



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113889621 B

(45) 授权公告日 2023.07.14

(21) 申请号 202010627381.1

H01M 4/134 (2010.01)

(22) 申请日 2020.07.01

H01M 10/0525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113889621 A

(56) 对比文件

CN 105659419 A, 2016.06.08

CN 108028387 A, 2018.05.11

(43) 申请公布日 2022.01.04

WO 2019242318 A1, 2019.12.26

(73) 专利权人 比亚迪股份有限公司

JP 2013178962 A, 2013.09.09

地址 518118 广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号

审查员 余志敏

(72) 发明人 袁涛 马永军 郭姿珠

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

专利代理师 刘依云 乔雪微

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01)

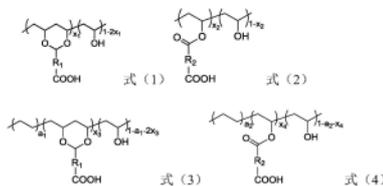
权利要求书3页 说明书15页

(54) 发明名称

粘结剂、负极和锂离子电池

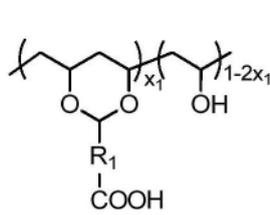
(57) 摘要

本发明涉及锂离子电池负极材料用粘结剂领域,公开了一种粘结剂、负极和锂离子电池,该粘结剂包括羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物;所述羧基改性的聚乙烯醇具有式(1)或式(2)所示的结构,所述羧基改性的聚乙烯醇共聚物具有式(3)或式(4)所示的结构,其中,  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ 、 $x_4$ 各自独立地为大于0且小于0.5的数,  $a_1$ 、 $a_2$ 各自独立地为0.1-0.5范围内的数;  $R_1$ 、 $R_2$ 各自独立地选自取代或未取代的  $-(CH_2)_f-$ 、

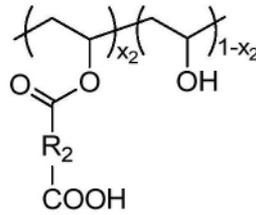


$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}_1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{H}$ ,  $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}_1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{H}$ ,  $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}_1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{H}$ ,  $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}_1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{H}$ ,  $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}_1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{Y}_1-\text{CH}_2-$  或  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{Y}_2\text{CH}_2)_j-\text{CH}_2-$ 。本发明通过将该羧基改性的聚乙烯醇或羧基改性的聚乙烯醇共聚物用于锂离子电池,能够有效缓冲负极的体积变化,保持电极结构稳定,提高电池的循环性能。

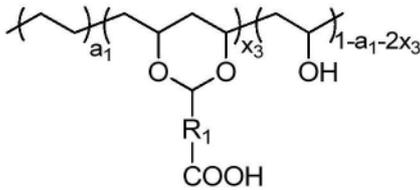
1. 一种粘结剂,其特征在於,该粘结剂包括羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物,所述粘结剂还包括聚胺类化合物;所述羧基改性的聚乙烯醇具有式(1)或式(2)所示的结构,所述羧基改性的聚乙烯醇共聚物具有式(3)或式(4)所示的结构,



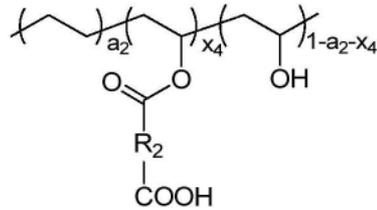
式(1),



式(2),

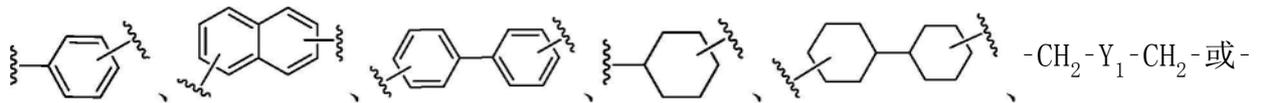


式(3),



式(4),

其中, $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ 、 $x_4$ 各自独立地为大于0且小于0.5的数, $a_1$ 、 $a_2$ 各自独立地为0.1-0.5范围内的数; $R_1$ 、 $R_2$ 各自独立地选自取代或未取代的 $-(CH_2)_f-$ 、



$CH_2-(CH_2Y_2CH_2)_j-CH_2-$ ,  $f$ 为0-6的整数, $Y_1$ 、 $Y_2$ 各自独立地选自O、NH或S, $j$ 为1-4的整数;

取代的基团各自独立地选自卤素、羟基、胺基、羧基、羰基、氰基、 $C_1-C_6$ 的烷氧基、 $C_1-C_6$ 的烷基、 $C_6-C_{12}$ 的芳基或 $C_6-C_{12}$ 的环烷基。

2. 根据权利要求1所述的粘结剂,其特征在於, $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ 、 $x_4$ 各自独立地为0.1-0.45范围内的数; $a_1$ 、 $a_2$ 各自独立地为0.1-0.3范围内的数。

3. 根据权利要求2所述的粘结剂,其特征在於, $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ 、 $x_4$ 各自独立地为0.15-0.4范围内的数。

4. 根据权利要求1-3中任意一项所述的粘结剂,其中,所述卤素选自氟、氯、溴中的一种;所述胺基选自 $C_1-C_6$ 的伯胺、 $C_1-C_6$ 的烷基取代的仲胺或叔胺;所述 $C_1-C_6$ 的烷氧基选自甲氧基或乙氧基;所述 $C_1-C_6$ 的烷基选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基或叔丁基;所述 $C_6-C_{12}$ 的芳基选自苯基、萘基或联苯基;所述 $C_6-C_{12}$ 的环烷基选自环己基或联环己基。

5. 根据权利要求1-3中任意一项所述的粘结剂,其特征在於,所述羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物与聚胺类化合物的质量比为(10:1)-(1:5)。

6. 根据权利要求5所述的粘结剂,其特征在於,所述羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物与聚胺类化合物的质量比为(5:1)-(1:2)。

7. 根据权利要求4所述的粘结剂,其特征在於,所述羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物与聚胺类化合物的质量比为(10:1)-(1:5)。

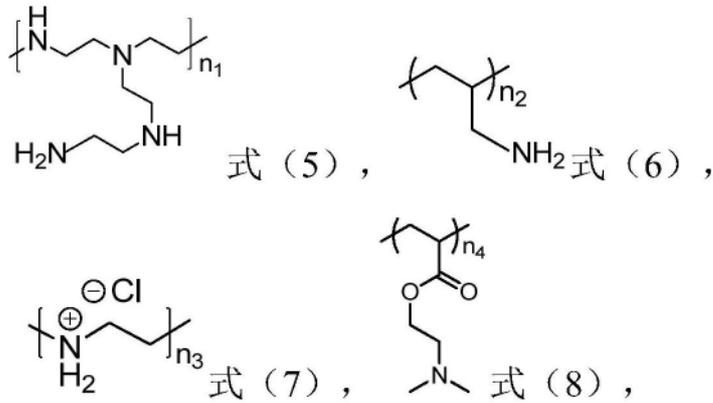
8. 根据权利要求7所述的粘结剂,其特征在於,所述羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物与聚胺类化合物的质量比为(5:1)-(1:2)。

9. 根据权利要求1-3、6-8中任意一项所述的粘结剂,其特征在於,所述聚胺类化合物含有两个以上胺基基团。

10. 根据权利要求4所述的粘结剂,其特征在于,所述聚胺类化合物含有两个以上胺基基团。

11. 根据权利要求5所述的粘结剂,其特征在于,所述聚胺类化合物含有两个以上胺基基团。

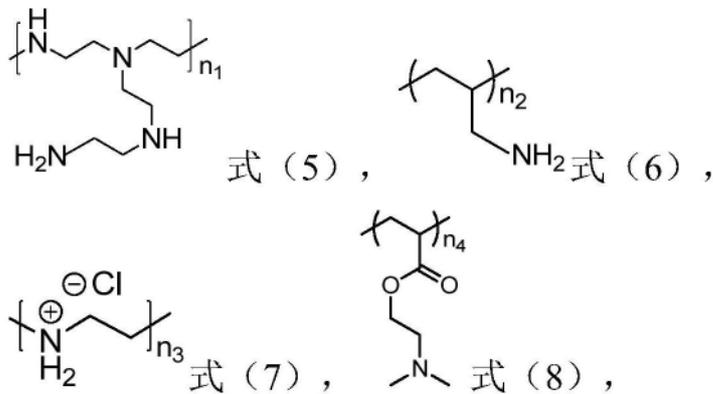
12. 根据权利要求9所述的粘结剂,其特征在于,所述聚胺类化合物含有的结构单元选自式(5)所示结构、式(6)所示结构、式(7)所示结构和式(8)所示结构中的至少一种;



其中, $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 、 $n_4$ 各自独立地为2-100000的整数。

13. 根据权利要求12所述的粘结剂,其特征在于,所述聚胺类化合物含有的结构单元为式(5)所示结构。

14. 根据权利要求10或11所述的粘结剂,其特征在于,所述聚胺类化合物含有的结构单元选自式(5)所示结构、式(6)所示结构、式(7)所示结构和式(8)所示结构中的至少一种;



其中, $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 、 $n_4$ 各自独立地为2-100000的整数。

15. 根据权利要求14所述的粘结剂,其特征在于,所述聚胺类化合物含有的结构单元为式(5)所示结构。

16. 根据权利要求9所述的粘结剂,其特征在于,所述聚胺类化合物中,三级胺:二级胺:一级胺的摩尔比为(0.1-0.3):(0.4-0.8):(0.1-0.3)。

17. 根据权利要求16所述的粘结剂,其特征在于,所述聚胺类化合物中,三级胺:二级胺:一级胺的摩尔比为(0.15-0.25):(0.5-0.7):(0.15-0.25)。

18. 根据权利要求10-13和15中任意一项所述的粘结剂,其特征在于,所述聚胺类化合物中,三级胺:二级胺:一级胺的摩尔比为(0.1-0.3):(0.4-0.8):(0.1-0.3)。

19. 根据权利要求18所述的粘结剂,其特征在于,所述聚胺类化合物中,三级胺:二级

胺:一级胺的摩尔比为(0.15-0.25):(0.5-0.7):(0.15-0.25)。

20.根据权利要求14所述的粘结剂,其特征在于,所述聚胺类化合物中,三级胺:二级胺:一级胺的摩尔比为(0.1-0.3):(0.4-0.8):(0.1-0.3)。

21.根据权利要求20所述的粘结剂,其特征在于,所述聚胺类化合物中,三级胺:二级胺:一级胺的摩尔比为(0.15-0.25):(0.5-0.7):(0.15-0.25)。

22.一种负极,包括负极集流体和在所述集流体表面的负极活性材料层,所述负极活性材料层包括负极活性物质和粘结剂,其特征在于,所述粘结剂为权利要求1-21中任意一项所述的粘结剂。

23.根据权利要求22所述的负极,其特征在于,在所述负极活性材料层中,所述粘结剂的含量为5-40wt%。

24.一种锂离子电池,其特征在于,该锂离子电池包括权利要求22或23所述的负极。

## 粘结剂、负极和锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池负极材料用粘结剂领域,具体涉及一种粘结剂、由该粘结剂制备的负极以及由该负极制备的锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 近年来,锂离子电池被学术界和产业界视作是电动汽车和大型储能设备电池系统的理想选择。作为电池的重要组成部分,目前商品化二次电池的负极材料是石墨或者以石墨为前驱体合成的各种碳材料,但是其理论比容量值仅为372mAh/g,远远无法满足电动汽车对高比容量电池的需求。因此开发新型且可靠的二次电池负极材料成为高性能二次电池发展的技术瓶颈。

[0003] 硅作为二次电池的负极材料,其具有最高的质量比容量(约为4200mAh/g),逐渐成为一种较为理想的二次电池负极材料。然而硅在锂离子嵌入/脱出过程中会产生巨大的体积变化,容易导致部分硅颗粒与导电剂或集流体分离,造成活性物质的损失,进而使电池容量快速衰减,循环稳定性变差,制约了其商业化应用。

[0004] 粘结剂是二次电池正负极的重要组成部分,在充放电过程中,粘结剂起到维持电极结构完整,确保电池正常重复运行的作用。长期以来,在锂离子电池领域的研究和实际生产中,主要采用聚偏氟乙烯(PVDF)作为粘结剂,然而仅通过范德华力与硅粘结的PVDF不足以提供稳定的循环性能。同时采用PVDF作为粘结剂时使用的有机溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)易挥发、易燃、易爆,毒性大,回收费用高,不符合经济环保的要求。因此,水性粘结剂是锂离子电池粘结剂发展的一个重要方向。

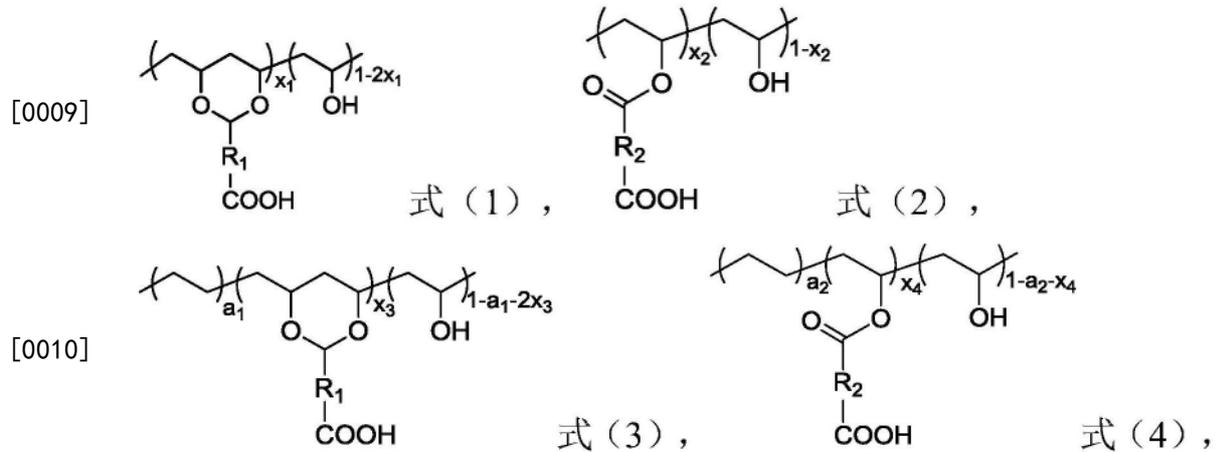
[0005] 锂离子电池用的水性粘结剂主要为:丁苯橡胶(SBR)/羧甲基纤维素钠(CMC)、聚丙烯酸(PAA)、海藻酸钠(NaAlg)、聚乙烯醇(PVA)等。采用SBR作为粘结剂,必须同时添加CMC作为增稠剂,但CMC粘性一般,且脆性大、柔性差,充放电时极片易龟裂。采用PAA作为粘结剂,由于该聚合物玻璃化转变温度高,在常温下较硬,由此类粘结剂制备的极片在脱嵌锂过程中会由于活性物质的体积变化而导致粘结剂的破裂,活性物质从极片的脱落。采用PVA作为粘结剂,由于该聚合物只含有羟基,无法与硅负极形成强的相互作用,并且该聚合物容易结晶,导致由该粘结剂制备的极片上的活性物质极易脱落。

[0006] 因此,迫切需要开发具有高粘接性和柔韧性的聚合物粘结剂,以保持电极结构稳定,提高电池循环寿命。

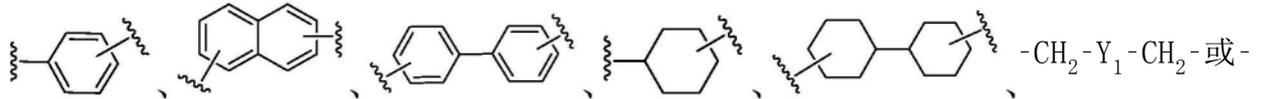
### 发明内容

[0007] 本发明的目的是为了克服使用现有粘结剂的电极结构不稳定、电池循环性能差的问题,提供一种粘结剂、由该粘结剂制备的负极以及由该负极制备的锂离子电池。该负极所采用的粘结剂为含有羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物,其可与负极活性材料形成强的作用力,有效缓冲负极的体积变化,从而保持电极的电连接和完整性,使得电极结构稳定,提高电池的循环性能。

[0008] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供了一种粘结剂,该粘结剂包括羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物;所述羧基改性的聚乙烯醇具有式(1)或式(2)所示的结构,所述羧基改性的聚乙烯醇共聚物具有式(3)或式(4)所示的结构,



[0011] 其中, $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ 、 $x_4$ 各自独立地为大于0且小于0.5的数, $a_1$ 、 $a_2$ 各自独立地为0.1-0.5范围内的数; $R_1$ 、 $R_2$ 各自独立地选自取代或未取代的 $-(CH_2)_f-$ 、



$\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{Y}_2\text{CH}_2)_j-\text{CH}_2-$ ,  $f$ 为0-6的整数, $\text{Y}_1$ 、 $\text{Y}_2$ 各自独立地选自O、NH或S, $j$ 为1-4的整数;

[0012] 取代的基团各自独立地选自卤素、羟基、胺基、羧基、羰基、氰基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 的烷氧基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 的烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ 的芳基或 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ 的环烷基。

[0013] 本发明第二方面提供了一种负极,包括负极集流体和在所述集流体表面的负极活性材料层,所述负极活性材料层包括负极活性物质和粘结剂,所述粘结剂为本发明第一方面所述的粘结剂。

[0014] 本发明第三方面提供了一种锂离子电池,该锂离子电池包括本发明第二方面所述的负极。

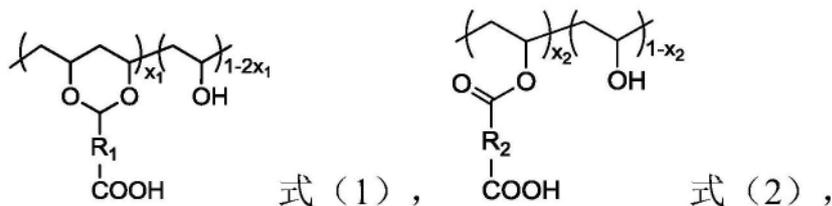
[0015] 通过上述技术方案,本发明通过将羧基基团引入聚乙烯醇或聚乙烯醇共聚物中,得到具有高粘接性和柔韧性的羧基改性的聚乙烯醇或羧基改性的聚乙烯醇共聚物,当将该羧基改性的聚乙烯醇或羧基改性的聚乙烯醇共聚物作为粘结剂用于锂离子电池的负极,该聚合物能够与负极活性材料颗粒形成强的作用力,有效缓冲负极的体积变化,从而保持电极结构稳定,提高电池的循环性能。

## 具体实施方式

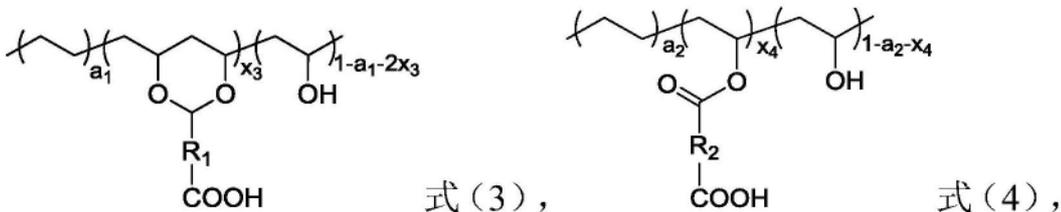
[0016] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0017] 如前所述,本发明第一方面提供了一种粘结剂,该粘结剂包括羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物;所述羧基改性的聚乙烯醇具有式(1)或式(2)所示的

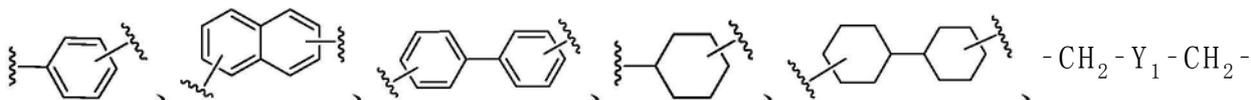
结构,所述羧基改性的聚乙烯醇共聚物具有式(3)或式(4)所示的结构,



[0018]



[0019] 其中,  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ 、 $x_4$  分别表示式(1)、(2)、(3)、(4)中含羧基基团的重复单元的摩尔占比,各自独立地为大于0且小于0.5的数,  $a_1$ 、 $a_2$  各自独立地为0.1-0.5范围内的数;  $R_1$ 、 $R_2$  各自独立地选自取代或未取代的  $-(CH_2)_f-$ 、



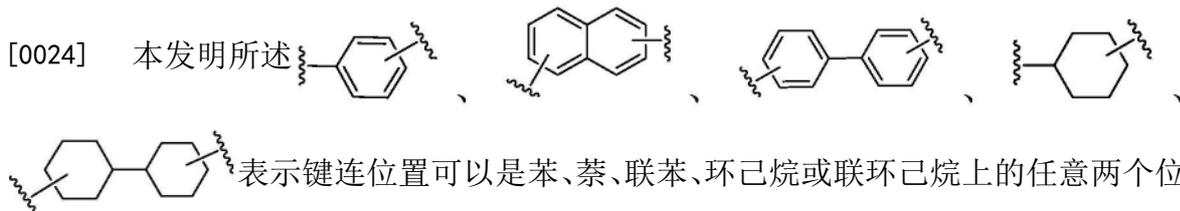
或  $-CH_2-(CH_2Y_2CH_2)_j-CH_2-$ ,  $f$  为0-6的整数,  $Y_1$ 、 $Y_2$  各自独立地选自O、NH或S,  $j$  为1-4的整数;

[0020] 取代的基团各自独立地选自卤素、羟基、胺基、羧基、羰基、氰基、 $C_1-C_6$ 的烷氧基、 $C_1-C_6$ 的烷基、 $C_6-C_{12}$ 的芳基或 $C_6-C_{12}$ 的环烷基。

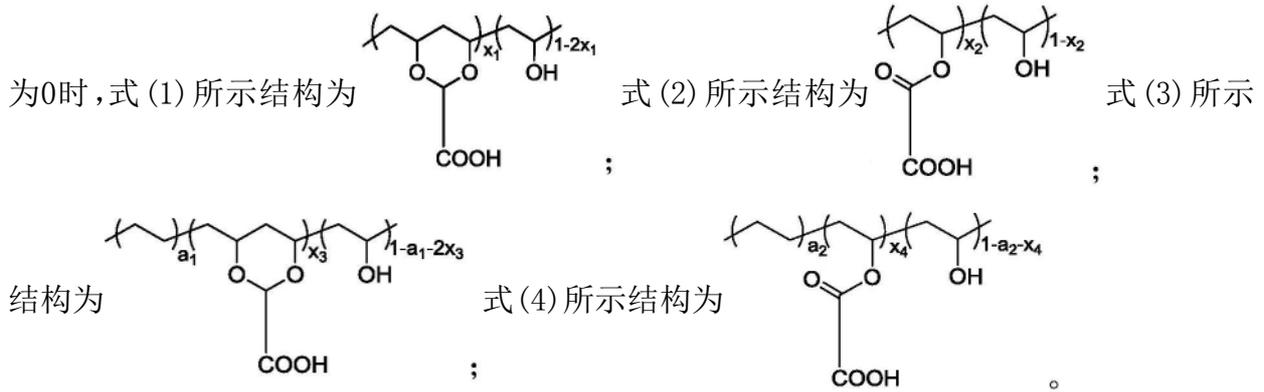
[0021] 本发明中,对于式(1)所示结构的羧基改性的聚乙烯醇,1个羧基对应2个羟基,也即  $x_1$  mol 的含羧基基团的重复单元中相当于含有  $2x_1$  mol 的聚乙烯醇重复单元,因此剩余的聚乙烯醇重复单元为  $1-2x_1$ 。同样地,对于式(3)所示结构的羧基改性的聚乙烯醇共聚物,1个羧基对应2个羟基,也即  $x_3$  mol 的含羧基基团的重复单元中相当于含有  $2x_3$  mol 的聚乙烯醇重复单元,同时含有  $a_1$  mol 的聚乙烯醇重复单元,因此剩余的聚乙烯醇重复单元为  $1-a_1-2x_3$ 。

[0022] 本发明所述具有式(1)所示的结构、具有式(2)所示的结构、具有式(3)所示的结构或具有式(4)所示的结构 of 聚合物均为无规聚合物。

[0023] 本发明中,  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ 、 $x_4$  分别表示含羧基基团的重复单元占整个无规聚合物(羧基改性的聚乙烯醇或羧基改性的聚乙烯醇共聚物)的摩尔比。通过测定羧基改性的聚乙烯醇或羧基改性的聚乙烯醇共聚物的氢谱核磁谱图并进行计算得到(进行核磁测试时所用溶剂为氘代重水)。 $a_1$ 、 $a_2$  分别表示聚乙烯链段占整个无规聚合物(羧基改性的聚乙烯醇共聚物)的摩尔比。



[0025] 在本发明的一些实施例中,所述  $-(CH_2)_f-$  的选择范围较宽,优选地,所述  $-(CH_2)_f-$  不存在或选自  $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  中的一种。本发明所述  $-(CH_2)_f-$  不存在的意思是  $f$  为0,当  $f$



[0026] 在本发明的一些实施例中,优选地,所述 $-\text{CH}_2-\text{Y}_1-\text{CH}_2-$ 选自 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ ;所述 $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{Y}_2\text{CH}_2)_j-\text{CH}_2-$ 选自 $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_j-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{NHCH}_2)_j-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{SCH}_2)_j-\text{CH}_2-$ ,其中,j为1-4的整数。

[0027] 在本发明的一些实施例中,优选地, $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ 、 $x_4$ 各自独立地为0.1-0.45范围内的数,当 $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ 、 $x_4$ 分别满足上述优选范围时,使得羧基改性的聚乙烯醇或羧基改性的聚乙烯醇共聚物上的羧基基团足够多,羧基基团可与负极活性材料(硅颗粒)之间形成大量的氢键,使粘结剂具有好的粘结效果;同时,聚乙烯醇链段不形成结晶或形成少量结晶,使羧基改性的聚乙烯醇或羧基改性的聚乙烯醇共聚物在室温下具有较好的柔韧性,从而可以适应活性材料颗粒在充放电过程中的体积变化,有利于提高电池的循环性能。更优选情况下,当 $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ 、 $x_4$ 各自独立地为0.15-0.4范围内的数,能够使粘结剂具有更好的粘结效果,进一步提高电池的循环性能。

[0028] 在本发明的一些实施例中,优选地, $a_1$ 、 $a_2$ 各自独立地为0.1-0.3范围内的数,当 $a_1$ 、 $a_2$ 分别满足上述优选范围时,聚乙烯链段可以有效的降低聚乙烯醇的结晶度,并且聚乙烯链段也不会太多,对粘结剂的粘结效果影响较小,从而使得粘结剂具有较好的粘结效果。

[0029] 在本发明的一些实施例中,优选地,所述卤素选自氟、氯、溴中的一种。

[0030] 在本发明的一些实施例中,优选地,所述胺基选自 $\text{C}_1-\text{C}_6$ 的伯胺、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ 的烷基取代的仲胺或叔胺。

[0031] 在本发明的一些实施例中,优选地,所述 $\text{C}_1-\text{C}_6$ 的烷氧基选自甲氧基或乙氧基。

[0032] 在本发明的一些实施例中,优选地,所述 $\text{C}_1-\text{C}_6$ 的烷基选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基或叔丁基。

[0033] 在本发明的一些实施例中,优选地,所述 $\text{C}_6-\text{C}_{12}$ 的芳基选自苯基、萘基、或联苯基。

[0034] 在本发明的一些实施例中,优选地,所述 $\text{C}_6-\text{C}_{12}$ 的环烷基选自环己基或联环己基。

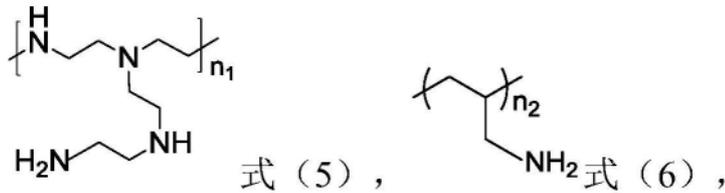
[0035] 在本发明的一些实施例中,优选地,所述粘结剂还包括聚胺类化合物。

[0036] 在本发明的一些实施例中,优选地,所述羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物与聚胺类化合物的质量比可以表示为羧基改性的聚乙烯醇与聚胺类化合物的质量比,或者羧基改性的聚乙烯醇共聚物与聚胺类化合物的质量比,或者羧基改性的聚乙烯醇和羧基改性的聚乙烯醇共聚物的混合物与聚胺类化合物的质量比。当所述羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物与聚胺类化合物的质量比为(10:1)-(1:5)时,粘结剂中有足够多的羧基基团可与负极活性材料形成氢键作用,使粘结剂具有好的粘结性能,此外羧基基团也可以和胺基基团相互作用,有效的增强粘结剂的三维网络结构,提

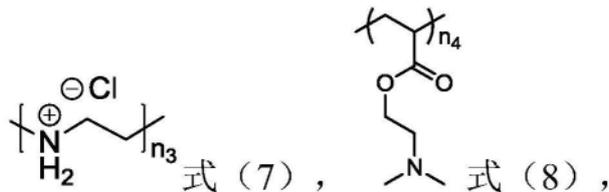
高粘结剂的回弹性和耐疲劳性。更优选情况下,当羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物与聚胺类化合物的质量比为(5:1)-(1:2)时,能够进一步提高粘结剂的回弹性和耐疲劳性。

[0037] 在本发明的一些实施例中,优选地,所述聚胺类化合物含有两个以上胺基基团。当聚胺类化合物上含有两个以上胺基基团时,聚胺类化合物与羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物可以形成多个作用位点,形成三维网络结构,该三维网络结构可将负极活性材料包覆在内,能够阻止负极发生不可逆的滑移、缓冲负极体积变化,从而保持电极结构稳定,提高电池的循环性能。

[0038] 在本发明的一些实施例中,优选地,所述聚胺类化合物含有的结构单元选自式(5)所示结构、式(6)所示结构、式(7)所示结构和式(8)所示结构中的至少一种,更优选为式(5)所示结构:



[0039]



[0040] 其中, $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 、 $n_4$ 各自独立地为2-100000的整数。

[0041] 本发明中,式(5)所示结构中同时含有一级胺、二级胺和三级胺;式(6)所示的结构中只含有一级胺;式(7)所示结构中只含有二级胺,只是它在制备的时候被盐酸酸化了,所以它相当于二级胺上带了一个HCl;式(8)所示的结构中只含有三级胺。

[0042] 其中,氨分子中的一个氢原子被烃基取代而生成的化合物,称为一级胺,通式为 $\text{RNH}_2$ 。氨分子中的两个氢原子被烃基取代而生成的化合物,称为二级胺,通式为 $\text{R}_2\text{NH}$ 。氨分子中三个氢原子被烃基取代而生成的化合物,称为三级胺,通式为 $\text{R}_3\text{N}$ 。

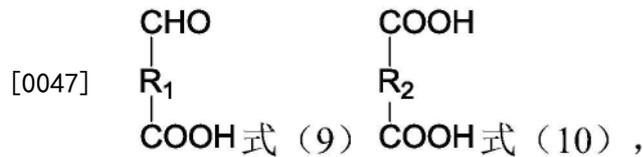
[0043] 本发明中,当所述聚胺类化合物包括式(5)所示结构和选自式(6)所示结构、式(7)所示结构和式(8)所示结构中的至少一种时,由于聚胺类化合物上的胺基可与羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物上的羧基形成氢键和/或静电作用,因此可以进一步增强粘结剂的三维网络结构,提高粘结剂的回弹性和耐疲劳性,阻止活性材料颗粒发生不可逆的滑移、缓冲负极体积变化。优选情况下,当所述聚胺类化合物选自式(5)所示结构时,由于该化合物是支化聚合物,具有三维的结构,因此可与羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物更充分的形成三维网络结构。

[0044] 在本发明的一些实施例中,优选地,所述聚胺类化合物中,三级胺:二级胺:一级胺的摩尔比为(0.1-0.3):(0.4-0.8):(0.1-0.3)。当三级胺与二级胺、一级胺的摩尔比满足上述范围时,聚胺类化合物与羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物形成的静电和氢键作用可以有效的增强粘结剂的三维网络结构,提高粘结剂的回弹性和耐疲劳性,阻止活性材料颗粒发生不可逆的滑移、缓冲负极体积变化。更优选情况下,当三级胺:二

级胺：一级胺的摩尔比为(0.15-0.25) : (0.5-0.7) : (0.15-0.25)时，能够更好的增强粘结剂的三维网络结构，提高粘结剂的回弹性和耐疲劳性。

[0045] 本发明中，式(5)所示结构为支化聚乙烯亚胺，所述支化聚乙烯亚胺的重均分子量为10万-80万。式(6)所示结构为线型聚乙烯亚胺，所述线型聚乙烯亚胺的重均分子量为0.1万-5万。式(7)所示结构为聚烯丙基胺，所述聚烯丙基胺的重均分子量为5万-20万。式(8)所示结构为聚N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯，所述聚N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯的重均分子量为10万-25万。

[0046] 本发明中，所述羧基改性的聚乙烯醇或羧基改性的聚乙烯醇共聚物通过将聚乙烯醇或聚乙烯醇共聚物与具有式(9)或式(10)所示结构的化合物进行混合反应，反应结束后，将上述反应体系冷却至室温，然后将冷却后的溶液滴入有机溶剂中产生沉淀，最后将沉淀依次进行过滤、洗涤和干燥制备得到：

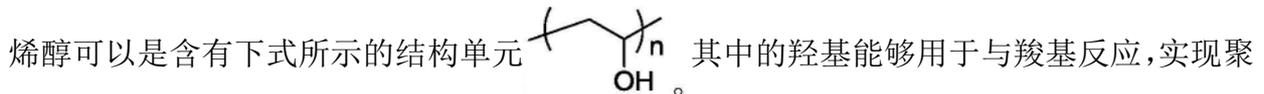


[0048] 其中， $R_1$ 、 $R_2$ 的定义如本发明前述所定义。

[0049] 在本发明的一些实施例中，优选地，所述含有式(9)所示结构的化合物选自2-羧基苯甲醛、3-羧基苯甲醛、4-羧基苯甲醛、乙醛酸、戊二半醛、8-甲酰基-1-萘甲酸、2-氟-5-醛基苯甲酸或4-甲酰-3-羟基苯甲酸。

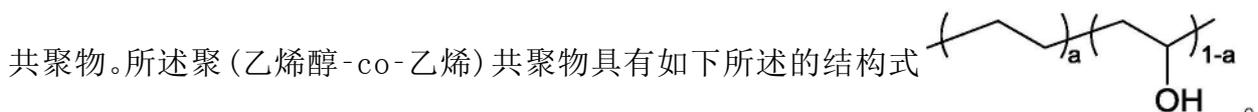
[0050] 在本发明的一些实施例中，优选地，所述含有式(10)所示结构的化合物选自草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、琥珀酸、二甘醇酸、苯二甲酸或苯三甲酸。

[0051] 在本发明的一些实施例中，优选地，所述聚乙烯醇选自水解度为80%、87-90%或99%的聚乙烯醇。所述聚乙烯醇的重均分子量为5万-50万，更优选为10万-25万。所述聚乙烯醇可以是含有下式所示的结构单元



[0052] 在本发明的一些实施例中，优选地，所述聚乙烯醇共聚物选自聚(乙烯醇-co-乙烯)

共聚物。所述聚(乙烯醇-co-乙烯)共聚物具有如下所述的结构式



所述聚(乙烯醇-co-乙烯)共聚物的重均分子量为5万-50万，更优选为10万-20万。所述聚(乙烯醇-co-乙烯)共聚物可以商购获得，例如西格玛公司生产的聚(乙烯醇-co-乙烯)共聚物。

[0053] 在本发明的一些实施例中，优选地，所述混合反应的条件包括：温度为50-100℃，时间为12-72小时。

[0054] 在本发明的一些实施例中，对所述有机溶剂没有特别的限定，采用本领域现有的有机溶剂即可，优选地，所述有机溶剂选自醇类、醚类或酮类有机溶剂。所述醇类有机溶剂选自甲醇、乙醇、异丙醇和叔丁醇中的至少一种。所述醚类有机溶剂选自乙醚、丙醚和丁醚中的至少一种。所述酮类有机溶剂选自丙酮、丁酮和戊酮中的至少一种。

[0055] 在本发明的一些实施例中,优选地,所述干燥为真空干燥,所述真空干燥的条件包括:干燥温度为50-80℃,干燥时间为4-20小时。

[0056] 本发明第二方面提供了一种负极,包括负极集流体和在所述集流体表面的负极活性材料层,所述负极活性材料层包括负极活性物质和粘结剂,所述粘结剂为本发明第一方面所述的粘结剂。

[0057] 在本发明的一些实施例中,优选地,在所述负极活性材料层中,所述粘结剂的含量为5-40wt%。本发明所述负极活性材料层中还包括硅基活性物质和导电剂,所述硅基活性物质的含量为20-90wt%,所述导电剂的含量为5-40wt%。上述含量范围均是以负极活性材料层的总重量为基准的。

[0058] 在本发明的一些实施例中,优选地,所述硅基活性物质选自硅基材料或以硅基材料为基础的硅碳复合材料。

[0059] 在本发明的一些实施例中,优选地,所述硅基材料选自纳米硅、微米硅、多孔硅、非晶硅和氧化亚硅中的至少一种。

[0060] 在本发明的一些实施例中,优选地,所述以硅基材料为基础的硅碳复合材料选自硅-石墨复合材料、硅-石墨烯复合材料、硅-碳纳米管复合材料、硅-碳纤维复合材料、硅-无定形碳复合材料中的至少一种。

[0061] 在本发明的一些实施例中,优选地,所述导电剂选自石墨、乙炔黑、导电炭黑(Super P)、石墨烯、碳纤维、碳纳米管和科琴黑中的至少一种。

[0062] 在本发明的一些实施例中,对所述负极的制备方法没有特别的限定,采用本领域现有的制备方法即可,优选地,所述负极的制备方法包括:

[0063] (i)将上述具有式(1)或式(2)所示结构的羧基改性的聚乙烯醇和/或具有式(3)或式(4)所示结构的羧基改性的聚乙烯醇共聚物与可选的聚胺类化合物(选自上述具有式(5)所示结构、式(6)所示结构、式(7)所示结构和式(8)所示结构中的至少一种)作为粘结剂与导电剂、硅基活性物在水的存在下混合、研磨,得到浆料;

[0064] (ii)将所述浆料涂覆于集流体上并进行干燥,得到负极。

[0065] 在本发明的一些实施例中,优选地,步骤(i)中,硅基活性物质与导电剂、粘结剂的质量比为(2-9):(0.5-4):(0.5-4)。

[0066] 在本发明的一些实施例中,对所述研磨的方式没有特别的限定,优选地,在研钵中研磨均匀即可。

[0067] 在本发明的一些实施例中,优选地,步骤(ii)中,所述干燥为真空干燥,所述真空干燥的条件包括:温度为50-80℃,时间为2-18小时。

[0068] 本发明所述导电剂、硅基活性物质、羧基改性的聚乙烯醇、羧基改性的聚乙烯醇共聚物、可选的聚胺类化合物如前所述,在此不再赘述。

[0069] 在本发明的一些实施例中,优选地,所述负极集流体为光滑铜箔、涂炭铜箔或多孔铜箔。

[0070] 本发明中,当羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物与聚胺类化合物作为复合粘结剂制备负极时,可以将聚胺类化合物和羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物按照以下顺序分别加入:先将含有羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物的水溶液与硅基活性物质与导电剂混合均匀,然后再将含有聚胺类

化合物的水溶液加入上述混合物中,以形成浆料,然后再将所述浆料涂覆于集流体上并进行干燥,得到负极。

[0071] 本发明第三方面提供了一种锂离子电池,该锂离子电池包括本发明第二方面所述的负极。

[0072] 本发明的发明人在研究中发现,通过将羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物作为粘结剂用于锂离子电池,能够保持负极结构稳定,提高电池循环性能。推测其原因可能是通过将羧基引入聚乙烯醇或聚乙烯醇共聚物,能够使粘结剂聚合物与负极活性材料颗粒之间形成强的氢键相互作用,提高粘结剂的粘结效果。羧基还可以与聚乙烯醇或聚乙烯醇共聚物上的羟基形成氢键作用,使粘结剂可以在活性材料颗粒的周围构建交联的三维网络结构,有效地阻止活性材料颗粒发生不可逆的滑移、缓冲负极体积变化,从而保持电极的电连接和完整性,延长电池的使用寿命。另外羧基的引入还可以有效地降低聚乙烯醇或聚乙烯醇共聚物的结晶性,使羧基改性的聚乙烯醇或羧基改性聚乙烯醇共聚物在室温下具有好的柔韧性,从而可以适应活性材料颗粒在充放电过程中的体积变化,从而提高电池的循环性能。

[0073] 本发明的发明人在研究中还发现,通过将羧基改性的聚乙烯醇和/或羧酸改性的聚乙烯醇共聚物与聚胺类化合物作为复合粘结剂用于锂离子电池,能够更好的保持电极结构稳定,提高电池循环性能。推测其原因可能是因为羧基基团和胺基基团之间形成静电和氢键作用,进一步增强粘结剂的三维网络结构,提高粘结剂的回弹性和耐疲劳性,阻止活性材料颗粒发生不可逆的滑移、缓冲负极体积变化。此外,羧基改性的聚乙烯醇或羧基改性的聚乙烯醇共聚物和聚胺类化合物之间形成的静电和氢键作用,可以可逆的打开与重建,使该复合粘结剂可以修复机械损伤,从而提高电池的循环性能。

[0074] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。以下实例中,在没有特别说明的情况下,使用的各种原料均可从商业渠道获得。

[0075] 以下实施例中,粘结剂对硅负极循环性能通过制作CR2025型扣式半电池,测试该电池的充放电循环。

[0076] 聚乙烯醇(PVA)为西格玛公司生产的重均分子量为14.6万的市售品。

[0077] 聚(乙烯醇-co-乙烯)共聚物(PVA-co-PE)为西格玛公司生产的重均分子量为13万的市售品。

[0078] 聚烯丙基胺为阿法埃莎公司生产的重均分子量为12万的市售品。

[0079] 线型聚乙烯亚胺为阿法埃莎公司生产的重均分子量为2.5万的市售品。

[0080] 聚N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯为阿拉丁公司生产的重均分子量为15万的市售品。

[0081] 支化聚乙烯亚胺-1为西格玛公司生产的重均分子量为75万的市售品,其中三级胺与二级胺、一级胺的摩尔比为0.25:0.5:0.25。

[0082] 支化聚乙烯亚胺-2为西格玛公司生产的重均分子量为75万的市售品,其中三级胺与二级胺、一级胺的摩尔比为0.1:0.6:0.3。

[0083] 聚丙烯酸(PAA)为西格玛公司生产的重均分子量为45万的市售品。

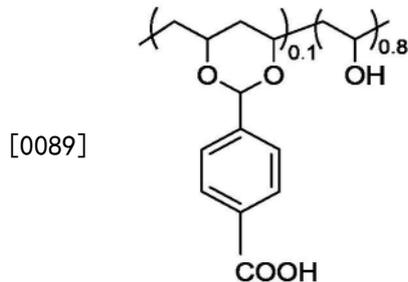
[0084] 纳米硅粉为阿法埃莎公司生产的市售品。

[0085] 导电炭黑(Super P)为阿法埃莎公司生产的市售品。

## [0086] 制备例1

[0087] 本制备例用于说明本发明所述的羧基改性的聚乙烯醇的制备方法。

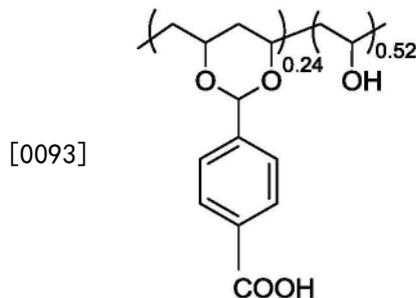
[0088] 将10g的聚乙烯醇(重均分子量为14.6万、水解度为99%)与5.1g的4-羧基苯甲醛(购自阿法埃莎公司)在80℃混合反应24小时,反应结束后,将上述反应体系冷却至室温,然后将冷却后的溶液滴入乙醇中产生沉淀,最后将沉淀依次进行过滤、洗涤和在80℃真空干燥12小时,得到x为0.1的羧基改性的聚乙烯醇,记为0.1-CPVA-1,结构式如下:



## [0090] 制备例2

[0091] 本制备例用于说明本发明所述的羧基改性的聚乙烯醇的制备方法。

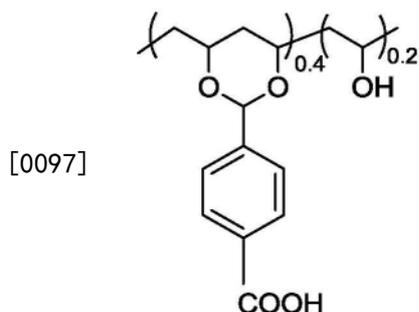
[0092] 将10g的聚乙烯醇(重均分子量为14.6万、水解度为99%)与10.2g的4-羧基苯甲醛(购自阿法埃莎公司)在80℃混合反应24小时,反应结束后,将上述反应体系冷却至室温,然后将冷却后的溶液滴入乙醇中产生沉淀,最后将沉淀依次进行过滤、洗涤和在80℃真空干燥12小时,得到x为0.24的羧基改性的聚乙烯醇,记为0.24-CPVA-1,结构式如下:



## [0094] 制备例3

[0095] 本制备例用于说明本发明所述的羧基改性的聚乙烯醇的制备方法。

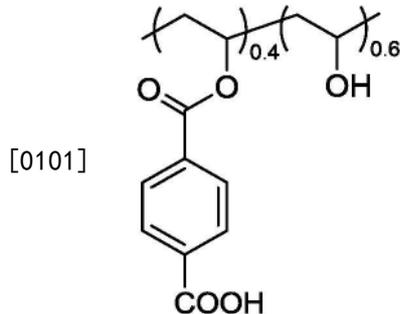
[0096] 将10g的聚乙烯醇(重均分子量为14.6万、水解度为99%)与17g的4-羧基苯甲醛(购自阿法埃莎公司)在80℃混合反应24小时,反应结束后,将上述反应体系冷却至室温,然后将冷却后的溶液滴入乙醇中产生沉淀,最后将沉淀依次进行过滤、洗涤和在80℃真空干燥12小时,得到x为0.4的羧基改性的聚乙烯醇,记为0.4-CPVA-1,结构式如下:



## [0098] 制备例4

[0099] 本制备例用于说明本发明所述的羧基改性的聚乙烯醇的制备方法。

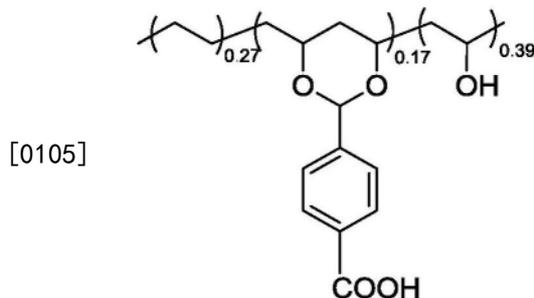
[0100] 将10g的聚乙烯醇(重均分子量为14.6万、水解度为99%)与18.8g的对苯二甲酸(购自阿法埃莎公司)在80℃混合反应24小时,反应结束后,将上述反应体系冷却至室温,然后将冷却后的溶液滴入乙醇中产生沉淀,最后将沉淀依次进行过滤、洗涤和在80℃真空干燥12小时,得到x为0.4的羧基改性的聚乙烯醇,记为0.4-CPVA-2,结构式如下:



[0102] 制备例5

[0103] 本制备例用于说明本发明所述的羧基改性的聚乙烯醇共聚物的制备方法。

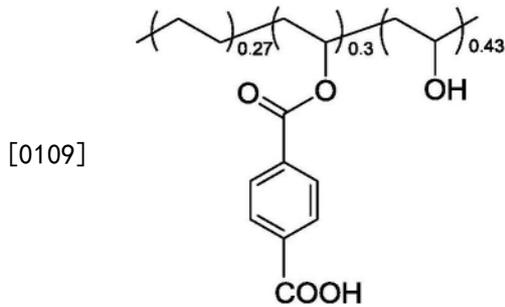
[0104] 将10g的聚(乙烯醇-co-乙烯)共聚物(重均分子量为13万)与7.5g的4-羧基苯甲醛(购自阿法埃莎公司)在80℃混合反应24小时,反应结束后,将上述反应体系冷却至室温,然后将冷却后的溶液滴入乙醇中产生沉淀,最后将沉淀依次进行过滤、洗涤和在80℃真空干燥12小时,得到x为0.17、a为0.27的羧基改性的聚乙烯醇共聚物,记为0.17-CPVA-co-PE-1,结构式如下:



[0106] 制备例6

[0107] 本制备例用于说明本发明所述的羧基改性的聚乙烯醇共聚物的制备方法。

[0108] 将10g的聚(乙烯醇-co-乙烯)共聚物(重均分子量为13万)与16.6g的对苯二甲酸(购自阿法埃莎公司)在80℃混合反应24小时,反应结束后,将上述反应体系冷却至室温,然后将冷却后的溶液滴入乙醇中产生沉淀,最后将沉淀依次进行过滤、洗涤和在80℃真空干燥12小时,得到x为0.3、a为0.27的羧基改性的聚乙烯醇共聚物,记为0.3-CPVA-co-PE-2,结构式如下:



[0110] 实施例1

[0111] 将纳米硅粉、导电碳黑 (Super-P) 和粘结剂 (制备例1制备的羧基改性的聚乙烯醇, 记为0.1-CPVA-1) 以质量比为8:1:1分散在水中, 在研钵中研磨均匀后, 将浆料用涂覆机涂覆于铜箔上, 涂覆浆料的厚度为100 $\mu\text{m}$ 。然后置于室温条件下晾干, 用切片机裁成直径为13mm的圆片, 然后将圆片放入80 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中烘干12h, 并在烘干后温度降到室温时取出, 得纳米硅负极。将纳米硅负极转移到充满氩气的手套箱中 (含量 $\text{O}_2 \leq 0.5 \text{ppm}$ 、 $\text{H}_2\text{O} \leq 0.5 \text{ppm}$ ), 对纳米硅负极片在手套箱中进行逐片称重, 并记录称量的质量, 然后以金属锂片为对电极, 1mol/L的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}/\text{DEC}$  ( $v/v/v = 1/1/1$ ) 溶液为电解液, 在手套箱中组装CR2025型扣式半电池。

[0112] 实施例2-6

[0113] 采用与实施例1相同的方法组装CR2025型扣式半电池, 不同的是, 将粘结剂分别替换为制备例2制备的记为0.24-CPVA-1的羧基改性的聚乙烯醇、制备例3制备的记为0.4-CPVA-1的羧基改性的聚乙烯醇、制备例4制备的记为0.4-CPVA-2的羧基改性的聚乙烯醇、制备例5制备的记为0.17-CPVA-co-PE-1的羧基改性的聚乙烯醇共聚物和制备例6制备的记为0.3-CPVA-co-PE-2的羧基改性的聚乙烯醇共聚物。

[0114] 实施例7

[0115] 将纳米硅粉、导电碳黑 (Super-P) 和粘结剂 (制备例2制备的记为0.24-CPVA-1的羧基改性的聚乙烯醇) 分散在水中, 在研钵中研磨10-20分钟, 然后添加聚烯丙基胺, 其中羧基改性的聚乙烯醇 (0.24-CPVA-1) 与聚烯丙基胺的质量比为1:1, 纳米硅粉与导电碳黑、复合粘结剂 (羧基改性的聚乙烯醇和聚烯丙基胺) 的质量比为8:1:1; 再充分研磨10-15分钟至浆料均匀后, 将浆料用涂覆机涂覆于铜箔上, 涂覆浆料的厚度为100 $\mu\text{m}$ 。然后置于室温条件下晾干, 用切片机裁成直径为13mm的圆片, 然后将圆片放入80 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中烘干12h, 并在烘干后温度降到室温时取出, 得纳米硅负极。将纳米硅负极转移到充满氩气的手套箱中 (含量 $\text{O}_2 \leq 0.5 \text{ppm}$ 、 $\text{H}_2\text{O} \leq 0.5 \text{ppm}$ ), 对纳米硅负极片在手套箱中进行逐片称重, 并记录称量的质量, 然后以金属锂片为对电极, 1mol/L的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}/\text{DEC}$  ( $v/v/v = 1/1/1$ ) 溶液为电解液, 在手套箱中组装CR2025型扣式半电池。

[0116] 实施例8-11

[0117] 采用与实施例7相同的方法组装CR2025型扣式半电池, 不同的是, 将聚烯丙基胺分别替换为线型聚乙烯亚胺、聚N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯、支化聚乙烯亚胺-1和支化聚乙烯亚胺-2。

[0118] 实施例12

[0119] 采用与实施例10相同的方法组装CR2025型扣式半电池, 不同的是, 将羧基改性的

聚乙烯醇(0.24-CPVA-1)与支化聚乙烯亚胺-1的质量比改变为1:3。

[0120] 实施例13

[0121] 采用与实施例10相同的方法组装CR2025型扣式半电池,不同的是,用粘结剂(制备例4制备的记为0.4-CPVA-2的羧基改性的聚乙烯醇)代替粘结剂(制备例2制备的记为0.24-CPVA-1的羧基改性的聚乙烯醇)。

[0122] 实施例14

[0123] 采用与实施例10相同的方法组装CR2025型扣式半电池,不同的是,用粘结剂(制备例5制备的记为0.17-CPVA-co-PE-1的羧基改性的聚乙烯醇共聚物)代替粘结剂(制备例2制备的记为0.24-CPVA-1的羧基改性的聚乙烯醇)。

[0124] 实施例15

[0125] 采用与实施例10相同的方法组装CR2025型扣式半电池,不同的是,用粘结剂(制备例6制备的记为0.3-CPVA-co-PE-2的羧基改性的聚乙烯醇共聚物)代替粘结剂(制备例2制备的记为0.24-CPVA-1的羧基改性的聚乙烯醇)。

[0126] 对比例1-8

[0127] 采用与实施例1相同的方法组装CR2025型扣式半电池,不同的是,将粘结剂(制备例1制备的羧基改性的聚乙烯醇,记为0.1-CPVA-1)分别替换为聚丙烯酸(PAA)、聚乙烯醇(PVA)、聚(乙烯醇-co-乙烯)共聚物(PVA-co-PE)、聚烯丙基胺、线型聚乙烯亚胺、聚N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯、支化聚乙烯亚胺-1和支化聚乙烯亚胺-2。

[0128] 对上述实施例和对比例中制备得到的电池进行如下性能测试:

[0129] 将各实施例和对比例中制备得到的电池各取10支,在LAND CT 2001C二次电池性能检测装置上,25±1℃条件下进行恒电流充放电循环测试。

[0130] 测试条件为:放电截止电压为0.01V,充电截止电压为1.5V,先分别在100mA/g电流密度下充放电循环3次,然后再在电流密度大小为500mA/g下进行充放电循环。测试结果如表1所示。

[0131] 表1

[0132]

| 编号     | 粘结剂                                      | 首次放电容量<br>(mAh/g) | 首次充电容量<br>(mAh/g) | 首次库伦效率(%) | 第 100 次<br>放电容量<br>(mAh/g) | 100 次循环<br>后容量保<br>持率(%) |
|--------|--|-------------------|-------------------|-----------|----------------------------|--------------------------|
| 实施例 1  | 0.1-CPVA-1                               | 2559              | 1860              | 72.7      | 1080                       | 42.2                     |
| 实施例 2  | 0.24-CPVA-1                              | 2564              | 2015              | 78.6      | 2046                       | 79.8                     |
| 实施例 3  | 0.4-CPVA-1                               | 2566              | 1984              | 77.3      | 1475                       | 57.5                     |
| 实施例 4  | 0.4-CPVA-2                               | 2572              | 2009              | 78.1      | 2014                       | 78.3                     |
| 实施例 5  | 0.17-CPVA-co-<br>-PE-1                   | 2556              | 1912              | 74.8      | 1672                       | 65.4                     |
| 实施例 6  | 0.3-CPVA-co-<br>PE-2                     | 2560              | 1938              | 75.7      | 1769                       | 69.1                     |
| 实施例 7  | 0.24-CPVA-1/<br>聚烯丙基胺                    | 2616              | 2072              | 79.2      | 1868                       | 71.4                     |
| 实施例 8  | 0.24-CPVA-1/<br>线型聚乙烯亚<br>胺              | 2635              | 2111              | 80.1      | 2237                       | 84.9                     |
| 实施例 9  | 0.24-CPVA-1/<br>聚N,N-二甲基<br>氨基乙基丙烯<br>酸酯 | 2630              | 2138              | 81.3      | 2162                       | 82.2                     |
| 实施例 10 | 0.24-CPVA-1/                             | 2622              | 2145              | 81.8      | 2284                       | 87.1                     |

|               |                                  |      |      |      |      |      |
|---------------|----------------------------------|------|------|------|------|------|
|               | 支化聚乙烯亚胺-1                        |      |      |      |      |      |
| 实施例 11        | 0.24-CPVA-1/<br>支化聚乙烯亚胺-2        | 2618 | 2115 | 80.8 | 2107 | 80.5 |
| 实施例 12        | 0.24-CPVA-1/<br>支化聚乙烯亚胺-1        | 2620 | 2125 | 81.1 | 2167 | 82.7 |
| 实施例 13        | 0.4-CPVA-2/<br>支化聚乙烯亚胺-1         | 2640 | 2167 | 82.1 | 2278 | 86.3 |
| 实施例 14        | 0.17-CPVA-co-<br>-PE-1/支化聚乙烯亚胺-1 | 2618 | 2115 | 80.8 | 2063 | 78.8 |
| [0133] 实施例 15 | 0.3-CPVA-co-<br>PE-2/支化聚乙烯亚胺-1   | 2625 | 2134 | 81.3 | 2139 | 81.5 |
| 对比例 1         | PAA                              | 2548 | 1982 | 77.8 | 458  | 18.1 |
| 对比例 2         | PVA                              | 2502 | 1458 | 58.3 | 243  | 9.7  |
| 对比例 3         | PVA-co-PE                        | 2552 | 1472 | 57.7 | 319  | 12.5 |
| 对比例 4         | 聚烯丙基胺                            | 2402 | 958  | 39.9 | 93   | 3.9  |
| 对比例 5         | 线型聚乙烯亚胺                          | 2398 | 1009 | 42.1 | 120  | 5.0  |
| 对比例 6         | 聚N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯                 | 2387 | 974  | 40.8 | 103  | 4.3  |
| 对比例 7         | 支化聚乙烯亚胺-1                        | 2589 | 1527 | 58.9 | 201  | 7.7  |
| 对比例 8         | 支化聚乙烯亚                           | 2568 | 1492 | 58.1 | 187  | 7.3  |
| [0134]        | 胺-2                              |      |      |      |      |      |

[0135] 从表1的结果可以看出,相对于现有技术使用的聚乙烯醇、聚乙烯醇共聚物、聚丙烯酸或聚胺类化合物粘结剂,本发明使用的羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物具有较好的柔韧性和粘结性,将羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物作为粘结剂,或者将羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物与聚胺

类化合物复合作为粘结剂用于锂离子电池时,能够显著提高电池的循环性能。进一步的,通过对比使用羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物作为粘结剂与使用羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物与聚胺类化合物复合作为粘结剂的测试结果可以看出,由羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物与聚胺类化合物复合的粘结剂用于锂离子电池具有明显更好的电池循环性能效果。并且,由羧基改性的聚乙烯醇和/或羧基改性的聚乙烯醇共聚物与支化聚乙烯亚胺复合的粘结剂获得的效果最好。

[0136] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。