



(10) 申请公布号 CN 119768466 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 04

(21) 申请号 202380062355.0

(22) 申请日 2023.09.28

(30) 优先权数据

2022-171253 2022.10.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/035492 2023.09.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/090132 JA 2024.05.02

(71) 申请人 斯泰拉化工公司

地址 日本国大阪府

(72) 发明人 山本纮也 藤原启伍 富崎惠

西田哲郎 长谷部类 里家正规

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理
有限公司 11444

专利代理师 李宏轩 王刚

(51) Int.Cl.

C08L 27/16 (2006.01)

C08K 3/16 (2006.01)

H01M 4/139 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

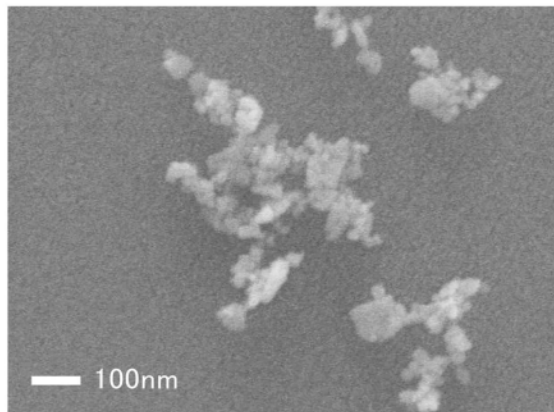
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

氟化物颗粒的分散液

(57) 摘要

本发明提供一种即使不使用以往的包含表面活性剂的分散剂也能够使氟化物颗粒良好地分散,适合于防反射膜等光学膜的光学材料、二次电池的电极材料等的氟化物颗粒的分散液。本发明涉及的氟化物颗粒的分散液的特征在于,包含有机溶剂、分散于上述有机溶剂中的氟化物颗粒、和作为使上述氟化物颗粒分散的分散剂的聚偏氟乙烯。



1. 一种氟化物颗粒的分散液,其特征在于,包含:
有机溶剂、
分散在所述有机溶剂中的氟化物颗粒、以及
作为使所述氟化物颗粒分散的分散剂的聚偏氟乙烯。
2. 根据权利要求1所述的氟化物颗粒的分散液,其中,相对于所述氟化物颗粒的分散液的总质量,所述聚偏氟乙烯的含量在0.01质量%~3质量%的范围内。
3. 根据权利要求1所述的氟化物颗粒的分散液,其中,相对于所述氟化物颗粒的分散液的总质量,所述氟化物颗粒的含量在1质量%~20质量%的范围内。
4. 根据权利要求1所述的氟化物颗粒的分散液,其中,所述氟化物颗粒至少包含一种以下化学式(1)~(3)所示的化合物、氟化钡铈镧和氟化钡铈铈中的任一种氟化物的颗粒,

$$M^1_a M^2_b F_{(a+2b)} \quad (1)$$
 式(1)中, M^1 为碱金属, M^2 为碱土金属, a 和 b 为满足 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 的条件的整数,

$$M^1_c M^3_d F_{(c+3d)} \quad (2)$$
 式(2)中, M^1 为碱金属, M^3 为Al、Y或镧系元素, c 和 d 为满足 $0 \leq c \leq 5$ 、 $0 < d \leq 3$ 的条件的整数,

$$M^2 M^3 F_5 \quad (3)$$
 式(3)中, M^2 为碱土金属, M^3 为Al、Y或镧系元素。
5. 根据权利要求4所述的氟化物颗粒的分散液,其中,所述 $M^1_a M^2_b F_{(a+2b)}$ 为LiF、CaF₂或MgF₂。
6. 根据权利要求4所述的氟化物颗粒的分散液,其中,所述 $M^1_c M^3_d F_{(c+3d)}$ 为AlF₃、Na₃AlF₆、Na₅Al₃F₁₄、LaF₃、CeF₃、YF₃、YbF₃、NaYF₄或NaYbF₄。
7. 根据权利要求4所述的氟化物颗粒的分散液,其中,所述 $M^2 M^3 F_5$ 为BaLaF₅、BaCeF₅、SrLaF₅或SrCeF₅。
8. 根据权利要求1所述的氟化物颗粒的分散液,其中,所述有机溶剂为选自N-甲基-吡咯烷酮、六甲基磷酰胺和二甲基乙酰胺中的至少一种。

氟化物颗粒的分散液

技术领域

[0001] 本发明涉及适合于防反射膜等光学膜中的光学材料、二次电池的电极材料的氟化物颗粒的分散液。

背景技术

[0002] 氟化物(氟化合物)在光学膜、二次电池等领域中被用作光学材料、电极材料。氟化物具有与氧化物等相比折射率低的特性。因此,氟化物的颗粒如专利文献1所公开的那样,用于防反射膜的填充材料(填料)。另外,氟化物的颗粒如专利文献2~4所记载的那样,在以锂离子二次电池为代表的二次电池中,也被用作电极材料。

[0003] 在此,防反射膜的膜厚通常为100nm左右,因此作为填充材料中使用的氟化物的颗粒,要求其粒径小于膜厚。另外,在用于二次电池的电极材料的情况下,通过使用微粒的氟化物,有时也有助于电池性能的提高(专利文献3和4)。

[0004] 但是,不限于氟化物的微粒的粉体,其一次颗粒凝聚而形成二次凝聚体。在以二次凝聚体的状态使用氟化物的情况下,粒径过大,因此有时不适合于上述光学材料、电极材料。因此,通常使氟化物的颗粒分散在有机溶剂等分散介质中使用。

[0005] 在这样的氟化物颗粒的分散液中,为了提高氟化物颗粒的分散性或者维持良好的分散状态而添加分散剂(专利文献5)。另外,作为分散剂,例如可以使用聚氧化烯烷基醚磷酸酯(折射率 $n=1.46$)等表面活性剂。但是,这样的表面活性剂的折射率高,因此即使使用折射率小的氟化物颗粒,也存在使防反射膜自身的折射率变大的问题。另外,在二次电池中,如果电极中残留有表面活性剂,则也存在使电池特性降低的问题。

[0006] 现有技术文献

专利文献

专利文献1:日本特开2011-195693号

专利文献2:日本特开2014-191983号

专利文献3:日本特表2008-536285号

专利文献4:日本特开2019-169438号

专利文献5:日本专利第4655614号

发明内容

发明要解决的技术问题

本发明是鉴于上述问题点而完成的,其目的在于提供一种氟化物颗粒的分散液,所述氟化物颗粒的分散液即使不使用以往的包含表面活性剂的分散剂也能够使氟化物颗粒良好地分散,适合于防反射膜等光学膜的光学材料、二次电池的电极材料等。

[0007] 用于解决技术问题的技术方案

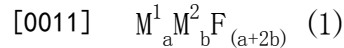
为了解决上述问题,本发明的氟化物颗粒的分散液的特征在于,包含有机溶剂、分散于上述有机溶剂中的氟化物颗粒、和作为使上述氟化物颗粒分散的分散剂的聚偏氟乙

烯。

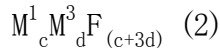
[0008] 在上述的构成中,相对于上述氟化物颗粒的分散液的总质量,上述聚偏氟乙烯的含量优选在0.01质量%~3质量%的范围内。

[0009] 在上述的构成中,相对于上述氟化物颗粒的分散液的总质量,上述氟化物颗粒的含量优选在1质量%~20质量%的范围内。

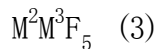
[0010] 在上述构成中,优选上述氟化物颗粒至少包含一种以下化学式(1)~(3)所示的化合物、氟化钡锶镧和氟化钡锶铈中的任一种氟化物的颗粒。



(式中, M^1 为碱金属, M^2 为碱土金属,a和b为满足 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 的条件的整数。)



(式中, M^1 为碱金属, M^3 为Al、Y或镧系元素,c和d为满足 $0 \leq c \leq 5$ 、 $0 < d \leq 3$ 的条件的整数。)



(式中, M^2 为碱土金属, M^3 为Al、Y或镧系元素。)

在上述构成中,上述 $M^1_a M^2_b F_{(a+2b)}$ 优选为LiF、CaF₂或MgF₂。

[0012] 在上述构成中,上述 $M^1_c M^3_d F_{(c+3d)}$ 优选为AlF₃、Na₃AlF₆、Na₅Al₃F₁₄、LaF₃、CeF₃、YF₃、YbF₃、NaYF₄或NaYbF₄。

[0013] 在上述构成中,上述 $M^2 M^3 F_5$ 优选为BaLaF₅、BaCeF₅、SrLaF₅或SrCeF₅。

[0014] 在上述构成中,上述有机溶剂优选为选自N-甲基-吡咯烷酮、六甲基磷酰胺和二甲基乙酰胺中的至少一种。

[0015] 发明效果

根据本发明的氟化物颗粒的分散液,通过含有聚偏氟乙烯,能够使氟化物颗粒良好地分散在有机溶剂中。由此,在本发明中,例如可以省略包含聚氧化烯烷基醚磷酸酯(折射率 $n=1.46$)这样的以往的表面活性剂的分散剂的使用。聚偏氟乙烯的折射率为1.42,与聚氧化烯烷基醚磷酸酯相比折射率的值小,因此例如在使用本发明的氟化物颗粒的分散液而形成防反射膜等光学膜的情况下,与使用聚氧化烯烷基醚磷酸酯的以往的光学膜相比,能够抑制或降低光学膜自身的折射率的增大。另外,聚偏氟乙烯是也可用于二次电池的电极活性物质的导电助剂的化合物,不会像以往的包含表面活性剂的分散剂那样使电池特性降低。因此,本发明的氟化物颗粒的分散液也可以适合用于例如二次电池的电极材料。

附图说明

[0016] 图1是表示本发明的实施例1的氟化锂颗粒的电子显微镜图像。

具体实施方式

[0017] (氟化物颗粒的分散液)

以下,对本实施方式涉及的氟化物颗粒的分散液(以下,有时称为“分散液”)进行说明。

[0018] 本实施方式的分散液至少包含氟化物颗粒、聚偏氟乙烯和有机溶剂。氟化物颗粒以分散于有机溶剂中的状态存在。另外,本实施方式的分散液也可以是仅包含氟化物颗粒、

[0027] 上述氟化物颗粒的平均分散粒径(d50)优选为1nm~500nm的范围,更优选为1nm~100nm的范围,进一步优选为1nm~50nm。通过使平均分散粒径为1nm以上,能够抑制由分子间力导致的氟化物颗粒彼此的凝聚变得显著的情况。另一方面,通过使平均分散粒径为500nm以下,例如在使用氟化物颗粒作为防反射膜等光学膜的填料时,能够减少氟化物颗粒从光学膜脱离、或透光性受损的情况。需要说明的是,氟化物颗粒的平均分散粒径的测定方法和测定装置没有特别限定,例如,如后述的实施例中记载的那样。

[0028] 氟化物颗粒的形状没有特别限定,例如可以为大致球状、立方体状、链状、针状、板状、鳞片状、棒状、纤维状或不定形状中的任一种。

[0029] 聚偏氟乙烯作为氟化物颗粒的分散剂发挥功能。由此,能够提高氟化物颗粒在有机溶剂中的分散性。另外,聚偏氟乙烯的折射率为1.42,与作为分散剂使用的以往的表面活性剂相比,折射率的值小。

[0030] 例如,在使用折射率为1.46的聚氧化烯烷基醚磷酸酯作为表面活性剂、使用折射率为1.38的氟化镁作为氟化物颗粒而形成光学膜的情况下,如果在光学膜中残留有聚氧化烯烷基醚磷酸酯,则由于聚氧化烯烷基醚磷酸酯的折射率大于氟化镁的折射率,因此产生光学膜自身的折射率也变大的问题。但是,在使用聚偏氟乙烯的情况下,如上所述,折射率的值小于聚氧化烯烷基醚磷酸酯,因此能够抑制光学膜自身的折射率变大。其结果,与使用表面活性剂作为分散剂而形成的以往的光学膜相比,能够形成低折射率性优异的光学膜。

[0031] 在本实施方式中,聚偏氟乙烯可以没有限制地使用I型、II型和III型中的任一种晶体结构的聚偏氟乙烯。I型是指晶体结构为平面锯齿结构的情况,II型是指晶体结构为扭曲结构的情况,III型是指晶体结构处于I型与II型的中间状态的情况。本发明中,可以单独使用具有I型~III型中的任一种晶体结构的聚偏氟乙烯,也可以组合使用它们中的任意2种以上。另外,具有I型~III型的晶体结构的聚偏氟乙烯均可以与上述例示的氟化物颗粒任意组合使用。

[0032] 相对于氟化物颗粒的分散液的总质量,聚偏氟乙烯的含量优选在0.01质量%~3质量%的范围内,更优选在0.05质量%~2质量%的范围内,进一步优选在0.1质量%~1质量%的范围内。通过使聚偏氟乙烯的含量为0.01质量%以上,可实现氟化物颗粒的分散性的提高。另外,通过使聚偏氟乙烯的含量为3质量%以下,能够减少光学膜的透光性过度受损。

[0033] 聚偏氟乙烯的质均分子量没有特别限定,通常为 $1.0 \times 10^5 \sim 1.7 \times 10^6$,优选为 $1.5 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$,更优选为 $2.5 \times 10^5 \sim 1.2 \times 10^6$ 。通过使聚偏氟乙烯的质均分子量为 1.0×10^5 以上,能够抑制氟化物颗粒的凝聚,提高分散性。另一方面,通过使聚偏氟乙烯的质均分子量为 1.7×10^6 以下,能够使在有机溶剂中的溶解变得良好。

[0034] 作为有机溶剂,没有特别限定,优选溶解聚偏氟乙烯的有机溶剂。作为这样的有机溶剂,例如可举出N-甲基-吡咯烷酮、六甲基磷酰胺和二甲基乙酰胺等。这些有机溶剂可以单独使用1种或混合使用2种以上。另外,例示的有机溶剂可以与上述例示的氟化物颗粒、具有I型~III型的晶体结构的聚偏氟乙烯中的任一种任意组合使用。

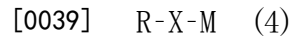
[0035] 相对于氟化物颗粒的分散液的总质量,有机溶剂的含量优选在80质量%~99质量%的范围内,更优选在85质量%~97质量%的范围内,进一步优选在90质量%~95质量%的范围内。

[0036] 为了进一步提高氟化物颗粒的分散性,本实施方式的氟化物颗粒的分散液可以含

有含氟的表面活性剂。该情况下,本实施方式分散液可以为仅包含氟化物颗粒、聚偏氟乙烯、有机溶剂和含氟的表面活性剂的方式。含氟的表面活性剂的折射率例如比烃系的表面活性剂小。因此,即使在氟化物颗粒的分散液中添加含氟的表面活性剂,与使用烃系的表面活性剂的情况相比,折射率变大,能够抑制防反射膜的反光率过度降低。

[0037] 作为含氟的表面活性剂,没有特别限定,例如可举出阴离子型氟碳表面活性剂等。在此,在本说明书中,“阴离子型氟碳表面活性剂”是指包括在分子中包含一个或两个以上的烃部分和一个或两个以上的阴离子性基团的表面活性剂,所述烃部分为至少一个氢原子被氟原子取代的烃部分。

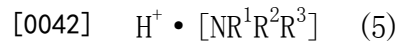
[0038] 阴离子型氟碳表面活性剂可以由以下的化学式(4)表示。



上述化学式(4)中的R为烃部分,表示碳原子数为2~18、优选碳原子数为2~10、更优选碳原子数为4~6的范围且至少1个氢原子被氟原子取代的烷基;碳原子数为2~18、优选碳原子数为5~15、更优选碳原子数为8~12的范围且至少1个氢原子被氟原子取代的芳基;碳原子数为2~18、优选碳原子数为5~15、更优选碳原子数为8~12的范围且至少1个氢原子被氟原子取代的聚氧化烯烷基醚基。另外,R可以为直链或支链中的任一种。需要说明的是,本说明书中,在表示碳原子数的范围的情况下,其范围是指包含在该范围中含有的全部整数的碳原子数。因此,例如“碳原子数为1~3”的烷基是指碳原子数为1、2和3的全部烷基。

[0040] 上述化学式(4)中的X和M表示阴离子性基团(亲水基)。其中,X表示 $-COO^-$ 、 $-PO_4^-$ 、 $-SO_3^-$ 或 $-SO_4^-$ 。另外,上述M表示亲水基的抗衡离子,在本实施方式中,优选质子(H^+)或镧离子。如果是上述抗衡离子,则能够提高氟化物颗粒在有机溶剂中的溶解性和分散性。

[0041] 进而,上述镧离子优选为以下的化学式(5)所示的镧离子。



此处,化学式(5)中的 R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地表示氢;碳原子数为1~8、优选碳原子数为1~5、更优选碳原子数为1~3的烷基;碳原子数为1~8、优选碳原子数为1~5、更优选碳原子数为1~3的芳基;以及碳原子数为1~8、优选碳原子数为1~5、更优选碳原子数为1~3的羟基烷基中的任一种。另外, R^1 、 R^2 和 R^3 中的烷基、芳基和羟基烷基可以为直链或支链中的任一种。

[0043] 作为上述镧离子,更具体而言,例如可举出:铵离子、甲基铵离子、三甲基铵离子、乙基铵离子、二甲基铵离子、三乙醇铵离子等。这些镧离子中,从氟化物颗粒在有机溶剂中的溶解性的观点出发,特别优选铵离子。

[0044] 另外,作为阴离子型碳氟表面活性剂的具体例,例如可举出:3H-四氟丙酸、5H-八氟戊酸、7H-十二氟庚酸、9H-十六氟壬酸等。例示的阴离子型碳氟表面活性剂可以单独使用一种或混合使用两种以上。另外,这些阴离子型氟碳表面活性剂中,从氟化物颗粒在有机溶剂中的分散性的观点出发,优选为7H-十二氟庚酸。进而,例示的阴离子型氟碳表面活性剂可以与上述例示的氟化物颗粒、聚偏氟乙烯和有机溶剂中的任一种任意组合使用。

[0045] 关于含氟的表面活性剂的含量,例如在将本实施方式的分散液用于光学膜的材料的情况下,优选在光学膜自身的折射率不会过度增大的范围内含有。另外,在用于二次电池的电极材料的情况下,优选在电池特性不会过度降低的范围内含有。具体而言,相对于氟化

物颗粒100质量%,含氟的表面活性剂的含量优选为1质量%~10质量%的范围,更优选为2质量%~5质量%的范围。通过使含氟的表面活性剂的含量为1质量%以上,可实现氟化物颗粒的分散性的提高。另外,通过使含氟的表面活性剂的含量为10质量%以下,例如在用于光学膜的形成的情况下,能够减少该光学膜的折射率被过度抑制、透光性受损的情况。

[0046] 另外,本实施方式的氟化物颗粒的分散液可以在不阻碍氟化物颗粒的分散性的范围内含有含氟锂盐、FSI盐、含氟钠盐、含氟钾盐、含氟铷盐和含氟铯盐中的至少任一种。

[0047] 作为含氟锂盐,没有特别限定,例如可举出: LiPF_6 、 LiBF_4 、 Li_2SiF_6 、 LiPO_2F_2 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2]$ 等。

[0048] 相对于氟化物颗粒100质量%,含氟锂盐的含量优选为100质量%~250质量%的范围,更优选为100质量%~200质量%的范围。

[0049] 作为FSI盐,没有特别限定,具体而言,例如可举出:三甲基己基铵双(三氟甲磺酰)亚胺(TMHA-TFSI)、三甲基己基铵双(氟磺酰)亚胺(TMHA-FSI)、三正丁基甲基铵双(三氟甲磺酰)亚胺(TBMA-TFSI)、三乙基甲基磷双(三氟甲磺酰)亚胺(TEMP-TFSI)、三正丁基甲基磷双(三氟甲磺酰)亚胺(TBMP-TFSI)等。

[0050] 相对于氟化物颗粒100质量%,FSI盐的含量优选为100质量%~250质量%的范围,更优选为100质量%~200质量%的范围。

[0051] 作为含氟钠盐,没有特别限定,具体而言,例如可举出: $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2\text{VPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 、 NaFeSO_4F 、 NaMnSO_4F 、 NaCoSO_4F 、 Na_3FeF_6 、 Na_2MnF_6 、 NaPF_6 、 NaAsF_6 、 NaSbF_6 、 NaBF_4 、 NaCF_3SO_3 、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等。

[0052] 相对于氟化物颗粒100质量%,含氟钠盐的含量优选为100质量%~250质量%的范围,更优选为100质量%~200质量%的范围。

[0053] 作为含氟钾盐,没有特别限定,具体而言,例如可举出: $\text{K}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{K}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 、 $\text{K}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、 KFeSO_4F 、 KCoSO_4F 、 KMnSO_4F 、 KNiSO_4F 、 K_3FeF_6 、 K_2MnF_6 、 KPF_6 、 KAsF_6 、 KSbF_6 、 KBF_4 、 KCF_3SO_3 、 $\text{KN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等。

[0054] 相对于氟化物颗粒100质量%,含氟钾盐的含量优选为100质量%~250质量%的范围,更优选为100质量%~200质量%的范围。

[0055] 作为含氟铷盐,没有特别限定,具体而言,例如可举出: Rb_3FeF_6 、 Rb_2MnF_6 、 RbPF_6 、 RbAsF_6 、 RbSbF_6 、 RbBF_4 、 RbCF_3SO_3 、 $\text{RbN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等。

[0056] 相对于氟化物颗粒100质量%,含氟铷盐的含量优选为100质量%~250质量%的范围,更优选为100质量%~200质量%的范围。

[0057] 作为含氟铯盐,没有特别限定,具体而言,例如可举出: Cs_3FeF_6 、 Cs_2MnF_6 、 CsPF_6 、 CsAsF_6 、 CsSbF_6 、 CsBF_4 、 CsCF_3SO_3 、 $\text{CsN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等。

[0058] 相对于氟化物颗粒100质量%,含氟铯盐的含量优选为100质量%~250质量%的范围,更优选为100质量%~200质量%的范围。

[0059] 在本实施方式中,相对于氟化物颗粒的分散液100质量%,氟化物颗粒的分散液中的水分浓度优选为1.5质量%以下,更优选为1.0质量%以下,进一步优选为0.8质量%以下。如果氟化物颗粒的分散液中的水分浓度为1.5质量%以下,则抑制氟化物颗粒在分散液中凝聚,进一步实现分散液的稳定性。

[0060] 本实施方式的氟化物颗粒的分散液可以在不妨碍氟化物颗粒的分散性等本发明的效果的范围内进一步含有其他成分。作为这样的其他成分,例如可举出:丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚酰胺树脂、聚氨酯树脂、氯乙烯树脂、氟树脂、硅树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂、酚醛树脂、缩丁醛树脂、乙酸乙烯酯树脂等。

[0061] (氟化物颗粒的分散液的制造方法)

接着,以下对本实施方式涉及的氟化物颗粒的分散液的制造方法进行说明。

[0062] 本实施方式的氟化物颗粒的分散液可以通过将氟化物颗粒、聚偏氟乙烯和有机溶剂混合,使氟化物颗粒分散在有机溶剂中而得到。

[0063] 在本实施方式的分散液的制造方法中,氟化物颗粒、聚偏氟乙烯和有机溶剂的混合方法、添加顺序没有特别限定。例如,可以在有机溶剂中添加氟化物颗粒,使用分散机对该混合液实施分散处理后,添加聚偏氟乙烯,制造本实施方式的分散液。另外,也可以将氟化物颗粒、聚偏氟乙烯和有机溶剂一次性混合后,使用分散机实施分散处理,制造本实施方式的分散液。

[0064] 作为氟化物颗粒向有机溶剂中的分散方法,没有特别限定,例如可举出湿式珠磨机、湿式喷磨机、使用超声波的方法等。分散方法的选择只要考虑设作目标的氟化物颗粒的平均分散粒径、纯度等品质,以及用于粉碎的装置来进行即可。

[0065] 例如,在要使氟化物颗粒的分散性良好的情况下,优选为使用湿式珠磨机的方法。在湿式珠磨机中,利用氧化锆珠等介质将颗粒微细化,因此,能够使氟化物颗粒的分散力良好。但是,对于得到的分散液,可能存在由介质引起的污染。另外,在要使分散液的纯度良好的情况下,优选为使用湿式喷磨机的方法。湿式喷磨机是不使用介质的湿式粉碎方法,可实现防止由湿式珠磨机中那样的介质引起的污染。但是,由于不使用介质,所以有时氟化物颗粒的分散力降低。需要说明的是,分散时间没有特别限定,可以根据氟化物颗粒、有机溶剂的种类等适当设定。

[0066] 在分散液的制造过程中,优选控制分散液中的水分浓度。作为控制水分浓度的方法,例如可举出:在干燥室等进行露点管理的场所进行湿式粉碎的方法,以不使氟化物颗粒、聚偏氟乙烯、有机溶剂及包含它们的分散液暴露于外部气体的方式,在密闭的空间内且在不活泼气体或干燥空气的环境下进行的方法。作为不活泼气体,没有特别限定,例如可举出氮气、氩气等。

[0067] 另外,也可以在将氟化物颗粒加入到有机溶剂中使其分散之前,预先去除氟化物颗粒的表面吸附水。进而,也可以从有机溶剂中去除水分。作为去除表面吸附水的方法,例如能够通过加热处理来进行。作为加热处理中的干燥温度,优选为100°C~200°C的范围,更优选为110°C~150°C的范围。另外,作为干燥时间,优选为2小时~34小时的范围,更优选为5小时~20小时的范围。另外,作为从有机溶剂中去除水分的方法,例如可举出:蒸馏、离心分离、使用脱水材料(分子筛、沸石、离子交换树脂、活性氧化铝等)等。另外,也可以是使氮气等不活泼气体在非质子性有机溶剂中鼓泡的方法等。

[0068] 在氟化物颗粒的分散液中添加任意成分(即,上述含氟的表面活性剂、含氟锂盐、FSI盐、含氟钠盐、含氟钾盐、含氟铷盐和含氟铯盐)、上述其他成分的情况下,这些成分的混合方法、添加顺序没有特别限定。例如,可以在包含氟化物颗粒、聚偏氟乙烯和有机溶剂的混合液的分散处理中添加任意成分,制作氟化物颗粒的分散液。另外,也可以在包含氟化物

颗粒、聚偏氟乙烯和有机溶剂的混合液的分散处理结束后添加任意成分,进一步实施超声波处理来制作氟化物颗粒的分散液。

[0069] (其他事项)

本实施方式的氟化物颗粒的分散液例如可以通过与公知的粘合剂成分混合而用作防反射膜等光学膜的光学材料。另外,本实施方式的氟化物颗粒的分散液也可以适合用于二次电池的电极材料。

[0070] 在使用本实施方式的氟化物颗粒的分散液制作的光学膜中,能够在该膜中均匀地含有作为填料的氟化物颗粒。在此,聚偏氟乙烯例如是与包含聚氧化烯烷基醚磷酸酯等表面活性剂的以往的分散剂相比折射率小的分散剂。因此,即使聚偏氟乙烯残留在光学膜的膜中,也能够抑制光学膜自身的折射率增大。其结果,使用本实施方式的氟化物颗粒的分散剂制作的光学膜与使用以往的分散剂形成的光学膜相比为低折射率,在面内具有均匀且良好的光学特性。需要说明的是,作为光学膜,没有特别限定,例如可举出防反射膜等。

[0071] 另外,聚偏氟乙烯是也可用于二次电池的电极活性物质的导电助剂的化合物,不会像以往的包含表面活性剂的分散剂那样使电池特性降低。因此,在使用本实施方式的氟化物颗粒的分散液制作的二次电池的电极中,与使用以往的分散剂形成的电极相比,能够减少或抑制电池特性降低的情况。

[0072] 实施例

以下,对本发明的优选的实施例例示性地进行详细说明。但是,该实施例中记载的材料、配合量等只要没有特别限定的记载,则并非将该发明的范围仅限于此。

[0073] (实施例1)

将N-甲基吡咯烷酮(NMP、林纯药工业株式会社制造、化学用CP(Chemical Pure)) 190g和聚偏氟乙烯(PVDF、株式会社Kureha制造、商品编号:#1100) 0.2g混合,进行搅拌直至PVDF溶解。需要说明的是,聚偏氟乙烯的晶体结构为II型,质均分子量为 2.8×10^5 。

[0074] 接着,在溶解有PVDF的N-甲基吡咯烷酮中添加LiF颗粒(Stella Chemifa株式会社制造) 10g,制作LiF颗粒凝聚的状态的浆料。将该浆料投入湿式珠磨机(NIPPON COKE&ENGINEERING CO., LTD.制造),加入氧化锆制珠(株式会社NIKKATO制造),进行分散处理。投入浆料后,将浆料暴露于外部气体的部分设为氮气气氛。得到本实施例的LiF颗粒的分散液。通过电子显微镜确认得到的分散液,确认为100nm以下的LiF颗粒。图1示出通过电子显微镜得到的LiF颗粒的电子显微镜图像。另外,将得到的分散液的物性值示于表1。

[0075] (实施例2)

将N-甲基吡咯烷酮(NMP、林纯药工业株式会社制造、化学用CP(Chemical Pure)) 192g和聚偏氟乙烯(PVDF、株式会社Kureha制造、商品编号:#1100) 5g混合,进行搅拌直至PVDF溶解。

[0076] 接着,在溶解有PVDF的N-甲基吡咯烷酮中添加LiF颗粒(Stella Chemifa株式会社制造) 3g,制作LiF颗粒凝聚的状态的浆料。将该浆料投入湿式珠磨机(NIPPON COKE&ENGINEERING CO., LTD.制造),加入氧化锆制珠(株式会社NIKKATO制造),进行分散处理。投入浆料后,将浆料暴露于外部气体的部分设为氮气气氛。得到本实施例的LiF颗粒的分散液。通过电子显微镜确认得到的分散液,确认为100nm以下的颗粒。将得到的分散液的物性值示于表1。

[0077] (实施例3)

在本实施例中,使用CaF₂颗粒(Stella Chemifa株式会社制造)代替LiF颗粒作为氟化物颗粒。除此以外,与实施例1同样地操作,得到本实施例的CaF₂颗粒的分散液。将得到的分散液的物性值示于表1。

[0078] (实施例4)

在本实施例中,使用CaF₂颗粒(Stella Chemifa株式会社制造)代替LiF颗粒作为氟化物颗粒。除此以外,与实施例2同样地操作,得到本实施例的CaF₂颗粒的分散液。将得到的分散液的物性值示于表1。

[0079] (实施例5)

在本实施例中,使用MgF₂颗粒(Stella Chemifa株式会社制造)代替LiF颗粒作为氟化物颗粒。除此以外,与实施例1同样地操作,得到本实施例的MgF₂颗粒的分散液。将得到的分散液的物性值示于表1。

[0080] (实施例6)

在本实施例中,使用MgF₂颗粒(Stella Chemifa株式会社制造)代替LiF颗粒作为氟化物颗粒。除此以外,与实施例2同样地操作,得到本实施例的MgF₂颗粒的分散液。将得到的分散液的物性值示于表1。

[0081] (实施例7)

将N-甲基吡咯烷酮(NMP、林纯药工业株式会社制造、化学用CP(Chemical Pure)) 192g和聚偏氟乙烯(PVDF、株式会社Kureha制造、商品编号:#1100) 5g混合,进行搅拌直至PVDF溶解。

[0082] 接着,在溶解有PVDF的N-甲基吡咯烷酮中添加LiF颗粒(Stella Chemifa株式会社制造) 3g和LiPO₂F₂ 3g,制作LiF颗粒凝聚的状态的浆料。将该浆料投入湿式珠磨机(NIPPON COKE&ENGINEERING CO., LTD.制造),加入氧化锆制珠(株式会社NIKKATO制造),进行分散处理。投入浆料后,将浆料暴露于外部气体的部分设为氮气气氛。通过电子显微镜确认得到的分散液,确认为100nm以下的颗粒。得到本实施例的LiF颗粒的分散液。将得到的分散液的物性值示于表1。

[0083] (实施例8)

在本实施例中,使用LiPF₆代替LiPO₂F₂。除此以外,与实施例7同样地操作,得到本实施例的LiF颗粒的分散液。将得到的分散液的物性值示于表1。

[0084] (实施例9)

在本实施例中,使用三正丁基甲基铵双(三氟甲磺酰)亚胺(TBMA-TFSI)代替LiPO₂F₂。除此以外,与实施例7同样地操作,得到本实施例的LiF颗粒的分散液。将得到的分散液的物性值示于表1。

[0085] (实施例10)

在本实施例中,使用N,N-二甲基乙酰胺(DMAc、林纯药工业株式会社制造)代替N-甲基吡咯烷酮作为有机溶剂。除此以外,与实施例1同样地操作,得到本实施例的LiF颗粒的分散液。将得到的分散液的物性值示于表1。

[0086] (实施例11)

在本实施例中,使用Na₃AlF₆颗粒(Stella Chemifa株式会社制造)代替LiF颗粒作

为氟化物颗粒。除此以外,与实施例1同样地操作,得到本实施例的 Na_3AlF_6 颗粒的分散液。将得到的分散液的物性值示于表1。

[0087] (实施例12)

在本实施例中,使用 MgF_2 颗粒(Stella Chemifa株式会社制造)代替LiF颗粒作为氟化物颗粒。另外,将聚偏氟乙烯的添加量从0.2g变更为0.02g。除此以外,与实施例1同样地操作,得到本实施例的 MgF_2 颗粒的分散液。将得到的分散液的物性值示于表1。

[0088] (实施例13)

在本实施例中,使用 MgF_2 颗粒(Stella Chemifa株式会社制造)代替LiF颗粒作为氟化物颗粒。另外,将 MgF_2 颗粒(Stella Chemifa株式会社制造)的添加量从10g变更为20g。除此以外,与实施例1同样地操作,得到本实施例的 MgF_2 颗粒的分散液。将得到的分散液的物性值示于表1。

[0089] (实施例14)

在本实施例中,使用 MgF_2 颗粒(Stella Chemifa株式会社制造)代替LiF颗粒作为氟化物颗粒。另外,将 MgF_2 颗粒(Stella Chemifa株式会社制造)的添加量从10g变更为30g。除此以外,与实施例1同样地操作,得到本实施例的 MgF_2 颗粒的分散液。将得到的分散液的物性值示于表1。

[0090] (实施例15)

在本实施例中,使用 MgF_2 颗粒(Stella Chemifa株式会社制造)代替LiF颗粒作为氟化物颗粒。另外,使用 KPF_6 代替 LiPO_2F_2 。除此以外,与实施例7同样地操作,得到本实施例的 MgF_2 颗粒的分散液。将得到的分散液的物性值示于表1。

[0091] (实施例16)

在本实施例中,使用 MgF_2 颗粒(Stella Chemifa株式会社制造)代替LiF颗粒作为氟化物颗粒。另外,使用7H-十二氟庚酸代替 LiPO_2F_2 。除此以外,与实施例7同样地操作,得到本实施例的 MgF_2 颗粒的分散液。将得到的分散液的物性值示于表1。

[0092] (比较例1)

添加N-甲基吡咯烷酮(NMP、林纯药工业株式会社制造、化学用CP(Chemical Pure))190g和LiF颗粒(Stella Chemifa株式会社制造)10g,制作LiF颗粒凝聚的状态的浆料。将该浆料投入湿式珠磨机(NIPPON COKE&ENGINEERING CO., LTD.制造),加入氧化锆制珠(株式会社NIKKATO制造),进行分散处理。投入浆料后,将浆料暴露于外部气体的部分设为氮气气氛。得到本比较例的LiF颗粒的分散液。将得到的分散液的物性值示于表1。

[0093] (比较例2)

在本比较例中,使用 CaF_2 颗粒(Stella Chemifa株式会社制造)代替LiF颗粒作为氟化物颗粒。除此以外,与比较例1同样地操作,得到本比较例的 CaF_2 颗粒的分散液。将得到的分散液的物性值示于表1。

[0094] (比较例3)

在本比较例中,使用 MgF_2 颗粒(Stella Chemifa株式会社制造)代替LiF颗粒作为氟化物颗粒。除此以外,与比较例1同样地操作,得到本比较例的 MgF_2 颗粒的分散液。将得到的分散液的物性值示于表1。

[0095] [表1]

	氟化物颗粒	分散剂	有机溶剂	任意成分	分散液的质量比 (氟化物颗粒/分散剂/ 有机溶剂/任意成分)	分散性
实施例1	LiF	PVDF	NMP	—	4.9%/0.1%/95.0%/0	○
实施例2	LiF	PVDF	NMP	—	1.6%/2.7%/95.7%/0	○
实施例3	CaF ₂	PVDF	NMP	—	4.9%/0.1%/95.0%/0	○
实施例4	CaF ₂	PVDF	NMP	—	1.6%/2.7%/95.7%/0	○
实施例5	MgF ₂	PVDF	NMP	—	4.9%/0.1%/95.0%/0	○
实施例6	MgF ₂	PVDF	NMP	—	1.6%/2.7%/95.7%/0	○
实施例7	LiF	PVDF	NMP	LiPO ₂ F ₂	1.6%/2.7%/94.1%/1.6%	○
实施例8	LiF	PVDF	NMP	LiPF ₆	1.6%/2.7%/94.1%/1.6%	○
实施例9	LiF	PVDF	NMP	TBMA-TFSI	1.6%/2.7%/94.1%/1.6%	○
实施例10	LiF	PVDF	DMAc	—	4.9%/0.1%/95.0%/0	○
实施例11	Na ₃ AlF ₆	PVDF	NMP	—	4.9%/0.1%/95.0%/0	○
实施例12	MgF ₂	PVDF	NMP	—	4.9%/0.01%/95.0%/0	○
实施例13	MgF ₂	PVDF	NMP	—	10%/0.01%/90.0%/0	○
实施例14	MgF ₂	PVDF	NMP	—	15%/0.01%/85.0%/0	○
实施例15	MgF ₂	PVDF	NMP	KPF ₆	1.6%/2.7%/94.1%/1.6%	○
实施例16	MgF ₂	PVDF	NMP	7H-十二氟庚酸	1.6%/2.7%/94.1%/1.6%	○
比较例1	LiF	—	NMP	—	5%/0/95%/0	×
比较例2	CaF ₂	—	NMP	—	5%/0/95%/0	×
比较例3	MgF ₂	—	NMP	—	5%/0/95%/0	×

(表中的“%”表示质量%。)

(分散性的评价)

对于各实施例和比较例中得到的氟化物颗粒的分散液中的氟化物颗粒的分散性,如下进行评价。

[0096] 即,首先目视观察各实施例和比较例中得到的氟化物颗粒的分散液,确认氟化物颗粒是否沉降、凝聚而分离成2层。接着,对各氟化物颗粒的分散液照射绿色的激光指示器,确认有无丁达尔现象的发生。对于确认到丁达尔现象的分散液,将分散性设为○。另外,对于分散液中的氟化物颗粒凝聚或沉降的状态、或没能确认到丁达尔现象的分散液,将分散性设为×。将结果示于表1。

[0097] 如表1所示,对于添加了PVDF作为氟化物颗粒的分散剂的实施例1~16的分散液,与未添加PVDF的比较例1~3的分散液相比,确认到分散性良好。

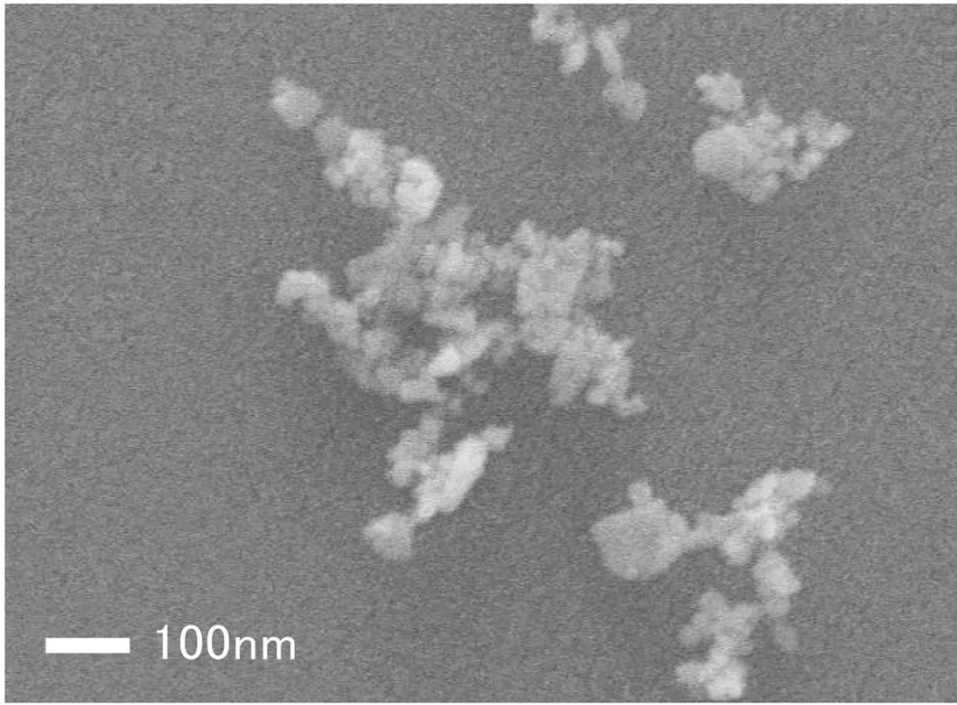


图1