



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118591899 A

(43) 申请公布日 2024.09.03

(21) 申请号 202280089934.X

(22) 申请日 2022.11.25

(30) 优先权数据

21211097.7 2021.11.29 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/083346 2022.11.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/094622 EN 2023.06.01

(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 S·米勒范蒂 A·马拉尼

(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 林毅斌

(51) Int.Cl.

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/139 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

具有优异金属粘附特性的基于TFE的氟聚合物

(57) 摘要

本发明涉及具有优异金属粘附特性的基于VDF的氟聚合物,其用作电池电极的粘合剂。

1. 一种用于制备电化学装置的电极的粘合剂组合物[粘合剂(B)],其特征在於包含基于VDF的共聚物[聚合物(A)],该基于VDF的共聚物包含:

- 衍生自偏二氟乙烯(VDF)的重复单元,以及
- 衍生自四氟乙烯(TFE)的重复单元,

其中聚合物(A)具有至少两个熔点,一个熔点低于220°C且一个熔点高于250°C。

2. 根据权利要求1所述的粘合剂(B),其中,聚合物(A)具有一个低于180°C的熔点和一个高于300°C的熔点。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂(B),其中,聚合物(A)进一步含有至少一种选自由以下组成的组的其他单体:乙烯,丙烯,异丁烯,氟化共聚单体如氯三氟乙烯(CTFE)、六氟丙烯(HFP)、氟间二氧杂环戊烯、氟二氧戊环、全氟烷基乙烯单体(例如,全氟丁基乙烯(PFBE)、全氟己基乙烯(PFHE)和全氟辛基乙烯(PFOE))、和全氟烷基乙烯基醚单体(例如,全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)、全氟(乙基乙烯基醚)(PEVE)和全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE))。

4. 一种用于制备电化学装置的电极的电极形成组合物[组合物(C)],其特征在於包含:

- a) 至少一种电极活性材料(AM);
- b) 根据权利要求1至3中任一项所述的粘合剂(B);以及
- c) 可选地至少一种导电剂。

5. 一种用于制造电化学电池单元的电极[电极(E)]的方法,所述方法包括:

- A) 提供根据权利要求1至3中任一项所述的基于VDF的共聚物[聚合物(A)];
- B) 在不存在溶剂的情况下,将至少一种电极活性材料(AM)、如上定义的聚合物(A)、以及可选地至少一种导电剂干法混合以提供干电极形成组合物[组合物(C)];
- C) 将在步骤B)中获得的该组合物(C)进料到压实机以形成自支撑干膜;以及
- D) 将该干膜施加到导电基材以形成该电极。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,在步骤B)中,该干法混合是在例如磨机、混合器或共混机中进行,直至形成均匀的干混合物。

7. 根据权利要求5所述的方法,其中,步骤C)是在不超过200°C的温度下、优选地在低于180°C的温度下进行。

8. 一种用于二次电池的电极(E),其可通过根据权利要求5至7中任一项所述的方法获得。

9. 一种电化学装置,如二次电池或电容器,其包括至少一个根据权利要求8所述的电极(E)。

10. 根据权利要求9所述的电化学装置,所述电化学装置是包括以下项的二次电池:

- 正电极和负电极,

其中该正电极和该负电极中的至少一个是根据权利要求8所述的电极(E)。

11. 根据权利要求11所述的电化学装置,所述电化学装置是包括以下项的二次电池:

- 正电极和负电极,

其中该正电极是根据权利要求8所述的电极(E)。

具有优异金属粘附特性的基于TFE的氟聚合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2021年11月29日提交的欧洲专利申请号21211097.7的优先权,出于所有目的将此申请的全部内容通过援引并入本申请。

技术领域

[0003] 本发明涉及具有优异金属粘附特性的基于VDF的氟聚合物,其用作电池电极的粘合剂。

背景技术

[0004] 迄今为止,锂二次电池的电极主要通过湿法工艺制造,该湿法工艺包括制备其中电极活性材料、添加剂和粘合剂分散于溶剂或水性介质的浆料,以及以形成电极膜的方式加工该浆料。

[0005] 已知偏二氟乙烯(VDF)与四氟乙烯(TFE)的共聚物(其中VDF的比例为按摩尔计50%至80%)在通过湿法工艺制备二次电池的电极中用作粘合剂。例如,EP 0964464披露了包含按摩尔计至少60%的衍生自VDF的重复单元的VDF/TFE共聚物在制备包含活性材料和有机溶剂(如NMP)的电极形成浆料组合物中的用途;所述电极形成浆料组合物被涂覆到金属箔上以制备电极。

[0006] 已经开发了干法电极工艺以减少上述湿法工艺所需的耗时且昂贵的干燥程序。

[0007] 典型的干法工艺利用某些聚合物的原纤化特性以为嵌入式导电材料提供基质。氟聚合物家族中的一些聚合物如聚四氟乙烯(PTFE)在二次电池中使用的常见电解质溶剂中是特别惰性且稳定的,甚至在高工作或储存温度下使用有机溶剂也是如此。

[0008] 例如,干法电极制备工艺可以包括将PTFE粘合剂与呈粉末形式的活性电极材料组合,以及压延以形成电极膜。

[0009] 然而,尽管PTFE与电极活性材料具有良好的内聚力并且可以与活性电极材料形成PTFE粘合剂的自支撑膜,但其对集电器的粘附存在困难。

[0010] 本申请人出人意料地发现,某些基于VDF的氟聚合物相对于PTFE示出了改善的对金属的粘附,同时具有良好的可加工性,使得它们适用于通过干法工艺或在低温下挤出来制备电极,由此通过非常高效的工艺提供电极。

发明内容

[0011] 因此,在此提供一种用于制备电化学装置的电极的粘合剂组合物[粘合剂(B)],其特征在于包含基于VDF的共聚物[聚合物(A)],该基于VDF的共聚物包含:

[0012] -衍生自偏二氟乙烯(VDF)的重复单元,以及

[0013] -衍生自四氟乙烯(TFE)的重复单元,

[0014] 其中聚合物(A)具有至少两个熔点,一个熔点低于220°C且一个熔点高于250°C。

[0015] 在另一方面,本发明提供一种用于制备电化学装置的电极的电极形成组合物[组

合物(C)],其特征在于包含:

[0016] a) 至少一种电极活性材料(AM);

[0017] b) 如上定义的粘合剂(B);以及

[0018] c) 可选地至少一种导电剂。

[0019] 本申请人出人意料地发现,粘合剂(B)的可加工性使得其适用于通过干法工艺或在低温下挤出来制备电极,由此通过非常高效的工艺提供电极。

[0020] 在另一方面,因此,本发明提供一种用于制造电化学电池单元的电极[电极(E)]的方法,所述方法包括:

[0021] -A) 提供如上定义的基于VDF的共聚物[聚合物(A)];

[0022] -B) 在不存在溶剂的情况下,将至少一种电极活性材料(AM)、如上定义的聚合物(A)、以及可选地至少一种导电剂干法混合以提供干电极形成组合物[组合物(C)];

[0023] -C) 将在步骤B)中获得的组合物(C)进料到压实机以形成自支撑干膜;以及

[0024] -D) 将该干膜施加到导电基材以形成该电极。

[0025] 在另一方面,本发明提供一种通过如上定义的方法可获得的用于二次电池的电极(E)。

[0026] 在另外的方面,本发明涉及一种电化学装置,如二次电池或电容器,该电化学装置包括至少一个如上定义的电极(E)。

具体实施方式

[0027] 在本发明的上下文中,术语“重量百分比”(wt%)指示混合物中具体组分的含量,以该组分的重量与该混合物的总重量之间的比率来计算。当提及衍生自聚合物/共聚物中的某种单体的重复单元时,重量百分比(wt%)指示这种单体的重复单元的重量与该聚合物/共聚物的总重量之间的比率。当提及液体组合物的总固体含量时,重量百分比(wt%)指示液体中所有非挥发性成分的重量之间的比率。

[0028] 如本文所用,术语“附着”和“粘附”指示两个层经由其接触表面永久地相互粘附。

[0029] 术语“电化学装置”在此旨在表示包括正电极、负电极和液体电解质的电化学电池单元/组件,其中使单层或多层隔膜与所述电极之一的至少一个表面接触。合适的电化学装置的非限制性实例值得注意地包括二次电池、尤其是碱金属或碱土金属二次电池(如锂离子电池、铅酸电池),以及电容器、尤其是基于锂离子的电容器和双电层电容器(超级电容器)。电化学电池单元的非限制性实例值得注意地包括电池、优选地二次电池,以及双电层电容器。

[0030] 为了本发明的目的,“二次电池”旨在表示可再充电电池。二次电池的非限制性实例值得注意地包括碱金属或碱土金属二次电池。

[0031] 本文所描述的聚合物(A)中的每一种具有至少一个低于220°C、优选地低于180°C的熔融温度,以及一个高于250°C、甚至高于300°C的熔融温度。

[0032] 本申请人出人意料地发现,当聚合物(A)的至少一个熔点低于220°C时,即使存在至少另一个较高的熔点(高于250°C,或甚至高于300°C),聚合物也示出对金属的高粘附,并且因此其适合用作粘合剂用于制备对金属集电器具有高粘附的电极。

[0033] 聚合物(A)的熔融温度可以由通过差示扫描量热法(下文中,也称为DSC)获得的

DSC曲线确定。

[0034] 聚合物(A)优选地是半结晶的氟树脂。

[0035] 术语“半结晶”在此旨在表示聚合物(A)在骨架中包含至少一个可结晶部分和至少一个无定形部分并且展示出至少一个一级可逆相变温度,如熔点(固-液转变)。

[0036] 聚合物(A)优选地为具有多个吸热峰的半结晶氟树脂,较低吸热峰的熔解热为至少1J/g。

[0037] 另外地,聚合物(A)含有至少约5mol%的VDF单体。

[0038] 聚合物(A)可以可选地含有至少一种其他单体。可以包含在聚合物(A)中的合适的共聚单体包括但不限于乙烯,丙烯,异丁烯,氟化共聚单体如氯三氟乙烯(CTFE)、六氟丙烯(HFP)、氟间二氧杂环戊烯、氟二氧戊环、全氟烷基乙烯单体(例如,全氟丁基乙烯(PFBE)、全氟己基乙烯(PFHE)和全氟辛基乙烯(PFOE))、和全氟烷基乙烯基醚单体(例如,全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)、全氟(乙基乙烯基醚)(PEVE)和全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE))。可选的一种或多种共聚单体可以以约0.001mol%至约10mol%、约0.01mol%至约7mol%、或约0.1mol%至约5mol%的量存在于聚合物(A)中。

[0039] 根据其他实施例,聚合物(A)基本上由衍生自VDF和TFE的重复单元组成。

[0040] 聚合物(A)中的VDF和TFE单体重复单元的量的确定可以通过任何合适的方法进行。值得注意地可以提及的是NMR方法。

[0041] 聚合物(A)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。

[0042] 聚合物(A)可以通过使VDF单体、TFE和可选地如上定义的另外的共聚单体在悬浮液中在有机介质中或在水性乳液中根据文献中已知的程序进行聚合来获得。

[0043] 用于制备聚合物(A)的程序包括在反应容器中在自由基引发剂的存在下,可选地在链转移剂和分散剂的存在下,在水性介质中使VDF、TFE和可选地如上定义的另外的共聚单体聚合。

[0044] 通常,本发明的方法在至少40°C、优选地至少50°C、更优选地至少60°C的温度下进行。

[0045] 当在悬浮液中进行聚合时,聚合物(A)典型地以粉末的形式提供。

[0046] 当在乳液中进行聚合以获得聚合物(A)时,聚合物(A)典型地以水性分散体(D)的形式提供,可以将其以直接通过乳液聚合获得的形式使用或在浓缩步骤之后使用。优选地,分散体(D)中聚合物(A)的固体含量是在包括在按重量计10%与50%之间的范围内。

[0047] 通过乳液聚合获得的聚合物(A)可以通过分散体的浓缩和/或凝固从水性分散体(D)中分离,并且通过随后的干燥以粉末形式获得。

[0048] 根据例如WO 2018/189090、WO 2018/189091和WO 2018/189092中描述的程序,本发明的聚合物(A)优选地通过在水性聚合介质中的乳液聚合获得。

[0049] 在本发明的一个实施例中,聚合物(A)有利地通过乳液聚合通过在不存在任何含氟表面活性剂的情况下进行的方法(例如根据WO 2019/076901中描述的程序)来获得。

[0050] 如本文所用,术语“熔点”、“熔融温度(melting point,melt temperature)”旨在定义如由差示扫描量热法(下文中,也称为DSC)所确定的熔融吸热峰。在DSC曲线示出多个熔融峰(吸热峰)的情况下,确定多个熔融温度(T_m)。

[0051] 可以在本发明的工艺的步骤B)中使用的聚合物(A)的量受各种因素影响。一个此种因素是活性材料的表面积和量以及添加到电极形成组合物中的任何赋予导电性的添加剂的表面积和量。这些因素据信是重要的,因为粘合剂颗粒在导体颗粒与导电材料颗粒之间提供了桥联,这使得它们保持接触。

[0052] 出于本发明的目的,术语“电极活性材料”旨在表示在电化学电池单元的充电阶段和放电阶段期间能够将碱金属或碱土金属离子结合或插入至其结构中并且从其中大量释放碱金属或碱土金属离子的化合物。电极活性材料优选地能够结合或插入以及释放锂离子。

[0053] 电极形成组合物(C)中的电极活性材料的性质取决于所述组合物是用于制造负电极(阳极)还是正电极(阴极)。

[0054] 在形成用于锂离子二次电池的正电极的情况下,电极活性材料(AM)可以包含具有式 LiMQ_2 的复合金属硫族化物,其中M是选自过渡金属(如Co、Ni、Fe、Mn、Cr和V)的至少一种金属,并且Q是硫族元素如O或S。在这些之中,优选使用具有式 LiMO_2 的基于锂的复合金属氧化物,其中M与如以上定义的相同。其优选的实例可以包括 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)以及尖晶石结构的 LiMn_2O_4 。

[0055] 作为替代方案,仍然在形成用于锂离子二次电池的正电极的情况下,电极活性材料(AM)可以包括具有式 $\text{M}_1\text{M}_2(\text{JO}_4)_f\text{E}_{1-f}$ 的、基于锂化的或部分锂化的过渡金属氧阴离子的电活性材料,其中 M_1 是锂,它可以部分地被占 M_1 金属的小于20%的另一种碱金属取代; M_2 是在+2的氧化水平下的选自Fe、Mn、Ni或其混合物的过渡金属,它可以部分地被一种或多种另外的金属取代,该另外的金属是在+1与+5之间的氧化水平并且占 M_2 金属的小于35%,包括0; JO_4 是任何氧阴离子,其中J是P、S、V、Si、Nb、Mo或其组合;E是氟阴离子、氢氧根阴离子或氯阴离子; f 是 JO_4 氧阴离子的摩尔分数,总体上包括在0.75与1之间。

[0056] 如以上定义的 $\text{M}_1\text{M}_2(\text{JO}_4)_f\text{E}_{1-f}$ 电活性材料优选地是基于磷酸盐的并且可以具有有序的或改性的橄榄石结构。

[0057] 更优选地,在形成正电极的情况下,电极活性材料(AM)具有式 $\text{Li}_{3-x}\text{M}'_y\text{M}''_{2-y}(\text{JO}_4)_3$,其中 $0 \leq x \leq 3$, $0 \leq y \leq 2$, M' 和 M'' 是相同或不同的金属,它们中至少一个是过渡金属; JO_4 优选地为 PO_4 ,它可以部分地被另一种氧阴离子取代,其中J是S、V、Si、Nb、Mo或其组合。还更优选地,电极活性材料是具有式 $\text{Li}(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{PO}_4$ 的基于磷酸盐的电活性材料,其中 $0 \leq x \leq 1$,其中 x 优选为1(也就是说,具有式 LiFePO_4 的磷酸铁锂)。

[0058] 在形成锂离子二次电池的负电极的情况下,电极活性材料(AM)可以优选地包含一种或多种基于碳的材料和/或一种或多种基于硅的材料。

[0059] 在一些实施例中,基于碳的材料可以是选自石墨(如天然或人造石墨)、石墨烯或炭黑。

[0060] 这些材料可以单独或作为其中两种或更多种的混合物来使用。

[0061] 基于碳的材料优选为石墨。

[0062] 基于硅的化合物可以为选自自由氯代硅烷、烷氧基硅烷、氨基硅烷、氟代烷基硅烷、硅、氯化硅、碳化硅和二氧化硅组成的组中的一种或多种。

[0063] 更具体地,基于硅的化合物可以是氧化硅或碳化硅。

[0064] 当存在于电极活性材料中时,基于硅的化合物以相对于该电活性化合物的总重量

范围为按重量计1%至60%、优选按重量计5%至30%的量被包含。

[0065] 可以添加一种或多种可选的赋予导电性的添加剂,以便改善由本发明的组合物制成的所得电极的导电性。用于电池的导电剂在本领域是已知的。

[0066] 其实例可以包括:含碳材料,如炭黑、石墨精细粉末、碳纳米管、石墨烯、或纤维、或金属(如镍或铝)的精细粉末或纤维。可选的导电剂优选为炭黑。炭黑例如是在商标名称 Super P[®]或 Ketjenblack[®]下可获得的。

[0067] 当存在时,导电剂不同于以上所述的基于碳的材料。

[0068] 可选的导电剂的量优选地是在电极形成组合物中总固体的0wt.%至30wt.%。特别地,对于阴极形成组合物,可选的导电剂典型地是在该组合物中固体总量的0wt.%至10wt.%、更优选0wt.%至5wt.%。

[0069] 对于不含基于硅的电活性化合物的阳极形成组合物,可选的导电剂典型地是在该组合物中固体总量的0wt.%至5wt.%、更优选0wt.%至2wt.%;而对于包含基于硅的电活性化合物的阳极形成组合物,已经发现引入典型地为在该组合物中固体总量的0.5wt.%至30wt.%的较大的可选的导电剂是有益的。

[0070] 在步骤B)中,混合电极活性材料(AM)、如上定义的聚合物(A)、以及可选地至少一种导电剂是通过在不向颗粒混合物添加任何溶剂、液体、加工助剂等的情况下干法共混这些成分来进行。干法共混可以例如在磨机、混合器或共混机(如配备有高强度混合棒的V共混机)中进行,直至形成均匀的干混合物。可以将所得材料压延多次以产生具有期望厚度和密度的导电膜。在阅读本文件后,本领域技术人员将认识到,共混时间可以基于批量大小、材料、粒度、密度、以及其他特性而变化,并且仍保持在本文件的范围内。

[0071] 在本发明的方法的步骤C)中,步骤B)中获得的粉末状干混合物经受机械压实步骤以提供自支撑干膜。

[0072] 步骤B)中获得的干混合物的压实可以例如借助于辊压机或压片机以机械压实进行,但也可以以辊压、堆积或通过适用于该目的的任何其他技术进行。

[0073] 机械压实步骤可以与热固结步骤相关联。所施加压力和热处理的组合使得在比单独进行热固结更低的温度下热固结成为可能。

[0074] 在一个实施例中,机械压实步骤是通过压缩、适当地通过将在步骤B)中获得的干混合物在两个金属箔之间压缩进行。

[0075] 压实步骤可以在低于聚合物(A)的最高熔融温度的温度下进行。

[0076] 压实步骤是方便地在不超过200°C的温度下、优选地在低于180°C的温度下进行的。

[0077] 在步骤D)中,将在步骤C)中获得的干膜施加到导电基材上以形成电极。

[0078] 基材片可以包括金属箔、特别地铝箔。

[0079] 由于聚合物(A)的改善的粘附,因此在步骤C)中获得的干膜可以在不需要任何底漆或粘附层的情况下施加到导电基材上。

[0080] 本发明的电极(E)特别适用于电化学装置,特别是二次电池。

[0081] 在一个方面,本发明提供了为二次电池的电化学装置,其包括:

[0082] - 正电极和负电极,

[0083] 其中正电极和负电极中的至少一个是根据本发明的电极(E)。

- [0084] 优选地,电化学装置是二次电池,其包括:
- [0085] -正电极和负电极,
- [0086] 其中正电极是根据本发明的电极(E)。
- [0087] 本发明的二次电池优选地是碱金属或碱土金属二次电池。
- [0088] 本发明的二次电池更优选地是锂离子二次电池。
- [0089] 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。
- [0090] 如果通过援引方式并入本申请的任何专利、专利申请以及公开物的披露内容与本申请的描述相冲突到了可能导致术语不清楚的程度,则本说明应该优先。
- [0091] 现在将参照以下实例对本发明进行描述,其目的仅仅是说明性的而并非旨在限制本发明的范围。
- [0092] 实例
- [0093] 原料
- [0094] PTFE:PTFE均聚物粉末,其具有根据ASTM D792测量的2160的比重并且具有根据ASTM D4895测量的9.50MPa的流变压力;
- [0095] 磷酸铁锂LFP,从庄信万丰公司(Johnson Matthey)作为Life Power可获得;
- [0096] 炭黑,从英格瓷公司(Imerys S.A.)作为SC65可获得;
- [0097] Galden HT80,从苏威材料公司(Solvay Materials)可获得。
- [0098] 聚合物(A-1)
- [0099] 在配备有挡板和在600rpm下工作的搅拌器的2.2升AISI 316钢制立式高压釜中,引入1.25l的软化水。然后使温度达到80°C的反应温度;一旦达到该温度,则引入VDF以使压力升高至19.5巴,引入50g的浓度为35%的溶解于软化水中的c-C₆O₄铵盐溶液。接下来,通过压缩机添加按摩尔量计20%的VDF和80%的TFE的纯气体混合物,直至达到20巴(绝对值)的压力。然后,进料20ml的浓度为按重量计3%的过硫酸铵(APS)在软化水中的溶液。通过进料上述混合物来维持聚合压力恒定;当进料150g的气体时,将反应器在室温下冷却,并且然后汽提,排出呈胶乳形式的聚合物。
- [0100] 聚合物(A-2)
- [0101] 按照如实例聚合物(A-1)中的同样步骤,除了:
- [0102] -搅拌器在650Rpm下工作,
- [0103] -用于产生3.5巴的压力变化的TFE量,
- [0104] -用纯VDF对反应器进行加压以便达到20巴的聚合压力,
- [0105] -20g的浓度为35%的溶解于软化水中的c-C₆O₄铵盐溶液,
- [0106] -30ml的浓度为按重量计3%的过硫酸铵(APS)在软化水中的溶液,
- [0107] -一旦开始反应,压力就降低至5巴(绝对值),
- [0108] -一旦达到该压力,用按摩尔量计80%的TFE和20%的VDF的混合物对反应器再加压,然后进料50g量的上述混合物。
- [0109] 聚合物(A-3)
- [0110] 按照如实例聚合物(A-1)中的同样步骤,除了:
- [0111] -搅拌器在650rpm下,
- [0112] -引入VDF以产生7.8巴的压力变化,

- [0113] -20g的浓度为35%的溶解于软化水中的c-C₆O₄铵盐溶液,
- [0114] -30ml的浓度为按重量计3%的过硫酸铵(APS)在软化水中的溶液。
- [0115] 接下来,通过压缩机添加摩尔比为75%/25%的VDF/TFE的气态混合物,直至达到20巴(绝对值)的压力。
- [0116] 一旦聚合开始,进料250g的上述混合物,然后将气体混合物切换为纯TFE,将250g的纯TFE进料到反应器中。
- [0117] 聚合物(A-4)
- [0118] 按照如实例聚合物(A-3)中的相同步骤,但未将c-C₆O₄铵盐溶液进料到反应器中。
- [0119] 聚合物(C-1)-对比
- [0120] 按照如实例聚合物(A-1)中的同样步骤,除了:-引入1.4升的软化水,
- [0121] -在650rpm下搅拌,
- [0122] -引入VDF以产生8巴的压力变化,
- [0123] -30g的浓度为35%的溶解于软化水中的c-C₆O₄铵盐溶液,
- [0124] -通过引入按摩尔量计80%的TFE和20%的VDF的气体混合物在20巴(绝对值)的工作压力下进行加压,
- [0125] -500g的上述气体混合物。
- [0126] 聚合物(C-2)-对比
- [0127] 按照如实例聚合物(C-1)中的同样步骤,除了:
- [0128] -使用5升反应器,
- [0129] -引入3.5升的软化水,
- [0130] -在650rpm下搅拌,
- [0131] -65°C的工作温度,
- [0132] -引入VDF以产生10巴的压力变化,
- [0133] -50g的浓度为35%的溶解于软化水中的c-C₆O₄铵盐溶液,
- [0134] -35ml的浓度为按重量计3%的过硫酸铵(APS)在软化水中的溶液,
- [0135] -通过引入按摩尔量计80%的TFE和20%的VDF的气体混合物在20巴(绝对值)的工作压力下进行加压,
- [0136] -500g的上述气体混合物。
- [0137] 聚合物后处理
- [0138] 由对应的胶乳通过低温凝固或通过使用以下各项的电解凝固获得呈粉末形式的聚合物(A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4)、(C-1)和(C-2):
- [0139] -硫酸铝(Al₂(SO₄)₃),浓度为2g/1,按凝固容器中水的量计算,
- [0140] -碳酸铵((NH₄)₂CO₃),浓度为8g/1,按凝固容器中水的量计算,或
- [0141] -硝酸(HNO₃),25ml的65%的溶液,按凝固容器中水的量计算。
- [0142] 在凝固发生后,将每种聚合物在室温下用软化水洗涤。在凝固和洗涤后,然后将获得的粉末在通风烘箱中在至少80°C且低于120°C的温度下干燥24小时。
- [0143] 聚合物(A-1)至(A-4)、(C-1)和(C-2)的根据ASTM D3418标准通过DSC表征的熔融温度和熔化焓(ΔH)报告于表1中。
- [0144] 表1

聚合物	Tm-L (°C)	ΔH-L (J/g)	Tm-A (°C)	ΔH-A (J/g)	Tm-H (°C)	ΔH-H (J/g)
A-1	139.3	1.2	177.3	0.45	273.5	8.60
A-2	150.8	14.8	283.1	2.8	322.8	1.2
A-3	132.1	12.6	-	-	321.4	16.3
A-4	140.1	14.3	-	-	325.0	23.1
C-1	-	-	-	-	282.2	23.1
C-2					327	59.9

[0146] 与金属基材层压

[0147] 通过在两个铝箔之间压缩粉末组合物,获得包含聚合物(A-1)至(A-4)、(C-1)和(C-2)聚合物中的任一种的膜。层压过程在低于180°C的温度下和160巴的压力下发生。将材料在加热中保持6分钟,然后在运行6个脱气步骤(通过手动释放压力)的操作压力下压制,持续总共180秒。然后将样品在室温下通过冷压机冷却。将样品保持在与第一步骤相同的压力下的冷却压机中持续一段时间(包括在4分钟至6分钟之间)。

[0148] 粘附评估和测量

[0149] 按照ASTM D 1876对层压后获得的3层结构(金属箔/膜/金属箔)进行如以上说明获得的膜与铝箔之间的粘附评估和测量。粘附值报告于表2中。

[0150] 表2

聚合物	粘附测试的温 度	剥离强度 (N/Cm)	最大负载 (N)
(A-1)	180°C	0.6 ± 0.1	1.6 ± 0.4
(A-2)	180°C	0.3 ± 0.1	1.1 ± 0.4
(A-3)	180°C	0.3 ± 0.1	1.3 ± 0.2
(C-1)	180°C	没有粘附	
(C-2)	180°C	没有粘附	

[0152] 当在相同条件下使用时,利用PTFE没有观察到粘附。

[0153] 可加工性

[0154] 材料的可加工性是使用毛细管流变仪(Goettefert Rheograph2003)来证实,该毛细管流变仪采用模头(L/D 10,直径1mm,运行角度20°),剪切速率为10s⁻¹和100s⁻¹并且温度为180°C,获得共混物的挤出物。

[0155] 本申请人出人意料地发现,聚合物(A)可以在远低于其较高熔点的温度下进行适当地加工,因此允许通过方便的工艺获得粘合剂的挤出物。

[0156] 实例1:用聚合物(A-4)制备电极

[0157] 1.8g的LFP和0.1g的SC65的干混合物通过在陶瓷研钵中用研杵将这两种粉末研磨2分钟来制备。

[0158] 将1ml的Galden添加到粉末混合物,并将复合物在Vortex混合器中在20000rpm下混合0.5分钟。获得均匀膏糊状物。

[0159] 将0.1g的聚合物(A-4)添加到均匀膏糊状物,并将混合物在Vortex混合器中在16000rpm下混合0.5分钟。获得均匀复合物。

[0160] 然后将复合物在陶瓷研钵中用研杵再混合5分钟,以使聚合物原纤化。

[0161] 最后将0.6g的复合物在平压机中在24吨下压制5分钟以获得具有直径20mm和厚度0.9mm的片材。

[0162] 重复该程序以制备三个片材。

[0163] 将片材在真空烘箱(Buchi)中在90°C下在真空下干燥2h以获得电极组合物。

[0164] 所得正电极具有以下组成:90wt.%的LFP、5wt.%的聚合物(A-4)和5wt.%的炭黑。如此获得电极EC1。

[0165] 实例2-PTFE

[0166] 1.8g的LFP和0.1g的SC65的干混合物通过在陶瓷研钵中用研杵将这两种粉末研磨2分钟来制备。

[0167] 将1ml的Galden添加到粉末混合物,并将复合物在Vortex混合器中在20000rpm下混合0.5分钟。获得均匀膏糊状物。

[0168] 将0.1g的PTFE添加到均匀膏糊状物,并将混合物在Vortex混合器中在16000rpm下混合0.5分钟。获得均匀复合物。

[0169] 然后将复合物在陶瓷研钵中用研杵再混合5分钟,以使聚合物原纤化。

[0170] 最后将0.6g的复合物在平压机中在24吨下压制5分钟以获得具有直径20mm和厚度0.95mm的片材。

[0171] 重复该程序以制备三个片材。

[0172] 将片材在真空烘箱(Buchi)中在90°C下在真空下干燥2h以获得电极组合物。

[0173] 所得正电极具有以下组成:90wt.%的LFP、5wt.%的PTFE和5wt.%的炭黑。如此获得电极CE1。

[0174] 电阻测量

[0175] EC1和CE1的电阻测量是在两个不锈钢板(18mm直径)之间的E1Ce1中通过在1Hz至200kHz的频率下施加10mV rms的扰动进行的,每十倍频率记录10个点。电阻的结果取自复阻抗谱与x轴的截距。2个样品的计算为三次重复测量的平均值的平均电阻报告于表3中。所有组合物的值相似。

[0176] 表3

[0177]	电阻(Ω /mm)
CE1	14.5081
EC1	12.8

[0178] 数据示出了本发明的粘合剂具有改善的对集电器的粘附,同时它们保持良好的电特性,以便它们可以适当地作用于电极的粘合剂。