



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109851703 B

(45) 授权公告日 2020.10.23

(21) 申请号 201711242240.2

C08F 214/18 (2006.01)

(22) 申请日 2017.11.30

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109851703 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2019.06.07

CN 103874724 A, 2014.06.18

US 2003052310 A1, 2003.03.20

(73) 专利权人 比亚迪股份有限公司

WO 2009152276 A2, 2009.12.17

地址 518118 广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号

CN 107305950 A, 2017.10.31

US 2016190641 A1, 2016.06.30

WO 2017158310 A1, 2017.09.21

(72) 发明人 宋威 郭姿珠

审查员 陈建超

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

代理人 刘淼 严政

(51) Int. Cl.

C08F 214/22 (2006.01)

C08F 214/28 (2006.01)

权利要求书4页 说明书13页

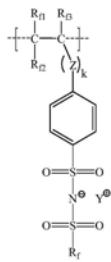
(54) 发明名称

适用于粘结剂的偏二氟乙烯类共聚物及其制备方法和应用

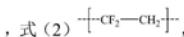
(57) 摘要

本发明涉及锂电池领域,具体涉及适用于粘结剂的偏二氟乙烯类共聚物及其制备方法和应用。该偏二氟乙烯类共聚物含有下式(1)所示的结构单元、式(2)所示的结构单元和式(3)所示的结构单元。本发明提供的新型的偏二氟乙烯类共聚物,其能够在庞大的极性和非极性溶剂中都能很好地溶解;同时对强碱环境具有更好的耐受性;另外可以减小极片中粘结剂对于离子迁移的影响;从而在锂电池中用作粘结剂时,能够使得所得的锂电池具有更高的比容量和循环性能。

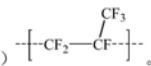
CN 109851703 B



式(1)

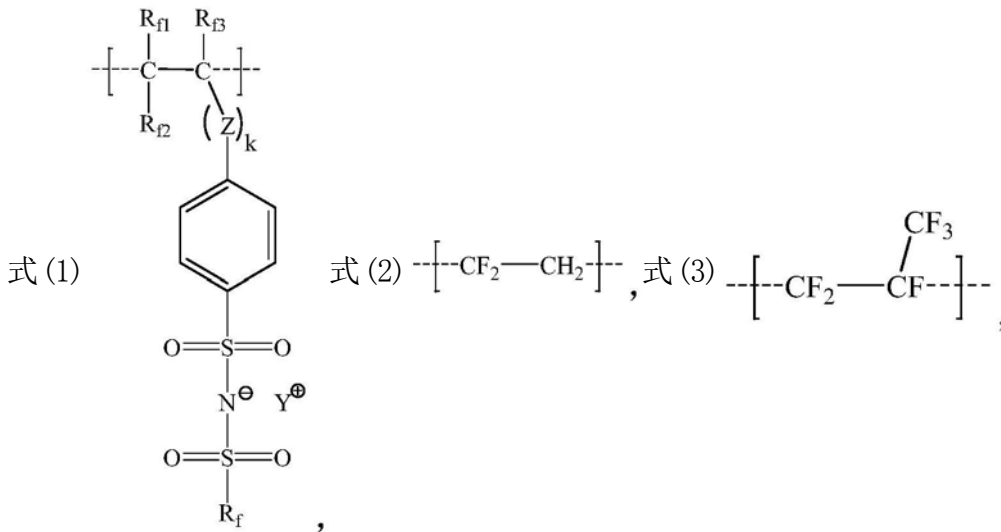


式(2)



式(3)

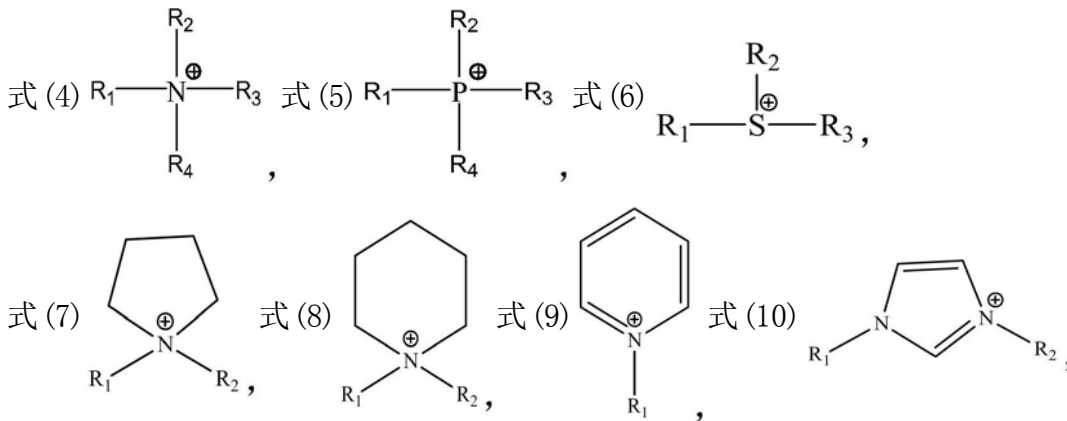
1. 一种适用于粘结剂的偏二氟乙烯类共聚物,其特征在于,该共聚物含有下式(1)所示的结构单元、式(2)所示的结构单元和式(3)所示的结构单元;



其中,Z各自独立地选自单键、 $-(\text{C}_m\text{H}_{2m})-$ 、 $-(\text{C}_m\text{F}_{2m})-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-$ 、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-$ 、 $-(\text{CO})_m-$ 或 $-\text{O}-(\text{CO})_m-$ ,k各自独立地为1-5的整数,m各自独立地为1-20的整数;

R<sub>f</sub>为 $-\text{C}_h\text{F}_{2h+1}$ ,h为0-10的整数;R<sub>f1</sub>、R<sub>f2</sub>和R<sub>f3</sub>各自独立地为 $-\text{C}_i\text{H}_{2i+1}$ 或 $-\text{C}_i\text{F}_{2i+1}$ ,i为0-10的整数;

阳离子Y<sup>+</sup>为H<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、式(4)所示的阳离子、式(5)所示的阳离子、式(6)所示的阳离子、式(7)所示的阳离子、式(8)所示的阳离子、式(9)所示的阳离子和式(10)所示的阳离子中的任意一种:



其中,R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>各自独立地选自C1-C10的烷基或 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_j-\text{CH}_3$ ,j各自独立地为1-10的整数;

所述式(1)所示的结构单元、式(2)所示的结构单元和式(3)所示的结构单元的摩尔比为0.5-5:1:0.01-0.5。

2. 根据权利要求1所述的共聚物,其中,Z各自独立地选自单键、 $-(\text{C}_m\text{H}_{2m})-$ 、 $-(\text{C}_m\text{F}_{2m})-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-$ 、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-$ 、 $-(\text{CO})_m-$ 或 $-\text{O}-(\text{CO})_m-$ ,k各自独立地为1、2或3,m各自独立地为1-10的整数;R<sub>f</sub>为 $-\text{C}_h\text{F}_{2h+1}$ ,h为0-5的整数;R<sub>f1</sub>、R<sub>f2</sub>和R<sub>f3</sub>各自独立地为 $-\text{C}_i\text{H}_{2i+1}$ 或 $-\text{C}_i\text{F}_{2i+1}$ ,i为0-5的整数;R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>各自独立地选自C1-C5的烷基或 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_j-\text{CH}_3$ ,j各自独立地为1-5的整数。

3. 根据权利要求2所述的共聚物,其中,Z各自独立地选自单键、-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-(CO)-O-或-O-(CO)-;R<sub>f</sub>为-F、-CF<sub>3</sub>或-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>,R<sub>f1</sub>、R<sub>f2</sub>和R<sub>f3</sub>各自独立地为-H、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-F、-CF<sub>3</sub>或-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>;R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>各自独立地选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>或-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>。

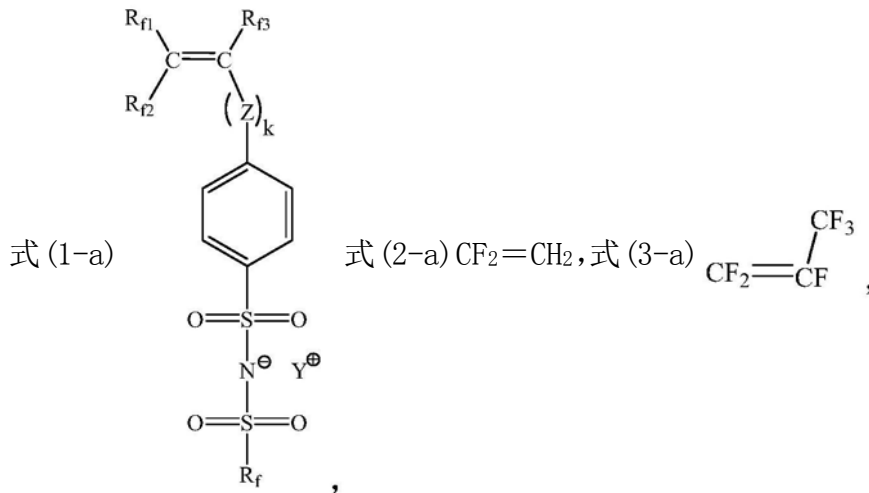
4. 根据权利要求1-3中任意一项所述的共聚物,其中,所述式(1)所示的结构单元、式(2)所示的结构单元和式(3)所示的结构单元的摩尔比为0.5-2:1:0.01-0.1。

5. 根据权利要求1-3中任意一项所述的共聚物,其中,所述共聚物的重均分子量为50,000-2,000,000g/mol。

6. 根据权利要求5所述的共聚物,其中,所述共聚物的重均分子量为100,000-1,000,000g/mol。

7. 根据权利要求6所述的共聚物,其中,所述共聚物的重均分子量为200,000-800,000g/mol。

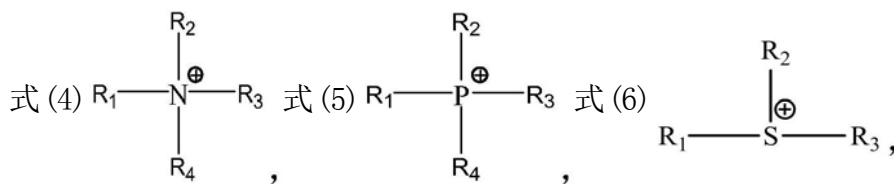
8. 一种偏二氟乙烯类共聚物的制备方法,其特征在于,该方法包括:在自由基引发剂存在下,在有机溶剂中,将式(1-a)所示的单体、式(2-a)所示的单体和式(3-a)所示的单体进行共聚反应,其中,

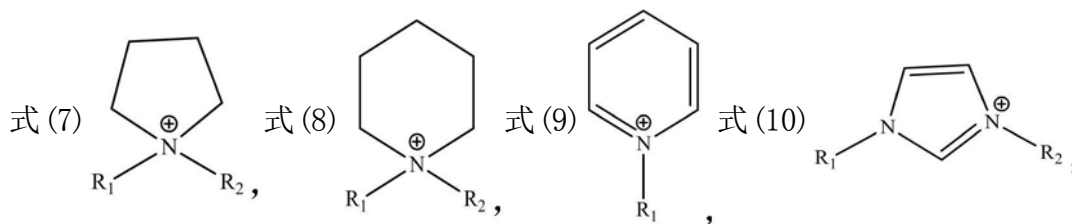


其中,Z各自独立地选自单键、-(C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>)-、-(C<sub>m</sub>F<sub>2m</sub>)-、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>-、-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-、-(CO)-O-或-O-(CO)-,k各自独立地为1-5的整数,m各自独立地为1-20的整数;

R<sub>f</sub>为-C<sub>h</sub>F<sub>2h+1</sub>,h为0-10的整数;R<sub>f1</sub>、R<sub>f2</sub>和R<sub>f3</sub>各自独立地为-C<sub>i</sub>H<sub>2i+1</sub>或-C<sub>i</sub>F<sub>2i+1</sub>,i为0-10的整数;

阳离子Y<sup>+</sup>为H<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、式(4)所示的阳离子、式(5)所示的阳离子、式(6)所示的阳离子、式(7)所示的阳离子、式(8)所示的阳离子、式(9)所示的阳离子和式(10)所示的阳离子中的任意一种:





其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 各自独立地选自C1-C10的烷基或 $-(CH_2CH_2O)_j-CH_3$ ,  $j$ 各自独立地为1-10的整数;

式(1-a)所示的单体、式(2-a)所示的单体和式(3-a)所示的单体的用量的摩尔比为0.5-5:1:0.01-0.5。

9. 根据权利要求8所述的方法, 其中,  $Z$ 各自独立地选自单键、 $-(C_mH_{2m})-$ 、 $-(C_mF_{2m})-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_m-$ 、 $-(OCH_2CH_2)_m-$ 、 $-(CO)-O-$ 或 $O-(CO)-$ ,  $k$ 各自独立地为1、2或3,  $m$ 各自独立地为1-10的整数;  $R_f$ 为 $-C_hF_{2h+1}$ ,  $h$ 为0-5的整数;  $R_{f1}$ 、 $R_{f2}$ 和 $R_{f3}$ 各自独立地为 $-C_iH_{2i+1}$ 或 $-C_iF_{2i+1}$ ,  $i$ 为0-5的整数;  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 各自独立地选自C1-C5的烷基或 $-(CH_2CH_2O)_j-CH_3$ ,  $j$ 各自独立地为1-5的整数。

10. 根据权利要求9所述的方法, 其中,  $Z$ 各自独立地选自单键、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-(CO)-O-$ 或 $O-(CO)-$ ;  $R_f$ 为 $-F$ 、 $-CF_3$ 或 $-CF_2CF_3$ ,  $R_{f1}$ 、 $R_{f2}$ 和 $R_{f3}$ 各自独立地为 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-F$ 、 $-CF_3$ 或 $-CF_2CF_3$ ;  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 各自独立地选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、 $-CH_2CH_2O-CH_3$ 或 $-(CH_2CH_2O)_2-CH_3$ 。

11. 根据权利要求8-10中任意一项所述的方法, 其中, 式(1-a)所示的单体、式(2-a)所示的单体和式(3-a)所示的单体的用量的摩尔比为0.5-2:1:0.01-0.1。

12. 根据权利要求8-10中任意一项所述的方法, 其中, 所述自由基引发剂为二叔丁基过氧化物、过氧化异丙苯、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过氧化二苯甲酰、过氧化甲乙酮、过氧化环己酮、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二环己酯、偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过硫酸钾、过硫酸钠和过硫酸铵中的一种或多种。

13. 根据权利要求12所述的方法, 其中, 相对于式(1-a)所示的单体、式(2-a)所示的单体和式(3-a)所示的单体的总摩尔用量, 所述自由基引发剂的用量为0.001-5mol%。

14. 根据权利要求13所述的方法, 其中, 所述自由基引发剂的用量为0.1-5mol%。

15. 根据权利要求14所述的方法, 其中, 所述自由基引发剂的用量为0.2-2mol%。

16. 根据权利要求8-10中任意一项所述的方法, 其中, 所述有机溶剂为N-甲基吡咯烷酮、乙醇、甲醇、乙腈、硝基甲烷、二甲亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、氯仿、二氯甲烷、乙酸乙酯和四氢呋喃中的一种或多种。

17. 根据权利要求16所述的方法, 其中, 所述有机溶剂为N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜、乙醇、甲醇、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、氯仿和四氢呋喃中的一种或多种。

18. 根据权利要求16所述的方法, 其中, 相对于100mmol的式(1-a)所示的单体、式(2-a)所示的单体和式(3-a)所示的单体的总量, 所述有机溶剂的用量为10-1000mL。

19. 根据权利要求8-10中任意一项所述的方法, 其中, 所述共聚反应的条件包括: 温度为50-90°C, 时间为5-40h。

20. 由权利要求8-19中任意一项所述的方法制得的偏二氟乙烯类共聚物。

21. 权利要求1-7和20中任意一项所述的偏二氟乙烯类共聚物在锂离子电池中作为粘

结剂的应用。

22. 一种电池电极,所述电极包括:电极集流体和其表面附着的电极材料层,所述电极材料层含有电极活性材料和粘结剂,所述粘结剂含有权利要求1-7和20中任意一项所述的偏二氟乙烯类共聚物。

23. 根据权利要求22所述的电池电极,其中,相对于100重量份的电极活性材料,所述粘结剂的含量为1-20重量份。

24. 根据权利要求23所述的电池电极,其中,相对于100重量份的电极活性材料,所述粘结剂的含量为2-15重量份。

25. 根据权利要求22-24中任意一项所述的电池电极,其中,所述电极材料层中还含有导电剂,相对于100重量份的电极活性材料,所述导电剂的含量为1-20重量份。

26. 根据权利要求25所述的电池电极,其中,所述导电剂的含量为5-15重量份。

27. 根据权利要求25所述的电池电极,其中,所述导电剂为乙炔黑、超导碳、导电炭黑、导电石墨、碳纳米管和碳纳米纤维中的一种或多种。

28. 根据权利要求22-24中任意一项所述的电池电极,其中,当所述电极为正极时,所述电极活性材料为正极活性材料,所述正极活性材料为 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 和 $\text{LiMPO}_4$ 中的一种或多种,其中, $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 1$ , 且 $x+y+z=1$ , M为Fe、Co、Ni或Mn;当所述电极为负极时,所述电极活性材料为负极活性材料,所述负极活性材料为石墨、活性炭、石墨烯、硅和硅碳复合材料中的一种或多种。

29. 根据权利要求22-24中任意一项所述的电池电极,其中,所述电极材料层的厚度为10-200 $\mu\text{m}$ 。

30. 权利要求22-29中任意一项所述的电池电极的制备方法,该方法包括:

(1) 提供含有电极活性材料、粘结剂和任选的导电剂的电极浆料;

(2) 将步骤(1)的电极浆料涂覆于电极集流体上,并干燥,以在电极集流体上形成电极材料层。

31. 根据权利要求30所述的制备方法,其中,所述电极浆料所采用的溶剂为N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜、乙醇、甲醇、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、氯仿和四氢呋喃中的一种或多种。

32. 根据权利要求31所述的制备方法,其中,所述电极浆料所采用的溶剂的用量使得电极活性材料、任选的导电剂和粘结剂的总浓度为20-80重量%。

33. 根据权利要求32所述的制备方法,其中,所述电极浆料所采用的溶剂的用量使得电极活性材料、任选的导电剂和粘结剂的总浓度为30-60重量%。

34. 一种锂电池,该电池包括:正极、负极和电解液,其中,所述正极和/或负极为权利要求22-29中任意一项所述的电池电极。

## 适用于粘结剂的偏二氟乙烯类共聚物及其制备方法和应用

## 技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池领域,具体涉及适用于粘结剂的偏二氟乙烯类共聚物及其制备方法和应用。

## 背景技术

[0002] PVDF类粘结剂是锂离子电池制备领域常规的粘结剂,通常其包括纯的聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯的改性聚合物或者由偏二氟乙烯与六氟丙烯共聚形成的聚合物。而这些粘结剂中高分子链的结构中主要单元为偏二氟乙烯单元。然而,现有的PVDF类粘结剂存在以下缺陷:

[0003] (1) PVDF类粘结剂的原料成本高;

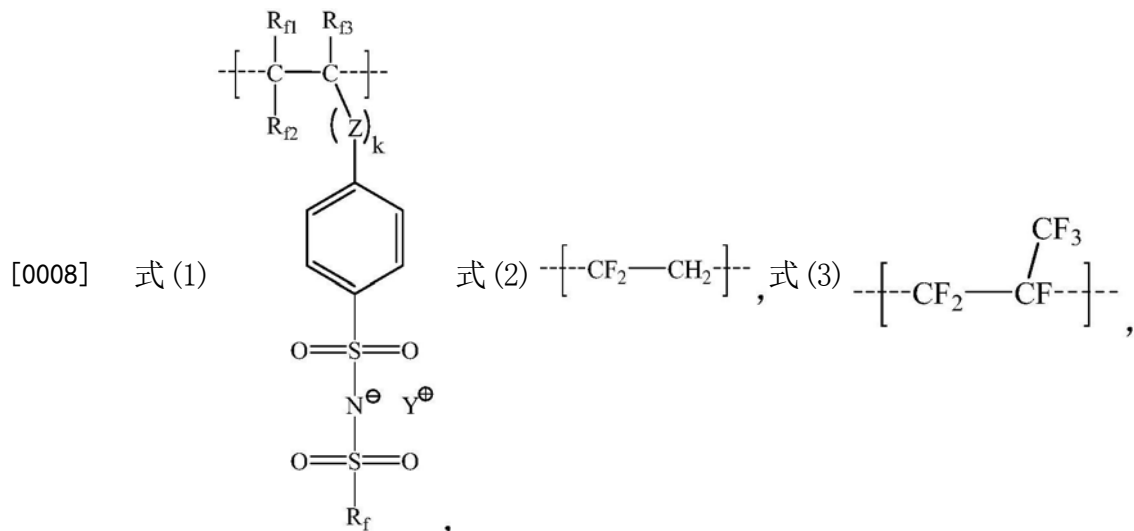
[0004] (2) PVDF类粘结剂不能应用于强碱性环境。在pH>10的溶液中容易脱氟,同时会导致粘结剂失效。这种现象会在三元正极材料浆料的配制中会有体现。

[0005] (3) PVDF类粘结剂只能在NMP、DMF、DMSO等有限种类的有机溶剂中溶解,这限制其在具体实验过程中的应用及相应工艺的改进。

## 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种新型的适用于粘结剂的偏二氟乙烯类共聚物及其制备方法和应用,该偏二氟乙烯类共聚物能够在庞大的极性和非极性溶剂中都能很好地溶解;同时对强碱环境具有更好的耐受性;另外可以减小极片中粘结剂对于离子迁移的影响。

[0007] 为了实现上述目的,本发明一方面提供一种适用于粘结剂的偏二氟乙烯类共聚物,该共聚物含有下式(1)所示的结构单元、式(2)所示的结构单元和式(3)所示的结构单元;

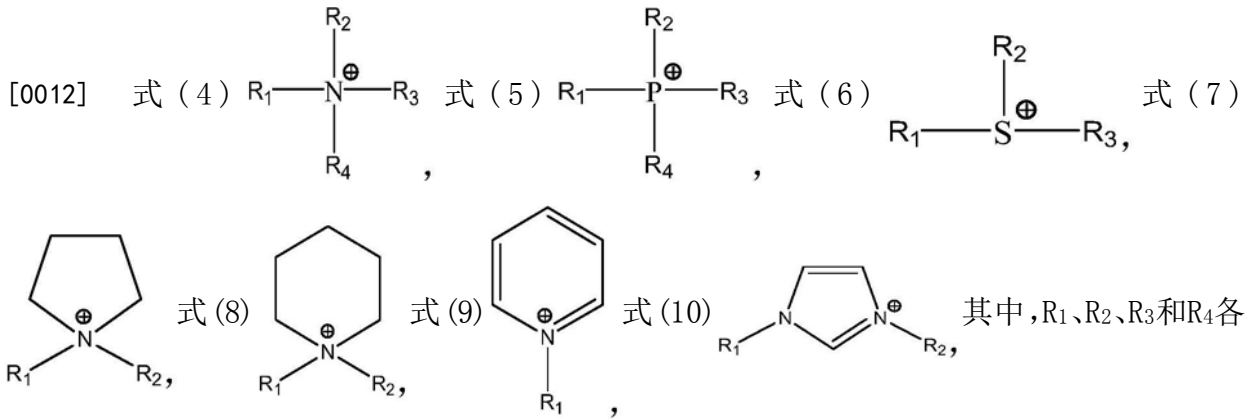


[0009] 其中,Z各自独立地选自单键、 $-(\text{C}_m\text{H}_{2m})-$ 、 $-(\text{C}_m\text{F}_{2m})-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-$ 、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-$ 、 $-(\text{CO})-\text{O}-$ 或 $\text{O}-(\text{CO})-$ ,k各自独立地为1-5的整数,m各自独立地为1-20的整数;

[0010]  $R_f$ 为 $-\text{C}_h\text{F}_{2h+1}$ ,h为0-10的整数; $R_{f1}$ 、 $R_{f2}$ 和 $R_{f3}$ 各自独立地为 $-\text{C}_i\text{H}_{2i+1}$ 或 $-\text{C}_i\text{F}_{2i+1}$ ,i为0-

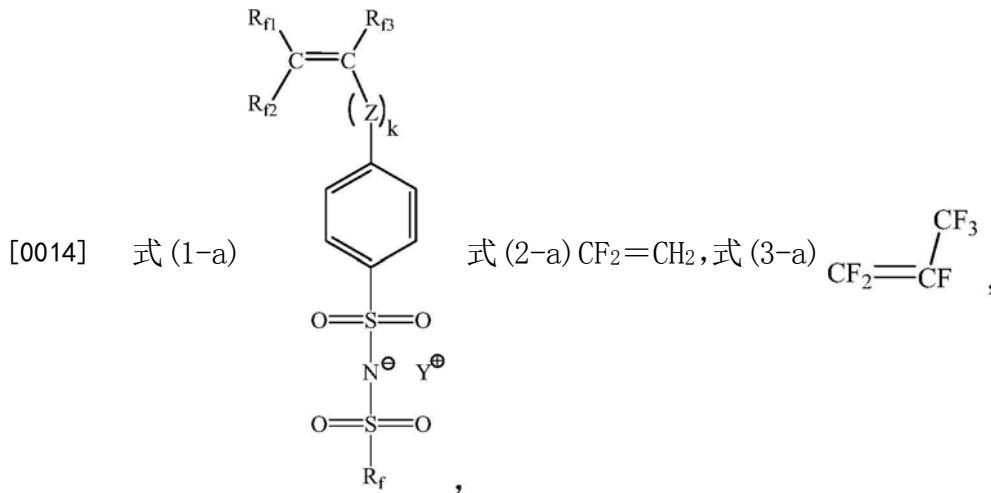
10的整数；

[0011] 阳离子Y<sup>+</sup>为H<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、式(4)所示的阳离子、式(5)所示的阳离子、式(6)所示的阳离子、式(7)所示的阳离子、式(8)所示的阳离子、式(9)所示的阳离子和式(10)所示的阳离子中的任意一种：



独立地选自C1-C10的烷基或-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>j</sub>-CH<sub>3</sub>, j各自独立地为1-10的整数。

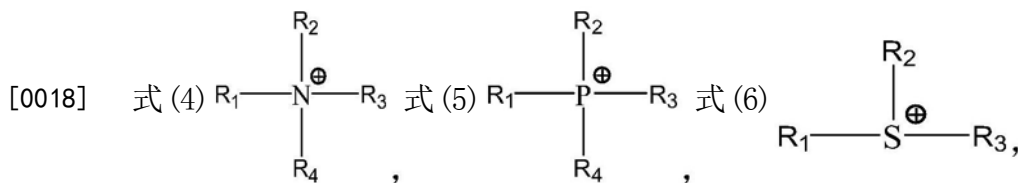
[0013] 本发明第二方面提供一种偏二氟乙烯类共聚物的制备方法,该方法包括:在自由基引发剂存在下,在有机溶剂中,将式(1-a)所示的单体、式(2-a)所示的单体和式(3-a)所示的单体进行共聚反应,其中,

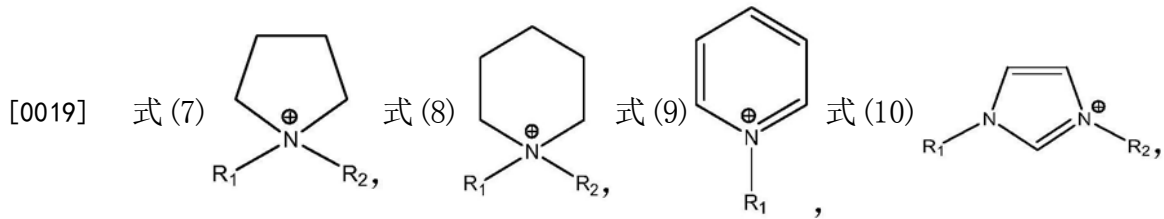


[0015] 其中,Z各自独立地选自单键、-(C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>)-、-(C<sub>m</sub>F<sub>2m</sub>)-、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>-、-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-、-(CO)-O-或-O-(CO)-,k各自独立地为1-5的整数,m各自独立地为1-20的整数；

[0016] R<sub>f</sub>为-C<sub>h</sub>F<sub>2h+1</sub>,h为0-10的整数；R<sub>f1</sub>、R<sub>f2</sub>和R<sub>f3</sub>各自独立地为-C<sub>i</sub>H<sub>2i+1</sub>或-C<sub>i</sub>F<sub>2i+1</sub>,i为0-10的整数；

[0017] 阳离子Y<sup>+</sup>为H<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、式(4)所示的阳离子、式(5)所示的阳离子、式(6)所示的阳离子、式(7)所示的阳离子、式(8)所示的阳离子、式(9)所示的阳离子和式(10)所示的阳离子中的任意一种：





[0020] 其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 各自独立地选自C1-C10的烷基或 $-(CH_2CH_2O)_j-CH_3$ ,  $j$ 各自独立地为1-10的整数。

[0021] 本发明第三方面提供由上述第二方面的方法制得的偏二氟乙烯类共聚物。

[0022] 本发明第四方面提供上述偏二氟乙烯类共聚物在锂离子电池中作为粘结剂的应用。

[0023] 本发明第五方面提供一种电池电极,所述电极包括:电极集流体和其表面附着的电极材料层,所述电极材料层含有电极活性材料和粘结剂,所述粘结剂含有上述偏二氟乙烯类共聚物。

[0024] 本发明第六方面提供第五方面所述的电池电极的制备方法,该方法包括:

[0025] (1) 提供含有电极活性材料、任选的导电剂和粘结剂的电极浆料;

[0026] (2) 将步骤(1)的电极浆料涂覆于电极集流体上,并干燥,以在电极集流体上形成电极材料层。

[0027] 本发明第七方面提供一种锂电池,该电池包括:正极、负极、电池隔膜和电解液,其中,所述正极和/或负极为上述电池电极。

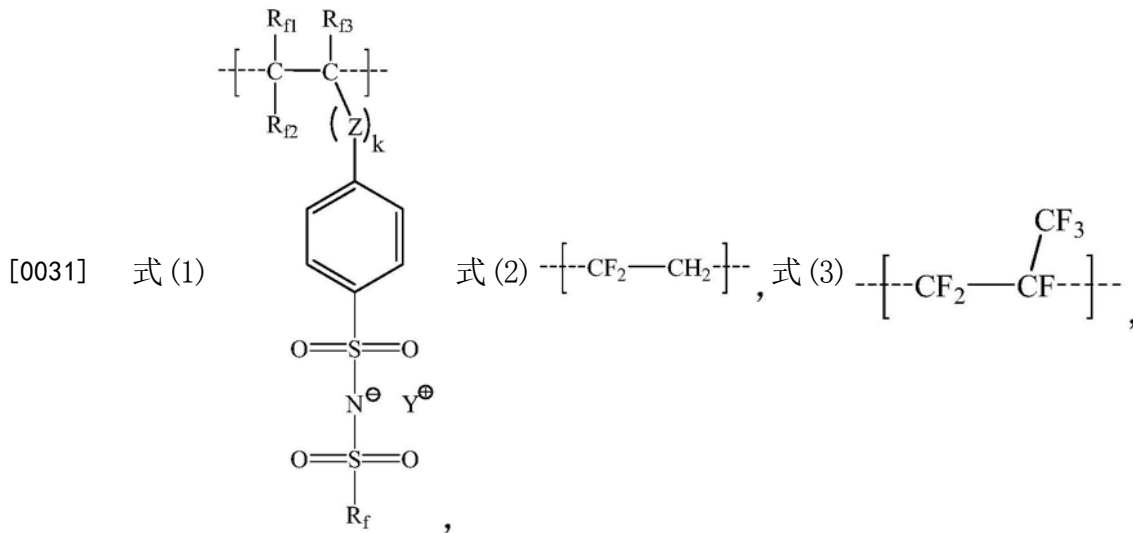
[0028] 本发明提供的新型的偏二氟乙烯类共聚物,其能够在庞大的极性和非极性溶剂中都能很好地溶解;同时对强碱环境具有更好的耐受性;另外可以减小极片中粘结剂对于离子迁移的影响;从而在锂电池中用作粘结剂时,能够使得所得的锂电池具有更高的比容量和循环性能。

### 具体实施方式

[0029] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0030] 本发明一方面提供一种适用于粘结剂的偏二氟乙烯类共聚物,该共聚物含有下式(1)所示的结构单元、式(2)所示的结构单元和式(3)所示的结构单元;

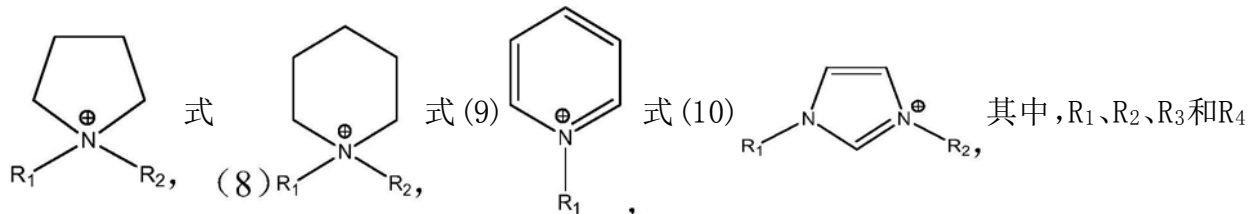
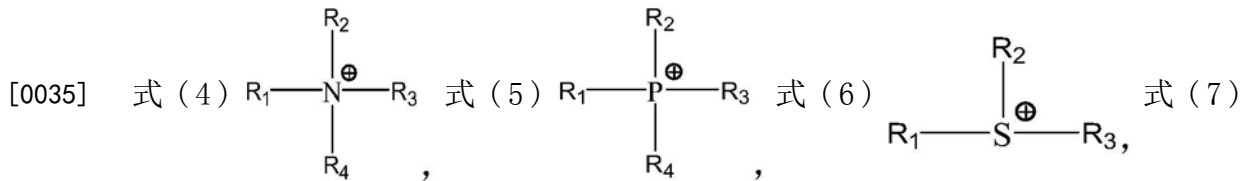




[0032] 其中,Z各自独立地选自单键、 $-(\text{C}_m\text{H}_{2m})-$ 、 $-(\text{C}_m\text{F}_{2m})-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-$ 、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-$ 、 $-(\text{CO})-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-(\text{CO})-$ ,k各自独立地为1-5的整数,m各自独立地为1-20的整数;

[0033]  $R_f$ 为 $-\text{C}_h\text{F}_{2h+1}$ ,h为0-10的整数; $R_{f1}$ 、 $R_{f2}$ 和 $R_{f3}$ 各自独立地为 $-\text{C}_i\text{H}_{2i+1}$ 或 $-\text{C}_i\text{F}_{2i+1}$ ,i为0-10的整数;

[0034] 阳离子 $\text{Y}^+$ 为 $\text{H}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、式(4)所示的阳离子、式(5)所示的阳离子、式(6)所示的阳离子、式(7)所示的阳离子、式(8)所示的阳离子、式(9)所示的阳离子和式(10)所示的阳离子中的任意一种:



各自独立地选自C1-C10的烷基或 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_j-\text{CH}_3$ ,j各自独立地为1-10的整数。

[0036] 根据本发明,优选地,Z各自独立地选自单键、 $-(\text{C}_m\text{H}_{2m})-$ 、 $-(\text{C}_m\text{F}_{2m})-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-$ 、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-$ 、 $-(\text{CO})-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-(\text{CO})-$ ,k各自独立地为1、2或3,m各自独立地为1-10的整数; $R_f$ 为 $-\text{C}_h\text{F}_{2h+1}$ ,h为0-5的整数; $R_{f1}$ 、 $R_{f2}$ 和 $R_{f3}$ 各自独立地为 $-\text{C}_i\text{H}_{2i+1}$ 或 $-\text{C}_i\text{F}_{2i+1}$ ,i为0-5的整数; $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 各自独立地选自C1-C5的烷基或 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_j-\text{CH}_3$ ,j各自独立地为1-5的整数。

[0037] 更优选地,Z各自独立地选自单键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CO})-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-(\text{CO})-$ ; $R_f$ 为 $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_3$ 或 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ , $R_{f1}$ 、 $R_{f2}$ 和 $R_{f3}$ 各自独立地为 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_3$ 或 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ ; $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 各自独立地选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_3$ 或 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CH}_3$ 。

[0038] 其中,Z为单键是指Z仅为连接键,其两端的基团直接连接。

[0039] 根据本发明,式(1)所示的结构单元优选选自以下结构单元中的一种或多种:

[0040] 式(1-1):式(1)中,Z为单键, $R_f$ 为F, $R_{f1}$ 和 $R_{f2}$ 为F, $R_{f3}$ 为H, $Y^+$ 为 $Li^+$ ;

[0041] 式(1-2):式(1)中,Z为单键, $R_f$ 为F, $R_{f1}$ 和 $R_{f2}$ 为F, $R_{f3}$ 为H, $Y^+$ 为式(10)所示的阳离子,且式(10)中, $R_1$ 为乙基, $R_2$ 为甲基。

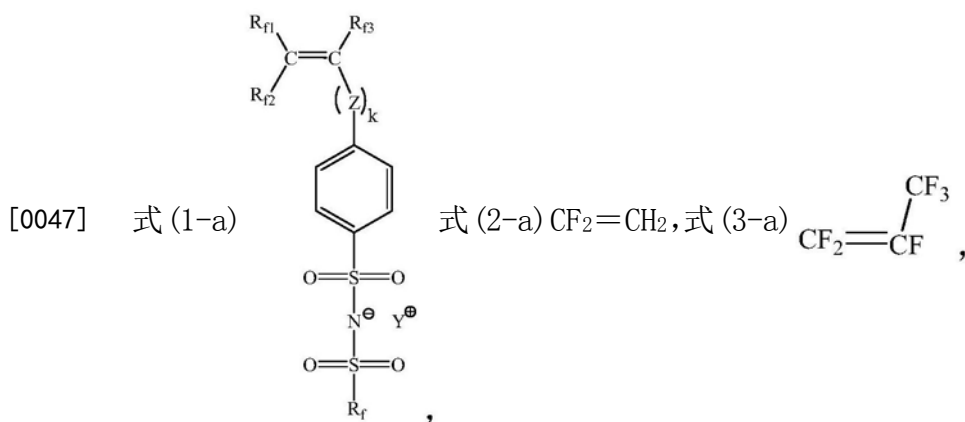
[0042] 应当理解的是,对于阳离子 $Y^+$ 的变换可以将不用的阳离子 $Y^+$ 的盐与已有的提供上述结构单元的单体进行离子交换,即可获得另外的阳离子 $Y^+$ 的式(1)所示的结构单元。

[0043] 根据本发明,所述式(1)所示的结构单元、式(2)所示的结构单元和式(3)所示的结构单元的比例可以在较宽范围内变动,优选地,所述式(1)所示的结构单元、式(2)所示的结构单元和式(3)所示的结构单元的摩尔比为0.001-999:1:0.001-9,优选为0.01-100:1:0.005-5,更优选为0.1-9:1:0.01-1,更进一步优选为0.5-5:1:0.01-0.5,优选为0.5-2:1:0.01-0.1。

[0044] 根据本发明,为了获得性能更为优良的粘结剂,优选地,所述共聚物的重均分子量为50,000-2,000,000g/mol,优选为100,000-1,000,000g/mol,更优选为200,000-800,000g/mol,更进一步优选为250,000-500,000g/mol。其中,所述偏二氟乙烯类共聚物的分子量分布指数优选为1.1-2,优选为1.1-1.6。

[0045] 根据本发明,本发明的该偏二氟乙烯类共聚物可以是无规共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物,优选为无规共聚物,特别是由式(1)所示的结构单元、式(2)所示的结构单元和式(3)所示的结构单元组成的无规共聚物。

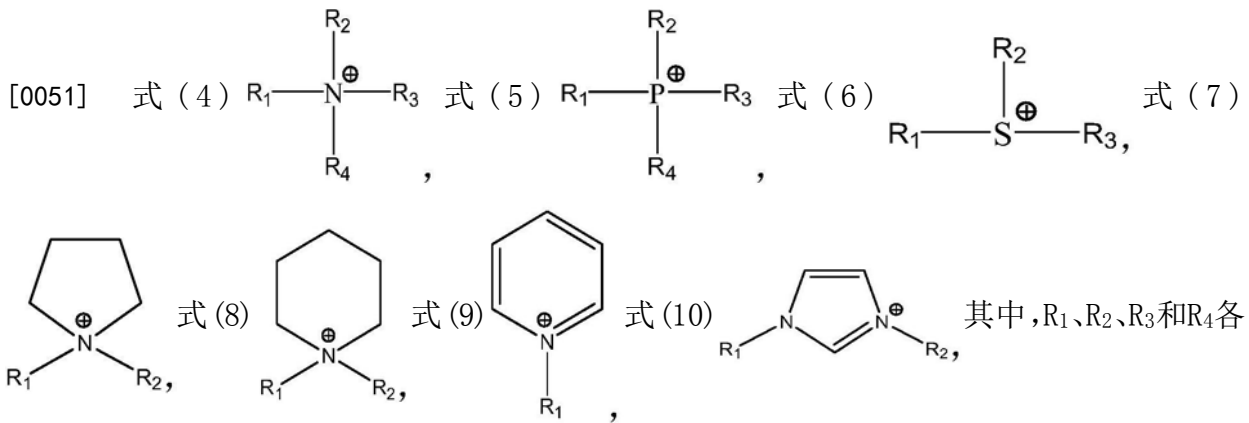
[0046] 本发明第二方面提供一种偏二氟乙烯类共聚物的制备方法,该方法包括:在自由基引发剂存在下,在有机溶剂中,将式(1-a)所示的单体、式(2-a)所示的单体和式(3-a)所示的单体进行共聚反应,其中,



[0048] 其中,Z各自独立地选自单键、 $-(C_mH_{2m})-$ 、 $-(C_mF_{2m})-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_m-$ 、 $-(OCH_2CH_2)_m-$ 、 $-(CO)-O-$ 或 $-O-(CO)-$ ,k各自独立地为1-5的整数,m各自独立地为1-20的整数;

[0049]  $R_f$ 为 $-C_hF_{2h+1}$ ,h为0-10的整数; $R_{f1}$ 、 $R_{f2}$ 和 $R_{f3}$ 各自独立地为 $-C_iH_{2i+1}$ 或 $-C_iF_{2i+1}$ ,i为0-10的整数;

[0050] 阳离子 $Y^+$ 为 $H^+$ 、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Rb^+$ 、 $Cs^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、式(4)所示的阳离子、式(5)所示的阳离子、式(6)所示的阳离子、式(7)所示的阳离子、式(8)所示的阳离子、式(9)所示的阳离子和式(10)所示的阳离子中的任意一种:



自独立地选自C1-C10的烷基或 $-(CH_2CH_2O)_j-CH_3$ , j各自独立地为1-10的整数。

[0052] 根据本发明,上述结构式所涉及的基团如上文中所描述的,本发明在此不再赘述。其中,式(1-a)所示的单体可以根据上文中式(1)所示的结构单元进行适当地选择。

[0053] 优选地,式(1-a)所示的单体选自以下单体中的一种或多种:

[0054] 式(1-a-1):式(1-a)中,Z为单键,R<sub>f</sub>为F,R<sub>f1</sub>和R<sub>f2</sub>为F,R<sub>f3</sub>为H,Y<sup>+</sup>为Li<sup>+</sup>;

[0055] 式(1-a-2):式(1-a)中,Z为单键,R<sub>f</sub>为F,R<sub>f1</sub>和R<sub>f2</sub>为F,R<sub>f3</sub>为H,Y<sup>+</sup>为式(10)所示的阳离子,且式(10)中,R<sub>1</sub>为乙基,R<sub>2</sub>为甲基。

[0056] 根据本发明,式(1-a)所示的单体的制备可以根据其结构进行具体的设计,具体可参考后续的实施方式中的方法,本发明对此并无特别的限定。

[0057] 根据本发明,式(1-a)所示的单体、式(2-a)所示的单体和式(3-a)所示的单体的用量配比可以根据所需的偏二氟乙烯类共聚物的结构单元配比和分子量进行确定,其中,优选地,式(1-a)所示的单体、式(2-a)所示的单体和式(3-a)所示的单体的用量的摩尔比为0.001-999:1:0.001-9,优选为0.01-100:1:0.005-5,更优选为0.1-9:1:0.01-1,更进一步优选为0.5-5:1:0.01-0.5,优选为0.5-2:1:0.01-0.1。

[0058] 根据本发明,所述自由基引发剂可以具有多种选择,优选地,所述自由基引发剂为二叔丁基过氧化物、过氧化异丙苯、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过氧化二苯甲酰、过氧化甲乙酮、过氧化环己酮、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二环己酯、偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过硫酸钾、过硫酸钠和过硫酸铵中的一种或多种。

[0059] 其中,所述自由基引发剂的用量可以根据所需的偏二氟乙烯类共聚物进行适当地选择,例如为了获得重均分子量为50,000-2,000,000g/mol,优选为100,000-1,000,000g/mol,更优选为200,000-800,000g/mol,更进一步优选为250,000-500,000g/mol的偏二氟乙烯类共聚物,优选地,相对于式(1-a)所示的单体、式(2-a)所示的单体和式(3-a)所示的单体的总摩尔用量,所述自由基引发剂的用量为0.001-5mol%,优选为0.1-5mol%,更优选为0.2-2mol%。

[0060] 根据本发明,所述有机溶剂可以具有多种选择,优选地,所述有机溶剂为N-甲基吡咯烷酮、乙醇、甲醇、乙腈、硝基甲烷、二甲亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、氯仿、二氯甲烷、乙酸乙酯和四氢呋喃中的一种或多种,优选为N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜、乙醇、甲醇、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、氯仿和四氢呋喃中的一种或多种。

[0061] 其中,所述有机溶剂的用量可以在较宽范围内变动,优选地,相对于100mmol的式(1-a)所示的单体、式(2-a)所示的单体和式(3-a)所示的单体的总量,所述有机溶剂的用量

为10-1000mL,优选为40-500mL。

[0062] 根据本发明,优选情况下,所述共聚反应的条件包括:温度为50-90℃,时间为5-40h。优选地,所述共聚反应的条件包括:温度为60-85℃,时间为10-30h(例如为20-25h)。

[0063] 根据本发明,可以先将式(1-a)所示的单体、自由基引发剂和有机溶剂进行混合,而后升高温度至共聚反应的温度,再引入式(2-a)所示的单体和式(3-a)所示的单体以进行共聚反应。

[0064] 根据本发明,为了对偏二氟乙烯类共聚物进行提纯,本发明的方法还可以包括:将所述共聚反应后的产物进行固液分离,将所得固相溶解于乙醇中,而后用乙醚重结晶,所得固体即为本发明的偏二氟乙烯类共聚物。

[0065] 本发明第三方面提供由上述第二方面的方法制得的偏二氟乙烯类共聚物。

[0066] 应当理解的是,本发明的该方面提供的偏二氟乙烯类共聚物是由上述方法制得,尽管此处将对该偏二氟乙烯类共聚物不做过多描述,但是其结构特征可参考上文中对偏二氟乙烯类共聚物的描述。

[0067] 本发明第四方面提供上述偏二氟乙烯类共聚物在锂离子电池中作为粘结剂的应用。

[0068] 本发明得到的偏二氟乙烯类共聚物在庞大的极性和非极性溶剂中都能很好地溶解;同时对强碱环境具有更好的耐受性;另外可以减小极片中粘结剂对于离子迁移的影响;因此特别适用于在锂离子电池中作为粘结剂。这样的粘结剂通常可用于制备正极和负极。

[0069] 本发明第五方面提供一种电池电极,所述电极包括:电极集流体和其表面附着的电极材料层,所述电极材料层含有电极活性材料和粘结剂,所述粘结剂含有上述偏二氟乙烯类共聚物。

[0070] 根据本发明,所述电极活性材料和粘结剂的含量可以在较宽范围内变动,优选地,相对于100重量份的电极活性材料,所述粘结剂的含量为1-20重量份,优选为2-15重量份。

[0071] 所述电极材料层中还可以含有导电剂,优选地,相对于100重量份的电极活性材料,所述导电剂的含量为1-20重量份,优选为5-15重量份。

[0072] 根据本发明,优选地,所述导电剂为乙炔黑、超导碳、导电碳黑、导电石墨、碳纳米管和碳纳米纤维中的一种或多种。

[0073] 其中,所述电极可以是正极,也可以是负极,当所述电极为正极时,所述电极活性材料为正极活性材料,形成的电极材料层为正极材料层;当所述电极为负极时,所述电极活性材料为负极活性材料,形成的电极材料层为负极材料层,所述电极活性材料为负极材料层。

[0074] 其中,所述正极活性材料优选为 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (简称NCM,常见的有NCM811、NCM622、NCM523以及NCM333)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (简称NCA,常见的有 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ )和 $\text{LiMPO}_4$ 中的一种或多种,其中, $0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1$ ,且 $x+y+z=1$ ,M为Fe、Co、Ni或Mn。

[0075] 其中,所述负极活性材料优选为石墨、活性炭、石墨烯、硅和硅碳复合材料中的一种或多种。

[0076] 根据本发明,优选地,所述电极材料层的厚度为10-200 $\mu\text{m}$ (单面厚度)。

[0077] 根据本发明,对所述电极集流体没有任何特别的限定,可以采用本领域常规的电

极集流体,例如为铜箔、铝箔等,其厚度例如可以为1-100 $\mu\text{m}$ 。

[0078] 本发明第六方面提供第五方面所述的电池电极的制备方法,该方法包括:

[0079] (1) 提供含有电极活性材料、粘结剂和任选的导电剂的电极浆料;

[0080] (2) 将步骤(1)的电极浆料涂覆于电极集流体上,并干燥,以在电极集流体上形成电极材料层。

[0081] 根据本发明,所述电极活性材料、任选的导电剂和粘结剂的选择和用量如上文中所描述的,本发明在此不再赘述。

[0082] 根据本发明,所述电极浆料采用的溶剂可以具有非常宽的选择,优选地,所述电极浆料所采用的溶剂为N-甲基吡咯烷酮、乙醇、甲醇、乙腈、硝基甲烷、二甲亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、氯仿、二氯甲烷、乙酸乙酯和四氢呋喃中的一种或多种,优选为N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜、乙醇、甲醇、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、氯仿和四氢呋喃中的一种或多种。

[0083] 其中,对于该溶剂的用量并无特别的限定,例如所述电极浆料所采用的溶剂的用量使得电极活性材料、任选的导电剂和粘结剂的总浓度为20-80重量%,优选为30-60重量%。

[0084] 根据本发明,上述电池电极的制备方法中,步骤(2)将电极浆料涂覆于电极集流体上,并干燥即可在集流体上形成电极材料层。其中,所述电极集流体如上文中所描述的,该干燥的温度例如可以为50-70 $^{\circ}\text{C}$ ,以烘干即可。

[0085] 本发明第七方面提供一种锂电池,该电池包括:正极、负极、电池隔膜和电解液,其中,所述正极和/或负极为上述电池电极。

[0086] 根据本发明,优选地,所述正极为上述电池电极为正极的情况,所述负极为上述电池电极为负极的情况。

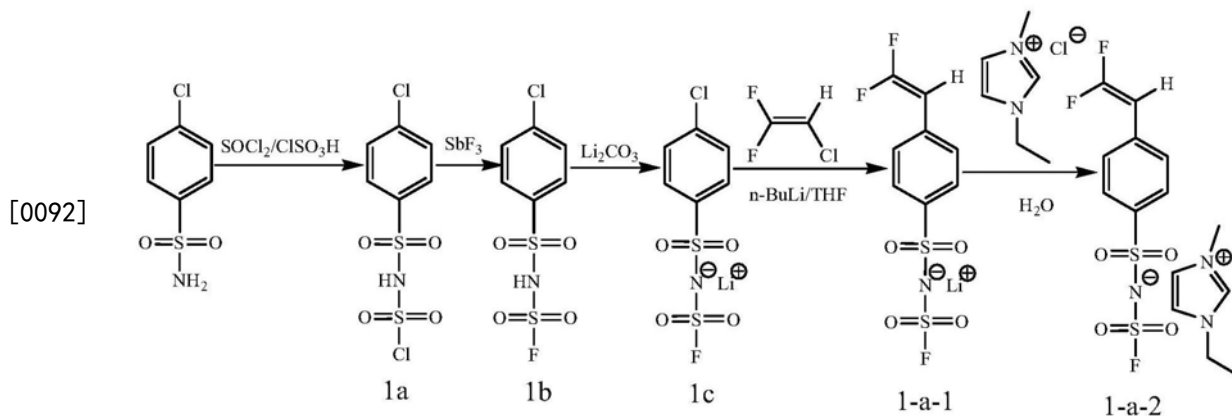
[0087] 其中,所述电池隔膜和电解液均可以为本领域常规采用的隔膜和电解液,本发明对此并无特别的限定。

[0088] 例如,所述电池隔膜可以为两面涂覆有PVDF-HFP的PE或PP隔膜,其可以是市售品。

[0089] 例如,所述电解液可以为锂盐的有机溶液,其浓度例如可以为0.5-2mol/L,优选为1-1.5mol/L。其中,锂盐例如可以为 $\text{LiClO}_4$ (高氯酸锂)、 $\text{LiPF}_6$ (六氟磷酸锂)、 $\text{LiBF}_4$ (四氟硼酸锂)、 $\text{LiBOB}$ (二草酸硼酸锂)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (双三氟(甲基磺酸)亚胺锂)、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ (三氟甲基磺酸锂)和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 中的一种或多种。所采用的溶剂例如可以为碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二乙酯(DEC)中的一种或多种,优选为EC:DMC:VC体积比为1:0.5-2:0.01-0.05的混合溶剂。

[0090] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0091] 制备例1



[0093] 根据上反应式制备单体,具体地:

[0094] (1) 取1.9164g (10mmol) 的对氯苯磺酰胺与2.3794g (20mmol) 二氯亚砷、1.3982g (12mmol) 氯磺酸在100℃下反应12h,得到化合物1a (2.6113g, 收率90%);  $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm),  $\delta=7.87$  (d,  $2\times 1\text{H}$ )、7.55 (d,  $2\times 1\text{H}$ )、2.0 (s, 1H)。

[0095] (2) 取2.9014g (10mmol) 的化合物1a与2.1451g (12mmol)  $\text{SbF}_3$ 在60℃下反应12h,得到化合物1b (2.4632g, 收率90%);  $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm),  $\delta=7.87$  (d,  $2\times 1\text{H}$ )、7.55 (d,  $2\times 1\text{H}$ )、2.0 (s, 1H)。

[0096] (3) 取2.7369g (10mmol) 的化合物1b与0.7389g (10mmol)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 在25℃下反应2h,得到化合物1c (2.7962g, 收率100%);  $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm),  $\delta=7.87$  (d,  $2\times 1\text{H}$ )、7.55 (d,  $2\times 1\text{H}$ )、2.0 (s, 1H)。

[0097] (4) 在用冰盐浴来进行冷却的情况下,取2.7962g (10mmol) 的化合物1c并加入1.6015g (25mmol)  $n\text{-BuLi}$ 的四氢呋喃溶液10mL。待二者搅拌混合2h后,向其中缓慢通入1.4772g (15mmol) 1,1-二氟-2-氯乙烯气体反应12h,得到式(1-a-1)所示的化合物 (2.7648g, 收率90%);  $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm),  $\delta=7.88$  (d,  $2\times 1\text{H}$ )、7.58 (d,  $2\times 1\text{H}$ )、5.21 (m, 1H)。

[0098] (5) 取3.072g (10mmol) 的式(1-a-1)所示的化合物与1.6128g (11mmol) 氯化1-乙基-3-甲基咪唑在25℃下反应12h,得到式(1-a-2)所示的化合物 (3.7028g, 收率90%);  $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm),  $\delta=8.94$  (s, 1H)、7.88 (d,  $2\times 1\text{H}$ )、7.74 (s, 1H)、7.67 (s, 1H)、7.58 (d,  $2\times 1\text{H}$ )、5.21 (m, 1H)、4.38 (q, 2H)、4.03 (s, 3H)、1.56 (t, 3H)。

[0099] 实施例1

[0100] 本实施例用于说明本发明的偏二氟乙烯类共聚物及其制备方法。

[0101] 取6.144g (20mmol) 的式(1-a-1)所示的化合物、0.1mmol的二叔丁基过氧化物和20mL乙腈进行混合均匀。而在70℃下加热搅拌下通入摩尔比为99:1的偏二氟乙烯和六氟丙烯的混合气体(约20mmol)。气体通入过程结束后,再继续反应24h;过滤所得产物,并将固体用10mL乙醇溶解,然后加入50mL乙醚进行重结晶,反复重结晶三次,然后把得到的固体进行真空干燥,得到白色粉末状的偏二氟乙烯类共聚物P1;

[0102] 其中,该偏二氟乙烯类共聚物的重均分子量为300,000g/mol,分子量分布指数为1.3,式(1-1)所示的结构单元、式(2)所示的结构单元和式(3)所示的结构单元的摩尔比为1.01:1:0.01。

[0103] 实施例2

[0104] 本实施例用于说明本发明的偏二氟乙烯类共聚物及其制备方法。

[0105] 取8.228g (20mmol) 的式 (1-a-2) 所示的化合物、0.2mmol 的过氧化苯甲酰和50mL 乙腈进行混合均匀。而在80℃下加热搅拌下通入摩尔比为95:5的偏二氟乙烯和六氟丙烯的混合气体(约30mmol)。气体通入过程结束后,再继续反应20h;过滤所得产物,并将固体用10mL 乙醇溶解,然后加入50mL 乙醚进行重结晶,反复重结晶三次,然后把得到的固体进行真空干燥,得到白色粉末状的偏二氟乙烯类共聚物P2;

[0106] 其中,该偏二氟乙烯类共聚物的重均分子量为200,000g/mol,分子量分布指数为1.2,式 (1-2) 所示的结构单元、式 (2) 所示的结构单元和式 (3) 所示的结构单元的摩尔比为0.7:1:0.05。

[0107] 实施例3

[0108] 本实施例用于说明本发明的偏二氟乙烯类共聚物及其制备方法。

[0109] 根据实施例1所述的方法,不同的是,二叔丁基过氧化物的用量为0.05mmol,偏二氟乙烯和六氟丙烯的混合气体通入结束后继续反应的时间为15h;从而得到偏二氟乙烯类共聚物P3;

[0110] 其中,该偏二氟乙烯类共聚物的重均分子量为100,000g/mol,分子量分布指数为1.4。

[0111] 实施例4

[0112] 本实施例用于说明本发明的偏二氟乙烯类共聚物及其制备方法。

[0113] 根据实施例1所述的方法,不同的是,二叔丁基过氧化物的用量为2mmol,偏二氟乙烯和六氟丙烯的混合气体通入结束后继续反应的时间为35h;从而得到偏二氟乙烯类共聚物P4;

[0114] 其中,该偏二氟乙烯类共聚物的重均分子量为1,000,000g/mol,分子量分布指数为1.5。

[0115] 对比例1

[0116] 根据实施例1所述的方法,不同的是,不采用式 (1-a-1) 所示的化合物,而是将偏二氟乙烯和六氟丙烯的混合气体的摩尔用量调整为40mmol,从而得到偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物DP1。

[0117] 其中,DP1的重均分子量为300,000g/mol,分子量分布指数为1.32。

[0118] 测试例1

[0119] 溶解性测试,分别对上述实施例所得的偏二氟乙烯类共聚物P1-P4以及DP1和阿科玛公司的LBG型PVDF-HFP在溶剂中的溶解性进行测试,具体地将0.5g的聚合物溶于10g的相应溶剂中,观察溶解情况,结果如表1所示。

[0120] 表1

[0121]

溶剂	P1	P2	P3	P4	DP1	LBG
N-甲基吡咯烷酮	能溶	能溶	能溶	能溶	能溶	能溶
二甲亚砜	能溶	能溶	能溶	能溶	能溶	能溶
甲醇	能溶	能溶	能溶	能溶	不能溶	不能溶
乙醇	能溶	能溶	能溶	能溶	不能溶	不能溶
N,N-二甲基甲酰胺	能溶	能溶	能溶	能溶	能溶	能溶

丙酮	能溶	能溶	能溶	能溶	不能溶	不能溶
氯仿	能溶	能溶	能溶	能溶	不能溶	不能溶
四氢呋喃	能溶	能溶	能溶	能溶	不能溶	不能溶

[0122] 通过表1的数据可以看出,本发明所得的偏二氟乙烯类共聚物能够在较多种类的溶剂中具有优良的溶解性。

[0123] 测试例2

[0124] 耐碱性测试:分别取上述实施例所得的偏二氟乙烯类共聚物P1-P4以及DP1和阿科玛公司的LBG型PVDF-HFP各0.5g,然后溶解于含有0.5g LiOH的DMF溶液中,之后观察溶液是否变色;结果见表2所示。

[0125] 表2

[0126]

样品溶液	P1	P2	P3	P4	DP1	LBG
溶液变色与否	否	否	否	否	是	是

[0127] 通过表2的数据可以看出,本发明所得的偏二氟乙烯类共聚物具有优良的耐碱性。

[0128] 正极片制备例1-4

[0129] 本制备例用于说明本发明的电池电极及其制备方法。

[0130] (1) 分别将0.5g上述偏二氟乙烯类共聚物P1-P4与9g的LiCoO<sub>2</sub>、0.5g乙炔黑和10g乙醇用分散机分散均匀,得到正极浆料;

[0131] (2) 将该正极浆料用涂布机均匀地涂在铝箔(厚度为18μm)上,而后于60℃下烘干,从而得到正极片A1-A4,其中,正极材料层的单面厚度约为200μm。

[0132] 正极片对比例1

[0133] 根据正极片制备例1所述的方法,不同的是,采用等重量的对比例1制得的偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物DP1代替偏二氟乙烯类共聚物P1,并且,采用等重量的N-甲基吡咯烷酮代替乙醇,从而得到正极片DA1。

[0134] 正极片对比例2

[0135] 根据正极片制备例1所述的方法,不同的是,采用等重量的购自阿科玛公司的LBG型PVDF-HFP代替偏二氟乙烯类共聚物P1,并且,采用等重量的N-甲基吡咯烷酮代替乙醇,从而得到正极片DA2。

[0136] 负极片制备例1-4

[0137] 本制备例用于说明本发明的电池电极及其制备方法。

[0138] (1) 分别将0.5g上述偏二氟乙烯类共聚物P1-P4与9g的石墨、0.5g碳纳米管(购自青岛昊鑫新能源科技有限公司)和10g乙醇用分散机分散均匀,得到负极浆料;

[0139] (2) 将该负极浆料用涂布机均匀地涂在铝箔(厚度为18μm)上,而后于60℃下烘干,从而得到负极片B1-B4,其中,负极材料层的厚度约为200μm。

[0140] 负极片对比例1

[0141] 根据负极片制备例1所述的方法,不同的是,采用等重量的对比例1制得的偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物DP1代替偏二氟乙烯类共聚物P1,并且,采用等重量的N-甲基吡咯烷酮代替乙醇,从而得到负极片DB1。

[0142] 负极片对比例2



[0143] 根据负极片制备例1所述的方法,不同的是,采用等重量的购自巴斯夫公司的SD332牌号的水系丁苯橡胶代替偏二氟乙烯类共聚物P1,并且,采用等重量的水代替乙醇,从而得到负极片DB2。

[0144] 电池制备例1

[0145] 本制备例用于说明本发明的锂电池。

[0146] 将正极片A1、负极片B1、PVDF-HFP两面涂覆的PP隔膜(购自Celgard公司,PP基膜的厚度为12 $\mu\text{m}$ ,PVDF-HFP涂层的单面厚度为2 $\mu\text{m}$ ,总厚度为16 $\mu\text{m}$ )以及LiPF<sub>6</sub>浓度为1mol/L的液态电解液(LiPF<sub>6</sub>/EC-DMC-VC(体积比为1:1:0.02))制备成软包电池C1。

[0147] 电池制备例2

[0148] 本制备例用于说明本发明的锂电池。

[0149] 根据电池制备例1所述的方法,不同的是,采用正极片A2代替正极片A1,负极片B2代替负极片B1,制得软包电池C2。

[0150] 电池制备例3

[0151] 本制备例用于说明本发明的锂电池。

[0152] 根据电池制备例1所述的方法,不同的是,采用正极片A3代替正极片A1,负极片B3代替负极片B1,制得软包电池C3。

[0153] 电池制备例4

[0154] 本制备例用于说明本发明的锂电池。

[0155] 根据电池制备例1所述的方法,不同的是,采用正极片A4代替正极片A1,负极片B4代替负极片B1,制得软包电池C4。

[0156] 电池对比例1

[0157] 根据电池制备例1所述的方法,不同的是,采用正极片DA1代替正极片A1,负极片DB1代替负极片B1,制得软包电池DC1。

[0158] 电池对比例2

[0159] 根据电池制备例1所述的方法,不同的是,采用正极片DA2代替正极片A1,负极片DB2代替负极片B1,制得软包电池DC2。

[0160] 测试例3

[0161] 分别对上的电池的倍率性能和循环性能进行测试,其结果如表3所示。

[0162] 其中,倍率性能测试过程:将电池先以0.1C的倍率从3.0V恒流充电到4.2V,然后于4.2V恒压充电至0.01C截止,之后静置5分钟,最后分别以0.5C、1C、2C、5C、8C、10C的倍率进行放电到3.0V。

[0163] 循环性能测试过程:将电池先以2C的倍率从3.0V恒流充电到4.2V,之后静置5分钟,然后于4.2V恒压充电至0.02C截止,最后以2C的倍率进行放电到3.0V,最后静置5分钟。如此循环500次。

[0164] 表3

电池	不同倍率下的放电比容量/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$						500 次循环后 剩余比容量 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$
	0.5C	1C	2C	5C	8C	10C	
C1	149	147	145	133	126	105	115
C2	147	146	143	131	125	103	112
C3	149	147	144	131	123	103	106
C4	148	147	142	130	121	101	107
DC1	145	143	139	126	115	95	96
DC2	148	145	142	128	119	100	102

[0165] 通过表3的数据可以看出,采用本发明的偏二氟乙烯类共聚物作为粘结剂下,能够获得更高的比容量和循环性能的锂电池。

[0167] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。