



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112029452 A

(43) 申请公布日 2020.12.04

(21) 申请号 202010946511.8 *C08F 212/14* (2006.01)
(22) 申请日 2020.09.10 *C08F 259/08* (2006.01)
(71) 申请人 华鼎国联四川电池材料有限公司 *C08F 220/06* (2006.01)
地址 610300 四川省成都市青白江区清泉 *H01M 4/62* (2006.01)
大道二段6671号(欧洲产业城) *H01M 10/0525* (2010.01)
(72) 发明人 李娟 马艳 唐姚 庄卫东
孙延先
(74) 专利代理机构 北京智桥联合知识产权代理
事务所(普通合伙) 11560
代理人 涂华明
(51) Int. Cl.
C09J 151/00 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
C08F 265/02 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

能提高电池倍率性能的粘接剂的制备方法
及应用

(57) 摘要

本发明属于电池材料技术领域,尤其涉及能提高电池倍率性能的粘结剂的制备方法及其应用。本发明所提供的一种锂离子电池的粘结剂,主要是以含电子导电基团的物质、含离子导电基团的物质及含掺杂基团的物质等为主要原料通过聚合反应所获得的,可降低电子和离子迁移能垒,减小极化和内阻,提高电池倍率性能;电子离域基团可与集流体形成强的双电层结构,此外粘接剂主体基团中大分子聚合物可以改善分子间、分子与活性材料、导电剂之间的粘结力,小分子聚合物具有低的T_g,能有效浸润、粘附在集流体上,改善电池循环性能;粘结剂本征导电性及粘结力的提升可以减少导电剂和粘结剂用量,提高锂电池整体容量。

1. 能提高电池倍率性能的粘结剂的制备方法,包括以下的步骤:

(1) 将粘结剂单体、介质和第一自由基引发剂混合,加热至40~45℃,先加入含掺杂基团的物质和交联助剂,再缓慢通入乙炔气体,得到反应物B;

(2) 将反应物B、含电子导电基团的物质、含离子导电基团的物质和第二自由基引发剂混合,加热到60~100℃,得到聚合物C1,C1分子量在1~10w之间;

(3) 重复(1)~(2)的步骤,提高(1)中的加热反应温度至60~85℃,得到第二聚合物C2,C2分子量在30~80w之间;

(4) 将反应物C1、反应物C2、交联剂、第三自由基引发剂与添加剂碱混合,加热至60~100℃,得到粘结剂。

2. 如权利要求1所述的能提高电池倍率性能的粘结剂的制备方法,其特征在于:(1)中,粘结剂单体选自丙烯酸单体、偏氟乙烯单体中的任一种;介质为水;第一自由基引发剂选自过硫酸盐、偶氮二异丁腈、过氧化酰中的任一种;含掺杂基团的物质选自二异氰酸酯、吡咯单体中的任一种;

粘结剂单体与介质的质量比为1:2~1:5;第一自由基引发剂占粘结剂单体质量的0.05~0.1%;

交联助剂为丙烯酸;交联剂占粘结剂单体质量的0~0.3%;

乙炔占粘结剂单体质量的10~30%。

3. 如权利要求1所述的能提高电池倍率性能的粘结剂的制备方法,其特征在于:(2)中,含电子导电基团的物质为苯乙烯、苯胺单体中的任一种;

含离子导电基团的物质为对苯乙烯磺酸锂、丙烯酸锂中的任一种;

含电子导电基团的物质占反应物B的5~15%;含离子导电基团的物质占反应物B的10~20%;

第二自由基引发剂选自过硫酸盐、偶氮二异丁腈、过氧化酰中的任一种;第二自由基引发剂占反应物B的质量的0.05~0.1%。

4. 如权利要求1所述的能提高电池倍率性能的粘结剂的制备方法,其特征在于:(4)中,交联剂选自醇类、CH₂I₂中的任一种;交联剂占反应物C1、反应物C2质量之和的0.1~0.3%;添加剂为氢氧化钠;添加剂占反应物C1、反应物C2质量之和的0~0.1%;反应物C1、反应物C2的质量比为1:4~12;

第三自由基引发剂选自过硫酸盐、偶氮二异丁腈、过氧化酰中的任一种;第三自由基引发剂占反应物C1、反应物C2质量之和的0.05~0.1%。

5. 能提高电池倍率性能的粘结剂的制备方法,包括以下的步骤:

(1) 向反应釜中加入掺杂助剂,加热至40~45℃,然后缓慢加入含掺杂基团的物质进亲核反应,得到反应物A;

(2) 将粘结剂单体、介质和第一自由基引发剂混合,加热至40~50℃;然后加入反应物A和交联助剂,再缓慢通入乙炔气体,得到反应物B;

(3) 将反应物B、含电子导电基团的物质、含离子导电基团的物质和第二自由基引发剂混合,加热至60~100℃,得到聚合物C1,C1分子量在1~10w之间;

(4) 重复(1)~(3)的步骤,提高(2)中的反应温度至60~85℃;

(5) 将反应物C1、反应物C2、交联剂、第三自由基引发剂、添加剂混合,加热至60~100

℃,得到粘结剂。

6.如权利要求5所述的能提高电池倍率性能的粘结剂的制备方法,其特征在于,(1)中,掺杂助剂为烯醇类物质;掺杂助剂与含掺杂基团的物质的摩尔比为2:1~2.1:1;

含掺杂基团的物质选自二异氰酸酯、吡咯单体中的任一种。

7.如权利要求5所述的能提高电池倍率性能的粘结剂的制备方法,其特征在于,(2)中,粘结剂单体选自丙烯酸单体、偏氟乙烯单体中的任一种;介质为水;第一自由基引发剂选自过硫酸盐、偶氮二异丁腈、过氧化酰中的任一种;

粘结剂单体与介质的质量比为1:2~1:3;第一自由基引发剂占粘结剂单体质量的0.05~0.1%;

交联助剂为丙烯酸;交联助剂占粘结剂单体质量的0~0.3%;

反应物A占粘结剂单体质量的5~10%;

乙炔占粘结剂单体质量的10~30%。

8.如权利要求5所述的能提高电池倍率性能的粘结剂的制备方法,其特征在于,(5)中,交联剂选自醇类、 CH_2I_2 中的任一种;交联剂占反应物C1、反应物C2质量之和的0.1~0.3%;

反应物C1、反应物C2的质量比为1:4~12;

第三自由基引发剂选自过硫酸盐、偶氮二异丁腈、过氧化酰中的任一种;第三自由基引发剂占反应物C1、反应物C2质量之和的0.05~0.1%;

添加剂为碱;添加剂占反应物C1、反应物C2质量之和的0~0.1%。

9.如权利要求1、5中任一项所述的能提高电池倍率性能的粘结剂的制备方法,其特征在于,还包括将所获得的粘结剂洗涤、干燥,得到粘接剂成品。

10.如权利要求1~8中任一项所述的一种锂离子电池的粘结剂在电池正极、负极、隔膜涂覆领域中的应用;以及,将粘结剂与常规粘接剂混合后应用于电池正极、负极、隔膜涂覆领域。

能提高电池倍率性能的粘接剂的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于电池材料技术领域,尤其涉及能提高电池倍率性能的粘接剂的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于其高能量密度,已经在新能源中扮演着越来越重要的角色,锂离子电池的能量密度超过 150WhKg^{-1} ,几乎上是所有已知的二次电池中能量密度最高的。为了进一步提高锂离子电池的性能,研究者试着寻找新的电极材料、电解质以及添加剂,然而锂离子电池的效率很大程度上依赖于电极制备条件的优化,其中一个很重要的方面就是找到所用电极最合适的粘接剂。粘接剂是锂电池正负极材料中非常重要的组成部分,它可以将电极材料中的活性材料,导电剂以及集流体紧密的粘结起来,增强活性材料与导电剂以及活性材料与集流体之间的电子接触,更好的稳定极片的结构。

[0003] 目前,商业化的锂离子电池普遍采用聚偏氟乙烯(PVDF)作为锂离子电池的正极粘接剂,这是因为PVDF具有较好的电化学稳定性,对电极材料和集流体具有较高的粘结力。但是,随着市场对锂电池高能量密度和高倍率性能等的需求,急需开发一种新型粘接剂。

[0004] 关于从粘接剂改进出发以提高电池性能倍率,以下专利文献作过披露:

[0005] CN107230772A提供了一种高镍三元材料复合粘接剂,包含重量百分比为20%~35%悬浮聚合的聚偏氟乙烯PVDF和65%~80%乳液聚合的PVDF。同时,该发明还公开了一种包含高镍三元材料用复合粘接剂的正极浆料及相应的制备方法,其可以有效解决NCA颗粒粒径分布较宽、易吸水等缺点,最大限度降低氧化镍钴铝NCA材料易吸水造成的不良影响,显著提升最终制备获得的正极极片的整体性能,有利于提高电池生产厂家产品的市场应用前景,推进广泛地生产应用,具有重大的生产实践意义。

[0006] 上述专利文献中披露的粘接剂含有大量的F元素,所制高碱性三元正极浆料易发生化学凝胶现象,进而影响浆料加工性能和电池电化学性能。

[0007] CN104752729B专利公开了一种具有电子及离子导电性共性的锂离子电池用水性复合粘接剂的制备方法,由柔韧剂、离子型粘接剂、水溶性聚合物共混形成聚合物基体,其中离子型粘接剂提供锂源,且聚合物基体可以传导锂离子;将导电剂分散在聚合物基体中形成复合型导电聚合物,填料在聚合体系中形成导电网络。本发明制备的水性复合粘接剂既是电子导体,也是离子导体,可以有效增加正极片中锂离子的含量,提高电池的循环稳定性。该制备方法包括以下步骤:(1)将柔韧剂溶解于水中;(2)往上述溶液中加入水溶性聚合物,搅拌至溶解;(3)然后向步骤(2)的溶液中加入离子型粘接剂,搅拌至完全溶解,得到聚合物基体;(4)向上述聚合物基体中加入导电剂,分散均匀;其中,所述的柔韧剂为部分水解聚丙烯酰胺,其重量百分比为0.01%~0.5%;所述的水溶性聚合物为聚乙烯醇,其重量百分比为1%~10%;所述的离子型粘接剂为羧甲基纤维素锂,其重量百分比为1%~5%;所述的导电剂为选自乙炔黑、石墨、石墨烯、碳纳米管中的任意一种或几种,其重量百分比为1%~12%。

[0008] 上述方法中电极主要利用各类导电剂来提供电子移动通道。导电剂占比较大，一定程度上会降低活性主材的含量，影响整体电池的容量。

[0009] 因此，需要针对上述的专利文献中所提供方法的不足，进行改进，发明一种能显著提高电池倍率且不影响电池容量和电池电化学性能的粘结剂。

发明内容

[0010] 为了解决上述的技术问题，本发明提供了一种可以明显改善电池倍率性能和循环性能、提高锂电池容量的锂离子电池的粘结剂的制备方法；

[0011] 该粘结剂主要是以含电子导电基团的物质、含离子导电基团的物质及含掺杂基团的物质等为主要原料通过聚合反应所获得的；

[0012] 本发明所采用的含掺杂基团的物质改善了粘结剂主链自身电子离域，从而达到了改性其导电性能的目的；含电子导电基团的物质和含离子导电基团的物质通过接枝改善粘结剂的导电和离子性能。

[0013] 本发明所提供的锂离子电池的粘结剂的制备方法，包括以下的步骤：

[0014] (1) 将粘结剂单体、介质和第一自由基引发剂混合，加热至40~45℃，先加入含掺杂基团的物质和交联助剂，再缓慢通入乙炔气体，得到反应物B；

[0015] (2) 将反应物B、含电子导电基团的物质、含离子导电基团的物质和第二自由基引发剂混合，加热到60~100℃，得到聚合物C1，C1分子量在1~10w之间；

[0016] (3) 重复(1)~(2)的步骤，提高(1)中的加热反应温度至60~85℃，得到第二聚合物C2，C2分子量在30~80w之间；

[0017] (4) 将反应物C1、反应物C2、交联剂、第三自由基引发剂与添加剂碱混合，加热至60~100℃，得到粘结剂。

[0018] 优选的，(1)中，粘结剂单体选自丙烯酸单体、偏氟乙烯单体中的任一种；介质为水；第一自由基引发剂选自过硫酸盐、偶氮二异丁腈、过氧化酰中的任一种；含掺杂基团的物质选自二异氰酸酯、吡咯单体中的任一种；

[0019] 粘结剂单体与介质的质量比为1:2~1:5；第一自由基引发剂占粘结剂单体质量的0.05~0.1%；

[0020] 交联助剂为丙烯酸；交联剂占粘结剂单体质量的0~0.3%；

[0021] 乙炔占粘结剂单体质量的10~30%。

[0022] 优选的，(2)中，含电子导电基团的物质为苯乙烯、苯胺单体中的任一种；

[0023] 含离子导电基团的物质为对苯乙烯磺酸锂、丙烯酸锂中的任一种；

[0024] 含电子导电基团的物质占反应物B的5~15%；含离子导电基团的物质占反应物B的10~20%；

[0025] 第二自由基引发剂选自过硫酸盐、偶氮二异丁腈、过氧化酰中的任一种；第二自由基引发剂占反应物B的质量的0.05~0.1%。

[0026] 优选的，(4)中，交联剂选自醇类、CH₂I₂中的任一种；交联剂占反应物C1、反应物C2质量之和的0.1~0.3%；添加剂为氢氧化钠；添加剂占反应物C1、反应物C2质量之和的0~0.1%；反应物C1、反应物C2的质量比为1:4~12；

[0027] 第三自由基引发剂选自过硫酸盐、偶氮二异丁腈、过氧化酰中的任一种；第三自由

基引发剂占反应物C1、反应物C2质量之和的0.05~0.1%。

[0028] 作为一种优选方式,本发明的能提高电池倍率性能的粘结剂的制备方法,包括以下的步骤:

[0029] (1)向反应釜中加入掺杂助剂,加热至40~45℃,然后缓慢加入含掺杂基团的物质进亲核反应,得到反应物A;

[0030] (2)将粘结剂单体、介质和第一自由基引发剂混合,加热至40~50℃;然后加入反应物A和交联助剂,再缓慢通入乙炔气体,得到反应物B;

[0031] (3)将反应物B、含电子导电基团的物质、含离子导电基团的物质和第二自由基引发剂混合,加热至60~100℃,得到聚合物C1,C1分子量在1~10w之间;

[0032] (4)重复(1)~(3)的步骤,提高(2)中的反应温度至60~85℃;

[0033] (5)将反应物C1、反应物C2、交联剂、第三自由基引发剂、添加剂混合,加热至60~100℃,得到粘结剂。

[0034] 优选的,(1)中,掺杂助剂为烯醇类物质;掺杂助剂与含掺杂基团的物质的摩尔比为2:1~2.1:1;

[0035] 含掺杂基团的物质选自二异氰酸酯、吡咯单体中的任一种。

[0036] 优选的,(2)中,粘结剂单体选自丙烯酸单体、偏氟乙烯单体中的任一种;介质为水;第一自由基引发剂选自过硫酸盐、偶氮二异丁腈、过氧化酰中的任一种;

[0037] 粘结剂单体与介质的质量比为1:2~1:3;第一自由基引发剂占粘结剂单体质量的0.05~0.1%;

[0038] 交联助剂为丙烯酸;交联助剂占粘结剂单体质量的0~0.3%;

[0039] 反应物A占粘结剂单体质量的5~10%;

[0040] 乙炔占粘结剂单体质量的10~30%。

[0041] 优选的,(5)中,交联剂选自醇类、 CH_2I_2 中的任一种;交联剂占反应物C1、反应物C2质量之和的0.1~0.3%;反应物C1、反应物C2的质量比为1:4~12;

[0042] 第三自由基引发剂选自过硫酸盐、偶氮二异丁腈、过氧化酰中的任一种;第三自由基引发剂占反应物C1、反应物C2质量之和的0.05~0.1%;

[0043] 添加剂为碱;添加剂占反应物C1、反应物C2质量之和的0~0.1%。

[0044] 作为一种优选,还包括将所获得的粘结剂洗涤、干燥,得到粘接剂成品。

[0045] 上述的一种锂离子电池的粘结剂在电池正极、负极、隔膜涂覆领域中的应用;以及粘结剂与常规粘接剂混合后应用于电池正极、负极、隔膜涂覆领域,都是本发明所要保护的

范围。
[0046] 通过本发明的方法制备获得的粘结剂可降低电子和离子迁移能垒,减小极化和内阻,提高电池倍率性能;电子离域基团可与集流体形成强的双电层结构,此外粘接剂中大分子聚合物可以改善分子间、分子与活性材料、导电剂之间的粘结力,小分子聚合物具有低的 T_g ,能有效浸润、粘附在集流体上,改善电池循环性能;粘结剂本征导电性及粘结力的提升可以减少导电剂和粘结剂用量,提高锂电池整体容量。

[0047] 本发明的粘结剂的导电性及粘结力的提升可以减少导电剂和粘结剂用量,提高锂电池整体容量,避免了背景技术中所提到的CN104752729B方案中影响电池容量的缺陷。

[0048] 本发明的产品室温下离子电导率达到了 $5 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3} \text{S/cm}$,电子导电率 2×10

$^{-3} \sim 8 \times 10^{-3} \text{S/cm}$;

[0049] 电池(用PAA1) 25°C 1.5C、2C、2.5C/0.5C容量保持率达到了86.3~90.6%、82.5~87.5%、78.6~82.9%;

[0050] 25°C 1C/1C循环200T电池容量保持率91.8~93.5%。

具体实施方式

[0051] 下面结合具体实施例对本发明作更进一步的说明,以便本领域的技术人员更了解本发明,但并不因此限制本发明。

[0052] 实施例1A

[0053] (1) 向反应釜中加入掺杂助剂丙烯醇,并加热至45°C,反应时间3h,后缓慢加入掺杂基团物质二异氰酸酯(丙烯醇:二异氰酸酯=2.1:1,摩尔比)进行亲核反应,得到反应物A₁;

[0054] (2) 将粘结剂丙烯酸单体、水介质和引发剂过硫酸盐进行混合,加热至45°C,再加入(1)步骤中所得反应物A₁,再缓慢通入乙炔气体,得到分子量较小的丙烯酸聚合物B₁;

[0055] 其中丙烯酸单体:水介质=1:2.5(质量比),过硫酸盐占丙烯酸单体质量的0.06%;反应物A₁占丙烯酸单体质量的6%;乙炔占丙烯酸单体质量的20%;

[0056] (3) 将反应物B₁、含电子导电基团的物质苯乙烯、含离子导电基团的物质对苯乙烯磺酸锂和引发剂过硫酸盐进行混合,加热至90°C,得到接枝改善的丙烯酸聚合物C₁₁,分子量约为1万;

[0057] 其中过硫酸盐占反应物B₁的质量的0.06%;苯乙烯占反应物B₁的10%;对苯乙烯磺酸锂占反应物B₁的10%;

[0058] (4) 重复(1)~(3)步骤(提高步骤(2)中反应温度至75°C),得到大分子量(约50万)丙烯酸聚合物C₂₁;

[0059] (5) 将反应物C₁₁、C₂₁、交联剂乙二醇和引发剂过硫酸盐和添加剂氢氧化钠进行混合,加热至85°C,得到最终聚丙烯酸粘结剂D₁₁;

[0060] 反应物质量比C₁:C₂=1:10;乙二醇占总反应物质量的0.1%;过硫酸盐占总反应物(反应物C₁₁、C₂₁之和)质量的0.06%;氢氧化钠占总反应物质量的0.06%;粘结剂分子量约为120万;

[0061] (6) 将聚合物浆料洗涤、干燥得到粘接剂成品PAA1。

[0062] 实施例1B

[0063] 取实施例1A中的粘接剂成品PAA1,将该聚丙烯酸粘结剂PAA1和行业常用负极聚丙烯酸粘结剂PAA0用于锂离子电池上负极石墨材料,并匹配锂单质进行新材料测试实验,测试项目如下。

[0064] 表1对粘接剂产品进行检测的方法及所用仪器

测试项目	测试方法	仪器
[0065] 离子电导率	1.先将粘结剂加入溶剂中,搅拌溶解后涂敷在PET上,烘干成膜,剥离得到粘结剂膜片; 2.将粘结剂膜片组装成扣式电池,进行EIS测试。	电化学工作站

	1.先将粘结剂加入溶剂中,搅拌溶解后涂敷在 PET 上,烘干成膜,剥离得到粘结剂膜片; 2.将粘结剂膜片进行电导率测试。	四探针测试仪
[0066]	1.一定温度下, 电池以 1C 恒流-0.05C 截止充满电; 2.搁置 10min; 3.分别以 0.5C/1.5C/2C/2.5C 放电至截止电压; 4.搁置 10min; 5.以 1C 恒流-0.05C 截止充满电; 6.重复 step2-5 循环 5 次; 当连续 3 次试验结果的极差小于额定容量的 3%, 可提前结束实验, 取最后 3 次试验结果平均值。	充放电设备
	1.一定温度下, 电池以 1C 恒流-0.05c 截止充满电; 2.搁置 10min; 3.以 1C 电流放电至截止电压; 4.搁置 10min; 5.以 1C 恒流-0.05c 截止充满电; 6.重复 step2-5, 循环至 200T 时停止, 记录并计算电池容量保持率。	充放电设备

[0067] 备注:正极材料测试电压范围3.0V-4.3V;负极材料测试电压范围5mV-2.0V。

[0068] PAA1室温下离子电导率 5×10^{-4} S/cm,电子电导率 8×10^{-3} S/cm;

[0069] 电池(用PAA1) 25℃ 1.5C、2C、2.5C/0.5C容量保持率分别为89.2%、85.2%、81.6%。25℃1C/1C循环200T电池容量保持率92.5%。

[0070] 电池(用PAA0) 25℃1.5C、2C/0.5C容量保持率分别为83.2%、79.8%, 25℃1C/1C循环200T电池容量保持率88.5%。PAA0室温下离子电导率 2×10^{-9} S/cm,电子电导率 8×10^{-10} S/cm。

[0071] 从PAA1与PAA0的比较来看,本发明的粘结剂应用于电池中之后,其电子电导率要高出7个数量级;同样的,电导率也要高出5个数量级;且容量保持率显著的高于采用PAA0所制作的电池;可见,本发明的粘结剂产品相对于普通的粘结剂来说,无论是其电导率还是电子电导率以及电池容量保持率、循环性能都遥遥领先,优势显著。

[0072] 实施例2

[0073] (1)将粘结剂偏氟乙烯单体、水介质和引发剂AIBN(偶氮二异丁腈)进行混合,加热至45℃,再加入掺杂基团物质吡咯单体和交联助剂丙烯酸,后缓慢通入乙炔气体,得到分子量较小的丙烯酸聚合物B₂;

[0074] 偏氟乙烯单体:水介质=1:4,AIBN占偏氟乙烯单体质量的0.08%;吡咯单体占偏氟乙烯单体质量的5%;丙烯酸占偏氟乙烯单体质量的0.2%;乙炔占偏氟乙烯单体质量的

20%；

[0075] (2) 将反应物B₂、含电子导电基团的物质苯胺单体、含离子导电基团的物质对苯乙烯磺酸锂和引发剂AIBN进行混合,加热至90℃,得到接枝改善的偏氟乙烯聚合物C₁₂(分子量为约3.0万)；

[0076] 其中AIBN占反应物B₂的0.08%；苯胺占反应物B₂的10%；对苯乙烯磺酸锂占反应物B₂的10%；

[0077] (3) 重复(1)~(2)步骤,将(1)中反应温度提高至60℃,得到大分子量(约30万)偏氟乙烯聚合物C₂₂；

[0078] (4) 将反应物C₁₂、C₂₂、交联剂丙二醇和引发剂过硫酸盐和添加剂氢氧化钠进行混合,加热至85℃,得到最终聚偏氟乙烯粘结剂D₁₂；

[0079] 反应物质量比C₁₂:C₂₂=1:5；丙二醇占总反应物(C₁₂与C₂₂质量之和)质量的0.3%；过硫酸盐占总反应物质量的0.05%；氢氧化钠占总反应物质量的0.06%；粘结剂分子量约90万；

[0080] (5) 将聚合物浆料洗涤、干燥得到粘接剂成品PVDF2；

[0081] (6) 将该聚偏氟乙烯粘结剂PVDF2和行业常用正极聚偏氟乙烯粘结剂PVDF0用于锂离子电池上正极NCM(523)材料,并匹配锂单质进行新材料测试实验,测试项目同实施例1；

[0082] PVDF2室温下离子电导率 9×10^{-4} S/cm,电子导电率 6×10^{-3} S/cm；

[0083] 电池(用PVDF2)25℃1.5C、2C、2.5C/0.5C容量保持率86.3%、82.5%、78.6%。25℃1C/1C循环200T电池容量保持率93.5%。

[0084] 电池(用PVDF0)25℃1.5C、2C/0.5C容量保持率分别为83.8%、79.2%。25℃1C/1C循环200T电池容量保持率90.2%。PVDF0室温下离子电导率 3×10^{-10} S/cm,电子导电率 6×10^{-10} S/cm。

[0085] 实施例3

[0086] (1) 向反应釜中加入掺杂助剂丙烯醇,并加热至40℃,反应时间4h,后缓慢加入掺杂基团物质二异氰酸酯(丙烯醇:二异氰酸酯=2.1:1,质量比)进行亲核反应,得到反应物A₃；

[0087] (2) 将粘结剂丙烯酸单体、水介质、和引发剂过硫酸盐进行混合,加热至50℃,再加入交联助剂丙烯酸,再缓慢通入乙炔气体,得到分子量较小的丙烯酸聚合物B₃；

[0088] 丙烯酸单体:水介质=1:3.3,过硫酸盐占丙烯酸单体质量的0.05%；反应物A₃占丙烯酸单体质量的8%；吡咯占丙烯酸单体质量的0.02%；乙炔占丙烯酸单体质量的25%；

[0089] (3) 将反应物B₃、含导电基团的物质苯乙烯、含导电离子基团的物质丙烯酸锂和引发剂过硫酸盐进行混合,加热至90℃,得到接枝改善的丙烯酸聚合物C₁₃(分子量约2万)；

[0090] 其中过硫酸盐占反应物B₃的质量的0.05%；苯乙烯占反应物B₃的10%；丙烯酸锂占反应物B₃的15%；

[0091] (4) 重复(1)~(2)步骤[(2)中反应温度为85℃],得到大分子量(约60万)丙烯酸聚合物C₂₃；

[0092] (5) 将反应物C₁₃、C₂₃、交联剂C₂H₂I₂和引发剂过硫酸盐进行混合,加热至90℃,得到最终聚丙烯酸粘结剂D₁₃；

[0093] 反应物质量比C₁₃:C₂₃=1:6；C₂H₂I₂占总反应物质量的0.2%；过硫酸盐占总反应物

质量的0.06%；粘结剂分子量约为150万；

[0094] (6) 将聚合物浆料洗涤、干燥得到粘接剂成品PAA3；

[0095] (7) 将该聚丙烯酸粘结剂PAA3和行业常用负极聚丙烯酸粘结剂PAA0用于锂离子电池上负极石墨材料，并匹配锂单质进行新材料测试实验，测试项目同实施例1。

[0096] PAA3室温下离子电导率 $3 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ ，电子导电率 $2 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。

[0097] 电池(用PAA3) 25°C 1.5C、2C、2.5C/0.5C容量保持率90.6%、87.5%、82.9%。25°C 1C/1C循环200T电池容量保持率91.8%。

[0098] 电池(用PAA0) 25°C 1.5C、2C/0.5C容量保持率分别为83.2%、79.8%。25°C 1C/1C循环200T电池容量保持率88.5%。PAA0室温下离子电导率 $2 \times 10^{-9} \text{S/cm}$ ，电子导电率 $8 \times 10^{-10} \text{S/cm}$ 。

[0099] 从以上3个实施例中的粘结剂产品与普通的粘结剂产品的对比来看，本发明的粘结剂，其应用于电池之后电导率高，电子导电率高且使电池的容量保持率维持在较高的水平。