



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112662348 A

(43) 申请公布日 2021.04.16

(21) 申请号 202110104239.3 *C08F 220/48* (2006.01)

(22) 申请日 2020.06.15 *C08F 220/06* (2006.01)

(66) 本国优先权数据 *C08F 220/18* (2006.01)
202010069004.0 2020.01.21 CN *C08F 220/56* (2006.01)
C08F 226/10 (2006.01)

(62) 分案原申请数据 *H01M 4/62* (2006.01)
202010542779.5 2020.06.15 *H01M 10/0525* (2010.01)

(71) 申请人 四川茵地乐科技有限公司
地址 611430 四川省成都市新津区邓双镇
工业园区兴化5路

(72) 发明人 潘中来 张晓正 陶伟

(74) 专利代理机构 成都希盛知识产权代理有限公司 51226
代理人 张镡尧 武森涛

(51) Int. Cl.
C09J 133/20 (2006.01)

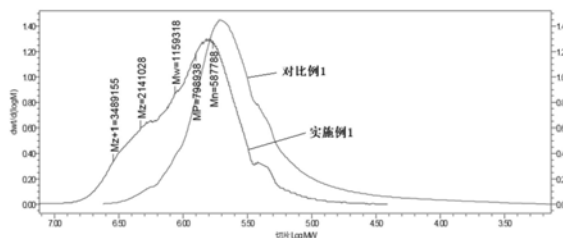
权利要求书2页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

电池用粘合剂、锂离子电池负极片以及锂离子电池

(57) 摘要

本发明涉及电池用粘合剂、锂离子电池负极片以及锂离子电池,属于锂离子电池技术领域。本发明解决的技术问题是提供一种电池用粘合剂。该粘合剂,包含同时带有亲水单元和疏水单元的聚合物;且该聚合物中,中低分子量聚合物占聚合物总量的5wt%以下,所述中低分子量聚合物的分子量 ≤ 10 万。本发明的粘合剂,其粘合力强,制备方法简单成本低,与现有的负极片粘合剂用量2.5~5%相比,本发明的粘合剂用量1.5~2%时,不仅能体现出更高的粘接力,还能提升活性材料的比例,从而增加电池的能量密度。



1. 电池用粘合剂,其特征在於,採用如下方法製備得到:將親水性單體、親油性單體和水在保護氣氛下,加熱至反應溫度後,加入引發劑引發反應,得到固液混合物,然後取沉澱,即得;

所述親油性單體包括丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸環己基酯、丙烯酸異冰片酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸環己基酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸-羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯中的至少一種;

所述親水性單體包括丙烯酸、丙烯酸盐、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸盐、烯丙氧基羟丙基磺酸、烯丙氧基羟丙基磺酸盐、乙烯基磺酸、乙烯基磺酸盐、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、丙烯磺酸、丙烯磺酸盐、甲基丙烯磺酸、甲基丙烯磺酸盐、衣康酸、衣康酸盐、马来酸、马来酸盐中的至少一種。

2. 根據權利要求1所述的電池用粘合劑,其特徵在於:所述親水性單體還包括N-乙炔基吡咯烷酮。

3. 根據權利要求1或2所述的電池用粘合劑,其特徵在於:所述親水性單體還包括丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、2-甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-羟丙基丙烯酰胺中的至少一種。

4. 根據權利要求1~3任一項所述的電池用粘合劑,其特徵在於:親水性單體、親油性單體的重量百分比為30~70%:70~30%; 優先親水性單體、親油性單體的重量百分比為40~60%:60~40%。

5. 根據權利要求1所述的電池用粘合劑,其特徵在於:所述親油性單體為丙烯腈和丙烯酸丁酯,親水性單體為丙烯酸、N-乙炔基吡咯烷酮和丙烯酰胺;

或者所述親油性單體為甲基丙烯腈、丙烯酸甲酯和丙烯酸羟丙酯,親水性單體為甲基丙烯酸和N-甲基丙烯酰胺;

或者所述親油性單體為丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸環己基酯和甲基丙烯酸乙酯,親水性單體為2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、N,N-二乙基丙烯酰胺和衣康酸盐;

或者所述親油性單體為丙烯酸乙酯、乙酸乙烯酯和甲基丙烯酸-羟乙酯,親水性單體為丙烯酸盐、2-甲基丙烯酰胺和乙烯基磺酸盐;

或者所述親油性單體為苯乙烯、甲基丙烯酸2-乙基己酯和甲基丙烯酸羟丙酯,親水性單體為马来酸、N-乙炔基吡咯烷酮和N-羟丙基丙烯酰胺;

或者所述親油性單體為丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸異冰片酯,親水性單體為丙烯酸、甲基丙烯酸、N-羟乙基丙烯酰胺和丙烯磺酸。

6. 電池用水性粘合劑,其特徵在於:它是由權利要求1~5任一項所述的電池用粘合劑於水中調節pH值至6~12而得。

7. 根據權利要求6所述的電池用水性粘合劑,其特徵在於:pH值為6.5~9。

8. 根據權利要求6所述的電池用水性粘合劑,其特徵在於:所述電池用水性粘合劑中還包含添加劑,所述添加劑包括分散劑、流平潤濕劑、消泡劑、增柔劑中的至少一種。

9. 權利要求1~5任一項所述的電池用粘合劑或權利要求6~8任一項所述的電池用水性粘合劑在製備鋰離子電池極片中的應用。

10. 一种锂离子电池负极片,包括负极活性材料和粘合剂,其特征在于:所述粘合剂为权利要求1~5任一项所述的电池用粘合剂或权利要求6~8任一项所述的电池用水性粘合剂。

11. 一种锂离子电池,包括正极、负极和电解液,其特征在于,所述负极为权利要求10所述的锂离子电池负极片。

12. 一种电池组,包括若干个电池,所述电池为权利要求11所述的锂离子电池。

电池用粘合剂、锂离子电池负极片以及锂离子电池

[0001] 本申请是针对申请号为202010542779.5,申请日为2020年6月15日,名称为“电池用粘合剂、锂离子电池负极片以及锂离子电池”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及电池用粘合剂、锂离子电池负极片以及锂离子电池,属于锂离子电池技术领域。

背景技术

[0003] 作为最理想的移动电源,锂离子电池具有能量密度高、体积小、寿命长、无污染等其他电池不可比拟的优点,广泛应用于电动车、航天航空、通讯以及各种便携式的电器中。

[0004] 锂离子电池主要由电极片(包括正极片和负极片)、隔膜和电解液等组成;而电极片均是由电极活性材料粉末、粘合剂、导电剂以及集流体组成。在制备锂离子电池电极片时,通常是把电极活性材料、导电剂和粘合剂溶液混合研磨均匀成为浆料后,再涂布于作为集流体的铜箔、铝箔上,经干燥、碾压等工艺处理即得。可见,粘合剂在电极片的制备中具有关键的作用。

[0005] 而水性粘合剂具有安全无污染,且无需回收溶剂、操作简单等优点,成为了锂离子电池电极粘合剂的首选。目前,常用的水性粘合剂为SBR(丁苯橡胶乳液)、LA132、LA133等。

[0006] SBR水性粘合剂以水为负极活性材料粉末的分散介质,对环境友好、无污染,对生产操作人员物危害。但是,SBR由于材料组份化学性能的限制,SBR作为锂离子电池负极活性材料粉末的粘合剂,其电池的综合性能已无法满足日益提高的电池品质的应用要求。

[0007] 中国专利申请ZL01108511.8和ZL01108524.X均为本申请发明人的早期研究,公开了作为锂离子电池负极活性材料粉末的粘合剂,采用这些粘合剂制作的锂离子电池具有优良的性能。但是,该粘合剂由于粘合力有限,在用量比较少时,粘接力稍差,该粘结剂一般使用量为3~4%(比例以固体计),当用量降低时,电极片不能满足较高的成品率要求。

发明内容

[0008] 针对以上缺陷,本发明解决的技术问题是提供一种粘合力较强的电池用粘合剂。

[0009] 本发明电池用粘合剂,包含同时带有亲水单元和疏水单元的水溶性的聚合物;且该聚合物中,中低分子量聚合物占聚合物总量的5wt%以下,所述中低分子量聚合物的分子量 ≤ 10 万。

[0010] 作为一种实施方式,聚合物中亲水单元和疏水单元的重量百分比为30~70%:70~30%。作为一种具体的实施方式,亲水单元和疏水单元的重量百分比为40~60%:60~40%。

[0011] 作为一种实施方式,中低分子量聚合物占聚合物总量的2%以下。在一个具体的实施例中,中低分子量聚合物占聚合物总量的1%以下。

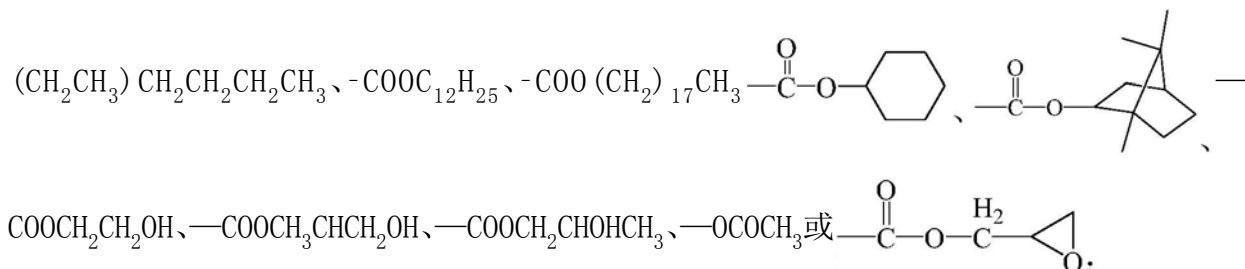
[0012] 作为优选方案,低分子量聚合物占聚合物总量的0.5wt%以下,所述低分子量聚合

物的分子量 ≤ 5 万。

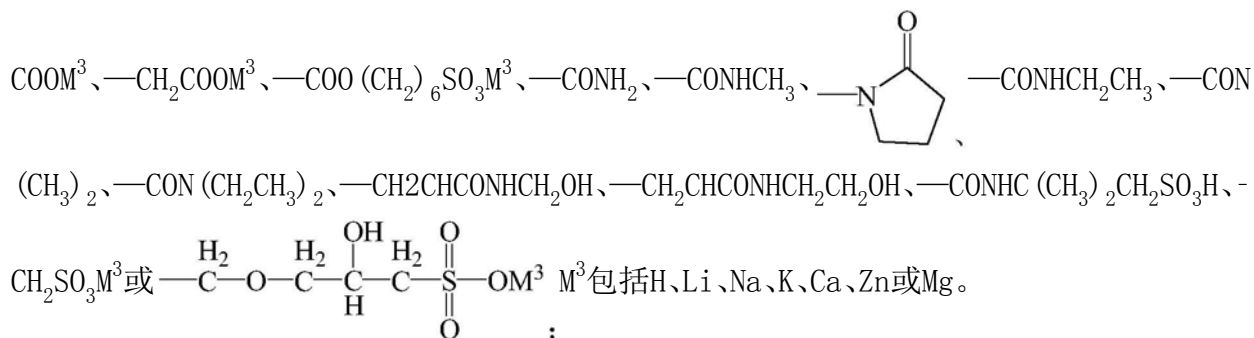
[0013] 作为一种实施方式,亲水单元中含有羧基或磺酸基。

[0014] 作为一种实施方式,所述疏水单元由亲油性单体引入,所述亲水单元由亲水性单体引入。

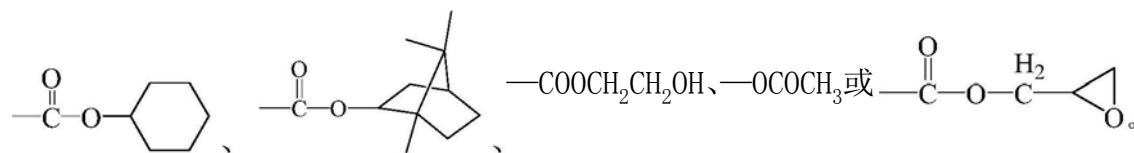
[0015] 作为一种实施方式,亲油性单体的结构式为 $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$,其中, R^1 选自 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$; R^2 选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ 、



[0016] 亲水性单体的结构式为: $\text{CHR}^3=\text{CR}^4\text{R}^5$,其中, R^3 选自 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{COOM}^1$; M^1 包括 H 、 Li 、 Na 、 K 、 Ca 、 Zn 或 Mg ; R^4 选自 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{COOM}^2$; M^2 包括 H 、 Li 、 Na 、 K 、 Ca 、 Zn 或 Mg ; R^5 选自 $-\text{COOM}^3$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOM}^3$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{M}^3$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHCH}_3$ 、



[0017] 作为一种实施方式, R^2 选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ 、



[0018] 作为一种具体的实施方式,所述亲油性单体为丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸环己基酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸-羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸环氧丙酯中的至少一种;所述亲水性单体包括丙烯酸、丙烯酸盐、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸盐、烯丙氧基羟丙基磺酸、烯丙氧基羟丙基磺酸盐、乙烯基磺酸、乙烯基磺酸盐、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、丙烯磺酸、丙烯磺酸盐、甲基丙烯磺酸、甲基丙烯磺酸盐、N-乙烯基吡咯烷酮、衣康酸、衣康酸盐、马来酸、马来酸盐中的至少一种。

[0019] 进一步的,所述亲水性单体还包括丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、2-甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-羟丙基丙烯酰胺中的至少一种。

[0020] 在一个具体实施例中,所述亲油性单体为丙烯腈和丙烯酸丁酯,亲水性单体为丙烯酸、N-乙烯基吡咯烷酮和丙烯酰胺。在一个具体实施例中,所述亲油性单体为甲基丙烯腈、丙烯酸甲酯和丙烯酸羟丙酯,亲水性单体为甲基丙烯酸和N-甲基丙烯酰胺。在一个具体实施例中,所述亲油性单体为丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸环己基酯和甲基丙烯酸乙酯,亲水性单体为2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、N,N-二乙基丙烯酰胺和衣康酸盐。在一个具体实施例中,所述亲油性单体为丙烯酸乙酯、乙酸乙烯酯和甲基丙烯酸-羟乙酯,亲水性单体为丙烯酸盐、2-甲基丙烯酰胺和乙烯基磺酸盐。在一个具体实施例中,所述亲油性单体为苯乙烯、甲基丙烯酸2-乙基己酯和甲基丙烯酸羟丙酯,亲水性单体为马来酸、N-乙烯基吡咯烷酮和N-羟丙基丙烯酰胺。在一个具体实施例中,所述亲油性单体为丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸异冰片酯,亲水性单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、N-羟乙基丙烯酰胺和丙烯磺酸。

[0021] 进一步,亲水性单体、亲油性单体的重量百分比为30~70%:70~30%。在一些实施例中,亲水性单体、亲油性单体的重量百分比为40~60%:60~40%。

[0022] 作为一种实施方式,该电池用粘合剂中还包含溶剂,所述溶剂为有机溶剂或水。

[0023] 作为一种具体实施方式,所述溶剂为水。

[0024] 进一步的,溶剂为水的粘合剂的pH值为6~12;在一些具体实施方式中,溶剂为水的粘合剂的pH值为6.5~9。

[0025] 作为一种实施方式,该电池用粘合剂中还包含添加剂,所述添加剂包括分散剂、流平润湿剂、消泡剂、增柔剂中的至少一种。

[0026] 本发明还提供溶剂为水的电池用粘合剂的制备方法。

[0027] 电池用粘合剂的制备方法,包括如下步骤:将亲水性单体、亲油性单体和水在保护气氛下,加热至反应温度后,加入引发剂引发反应,得到固液混合物,然后取沉淀,中和,得到电池用粘合剂。

[0028] 本发明还提供本发明所述电池用粘合剂在制备锂离子电池负极片中的应用。

[0029] 本发明还提供本发明所述的电池用粘合剂在制备锂离子电池极片中的应用。

[0030] 本发明电池用粘合剂,其粘合力高,可应用在锂离子电池极片的制备中,提高电池的性能。

[0031] 本发明还提供一种锂离子电池负极片。

[0032] 本发明所述锂离子电池负极片,包括负极活性材料和粘合剂,其中,所述粘合剂为本发明所述电池用粘合剂。

[0033] 本发明还提供一种锂离子电池。

[0034] 本发明锂离子电池,包括正极、负极和电解液,其中,所述负极为本发明所述的锂离子电池负极片。

[0035] 本发明还提供一种电池组,包括若干个本发明所述的电池。

[0036] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0037] 本发明的粘合剂,其粘合力强,制备方法简单成本低,与现有的负极片粘合剂用量2.5~5%相比,本发明的粘合剂用量1.5~2%时,不仅能体现出更高的粘接力,还能提升活性材料(负极材料)的比例,从而增加电池的能量密度。

附图说明

- [0038] 图1为本发明实施例1和对比例1的粘合剂的分子量测试结果。
- [0039] 图2为采用本发明实施例1和对比例1、2的粘合剂制备的电池的循环性能。
- [0040] 图3为采用本发明实施例1和对比例1、2的粘合剂制备的电池的低温放电结果。

具体实施方式

[0041] 现有电池用水性粘合剂,虽然也是含有亲水单元和疏水单元的两亲性共聚物,多是采用直接聚合方法进行生产,聚合反应后直接得到粘合剂产品,该产品为水乳液或溶液。而本领域公知,聚合后如果存在残留单体的话,将会在后续电池生产时产生环境污染和从业人员职业健康问题。因此,现有的聚合反应均是极大限度的将单体完全聚合。而随着聚合反应的进行,单体聚合消耗后浓度降低,由于聚合物分子链长短与单体浓度呈正比,在聚合反应的后期,不可避免的将会生成一些中低分子量链段。而在反应完成后,这些中低分子量链段在工业生产上无法分离,将会留在聚合物中,对粘合剂性能产生影响,影响其粘结性能以及采用该粘合剂制备的电池的性能。

[0042] 而本发明发明人研究后发现,可根据pH值的不同,亲水性单体在水中以酸或盐的形式存在,而以酸的形式存在时,其亲水能力较低。如果将聚合反应的单体以低亲水能力组成在水相中共聚,反应产物将会因亲水能力不足,析出沉淀,形成水、残留单体和沉淀物的混合物。此时终止聚合反应,将极大程度的降低中低分子量聚合物的形成,而进一步的通过物理方式分离出沉淀,将未反应的单体以及少量的中低分子量聚合物留在反应体系(水相)中,该沉淀为高分子量聚合物,沉淀中的中低分子量聚合物含量较低,该聚合物可直接溶解在NMP等有机溶剂中作为粘合剂使用,也可以加碱中和或水解,提高共聚物亲水能力后,共聚物均匀分散于水相中得到水性粘合剂。

[0043] 而所得粘合剂由于中低分子量聚合物含量的降低,其内聚力和粘合力等力学性能显著提高,使得采用该沉淀制备得到的粘合剂具有较好的粘结性能,进一步降低粘合剂的用量,提高电池性能。

[0044] 基于此,本发明的电池用粘合剂,包含同时带有亲水单元和疏水单元的聚合物;且该聚合物中,中低分子量聚合物占聚合物总量的5wt%以下,所述中低分子量聚合物的分子量 ≤ 10 万。当中低分子量聚合物的含量较低时,粘合剂的粘合性能以及使用该粘合剂制备的电池性能较佳。

[0045] 本发明电池用粘合剂,包含同时带有亲水单元和疏水单元的聚合物;且该聚合物中,中低分子量聚合物占聚合物总量的5wt%以下,所述中低分子量聚合物的分子量 ≤ 10 万。

[0046] 作为一些实施方式,控制中低分子量聚合物占聚合物总量的0.5wt%、0.8wt%、1wt%、1.5wt%、2wt%、2.5wt%、3wt%、3.5wt%、4wt%、4.5wt%、5wt%等。

[0047] 作为一种实施方式,聚合物中亲水单元和疏水单元的重量百分比为30~70%:70~30%。

[0048] 作为具体的实施例,聚合物中亲水单元和疏水单元的重量百分比为30%:70%、35%:65%、40%:60%、42%:58%、45%:55%、47%:53%、50%:50%、51%:49%、55%:45%、58%:42%、60%:40%等。

[0049] 作为一种实施方式,亲水单元和疏水单元的重量百分比为40~60%:60~40%。

[0050] 在一个实施方式中,中低分子量聚合物占聚合物总量的2%以下。在具体的实施方式中,中低分子量聚合物占聚合物总量的1%以下。

[0051] 作为优选方案,在控制中低分子量聚合物的同时,还需控制分子量5万以下的低分子聚合物的含量。作为一种实施方式,低分子量聚合物占聚合物总量的0.5wt%以下,所述低分子量聚合物的分子量 \leq 5万。

[0052] 作为一些具体的实施方式,控制低分子量聚合物占聚合物总量的0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%等。

[0053] 本发明所述的分子量均为重均分子量(Mw)。本发明的分子量均采用凝胶色谱法测定,测试设备型号:Waters Alliance E2695。测试条件:色谱柱Waters StyRagel HR 3、4、5(水)三柱串联;流动相Buffer pH=7.2,3mol/L的NaCl溶液;标准品聚丙烯酸钠PAA,CAS号9003-04-7,分子量2800;11500;193800;392600;585400;750000;804700;1310000;2250000(应用以上9个不同分子量的标准样品做标准曲线),购自American Polymer Standards Corporation,温度0.6ml/min。采用不同的色谱柱以及标准品测定的分子量会有不同,误差最多不超过20%。

[0054] 本发明所述的中低分子量聚合物为分子量 \leq 10万的聚合物。

[0055] 本发明所述的低分子聚合物为分子量 \leq 5万的聚合物。

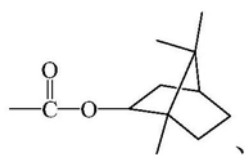
[0056] 由于具有疏水单元和亲水单元,该聚合物为两亲性共聚物,所述亲水单元中含有羧基或磺酸基。优选的,聚合物的疏水单元由亲油性单体引入,亲水单元由亲水性单体引入,所述亲水性单体中包含有羧基或磺酸基。可以由亲油性单体和亲水性单体共聚得到本发明的两亲性聚合物。

[0057] 作为一些具体的实施方式,亲油性单体的结构式为 $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$,其中,

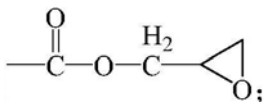
[0058] R^1 选自—H或— CH_3 ;

[0059] R^2 选自—CN、— C_6H_5 、— COOCH_3 、— $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 、— $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、— $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、—

$\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、— $\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$ 、— $\text{COO}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ 、



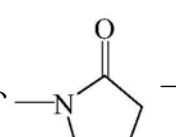
— $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、— $\text{COOCH}_3\text{CHCH}_2\text{OH}$ 、— $\text{COOCH}_2\text{CHOHCH}_3$ 、— OCOCH_3 或



[0060] 亲水性单体的结构式为: $\text{CHR}^3=\text{CR}^4\text{R}^5$,其中,

[0061] R^3 选自—H、— CH_3 或— COOM^1 ; M^1 包括H、Li、Na、K、Ca、Zn或Mg;

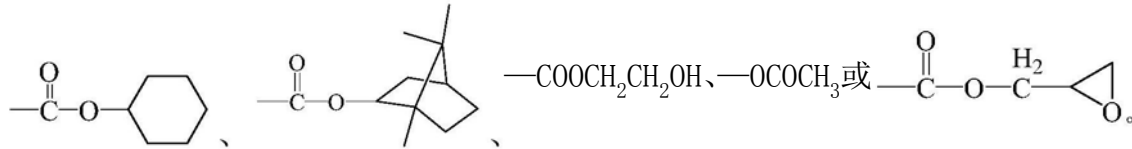
[0062] R^4 选自—H、— CH_3 或— COOM^2 ; M^2 包括H、Li、Na、K、Ca、Zn或Mg;

[0063] R^5 选自— COOM^3 、— CH_2COOM^3 、— $\text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{M}^3$ 、— CONH_2 、— CONHCH_3 、

CONHCH₂CH₃、—CON(CH₃)₂、—CON(CH₂CH₃)₂、—CH₂CHCONHCH₂OH、—CH₂CHCONHCH₂CH₂OH、—
 CONHC(CH₃)₂CH₂SO₃H、—CH₂SO₃M³或 $\text{—C—O—C—}\begin{matrix} \text{H}_2 & \text{H}_2 & \text{OH} & \text{H}_2 & \text{O} \\ | & | & | & | & || \\ \text{H} & & \text{H} & & \text{O} \end{matrix}$ —OM³ M³包括H、Li、Na、K、Ca、Zn或
 ;

Mg。

[0064] 在一些实施例中，R²选自—CN、—C₆H₅、—COOCH₃、—COOCH₂CH₃、—
 COOCH₂CH₂CH₂CH₃、—COOC(CH₃)₃、—COOCH₂CH(CH₂CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃、—COOC₁₂H₂₅、—COO(CH₂)₁₇CH₃



[0065] 在具体的实施例中，所述亲油性单体包括丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸环己基酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸-羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸环氧丙酯中的至少一种。

[0066] 所述亲水性单体包括丙烯酸、丙烯酸盐、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸盐、烯丙氧基羟丙基磺酸、烯丙氧基羟丙基磺酸盐、乙烯基磺酸、乙烯基磺酸盐、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、丙烯磺酸、丙烯磺酸盐、甲基丙烯磺酸、甲基丙烯磺酸盐、N-乙烯基吡咯烷酮、衣康酸、衣康酸盐、马来酸、马来酸盐中的至少一种。

[0067] 由于亲水单元中含有羧基或磺酸基，因此，需保证至少一种亲水性单体含有羧基或磺酸基。含羧基或磺酸基的单体可以进行亲水能力调整，保证该聚合物在水中沉淀，而在加入碱液后变为盐的形式，从而提高亲水能力使其溶解在水中。

[0068] 在本发明一个具体的实施方式中，所述亲水性单体还包括丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、2-甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-羟丙基丙烯酰胺中的至少一种。引入这些酰胺类亲水单体，可以提供其他功能。

[0069] 本发明粘合剂中的聚合物，由至少一种亲水性单体和至少一种亲油性单体共聚而成。作为一种实施方式，该聚合物由一种亲油性单体和一种亲水性单体共聚而成。在本发明的一个具体实施例中，亲油性单体为丙烯腈，亲水性单体为丙烯酸。在一个具体实施例中，亲油性单体为甲基丙烯腈，亲水性单体为甲基丙烯酸。在一个具体实施例中，亲油性单体为丙烯酸羟乙酯，亲水性单体为乙烯基磺酸盐。在一个具体实施例中，亲油性单体为甲基丙烯酸环己基酯，亲水性单体为甲基丙烯酸盐。在一个具体实施例中，亲油性单体为乙酸乙烯酯，亲水性单体为甲基丙烯磺酸。在一个具体实施例中，亲油性单体为甲基丙烯酸环氧丙酯，亲水性单体为衣康酸。在一个具体实施例中，亲油性单体为丙烯酸2-乙基己酯，亲水性单体为马来酸。在一个具体实施例中，亲油性单体为甲基丙烯酸-羟乙酯，亲水性单体为乙烯基磺酸。在一个具体实施例中，亲油性单体为甲基丙烯腈，亲水性单体为2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸。在一个具体实施例中，亲油性单体为苯乙烯，亲水性单体为丙烯磺酸。在一个

具体实施例中,亲油性单体为丙烯酸甲酯,亲水性单体为烯丙氧基羟丙基磺酸。在一个具体实施例中,亲油性单体为丙烯酸叔丁酯,亲水性单体为甲基丙烯磺酸盐。

[0070] 作为另一种实施方式,本发明粘合剂中的聚合物,由一种亲油性单体和多种亲水性单体共聚而成。在一个具体实施例中,亲油性单体为丙烯腈,亲水性单体为丙烯酸和甲基丙烯酸。在一个具体实施例中,亲油性单体为丙烯腈,亲水性单体为丙烯酸和丙烯酰胺。在一个具体实施例中,亲油性单体为甲基丙烯腈,亲水性单体为丙烯酸盐、甲基丙烯酸和N-甲基丙烯酰胺。在一个具体实施例中,亲油性单体为苯乙烯,亲水性单体为丙烯酸、丙烯酸盐、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸盐和丙烯酰胺。在一个具体实施例中,亲油性单体为丙烯酸甲酯,亲水性单体为乙烯基磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸和衣康酸。在一个具体实施例中,亲油性单体为,亲水性单体为。在一个具体实施例中,亲油性单体为甲基丙烯酸正丁酯,亲水性单体为丙烯酸、丙烯酸盐和丙烯酰胺。在一个具体实施例中,亲油性单体为丙烯酸叔丁酯,亲水性单体为N,N-二甲基丙烯酰胺、2-甲基丙烯酰胺和马来酸。在一个具体实施例中,亲油性单体为丙烯腈,亲水性单体为丙烯酸盐、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸盐、丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺和N-乙基丙烯酰胺。

[0071] 作为另一种实施方式,本发明粘合剂中的聚合物,由多种亲油性单体和一种亲水性单体共聚而成。在一个具体实施例中,亲油性单体为丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯和丙烯酸甲酯,亲水性单体为丙烯酸。在一个具体实施例中,亲油性单体为苯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸叔丁酯,亲水性单体为甲基丙烯酸。在一个具体实施例中,亲油性单体为乙酸乙烯酯、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯,亲水性单体为烯丙氧基羟丙基磺酸。在一个具体实施例中,亲油性单体为甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸异冰片酯、和甲基丙烯酸环氧丙酯,亲水性单体为马来酸。在一个具体实施例中,亲油性单体为苯乙烯、丙烯酸甲酯和丙烯酸羟丙酯,亲水性单体为衣康酸。在一个具体实施例中,亲油性单体为,亲水性单体为烯丙氧基羟丙基磺酸。在一个具体实施例中,亲油性单体为丙烯酸羟丙酯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯,亲水性单体为乙烯基磺酸。在一个具体实施例中,亲油性单体为苯乙烯、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸异冰片酯,亲水性单体为丙烯磺酸。

[0072] 作为另一种实施方式,本发明粘合剂中的聚合物,由多种亲油性单体和多种亲水性单体共聚而成。在一个具体实施例中,所述亲油性单体为丙烯腈和丙烯酸丁酯,亲水性单体为丙烯酸、N-乙基吡咯烷酮和丙烯酰胺。在一个具体实施例中,所述亲油性单体为甲基丙烯腈、丙烯酸甲酯和丙烯酸羟丙酯,亲水性单体为甲基丙烯酸和N-甲基丙烯酰胺。在一个具体实施例中,所述亲油性单体为丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸环己基酯和甲基丙烯酸乙酯,亲水性单体为2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、N,N-二乙基丙烯酰胺和衣康酸盐。在一个具体实施例中,所述亲油性单体为丙烯酸乙酯、乙酸乙烯酯和甲基丙烯酸-羟乙酯,亲水性单体为丙烯酸盐、2-甲基丙烯酰胺和乙烯基磺酸盐。在一个具体实施例中,所述亲油性单体为苯乙烯、甲基丙烯酸2-乙基己酯和甲基丙烯酸羟丙酯,亲水性单体为马来酸、N-乙基吡咯烷酮和N-羟丙基丙烯酰胺。在一个具体实施例中,所述亲油性单体为丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸异冰片酯,亲水性单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、N-羟乙基丙烯酰胺和丙烯磺酸。

[0073] 作为一个实施方式,亲水性单体、亲油性单体的重量百分比为30~70%:70~

30%。作为一个具体的实施方式,亲水性单体、亲油性单体的重量百分比为40~60%:60~40%。

[0074] 作为一种具体的实施方式,亲水性单体、亲油性单体的重量百分比为40%:60%;作为另一种具体的实施方式,亲水性单体、亲油性单体的重量百分比为45%:55%;作为另一种具体的实施方式,亲水性单体、亲油性单体的重量百分比为50%:50%;作为另一种具体的实施方式,亲水性单体、亲油性单体的重量百分比为55%:45%;作为另一种具体的实施方式,亲水性单体、亲油性单体的重量百分比为60%:40%等。

[0075] 本发明电池用粘合剂,作为产品,可以为固体,在使用时加入溶剂使其成为胶水后使用,也可以为液体产品,直接使用。

[0076] 作为一种实施方式,所述电池用粘合剂中还包含溶剂,所述溶剂为有机溶剂或水。

[0077] 本领域常用的有机溶剂均适用于本发明,比如NMP等。

[0078] 作为优选的实施方案,所述溶剂为水。以水为溶剂的粘合剂,具有安全无污染,且无需回收溶剂、操作简单等优点。

[0079] 作为一种实施方式,所述粘合剂的pH值为6~12。在pH值为6~12时,聚合物多以离子聚合物的形式存在,可以增加其亲水能力,从而很好的溶解在水中。可以采用常规方法进行调节pH值,作为具体实施方式,加入碱液调节pH值,所述碱液为碱金属氢氧化物,比如氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液等,也可以为碳酸钠、氨水或者有机胺等碱性溶液。在一个具体的实施例中,采用氢氧化钠溶液调节pH值。在一个具体的实施方式中,所述粘合剂的pH值为6.5~9。

[0080] 作为一种实施方式,本发明电池用粘合剂,仅由聚合物和水组成,该粘合剂中没有其他添加剂。

[0081] 作为另一种实施方式,电池用粘合剂中还包含添加剂,所述添加剂包括分散剂、流平润湿剂、消泡剂、增柔剂中的至少一种。

[0082] 这些添加剂的量为本领域的常规用量,比如,添加剂含量为水型粘合剂总重量的5%以下。在一些具体的实施方式中,添加剂的含量为粘合剂总重量的3%以下,1%以下,0.5%以下,0.1%以下,0%等等。

[0083] 其中,分散剂可以为阴离子型分散剂如油酸盐、磺酸盐、羧酸盐等,也可为阳离子型分散剂如铵盐、季铵盐、吡啶鎓盐等,也可为非离子型分散剂如聚醚类、炔二醇类、CMC等,也可为超分子分散剂如磷酸酯型的高分子聚合物。通过添加分散剂,可以在制备成涂覆浆料时,提高其分散性能。

[0084] 所述流平润湿剂为高沸点溶剂如醇类、酮类、酯类或多官能团的高沸点溶剂混合物,可为长链树脂型如丙烯酸类、氟碳树脂类等,也可为有机硅类如二苯基聚硅氧烷、甲基苯基聚硅氧烷等。通过这些流平润湿剂,可以提高浆料的平滑性,便于使用。

[0085] 消泡剂可为有机小分子醇或醚如乙醇、异丙醇、丁醇等,也可为有机硅类、聚醚类、如聚二甲基硅氧烷、季戊四醇醚等。

[0086] 增柔剂为凝固点小于100℃的与水互溶的有机溶剂如乙醇、丙二醇、丁二醇、甘油、二甲基亚砷等,或玻璃化转变温度(T_g)小于100℃的水性聚合物或乳液。增柔剂能够增加粘合剂膜层的柔韧性。

[0087] 本发明电池用粘合剂可采用常规方法制备得到。作为其中一种实施方式,可根据

pH值的不同,亲水性单体在水中可以以酸或者盐的形式存在,而以酸的形式存在时,其亲水能力较低。因此,本发明电池用粘合剂,可以采用如下方法制备得到:将聚合反应的单体以低亲水能力组成和形式于水相中共聚,反应产物因共聚物亲水能力不足,以沉淀形式形成水分散浆料,能通过物理方式分离出沉淀,共聚物沉淀加碱中和或水解,提高共聚物亲水能力后,共聚物均匀分散于水相中得到所述电池用粘合剂。

[0088] 比如,在聚合时,聚合反应的单体中保留羧酸或者磺酸等基团,聚合后,将沉淀取出,加入碱,即可将聚合物中的羧酸或磺酸中和为相应的羧酸盐或磺酸盐,提高其亲水能力,然后将其分散于水相中即可。

[0089] 该方法可以极大地减少残余单体以及低分子量聚合物的含量,使得粘合剂满足中低分子量聚合物小于5%的要求,从而提高共聚物的内聚力和粘合力等力学性能。

[0090] 作为本发明一个具体的实施方式,采用如下方法制备得到电池用粘合剂:在反应容器中加入亲水性单体、亲油性单体和水,在保护气氛下,加热至反应温度后,加入引发剂引发反应,反应完成后,得到固液混合物,取沉淀,加入碱液中和至pH 6~12,得到电池用粘合剂,该粘合剂为透明状粘性液体。干燥将该粘合剂的水分去除,可以得到粘合剂固体产品。

[0091] 其中,所述的反应温度根据聚合单体的种类不同而有不同选择,本领域技术人员可以通过单体种类、引发剂种类和工艺条件等进行确定。

[0092] 如果需要在粘合剂中添加添加剂,可在合成过程中、加入碱液中和时或者中和之后,加入添加剂。

[0093] 本发明所述的保护气氛为不参与反应的气氛,比如氮气、氦气、氖气、氩气、氪气或氙气等气氛。

[0094] 本发明电池用粘合剂,可用在电池制备中,起粘合作用,比如,用在负极片的制备、正极片的制备或者隔膜的制备。作为其中一个技术方案,该电池用粘合剂用于制备锂离子电池极片中,其粘合力高,可提高电池的性能。

[0095] 本发明还提供一种锂离子电池负极片。

[0096] 本发明所述锂离子电池负极片,包括负极活性材料和粘合剂,其中,所述粘合剂为本发明所述电池用粘合剂。

[0097] 本发明的负极片,可以由负极涂覆浆料涂覆在集流体上干燥而得,其中,负极涂覆浆料包括了负极活性材料、导电剂、粘合剂、溶剂等。

[0098] 当粘合剂在负极中用量小于等于2%时,该负极涂层的90°剥离力 $\geq 160\text{N/m}$;优选该负极涂层的90°剥离力为160~220N/m;更优选该负极涂层的90°剥离力为180~200N/m。本发明所述粘合剂的用量是指在负极中,粘合剂固体组分含量与负极材料和导电剂材料的重量占比,所述负极材料为负极涂覆浆料中除溶剂以外的其它组分,包括负极活性材料、导电剂、粘合剂等。

[0099] 本发明中的90°剥离力的测试方法参照美国材料与试验协会标准ASTM D3330。

[0100] 本发明还提供一种锂离子电池。

[0101] 本发明锂离子电池,包括正极、负极和电解液,其中,所述负极为本发明所述的锂离子电池负极片。

[0102] 本发明还提供一种电池组,包括若干个本发明所述的电池。电池组可包含由多个

电池组成的电池模块。电池可以串联或并联连接。特别地,将它们串联连接。

[0103] 下面结合实施例对本发明的具体实施方式做进一步的描述,并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。

[0104] 实施例1

[0105] 本实施例中以亲水性单体丙烯酸(AA)、N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)、丙烯酰胺(AM)及亲油性单体丙烯腈(AN)和丙烯酸丁酯(BA)在水相中共聚制备出锂离子电池用水性粘合剂。

[0106] 其制法为:在反应容器中加入5份丙烯酰胺、8份N-乙烯基吡咯烷酮和566份蒸馏水,搅拌溶解,转速为300r/min;通入氮气驱氧30min;加热至70℃,然后加入38份丙烯酸、45份丙烯腈和4份丙烯酸丁酯,至温度恒温于70℃;然后加入0.05份过硫酸铵引发反应,反应9h后取出沉淀物,加入碱液中和pH至6.5~9,制得的透明的锂离子电池用水性粘合剂。

[0107] 采用凝胶色谱法(GPC法)测定该锂离子电池用水性粘合剂的分子量及分子量分布,测试设备型号:Waters Alliance E2695。测试条件:色谱柱Waters StyRagel HR 3、4、5(水)三柱串联;流动相Buffer PH=7.2 3M NaCl标准品PAA温度0.6ml/min。测试结果如图1所示,其分子量5万以下的小分子占0.2wt%,分子量为10万以下的低分子占0.8wt%,而分子量为50万以上的高分子占73wt%。

[0108] 实施例2

[0109] 本实施例中以亲水性单体甲基丙烯酸、N-甲基丙烯酰胺及亲油性单体甲基丙烯腈、丙烯酸甲酯和丙烯酸羟丙酯在水相中共聚制备出锂离子电池用水性粘合剂。

[0110] 其制法为:在反应容器中加入7份N-甲基丙烯酰胺和400份蒸馏水,搅拌溶解后;通入氮气驱氧30min;加热至65℃,然后加入23份甲基丙烯酸、18份丙烯酸甲酯、31份丙烯酸羟丙酯和21份甲基丙烯腈,至温度回升至65℃;然后加入过硫酸铵引发剂引发反应,反应22h后取出沉淀物,加入碱液中和pH至6.5~9,制得上述成分的锂离子电池用水性粘合剂。

[0111] 采用实施例1的方法测定其分子量及分子量分布,其5万以下的小分子占0.4wt%,分子量为10万以下的低分子占5wt%,而分子量为50万以上的高分子占60wt%。

[0112] 实施例3

[0113] 本实施例中以亲水性单体2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、N,N-二乙基丙烯酰胺、衣康酸盐及亲油性单体丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸乙酯在水相中共聚制备出锂离子电池用水性粘合剂。

[0114] 其制法为:在反应容器中加入18份2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、22份N,N-二乙基丙烯酰胺、5份衣康酸盐和400份蒸馏水,搅拌溶解;然后加入20份丙烯酸2-乙基己酯、12份甲基丙烯酸环己基酯、22份甲基丙烯酸乙酯,通入氮气驱氧30min;加热至75℃,加入过硫酸钾引发剂引发反应,反应18h后取出沉淀物,加入碱液中和pH至6.5~9,制得上述成分的锂离子电池用水性粘合剂。

[0115] 采用实施例1的方法测定其分子量及分子量分布,其5万以下的小分子占0.2wt%,分子量为10万以下的低分子占2wt%,而分子量为50万以上的高分子占61wt%。

[0116] 实施例4

[0117] 本实施例中以亲水性单体丙烯酸盐、2-甲基丙烯酰胺、乙烯基磺酸盐及亲油性单体丙烯酸乙酯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸-羟乙酯在水相中共聚制备出锂离子电池用水性粘合剂。

[0118] 其制法为:在反应容器中加入31份丙烯酸盐、12份2-甲基丙烯酰胺、12份乙烯基磺酸盐和400份蒸馏水,搅拌溶解;然后加入31份丙烯酸乙酯、9份乙酸乙烯酯和5份甲基丙烯酸-羟乙酯,通入氮气驱氧30min;加热至60℃,加入过硫酸铵引发剂引发反应,反应20h后取出沉淀物,加入碱液中和pH至6.5~9,制得上述成分的锂离子电池用水性粘合剂。

[0119] 采用实施例1的方法测定其分子量及分子量分布,其5万以下的小分子占0.5wt%,分子量为10万以下的低分子占1wt%,而分子量为50万以上的高分子占70wt%。

[0120] 实施例5

[0121] 本实施例中以亲水性单体马来酸、N-乙烯基吡咯烷酮、N-羟丙基丙烯酰胺及亲油性单体苯乙烯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸羟丙酯在水相中共聚制备出锂离子电池用水性粘合剂。

[0122] 其制法为:在反应容器中加入3份N-羟丙基丙烯酰胺和400份蒸馏水,搅拌溶解;然后加入31份马来酸和10份丙烯磺酸、18份N-乙烯基吡咯烷酮、13份苯乙烯、12份甲基丙烯酸2-乙基己酯和13份甲基丙烯酸羟丙酯,通入氮气驱氧30min;加热至55℃,加入过硫酸钾引发剂引发反应,反应25h后取出沉淀物,加入碱液中和pH至6.5~9,制得上述成分的锂离子电池用水性粘合剂。

[0123] 采用实施例1的方法测定其分子量及分子量分布,其5万以下的小分子占0.6wt%,分子量为10万以下的低分子占1.4wt%,而分子量为50万以上的高分子占65wt%。

[0124] 实施例6

[0125] 本实施例中以亲水性单体丙烯酸、甲基丙烯酸、N-羟乙基丙烯酰胺、丙烯磺酸及亲油性单体丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯在水相中共聚制备出锂离子电池用水性粘合剂。

[0126] 其制法为:在反应容器中加入8份N-羟乙基丙烯酰胺和9份丙烯磺酸和400份蒸馏水,搅拌溶解;然后加入13份丙烯酸、15份甲基丙烯酸、30份丙烯酸2-乙基己酯、15份丙烯酸乙酯和10份甲基丙烯酸异冰片酯,通入氮气驱氧30min;加热至67℃,加入过硫酸铵引发剂引发反应,反应23h后取出沉淀物,加入碱液中和pH至6.5~9,制得上述成分的锂离子电池用水性粘合剂。

[0127] 采用实施例1的方法测定其分子量及分子量分布,其5万以下的小分子占0.2wt%,分子量为10万以下的低分子占4.5wt%,而分子量为50万以上的高分子占63wt%。

[0128] 实施例7

[0129] 本实施例中以亲水性单体28份2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、32份N,N-二乙基丙烯酰胺、10份衣康酸盐及亲油性单体10份丙烯酸2-乙基己酯、12份甲基丙烯酸环己基酯、8份甲基丙烯酸乙酯在水相中共聚制备出锂离子电池用水性粘合剂。

[0130] 其制法为:在反应容器中加入28份2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、32份N,N-二乙基丙烯酰胺和10份衣康酸盐和400份蒸馏水,搅拌溶解;然后加入10份丙烯酸2-乙基己酯、12份甲基丙烯酸环己基酯和8份甲基丙烯酸乙酯,通入氮气驱氧30min;加热至73℃,加入过硫酸铵引发剂引发反应,反应19h后取出沉淀物,加入碱液中和pH至6.5~9,制得上述成分的锂离子电池用水性粘合剂。

[0131] 采用实施例1的方法测定其分子量及分子量分布,其5万以下的小分子占0.3wt%,分子量为10万以下的低分子占3.3wt%,而分子量为50万以上的高分子占66wt%。

[0132] 实施例8

[0133] 本实施例中以亲水性单体丙烯酸、N-乙烯基吡咯烷酮、N-羟乙基丙烯酰胺及亲油性单体丙烯腈、丙烯酸羟丙酯在水相中共聚制备出锂离子电池用水性粘合剂。

[0134] 其制法为：在反应容器中加入22份N-羟乙基丙烯酰胺和300份蒸馏水，搅拌溶解；加入30份丙烯酸和15份N-乙烯基吡咯烷酮，然后通入氮气驱氧一定时间；加热至66℃后，加入25份丙烯腈和8份丙烯酸羟丙酯；然后加入一定量过硫酸钾引发反应，反应13h后取出沉淀物，加入碱液中和pH至6.5~9，制得上述成分的锂离子电池用水性粘合剂。

[0135] 采用实施例1的方法测定其分子量及分子量分布，其5万以下的小分子占3.1wt%，分子量为10万以下的低分子占8.4wt%，而分子量为50万以上的高分子占48wt%。

[0136] 对比例1

[0137] 本对比例中以亲水性单体丙烯酸(AA)、N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)、丙烯酰胺(AM)及亲油性单体丙烯腈(AN)和丙烯酸丁酯(BA)在水相中共聚制备出锂离子电池用水性粘合剂。

[0138] 其制法为：在反应容器中加入5份丙烯酰胺、8份N-乙烯基吡咯烷酮和566份蒸馏水，搅拌溶解，转速为300r/min；加入38份丙烯酸，加入碱液调整pH，然后通入氮气驱氧30min；加热至70℃后，加入45份丙烯腈和4份丙烯酸丁酯，至温度恒温于70℃；然后加入0.21份过硫酸铵引发反应，每隔3h补加0.21份过硫酸铵促进转化，反应24h后，加入碱液中和pH至6.5~9，制得上述成分的锂离子电池用水性粘合剂。

[0139] 采用实施例1的方法测定其分子量及分子量分布，其结果见图1，其分子量5万以下的小分子占5wt%，分子量为10万以下的低分子占10wt%，而分子量为50w以上的高分子占39%。

[0140] 对比例2

[0141] 对比例2的粘合剂是由CMC(羧甲基纤维素钠)和SBR(丁苯橡胶)组成，CMC:SBR=1:2(比例以固体重量计)

[0142] 对比例3

[0143] 对比例3的粘合剂选用专利ZL01108511.8中实施例四制备得到的产品。

[0144] 对比例4

[0145] 本对比例中以亲水性单体2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、丙烯酸及亲油性单体丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸环己基酯在水相中共聚制备出锂离子电池用水性粘合剂。

[0146] 其制法为：在反应容器中加入150份蒸馏水、15份2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸和5份丙烯酸，加入碱液调节pH；再加入50份丙烯酸2-乙基己酯和30份甲基丙烯酸环己基酯，然后通入氮气驱氧一定时间；加热至75℃后加入一定量过硫酸铵引发反应，反应17h即制得上述成分的锂离子电池用水性粘合剂。

[0147] 该粘合剂为乳液，需配合CMC使用，其性能类似SBR。

[0148] 试验例1 90°剥离力测定

[0149] 采用上述实施例和对比例的粘合剂，制备成负极极片，测定其90°剥离力，具体方法和结果如下：

[0150] 将用作负极活性材料的人造石墨(江西紫宸公司型号为8C的产品)、粘合剂(分别为实施例1~8、对比例1~4的粘合剂)、导电炭黑(super-p)按表1的配比添加到去离子水中，从而制备一种负极混合物浆料。将该负极混合物浆料涂覆于厚度为12μm铜(Cu)箔集电

体上,然后干燥、辊压。形成面密度为 $20\text{mg}/\text{cm}^2$,压实密度 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 负极极片。

[0151] 表1.

项目/材料	负极活性材料(%)	导电炭黑(%)	粘合剂(%)
实施例1~8	96	2	2
对比例1	96	2	2
对比例2、4	95	2	3
对比例3	96	2	2

[0153] 注:以上比例为各种组份固体的重量比例。

[0154] 极片粘接力测试:具体方法参照ASTM~D3330测试方法,设备及工具:YISIDA力学测试仪(DS2-50N);3M胶带:(Scotch 600/25mm宽)。具体结果见表2。

[0155] 表2

实施例/对比例编号	分子量分布(不同分子量的占比, wt%)			90°剥离力/N/m	
	5w以下	10w以下	50w以上	压实	$1.63/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
实施例1	0.2	0.8	73	188	
实施例2	0.4	5	60	151	
实施例3	0.2	2	61	164	
实施例4	0.5	1	70	176	
实施例5	0.6	1.4	65	158	
实施例6	0.2	4.5	63	151	
实施例7	0.3	3.3	66	149	
实施例8	3.1	8.4	48	146.4	
对比例1	5	10	39	107.2	
对比例2	---	---	---	151.2	
对比例3	---	---	---	87.4	
对比例4	---	---	---	142.1	

[0157] 试验例2电池性能测试

[0158] 采用上述实施例1、2、4和对比例1、2、3的粘合剂,制备成电池,测定其性能:

[0159] 1、负极极片的制备

[0160] 负极极片制备方法同试验例1。

[0161] 2、正极极片的制备

[0162] 将用作正极活性材料的锂钴氧化物94%(重量比)、用作导电材料的炭黑(super-p)2%,和用作粘合剂的聚偏1,1-二氟乙烯(PVdF)4%添加到N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂中,从而制备一种正极混合物浆料。将该正极混合物浆料涂覆在18微米厚度的铝箔集电体上,干燥、辊压,形成面密度为 $39\text{mg}/\text{cm}^2$,压实密度 $4.1\text{g}/\text{cm}^3$ 的正极极片。

[0163] 3、电池卷绕及电解液注入

[0164] 使用上述制备的电极以及如上隔膜来制备规格为406379的电池。所述电池通过对正极、隔膜和负极卷绕制成,电池使用铝塑复合进行包装。向该组装的电池中注入溶有1摩

尔/升的六氟磷酸锂 (LiPF₆) 的电解质 (碳酸亚乙酯 (EC) /碳酸甲乙酯 (EMC) =1/2 (体积比) , 抽真空密封, 得准备进入激活状态的电池。

[0165] 4、电池化成

[0166] 将上述得到电芯放在45℃环境中静置20h, 然后再通过95℃热压1min对电芯进行整形。将电芯直接放在化成设备上, 不需夹具夹压, 在30±2℃环境中对电芯进行化成, 化成电流为1C (“C”为电芯理论容量), 化成时间为100min, 化成截止电位为4.35V。然后置于充放电测试机中依次进行充电/放电/充电, 截止电位为3.8V, 然后对电芯进行除气和切掉气袋操作, 得到电池。在此过程中, 只需8分钟的热冷压, 不需其他夹具对每个电池进行夹住化成, 整个化成分容时间为270min。

[0167] 5、电池性能测试:

[0168] 5.1、循环性能

[0169] 1C倍率的电流充至4.35V, 并以4.35V恒压; 然后采用1C倍率的电流对电池进行放电, 截止电压为3.0V, 完成一个循环。其结果见图2。

[0170] 从图1中可以看出, 本发明实施例1的产品, 循环性能较好。

[0171] 5.2、低温放电测试

[0172] 常温条件下, 将电芯按0.2C倍率的电流充至4.35V, 并以4.35V恒压; 然后将电芯置于不同温度下, 搁置16小时, 进行1.0C倍率电流进行对应温度下的放电, 截止电压为3.0V。详见图3和表3。

[0173] 表3

实施例/对比例编号	低温 (-20℃/1C)		循环 (800 次)
	容量 Ah	中值电压 V	保持率 %
实施例 1	1.78	2.95	88.68
实施例 2	1.64	2.9	86.37
实施例 4	1.77	2.96	87.92
对比例 1	1.56	2.85	85.58
对比例 2	1.56	2.77	80.02 (600 次后)
对比例 3	1.65	2.76	81.16

[0175] 从以上电池性能测试结果可以明显看出, 采用本发明的粘结剂制备得到的电池性能较好。

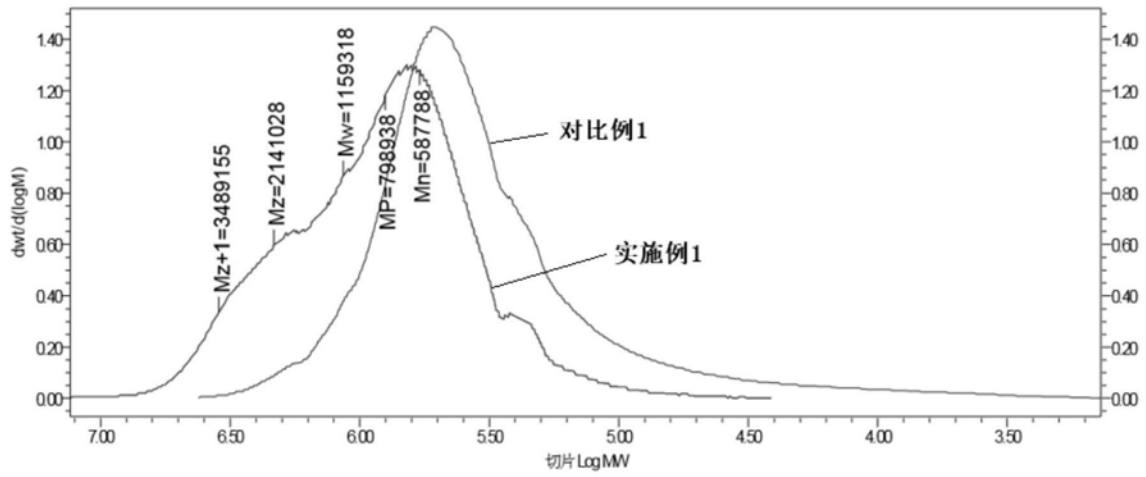


图1

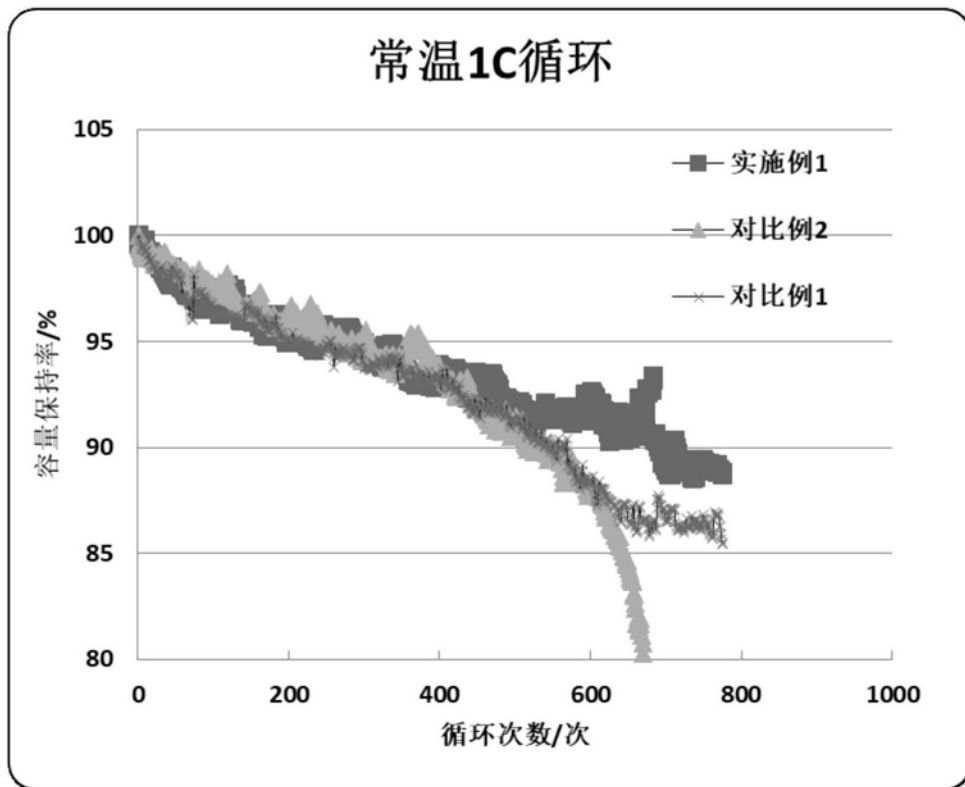


图2

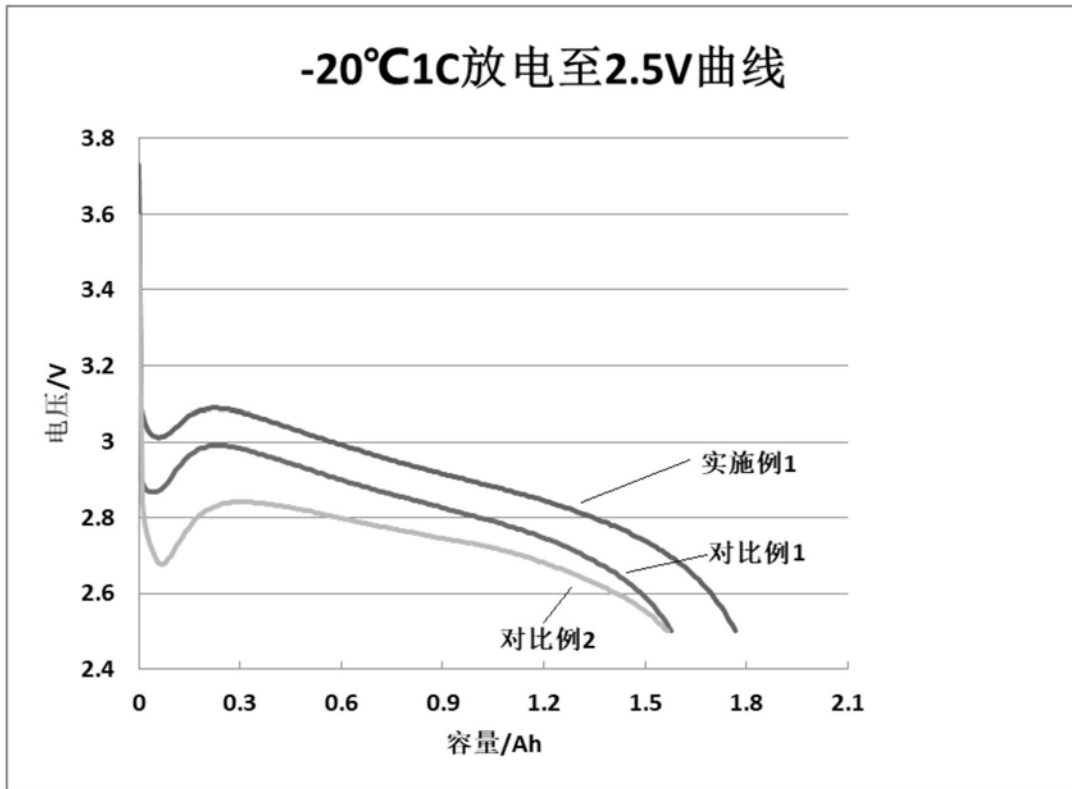


图3