

Solef®



SOLVAY

asking more from chemistry®



Solef® PVDF

在锂电池中的应用

SPECIALTY
POLYMERS

Solef® PVDF 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。

Solef® PVDF 牌号

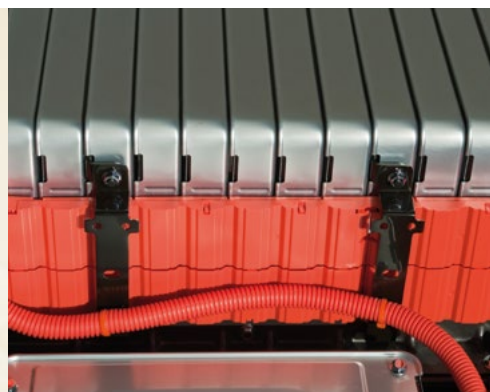
选择合适的 Solef® PVDF 牌号，对于达到所需要的耐化学腐蚀性是很重要的。均聚物由于具有较高的结晶度，可以对锂电池的电解液具有更好的耐腐蚀性。而 PVDF 共聚物则具有较低的结晶度，可以溶解在更多的溶剂中，在有机碳酸盐中的溶胀度也不同。这种特性使其适合用于制备凝胶聚合物电池。

高纯度

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。因此我们具有丰富的经验，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。

我们的创新

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性和性能的需求。

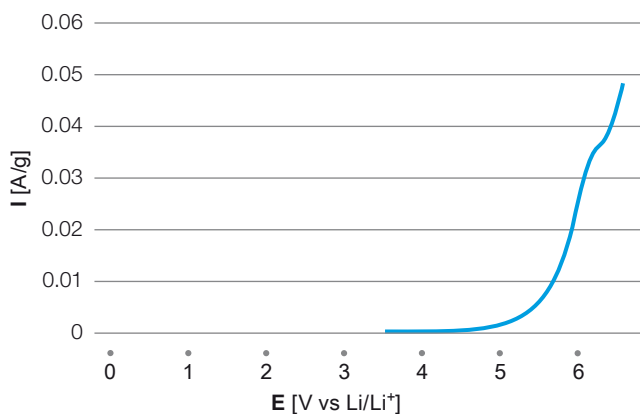


牌号与性能

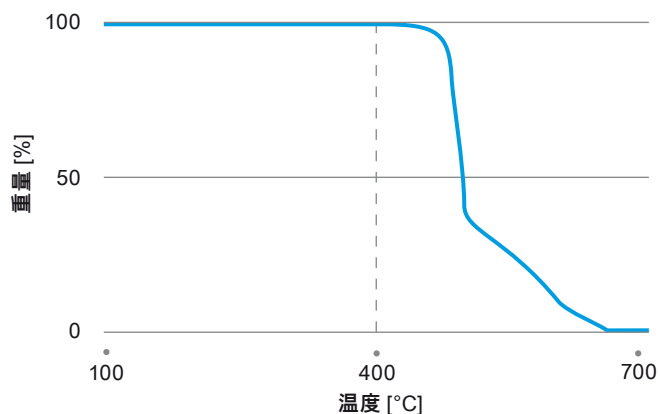
性能	单位	PVDF 均聚物		改性 PVDF	PVDF 共聚物	测试方法
		Solef® 6010 第一代粘结剂	Solef® 6020 第二代粘结剂 及多孔膜	Solef® 5130 第三代粘结剂 (用于汽车或更高粘 结力的场合)	Solef® 21216 柔性粘结剂及 凝胶聚合物 隔膜	
典型性能						
分子量	Da	300,000 – 330,000	670,000 – 700,000	1,000,000 – 1,200,000	570,000 – 600,000	GPC*
热性能						
熔点	°C	170 – 175	170 – 175	158 – 166	130 – 136	ASTM D3418
熔化焓 (ΔHf)	J/g	58 – 66	55 – 65	40 – 48	20 – 28	ASTM D3418
玻璃化转变温度 (Tg)	°C	- 40	- 40	- 40	- 40	DMTA
23 °C 时的机械性能						
模量	MPa	1,700 – 2,500	1,300 – 2,000	1,000 – 1,500	400 – 600	ASTM D638 1 mm/min
电性能						
体积电阻率	Ohm · cm	≥ 1·10 ¹⁴	≥ 1·10 ¹⁴	≥ 1·10 ¹⁴	≥ 1·10 ¹⁴	ASTM D257 DIN 53483

* 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。

Solef® PVDF 均聚物的电化学稳定性



Solef® 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。

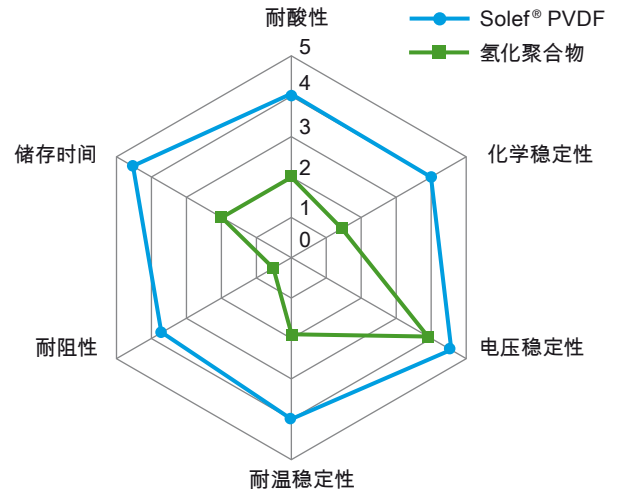
Solef® PVDF确保以下性能:

- 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

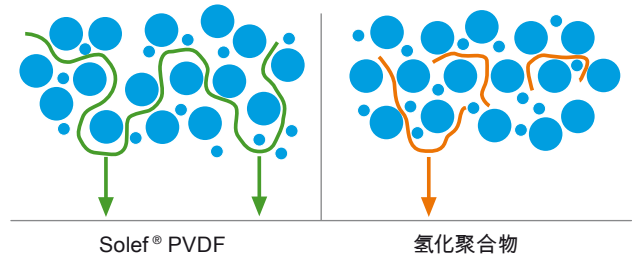
粘结力是决定电池性能, 尤其是长期性能的一个关键因素。作为好的粘结剂, 需要保证活性物质和导电炭黑的均匀分布, 同时稳定粘附在金属极片上。

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。LiCoO₂ 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 130°C 下干燥。采用 ASTM D 903 剥离测试方法来评价粘附力。

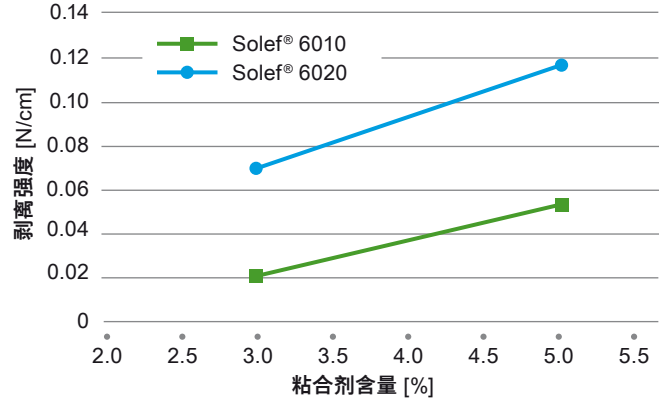
通过试验可以看出分子量和粘结剂含量对电极机械稳定性的影响。同时, 干燥温度、活性物质的化学性和质量状况, 以及后处理的过程等对于粘结力均有影响, 因此可以通过优化这些加工参数来改善电极质量。



附着力比较



LiCoO₂ 正极的粘附力



新 Solef® 5130用于大容量大电池

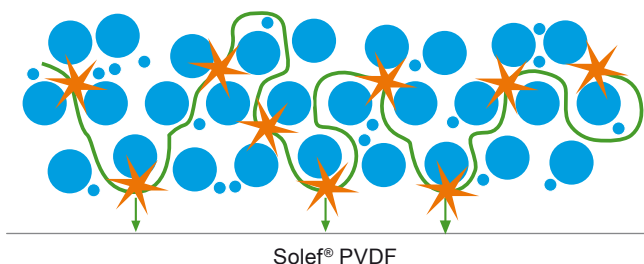
特种聚合物凭借其在氟化学和聚合技术方面的丰富经验,专门针对需求量大应用领域,如汽车行业,开发出新一代聚合物作为粘结剂,从而保证在电池运行的最佳性能。

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。

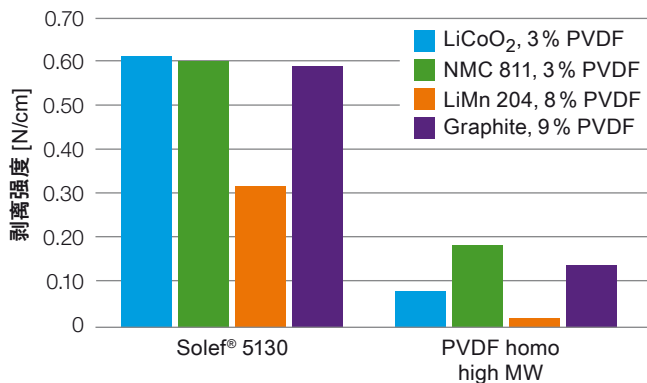
新 Solef® 5130 针对各种不同的活性物质进行了大量的测试。此过程中,尤其安排了在大电池中越来越流行的新氧化物体系的测试,负极则采用石墨。电极采用 NMP 溶液,以标准方法制备,然后将浆料涂布在铝箔上,置于烘箱,在 130 °C 下干燥。采用 ASTM D 903 剥离测试方法来评价粘附力。在所有的测试中,Solef® 5130 的附着力都明显高于其它高分子量均聚 PVDF。

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。

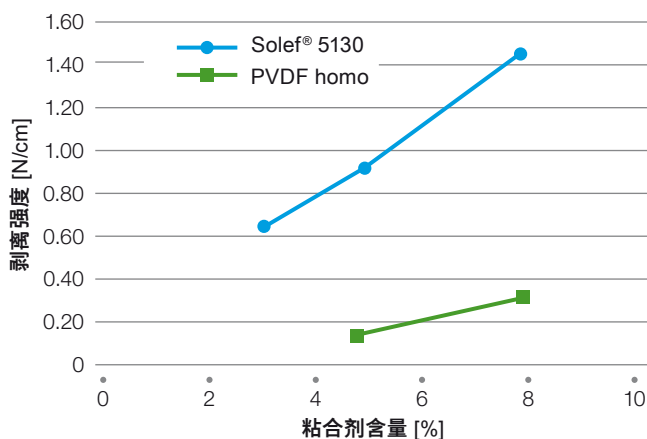
增强分子间作用力



正极粘结力



LiFePO₄ 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。

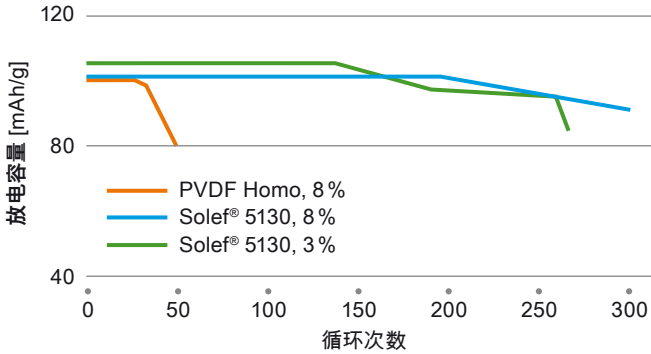
由图可见,粘结剂用量减少且初始容量提高超过 5%。从我们的测试结果来看,该容量的提高在 50 次循环之后越发明显。

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



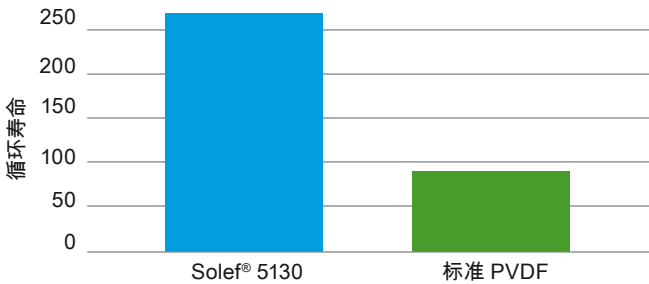
电极和纽扣电池

循环寿命



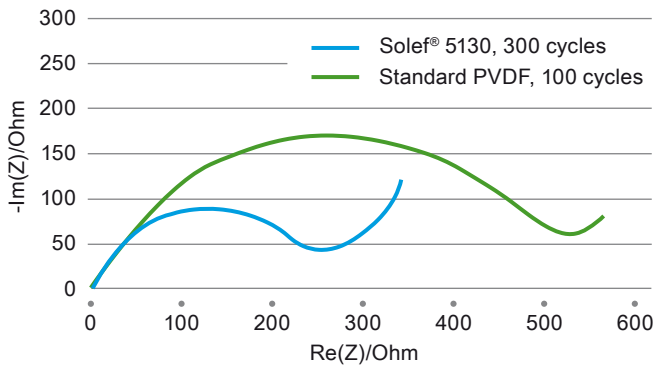
采用纽扣电池样品做 Galvanostatic 循环, 1C, 2.5–4.0V; 80% DoD at RT 电极组成: PVDF 粘结剂, 10% super P, LiFePO₄
放电容量根据电极重量进行换算

电源用途的循环寿命



采用纽扣电池样品做 Galvanostatic 循环1C, 2.5–4.0V; 40% DoD at RT
电极组成: PVDF 粘结剂 8%, 10% super P, 82% LiFePO₄
循环寿命: 电池容量达到 80% 初始值时的循环次数。

循环后阻抗



Solef® 5130 带来更长的电池寿命

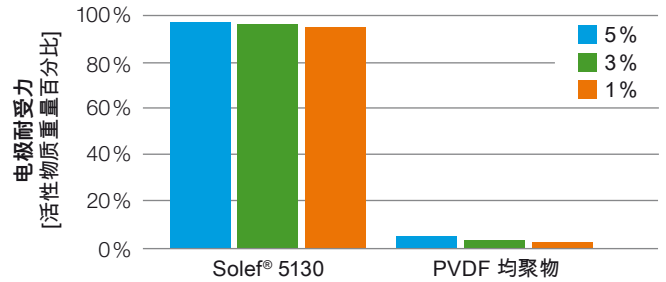
新粘结剂 Solef® 5130 如何确保稳定地提高电池寿命呢?

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。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。

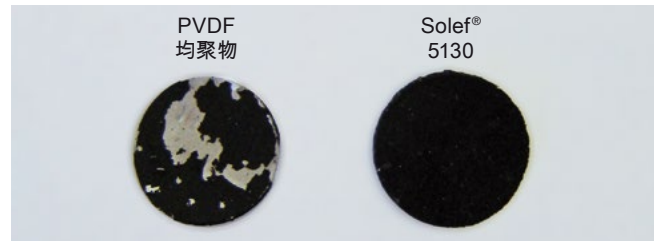
实验是采用自由的电极膜片浸泡在过量的电解液中, 测试条件要比实际电池的状况要苛刻的多。虽然如此, 我们仍可将其作为判别粘结剂稳定性的方法。Solef® 5130 显示出了优异的性能, 确保了电池长期稳定性, 而别的粘结剂牌号则无法达到。

LiCoO₂ – 正极活性材料



正极样品

纽扣电池处理后在 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, 将纽扣电池样品置于 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

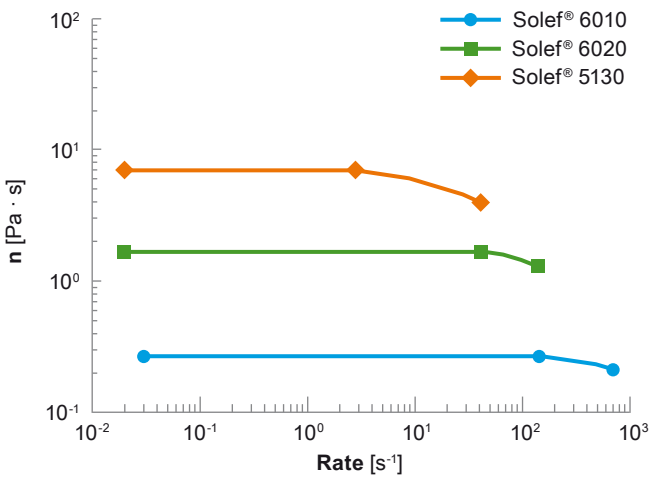
加工信息

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。

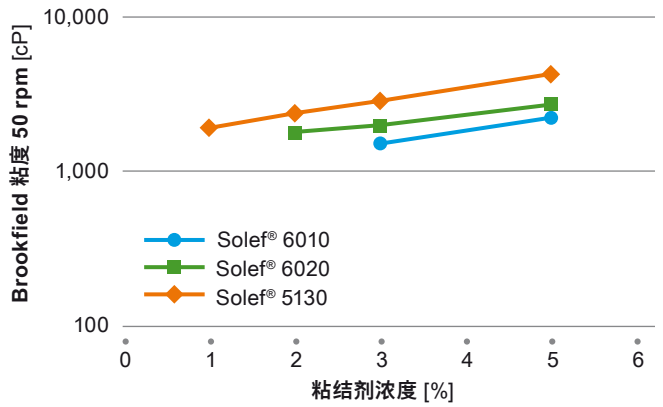
- 加入粉末的方式对于溶解的难易程度和耗时长短起到主要作用。我们建议一边搅拌一边缓慢加入。
- 搅拌速度、搅拌桨尺寸以及溶液温度是溶解动力学的关键参数。建议等待足够的时间，让聚合物在溶剂中完全溶解；对溶液稍微加热也会缩短溶解时间。
- 使用干燥的材料和溶剂，在干燥的环境下进行操作对于改善溶解过程也非常重要。

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

浆料粘度 – LiCoO₂



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 (LiCoO₂) 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。



用于电极涂布的浆料



特种聚合物

全球总部

SpecialtyPolymers.EMEA@solvay.com
Viale Lombardia, 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
No.3966 Jindu Road
Shanghai, China 201108

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有关的信息或产品的使用，包括适销性或适用性，均不予以承担任何保证，无论是明示或者是暗含的，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，在某些情况下，根据苏威的建议，对苏威产品的应用领域进行规范或者限制，包括食品/饲料、水处理、医疗、制药以及个人护理等方面的应用。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械的备选产品。产品用户必须最终确认任何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。本信息和产品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。本文件未授权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。
© 2014, 苏威特种聚合物版权所有. R 01/2014 | 版本 2.2