



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105261759 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201510609533. 4

(22) 申请日 2015. 09. 22

(71) 申请人 深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司

地址 518107 广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术工业园第 1、2、3、4、5、6 栋、7 栋 A、7 栋 B、8 栋

(72) 发明人 黄书 任建国 岳敏 袁国辉

(74) 专利代理机构 深圳市威世博知识产权代理事务所 (普通合伙) 44280

代理人 何青瓦

(51) Int. Cl.

H01M 4/62(2006. 01)

H01M 4/13(2010. 01)

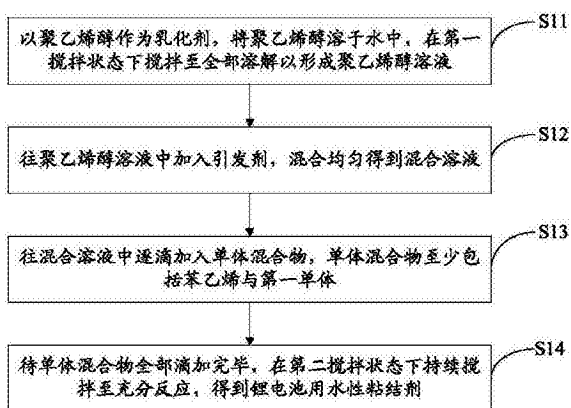
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

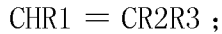
一种锂电池用水性粘结剂及其制备方法、锂电池极片

(57) 摘要

本发明公开了一种锂电池用水性粘结剂及其制备方法、锂电池极片。其中,锂电池用水性粘结剂的制备方法包括:将聚乙烯醇溶于水,在第一搅拌状态下搅拌至全部溶解以形成聚乙烯醇溶液,往聚乙烯醇溶液中加入引发剂,混合均匀得到混合溶液,往混合溶液中逐滴加入至少包括苯乙烯与第一单体的单体混合物,待单体混合物全部滴加完毕,在第二搅拌状态下持续搅拌至充分反应,得到锂电池用水性粘结剂。通过上述方式,本发明能够制备得到高粘度的锂电池用水性粘结剂。

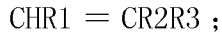


1. 一种锂电池用水性粘结剂,其特征在于,所述锂电池用水性粘结剂为以聚乙烯醇为乳化剂,单体混合物聚合而成的水性粘结剂,所述单体混合物至少包括苯乙烯以及第一单体,所述第一单体为具有如下结构的单体中的至少一种:



其中,R1为-H或-CH₃,R2为-H或-CH₃,R3为-COOCH₃或-COOCH₂CH₃或-COOCH₂CH₂CH₂CH₃或-COOCH₂CH(CH₂CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃。

2. 根据权利要求1所述的锂电池用水性粘结剂,其特征在于,所述单体混合物还包括第二单体,所述第二单体为具有如下结构的单体中的至少一种:



其中,R1为-H或-CH₃;R2为-H或-CH₃;R3为-COOH或-CH₂COOH或-CONH₂。

3. 根据权利要求1所述的锂电池用水性粘结剂,其特征在于,所述单体混合物中所述苯乙烯、所述第一单体以及所述第二单体的质量比为5~50:65~40:35~0。

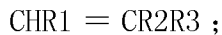
4. 根据权利要求1所述的锂电池用水性粘结剂,其特征在于,所述聚乙烯醇质量为所述单体混合物质量的0.1~50%;所述聚乙烯醇分子量为10000~200000。

5. 一种锂电池用水性粘结剂的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:

以聚乙烯醇作为乳化剂,将聚乙烯醇溶于水,在第一搅拌状态下搅拌至全部溶解以形成聚乙烯醇溶液;

往所述聚乙烯醇溶液中加入引发剂,混合均匀得到混合溶液;

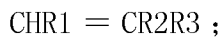
往所述混合溶液中逐滴加入单体混合物,所述单体混合物至少包括苯乙烯与第一单体,所述第一单体为具有如下结构的单体中的至少一种:



其中,R1为-H或-CH₃,R2为-H或-CH₃,R3为-COOCH₃或-COOCH₂CH₃或-COOCH₂CH₂CH₂CH₃或-COOCH₂CH(CH₂CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃;

待所述单体混合物全部滴加完毕,在第二搅拌状态下持续搅拌至充分反应,得到所述锂电池用水性粘结剂。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述单体混合物还包括第二单体,所述第二单体为具有如下结构的单体中的至少一种:



其中,R1为-H或-CH₃;R2为-H或-CH₃;R3为-COOH或-CH₂COOH或-CONH₂。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述单体混合物中所述苯乙烯、所述第一单体以及所述第二单体的质量比为5~50:65~40:35~0。

8. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述聚乙烯醇质量为所述单体混合物质量的0.1~50%,所述聚乙烯醇分子量为10000~200000。

9. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述第一搅拌状态为:搅拌温度为40~95℃,搅拌速度为100~500转/分,搅拌时间为1~6小时;所述单体混合物的滴加时间为1~6小时;所述第二搅拌状态为:搅拌温度为50~90℃,搅拌速度为100~500转/分,搅拌时间为1~10小时。

10. 一种锂电池极片,其特征在于,所述锂电池极片由权利要求1-4任一项所述的锂电池用水性粘结剂与锂电池电极材料混合得到的浆料,经过涂布并烘干制得,其中,所述锂电

池用水性粘结剂为所述浆料总质量的 1 ~ 5%。

一种锂电池用水性粘结剂及其制备方法、锂电池极片

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂电池用水性粘结剂及其制备方法、锂电池极片。

背景技术

[0002] 锂电池自商业化以来,由于其具有高容量、循环次数多、无记忆效应、能量密度高、循环寿命长、绿色环保、使用温度范围宽、高倍率性及安全性等性能被广泛的应用到智能手机、平板电脑、蓝牙耳机、电动自行车和电动汽车等。随着科技的发展,人们对锂电池的能量密度的要求越来越高。目前,锂电池负极材料石墨的容量利用率基本上已到达其上限值(372mAh/g),需要利用更高比容量的负极材料如硅基材料才能实现,但硅材料由其本身的物理化学特性,其在充放电时体积膨胀较大,进而影响电池的循环性能的稳定性。而高粘结强度的粘结剂是解决能量密度的有效手段,一方面降低粘结剂的用量以提高活性物质的含量,进而提高能量密度,另一方面高强度的粘结性能可有效抑制材料在充放电过程中的体积膨胀,进而提高能量密度。

[0003] 目前,市场上用于锂电池电极材料的粘结剂主要有聚偏氟乙烯(PVDF)和丁苯橡胶(SBR)/羧甲基纤维素钠(CMC)等。PVDF使用时需加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶解后再配置成浆料,在制作成极片的过程中,溶剂的挥发既污染环境又危害工作人员的健康,并且粘结力和柔软性都较差,抑制极片膨胀的效果也非常有限,提高电池的容量及倍率特性比较困难,另外PVDF及其溶剂价格较高,增加了锂电池的成本。SBR/CMC水性粘结剂在市场上有大规模应用,但其粘结力和抑制极片膨胀的效果均有限,同时价格稍高,故使用时在一定范围内受到限制。

发明内容

[0004] 本发明主要解决的技术问题是如何提供一种锂电池用水性粘结剂及其制备方法、锂电池极片,解决现有锂电池粘结剂在溶剂挥发时对环境的污染和对工作人员健康的危害,减少粘结剂用量的同时还能有效抑制锂电池极片膨胀。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用的一个技术方案是:提供一种锂电池用水性粘结剂,所述锂电池用水性粘结剂为以聚乙烯醇为乳化剂,单体混合物聚合而成的水性粘结剂,所述单体混合物至少包括苯乙烯以及第一单体,所述第一单体为具有如下结构的单体中的至少一种: $\text{CHR}_1 = \text{CR}_2\text{R}_3$;其中,R₁为-H或-CH₃,R₂为-H或-CH₃,R₃为-COOCH₃或-COOCH₂CH₃或-COOCH₂CH₂CH₂CH₃或-COOCH₂CH(CH₂CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃。

[0006] 其中,所述单体混合物还包括第二单体,所述第二单体为具有如下结构的单体中的至少一种: $\text{CHR}_1 = \text{CR}_2\text{R}_3$;其中,R₁为-H或-CH₃;R₂为-H或-CH₃;R₃为-COOH或-CH₂COOH或-CONH₂。

[0007] 其中,所述单体混合物中所述苯乙烯、所述第一单体以及所述第二单体的质量比为5~50:65~40:35~0。

[0008] 其中,所述聚乙烯醇质量为所述单体混合物质量的0.1~50%。

- [0009] 其中,所述聚乙烯醇分子量为 10000 ~ 200000。
- [0010] 其中,所述锂电池用水性粘结剂的粘度为 50 ~ 5000mPa. s。
- [0011] 其中,所述锂电池用水性粘结剂的固含量为 15 ~ 50%。
- [0012] 为解决上述技术问题,本发明采用的另一个技术方案是:提供一种锂电池用水性粘结剂的制备方法,所述制备方法包括:以聚乙烯醇作为乳化剂,将聚乙烯醇溶于水,在第一搅拌状态下搅拌至全部溶解以形成聚乙烯醇溶液;往所述聚乙烯醇溶液中加入引发剂,混合均匀得到混合溶液;往所述混合溶液中逐滴加入单体混合物,所述单体混合物至少包括苯乙烯与第一单体,所述第一单体为具有如下结构的单体中的至少一种:CHR1 = CR2R3;其中,R1 为 -H 或 -CH₃,R2 为 -H 或 -CH₃,R3 为 -COOCH₃或 -COOCH₂CH₃或 -COOCH₂CH₂CH₂CH₃或 -COOCH₂CH(CH₂CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃;待所述单体混合物全部滴加完毕,在第二搅拌状态下持续搅拌至充分反应,得到所述锂电池用水性粘结剂。
- [0013] 其中,所述单体混合物还包括第二单体,所述第二单体为具有如下结构的单体中的至少一种:CHR1 = CR2R3;其中,R1 为 -H 或 -CH₃;R2 为 -H 或 -CH₃;R3 为 -COOH 或 -CH₂COOH 或 -CONH₂。
- [0014] 其中,所述单体混合物中所述苯乙烯、所述第一单体以及所述第二单体的质量比为 5 ~ 50:65 ~ 40:35 ~ 0。
- [0015] 其中,所述聚乙烯醇质量为所述单体混合物质量的 0.1 ~ 50%。
- [0016] 其中,所述第一搅拌状态为:搅拌温度为 40 ~ 95℃,搅拌速度为 100 ~ 500 转/分,搅拌时间为 1 ~ 6 小时;所述单体混合物的滴加时间为 1 ~ 6 小时;所述第二搅拌状态为:搅拌温度为 50 ~ 90℃,搅拌速度为 100 ~ 500 转/分,搅拌时间为 1 ~ 10 小时。
- [0017] 其中,所述方法还包括:将得到的所述锂电池用水性粘结剂过 100 ~ 400 目滤布。
- [0018] 其中,所述方法还包括:在所述第一搅拌状态下搅拌的过程中,往所述聚乙烯醇溶液中通入保护性气体驱氧,其中,所述驱氧时间为 0.5 ~ 2.5 小时。
- [0019] 其中,所述保护性气体为氮气以及氩气中的至少一种。
- [0020] 其中,所述引发剂的加入量为所述单体混合物质量的 0.2 ~ 2%。
- [0021] 其中,所述引发剂为过硫酸铵以及偶氮二异丁基脒盐酸盐中的至少一种。
- [0022] 其中,所述聚乙烯醇分子量为 10000 ~ 200000。
- [0023] 为解决上述技术问题,本发明提供的还有一种技术方案是:提供一种锂电池极片,所述锂电池极片由上述所述的锂电池用水性粘结剂与锂电池电极材料混合得到的浆料,经涂布并烘干制得,其中,所述锂电池用水性粘结剂为所述浆料总质量的 1 ~ 5%。
- [0024] 其中,所述锂电池用水性粘结剂为所述浆料总质量的 1 ~ 2.5%。
- [0025] 本发明的有益效果是:区别于现有技术的情况,本发明以聚乙烯醇为乳化剂,苯乙烯及第一单体的单体混合物聚合而得到锂电池用水性粘结剂,其中,第一单体为具有如下结构的单体中的至少一种:CHR1 = CR2R3;其中,R1 为 -H 或 -CH₃,R2 为 -H 或 -CH₃,R3 为 -COOCH₃或 -COOCH₂CH₃或 -COOCH₂CH₂CH₂CH₃或 -COOCH₂CH(CH₂CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃。通过这样的方式,得到的锂电池用水性粘结剂安全环保,粘结力强,用该水性粘结剂制作的锂电池极片在充放电过程中不会出现“掉料”现象,并可以有效抑制石墨负极类材料的极片膨胀。

附图说明

- [0026] 图 1 是本发明实施例提供的锂电池用水性粘结剂的制备方法的流程图；
- [0027] 图 2 是本发明实施例一制备得到的水性粘结剂的电镜扫描图；
- [0028] 图 3 是以改性石墨为负极材料，本发明实施例一至八、对比例一至三所制粘结剂制备极片的剥离强度对比图
- [0029] 图 4 是以改性石墨为负极材料，本发明实施例一至八、对比例一至三在 4.2V 满充电负极极片膨胀率对比图；
- [0030] 图 5 是以硅碳为负极材料，本发明实施例一、对比例一至三在 4.2V 满充电负极极片膨胀率对比图。

具体实施方式

[0031] 以下，结合具体实施例以及附图对本发明进行详细说明，需要说明的是，以下本发明实施例中所提到的具体物质，只是作为一种举例进行说明，并不以此为限，即相同条件下，还可以用本发明实施例中所列举具体物质相似的其他物质来替代实现本发明的技术方案，本发明不进行一一举例说明。本领域技术人员在不需要付出创造性劳动的情况下，采用本发明实施例所列物质相似或者结构类似的其他物质来实现本发明，也属于本发明保护的范围。

[0032] 本发明实施例提供一种锂电池用水性粘结剂，该锂电池水性粘结剂由以聚乙烯醇为乳化剂，单体混合物聚合而成，其中，单体混合物至少包括苯乙烯以及第一单体，第一单体为具有如下结构的单体中的至少一种：

[0033] $\text{CHR}_1 = \text{CR}_2\text{R}_3$ ；

[0034] 其中， R_1 为 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$ ， R_2 为 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$ ， R_3 为 $-\text{COOCH}_3$ 或 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 或 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

[0035] 理论上，只要满足以上结构式的单体都能实现本发明目的，但是作为一种具体的实现，本发明实施例中，第一单体可以是选自甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯以及丙烯酸异辛酯中的一种或者多种的组合，但并不以此为限。

[0036] 作为一种优选，单体混合物中还可以进一步包括第二单体，其中，第二单体为具有如下结构的单体中的至少一种：

[0037] $\text{CHR}_1 = \text{CR}_2\text{R}_3$ ；

[0038] 其中， R_1 为 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$ ； R_2 为 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$ ； R_3 为 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 或 $-\text{CONH}_2$ 。

[0039] 理论上，只要满足以上结构式的单体都能实现本发明目的，但是作为一种具体的实现，本发明实施例中，第二单体可以是选自甲基丙烯酸以及丙烯酰胺中的一种或者多种的组合，但并不以此为限。

[0040] 其中，当单体混合物包括苯乙烯，第一单体以及第二单体时，单体混合物中苯乙烯、第一单体以及第二单体的质量比优选为 $5 \sim 50:65 \sim 40:35 \sim 0$ ，更优选质量比为 $5 \sim 40:65 \sim 40:30 \sim 0$ 。

[0041] 其中，作为乳化剂的聚乙烯醇的质量为单体混合物总质量的 $0.1 \sim 50\%$ 。优选的为聚乙烯醇的质量为单体混合物总质量的 $5 \sim 30\%$ 。

[0042] 其中，在本发明实施例中，作为乳化剂的聚乙烯醇的分子量优选为 $10000 \sim 200000$ ，更优选为 $50000 \sim 150000$ 。

[0043] 其中,进行聚合反应的温度适宜控制在 50 ~ 90℃,更优选控制在 65 ~ 85℃。聚合反应的时间优选为 1 ~ 10 小时,优选为 2 ~ 8 小时。

[0044] 其中,通过加入引发剂引发聚合反应,所加入的引发剂可以但不限于是硫酸铵以及偶氮二异丁基脒盐酸盐中的一种或两种的组合,加入引发剂的量为单体混合物总质量的 0.2 ~ 2%。

[0045] 本发明实施例中的锂电池用水性粘结剂的固含量为 15 ~ 50%,优选为 40 ~ 50%,粘度为 50 ~ 5000mPa. s。

[0046] 本发明实施例中的锂电池用水性粘结剂,由于以聚乙烯醇作为乳化剂,苯乙烯作为主要反应原料进行聚合而得到。聚乙烯醇不仅起乳化作用,同时其结构所含有的羟基可与活性物质表面、集流体表面形成氢键作用,进而更大程度地增强了活性物质与活性物质、活性物质与集流体之间的粘结力。另外,苯乙烯为聚合原料,其结构中苯环可形成 $\pi - \pi$ 键,提高聚合物间作用力,能够更好地包裹在活性物质颗粒的表面,进而提高粘结性并抑制活性物质在嵌锂时的体积膨胀,而第一单体以及第二单体中含有 -COO 共价键,可增强与活性物质颗粒表面的作用力,进而提高粘结性并抑制活性物质在嵌锂时的体积膨胀,因此,本实施例的锂电池用水性粘结剂具有安全环保,粘结力强的特点,用该水性粘结剂制作的锂电池极片在充放电过程中不会出现“掉料”现象,且对锂离子电池正、负极电极材料均具有高强度的粘结性能,可抑制石墨负极类材料的极片膨胀,特别是抑制硅基材料的极片膨胀。

[0047] 请参阅图 1,图 1 是本发明实施例提供的一种锂电池用水性粘结剂的制备方法的流程图,如图所示,本实施例的锂电池用水性粘结剂的制备方法包括:

[0048] S11:以聚乙烯醇作为乳化剂,将聚乙烯醇溶于水中,在第一搅拌状态下搅拌至全部溶解以形成聚乙烯醇溶液。

[0049] 其中,作为乳化剂的聚乙烯醇的质量为单体混合物总质量的 0.1 ~ 50%。优选的为聚乙烯醇的质量为单体混合物总质量的 5 ~ 30%。

[0050] 其中,作为乳化剂的聚乙烯醇的分子量优选为 10000 ~ 200000,更优选为 50000 ~ 150000。

[0051] 将聚乙烯醇溶于去离子水中,通过搅拌加热的方式加速溶解。其中,本实施例中,第一搅拌状态为搅拌温度控制为 40 ~ 95℃,搅拌速度为 100 ~ 500 转/分,搅拌时间为 1 ~ 6 小时。比如控制搅拌温度为 45℃、50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃或 90℃,控制搅拌时间为 2 小时、3 小时、4 小时或 5 小时。优选地,第一搅拌状态为控制搅拌温度为 60 ~ 90℃,搅拌速度为 200 ~ 450 转/分,搅拌时间为 2 ~ 5 小时。

[0052] 作为一种优选的实现方案,在第一搅拌状态下进行搅拌时,往聚乙烯醇溶液中通入保护性气体驱氧,其中,保护性气体可以选自氮气以及氩气中的一种或者两种的组合。其中,通入保护性气体驱氧的时间优选控制为 0.5 ~ 2.5 小时。例如 0.8 小时、1.2 小时、1.6 小时或 2.0 小时。

[0053] S12:往聚乙烯醇溶液中加入引发剂,混合均匀得到混合溶液。

[0054] 在聚乙烯醇全部溶解得到聚乙烯醇溶液后,往聚乙烯醇溶液中加入引发剂,搅拌混合均匀得到混合溶液。

[0055] 其中,引发剂用于引发烯类、双烯类单体的自由基聚合和共聚合反应。理论上,能够用于引发自由基聚合和共聚合反应的物质都可以作为本实施例中的引发剂。本实施例作

为一种具体实现的举例,引发剂可以选自硫酸铵以及偶氮二异丁基脒盐酸盐中的一种或者两种的组合。

[0056] 其中,引发剂的加入量优选为单体混合物总质量的 0.2 ~ 2%。

[0057] S13:往混合溶液中逐滴加入单体混合物,单体混合物至少包括苯乙烯与第一单体。

[0058] 其中,单体混合物至少包括苯乙烯与第一单体,第一单体为具有如下结构的单体中的至少一种:

[0059] $\text{CHR}_1 = \text{CR}_2\text{R}_3$;

[0060] 其中, R_1 为 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$, R_2 为 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$, R_3 为 $-\text{COOCH}_3$ 或 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 或 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

[0061] 理论上,只要满足以上结构式的单体都能实现本发明目的,但是作为一种具体的实现,本发明实施例中,第一单体可以是选自甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯以及丙烯酸异辛酯中的一种或者多种的组合,但并不以此为限。

[0062] 作为一种优选,单体混合物中还可以进一步包括第二单体,其中,第二单体为具有以下结构式的单体中的至少一种:

[0063] $\text{CHR}_1 = \text{CR}_2\text{R}_3$;

[0064] 其中, R_1 为 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$; R_2 为 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$; R_3 为 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 或 $-\text{CONH}_2$ 。

[0065] 理论上,只要满足以上结构式的单体都能实现本发明目的,但是作为一种具体的实现,本发明实施例中,第二单体可以是选自甲基丙烯酸以及丙烯酰胺中的一种或者多种的组合,但并不以此为限。

[0066] 作为一种优选的实现方案,当单体混合物中包括苯乙烯、第一单体以及第二单体时,单体混合物中苯乙烯、第一单体以及第二单体的质量比优选为 5 ~ 50:65 ~ 40:35 ~ 0,更优选质量比为 5 ~ 40:65 ~ 40:30 ~ 0。

[0067] 其中,单体混合物的滴加时间优选为 1 ~ 6 小时,例如 2 小时、3 小时、4 小时或 5 小时,更优选为 2 ~ 5 小时。优选地,在单体混合物滴加过程中保持搅拌状态。搅拌速度优选为 100 ~ 500 转/分,更优选为 200 ~ 350 转/分。

[0068] S14:待单体混合物全部滴加完毕,在第二搅拌状态下持续搅拌至充分反应,得到锂电池用水性粘结剂。

[0069] 单体混合物全部滴加完毕后,在第二搅拌状态下持续搅拌直到充分反应,减压除去残余单体,即制备得到锂电池用水性粘结剂。

[0070] 其中,第二搅拌状态为控制搅拌温度为 50 ~ 90°C,搅拌速度为 100 ~ 500 转/分,搅拌时间为 1 ~ 10 小时。比如控制搅拌温度为 55°C、60°C、65°C、70°C、75°C、80°C 或 85°C,控制搅拌时间为 2 小时、3 小时、4 小时、5 小时、6 小时、7 小时、8 小时或 9 小时。优选地,第二搅拌状态为控制搅拌温度为 65 ~ 85°C,搅拌速度为 200 ~ 350 转/分,搅拌时间为 2 ~ 8 小时。

[0071] 作为一种优选的实现方案,在充分反应得到锂电池用水性粘结剂后,将得到的水性粘结剂过 100 ~ 400 目的滤布。优选地,滤布优选为 200 ~ 350 目。

[0072] 作为一种优选,控制制备得到的锂电池用水性粘结剂的固含量为 15 ~ 50%,例如 15%、20%、25%、30%、35%、40% 或 45%。更优选固含量为 40 ~ 50%。

[0073] 本实施例制备得到的锂电池用水性粘结剂的粘度为 50 ~ 5000mPa. s。

[0074] 基于以上本发明实施例提供的锂电池用水性粘结剂, 本发明实施例进一步提供一种锂电池极片, 该锂电池极片由锂电池用水性粘结剂与锂电池电极材料混合得到的浆料, 经过涂布并烘干制得, 其中, 锂电池用水性粘结剂为上述实施例中所述的锂电池用水性粘结剂。在浆料中, 所述锂电池用水性粘结剂为所述浆料总质量的 1 ~ 5%。优选地, 所述锂电池用水性粘结剂为所述浆料总质量的 1 ~ 2.5%。

[0075] 以上是本发明实施例提供的锂电池用水性粘结剂及其制备方法、锂电池极片的详细说明, 可以理解, 本发明的锂电池用水性粘结剂, 以聚乙烯醇作为乳化剂, 苯乙烯为主要反应原料的单体混合物经聚合反应得到, 该锂电池用水性粘结剂用于锂电池负极材料中, 具有较强的粘结力, 主要原因在于: (1) 聚乙烯醇不仅起乳化作用, 同时其结构所含有的羟基可与活性物质表面、集流体表面形成氢键作用, 进而更大程度地增强了活性物质与活性物质、活性物质与集流体之间的粘结力; (2) 苯乙烯为聚合原料, 其结构中苯环可形成 $\pi - \pi$ 键, 提高聚合物间作用力, 能够更好地包裹在活性物质颗粒的表面, 进而提高粘结性并抑制活性物质在嵌锂时的体积膨胀; (3) 不同烯基单体中含有 -COO 共价键, 可增强与活性物质颗粒表面的作用力, 进而提高粘结性并抑制活性物质在嵌锂时的体积膨胀。

[0076] 另外, 将该水性粘结剂用于锂电池, 所制作的锂电池电极极片在充放电过程中不会出现“掉料”现象, 且对锂离子电池正、负极电极材料均具有高强度的粘结性能, 可抑制石墨负极类材料的极片膨胀, 特别是抑制硅基材料的极片膨胀。并且该粘结剂安全环保, 用于锂电池时粘结剂用量少且粘结力强, 能有效减少锂电池制作成本。

[0077] 为了进一步说明本发明的技术方案, 以下通过具体实施例进行举例说明, 以下所述实施例只是本发明所列举的具有代表性的有限个实施例, 所提到的具体物质、配方比例以及反应条件只不过是本发明上述所提到的物质、配方比例以及反应条件的具体体现, 并不用以限制本发明的保护范围。

[0078] 实施例一

[0079] 本实例将 10g 聚乙烯醇 PVA ($M_n = 50000$) 和 165g 去离子水加入反应釜中, 搅拌速度为 300 转 / 分, 在 60°C 下加热 4h 至全部溶解, 通入高纯 N_2 驱氧 1 小时, 加入过硫酸铵 0.5g, 滴加由 20g 苯乙烯、25g 甲基丙烯酸和 55g 丙烯酸丁酯组成的混合单体, 于 70°C 下滴加 3h, 继续反应 4h 至充分反应, 反应完全后减压除去残余单体, 过 300 目滤布, 制得固含量为 40% 的水性粘结剂乳液。

[0080] 其中, 对本实施例一制备得到的水性粘结剂进行电镜扫描, 其扫描结果见图 2 所示。可见, 本发明实施例得到的水性粘结剂颗粒分布均匀。

[0081] 实施例二

[0082] 本实例将 3g PVA ($M_n = 60000$) 和 103g 去离子水加入反应釜中, 搅拌速度为 200 转 / 分, 在 50°C 下加热 3h 至全部溶解, 通入高纯 N_2 驱氧 0.5 小时, 加入过硫酸铵 0.5g, 滴加由 15g 苯乙烯、35g 甲基丙烯酸和 50g 丙烯酸丁酯组成的混合单体, 于 60°C 下滴加 5h, 继续反应 5h 至充分反应, 反应完全后减压除去残余单体, 过 300 目滤布, 制得固含量为 50% 的水性粘结剂乳液。

[0083] 实施例三

[0084] 本实例将 30g PVA ($M_n = 50000$) 和 303g 去离子水加入反应釜中, 搅拌速度为 350

转 / 分, 在 70℃ 下加热 4h 至全部溶解, 通入高纯 N₂ 驱氧 0.5 小时, 加入过硫酸铵 0.5g, 滴加由 25g 苯乙烯、20g 甲基丙烯酸和 55g 丙烯酸丁酯组成的混合单体, 于 75℃ 下滴加 2h, 继续反应 4h 至充分反应, 反应完全后减压除去残余单体, 过 300 目滤布, 制得固含量为 30% 的水性粘结剂乳液。

[0085] 实施例四

[0086] 本实例将 35gPVA (Mn = 50000) 和 540g 去离子水加入反应釜中, 搅拌速度为 300 转 / 分, 在 80℃ 下加热 2h 至全部溶解, 通入高纯 N₂ 驱氧 0.5 小时, 加入过硫酸铵 0.5g, 滴加由 40g 苯乙烯和 60g 丙烯酸异辛酯组成的混合单体, 于 80℃ 下滴加 3h, 继续反应 4h 至充分反应, 反应完全后减压除去残余单体, 过 300 目滤布, 制得固含量为 20% 的水性粘结剂乳液。

[0087] 实施例五

[0088] 本实例将 5gPVA (Mn = 20000) 和 210g 去离子水加入反应釜中, 搅拌速度为 250 转 / 分, 在 45℃ 下加热 5h 至全部溶解, 通入高纯 N₂ 驱氧 0.5 小时, 加入过硫酸铵 0.5g, 滴加由 45g 苯乙烯、15g 丙烯酰胺和 40g 丙烯酸丁酯组成的混合单体, 于 85℃ 下滴加 2h, 继续反应 4h 至充分反应, 反应完全后减压除去残余单体, 过 300 目滤布, 制得固含量为 33% 的水性粘结剂乳液。

[0089] 实施例六

[0090] 本实例将 15gPVA (Mn = 50000) 和 173g 去离子水加入反应釜中, 搅拌速度为 350 转 / 分, 在 60℃ 下加热 4h 至全部溶解, 通入高纯 N₂ 驱氧 1 小时, 加入过硫酸铵 0.5g, 滴加由 25g 苯乙烯、30g 丙烯酰胺和 45g 丙烯酸异辛酯组成的混合单体, 于 75℃ 下滴加 3h, 继续反应 4h 至充分反应, 反应完全后减压除去残余单体, 过 300 目滤布, 制得固含量为 40% 的水性粘结剂乳液。

[0091] 实施例七

[0092] 本实例将 20gPVA (Mn = 100000) 和 280g 去离子水加入反应釜中, 搅拌速度为 350 转 / 分, 在 90℃ 下加热 1h 至全部溶解, 通入高纯 N₂ 驱氧 0.5 小时, 加入过硫酸铵 0.5g, 滴加由 25g 苯乙烯、20g 丙烯酰胺和 35g 丙烯酸丁酯和 20g 丙烯酸异辛酯组成的混合单体, 于 70℃ 下滴加 5h, 继续反应 5h 至充分反应, 反应完全后减压除去残余单体, 过 300 目滤布, 制得固含量为 30% 的水性粘结剂乳液。

[0093] 实施例八

[0094] 本实例将 25gPVA (Mn = 60000) 和 500g 去离子水加入反应釜中, 搅拌速度为 300 转 / 分, 在 90℃ 下加热 2h 至全部溶解, 通入高纯 N₂ 驱氧 0.5 小时, 加入过硫酸铵 0.5g, 滴加由 25g 苯乙烯、35g 甲基丙烯酸和 5g 甲基丙烯酸甲酯和 35g 丙烯酸丁酯组成的混合单体, 于 80℃ 下滴加 3h, 继续反应 5h 至充分反应, 反应完全后减压除去残余单体, 过 300 目滤布, 制得固含量为 20% 的水性粘结剂乳液。

[0095] 对比例一

[0096] 本实例将 150g 去离子水加入反应釜中, 搅拌速度为 300 转 / 分, 在 60℃ 下加热 4h 至全部溶解, 通入高纯 N₂ 驱氧 1 小时, 加入过硫酸铵 0.5g, 滴加由 20g 苯乙烯、25g 甲基丙烯酸和 55g 丙烯酸丁酯组成的混合单体, 于 70℃ 下滴加 3h, 继续反应 4h 至充分反应, 反应完全后减压除去残余单体, 过 300 目滤布, 制得固含量为 40% 的水性粘结剂乳液。

[0097] 对比例二

[0098] 以日本住友公司的丁苯橡胶 SBR(商品牌号:SN-307)为粘结剂。

[0099] 对比例三

[0100] 以成都茵地乐公司丙烯酸树脂 PAA(商品牌号:LA132)为粘结剂。

[0101] 水性粘结剂在锂离子电池中的应用以改性石墨为负极材料,实施例一至八和对比例一中所制备的乳液为负极材料粘结剂,按质量比石墨负极材料:增稠剂 CMC:碳黑导电剂 SP:粘结剂 = 95.8:1.2:1.0:2.0 制成负极极片;以 LiCoO_2 为正极材料,实施例一中所制备的乳液为正极材料粘结剂,按质量比 LiCoO_2 :粘结剂:碳黑导电剂 SP = 95:2.5:2.5 制备成正极极片。

[0102] 以改性石墨为负极材料,使用对比例二的 SBR 粘结剂,按质量比石墨负极材料:增稠剂 CMC:碳黑导电剂 SP:SBR 粘结剂 = 95.8:1.2:1.0:2.0 制成负极极片,按质量比 LiCoO_2 :SBR 粘结剂:碳黑导电剂 SP = 95:2.5:2.5 制备成正极极片;

[0103] 以改性石墨为负极材料,使用对比例三的 PAA 粘结剂,按质量比石墨负极材料:增稠剂 CMC:碳黑导电剂 SP:PAA 粘结剂 = 95:0.5:1:3.5 制成负极极片,按质量比 LiCoO_2 :PAA 粘结剂:碳黑导电剂 SP = 95:2.5:2.5 制备成正极极片;

[0104] 以硅碳为负极材料,实施例一和对比例一中所制备的乳液为负极材料粘结剂,按质量比硅碳负极材料:增稠剂 CMC:碳黑导电剂 SP:粘结剂 = 95.8:1.2:1.0:2.0 制成负极极片;以 LiCoO_2 为正极材料,实施例一中所制备的乳液为正极材料粘结剂,按质量比 LiCoO_2 :粘结剂:碳黑导电剂 SP = 95:2.5:2.5 制备成正极极片;

[0105] 以硅碳为负极材料,使用对比例二的 SBR 粘结剂,按质量比硅碳负极材料:增稠剂 CMC:碳黑导电剂 SP:SBR 粘结剂 = 95.8:1.2:1.0:2.0 制成负极极片,按质量比 LiCoO_2 :SBR 粘结剂:碳黑导电剂 SP = 95:2.5:2.5 制备成正极极片;

[0106] 以硅碳为负极材料,使用对比例三的 PAA 粘结剂,按质量比硅碳负极材料:增稠剂 CMC:碳黑导电剂 SP:PAA 粘结剂 = 95:0.5:1:3.5 制成负极极片,按质量比 LiCoO_2 :PAA 粘结剂:碳黑导电剂 SP = 95:2.5:2.5 制备成正极极片;

[0107] 按照上述的负极极片、正极极片组装成锂离子电池进行恒流充放电测试,将 LiPF_6 按 1 摩尔/升的浓度溶解在 EC/DEC/EMC = 2:3:1 的混合溶剂中形成非水电解液,其中 EC 为碳酸乙烯酯,EMC 为碳酸甲基乙基酯,DEC 为碳酸二乙酯;充电终止电压为 3.0 ~ 4.2V,充电电流为 850mAh,放电电流为 850mAh。

[0108] 其中,请参阅图 3,图 3 是以改性石墨为负极材料,实施例一至八、对比例一至三所制粘结剂制备极片的剥离强度对比图。由图对比可知,聚乙烯醇含量越大其结构所含有的羟基与活性物质表面、集流体表面形成氢键作用越强,进而更大程度地增强了活性物质与活性物质、活性物质与集流体之间的粘结力,增强了极片的剥离强度。

[0109] 请参阅图 4,图 4 是以改性石墨为负极材料,实施例一至八、对比例一至三在 4.2V 满充电负极极片膨胀率对比图。由图对比可以知道,苯乙烯由其结构中苯环可形成 $\pi - \pi$ 键,提高聚合物间作用力,能够更好地包裹在活性物质颗粒的表面,进而抑制活性物质在嵌锂时的体积膨胀,同时聚乙烯醇与活性物质表面、集流体表面形成氢键不仅提高活性物质颗粒表面的相互作用力,同时一定程度地抑制活性物质在嵌锂时的体积膨胀。

[0110] 请参阅图 5,图 5 是以硅碳为负极材料,实施例一、对比例一至三在 4.2V 满充电负极极片膨胀率对比图。由对比图可以知道,本发明合成的水性粘结剂能有效地抑制硅基材

料的膨胀。

[0111] 各实施例和对比例电池的首次充放电的容量效率, 负极极片的剥离强度和 4.2V 满充负极电极片膨胀率结果见下表 1。

[0112] 表 1

[0113]

名称	负极材料	首次放电容量mAh	首次充放电效率	负极极片剥离强度/mN/mm	负极极片膨胀率
实施例一	石墨	886.0	92.5%	3.9	14.5%
实施例二	石墨	884.2	92.7%	2.86	15.8%
实施例三	石墨	888.9	92.6%	5.9	12%
实施例四	石墨	889.7	92.1%	6.5	11%
实施例五	石墨	885.1	92.7%	3.5	15%
实施例六	石墨	886.5	92.4%	4.3	13.9%
实施例七	石墨	887.6	92.7%	4.9	13.1%
实施例八	石墨	888.1	92.6%	5.5	12.5%
对比例一	石墨	884.7	92.2%	2.2	18%
对比例二	石墨	876.4	92.5%	2.37	16.5%
对比例三	石墨	884.5	92.6%	0.86	17.3%
实施例一	硅碳	957.9	88.1%	4.0	20%
对比例一	硅碳	954.2	88.6%	2.0	24.5%
对比例二	硅碳	955.0	88.6%	2.5	24%
对比例三	硅碳	956.5	88.2%	0.9	25%

[0114] 以上本发明实施例提供的锂电池用水性粘结剂及其制备方法、锂电池极片的详细说明, 可以理解, 本发明所提供的锂电池用水性粘结剂安全环保, 粘结力强, 用作制作锂电池极片, 粘结剂用量少可以减少成本。并且所制备得到的锂电池极片在充放电过程中不会出现“掉料”现象, 且对锂离子电池正、负极电极材料均具有高强度的粘结性能, 可抑制石墨负极类材料的极片膨胀, 特别是抑制硅基材料的极片膨胀, 具有广阔的应用前景。

[0115] 以上所述仅为本发明的实施例, 并非因此限制本发明的专利范围, 凡是利用本发明说明书及附图内容所作的等效结构或等效流程变换, 或直接或间接运用在其他相关的技术领域, 均同理包括在本发明的专利保护范围内。

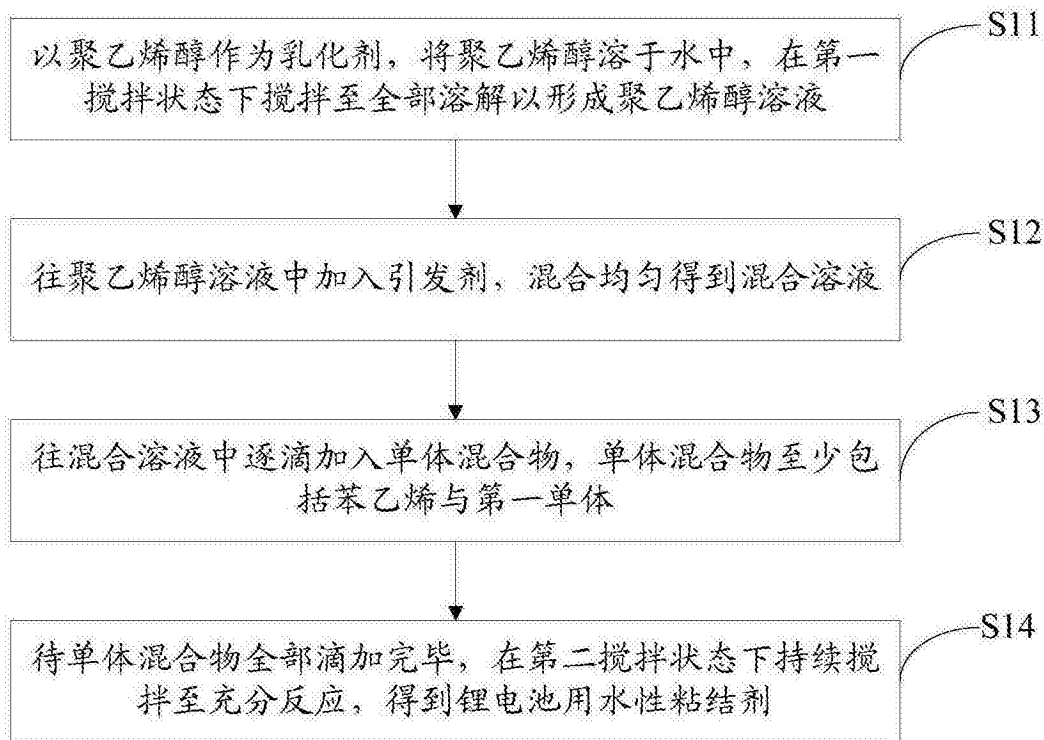


图 1

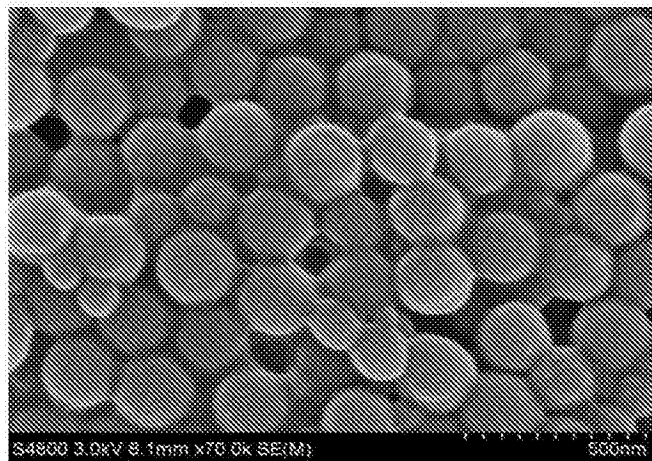


图 2

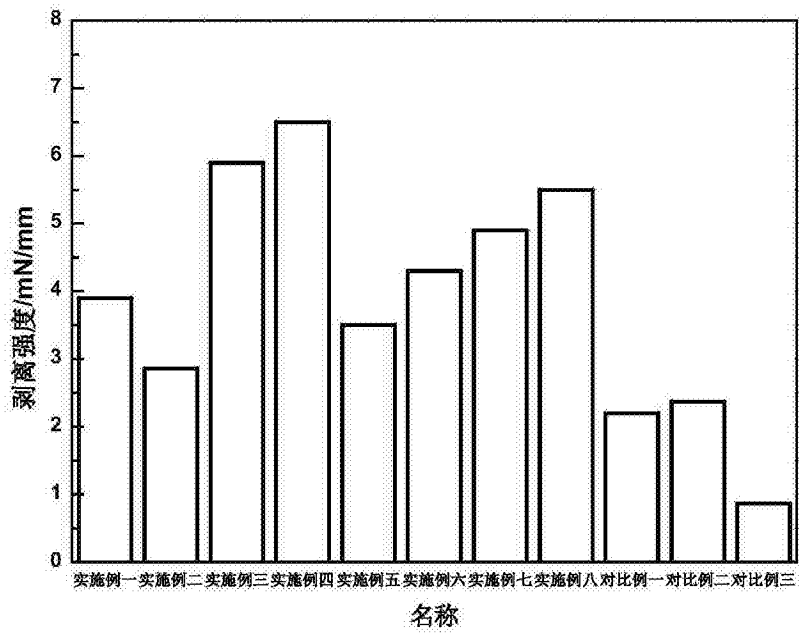


图 3

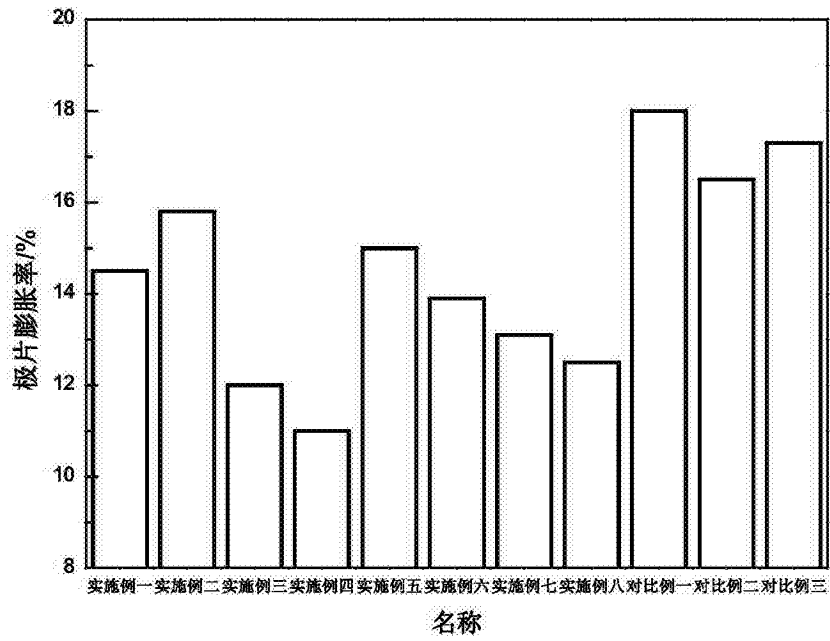


图 4

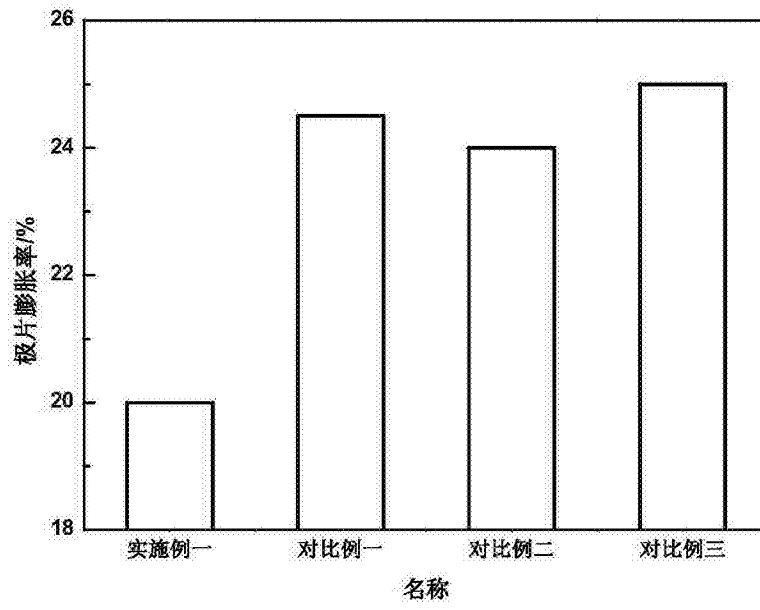


图 5