

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680033337.6

[51] Int. Cl.

C08F 214/20 (2006.01)

C08L 27/14 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 9 月 10 日

[11] 公开号 CN 101263167A

[22] 申请日 2006.9.12

[21] 申请号 200680033337.6

[30] 优先权

[32] 2005.9.13 [33] US [31] 60/716,746

[86] 国际申请 PCT/US2006/035411 2006.9.12

[87] 国际公布 WO2007/033130 英 2007.3.22

[85] 进入国家阶段日期 2008.3.13

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

共同申请人 杜邦三井氟化物有限公司

[72] 发明人 J·王 S·莫奇祖基

R·E·乌肖尔德

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 段家荣

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

用于电池电极的乙烯基氟基共聚物粘合剂

[57] 摘要

一种用于电池电极的粘合剂包含一种乙烯基氟基共聚物。该乙烯基氟基共聚物优选含有大约 25 到大约 85mol% 的乙烯基氟和大约 75 到大约 15mol% 的至少一种其它含氟单体。在优选的实施方案中,这种粘合剂包含至少两类乙烯基氟基共聚物的混合物,在另一个实施方案中,所述粘合剂包含一种乙烯基氟基共聚物和至少一种其它的氟基聚合物。该粘合剂可以分散于水或有机溶剂中形成糊状物,用于将电极材料粘结到集电器上以制作电池电极,得到的电池电极具有改进的粘结强度和电化学稳定性。

1. 一种用于电池电极的粘合剂, 包含一种乙烯基氟基共聚物。
2. 权利要求1的粘合剂, 其中粘合剂包含至少两类乙烯基氟基共聚物的混合物。
3. 权利要求1的粘合剂, 其中粘合剂包含乙烯基氟基共聚物和至少一种选自均聚物和共聚物的氟基聚合物, 所述均聚物和共聚物选自偏二氟乙烯、四氟乙烯、三氟乙烯、氯化三氟乙烯、氟化乙烯基醚、氟化丙烯酸烷基酯/甲基丙烯酸烷基酯、具有3-10个碳原子的全氟烯烃、全氟化C₁-C₈烷基乙烯和氟化间二氧杂环戊烯的单体制备。
4. 权利要求1的粘合剂, 其中乙烯基氟基共聚物含有大约25到大约85mol%的乙烯基氟和大约75到大约15mol%的至少一种其它含氟单体, 所述含氟单体选自偏二氟乙烯、四氟乙烯、三氟乙烯、氯化三氟乙烯、氟化乙烯基醚、氟化丙烯酸烷基酯/甲基丙烯酸烷基酯、具有3-10个碳原子的全氟烯烃、全氟化C₁-C₈烷基乙烯和氟化间二氧杂环戊烯。
5. 权利要求1的粘合剂, 其中所述乙烯基氟基共聚物为至少一种选自乙烯基氟-四氟乙烯共聚物、乙烯基氟-四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、乙烯基氟-四氟乙烯-全氟丁基乙烯共聚物的共聚物。
6. 权利要求1的粘合剂, 其中乙烯基氟基共聚物分散于水或有机溶剂中形成分散体。
7. 权利要求1的粘合剂, 其中所述乙烯基氟基聚合物溶解于有机溶剂中形成溶液。
8. 权利要求6的粘合剂, 其中所述有机溶剂选自N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、酮、腈和酯。
9. 权利要求7的粘合剂, 其中所述有机溶剂选自N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、酮、腈和酯。

用于电池电极的乙烯基氟基共聚物粘合剂

发明领域

本发明涉及用于在制作电池电极中粘结电极材料的改进的氟聚合物粘合剂。

发明背景

在锂离子蓄电池中，需要能保持离子和电子在电极中传导稳定的粘合剂。目前，聚偏二氟乙烯（PVDF）是典型的用于此用途的粘合剂。但是在 PVDF 的情形中，由于粘结强度和柔韧性不足而发生活性物质（即电极材料，例如锂复合氧化物或碳）分层，因此需要开发用于电极的新粘合剂。

近年来，随着微电子设备例如便携式电话和摄影机的发展，微小的、光的和高输出能量的电源得到了积极的发展。锂离子蓄电池作为满足这些需求的电池而得到了广泛的应用。

在锂离子蓄电池中，阳极用铝箔作为集电器。粉末锂复合氧化物例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 或 LiMn_2O_4 与传导材料（例如碳）、粘合剂和溶剂混合形成糊状物，将该糊状物在集电器的表面上涂布并干燥。阴极通过在铜箔上涂布混合碳、粘合剂和溶剂得到的糊状物而制备。为了制作电池，电极按照阴极、隔板（聚合物多孔膜）、阳极和隔板的顺序层状排列，然后缠绕并嵌入圆柱形或矩形容器中。在这种电池制作的过程中，粘合剂是一种重要的将对电池非常关键的活性物质（电极材料）粘结到电极的集电器上的材料。这种粘合剂的粘结性和化学性质对电池的性能具有重大的影响。典型的，聚偏二氟乙烯（PVDF）与 N-甲基-2-吡咯烷酮的组合用于粘合剂和溶剂中。聚偏二氟乙烯溶于 NMP 中并允许制备具有合适粘度的糊状物。此外，聚偏二氟乙烯显示出良好的耐化学性并且甚至在用于电池电解质溶液的碳酸盐基有机溶剂中都表现出结合能力。

但是，聚偏二氟乙烯并不能满足用于电池的粘合剂所要求的所有性质。当在电池的制作过程中缠绕电极时，活性物质倾向于分层或从集电器上脱离。这种活性物质的分层将会导致电池内在的电阻的增加，引起电池性能的下降。基

于这个原因，迫切地需要开发一种减少活性物质分层的粘合剂。

作为一种改进粘合剂粘结强度的手段，报道了一种将不同的官能团引入用于粘合剂的树脂中的方法。例如，在日本专利 NO.3467499 中公开了通过使用偏二氟乙烯和具有环氧基团的单体的聚偏二氟乙烯共聚物而使聚偏二氟乙烯的粘结强度从常规的聚偏二氟乙烯水平得到了提高。

作为另外的通过使用主要含有偏二氟乙烯共聚物，偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物而改进粘合剂的另外的实例，例如已经报道了(日本专利 NO.3501113)。然而，当这种主要包含偏二氟乙烯的共聚物表现出改进的粘结强度时，它倾向于在用于电池电解质溶液的碳酸盐基有机溶剂中溶胀，导致在一些情形中电池容量下降。

同样，日本专利公开号 2004-79327 报道了当通过混合两种具有不同分子量的聚偏二氟乙烯制备粘合剂时，粘结强度有改进。但是，在这种情况下，因为应用聚偏二氟乙烯树脂本身的硬度没有改进。日本专利 NO.3440963 指出了通过使用除聚偏二氟乙烯之外的丙烯酸酯-苯乙烯共聚物而使粘结强度有所提高。但是在这种情况下，同样存在因为聚偏二氟乙烯-丙烯酸酯的硬度而导致的树脂硬度的基本问题。

基于上述背景，需要一种具有改进的粘结性质的，具有对电解质溶液的耐化学性和电化学稳定性的新的粘合剂。

发明概述

本发明提供一种用于电池电极的含有乙烯基氟基共聚物的粘合剂。该乙烯基氟基共聚物优选含有大约 25 到大约 85mol%的乙烯基氟和大约 75 到大约 15mol%的至少一种其它含氟单体。在一个优选的实施方案中，该粘合剂包含至少两类乙烯基氟基聚合物的混合物。在另一个实施方案中，该粘合剂包含一种乙烯基氟基共聚物和至少一种其它的氟基聚合物。

本发明提供一种新的氟聚合物树脂粘合剂，所述粘合剂具有比常规的粘合剂更高的结合性能，减少了电池制作过程中活性物质的分层并表现出改进的粘结强度和电化学稳定性。

发明详述

本发明涉及一种乙烯基氟基共聚物粘合剂，所述粘合剂具有电极粘合剂所要求的改进的性质，例如粘结强度和柔韧性。用于形成本发明粘合剂的乙烯基氟基共聚物和它们的制备方法在美国专利 6,403,303 B1、6,271,303 B1 和 6,242,547 (Uschold) 中有充分的公开。

本发明的乙烯基氟基共聚物优选含有大约 25 到大约 85mol% 的乙烯基氟基组分。在一个优选的实施方案中，乙烯基氟基共聚物包含大约 25 至大约 85mol% 的乙烯基氟和大约 75 到大约 15mol% 的至少一种含氟单体，所述含氟单体选自偏二氟乙烯、四氟乙烯、三氟乙烯、氯化三氟乙烯、氟化乙烯基醚、氟化丙烯酸烷基酯/甲基丙烯酸烷基酯、具有 3-10 个碳原子的全氟烯烃、全氟化 C₁-C₈ 烷基乙烯和氟化间二氧杂环戊烯 (dioxoles)。

在另一个优选的实施方案中，本发明的粘合剂包含至少两类乙烯基氟基共聚物的混合物。

在特别优选的实施方案中，乙烯基氟基共聚物含有至少一种选自乙烯基氟-四氟乙烯共聚物、乙烯基氟-四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、乙烯基氟-四氟乙烯-全氟丁基乙烯共聚物的共聚物。

在本发明的另一个实施方案中，粘合剂优选为乙烯基氟基共聚物和至少一种其它氟基聚合物的混合物。优选地，氟基聚合物为至少一种选自均聚物和共聚物的聚合物，所述均聚物和共聚物由选自偏二氟乙烯、四氟乙烯、三氟乙烯、氯化三氟乙烯、氟化乙烯基醚、氟化丙烯酸烷基酯/甲基丙烯酸烷基酯、具有 3-10 个碳原子的全氟烯烃、全氟化 C₁-C₈ 烷基乙烯和氟化间二氧杂环戊烯的单体制备。

优选的使用乙烯基氟基共聚物粘合剂的方法为通过使乙烯基氟基共聚物分散在有机溶剂或水中形成分散体。另一个制备乙烯基氟基共聚物粘合剂的实施方案为在有机溶剂中制备乙烯基聚合物的溶液。优选的有机溶剂选自 N-甲基-2-吡咯烷酮、γ-丁内酯、N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、酮、腈或酯或它们的混合物。

根据本发明使用的乙烯基氟基共聚物可用于常规的使用粘合剂形成电池电极的方法中相似的步骤中。特别地，乙烯基氟基共聚物粘合剂溶解或分散在有机溶剂或水中，其随后与活性物质和传导材料混合以获得糊状物。所述糊状物涂布于金属箔片上，优选铝或铜箔，用做集电器。糊状物干燥，优选加热干燥，使得活性物质结合在集电器上。

本发明的乙烯基氟基共聚物不能溶解于极性有机溶剂例如碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯以及它们的混合物，因此可以方便地用做电池中稳定的粘合剂。

在本发明中可以与粘合剂结合的电池活性物质没有特别的限制。但是，锂复合氧化物例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 或 LiMn_2O_4 可以作为用于阳极的电池活性物质的实例而引用，且含碳的物质例如石墨和 ketjen 黑可以作为用于阴极的电池活性物质的实例而引用。此外，铝和铜箔可以作为电极集电器的实例而引用。本发明的粘合剂既可以用于阳极，也可以用于阴极。

本发明的粘合剂显示出比常规的聚偏二氟乙烯更高的粘结强度。因此，更少量的乙烯基氟基共聚物粘合剂可用于获得与常规的聚偏二氟乙烯粘合剂相等的粘结强度。结果为，当使用更少量的粘合剂时，本发明粘合剂的使用允许活性物质的量增加，因此允许电池容量的增加。

实施例

在本发明中，物理性质的测定和样品的制备通过使用以下设备进行：

熔点：

通过使用示差扫描量热器（来自于 PerkinElmer 的 Pyris 1）在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度下测量熔点，且将峰值作为熔点。

用于粘合剂的铝箔的粘结强度通过使用 TENSILON（来自于 Toyo Baldwin 的 UTM-1T）测量，十字头速度为 $50\text{ mm}/\text{min}$ ，且测压元件为 5 kg 。

循环伏安法：

循环伏安法通过使用铝箔在氮气的气氛下测量，铝箔上涂布并干燥糊状物作为测试电极，糊状物通过混合乙烯基氟基共聚物和有机溶剂以及碳(ketjen 黑)获得，Pt 线作为计算电极， Ag/Ag^+ （对于有机溶剂， $0.7\text{ V}/\text{SHE}$ ）作为参考电极，且 $1\text{ mol}/\text{升}$ 的 LiPF_6 （碳酸亚乙酯+碳酸甲乙酯混合溶剂重量比 1:1）作为电解质溶液。扫描范围为 0.00 到 5.00 V （125 个循环），且扫描速率为 $0.10\text{ V}/\text{s}$ 。比较每一个循环中在 3.5 V 的电流值，电极的电化学稳定性通过电流的降低程度进行比较。

原材料：

实施例中具有表 1 和 2 所示的组分和熔点的乙烯基氟基共聚物粉末(平

均颗粒尺寸 $0.2\ \mu\text{m}$)。

本发明的实施例和对比例解释如下，应当注意实施例使用乙烯基氟基共聚物作为粘合剂，和对比例使用 PVDF 作为粘合剂。但是，实施例为本发明的范例，且本发明并不仅限于这些实施例。

实施例 1 到 5，对比例 1

粘结强度评估测试

通过混合 5 wt% 表 1 所示的乙烯基氟基共聚物或 PVDF 粉末与有机溶剂制备树脂的有机溶胶之后，再混合 5 wt% 的 ketjen 黑以形成糊状物。糊状物涂布在 $15\ \mu\text{m}$ 厚度的铝箔 ($5\ \text{cm} \times 10\ \text{cm}$) 的磨砂面上，铝箔的被涂布面夹到相同尺寸的另一铝箔上，且涂布的糊状物通过膜涂布器用手工延展开。样品的厚度是 $120\ \mu\text{m}$ 。涂片在真空干燥器（来自于 Tabai Espec 的 LCV-232）中在 190 摄氏度下干燥 3 小时。之后，切割 $1\ \text{cm} \times 5\ \text{cm}$ 的测试样品并用做粘结强度的测试。

粘结强度通过在 180 度方向上的剥落强度测试而测定。结果列于表 1 中。测试样品的粘结强度与在相同条件下使用常规粘合剂中使用的 PVDF 制备的样品进行比较。对比表明乙烯基氟基共聚物比 PVDF 表现出更高的粘结强度。

表1 乙烯基氟基共聚物混合物的粘结强度

样品		VF mol%	TFE mol%	熔点 (°C)	聚合物 浓度 (wt%)	溶剂 (wt%)	剥落 强度 (g)
<u>实施例</u>							
1	A	59.6	40.4	195.7	5	MA-DMA-NMP (46.9:42.3:10.8)	38.4
2	B	64.0	36.0	183.7	5	MA-DMA-NMP (51.9:38.3:9.7)	42.1
3	C	69.1	30.9	180.7	5	丙酮-NMP (50.0:50.0)	32.4
4	C	69.1	30.9	180.7	5	MA-DMA (46.8:53.2)	34.3
5	D	74.4	25.6	187.5	5	MA-DMA (32.0:68.0)	56.9
<u>对比例</u>							
1	PVDF	/	/	/	5	NMP	9.9

NMP: N-甲基-2-吡咯烷酮, MA: 乙酸甲酯, DMA: N, N-二甲基乙酰胺, VF: 乙烯基氟, TFE: 四氟乙烯, VDF: 聚偏二氟乙烯

粘结强度评估测试 (实施例6 到8)

两类乙烯基氟基共聚物的粘结强度通过使用实施例 1 到 5 和对比例 1 中使用的方法进行评价。结果列于表 2 中。从表 2 中可以看出样品 D 和 E (80/20%) 的乙烯基氟基共聚物的混合物表现出最高的粘结强度。

表2 乙烯基氟基共聚物的混合物的粘结强度

	组分		聚合物浓度 (wt%)	溶剂 (wt%)	剥落强度 (g)
	样品 D	样品 E*			
<u>实施例</u>					
6	90%	10%	5	MA-DMA (32.0:68.0)	63.8
7	80%	20%	5	MA-DMA (32.0:68.0)	80.6
8	70%	30%	5	MA-DMA (32.0:68.0)	30.8
<u>对比例</u>					
1	PVDF	/	5	NMP	9.9

NMP: N-甲基-2-吡咯烷酮, MA: 乙酸甲酯, DMA: N, N-二甲基乙酰胺

样品 E*: VF/TFE/HFP (六氟丙烯) =69.8/22.8/7.4 共聚物

实施例 9 到 10, 对比例 2 到 3

电化学测试:

将用于粘结强度测试的糊状物涂布于 15 μm 厚度的铝箔 (0.5 cm $\times$ 5 cm) 的一侧并且在 190 摄氏度的条件下干燥 3 小时。这个样品用做测试电极, 且电极的稳定性通过循环伏安法测定。结果列于表 3 中。

每一个循环中在 3.50 V 下的电流值的比较表明既在实施例中也在对比例中都存在电流的降低。这种现象的原因假定为在电解质溶液中的 LiPF_6 将铝箔氟化形成具有低电传导率的非活性膜, 导致电阻增加。然而, 这种降低的倾向性有显著的差异。对于 PVDF, 在第二个循环中电流降低到大约 30%, 然后连续的降低到几个百分点并且在 121 个循环后实际上变为 0。但是, 对于使用乙烯基氟基共聚物作为粘合剂的电极, 在第二个循环中电流降低到大约 80%, 并且甚至在 121 个循环之后表现出大约 25% 的值, 表明在这个电极中电流的降低被抑制了。这些结果表明使用乙烯基氟基共聚物使得集电器和碳保持更好的接触。因此, 乙烯基氟基共聚物使得形成电化学更稳定的电极成为可能。

表 3 乙烯基氟基共聚物循环伏安测试结果

	样品	VF mol%	TEF mol%	电极上的涂布量 (mg)	循环 (次数)	电流保持率 (%) [初始电流=100%]
<u>实施例</u>						
9	D	74.4	25.6	0.8	0	100
					2	86
					16	53
					121	25
10	D	74.4	25.6	0.9	0	100
					2	76
					16	39
					121	20
<u>对比例</u>						
2	PVDF	/	/	0.4	0	100
					2	27
					16	3
					121	0
3	PVDF	/	/	0.6	0	100
					2	13
					16	3
					121	0

根据本发明，抑制电池例如锂离子蓄电池中活性物质的分层并具有更好的电化学稳定性的电极，可以通过使用乙烯基氟基共聚物作为粘合剂而制备。