



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104538637 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 22

(21) 申请号 201410835710. 6

(22) 申请日 2014. 12. 29

(71) 申请人 东莞新能源科技有限公司

地址 523080 广东省东莞市松山湖科技产业
园区

(72) 发明人 申红光 张小文 方占召 牛少军
何东铭

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理
有限公司 11444

代理人 王刚 龚敏

(51) Int. Cl.

H01M 4/62(2006. 01)

H01M 2/16(2006. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

H01M 10/058(2010. 01)

权利要求书2页 说明书11页

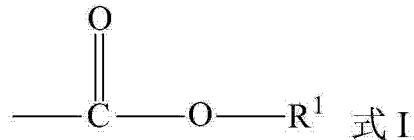
(54) 发明名称

一种锂离子二次电池及其制备方法

(57) 摘要

本申请公开了一种锂离子二次电池,通过在正极片和/或负极片中使用含有活性基团的粘接剂、使用含有胺基或环氧基的偶联剂溶液处理的隔离膜,使隔离膜和电极片的界面发生化学反应以共价键连接,从而改善锂离子二次电池在循环过程中的变形问题。

1. 一种锂离子二次电池,包括正极片、负极片、隔离膜和电解液,其特征在于,正极片和/或负极片中含有粘结剂,所述隔离膜和粘结剂之间通过偶联剂以共价键连接;所述偶联剂含有环氧基和/或氨基;所述粘结剂中含有聚合物,形成所述聚合物的单体中至少一种的结构式中含有式 I 中所示的基团:

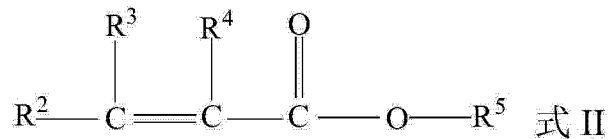


式 I 中, R^1 是氢或 R^1 选自碳原子数为 1~20 的烷基或 R^1 选自碳原子数为 1~20 且含有选自羟基、腈基、酮基、醛基、酚基、环氧基中至少一种基团的基团。

2. 根据权利要求 1 所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述偶联剂选自硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述偶联剂选自 2-(3,4-环氧环己基)乙烷基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油醚氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-缩水甘油醚氧基丙基三乙氧基硅烷、N-2-(氨乙基)-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨乙基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨丙基三甲氧基硅烷中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述粘结剂中含有聚合物,形成所述聚合物的单体中至少一种具有式 II 所示的结构式:



式 II 中, R^2 是氢或 R^2 选自碳原子数为 1~20 的烷基; R^3 是氢或 R^3 选自碳原子数为 1~20 的烷基; R^4 是氢或氰基或 R^4 选自碳原子数为 1~20 的烷基; R^5 是氢或 R^5 选自碳原子数为 1~20 的烷基或 R^5 选自碳原子数为 1~20 且含有羟基、氨基、环氧基中至少一种基团的基团。

5. 根据权利要求 4 所述的锂离子二次电池,其特征在于,式 II 中的 R^5 为氢。

6. 根据权利要求 4 所述的锂离子二次电池,其特征在于,具有式 II 所示的结构式的单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸羟甲酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丁酯、丙烯酸羟丙酯、双甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸氨基乙酯、氰基丙烯酸丁酯、氰基丙烯酸己酯、氰基丙烯酸庚酯中的至少一种。

7. 制备权利要求 1-6 任一项所述锂离子二次电池的方法,其特征在于,包括以下步骤:

a) 将偶联剂涂覆于隔离膜上,干燥后得到改性隔离膜;

b) 将正极片、改性隔离膜、负极片依次叠放或卷绕后,热压烘烤,使偶联剂分别与隔离膜表面和正极片和/或负极片中的粘结剂反应形成共价键,得到锂离子二次电池的裸电芯;

c) 步骤 b) 所得锂离子二次电池的裸电芯经封装、注入电解液、化成,抽气成型即得所

述锂离子二次电池。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 步骤 a) 所述将偶联剂涂覆于隔离膜上为将含有偶联剂的溶液通过浸渍、喷涂、刷涂中的至少一种方式涂覆于隔离膜上。

9. 根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 步骤 b) 所述粘结剂中含有聚合物, 所述聚合物由丙烯酸酯类单体和 / 或丙烯酸类单体聚合得到。

10. 根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 步骤 b) 所述热压烘烤为在压力 $100 \sim 150\text{MPa/m}^2$ 、温度 $80 \sim 180^\circ\text{C}$ 下真空烘烤 $4 \sim 24$ 小时。

一种锂离子二次电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于具有能量密度高、使用寿命长、绿色环保等特点,已经被广泛应用于手机、笔记本电脑、数码相机等消费电子产品,并且可能在不远的将来应用在电动汽车上。

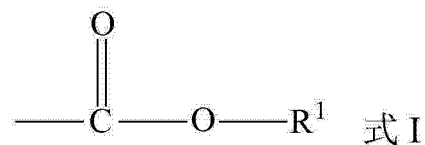
[0003] 随着应用范围的扩大,市场对锂离子电池的性能也提出了更高的要求,尤其是随着智能手机的普及,对无形变高能量密度的锂离子电池的需求日趋加剧。

发明内容

[0004] 根据本申请的一个方面,提供一种锂离子二次电池,通过在正极片和 / 或负极片中使用含有活性基团的粘接剂、使用含有胺基或环氧基的偶联剂溶液处理隔离膜表面,使隔离膜和电极片的界面发生化学反应以共价键连接,从而改善锂离子二次电池在循环过程中的变形问题。

[0005] 所述锂离子二次电池,包括正极片、负极片、隔离膜和电解液,其特征在于,正极片和 / 或负极片中含有粘结剂,所述隔离膜和粘结剂之间通过偶联剂以共价键连接;所述偶联剂含有环氧基和 / 或氨基;所述粘结剂中含有聚合物,形成所述聚合物的单体中至少一种的结构式中含有式 I 中所示的基团:

[0006]



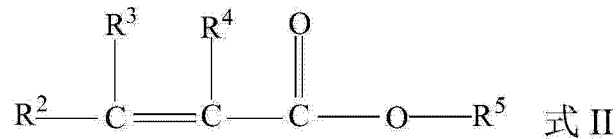
[0007] 式 I 中, R¹ 是氢或 R¹ 选自碳原子数为 1 ~ 20 的烃基或 R¹ 选自碳原子数为 1 ~ 20 且含有选自羟基、腈基、酮基、醛基、酚基、环氧基中至少一种基团的基团。

[0008] 优选地,所述偶联剂选自硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂中的至少一种。进一步优选地,所述偶联剂选自硅烷偶联剂中的至少一种。

[0009] 优选地,所述偶联剂选自 2-(3,4-环氧环己基)乙烷基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油醚氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-缩水甘油醚氧基丙基三乙氧基硅烷、N-2-(氨乙基)-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨乙基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨丙基三甲氧基硅烷中的至少一种。

[0010] 优选地,所述粘结剂中含有聚合物,形成所述聚合物的单体中至少一种具有式 II 所示的结构式:

[0011]



[0012] 式 II 中, R²是氢或 R²选自碳原子数为 1 ~ 20 的烷基; R³是氢或 R³选自碳原子数为 1 ~ 20 的烷基; R⁴是氢或氰基或 R⁴选自碳原子数为 1 ~ 20 的烷基; R⁵是氢或 R⁵选自碳原子数为 1 ~ 20 的烷基或 R⁵选自碳原子数为 1 ~ 20 且含有羟基、氨基、环氧基中至少一种基团的基团。

[0013] 优选地, 式 II 中的 R²是氢或 R²选自碳原子数为 1 ~ 4 的烷基; R³是氢或 R³选自碳原子数为 1 ~ 4 的烷基。进一步优选地, 式 II 中的 R²和 R³均为氢。

[0014] 优选地, 式 II 中的 R⁴是氢或氰基或 R⁴选自碳原子数为 1 ~ 4 的烷基。

[0015] 优选地, 式 II 中的 R⁵是氢或 R⁵选自碳原子数为 1 ~ 14 的烷基或 R⁵选自碳原子数为 1 ~ 14 且含有羟基、氨基、环氧基中至少一种基团的基团。进一步优选地, 式 II 中的 R⁵是氢。

[0016] 优选地, 具有式 II 所示的结构式的单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸羟甲酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丁酯、丙烯酸羟丙酯、双甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸氨基乙酯、氰基丙烯酸丁酯、氰基丙烯酸己酯、氰基丙烯酸庚酯中的至少一种。

[0017] 优选地, 所述粘结剂含有聚合物, 所述聚合物由丙烯酸酯类单体和 / 或丙烯酸类单体通过乳液聚合或溶液聚合方法得到。所述粘结剂中, 聚合物的分子量为 30 万 ~ 120 万之间。

[0018] 所述丙烯酸类单体具有式 II 所示的结构式且 R²是氢, R⁵是氢。

[0019] 所述丙烯酸酯类单体具有式 II 所示的结构式且 R²是氢, R⁵选自碳原子数为 1 ~ 20 的烷基或 R⁵选自碳原子数为 1 ~ 20 且含有羟基、氨基、环氧基中至少一种基团的基团。

[0020] 优选地, 所述粘结剂中含有聚合物, 形成所述聚合物的单体中除了具有式 II 所示的结构式的单体, 还可以含有丙烯腈、丁二烯、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、羟基丙烯腈、苯乙烯中的至少一种。

[0021] 优选地, 所述粘结剂中含有聚合物, 形成所述聚合物的单体中含有羧基的单体占总单体摩尔量的 10 ~ 100%。进一步优选地, 形成所述聚合物的单体中含有羧基的单体占总单体摩尔量的 13 ~ 100%。

[0022] 优选地, 所述粘接剂的玻璃化温度为 -20 ~ 120℃。

[0023] 优选地, 所述正极片或负极片通过将含有正极或负极活性物质、导电剂、粘结剂和增稠剂的浆料, 涂布在集流体上经烘干、冷压、切片得到。

[0024] 优选地, 所述负极活性物质选自石墨、中间相碳微球、硬碳、软碳、Li₄Ti₅O₁₂、锡、硅中的至少一种。浆料的固体中, 所述负极活性物质的质量百分含量不低于 90%。

[0025] 优选地, 所述正极活性物质选自钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂中的至少一种。浆料的固体中, 所述正极活性物质的质量百分含量不低于 90%。

[0026] 优选地, 浆料的固体中, 所述粘接剂的质量百分含量为 0.5% ~ 20%。进一步优选

地,浆料的固体中,所述粘接剂的质量百分含量为1%~10%。进一步优选地,浆料的固体中,所述粘接剂的质量百分含量为1%~5%。进一步优选地,浆料的固体中,所述粘接剂的质量百分含量为1%~2%。

[0027] 本领域技术人员可根据实际需要,选择合适的增稠剂种类及增稠剂的含量。优选地,所述增稠剂选自羧甲基纤维素钠和/或聚丙烯酰胺。优选地,浆料的固体中,所述增稠剂的质量百分含量为0.8~3%。进一步优选地,浆料的固体中,所述增稠剂的质量百分含量为0.8~1.5%。

[0028] 所述集流体为金属箔片,优选铜箔或铝箔。

[0029] 优选地,所述隔离膜为多孔聚乙烯薄膜(简称为PE隔离膜)和/或多孔聚丙烯薄膜(简称为PP隔离膜)。

[0030] 本领域技术人员可根据实际需要,选择合适的导电剂种类及导电剂的含量。优选地,所述导电剂选自导电碳黑、石墨烯、碳纳米管中的至少一种。优选地,浆料的固体中,所述导电剂在电极膜中的质量百分含量为1~5%。

[0031] 根据本申请的又一方面,提供制备上述锂离子二次电池的方法,其特征在于,至少包括以下步骤:

[0032] a) 将偶联剂涂覆于隔离膜上,干燥后得到改性隔离膜;

[0033] b) 将正极片、改性隔离膜、负极片依次叠放或卷绕后,热压烘烤,使偶联剂分别与隔离膜表面和正极片和/或负极片中的粘结剂反应形成共价键,得到锂离子二次电池的裸电芯;

[0034] c) 步骤b) 所得锂离子二次电池的裸电芯经封装、注入电解液、化成,抽气成型即得所述锂离子二次电池。

[0035] 优选地,步骤a) 所述将偶联剂涂覆于隔离膜上为将含有偶联剂的溶液通过浸渍、喷涂、涂刷中的至少一种方式涂覆于隔离膜上。

[0036] 优选地,所述含有偶联剂的溶液为偶联剂质量百分含量为0.5%~2%的水溶液、醇溶液、酮溶液或酯溶液。进一步优选地,所述含有偶联剂的溶液为水溶液和/或乙醇溶液。

[0037] 优选地,所述偶联剂在隔离膜上的涂覆量为0.002~10g/m²。进一步优选地,所述偶联剂在隔离膜上的涂覆量为0.01~3.0g/m²。更进一步优选地,所述偶联剂在隔离膜上的涂覆量为0.5~1.5g/m²。

[0038] 优选地,步骤b) 所述粘结剂含有聚合物,所述聚合物由丙烯酸酯类单体和/或丙烯酸类单体通过乳液聚合或溶液聚合方法得到。进一步优选地,所述丙烯酸类单体在形成所述聚合物的总单体中的摩尔百分含量不低于13%。更进一步优选地,所述丙烯酸类单体在形成所述聚合物的总单体中的摩尔百分含量下限选自20%、30%、35%、50%。

[0039] 优选地,步骤b) 所述热压烘烤为在压力100~150MPa/m²、温度80~180℃下真空烘烤4~24小时。

[0040] 以硅烷偶联剂为例,经过热压烘烤,偶联剂分别与隔离膜表面和正极片和/或负极片中的粘结剂反应形成共价键的方式为:偶联剂中的硅氧烷基与隔离膜之间通过Si—O共价键连接;偶联剂中的氨基和/或环氧基与粘结剂中式I所示的结构单元的羧基(或酯基)通过脱水(脱醇)反应和/或开环反应形成的酰胺键和/或酯键连接。

[0041] 本申请能产生的有益效果包括：

[0042] (1) 提高了锂离子电池的能量密度及电性能：由丙烯酸酯类单体和 / 或丙烯酸类单体形成的粘接剂具有良好的离子电导率，且隔离膜与极片之间靠共价键连接，不会随循环的进行产生间隙，减少了锂离子二次电池的极化。因此，锂离子二次电池具有较高的能量密度，较好的倍率性能、低温性能、循环寿命。

[0043] (2) 提高了锂离子电池的安全性能：由于隔离膜表面有偶联剂处理，偶联剂具有较好的耐高温性能，且与极片共价键连接，可以抑制隔膜收缩，从而避免因隔膜收缩导致极片短路造成的起火、爆炸等事故。

具体实施方式

[0044] 下面结合实施例详述本发明，但本申请并不局限于这些实施例。

[0045] 实施例中的比例均按照质量份数计。

[0046] 实施例 1

[0047] (1) 粘结剂的制备

[0048] 向带有温度传感器、氮气输入管、搅拌桨的三口反应釜内，加入 300 质量份的去离子水和 100 质量份的丙烯酸单体，搅拌均匀后，升温至 50℃，加入 0.02 质量份的过硫酸钾 - 亚硫酸钠作为引发剂，反应 2 小时得到所述聚丙烯酸粘结剂，记为 B1，其中聚丙烯酸的分子量为 100 万。

[0049] (2) 正极片的制备

[0050] 将正极活性物质钴酸锂 (LiCoO_2)、粘结剂 B1、导电炭黑混合，经高速搅拌得到分散均匀制成含有正极活性物质的混合物。混合物中，固体成分包含 90wt% 的钴酸锂、5wt% 的粘结剂 B1 和 5wt% 的导电炭黑。混合物使用 NMP (N-甲基吡咯烷酮) 作为溶剂制成正极活性物质浆料，浆料中固体含量为 75wt%。将该浆料均匀地涂在铝箔两面，经过干燥、辊压机压实，得到正极片记为 P1。

[0051] (3) 负极片的制备

[0052] 将活性物质人造石墨、粘结剂 B1、增稠剂羧甲基纤维素钠和导电剂导电炭黑混合，经高速搅拌得到分散均匀制成含有负极活性物质的混合物。混合物中，固体成分包含 95wt% 的人造石墨、1.5wt% 的羧甲基纤维素钠、1.5wt% 的导电炭黑、2wt% 的粘结剂 B1。使用水做溶剂，制成负极活性物质浆料，浆料中固含量为 50wt%。将该浆料均匀地涂在铜箔两面，经过干燥、辊压机压实，得到负极片记为 N1。

[0053] (4) 隔离膜的涂布

[0054] 采用喷涂的方式，将浓度为 1.0wt% 的氨丙基三乙氧基硅烷的乙醇溶液均匀的涂在基材 7 μm 厚度的多孔 PE 隔离膜上，在 40℃ 的温度下烘烤，涂完一面后再涂覆另一面，再在 40℃ 的温度下烘烤后即得涂覆了偶联剂的隔离膜，记为 M1。氨丙基三乙氧基硅烷在多孔 PE 隔离膜上的涂覆量为 0.5g/m²。氨丙基三乙氧基硅烷可简称为 KH550 硅烷偶联剂。

[0055] (5) 电池的组装

[0056] 将正极极片 P1、隔离膜 M1 以及负极极片 N1 卷绕后，形成裸电芯。将裸电芯使用玻璃夹夹紧，玻璃夹的力度为 100MPa/m²，并在 180℃ 高温真空烘烤 4 小时，再用铝塑膜封装。电解液采用含 1M 的六氟磷酸锂电解液，溶剂为碳酸乙烯酯 / 碳酸二甲酯 / 1,2 丙二

醇碳酸酯—1:1:1(体积比)的混合溶剂。封装后对电池进行化成和老化,得到长宽厚为32mm×82mm×42mm的方形软包装电池,记为C1。所制备的电池其隔离膜表面和正极片和/或负极片中的粘结剂反应形成共价键的方式为:偶联剂中的硅氧烷基与隔离膜之间通过Si—O共价键连接;偶联剂中的氨基与粘结剂结构单元的羧基通过脱水反应形成酰胺键连接。

[0057] 实施例 2

[0058] (1) 粘结剂的制备

[0059] 将4质量份的乳化剂(由2质量份的十二烷基磺酸钠和2质量份的壬基酚聚氧乙烯醚组成)溶解于300质量份的去离子水中,得到含有乳化剂的溶液。向带有温度传感器、氮气输入管、搅拌桨的三口反应釜内,加入上述含有乳化剂的溶液、25质量份的丙烯酸正丁酯和75份的甲基丙烯酸,搅拌均匀后,升温至80℃,加入3质量份的过硫酸钾引发剂,反应4小时得到丙烯酸正丁酯-甲基丙烯酸共聚物粘结剂,记为B2,其中共聚物的分子量为100万。

[0060] (2) 正极片的制备

[0061] 制备步骤和配比同实施例1中正极片P1,仅将粘结剂换成B2,所得正极片记为P2。

[0062] (3) 负极片的制备

[0063] 制备步骤和配比同实施例1中负极片N1,仅将粘结剂换成B2,所得正极片记为N2。

[0064] (4) 隔离膜的涂布

[0065] 步骤同实施例1中的M1,不同之处在于,氨丙基三乙氧基硅烷在多孔PE隔离膜上的涂覆量为1.0g/m²,所得涂覆了偶联剂的隔离膜,记为M2。

[0066] (5) 电池的组装

[0067] 将正极极片P2、隔离膜M2以及负极极片N2卷绕后,形成裸电芯。将裸电芯使用玻璃夹夹紧,玻璃夹的力度为110MPa/m²,并在150℃高温真空烘烤8小时,再用铝塑膜封装。电解液采用含1M的六氟磷酸锂电解液,溶剂为碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯/1,2丙二醇碳酸酯—1:1:1(体积比)的混合溶剂。封装后对电池进行化成和老化,得到长宽厚为32mm×82mm×42mm的方形软包装电池,记为C2。所制备的电池其隔离膜表面和正极片和/或负极片中的粘结剂反应形成共价键的方式为:偶联剂中的硅氧烷基与隔离膜之间通过Si—O共价键连接;偶联剂中的氨基与粘结剂结构单元的酯基和羧基通过脱醇和脱水反应形成酰胺键连接。

[0068] 实施例 3

[0069] (1) 粘结剂的制备

[0070] 将4质量份的乳化剂(由2质量份的十二烷基磺酸钠和2质量份的壬基酚聚氧乙烯醚组成)溶解于300质量份的去离子水中,得到含有乳化剂的溶液。向带有温度传感器、氮气输入管、搅拌桨的三口反应釜内,加入上述含有乳化剂的溶液、40质量份的丙烯酸甲酯、30质量份的甲基丙烯酸甲酯、30质量的份丙烯酸,搅拌均匀后,升温至80℃,加入3质量份的过硫酸钾引发剂,反应4小时得到丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物粘结剂,记为B3,其中共聚物的分子量为100万。

[0071] (2) 正极片的制备

[0072] 制备步骤和配比同实施例1中正极片P1,仅将粘结剂换成B3,所得正极片记为P3。

[0073] (3) 负极片的制备

[0074] 制备步骤和配比同实施例 1 中负极片 N1, 仅将粘结剂换成 B3, 所得正极片记为 N3。

[0075] (4) 隔离膜的涂布

[0076] 步骤同实施例 1 中的 M1, 不同之处在于, 采用浓度为 1.0wt% 的 (2, 3- 环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷的乙醇溶液, (2, 3- 环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷在多孔 PE 隔离膜上的涂覆量为 $1.5\text{g}/\text{m}^2$, 所得涂覆了偶联剂的隔离膜, 记为 M3。 (2, 3- 环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷可简写为 KH560 硅烷偶联剂。

[0077] (5) 电池的组装

[0078] 将正极极片 P3、隔离膜 M3 以及负极极片 N3 卷绕后, 形成裸电芯。将裸电芯使用玻璃夹夹紧, 玻璃夹的力度为 $130\text{MPa}/\text{m}^2$, 并在 120°C 高温真空烘烤 20 小时, 再用铝塑膜封装。电解液采用含 1M 的六氟磷酸锂电解液, 溶剂为碳酸乙烯酯 / 碳酸二甲酯 / 1, 2 丙二醇碳酸酯 1:1:1 (体积比) 的混合溶剂。封装后对电池进行化成和老化, 得到长宽厚为 $32\text{mm}\times 82\text{mm}\times 42\text{mm}$ 的方形软包装电池, 记为 C3。所制备的电池其隔离膜表面和正极片和 / 或负极片中的粘结剂反应形成共价键的方式为: 偶联剂中的硅氧烷基与隔离膜之间通过 Si—O 共价键连接; 偶联剂中的环氧基与粘结剂结构单元的酯基和羧基通过开环反应形成的酯键连接。

[0079] 实施例 4

[0080] (1) 粘结剂的制备

[0081] 将 4 质量份的乳化剂 (由 2 质量份的十二烷基磺酸钠和 2 质量份的壬基酚聚氧乙烯醚组成) 溶解于 300 质量份的去离子水中, 得到含有乳化剂的溶液。

[0082] 向带有温度传感器、氮气输入管、搅拌桨的三口反应釜内, 加入上述含有乳化剂的溶液、60 质量份的丙烯酸辛酯、30 质量份的甲基丙烯酸甲酯、5 质量份的丙烯酸、5 质量份的甲基丙烯酸羟乙酯, 搅拌均匀后, 升温至 80°C , 加入 3 质量份的过硫酸钾引发剂, 反应 4 小时得到丙烯酸辛酯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸-甲基丙烯酸羟乙酯共聚物粘结剂, 记为 B4, 其中共聚物的分子量为 100 万。

[0083] (2) 正极片的制备

[0084] 制备步骤和配比同实施例 1 中正极片 P1, 仅将粘结剂换成 B4, 所得正极片记为 P4。

[0085] (3) 负极片的制备

[0086] 制备步骤和配比同实施例 1 中负极片 N1, 仅将粘结剂换成 B4, 所得正极片记为 N4。

[0087] (4) 隔离膜的涂布

[0088] 步骤同实施例 1 中的 M1, 不同之处在于, 所采用的含有偶联剂的乙醇溶液中, 偶联剂为氨丙基三乙氧基硅烷和 (2, 3- 环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷。其中, 氨丙基三乙氧基硅烷的浓度为 1.0wt%, (2, 3- 环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷的浓度为 1.0wt%。氨丙基三乙氧基硅烷和 (2, 3- 环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷在多孔 PE 隔离膜上的涂覆量为 $0.5\text{g}/\text{m}^2$, 所得涂覆了偶联剂的隔离膜, 记为 M4。

[0089] (5) 电池的组装

[0090] 将正极极片 P4、隔离膜 M4 以及负极极片 N4 卷绕后, 形成裸电芯。将裸电芯使用玻璃夹夹紧, 玻璃夹的力度为 $150\text{MPa}/\text{m}^2$, 并在 80°C 高温真空烘烤 24 小时, 再用铝塑膜封装。电解液采用含 1M 的六氟磷酸锂电解液, 溶剂为碳酸乙烯酯 / 碳酸二甲酯 / 1, 2 丙二

醇碳酸酯—1:1:1(体积比)的混合溶剂。封装后对电池进行化成和老化,得到长宽厚为32mm×82mm×42mm的方形软包装电池,记为C4。所制备的电池其隔离膜表面和正极片和/或负极片中的粘结剂反应形成共价键的方式为:偶联剂中的硅氧烷基与隔离膜之间通过Si—O共价键连接;偶联剂中的氨基和环氧基与粘结剂中酯基和羧基分别通过脱醇和脱水反应和开环反应形成的酰胺键和酯键连接。

[0091] 对比例 1

[0092] (1) 正极片的制备

[0093] 制备步骤和配比同实施例 1 中正极片 P1, 仅将粘结剂换成聚偏二氟乙烯(简称为 PVDF), 所得正极片记为 P5。

[0094] (2) 负极片的制备

[0095] 制备步骤和配比同实施例 1 中负极片 N1, 仅将粘结剂换成聚苯乙烯丁二烯乳胶(简称为 SBR), 所得正极片记为 N5。

[0096] (3) 电池的组装

[0097] 将正极极片 P5、7μm 厚度的多孔 PE 隔离膜以及负极极片 N5 卷绕后, 形成裸电芯, 再用铝塑膜封装。电解液采用含 1M 的六氟磷酸锂电解液, 溶剂为碳酸乙烯酯 / 碳酸二甲酯 / 1, 2 丙二醇碳酸酯—1:1:1(体积比)的混合溶剂。封装后对电池进行化成和老化, 得到长宽厚为 32mm×82mm×42mm 的方形软包装电池, 记为 DC1。

[0098] 对比例 2

[0099] 将正极极片 P1、7μm 厚度的多孔 PE 隔离膜以及负极极片 N1 卷绕后, 形成裸电芯, 再用铝塑膜封装。电解液采用含 1M 的六氟磷酸锂电解液, 溶剂为碳酸乙烯酯 / 碳酸二甲酯 / 1, 2 丙二醇碳酸酯—1:1:1(体积比)的混合溶剂。封装后对电池进行化成和老化, 得到长宽厚为 32mm×82mm×42mm 的方形软包装电池, 记为 DC2。

[0100] 对比例 3

[0101] 将正极极片 P5、隔离膜 M1 以及负极极片 N5 卷绕后, 形成裸电芯, 再用铝塑膜封装。电解液采用含 1M 的六氟磷酸锂电解液, 溶剂为碳酸乙烯酯 / 碳酸二甲酯 / 1, 2 丙二醇碳酸酯—1:1:1(体积比)的混合溶剂。封装后对电池进行化成和老化, 得到长宽厚为 32mm×82mm×42mm 的方形软包装电池, 记为 DC3。

[0102] 实施例 5 电芯膨胀率的测定

[0103] 分别对实施例 1~4 所得电池 C1~C4 和对比例 1~3 所得电池 DC1~DC3 的电芯膨胀率进行测量。测量方法为: 使用厚度规测量各电芯半充和满充状态时的厚度。

[0104] 膨胀率 = (满充态厚度 - 半充态厚度) / 半充态厚度的比值。

[0105] 上述电池各取 20 个进行测定, 结果取平均值, 见表 1。由表 1 数据可以看出, 对比例 1~3 所制备的电芯 DC1~DC3 首次满充的膨胀率接近 3.0%, 而实施例 1~4 所制备的电芯首次满充的膨胀率均不超过 1.7%; C1~C4 即使 500 次循环后的膨胀率, 也均保持在 4.5% 以下。

[0106] 实施例 6 电池变形率的测定

[0107] 分别对实施例 1~4 所得电池 C1~C4 和对比例 1~3 所得电池 DC1~DC3 的变形率进行测量。测量方法为: 使用厚度规和千分尺分别测量锂离子二次电池满充状态时的厚度。

[0108] 变形率 = (千分尺测量的厚度 - 厚度规测量的厚度) / 厚度规测量的厚度 × 100%。定义变形率在 3% 以下为“无形变”。

[0109] 上述电池各取 20 个进行测定, 结果取平均值, 见表 1。由表 1 数据可以看出, 对比例 1 ~ 3 所制备的电池 DC1 ~ DC3 首次满充的变形率为 2.3 ~ 2.7%, 而实施例 1 ~ 4 所制备的电池首次满充的变形率均在 0.4% 以下, 即使 500 次循环后, 变形率也不超过 0.4%。而经过 500 此循环后, 对比例 1 ~ 3 所制备电池的变形率已高达 4.8 ~ 5.1%。

[0110] 实施例 7 锂离子二次电池的容量保持率的测定

[0111] 分别对实施例 1 ~ 4 所得电池 C1 ~ C4 和对比例 1 ~ 3 所得电池 DC1 ~ DC3 的容量保持率进行测量。在常温下以 0.7C 倍率恒定电流充电至电压为 4.4V, 随后在 4.4V 恒定电压下充电至电流为 0.025C; 之后用 0.5C 恒定电流放电至电压为 3.0V。以上流程为一个充放电循环, 重复该流程 500 次。

[0112] 第 500 次循环的容量保持率 = 第 500 次循环的放电容量 / 首次放电容量 × 100%。

[0113] 上述电池各取 20 个进行测定, 结果取平均值, 见表 1。由表 1 数据可以看出, 对比例 1 ~ 3 的锂离子二次电池在 500 次循环后的容量保持率为 83 ~ 86%, 而实施例 1 ~ 4 的锂离子二次电池在 500 次循环后的容量保持率均在 90% 以上。

[0114] 实施例 8 锂离子二次电池的放电倍率的测定

[0115] 分别对实施例 1 ~ 4 所得电池 C1 ~ C4 和对比例 1 ~ 3 所得电池 DC1 ~ DC3 的放电倍率进行测量。测量方法为: 在常温下以 0.7C 倍率恒定电流充电至电压为 4.35V, 随后在 4.35V 恒定电压下充电至电流为 0.025C; 之后分别用 0.1C 与 2.0C 恒定电流放电至电压为 3.0V, 分别记录放电容量。

[0116] 放电倍率 = 2.0C 放电容量 / 0.1C 放电容量 × 100%。

[0117] 上述电池各取 20 个进行测定, 结果取平均值, 见表 1。由表 1 数据可以看出, 采用本申请技术方案的 C1 ~ C4, 由于酯基的导离子作用, 以及极片隔膜之间无间隙, 倍率有较大幅度提高。对比例 1 ~ 3 所得电池 DC1 ~ DC3 的放电倍率为 90% 左右, 而 C1 ~ C4 的放电倍率均在 96% 以上。

[0118] 实施例 9 体积能量密度的测定

[0119] 分别对实施例 1 ~ 4 所得电池 C1 ~ C4 和对比例 1 ~ 3 所得电池 DC1 ~ DC3 的体积能量密度进行计算, 计算公式为:

[0120] 体积能量密度 = (25°C 时 0.2C 首次放电的容量 × 电压) / 电池体积。

[0121] 上述电池各取 20 个进行测定, 结果取平均值, 见表 1。由表 1 数据可以看出, 采用本申请技术方案所制备的电池 C1 ~ C4, 体积能量密度都在 630Wh/L 以上, 而对比例 1 ~ 3 所制备的电池 DC1 ~ DC3 体积能量密度不超过 608Wh/L。

[0122] 实施例 10 安全测试 - 钉刺

[0123] 分别对实施例 1 ~ 4 所得电池 C1 ~ C4 和对比例 1 ~ 3 所得电池 DC1 ~ DC3 进行钉刺测试, 方法为: 选择直径为 2mm ~ 3mm 的钉子, 移动速度为 100mm/s, 插入锂离子二次电池的中心, 若不燃烧不爆炸为合格。每种电池选择 20 个进行测试, 计算通过率。结果如表 1 所示。由表 1 数据可以看出, 通过采用本申请的技术方案, 可将电池的钉刺安全性由 85% 提升至 100%。

[0124] 实施例 11 安全测试 - 挤压

[0125] 分别对实施例 1 ~ 4 所得电池 C1 ~ C4 和对比例 1 ~ 3 所得电池 DC1 ~ DC3 进行挤压测试,方法为:用 13KN 的力侧面挤压电芯,若不燃烧不爆炸为合格,每种电池选择 20 个进行测试,计算通过率。结果如表 1 所示。由表 1 数据可以看出,通过采用本申请的技术方案,可将电池的挤压安全性由 85% ~ 90% 提升至 100%。

[0126]

表 1

制备条件			性能测试结果 锂离子二次电池									
实施例	粘结剂中单体及各单体在总单体中所占比例	用于涂布隔膜膜的偶联剂溶液	粘结剂中羧基单体在总单体中的摩尔比	膨胀率% (100%SOC)	膨胀率% (500次循环)	变形率 (100%SOC)	变形率% (500次循环)	体积能量密度 (wh/L)	500次循环后的容量保持率(%)	倍率 2.0C(%)	针刺测试通过率(%)	挤压测试通过率(%)
实施例 1	丙烯酸 100wt%	KH550 浓度为 1.00wt% 的乙醇溶液	100%	1.2	3.8	0.28	0.3	635	92	97.0	100	100
实施例 2	丙烯酸丁酯 25wt% 甲基丙烯酸 75wt%	KH550 浓度为 1.00wt% 的乙醇溶液	73%	1.7	4	0.33	0.4	631	91	97.4	100	100
实施例 3	丙烯酸甲酯 40wt% 甲基丙烯酸甲酯 30wt% 丙烯酸 30wt%	KH550 浓度为 1.00wt% 的乙醇溶液	35%	1.6	4	0.35	0.4	639	90	98.1	100	100
实施例 4	丙烯酸辛酯 60wt% 甲基丙烯酸甲酯 30wt% 丙烯酸 5wt% 甲基丙烯酸羟乙酯 5wt%	KH550 浓度为 1.00wt% 且 KH560 浓度为 1.00wt% 的乙醇溶液	13%	1.3	4.3	0.36	0.4	630	90	96.8	100	100
对比例 1	正极粘结剂: PVDF 负极粘结剂: SBR	/	0%	3.0	5.8	2.3	4.8	603	86	90.7	85	90
对比例 2	丙烯酸 100wt%	/	100%	2.9	6.1	2.7	5.1	608	85	89.9	85	85
对比例 3	正极粘结剂: PVDF 负极粘结剂: SBR	KH550 浓度为 1.00wt% 的乙醇溶液	0%	2.7	6.0	2.4	4.9	601	83	90.5	85	90

[0127] 对比表 1 中实施例 1 ~ 4 的数据,可以看出,随着形成粘结剂中所含聚合物的单体中,羧基单体在总单体中的摩尔比羧基含量的增加,锂离子二次电池的膨胀率减小,变形增

大,体积能量密度增大。

[0128] 以上所述仅为本申请的优选实施例而已,并不用于限制本申请,对于本领域的技术人员来说,本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。