



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104053709 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201280067467. 7

C08L 27/16(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 11. 19

C08L 39/06(2006. 01)

(30) 优先权数据

H01B 1/24(2006. 01)

1160515 2011. 11. 18 FR

H01M 4/62(2006. 01)

B82Y 30/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C09D 5/24(2006. 01)

2014. 07. 18

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

WO 2011117530 A1, 2011. 09. 29,

PCT/FR2012/052665 2012. 11. 19

US 20110171364 A1, 2011. 07. 14,

(87) PCT国际申请的公布数据

EP 1772770 A1, 2007. 04. 11,

W02013/072646 FR 2013. 05. 23

审查员 陆挺峰

(73) 专利权人 阿克马法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 S. 尼古拉斯 A. 科兹亨科

A. 默瑟罗恩 Y. 勒科姆特

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 金拟聚

(51) Int. Cl.

C08J 3/22(2006. 01)

B29B 7/42(2006. 01)

C08K 3/04(2006. 01)

权利要求书2页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

包括碳基导电填料的膏状组合物的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及制备包括碳基导电填料、至少一种聚合物粘合剂、至少一种溶剂和至少一种不同于所述粘合剂的聚合物分散剂的膏状组合物的方法。本发明还涉及可由所述方法得到的膏、以及以纯的或者稀释形式的其用途,特别是用于制造 Li 离子电池和超级电容器的用途。

1. 用于制备基于碳基导电填料的膏状组合物的方法, 包括:

(i) 将碳基导电填料、至少一种聚合物粘合剂、至少一种溶剂和至少一种不同于所述粘合剂的聚合物分散剂引入到捏合机中, 然后捏合, 以形成母料, 所述聚合物分散剂选自聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(苯基乙炔)、聚(间-亚苯基亚乙烯基)、聚吡咯、聚(对-亚苯基苯并二噁唑)、聚(乙烯醇)和它们的混合物, 所述母料包括重量比例15%-40%的碳基导电填料和20%-85%的溶剂, 且其中聚合物粘合剂对碳基导电填料的重量比为0.04-0.4和聚合物分散剂对碳基导电填料的重量比为0.1-1, 包括端点;

(ii) 将所述母料以固体形式挤出;

(iii) 将所述母料在与阶段(i)的溶剂相同或不同的溶剂中稀释, 以获得膏状组合物,

其中所述方法不包括任何如下阶段: 研磨碳基导电填料, 对碳基导电填料进行超声或者将它们通过转子-定子设备。

2. 权利要求1的方法, 特征在于碳基导电填料包括碳纳米管、碳纳米纤维、炭黑或石墨烯、或者这些以任何比例的混合物。

3. 权利要求2的方法, 特征在于碳基导电填料包括根据化学气相沉积方法获得的多壁碳纳米管、且任选地包括碳纳米纤维和/或炭黑和/或石墨烯。

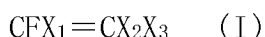
4. 权利要求1-3任一项的方法, 特征在于所述聚合物粘合剂选自多醚、改性多醚、聚醚、聚酯、丙烯酸类聚合物、聚碳酸酯、聚亚胺、聚酰胺、聚丙烯酰胺、聚氨酯、聚环氧化物、聚磷腈、聚砜、卤化聚合物、天然橡胶、官能化或未官能化的弹性体、和它们的混合物。

5. 权利要求4的方法, 特征在于所述官能化或未官能化的弹性体是基于苯乙烯、丁二烯和/或异戊二烯的弹性体。

6. 权利要求4的方法, 特征在于聚合物粘合剂选自含氟聚合物。

7. 权利要求6的方法, 特征在于所述含氟聚合物为:

(i) 包括至少50摩尔%的至少一种式(I)的单体的那些:



其中 X_1 、 X_2 和 X_3 独立地表示氢或卤素原子;

(ii) 包括至少50摩尔%的至少一种式(II)的单体的那些:



其中R表示全卤化的烷基。

8. 权利要求7的方法, 特征在于所述卤素原子是氟或氯。

9. 权利要求7的方法, 特征在于(i)包括至少50摩尔%的至少一种式(I)的单体的那些为聚(偏氟乙烯)(PVDF); 聚(三氟乙烯)(PVF₃); 聚(四氟乙烯)(PTFE); 偏氟乙烯与六氟丙烯(HFP)或三氟乙烯(VF₃)或四氟乙烯(TFE)或三氟氯乙烯(CTFE)的共聚物; 氟乙烯/丙烯(FEP)共聚物; 或者乙烯与氟乙烯/丙烯(FEP)或四氟乙烯(TFE)或三氟氯乙烯(CTFE)的共聚物。

10. 权利要求7的方法, 特征在于所述全卤化的烷基是全氟化的烷基。

11. 权利要求7的方法, 特征在于(ii)包括至少50摩尔%的至少一种式(II)的单体的那些为全氟丙基乙烯基醚(PPVE); 全氟乙基乙烯基醚(PEVE); 和乙烯与全氟甲基乙烯基醚(PMVE)的共聚物。

12. 权利要求7的方法,特征在于所述含氟聚合物为PVDF。
13. 权利要求1-3任一项的方法,特征在于所述溶剂为N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜或二甲基甲酰胺。
14. 权利要求13的方法,特征在于所述溶剂为N-甲基吡咯烷酮。
15. 权利要求1-3任一项的方法,特征在于聚合物分散剂为聚(乙烯基吡咯烷酮)。
16. 权利要求1-3任一项的方法,特征在于捏合机为选自如下的配混设备:同向旋转或反向旋转双螺杆挤出机和包括设置有适合于与安装至定子的齿相互作用的螺纹的转子的共捏合机。
17. 权利要求1-3任一项的方法,特征在于另外在阶段(ii)和(iii)之间包括从母料开始的形成粒料的阶段。
18. 权利要求1-3任一项的方法,特征在于阶段(iii)在捏合机中进行。
19. 权利要求1-3任一项的方法,特征在于阶段(iii)中的稀释程度为2:1-10:1。
20. 权利要求19的方法,特征在于阶段(iii)中的稀释程度为3:1-5:1。
21. 根据权利要求1-20任一项的方法获得的膏状组合物,特征在于其具有200-1000mPa.s的粘度,所述粘度在23°C的温度下在100s⁻¹的梯度处测量。
22. 权利要求21的膏状组合物,特征在于其具有400-600mPa.s的粘度,所述粘度在23°C的温度下在100s⁻¹的梯度处测量。
23. 权利要求21或22的膏状组合物在制备导电薄膜、导电墨或导电涂层中、或者在制备导电复合材料中的用途。
24. 权利要求23的用途,用在制造Li离子电池或超级电容器的电极中。

包括碳基导电填料的膏状组合物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制备包括碳基导电填料、至少一种聚合物(聚合物型)粘合剂、至少一种溶剂和至少一种不同于所述粘合剂的聚合物(聚合物型)分散剂的膏状组合物的方法。其还涉及能够由此获得的膏以及其用途、特别是在Li离子电池和超级电容器的电极的制造中的用途。

背景技术

[0002] Li离子电池包括:至少一个连接至由铜制成的集流体的负极或阳极、连接至由铝制成的集流体的正极或阴极、隔板和电解质。电解质由与溶剂混合的锂盐(通常为六氟磷酸锂)组成,所述溶剂为有机碳酸酯的混合物,所述有机碳酸酯被选择以优化离子的输运和解离。高的介电常数促进离子的解离并且因此提升在给定体积中可获得的离子的数量,而低的粘度促进离子扩散,其在其它参数中在电化学系统的充电和放电速率方面起到重要作用。

[0003] 对电极来说,它们通常包括至少一个其上沉积复合材料的集流体,所述复合材料由如下组成:“活性”材料,因为其呈现出对于锂的电化学活性;聚合物,其充当粘合剂且其通常对于正极为偏氟乙烯共聚物和对于负极为羧甲基纤维素型的水基粘合剂、或者苯乙烯-丁二烯胶乳;加上传导电子的添加剂,其通常为炭黑Super P或乙炔黑;以及任选地,表面活性剂。

[0004] 在充电期间,锂插入到负极(阳极)活性材料中并且其浓度通过相等量的正极(阴极)活性材料的脱出而在溶剂中保持恒定。向负极中的插入通过锂的还原反应并且因此必须经由外部电路将源自正极的电子贡献给该电极。在放电时,发生逆反应。

[0005] 之前的研究中已经证明,将炭黑或乙炔黑用碳纳米管(CNT)代替或者将CNT添加至这样的导电添加剂的事实呈现出许多优点:电导率的提高,在活性材料颗粒周围更好的引入,良好的内在(本征,intrinsic)机械性质,形成在电极体中以及在金属集流体与活性材料之间更好地连接的电网络的能力,在电极复合材料中在循环中容量的良好保持性等。

[0006] 将CNT引入到构成电极的材料的配料中还仍然呈现出必须被克服的少许缺点。

[0007] 因此,当直接在液体配料中(特别是在有机溶剂基础物中)制造CNT分散体时,该分散体强烈地粘滞化(viscosify)并且这样的分散体具有低的稳定性。为了克服该缺点,依赖珠混合器、研磨机和高剪切混合器。然而,能够引入到液体配料中的CNT的含量仍然限于1-2%。这些困难破坏CNT在构成电极的材料的配料中的实际使用,这是由于作为CNT的高度缠结结构的结果的CNT的聚集。

[0008] 此外,从毒物学观点来看,CNT通常是以其平均尺寸为大约几十微米的附聚的粉末粒子的形式提供的。尺寸方面、形状方面和物理性质方面的差异意味着,CNT粉末的毒物学性质尚未被完全知晓。对于其它碳基导电填料例如炭黑或碳纳米纤维是同样的。因此优选能够采用以可更容易地处理的形式碳基导电填料进行工作。

[0009] 在这点上,文献US2004/0160156描述了由向其添加电极活性材料的悬浮液的以由

CNT和充当粘合剂的树脂组成的粒料形式的母料制备电池电极的方法。

[0010] 在该文献中,树脂在母料中以大的量存在,因为CNT以每100重量份树脂5-20重量份的比例存在。该高的粘合剂含量对于电极材料配制者是成问题的,他们希望使用以预定组成的“通用”母料而不引起配制限制,特别是 unlimited 用于这些组合物中的粘合剂的选择。此外,在导电墨的配料中大量粘合剂的存在降低可使用的电极活性材料的比例并且因此降低电池的总容量。

[0011] 为了克服这些问题,本申请人公司已经提供了附聚固体形式的母料,其包括:15重量%-40重量%的CNT、至少一种溶剂和1重量%-40重量%的至少一种聚合物粘合剂(WO 2011/117530)。此外,文献EP 2 081 244描述了用于喷射在电极活性材料层上的基于CNT、溶剂和粘合剂的液体分散体。

[0012] 然而,对于本申请人公司明晰的是,这些文献中提供的解决方案在如下意义上仍然是不完美的:它们未使得可始终避免在这些组合物中CNT聚集体的存留,使得一部分CNT未被最佳地用于改善由这些组合物获得的电极的电导率。

[0013] 对文献US 2011/171364来说,它提出了用于减少导电墨配料中的粘合剂的量的另一解决方案。其描述了基于与分散剂例如聚(乙烯基吡咯烷酮)或PVP、与含水(水性)或有机溶剂且任选地与粘合剂(其存在是任选的)混合的CNT附聚物的膏。该膏的制造方法包括呈现为关键的如下阶段:对根据在流化床中烃的催化分解的方法制造的具有约100 μ m平均直径的CNT缠结团研磨(或进行超声)。该阶段使得可获得具有在至少一个尺度上小于10 μ m尺寸(即大于7的在赫格曼(Hegman)标度上的分散程度)的CNT附聚物。所述研磨可在将CNT与分散剂、溶剂和任选的粘合剂混合之前或之后进行。该类型的膏特别地可从C Nano以商品名LB[®]100商购得到。

[0014] 该文献中提供的解决方案呈现出如下缺点:使用包括研磨(优选通过粉碎)阶段的制造方法,其能够呈现出环境污染的风险、实际上甚至健康风险。此外,所获得的膏具有至少5000cP的粘度,这可导致在一些情况下分散困难。

[0015] 文献US 2011/0171371描述了包括基于碳纳米管的组合物的Li离子电池电极的制备。通过提高电极活性材料的含量,同时减少组合物中存在的粘合剂的含量,电极的性能改善。为此,为了促进碳纳米管在具有低的粘合剂含量的组合物中的分散,该文献推荐降低CNT附聚物的尺寸,特别是使用喷射磨。

[0016] 仍然期望能够可得到基于碳基导电填料、特别是基于CNT的膏的制造方法,其实施简单并且比US 2011/171364中描述的方法更为环境友好。此外,仍然需要可得到基于这样的填料的膏,其中所述填料有效地并且以稳定的方式分散,即随着时间流逝未发生该膏的溶剂和固体部分之间的相分离,此外所述膏呈现出足够低的粘度以能够容易地分散在多种溶剂和聚合物基质中,而不管使用的混合器和采用的混合条件。

发明内容

[0017] 根据本发明,通过如下满足该需要:使用捏合设备制备包括碳基导电填料、溶剂和粘合剂的组合物并且在该组合物中使用分散剂例如PVP。

[0018] 根据第一方面,本发明特别地涉及用于制备基于碳基导电填料的膏状组合物的方法,包括:

[0019] (i)将碳基导电填料、至少一种聚合物粘合剂、至少一种溶剂和至少一种不同于所述粘合剂的聚合物分散剂引入到捏合机中,然后捏合,以形成母料,所述聚合物分散剂选自聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(苯基乙炔)、聚(间-亚苯基亚乙烯基(1,1-亚乙烯基))、聚吡咯、聚(对-亚苯基苯并二噁唑)、聚(乙烯醇)和它们的混合物,所述母料包括重量比例15%-40%的碳基导电填料和20%-85%的溶剂且其中聚合物粘合剂对碳基导电填料的重量比为0.04-0.4且聚合物分散剂对碳基导电填料的重量比为0.1-1,包括端点;

[0020] (ii)将所述母料以固体形式挤出;

[0021] (iii)将所述母料在与阶段(i)的溶剂相同或不同的溶剂中稀释,以获得膏状组合物。

[0022] 根据第二方面,本发明还涉及能够根据该方法获得的膏状组合物。

[0023] 此外,根据第三方面,本发明涉及所述膏状组合物在导电薄膜、导电墨或导电涂层(涂料)的制备中、特别是在Li离子电池或超级电容器的电极的制造中、或者在导电复合材料的制备中的用途。

[0024] 根据本发明的方法使得如下成为可能:通过将碳基导电填料有效地分散在包括溶剂和粘合剂的介质中,使得碳基导电填料容易处理用于液相应用、特别是适合于制造电极,而无需依赖包括研磨碳基导电填料(特别是在珠磨机中或者通过粉碎)、对它们进行超声或者使它们通过转子-定子系统的阶段并且无需使用表面活性剂。

具体实施方式

[0025] 现在将更详细地描述在根据本发明的方法的第一阶段中采用的成分。

[0026] 碳基导电填料

[0027] 在本说明书的继续部分中,为了简单起见,术语“碳基导电填料”表示包括来自于如下形成的组的至少一种组分的填料:碳纳米管和纳米纤维和炭黑、和石墨烯、或者这些以所有比例的混合物。

[0028] 碳纳米管可为单壁、双壁或多壁型的。双壁纳米管可特别地如Flahaut等在Chem.Com.(2003),1442中所描述的那样制备。对于多壁纳米管来说,它们可如文献W0 03/02456中所描述的那样制备。根据本发明,优选如下得到的多壁碳纳米管:根据化学气相沉积(或CVD)方法、通过碳源(优选植物来源的)的催化分解,如特别是在本申请人公司的申请EP 1 980 530中所描述的。

[0029] 纳米管通常具有0.1-100nm、优选0.4-50nm和还更好地1-30nm、实际上甚至10-15nm的平均直径,和有利地,0.1-10 μ m的长度。它们的长度/直径比优选大于10且通常大于100。它们的比表面例如为100-300m²/g、有利地200-300m²/g,且它们的表观密度可特别地为0.05-0.5g/cm³且更优选0.1-0.2g/cm³。多壁纳米管可例如包括5-15个片(或壁)且更优选7-10个片。这些纳米管可为经处理的或可未经处理。

[0030] 粗制(crude)碳纳米管的实例特别地可从Arkema以商品名 Graphistrength[®] C100商购得到。

[0031] 这些纳米管在它们用于根据本发明的方法之前可纯化和/或处理(例如氧化)和/或官能化。

[0032] 纳米管可通过如下纯化：使用硫酸溶液洗涤，以使它们不含源自它们的制备过程的可能的残留无机和金属杂质例如铁。纳米管对硫酸的重量比可特别地为1:2-1:3。此外，该纯化操作可在90℃-120℃的温度下进行例如5-10小时的时间。该操作之后可有利地为如下阶段：其中将经纯化的纳米管用水冲洗和干燥。在替代形式中，纳米管可通过高温热处理（典型地在大于1000℃下）进行纯化。

[0033] 纳米管的氧化有利地通过如下而进行：使纳米管与包含0.5%-15重量%NaOCl且优选1%-10重量%NaOCl的次氯酸钠溶液接触，例如以1:0.1-1:1的纳米管对次氯酸钠的重量比。该氧化有利地在低于60℃的温度下且优选地在环境温度下进行几分钟-24小时的时间。该氧化操作之后可有利地为如下阶段：其中将经氧化的纳米管过滤和/或离心、洗涤和干燥。

[0034] 纳米管的官能化可通过将反应性单元例如乙烯基单体接枝至纳米管的表面而进行。纳米管的构成材料在已经在大于900℃下在没有氧的无水介质中进行热处理之后用作自由基聚合引发剂，该热处理意在从其表面除去含氧基团。因此，为了特别地促进碳纳米管在PVDF中的分散，可使甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸羟乙酯在碳纳米管的表面处聚合。

[0035] 在本发明中可使用粗制纳米管，即既未氧化、也未纯化、也未官能化并且未经历任何其它化学和/或热处理的纳米管。在替代形式中，可使用纯化的纳米管，特别是通过高温热处理而纯化的。此外，优选碳纳米管未经研磨。

[0036] 像碳纳米管一样，碳纳米纤维是通过从在包括过渡金属(Fe、Ni、Co、Cu)的催化剂上、在氢气存在下、在500℃-1200℃温度下分解的碳基源开始的化学气相沉积(或CVD)制造的纳米丝。然而，这两种碳基填料在它们的结构方面不同(I.Martin-Gullon等, Carbon 44 (2006), 1572-1580)。这是因为，碳纳米管由围绕纤维的轴同心地卷绕以形成具有10-100nm直径的圆筒的一个或多个石墨烯层构成。相反，碳纳米纤维由如下构成：或多或少组织化的石墨区域(或湍层堆叠物(turbostratic stack))，其平面相对于纤维的轴以可变的角度的倾斜。这些堆叠物可呈现小片(platelet)、鱼骨(fishbone)或碟的形式，其堆叠以形成具有通常100nm-500nm、实际上甚至更大的直径的结构。此外，炭黑为通过重质石油产物的不完全燃烧而工业制造的胶态碳基材料，其以碳球或这些球的聚集体的形式提供，其尺寸通常为10-1000nm。

[0037] 优选使用碳纳米纤维，其具有100-200nm、例如约150nm的直径(来自Showa Denko的VGCF®)，和有利地100-200μm的长度。

[0038] 术语“石墨烯”表示平的(flat)、孤立的(isolated)且分开的(separate)石墨片，而且通过延伸，还表示包括一至几十个片且呈现出平的或者或多或少波状结构的集合体。该定义因此涵盖FLG(少数层石墨烯)、NGP(纳米尺寸的石墨烯板)、CNS(碳纳米片)或GNR(石墨烯纳米带)。另一方面，其排除分别由一个或多个石墨烯片共轴卷绕和这些片的湍层堆叠构成的碳纳米管和纳米纤维。

[0039] 此外，根据本发明使用的石墨烯优选未经历化学氧化或官能化的额外阶段。

[0040] 根据本发明使用的石墨烯有利地通过化学气相沉积或CVD、优选根据使用基于混合氧化物的粉状催化剂的方法获得。其在特性上是以具有小于50nm、优选小于15nm、更优选小于5nm的厚度且具有小于1微米、优选10nm到小于1000nm、更优选50-600nm、实际上甚至100-400nm的侧向尺寸的颗粒的形式提供的。这些颗粒各自通常包括1-50个片、优选1-20个

片且更优选1-10个片、实际上甚至1-5个片,其能够以独立的片的形式彼此分开,例如在用超声的处理期间。

[0041] 根据本发明的优选实施方式,碳基导电填料包括根据化学气相沉积方法获得的碳纳米管、优选多壁纳米管,并且任选地包括碳纳米纤维和/或炭黑和/或石墨烯。

[0042] 碳基导电填料占15重量%-40重量%、优选20重量%-35重量%,相对于母料的重量。

[0043] 聚合物粘合剂

[0044] 本发明中使用的聚合物粘合剂有利地选自多醚、改性多醚、聚醚、聚酯、丙烯酸类聚合物、聚碳酸酯、聚亚胺、聚酰胺、聚丙烯酰胺、聚氨酯、聚环氧化物、聚磷腈、聚砜、卤化聚合物、天然橡胶、官能化或未官能化的弹性体(特别是基于苯乙烯、丁二烯和/或异戊二烯的弹性体)、和它们的混合物。这些聚合物粘合剂可以固体形式或者以溶液或液体分散体(胶乳型)形式或者还以超临界溶液形式使用。

[0045] 优选地,对于用于制造电极,聚合物粘合剂选自卤化聚合物且还更优选地选自特别是以如下方式限定的含氟聚合物:

[0046] (i)包括至少50摩尔%的至少一种式(I)的单体的那些:

[0047] $\text{CFX}_1=\text{CX}_2\text{X}_3$ (I)

[0048] 其中 X_1 、 X_2 和 X_3 独立地表示氢或卤素(特别是氟或氯)原子;例如:聚(偏氟乙烯)(PVDF),优选以 α 形式;聚(三氟乙烯)(PVF3);聚(四氟乙烯)(PTFE);偏氟乙烯与六氟丙烯(HFP)或三氟乙烯(VF3)或四氟乙烯(TFE)或三氟氯乙烯(CTFE)的共聚物;氟乙烯/丙烯(FEP)共聚物;或者乙烯与氟乙烯/丙烯(FEP)或四氟乙烯(TFE)或三氟氯乙烯(CTFE)的共聚物;

[0049] (ii)包括至少50摩尔%的至少一种式(II)的单体的那些:

[0050] $\text{R}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2$ (II)

[0051] 其中R表示全卤化的(特别是全氟化的)烷基;例如全氟丙基乙烯基醚(PPVE);全氟乙基乙烯基醚(PEVE);和乙烯与全氟甲基乙烯基醚(PMVE)的共聚物;

[0052] 优选PVDF。

[0053] 当意图将其引入到在含水(水性)介质中的配料中时,根据本发明的母料有利地包括至少一种改性多醚、例如改性纤维素、特别是羧甲基纤维素作为粘合剂。该改性多醚可以水溶液形式或者以固体形式或者还以液体分散体形式提供。

[0054] 聚合物粘合剂可占1重量%-15重量%、优选2重量%-10重量%,相对于母料的重量。聚合物粘合剂对碳基导电填料的重量比为0.04-0.4,且进一步优选其为0.05-0.12,包括端点。

[0055] 聚合物分散剂

[0056] 根据本发明制备的母料中使用的聚合物分散剂为选自如下的聚合物:聚(乙烯基吡咯烷酮)或PVP、聚(苯基乙炔)或PAA、聚(间-亚苯基亚乙烯基(1,1-亚乙烯基))或PmPV、聚吡咯或PPy、聚(对-亚苯基苯并二噁唑)或PBO、聚(乙烯醇)或PVA、和它们的混合物。优选使用PVP。

[0057] 聚合物分散剂可占1重量%-40重量%、优选2重量%-10重量%,相对于母料的重量。聚合物分散剂对碳基导电填料的重量比为0.1-1,包括端点,并且进一步优选其为0.25-

0.8,包括端点。

[0058] 溶剂

[0059] 阶段(i)中和阶段(iii)中使用的溶剂可选自有机溶剂或者水或者它们以所有比例的混合物。在有机溶剂中,可提及N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、酮、乙酸酯、呋喃类、碳酸烷基酯、醇和它们的混合物。对于用于本发明中而言,优选NMP、DMSO和DMF,特别优选NMP。

[0060] 相对于母料的总重量,母料中存在的溶剂的量为20重量%-85重量%、更优选50重量%-75重量%和还更好地60重量%-75重量%,包括端点。

[0061] 当然,在上述各种成分的比例的选择中,注意确保所组合的母料成分占100重量%。

[0062] 在根据本发明的方法的第一阶段中,将碳基导电填料、聚合物粘合剂、聚合物分散剂和溶剂引入到捏合机中,然后捏合。

[0063] 作为捏合机,优选使用配混设备。配混设备是本领域技术人员公知的并且通常包括:进料装置,特别是至少一个用于粉状材料的料斗和/或至少一个用于液体材料的注射泵;高剪切捏合装置,例如同向旋转或反向旋转的双螺杆挤出机或共捏合机,其通常包括位于加热的筒(管)中的蜗杆;出口头,其将其形状赋予离开的材料;和用于在空气下或使用水回路冷却所述材料的装置。所述材料通常以从设备连续离开的棒的形式出现,该棒可切碎或成形为粒料。然而,通过将所需形式的模头附着至出口模头,可获得其它形式。

[0064] 可根据本发明使用的共捏合机的实例为由Buss AG出售的Buss®MDK46共捏合机、以及Buss®MKS或MX系列的那些,其全部由如下构成:设置有螺纹(flight)的螺杆轴,其位于任选地由若干部分构成的加热筒中,加热筒的内壁设置有适合于与所述螺纹相互作用以产生捏合材料的剪切的捏合齿。轴通过马达被旋转地驱动并且被提供有在轴方向上的摆动。这些共捏合机可装有例如附着至它们的出口孔的用于制造粒料的系统,其可由挤出螺杆和造粒设备构成。

[0065] 可根据本发明使用的共捏合机优选地具有7-22、例如10-20、有利地11的螺杆比L/D,而同向旋转挤出机有利地具有15-56、例如20-50的L/D比。

[0066] 阶段(i)的优选实施方式在于使用同向旋转或反向旋转双螺杆挤出机、或更优选地使用包括设置有适合于与安装至定子的齿相互作用的螺纹的转子的共捏合机(特别是Buss®类型的)进行混合物的捏合,所述共捏合机有利地装备有挤出螺杆和造粒设备。捏合可在20°C-90°C、优选60°C-80°C(包括端点)的温度下进行。

[0067] 母料的成分可单独地或者以这些成分的至少两种的预混物的形式引入到捏合机中。特别地,所述粘合聚合物的粉末可在引入到捏合机中之前预先溶解在溶剂中。在替代形式中,碳基导电填料、聚合物粘合剂和聚合物分散剂可单独地或者以预混物的形式引入到共捏合机的进料料斗中,同时溶剂以液体形式注入到共捏合机的第一区中。

[0068] 在该阶段结束时,将母料以固体形式挤出,然后任选地切碎,特别是以粒料形式。因此可在根据本发明的方法的阶段(ii)和(iii)之间设置从母料开始的形成粒料的阶段。

[0069] 母料随后在与阶段(i)的溶剂相同或不同的溶剂中稀释,以获得膏状组合物。该阶段(iii)可优选地在捏合机、例如阶段(i)中使用的捏合机中,或者在替代形式中在另一混

合设备、例如抗絮凝离心机中进行。阶段(iii)中的稀释程度,即溶剂对母料的重量比,可为2:1-10:1、优选3:1-5:1。

[0070] 清楚地理解,以上方法可包括其它预备的、中间的或后续的阶段,条件是它们未负面地影响所需的膏状组合物的制造。其可特别地包括添加一种或多种有机或无机添加剂的一个或多个阶段。然而,优选该方法不包括任何如下阶段:研磨碳基导电填料,对碳基导电填料进行超声或者将它们通过转子-定子设备,和/或添加表面活性剂。

[0071] 由此获得的膏状组合物呈现出根据设想的应用或多或少地高的粘度,范围从液体的稠度到焦油(tar)型的膏的稠度。它们可因此为200-1000mPa.s、例如约400-600mPa.s,其使用具有DIN22测量系统并且通过VISCO-ROM Soft Lamy采集软件控制的Rheomat RM100型Lamy粘度计、根据以下方案测量:将20ml膏引入到测量圆筒中,该测量圆筒随后与转子一起装配在设备上。然后绘制粘度曲线,梯度在23°C的温度下在1.2和1032s⁻¹之间变化,然后读取对应于100s⁻¹梯度的粘度(参见图1)。

[0072] 就不可能测量其在环境温度下的杨氏模量而言并且就其软化点低于环境而言,该膏状组合物特别地不同于固体。

[0073] 根据本发明获得的膏状组合物有利地包括0.5重量%-20重量%、优选1重量%-15重量%且还更好地4重量%-7重量%的碳基导电填料。

[0074] 其可原样地或者在稀释在溶剂中之后用在多种应用中,所述溶剂例如阶段(i)和/或(iii)中采用的溶剂。该膏可特别地用于制备导电薄膜、导电墨或导电涂层,特别是用于制造Li离子电池或超级电容器的电极;或者通过将其例如引入到基于聚氨酯的聚合物基质中而用于制备导电复合材料;或者还用于制备油漆、润滑剂或织物。

[0075] 由根据本发明的膏状组合物制备电极的方法可包括以下阶段:

[0076] a)通过将至少一种第一聚合物粘合剂溶解在至少一种第一溶剂中而制备溶液;

[0077] b)任选地,向所述溶液添加电极活性材料;

[0078] c)将得自阶段b)的产物与包括第二聚合物粘合剂、第二溶剂且任选地包括第三溶剂的根据本发明的膏状组合物(其任选地稀释在稀释溶剂中)混合,以形成涂覆组合物;

[0079] d)任选地,向阶段c)的产物添加电极活性材料;

[0080] e)将所述涂覆组合物沉积在基底上以形成膜;

[0081] f)干燥所述膜,

[0082] 包括阶段(b)和(d)的至少一个。

[0083] 在该方法中,第二溶剂表示在母料的制造中使用的溶剂,和第三溶剂表示用于从母料开始制造膏状组合物的溶剂。理解,第一、第二和第三溶剂以及稀释溶剂可彼此相同或不同,并且可选自上述列表。优选它们全部相同。同样,第一粘合剂可与第二粘合剂相同或者可与第二粘合剂不同。也优选它们是相同的。

[0084] 在该方法中,对于实施阶段(a)而言,优选“絮凝器”型的搅拌器。在阶段(b)和(d)中,分别地,电极活性材料可以粉末形式在搅拌的情况下分散在得自阶段(a)或(c)的混合物中。

[0085] 该电极活性材料可选自:

[0086] i)具有LiM₂O₄型的尖晶石结构的过渡金属氧化物,其中M表示金属原子,其包括选自由如下形成的组的金属原子的至少一种:Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mg、Zn、V、Ca、Sr、Ba、Ti、Al、

Si、B和Mo,所述氧化物优选包括至少一种Mn和/或Ni原子;

[0087] ii)具有 LiMO_2 型的层状结构的过渡金属氧化物,其中M表示金属原子,其包括选自由如下形成的组的金属原子的至少一种:Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mg、Zn、V、Ca、Sr、Ba、Ti、Al、Si、B和Mo,所述氧化物优选地包括选自由Mn、Co和Ni形成的组的原子的至少一种;

[0088] iii)具有 $\text{LiM}_y(\text{XO}_z)_n$ 型的多阴离子骨架的氧化物,其中:

[0089] ○ M表示金属原子,其包括选自由如下形成的组的金属原子的至少一种:Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mg、Zn、V、Ca、Sr、Ba、Ti、Al、Si、B和Mo,和

[0090] ○ X表示选自由P、Si、Ge、S和As形成的组的原子之一,优选 LiFePO_4 ,

[0091] iv)基于钒的氧化物,

[0092] v)石墨,

[0093] vi)钛酸盐。

[0094] 电极活性材料i)-iv)更适合于制备阴极并且是根据本发明优选的,而电极活性材料v)和vi)更适合于制备阳极。

[0095] 在阶段(c)中,将第一粘合剂的分散体与根据本发明的膏状组合物混合。该混合可使用任何机械手段(工具)进行,条件是它们使得可获得均匀的分散体。根据本发明,优选阶段c)的混合使用“絮凝器”型的混合器进行。

[0096] 在阶段(e)期间,可通过任何常规手段,例如通过挤出、通过流延成型(tape casting)、通过涂覆、或通过喷雾干燥在基底上沉积由得自阶段(c)或(d)的悬浮液得到的膜,之后进行干燥阶段(阶段(f))。

[0097] 基底可特别地为集流体。由此获得电极。

[0098] 调节以上方法中使用的各种化合物的比例,使得所获得的膜有利地包括1重量%-2重量%的碳基导电填料。

[0099] 通过根据本发明的方法,特别地可使碳纳米管以如下方式分布:它们在活性材料的颗粒周围形成网络,并且因此既起到导电添加剂的作用,又起到机械保持的作用,这对于容纳充电/放电阶段期间的体积变化是重要的。一方面,它们提供电子向活性材料颗粒的输送,并且另一方面,由于它们的长度以及它们的柔性,它们在活性材料颗粒之间形成电桥,其由于活性材料颗粒的体积变化而动来动去。当具有相对低的纵横比的通常的导电添加剂(SP碳、乙炔黑和石墨)单独使用时,它们在提供来自集流体的电子的输运在循环期间的保持方面不太有效。这是因为,使用该类型的导电添加剂,电路是通过粒子的毗邻而形成的,并且它们之间的接触容易由于活性材料的颗粒的体积膨胀而断开。

[0100] 现在将通过以下实施例说明本发明,所述实施例不具有限制本发明范围的目的,本发明的范围由权利要求限定。在这些实施例中,参照附图,其中:

[0101] -图1说明根据本发明的膏的粘度随剪切变化的曲线,

[0102] -图2为显示在 LiFePO_4/C 颗粒周围的由根据本发明的膏获得的CNT分散体的SEM照片(放大倍率:50 000倍)

[0103] -图3为显示在 LiFePO_4/C 颗粒周围的由不含分散剂的膏获得的CNT分散体的SEM照片(放大倍率:50 000倍),和

[0104] -图4说明根据本发明的膏以及商业膏的粘度随剪切变化的曲线。

[0105] 实施例

[0106] 实施例1:根据本发明的膏状组合物的制造

[0107] 将CNT(来自Arkema的 **Graphistrength**[®] C100)引入到装备有收取挤出螺杆并且装备有造粒设备的 **Buss**[®]MDK46共捏合机(L/D=11)的第一进料料斗中。将聚(偏氟乙烯)(PVDF)(来自Arkema的 **Kynar**[®] HSV900)和聚(乙烯基吡咯烷酮)(PVP)以粉末形式计量供给到相同料斗中。将N-甲基吡咯烷酮(NMP)在50℃下以液体形式注入到共捏合机的第一区中。共捏合机内的设置温度值和流速如下:区1:80℃,区2:80℃,螺杆:60℃,流速:15kg/h。

[0108] 在共捏合机的出口中获得固体母料,其包括:25重量% CNT、2重量% PVDF、7重量% PVP和66重量% NMP。

[0109] 在模头出口处在干燥条件下切碎粒料。

[0110] 将粒料引入到共捏合机的第一区中并且以对于20重量%粒料的80重量% NMP的比例将另外的NMP注入到该相同的区中。温度分布和流速不变。在收取挤出机的出口处获得均匀的膏,并且将其直接收集在金属小桶中。

[0111] 该膏具有以下组成:5重量% CNT、0.4重量% PVDF、1.4重量% PVP和93.2重量% NMP。

[0112] 在存储2个月之后,既未观察到粘度的变化,也未观察到相分离现象(不存在上清液)。

[0113] 如下对该膏的碳纳米管进行观察:

[0114] --一方面,在将该膏稀释($\times 10$)、随后蒸发NMP之后,用扫描电子显微镜(SEM)观察,

[0115] -另一方面,在将该膏强烈稀释($\times 100\ 000$)之后,通过使用Malvern粒度仪进行粒度分析而观察。

[0116] 这些观察显示,碳纳米管良好地分散并且它们形成与具有0.2-1 μm 长度的单独纳米管混合的3-10 μm 的聚集体。

[0117] 实施例2:将膏状组合物用于制造电极

[0118] 阶段a)制备如实施例1中所述的膏状组合物,除了如下之外:其含有5重量% CNT、1重量% PVP、0.8重量% PVDF和93.2重量% NMP。将40g该组合物倒入85.6g NMP中并且使用具有50mm直径的抗絮凝搅拌器以850转/分钟混合1小时。所获得的溶液表示为“CNT预混物”。

[0119] 阶段b)使用絮凝器型的搅拌器在50℃下以4小时制备PVDF(来自Arkema的 **Kynar**[®] HSV900)在NMP中的12%溶液。

[0120] 阶段c)以1100转/分钟将30.9g PVDF溶液分散在“CNT预混物”中5分钟。

[0121] 阶段d)在保持1100转/分钟的搅拌速率的同时,将93.6g LiFePO_4/C (LFP)粉末(来自Prayon的2B等级)逐渐分散在前述分散体中。介质粘度的提高随后使得可将搅拌速率提高至最高达1700转/分钟。保持该搅拌速率1小时。

[0122] 该墨的以干基计的组成如下:2重量% CNT;4重量% PVDF,0.4重量% PVP和93.6重量% LiFePO_4/C ,其具有在NMP溶剂中40%的固含量。

[0123] 阶段e)使用Sheen型膜敷料器和可调节的BYK-**Gardner**[®]敷料器,在25 μm 铝箔上制造具有200 μm 厚度的膜。

[0124] 阶段f)将阶段e)期间制造的膜在通风烘箱中在55℃干燥4小时,然后在200巴下压

缩,以获得约60 μm 的最终活性材料厚度。

[0125] 用SEM的观察(参见图2)显示,CNT良好地分散在微米级 LiFePO_4/C 颗粒周围。此外,所获得的电极的电导率等于2.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

[0126] 实施例3(对比):不含分散剂的CNT膏的分析

[0127] 从如实施例1中所述地制备但是不包括PVP的膏开始,根据实施例2中描述的方法以在NMP中的40%固含量制备包括2重量% CNT、4重量% PVDF和94重量% LiFePO_4/C 的膜。

[0128] 用SEM观察该膜。如由图3显现的,CNT在微米级 LiFePO_4/C 颗粒周围以非分散的聚集体的形式存在,这通过相对于实施例2中测量的电导率的电导率(其变为确立在0.05 $\mu\text{S}/\text{cm}$)的显著降低而反映。

[0129] 因此明晰,尽管实施例2中PVP是少量使用的,但是PVP对CNT的良好分散有显著贡献。此外,其使得可获得更好的电导率。

[0130] 实施例4(对比):商业CNT膏的分析

[0131] 将由C Nano以商品名**LB100**[®]出售的CNT膏与如实施例1中描述的按照根据本发明的方法制备的膏进行比较。根据技术手册,产品LB100包括1%-5%的CNT、0.2%-1.25%的分散剂和93%-98%的NMP。

[0132] 为此,将所述两种膏使用具有DIN22测量系统并且通过VISCO-RM Soft Lamy采集软件控制的Rheomat RM100型Lamy粘度计、根据以下方案进行粘度测量:将20ml膏引入到测量圆筒中,该测量圆筒随后与转子一起装配在设备上。然后绘制粘度曲线,梯度在23 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下在1.2和1032 s^{-1} 之间变化。

[0133] 如由图4显现的,在100 s^{-1} 的剪切速率处,根据本发明的膏的粘度为约500 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,而对于商业膏而言,其为约3000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0134] 因此明晰,与商业膏相比,按照根据本发明的方法获得的膏是更流动性的并且因此更容易处理。

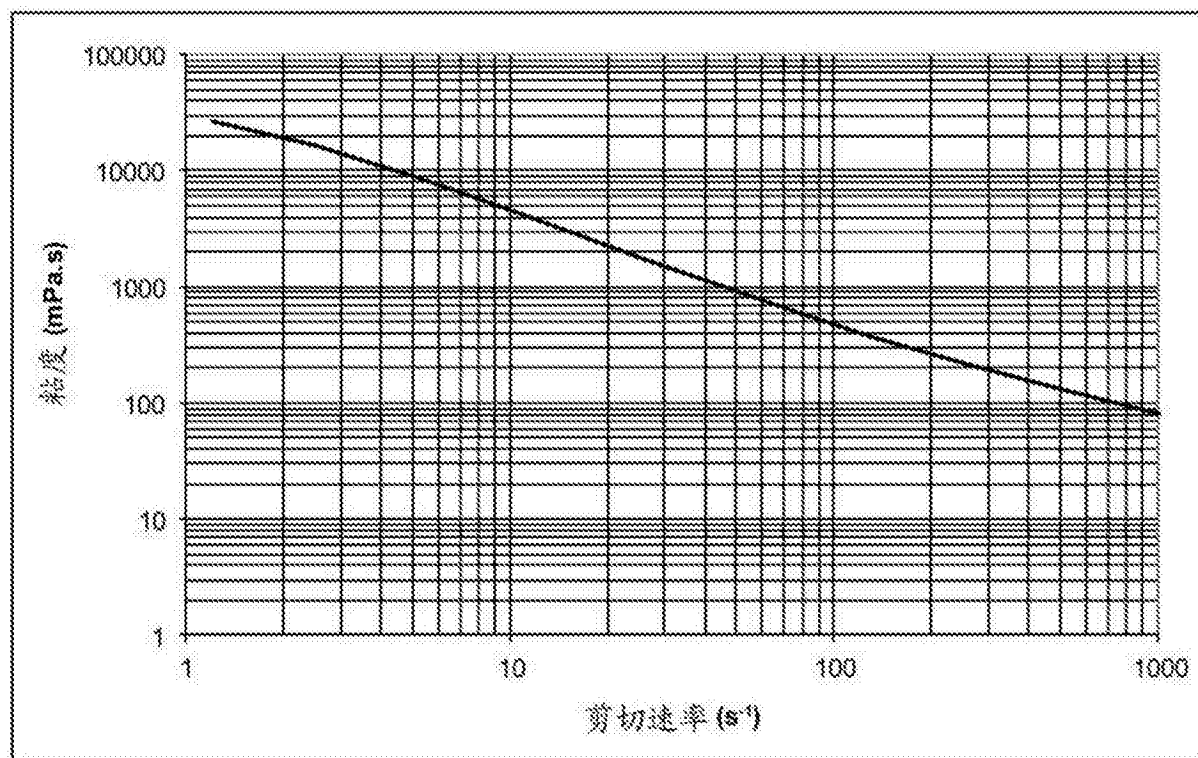


图1

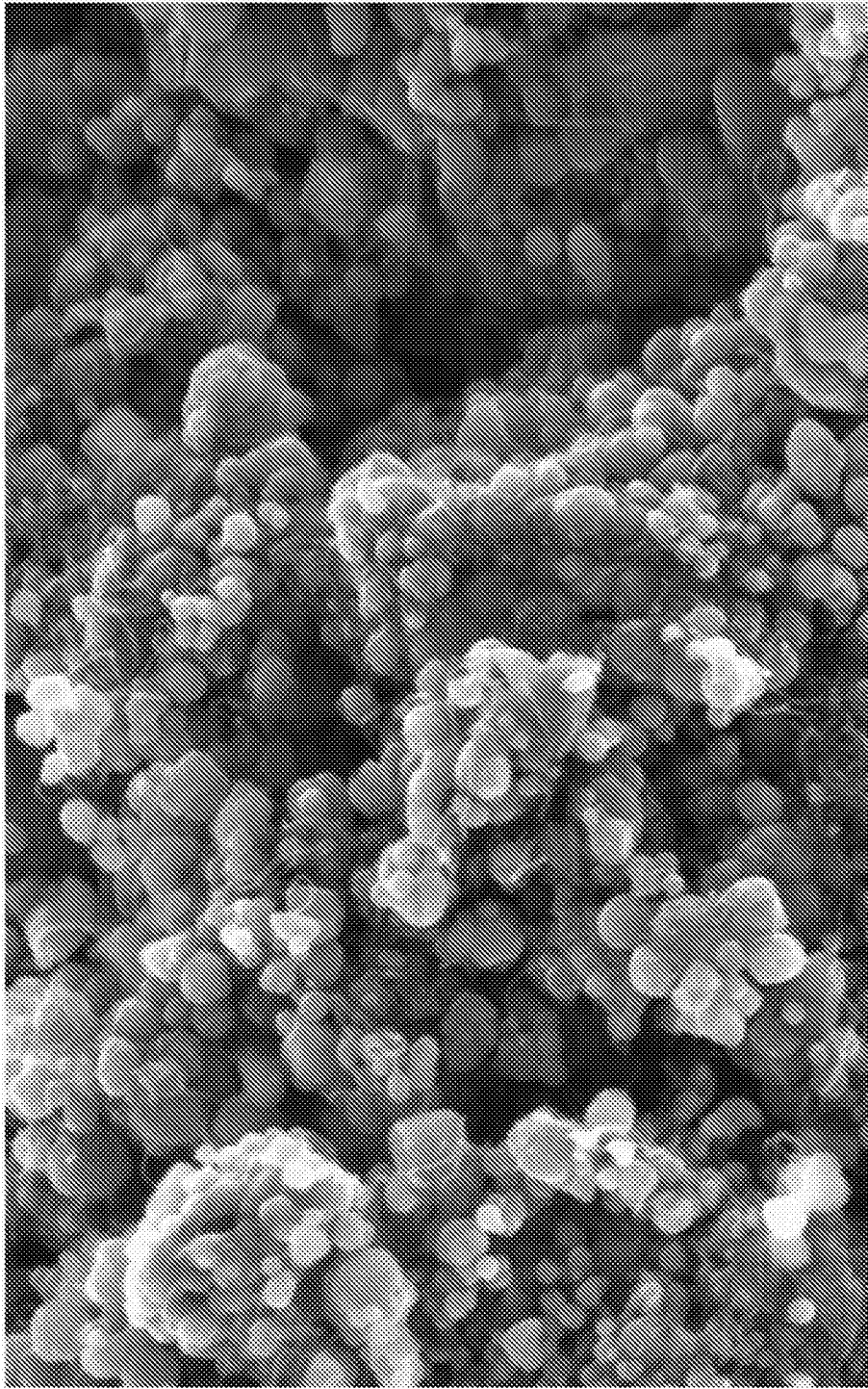


图2

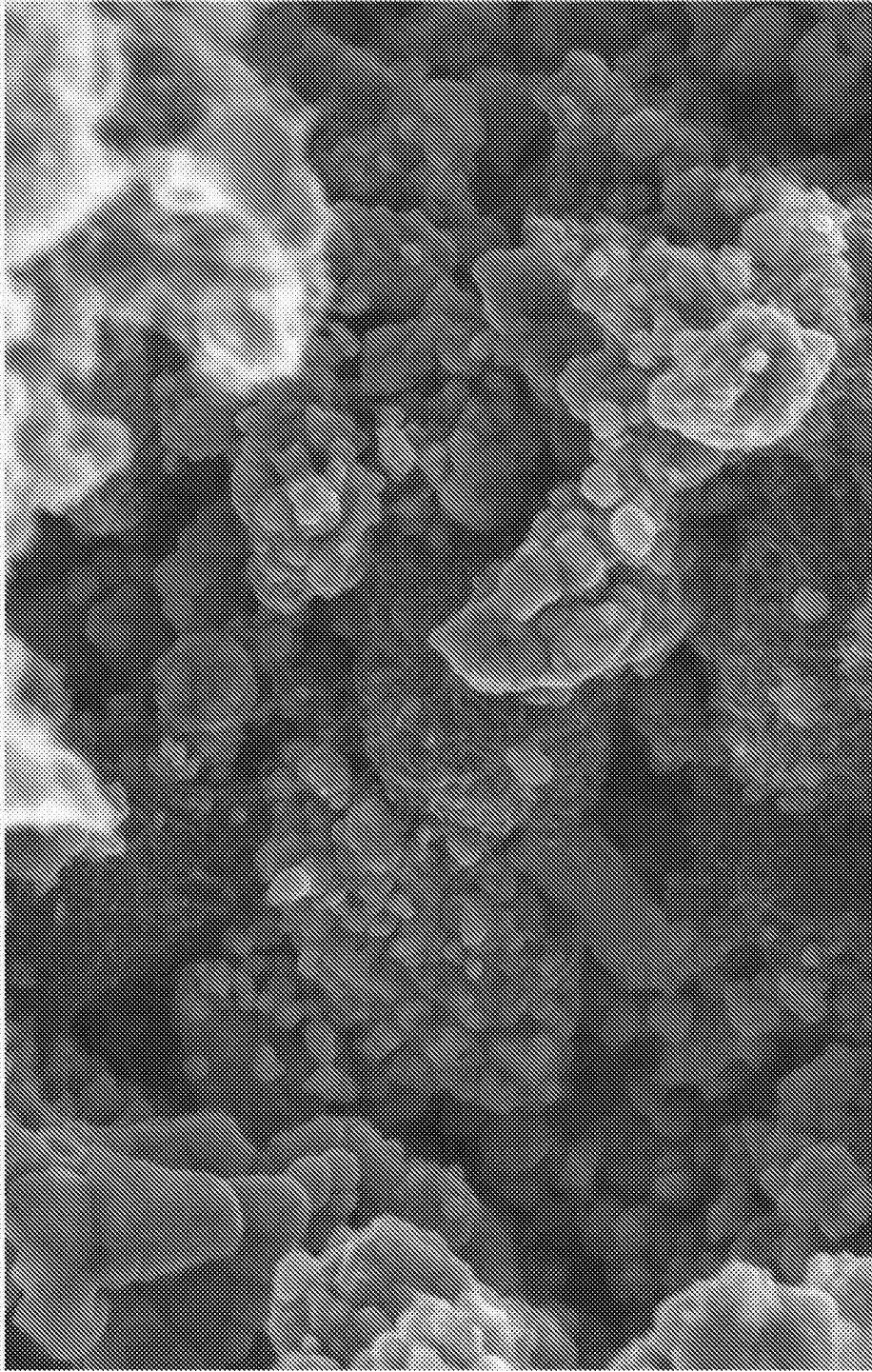


图3

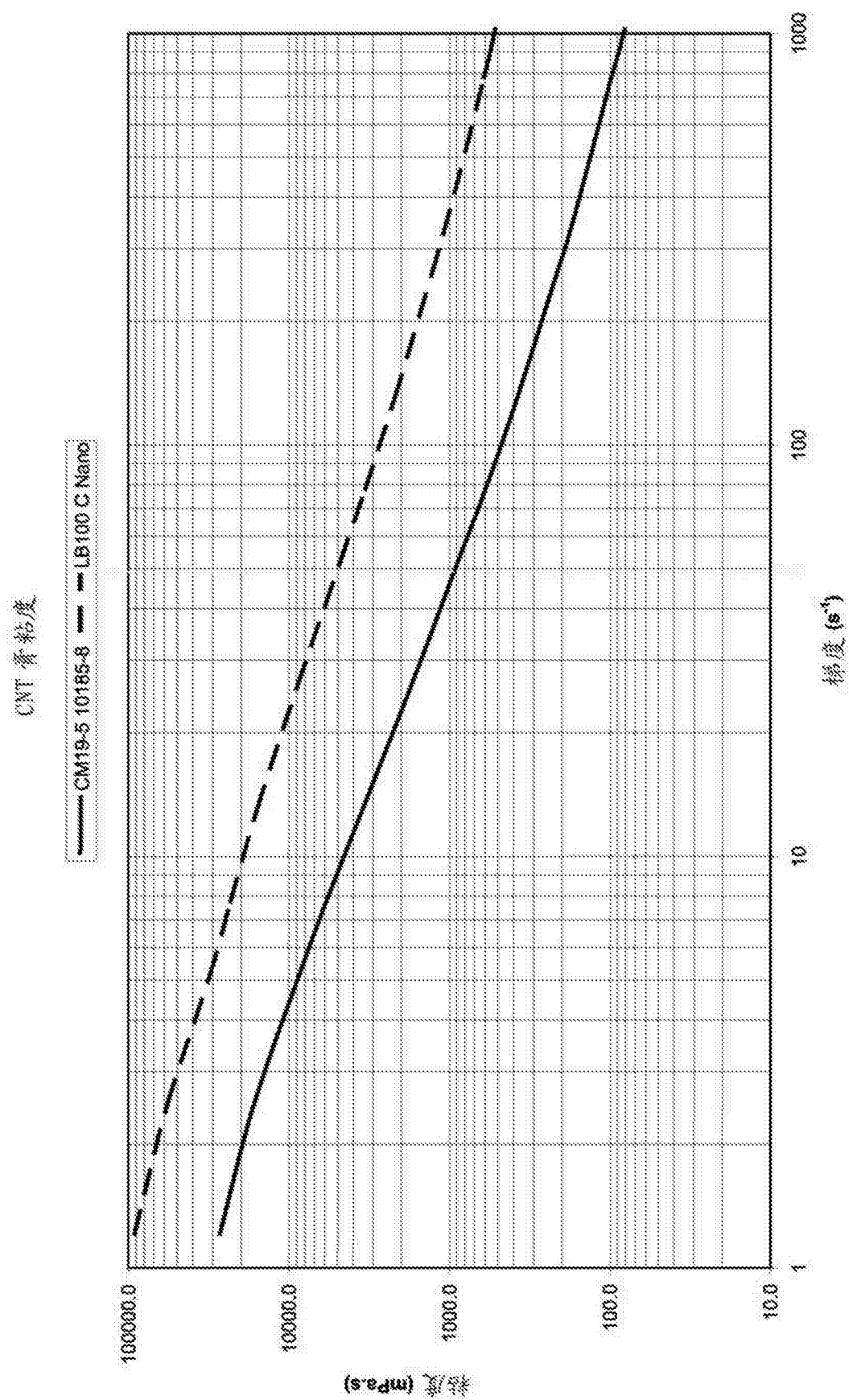


图4