟砷酸锂(LiAsF₆),三氟甲磺酸锂(LiSO₃CF₃)(LiTf),氟烷基磷酸锂Li[PF₃(CF₂CF₃)₃](LiFAP),四(三氟乙酰氧基)硼酸锂Li[B(OCOCF₃)₄](LiTFAB),二(1,2-苯二醇酸根(2-)-0,0')硼酸锂[B(C₆O₂)₂](LBBB)及其组合。根据一个感兴趣的变体,锂盐是LiPF₆。

[0085] 例如,电解质溶剂是非水性溶剂。非水性溶剂的非限制性例子包括环状碳酸酯,例如碳酸亚乙酯(EC),碳酸亚丙酯(PC),碳酸亚丁酯(BC),和碳酸亚乙烯基酯(VC);无环碳酸酯,例如碳酸二甲基酯(DMC)、碳酸二乙基酯(DEC)、碳酸乙基甲基酯(EMC)和碳酸二丙基酯(DPC);内酯,例如γ-丁内酯(γ-BL)和γ-戊内酯(γ-VL);链醚,例如1,2-二甲氧基乙烷(DME),1,2-二乙氧基乙烷(DEE),乙氧基甲氧基乙烷(EME),三甲氧基甲烷,和乙二醇二乙醚;环醚,例如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环和二氧戊环衍生物;以及其它溶剂,例如二甲基亚砜,甲酰胺,乙酰胺,二甲基甲酰胺,乙腈,丙腈,硝基甲烷,乙二醇二乙醚,磷酸三酯,环丁砜,甲基环丁砜,碳酸亚丙酯衍生物,及其混合物。根据一个感兴趣的变体,非水性溶剂是两种或更多种碳酸酯的混合物,例如PC/EMC/DMC(4/3/3)。

[0086] 根据另一个例子,电解质是凝胶聚合物电解质。凝胶聚合物电解质可以例如包括聚合物前体和盐(例如上文所述),溶剂,以及若需要的聚合反应和/或交联引发剂。凝胶电解质的非限制性例子包括在PCT申请W02009/111860(Zaghib等)和W02004/068610(Zaghib等)中所述的凝胶电解质。

[0087] 根据另一个例子,电解质是固体聚合物电解质(SPE)。例如,SPE可以选自任何已知的SPE,和根据其其与电化学电池的各种组分之间的相容性来选择。例如,SPE可以根据其与锂之间的相容性来选择。SPE可以一般包含一种或多种固体极性聚合物,任选地被交联,以及

盐(例如上文所述)。可以使用聚醚类型的聚合物,例如基于聚氧化乙烯的那些(PEO),但是多种其它相容性聚合物已知用于制备SPE,也可以考虑它们。聚合物也可以被进一步交联。这种聚合物的例子包括星形或梳形的多支化聚合物,例如在PCT申请W02003/063287(Zaghib等)中所述的那些。

[0088] 根据另一个例子,电解质本文所述的可以还包含至少一种电解质添加剂。电解质添加剂可以是选自任何已知的电解质添加剂,和可以根据其与电化学电池的各种组分之间的相容性来选择。在一个例子中,电解质添加剂是二羰基化合物,例如在PCT申请W02018/116529(Asakawa等)中所述的那些,电解质添加剂可以例如是聚(乙烯-交替-马来酸酐)(PEMA)。

[0089] 本技术还涉及电池,其包含至少一种如本文所定义的电化学电池。例如,所述电池是选自锂电池,锂-硫电池,锂离子电池,钠电池,以及镁电池。在一个感兴趣的变体中,所述电池是锂离子电池。

[0090] 根据另一个例子,与不包含本发明添加剂的电化学电池相比,本文所定义的电化学电池可以具有改进的电化学性能(例如可循环性和/或电容保持率)。例如,与包含常规粘合剂(例如PVdF)且不含本发明添加剂的电化学电池相比,使用本文所定义的粘合剂添加剂,即使在严苛的操作条件、例如高操作电压和较高温度下,也能显著改进电容保持率和/或循环性能。

实施例

[0091] 以下非限制性实施例是说明性的实施方案,且不应理解为进一步限制本发明的范围。参考附图将能更好地理解这些实施例。

[0092] 实施例1:制备电极材料和电化学电池

[0093] 通过加成聚合反应制得的基于降冰片烯的羧酸官能化聚合物(PBNE-COOH)是从商购来源获得,并在 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.20}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ -钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,LTO)电池中用作电极粘合剂添加剂,其中液体电解质是由在含PC/EMC/DMC(4/3/3)的碳酸酯溶剂混合物中的1M六氟磷酸锂(LiPF_6)组成。 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.20}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 进一步被碳涂覆(即C- $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.20}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$)。电池构造如表1所示。

[0094] 表1.电池构造

电极	材料	电池 1 包含 PBNE- COOH	电池 2 参比电池 不含 PBNE- COOH	电池 3 参比电池 不含 PBNE- COOH	电池 4 包含 PBNE- COOH
[0095] 正极	电化学活性材料 (C-LiMn _{0.75} Fe _{0.20} Mg _{0.05} PO ₄)	90 重量%	90 重量%	90 重量%	90 重量%
	导电材料 1(乙炔黑)	4 重量%	4 重量%	4 重量%	4 重量%
	导电材料 2(VGCF)	1 重量%	1 重量%	1 重量%	1 重量%
	粘合剂(PVdF)	4 重量%	5 重量%	5 重量%	4 重量%
	PBNE-COOH	1 重量%	-	-	1 重量%
	体积密度(载荷)	1.4 mgcm ⁻³	1.4 mgcm ⁻³	1.8 mgcm ⁻³	1.8 mgcm ⁻³
负极	电化学活性材料(Li ₄ Ti ₅ O ₁₂)	90 重量%	90 重量%	90 重量%	90 重量%
	导电材料(乙炔黑)	5 重量%	5 重量%	5 重量%	5 重量%
	粘合剂(PVdF)	(5 重量%)	5 重量%	5 重量%	5 重量%

[0096] 所有电池是在纽扣电池外壳中用上述组分、基于聚乙烯的隔膜和铝集电器组装的。为了对比目的,电池2和3是在不包含PBNE-COOH粘合剂添加剂的情况下制造。

[0097] 也组装2Ah袋形锂离子电池,并进行电化学检测。本文所述的PBNE-COOH作为电极粘合剂添加剂用于包含液体电解质的LiMn_{0.75}Fe_{0.20}Mg_{0.05}PO₄-LTO电池中,所述液体电解质是由在包含PC/EMC/DMC(4/3/3)的碳酸酯溶剂混合物中的1M LiPF₆组成。液体电解质还包含0.5%PEMA作为电解质添加剂,如PCT申请W02018/116529(Asakawa等)中所述。LTO进一步被碳涂覆的(C-LTO),并如PCT申请W02018/000099(Daigle等)中所述制造。电池构造如表2所示。

[0098] 表2. 电池构造

电极	材料	电池 5 包含 PBNE-COOH
[0099] 正极	电化学活性材料 (C-LiMn _{0.75} Fe _{0.20} Mg _{0.05} PO ₄)	90 重量%
	导电材料 1(乙炔黑)	4 重量%
	导电材料 2(VGCF)	1 重量%
	粘合剂(PVdF)	4 重量%
	PBNE-COOH	1 重量%
	单位面积的质量载荷	8 mg/cm ²
	体积密度(载荷)	1.8 mg/cm ³
负极	电化学活性材料(C-LTO)	90 重量%
	导电材料(乙炔黑)	5 重量%
	粘合剂(PVdF)	(5 重量%)

[0100] 所述电池是在具有上述组分、基于聚乙烯的隔膜和铝集电器的2Ah袋形锂离子电池中组装的。

[0101] 实施例2:电化学性能

[0102] 此实施例用于说明在实施例1中所示的电化学电池的电化学性能。

[0103] 图1显示在不同循环速率下的电化学性能,其中对于电池3(左侧,黑色填充)、电池2(中部,菱形线图案填充)和电池1(右侧,浅蓝色填充),在(A)中显示充电的电容保持率(%)结果和在(B)中显示放电的电容保持率(%)结果。充电和放电是在1C、2C、4C和10C下进行,并在25°C的温度下记录。图1有效地表明,当1重量%的PNBE-COOH用作粘合剂添加剂时,此粘合剂添加剂对于在高循环速率(4C和10C)下的电容保持率具有很小的影响,相似的结果在1C和2C下记录。

[0104] 图2显示在1C和45°C温度下进行的长时间循环实验,有效地显示对于电池1(方块线)和对于电池2(菱形线)在300次循环之后的电容保持率。在这些条件下,在100次循环之后在45°C的温度下,包含1重量%PNBE-COOH的电池(电池1)的电容保持率比包含PVdF粘合剂、但不含本发明添加剂的电池(电池2)高出约3.7%。

[0105] 表3显示在1C和45°C温度下进行长时间循环实验期间记录的初始电容、在300次循环之后的电容和电容保持率(%)。表3有效地显示与包含PVdF作为粘合剂的电池3(不含本发明添加剂的参比电池)相比,包含1重量PNBE-COOH作为粘合剂添加剂和PVdF作为粘合剂的电池4具有改进的电容保持率。

[0106] 表3.在1C(45°C)下循环实验期间的电容保持率

	初始电容 (mAh)	300次循环时的电容 (mAh)	电容保持率 (%)
[0107] 电池3	2.59	1.81	70
电池4	2.63	1.94	74

[0108] 图3是在1C和45°C温度下进行的三个第一次充电和放电循环进行的图表,实际上对于电池5的电压相对于电容 (mAh) 的图表。

[0109] 图4显示在1C和45°C温度下进行的长时间循环实验,实际上对于电池5的放电电容 (mAh) 相对于循环数目,并显示在425次循环之后的电容保持率。

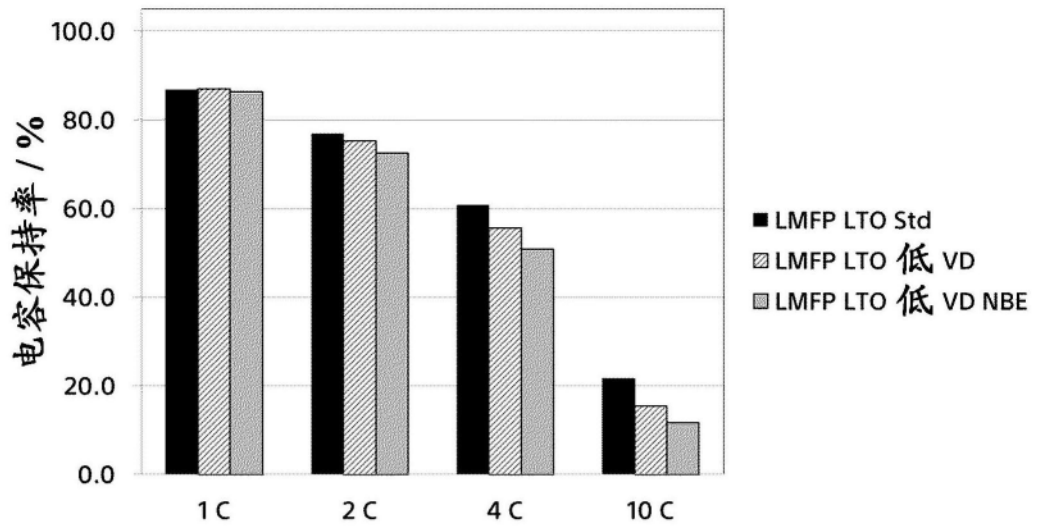
[0110] 表4显示电池5在1C和45°C温度下进行的长时间循环实验期间的重量能量密度 (Wh/kg)、体积能量密度 (Wh/L)、重量功率密度 (Wh/kg)、体积功率密度 (Wh/L) 和在425次循环之后的电容保持率。

[0111] 表4. 电池5的结果

	重量能量 密度 (Wh/kg)	体积能量 密度 (Wh/L)	重量功率 密度 (Wh/kg)	体积功率 密度 (Wh/L)	电容保持率 (%)
[0112] 电池5	92	171	1923	3571	86

[0113] 在不偏离本发明范围的情况下可以对上述任何实施方案进行许多改进。将在本申请中提到的任何文献、专利或科学文件的全部内容引入本文以供参考。

A



B

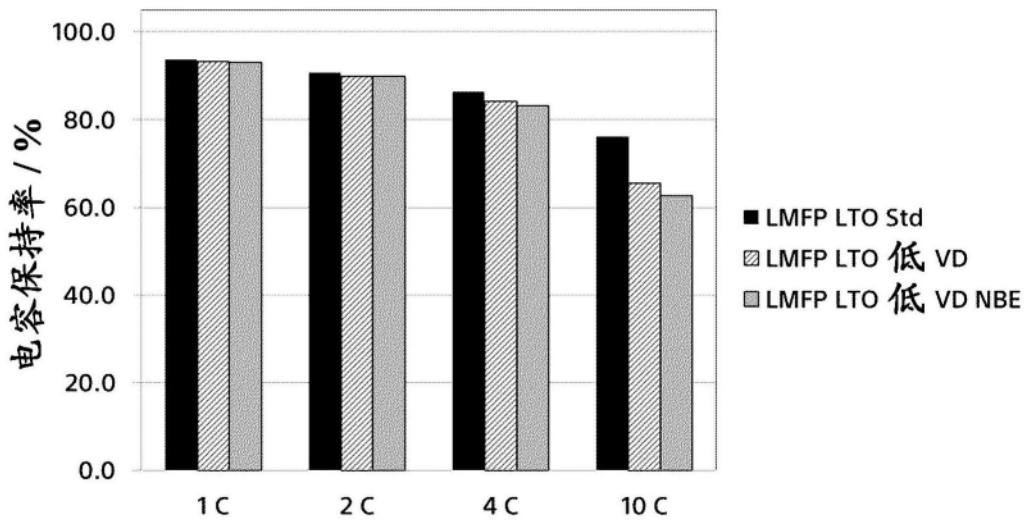


图1

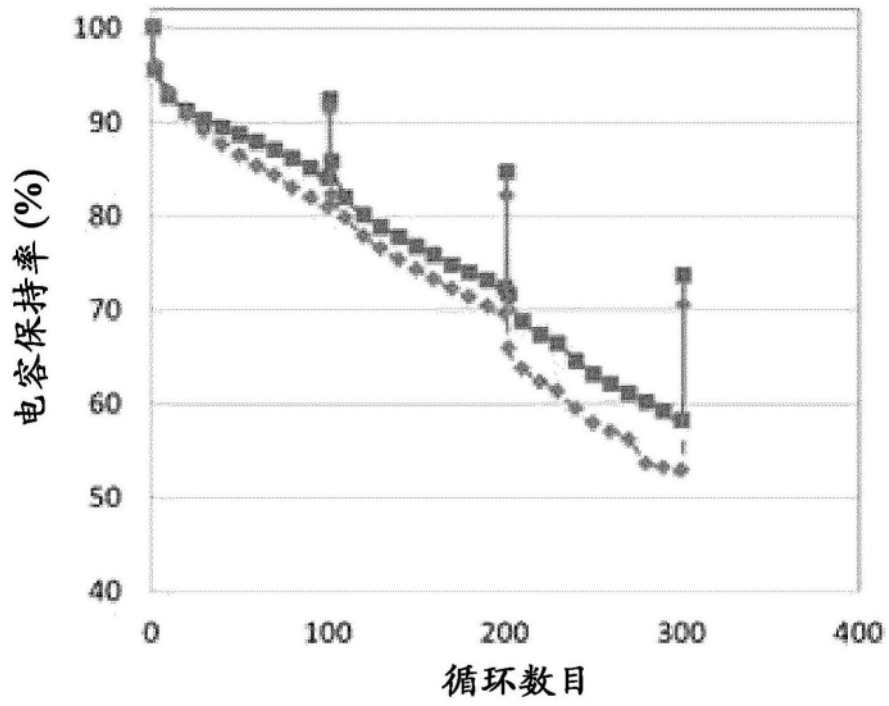


图2

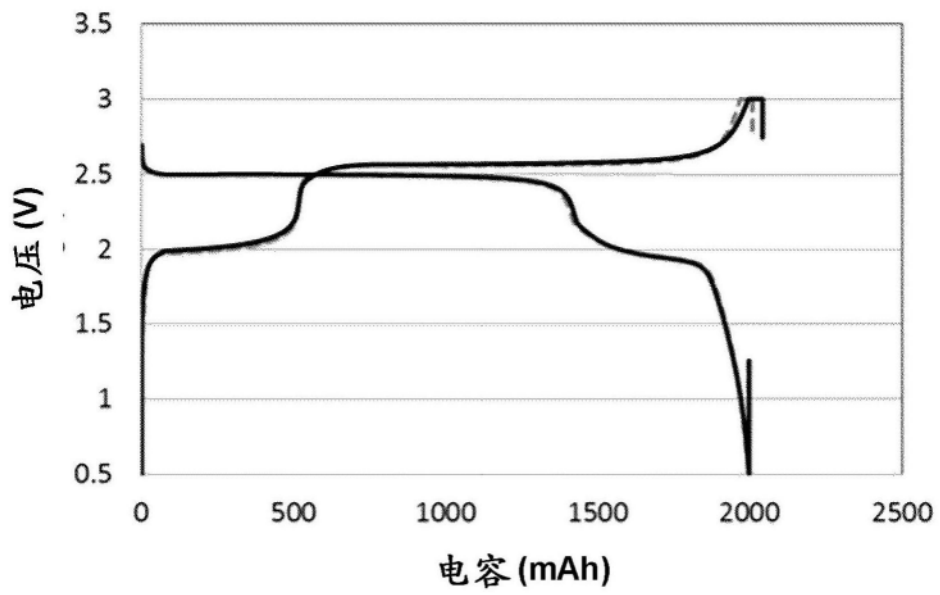


图3

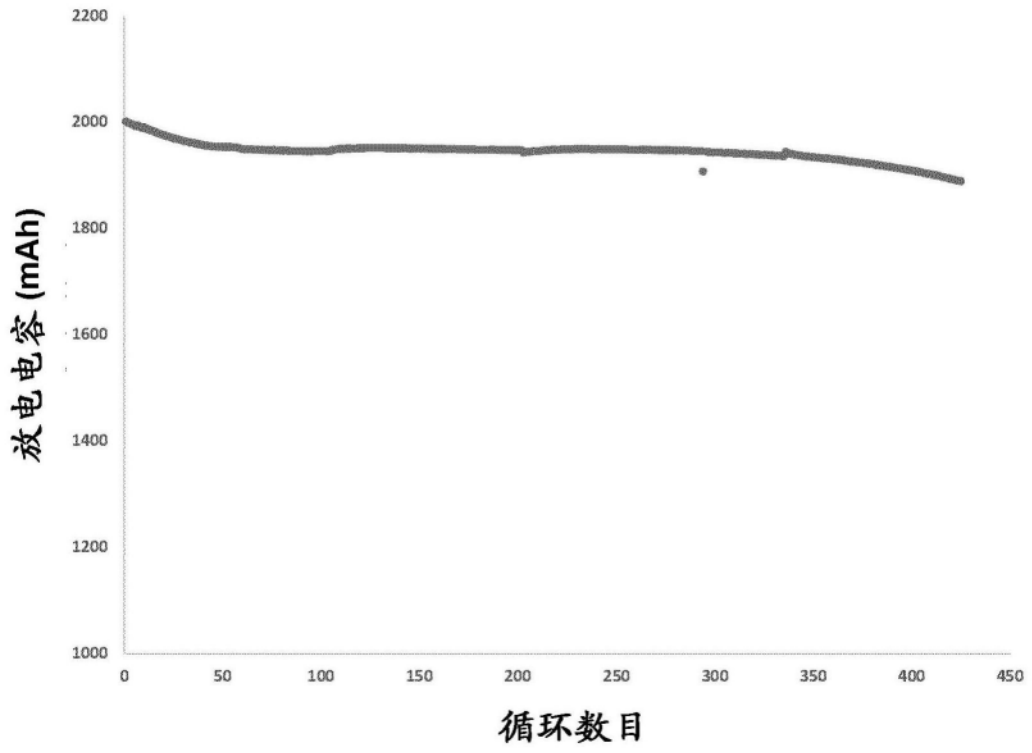


图4