



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I830214 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：111116194

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 28 日

(51)Int. Cl. : C08L27/16 (2006.01)

C08L33/12 (2006.01)

H01M4/62 (2006.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2021/04/29 美國

63/181,438

(71)申請人：美商愛克瑪公司 (美國) ARKEMA INC. (US)

美國

(72)發明人：何文勝 HE, WENSHENG (CN)；閻嘉新 GE, JIAXIN J. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 1378298A

CN 108291106A

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

氟聚合物及官能性丙烯酸聚合物摻合物作為電化學裝置之黏合劑

(57)摘要

本發明係關於包含氟聚合物及官能性丙烯酸共聚物之聚合物摻合物。氟聚合物在摻合物中為大部分，佔 80 重量%或更高。氟聚合物可為聚偏二氟乙烯(PVDF)及其共聚物。VDF 共聚物可含有氟化共聚單體，諸如六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)等，或官能化單體，諸如乙烯基羧酸、乙烯基磷酸、乙烯基磺酸及其鹽。官能性丙烯酸共聚物為具有含官能性之單體的聚(甲基)甲基丙烯酸酯共聚物。

The invention relates to polymer blends comprised of a fluoropolymer and functional acrylic copolymer. The fluoropolymer is majority in the blend, accounting for 80 wt% or higher. The fluoropolymer can be polyvinylidene fluoride (PVDF) and its copolymers. VDF copolymer can contain fluorinated comonomers such as hexafluoropropylene (HFP), tetrafluoroethylene (TFE) etc, or functionalized monomers such as vinyl carboxylic acid, vinyl phosphoric, vinyl sulfonic acid and their salts. The functional acrylic copolymers are poly(methyl) methacrylate copolymers with functional containing monomers.



公告本

I830214

【發明摘要】

【中文發明名稱】

氟聚合物及官能性丙烯酸聚合物摻合物作為電化學裝置之黏合劑

【英文發明名稱】

FLUOROPOLYMER AND FUNCTIONAL ACRYLIC POLYMER
BLEND AS BINDER FOR ELECTROCHEMICAL DEVICES

【中文】

本發明係關於包含氟聚合物及官能性丙烯酸共聚物之聚合物摻合物。氟聚合物在摻合物中為大部分，佔80重量%或更高。氟聚合物可為聚偏二氟乙烯(PVDF)及其共聚物。VDF共聚物可含有氟化共聚單體，諸如六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)等，或官能化單體，諸如乙烯基羧酸、乙烯基磷酸、乙烯基磺酸及其鹽。官能性丙烯酸共聚物為具有含官能性之單體的聚(甲基)甲基丙烯酸酯共聚物。

【英文】

The invention relates to polymer blends comprised of a fluoropolymer and functional acrylic copolymer. The fluoropolymer is majority in the blend, accounting for 80 wt% or higher. The fluoropolymer can be polyvinylidene fluoride (PVDF) and its copolymers. VDF copolymer can contain fluorinated comonomers such as hexafluoropropylene (HFP), tetrafluoroethylene (TFE) etc, or functionalized monomers such as vinyl carboxylic acid, vinyl phosphoric, vinyl sulfonic acid and their salts. The functional acrylic copolymers are poly(methyl) methacrylate copolymers with functional containing

monomers.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

氟聚合物及官能性丙烯酸聚合物摻合物作為電化學裝置之黏合劑

【英文發明名稱】

FLUOROPOLYMER AND FUNCTIONAL ACRYLIC POLYMER
BLEND AS BINDER FOR ELECTROCHEMICAL DEVICES

【技術領域】

【0001】 本發明係關於氟聚合物與丙烯酸聚合物之摻合物，其用作電化學裝置中之電極中的黏合劑或分離器中的塗層。

【先前技術】

【0002】 基於VDF之氟聚合物、PVDF及其共聚物在電化學裝置，諸如鋰離子電池中用作電極中之黏合劑或分離器中之塗層。PVDF在鋰離子電池中的最常見用途為作為陰極的黏合劑，且有時亦用作陽極的黏合劑。PVDF在鋰離子電池中之另一用途為用作分離器上之塗層。對於黏合劑應用，一個關鍵特性為複合電極結構之黏著力/內聚力。鋰離子電池中之典型陰極係由塗佈於鋁箔上之活性材料、導電碳添加劑及黏合劑組成之複合多孔結構。複合電極之黏著力/內聚力可藉由180°剝離測試表徵。

【0003】 用於鋰離子電池陰極的活性材料可為鋰鈷氧化物、磷酸鋰鐵、鋰錳氧化物、鋰鎳錳鈷氧化物、鋰鎳鈷鋁氧化物等。活性材料通常占陰極複合物之大於90重量%。導電碳添加劑可為碳黑、碳纖維、碳奈米管、石墨、石墨烯等，其主要功能為提供用於電子之導電網路，且其在陰極複合物中之比例通常為0.5重量%至5重量%。

【0004】 在鋰離子電池之典型陰極中，PVDF或其共聚物為行業中

所使用之主黏合劑。陰極中的黏合劑組合物通常為0.5重量%至5重量%。黏合劑的一個關鍵要求為賦予複合電極結構足夠黏著力/內聚力。

【0005】 WO 9732347描述一種用於電池之電極，其包含含有用於固定至電池之集電器表面之黏合劑的電極形成基板。此黏合劑含有PVDF (聚偏二氟乙烯)均聚物或共聚物，其接枝有包含丙烯酸酯基及/或甲基丙烯酸酯基之至少一種丙烯酸聚合物，此接枝丙烯酸聚合物之含量在黏合劑之0.1重量%至20重量%範圍內。

【0006】 WO 9749777描述一種可用於固定至金屬之黏合劑，其包含聚偏二氟乙烯聚合物、包含能夠固定至金屬之官能基的丙烯酸或甲基丙烯酸聚合物及丙烯酸或甲基丙烯酸類型之彈性體。此類型之黏合劑不能用於鋰離子電池電極中，因為在與電解質接觸時，彈性體將溶脹且損害電極。

【0007】 US 2013/252077描述用非水性電解質操作之鋰離子電池的電極。此電極包含活性物質及包含偏二氟乙烯聚合物及丙烯酸聚合物之黏合劑。丙烯酸聚合物的含量在40重量%至90重量%範圍內變化，且因此由於上述丙烯酸聚合物與電解質永久接觸而溶脹，引起電極劣化的問題，在電極中的溫度高於環境溫度時尤其如此。

【0008】 文獻EP 2 953 193描述用於鋰離子電池之黏合劑，其包含氟聚合物及含有腈基之丙烯酸聚合物。

【0009】 文獻WO 97/27260描述一種電極，其包含由塗佈有包含活性物質及黏合劑之層的金屬製成的集電器。此黏合劑包含以下三種組分之至少兩者：偏二氟乙烯聚合物、包含能夠固定至金屬之官能基的丙烯酸或甲基丙烯酸聚合物及偏二氟乙烯共聚物。當黏合劑僅包含偏二氟乙烯聚

合物及丙烯酸或甲基丙烯酸聚合物時，丙烯酸或甲基丙烯酸聚合物占黏合劑總重量之0.5重量%至20重量%範圍內的比例。結果證明，實際上，為了獲得活性層之良好內聚力及活性層與金屬集電器之良好黏著力，所用黏合劑之重量必須為相當大的。此外，亦觀測到與電解質接觸的陰極的溶脹。在此文獻中考慮偏二氟乙烯共聚物為Kynar® 500及Kynar® 301 F。此等共聚物展現在12.5 kg下1.2 g/10分鐘或在21.6 kg下4 g/10分鐘量測之熔體流動指數(MFR)。5重量%濃度之此等共聚物中之每一者於N-甲基-2-吡咯啉酮中之溶液在23°C下展現75 mPa·s之黏度。結果證明，此類黏度值不適合在鋰離子電池中的基板層中使用小於5重量%之含量的此類黏合劑覆蓋電池之金屬集電器。

【0010】 此外，已知使用高分子量之偏二氟乙烯均聚物作為鋰電池電極之黏合劑，其在N-甲基-2-吡咯啉酮中的5%溶液展現以30轉/分鐘之控制剪切速率量測的大於100 mPa之黏度。此黏合劑具有僅引起有限溶脹且在電解質中僅展現低含量之可萃取物的優點，亦即在電極使用期間，源自黏合劑之少量產物遷移至電解質中。由於上述PVDF均聚物之高分子量，其提供良好黏著力。另一方面，由於此相同聚合物具有高分子量，因此其極黏稠，且因此難以在金屬集電器上鋪展由此黏合劑與電極之活性物質的混合物形成的糊狀物。

【0011】 一個實例為使用官能化丙烯酸添加劑，如美國專利申請案US 2018/0355206中所揭示。US 2018/0355206教示丙烯酸共聚物具有10莫耳%攜帶酸之單體，亦即甲基丙烯酸，以獲得更好的剝離。

【0012】 標準丙烯酸共聚物不具有應用於電池中所需之穩定性。

【0013】 電池行業中持續需要改良黏合劑的黏著力/內聚力特性，以

便減少黏合劑負載且提高電池的總能量密度。

【0014】 出人意料地，本發明證實具有小於10莫耳%官能基之丙烯酸共聚物可顯著提高PVDF黏合劑之黏著力/內聚力。本發明亦揭示除MAA以外之共聚單體在提高黏著力/內聚力方面可具有類似作用。本發明提供具有高T_g之丙烯酸聚合物與PVDF之摻混物，該PVDF提供具有極佳結合黏著力之黏合劑以用於電池中。

【發明內容】

【0015】 本發明係關於包含氟聚合物及至少一種官能性丙烯酸共聚物之聚合物摻合物。氟聚合物為摻合物中之大部分，佔80重量%或更高，較佳90重量%或更高。

【0016】 氟聚合物較佳為聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物或共聚物。

【0017】 官能性丙烯酸共聚物為包含大於0.5莫耳%且小於10莫耳%官能性丙烯酸單體單元、較佳0.5莫耳%至8莫耳%官能性單體單元，且更佳1莫耳%至8莫耳%官能性單體單元且視情況含有疏水性單體之聚(甲基丙烯酸甲酯)共聚物。

【0018】 官能性丙烯酸聚合物佔聚合物摻合物的等於或大於1重量%。

【0019】 本發明之態樣

【0020】 態樣1：一種用於鋰離子電池之黏合劑，其包含至少一種偏二氟乙烯聚合物及至少一種丙烯酸共聚物，該丙烯酸共聚物包含具有展示對金屬之親和力或能夠固定至金屬之官能基的單體，其中該丙烯酸共聚物具有大於110℃之T_g且包含具有至少一類選自以下群之官能基的官能性單體：羧基、羥基、羧酸酐及環氧基，且其中該偏二氟乙烯聚合物於N-甲基-2-吡咯啉酮中之5重量%溶液展現在23℃下以30轉/分鐘之控制剪切速率

量測的等於或大於125毫帕斯卡-秒，且小於2000毫帕斯卡-秒之黏度，其中該丙烯酸共聚物包含小於10莫耳%，較佳8莫耳%或更少且最佳7莫耳%或更少官能性單體，且其中該氟聚合物占該聚合物摻合物中聚合物總重量的超過80重量%。

【0021】 態樣2：如態樣1之黏合劑，其中該黏合劑含有按重量計等於或大於2重量%且等於或小於15重量%該聚合物摻合物中聚合物總重量之丙烯酸共聚物的含量。

【0022】 態樣3：如態樣2之黏合劑，其中該黏合劑含有等於或小於10重量%之丙烯酸共聚物的含量。

【0023】 態樣4：如態樣1至3中任一項之黏合劑，其中該5重量% PVDF溶液之黏度等於或大於300毫帕斯卡-秒，且小於1500毫帕斯卡-秒。

【0024】 態樣5：如態樣1至4中任一項之黏合劑，其中該偏二氟乙烯聚合物為包含至少一種選自由以下組成之群的單體的共聚物：六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)、諸如乙烯基羧酸、乙烯基磷酸、乙烯基磺酸及其鹽的官能化單體。

【0025】 態樣6：如態樣1至5中任一項之黏合劑，其中該丙烯酸共聚物具有大於80,000 g/mol，較佳大於100,000 g/mol之分子量。

【0026】 態樣7：如態樣1至6中任一項之黏合劑，其中該等丙烯酸共聚物具有如藉由T_g高於110℃、較佳高於115℃、更佳高於120℃所量測之高耐熱性。

【0027】 態樣8：如態樣1至7中任一項之黏合劑，其中該丙烯酸共聚物包含官能性單體，該官能性單體包含至少一種選自以下基團之官能

基：羧基及羥基。

【0028】 態樣9：如態樣1至7中任一項之黏合劑，其中該丙烯酸共聚物包含聚(甲基丙烯酸甲酯)共聚物，該共聚物包含具有羧基官能基之官能性單體。

【0029】 態樣10：如態樣1至7中任一項之黏合劑，其中該丙烯酸共聚物包含甲基丙烯酸甲酯單元及甲基丙烯酸單元。

【0030】 態樣11：如態樣1至7中任一項之黏合劑，其中該丙烯酸共聚物包含甲基丙烯酸甲酯單元及丙烯酸羧基烷基酯單元或甲基丙烯酸羧基烷基酯單元。

【0031】 態樣12：如態樣1至11中任一項之黏合劑，其中該丙烯酸共聚物進一步包含疏水性單體。

【0032】 態樣13：如態樣12之黏合劑，其中該疏水性單體為具有經取代之環烷基之丙烯酸單體。

【0033】 態樣14：如態樣12之黏合劑，其中該疏水性單體選自由以下組成之群：丙烯酸羧基烷基酯單體或寡聚物，例如(甲基)丙烯酸三級丁基環己酯、(甲基)丙烯酸3,3,5-三甲基環己酯、甲基丙烯酸異冰片酯(IBOMA)以及丙烯酸異冰片酯(IBOA)。

【0034】 態樣15：如態樣1至14中任一項之黏合劑，其中該等疏水性單體單元之莫耳%為0至15莫耳%，較佳0.5至10莫耳%。

【0035】 態樣16：一種用於包含金屬集電器之類型的鋰離子電池的電極，其至少一個表面覆蓋有含有活性物質及如態樣1至15中任一項之黏合劑的基板層。

【0036】 態樣17：如態樣16之電極，其中該基板含有等於或大於

0.5重量%且等於或小於5重量%的該黏合劑的含量。

【0037】 態樣18：如態樣16之電極，其中該基板含有等於或大於1重量%且等於或小於3重量%的該黏合劑的含量。

【0038】 態樣19：如態樣16至18中任一項之電極，其中該活性物質包含鋰金屬氧化物及視情況選用之碳黑。

【0039】 態樣20：如態樣16至18中任一項之電極，其中該活性物質包含至少一種選自焦炭、碳黑、石墨、活性碳及碳纖維之成分。

【0040】 態樣21：如態樣16至20中任一項之電極，其中該5重量% PVDF溶液之黏度等於或大於300毫帕斯卡-秒，且小於1200毫帕斯卡-秒。

【實施方式】

【0041】 本申請案中所引用之參考文獻均以引用之方式併入本文中。

【0042】 除非另外指出，否則如本文所用之百分比為重量百分比(重量%)，且除非另外陳述，否則分子量為重量平均分子量(Mw)。分子量藉由凝膠滲透層析法(GPC)使用PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)標準物來量測。熔融黏度(MV)在230℃下在100 sec-1下量測。使用差示掃描熱量測定(DSC)在ASTM 3418下量測玻璃轉移溫度：在第二次加熱期間，在10℃/分鐘之加熱速率下在N₂中量測丙烯酸聚合物之玻璃轉移溫度。第一次加熱用於以10℃/分鐘之加熱速率將樣品加熱至170℃，隨後以10℃/分鐘之冷卻速率將樣品冷卻至0℃。熔融黏度根據ASTM D3835在230℃及100 sec-1下藉由毛細管流變儀量測。

【0043】 「共聚物」用於意指具有兩種或更多種不同單體單元之聚

合物，包含三元共聚物及更高程度聚合物。「聚合物」用於意謂均聚物及共聚物。舉例而言，除非另外明確指出，否則「PVDF」及「聚偏二氟乙烯」用於表示均聚物及共聚物。聚合物可為均質聚合物、非均質聚合物或無規聚合物，且可具有梯度分佈之共聚單體單元。

【0044】藉由如本文所用之「(甲基)丙烯酸」或「(甲基)丙烯酸酯」表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯兩者。(甲基)丙烯酸酯用於表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯兩者以及此等之混合物。聚合物可為直鏈、分支鏈、星形、梳狀、嵌段或任何其他結構。

【0045】「兩親性聚合物」為同時含有疏水性及親水性組分之長鏈分子。

【0046】本發明係關於一種包含官能性丙烯酸聚合物及PVDF之黏合劑，其可用於鋰離子電池，且亦係關於相關電極。官能性丙烯酸較佳在官能性丙烯酸聚合物中含有小於10重量%之官能性單體單元，更佳8莫耳%或更少之官能性單體單元。

【0047】本發明係關於一種黏合劑，其可用於鋰離子電池中且包含至少一種偏二氟乙烯聚合物及至少一種包含攜帶對金屬展現親和力或能夠固定至金屬之官能基的單體的丙烯酸共聚物。丙烯酸共聚物為甲基丙烯酸甲酯及官能性丙烯酸單體之共聚物。

【0048】本發明之目標為提供如上文所提及之賦予金屬與含PVDF材料之層之間的良好黏著的黏合劑。

【0049】本發明之另一目標為提供一種黏合劑，其使得有可能在金屬集電器上容易地鋪展活性物質且因此有助於製造用於鋰離子電池之電極。

【0050】 本發明之另一目標為提供一種減少電極處理步驟期間有機溶劑用量的結合劑。

【0051】 本發明之另一目標為提供用於鋰離子電池之電極。

【0052】 本發明之另一目標為提供一種電極，其包含相對低含量的按重量計之黏合劑以便使得有可能增加陰極中活性填充劑之含量以使電池之容量最大化。

【0053】 黏合劑

【0054】 本發明係關於包含氟聚合物及至少一種官能性丙烯酸共聚物之聚合物摻合物，其用作電池中之黏合劑。氟聚合物為聚合物摻合物中之大部分，佔80重量%或更高，較佳80重量%至98重量%，更佳90重量%至98重量%。較佳地，黏合劑含有以黏合劑中之總聚合物計，按重量計等於或大於2重量%且等於及小於20重量%，特定言之小於或等於15重量%或小於或等於10重量%之丙烯酸共聚物的含量。

【0055】 摻合官能性丙烯酸聚合物與氟聚合物藉由PVDF與丙烯酸共聚物之間的偶極子-偶極子相互作用提供改良之機械效能，諸如增強的黏著力。本發明之氟聚合物/丙烯酸摻合物適用於鋰離子電池中之電極黏合劑或分離器塗層應用，其中需要改良的黏著力/內聚力或黏合強度。官能性丙烯酸共聚物於丙烯酸共聚物中包含小於10莫耳%、較佳小於8莫耳%攜帶官能基之單體單元。丙烯酸聚合物中之官能性單體之莫耳%為0.5莫耳%至小於10莫耳%，較佳1莫耳%至8莫耳%。較佳地，官能基為羧酸官能基。

【0056】 咸信在製造電極期間，由於黏合劑/活性物質混合物之黏度降低，丙烯酸共聚物之存在會便於活性物質之施加。此外，由於黏合劑之

黏度降低且因此黏合劑/活性物質混合物之黏度降低，必須用於製造電極之有機溶劑的量會減少；因此使用本發明之黏合劑更為環保。

【0057】 本發明之黏合劑不含彈性聚合物或彈性共聚物，特定言之丙烯酸類彈性(共)聚合物，且丙烯酸類聚合物不為彈性體。

【0058】 本發明之氟聚合物/丙烯酸摻合物不為諸如US6680357或US6635714中所描述之經丙烯酸改質之氟聚合物。在本發明中，聚合物在獨立聚合製程中聚合，且隨後藉由物理方式摻混或摻合在一起。

【0059】 氟聚合物

【0060】 本發明之PVDF為按重量計具有超過50重量%偏二氟乙烯單體單元、較佳超過65重量%、更佳超過75重量%且最佳超過90重量%偏二氟乙烯單體的偏二氟乙烯均聚物或共聚物。

【0061】 偏二氟乙烯聚合物共聚物包括含有至少50重量%，較佳至少75重量%，更佳至少80重量%且甚至更佳至少90重量%之與一或多種共聚單體共聚的偏二氟乙烯之共聚物。實例共聚單體可選自由以下組成之群：四氟乙烯(TFE)、三氟乙烯(TrFE)、氯三氟乙烯(CTFE)、1,2-二氟乙烯、全氟丁基乙烯(PFBE)、六氟丙烯(HFP)、氟乙烯(VF)、五氟丙烯、四氟丙烯、三氟丙烯、氟化(烷基)乙烯醚，諸如全氟乙基乙烯基醚(PEVE)及全氟-2-丙氧基丙基乙烯基醚、全氟甲基乙烯基醚(PMVE)、全氟丙基乙烯基醚(PPVE)、全氟丁基乙烯基醚(PBVE)、較長鏈全氟化乙烯醚、及將容易與偏二氟乙烯共聚之任何其他單體，一或多種部分或完全氟化之 α -烯烴，諸如3,3,3-三氟-1-丙烯、2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙烯、1,2,3,3,3-五氟丙烯、3,3,3,4,4-五氟-1-丁烯、六氟異丁烯(HFIB)、氟化間二氧雜環戊烯，諸如全氟(1,3-間二氧雜環戊烯)及全氟(2,2-二甲基-1,3-間二氧雜環戊

烯)(PDD)、C4及更高碳數之部分或全氟化 α 烯烴、C3及更高碳數之部分或全氟化環狀烯烴、烯丙基單體、部分氟化烯丙基單體、或氟化烯丙基單體，諸如2-羥乙基烯丙醚或3-烯丙氧基丙二醇，及乙烯或丙烯以及其組合。此等聚合物中之其他單體單元可包括含有可聚合C=C雙鍵之任何單體。額外單體可為2-羥乙基烯基醚、3-烯丙氧基丙二醇、烯丙基單體、乙烯或丙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸。

【0062】 在一個較佳實施例中，氟聚合物為酸官能化的氟聚合物，較佳為酸官能化的PVDF。

【0063】 製造酸官能化氟聚合物之方法為此項技術中已知的。WO2019/199753、WO2016149238及US 8,337,725各自之內容以引用之方式併入本文中，提供一些已知的製造酸官能化氟聚合物之方法。

【0064】 在一個實施例中，至多30重量%、較佳至多25重量%且更佳至多15重量%之六氟丙烯(HFP)單元及70重量%或更多、較佳75重量%或更多、更佳85重量%或更多之VDF單元存在於偏二氟乙烯聚合物中。

【0065】 較佳地，偏二氟乙烯聚合物使得在23℃下以30轉/分鐘的控制剪切速率量測的含有5重量%之偏二氟乙烯聚合物的N-甲基-2-吡咯酮溶液的黏度等於或大於125 mPa·s且較佳等於或大於300 mPa·s且較佳等於或大於300 mPa·s且小於2000 mPa·s、小於1500 mPa·s且較佳小於1200 mPa·s。

【0066】 上文所提及之偏二氟乙烯聚合物之類型展現約1百萬公克之莫耳重量且已用作用於鋰離子電池之黏合劑。其與丙烯酸共聚物之混合物使得可降低黏合劑之黏度且因此降低用於製造鋰離子電池電極之糊狀物的黏度；由此更容易製造電極。然而，仍然顯而易見的是，添加小於10重

量%，較佳小於8重量%之量的莫耳質量遠低於PVDF的官能化丙烯酸聚合物將非常顯著地提高黏著力。此係因為所屬領域的技術人員已知，黏合劑的莫耳質量愈高，黏合劑對金屬板的黏著力愈令人滿意，此亦提高包含此黏合劑之電極的內聚力。

【0067】 有可能製造含有減少量之黏合劑的用於鋰離子電池之電極，其使得有可能增加陰極中之活性填充劑的含量且因此增加後者之充電容量。

【0068】 丙烯酸聚合物

【0069】 本發明之丙烯酸聚合物包含大部分聚丙烯酸甲酯單體單元(大於50莫耳%，較佳地大於80莫耳%)，丙烯酸聚合物包含小於10莫耳%、較佳地8莫耳%或更少、或7莫耳%或更少之具有官能基之丙烯酸單體單元(「官能性單體」)。能夠固定至金屬或對金屬展現親和力之官能基已為熟習此項技術者所熟知。其可含有例如至少一種類型的選自以下基團之基團：羧酸、羥基、羧酸酐及環氧基。較佳地，丙烯酸共聚物包含含有羧酸官能基或羧基官能基，最佳羧酸官能基之單體。

【0070】 在一些實施例中，丙烯酸共聚物包含丙烯酸羧基烷酯或甲基丙烯酸羧基烷酯單元。

【0071】 具有官能基之單體之非限制性實例包括(甲基)丙烯酸，諸如丙烯酸2-羧基乙酯(CEA)、丙烯酸及甲基丙烯酸。

【0072】 在一些實施例中，除含有官能基之單體之外，丙烯酸共聚物包含疏水性單體單元，產生兩親性丙烯酸共聚物。疏水性單體單元之莫耳%為0至15莫耳%、或0.5至10莫耳%、或0.5至8莫耳%。疏水性單體之一個實例為攜帶經取代之環烷基之丙烯酸單體。

【0073】 在一些實施例中，疏水性丙烯酸共聚物包括丙烯酸羧基烷酯單體單元或寡聚物，例如(甲基)丙烯酸三級丁酯環己酯、(甲基)丙烯酸3,3,5-三甲基環己酯、甲基丙烯酸異冰片酯(IBOMA)及丙烯酸異冰片酯(IBOA)。

【0074】 丙烯酸共聚物可視情況含有額外丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯單體或其他烯系不飽和單體，包括但不限於苯乙烯、 α 甲基苯乙烯、丙烯腈。適合丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯共聚單體包括(但不限於)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯及甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯及甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸異辛酯及丙烯酸異辛酯、丙烯酸月桂酯及甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯及甲基丙烯酸硬脂酯、丙烯酸異冰片酯及甲基丙烯酸異冰片酯、丙烯酸甲氧基乙酯及甲基丙烯酸甲氧基酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯及甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯，及丙烯酸二甲胺基乙酯及甲基丙烯酸二甲胺基乙酯單體。

【0075】 在一些實施例中，丙烯酸聚合物為 T_g 大於 100°C 且MW高於100,000 g/mol之PMMA/親水性丙烯酸2-羧基乙酯(CEA)聚合物。在一些實施例中，丙烯酸聚合物為PMMA/親水性丙烯酸2-羧基乙酯(CEA)聚合物，其進一步包含選自以下之群的疏水性單體單元：甲基丙烯酸三級丁基環己酯、(甲基)丙烯酸3,3,5-三甲基環己基酯、甲基丙烯酸異冰片酯(IBOMA)及丙烯酸異冰片酯(IBOA)，其中 T_g 大於 100°C 且MW高於100,000公克/莫耳。含有官能性CEA之高熱丙烯酸共聚物維持高 T_g 且改良結合黏著力。

【0076】 丙烯酸共聚物具有如藉由 T_g 高於 110°C 、較佳高於 115°C 、更佳高於 120°C 所量測之高耐熱性，一般而言 T_g 在 110°C 至 140°C 範圍內。

【0077】 丙烯酸共聚物之重量平均分子量高於65,000 g/mol、較佳高於80,000 g/mol、更佳高於100,000 g/mol。

【0078】 丙烯酸共聚物或丙烯酸(共)聚合物之混合物不為彈性體，亦即其不呈現小於20℃之玻璃轉移溫度。

【0079】 有利地，丙烯酸共聚物含有小於10莫耳%之攜帶官能基之單體，較佳8莫耳%或更少的對金屬展現親和力或能夠固定至金屬之基團，較佳酸官能基，且視情況含有疏水性單體。本申請公司已證實，此類共聚物將賦予含有其之材料良好黏著力且沈積在金屬片上。

【0080】 電極

【0081】 本發明亦係關於用於該類型之鋰離子電池之電極，其包含金屬集電器，該金屬集電器之至少一個面覆蓋有含有活性物質之基板層及特徵為包含根據本發明之黏合劑或由根據本發明之黏合劑組成的黏合劑。

【0082】 可用於形成陽極或陰極之活性物質為熟習此項技術者所熟知。

【0083】 電極可為陰極，且在此情況下，基板可含有鋰金屬氧化物及視情況選用之碳黑作為活性物質。

【0084】 電極亦可為陽極，且在此情況下，該基板可含有至少一種選自焦炭、碳黑、石墨、活性碳及碳纖維之成分作為活性物質。

【0085】 溶液黏度使用包含SC4-34型軸之布氏旋轉黏度計量測。

【0086】 本發明、其特徵及提供之各種優勢在閱讀以下實例時將變得更明顯地顯而易知，且作為解釋性及非限制性實例提供該等實例。

實例

【0087】 PVDF1為VDF均聚物，根據ASTM D3835，在230℃與

100s-1下，熔體黏度在4450 Pa-s與5450 Pa-s之間。

【0088】 含10%或更少MAA的丙烯酸PMMA-MAA以<0.1-10重量%添加至PVDF基礎黏合劑中。基礎PVDF之實例為PVDF1，用於陰極黏合劑應用。用於實例中之官能化PMMA共聚物及其關鍵特性在表1中列出。

【0089】 表1.丙烯酸聚合物添加劑

	商品名稱	共聚單體	共聚單體之重量%	莫耳%	Tg (°C)	重量平均分子量(Mw,g/mol)
實例1	PMMA1	MAA	4.5重量%	5.2	122	85,000
實例2	PMMA2	MAA	6.0重量%	6.9	126	115,000
實例3	PMMA3	MAA+BCHMA	4.0 %+1.5 %	4.7 + 0.7	121	105,000
實例4	PMMA4	CEA	5.2	3.7	123	130,000
比較實例2	PMMA5	EA	0.6%	0.6	114	109,000

【0090】 聚合物摻合物黏合劑溶液之製備

【0091】 藉由將92 g N-甲基-乙基-吡咯啉酮(NMP，來自Alfa Aesar之生物級)添加至8.0 g PVDF 1中且在加熱輥混合器上在約60°C下混合隔夜製備8.0重量% PVDF溶液。藉由將1.0 g丙烯酸共聚物溶解於11.5 g NMP中且以相同方式混合來製備8.0重量%丙烯酸溶液。

【0092】 一種製備均勻聚合物摻合物之方式為藉由溶液摻合。將適量PVDF溶液及丙烯酸溶液添加至試管中，且隨後輥式混合隔夜。舉例而言，為了製備95:5 PVDF/丙烯酸摻合物溶液，將19 g 8重量% PVDF溶液與1 g 8重量%丙烯酸溶液混合在一起。在所有情況下，總黏結劑(PVDF+丙烯酸)濃度為8.0重量%。

【0093】 陰極調配物及製造

【0094】 本文描述用於實驗室規模之兩種例示性陰極漿料製備程序。製程#1首先混合碳黑與黏合劑溶液，隨後與活性材料混合。製程#2

以乾燥粉末形式混合碳黑與活性材料，隨後與黏合劑溶液混合。兩種製程均用於鋰離子電池行業中。以下程序用於實驗室規模，使用以乾重計 NMC622/SuperP/黏合劑=97/1.5/1.5之目標調配物。

【0095】 漿料製程#1

【0096】 將0.36 g導電碳添加劑，即來自Timcal之SuperP-Li添加至4.5 g 8.0%黏合劑溶液，且使用離心行星混合器(Thinky AR-31)以2000 rpm重複混合3次，每次120秒，在其之間使用1 min空氣冷卻。一旦導電碳分散於黏合劑溶液中，將23.28 g活性材料、Celcore® NMC622 (Umicore)及少量NMP (0.5 g)添加至混合物中，且混合形成濃稠且均勻之糊狀物，通常在2000 rpm下60s。隨後向糊狀物中添加少量NMP (0.5 g)且以60 s/2000 rpm混合以逐漸減少漿料固體及降低黏度。重複此稀釋步驟多次直至漿液黏度達到適當塗佈水準，典型地在1/s剪切速率下3,000-15,000 cP。典型地，NMC622/SuperP/黏合劑=97/1.5/1.5調配物之最終固體含量係約80重量%。

【0097】 電極澆鑄及乾燥

【0098】 隨後使用自動膜施料器(Elcometer 4340)上之可調整刮刀以0.3 m/min塗佈速度將陰極漿料澆鑄至鋁箔(集電器，15微米厚)上。憑經驗調節刮刀之間隙以得到約80微米之乾燥厚度或約200 g/m²之質量負載。隨後將濕澆鑄轉移至對流烘箱，且在120℃下乾燥30分鐘。在乾燥之後，使用輥筒研磨機(Hohsen之HSTK-1515H)壓延電極，基於NMC622之電極之最終密度通常為約3.4 g/cm³。

【0099】 剝離測試

【0100】 對於剝離測試，將樣品切割成5-8”長1”寬的條。樣品在

真空烘箱中在約85℃下乾燥隔夜，接著儲存於乾燥場所中。使用ASTM D903藉由180°剝離測試以若干次改良獲得陰極之剝離強度。第一改良為所用擴展速率為50毫米/分鐘(剝離速率為25毫米/分鐘)。第二改良為在剝離測試之前乾燥測試樣品(如上文所描述)，且剝離測試係在乾燥空間內進行，因為暴露於環境濕氣中之變化可對剝離結果具有顯著影響。經由3M的410M雙面紙膠帶將1”寬的測試條黏合至對準板，其中藉由測試機器的夾具剝離可撓性鋁箔集電器。機械測試儀為具有10N測力計之Instron 3343型號。剝離結果以N/m為單位報導。

【0101】 實例1：

【0102】 使用漿料製程1製備陰極，其中溶液摻合不同比率之PVDF1/PMMA1或添加劑含量以總黏合劑計(PVDF1+丙烯酸)為2至6重量%。所使用之活性材料為Celcore® NMC622，碳添加劑為Super-P，且陰極組合物以乾基計為NMC622/SuperP/黏合劑=97/1.5/1.5。陰極實例之質量負載為約205 g/m²，且最終壓縮密度為約3.4 g/cm³。

【0103】 有多種因素可影響剝離測試結果的絕對值。舉例而言，在漿液製備、漿液混合方案及剝離樣品調節方案期間之環境條件(濕度及溫度)均可能對絕對值具有顯著影響。如吾等將相對值與對照組進行比較更有意義，在此情況下吾等選擇純PVDF PVDF1樣品作為對照組。環境條件例如為26至29℃，RH約12%。

【0104】 比較實例1：

【0105】 製程與實例1相同，但黏合劑為純電池級PVDF1，無任何添加劑。

【0106】 表2. 實例1 MMA

實例	黏合劑	摻合方法	漿料製程	剝離, N/m	相對於PVDF1
比較實例1	PVDF1	N/A	1	77	100%
實例1.1	PVDF1/PMMA1=98/2	溶液	1	77	100%
實例1.2	PVDF1/PMMA1=96/4	溶液	1	120	156%
實例1.3	PVDF1/PMMA1=95/5	溶液	1	107	139%
實例1.4	PVDF1/PMMA1=94/6	溶液	1	108	140%

【0107】 添加含量對陰極複合物之最終剝離強度具有顯著影響。在此情況下，最小添加量大於2重量%。將少量(4至6重量%) PMMA1添加至PVDF1，使剝離強度相對於PVDF1對照組提高39-56%。含有4.5重量% MAA共聚單體之PMMA1具有在DSC中量測之122°C T_g。使用GPC量測到樹脂之重量平均分子量M_w為85,000 g/mol，以及M_w/M_n (多分散性)值為1.9。

【0108】 出於比較目的，以下實例均使用5重量% (PVDF1/添加劑=95/5)水準。

【0109】 實例2

【0110】 所用黏合劑為經由溶液摻合之95/5摻合比率的PVDF1/PMMA2。PMMA2為PMMA-MAA，其分子量比PMMA1高。陰極使用漿液程序#1製備，且具有以乾基計NMC622/SuperP/黏合劑=97/1.5/1.5的標稱組成。陰極實例之質量負載為約205 g/m²，且最終壓縮密度為約3.4 g/cm³。

【0111】 當轉化率>50%時，在160°C下由本體聚合製得含有6重量% MAA之PMMA2共聚物。在N₂中使用DSC在10°C/min之加熱速率下量測到樹脂之玻璃轉化溫度為126°C。使用GPC量測到樹脂之重量平均分子量M_w為115,000 g/mol，以及M_w/M_n (多分散性)值為1.9。

【0112】 比較實例2

【0113】 除添加劑為PMMA5 (其為PMMA5 (丙烯酸乙酯)共聚物)外，準找與實例2相同之製程。在DSC中量測含有0.6重量% EA之PMMA5，其具有114℃之T_g。使用GPC量測到樹脂之重量平均分子量M_w為109,000 g/mol，以及M_w/M_n (多分散性)值為1.9。

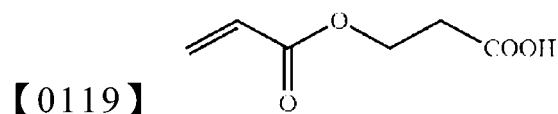
【0114】 實例3

【0115】 遵照與實例2相同之製程，但添加劑為兩親性PMMA3，其具有較高分子量及第三單體以微調與PVDF的偶極子-偶極子相互作用。

【0116】 當轉化率>50%時，含有4重量% MAA及1.5重量%甲基丙烯酸三級丁基環己酯(BCHMA，來自Sartomer)之PMMA3共聚物由在160℃下之本體聚合製備。在N₂中使用DSC在10℃/min之加熱速率下量測到樹脂之玻璃轉化溫度為121℃。使用GPC量測到樹脂之重量平均分子量M_w為105,000 g/mol，以及M_w/M_n (多分散性)值為1.9。

【0117】 實例4

【0118】 遵照與實例2相同之方法，但添加劑為PMMA4，丙烯酸共聚物為丙烯酸2-羧乙酯而非MAA。



【0120】 在70℃下在甲苯中由溶液聚合製得之PMMA4共聚物：此實例表明甲基丙烯酸甲酯及丙烯酸2-羧基乙酯之高分子量共聚物的製備。將94.80份甲基丙烯酸甲酯及5.20份丙烯酸2-羧基乙酯(來自Aldrich之2-CEA)裝入含有300份甲苯，接近23℃且機械攪拌速度為380 rpm之反應容器中。使用0.241份之量的AIBN (來自Aldrich)作為引發劑。聚合反應在65℃至68℃下進行6小時。當轉化率達到>50%時，藉由在甲醇中沈澱

(MeOH×20次)移除殘餘單體。隨後，將固體聚合物粉末以25重量%之固體含量溶解於丙酮中，且聚合物溶液再次沈澱於足夠MeOH中。使再沈澱之白色粉末樣品在真空烘箱中在180℃下乾燥16小時。

【0121】 PMMA4在N₂中使用DSC在10℃/min之加熱速率下量測到樹脂之玻璃轉化溫度為123℃。使用GPC量測到樹脂之重量平均分子量M_w為130,000 g/mol，以及M_w/M_n (多分散性)值為1.8。

【0122】 環境條件可能影響剝離之絕對值。相對值不受影響。實例2至4及比較實例在相同環境條件下操作。

【0123】 表3. 實例2-4

實例	添加劑	官能性	摻合方法	漿料製程	剝離，N/m	相對於PVDF1
比較實例1	無	無	N/A	1	77	100%
比較實例2	PMMA5	EA	溶液	1	87	112%
實例2	PMMA2	MAA, 較高M _w	溶液	1	111	145%
實例3	PMMA3	MAA+BCHMA	溶液	1	142	184%
實例4	PMMA4	CEA	溶液	1	107	139%

【0124】 將少量(5重量%)不同酸官能性丙烯酸共聚物摻合至PVDF1基礎樹脂中使剝離機械強度相對於PVDF1對照組顯著提高39-84%。

【0125】 比較實例2為與不具有酸官能基之PMMA5摻合之PVDF1，如可看出，相比於在實例2、3及4中酸官能性單體之其他丙烯酸共聚物，其在提高剝離強度方面之效用在一定程度上受限。實例2具有較高分子量，其證明改良剝離強度。實例3使用具有較高M_w之PMMA3，及用於調節與PVDF之偶極子-偶極子相互作用之第三單體，其已展示顯著改良剝離強度。實例4證明丙烯酸2-羧基乙酯(CEA)可提供與MAA共聚單體類似之改良。

【0126】 實例5至7及在彼此類似之環境條件下的剝離測試能夠比較

結果。

【0127】 實例5 (含有與PVDF 1摻合之2-CEA的官能性pMMA共聚物)。

【0128】 使用180度剝離黏著力測試，相對於PVDF1對照組的105 N/m，電池陰極黏合劑中的95重量% PVDF1及5重量% pMMA/丙烯酸2-羧乙酯(97.8/2.2重量/重量) $T_g=123^{\circ}\text{C}$ ， $MW=130,000$ 共聚物的乾燥摻合塗層展現在Al箔上180 N/m之剝離結合黏著力。

【0129】 實例6 (含有與PVDF1摻合之2-CEA+MAA的官能性pMMA共聚物)

【0130】 使用180度剝離黏著力測試，相對於PVDF1對照組的105 N/m，電池陰極黏合劑中的95重量% PVDF1 (來自Arkema)及5重量% pMMA/丙烯酸2-羧乙酯/MAA (96.9/2.1/1.0 w/w/w) ($T_g = 125^{\circ}\text{C}$ $MW=140000$)共聚物的乾燥摻合塗層展現在Al箔上剝離結合黏著力。

【0131】 實例7 (含有與PVDF1摻合之2-CEA+SR218A的官能性pMMA共聚物)

【0132】 使用180度剝離黏著力測試，相對於PVDF1對照組的105 N/m，電池陰極黏合劑中的95重量% PVDF1 (來自Arkema)及5重量% pMMA/丙烯酸2-羧乙酯/甲基丙烯酸三級丁基環己酯(96.9/2.6/0.5 w/w/w) ($T_g = 124^{\circ}\text{C}$ $MW=135000$)共聚物的乾燥摻合塗層展現在Al箔上127 N/m的剝離結合黏著力。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種用於鋰離子電池之黏合劑，其包含至少一種偏二氟乙烯聚合物及至少一種丙烯酸共聚物，該丙烯酸共聚物包含至少50莫耳%甲基丙烯酸甲酯單體單元及小於10莫耳%官能性單體單元，所述官能性單體單元包含至少一類選自以下群之官能基：羧基、羥基、羧酸酐及環氧基，且該官能基展示對金屬之親和力或能夠固定至金屬上，其中該丙烯酸共聚物之T_g大於110℃，且其中該偏二氟乙烯聚合物於N-甲基-2-吡咯啉酮中之5重量%溶液展現在23℃下以30轉/分鐘之控制剪切速率量測等於或大於125毫帕斯卡-秒，且小於2000毫帕斯卡-秒之黏度，且其中該氟聚合物占該聚合物混合物中聚合物總重量的超過80重量%。

【請求項2】

如請求項1之黏合劑，其中該黏合劑含有按重量計等於或大於該聚合物混合物中聚合物總重量之2重量%且等於或小於15重量%之丙烯酸共聚物的含量。

【請求項3】

如請求項2之黏合劑，其中該黏合劑含有等於或小於10重量%之丙烯酸共聚物的含量。

【請求項4】

如請求項1之黏合劑，其中該5重量%偏二氟乙烯聚合物(PVDF)溶液之黏度等於或大於300毫帕斯卡-秒，且小於1500毫帕斯卡-秒。

【請求項5】

如請求項1之黏合劑，其中該偏二氟乙烯聚合物為包含至少一種選自

由以下組成之群的單體的共聚物：六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)、乙烯基羧酸、乙烯基磷酸、乙烯基磺酸及其鹽。

【請求項6】

如請求項1之黏合劑，其中該丙烯酸共聚物具有大於80,000 g/mol之分子量。

【請求項7】

如請求項1至6中任一項之黏合劑，其中該等丙烯酸共聚物具有藉由Tg高於110℃所量測之高耐熱性。

【請求項8】

如請求項1至6中任一項之黏合劑，其中該丙烯酸共聚物包含官能性單體，該官能性單體包含至少一類選自以下群之官能基：羧基及羥基。

【請求項9】

如請求項1至6中任一項之黏合劑，其中該丙烯酸共聚物包含聚(甲基丙烯酸甲酯)共聚物，該共聚物包含具有羧基官能基之官能性單體。

【請求項10】

如請求項1至6中任一項之黏合劑，其中該丙烯酸共聚物包含甲基丙烯酸甲酯單元及甲基丙烯酸單元。

【請求項11】

如請求項1至6中任一項之黏合劑，其中該丙烯酸共聚物包含甲基丙烯酸甲酯單元及丙烯酸羧基烷基酯單元或甲基丙烯酸羧基烷基酯單元。

【請求項12】

如請求項1至6中任一項之黏合劑，其中該丙烯酸共聚物進一步包含疏水性單體。

【請求項13】

如請求項12之黏合劑，其中該疏水性單體為具有經取代之環烷基之丙烯酸單體。

【請求項14】

如請求項12之黏合劑，其中該疏水性單體選自由以下組成之群：丙烯酸羧基烷基酯單體或寡聚物。

【請求項15】

如請求項12之黏合劑，其中該疏水性單體選自由以下組成之群：(甲基)丙烯酸三級丁基環己酯、(甲基)丙烯酸3,3,5-三甲基環己酯、甲基丙烯酸異冰片酯(IBOMA)、丙烯酸異冰片酯(IBOA)及其組合。

【請求項16】

如請求項12之黏合劑，其中該等疏水性單體單元之莫耳%為0至15莫耳%。

【請求項17】

一種用於包含金屬集電器之類型的鋰離子電池的電極，其至少一個面覆蓋有含有活性物質及如請求項1至16中任一項之黏合劑的基板層。

【請求項18】

如請求項17之電極，其中該基板含有等於或大於0.5重量%且等於或小於5重量%的該黏合劑的含量。

【請求項19】

如請求項17之電極，其中該基板含有等於或大於1重量%且等於或小於3重量%的該黏合劑的含量。

【請求項20】

如請求項17之電極，其中該活性物質包含鋰金屬氧化物及視情況選用之碳黑。

【請求項21】

如請求項17之電極，其中該基板活性物質包含至少一種選自焦炭、碳黑、石墨、活性碳及碳纖維之成分。

【請求項22】

如請求項17之電極，其中該丙烯酸共聚物進一步包含疏水性單體。