



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117652048 A

(43) 申请公布日 2024.03.05

(21) 申请号 202280047773.8

(22) 申请日 2022.05.12

(30) 优先权数据

63/188,509 2021.05.14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/028903 2022.05.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/241067 EN 2022.11.17

(71) 申请人 阿科玛股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 曹锦宝 伍文君 R·阿明-萨纳伊

B·T·库 J-M·苏奥 M·杜佛

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

专利代理师 乐洪咏

(51) Int.Cl.

H01M 10/052 (2006.01)

H01G 11/38 (2006.01)

H01G 11/28 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/131 (2006.01)

权利要求书3页 说明书17页

(54) 发明名称

用于负极的粘合剂组合物及其应用

(57) 摘要

提供了一种用于二次能量储存装置的负极的包含聚合物粘合剂的组合物。聚合物粘合剂提供用于颗粒状电极形成材料的基质,所述颗粒状电极形成材料可包括活性材料和导电材料。聚合物粘合剂含有酸官能团。聚合物粘合剂还包含其他功能性单体,其也可有助于负极中聚合物粘合剂的性能。

1. 一种用作包含非水电解质的能量储存装置内的集流体上的电极的组合物,所述组合物包含:

a) 至少一种颗粒状电极形成材料;和

b) 聚合物粘合剂,其包含作为聚合单体的以下成分:

i) 基于聚合物粘合剂的重量,0.1-50重量%的至少一种烯键式不饱和离子单体,其包含至少一个选自羧酸基、磺酸基、硫酸基、磷酸基、膦酸基、和/或其酸、和/或其盐、和/或其酸酐的官能团;

ii) 基于聚合物粘合剂的重量,10-99重量%的至少一种非离子单烯键式不饱和单体;

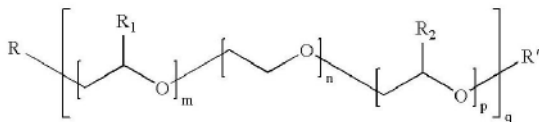
iii) 基于聚合物粘合剂的重量,0-5重量%的至少一种烯键式不饱和单体,其包含至少一个选自N-羟甲基酰胺、N-羟烷基酰胺、羟基、环氧基、硅烷、酮或其组合的官能团;

iv) 基于聚合物粘合剂的重量,0-5重量%的至少一种包含至少两个烯属不饱和度的单体;

v) 基于聚合物粘合剂的总重量,0-30重量%的至少一种烯键式不饱和单体,其包含至少一个选自硅烷、脲基、胺、羟基及其组合的官能团,

vi) 基于聚合物粘合剂的总重量,0-30重量%的至少一种具有烯属不饱和度并由氢或芳基或烷基链封端的烷氧基化单体,其具有下式:

(I)



其中:

m和p表示0至150的环氧烷单元数,

n表示5至150的环氧乙烷单元数,

q表示至少等于1的整数并且使得 $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$,并且优选地使得 $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,

R_1 和 R_2 表示甲基或乙基,

R表示包含至少一个可聚合烯属不饱和度的基团,优选该基团选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、乙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、异戊二烯基、不饱和氨基甲酸酯基团、特别是丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、 α - α' -二甲基-异丙烯基-苄基氨基甲酸酯、烯丙基氨基甲酸酯,更优选选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、乙烯基、烯丙基、甲基烯丙基和异戊二烯基、马来酸酯、衣康酸酯、巴豆酸酯,甚至更优选甲基丙烯酸酯基团,以及它们的混合物,并且

R'表示氢或具有5至60个碳原子的芳基链或具有1至60个碳原子的烷基链端;

其中,组分b) i) 至b) vi) 的总和总计达到聚合物粘合剂b) 的100重量%,和

其中,聚合物粘合剂b) 具有55°C或更低的Tg和/或25°C或更低的最低成膜温度;

c) 基于聚合物粘合剂的重量,0-40重量%的至少一种能够与聚合物粘合剂b) 反应的交联剂;

d) 基于聚合物粘合剂的重量,0-10重量%的一种或多种润湿剂;

e) 基于聚合物粘合剂的重量,0-10重量%的一种或多种分散剂;

f) 基于聚合物粘合剂的重量,0-10重量%的一种或多种挥发性有机化合物(VOC),和/或粘合促进剂,和/或聚结剂;

g) 基于聚合物粘合剂的重量,0-200重量%的一种或多种流变改性添加剂;和

h) 基于聚合物粘合剂的重量,0-10重量%的一种或多种添加剂,其包含抗沉剂、表面活性剂及其混合物中的至少一种。

2. 如权利要求1所述的组合物,其中,单体iii) 包含N-羟烷基(甲基)丙烯酸酰胺、乙烯基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、双丙酮丙烯酸酰胺、甲基丙烯酸乙酰乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸酰氧基烷基三烷氧基硅烷、乙烯基三烷氧基硅烷以及它们的混合物中的至少一种。

3. 如权利要求1或2所述的组合物,其中,所述至少一种交联剂c) 包含环氧基、胺、醇、封端异氰酸酯、碳二亚胺、多官能氮丙啶、硅烷及其混合物中的至少一种。

4. 如权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中,聚合物粘合剂b) 具有30至500nm的体积平均粒度,或者是30至500nm的各种粒度的组合。

5. 如权利要求1至4中任一项所述的组合物,其中,i) 包含至少一个官能团的至少一种烯键式不饱和离子单体包括以下所列中的至少一种:(甲基)丙烯酸,丙烯酸2-羧基乙酯,丙烯酸2-聚羧基乙酯,衣康酸的单酯,马来酸,富马酸,巴豆酸,衣康酸,2-丙烯酸酰胺-2-甲基丙磺酸,4-苯乙烯磺酸,乙烯基磺酸,甲基丙烯酸2-磺基乙酯,聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯的磷酸酯,聚亚烷基二醇烯丙基醚磷酸酯,乙烯基膦酸,2-(甲基丙烯酰氧基)乙基膦酸;和/或它们的酸和/或盐和/或酸酐;以及它们的混合物。

6. 如权利要求1至5中任一项所述的组合物,其中,ii) 至少一种非离子单烯键式不饱和单体包括以下所列中的至少一种:(甲基)丙烯酸C1-C12烷基酯,苯乙烯及其衍生物,乙酸乙烯酯,叔碳酸乙烯酯,(甲基)丙烯酸酰胺,(甲基)丙烯腈及其衍生物,二异丁烯,乙烯基吡咯烷酮,乙烯基己内酰胺,或它们的混合物。

7. 如权利要求1至6中任一项所述的组合物,其中,iv) 至少一种包含至少两个烯属不饱和度的单体包括以下所列中的至少一种:由多元醇获得的烯丙醚;由多元醇获得的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;二乙烯基萘;三乙烯基苯;1,2,4-三烯基环己烷;三烯丙基季戊四醇;二烯丙基季戊四醇;二烯丙基蔗糖;三羟甲基丙烷二烯丙基醚;1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸烯丙酯;衣康酸二烯丙酯;富马酸二烯丙酯;马来酸二烯丙酯;二甲基丙烯酸丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯;聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯;亚甲基双(甲基)丙烯酸酰胺;氰尿酸三烯丙酯;邻苯二甲酸二烯丙酯;二乙烯基苯或它们的混合物。

8. 如权利要求1至7中任一项所述的组合物,其中,v) 包含至少一个选自硅烷、脲基、胺、羟基或其组合中的至少一种的官能团的至少一种烯键式不饱和单体包括以下所列中的至少一种:(甲基)丙烯酸酰氧基烷基三烷氧基硅烷、乙烯基三烷氧基硅烷、取代脲的(甲基)丙烯酸酯、取代脲的(甲基)丙烯酸酰胺、取代脲的烯丙基醚、(甲基)丙烯酸氨基烷基酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯及其混合物。

9. 如权利要求1至8中任一项所述的组合物,其中,a) 至少一种颗粒状电极形成材料包括选自下组的一种或多种材料:炉黑、乙炔黑、科琴炭黑、碳纳米管(CNT)、人造石墨、天然石墨、硬碳、活性软炭、炭黑、石墨烯、中孔碳、非晶硅、半晶硅、氧化硅、硅纳米线、锡、氧化锡、

锗、钛酸锂、以及它们的混合物或复合物。

10. 一种电极,其包含在至少一个表面上涂覆有干燥形式的如权利要求1-9中任一项所述的组合物的导电基底。

11. 一种包含如权利要求10所述的电极的装置,其选自下组:非水型电池、电容器和膜电极组件。

12. 一种包含如权利要求1-11中任一项所述的组合物的套件,其中:
至少一种交联剂c)与聚合物粘合剂b)组合以形成套件的第一组分;和
其中,a)至少一种颗粒状电极形成材料构成套件的第二组分。

13. 一种包含如权利要求1-11中任一项所述的组合物的套件,其中:
a)至少一种颗粒状电极形成材料构成套件的第一组分;聚合物粘合剂b)构成套件的
第二组分;且至少一种交联剂c)构成套件的第三组分。

用于负极的粘合剂组合物及其应用

发明领域

[0001] 本发明涉及可用于非水二次电池负极的粘合剂组合物。

背景技术

[0002] 人们对轻质和高能量密度二次(可充电)电池技术越来越感兴趣。锂离子电池(LIB)已广泛用作许多设备的电源,例如消费电子产品、电动汽车和电动工具。近年来,零排放电动汽车,特别是远程电动汽车的日益普及,增加了对能量密度进一步提高的LIB技术的需求。为了提高电池能量密度和整体性能,正在研究电池的不同组件。这些组件包括负极、正极、电解质和隔膜。特别是,如果阳极使用改进的粘合剂,则负极可能具有提高电池能量密度的潜力。

[0003] US2013/0330622公开了一种用于二次电池的负极,包括负极活性材料、粘合剂和水溶性聚合物。水溶性聚合物可以是含有15重量%至50重量%的烯键式不饱和羧酸单体单元、30重量%至70重量%的(甲基)丙烯酸酯单体单元和0.5重量%至10重量%的含氟(甲基)丙烯酸酯单体单元的共聚物。

[0004] 美国专利9,461,308公开了一种用于锂离子二次电池的电极。该电极包含电极活性材料和水溶性聚合物,该水溶性聚合物是包含1重量%至30重量%的芳族乙烯基单体单元、20重量%至60重量%的不饱和羧酸单体单元和0.1重量%至5重量%的可交联单体单元的共聚物。芳族乙烯基单体是苯乙烯硫酸钠单体。

[0005] 美国专利10,224,549公开了一种高酸含量的水溶性丙烯酸类聚合物,其与传统粘合剂结合使用作为活性材料的粘合剂溶液。粘合剂组合物包含颗粒粘合剂例如苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)和少量(<5%)的高酸含量水溶性聚合物。另外,高酸含量水溶性聚合物不含其他功能性单体。

[0006] US2020/0203707公开了一种可电沉积涂料组合物,其包含:具有pH依赖性流变改性剂的粘合剂,所述流变改性剂包含交联单体和/或单烯键式不饱和烷基化烷氧基化物单体的残基;电化学活性材料和/或导电剂;和水性介质。

[0007] US2020/0203704公开了一种可电沉积涂料组合物,其包含:含氟聚合物;电化学活性材料和/或导电剂;pH依赖性流变改性剂;以及包含水的水性介质。

[0008] 由于环境问题,在制造此类二次电池的电极时,水基浆料通常优于溶剂基浆料。通常,这些电极的制造方法是将电极形成成分分散在水中,将浆料或糊剂以薄膜形式浇铸在集流体上,然后使膜干燥以形成电极。聚合物粘合剂的功能是将电极形成颗粒一起粘合到集流体上。这些二次锂离子电池的负极(阳极)的电极形成颗粒通常包含:活性材料(例如碳质材料),其可以可逆地吸收和释放或容纳(嵌入)锂离子以产生锂离子电化学反应的反应位点(电池充电/放电);导电添加剂;流变改性剂和聚合物粘合剂。阳极活性材料是能够在充电/放电循环期间给予或接受电子的物质。导电添加剂通常用于提高负极(阳极)的电导率,从而降低电池的内阻,因而提高电池的功率输出。流变改性剂通常存在于阳极浆料配方中,以调节电极制造铸造过程的浆料流变性。用于负极配方的流变改性剂的例子包括羧甲

基纤维素(CMC)和聚丙烯酸(PAA)。聚合物粘合剂的功能是将阳极组分一起粘合到集流体上。苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)胶乳通常是主要的阳极粘合剂。

[0009] 有报道[K.Hays等人;J.Phys.Chem.C 2018,122,18,9746-9754]在锂离子电池应用的水浆制备过程中,非晶硅(Si)可以被氧化并产生氢气。Si在二次电池中的使用很重要,因为它有可能提高锂离子电池阳极的能量密度。然而,H₂的产生在大规模电池制造过程中带来了安全问题。

[0010] 提高电池能量密度和阳极活性材料进步的持续工业趋势给传统聚合物粘合剂带来了新的挑战。仍然需要一种阳极粘合剂,其提供具有高能量密度、不产生H₂和提供优异使用寿命的二次电池。除了简单地将活性材料和导电材料物理固定在一起并提供物理柔韧性之外,还可以为阳极提供功能优势的粘合剂是需要的。

[0011] 本发明的一个目的是提供一种用于电化学电能储存装置的负极的包含聚合物粘合剂的新组合物。

[0012] 在本发明中,令人惊讶地发现,所公开的包含某些官能团的聚合物可以用作负极配方中的阳极粘合剂,以提供具有低电阻率、对集流体基底有良好粘附性和低VOC含量的负极。所得的用于二次电池的阳极粘合剂和所得的负极对集流体具有良好的粘附性,并且为阳极以及因此为电池提供功能益处。

[0013] 出乎意料的是,本发明的粘合剂还可以防止在制备含非晶硅的水性浆料期间产生氢气。这对于阳极生产来说是一个优势。

发明内容

[0014] 本发明涉及用作包含非水电解质的电能储存装置内的集流体上的负极的组合物。本发明的组合物包含以下组分、基本上由以下组分组成或由以下组分组成:a)至少一种颗粒状电极形成材料;b)聚合物粘合剂;和c)基于聚合物粘合剂b)的重量,0-40重量%的至少一种能够与聚合物粘合剂b)反应的交联剂。

[0015] 聚合物粘合剂b)包含作为聚合单体的下列单体、由其组成或基本上由其组成:

[0016] i)基于聚合物粘合剂的重量,0.1-50重量%的至少一种烯键式不饱和离子单体,其包含至少一个选自羧酸基、磺酸基、硫酸基、磷酸基、膦酸基的官能团,这些官能团可以以酸形式存在,和/或以盐形式存在,和/或以酸酐形式存在,

[0017] ii)基于聚合物粘合剂的重量,10-99重量%的至少一种非离子单烯键式不饱和单体,

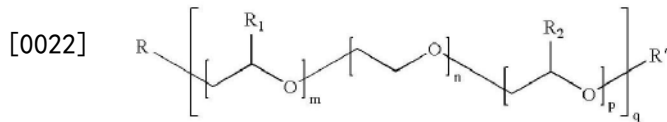
[0018] iii)基于聚合物粘合剂的重量,0-5重量%的至少一种烯键式不饱和单体,其包含至少一个可促进聚合后交联反应的官能团,所述至少一个官能团可包含N-羟甲基酰胺、N-羟烷基酰胺、羟基、环氧基、硅烷、酮或其组合、由其组成或基本上由其组成,

[0019] iv)基于聚合物粘合剂的重量,0-5重量%的至少一种包含至少两个烯属不饱和度、由至少两个烯属不饱和度组成或基本上由至少两个烯属不饱和度组成的单体,

[0020] v)基于聚合物粘合剂的重量,0-30重量%的至少一种烯键式不饱和单体,其包含至少一个选自硅烷、脲基、胺、羟基及其组合的官能团、由其组成或基本上由其组成,

[0021] vi)基于聚合物粘合剂的重量,0-30重量%的至少一种具有烯属不饱和度并由氢或芳基或烷基链(其可以是疏水的)封端的烷氧基化单体,其具有下式:

(I)



[0023] 其中：

[0024] m和p表示0至150的环氧烷单元数，

[0025] n表示5至150的环氧乙烷单元数，

[0026] q表示至少等于1的整数并且使得 $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ ，并且优选地使得 $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ，

[0027] R_1 和 R_2 表示甲基或乙基，

[0028] R表示包含至少一个可聚合烯属不饱和度、由其组成或基本上由其组成的基团，优选选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、乙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、异戊二烯基、不饱和氨基甲酸酯基团、特别是丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、 α - α' -二甲基-异丙烯基-苄基氨基甲酸酯、烯丙基氨基甲酸酯，更优选选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、乙烯基、烯丙基、甲基烯丙基和异戊二烯基、马来酸酯、衣康酸酯、巴豆酸酯，甚至更优选甲基丙烯酸酯基团，以及它们的混合物，以及

[0029] R'表示氢或具有5至60个碳原子的芳基链或具有1至60个碳原子的烷基链端。

[0030] 组分b) i) 至b) vi) 的总和总计达到聚合物粘合剂b) 的100重量%。

[0031] 聚合物粘合剂b) 具有55°C或更低的Tg和/或25°C或更低的最低成膜温度。

[0032] 该组合物还可以包括以下任选组分：

[0033] c) 基于聚合物粘合剂的重量，0-40重量%的至少一种能够与聚合物粘合剂b) 反应的交联剂；

[0034] d) 基于聚合物粘合剂的重量，0-10重量%的一种或多种润湿剂，

[0035] e) 基于聚合物粘合剂的重量，0-10重量%的一种或多种分散剂，

[0036] f) 基于聚合物粘合剂的重量，0-10重量%的一种或多种挥发性有机化合物(VOC)，和/或粘合促进剂，和/或聚结剂，

[0037] g) 基于聚合物粘合剂的重量，0-200重量%的一种或多种流变改性添加剂，

[0038] h) 基于聚合物粘合剂的重量，0-10重量%的一种或多种添加剂，其包含抗沉剂(anti-setting agent)、表面活性剂及其混合物、由其组成或基本上由其组成。

[0039] 本文所公开的用作电极的组合物通常制备为浆料，但其可以是溶液、分散体或糊剂的形式。可以通过将电极形成浆料组合物的层施加至集流体上来形成电极。然后将导电层干燥，以形成电极材料层，即活性材料层，其粘附至集流体上。

具体实施方式

[0040] 本发明的粘合剂提供用于颗粒状电极形成材料的基质，所述颗粒状电极形成材料通常包括活性材料和导电材料。

[0041] 如本文所用，术语“电极”是指流延到集流体上的电极形成浆料组合物的干燥层。通常，通过将分散的电极形成成分和粘合剂的浆料或糊剂浇铸成薄膜，然后使该膜干燥以

形成电极来制造电极。这种干燥的膜称为电极。

[0042] 如本文所用,术语“电极组件”是集流体和在其上干燥的干燥电极的组合。可以将分散的电极形成成分和粘合剂的浆料或糊剂浇铸到集流体例如铝、铜或镍箔上以形成电极组件。电极组件还可以涂覆有形成隔膜的浆料,例如分散在水中的氧化铝和粘合剂。隔膜浆料可以在湿碰湿(wet-to-wet)工艺中使用双模或多模的一步工艺中与电极浆料同时浇铸。或者,在电极干燥后,可以将隔膜浆料浇铸到电极上,或者可以将独立式隔膜粘附到电极表面上。因此,电极组件包括集流体、干燥的电极膜、以及任选地在电极的顶表面上的隔膜。

[0043] 如本文所用,术语“浆料”是指在水中包含细固体材料和粘合剂的自由流动或可流动和/或可泵送的悬浮液。除了通常是形成二次电池的电极所必需的电化学活性材料和导电材料的固体颗粒之外,此类细固体可尤其包括聚合物粘合剂颗粒。添加剂也可以溶解在水中,例如用于改善细小固体材料的分散质量的分散剂。

[0044] 用作电极的组合物可以通过本领域已知的任何方法沉积。此类施加方法的非限制性实例包括喷涂、辊涂、拉杆施加、鸟杆施加、凹版印刷、狭缝涂覆或其他卷材涂覆方法。任选地通过加热来干燥组合物。组合物的涂层可以任选地在干燥步骤之前或之后进行压延,以除去水和任何其他挥发性物质。可以调节所用的干燥时间、温度和真空以达到所需的干燥效果。

[0045] 集流体可以是网状、泡沫、箔、棒或不干扰集流体功能的其他形态的结构形式。集流体材料根据电极是正极还是负极而变化。最常见的负极集流体是铝(Al^0)、铜(Cu^0)或镍(Ni^0)金属片或箔。电极材料施加于且必须粘附于锂离子电池集流体的表面。

[0046] 可以将不同的交联官能团和/或反应性官能团结合到本发明的聚合物粘合剂b)中,以平衡机械性能并在施加到集流体基底时增强膜的形成。聚合物粘合剂b)中可以存在两类交联官能团。它们是原位交联官能团和聚合后交联官能团。原位交联官能团在聚合过程中使聚合物粘合剂b)交联。当将包含聚合物粘合剂b)的组合物施加于集流体基底以形成电极时,聚合后交联官能团在负极膜形成期间和之后使聚合物粘合剂b)交联。

[0047] 因此,提供了用作包含非水电解质的能量储存装置内的集流体上的电极的组合物。该组合物包含下列物质、由其组成或基本上由其组成:a)至少一种颗粒状电极形成材料,b)聚合物粘合剂,和任选地,基于聚合物粘合剂的重量,0至40重量%的c)一种或多种任选的能够与聚合物粘合剂b)反应的交联剂。所使用的交联剂c)取决于粘合剂b)中包含的后交联单体的类型。粘合剂b)中包含的某些后交联官能团不需要外部交联剂c)。

[0048] 颗粒状电极形成材料a)

[0049] 颗粒状电极形成材料a)包括通过聚合物粘合剂b)(物理和/或化学地)保持在一起的颗粒状活性材料和导电颗粒。活性材料是能够嵌入锂离子的材料,即能够吸收/释放锂离子的材料。此类活性材料是本领域已知的。导电颗粒也是本领域已知的并且是能够传导电子的材料。某些材料能够在电极中发挥这两种功能。

[0050] 颗粒状电极形成材料a)可包括但不限于导电碳添加剂、碳纳米管(CNT)、人造石墨、天然石墨、硬碳、活性炭、炭黑、石墨烯、中孔碳、非晶硅、半晶硅、氧化硅、硅纳米线、锡、氧化锡、锗、钛酸锂、上述材料的混合物或复合物、和/或本领域已知的或本文描述的适合用作锂离子电池中阳极的其他材料。这些颗粒可包括活性材料,即能够嵌入(接受)锂离子的材料,以及导电材料。干燥后,锂离子电容器和/或锂离子电池的电极膜可包含约80重量%、

优选至多90重量%或94重量%、更优选至多98重量%的颗粒状阳极形成材料a)。这些电极形成材料a)通常为固体粉末的形式。

[0051] 炭黑和石墨粉等导电碳材料广泛用于正极和负极,以降低电化学系统的内部电阻。导电碳的非限制性实例可包括炉黑、乙炔黑、CNT、细石墨粉、气相沉积石墨纤维和柯琴(Ketjen)炭黑。电极形成材料a)中导电碳相对于活性材料的典型负载水平通常在颗粒状电极形成材料a)的总量的0.1重量%至20重量%的范围内,并且更优选在0.5重量%至10重量%的范围内。

[0052] 电极形成组合物中存在的颗粒状电极形成材料a) (包括活性材料和导电碳两者)的量可以为组合物总干重的50重量%至99重量%,优选为组合物总干重的80重量%至98重量%,最优选94重量%至98重量%。

[0053] 聚合物粘合剂b)

[0054] 本发明的阳极还包含聚合物粘合剂。粘合剂存在于电极中。粘合剂的一项功能是将颗粒状阳极形成材料粘合在一起以形成电极。聚合物粘合剂还可用于将电极粘附至集流体。聚合物粘合剂b)可以是聚合颗粒的形式。这些颗粒可以乳液或胶乳的形式提供。

[0055] 本发明人惊奇地发现,优选地,所公开的聚合物粘合剂b)的T_g应在一定范围内。T_g是低于该温度,聚合物的物理性质从热塑性(例如柔性、柔软、可拉伸)变为玻璃态,玻璃态限制了聚合物粘合剂b)的柔性和伸长。结果,在弯曲电极时,电极中会形成裂纹(可见裂纹或微裂纹),这又会降低电极性能。根据某些实施方式,为了便于电极处理和良好的电极性能,聚合物粘合剂b)的T_g可以为大约或优选低于室温,即低于55°C、低于45°C、低于35°C、低于25°C、低于20°C或低于10°C。

[0056] 不受任何理论的束缚,为了使用本文公开的电极形成组合物获得令人满意的电极完整性,当水相蒸发时,聚合物粘合剂b)颗粒呈包含聚合物粘合剂b)的胶乳形式(乳化颗粒),其聚结成一个连续的网络,该网络可以将活性材料和导电碳容纳在互连的电极网络中。聚合物粘合剂b)胶乳颗粒的最低成膜温度(MFFT)是当水蒸发时聚合物颗粒发生聚结以形成连续膜的最低温度。MFFT是聚合物粘合剂b)颗粒聚结形成连续膜的最低温度。根据某些实施方式,聚合物粘合剂b)有利地具有接近或低于室温的MFFT,即低于55°C、低于50°C、低于45°C、低于35°C、低于25°C或低于20°C。

[0057] 几乎不需要添加对本发明的电极形成浆料组合物的挥发性有机物含量(VOC)有贡献的聚结剂。在一个实施方式中,电极形成组合物的VOC含量为0至小于5重量%,在另一个实施方式中为0至小于1重量%,并且在又一个实施方式中为0至小于0.1重量%。

[0058] 如下文更详细讨论的,聚合物粘合剂b)包括多种单体作为聚合单体。对于所公开的聚合物粘合剂b)的聚合方法的选择没有特别限制。可以使用任何聚合方法来合成所公开的粘合剂。非限制性方法可包括溶液聚合、乳液聚合、本体聚合和悬浮聚合、自由基聚合、受控聚合和离子聚合。在一种实施方式中,聚合物粘合剂b)通过乳液聚合通过自由基聚合来制备。

[0059] 所公开的粘合剂的数均分子量优选为1000g/mol或更高,更优选为5000g/mol或更高,甚至更优选为10,000g/mol或更高。如本文所用,数均分子量是通过凝胶渗透色谱法使用聚苯乙烯标准测定的。

[0060] 聚合物粘合剂b)可以具有30至500nm的体积平均粒度,或者可以是30至500nm的各

种粒度的组合。粒度优选在30-400nm的范围内,更优选在40-350nm的范围内,甚至更优选在50-300nm的范围内。如本文所用,体积平均粒度通过动态光散射(DLS)测定。

[0061] 相对于电极形成材料a),组合中聚合物粘合剂b)的负载量优选为1重量%或更高,更优选为2重量%或更高,优选为30重量%或更低,更优选为20重量%或更低。当聚合物粘合剂b)的负载量在上述范围内时,可以提供良好的粘合性能。

[0062] 烯键式不饱和离子单体i)

[0063] 聚合物粘合剂b)含有一定重量百分比的单烯键式不饱和单体i),其包含至少一个选自酸和/或盐和/或酸酐形式的羧酸基、磺酸基、硫酸基、磷酸基、膦酸基的官能团、由其组成或基本上由其组成。

[0064] 所公开的包含一定百分比的含官能团的单体i)的聚合物粘合剂b)在水溶液中中和处理后可具有增加的粘度。因此,所公开的聚合物粘合剂b)可以充当阳极浆料中的自增稠粘合剂。自增稠粘合剂可以与或不与传统的流变改性剂一起用在本文公开的组合物中,传统的流变改性剂例如是羧甲基纤维素(CMC)。中和步骤对于提供功能性自增稠粘合剂可能很重要。完全或部分中和的粘合剂应具有足够的溶解度以在水溶液中溶胀,从而增加溶液粘度。一些含有酸官能团作为单体i)的聚合物粘合剂b)的实例可在调节pH后具有可调节的水溶液粘度。聚合物粘合剂b)的可调溶液流变性可以使它们能够在具有或不具有传统流变改性剂的情况下在阳极浆料中充当自增稠粘合剂。

[0065] 包含在所公开的聚合物粘合剂b)中的单烯键式不饱和离子单体i)的重量百分比优选在聚合物粘合剂b)重量的0.1-50重量%的范围内,更优选在1-45重量%的范围内,特别优选在5-45重量%的范围内。单烯键式不饱和离子单体i)的选择没有特别限制。非限制性实例可包括(甲基)丙烯酸,丙烯酸2-羧基乙酯,丙烯酸2-聚羧基乙酯,衣康酸的单酯,马来酸,富马酸,巴豆酸,衣康酸,2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸,4-苯乙烯磺酸,乙烯基磺酸,甲基丙烯酸2-磺基乙酯,聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯的磷酸酯,聚亚烷基二醇烯丙基醚磷酸酯,乙烯基膦酸,2-(甲基丙烯酰氧基)乙基膦酸,以及它们的混合物。任何这些单体的酸形式、和/或盐形式和/或酸酐形式(如果化学上可能的话)也是合适的。优选为0.1-50重量%,更优选为1-45重量%,最优选为5-45重量%。

[0066] 非离子单烯键式不饱和单体ii)

[0067] 聚合物粘合剂b)还可包含一种或多种非离子单烯键式不饱和单体ii)、由其组成或基本上由其组成。非离子单烯键式不饱和单体ii)的选择没有特别限制。非限制性实例可包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸C1-C12烷基酯,苯乙烯及其衍生物,乙酸乙烯酯,叔碳酸乙烯酯,(甲基)丙烯酰胺,(甲基)丙烯腈及其衍生物,二异丁烯,乙烯基吡咯烷酮,乙烯基己内酰胺,以及它们的混合物。提供相应低T_g聚合物的非离子单体ii)优选用于所公开的聚合物粘合剂b)。例如,优选丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸2-乙基己酯来降低所公开的聚合物粘合剂a)的T_g。所公开的聚合物粘合剂b)中的非离子单烯键式不饱和单体ii)的重量百分比优选在聚合物粘合剂b)重量的10-99重量%的范围内,更优选在20-95重量%的范围内,特别优选在30-90重量%的范围内。

[0068] 包含可后交联官能团的烯键式不饱和单体iii)

[0069] 所公开的聚合物粘合剂b)还可包含一种或多种可交联单体iii)、由其组成或基本上由其组成,所述可交联单体iii)包含可实现聚合后交联反应的官能团。如果存在多于一

个官能团,则这些官能团可以相同或不同。能够进行聚合后交联反应的合适的官能团可以选自N-羟甲基酰胺、N-羟烷基酰胺、羟基、环氧基、硅烷和酮基中的至少一种。可交联烯键式不饱和单体iii)的选择没有特别限制。聚合后可交联烯键式不饱和单体iii)的非限制性实例可包含以下所列、由其组成或基本上由其组成:N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、乙烯基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、双丙酮丙烯酰胺、甲基丙烯酸乙酰乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷、乙烯基三烷氧基硅烷以及它们的混合物。所公开的聚合物粘合剂b)中的可交联烯键式不饱和单体iii)的重量百分比优选在聚合物粘合剂b)重量的0-5重量%的范围内,更优选在聚合物粘合剂b)重量的0.1-3重量%的范围内,最优选在0.2-2重量%的范围内。

[0070] 包含至少两个烯属不饱和度的单体iv)

[0071] 聚合物粘合剂b)还可包含至少一种包含至少两个烯属不饱和度的单体iv),由其组成或基本上由其组成。这些包含至少两个烯属不饱和度的单体iv)能够使聚合物粘合剂原位交联,这意味着粘合剂b)在聚合过程中交联。这些单体iv)的非限制性实例是由多元醇获得的烯丙醚;优选由多元醇获得的烯丙醚,多元醇选自季戊四醇、山梨糖醇或蔗糖;由多元醇获得的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,优选由选自季戊四醇、山梨糖醇或蔗糖的多元醇获得的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;二乙烯基萘、三乙烯基苯、1,2,4-三乙烯基环己烷、三烯丙基季戊四醇、二烯丙基季戊四醇、二烯丙基蔗糖、三羟甲基丙烷二烯丙基醚、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、衣康酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、马来酸二烯丙酯、二甲基丙烯酸丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、氰尿酸三烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基苯以及它们的混合物。更优选的单体iv)是1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基苯以及它们的混合物。最优选的单体iv)是1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基苯。

[0072] 这些单体iv)在聚合物粘合剂b)中的存在量可以为聚合物粘合剂b)重量的0-5重量%,优选在0.01-3重量%的范围内,更优选在0.05-2重量%的范围内,特别优选在0.1-1重量%的范围内。

[0073] 包含官能团的烯键式不饱和单体v)

[0074] 本发明的聚合物粘合剂b)还可包含一种或多种烯键式不饱和单体v)、由其组成或基本上由其组成,所述烯键式不饱和单体v)包含可改善粘合剂与电极活性材料之间的相互作用的官能团。这些官能团还可以改善粘合剂和电极导电材料之间的相互作用。单体v)中的官能团可包含硅烷、脲基、胺、羟基及其组合中的至少一种、由其组成或基本上由其组成。

[0075] 单体v)的选择没有特别限制。例如,单体v)可以是具有包含硅烷、脲基、胺和羟基中的至少一种、由其组成或基本上由其组成的官能团的烯键式不饱和单体。含有这些官能团的单体的非限制性实例包括(甲基)丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷、乙烯基三烷氧基硅烷、取代脲的(甲基)丙烯酸酯、取代脲的(甲基)丙烯酰胺、取代脲的烯丙基醚、(甲基)丙烯酸氨基烷基酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯。这些官能烯键式不饱和单体v)可以任选地单独或组合使用以改善聚合物粘合剂b)在电极中的性能。

[0076] 根据一个实施方式,单体v)选自(甲基)丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷、乙烯基三烷氧基硅烷、取代脲的(甲基)丙烯酸酯、取代脲的(甲基)丙烯酰胺、取代脲的烯丙基醚、(甲基)丙烯酸氨基烷基酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯及其混合物中的至少一种。

[0077] 根据另一个实施方式,单体v)选自(甲基)丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷、乙烯基三烷氧基硅烷、(甲基)丙烯酸氨基烷基酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯及其混合物中的至少一种。

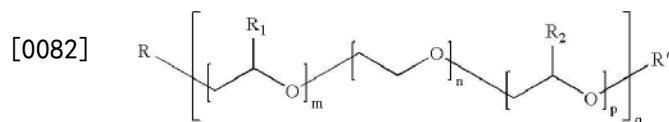
[0078] 烯键式不饱和官能单体v)的重量百分比优选在聚合物粘合剂b)重量的0-30重量%的范围内,优选在0.01-10重量%的范围内,更优选在0.05-7.5重量%的范围内,甚至更优选在0.1-5重量%的范围内。

[0079] 值得注意的是,单体v)可包含硅烷或羟基,一些单体iii)也可包含硅烷或羟基。因此,当单体v)和iii)均包含硅烷和羟基中的一种或多种时,基于聚合物粘合剂b)的重量,在可聚合粘合剂b)中可以存在至多35重量%的包含硅烷或羟基或环氧基团的单体。

[0080] 具有烯属不饱和度并由氢或芳基或烷基链封端的烷氧基化单体vi)

[0081] 所公开的聚合物粘合剂b)可进一步包含一种或多种烷氧基化单体、由其组成或基本上由其组成,所述烷氧基化单体具有烯属不饱和度并由氢或具有5至60个碳原子的芳基链或具有1至60个碳原子的烷基链封端,其具有以下通式:

(I)



[0083] 其中:

[0084] m和p表示0至150的环氧烷单元数,

[0085] n表示5至150的环氧乙烷单元数,

[0086] q表示至少等于1的整数并且使得 $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$,并且优选地使得 $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,

[0087] R_1 和 R_2 表示甲基或乙基,

[0088] R表示包含至少一个可聚合烯属不饱和度、由其组成或基本上由其组成的基团,优选选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、乙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、异戊二烯基、不饱和氨基甲酸酯基团、特别是丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、 α - α' -二甲基-异丙烯基-苄基氨基甲酸酯、烯丙基氨基甲酸酯,更优选选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、乙烯基、烯丙基、甲基烯丙基和异戊二烯基、马来酸酯、衣康酸酯、巴豆酸酯,甚至更优选甲基丙烯酸酯基团,以及它们的混合物,并且

[0089] R'表示氢或具有5至60个碳原子的芳基链或具有1至60个碳原子的烷基链端。所公开的聚合物粘合剂b)中的烷氧基化单体vi)的重量百分比优选在聚合物粘合剂b)重量的0-30重量%的范围内,更优选在0-20重量%的范围内,特别优选在0.1-20重量%的范围内。

[0090] 交联剂c)

[0091] 所公开的组合物还可包含任意的交联剂c)、由其组成或基本上由其组成。交联剂c)可以与所公开的聚合物粘合剂b)的官能团反应。例如,单体iii)中的可后交联官能团可

以在有或没有外部试剂的情况下交联。这意味着一些可后交联官能团可能会与自身发生反应以发生交联。然而,iii)中的一些可后交联官能团可能需要外部试剂来反应以实现交联。本文提及的交联剂c)是与聚合物粘合剂b)分开的组分,其能够与单体iii)中的一些可后交联官能团反应。交联剂c)可以在粘合剂制备期间添加到聚合物粘合剂b)中。交联剂c)还可以或替代地在电极制造期间作为两组分粘合剂组合物添加到负极浆料中。交联剂c)的选择没有特别限制。包含两个或更多个可与所公开的聚合物粘合剂b)或负极中存在的材料反应的官能团的任何交联剂可用作交联剂c)。交联剂c)中的反应性官能团的非限制性实例包括硅烷、环氧基、胺、醇、封端异氰酸酯、氮丙啶和碳二亚胺。合适的交联剂c)包括但不限于烷氧基硅烷、烷氧基硅烷衍生物、二酰肼、多官能酰肼、二胺、多官能胺、双环氧树脂、多官能环氧树脂、二醇、多元醇、多官能封端异氰酸酯、多官能氮丙啶、多官能碳二亚胺及其混合物中的至少一种。

[0092] 根据一个实施方式,交联剂c)可以选自 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、三甲氧基丙基硅烷、己二酸二酰肼、癸二酸二酰肼、缬氨酸二酰肼、间苯二甲酸二酰肼、己二胺、聚乙烯醇、双酚A二缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、封端多异氰酸酯(例如科思创(Covestro)的Desmodur[®]BL 3175SN)、季戊四醇三(3-(1-氮丙啶基)丙酸酯)、聚碳二亚胺交联剂(例如来自日清博(Nisshinbo)的CARBODILITE[™]V-02、CARBODILITE[™]V-02-L2、CARBODILITE[™]SV-02、CARBODILITE[™]V-10、CARBODILITE[™]SW-12G、CARBODILITE[™]E-02、CARBODILITE[™]E-03A、CARBODILITE[™]E-05、CARBODILITE[™]E-07s)及其组合中的至少一种。

[0093] 根据另一个实施方式,优选的交联剂c)可以选自 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、己二酸二酰肼、己二胺、聚乙烯醇、双酚A二缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、封端多异氰酸酯(例如科思创(Covestro)的Desmodur[®]BL 3175SN)、季戊四醇三(3-(1-氮丙啶基)丙酸酯)、聚碳二亚胺交联剂(例如来自日清博(Nisshinbo)的CARBODILITE[™]V-02、CARBODILITE[™]V-02-L2、CARBODILITE[™]SV-02、CARBODILITE[™]V-10、CARBODILITE[™]SW-12G、CARBODILITE[™]E-02、CARBODILITE[™]E-03A、CARBODILITE[™]E-05、CARBODILITE[™]E-07s)及其组合中的至少一种。

[0094] 根据另一个实施方式,更优选的交联剂c)是 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、己二酸二酰肼、己二胺、聚乙烯醇、聚碳二亚胺交联剂(例如来自日清博(Nisshinbo)的CARBODILITE[™]V-02、CARBODILITE[™]V-02-L2、CARBODILITE[™]SV-02、CARBODILITE[™]V-10、CARBODILITE[™]SW-12G、CARBODILITE[™]E-02、CARBODILITE[™]E-03A、CARBODILITE[™]E-05、CARBODILITE[™]E-07s)及其组合。

[0095] 包含在用作包含非水电解质的电能储存装置内的集流体上的电极的组合物中的交联剂c)相对于聚合物粘合剂b)的重量百分比优选在聚合物粘合剂b)重量的0-40重量%的范围内,更优选在0.01-20重量%的范围内,甚至更优选在0.05-10重量%的范围内。

[0096] 任选的组分/添加剂:

[0097] 组合物还可以包括以下任选组分:

[0098] d) 基于聚合物粘合剂的重量,0-10重量%的一种或多种润湿剂,

[0099] e) 基于聚合物粘合剂的重量,0-10重量%的一种或多种分散剂,

[0100] f) 基于聚合物粘合剂的重量,0-10重量%的一种或多种挥发性有机化合物(VOC),

和/或粘合促进剂,和/或聚结剂,

[0101] g) 基于聚合物粘合剂的重量,0-200重量%的一种或多种流变改性添加剂,

[0102] h) 基于聚合物粘合剂的重量,0-10重量%的一种或多种添加剂,其包含抗沉剂、表面活性剂及其混合物、由其组成或基本上由其组成。

[0103] 可以将表面活性剂和/或抗沉剂以每100份水0至10份、优选0.1至10份、更优选0.5至5份的量添加到粘合剂浆料组合物中。这些抗沉剂或表面活性剂在聚合后添加到粘合剂分散体中,通常是为了提高储存稳定性,并在浆料制备过程中提供额外的稳定性。一些表面活性剂/抗沉剂也存在于聚合过程剩余的组合物中。有用的抗沉剂包括但不限于离子表面活性剂,例如烷基硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐、膦酸盐(例如十二烷基硫酸钠和十二烷基硫酸铵)和部分氟化的烷基硫酸盐、羧酸盐、磷酸盐、膦酸盐(例如杜邦公司(DuPont)以CAPSTONE品牌名称销售的那些),以及非离子表面活性剂,例如TRITON X系列(来自陶氏(Dow)) and PLURONIC系列(来自巴斯夫(BASF))。在一个实施方式中,仅使用阴离子表面活性剂。优选组合物中不存在氟化表面活性剂,无论是来自聚合过程的残留表面活性剂,还是在形成或浓缩水性分散体时在聚合后添加的表面活性剂。

[0104] 润湿剂可以以每100份水0至5份、优选0至3份的量掺入组合物中。表面活性剂可用作润湿剂,但润湿剂也可包括非表面活性剂。在一些实施方式中,润湿剂可以是有机溶剂。任选的润湿剂的存在使得粉末状无机材料能够均匀分散到偏二氟乙烯聚合物的水性分散体中。可用的润湿剂包括但不限于离子和非离子表面活性剂,例如TRITON系列(来自陶氏(Dow)) and PLURONIC系列(来自巴斯夫(BASF)),以及与水性分散体相容的有机液体,包括但不限于NMP、DMSO和丙酮。

[0105] 增稠剂和流变改性剂可以以每100份水0至10份、优选0至5份的量存在于含氟聚合物隔膜组合物中。向上述分散体中添加水溶性增稠剂或流变改性剂可防止或减缓无机粉末材料的沉降,同时为涂覆过程提供适当的浆料粘度。可用的增稠剂包括但不限于ACRYSOL系列(来自陶氏化学(Dow Chemical)); Rheotech系列(来自高帝斯(Coatex))、Viscoatex系列(来自高帝斯),部分中和的聚(丙烯酸)或聚(甲基丙烯酸),例如来自路博润(Lubrizol)的CARBOPOL或来自高帝斯的Viscodis 100N;以及羧化烷基纤维素,例如羧化甲基纤维素(CMC)。调整配方pH值可以提高某些增稠剂的有效性。除有机流变改性剂外,无机流变改性剂也可单独或组合使用。有用的无机流变改性剂包括但不限于无机流变改性剂,包括但不限于天然粘土如蒙脱石和膨润土、人造粘土如合成锂皂石以及其他如二氧化硅和滑石。

[0106] 任选的短效粘合促进剂有助于产生由本发明的组合物形成的涂层中所需的互连性。本文所用的“短效粘合促进剂”是指增加涂覆后组合物的互连性的试剂。然后,短效粘合促进剂通常能够通过蒸发(对于化学品)或通过消散(对于增加的能量)从形成的基底上去除。

[0107] 短效粘合促进剂可以是化学材料、与压力组合的能源或其组合,以有效量使用,从而在电极形成期间引起水性组合物的组分的互连性。对于化学短效粘合促进剂,组合物每100份水含有0至150份、优选0至100份、更优选0至30份的一种或多种短效粘合促进剂。优选地,这是可溶于水或可混溶于水的有机液体。这种有机液体充当丙烯酸类颗粒的增塑剂或聚结剂,使其具有粘性并能够在干燥步骤中充当离散的粘附点。粘合剂颗粒在干燥阶段能够软化、流动并粘附到粉末材料上,从而形成具有不可逆的高连接性的电极。在一个实施方

式中,可用的有机溶剂或聚结剂包括但不限于下表中的那些。

	聚结剂	公司	VOC
[0108]	Texanol™	伊斯曼(Eastman)	VOC
	Optifilm™ 400	伊斯曼	零
[0109]	Velate™ 368	伊斯曼	低
	Butyl Carbitol™	陶氏(Dow)	VOC
	Dowanol™ DPM	陶氏	VOC
	Citroflex® 4	威特勒斯特有限公司(Vertellus Specialties)	零
	Benzoflex™ 50	伊斯曼	零
	Loxanol® CA5310	巴斯夫(BASF)	零

[0110] 在能量作为短效粘合促进剂的情况下,可用的能源包括但不限于热、IR辐射和射频(RF)。仅就加热而言,电极加工过程中的温度应比丙烯酸类粘合剂的玻璃化转变点高约20至50℃。当单独使用能量作为短效粘合促进剂时,优选将热量与压力相结合——例如压延步骤,以获得良好的互连性、对集流体的高附着力以及电极内的高内聚力。

[0111] 应用:

[0112] 本发明的电极组合物适用于包含非水电解质的电能储存装置(例如二次电池装置)内的集流体。此类装置包括阳极、阴极、阳极和阴极之间的隔膜以及电解质。

[0113] 提供了一种电极,例如阳极,其包含干燥形式的组合物,用作本文公开的电能储存装置内的基底(即,集流体)上的电极。这种电极优选用作阳极,因此最优选将本文公开的用作电极的组合物施用于由铜制成的导电基底集流体。

[0114] 还提供了选自非水型电池、电容器和膜电极组件的电能储存装置,其包括电极,所述电极包含在至少一个表面上涂覆有干燥形式的本文所公开的用作电极的组合物导电基底。

[0115] 套件

[0116] 用作包含非水电解质的电能储存装置内的集流体上的电极的组合物可以以套件的形式提供。因此,至少一种交联剂c)可以与聚合物粘合剂b)组合以形成套件的第一组分;并且至少一种颗粒状电极形成材料a)可以是套件的第二组分。

[0117] 还提供了套件的另一个实施方式。在该实施方式中,至少一种颗粒状电极形成材料a)可以是套件的第一组分;聚合物粘合剂b)可以是套件的第二组分;且至少一种交联剂c)可以是套件的第三组分。

[0118] 实施例

[0119] 在室温下在非常高的压力下对电极进行压延以达到所需的孔隙率。电极的孔隙率根据其预期(每个组分的重量贡献)和表观密度反算,其中表观密度是通过使用千分尺和小

数点后5位天平测量电极的重量和体积获得的。

[0120] 使用来自麦奇克 (Microtrac) 的 Nanotracs UPA150 通过动态光散射测量体积平均粒度。

[0121] 实施例1: 粘合剂的生产

[0122] 将由226.94g去离子水和1.12g Rhodacal® A-246MBA组成的初始进料引入到1加仑反应器中。在第一个玻璃烧杯中称入329.70g丙烯酸2-乙基己酯、293.17g苯乙烯、28.91g甲基丙烯酸甲酯、74.40g 4-乙烯基苯磺酸钠,并与17.20g Rhodacal® A-246MBA和492.00g去离子水混合,以制备单体预乳液。在第二个玻璃烧杯中称入1.76g过硫酸铵,溶解在12.00g去离子水中以制备初始引发剂。在第三个烧杯中,将0.80g过硫酸铵溶解在25.60g水中以制备延迟引发剂。将反应器内物质加热至 $83 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度。首先将61.77g单体预乳液和初始引发剂引入到反应器中。反应放热达到峰值后,将剩余的单体预乳液和延迟引发剂加入反应器中,同时保持反应器温度为 $90 \pm 2^\circ\text{C}$ 。将延迟引发剂溶液在260分钟内送入反应器。将单体预乳液分4个阶段送入反应器。将293.4g单体预乳液在45分钟内进料到反应器中,随后进料暂停15分钟。然后将剩余的单体预乳液按照相同的进料曲线分三个阶段进料到反应器中。在260分钟内完成延迟引发剂进料后,将反应器中的物质煮30分钟,然后使介质冷却至 70°C 。在煮30分钟的过程中,在玻璃烧杯中制备含有2.60g 70%叔丁基过氧化氢和18.64g去离子水的后氧化剂溶液。还在玻璃烧杯中制备含有1.80g Bruggolite® FF6M和36.00g去离子水的后还原剂溶液。然后在煮30分钟后,在75分钟内将后氧化剂和后还原剂溶液进料到反应器中。使介质冷却并过滤。

[0123] 实施例2: 粘合剂的生产

[0124] 除了单体选择和比例不同之外,以与实施例1类似的方式制备粘合剂。所用各单体的重量百分比列于表1中。

[0125] 实施例3: 粘合剂的生产

[0126] 除了单体选择和比例不同之外,以与实施例1类似的方式制备粘合剂。所用各单体的重量百分比列于表1中。

[0127] 实施例4: 粘合剂的生产

[0128] 除了单体选择和比例不同之外,以与实施例1类似的方式制备粘合剂。所用各单体的重量百分比列于表1中。

[0129] 实施例5: 粘合剂的生产

[0130] 除了单体选择和比例不同之外,以与实施例1类似的方式制备粘合剂。所用各单体的重量百分比列于表1中。

[0131] 实施例6: 粘合剂的生产

[0132] 将由435.00g去离子水和3.26g REASOAP SR-1025组成的初始进料引入到1加仑反应器中。在第一个玻璃烧杯中称入351.28g丙烯酸2-乙基己酯、268.31g苯乙烯、31.43g甲基丙烯酸甲酯、4.9g二乙烯基苯、25.22g Sipomer® PAM600、39.62g甲基丙烯酸、87.16g 4-乙烯基苯磺酸钠,并与31.38g REASOAP SR-1025和480.00g去离子水混合,以制备单体预乳液。在第二个玻璃烧杯中称入1.91g过硫酸铵,溶解在20.00g去离子水中以制备初始引发剂。在第三个烧杯中,将0.87g过硫酸铵溶解在25.60g水中以制备延迟引发剂。将反应器内

物质加热至 $83 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度。首先将65.96g单体预乳液和初始引发剂引入到反应器中。反应放热达到峰值后,将剩余的单体预乳液和延迟引发剂加入反应器中,同时保持反应器温度为 $90 \pm 2^\circ\text{C}$ 。将延迟引发剂溶液在260分钟内送入反应器。将单体预乳液分4个阶段送入反应器。将313.34g单体预乳液在45分钟内进料到反应器中,随后进料暂停15分钟。然后将剩余的单体预乳液按照相同的进料曲线分三个阶段进料到反应器中。在260分钟内完成延迟引发剂进料后,将反应器中的物质煮30分钟,然后使介质冷却至 70°C 。在煮30分钟的过程中,在玻璃烧杯中制备含有2.83g 70%叔丁基过氧化氢和18.64g去离子水的后氧化剂溶液。还在玻璃烧杯中制备含有1.96g Bruggolite® FF6M和36.00g去离子水的后还原剂溶液。然后在煮30分钟后,在75分钟内将后氧化剂和后还原剂溶液进料到反应器中。使介质冷却并过滤。

[0133] 实施例7:粘合剂的生产

[0134] 将由533.67g去离子水和1.40g Rhodacal® A-246MBA组成的初始进料引入到1加仑反应器中。在第一个玻璃烧杯中称入412.12g丙烯酸2-乙基己酯、411.71g苯乙烯、36.14g甲基丙烯酸甲酯、15.22g丙烯酸、15.07g甲基丙烯酸、15.53g 4-乙烯基苯磺酸钠,并与21.50g Rhodacal® A-246MBA和365.00g去离子水混合,以制备单体预乳液。在第二个玻璃烧杯中称入2.20g过硫酸铵,溶解在15.00g去离子水中以制备初始引发剂。在第三个烧杯中,将1g过硫酸铵溶解在32.00g水中以制备延迟引发剂。将反应器内物质加热至 $83 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度。首先将64.61g单体预乳液和初始引发剂引入到反应器中。反应放热达到峰值后,将剩余的单体预乳液和延迟引发剂加入反应器中,同时保持反应器温度为 $90 \pm 2^\circ\text{C}$ 。将延迟引发剂溶液在260分钟内送入反应器。将单体预乳液分4个阶段送入反应器。将306.90g单体预乳液在45分钟内进料到反应器中,随后进料暂停15分钟。然后将剩余的单体预乳液按照相同的进料曲线分三个阶段进料到反应器中。在260分钟内完成延迟引发剂进料后,将反应器中的物质煮30分钟,然后使介质冷却至 70°C 。在煮30分钟的过程中,在玻璃烧杯中制备含有3.25g 70%叔丁基过氧化氢和23.30g去离子水的后氧化剂溶液。还在玻璃烧杯中制备含有2.25g Bruggolite® FF6M和45.00g去离子水的后还原剂溶液。然后在煮30分钟后,在75分钟内将后氧化剂和后还原剂溶液进料到反应器中。使介质冷却并过滤。

[0135] 实施例8:粘合剂的生产

[0136] 除了单体选择和比例不同之外,以与实施例7类似的方式制备粘合剂。所用各单体的重量百分比列于表1中。

[0137] 实施例9:粘合剂的生产

[0138] 将由533.67g去离子水和0.90g Rhodacal® A-246MBA组成的初始进料引入到1加仑反应器中。在第一个玻璃烧杯中称入367.74g丙烯酸2-乙基己酯、434.33g苯乙烯、36.14g甲基丙烯酸甲酯、16.24g Sipomer® PAM4000、32.48g丙烯酸羟乙酯、18.04g 4-乙烯基苯磺酸钠、2.26g二乙烯基苯,并与21.50g Rhodacal® A-246MBA和365.00g去离子水混合,以制备单体预乳液。在第二个玻璃烧杯中称入2.20g过硫酸铵,溶解在15.00g去离子水中以制备初始引发剂。在第三个烧杯中,将1.00g过硫酸铵溶解在32.00g水中以制备延迟引发剂。将反应器内物质加热至 $83 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度。首先将63.91g单体预乳液和初始引发剂引入到反应器中。反应放热达到峰值后,将剩余的单体预乳液和延迟引发剂加入反应器中,同时保持反

反应器温度为 $90 \pm 2^\circ\text{C}$ 。将延迟引发剂溶液在260分钟内送入反应器。将单体预乳液分4个阶段送入反应器。将303.57g单体预乳液在45分钟内进料到反应器中,随后进料暂停15分钟。然后将剩余的单体预乳液按照相同的进料曲线分三个阶段进料到反应器中。在260分钟内完成延迟引发剂进料后,将反应器中的物质煮30分钟,然后使介质冷却至 70°C 。在煮30分钟的过程中,在玻璃烧杯中制备含有3.90g 70%叔丁基过氧化氢和23.30g去离子水的后氧化剂溶液。还在玻璃烧杯中制备含有2.70g **Bruggolite**[®] FF6M和45.00g去离子水的后还原剂溶液。然后在煮30分钟后,在75分钟内将后氧化剂和后还原剂溶液进料到反应器中。使介质冷却并过滤。

[0139] 实施例10:粘合剂的生产

[0140] 将由600.00g去离子水、0.40g氢氧化铵和1.26g **Rhodacal**[®] A-246MBA组成的初始进料引入到1加仑反应器中。在第一个玻璃烧杯中称入320.00g丙烯酸2-乙基己酯、197.26g苯乙烯、24.37g甲基丙烯酸甲酯、19.55g **Sipomer**[®] PAM600、10.95g双丙酮丙烯酰胺、40.75g丙烯腈、12.17g **AMPS**[®] 2405,并与3.65**Rhodacal**[®] A-246MBA和273.75g去离子水混合,以制备单体预乳液1。在第二个玻璃烧杯中称入106.67g丙烯酸2-乙基己酯、79.31g苯乙烯、8.12g甲基丙烯酸甲酯、6.52g **Sipomer**[®] PAM600、3.65g双丙酮丙烯酰胺、4.06g **AMPS**[®] 2405,并与1.22 **Rhodacal**[®] A-246MBA和91.25g去离子水混合,以制备单体预乳液2。在第三个玻璃烧杯中称入1.98g过硫酸铵,溶解在15.00g去离子水中以制备初始引发剂。在第四个烧杯中,将0.90g过硫酸铵溶解在40.00g水中以制备延迟引发剂。在第五个烧杯中,将3.60g氢氧化铵溶解在29.00g去离子水中以制备第三物料流基础进料。将反应器内物质加热至 $83 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度。首先将60.46g单体预乳液1和初始引发剂引入到反应器中。反应放热达到峰值后,将剩余的单体预乳液1、第三物料流基础进料和延迟引发剂加入反应器中,同时保持反应器温度为 $90 \pm 2^\circ\text{C}$ 。将第三物料流基础进料和延迟引发剂溶液在260分钟内送入反应器。将单体预乳液1分3个阶段送入反应器。将280.80g单体预乳液1在45分钟内进料到反应器中,随后进料暂停15分钟。然后将剩余的单体预乳液1按照相同的进料曲线分两个阶段进料到反应器中。单体预乳液1进料完成后保持15分钟。将单体预乳液2在45分钟内进料到反应器中。在260分钟内完成延迟引发剂进料和第三物料流基础进料后,将反应器中的物质煮30分钟,然后使介质冷却至 70°C 。在煮30分钟的过程中,在玻璃烧杯中制备含有4.60g 70%叔丁基过氧化氢和25g去离子水的后氧化剂溶液。还在玻璃烧杯中制备含有3.20g **Bruggolite**[®] FF6M和40.00g去离子水的后还原剂溶液。然后在煮30分钟后,在75分钟内将后氧化剂和后还原剂溶液进料到反应器中。使介质冷却至室温。然后将4.00g氢氧化铵和4.00g去离子水的混合物添加到介质中。然后过滤胶乳。

[0141] 实施例11:粘合剂的生产

[0142] 将由365.00g去离子水、0.40g氢氧化铵和1.40g **Rhodacal**[®] A-246MBA组成的初始进料引入到1加仑反应器中。在第一个玻璃烧杯中称入470.09g丙烯酸2-乙基己酯、346.56g苯乙烯、36.14g甲基丙烯酸甲酯、29.00g **Sipomer**[®] PAM600、31.57g AAEM、4.51g Silane A174,并与5.40g **Rhodacal**[®] A-246MBA和365.00g去离子水混合,以制备单体预乳液。在第二个玻璃烧杯中称入2.20g过硫酸铵,溶解在15.00g去离子水中以制备初始引发剂。在第三

个烧杯中,将1.00g过硫酸铵溶解在32.00g水中以制备延迟引发剂。在第四个烧杯中,将4.00g氢氧化铵溶解在29.00g去离子水中以制备第三物料流基础进料。将反应器内物质加热至 $83 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度。首先将60.46g单体预乳液和初始引发剂引入到反应器中。反应放热达到峰值后,将剩余的单体预乳液、第三物料流基础进料和延迟引发剂加入反应器中,同时保持反应器温度为 $90 \pm 2^\circ\text{C}$ 。将延迟引发剂溶液和第三物料流基础进料在260分钟内送入反应器。将单体预乳液分4个阶段送入反应器。将280.8g单体预乳液在45分钟内进料到反应器中,随后进料暂停15分钟。然后将剩余的单体预乳液按照相同的进料曲线分三个阶段进料到反应器中。在260分钟内完成延迟引发剂进料和第三物料流基础进料后,将反应器中的物质煮30分钟,然后使介质冷却至 70°C 。在煮30分钟的过程中,在玻璃烧杯中制备含有4.60g 70%叔丁基过氧化氢和25.00g去离子水的后氧化剂溶液。还在玻璃烧杯中制备含有3.20g **Bruggolite®** FF6M和40.00g去离子水的后还原剂溶液。然后在煮30分钟后,在75分钟内将后氧化剂和后还原剂溶液进料到反应器中。使介质冷却并过滤。

[0143] 比较例1:粘合剂的生产

[0144] 将由533.67g去离子水和1.40g **Rhodacal®** A-246MBA组成的初始进料引入到1加仑反应器中。在第一个玻璃烧杯中称入434.77g丙烯酸2-乙基己酯、434.33g苯乙烯、36.14g 甲基丙烯酸甲酯,并与21.50g **Rhodacal®** A-246MBA和410.00g去离子水混合,以制备单体预乳液。在第二个玻璃烧杯中称入2.20g过硫酸铵,溶解在15.00g去离子水中以制备初始引发剂。在第三个烧杯中,将1.00g过硫酸铵溶解在32.00g水中以制备延迟引发剂。将反应器内物质加热至 $83 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度。首先将66.84g单体预乳液和初始引发剂引入到反应器中。反应放热达到峰值后,将剩余的单体预乳液、第三物料流基础进料和延迟引发剂加入反应器中,同时保持反应器温度为 $90 \pm 2^\circ\text{C}$ 。将延迟引发剂溶液和第三物料流基础进料在260分钟内送入反应器。将单体预乳液分4个阶段送入反应器。将317.48g单体预乳液在45分钟内进料到反应器中,随后进料暂停15分钟。然后将剩余的单体预乳液按照相同的进料曲线分三个阶段进料到反应器中。在260分钟内完成延迟引发剂进料后,将反应器中的物质煮30分钟,然后使介质冷却至 70°C 。在煮30分钟的过程中,在玻璃烧杯中制备含有2.60g 70%叔丁基过氧化氢和23.30g去离子水的后氧化剂溶液。还在玻璃烧杯中制备含有1.80g **Bruggolite®** FF6M和45.00g去离子水的后还原剂溶液。然后在煮30分钟后,在75分钟内将后氧化剂和后还原剂溶液进料到反应器中。使介质冷却并过滤。

[0145] 负极浆料的生产

[0146] 在Thinky ARE-310的125mL聚乙烯容器中,放置7个6.5mm氧化锆球。添加0.25g炭黑(来自蒂姆科尔(Timcal)的Super P-Li)加4.5g羧甲基纤维素(CMC)溶液(来自阿什兰化学(Ashland Chemicals)的BVH9)(水中固含量为1.5%),以及9.1g石墨(来自伊美瑞(Imerys)的GHDR 15-4)加2.5g硅(来自NanoAmor的非晶硅),并在2000rpm下混合2分钟。然后,连续添加1.0g CMC溶液并在2000rpm下混合2分钟,随后再次添加CMC溶液并混合以达到10.0g的总CMC溶液添加量。然后以20重量%固体添加2.5g上述实施例的产物,并在2000rpm下混合2分钟,共两次。

[0147] 电极的制造和测试:

[0148] 将上述制备的浆料浇注到铜箔上,湿厚度约为 $110\mu\text{m}$,并放入对流烘箱中,在 120°C

下加热30分钟。然后,将电极压延以达到约30体积%的孔隙率。根据ASTM-D903(2017),使用1英寸宽的电极样本,通过英斯特朗(Instron)以50毫米/分钟的十字头速度进行180度剥离,进行粘附力测量。

[0149] 表1:通过单体重量百分比、胶乳粒度和相应的电极剥离粘附力表征的聚合物粘合剂组合物。

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
Sty ii)	40.5	40.5	40.5	40.5	40.5	34.1
2EHA ii)	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	44.6
MMA ii)	4	4	4	4	4	4
SSS i)	10					10
MAA i)		10				5
PAM600 i)			10			1.8
PAM4000 i)						
AA i)				10		
AMPS i)					10	
DAAM iii)						
HEA iii)						
ACN ii)						
AAEM iii)						
A174 iii)/vi)						
DVB iv)						0.5
DAP iv)						
粒度(nm)	128	111	110	147	176	187
电极剥离粘附力(N/m)	57	38	37	41	36	32

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	比较例 1
Sty ii)	45.5	45.3	48	34	38.3	48
2EHA ii)	45.5	45.3	40.6	52.4	51.9	48
MMA ii)	4	4	4	4	4	4
SSS i)	1.7	1.7	1.8			
MAA i)	1.7	1.7				
PAM600 i)				1.8	1.8	
PAM4000 i)	1.7		1.8			
AA i)		1.7				
AMPS i)				1		
DAAM iii)				1.8		
HEA iii)			3.6			
ACN ii)				5		
AAEM iii)					3.5	

[0152]	A174 iii)/vi)				0.5		
	DVB iv)			0.2			
	DAP iv)		0.5				
	粒度(nm)	122	127	152	120	134	126
	电极剥离粘附力(N/m)	51	55	42	45	26	NA

[0153] 缩写:

[0154] 2EHA=丙烯酸2-乙基己酯ii)

[0155] A174=甲基丙烯酸3-(三乙氧基甲硅烷基)丙酯iii)/vi)

[0156] AA=丙烯酸i)

[0157] AAEM=甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯iii)

[0158] ACN=丙烯腈ii)

[0159] AMPS=2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸i)

[0160] CMC=羧甲基纤维素

[0161] DAAM=双丙酮丙烯酰胺iii)

[0162] DAP=邻苯二甲酸二烯丙酯iv)

[0163] DVB=二乙烯基苯iv)

[0164] HEA=丙烯酸2-羟基乙酯iii)

[0165] MMA=甲基丙烯酸甲酯ii)

[0166] MAA=甲基丙烯酸i)

[0167] PAA=聚丙烯酸

[0168] PAM 4000= Sipomer[®] PAM 4000 (甲基丙烯酸乙酯磷酸酯) i)

[0169] PAM 600= Sipomer[®] PAM 600 (聚丙二醇单甲基丙烯酸酯磷酸酯) i)

[0170] SBR=丁苯橡胶

[0171] SSS=4-乙烯基苯磺酸钠i)

[0172] Sty=苯乙烯ii)

[0173] 表1中的所有胶乳实施例均在负极配方中进行了评估,以比较它们在浆料制备和电极粘附方面的性能。在浆料制备步骤中,用所有本发明实施例1-11制备稳定的浆料。然而,比较例1的浆料制备不成功。当按照比较例1制备浆料时,观察到凝结的固体。在浆料制备中本发明实施例1-5和比较例之间的直接比较证明了由离子单体(单体i)提供的改进。

[0174] 表1列出了用本发明实施例1-11制备的电极的剥离粘附力。剥离粘附力是粘合剂在电极中的结合能力的量度。高剥离粘附力对于电极加工和电池循环而言是优选的。对于电极加工,通常优选为10N/m或更大。可以看出,所有本发明实施例的剥离粘附力均大于10N/m。由于浆料不稳定,比较例1无法获得剥离粘附力。

[0175] 虽然参照具体实施方式说明和描述了本发明,本发明并不限于所述的细节。相反,可以在权利要求书等价形式的范围内对细节进行各种改进而不背离本发明。