



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114539537 B

(45) 授权公告日 2023.06.06

(21) 申请号 202210158904.1

H01M 4/13 (2010.01)

(22) 申请日 2022.02.21

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114539537 A

(56) 对比文件

CN 111276692 A, 2020.06.12

WO 2009051560 A1, 2009.04.23

(43) 申请公布日 2022.05.27

(73) 专利权人 中化国际(控股)股份有限公司

地址 200125 上海市浦东新区中国(上海)

自由贸易试验区长清北路233号12层

邵丹,等.“锂离子电池用新型粘结剂研究进展”.《化工新型材料》.2018,第46卷(第11期),第252-255页.

(72) 发明人 时先恒 陈周昊 周艳兵 徐勤科

董浩

审查员 张佩

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

31100

专利代理师 辛元石 韦东

(51) Int. Cl.

C08G 81/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书11页 附图1页

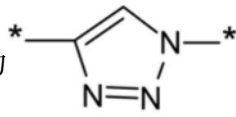
(54) 发明名称

一种锂离子电池电极材料的粘结剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了锂离子电池电极材料的粘结剂、电极浆料、电极极片和锂离子电池。本发明的粘结剂包含2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴重复单元和苯甲酸甲酯重复单元。本发明的粘结剂在低用量情况下就能够有效抑制极片膨胀、提高极片剥离强度且具有良好的导电性。

1. 一种聚合物,其特征在于,所述聚合物由重复单元为2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴的链段、重复单元为苯甲酸甲酯的链段以及连接所述重复单元为2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴的链段和所述重复单元为苯甲酸甲酯的链段的连接单元组成,所述聚合物的数均分子量为8400-11500,所述连接单元为

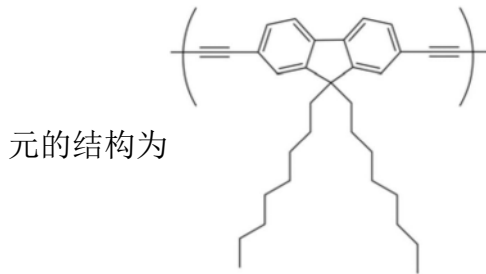


2. 如权利要求1所述的聚合物,其特征在于,所述聚合物含有的所述2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴重复单元的平均重复单元数为15-20,所述聚合物含有的所述苯甲酸甲酯重复单元的平均重复单元数为15-20。

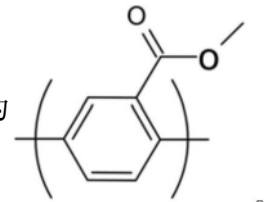
3. 如权利要求2所述的聚合物,其特征在于,所述聚合物含有的所述2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴重复单元的平均重复单元数为18-19。

4. 如权利要求2所述的聚合物,其特征在于,所述聚合物含有的所述苯甲酸甲酯重复单元的平均重复单元数为18-19。

5. 如权利要求1所述的聚合物,其特征在于,所述2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴重复单



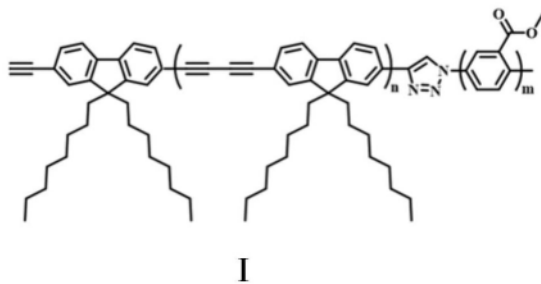
所述苯甲酸甲酯重复单元的结构为



6. 如权利要求1所述的聚合物,其特征在于,所述聚合物中,所述重复单元为2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴的链段的数量为1,所述重复单元为苯甲酸甲酯的链段的数量为1。

7. 如权利要求6所述的聚合物,其特征在于,所述聚合物中,所述重复单元为2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴的链段的数均分子量为6400~8500,所述重复单元为苯甲酸甲酯的链段的数均分子量为2000~3000。

8. 如权利要求1所述的聚合物,其特征在于,所述聚合物的结构如式I所示:



其中,n为14-19,m为15-20。

9. 如权利要求8所述的聚合物,其特征在于,式I中,n为17-18,m为18-19。

10. 制备权利要求1-9中任一项所述的聚合物的方法,其特征在于,所述方法包括:

(1) 重复单元为2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴的链段的制备:使2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴发生格拉泽偶联反应,得到重复单元为2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴的链段;

(2) 含叠氮基端基的重复单元为苯甲酸甲酯的链段的制备:使2,5-二溴苯甲酸甲酯和

2,5-二频那醇硼酸酯-苯甲酸甲酯发生铃木反应,得到重复单元为苯甲酸甲酯的链段,再使重复单元为苯甲酸甲酯的链段与叠氮化钠反应,得到含叠氮基端基的重复单元为苯甲酸甲酯的链段;

(3) 聚合物的制备:使所述重复单元为2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴的链段和所述含叠氮基端基的重复单元为苯甲酸甲酯的链段发生Cu催化的末端炔-叠氮的环加成反应,得到所述聚合物。

11. 如权利要求10所述的方法,其特征在于,所述方法具有以下一项或多项特征:

步骤(1)中,使2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴在氯化亚铜和四甲基乙二胺的作用下发生格拉泽偶联反应;

步骤(2)中,使2,5-二溴苯甲酸甲酯和2,5-二频那醇硼酸酯-苯甲酸甲酯在四三苯基膦钯、碳酸钠和季铵盐的作用下发生铃木反应;

步骤(3)中,使所述重复单元为2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴的链段和所述含叠氮基端基的重复单元为苯甲酸甲酯的链段在溴化亚铁和五甲基二乙烯三胺的作用下发生Cu催化的末端炔-叠氮的环加成反应。

12. 如权利要求11所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴、氯化亚铜和四甲基乙二胺的质量比为(97~99):(0.5~1):(0.5~1)。

13. 如权利要求11所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,2,5-二溴苯甲酸甲酯、2,5-二频那醇硼酸酯-苯甲酸甲酯、四三苯基膦钯、碳酸钠的质量比为(48~50):(40~42):(9.5~9.9):(0.1~0.5)。

14. 如权利要求11所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,季铵盐为三辛基甲基氯化铵。

15. 如权利要求11所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,季铵盐的用量为2,5-二溴苯甲酸甲酯质量的0.1~0.2%。

16. 如权利要求10所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,叠氮化钠的用量为2,5-二溴苯甲酸甲酯质量的20~30%。

17. 如权利要求11所述的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述重复单元为2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴的链段、所述含叠氮基端基的重复单元为苯甲酸甲酯的链段、溴化亚铁和五甲基二乙烯三胺的质量比为(25~30):(50~60):(4.5~5.5):(4.5~5.5)。

18. 一种锂离子电池负极浆料,其特征在于,所述锂离子电池负极浆料含有负极活性物质、增稠剂、粘结剂、导电剂和溶剂,其中,所述粘结剂包括权利要求1-9中任一项所述的聚合物。

19. 如权利要求18所述的锂离子电池负极浆料,其特征在于,所述聚合物占所述锂离子电池负极浆料固体成分的质量分数为0.5~2%。

20. 如权利要求18所述的锂离子电池负极浆料,其特征在于,所述聚合物占所述锂离子电池负极浆料固体成分的质量分数为1-1.5%。

21. 一种锂离子电池负极极片,其特征在于,所述锂离子电池负极极片上的负极材料层含有权利要求1-9中任一项所述的聚合物或由权利要求18-20中任一项所述的锂离子电池负极浆料制备得到。

22. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包含权利要求21所述的锂离子电池负极极片。

一种锂离子电池电极材料的粘结剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,具体涉及一种新型锂离子电池电极材料的粘结剂。

背景技术

[0002] 当今世界,随着社会经济飞速发展,能源作为最基本的动力来源,无论在日常生活中,还是在社会生产中都有着举足轻重的地位。如今不断增长的能源需求与日益枯竭的矿物燃料资源之间的矛盾,使得锂电池成为人们使用最多的能量储存设备之一。锂离子电池具有容量高、循环次数多、体积小、能量密度高、循环寿命长、绿色环保、使用温度范围宽及安全性等优点,现已被广泛的应用到航空、航天、平板电脑、电动自行车和电动汽车中,但锂离子电池在电动汽车中应用时仍存在安全性、大倍率充放电性能、循环寿命等问题。

[0003] 粘结剂是锂离子电池正负极的重要组成部分,主要作用是粘结和保持电极活性物质附着于集流体上,稳定极片结构,以缓冲充放电过程中极片的膨胀/收缩,直接影响着电池的各种性能。粘结剂一般由高分子化合物组成,本身导电性较差,因此在使用时若用量过大,则会使电池电阻增大,影响倍率性能,同时降低电池容量;若用量较少则会出现极片剥离强度较低,循环过程中脱粉的情况。因此,制备使用量少但仍具有较强粘结性的粘结剂不仅是未来的发展趋势,更是市场的迫切需求。

[0004] 目前,被广泛用于锂离子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。使用PVDF类氟化高分子制备电极比较容易,但是该类粘结剂主要与N-甲基吡咯烷酮(NMP)适配,NMP挥发会带来环境污染,同时危害工作人员的健康。此外该种粘结剂粘结力和柔软性都较差,抑制极片膨胀的效果非常有限,离子电导率较低,电极材料的内阻较大,限制了电池的容量及倍率特性的提高。同样,作为水系粘结剂的丁苯橡胶(SBR)/羧甲基纤维素钠(CMC)也属于有机高分子,本身导电性能差,对电池的容量和倍率性能产生很大影响,而且两种粘结剂还存在一些特殊问题,比如长时间搅拌下SBR会破乳,高温下CMC粘性和溶解性降低,这些都会使得极片的剥离强度降低,极片反弹增大,产生掉粉等情况。

[0005] 因此,开发低添加量、高粘结力、有效抑制极片反弹且导电性较好的粘结剂是本领域的技术难点。

发明内容

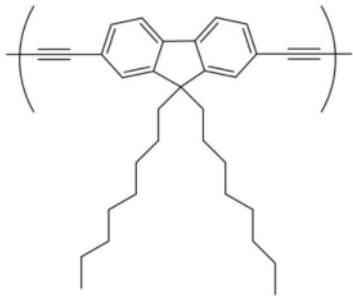
[0006] 本发明的目的是提供一种新型锂离子电池电极材料的粘结剂及其制备方法。本发明的粘结剂在低用量情况下,就可以有效抑制极片膨胀,提高极片剥离强度。

[0007] 具体而言,本发明提供一种可用作锂离子电池电极材料,特别是负极材料粘结剂的聚合物,所述聚合物包含重复单元为2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴的链段和重复单元为苯甲酸甲酯的链段,所述聚合物的数均分子量为8400-11500。

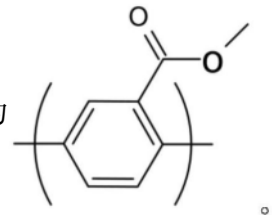
[0008] 在一个或多个实施方案中,所述聚合物含有的所述2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴重复单元的平均重复单元数为15-20,优选为18-19。

[0009] 在一个或多个实施方案中,所述聚合物含有的所述苯甲酸甲酯重复单元的平均重复单元数为15-20,优选为18-19。

[0010] 在一个或多个实施方案中,所述2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴重复单元的结构为



[0011] 在一个或多个实施方案中,所述苯甲酸甲酯重复单元的结构为

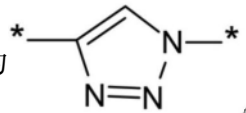


[0012] 在一个或多个实施方案中,所述聚合物中,所述重复单元为2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴的链段的数量为1,所述重复单元为苯甲酸甲酯的链段的数量为1。

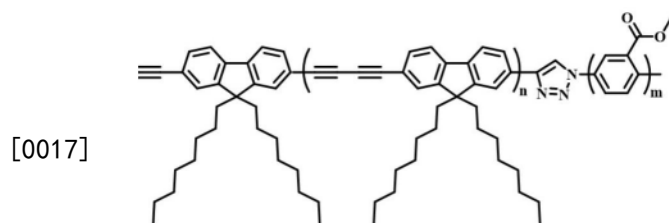
[0013] 在一个或多个实施方案中,所述聚合物中,所述重复单元为2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴的链段的数均分子量为6400~8500,所述重复单元为苯甲酸甲酯的链段的数均分子量为2000~3000。

[0014] 在一个或多个实施方案中,所述聚合物还包含连接所述重复单元为2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴的链段和所述重复单元为苯甲酸甲酯的链段的连接单元。

[0015] 在一个或多个实施方案中,所述连接单元为



[0016] 在一个或多个实施方案中,所述聚合物的结构如式I所示:



[0017]

I

[0018] 其中,n为14-19、优选17-18,m为15-20、优选18-19。

[0019] 本发明还提供制备本文任一实施方案所述的聚合物的方法,所述方法包括:

[0020] (1) 重复单元为2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴的链段的制备:使2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴发生格拉泽偶联反应,得到重复单元为2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴的链段;

[0021] (2) 含叠氮基端基的重复单元为苯甲酸甲酯的链段的制备:使2,5-二溴苯甲酸甲酯和2,5-二频那醇硼酸酯-苯甲酸甲酯发生铃木反应,得到重复单元为苯甲酸甲酯的链段,再使重复单元为苯甲酸甲酯的链段与叠氮化钠反应,得到含叠氮基端基的重复单元为苯甲

酸甲酯的链段；

[0022] (3) 聚合物的制备：使所述重复单元为2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴的链段和所述含叠氮基端基的重复单元为苯甲酸甲酯的链段发生Cu催化的末端炔-叠氮的环加成反应，得到所述聚合物。

[0023] 在一个或多个实施方案中，步骤(1)中，使2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴在氯化亚铜和四甲基乙二胺的作用下发生格拉泽偶联反应；优选地，2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴、氯化亚铜和四甲基乙二胺的质量比为(97~99):(0.5~1):(0.5~1)。

[0024] 在一个或多个实施方案中，步骤(2)中，使2,5-二溴苯甲酸甲酯和2,5-二频那醇硼酸酯-苯甲酸甲酯在四三苯基膦钨、碳酸钠和季铵盐的作用下发生铃木反应；优选地，2,5-二溴苯甲酸甲酯、2,5-二频那醇硼酸酯-苯甲酸甲酯、四三苯基膦钨、碳酸钠的质量比为(48~50):(40~42):(9.5~9.9):(0.1~0.5)；优选地，季铵盐为三辛基甲基氯化铵；优选地，季铵盐的用量为2,5-二溴苯甲酸甲酯质量的0.1~0.2%；优选地，叠氮化钠的用量为2,5-二溴苯甲酸甲酯质量的20~30%。

[0025] 在一个或多个实施方案中，步骤(3)中，使所述重复单元为2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴的链段和所述含叠氮基端基的重复单元为苯甲酸甲酯的链段在溴化亚铁和五甲基二乙烯三胺的作用下发生Cu催化的末端炔-叠氮的环加成反应；优选地，所述重复单元为2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴的链段、所述含叠氮基端基的重复单元为苯甲酸甲酯的链段、溴化亚铁和五甲基二乙烯三胺的质量比为(25~30):(50~60):(4.5~5.5):(4.5~5.5)。

[0026] 本发明还提供一种锂离子电池负极浆料，所述锂离子电池负极浆料含有负极活性物质、增稠剂、粘结剂、导电剂和溶剂，其中，所述粘结剂包括本文任一实施方案所述的聚合物；优选地，所述聚合物占所述锂离子电池负极浆料固体成分的质量分数为0.5~2%、优选1-1.5%。

[0027] 本发明还提供一种锂离子电池负极极片，所述锂离子电池负极极片上的负极材料层含有本文任一实施方案所述的聚合物或由本文任一实施方案所述的锂离子电池负极浆料制备得到。

[0028] 本发明还提供一种锂离子电池，所述锂离子电池包含本文任一实施方案所述的锂离子电池负极极片。

附图说明

[0029] 图1为实施例的负极片反弹情况对比图。

[0030] 图2为实施例的负极片剥离强度对比图。

具体实施方式

[0031] 为使本领域技术人员可了解本发明的特点及效果，以下谨就说明书及权利要求书中提及的术语及用语进行一般性的说明及定义。除非另有指明，否则文中使用的所有技术及科学上的字词，均为本领域技术人员对于本发明所了解的通常意义，当有冲突情形时，应以本说明书的定义为准。

[0032] 本文描述和公开的理论或机制，无论是对或错，均不应以任何方式限制本发明的范围，即本发明内容可以在不为任何特定的理论或机制所限制的情况下实施。

[0033] 本文中，“包含”、“包括”、“含有”以及类似的用语涵盖了“基本由……组成”和“由……组成”的意思，例如，当本文公开了“A包含B和C”时，“A基本由B和C组成”和“A由B和C组成”应当认为已被本文所公开。

[0034] 在本文中，所有以数值范围或百分比范围形式界定的特征如数值、数量、含量与浓度仅是为了简洁及方便。据此，数值范围或百分比范围的描述应视为已涵盖且具体公开所有可能的次级范围及范围内的个别数值(包括整数与分数)。

[0035] 本文中，若无特别说明，百分比是指质量百分比，比例是指质量比。

[0036] 本文中，当描述实施方案或实施例时，应理解，其并非用来将本发明限定于这些实施方案或实施例。相反地，本发明所描述的方法及材料的所有的替代物、改良物及均等物，均可涵盖于权利要求书所限定的范围内。

[0037] 本文中，为使描述简洁，未对各个实施方案或实施例中的各个技术特征的所有可能的组合都进行描述。因此，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，各个实施方案或实施例中的各个技术特征可以进行任意的组合，所有可能的组合都应当认为是本说明书记载的范围。

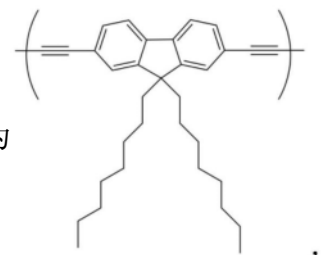
[0038] 粘结剂PFMB

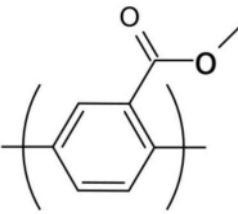
[0039] 本发明提供一种新型聚合物PFMB，其可用作锂离子电池用粘结剂，实现在低用量情况下有效抑制极片膨胀，提高极片剥离强度。

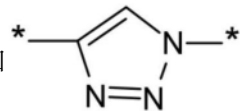
[0040] 本发明中，聚合物PFMB包含重复单元为2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴(PF)的链段(简称PF单元)和重复单元为苯甲酸甲酯(MB)的链段(简称MB单元)。本发明中，重复单元是指聚合物中化学组成相同的最小单位，是构成高分子链并决定高分子以一定方式连接起来的原子组合。在一些实施方案中，聚合物PFMB所含的重复单元只有PF重复单元和MB重复单元。

[0041] 作为粘结剂的聚合物PFMB的数均分子量优选为8400~11500。聚合物PFMB中PF单元和MB单元的平均重复单元数各自独立在15~20之间，即PF单元的数均分子量为6400~8500、例如6400-8440、7000、7500、8000，MB单元的数均分子量可以为2000~3000、例如2040-2720、2250、2500。在一些实施例中，PF单元和MB单元的平均重复单元数基本相等，例如PF单元和MB单元的平均重复单元数相差在1以下。在一些实施方案中，PF单元和MB单元的平均重复单元数均在18-19之间。聚合物PFMB中的PF重复单元数和MB重复单元数保持基本一致，有利于分别发挥两种重复单元的作用，如果PF重复单元过多，可能会因过大的体积将MB重复单元包围，无法发挥MB重复单元的粘结作用；而如果MB重复单元过多，会使聚合物极性过大，影响胶液的分散。

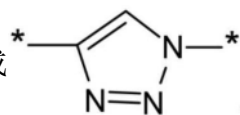
[0042] 本发明中，2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴重复单元的结构为



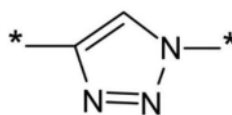
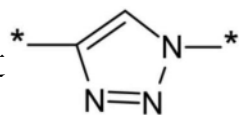
苯甲酸甲酯重复单元的结构为  聚合物PFMB中,PF单元和MB单元之间可

以通过连接单元、例如  (1,2,3-三唑)连接,其中,*表示1,2,3-三唑通过其

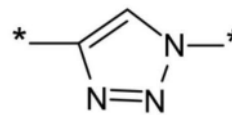
1位N原子和4位C原子与其两侧的MB重复单元和PF重复单元相连。连接单元可以是在PF单元和MB单元中的一者或两者的端部接上反应活性基团后,PF单元和MB单元之间反应所形成的连接基团。在一些实施方案中,在MB单元上接上叠氮基作为端基,MB单元的叠氮基端基与PF

单元的炔基端基反应生成  作为连接单元,从而形成聚合物PFMB。可以理解

的是,MB单元和PF单元通过连接单元连接时,与连接单元相连的MB重复单元和/或PF重复单元可能会发生反应,其结构可能有所变化,但这些由于与连接单元相连而发生结构改变的MB重复单元和PF重复单元仍视为本文所述的MB重复单元和PF重复单元。例如,在以

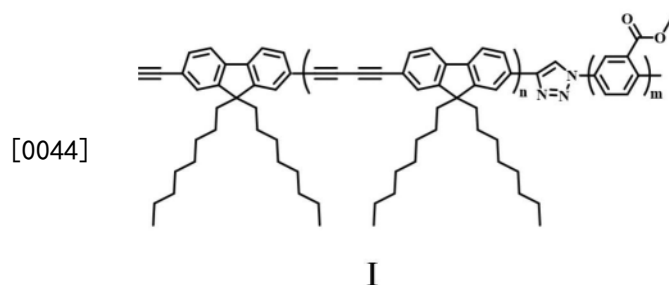
 作为连接单元的实施方案中,PF单元中与MB单元通过  相

连的2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴重复单元原本含有的一个炔基已与叠氮基反应成

 , 但该2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴重复单元仍计入PF重复单元的重复单

元数。

[0043] 在一些实施方案中,聚合物PFMB示意性的结构如式I所示:



[0045] 其中,n为14-19、优选17-18,m为15-20、优选18-19。

[0046] 为了达到有效抑制极片膨胀、提高极片剥离强度的效果,本发明的聚合物PFMB作为粘结剂在负极片负极材料层中的含量优选为1.0~1.5wt%,例如1.1wt%、1.2wt%、1.3wt%、1.4wt%。

[0047] 粘结剂PFMB的制备方法

[0048] 本发明的聚合物PFMB的制备方法包括以下步骤:

[0049] (1) PF单元的制备:使2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴发生格拉泽偶联反应(Glaser Coupling反应),得到PF单元;

[0050] (2)MB单元的制备:使2,5-二溴苯甲酸甲酯和2,5-二频那醇硼酸酯-苯甲酸甲酯发生铃木反应(Suzuki Coupling反应),得到MB单元,再使MB单元与叠氮化钠反应,得到含叠氮基端基的MB单元;

[0051] (3)PFMB的制备:使PF单元和含叠氮基端基的MB单元发生Cu催化的末端炔-叠氮的环加成反应(CuAAC反应),得到聚合物PFMB。

[0052] 步骤(1)中,可以使2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴在氯化亚铜和四甲基乙二胺的作用下发生Glaser Coupling反应。2,7-二乙炔基-9,9-二辛基芴、氯化亚铜和四甲基乙二胺的质量比可以为(97~99):(0.5~1):(0.5~1),例如99:0.5:0.5。反应可以在室温下进行。本文中,室温是指25-30℃。反应时间可以为1~6h、例如2h、4h。反应后,可通过对反应液进行沉降、干燥得到PF单元。可以使用醇类溶剂(例如甲醇、异丙醇)或其他极性溶剂(例如N,N-二甲基甲酰胺)进行沉降。

[0053] 步骤(2)中,可以使2,5-二溴苯甲酸甲酯和2,5-二频那醇硼酸酯-苯甲酸甲酯在四三苯基膦钯、碳酸钠和季铵盐的作用下发生Suzuki Coupling反应。2,5-二溴苯甲酸甲酯、2,5-二频那醇硼酸酯-苯甲酸甲酯、四三苯基膦钯、碳酸钠的质量比可以为(48~50):(40~42):(9.5~9.9):(0.1~0.5),例如50:40:9.9:0.1。季铵盐可以为三辛基甲基氯化铵,用量为衡量,例如可以为2,5-二溴苯甲酸甲酯质量的0.1~0.2%,例如0.15%。2,5-二溴苯甲酸甲酯和2,5-二频那醇硼酸酯-苯甲酸甲酯的反应可以在溶剂中进行。溶剂可以是醇类溶剂(例如甲醇)、四氢呋喃等。反应温度可以为室温,反应在除氧条件下进行。反应时间可以为24-180h,例如48h、72h、96h、120h、150h。反应后,对反应液进行沉降,可以使用甲醇和盐酸的混合液进行沉降,得到MB单元。甲醇和盐酸的质量比可以为100:1~100:5。叠氮化反应中,叠氮化钠的用量可以为2,5-二溴苯甲酸甲酯质量的20~30%,例如25%。

[0054] 步骤(3)中,可以使PF单元和含叠氮基端基的MB单元在溴化亚铜和五甲基二乙烯三胺的作用下发生CuAAC反应。PF单元、含叠氮基端基的MB单元、溴化亚铜和五甲基二乙烯三胺的质量比可以为(25~30):(50~60):(4.5~5.5):(4.5~5.5),例如30:60:5:5。反应温度可以为室温。

[0055] 含粘结剂PFMB的锂离子电池负极浆料

[0056] 锂离子电池负极浆料含有负极活性物质、增稠剂、粘结剂、导电剂和溶剂。本发明发现聚合物PFMB可以用作锂离子电池负极粘结剂。因此,本发明提供一种粘结剂包括聚合物PFMB的锂离子电池负极浆料。本发明还提供聚合物PFMB在制备锂离子电池负极浆料中的用途。

[0057] 本发明的锂离子电池负极浆料中,聚合物PFMB优选占粘结剂总质量的50wt%以上,例如60wt%以上、70wt%以上、80wt%以上、90wt%以上、100wt%,以达到有效抑制极片膨胀,提高极片剥离强度的效果。以负极浆料固体成分总重计,聚合物PFMB的质量分数可以为0.5~2%,优选为1-1.5%。本发明中,负极浆料固体成分是指除溶剂以外的负极浆料成分,包括负极活性物质、增稠剂、粘结剂和导电剂。

[0058] 除了聚合物PFMB之外,本发明的锂离子电池负极浆料可以任选地包含其他粘结剂。可用的粘结剂包括但不限于苯乙烯和丁二烯共聚物(SBR)、SBR和聚丙烯酸的组合、以及苯乙烯、丁二烯和丙烯酸酯的三元共聚物。本发明发现通过化学改性直接对粘结剂结构进行优化(例如使用聚合物PFMB或苯乙烯、丁二烯和丙烯酸酯的三元共聚物),对粘结剂性能

的提升要优于物理共混的方法(例如使用SBR和聚丙烯酸的组合)。以负极浆料固体成分总重计,粘结剂总的质量分数可以为0.5~5%,例如可以为1%、1.5%、2%。

[0059] 在一些实施方案中,粘结剂包括聚合物PFMB和任选的选自SBR、SBR和聚丙烯酸的组合、以及苯乙烯、丁二烯和丙烯酸酯的三元共聚物中的一种或多种,或由聚合物PFMB和任选的选自SBR、SBR和聚丙烯酸的组合、以及苯乙烯、丁二烯和丙烯酸酯的三元共聚物中的一种或多种组成。优选地,粘结剂包括聚合物PFMB和任选的选自SBR和聚丙烯酸的组合、以及苯乙烯、丁二烯和丙烯酸酯的三元共聚物中的一种或两种,或由聚合物PFMB和任选的选自SBR和聚丙烯酸的组合、以及苯乙烯、丁二烯和丙烯酸酯的三元共聚物中的一种或两种组成。更优选地,粘结剂包括聚合物PFMB和任选的苯乙烯、丁二烯和丙烯酸酯的三元共聚物,或由聚合物PFMB和任选的苯乙烯、丁二烯和丙烯酸酯的三元共聚物组成。

[0060] 适用于本发明的负极活性物质可以选自碳材料、金属氧化物和合金材料中的一种或多种,例如选自石墨、硅碳、氧化亚硅和钛酸锂中的一种或多种。在一些实施方案中,负极活性物质为石墨。以负极浆料固体成分总重计,负极活性物质的质量分数可以为85~97%,例如可以为90%、95%、96%、96.5%。

[0061] 负极浆料中,增稠剂可以为羧甲基纤维素钠(CMC)。以负极浆料固体成分总重计,增稠剂的质量分数可以为0.5~5%,例如可以为1%、1.5%、2%。

[0062] 负极浆料中,导电剂可以选自导电炭黑(SP)、乙炔黑、碳纳米管、碳纳米线、碳微米球、碳纤维和石墨烯中的一种或多种。以负极浆料固体成分总重计,导电剂的质量分数可以为0.5~5%,例如可以为1%、1.5%、2%。

[0063] 负极浆料中,溶剂可以为水。负极浆料的固含量可以为40~60wt%,例如45wt%、48wt%、50wt%。负极浆料的粘度可以为4000~5000mPa·s,例如4500mPa·s。通过控制溶剂用量调节负极浆料的粘度和固含量。

[0064] 负极浆料的刮板细度优选小于等于35 μm ,例如33 μm 、31 μm 、30 μm 。

[0065] 将负极浆料的各成分混合均匀后,即得到负极浆料。

[0066] 在一些实施方案中,负极浆料的制备方法包括:将增稠剂溶解在溶剂中,搅拌至清澈透明,真空除泡,得到增稠剂溶液;取部分(例如75-78%)增稠剂溶液,加入负极活性物质和导电剂,搅拌均匀,然后加入剩余增稠剂溶液,搅拌均匀;最后加入粘结剂(例如聚合物PFMB,SBR,苯乙烯、丁二烯和丙烯酸酯的三元共聚物),搅拌均匀,并用溶剂调节浆料粘度和固含量。在粘结剂包括聚丙烯酸时,优选在加入负极活性物质和导电剂之前将聚丙烯酸加到增稠剂溶液中。

[0067] 锂离子电池负极极片

[0068] 可将含聚合物PFMB的锂离子电池负极浆料用于制备负极极片。因此,本发明提供一种含有聚合物PFMB的负极极片以及采用本发明的负极浆料制备得到的负极极片。

[0069] 负极极片通常包含负极集流体和形成于负极集流体上的负极材料层。负极集流体可以为铜箔、铝箔、钛箔、镍箔、铁箔或锌箔。将负极浆料涂布在负极集流体上,再经过辊压、模切、烘烤后就可得负极极片。负极浆料的涂布面密度可以为0.005-0.025g/cm²,优选0.02-0.025g/cm²,例如0.022g/cm²。可以辊压至压实密度为0.5-2.5g/cm³,优选1-2g/cm³,例如1.65g/cm³。烘烤温度可以为90~100 $^{\circ}\text{C}$,例如95 $^{\circ}\text{C}$,烘烤时间可以为6~24h,例如8h、12h、16h。

[0070] 锂离子电池

[0071] 锂离子电池包含正极极片、负极极片、隔膜和电解液。本发明提供一种负极极片含有聚合物PFMB的锂离子电池或负极极片为本发明的负极极片的锂离子电池。

[0072] 将正极极片、负极极片和隔离膜按叠片设计要求进行叠片(例如Z字形叠片或绕卷式叠片)可制成锂离子电池的电芯。

[0073] 正极极片包括正极集流体和形成在正极集流体表面的正极材料层。正极材料层包括正极活性材料、导电剂和粘结剂。适用于本发明的正极极片可以是常规的锂离子电池正极极片。例如,正极集流体可以是铜箔、铝箔、钛箔、镍箔、铁箔或锌箔;正极活性材料可以是选自磷酸铁锂正极材料、二元正极材料、三元正极材料和四元正极材料中的一种或多种;正极的导电剂可以是选自导电炭黑(SP)、碳纤维(CF)、乙炔黑、导电石墨、石墨烯、碳纳米管和碳微球中的一种或多种;正极的粘结剂可以是选自聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚乙烯醇、聚烯烃、丁苯橡胶、氟化橡胶、聚氨酯和海藻酸钠中的一种或多种;正极材料层中各组分的含量配比可以是常规的。

[0074] 隔离膜可以是聚丙烯隔膜、聚乙烯隔膜、陶瓷涂覆的聚丙烯隔膜、陶瓷涂覆的聚乙烯隔膜、聚丙烯/聚乙烯双层隔膜、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层隔膜或聚丙烯/聚丙烯双层隔膜。

[0075] 获得电芯后,将电芯封装在外壳内,经过除水、注液(注入电解液)、封口、化成、分容,即可制得锂离子电池。

[0076] 电解液通常包含溶剂和锂盐。适用于本发明的电解液可以是常规的,例如溶剂可以选自碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸乙烯酯(EC)和碳酸丙烯酯(PC)中的一种或多种;锂盐可以选自磷酸铁锂、 LiPF_6 、双(氟磺酰)亚胺锂、双(三氟甲基磺酰)亚胺锂、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂和 LiBF_4 中的一种或多种;电解液中各组分的含量配比可以是常规的。

[0077] 本发明具有以下有益效果:

[0078] 本发明的聚合物PFMB可以用作锂离子电池电极材料、特别是负极材料的粘结剂,具有添加量低、粘结力高、导电相好、能够有效抑制极片反弹的优点。粘结剂PFMB添加量低,则负极活性物质的含量得以提升,使得负极的容量得以提高,从而可以匹配容量要求更高的正极,制备能量密度更高的电芯。本发明的新型锂离子电池电极材料的粘结剂PFMB的主链均为共轭结构,同时茱单元具有良好的导电性,可以改善传统粘结剂体系本身不导电带来的对容量和倍率性能的不良影响。

[0079] 下文将以具体实施例的方式阐述本发明。应理解,这些实施例仅仅是阐述性的,并非意图限制本发明的范围。实施例中所用到的方法、试剂和材料,除非另有说明,否则为本领域常规的方法、试剂和材料。实施例中的原料化合物均可通过市售途径购得。

[0080] 实施例1

[0081] (1)粘结剂PFMB的制备

[0082] 将99质量份的2,7-二乙炔基-9,9-二辛基茱、0.5质量份的氯化亚铜和0.5质量份的四甲基乙二胺放于容器中室温搅拌2h,之后将反应液转移至甲醇中沉降,干燥即得PF单元,数均分子量为8000。

[0083] 向容器中逐步加入50质量份的2,5-二溴苯甲酸甲酯、40质量份的2,5-二频那醇硼

酸酯-苯甲酸甲酯、9.9质量份的四三苯基膦钡、0.1质量份的碳酸钠以及0.1质量份的三辛基甲基氯化铵,之后再加入四氢呋喃溶剂,除氧后搅拌72h,然后将反应液转移至甲醇和盐酸质量比为100:1的混合液中沉降,随后将固体溶解并加入15质量份的叠氮化钠,水洗干燥后即得具有叠氮基端基的MB单元,数均分子量为2500。

[0084] 将30质量份的PF单元和60质量份的MB单元混合搅拌,并加入5质量份的溴化亚铜和5质量份的五甲基二乙烯三胺,经沉降后即得粘结剂PFMB。

[0085] (2) 负极浆料的制备

[0086] 称取96.5质量份的负极活性物质石墨、1.5质量份的增稠剂CMC、1.0质量份的粘结剂PFMB和1.0质量份的导电剂SP;将1.5质量份的增稠剂CMC溶解于98.5质量份的水中配制成为水含量为98.5%的CMC溶液,搅拌至清澈透明,真空除泡;取75质量份的CMC溶液,加入负极活性物质和导电剂SP,搅拌10min,然后加入剩余CMC溶液,形成均匀的黑色混合物,最后加入粘结剂PFMB,搅拌30min,并用水调节浆料粘度至4500mPa·s,此时固含量为48%,刮板细度为31 μ m。

[0087] (3) 负极片的制备

[0088] 将负极浆料涂布在铜箔上,涂布面密度为0.0220g/cm²,然后辊压至压实密度为1.65g/cm³,然后进行模切,将模切后的极片置于烘箱中在95℃下烘烤12h,即得负极片。

[0089] 实施例2

[0090] 按照实施例1所述方法制备负极片,不同的是负极活性物质石墨、增稠剂CMC、粘结剂PFMB、导电剂SP的质量比为96:1.5:1.5:1.0。

[0091] 实施例3

[0092] 按照实施例1所述方法制备负极片,不同的是负极活性物质石墨、增稠剂CMC、粘结剂、导电剂SP的质量比为95.8:1.5:1.7:1.0,粘结剂为日本瑞翁公司的丁苯橡胶SBR (BM-451),记为粘结剂1。

[0093] 实施例4

[0094] 按照实施例1所述方法制备负极片,不同的是负极活性物质石墨、增稠剂CMC、粘结剂、聚丙烯酸、导电剂SP的质量比为95.8:1.5:1.55:0.15:1.0,其中聚丙烯酸先于活性物质和导电剂加入CMC胶液中,并搅拌10min,其他步骤不变,粘结剂为日本瑞翁公司的丁苯橡胶SBR (BM-451),这里将聚丙烯酸和丁苯橡胶SBR (BM-451)混合后的粘结剂体系记为粘结剂2。

[0095] 实施例5

[0096] 按照实施例1所述方法制备负极片,不同的是负极活性物质石墨、增稠剂CMC、粘结剂、导电剂SP的质量比为95.8:1.5:1.7:1.0,粘结剂为道赢公司的苯乙烯、丁二烯和丙烯酸酯三元共聚产品(JD1580),记为粘结剂3。

[0097] 实施例的负极浆料的配方汇总于表1。

[0098] 表1:实施例的负极浆料配方(单位:质量份)

	负极活性物质	增稠剂	粘结剂种类及占比	导电剂
实施例 1	96.5	1.5	PFMB 1.0	1.0
实施例 2	96	1.5	PFMB 1.5	1.0
[0099] 实施例 3	95.8	1.5	SBR 1.7	1.0
实施例 4	95.8	1.5	SBR 1.55 聚丙烯酸 0.15	1.0
实施例 5	95.8	1.5	JD1580 1.7	1.0

[0100] 将实施例制备的负极片用于极片反弹测试和剥离力测试,测试结果如图1和图2所示。极片反弹测试采用千分尺对极片进行测试,测试时从极耳侧到尾侧依次取10个点进行测试,测试时间分别为辊压后、24h静置后以及电芯满电拆解后。剥离力测试依据GB/T 2792-2014《胶粘带剥离强度的试验方法》进行测试。

[0101] 从图1可以看出,虽然实施例1和2的负极片粘结剂的含量相比其他实施例有所降低,但是其所含的粘结剂PFMB对抑制负极片的极片反弹依然可以达到很好的效果。实施例2的负极片烘烤后反弹率和满电反弹率分别为4.33%和27.21%,实施例2的负极片烘烤后反弹率和满电反弹率分别为4.41%和28.13%,具有合适的反弹率,极片有很好的应力释放。由于辊压后在厚度方向产生很大应力,因此才会出现极片反弹。根据经验烘烤后反弹在4%左右、满电反弹率在28%左右属于正常水平,如果反弹过低,不利于电解液浸润;反弹过高的话,会出现粉化掉粉的现象,不利于长期性能的保持。

[0102] 从图2可以看出,降低粘结剂含量后,粘结剂PFMB的粘结强度依然较高,实施例1的负极片的剥离强度达到了5.3N/m,与实施例5中的三元共聚物相当,表明本发明实现了在低含量粘结剂的情况下,抑制极片膨胀,提高极片剥离强度。实施例2的负极片的玻璃强度为5.5N/m,表明适当提高PFMB的含量可以使剥离强度得到一定提升。

[0103] 粘结剂PFMB的上述作用可能是由于粘结剂PFMB中的MB单元存在-COO-基团,可以增强与活性物质表面的作用力,更好地包覆在活性物质颗粒的表面,从而提高粘结强度,抑制活性物质的极片反弹和嵌锂时的体积膨胀。上述结果表明本发明的粘结剂PFMB在低用量的情况下,依然可以有效抑制活性物质的极片反弹,提高粘结强度。

[0104] 通过对比使用其他黏结剂的实施例3-5的极片膨胀率和极片剥离强度也可以发现,相比使用不含-COO-基团的粘结剂SBR的实施例3,通过共混的物理方法(实施例4)和共聚的化学方法(实施例5)向粘结剂中引入-COO-基团都提高了极片的剥离强度。不同点在于通过化学改性的方法直接对粘结剂结构进行优化,对粘结剂性能的提升要优于物理共混的方法,这是因为共混时SBR搅拌时间不能过长,导致SBR和聚丙烯酸之间混合不均匀,两者之间的协同作用力会远远小于共聚后粘结剂的粘结强度。

[0105] 此外,相比实施例2-5,实施例1中粘结剂的含量仅为1.0%,同时负极活性物质的含量提高了0.7个百分点,使得负极的容量得以提高,从而可以匹配容量要求更高的正极,制备能量密度更高的电芯。

[0106] 而且,本发明的新型锂离子电池电极材料的粘结剂PFMB的主链均为共轭结构,同

时芬单元具有良好的导电性,可以改善传统粘结剂体系本身不导电带来的对容量和倍率性能的不良影响。

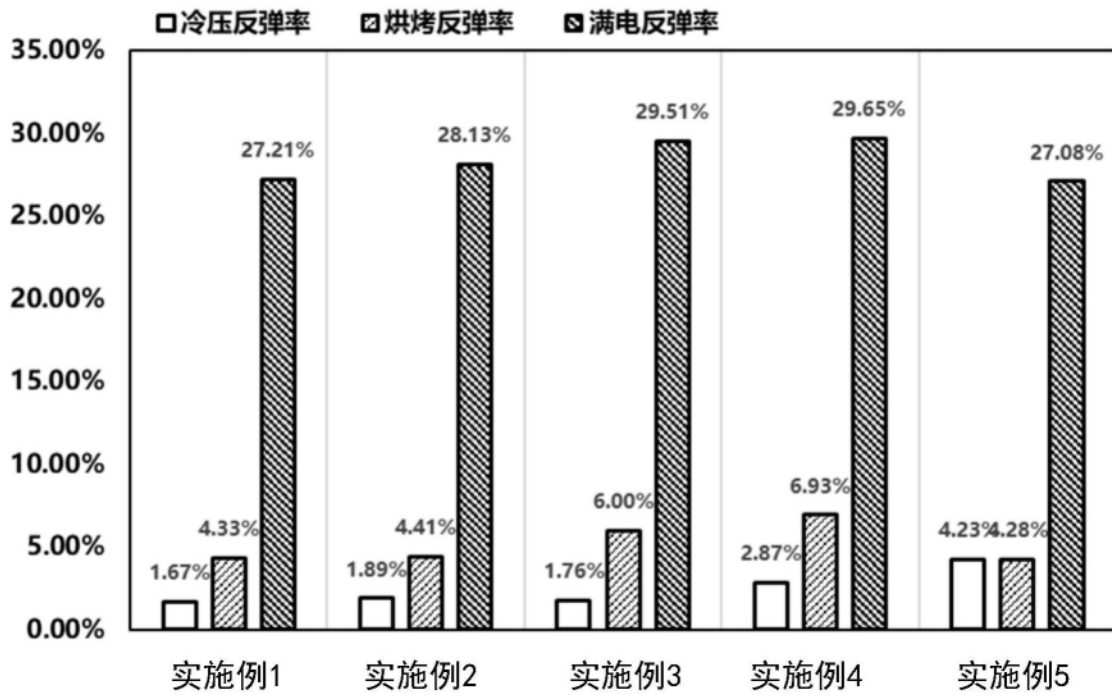


图1

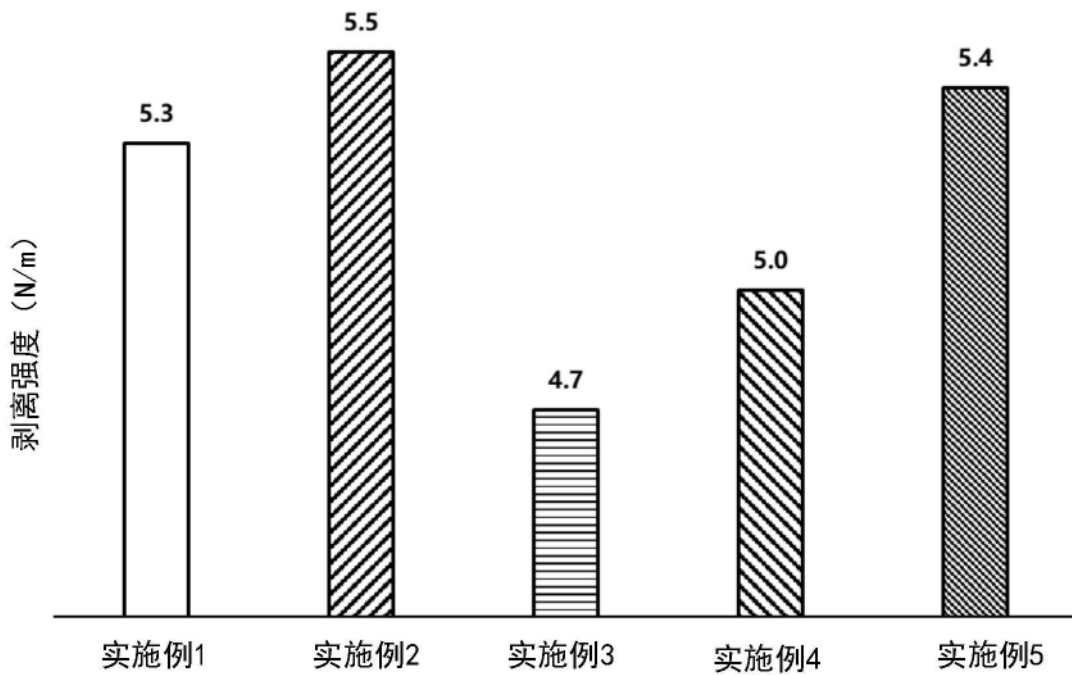


图2