



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105576284 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 11

(21) 申请号 201610090937. 1

(22) 申请日 2016. 02. 18

(71) 申请人 福建蓝海黑石科技有限公司

地址 363999 福建省漳州市长泰县古农农场
钱塘工业区顺达北路

(72) 发明人 李强 白丰瑞 罗贺斌

(74) 专利代理机构 北京布瑞知识产权代理有限
公司 11505

代理人 张丹

(51) Int. Cl.

H01M 10/0525(2010. 01)

H01M 4/62(2006. 01)

H01M 4/139(2010. 01)

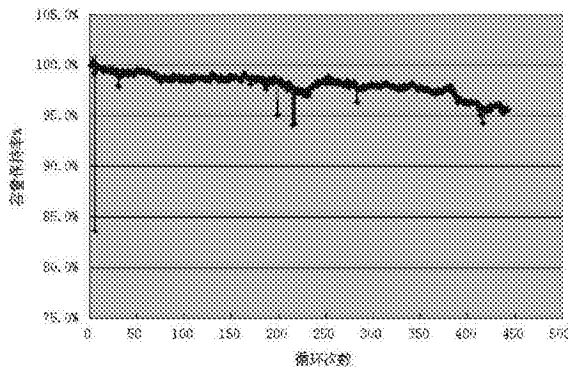
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种锂离子电池负极水性粘合剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于锂离子电池技术领域,公开了一种锂离子电池负极水性粘合剂及其制备方法。所述的锂离子电池负极水性粘合剂的制备方法,其具体步骤如下:依次加入反应性乳化剂与水溶性丙烯酸类单体、油溶性丙烯酸类单体以及引发剂溶液,混匀后作为垫底液,升温引发聚合,保持搅拌,滴加水溶性和油溶性丙烯酸类单体的混合液以及引发剂溶液,进行反应,制得锂离子电池负极水性粘合剂。本发明解决了锂离子电池负极粘合剂粘度高、分散效率低等问题,本发明制备的锂离子电池负极水性粘合剂粘度小、用量小、对石墨等电极材料分散性能优异,在电池容量发挥和循环性能方面表现优异。



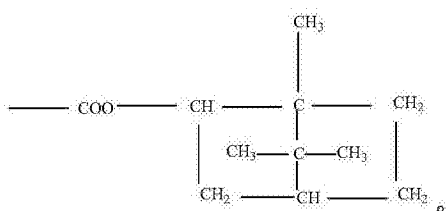
1. 一种锂离子电池负极水性粘合剂的制备方法,其具体步骤如下:

依次加入反应性乳化剂与水溶性丙烯酸类单体、油溶性丙烯酸类单体以及引发剂溶液,混匀后作为垫底液,升温引发聚合,保持搅拌,滴加水溶性和油溶性丙烯酸类单体的混合液以及引发剂溶液,进行反应,制得锂离子电池负极水性粘合剂。

2. 如权利要求1所述的锂离子电池负极水性粘合剂的制备方法,其特征在于,所述反应性乳化剂选自丙烯酰胺基异丙基磺酸钠、乙烯基磺酸钠、2-烯丙基醚3-羟基丙烷-1-磺酸钠、烯丙基醚羟基丙烷磺酸钠中的一种或多种。

3. 如权利要求1所述的锂离子电池负极水性粘合剂的制备方法,其特征在于,所述水溶性丙烯酸类单体具有如下通式: $\text{CH}_2 = \text{CR}_1\text{R}_2$, 其中 $\text{R}_1 = \text{H}, -\text{CH}_3, -\text{COOH}$, $\text{R}_2 = -\text{COOH}, -\text{CN}, -\text{CONH}_2, -\text{COONa}, -\text{CH}_2\text{COOH}, -\text{OOCCH}_3, -\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}, -\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 和/或,

所述油溶性丙烯酸类单体具有如下通式: $\text{CH}_2 = \text{CR}_3\text{R}_4$, 其中 $\text{R}_3 = \text{H}, -\text{CH}_3, -\text{COOH}$, $\text{R}_4 = -\text{COOCH}_3, -\text{COOCH}_2\text{CH}_3, -\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3, -\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{COO}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$,



4. 如权利要求3所述的锂离子电池负极水性粘合剂的制备方法,其特征在于,所述的水溶性丙烯酸类单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、丙烯酰胺、丙烯酸钠、衣康酸、N-羟甲基丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯和丙烯酸羟丙酯中的一种或多种; 和/或,

所述的油溶性丙烯酸类单体选自丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸辛酯和丙烯酸月桂酯、丙烯酸异冰片酯中的一种或多种。

5. 如权利要求1所述的锂离子电池负极水性粘合剂的制备方法,其特征在于,所述引发剂选自过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、偶氮二异庚腈及偶氮二异丁腈中的一种或者多种。

6. 如权利要求1所述的锂离子电池负极水性粘合剂的制备方法,其特征在于,所述的垫底液中反应性乳化剂、水溶性丙烯酸类单体、油溶性丙烯酸类单体以及引发剂的比例,按重量比为:0.5-3:20-45:15-80:0.1-10; 所述垫底液用量占总重量的10-50%; 所述的锂离子电池负极水性粘合剂的固含量为30-60%。

7. 如权利要求1所述的锂离子电池负极水性粘合剂的制备方法,其特征在于,所述的制备方法中,使用的水溶性丙烯酸类单体和油溶性丙烯酸类单体的比例为5-40:20-80; 和/或,所述的单体混合液滴加2-10min后开始滴加引发剂溶液; 和/或,所述引发剂溶液的用量占丙烯酸类单体总用量的0.5-6%。

8. 如权利要求1所述的锂离子电池负极水性粘合剂的制备方法,其特征在于,所述的单体混合液的滴加时间为1-3h; 和/或,所述的反应温度为60-90℃; 和/或,反应时间为2-6h。

9. 如权利要求1所述的锂离子电池负极水性粘合剂的制备方法,其特征在于,所述的锂离子电池负极水性粘合剂的制备在200-800rpm的搅拌下进行,反应过程中保持氮气保护状态。

10. 一种锂离子电池负极水性粘合剂,其特征在于,所述的锂离子电池负极水性粘合剂

由权利要求1-9任一项所述的锂离子电池负极水性粘合剂的制备方法制得,其固含量为30-60%,粘度范围为500-8000mpa.s。

一种锂离子电池负极水性粘合剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种锂离子电池负极水性粘合剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 新能源项目作为一种新兴产业,符合国家节能减排和可持续发展的方针政策,对于产业结构的调整和转型有很大的帮助。锂离子二次电池作为新能源产业中一个很重要的组成部分,在目前这个行业中尤为重要。

[0003] 随着科学技术的发展以及人民物质文化生活水平的提高,人们对锂离子电池的要求也越来越高。锂离子二次电池广泛应用于手机等3C产品、电动车和汽车,其容量和使用寿命对其大规模的推广和应用至关重要。

[0004] 锂离子电池通常是把点活性物质、导电添加剂与粘合剂溶液混合研磨均匀成浆料,涂布于作为极片的铜箔、铝箔上,经干燥、碾压等工艺处理而成。锂离子二次电池的容量和寿命取决于电池极片中活性物质的量和用于粘结活性物质和极片的粘合剂的性能。活性物质的量越多意味着电池的容量越大,但是在电池的生产过程中活性物质越多对粘结强度的影响越大。另外,目前应用较多的粘合剂为含氟聚合物粘合剂,其在制作过程中溶剂的挥发既污染环境,又危害操作人员的健康,且含氟聚合物的溶剂价格昂贵,增加了电池的生产成本。所以开发安全、无污染、高效的水性粘合剂用于锂离子电池具有非常重要的意义。

[0005] 锂离子电池用粘合剂主要分为两类,一类为油性粘合剂,采用有机溶剂为分散剂;一类为水性粘合剂,采用水为分散剂。与油性粘合剂相比,水性粘合剂以水为分散剂,在制备过程中具有无溶剂释放、对环境友好、生产成本低、安全性能高等优点,成为粘合剂行业的重要发展方向。目前锂离子电池负极极片的水性粘合剂的制备过程中普遍使用的是羧基纤维素钠(CMC)与丁苯胶乳(SBR)复配的方案,如专利CN201310322571.2中所描述,该方案存在的缺点是,需要先将CMC充分溶解后再与负极相关材料和SBR混合分散,但是CMC在水中的溶解过程,速度缓慢,效率低下,并且容易产生透明的颗粒,分散性能差,影响电池极片的一致性。

[0006] 专利CN01108511.8公开了一种锂离子二次电池电极材料和集电体的水性粘合剂的制备方法,其技术方案如下:以通式为 $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$ 的亲水性单体和亲油性单体为起始聚合单体,先将一种、两种或多种亲水性单体及一种、两种或多种亲油性单体混合,加入乳化剂和其他助剂,以过硫酸铵等水溶性引发剂、及其与 NaSO_3 和 FeSO_4 等构成的氧化还原体系为引发体系,在30-80℃的温度下,反应3-24小时,制得水性粘合剂。所得的粘合剂共聚物含量较低,粘度较高,影响分散效率,且所用试剂种类较多,反应时间较长,增加了水性粘合剂的生产成本。

发明内容

[0007] 为克服现有技术的不足,本发明提供一种锂离子电池负极水性粘合剂的制备方

法,其具体步骤如下:

[0008] 依次加入反应性乳化剂与水溶性丙烯酸类单体、油溶性丙烯酸类单体以及引发剂溶液,混匀后作为垫底液,升温引发聚合,保持快速搅拌,缓慢地滴加水溶性和油溶性丙烯酸类单体的混合液以及引发剂溶液,高温下进行反应,制得锂离子电池负极水性粘合剂溶液。

[0009] 所述的垫底液中反应性乳化剂、水溶性丙烯酸类单体、油溶性丙烯酸类单体以及引发剂的比例,按重量比为0.5-3:20-45:15-80:0.1-10;优选为1.0-2.5:25-40:25-70:1.0-8.0;进一步优选为1.5:25:60:0.5;

[0010] 所述垫底液用量占总重量的10-50%(重量百分数,下同),优选为20-40%;

[0011] 所述的垫底液以水为分散介质,上述总重量包括垫底液的用量、滴加阶段加入反应体系的单体混合液的用量及引发剂的用量,但不包括水的用量。

[0012] 所述的制备方法中,使用的水溶性丙烯酸类单体和油溶性丙烯酸类单体的比例为5-40:20-80;优选为20-40:30-60;进一步优选为25:36;

[0013] 所述引发剂溶液用量占丙烯酸类单体总用量的0.5-6%,所述丙烯酸类单体包括水溶性丙烯酸类单体和油溶性丙烯酸类单体;

[0014] 所述的锂离子水性粘合剂的固含量为30-60%;优选为35-55%;

[0015] 所述的单体混合液的滴加时间为1-3h,优选为1.5-2.5h;

[0016] 所述的单体混合液滴加2-10min后开始滴加引发剂溶液;优选为5min;

[0017] 所述的反应温度为60-90℃,优选为70-85℃;

[0018] 所述的反应时间为2-6h,优选为3-5h;所述的反应时间自反应体系中加入引发剂引发聚合反应后开始计算。

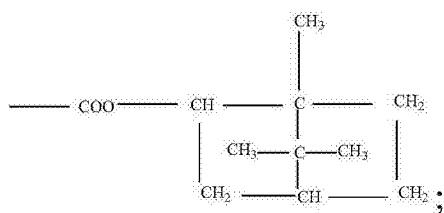
[0019] 所述的反应性乳化剂为同时包含亲水基团、亲油基团以及一个或多个反应性基团的化合物,所述的反应性基团为可参与聚合反应的基团,如碳碳双键、碳碳三键、羰基等不饱和键、-OH、-COOH、-NH₂等;

[0020] 优选的,所述的反应性乳化剂选自丙烯酰胺基异丙基磺酸钠、乙烯基磺酸钠、2-烯丙基醚3-羟基丙烷-1-磺酸钠、烯丙基醚羟基丙烷磺酸钠等其中的一种或多种。

[0021] 所述水溶性丙烯酸类单体具有如下通式:CH₂=CR₁R₂,其中R₁=H、-CH₃、-COOH、R₂=-COOH、-CN、-CONH₂、-COONa、-CH₂COOH、-OOCCH₃、-COOCH₂CH₂OH、-COOCH₂CH₂CH₂OH;

[0022] 优选的,所述的水溶性丙烯酸类单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、丙烯酰胺、丙烯酸钠、衣康酸、N-羟甲基丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯和丙烯酸羟丙酯中的一种或多种。

[0023] 所述油溶性丙烯酸类单体具有如下通式:CH₂=CR₃R₄,其中R₃=H、-CH₃、-COOH、R₄=-COOCH₃、-COOCH₂CH₃、-COO(CH₂)₂CH₃、-COOCH₂CH(CH₂CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃、-COO(CH₂)₁₁CH₃、



[0024] 优选的,所述的油溶性丙烯酸类单体选自丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸辛酯和丙烯酸月桂酯、丙烯酸异冰片酯中的一种或多

种。

[0025] 所述引发剂选自过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、偶氮二异庚腈以及偶氮二异丁腈等中的一种或者多种。

[0026] 所述引发剂溶液为上述引发剂的水溶液,其质量百分比为5-20%;

[0027] 所述锂离子电池负极水性粘合剂的制备,在200-800rpm高速搅拌下进行,反应过程保持氮气保护状态。

[0028] 在本发明的一个实施例中,所述的锂离子电池负极水性粘合剂的制备方法,其具体步骤如下:

[0029] 依次加入反应性乳化剂与水溶性丙烯酸类单体、油溶性丙烯酸类单体后,200-800rpm下搅拌均匀,通氮气,体系内温度为70-80℃,加入引发剂,混匀后作为垫底液,垫底液中反应性乳化剂、水溶性丙烯酸类单体、油溶性丙烯酸类单体以及引发剂的比例,按重量比为1.5:25:60:0.5,垫底液用量占总重量的20-40%,反应0.5-1.5h后,在搅拌下滴加水溶性和油溶性丙烯酸类单体的混合液,单体混合液滴加2-10min后开始滴加引发剂溶液,滴加时间为1.5-2.5h,滴加结束后升高反应体系温度至70-85℃并保温0.5-1.5h,制得锂离子电池负极水性粘合剂,整个制备过程中使用的水溶性丙烯酸类单体和油溶性丙烯酸类单体的比例为25:36,锂离子水性粘合剂的固含量为35-55%。

[0030] 本发明的另一方面是提供一种锂离子电池负极水性粘合剂,采用上述制备方法得到,外观为乳液状粘性液体,其固含量范围为30-60%,优选35-55%;其粘度范围为500-8000mpa.s,优选为500-5000mpa.s。

[0031] 本发明的锂离子电池负极水性粘合剂适用的电极材料为焦炭、天然石墨、人造石墨、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiFePO₄、Ni、Co、Mn三元复合氧化物等。

[0032] 本发明的另一方面是提供一种锂离子电池电极片,其特征在于,使用上述的水性粘合剂与电极活性材料混合调制成浆料,涂布于集电体上干燥而成,其中所述的浆料中水性粘合剂的含量为1-8%,优选为2-6%。

[0033] 本发明的另一方面是提供一种锂离子电池,包括正极、负极、电解液、隔膜,其特征在于,其中的正极和/或负极为上述的锂离子电池电极片。

[0034] 本发明提供的锂离子电池负极水性粘合剂的制备方法,操作步骤简单,反应时间较短,反应较充分,制得的锂离子电池负极水性粘合剂为乳液状粘性液体,具有固含量较高、粘结性能优异的特点,机械稳定性好,在分散过程中不会出现团聚等破乳现象;表面张力较低,更加利于对导电剂和电极材料的分散,大大提高分散效率以及成膜性;同时该方法制成的粘合剂柔韧性好,且流动性好,成膜柔软,制备出的电池极片光滑平整、一致性良好,利用此极片制备的电池的循环性能好,采用0.5c循环450次后电池容量保持率在90%以上。

附图说明

[0035] 图1所示为本发明实施例4提供的锂离子电池负极水性粘合剂的TG-DSC谱图。

[0036] 图2所示为实施例5提供的锂离子试验电池的充放电曲线,利用实施例2制备的水性粘合剂制作负极极片,配比正极极片制备得到上述锂离子电池;其中,纵坐标为电池电压(V),横坐标为容量(mAh);1为充电曲线,2为放电曲线。

[0037] 图3所示为实施例5提供的锂离子试验电池的循环伏安图,利用实施例2制备的水

性粘合剂制作负极极片,配比金属锂正极极片制备得到上述锂离子电池;其中,纵坐标为电流(mA),横坐标为电位(v)。

[0038] 图4所示为实施例5提供的锂离子试验电池的充放电循环图,利用实施例2制备的水性粘合剂制作负极极片,配比正极极片制备得到上述锂离子电池;其中,纵坐标为容量保持率,横坐标为充放电循环次数(次)。

具体实施方式

[0039] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0040] 实施例1:

[0041] 本实施例中,分别采用乙烯基磺酸钠、丙烯酸和丙烯酸乙酯为反应性乳化剂、亲水性丙烯酸类单体和亲油性丙烯酸类单体,整个制备过程中三者的比例为0.5:25:60。

[0042] 按以下步骤制备锂离子电池负极水性粘合剂的乳液:按重量计,依次向反应釜中加入:乙烯基磺酸钠1.5份、丙烯酸25份、丙烯酸乙酯60份及水,搅拌混合,转速为200rpm。通氮气,72℃恒温,加入0.5份10%的过硫酸铵水溶液,引发聚合,反应时间50min;再缓慢滴加50份丙烯酸、120份丙烯酸乙酯的水溶液及10份10%(质量百分数)的过硫酸铵水溶液,滴加时间为3h,滴加时体系内温度为75℃,滴加结束后升高温度至80℃保温60min,即制得锂离子电池用水性粘合剂乳液。

[0043] 制得的水性粘合剂为乳白色粘性液体,其固含量为40%,粘度为800mpa.s。

[0044] 实施例2:

[0045] 本实施例中,依次向反应釜中加入的组分及比例为:乙烯基磺酸钠1.5份、丙烯酸12.5份、丙烯酸乙酯30份及水;滴加的组分及比例为:丙烯酸62.5份,丙烯酸乙酯150份;其余步骤同实施例1。

[0046] 制得的水性粘合剂为乳液状粘性液体,其固含量为40%,粘度为1000-1500mpa.s。

[0047] 实施例3:

[0048] 本实施例中,水溶性丙烯酸类单体和油溶性丙烯酸类单体分别为丙烯酸羟乙酯和丙烯酸丁酯,其余步骤同实施例1。

[0049] 制得的水性粘合剂为乳液状粘性液体,其固含量为50%,粘度为1500mpa.s。

[0050] 实施例4:

[0051] 本实施例中,分别采用烯丙基醚羟基丙烷磺酸钠、丙烯酰胺、丙烯酸月桂酯和偶氮二异丁腈为反应性乳化剂、亲水性丙烯酸类单体、亲油性丙烯酸类单体和引发剂;垫底液中反应性乳化剂、水溶性丙烯酸类单体、油溶性丙烯酸类单体以及引发剂的比重为0.6:20:80:10;垫底液占总重量的30%,其余步骤同实施例1。

[0052] 制得的水性粘合剂为乳液状粘性液体,其固含量为40%,粘度为1000mpa.s,机械稳定性好,分散过程中采用5000rpm分散,可以稳定存在。

[0053] 上述水性粘合剂的TG-DSC谱图如图1所示,由谱图可知该水性粘合剂的热稳定性优异,分解温度高于270℃。

[0054] 实施例5

[0055] 以BTR518人造石墨为负极材料,采用实施例2合成的水性粘合剂乳液,制备负极浆料。整个负极浆料中材料的配比为:水性粘合剂,3.5%;BTR518人造石墨,95.5%;导电剂S-P,1%。

[0056] 上述制得的负极浆料的固含量为58%,粘度为3000mpa.s。由此浆料制成的负极极片平滑,一致性良好,面密度高。

[0057] 上述负极极片匹配锰酸锂(BN-M01)活性物质组装成锂离子试验电池,进行应用试验,结果如图2-4所示。图2为上述锂离子试验电池的充放电曲线,由图2可知,试验电池的充放电终止电压为3.10-4.20V;图3为上述锂离子试验电池的循环伏安图;图4为上述锂离子试验电池的充放循环图,由图4可知,试验电池首次充放电容量大于96%,容量发挥优异,放电曲线平台稳定,采用0.5c循环200次后,电池容量保持率没有明显的下降,基本保持在97.0%以上;采用0.5c循环450次后电池容量保持率在90%以上,容量衰减小。

[0058] 实施例6

[0059] 以石墨Q10为负极材料,选用实施例2合成的水性粘合剂乳液,制备负极浆料。整个负极浆料中材料的配比为:水性粘合剂,3.5%;石墨Q10,95.5%;导电剂S-P,1%。

[0060] 上述制得的负极浆料的固含量为48%,浆料粘度为3400厘泊。由此浆料制成的负极极片平滑,一致性良好。

[0061] 上述负极极片匹配锰酸锂(BN-M01)活性物质组装成锂离子试验电池2个,分别编号为电池1和2,进行电池的循环性能检测和跌落实验,结果如表1-2所示。

[0062] 表1循环性能检测结果

电 池 编 号	0.5C-20次 循环的始 末容量 (mAh)	容量 保持率 (%)	1C-20次 循环的始 末容量 (mAh)	容量 保持率 (%)
1	1133-1129	99.6	1118-1110	99.2
2	1137-1134	99.7	1121-1113	99.2

[0064] 电池1和2以0.5C循环20次容量/初始容量分别为99.6%和99.7%(标准≥96%),以1C循环20次容量/初始容量分别为99.2%和99.2%(标准≥95%),符合标准。

[0065] 表2跌落实验结果

[0066]

电池 编号	初始容 量 (mAh)	第一次循环 (跌落)		第二次循环 (跌落)		第三次循环 (跌落)	
		容量 (mAh)	保持率 (%)	容量 (mAh)	保持率 (%)	容量 (mAh)	保持率 (%)
1	1133	1121	98.9	1118	98.7	1110	98.0

[0067]

2	1137	1125	98.9	1116	98.2	1108	97.4
---	------	------	------	------	------	------	------

[0068] 测试结果:电池不冒烟、不起火、不爆炸、不漏液;在常温下以1C电流充放电循环3次后电池1和2的容量保持率都在95%以上,即其容量保持率都大于85%。

[0069] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换等,均应包含在本发明的保护范围之内。

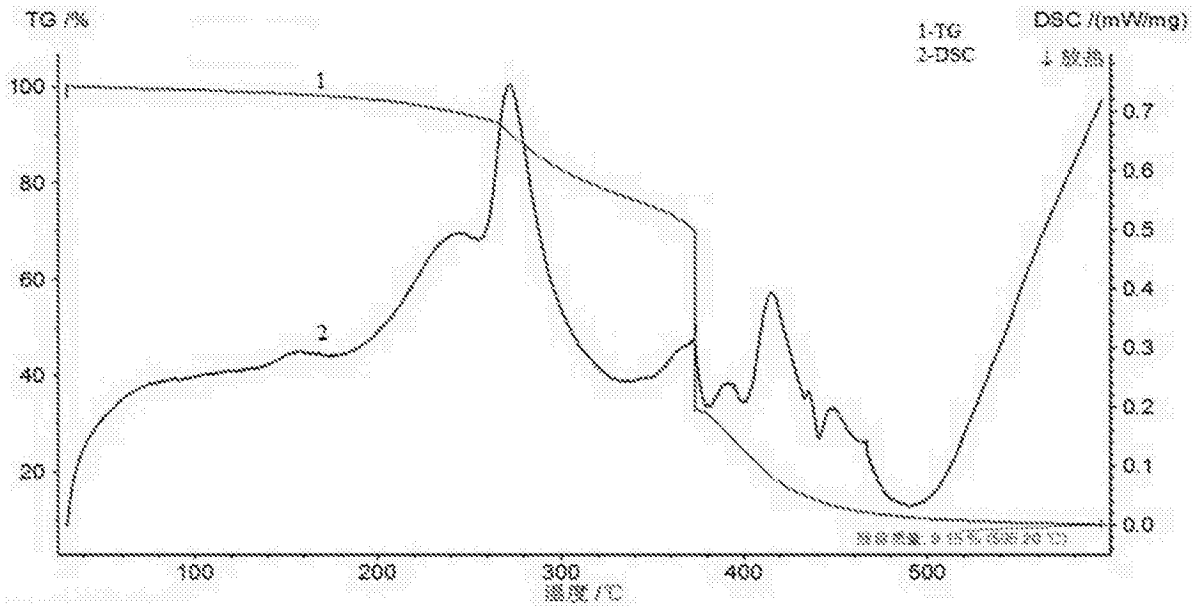


图1

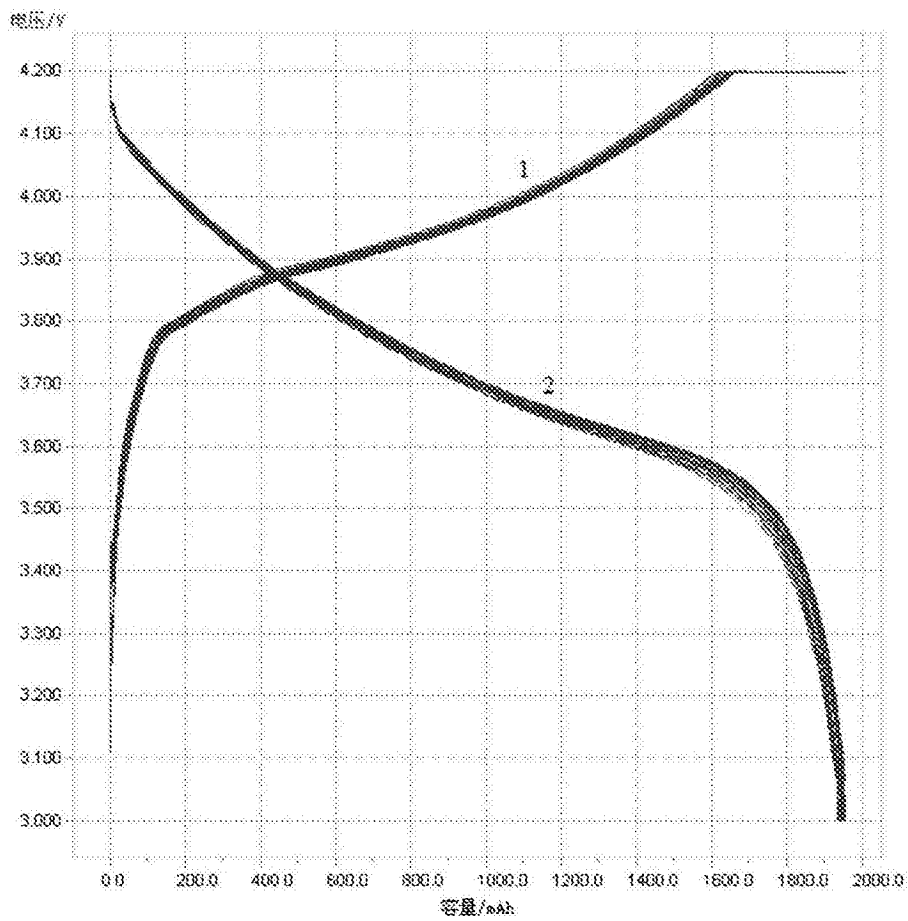


图2

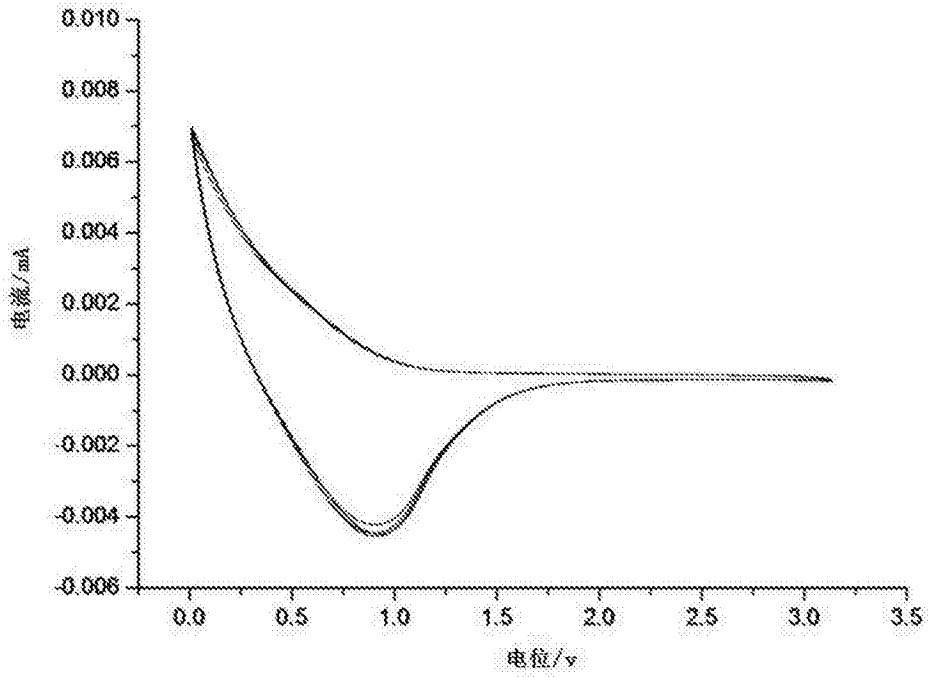


图3

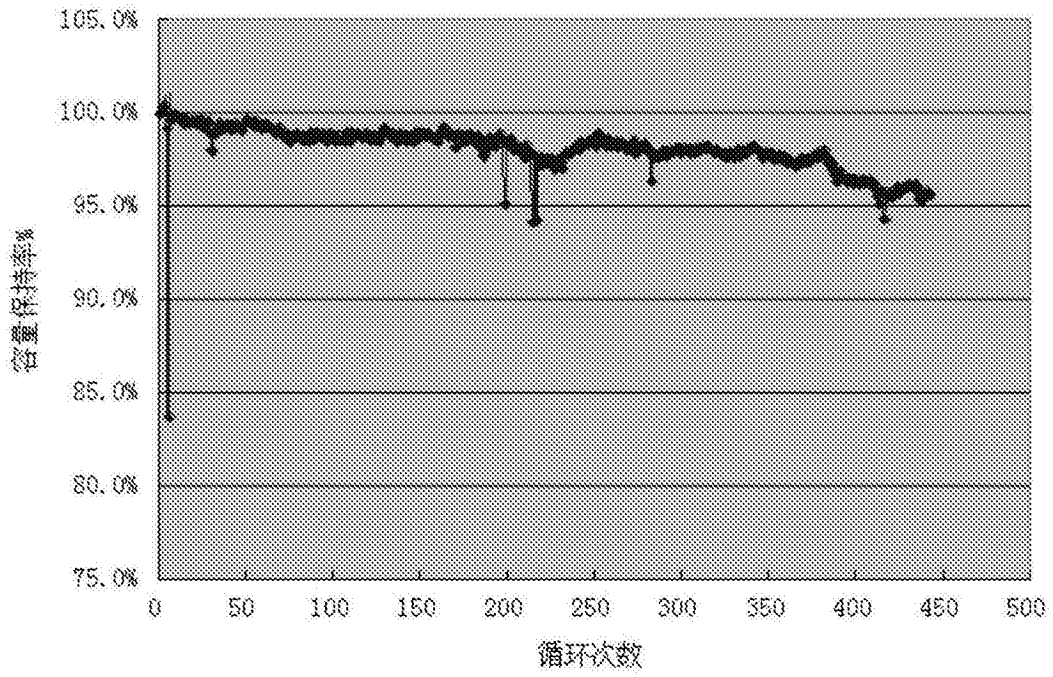


图4