(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119836698 A
(43)申请公布日 2025.04.15

(21)申请号 202380064438.3
(22)申请日 2023.09.08
(30)优先权数据
22306335.5 2022.09.09 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.03.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/074758 2023.09.08
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/052543 EN 2024.03.14
(71)申请人 阿科玛法国公司
地址 法国科隆布
(72)发明人 Y·刘 A·卡恩 D·肯特 N·李 C·马修
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 宋莉
(51)Int.Cl.
H01M 4/62(2006.01)
H01M 4/04(2006.01)
H01M 4/131(2006.01)
H01M 4/136(2006.01)
H01M 4/1391(2006.01)
H01M 4/1397(2006.01)
H01M 4/525(2006.01)
H01M 4/58(2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

包含聚(偏二氟乙烯)和亲水性聚合物的用于电极的粘合剂

(57)摘要

本发明涉及用于正极的粘合剂组合物,其包含含有衍生自偏二氟乙烯的重复单元的聚合物P1和含有衍生自至少一种式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$(I)的单体的重复单元的亲水性聚合物P2,$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$(I)其中R^1、R^2和R^3独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-$NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$、-NR'R"或-OR',其中R'和R"独立地选自H和任选地被一个或多个羟基、硫醇或氨基官能团取代的C_1-C_{18}烷基或在环中包含至少一个氮原子的五元至六元杂环;其特征在于所述亲水性聚合物P2的重均分子量大于30000g/mol,有利地大于50000g/mol,优选大于65000g/mol,更优选大于80000g/mol。

CN 119836698 A

1.用于正极的粘合剂组合物,其包含聚合物P1和亲水性聚合物P2,所述聚合物P1包含衍生自偏二氟乙烯的重复单元,所述亲水性聚合物P2至少包含衍生自式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$(I)的至少一种单体M1的重复单元,其中R^1、R^2和R^3独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-NHC$(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$、-NR'R"或-OR',其中R'和R"独立地选自H和C_1-C_{18}烷基基团,其任选地被一个或多个羟基、硫醇或氨基官能团或在环中包含至少一个氮原子的五元至六元杂环取代;

其特征在于所述亲水性聚合物P2的重均分子量大于30000g/mol,有利地大于50000g/mol,优选大于65000g/mol,更优选大于80000g/mol。

2.根据前一项权利要求的粘合剂组合物,其中所述聚合物P1和所述亲水性聚合物P2形成互穿聚合物网络。

3.根据前一项权利要求的粘合剂组合物,其中所述互穿聚合物网络通过在用作种子的所述聚合物P1的存在下聚合式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R(I)$的至少一种所述单体M1而获得。

4.根据前述权利要求任一项的粘合剂组合物,其中所述聚合物P1选自聚偏二氟乙烯均聚物和包含与偏二氟乙烯相容的至少一种共聚单体的基于聚偏二氟乙烯的共聚物。

5.根据前一项权利要求的粘合剂组合物,其中所述共聚单体选自氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、三氟丙烯、四氟丙烯、六氟异丁烯、全氟丁基乙烯、五氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、溴三氟乙烯、氯氟乙烯、氯三氟乙烯、氯三氟丙烯和乙烯,或其混合物。

6.根据前述权利要求任一项的粘合剂组合物,其中所述聚合物P1包含带有以下官能团的至少一个的单体单元:羧酸、羧酸酐、羧酸酯、环氧基、酰胺、羟基、羰基、巯基、硫化物、恶唑啉、酚类、酯、醚、硅氧烷、磺酸类、硫酸类、磷酸类或膦酸类。

7.根据前述权利要求任一项的粘合剂组合物,其中所述亲水性聚合物P2至少包含衍生自至少一种单体M1的重复单元,所述单体M1选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正十二烷基酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、双丙酮丙烯酰胺、丙烯酸月桂酯、丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正十二烷基酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-羟丙酯、甲基丙烯酸4-羟丁酯、及其组合。

8.根据前述权利要求中任一项的粘合剂组合物,其中质量比P1/P2在99/1至5/95之间变化。

9.根据前述权利要求任一项的粘合剂组合物,其中所述聚合物P1具有根据ASTM D-3835方法在232℃和100sec-1下测量的大于100Pa.s,优选大于500Pa.s,更优选大于1000Pa.s的熔体粘度。

10.用于生产粘合剂组合物的方法,其包括以下步骤:

a)提供包含聚合物P1的水溶液,所述聚合物P1包含衍生自偏二氟乙烯的重复单元;

b)添加如前述权利要求中任一项所定义的式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R(I)$的至少一种单体M1和任选的衍生亲水性聚合物P2的重复单元的一种或多种单体;

c)添加引发剂并引发所述单体M1和任选的衍生亲水性聚合物P2的重复单元的一种或

多种单体的聚合,以生产根据前述权利要求任一项的粘合剂组合物。

11.根据前一项权利要求的方法,其中步骤b)在不存在链转移剂的情况下或在小于1.2wt%、优选小于1.0wt%的链转移剂的存在下进行,基于在步骤b)中添加的所有单体的总重量计。

12.电极组合物,其包含根据前述权利要求任一项的所述粘合剂组合物、导电剂和活性材料。

13.根据前一项权利要求的电极组合物,其中所述导电剂包含选自炭黑、碳纳米管、碳纤维或金属粉末的一种或多种材料。

14.根据前述权利要求11至12任一项的电极组合物,其中所述活性材料选自过渡金属氧化物、硫化物、磷酸盐和氢氧化物的锂盐;优选地,所述活性材料选自锂金属磷酸盐,所述锂金属磷酸盐具有由$LiMPO_4$表示的组成,M表示Fe,Mn,Co,或Ni;$LiCoO_2$;$LiNi_xCo_{1-x}O_2$;$LiMn_2O_2$;$LiNiO_2$;$LiNi_xCo_yMn_zO_m$,$LiNi_xCo_yAl_zO_m$,和$LiNi_xMn_yAl_zO_m$,其中x+y+z=1,且m是表示氧化物中氧原子数的整数,以提供电子平衡分子;特别地,所述活性材料选自$LiFePO_4$和$LiNi_xCo_yMn_zO_m$,其中x大于或等于0.6,y小于或等于0.2,z大于或等于0.2,且x+y+z=1,且m是表示氧化物中氧原子数的整数,以提供电子平衡分子。

15.正极,其包含集电器和设置在所述集电器上的至少一个表面上的根据前述权利要求11至13任一项的电极组合物。

16.Li离子二次电池,其包含负极、根据权利要求14的正极以及在所述负极和所述正极之间的隔板。

17.电化学装置,其包括负极、根据权利要求14的正极和包含锂的电解质。

包含聚(偏二氟乙烯)和亲水性聚合物的用于电极的粘合剂

技术领域

[0001] 本发明一般地涉及Li离子类型的可再充电二次电池中的电能存储领域。更确切地说。更确切地,本发明涉及一种用于电极的粘合剂,其包含至少两种聚合物(其中至少一种是含氟聚合物)的混合物。

背景技术

[0002] 锂电池(battery)(包括锂金属电池、锂离子电池、锂聚合物电池和锂离子聚合物电池)由于比常规电池(例如Ni-MH电池)更高的电压和更高的能量密度而得到越来越多的使用。

[0003] Li离子蓄电池或锂电池的基本单元电池(cell)包括阳极(放电时)和阴极(同样放电时),其一般由金属氧化物类型的锂插入化合物制成,例如$LiMn_2O_4$、$LiCoO_2$或$LiNiO_2$,在阳极和阴极之间插入传导锂离子的电解质。

[0004] 可再充电或二次单元电池比一次(不可再充电)单元电池更有利,因为在电池的正极和负极处发生的相关化学反应是可逆的。二次单元电池的电极可通过施加电荷而再生若干次。已经开发了许多先进的电极系统来存储电荷。同时,已经付出了许多努力来开发能够改善电化学单元电池的能力的电解质。

[0005] 就其本身而言,电极一般包括至少一个集电器,在集电器上以膜的形式涂覆有复合材料,该复合材料由所谓的活性材料(因为它对锂具有电化学活性)、用作粘合剂的聚合物、加上一种或多种导电添加剂(通常为炭黑或乙炔黑)和任选的表面活性剂组成。

[0006] 粘合剂被计入所谓的非活性组分中,因为它们不直接有助于电池容量。然而,已经广泛描述了它们在电极加工中的关键作用以及它们对电极的电化学性质的相当大的影响。粘合剂的主要相关物理和化学性质是热稳定性、化学和电化学稳定性、拉伸强度(强粘合性和内聚力)和柔韧性。使用粘合剂的主要目的是形成电极的固体组分(即活性材料和导电剂(内聚力))的稳定网络。此外,粘合剂必须确保复合电极与集电器的紧密接触(粘合性)。

[0007] 聚偏二氟乙烯(PVDF)由于其优异的电化学稳定性、良好的粘合能力以及与电极材料和集电器的高粘合性而被用作锂离子电池中的粘合剂。在用于制备电极的湿浆料方法中,活性材料和粘合剂分散在液体溶液中。液体溶液通常基于有机溶剂或水。将分散体浇注(流延,cast)在集电器上,然后在高温烘箱中干燥以产生电极。遗憾的是,由含氟聚合物如PVDF提供的优异性质也会限制它们可使用的应用。例如,难以将含氟聚合物结合到其它材料。因此,有机溶剂和其它有机添加剂通常用于涂层配制物中,以在基于PVDF的聚合物、多孔隔板或电极、以及任选地添加的粉末状颗粒之间提供良好的粘合(不可逆粘合)。替代地,含氟聚合物粘合剂可带有官能团以有利于聚合物的粘合行为。例如,美国2020/0407543公开了包含两个或更多个不同相的聚合物粘合剂组合物,其中所述相包含高度结晶的含氟聚合物相和粘合性含氟聚合物相,所述粘合性含氟聚合物带有官能团。

[0008] 本领域还公开了包含偏二氟乙烯聚合物和丙烯酸类聚合物的混合物的粘合剂组合物。例如,美国2013/252077描述了一种用于锂离子电池的电极,其用非水电解质操作。该

电极包含活性物质和粘合剂,该粘合剂包含偏二氟乙烯聚合物和丙烯酸类聚合物。EP 2 953 193描述了用于锂离子电池的粘合剂,其包含含氟聚合物和含有腈基的丙烯酸类聚合物。WO 97/27260描述了一种电极,其包括由金属制成的收集器,其涂覆有包含活性物质和粘合剂的层。该粘合剂包含以下三种组分中的至少两种:偏二氟乙烯聚合物、包含能够固定到金属上的官能团的丙烯酸类或甲基丙烯酸类聚合物以及偏二氟乙烯共聚物。EP 3 796 430披露了一种包含粘合剂组合物的电极混合物,该粘合剂组合物含有偏二氟乙烯共聚物和具有低重均分子量的丙烯酸类聚合物。然而,粘合剂组合物的粘合性仍然不令人满意,并且仍然可改善。

[0009] 因此,仍然需要开发用于Li离子电池的新型粘合剂和电极组合物,其具有改善的粘合性,同时保持浆料稳定性,特别是对于具有高镍含量或基于锂金属磷酸盐的活性材料。

发明内容

[0010] 根据第一方面,本发明提供用于正极的粘合剂组合物,其包含聚合物P1和亲水性聚合物P2,所述聚合物P1包含衍生自偏二氟乙烯的重复单元,且所述亲水性聚合物P2至少包含衍生自至少一种式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R(I)$的单体M1的重复单元,其中R^1、R^2和R^3独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-$NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$、-NR'R"或-OR',其中R'和R"独立地选自H和C_1-C_{18}烷基基团,其任选地被一个或多个羟基、硫醇或氨基官能团或在环中包含至少一个氮原子的五元至六元杂环取代;其特征在于所述亲水性聚合物P2的重均分子量大于30000g/mol,有利地大于50000g/mol,优选大于65000g/mol,更优选大于80000g/mol。

[0011] 本发明提供了一种粘合剂,当用于电极涂层配制物中时,该粘合剂具有改善的对电极的粘合性,同时还保持浆料稳定性。申请人预料不到地发现,亲水聚合物(在本申请中记为P2)的分子量强烈影响所述粘合剂的粘合性质。

[0012] 根据优选实施方式,所述聚合物P1和所述聚合物P2形成互穿聚合物网络。申请人预料不到地观察到,当存在互穿聚合物网络时,粘合剂的粘合性质进一步改善。

[0013] 根据优选实施方式,所述互穿聚合物网络通过使至少一种式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R(I)$的所述单体(M1)在作为种子的所述聚合物P1的存在下聚合而获得。

[0014] 根据优选实施方式,所述聚合物P1选自聚偏二氟乙烯均聚物和包含至少一种与偏二氟乙烯相容的共聚单体的基于聚偏二氟乙烯的共聚物。

[0015] 根据优选实施方式,所述共聚单体选自氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、三氟丙烯、四氟丙烯、六氟异丁烯、全氟丁基乙烯、五氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、溴三氟乙烯、氯氟乙烯、氯三氟乙烯、氯三氟丙烯和乙烯,或其混合物。

[0016] 根据一种实施方式,所述聚合物P1包含带有以下官能团的至少一个的单体单元:羧酸、羧酸酐、羧酸酯、环氧基、酰胺、羟基、羰基、巯基、硫化物、恶唑啉、酚类、酯、醚、硅氧烷、磺酸类、硫酸类、磷酸类或膦酸类。

[0017] 根据优选实施方式,所述亲水性聚合物P2至少包含衍生自选自以下的至少一种单体M1的重复单元:丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正十二烷基酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、双丙酮丙烯酰胺、丙烯酸月桂酯、丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸

叔丁酯、甲基丙烯酸正十二烷基酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-羟丙酯、甲基丙烯酸4-羟丁酯及其组合。

[0018] 根据优选实施方式,质量比P1/P2从99/1至5/95变化。

[0019] 根据优选实施方式,所述聚合物P1具有根据ASTM D-3835方法在232℃和100sec-1下测量的大于100Pa.s,优选大于500Pa.s,更优选大于1000Pa.s的熔体粘度。

[0020] 根据第二方面,本发明提供一种用于生产粘合剂组合物的方法,其包括以下步骤:

[0021] a)提供包含聚合物P1的水溶液,所述聚合物P1包含衍生自偏二氟乙烯的重复单元;

[0022] b)添加至少一种如本申请中所定义的式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R(I)$的单体M1和任选地一种或多种衍生亲水性聚合物P2的重复单元的单体;

[0023] c)添加引发剂并引发所述单体M1和任选的一种或多种衍生亲水性聚合物P2的重复单元的单体的聚合,以制备根据本发明的粘合剂组合物。

[0024] 根据优选实施方式,步骤b)在不存在链转移剂的情况下或在基于在步骤b)中添加的所有单体的总重量小于1.2重量%、优选小于1.0重量%的链转移剂的存在下进行。

[0025] 根据第三方面,本发明提供一种电极组合物,其包含根据本发明的所述粘合剂组合物、导电剂和活性材料。

[0026] 根据优选实施方式,所述导电剂包括选自炭黑、碳纳米管、碳纤维或金属粉末的一种或多种材料。

[0027] 根据优选实施方式,所述活性材料选自过渡金属氧化物、硫化物、磷酸盐和氢氧化物的锂盐;优选地,所述活性材料选自锂金属磷酸盐(具有由$LiMPO_4$表示的组成,M表示Fe,Mn,Co,或Ni)、$LiCoO_2$、$LiNi_xCo_{1-x}O_2$、$LiMn_2O_2$、$LiNiO_2$、$LiNi_xCo_yMn_zO_m$、$LiNi_xCo_yAl_zO_m$和$LiNi_xMn_yAl_zO_m$,其中x+y+z=1,且m是表示氧化物中氧原子数的整数,以提供电子平衡分子;特别地,所述活性材料选自$LiFePO_4$和$LiNi_xCo_yMn_zO_m$,其中x大于或等于0.6,y小于或等于0.2,z大于或等于0.2,且x+y+z=1,且m是表示氧化物中氧原子数的整数,以提供电子平衡分子。

[0028] 根据第四方面,本发明提供一种正极,其包含集电器和设置在所述集电器的至少一个表面上的根据本发明的电极组合物。

[0029] 根据第五方面,本发明提供了一种Li离子二次电池,其包括负极、根据本发明的正极和在所述负极和所述正极之间的隔板。

[0030] 根据第六方面,本发明提供了一种电化学装置,其包括负极、根据本发明的正极和包含锂的电解质。

具体实施方式

[0031] 现在在下面的描述中以非限制性方式更详细地描述本发明。根据各种实施方式,所述粘合剂包括适当组合的以下特征。除非另有说明,否则所示含量以重量表示。对于所有指示的范围,除非另有说明,否则包括限值。

[0032] 根据本发明的第一方面,提供一种用于正极的粘合剂组合物。根据优选实施方式,该粘合剂组合物包含如本申请中所定义的聚合物P1和亲水性聚合物P2。该材料用作正极上

的聚合物型粘合剂或粘合组分。预料不到地,已经发现,与由含氟聚合物组成的已知组合物相比,包含含氟聚合物P1和亲水性聚合物P2的颗粒的粘合剂组合物提供了更好的性质折衷。

[0033] 所述聚合物P1包含衍生自偏二氟乙烯($CH_2=CF_2$)的重复单元。在优选实施方式中,所述聚合物P1选自聚偏二氟乙烯均聚物和包含至少一种与偏二氟乙烯相容的共聚单体的基于聚偏二氟乙烯的共聚物。与偏二氟乙烯相容的共聚单体可为卤化的(氟化的、氯化的或溴化的)或非卤化的。

[0034] 所述共聚单体可选自氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、三氟丙烯、四氟丙烯、六氟异丁烯、全氟丁基乙烯、五氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、溴三氟乙烯、氯氟乙烯、氯三氟乙烯、氯三氟丙烯和乙烯,或其混合物。

[0035] 三氟丙烯的实例特别是3,3,3-三氟丙烯。四氟丙烯可为例如2,3,3,3-四氟丙烯或1,3,3,3-四氟丙烯。五氟丙烯可为例如1,1,3,3,3-五氟丙烯或1,2,3,3,3-五氟丙烯。全氟烷基乙烯基醚是例如通式Rf-O-$CF=CF_2$的那些,Rf是烷基,优选C_1至C_4烷基(优选的实例是全氟丙基乙烯基醚和全氟甲基乙烯基醚)。氯氟乙烯可表示1-氯-1-氟乙烯或1-氯-2-氟乙烯。优选1-氯-1-氟乙烯异构体。氯三氟丙烯优选为1-氯-3,3,3-三氟丙烯或2-氯-3,3,3-三氟丙烯。

[0036] 所述聚合物P1还可包含非卤化单体如乙烯和/或丙烯酸或甲基丙烯酸共聚单体。

[0037] 所述聚合物P1可含有至少50摩尔%的偏二氟乙烯,有利地至少60摩尔%的偏二氟乙烯,优选至少70摩尔%的偏二氟乙烯,更优选至少80摩尔%的偏二氟乙烯,特别是至少90摩尔%的偏二氟乙烯。

[0038] 在一个实施方式中,所述聚合物P1可包含带有以下官能团的至少一个的单体单元:羧酸、羧酸酐、羧酸酯、环氧基(例如缩水甘油基)、酰胺、羟基、羰基、巯基、硫化物、恶唑啉、酚类、酯、醚、硅氧烷、磺酸类、硫酸类、磷酸类或膦酸类。根据本领域技术人员熟知的技术,该官能团通过化学反应引入,该化学反应可为含氟单体与带有所述官能团的至少一个和能够与含氟单体共聚的乙烯基官能团的单体的接枝或共聚。

[0039] 根据一个实施方式,所述聚合物P1可包含带有羧酸官能团的重复单元,所述羧酸官能团为选自丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯和(甲基)丙烯酸羟乙基己酯的(甲基)丙烯酸型基团。

[0040] 根据一个实施方式,带有羧酸官能团的单元可额外包含选自氧、硫、氮和磷的杂原子。

[0041] 根据一个实施方式,借助在合成方法期间使用的转移剂引入官能度。转移剂是摩尔质量小于或等于20 000g/mol并且带有选自以下基团的官能团的聚合物:羧酸、羧酸酐、羧酸酯、环氧基(例如缩水甘油基)、酰胺、羟基、羰基、巯基、硫化物、恶唑啉、酚类、酯、醚、硅氧烷、磺酸类、硫酸类、磷酸类或膦酸类。这种类型的转移剂的一个实例是丙烯酸的低聚物。根据优选实施方式,转移剂是摩尔质量小于或等于20 000g/mol的丙烯酸的低聚物。

[0042] 聚合物P1的官能团的含量为至少0.01摩尔%,优选至少0.1摩尔%,且至多15摩尔%,优选至多10摩尔%。

[0043] 在一个特别的实施方式中,所述聚合物P1是偏二氟乙烯的均聚物或所述聚合物P1包含衍生自偏二氟乙烯的重复单元和带有羧酸官能团的重复单元,所述羧酸官能团是选自

丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯和(甲基)丙烯酸羟乙基己酯的(甲基)丙烯酸型基团。

[0044] 聚合物P1优选具有高分子量。如本文所用,术语“高分子量”应理解为是指具有根据ASTM D-3835方法在232℃和100sec-1下测量的大于100Pa.s,优选大于500Pa.s,更优选大于1000Pa.s的熔体粘度的聚合物P1。

[0045] 用于本发明的聚合物P1可通过已知的聚合方法获得,例如乳液聚合或悬浮聚合。根据一个实施方式,它们通过乳液聚合方法在不存在氟化表面活性剂的情况下制备。

[0046] 聚合物P1的聚合产生通常具有10重量%至60重量%,优选10重量%至50重量%的固体含量并且具有小于1微米,优选小于1000nm,优选小于800nm,且更优选小于600nm的体积平均粒度的胶乳。颗粒的体积平均尺寸通常为至少20nm,优选至少50nm,并且有利地平均尺寸在100-400nm的范围内。聚合物颗粒可形成附聚物,其体积平均尺寸为1至30微米,且优选2至10微米。Nicomp CW380粒度分析仪(光散射)用于测量胶乳颗粒的体积平均粒度。在配制和施加到基底期间,附聚物可破碎成离散颗粒。

[0047] 根据一些实施方式,聚合物P1(均聚物或共聚物)由生物基偏二氟乙烯构成。术语“生物基”意指“得自生物质”。这使得可改善膜状物的生态足迹。生物基偏二氟乙烯的特征可在于,如根据标准NF EN 16640通过14C的含量测定的,可再生碳(即天然来源的且源自生物材料或生物质的碳)的含量为至少1原子%。术语“可再生碳”表示碳是天然来源的并且源自生物材料(或源自生物质),如下所示。根据一些实施方式,VDF的生物碳含量可大于5%、优选大于10%、优选大于25%、优选大于或等于33%、优选大于50%、优选大于或等于66%、优选大于75%、优选大于90%、优选大于95%、优选大于98%、优选大于99%、有利地等于100%。

[0048] 如上所述,粘合剂组合物包含亲水性聚合物P2。所述亲水性聚合物P2至少包含衍生自至少一种式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R(I)$的单体M1的重复单元,其中R^1、R^2和R^3独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-$NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$、-NR’R”或OR’,其中R’和R”独立地选自H和任选地被一个或多个羟基、硫醇或氨基官能团或在环中包含至少一个氮原子的五元至六元杂环取代的C_1-C_{18}烷基。

[0049] 在优选实施方式中,所述单体M1具有式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R(I)$,其中R^1、R^2和R^3独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-$NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$、-NR’R”或OR’,其中R’和R”独立地选自H和任选地被一个或多个羟基、硫醇或氨基官能团或在环中包含至少氮原子的五元至六元杂环取代的C_1-C_{15}烷基。

[0050] 在优选实施方式中,所述单体M1具有式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R(I)$,其中R^1、R^2和R^3独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-$NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$、-NR’R”或OR’,其中R’和R”独立地选自H和任选地被一个或多个羟基、硫醇或氨基官能团或在环中包含至少氮原子的五元至六元杂环取代的C_1-C_{10}烷基。

[0051] 在优选实施方式中,所述单体M1具有式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R(I)$,其中R^1、R^2和R^3独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-OR’,其中R’选自H和任选被一个或多个-OH官能团取代的C_1-C_{10}烷基。

[0052] 在优选实施方式中,所述单体M1具有式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R(I)$,其中R^1、R^2和R^3独立地选自H和C_1-C_3烷基;R选自-OR’,其中R’选自H和任选被一个或多个-OH官能团取代的C_1-C_{10}

烷基。

[0053] 在更优选实施方式中,所述单体M1具有式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R(I)$,其中R^1、R^2和R^3独立地选自H和C_1-C_3烷基;R选自-OR',其中R'选自H和任选被一个或多个-OH官能团取代的C_1-C_5烷基。

[0054] 在优选实施方式中,所述亲水性聚合物P2至少包含衍生自选自以下的至少一种单体M1的重复单元:丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正十二烷基酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、双丙酮丙烯酰胺、丙烯酸月桂酯、丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正十二烷基酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-羟丙酯、甲基丙烯酸4-羟丁酯及其组合。其中,优选具有拥有1至8个碳原子的烷基的丙烯酸烷基酯,更优选具有拥有1至5个碳原子的烷基的丙烯酸烷基酯。这些化合物可单独使用或作为两种或更多种的混合物使用。在更优选实施方式中,所述亲水性聚合物P2至少包含衍生自至少一种单体M1的重复单元,所述单体M1选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-羟丙酯、甲基丙烯酸4-羟丁酯及其组合;特别地选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-羟丙酯、甲基丙烯酸4-羟丁酯及其组合。

[0055] 在优选实施方式中,所述亲水性聚合物P2的重均分子量Mw大于30000g/mol,有利地大于40000g/mol,优选大于50000g/mol,更优选大于65000g/mol,特别是大于80000g/mol,更特别是大于100000g/mol。

[0056] 所述亲水性聚合物P2还可包含衍生自可与所述单体M1共聚的单体M2的重复单元。所述单体M2可为:

[0057] -(A)含有官能团的烯基化合物,或

[0058] -(B)不含官能团的烯基化合物;或其混合物。

[0059] 含有官能团的烯基化合物(A)包括,例如,α,β-不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、巴豆酸、衣康酸等;乙烯基酯化合物,如乙酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯等;酰胺化合物,例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-烷基丙烯酰胺、N-烷基甲基丙烯酰胺、N,N-二烷基丙烯酰胺、N,N-二烷基甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺等;丙烯酸酯,例如丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸N-二烷基氨基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸正十二烷基酯、丙烯酸氟烷基酯等;和甲基丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸二烷基氨基乙酯、甲基丙烯酸氟烷基酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯等;马来酸酐,和烯基缩水甘油醚化合物如烯丙基缩水甘油醚等。其中,优选丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯和烯丙基缩水甘油醚。这些化合物可以单独使用或作为两种或

更多种的混合物使用。

[0060] 不含官能团的烯基化合物(B)包括例如共轭二烯,例如1,3-丁二烯、异戊二烯等;二乙烯基烃化合物,如二乙烯基苯等;和烯基氰化物,如丙烯腈、甲基丙烯腈等。其中,优选的是1,3-丁二烯和丙烯腈。这些化合物可以单独使用或作为两种或更多种的混合物使用。

[0061] 优选官能的烯基化合物(A)以相对于单体混合物的重量小于50重量%的比例使用,并且不含官能团的烯基化合物(B)以相对于单体混合物的重量小于30重量%的比例使用。

[0062] 根据优选实施方式,粘合剂组合物以非交联形式提供。在替代的实施方式中,如本文所述的粘合剂组合物可通过其官能团的自缩合或通过与催化剂和/或交联剂反应而经历交联,所述交联剂例如三聚氰胺树脂、环氧树脂等,以及已知的低分子量交联剂,例如二或更高级多异氰酸酯、聚氮丙啶(polyaziridines)、聚碳二亚胺、聚恶唑啉(polyoxazolines)、二醛(例如乙二醛)、乙酰乙酸酯、丙二酸酯、缩醛、二和三官能丙烯酸酯和硫醇、脂环族环氧分子、有机硅烷(例如环氧硅烷和氨基硅烷)、氨基甲酸酯、二胺和三胺、无机螯合剂(例如某些锌盐和锆盐)、钛、甘脲(glycourils)和其它氨基塑料。在某些情况下,源自其它聚合成分(例如表面活性剂、引发剂、种子颗粒)的官能团可参与交联反应。当交联过程中涉及两个或更多个官能团时,互补反应性基团对是例如羟基-异氰酸酯、酸-环氧基、胺-环氧基、羟基-三聚氰胺、乙酰乙酸酯-酸。不含有能够在聚合后进入到交联反应中的官能团的单体应优选占单体的总混合物的70重量%或更多,且更优选应大于90重量%。根据一个实施方式,粘合剂组合物包含选自异氰酸酯、二胺、己二酸、二酰肼及其组合的交联剂。

[0063] 在粘合剂组合物中,P1/P2质量比可从99/1至5/95,优选从95/5至50/50,有利地从95/5至60/40变化。

[0064] 在优选实施方式中,所述粘合剂组合物具有低于15000cP的溶液粘度(在NMP中9重量%),其在25℃下在具有SC24-25心轴的Brookfield DVII粘度计上以3.36s-1测量。有利地,所述粘合剂组合物具有低于14000cP、优选低于13000cP、更优选低于12000cP、特别是低于11000cP的在NMP中的9重量%溶液粘度,其在25℃下在具有SC24-25心轴的Brookfield DVII粘度计上以3.36s-1测量。

[0065] 在特别实施方式中,本发明的粘合剂由如本申请所定义的所述聚合物P1和所述聚合物P2组成。

[0066] 在优选实施方式中,本发明的粘合剂组合物表现出互穿聚合物网络(IPN)型的形态,其中聚合物P1的链和亲水性聚合物P2的链缠结。互穿聚合物网络(IPN)是包含两个或更多个网络的聚合物,所述两个或更多个网络在分子尺度上至少部分交织但彼此不共价键合并且除非化学键断裂否则不能分离。互穿聚合物网络(IPN)类型的形态还可指包含一种或多种聚合物网络和一种或多种直链或支链聚合物的聚合物,其特征在于网络的至少一种在分子尺度上被直链或支链大分子的至少一些渗透。两种或更多种预形成的聚合物网络的混合物不是IPN。特别地,本发明的粘合剂组合物表现出顺序互穿聚合物网络。后者是通过其中在形成第一组分网络之后形成第二组分网络的方法制备的互穿聚合物网络。已经观察到,与相应的干混物相比,表现出这种形态的根据本发明的粘合剂组合物具有改善的粘合性质。

[0067] 所述互穿聚合物网络通过使所述至少一种式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R(I)$的单体M1和任选的如上定义的单体M2在用作种子的所述聚合物P1的存在下聚合而获得。

[0068] 在替代的实施方式中,粘合剂组合物是如本申请中所定义的聚合物P1和亲水性聚合物P2的干混物。

[0069] 在本发明的第二方面,提供了一种用于生产粘合剂组合物的方法。

[0070] 在优选实施方式中,所述方法包括以下步骤:

[0071] a)提供包含聚合物P1的水溶液,所述聚合物P1包含衍生自偏二氟乙烯的重复单元;

[0072] b)添加至少一种如本申请中所定义的式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R(I)$的单体M1和任选地一种或多种衍生亲水性聚合物P2的重复单元的单体;

[0073] c)添加引发剂并引发所述单体M1和任选的一种或多种衍生亲水性聚合物P2的重复单元的单体的聚合,以制备根据本发明的粘合剂组合物。本方法特别适合于制备表现出互穿聚合物网络(IPN)型的形态的根据本发明的粘合剂组合物。

[0074] 在优选实施方式中,本方法的所述步骤b)在不存在链转移剂的情况下或在基于步骤b)中添加的所有单体的总重量小于1.2wt%、优选小于1.0wt%的链转移剂的存在下进行。

[0075] 将链转移剂添加到聚合以调节产物的分子量。它们可在反应开始时以单一部分添加至聚合,或者在整个反应中递增地或连续地添加至聚合。链转移剂的添加量和方式取决于所采用的特定链转移剂的活性和聚合物产物的所需分子量。氧化(oxygenated)化合物如醇、碳酸酯、酮、酯和醚可用作链转移剂。可用作链转移剂的氧化化合物的示例包括异丙醇,如美国专利号4,360,652中所述。可在含卤素的单体的聚合中用作链转移剂的其它类别的化合物包括例如卤代烃和氢卤代烃,例如氯代烃,或硫醇,例如正十二烷基硫醇或3-巯基丙酸异辛酯。烷烃如乙烷和丙烷也可用作链转移剂。链转移剂可添加到本发明方法的步骤b)和/或c)中。

[0076] 术语引发剂是指能够提供自由基源的化学品,其自发诱导或通过暴露于热或光而诱导。合适的引发剂的实例包括过氧化物、过氧化二碳酸酯和偶氮化合物。“引发剂”还包括可用于提供自由基源的氧化还原体系。术语“自由基(radical)”和表述“自由基(free radical)”是指含有至少一个不成对电子的化学物质。自由基引发剂以足以引发聚合反应并将聚合反应维持在所需反应速率的量添加到反应混合物。添加顺序可根据所需的方法和胶乳乳液特性而变化。自由基引发剂可包含过硫酸盐,例如过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵。添加到反应混合物中的过硫酸盐的量(基于添加到反应混合物中的单体的总重量)可例如为约0.002至约1.0重量%。自由基引发剂可包含有机过氧化物,例如烷基、二烷基或二酰基过氧化物、过氧化二碳酸酯、和过氧酯或其混合物。优选的烷基过氧化物是叔丁基氢过氧化物。优选的二烷基过氧化物是二叔丁基过氧化物(DTBP)。有机过氧化物可以基于总单体的约0.01至约5重量%的量添加到反应混合物,并且优选以基于总单体的约0.05至约2.5重量%的量添加。优选的过氧二碳酸酯引发剂是过氧二碳酸二正丙酯和过氧二碳酸二异丙酯,其可以基于总单体的约0.5至约2.5重量%的量添加到反应混合物。过氧酯引发剂包括过氧新戊酸叔戊酯、过氧新戊酸叔丁酯和琥珀酸过氧化物。自由基引发剂可包含偶氮引发剂,例如2,2’-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸化物(2,2′-azobis(2-methylpropionamidine)

dihydrochloride)。自由基引发剂可包含氧化还原体系。“氧化还原体系”是指包含氧化剂、还原剂和任选地作为电子转移介质的促进剂的体系。氧化剂包括例如过硫酸盐;过氧化物,如过氧化氢;氢过氧化物,如叔丁基氢过氧化物和枯烯氢过氧化物;和氧化金属盐,例如硫酸铁。还原剂包括例如甲醛次硫酸钠(sodium formaldehyde sulfoxylate)、亚硫酸钠和亚硫酸钾、抗坏血酸、亚硫酸氢盐、偏亚硫酸氢盐和还原的金属盐。促进剂是氧化还原体系的组分,其在不同的氧化态下能够与氧化剂和还原剂两者反应,从而加速总反应。促进剂包括例如过渡金属盐,如硫酸亚铁。在氧化还原体系中,氧化剂和还原剂可以基于总单体的约0.01至约0.5重量%的量使用。任选的促进剂可以基于总单体的约0.005至约0.025重量%的量使用。氧化还原体系描述于G.S.Misra和U.D.N.Bajpai,Prog.Polym.Sci.,1982,8(1-2),61-131页。

[0077] 本方法还可在表面活性剂,特别是非氟化表面活性剂的存在下进行。在非氟化表面活性剂中,可提及非离子乳化剂,如值得注意地烷氧基化醇,例如乙氧基化醇、丙氧基化醇、混合的乙氧基化/丙氧基化醇;阴离子表面活性剂,值得注意地包括脂肪酸盐、烷基磺酸盐(例如十二烷基硫酸钠)、烷基芳基磺酸盐、芳基烷基磺酸盐等;有机改性的硅氧烷,例如用聚醚、伯羟基或带有双键的侧链改性的硅氧烷。

[0078] 通过本发明方法获得的粘合剂组合物优选为胶乳的形式,其定义为分散在连续(通常为水)相中的聚合物的胶态分散体。聚合的产物优选是胶乳,其可以这种形式使用(通常在过滤掉聚合过程的固体副产物之后)。为了以胶乳的形式使用,胶乳可通过添加表面活性剂(surface-active agent)来稳定,所述表面活性剂可与聚合期间存在的表面活性剂相同或不同(如果合适的话)。稍后添加的这种表面活性剂可为例如离子或非离子表面活性剂。

[0079] 粘合剂组合物可替代地作为粉末收取,以便重新分配到水或有机溶剂中。因此,本方法可进一步包括干燥在本方法的步骤c)中获得的粘合剂组合物的步骤。

[0080] 因此,本发明的粘合剂组合物优选为胶乳或粉末。

[0081] 根据本发明的粘合剂组合物是电极组合物、特别是正极组合物的一部分。

[0082] 在本发明的另一方面,提供了一种电极组合物,特别是正极组合物。电极组合物包含根据本发明的所述粘合剂组合物、导电剂和活性材料。

[0083] 导电剂优选选自炭黑,如乙炔黑、科琴黑;碳纤维,如碳纳米管、碳纳米纤维、气相生长碳纤维;金属粉末如SUS粉末和铝粉末;或其混合物。

[0084] 活性材料优选选自过渡金属氧化物、硫化物、磷酸盐和氢氧化物的锂盐。优选地,所述活性材料选自锂金属磷酸盐(具有由$LiMPO_4$表示的组成,M表示Fe,Mn,Co,或Ni)、$LiCoO_2$、$LiNi_xCo_{1-x}O_2$、$LiMn_2O_2$、$LiNiO_2$、$LiNi_xCo_yMn_zO_m$、$LiNi_xCo_yAl_zO_m$和$LiNi_xMn_yAl_zO_m$,其中x+y+z=1,且m是表示氧化物中氧原子数的整数,以提供电子平衡分子。

[0085] 更优选地,所述活性材料选自$LiFePO_4$和$LiNi_xCo_yMn_zO_m$,其中x大于或等于0.6,y小于或等于0.2,z大于或等于0.2,且x+y+z=1,且m是表示氧化物中氧原子数的整数,以提供电子平衡分子。

[0086] 特别地,所述活性材料选自$LiFePO_4$和$LiNi_xCo_yMn_zO_m$,其中x大于或等于0.8,y小于或等于0.1,z大于或等于0.1,且x+y+z=1,且m是表示氧化物中氧原子数的整数,以提供电子平衡分子。

[0087] 电极组合物可进一步包含溶剂,例如水或有机溶剂。

[0088] 有机溶剂优选选自N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砜(DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、亚磷酸三乙酯(TEP)、丙酮、环戊酮、四氢呋喃、甲基乙基酮(MEK)、甲基异丁基酮(MiBK)、乙酸乙酯(EA)、乙酸丁酯(BA)、亚乙基碳酸酯(EC)、亚丙基碳酸酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、γ-丁内酯和N-丁基吡咯烷酮;以及它们的组合。

[0089] 电极组合物通常通过混合组分,即粘合剂组合物、活性材料、导电剂和任选的溶剂来制备。当组分在有机溶剂的存在下混合时,粘合剂优选为粉末的形式。

[0090] 在本发明的另一个方面中,提供正极。所述正极包括集电器和设置在所述集电器上的至少一个表面上的根据本发明的所述电极组合物。一旦将所述电极组合物设置在所述集电器上的至少一个表面上,就将电极干燥以除去有机溶剂或水。

[0091] 根据优选实施方式,在有机溶剂或水蒸发之后,浇注在集电器上的电极组合物具有以下质量组成:

[0092] a.80%至99.9%的活性物质,优选80%至99%,

[0093] b.0.05%至10%的导电剂,优选10%至0.5%,

[0094] c.0.05%至10%的本发明的粘合剂组合物,优选10%至0.5%;所有这些百分比的总和为100%。

[0095] 本发明还提供一种Li离子二次电池。所述Li离子二次电池包括负极、根据本发明的正极和在所述负极和所述正极之间的隔板。

[0096] 在本发明的另一个方面,提供了一种电化学装置。所述电化学装置包括负极、根据本发明的正极和包含锂的电解质。

[0097] 实施例

[0098] 以下实施例非限制性地说明本发明的范围。

[0099] 粘合剂组合物(表现出IPN型形态的粘合剂1至4)的制备

[0100] 使用聚偏二氟乙烯胶乳作为合成粘合剂组合物的种子,其中PVDF和亲水性聚合物形成互穿网络。向2升反应器添加1000g PVDF胶乳和500g去离子水。将32g丙烯酸类单体混合物(对应于亲水性聚合物P2的重复单元)、3.2g 10.0重量%VAZO-67在三丙二醇甲醚中的溶液和任选的链转移剂(例如3-巯基丙酸异辛酯)的进料添加反应器。反应器温度在50℃和100℃之间升高。将11.0g 3.5%叔丁基氢过氧化物进料到反应器中。搅拌混合物并冷却至室温。将粘合剂组合物从反应器中排出。产物可喷雾干燥成粉末或用作胶乳。所有实施例均按照上述程序制备。在每个实例中使用的PVDF胶乳、亲水性单体和链转移剂的量列于下表1中。

[0101] 粘合剂组合物的制备(粘合剂5-干混物)

[0102] 还制备了基于PVDF和亲水性聚合物的干混物的粘合剂组合物。该粘合剂组合物通过干混合用作制备粘合剂2的种子的PVDF和根据以上详述的相同程序(不同之处在于不使用PVDF种子)获得的亲水性聚合物P2来制备。

[0103] 亲水性聚合物P2的Mw的测定

[0104] 亲水性聚合物P2的重均分子量通过以下方式测定:除了不使用聚偏二氟乙烯种子之外,根据如上详述的相同程序制备亲水性聚合物,收取并通过GPC分析如此获得的亲水性

聚合物。在与配备有两个PL凝胶混合C柱和保护柱(7.8mm I.D.×30cm,5μm)的Wyatt Wyatt NEON折射计偶联的Waters2695e上在以下条件下进行GPC分析:

[0105] -温度:35℃;

[0106] -流速:1.0mL/min;

[0107] -注射体积:100μL。

[0108] 样品以固体形式提供,并在THF中制成1mg/mL(HPLC级)。使用Mp范围为535至2,210,000g/mol的十二种聚(甲基丙烯酸甲酯)标准品进行校准。将校准数据拟合至R^2为至少0.999的三次多项式。

[0109] [表1]

[0110]

实施例	PVDF胶乳[2](g)	MMA(g)	MAA(g)	CTA(%)[1]	Mw*(g/mol)	溶液粘度**
粘合剂 1-IPN	1000	29	3.3	0	1140000	10910 cP
粘合剂 2-IPN	1000	29	3.3	0.3	n.d.	9086 cP
粘合剂 3-IPN	1000	29	3.3	0.6	122000	8894 cP
粘合剂 4-IPN	1000	29	3.3	1.2	63200	9630 cP
粘合剂 5-干混物	1000	29	3.3	0.6	122000	-
粘合剂	1000	0	0	0	n.a.	17500

[0111]

6(对比)						cp

[0112] [1]基于甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸(MAA)的量的%;[2]PVDF均聚物*亲水性聚合物P2(MMA和MAA的共聚物)的Mw;**在25℃下在具有SC4-25转子的Brookfield DVII粘度计上以3.36s-1测量的NMP中9%

[0113] 电极组合物的制备

[0114] NMC作为活性材料

[0115] 通过湿式混合法制备用于阴极的电极组合物。通过将粘合剂组合物溶解在NMP中来制备粘合剂溶液(4.66g在NMP中的9%溶液)。添加活性材料(炭黑-0.42g),混合,然后用NMP稀释。使用Thinky ARE-310混合器制备湿式混合配制物。将炭黑添加Thinky杯中,然后添加在NMP溶液中的粘合剂组合物。将混合物在2000rpm下混合。将活性物质(NMC 811-27.16g)与NMP一起添加。NMP的总量为(3.36mL)。使用刮刀将所得电极组合物浇注到铝箔上。将电极在120℃的烘箱中干燥以蒸发NMP。压延电极,然后测试物理性质。根据ASTM D903

在180°剥离测试中测量粘合性。结果报告于表2中。

[0116] [表2]

[0117]

实施例	CTA%	剥离(N/m)
粘合剂1	0	133
粘合剂2	0.3	142
粘合剂3	0.6	141
粘合剂4	1.2	118
粘合剂5	0.6	125
粘合剂6(对比)	0	58

[0118] 如表2中详述的结果清楚证明的,与仅由PVDF组成的粘合剂组合物(粘合剂6)相比,根据本发明的粘合剂组合物提供了增强的性质。当粘合剂组合物表现出IPN形态时,与干共混物相比,剥离粘合力进一步改善。

[0119] $LiFePO_4$作为活性材料

[0120] 剥离粘合力

[0121] 还评估了包含$LiFePO_4$作为活性材料代替NMC 811的电极组合物的剥离粘合力。对于所有配制物,电极组合物用作为阴极活性材料的Lenergy N2磷酸铁锂($LiFePO_4$或LFP)、作为导电剂的炭黑(Super P C65)制成。活性材料/导电剂/粘合剂的重量比为94/3/3。所有程序均在干燥室环境(温度=20℃,露点=-50至-60℃)中进行。用可调节的150mm宽的膜施加器(刮刀,Elcometer3580/5)将电极组合物浇注在铝箔上以制备电极。将所有电极在120℃的对流烘箱中干燥至少30分钟,并将每个电极切成三个1英寸宽的条带用于剥离粘合力测量。用HSTK-1515H辊压机在0.1MPa下压延每个电极条,以实现10.5至11.5mg/cm^2的质量负载和2~2.1g/cm^3的电极密度。对于每种配制物的剥离评估,将从相同电极片切割的三个电极条在干燥室中调理三天,然后用具有10N测力传感器的Instron 3340负载框架测量180°剥离粘合力(方法基于ASTM D903)。将值平均以确定每个粘合剂样品的剥离粘合力。

[0122] 结果详述于下表3中。

[0123] [表3]

[0124]

实施例	P1/P2质量比	剥离粘合力(N/m)
粘合剂2	90/10	56.7
粘合剂3	90/10	53.9
粘合剂4	90/10	52.2
粘合剂6(对比)	100/0	30.3

[0125] 如表3的结果清楚地证明的,与单独的PVDF相比,用根据本发明的粘合剂制备的电极组合物具有改善的剥离粘合力。

[0126] 浆体稳定性

[0127] 还通过使用Brookfield锥板LVDV-III Ultra粘度计以旋转方法在0.1至20s-1之间变化剪切速率,同时记录粘度来评估浆料稳定性。在配制物的同一天测量初始浆料粘度(0d粘度)。在Thinky中以2000rpm混合浆料30秒后立即进行取样。然后将浆料样品在干燥室中静置在相同的紧密封闭的Thinky罐中,直到进行3天粘度测量的时间。所有粘度测量均在非干燥室实验室通风橱内进行。结果详述于下表4中。

[0128] [表4]

[0129]

粘合剂	P1/P2 质量比	$10s^{-1}$ 下的初始浆料粘度(cPs)	在 $10s^{-1}$ 时 3 天浆料积聚
粘合剂 1	90/10	6667	205.7%
粘合剂 2	90/10	6885	120.2%
粘合剂 6(对比)	100/0	5099	281.80%

[0130] 与单独的PVDF(粘合剂6-对比)相比,根据本发明的粘合剂组合物显示出随时间的更好的稳定性。