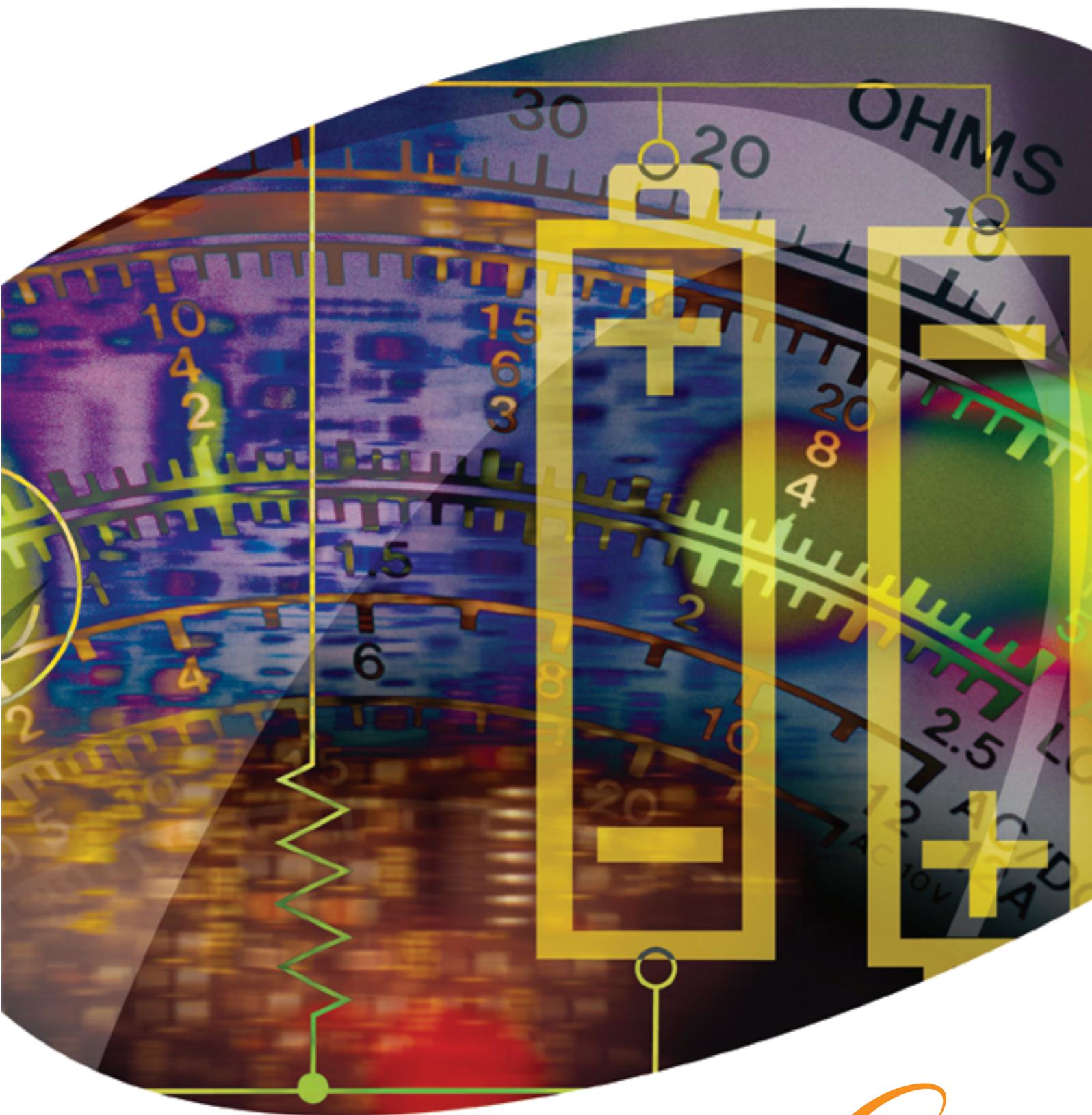


Kynar[®] PVDF 氟聚合物

在锂电池制造中的应用



Kynar® 和 Kynar Flex®: 应用于电池的聚偏二氟乙烯 (PVDF) 树脂

Kynar® 和 Kynar Flex® 聚偏二氟乙烯 (PVDF) 树脂是具有很高稳定性的半结晶聚合物，并显示了卓越的平衡性能，适用于锂离子电池。作为世界领先的 PVDF 生产商，阿科玛在涂料，薄膜及相关聚合物技术方面拥有超过四十多年的丰富经验。从锂离子电池技术发展的早期，我们就开始和世界范围内的电池公司紧密合作，帮助开发设计具有更高能量密度的电池。其中 Kynar® 均聚物主要用于电极粘接剂，Kynar Flex® 共聚物主要用于隔膜涂层应用。

Kynar® 和 Kynar Flex® PVDF 树脂与其他聚合物粘接剂以及隔膜涂层相比，在以下方面拥有无与伦比的表现：

- 卓越的纯净度
- 优异的电化学稳定性，热稳定性，以及耐化学性
- 易于加工
- 卓越的电极粘接性
- 合适的溶胀性能和优异的力学性能
- 在高放电倍率下的低阻抗

Kynar® 和 Kynar Flex® PVDF 树脂纯净度极高，且不含任何对电化学反应有影响的添加剂或者离子杂质，因此它们也被广泛应用于一些要求析出物含量很低的行业，比如半导体行业和医药行业的管道材料。

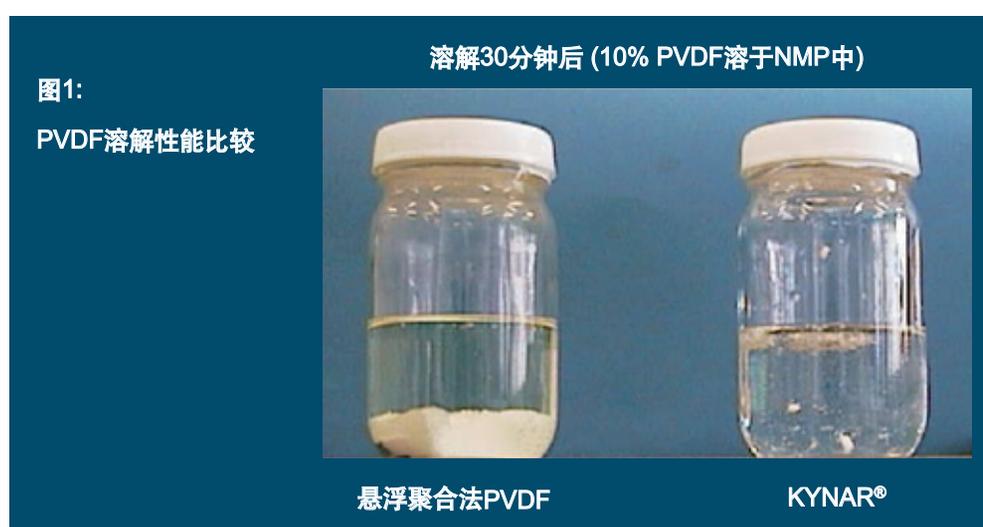
表 1 列出了几种专门为锂离子电池应用而研发的性能优化的 Kynar® 牌号。Kynar® HSV 是一种高分子量的树脂，作为电极粘接剂，它提供了更好的粘接性，可以降低电池中粘接剂的使用量。Kynar® ADX 是一种功能化改性的 PVDF，可以和别的 Kynar® 牌号混合使用从而增强和各种基底之间的粘结性。Kynar® Powerflex LBG® 是一种基于 PVDF 的共聚物，主要用于隔膜涂层，提供了合适的溶胀性能和机械强度。另外，我们正在开发更加环保的水性 Kynar® PVDF，详情欢迎垂询。

表1: 锂离子电池应用的Kynar® 和 Kynar Flex® 牌号

Kynar® 牌号	熔点 (°C)	熔融粘度 (kp)	种类
Kynar® HSV	162-172	44.5-54.5	均聚物
Kynar® 761A	165-172	30-36.5	均聚物
Kynar® 761	165-172	23-29	均聚物
Kynar® ADX	165-172		功能改性
Kynar® Powerflex LBG	148-155	34-38	共聚物
Kynar Flex® 2801	140-145	22-27	共聚物
Kynar Flex® 2751	135	22	共聚物

Kynar® 和 Kynar Flex® PVDF 树脂的溶解特性

Kynar® 和 Kynar Flex® 聚偏二氟乙烯树脂提供了合适的溶解性能，适用于电池的生产加工。图 1 显示，和其他 PVDF 树脂相比，Kynar® 和 Kynar Flex® 树脂更易于在 NMP 溶剂中溶解，因为 Kynar® 树脂是通过乳液聚合方法生产的，粉末粒径比悬浮聚合法制成的更小。



一般来说，Kynar® PVDF 树脂不溶于脂族烃，芳香族烃，含氯溶剂，酒精，酸，卤素和碱性溶液。Kynar Flex® PVDF 共聚物树脂由于结晶度较 Kynar® PVDF 均聚物低，所以溶解性稍微好一些。表 2 展示了一些 Kynar® 和 Kynar Flex® PVDF 的常用溶剂。

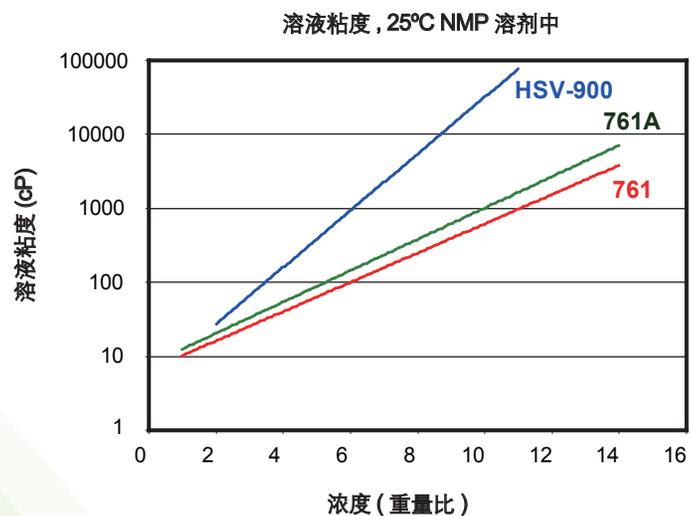
表2: Kynar常用溶剂

溶剂	沸点 (°C)	闪点 (kp)
二甲基甲酰胺 (DMF)	153	67
二甲基乙酰胺 (DMAc)	166	70
四甲基脒	177	65
二甲基亚砜 (DMSO)	189	35
磷酸三乙酯	215	116
N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)	202	95
丙酮 *	56	-18

* 用于 Kynar Flex® PVDF 共聚物

高分子链在溶液中的溶解行为很大程度上依赖于聚合物和溶剂本身的特性。这种行为可以分为在劣溶剂中的紧缩溶胀高分子线团和良溶剂中自由转动伸展的高分子链。聚合物的溶解是一个多步过程。首先，溶剂扩散到无定形区形成溶胀的高分子。第二步是一个热力学倾向较小的过程，溶剂渗透到结晶区以达到彻底溶解，这一步可以通过升高溶解温度来帮助实现。在图 2 中可以看到，由于 Kynar® HSV900 有最高的分子量，它也显示出了最高的溶液粘度。

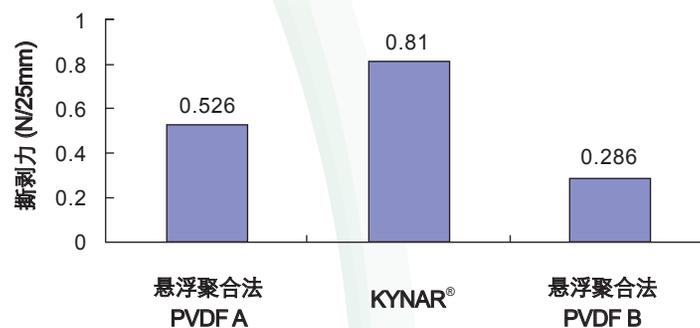
图2: Kynar® PVDF溶液粘度



Kynar® 与其它 PVDF 剥离强度及带来的电池性能比较

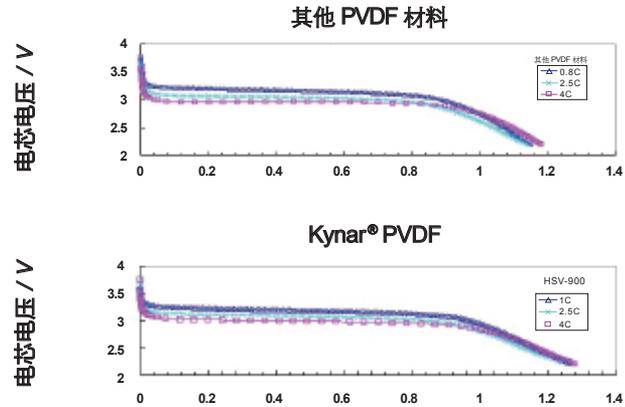
作为电极粘接剂，Kynar® PVDF 把活性材料（如磷酸亚铁锂，钴酸锂）和其他的导电材料（如石墨，炭黑）粘接在一起组成电极。剥离强度用于测量电极材料之间的粘合力以及电极材料与铝箔或铜箔间的附着力。图 3 展示了使用 Kynar® PVDF 的电极拥有更高的剥离强度，意味着 Kynar® PVDF 比悬浮法聚合的 PVDF 提供了更强的粘合力 and 附着力。

图3: 使用不同PVDF粘接剂的电极材料的剥离强度



Kynar® PVDF 带来的更强的金属片附着力，以及电极材料间的粘合力，使得界面性能更强，从而产生更好的电池性能。图 4 比较了使用 Kynar® PVDF 和其它 PVDF 的电池的放电性能。使用了 Kynar® PVDF 的电芯展示了更高的放电容量，从而拥有更好的电池性能。

图4: 使用不同PVDF电极粘接剂的电芯放电性比较



Kynar® Flex 共聚物在锂离子电池隔膜涂层中的应用

由于 Kynar Flex® PVDF 共聚物同时具有优异的电解液溶胀性能以及优异的力学性能，因此它适合作为锂离子电池的隔膜涂层材料。表 3 展示了一些用于锂电池的 Kynar® 牌号的溶胀百分比。从表中可以注意到 DMC/DEC/EC 的三元混合溶剂与单独的 DMC 或 DEC 相比，是一种很强的溶胀介质。同时，对于 Kynar Flex® 共聚物来说，六氟丙烯 (HFP) 的含量和较低的结晶度对树脂的溶解度和溶胀性能都有影响。在高温条件下，均聚物可在 DMC 溶剂中保持其物理强度，而一些 HFP 的共聚物则无法做到。在纯的 DEC 溶剂中，所有 Kynar® PVDF 聚合物可较好的保持其物理结构。当聚合物的晶体或小颗粒在溶液中重新形成时，就可以产生热可逆的凝胶过程。

表3: Kynar® 和Kynar Flex® PVDF的溶胀性能

	Kynar® 牌号	DMC(%)	DEC(%)	1:1:2 DMC/DEC/EC (%)
温度 30°C	Kynar® HSV900	12	6	10
	Kynar® 761 A	9	4	8
	Kynar® Powerflex LBG	19	5	14
60°C	Kynar® HSV900	27	12	30
	Kynar® 761A	22	10	26
	Kynar® Powerflex LBG	50	15	58
75°C	Kynar® HSV900	38	15	45
	Kynar® 761A	33	13	39
	Kynar® Powerflex LBG	溶解	31	溶解

用于电极粘接剂和隔膜涂层的水性 PVDF 技术

使用水性 PVDF 均聚物作为电极粘合剂以及共聚物作为隔膜涂层可以大量减少有机溶剂的使用,这是基于对环保和安全的需求。

使用水性系统可以避免使用有机溶剂而带来的安全、健康以及环境的问题。有机溶剂一般都是有毒,易燃,易挥发的,并且需要特殊的工艺控制来减轻可能的火灾和环境污染。

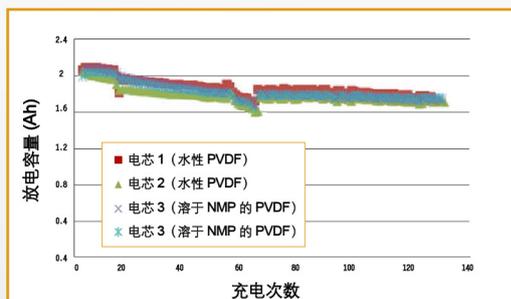
阿科玛正在开发的基于 PVDF 的水性电极粘合剂以及隔膜涂层,是和现在的生产制作工艺相兼容的,能够提供产品所需的性能。关于水性 PVDF 的一些通用的评判标准包括 a) 水性氟聚合物分散的稳定性,足够长的保存期限,b) 在和活性材料(金属氧化物)混合以后的浆料稳定性, c) 使得浆料更易于浇注的合适的浆料粘度,以及 d) 在干燥以后电极或者隔膜涂层内部足够的连接性。

水性 Kynar® PVDF 均聚物的乳液可以象一般 Kynar® PVDF 粉末一样作为锂离子电池电极粘接剂使用,但是只需较少或完全不需要有害的有机溶剂,并且获得相同或者更好的电池的性能。如下图所示,和一般的 PVDF/NMP 系统相比,使用了水性 Kynar® PVDF 电极粘接剂的电池展示了相同或者更好的放电容量。与此同时,我们也在开发水性 Kynar® PVDF 共聚物的乳液用于隔膜涂层应用。

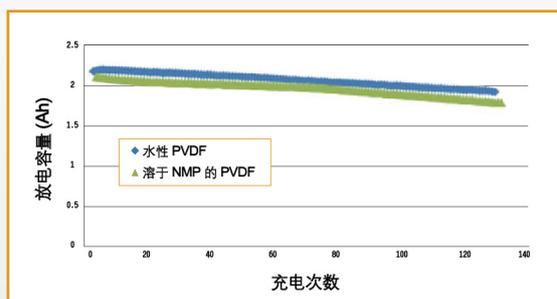
水性技术和传统的溶剂型技术相比更环保,更安全,也更经济,并且提供了相同或者更好的的电池性能。

电池性能

室温下电芯容量



45°C 电芯容量



我们可以确信此处的陈述、技术信息和建议在此处提及的正常使用情况下准确无误。但由于产品及其相关信息的使用条件和使用方法不受我们控制,阿科玛特此声明:由于使用本产品及依赖这些信息而导致的所有后果,本公司对此概不负责;此处所描述的产品及提供的信息均不作为交易或其他任何目的的保证。这里提供的信息只与指明的具体产品有关,当这类产品与其他材料结合使用或移作他用,用户应在产品进入市场之前对其应用进行全面测试。这里包含的所有信息均不能构成使用任何专利的许可证,且它不应被作为破坏任何专利的因素;建议用户采取适当措施,以确保对本产品的任何使用不会侵犯专利权的权利。为健康和考虑,请参见MSDS。

该文件中的资料来源于我研究中心进行的试验,数据选自文件,但资料和数据决不暗示或暗示我方的任何保证、担保,明确或隐含的承诺。我公司正式的产品规格规定了我方的承诺范围。阿科玛不承担有关本产品或相关产品的搬运、加工或使用的任何义务,上述工作务必始终遵循本国或相关国家的现行有效的相关法律和、或规定。

KYNAR®, KYNAR Flex®, KYNAR® Powerflex LBG® 是Arkema公司的注册商标。



The world is our inspiration

阿科玛(中国)投资有限公司

Arkema (China) Investment Co., Ltd.

上海市共和新路1868号 大宁国际商业广场第1幢6F

邮编: 200072

电话: +86 21 6147 6888

传真: +86 21 6147 6877

www.arkema.com, www.arkema.com.cn

www.KYNAR.com.cn