



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104126239 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 29

(21) 申请号 201380009905. 9

代理人 郭辉

(22) 申请日 2013. 02. 21

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01M 2/14 (2006. 01)

61/601, 278 2012. 02. 21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 08. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/026996 2013. 02. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/126490 EN 2013. 08. 29

(71) 申请人 阿科玛股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 R·阿明-萨纳伊 S·加布洛尔

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

权利要求书1页 说明书11页 附图2页

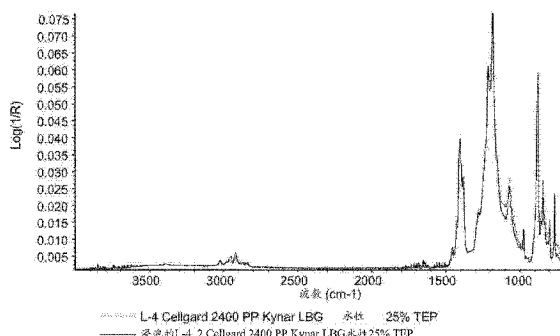
(54) 发明名称

水性聚偏二氟乙烯组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种用于涂布有水性氟聚合物涂层的非水型电化学装置的隔膜。该氟聚合物优选地是聚偏二氟乙烯 (PVDF), 并且更优选地是聚偏二氟乙烯的共聚物。该氟聚合物涂层提供了在非水型电化学装置 (如电池和双电层电容器) 中使用的多孔基片隔膜上的多孔涂层。该氟聚合物涂层提高了耐热性和机械完整性, 并降低了多孔隔膜的界面电阻抗。该氟聚合物组合物任选地包含通过氟聚合物粘合剂在隔膜上结合在一起的粉末状颗粒。在一个实施例中, 该起始氟聚合物分散体不含氟化的表面活性剂。在另一个实施例中, 加入了一种或多种短效的助黏附剂。

实例-5 (浓度的CELGARD 2400) 浸泡在碳酸盐溶液之前和之后的 FT-IR光谱。



1. 一种多孔隔膜,该多孔隔膜具有直接涂布其上的一种包含以下各项的干燥的涂覆组合物:

- a) 从 2 至 150 份的氟聚合物颗粒,这些颗粒具有小于 500nm 的重量平均粒度;
- b) 可任选地从 10 至 500 份的一种或多种粉末状颗粒;
- c) 可任选地从 0 至 10 份的一种或多种增稠剂;
- d) 可任选地,一种或多种 pH 调节试剂;
- e) 从 0 至 10 份的一种或多种添加剂,该添加剂选自自由抗沉降剂类与表面活性剂类组成的组;
- f) 可任选地从 0 至 5 份的一种或多种湿润剂;
- g) 可任选地从 0 至 150 份的一种或多种短效的助黏附剂;
- h) 100 份的水;

所有的份都是基于 100 份重量水的重量份,并且其中该组合物不包括含氟表面活性剂。

2. 如权利要求 1 所述的多孔隔膜,其中所述氟聚合物是一种包括至少 70 摩尔百分比的偏二氟乙烯单元的聚偏二氟乙烯 (PVDF) 共聚物。

3. 如权利要求 1 所述的多孔隔膜,其中所述涂覆组合物包括从 10 至 500 份的一种或多种粉末状颗粒。

4. 如权利要求 1 所述的多孔隔膜,其中这些氟聚合物颗粒具有小于 400 微米的重量平均粒度。

5. 如权利要求 1 所述的多孔隔膜,其中所述无机粉末状材料包括一种或多种选自下组的材料,该组由以下各项组成:BaTiO₃、Pb(Zr,Ti)O₃、Pb_{1-x}La_xZr_yO₃(0<x<1,0<y<1)、PBMg₃Nb_{2/3})₃、PbTiO₃、氧化钪(HfO(HfO₂))、SrTiO₃、SnO₂、CeO₂、MgO、NiO、CaO、ZnO、Y₂O₃、Al₂O₃、TiO₂、SiC、ZrO₂、硼硅酸盐、BaSO₄、纳米粘土、陶瓷、芳族聚酰胺填充剂和纤维、聚醚醚酮纤维、聚醚酮酮纤维、PTFE 纤维以及纳米纤维或其混合物。

6. 如权利要求 1 所述的多孔隔膜,其中所述短效的助黏附剂是选自下组,该组由以下各项组成:N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、六甲基磷酸胺、二噁烷、四氢呋喃、四甲基脲、磷酸三乙酯、磷酸三甲酯、丁二酸二甲酯、丁二酸二乙酯和四乙基脲以及它们的混合物。

7. 如权利要求 1 所述的多孔隔膜,其中所述干燥涂层厚度是在从 1 至 8 微米的范围内。

8. 如权利要求 1 所述的多孔隔膜,其中所述多孔隔膜是一种薄膜,或选自下组的纤维网状物,该组由以下各项组成:聚烯烃类、聚四氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、以及聚萘二甲酸乙二醇酯。

9. 如权利要求 1 所述的多孔隔膜,其中所述多孔隔膜是一种通过流延法、或非织物形成的流延薄膜。

10. 一种包括如权利要求 1 所述的涂布的隔膜的电化学装置。

11. 如权利要求 10 所述的电化学装置,其中所述装置是选自自由非水型电池、电容器、以及膜电极组件组成的组。

水性聚偏二氟乙烯组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及一种用于涂布有水性氟聚合物涂层的非水型电化学装置的隔膜。该氟聚合物优选地是聚偏二氟乙烯 (PVDF), 并且更优选地是聚偏二氟乙烯的共聚物。氟聚合物涂层在非水型电化学装置 (如电池和双电层电容器) 中所使用的多孔基片上提供了一个多孔涂层。该氟聚合物涂层提高了多孔隔膜耐热性和机械完整性, 并降低了其界面电阻抗。在一个实施例中, 多孔隔膜涂布有一种基于水性氟聚合物的组合物。在另一个实施例中, 该起始氟聚合物分散体不含氟化的表面活性剂。

[0002] 发明背景

[0003] 发现锂电池, 包括锂金属电池、锂离子电池、锂聚合物电池、以及锂离子聚合物电池由于驱动电压和更高的能量密度比那些使用水性电解质 (如 Ni-MH 电池) 的常规电池增加的用途。然而, 大多数的锂二次电池具有取决于几个因素的安全特征。这些电池的安全性在着火和燃烧方面有严格限制。目前可用的锂离子电池和锂离子聚合物电池使用基于聚烯烃的隔膜以防止阴极和阳极之间的短路。然而, 因为此类基于聚烯烃的隔膜具有 140°C 或更低的熔点, 当电池的温度由于内部和 / 或外部因素增加时它们可收缩熔化以引起体积变化, 并且可能导致短路。短路可能会导致事故如由电能的排放引起的电池的爆炸或火灾。因此, 有必要提供一种在高温下不会导致热收缩的隔膜。

[0004] 聚偏二氟乙烯 (由于其在氟聚合物中的优异的耐电化学性以及极好的粘附性) 已经发现是一种在非水电解装置中使用的有用的隔膜涂层。US7,662,517 和 US 7,704,641、以及 US 2010/0330268 (通过引用结合在此) 描述了一种在有机溶剂中的 PVDF 共聚物溶液, 该 PVDF 共聚物溶液与粉末状金属氧化物材料在非水型电池中所使用的聚烯烃隔膜的涂层中结合使用。隔膜形成了在电池中的阳极与阴极之间的屏障。发现多孔有机隔膜上结合的无机粒子增加了液体电解质渗入的空间的体积, 从而提高了离子电导率。

[0005] 有机溶剂的作用总体上是溶解 PVDF 共聚物以在该有机溶剂的蒸发留下在聚烯烃隔膜上的多孔涂层时提供 PVDF 共聚物与多孔隔膜以及还有可任选地加入的粉末状颗粒与多孔隔膜之间的良好的粘附性 (不可逆的粘附性)。

[0006] 不幸的是, 这些基于有机溶剂的粘合剂组合物存在着若干问题。对于传统的涂层隔膜方法要求大量的溶剂, 因为在更高浓度水平的 PVDF (高于 10wt% -20wt%) 时溶液 / 浆料显示一种反常地高的粘度, 这使得涂层溶液 / 浆料难以制备并且同样使溶液 / 浆料组合物的凝胶作用或降低粘度难以抑制。

[0007] 另外, 基于有机溶剂的溶液 / 浆料表现出水性系统中不存在的安全、健康, 以及环境危险。有机溶剂类总体上是有毒的并且可燃的、挥发性的, 并且涉及多种特殊的制造控制以缓和风险并且减少来自有机溶剂的环境的污染。此外, 与有机溶剂的使用相关联的大量的碳足迹不是在环境上所希望的。此外, 涉及额外的耗费时间、金钱以及能量的制造步骤来分离出在水性介质中形成的 PVDF 共聚物, 将该基于 PVDF 的聚合物干燥成一种粉末, 然后将该粉末溶解在一种溶剂中。

[0008] 存在着一种环境驱动的、以及安全驱动的愿望以便能够生产优异的、互连的很好

地粘附的基于 PVDF 的隔膜涂层,而不使用大量的有机溶剂。

[0009] 为了在隔膜涂层中有效利用水性浆料,重要的是开发与当前制造惯例相容并且提供了中间产物和最终产物的所希望的多种特性的合适的配方。一些常见的指标包括:a) 具有足够的保质期的水生氟聚合物分散体的稳定性,b) 在配制并混合了可任选地粉末状材料之后浆料的稳定性,c) 浆料的用于促进良好的水性流延的适当粘度,以及 d) 干燥之后不可逆的与隔膜的足够的粘附性,e) 以及在干燥时在聚烯烃隔膜上形成多孔涂层。此外,从法规的角度,没有含氟表面活性剂类制造的氟聚合物是优选的。

[0010] 出人意料地,已经开发了一种稳定的、水性氟聚合物涂覆组合物,该聚合物在非水电化学装置的多孔隔膜的涂层中是有用的。该涂覆组合物含有氟聚合物以及任选地无机颗粒或有机纤维。涂布有本发明的水性组合物的隔膜提供了超过基于溶剂的 PVDF 组合物和溶剂的许多性能、制造以及环境的优点:

[0011] a) 水性的基于 PVDF 的组合物比基于溶剂的 PVDF 组合物是对使用和方法更安全、对健康更少危险、并且更环境友好的。

[0012] b) 水性 PVDF 分散体是使用非氟化的表面活性剂来有利地合成的。

[0013] c) 水性 PVDF 分散体可以如合成原样使用,而不需要分离和干燥成一种粉末、或浓缩成胶乳-节省时间以及能量。

[0014] d) 水性 PVDF 分散体包含通过使用短效的助黏附剂可软化以粘附到金属氧化物颗粒和聚烯烃隔膜的 PVDF 共聚物颗粒,从而在干燥时产生了隔膜上的多孔涂层。

[0015] e) 该基于 PVDF 的共聚物有利地具有低的熔化温度或低至零的结晶含量,使得可具有更低的成膜温度和/或要求更少的短效溶剂。

[0016] 发明概述

[0017] 本发明涉及一种具有包含以下各项的组合物直接涂覆其上的多孔隔膜:

[0018] a) 从 2 至 150 份的氟聚合物颗粒,这些颗粒具有小于 500nm 的重量平均粒度;

[0019] b) 可任选地从 10 至 500 份的一种或多种颗粒;

[0020] c) 可任选地从 0 至 10 份的一种或多种增稠剂;

[0021] d) 可任选地,一种或多种 pH 调节试剂;

[0022] e) 从 0 至 10 份的一种或多种添加剂,该添加剂选自自由抗沉降剂类与表面活性剂类构成的组;

[0023] f) 可任选地从 0 至 5 份的一种或多种湿润剂;

[0024] g) 可任选地从 0 至 150 份的一种或多种短效的助黏附剂;

[0025] h) 100 份的水;

[0026] 所有的份都是基于 100 份重量水的重量份,并且其中该组合物不包括含氟表面活性剂。

[0027] 优选地,该氟聚合物是一种基于聚偏二氟乙烯的聚合物。

[0028] 本发明另外涉及一种用于涂布该隔膜的方法。

[0029] 本发明另外涉及一种具有本发明的隔膜作为阳极与阴极之间的屏障的非水电化学装置。

[0030] 附图简要说明

[0031] 图 1 和 2 是涂布的和未涂布的隔膜的 FTIR 光谱,示出了本发明的隔膜涂层的持久

性。

[0032] 发明的详细说明

[0033] 本发明涉及一种涂布有基于水性氟聚合物的组合物以及任选地含有颗粒的多孔隔膜,并且更具体地涉及一种基于聚偏二氟乙烯的组合物。

[0034] “不含含氟表面活性剂”是指所有用于制造水性氟聚合物分散体中的表面活性剂均不包含氟原子(即,它们是“非氟化的表面活性剂”)。该术语指的是在制造和加工水性氟聚合物分散体中使用的所有表面活性剂,并且优选地指的是在本发明的组合物中的所有表面活性剂,包括:在聚合反应过程中使用的所有表面活性剂 - 无论是预先加入、在聚合反应期间连续进料、部分在聚合反应之前进料并且然后在聚合反应期间进料、或在聚合反应开始之后和进行一段时间进料;并且优选所有的表面活性剂在聚合反应后加入以提高胶乳稳定性。

[0035] 与由水性组合物的聚合物涂布的隔膜相关,如在此所用的“不可逆的”是指水性组合物干燥之后(其中聚合物粘合到多孔基片上),聚合物涂层在电解质溶液(如碳酸盐)中是不可溶的或者再分散的。不可逆性是由于以下事实:聚合物颗粒流动并且彼此粘附,并且粘附到隔膜并作为可任选的粉末状无机材料、以及有机纤维的粘合剂,这提供了相互连接性和粘附性。

[0036] 现将就本发明的一个确切的实施例而言总体上描述操作本发明的方式,即:使用非氟化的乳化剂作为主要的乳化剂在水性乳液聚合中制备的、并且用于隔膜的制备中的、基于聚偏二氟乙烯的聚合物。尽管已经就基于 PVDF 的聚合物和 VDF-HPF 共聚物总体上展示了本发明的方法,本领域的普通技术人员将认识到一般而言可以将类似的聚合技术应用到氟化单体的其他均聚物和共聚物的制备中以及它们的配制品中用于隔膜的涂层,并且更确切的是应用到偏二氟乙烯(VDF)、四氟乙烯(TFE)、和/或氯三氟乙烯(CTFE)与共聚单体(氟化的或者非氟化的)(如六氟丙烯、全氟乙烯醚、丙烷、乙酸乙烯酯及其类似物)的共聚物中。尽管非氟化的表面活性剂是优选的,但是含氟表面活性剂的使用也是本发明所预期的。

[0037] PVDF

[0038] 在此使用的术语“偏二氟乙烯聚合物”(PVDF)在其含义中包括通常高分子量的均聚物、共聚物以及三聚物。PVDF 的共聚物是特别优选的,因为它们是更软化的 - 具有更低的 T_m 、熔点以及减小的晶体结构。此类共聚物包括那些包含至少 50 摩尔百分比,优选至少 75 摩尔%,更优选至少 80 摩尔%,并且甚至更优选至少 85 摩尔%的偏二氟乙烯与至少一种共聚单体的共聚的那些,该共聚单体选自下组,该组由以下各项组成:四氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯、氟乙烯、五氟丙烯、四氟丙烯、全氟甲基乙烯基醚、全氟丙基乙烯基醚、以及容易与偏二氟乙烯共聚的任何其他的单体。特别优选的是由从至少约 70 并且高达 90 摩尔百分比的偏二氟乙烯、以及相对应地从 10 至 30 摩尔百分比的六氟丙烯构成的共聚物。偏二氟乙烯、六氟丙烯和四氟乙烯的三聚物也是在此所实施的偏二氟乙烯共聚物的类别的代表。

[0039] 在一个实施例中,该偏二氟乙烯聚合物中存在按重量计高达 20%、并且优选按重量计高达 15%的六氟丙烯(HFP)单元以及按重量计 80%,优选按重量计 85%或者更多的 VDF 单元。所希望的是这些 HFP 单元是尽可能均匀分布的以便为 PVDF-HFP 共聚物在最终使

用环境中（如在电池中）提供优异的尺寸稳定性。

[0040] 在隔膜涂覆组合物中使用的 PVDF 的共聚物优选具有高的分子量。如在此使用的高的分子量意思是按照 ASTM 方法 D-3835 在 450° F 以及 100 秒⁻¹ 下测量具有大于 1.0 千泊的熔体粘度的 PVDF。

[0041] 在本发明中使用的 PVDF 的共聚物优选地是通过水性自由基乳液聚合反应制备的 - 尽管也可以使用悬浮聚合、溶液聚合以及超临界 CO₂ 聚合方法。在一个通常的乳液聚合合法中, 将一台反应器中装入去离子水、在聚合过程中能够乳化这些反应物块的水溶性表面活性剂以及任选的石蜡防污剂。将该混合物搅拌并且除氧。然后将一个预定量的链转移剂 (CTA) 引入该反应器中, 将反应器的温度升至所希望的水平并且将偏二氟乙烯和一种或多种共聚单体加入到该反应器中。一旦引入多种单体的初始加料并且反应器中的压力已经达到希望的水平, 则引入一种引发剂乳液或溶液来启动该聚合反应。反应的温度可以根据使用的引发剂的特征而改变并且本领域的普通技术人员将知道怎样做这些。典型地温度将从约 30°C 至 150°C, 优选地从约 60°C 至 110°C。一旦在反应器中达到聚合物的所希望的量, 停止该单体进料, 但可任选地继续初始进料以消耗残余单体。将残留气体 (包含未反应的单体) 排出并且从该反应器中回收胶乳。

[0042] 在聚合反应中使用的表面活性剂可以是在本领域内已知的任何表面活性剂, 该表面活性剂在 PVDF 乳液聚合中是有用的, 包括全氟化的、部分氟化的、以及未氟化的表面活性剂类。优选地, 出于法规性原因, 本发明的 PVDF 乳液没有使用氟化的表面活性剂来制造。在该 PVDF 聚合反应中有用的未氟化的表面活性剂可以在性质上是离子的以及非离子的两者, 包括但不限于 3- 烯丙氧基 -2- 羟基 -1- 丙烷磺酸盐类、聚乙烯膦酸、聚丙烯酸类、聚乙烯磺酸、以及它们的盐类、聚乙二醇和 / 或聚丙二醇以及它们的嵌段共聚物类、烷基膦酸盐以及基于硅氧烷的表面活性剂类。

[0043] PVDF 的聚合反应产生了一种胶乳, 该胶乳总体上具有按重量计 10 至 60 百分比, 优选 10 至 50 百分比的固体水平, 并且具有小于 500nm, 优选小于 400nm, 并且更优选小于 300nm 的重量平均粒度。该重量平均粒径总体上是至少 20nm 并且优选至少 50nm。本发明的组合物包含每 100 份的水的 2 至 150 重量份的 PVDF 共聚物粘合剂颗粒, 优选 1 至 25 重量份。还可以加入额外的助黏附剂以改进粘合特征并且提供不可逆的连结性和粘附性。可以将少量的一种或多种其他的水混溶性的溶剂 (如乙二醇) 混入该 PVDF 胶乳中以改进冷冻 - 融化稳定性。

[0044] 在本发明中, 基于 PVDF 的聚合物粘合剂总体上在涂覆组合物中使用, 然而也可以使用若干不同的聚合物粘合剂类 (优选所有的氟聚合物粘合剂类, 并且最优选所有的 PVDF 粘合剂类) 的一种共混物。在一个实施例中, 仅有可以被短效的助黏附剂软化的热塑性氟聚合物用作聚合物涂层 / 粘合剂。

[0045] 粉末状颗粒

[0046] 在涂覆组合物中的粉末状特定材料, 或粉末状颗粒允许在其中形成间隙体积, 从而用于形成微孔并保持间隔物的物理形状。另外, 因为粉末状颗粒的特征在于它们的物理特性即使在 200°C 或更高的高温下也不改变, 使用无机颗粒的涂布的隔膜可以具有优异的耐热性。该粉末状颗粒可以是无机的、有机的, 并且可以处于颗粒或纤维的形式。这些的混合物也是预期的。

[0047] 该粉末状特定材料必须是电化学稳定的（在驱动电压的范围内不进行氧化和 / 或还原）。此外，该粉末状材料优选具有高的离子电导率。低密度的材料相比更高密度的材料是优选的，因为可以降低生产的电池的重量。介电常数优选地是 5 或更大。在本发明中有用的无机粉末状材料包括，但不限于， BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_y\text{O}_3$ ($0 < x < 1, 0 < y < 1$)、 $\text{PbMg}_3\text{Nb}_{2/3}$ 、 PbTiO_3 、氧化铪 ($\text{HfO}(\text{HfO}_2)$)、 SrTiO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiC 、 ZrO_2 、硼硅酸盐、 BaSO_4 、纳米粘土、陶瓷、或其混合物。有用的有机纤维，包括，但不限于芳族聚酰胺填充剂和纤维、聚醚醚酮和聚醚酮酮纤维、PTFE 纤维、以及纳米纤维。

[0048] 在一个实施例中，这些颗粒或纤维可以进行表面处理，化学地（如通过蚀刻或官能化）、机械地、或者通过照射（例如通过等离子处理）。

[0049] 通过控制粉末状材料的尺寸、无机材料的含量以及无机材料与粘合剂聚合物的混合比，本发明的隔膜可形成具有从若干纳米一直到若干微米的尺寸的孔。还可能控制孔径大小和孔隙率。

[0050] 该粉末状材料优选地具有 0.001 至 10 微米的平均直径。优选地纤维具有小于 1 微米的直径，并且纤维重叠总计不超过约 4 至 5 微米厚。当该尺寸小于 0.001 微米时，颗粒具有不良的可分散性。当该尺寸大于 10 微米时在相同的固体含量下涂层具有增加的厚度，导致机械特性的降低。此外，此过大的孔可能增加在反复充电 / 放电循环过程中产生的内部短路的可能性。

[0051] 基于聚合物固体和粉末状材料的总量，该粉末状材料在涂覆组合物中以 50 至 99 重量百分比，优选地 60 至 95 重量百分比存在。当无机材料的含量小于 50 重量百分比时，该 PVDF 粘合剂聚合物以如此大的量存在以减小在粉末状颗粒之间形成的间隙体积并由此减小孔径大小和孔隙率，从而导致电池的质量降低。为了避免这一问题，可将水性分散体的总固体含量调节到更低的水平。当粉末状材料的含量大于 99 重量百分比时，聚合物含量太低以至于不能提供颗粒之间的足够的粘附性，从而导致最终形成的涂布的隔膜的机械特性降低。

[0052] 表面活性剂 / 抗沉降剂

[0053] 本发明的涂覆组合物包含每 100 份水 0 至 10 份，优选从 0.1 至 10 份，并且更优选 0.5 至 5 份的一种或多种抗沉降剂类和 / 或表面活性剂类。在一个实施例中，抗沉降剂或表面活性剂的水平是每 100 份的水从 2.7 至 10 份。将这些抗沉降剂类或表面活性剂类加入到 PVDF 分散体后聚合反应中，以总体上改进存储稳定性，并且在浆料制备过程中提供附加的稳定作用。同样在该聚合方法过程中，在本发明中使用的表面活性剂 / 抗沉降剂可以在聚合之前全部提前加入；在该聚合过程中连续加入；部分在聚合前加入并且然后在聚合过程中加入、或者在聚合开始并进行一会儿后加入。

[0054] 有用的抗沉降剂类包括但不限于：离子物质类，如烷基硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐、膦酸盐的盐类（如，十二烷基硫酸钠以及十二烷基硫酸铵）和部分氟化的烷基硫酸盐、羧酸盐、磷酸盐、膦酸盐的盐类（如，由杜邦公司 (DuPont) 在商标 CAPSTONE 下出售的那些），以及非离子型表面活性剂类如 TRITON X 系列（来自陶氏化学公司 (Dow)）以及 PLURONIC 系列（来自巴斯夫公司 (BASF)）。在一个实施例中，仅使用阴离子表面活性剂类。优选在组合物中存在没有氟化的表面活性剂，它是来自聚合过程中、或者在形成或浓缩一种水性分散体的附加的后聚合反应中的剩余的表面活性剂。

[0055] 湿润剂

[0056] 本发明的涂覆组合物任选地包含每 100 份的水 0 至 5 份, 优选从 0 至 3 份的一种或多种湿润剂。表面活性剂能够起湿润剂的作用, 但是湿润剂还可以包括非表面活性剂。在某些实施例中, 该湿润剂可以是一种有机溶剂。可任选地湿润剂的存在允许一种或多种粉末状材料进入偏二氟乙烯聚合物的水性分散体中的均匀分散。有用的湿润剂包括但不限于离子型以及非离子型表面活性剂类, 如 TRITON 系列 (来自陶氏化学公司) 和 PLURONIC 系列 (来自巴斯夫公司), BYK-346 (来自 BYK 助剂) 以及与水性分散体相容的有机液体, 包括但不限于 NMP、DMSO、以及丙酮。

[0057] 增稠剂 / 流变改性剂

[0058] 本发明的涂覆组合物可以包含每 100 份的水 0 至 10 份, 优选从 0 至 5 份的一种或多种增稠剂或流变改性剂。将水溶的增稠剂或流变改性剂加入以上的分散体中防止或减慢了粉末状材料的沉降, 同时给一个流延过程提供了适当的浆料粘度。有用的增稠剂包括但不限于 ACRYCOL 系列 (来自陶氏化学公司); 部分中和的聚 (丙烯酸) 或聚 (甲基丙烯酸), 如来自路博润公司 (Lubrizol) 的 CARBOPOL; 以及羧基化的烷基纤维素, 如羧基化的甲基纤维素 (CMC)。配方的 pH 的调节能够改进一些增稠剂的效果。除有机流变改性剂类之外, 还可以单独或结合使用无机流变改性剂类。有用的无机流变改性剂类包括但不限于无机流变改性剂类, 包括但不限于: 天然粘土类如蒙脱土以及膨润土, 人造粘土类如锂皂石, 以及其他的如硅石、以及滑石。

[0059] 增稠剂类在包含 PVDF 和粉末状材料的水性组合物中使用, 而不以在 JP 2000357505 参考文件中说明的作为一种第二涂覆组合物以纯的形式使用。

[0060] 短效的助黏附剂

[0061] 优选地存在一种短效的助黏附剂以产生在由本发明的组合物形成的多个涂层中所需要的粘附性。如在此所用, “短效的助黏附剂”是指一种试剂, 该试剂在涂覆到一个多孔基片上之后增加了组合物的粘附性。然后该短效的助黏附剂能够从形成的基片上总体上通过蒸发 (对于一种化学品) 或通过消散 (对于加入的能量) 来去除。

[0062] 该短效的助黏附剂可以是一种化学材料、一种与压力结合的能量源、或一种组合, 以一个有效量使用以引起在涂层形成过程中水性组合物的多个部件的相互连结性。对于化学的短效的助黏附剂, 该组合物包含每 100 份的水 0 至 150 份, 优选 1 至 100 份, 并且更优选从 2 至 30 份的一种或多种短效的助黏附剂。优选地这是一种有机液体, 它是在水中是可溶的或易混合的。这种有机液体充当一种增塑剂用于 PVDF 颗粒, 使它们发粘并且能够在干燥步骤中充当多个离散的粘附点。PVDF 聚合物颗粒在制造过程中能够软化、流动并且粘附到隔膜以及任选地粉末状材料上, 从而导致隔膜涂层具有高的粘附性和不可逆的连接性。在一个实施例中, 有机液体是一种潜溶剂, 它是在室温下不溶解或实质上膨胀 PVDF 树脂, 但是在升高的温度下将使 PVDF 树脂溶剂化的一种溶剂。在一个实施例中, 一种有用的有机溶剂是 N-甲基-2-吡咯烷酮。其他的有用的短效的助黏附剂试剂类包括但不限于: 二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜 (DMSO)、六甲基磷酰胺、二噁烷、四氢呋喃、四甲基脲、磷酸三乙酯、磷酸三甲酯、丁二酸二甲酯、丁二酸二乙酯以及四乙基脲。

[0063] 在能量作为短效的助黏附剂的情况下, 有用的能量源包括但不限于: 热量、红外辐射、以及射频 (RF)。对于仅加热而言, 将 PVDF 共聚物组合物在一个电极上处理的过程中温

度应该是接近聚合物的熔点。

[0064] 其他添加剂类。

[0065] 本发明的涂覆组合物可以进一步包含有效量的其他的添加剂类,包括但不限于:填充剂类、均化剂类、抗发泡剂类、pH 缓冲剂类、以及其他的典型地在水生配方中使用的同时满足所希望的电极要求的辅助剂类。

[0066] 本发明的水性涂覆组合物能够以许多不同的方式获得。

[0067] 在一个实施例中,为了提供胶乳的适当存储稳定性,形成了一种 PVDF 配方(优选不含有任何含氟表面活性剂),并且将一种预定量的任何一种或多种抗沉降剂或者表面活性剂在水中稀释并且后加入至 PVDF 分散体中,同时搅拌。在搅拌下向这种 PVDF 分散体/抗沉降混合物中加入可任选地一种或多种湿润剂,接着是添加任何一种或多种增稠剂、一种或多种短效的助黏附剂并且然后使 pH 一直到适当的对于该增稠剂是有效的范围(必要时)。一些增稠剂(如 CMC)在一个宽的 pH 范围内(即对于 CMC 从 3 至 9)是有效的。然后将一种或多种粉末状材料和其他多种成分加入到该混合物中。可以有利的是一种或多种粉末状材料分散在短效的助黏附剂、潜溶剂或湿润剂中以便在水性 PVDF 粘合剂配方混合之前提供湿润的材料。

[0068] 在选择涂覆有本发明的水性涂覆组合物的基片方面没有特别限制,只要它是具有多个孔的多孔基片。优选地,该基片是具有大于 200°C 的熔点的耐热多孔基片。此类耐热多孔基片可以改善涂布的隔膜在内部和/或外部热冲击下的热安全性。

[0069] 在本发明中作为隔膜有用的多孔基片的实例包括,但不限于:聚烯烃类、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、聚萘二甲酸乙二醇酯或它们的混合物。然而,可以使用其他的耐热工程塑料而没有特别限制。天然的和合成的材料的非织造材料也可以用作隔膜的基片。

[0070] 多孔基片总体上具有从 1 微米至 50 微米的厚度,并且典型地是非织物的流延薄膜。该多孔基片优选地具有在 5% 与 95% 之间的孔隙率。孔径大小(直径)优选地在从 0.001 微米至 50 微米的范围内,更优选地从 0.01 微米至 10 微米。当孔径大小和孔隙率分别小于 0.01 微米和 5% 时,多孔基片可以作为耐受层。当孔径大小和孔隙率分别大于 50 微米和 95% 时,难以保持机械特性。

[0071] 多孔基片可以采取薄膜、或纤维网状物的形式。当该多孔基片是纤维状的时,它可以是一种形成多孔纤维网的非织造纤维网,例如纺粘或熔喷纤维网。

[0072] 一种替代方法是使用氟聚合物粉末,将其再分散在水中用于形成一种氟聚合物分散体。在这种情况下颗粒将是附聚的,并且该附聚的颗粒尺寸将大于 500nm。

[0073] 将水性涂覆组合物通过本领域内已知的多种手段施加在一种多孔基片的至少一个表面上,以及优选地两个面的表面上,如通过刷子、辊、喷墨、橡皮滚子、泡沫涂布机、帘幕涂覆、真空涂覆、或喷洒。该涂层然后在隔膜上干燥。最终干燥的涂层厚度是从 0.5 至 15 微米,优选地从 1 至 8 微米,并且更优选地从 2 至 4 微米厚。

[0074] 在一个实施例中,该氟聚合物涂层可以进一步交联以控制膨胀和溶解。有用的交联机理包括化学交联、以及通过照射交联、并且特别是通过电子束、UV 辐射、LED 辐射、以及 γ 辐射。

[0075] 本发明的隔膜可以通过本领域内已知的多种方法用来形成一种电化学装置,如电池、电容器、双电层电容器、膜电极组件 (MEA) 或燃料电池。一种非水型的电池可以通过将负极电极和正极电极放置在涂布的隔膜的各自侧来形成。

[0076] 实例

[0077] 通用的:

[0078] 本发明的胶乳使用乳化剂通过制备氟聚合物的一种典型地方法来制备。这些乳化剂可以是离子的或非离子的,诸如包含聚乙二醇、聚丙二醇和 / 或聚丁二醇的嵌段的那些。优选地,该方法以及生产的氟聚合物不包括氟化的或部分氟化的表面活性剂。所产生的氟聚合物分散体具有良好的胶乳稳定性和保存期,并且没有凝块。这些优选的分散体是完全没有氟化的或部分氟化的表面活性剂的 - 其中没有氟化的表面活性剂或者在合成或者在后加入处理中使用。

[0079] 在聚合工艺中,乳化剂可以在聚合之前全部提前加入;在聚合过程中连续进料;部分在聚合之前并且然后在聚合过程中进料、或者在聚合开始并进行一会儿之后进料。

[0080] 实例 1

[0081] 向一台 80 加仑的不锈钢反应器中装入 345 磅的去离子水、250 克的 PLURONIC 31R1 (来自巴斯夫公司 (BASF) 的非氟化的非离子型表面活性剂)、以及 0.3 磅的丙烷。抽空之后,以 23rpm 开始搅拌并且将该反应器加热。在反应器温度达到所希望的设定值 100°C 后,开始 VDF 加料。然后通过将大致 35 磅的 VDF 加入到反应器中而将反应器压力升高至 650 磅 / 平方英寸。在反应器的压力稳定之后,将 4.5 磅的引发剂溶液加入到反应器中以引发聚合反应,该引发剂溶液由 1.0wt% 的过硫酸钾以及 1.0wt% 的乙酸钠构成。调节进一步加入引发剂溶液的速度以获得并且维持大约 70 磅每小时的最终的 VDF 聚合速率。继续该 VDF 均聚反应直到在反应物质中引入约 150 磅的 VDF。停止 VDF 进料并允许该批次在反应温度下反应完以在减压下消耗残余单体。在 25 分钟之后,停止该搅拌并且将该反应器冷却、放空并回收该胶乳。回收的胶乳中的固体是通过重力测定技术确定的并且是约 27 重量%以及根据 ASTM 方法 D-3835 在 450° F 和 100 秒⁻¹ 下测量的约 27kp 的熔体粘度。树脂的融化温度是根据 ASTM 方法 D-3418 测量的并且发现是约 162°C。重量平均粒径是通过 NICOMP 激光光散射仪测量的并且发现是约 150nm。

[0082] 实例 2

[0083] 向一台 80 加仑的不锈钢反应器中装入 345 磅的去离子水、250 克的 PLURONIC 31R1 (来自巴斯夫公司的非氟化的非离子型表面活性剂)、以及 0.6 磅的乙酸乙酯。抽空之后,以 23rpm 开始搅拌并且将该反应器加热。在反应器温度达到所希望的设定值 100°C 后,将 VDF 和 HFP 单体引入到反应器中其中 HFP 比例为总单体的 40wt%。然后通过将约 35 磅的总单体加入到反应器中而将反应器压力升高至 650 磅 / 平方英寸。在反应器的压力稳定之后,将 5.0 磅的引发剂溶液加入到反应器中以引发聚合反应,该引发剂溶液由 1.0wt% 的过硫酸钾以及 1.0wt% 的乙酸钠构成。在初始时,HFP 与 VDF 的比例如此调节以达到相对于进料中总单体 16.5% 的 HFP。此外调节进一步加入引发剂溶液的速度以获得并且维持大约 70 磅每小时的最终的合并的 VDF 和 HFP 聚合速率。继续该 VDF 和 HFP 共聚反应直至反应物质中引入约 160 磅的单体。停止 HFP 进料但继续 VDF 进料直至将约 180 磅的总单体进料到该反应器中。停止 VDF 进料并且允许该批次在反应温度下反应完以在减压下消耗残余单

体。在 40 分钟之后,停止该初始进料和搅拌并且将该反应器冷却、放空并回收该胶乳。回收的胶乳中的固体是通过重力测定技术确定的并且是约 32 重量%以及根据 ASTM 方法 D-3835 在 450° F 和 100 秒⁻¹ 下测量的约 28kp 的熔体粘度。树脂的熔化温度是根据 ASTM D3418 测量的并且发现是约 120°C。重量平均粒径是通过 NICOMP 激光光散射仪测量的并且发现是约 160nm。

[0084] 实例 3

[0085] 向一台 80 加仑的不锈钢反应器中装入 345 磅的去离子水、250 克的 PLURONIC 31R1 (来自巴斯夫公司的非氟化的非离子型表面活性剂)、以及 0.35 磅的乙酸乙酯。抽空之后,以 23rpm 开始搅拌并且将该反应器加热。在反应器温度达到所希望的设定值 100°C 后,将 VDF 和 HFP 单体引入到反应器中,其中 HFP 比率为总单体的 13.2wt%。然后通过将约 35 磅的总单体加入到反应器中而将反应器压力升高至 650 磅/平方英寸。在反应器的压力稳定之后,将 3.5 磅的引发剂溶液加入到反应器中以引发聚合反应,该引发剂溶液由 1.0wt% 的过硫酸钾以及 1.0wt% 的乙酸钠构成。在初始时,HFP 与 VDF 的比例如此调节以达到进料中总单体的 4.4% 的 HFP。此外调节进一步加入引发剂溶液的速度以获得并且维持大约 90 磅每小时的最终的合并的 VDF 和 HFP 聚合速率。继续该 VDF 和 HFP 共聚反应直至反应物质中引入约 160 磅的单体。停止 HFP 进料但继续 VDF 进料直至将约 180 磅的总单体进料到该反应器中。停止 VDF 进料并且允许该批次在反应温度下反应完以在减压下消耗残余单体。在 40 分钟之后,停止该初始进料和搅拌并且将该反应器冷却、放空并回收该胶乳。回收的胶乳中的固体是通过重力测定技术确定的并且是约 32 重量%以及根据 ASTM 方法 D-3835 在 450° F 和 100 秒⁻¹ 下测量的约 38kp 的熔体粘度。树脂的熔化温度是根据 ASTM 方法 D-3418 测量的并且发现是约 152°C。重量平均粒径是通过 NICOMP 激光光散射仪测量的并且发现是约 160nm。

[0086] 然后将实例 1 至 3 的以上基于 PVDF 的胶乳配制成水性隔膜涂覆组合物并施用到隔膜上并且干燥。

[0087] 实例 4-6

[0088] 水性隔膜涂覆组合物是通过首先制成包含 1.5% 的 BYK-346 (来自毕克化学公司 (BYK-Chemie)) 在 DI 水中的母液 A;其次包含磷酸酯三乙酯 (TEP) 和母液 A 的 50-50 混合物的母液 B 制备的。然后如表 -1 中列出将母液 A 和 B 加入到 50g 加实例 -3 的 0.5g BYK-346 胶乳中。

[0089] 表 -1 :水性隔膜涂覆组合物

[0090]

	<u>溶液</u>	<u>溶液</u>	<u>BYK-</u>
<u>样品</u>	<u>A (g)</u>	<u>B (g)</u>	<u>346</u>

[0091]

			<u>(g)</u>
<u>4</u>	<u>85</u>	<u>20</u>	<u>0.5</u>
<u>5</u>	<u>80</u>	<u>25</u>	<u>0.5</u>
<u>6</u>	<u>55</u>	<u>50</u>	<u>0.5</u>

[0092] 实例 7-9

[0093] 水性隔膜涂覆组合物是通过使用以上提供的母液和 BYK-346 并如表 -2 中所示将它们加入到实例 -2 的 50g 胶乳中制备的。

[0094] 表 -2 :水性隔膜涂覆组合物

[0095]

<u>样品</u>	<u>溶液</u>		<u>BYK-</u>
	<u>A (g)</u>	<u>B (g)</u>	<u>346</u>
			<u>(g)</u>
<u>7</u>	<u>90</u>	<u>15</u>	<u>0.5</u>
<u>8</u>	<u>80</u>	<u>25</u>	<u>0.5</u>
<u>9</u>	<u>55</u>	<u>50</u>	<u>0.5</u>

[0096] 实例 10-11

[0097] 水性隔膜涂覆组合物是通过使用以上提供的母液并根据表 -3 将它们加入到实例 -1 的 50g 胶乳中制备的。

[0098] 表 -3 :水性隔膜涂覆组合物

[0099]

<u>样品</u>	<u>溶液</u>		<u>BYK-</u>
	<u>A (g)</u>	<u>B (g)</u>	<u>346</u>
			<u>(g)</u>
<u>10</u>	<u>80</u>	<u>25</u>	<u>0.5</u>
<u>11</u>	<u>55</u>	<u>50</u>	<u>0.5</u>

[0100] 成膜评价:

[0101] 成膜的质量是通过将各 10g 的水性隔膜涂覆组合物和对比实例在一个对流烘箱中在 80°C 下 4 小时评价的。实例 4 至 11 的干燥树脂是很好地熔融的并被制成没有任何裂纹的好的连续膜。

[0102] 此外,将聚烯烃隔膜,CELGARD 的 M 2400 (具有 43nm 平均孔径的 25 微米厚的聚丙烯膜) 的样品浸入实例 4-11 的水性隔膜涂覆组合物并在 80°C 下在一个对流烘箱中干燥。样品表面的 FTIR 分析表明至少 3 微米厚的实例 1-3 的基于 PVDF 的聚合物的良好均匀的薄

膜沉积到聚烯烃隔膜上。

[0103] 将 7-9 的涂布的样品在室温下浸泡在包含等比例的 EC/DMC/DEC 的碳酸盐溶液中 4 小时并在烘箱中干燥 8 小时。FTIR 分析表明在样品 7-9 的薄膜上的基于 PVDF 的聚合物在碳酸盐溶液中浸泡之后不会洗掉。

实例-5 (涂覆的CELGARD 2400) 浸泡在碳酸盐溶液之前和之后的 FT-IR光谱。

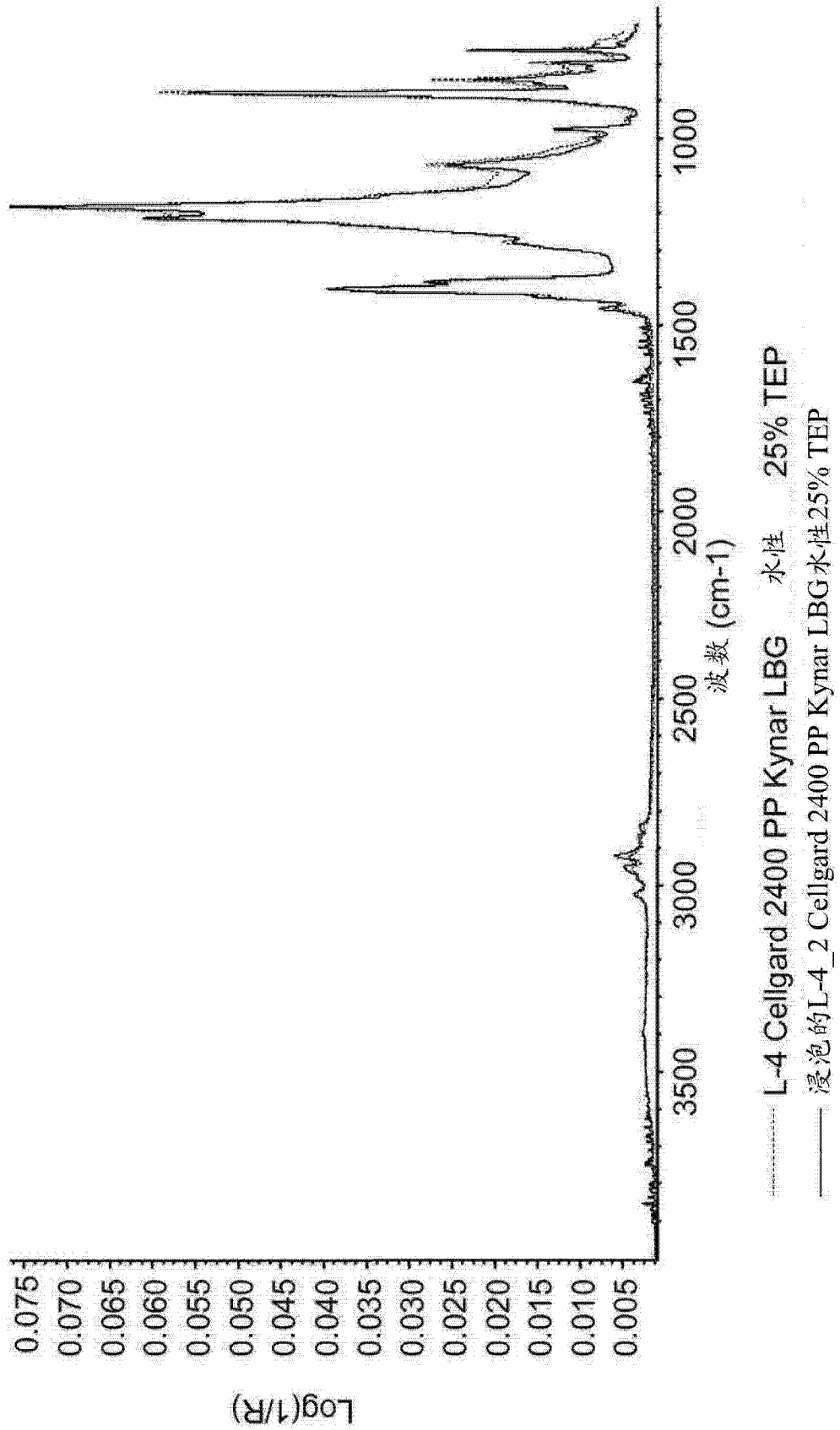


图 1

未涂覆的CELGARD 2400浸泡在碳酸盐溶液中之前和之后的FT-IR光谱。

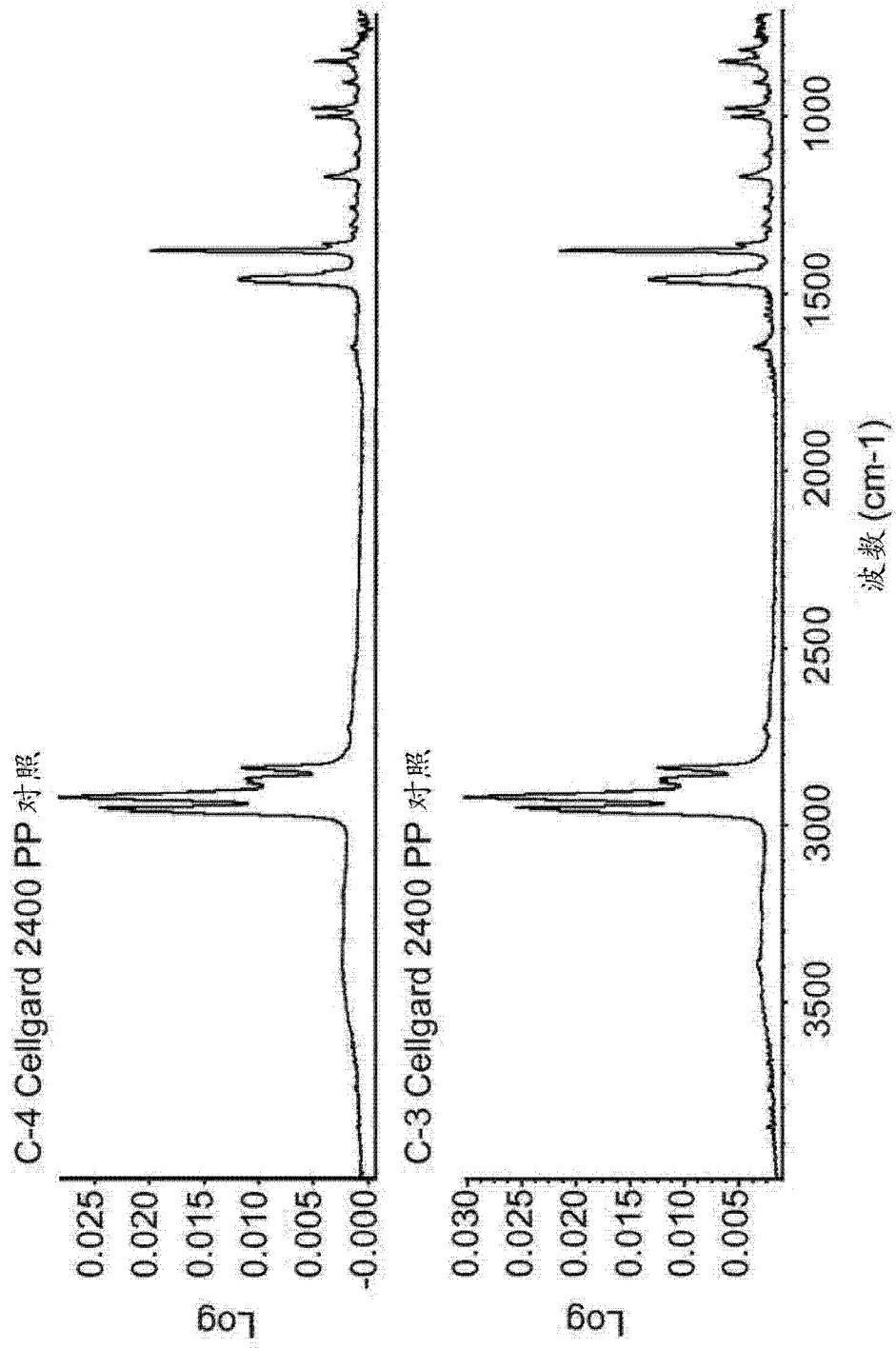


图 2