



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106905475 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(21)申请号 201710142072.3

H01M 2/16(2006.01)

(22)申请日 2017.03.10

(71)申请人 湖南高瑞电源材料有限公司

地址 411101 湖南省湘潭市高新区板塘街
道摇钱村廖家组

(72)发明人 席柳江 张倩 刘龙

(74)专利代理机构 长沙正奇专利事务所有限责
任公司 43113

代理人 何为 李宇

(51) Int. Cl.

C08F 220/22(2006.01)

C08F 212/08(2006.01)

C08F 220/28(2006.01)

C08F 220/06(2006.01)

C08F 2/26(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种锂电池陶瓷隔膜用含氟粘合剂的制备方法
及使用该粘合剂制备的陶瓷隔膜

(57)摘要

本发明公开了一种锂电池陶瓷隔膜用含氟粘合剂的制备方法
及用该粘合剂制备的陶瓷隔膜。该制备方法为：将含氟丙烯酸单体，羟基单体，有机酸单体，乙烯基单体，反应型乳化剂，中和剂，引发剂以及水全部加入预乳化反应釜中，机械搅拌进行分散形成稳定的预乳液；取部分预乳液加入聚合反应釜中，在氮气保护下加热至聚合反应温度50~90℃，反应0.1~1h，滴加剩余的预乳液，在0.5~4h滴完，保温反应1~6h，冷却至室温，过滤，即得。本发明水性粘合剂乳液绿色环保、具有优异的粘结性、机械稳定性、耐热性等，使用其制备的陶瓷隔膜吸水率低且具有优异的耐热性。

1. 一种锂电池陶瓷隔膜用含氟粘合剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

将含氟丙烯酸单体,羟基单体,有机酸单体,乙烯基单体,反应型乳化剂,中和剂,引发剂以及水全部加入预乳化反应釜中,机械搅拌进行分散形成稳定的预乳液;

取部分预乳液加入聚合反应釜中,在氮气保护下加热至聚合反应温度50~90℃,反应0.1~1h,滴加剩余的预乳液,在0.5~4h滴完,保温反应1~6h,冷却至室温,过滤,即得到锂电池陶瓷隔膜用粘合剂乳液。

2. 如权利要求1所述的一种锂电池陶瓷隔膜用含氟粘合剂的制备方法,其特征在于,所述含氟丙烯酸单体为丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸三氟乙酯、丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、丙烯酸八氟戊酯、甲基丙烯酸八氟戊酯、丙烯酸十二氟庚酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯、全氟己基乙基丙烯酸酯、全氟辛基乙基丙烯酸酯、全氟丁基乙基甲基丙烯酸酯、全氟辛基乙烯中的一种或多种。

3. 如权利要求1所述的一种锂电池陶瓷隔膜用含氟粘合剂的制备方法,其特征在于,所述羟基单体为乙二醇、丙三醇、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯中的一种或多种。

4. 如权利要求1所述的一种锂电池陶瓷隔膜用含氟粘合剂的制备方法,其特征在于,所述有机酸单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯二酸中的一种或多种。

5. 如权利要求1所述的一种锂电池陶瓷隔膜用含氟粘合剂的制备方法,其特征在于,所述的乙烯基单体为N-乙烯基吡咯酮、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基咪唑、乙烯基乙基醚、异丁基乙基醚、叔丁基乙基醚、十二烷基乙基醚、苯乙烯、甲基苯乙烯、羟丁基乙基醚中的一种或多种。

6. 如权利要求1所述的一种锂电池陶瓷隔膜用含氟粘合剂的制备方法,其特征在于,所述的反应型乳化剂为丙烯酰胺基异丙基磺酸钠、烯丙基羟丙基磺酸钠、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠、乙烯基磺酸钠、烯丙氧基脂肪醇氧乙基醚硫酸铵、2-烯丙基醚-3-羟基丙烷-1-磺酸钠、烯丙氧基壬基酚丙醇聚氧乙烯(4)醚硫酸铵和烷基酚烯丙基聚醚硫酸盐中的一种或多种。

7. 如权利要求1所述的一种锂电池陶瓷隔膜用含氟粘合剂的制备方法,其特征在于,所述中和剂为氨水、尿素、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或多种。

8. 如权利要求1所述的一种锂电池陶瓷隔膜用含氟粘合剂的制备方法,其特征在于,所述引发剂为过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾中的一种或多种。

9. 如权利要求1所述的一种锂电池陶瓷隔膜用含氟粘合剂的制备方法,其特征在于,所述的含氟丙烯酸单体用量为3~15%,羟基单体用量为0.5~3%,有机酸单体c用量为1~5%,乙烯基单体d用量为4~11%,反应型乳化剂e用量为0.1~1%,中和剂f的用量为0.3~4%,引发剂g的用量为单体总用量的0.1~1%,水的用量为55~90%,以上用量都是按重量百分比计算。

10. 一种使用权利要求1-10所述含氟粘合剂制备的锂电池陶瓷隔膜。

一种锂电池陶瓷隔膜用含氟粘合剂的制备方法及使用该粘合剂制备的陶瓷隔膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂电池陶瓷隔膜用水性粘合剂的制备方法及使用该粘合剂制备的陶瓷隔膜,特别是一种锂电池陶瓷隔膜用含氟粘合剂的制备方法及由其制备的陶瓷隔膜。

背景技术

[0002] 随着社会经济的不断发展,人类对能源的需求不断增大,传统的煤、石油、天然气等不可再生能源即将耗之殆尽,且对环境造成的污染越来越严重,寻找新能源和发展新型的能源工具已迫在眉睫。目前,锂离子电池具有使用方便、应用成本相对较低、使用寿命较长、对环境无污染等优点越来越受到人们的亲睐,尤其是在汽车和高端电子产品领域。

[0003] 随着锂离子电池的应用越来越广,其安全性也越来越受到人们的关注,而影响锂离子电池安全性的关键因素之一就是隔膜,不断提高隔膜的安全性能已成为当今锂电领域的研究热点之一。目前,在市场上通用的锂电池隔膜主要是聚乙烯微孔膜(PE)和聚丙烯微孔膜(PP),其熔点较低,分别为125℃和158℃,因而在电池发生过热的情况下容易收缩变形甚至熔融,导致锂电池短路而引发严重的安全事故。为了改善这一缺陷,人们开发出了PP/PE/PP三层复合膜,同时也开发了在PE、PP隔膜表面上涂覆陶瓷涂层的陶瓷隔膜产品,尤其是陶瓷隔膜产品的出现,极大的提高了其耐热性能,从而提高了电池的安全性。目前,国内外一些知名企业已对耐高温、透气性好、保液量高的陶瓷隔膜进行了研发,相关产品也已陆续推向市场。

[0004] 陶瓷隔膜在制作工程中需要用粘合剂将陶瓷粉粘结于隔膜上,因而粘合剂本身的性能将直接影响陶瓷隔膜的耐热性及电池的电化学性能。目前市场上的粘合剂种类繁多,理化性能差异大,但能在锂电池领域应用的粘合剂产品却不多,锂电池用粘合剂不仅要具有好的粘结性能、还要具有优秀的耐热性、耐电解液性和高电压稳定性等。

[0005] 目前,在锂电池领域可以应用的粘合剂有聚偏1,1-二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、丁苯橡胶(SBR)、LA133水性粘合剂、环氧树脂接枝改性的丙烯酸酯水性粘合剂(专利公布号CN103571420A)、丙烯酸类软单体与硬单体共聚的水性粘合剂(专利申请号CN105778834A)等。然而,PVDF、PTFE、FEP等有机体系的粘结剂对环境有害;水性的SBR粘合剂主要适用于锂电池负极涂覆;LA133水性粘合剂与专利CN103571420A发布的丙烯酸水性粘合剂相对粘度大,在锂电池陶瓷隔膜上使用时将影响涂布速度及产品的流平性,严重时会影响陶瓷隔膜的微观形貌,造成漏涂等;专利申请号CN105778834A公布的丙烯酸类水性粘合剂具有涂布粘度较低,热稳定性好、粘结强度高、环境友好等优点,有望成为一款优秀的陶瓷隔膜粘合剂而在锂电池领域应用,但是根据其提供的测试数据在PP隔膜上进行16+4 μ 涂覆,其热收缩率(150℃/1h)约为1.5%,其耐热性能有待进一步提高。此外,由于锂电池各组成部分的吸水性能与锂电池的电化学性能息息相关,因而作为一款优秀的陶瓷隔膜粘合剂产品除了具有上述高的粘结强度、耐热性等性能外,在其干燥后还应具有低的吸水率。

[0006] 因此,开发一款低吸水性、低粘度、高粘结强度、高耐热性、高机械稳定性、高耐电解质性、环境友好的粘合剂产品以满足日益增长的高端锂电池陶瓷隔膜的应用要求已变得越来越重要。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种专门用于锂电池陶瓷隔膜的低吸水性、高耐热性、高粘结强度、低涂布粘度、高机械稳定性同时对环境友好的含氟水性粘合剂制备方法及用该粘合剂制备的陶瓷隔膜。

[0008] 为了实现上述目的,本发明提供了一种锂电池陶瓷隔膜用含氟粘合剂的制备方法,其包括如下步骤:

[0009] 将含氟丙烯酸单体,羟基单体,有机酸单体,乙烯基单体,反应型乳化剂,中和剂,引发剂以及水全部加入预乳化反应釜中,机械搅拌进行分散形成稳定的预乳液;

[0010] 取部分预乳液加入聚合反应釜中,在氮气保护下加热至聚合反应温度50~90℃,反应0.1~1h,滴加剩余的预乳液,在0.5~4h滴完,保温反应1~6h,冷却至室温,过滤,即得到锂电池陶瓷隔膜用粘合剂乳液。

[0011] 所述含氟丙烯酸单体为丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸三氟乙酯、丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、丙烯酸八氟戊酯、甲基丙烯酸八氟戊酯、丙烯酸十二氟庚酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯、全氟己基乙基丙烯酸酯、全氟辛基乙基丙烯酸酯、全氟丁基乙基甲基丙烯酸酯、全氟辛基乙基丙烯酸酯中的一种或多种。优选为丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸三氟乙酯、丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、丙烯酸八氟戊酯、甲基丙烯酸八氟戊酯、丙烯酸十二氟庚酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯中的一种。

[0012] 所述羟基单体为乙二醇、丙三醇、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯中的一种或多种。优选为乙二醇、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯中的至少一种。

[0013] 所述有机酸单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯二酸中的一种或多种。优选为丙烯酸、甲基丙烯酸中的一种。

[0014] 所述乙烯基单体为N-乙烯基吡咯酮、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基咪唑、乙烯基乙基醚、异丁基乙基醚、叔丁基乙基醚、十二烷基乙基醚、苯乙烯、甲基苯乙烯、羟丁基乙基醚中的一种或多种。优选为N-乙烯基己内酰胺、乙烯基乙基醚、苯乙烯、甲基苯乙烯、羟丁基乙基醚中的至少一种。

[0015] 所述反应型乳化剂为丙烯酰胺基异丙基磺酸钠、烯丙基羟丙基磺酸钠、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠、乙烯基磺酸钠、烯丙氧基脂肪醇氧乙基醚硫酸铵、2-烯丙基醚-3-羟基丙烷-1-磺酸钠、烯丙氧基壬基酚丙醇聚氧乙烯(4)醚硫酸铵和烷基酚烯丙基聚醚硫酸盐中的一种或多种。优选为烯丙基羟丙基磺酸钠、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠、乙烯基磺酸钠、烯丙氧基脂肪醇氧乙基醚硫酸铵、烯丙氧基壬基酚丙醇聚氧乙烯(4)醚硫酸铵中的一种。

[0016] 所述中和剂为氨水、尿素、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或多种。优选为氨水、尿素、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾中的一种。

[0017] 所述引发剂为过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾中的一种或多种。优选过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾中的一种。

[0018] 本发明还提供了利用上述方法制备的粘合剂制成的锂电池陶瓷隔膜。

[0019] 实验证实：

[0020] 1、本发明制备的锂电池陶瓷隔膜用含氟粘合剂的外观特征为乳液状，粘度为25~600厘泊(25℃)，共聚物的粒径D50为0.2~2μm，聚合反应温度60~80℃，保温反应时间4~6h。

[0021] 2、本发明制备的锂电池陶瓷隔膜用含氟粘合剂烘干后在水中浸泡24h，重量变化小于80%，使用其制备出的陶瓷隔膜水分含量低于1000ppm，具备良好的低吸水性。

[0022] 3、本发明制备的锂电池陶瓷隔膜在180℃下烘烤2h，热收缩率低于3%，具有良好的高耐热性。

[0023] 4、本发明制备的锂电池陶瓷隔膜剥离强度高于60N/m。

[0024] 5、本发明制备的锂电池陶瓷隔膜用含氟粘合剂粘度低，室温下粘度小于600厘泊，且高速搅拌与研磨24h不破乳。

[0025] 与现有技术相比，本发明所具有的有益效果为：本发明制备的粘合剂不仅粘度低，室温下粘度小于600厘泊，且高速搅拌与研磨24h不破乳，干燥后在锂电池电解液中浸泡6天不溶解，与陶瓷粉相容性好，应用其配制出来的陶瓷浆料流平性好。通过使用含氟丙烯酸单体，使形成的聚合物在干燥后具有低的吸水率，使应用该粘合剂制备的陶瓷隔膜具有非常优秀的憎水性。此外，由于含氟丙烯酸单体的使用，使得共聚物的耐热性及耐溶剂性能大大提高。本发明粘合剂通过采用反应型乳化剂进行无皂聚合，使所得聚合物乳液具有低泡优点，在使用过程中具有优秀的加工性能。再次，本发明的粘合剂以水作为溶剂，绿色环保，且能有效降低陶瓷隔膜干燥温度，节约能源，且制备工艺简单。

附图说明

[0026] 图1为本发明实施例一制备的锂电池陶瓷隔膜用含氟粘合剂粒度分布图谱。

[0027] 图2为本发明实施例二制备的锂电池陶瓷隔膜用含氟粘合剂粒度分布图谱。

具体实施方式

[0028] 下面将通过实施例进行更详细的描述，但本发明的保护范围并不受限于这些实施例。

[0029] 实施例1：

[0030] 所述用于锂离子电池陶瓷隔膜的粘合剂的制备方法为：将按重量百分比计算的甲基丙烯酸三氟乙酯18.6g，甲基丙烯酸羟乙酯2.4g，丙烯酸7.2g，苯乙烯13.5g，乳化剂烯丙氧基壬基酚丙醇聚氧乙烯(4)醚硫酸铵0.6g，氢氧化钠3.9g，过硫酸铵0.2g以及水140g全部加入预乳化反应容器中，机械搅拌3h进行分散形成稳定的预乳液；取120g预乳液加入聚合反应容器中，在氮气保护下加热至聚合反应温度70℃，反应20min，然后滴加剩余的预乳液，在1h内滴完，保温反应3h，冷却至室温，过滤，即得到锂电池陶瓷隔膜用粘合剂乳液。

[0031] 制得的陶瓷隔膜粘合剂乳液呈白色，固含量约为23%，粘度小于600厘泊，共聚物颗粒粒径D50小于1μm，所得的粘合剂粒度分布图谱如图1所示。

[0032] 实施例2:

[0033] 本实施例中,陶瓷隔膜粘合剂采用丙烯酸三氟乙酯代替甲基丙烯酸三氟乙酯,水的用量由140g增加到180g,其余步骤同实施例1。

[0034] 制得的陶瓷隔膜粘合剂乳液呈白色,固含量约为20%,粘度小于200厘泊,共聚物颗粒粒径D50小于0.5 μm ,所得的粘合剂粒度分布图谱如图2所示。

[0035] 实施例3:

[0036] 本实施例中,陶瓷隔膜粘合剂采用丙烯酸羟乙酯代替甲基丙烯酸羟乙酯,乳化剂烯丙氧基脂肪醇氧乙烯醚硫酸铵代替烯丙氧基壬基酚丙醇聚氧乙烯(4)醚硫酸铵,且用量由0.6g提高到0.8g,过硫酸钾代替过硫酸铵,水的用量由140g减少到100g,其余步骤同实施例1。

[0037] 制得的陶瓷隔膜粘合剂乳液呈乳白色,固含量约为30%,粘度小于600厘泊,共聚物颗粒粒径D50小于1 μm 。

[0038] 实施例4:

[0039] 本实施例中,陶瓷隔膜粘合剂采用丙烯酸六氟丁酯代替甲基丙烯酸三氟乙酯,且用量由18.6g减少到13.2g,甲基丙烯酸代替丙烯酸,氢氧化钠的用量由3.9g减少到3.44g,其余步骤同实施例1。

[0040] 制得的陶瓷隔膜粘合剂乳液呈白色,固含量约为20%,粘度小于300厘泊,共聚物颗粒粒径D50小于1 μm 。

[0041] 应用实施例1:

[0042] 本实施例选用实施例2中合成的粘合剂乳液,陶瓷粉选用粒径小于0.8 μm 的氧化铝粉,增稠剂选用羧甲基纤维素钠,分散剂选用聚醚硅烷,按照一定的比例将其与水混合,经过机械搅拌分散,研磨、过滤、真空消泡后得到固含量为40%左右的浆料,将制得的浆料均匀涂覆于PE基膜上,涂覆方式为16+2+2 μm ,在60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥后测定涂层的热收缩性能、剥离强度及吸水性能,其热收缩率(180 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$)小于2%,陶瓷涂层与基膜间的剥离强度大于60N/m,含水量小于1000ppm,表现出优异的耐热性、粘结强度和憎水性能。

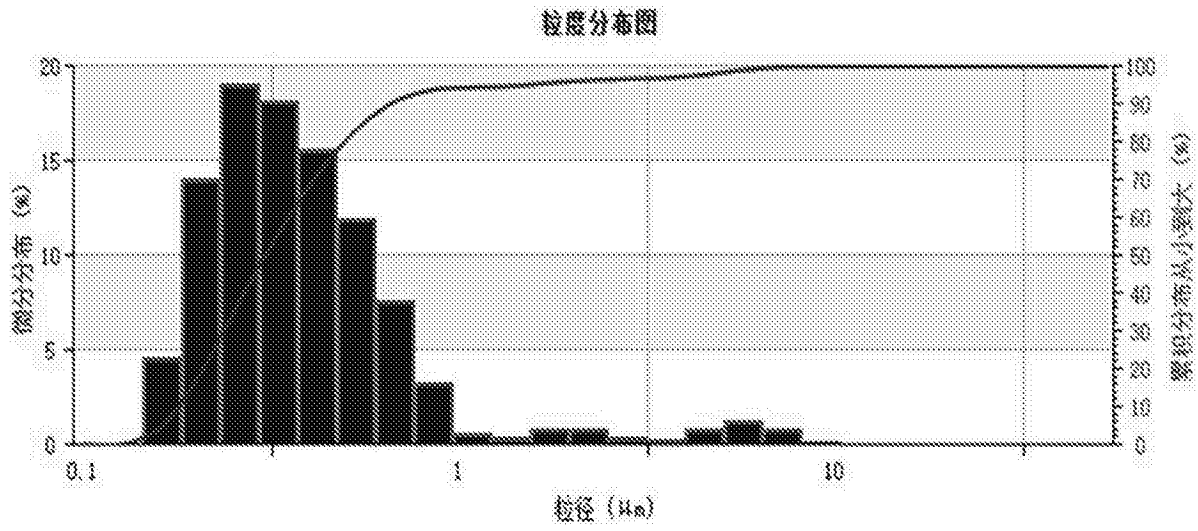


图1

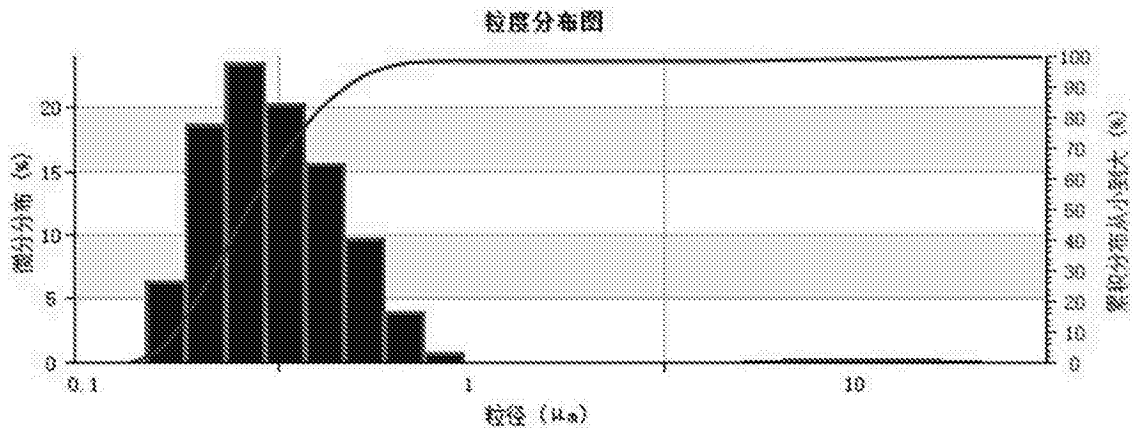


图2