SOLVAY

asking more from chemistry®

Solef® PVDF

在锂电池中的应用

SPECIALTY POLYMERS

用于稳定电极的粘结剂

用于提高电池性能的电极粘结剂

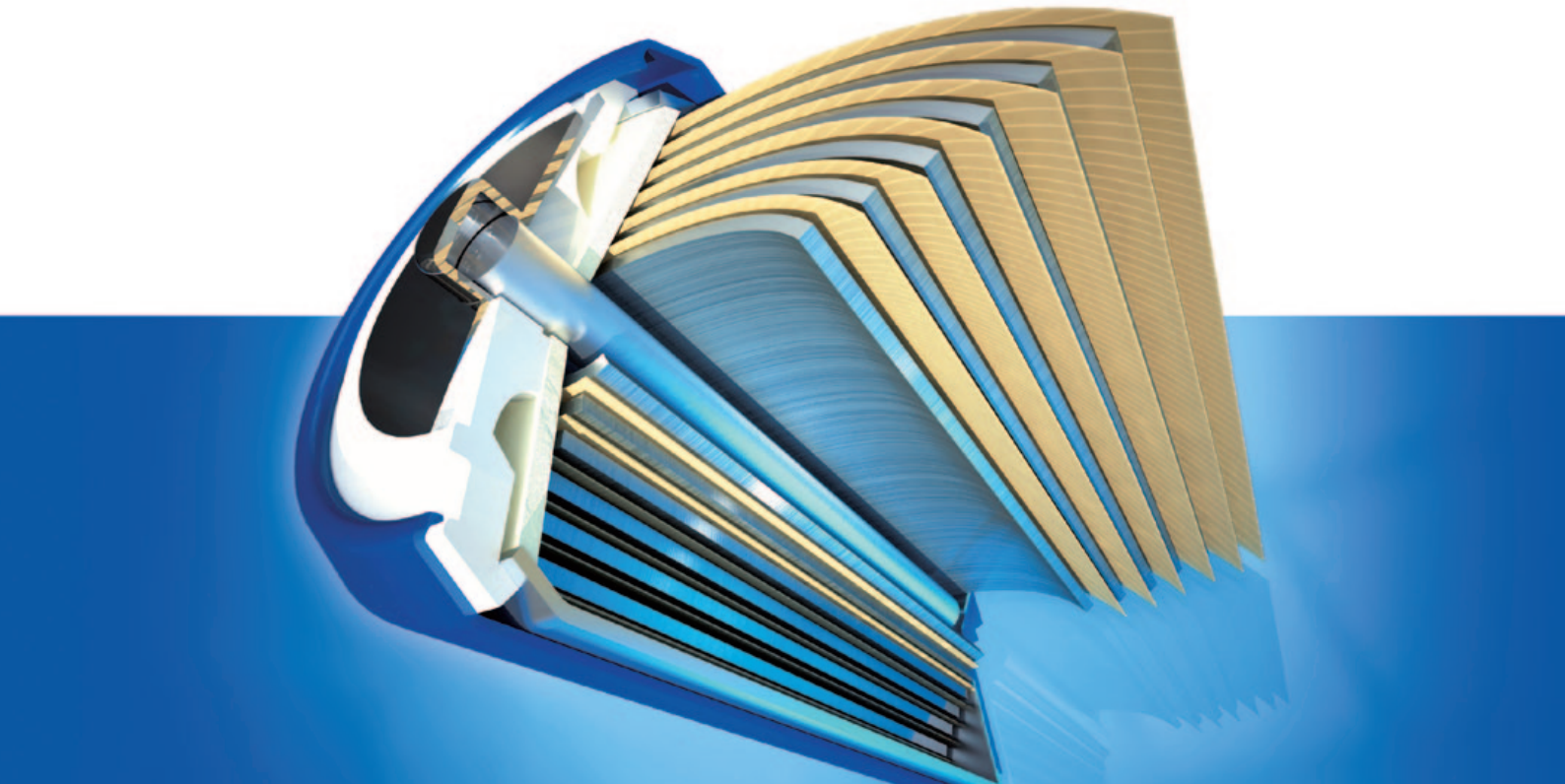
锂电池行业对于大多数聚合物来说都是具有挑战性的，因为它需要材料能够耐受锂电池中的电化学腐蚀能力，并具有长期可靠性。在汽车电池中，还要具有在更高温度下工作的能力。

Solef® PVDF 是一种部分氟化、半结晶的聚合物，具有优异的耐热机械性能和耐化学性，成功用于油气、半导体、水处理膜、水管接头、建筑涂料和光伏行业等众多特殊领域。

Solef® PVDF 作为一种特殊的氟聚合物，当同时用于电极的粘结剂和隔膜时，可为锂电池行业带来众多益处。

- 在整个从0到5V（Li+/Li）的电压范围内，Solef® PVDF均具有良好的电化学稳定性，从而保证其在锂电池的电化学环境中安全使用。
- 热失重分析(TGA)显示，Solef® PVDF数值在高温下是非常稳定，在不超过420°C下，短期的受热不会发生分解。
- Solef® PVDF的储存时间几乎是无限长。根据ISO9080外推标准，Solef® PVDF管道在25MPa室温下可以稳定工作超过50年。
- 选择合适的Solef® PVDF牌号，对于达到所需要的耐化学腐蚀性是很重要的。均聚物由于具有较高的结晶度，可以对锂电池的电解液具有更好的耐腐蚀性。而PVDF共聚物则具有较低的结晶度，可以溶解在更多的溶剂中，在有机碳酸盐中的溶胀度也不同。这种特性使其适合用于制备凝胶聚合物电池。
- Solef® PVDF的高纯度进一步确保了电池的安全性。Solef® PVDF已经在高纯度行业使用超过15年历史，包括众多的半导体应用等。因此苏威苏莱克斯具有丰富的经验，知道如何将Solef® PVDF树脂中的杂质控制在一个极低的含量范围内。严格的生产条件和质量管理使苏威特种聚合物在半导体行业的领导者中具有非常重要的地位。

苏威特种聚合物在氟化学和聚合技术方面的具有丰富的研发经验，并持续集中力量开发新的解决方案，从而满足日益增长的锂电池市场对于安全和性能的需求。

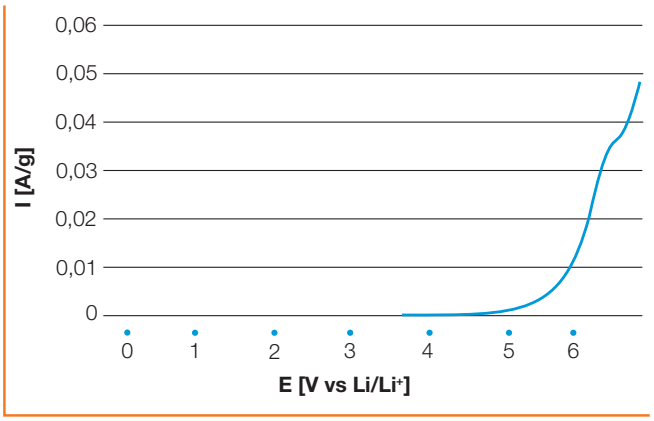


牌号与性能

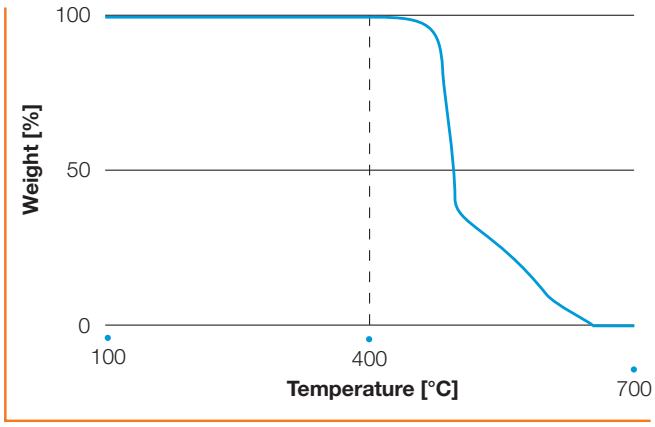
			PVDF 均聚物		改性 PVDF	PVDF 共聚物
			Solef® 6010 第一代粘结剂	**Solef® 6020** 第二代粘结剂及多孔膜	**Solef® 5130** 第三代粘结剂（用于汽车或更高粘结力的场合）	**Solef® 21216** 柔性粘结剂及凝胶聚合物隔膜
典型性能						
分子量	[Da]	GPC*	–	700,000	1,100,100	600,000
分子量						
熔点	[°C]	ASTM D3418	172	170	162	135
熔化焓 (ΔHf)	[J/g]	ASTM D3418	60	55	44	26
玻璃化转变温度 (Tg)	[°C]	DMTA	–40	–40	–40	–40
机械性能 @ 23°C						
模量 [MPa]		ASTM D638 1 mm/min	1,700–2,500	1,650	1,300	500
屈服强度	[MPa]	ASTM D638 50 mm/min	50–60	53–57	40–45	15–25
屈服强度	[MPa]		30–50	25–50	50–70	25–45
屈服伸长	[%]		5–10	5–10	5–10	15–18
断裂伸长	[%]		20–300	20–50	350–600	300–650
电性能						
体积电阻率	[Ohm·cm]	ASTM D257 DIN 53483	≥1·10^{14}	≥1·10^{14}	≥1·10^{14}	≥1·10^{14}

** 分子量数据采用GPC法测量，DMAc溶剂，PS作为标样。结果仅用于相对比较。本文所列数据用于对比，而非作为材料规格书之目的。*

PVDF均聚物的电化学稳定性



PVDF均聚物热失重分析

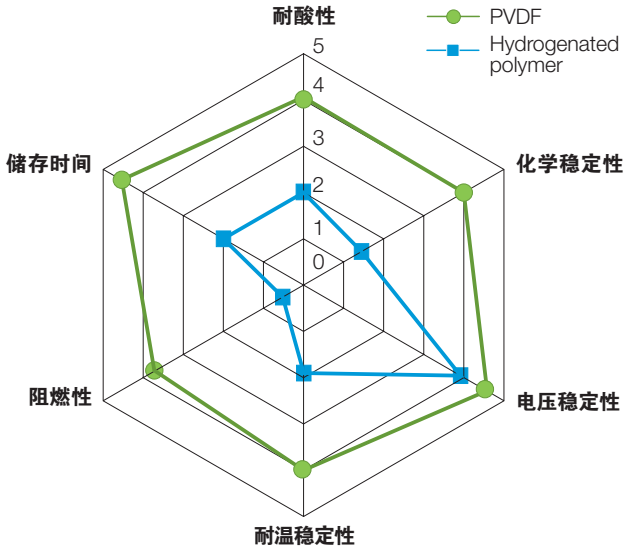


用于稳定电极的粘结剂

在众多的聚合物中，Solef® PVDF由于具有优异的稳定性和可靠性，成为粘结剂的首选材料之一。

Solef® PVDF确保以下性能：

- 电化学稳定性从0到5V（Li+/Li）
- 可溶解于NMP中，易于加工
- 耐受电解液的腐蚀
- 与电极活性物质的合适的粘结性
- 与极板的持续粘附力

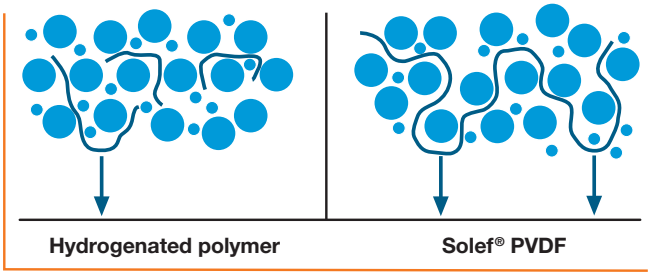


粘结力是决定电池性能，尤其是长期性能的一个关键因素。作为好的粘结剂，需要保证活性物质和导电炭黑的均匀分布，同时稳定粘附在金属极片上。

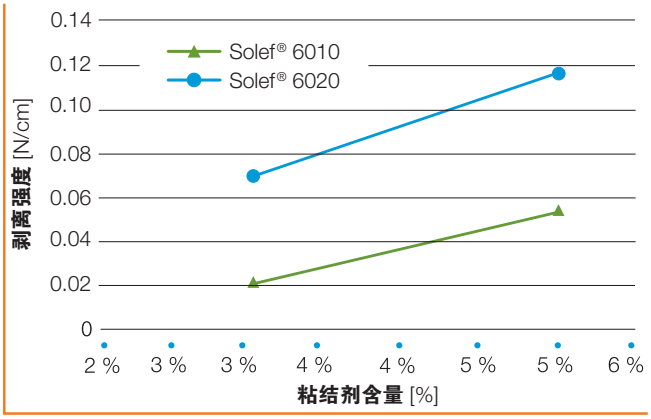
此处，针对粘结剂的性能，进行了试验评价。正极采用NMP浆料在标准条件下制作。$LiCoO_2$ 作为活性物质，5%炭黑，Solef® PVDF含量固定。然后将浆料涂布在铝箔上，置于烘箱，在130C下干燥。采用ASTM D 903剥离测试方法来评价粘附力。

通过试验可以看出分子量和粘结剂含量对电极机械稳定性的影响。同时，干燥温度、活性物质的化学性和质量状况，以及后处理的过程等对于粘结力均有影响，因此可以通过优化这些加工参数来改善电极质量。

附着力比较



$LiCoO_2$正极的粘附力



新Solef® 5130用于高容量大电池

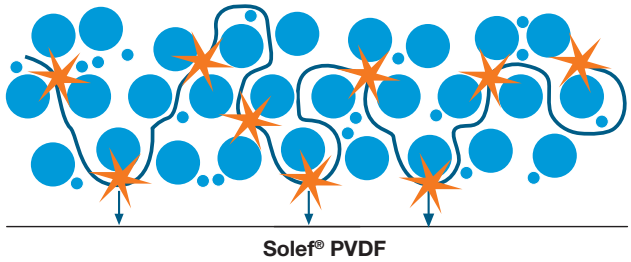
苏威特种聚合物凭借其在氟化学和聚合技术方面的丰富经验，专门针对需求量大的应用领域，如汽车行业，开发出新一代聚合物作为粘结剂，从而保证在电池运行的最佳性能。

新Solef® 5130具有超高分子量，同时分子中含有极性官能团。增强的聚合物分子间、活性物质和金属极片间的作用力提高了粘附性能和在电解液中的耐腐蚀性能，带来更高的能量密度、更好的功率性能和更长的循环时间，从而满足汽车行业的需求。

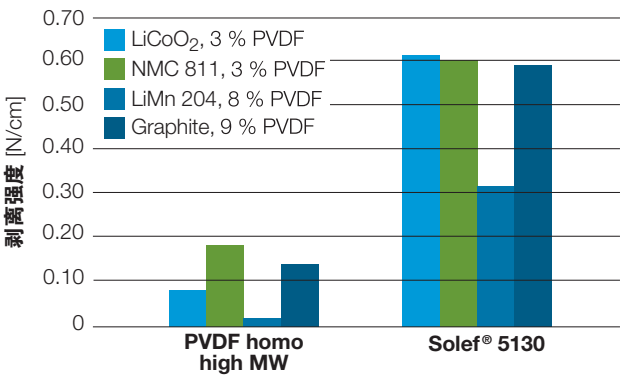
新Solef® 5130针对各种不同的活性物质进行了大量的测试。此过程中，尤其安排了在大电池中越来越流行的新氧化物体系的测试，负极则采用石墨。电极采用NMP溶液，以标准方法制备，然后将浆料涂布在铝箔上，置于烘箱，在130°C下干燥。采用ASTM D 903剥离测试方法来评价粘附力。在所有的测试中，Solef® 5130的附着力都明显高于其它高分子量均聚PVDF。

因此使用Solef® 5130可以显著降低粘结剂含量，赋予电池更高的能量密度、更小的内阻。以下针对LiFePO4体系降低粘结剂含量进行了分析。

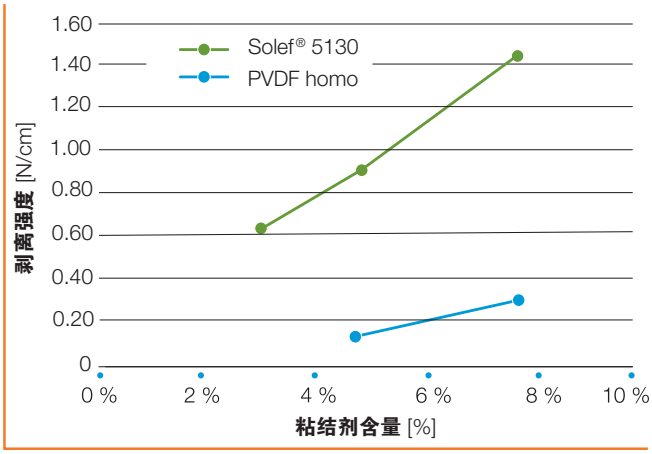
Reinforced intermolecular interactions



正极粘结力



$LiPO_4$正极粘结力



电池性能

PVDF通用牌号如Solef® 6020已经在市场广泛使用，主要用于消费电子行业的正负极粘结剂，并且性能稳定。

而对于汽车行业，则需要确保有更好的性能。尤其是电动汽车（EV）的深度放电，而混合动力汽车（HEV）则需要高电流和短周期放电的稳定性。

Solef® 5130则非常适合需要低粘结剂含量和高能量的应用领域：电池容量更高并确保长期工作。

由图可见，粘结剂用量减少且初始容量提高超过5%。从我们的测试结果来看，该容量的提高在50次循环之后越发明显。

当需要高能量性能时，Solef® 5130仍然可以提供更加稳定的性能。下图显示了Solef® 5130对于循环寿命的提高。

Electrodes and coin cells

Solef® 5130带来更长的电池寿命

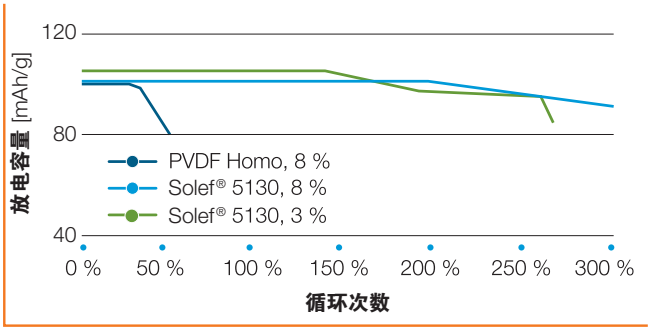
新粘结剂Solef® 5130如何确保稳定地提高电池寿命呢?

与长期稳定性相关的一个重要方面是材料在含有机碳酸盐和锂盐的苛刻环境中的耐腐蚀能力。尤其是在高温下，聚合物的重量增加非常低（见下图）。分子量大小对于这方面的性能非常重要。

在苛刻条件下粘附性的突破则与聚合物的特性有关。为了验证此性能，我们对在电解液中浸泡后的稳定性进行了测试。将不同浓度的PVDF均聚物或Solef® 5130制成的正极浸入电解液混合物（EC/DMC 1:1）中，在90°C下浸泡5天。通过对比浸泡试验前后极板上的活性物质的多少，来判断电极的耐腐蚀能力。

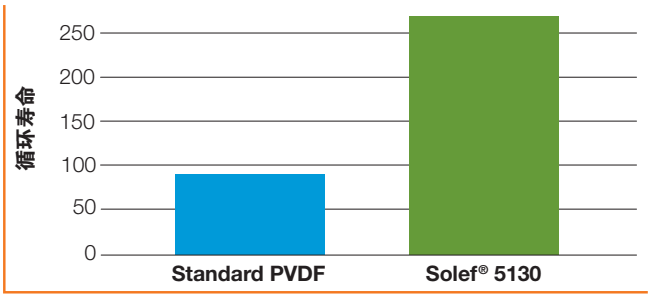
实验是采用自由的电极膜片浸泡在过量的电解液中，测试条件要比实际电池的状况要苛刻的多。虽然如此，我们仍可将之作为判别粘结剂稳定性的方法。Solef® 5130显示出了优异的性能，确保了电池长期稳定性，而别的粘结剂牌号则无法达到。

循环寿命



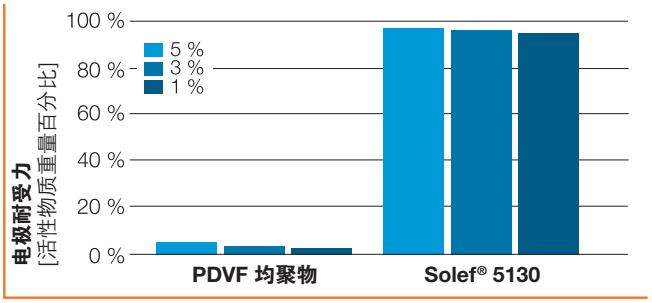
采用钮扣电池样品做Galvanostatic循环， 1C, 2.5-4.0V; 80%DoD@RT
电极组成： PVDF粘结剂，10% super P，$LiFePO_4$
放电容量根据电极重量进行换算

电源用途的循环寿命



采用钮扣电池样品做Galvanostatic循环1C，2.5-4.0V; 40% DoD@RT
电极组成： PVDF粘结剂 8%，10% super P，82% $LiFePO_4$
循环寿命：电池容量达到80%初始值时的循环次数。

正极- $LiCoO_2$-活性材料



正极样品

钮扣电池处理后在85°C下存放2天

通过在实际电池上的类似测试也说明了这一现象。例如，将钮扣电池样品置于85°C下存放2天，目测电极外观进行比较（见图）。该效应也可通过敲击或者棱镜进一步放大。

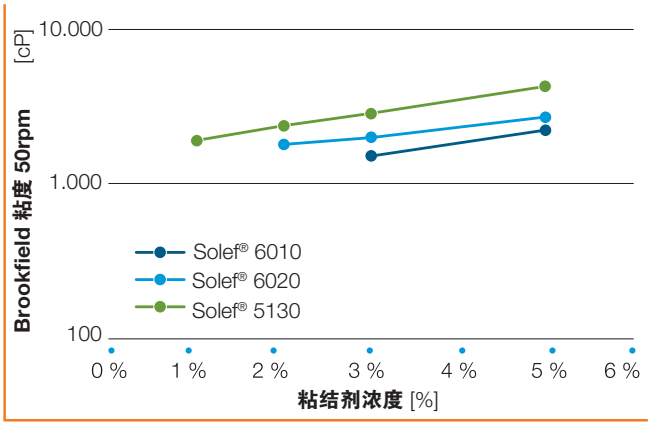
加工信息

对于锂电池行业来说，加工是至关重要的。以下内容希望能有助于理解如何控制加工参数，从而优化加工，发挥PVDF的性能。

电池生产的第一步是将PVDF溶解在有机溶剂如NMP中。对于提高此步骤的效率，还有几个要点需要注意。

- 加入粉末的方式对于溶解的难易程度和耗时长短起到主要作用。 我们建议一边搅拌一边缓慢加入。
- 搅拌速度、搅拌桨尺寸以及溶液温度是溶解动力学的关键参数。建议等待足够的时间，让聚合物在溶剂中完全溶解；对溶液稍微加热也会缩短溶解时间。
- 使用干燥的材料和溶剂，在干燥的环境下进行操作对于改善溶解过程也非常重要。

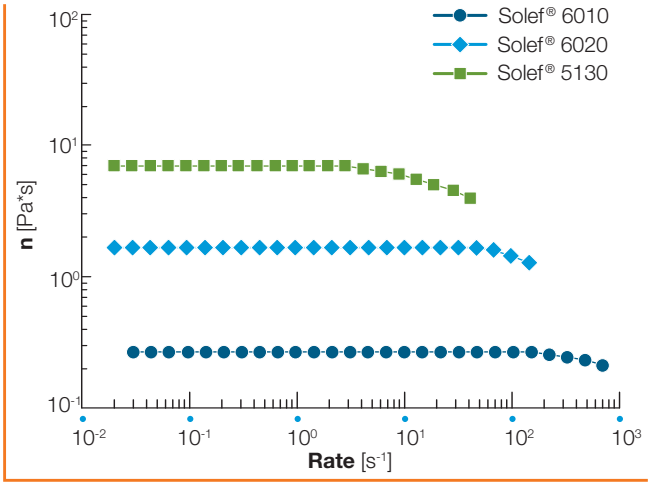
浆料粘度 – $LiCoO_2$



PVDF牌号、溶液浓度和温度是决定溶液粘度的关键参数。浆料粘度还进一步受到活性物质的化学特性和浓度的影响。因此，建议优化PVDF浓度和浆料组成，以获得合适的加工条件。

图中显示了相同活性物质（$LiCoO_2$）在不同聚合物浓度下配制的浆料粘度。同时，还可以通过调整浆料总体固含量来获得理想的粘度，从而使得涂布更加方便。除此之外，活性物质的特性及粒径大小对于浆料粘度也很重要。

Solef® PVDF 均聚物在NMP中的粘度



Flow curves measured by rheometer RFS III; T = 25 °C, concentration 8% w/w

用于电极涂布的浆料

特种聚合物

全球总部
SpecialtyPolymers.EMEA@solvay.com
VialeLombardia, 20
20021 Bollate (MI), Italy

美洲总部
SpecialtyPolymers.Americas@solvay.com
4500 McGinnis Ferry Road
Alpharetta, GA 30005, USA

亚洲总部
SpecialtyPolymers.Asia@solvay.com
Building 7, No, 899, Zuchongzhi Road
Zhangjiang Hi-Tech Park
Shanghai, 201203, China
中国上海市张江高科技园区
祖冲之路899号7号楼
邮编： 201203

SOLVAY
asking more from chemistry®

www.solvay.com

发送电子邮件或者联系您的销售代表，均可获取相应的材料安全数据表（MSDS）。在使用我公司的任何产品之前，请您务必参考相应的材料安 全数据表。

苏威特种聚合物公司以及其子公司对于与该产品或与该产品使用方面的有关信息，无论是明示或者是暗含的，包括适销性或者适用性，均不予以承担任何保证或者接受任何责任义务。某些适用法律、法规，或者国家/国际标准可能会对苏威产品的某些建议应用领域进行规范或者限制， 并且，在苏威建议的某些情况中，包括食品/饮料、水处理、医疗、制药以及个人护理等方面，也可能对苏威产品进行管制和限制。只有指定作 为Solviva® 的生物材料类的产品才可用作植入式医疗器材的备选产品；苏威特种聚合物公司不允许也不赞成在任何植入式器材中使用任何其他产 品。产品用户必须最终确认所有信息或者材料在拟用于任何方面时是否适用，是否符合相关法律的规定，使用方式是否得当，以及是否侵犯了任 何专利权。本信息供专业技术人员酌情使用，并自行承担相关风险，并且与该产品结合任何其他物质或者任何其他工艺的使用无关。本文件未授 予使用任何专利或者其他任何所有权的许可。

所有的商标或者注册商标均归属于组成苏威集团的各公司或者各所有者拥有。
© 2013 苏威特种聚合物美国公司版权所有。 052013