

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024年1月25日 (25.01.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/016331 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/107446

(22) 国际申请日: 2022年7月22日 (22.07.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 张文梦 (ZHANG, Wenmeng); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 刘会会 (LIU, Huihui); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

王兴辉 (WANG, Xinghui); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 陈淑华 (CHEN, Shuhua); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京华进京联知识产权代理有限公司 (ACIP LAW OFFICES); 中国北京市海淀区知春路7号致真大厦A1403, Beijing 100191 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: MODIFIED BINDER, BINDER COMPOSITION, PREPARATION METHOD, NEGATIVE ELECTRODE SLURRY, NEGATIVE ELECTRODE SHEET, SECONDARY BATTERY, BATTERY MODULE, BATTERY PACK, AND ELECTRICAL DEVICE

(54) 发明名称: 改性粘结剂、粘结剂组合物、制备方法、负极浆料、负极极片、二次电池、电池模块、电池包及用电装置

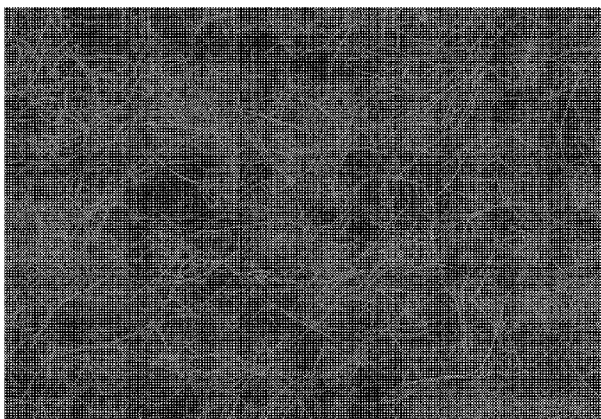


图1

(57) Abstract: The present application relates to a modified binder, a binder composition, a preparation method, a negative electrode slurry, a negative electrode sheet, a secondary battery, a battery module, a battery pack, and an electrical device. The modified binder comprises: a conductive carbon nanotube; and a first grafting agent grafted on the conductive carbon nanotube, the first grafting agent comprising a copolymer of an acrylic monomer unit and an acrylamide monomer unit or a copolymer of an acrylic monomer unit, an acrylonitrile monomer unit, and an acrylamide monomer unit.

(57) 摘要: 本申请涉及一种改性粘结剂、粘结剂组合物、制备方法、负极浆料、负极极片、二次电池、电池模块、电池包及用电装置。其中的改性粘结剂, 包括: 导电碳纳米管; 第一接枝剂, 接枝在导电碳纳米管上, 第一接枝剂包括丙烯酸类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物或丙烯酸类单体单元-丙烯腈类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物。

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA,
RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

改性粘结剂、粘结剂组合物、制备方法、负极浆料、负极极片、二次电池、电池模块、电池包及用电装置

技术领域

5 本申请属于二次电池技术领域，具体涉及一种改性粘结剂、粘结剂组合物、制备方法、负极浆料、负极极片、二次电池、电池模块、电池包及用电装置。

背景技术

10 二次电池因具有重量轻、无污染、无记忆效应等突出特点，被广泛应用于各类消费类电子产品和电动车辆中。随着新能源行业的不断发展，客户对二次电池提出了更高的使用需求。

硅基负极材料因具有较高的容量被广泛使用，但是硅基负极材料导电性差，为了提高硅负极的导电性，通常采用碳纳米管作为导电剂，但是硅负极制备过程中，容易出现负极浆料凝胶等加工问题。

15

发明内容

鉴于背景技术中存在的技术问题，本申请提供一种改性粘结剂、粘结剂组合物、制备方法、负极浆料、负极极片、二次电池、电池模块、电池包及用电装置，旨在防止负极极片制备过程中出现负极浆料凝胶等问题，提高加工性能。

20 为了实现上述目的，本申请的第一方面提供一种改性粘结剂，包括：

导电碳纳米管；

第一接枝剂，位于在所述导电碳纳米管上，所述第一接枝剂包括丙烯酸类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物和/或丙烯酸类单体单元-丙烯腈类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物。

25 相对于现有技术，本申请至少包括如下所述的有益效果：

本申请的改性粘结剂，其通过将第一接枝剂设置在导电碳纳米管上，第一接枝剂包括丙烯酸类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物和/或丙烯酸类单体单元-丙烯腈类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物，第一接枝剂可增大导电碳纳米管的空间位阻，使导电碳纳米管得到较好分散，减少导电碳纳米管的聚集，改性粘结剂的稳定性好且同时具有较好的导电性可用作导电剂。如此上述改性粘结剂应用于负极浆料，可有效防止负极浆料凝胶，提高加工性能。

在本申请任意实施方式中，所述丙烯酸类单体单元对应的单体包括丙烯酸、C₁-C₆ 烷基取代的丙烯酸类单体；可选地，所述丙烯酸类单体单元对应的单体包括丙烯酸、C₁-C₃ 烷基取代的丙烯酸类单体；进一步可选地，所述丙烯酸类单体单元对应的单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸及丙基丙烯酸中的一种或多种；

所述丙烯腈类单体单元对应的单体包括丙烯腈、C₁-C₆ 烷基取代的丙烯腈类单体；可选地，所述丙烯腈类单体单元对应的单体包括丙烯腈、C₁-C₃ 烷基取代的丙烯腈类单体；进一步可选地，所述丙烯腈类单体单元对应的单体包括丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈及丙基丙烯腈中的一种或多种；

所述丙烯酰胺类单体单元对应的单体包括丙烯酰胺、C₁-C₆ 烷基取代的丙烯酰胺类单体；可选地，所述丙烯酰胺类单体单元对应的单体包括丙烯酰胺、C₁-C₃ 烷基取代的丙烯酰胺类单体；进一步可选地，所述丙烯酰胺类单体单元对应的单体包括丙烯酰胺、N，N-二甲基丙烯酰胺、乙基丙烯酰胺、丙基丙烯酰胺中的一种或多种。

在本申请任意实施方式中，在 25℃ 时，固含量为 0.8%~1.4% 的所述改性粘结剂的水溶液的粘度为 20000 mPa·s ~ 40000 mPa·s。

在本申请任意实施方式中，所述第一接枝剂的重均分子量为 5000 Da ~ 100000 Da。

在本申请任意实施方式中，所述导电碳纳米管包括单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。

在本申请任意实施方式中，所述导电碳纳米管的长度为 1μm~5μm。

本申请的第二方面提供一种粘结剂组合物，包括本申请第一方面的改性粘结剂；在 25℃ 时，固含量为 3% 的所述第二粘结剂的粘度为 2000 mPa·s ~ 7000 mPa·s

在本申请任意实施方式中，所述第二粘结剂包括丙烯酸类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物和/或丙烯酸类单体单元-丙烯腈类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物。

在本申请任意实施方式中，所述丙烯酸类单体单元对应的单体包括丙烯酸、C₁-C₆ 烷基取代的丙烯酸类单体；可选地，所述丙烯酸类单体单元对应的单体包括丙烯酸、C₁-C₃ 烷基取代的丙烯酸类单体；进一步可选地，所述丙烯酸类单体单元对应的单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸及丙基丙烯酸中的一种或多种；

所述丙烯腈类单体单元对应的单体包括丙烯腈、C₁-C₆ 烷基取代的丙烯腈类单体；可选地，所述丙烯腈类单体单元对应的单体包括丙烯腈、C₁-C₃ 烷基取代的丙烯腈类单体；进一步可选地，所述丙烯腈类单体单元对应的单体包括丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈及丙基丙烯腈中的一种或多种；

所述丙烯酰胺类单体单元对应的单体包括丙烯酰胺、C₁-C₆ 烷基取代的丙烯酰胺类单体；

可选地，所述丙烯腈类单体单元对应的单体包括丙烯腈、C₁-C₃ 烷基取代的丙烯腈类单体；进一步可选地，所述丙烯腈类单体单元对应的单体包括丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈及丙基丙烯腈中的一种或多种；

所述丙烯酰胺类单体单元对应的单体包括丙烯酰胺、C₁-C₆ 烷基取代的丙烯酰胺类单体；可选地，所述丙烯酰胺类单体单元对应的单体包括丙烯酰胺、C₁-C₃ 烷基取代的丙烯酰胺类单体；进一步可选地，所述丙烯酰胺类单体单元对应的单体包括丙烯酰胺、N, N-二甲基丙烯酰胺、乙基丙烯酰胺、丙基丙烯酰胺中的一种或多种。

在本申请任意实施方式中，所述第二粘结剂具有极性基团；

可选地，所述极性基团包括-COOH、CN 和酰胺基中的一种或多种。

在本申请任意实施方式中，所述第二粘结剂的重均分子量为 50000 Da~2000000 Da。
在本申请任意实施方式中，所述改性粘结剂和所述第二粘结剂的质量比为 1:(8~12)。
在本申请任意实施方式中，在 25℃时，固含量为 3%的所述粘结剂组合物的水溶液的粘度为 15000 mPa·s~30000 mPa·s。

本申请的第三方面提供一种改性粘结剂的制备方法，包括如下步骤：

丙烯酸类单体、丙烯酰胺类单体和所述导电碳纳米管在含有过硫酸盐的聚乙烯醇纤维素分散液中反应，形成所述改性粘结剂；

可选地，制备所述改性粘结剂的原料还包括丙烯腈类单体。

在本申请任意实施方式中，所述丙烯酸类单体、所述丙烯腈类单体、所述丙烯酰胺类单体和所述导电碳纳米管的质量比为(0.2~0.8):(0~0.18):(0.06~0.18):(0.2~0.6)。

本申请的第四方面提供一种粘结剂组合物的制备方法，包括如下步骤：

S1.采用本申请第三方面提供的方法制备所述改性粘结剂；

S2.采用丙烯酸类单体、丙烯腈类单体制备所述第二粘结剂；

S3.将所述改性粘结剂和所述第二粘结剂混合；

可选地，步骤 S2 中的制备原料还包括丙烯酰胺类单体。

在本申请任意实施方式中，步骤 S2 中，丙烯酸类单体在总单体中的质量占比为 50%~80%，丙烯腈类单体在总单体中的质量占比为 20%~40%，丙烯酰胺类单体在总单体中的质量占比为 0%~20%。

本申请的第五方面提供一种负极浆料，包括本申请第一方面的改性粘结剂、本申请第二方面的粘结剂组合物、本申请第三方面的方法制备的改性粘结剂或根据本申请第四

方面的方法制备的粘结剂组合物中的至少一种。

本申请的第六方面提供一种负极极片，包括：

负极集流体；及

负极活性物质层，位于所述负极集流体的至少一个表面上；

- 5 其中，所述负极活性物质层包括本申请第一方面的改性粘结剂、本申请第二方面的粘结剂组合物、本申请第三方面的方法制备的改性粘结剂或根据本申请第四方面的方法制备的粘结剂组合物中的至少一种。

在本申请任意实施方式中，所述负极活性物质层还包括第一负极活性物质和第二负极活性物质，所述第一负极活性物质、所述第二负极活性物质和所述粘结剂组合物的质量比为(80~95):(1~20):(0.5~2)。

本申请的第七方面提供一种二次电池，其包括本申请第六方面的负极极片。

本申请的第八方面提供一种电池模块，其包括本申请第七方面的二次电池。

本申请的第九方面提供一种电池包，其包括本申请第八方面的电池模块。

15 本申请的第十方面提供一种用电装置，其包括本申请第七方面的二次电池、本申请第八方面的电池模块或本申请第九方面的电池包中的至少一种。

附图说明

为了更清楚地说明本申请的技术方案，下面将对本申请中所使用的附图作简单介绍。显而易见地，下面所描述的附图仅仅是本申请的一些实施方式，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据附图获得其他的附图。

图 1 是实施例 1 中的粘结剂组合物的扫描电子显微镜 (SEM) 图片。

图 2 是单独的单壁碳纳米管的扫描电子显微镜 (SEM) 图片。

图 3 是实施例 1 中的粘结剂组合物和单独的单壁碳纳米管的电阻率对比图。

图 4 是实施例 12 和对比例 1 中二次电池的循环容量保持率结果示意图；

25 图 5 是二次电池的一实施方式的示意图。

图 6 是图 5 的分解图。

图 7 是电池模块的一实施方式的示意图。

图 8 是电池包的一实施方式的示意图。

图 9 是图 8 的分解图。

图 10 是二次电池用作电源的装置的一实施方式的示意图。

附图标记说明：

1、电池包；2、上箱体；3、下箱体；4、电池模块；5、二次电池；51、壳体；52、电极组件；53、盖板；6、用电装置。

5

具体实施方式

下面结合具体实施方式，进一步阐述本申请。应理解，这些具体实施方式仅用于说明本申请而不用来限制本申请的范围。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下
10 限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和
15 2，和如果列出了最大范围值 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、
20 10、11、12 等。

20 在本文的描述中，需要说明的是，除非另有说明，“以上”、“以下”为包括本数，“一种或几种”中“几种”的含义是两种及两种以上。

如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成
25 新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，

也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

5 在本文的描述中，除非另有说明，术语“或 (or)”是包括性的。也就是说，短语“A 或 (or) B”表示“A, B, 或 A 和 B 两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A 或 B”：A 为真 (或存在) 并且 B 为假 (或不存在)；A 为假 (或不存在) 而 B 为真 (或存在)；或 A 和 B 都为真 (或存在)。除非另有说明，本申请中使用的术语具有本领域技术人员通常所理解的公知含义。除非另有说明，本申请中提到的各参数的数值可以用本领域常用
10 的各种测量方法进行测量(例如，可以按照在本申请的实施例中给出的方法进行测试)。

此外，术语“第一”、“第二”仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此，限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括至少一个该特征。在发明的描述中，“多种”的含义是至少两种，例如两种，三种等，除非另有明确具体的限定。在本申请的描述中，“若干”的含义是至少一个，
15 例如一个，两个等，除非另有明确具体的限定。

硅基负极材料因具有较高的容量被广泛使用，但是硅基负极材料导电性差，为了提高硅负极的导电性，通常采用碳纳米管作为导电剂，但是硅负极制备过程中，容易出现负极浆料凝胶等加工问题。本申请的技术人员发现，这主要是因为碳纳米管分散困难，容易聚集，从而导致负极浆料出现凝胶。此外，硅基负极材料在循环过程中体积膨胀、
20 颗粒粉化，导致循环寿命降低，循环性能差。

本申请提供的改性粘结剂，包括：

导电碳纳米管；

第一接枝剂，位于在导电碳纳米管上，第一接枝剂包括丙烯酸类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物和/或丙烯酸类单体单元-丙烯腈类单体单元-丙烯酰胺类单体单元
25 的共聚物。

不希望限于任何理论，本申请的改性粘结剂，其通过将第一接枝剂设置在导电碳纳米管上，第一接枝剂包括丙烯酸类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物和/或丙烯酸类单体单元-丙烯腈类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物，第一接枝剂可增大导电碳纳米管的空间位阻，使导电碳纳米管得到较好分散，减少导电碳纳米管的聚集，改性

粘结剂的稳定性好且同时具有较好的导电性可用作导电剂。如此上述改性粘结剂应用于负极浆料，可有效防止负极浆料凝胶，提高加工性能。

可理解地，第一接枝剂可以仅包括丙烯酸类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物，也可以仅包括丙烯酸类单体单元-丙烯腈类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物，
5 还可以同时包括丙烯酸类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物和丙烯酸类单体单元-丙烯腈类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物。

在其中一些实施例中，第一接枝剂通过加聚反应接枝在导电碳纳米管上。

本发明人经深入研究发现，当本申请的负极活性材料在满足上述设计条件的基础上，
10 若还可选地满足下述条件中的一个或几个时，可以进一步改善负极浆料的加工性能和二次电池的循环性能。

在其中的一些实施例中，丙烯酸类单体单元对应的单体包括丙烯酸、C₁-C₆ 烷基取代的丙烯酸类单体；可选地，丙烯酸类单体单元对应的单体包括丙烯酸、C₁-C₃ 烷基取代的丙烯酸类单体；进一步可选地，丙烯酸类单体单元对应的单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸及丙基丙烯酸中的一种或多种。

15 在其中的一些实施例中，丙烯腈类单体单元对应的单体包括丙烯腈、C₁-C₆ 烷基取代的丙烯腈类单体；可选地，丙烯腈类单体单元对应的单体包括丙烯腈、C₁-C₃ 烷基取代的丙烯腈类单体；进一步可选地，丙烯腈类单体单元对应的单体包括丙烯腈、甲基丙烯酸腈、乙基丙烯酸腈及丙基丙烯酸腈中的一种或多种。

在其中的一些实施例中，丙烯酰胺类单体单元对应的单体包括丙烯酰胺、C₁-C₆ 烷基取代的丙烯酰胺类单体；可选地，丙烯酰胺类单体单元对应的单体包括丙烯酰胺、C₁-C₃ 烷基取代的丙烯酰胺类单体；进一步可选地，丙烯酰胺类单体单元对应的单体包括丙烯酰胺、N, N-二甲基丙烯酰胺、乙基丙烯酰胺、丙基丙烯酰胺中的一种或多种。

在其中的一些实施例中，在 25℃时，固含量为 0.8%~1.4%的改性粘结剂的水溶液的粘度为 20000 mPa·s ~ 40000 mPa·s；例如，可以为 25000 mPa·s ~ 40000 mPa·s、
25 30000 mPa·s ~ 40000 mPa·s、35000 mPa·s ~ 40000 mPa·s 或 25000 mPa·s ~ 35000 mPa·s 等；进一步地，在 25℃时，固含量为 1%的改性粘结剂的水溶液的粘度为 24000 mPa·s ~ 37000 mPa·s。

上述提及的改性粘结剂的水溶液的粘度采用如下方法测试得到：称取 500g 固含量为 0.8~1.4%的待测改性粘结剂的水溶液，搅拌溶解 2h 以使待测改性粘结剂完全稳定均

匀后进行测定, 根据不同转子对应不同的粘度。检测温度: $25\pm 1^{\circ}\text{C}$; 采用转子及转速: 64#转子, 12 r/min, 取第 6min 数值; 设备型号: DV-2TLV 博勒飞粘度计。

在在其中的一些实施例中, 第一接枝剂的重均分子量为 5000 Da ~100000 Da; 例如, 可以为 6000 Da ~100000 Da、7000 Da ~90000 Da、10000 Da ~80000 Da 或 30000 Da ~70000 Da 等。

在在其中的一些实施例中, 导电碳纳米管包括单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。导电碳纳米管具有最高效的导电性, 导电率远高于导电炭黑, 可在硅负极极片中构建高效导电网络; 将含有导电碳纳米管的改性粘结剂用于硅负极时, 一方面可有效降低硅负极阻抗, 减小极化, 提高电子传输能力, 减少导电炭黑的用量, 进而提高负极活性物质的使用量; 另一方面, 含有导电碳纳米管的改性粘结剂包覆在负极活性物质表面, 可抑制硅材料的膨胀, 减少颗粒粉化, 延长循环寿命, 提高循环性能。进一步地, 导电碳纳米管的长度为 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$; 例如, 可以为 $2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 或 $4\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 等。进一步可选地, 导电碳纳米管的长度为 $3\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 。

本申请实施方式还提供了一种改性粘结剂的制备方法, 包括如下步骤:

丙烯酸类单体、丙烯酰胺类单体和导电碳纳米管在含有过硫酸盐的聚乙烯醇纤维素分散液中反应, 形成改性粘结剂;

可选地, 制备改性粘结剂的原料还包括丙烯腈类单体。

在在其中的一些实施方式中, 过硫酸盐和导电碳纳米管的质量比为 $(0.03\sim 0.09):(2\sim 6)$; 聚乙烯醇纤维素分散液与导电碳纳米管的质量比为 $(2\sim 6):(0.2\sim 0.6)$; 进一步地, 聚乙烯醇纤维素分散液的浓度为 1%。

在在其中的一些实施方式中, 反应的温度为 $70^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$; 例如, 可以为 $72^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、 $75^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、或 $73^{\circ}\text{C}\sim 78^{\circ}\text{C}$ 等。反应时间为 6h~12h; 例如, 可以为 8h~12h、10h~12h 或 7~11h 等。

在在其中的一些实施方式中, 丙烯酸类单体、丙烯腈类单体、丙烯酰胺类单体和导电碳纳米管的质量比为 $(0.2\sim 0.8):(0\sim 0.18):(0.06\sim 0.18):(0.2\sim 0.6)$; 例如, 可以为 $(0.4\sim 0.8):(0.2\sim 0.18):(0.10\sim 0.18):(0.4\sim 0.6)$ 或 $(0.3\sim 0.7):(0\sim 0.15):(0.08\sim 0.16):(0.2\sim 0.5)$ 等。

本申请实施方式还提供了一种粘结剂组合物, 包括上述的改性粘结剂和第二粘结剂; 在 25°C 时, 固含量为 3% 的第二粘结剂的粘度为 $2000\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 7000\text{ mPa}\cdot\text{s}$; 例如, 可以为 $2000\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 7000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、 $3000\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 7000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、 $4000\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 7000\text{ mPa}\cdot\text{s}$

或 5000 mPa·s~6000 mPa·s 等。第二粘结剂与改性粘结剂共混后，第二粘结剂可对改性粘结剂中的导电碳纳米管起到悬浮和进一步分散的作用，提高粘结剂组合物的稳定性。进一步地，在 25℃时，固含量为 3%的第二粘结剂的粘度为 5000 mPa·s~6500 mPa·s。

上述提及的第二粘结剂的粘度采用如下方法测试得到：称取干重 15.0g 的待测第二
5 粘结剂，加入纯水至待测第二粘结剂和纯水的总重量为 500g，搅拌溶解 2h 以使待测第二粘结剂完全分散均匀后进行测定，根据不同转子对应不同的粘度。检测温度：25±1℃；采用转子及转速：64#转子，12 r/min，取第 6min 数值；设备型号：DV-2TLV 博勒飞粘度计。

在其中的一些实施方式中，第二粘结剂包括丙烯酸类单体单元-丙烯酰胺类单体单
10 元的共聚物和/或丙烯酸类单体单元-丙烯腈类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物。

可理解地，第二粘结剂可以仅包括丙烯酸类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物，也可以仅包括丙烯酸类单体单元-丙烯腈类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物，还可以同时包括丙烯酸类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物和丙烯酸类单体单元-
15 丙烯腈类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物。

在其中的一些实施方式中，丙烯酸类单体单元对应的单体包括丙烯酸、C₁-C₆ 烷基取代的丙烯酸类单体；可选地，丙烯酸类单体单元对应的单体包括丙烯酸、C₁-C₃ 烷基取代的丙烯酸类单体；进一步可选地，丙烯酸类单体单元对应的单体包括丙烯酸、甲基
20 丙烯酸、乙基丙烯酸及丙基丙烯酸中的一种或多种。

在其中的一些实施方式中，丙烯腈类单体单元对应的单体包括丙烯腈、C₁-C₆ 烷基取代的丙烯腈类单体；可选地，丙烯腈类单体单元对应的单体包括丙烯腈、C₁-C₃ 烷基取代的丙烯腈类单体；进一步可选地，丙烯腈类单体单元对应的单体包括丙烯腈、甲基
25 丙烯酸、乙基丙烯酸及丙基丙烯酸中的一种或多种。

在其中的一些实施方式中，丙烯酰胺类单体单元对应的单体包括丙烯酰胺、C₁-C₆ 烷基取代的丙烯酰胺类单体；可选地，丙烯酰胺类单体单元对应的单体包括丙烯酰胺、
30 C₁-C₃ 烷基取代的丙烯酰胺类单体；进一步可选地，丙烯酰胺类单体单元对应的单体包括丙烯酰胺、N, N-二甲基丙烯酰胺、乙基丙烯酰胺、丙基丙烯酰胺中的一种或多种。

在其中的一些实施方式中，第二粘结剂具有极性基团；将第二粘结剂或包含有第二粘结剂的粘结剂组合物用于硅负极时，一方面，极性基团可与集流体表面形成氢键，使第二粘结剂或粘结剂组合物具有良好的粘结性能；另一方面，第二粘结剂或粘结剂组合

物可溶于水，为水溶性粘结剂，应用在硅负极中，易于包覆在负极活性物质颗粒表面，可进一步抑制硅材料的膨胀，减少颗粒粉化，延长循环寿命，提高循环性能。可选地，极性基团包括-COOH、-CN 和酰胺基中的一种或多种。进一步可选地，极性基团包括-COOH、-CN 中的一种或两种。

5 在其中的一些实施方式中，第二粘结剂的重均分子量为 50000 Da ~2000000 Da；例如，可以为 100000 Da ~2000000 Da、500000 Da ~2000000 Da、100000 Da ~2000000 Da 或 1500000 Da ~2000000 Da 等。

在其中的一些实施方式中，改性粘结剂和第二粘结剂的质量比为 1:(8~12)；例如，可以为 1:(9~12)、1:(10~12)、1:(9.5~11.5)或 1:(8~11)等。

10 在其中的一些实施方式中，在 25℃时，固含量为 3%的粘结剂组合物的水溶液的粘度为 15000 mPa · s ~30000 mPa · s；例如，可以为 17000 mPa · s ~30000 mPa · s、20000 mPa · s ~30000 mPa · s、25000 mPa · s ~30000 mPa · s 或 15000 mPa · s ~25000 mPa · s 等。具有高粘度的粘结剂组合物用于硅负极时，可对负极活性物质具有较好的悬浮作用，在制备负极浆料过程中，仅需要少量的羧甲基纤维素钠对负极活性物质进行分散，而无
15 需多的羧甲基纤维素钠维持负极浆料的悬浮性，可进一步提高负极浆料中负极活性物质的含量，同时还可提高负极浆料的粘度稳定性。

上述提及的粘结剂组合物的粘度采用如下方法测试得到：称取 500g 固含量为 3%的待测粘结剂组合物水溶液，搅拌溶解 2h 以使待测粘结剂组合物完全稳定均匀后进行测定，根据不同转子对应不同的粘度。检测温度：25±1℃；采用转子及转速：64#转子，12
20 r/min，取第 6min 数值；设备型号：DV-2TLV 博勒飞粘度计。

本申请实施方式还提供了一种粘结剂组合物的制备方法，包括如下步骤：

S1.采用上述的改性粘结剂的制备方法制备改性粘结剂；

S2.采用丙烯酸类单体、丙烯腈类单体制备第二粘结剂；

S3.将改性粘结剂和第二粘结剂混合；

25 可选地，步骤 S2 中的制备原料还包括丙烯酰胺类单体。

在其中的一些实施方式中，步骤 S2 中，丙烯酸类单体在总单体中的质量占比为 50%~80%，丙烯腈类单体在总单体中的质量占比为 20%~40%，丙烯酰胺类单体在总单体中的质量占比为 0%~20%。

本申请实施方式还提供了一种负极浆料，包括上述的改性粘结剂、上述的粘结剂组

合物、上述的粘结剂组合物、上述的改性粘结剂的制备方法制备的改性粘结剂或上述的粘结剂组合物的制备方法制备的粘结剂组合物中的至少一种。

本申请实施方式还提供了一种负极浆料的制备方法，包括如下步骤：

5 将第一负极活性物质、第二负极活性物质、导电剂、羧甲基纤维素钠和第一部分去离子水混合，得第一混合液；

向第一混合液中加入增塑剂、粘结剂组合物、丁苯橡胶和第二部分去离子水，搅拌混合，制得负极浆料。

负极极片

本申请实施方式还提供了一种负极极片，包括：

10 负极集流体；及

负极活性物质层，位于所述负极集流体的至少一个表面上；

负极活性物质层包括上述的改性粘结剂、上述的粘结剂组合物、上述的粘结剂组合物、上述的改性粘结剂的制备方法制备的改性粘结剂或上述的粘结剂组合物的制备方法制备的粘结剂组合物中的至少一种。

15 在其中的一些实施方式中，负极活性物质层还包括第一负极活性物质和第二负极活性物质，第一负极活性物质、第二负极活性物质和粘结剂组合物的质量比为(80~95):(1~20):(0.5~2)；例如，可以为(85~95):(4~20):(0.5~1)、(90~95):(1~5):(1~1.5)或(80~90):(3~17):(0.7~1.7)等。

20 作为示例，第一负极活性物质可以包括以下材料中的至少一种：人造石墨、天然石墨、软炭、硬炭、锡基材料和钛酸锂等；锡基材料可选自单质锡、锡氧化物以及锡合金中的至少一种。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池负极活性材料的传统材料。这些负极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

25 作为示例，第二负极活性物质可选自单质硅、硅氧化物、硅碳复合物、硅氮复合物以及硅合金中的至少一种。这些负极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

上述提及的第一负极活性物质、第二负极活性物质和粘结剂组合物的质量比可以采用如下方法测得：分别测定负极活性物质层中第一负极活性物质、第二负极活性物质和粘结剂组合物的质量，然后计算三者的比值。

在一些实施方式中，负极活性物质层还可选地包括常规粘结剂。所述常规粘结剂可选自羧甲基纤维素钠(CMC)、丁苯橡胶(SBR)、聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酸钠(PAAS)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚乙烯醇(PVA)、海藻酸钠(SA)、聚甲基丙烯酸(PMAA)及羧甲基壳聚糖(CMCS)中的至少一种。

5 负极活性物质层通常还包括导电剂和其他可选助剂。

作为示例，导电剂可以为超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中一种或几种。

作为示例，其他可选助剂可以是PTC热敏电阻材料等。

10 负极集流体可以采用常规金属箔片或复合集流体。作为示例，金属箔片可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料(铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等)形成在高分子材料基材(如聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)等的基材)上而形成。

15 作为示例，可以通过以下方式制备负极极片：将上述用于制备负极极片的组分，例如负极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他组分分散于溶剂(例如去离子水)中，形成负极浆料；将负极浆料涂覆在负极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到负极极片。

上述原料未特别说明的均可以通过市购获得。

20 二次电池

二次电池，是指在电池放电后可通过充电的方式使活性材料激活而继续使用的电池。

25 通常情况下，二次电池包括正极极片、本申请上述提供的负极极片、隔离膜及电解质。在电池充放电过程中，活性离子在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，起到隔离的作用。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。

正极极片

在二次电池中，正极极片通常包括正极集流体及设置在正极集流体至少一个表面上的正极膜层，正极膜层包括正极活性材料。

作为示例，正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极膜层设置在正

极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

作为示例，正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

当二次电池为锂离子电池时，正极活性材料可采用本领域公知的用于锂离子电池的正极活性材料。作为示例，正极活性材料可包括以下材料中的至少一种：橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池正极活性材料的传统材料。这些正极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。其中，锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物（如 LiCoO_2 ）、锂镍氧化物（如 LiNiO_2 ）、锂锰氧化物（如 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 ）、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物（如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{333} ）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{523} ）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{211} ）、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{622} ）、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{811} ）、锂镍钴铝氧化物（如 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）及其改性化合物等中的至少一种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂（如 LiFePO_4 （也可以简称为 LFP ））、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂（如 LiMnPO_4 ）、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料中的至少一种。

当二次电池为钠离子电池时，正极活性材料可采用本领域公知的用于钠离子电池的正极活性材料。作为示例，正极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合。其中，正极活性物质可选自钠铁复合氧化物(NaFeO_2)、钠钴复合氧化物(NaCoO_2)、钠铬复合氧化物(NaCrO_2)、钠锰复合氧化物(NaMnO_2)、钠镍复合氧化物(NaNiO_2)、钠镍钛复合氧化物($\text{NaNi}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_2$)、钠镍锰复合氧化物($\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$)、钠铁锰复合氧化物($\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$)、钠镍钴锰复合氧化物($\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)、钠铁磷酸化合物(NaFePO_4)、钠锰磷酸化合物(NaMnPO_4)、钠钴磷酸化合物(NaCoPO_4)、普鲁士蓝类材料、聚阴离子材料(磷酸盐、氟磷酸盐、焦磷酸盐、硫酸盐)等，但本申请并不限于这些材料，本申请还可以使用其他可被用作钠离子电池正极活性物质的传统公知的材料。

所述正极膜层通常还可选地包括粘结剂、导电剂和其他可选助剂。

作为示例，所述粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

5 作为示例，所述导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

作为示例，可以通过以下方式制备正极极片：将上述用于制备正极极片的组分，例如正极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂（例如 N-甲基吡咯烷酮）中，形成正极浆料；将正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到正极极片。

10

隔离膜

在一些实施方式中，二次电池中还包括隔离膜。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

在一些实施方式中，隔离膜的材质可选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种。隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜，没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料可以相同或不同，没有特别限制。

15

在一些实施方式中，正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

电解液

20 二次电池可以包括电解液，电解液在正极和负极之间起到传导离子的作用。电解液可以包括电解质盐和溶剂。

作为示例，电解质盐可选自六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）、四氟硼酸锂（ LiBF_4 ）、高氯酸锂（ LiClO_4 ）、六氟砷酸锂（ LiAsF_6 ）、双氟磺酰亚胺锂（ LiFSI ）、双三氟甲磺酰亚胺锂（ LiTFSI ）、三氟甲磺酸锂（ LiTFS ）、二氟草酸硼酸锂（ LiDFOB ）、二草酸硼酸锂（ LiBOB ）、二氟磷酸锂（ LiPO_2F_2 ）、二氟二草酸磷酸锂（ LiDFOP ）及四氟草酸磷酸锂（ LiTFOP ）中的一种或几种。

25

作为示例，所述溶剂可选自碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二丙酯（DPC）、碳酸甲丙酯（MPC）、碳酸乙丙酯（EPC）、碳酸亚丁酯（BC）、氟代碳酸亚乙酯（FEC）、

甲酸甲酯（MF）、乙酸甲酯（MA）、乙酸乙酯（EA）、乙酸丙酯（PA）、丙酸甲酯（MP）、丙酸乙酯（EP）、丙酸丙酯（PP）、丁酸甲酯（MB）、丁酸乙酯（EB）、1,4-丁内酯（GBL）、环丁砜（SF）、二甲砜（MSM）、甲乙砜（EMS）及二乙砜（ESE）中的一种或几种。

5 在一些实施方式中，电解液中还包括添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂，也可以包括正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温性能的添加剂、改善电池低温性能的添加剂等。

在一些实施方式中，本申请的二次电池为锂离子二次电池。

10 可以按照本领域常规方法制备二次电池，例如将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序卷绕（或叠片），使隔离膜处于正极极片与负极极片之间起到隔离的作用，得到电芯，将电芯置于外包装中，注入电解液并封口，得到二次电池。

本申请实施例对二次电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。如图 5 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

15 在一些实施例中，二次电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解液。

在一些实施例中，二次电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。二次电池的外包装也可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，作为塑料，可列举出聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚丁二酸丁二醇酯等。

20 在一些实施例中，参照图 6，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。其中，壳体 51 可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形成容纳腔。壳体 51 具有与容纳腔连通的开口，盖板 53 能够盖设于所述开口，以封闭所述容纳腔。

正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件 52。电极组件 52 封装于所述容纳腔。电解液浸润于电极组件 52 中。二次电池 5 所含电极组件 52 的数量可以为一个或多个，可根据需求来调节。

25 在一些实施例中，二次电池可以组装成电池模块，电池模块所含二次电池的数量可以为多个，具体数量可根据电池模块的应用和容量来调节。

图 7 是作为一个示例的电池模块 4。在电池模块 4 中，多个二次电池 5 可以是沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个二次电池 5 进行固定。

可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个二次电池 5 容纳于该容纳空间。

在一些实施例中，上述电池模块还可以组装成电池包，电池包所含电池模块的数量可以根据电池包的应用和容量进行调节。

5 图 8 和图 9 是作为一个示例的电池包 1。在电池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 2 能够盖设于下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

用电装置

10 本申请还提供一种用电装置，所述用电装置包括所述的二次电池、电池模块、或电池包中的至少一种。所述二次电池、电池模块或电池包可以用作所述装置的电源，也可以作为所述装置的能量存储单元。所述装置可以但不限于移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、机动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等。

所述装置可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

图 10 是作为一个示例的用电装置 6。该用电装置 6 为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

20 作为另一个示例的装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该装置通常要求轻薄化，可以采用二次电池作为电源。

以下结合实施例进一步说明本申请的有益效果。

实施例

25 为了使本申请所解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚，以下将结合实施例和附图进行进一步详细说明。显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。以下对至少一个示例性实施例的描述实际上仅仅是说明性的，决不作为对本申请及其应用的任何限制。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有付出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例都属于本申请保护的范围。

本申请的实施例中所用的材料均可以通过商购获得。

一、粘结剂组合物的制备

实施例 1

1) 将 44g 单壁碳纳米管通过球磨机加工到 5 μ m 的长度，加入 400g 聚乙烯醇纤维
5 素分散液中，再加入 0.66g 过硫酸铵、52.8g 丙烯酸和 13.2g 丙烯酰胺，在 80 $^{\circ}$ C 下搅拌反
应 8h 得到改性粘结剂，将改性粘结剂经水洗、离心除杂处理后，加入去离子水稀释得
到改性粘结剂固含量为 1% 的预分散液；

2) 将 600g 丙烯酸、300g 丙烯腈、100g 丙烯酰胺和 0.5g 过硫酸铵加入到 2000g 去
离子水中，在 80 $^{\circ}$ C 下搅拌反应 12h，得到第二粘结剂固含量为 33.3% 的溶液；

10 3) 将 2kg 的步骤 1) 中的预分散液与 720g 步骤 2) 中的溶液混合，以 1200r/min 的转
速搅拌 120 min，搅拌罐温度：80 $^{\circ}$ C，加入 LiOH 溶液调节 pH 至 7 后，加入去离子水调
节粘结剂组合物固含量为 3%，制得含有粘结剂组合物的溶液。其中，改性粘结剂和第
二粘结剂的质量比为 1:12。

实施例 2-11

15 实施例 2-11 中粘结剂组合物的制备方法与实施例 1 中粘结剂组合物的制备方法基
本相同，区别仅在于：制备改性粘结剂时各单体的种类及各单体与导电碳纳米管的用量
比、制备第二粘结剂时单体的种类及各单体的用量百分比、改性粘结剂与第二粘结剂的
质量比中的至少一项不同。具体详见表 1。

二、粘结剂组合物性能测试

1. 形貌测试方法

20 将实施例 1 中制得的粘结剂组合物和单独的单壁碳纳米管分别稀释至单壁碳纳米
管的固含量为 0.05%，然后分别滴加在铜箔上烘干，用 ZEISS sigma 300 扫描电子显微
镜进行测试，然后参照标准 JY/T010-1996 进行测试，对样品形貌进行观测。

25 需要说明的是，实施例 1 中制得的粘结剂组合物中的粘结剂部分在扫描电镜下观察
不到，仅能观察到单壁碳纳米管的形貌。

实施例 1 的 SEM 结果如图 1 所示，单独的单壁碳纳米管的 SEM 结果如图 2 所示。
由图 1 和图 2 可知，实施例 1 中粘结剂组合物中单壁碳纳米管上的杂质少，分散均匀；
而单独的单壁碳纳米管杂质多，单壁碳纳米管之间出现聚集。表明第一接枝剂可增大单
壁碳纳米管的空间位阻，第二粘结剂可对单壁碳纳米管起到悬浮和进一步分散的作用，

使导电碳纳米管得到较好分散，减少导电碳纳米管的聚集。

2. 粘结剂组合物的电阻率测试方法

将实施例 1 的粘结剂组合物和单独的单壁碳纳米管分别按单壁碳纳米管的固含量为 0.2%、0.1%、0.08%、0.06%、0.04%、0.02% 进行逐步稀释，每步稀释后的胶液倒进
5 西林瓶，将浆料电阻仪的电极插入西林瓶中，上中下三个通道均浸没在胶液中，记录上中下三个通道的数据，取平均值。结果如图 3 所示。

由图 3 可知，在单壁碳纳米管固含量相同的条件下，实施例 1 中的粘结剂组合物具有更低的电阻率，导电性更好，且仅需要极少量的粘结剂组合物即可达到构建导电网络的效果。

10 3. 粘度测试方法

取各实施例中含有改性粘结剂的溶液、含有第二粘结剂的溶液和含有粘结剂组合物的溶液进行粘度测定。具体如下：

取各实施例中的含有改性粘结剂的溶液，根据不同转子对应不同的粘度。检测温度：
15 25±1℃；采用转子及转速：64#转子，12 r/min，取第 6min 数值；设备型号：DV-2TLV 博勒飞粘度计。

取各实施例中的含有第二粘结剂的溶液，加去离子水稀释至第二粘结剂的固含量为 3%，根据不同转子对应不同的粘度。检测温度：25±1℃；采用转子及转速：64#转子，12 r/min，取第 6min 数值；设备型号：DV-2TLV 博勒飞粘度计。

取各实施例中的含有粘结剂组合物的溶液，根据不同转子对应不同的粘度。检测温
20 度：25±1℃；采用转子及转速：64#转子，12 r/min，取第 6min 数值；设备型号：DV-2TLV 博勒飞粘度计。

各实施例中部分参数和部分性能测试结果如下表 1 所示。

表 1

组别	改性粘结剂						第二粘结剂				粘结剂组合物	
	导电碳纳米管种类	丙烯酸类单体种类	丙烯腈类单体种类	丙烯酰胺类单体种类	M11:M12:M13:M10	η1 mPa·s	丙烯酸类单体种类及占比	丙烯腈类单体种类及占比	丙烯酰胺类单体种类及占比	η2 mPa·s	W1	η3 mPa·s
实施例 1	单壁碳纳米管	丙烯酸	/	丙烯酰胺	0.528:0.0:0.132:0.44	28300	丙烯酸 60%	丙烯腈 30%	丙烯酰胺 10%	5250	1:12	20350
实施例 2	单壁碳纳米管	丙烯酸	/	丙烯酰胺	0.528:0.0:0.132:0.44	28300	丙烯酸 60%	丙烯腈 30%	丙烯酰胺 10%	5250	1:10	24450
实施例 3	单壁碳纳米管	丙烯酸	/	丙烯酰胺	0.528:0.0:0.132:0.44	28300	丙烯酸 60%	丙烯腈 30%	丙烯酰胺 10%	5250	1:8	26850

实施例 4	单壁碳纳米管	丙烯酸	丙烯腈	丙烯酰胺	0.2:0.18:0.06:0.2	24250	丙烯酸 60%	丙烯腈 30%	丙烯酰胺 10%	5250	1:8	23550
实施例 5	单壁碳纳米管	丙烯酸	丙烯腈	丙烯酰胺	0.8:0.10:0.18:0.6	36850	丙烯酸 60%	丙烯腈 30%	丙烯酰胺 10%	5250	1:8	29050
实施例 6	单壁碳纳米管	丙烯酸	丙烯腈	丙烯酰胺	0.528:0:0.132:0.44	28300	丙烯酸 50%	丙烯腈 40%	丙烯酰胺 10%	6500	1:8	27800
实施例 7	单壁碳纳米管	丙烯酸	丙烯腈	丙烯酰胺	0.528:0:0.132:0.44	28300	丙烯酸 80%	丙烯腈 20%	/	4800	1:8	25500
实施例 8	单壁碳纳米管	丙烯酸	丙烯腈	丙烯酰胺	0.528:0:0.132:0.44	28300	丙烯酸 50%	丙烯腈 30%	丙烯酰胺 20%	6350	1:8	27450
实施例 9	双壁碳纳米管	甲基丙烯酸	乙基丙烯腈	乙甲基丙烯酰胺	0.528:0:0.132:0.44	32400	甲基丙烯酸 60%	乙基丙烯腈 30%	N, N-二甲基丙烯酰胺 10%	5800	1:12	22600
实施例 10	双壁碳纳米管	乙基丙烯酸	丙基丙烯腈	N, N-二甲基丙烯酰胺	0.528:0:0.132:0.44	33650	甲基丙烯酸 60%	甲基丙烯腈 30%	乙基丙烯酰胺 10%	5400	1:10	22350
实施例 11	单壁碳纳米管	丙基丙烯酸	甲基丙烯腈	丙基丙烯酰胺	0.528:0:0.132:0.44	35800	乙基丙烯酸 60%	丙基丙烯腈 30%	丙基丙烯酰胺 10%	6100	1:9	28950

其中，M11 表示制备改性粘结剂时丙烯酸类单体的用量，M12 表示制备改性粘结剂时丙烯腈类单体的用量，M13 表示制备改性粘结剂时丙烯酰胺类单体的用量，M10 表示制备改性粘结剂时导电碳纳米管的用量； η_1 表示 25°C 时改性粘结剂固含量为 1% 的溶液的粘度， η_2 表示 25°C 时第二粘结剂固含量为 3% 的溶液的粘度， η_3 表示 25°C 时粘结剂组合物固含量为 3% 的溶液的粘度；W1 表示改性粘结剂和第二粘结剂的质量比。

三、负极浆料的制备

实施例 12

将 2397g 石墨、126g 硅粉、13g 导电炭黑、8g 羧甲基纤维素钠加入最大容量为 5L 的行星搅拌罐中，公转速度 25r/min，自转速度 800r/min，搅拌 15min；

在行星搅拌罐中加入 1253g 去离子水，公转速度 15r/min，自转速度 400r/min，搅拌 60min；

在行星搅拌罐中加入 49g 增塑剂，953g 实施例 1 中的粘结剂组合物，147g 去离子水，公转速度 25r/min，自转速度 1800r/min，搅拌 60min；

在搅拌罐中加入 49g 丁苯橡胶，公转速度 25r/min，自转速度 800r/min，搅拌 30min。

实施例 13-34

实施例 13-34 中负极浆料的制备方法与实施例 12 中负极浆料的制备方法基本相同，区别仅在于：制备时采用的粘结剂组合物的种类、石墨与硅粉及粘结剂组合物之间的质量比中的至少一项不同；同时实施例 13-34 中通过调整去离子水和丁苯橡胶的加入量，

以使最后制得的负极浆料的总质量与实施例 12 中负极浆料的总质量相同。具体详见下表 2。

对比例 1

对比例 1 中负极浆料的制备方法与实施例 12 中负极浆料的制备方法基本相同，区别仅在于：未加入粘结剂组合物，采用聚丙烯酸类粘结剂和单壁碳纳米管替代，水性粘结剂和单壁碳纳米管的质量之和与粘结剂组合物的质量相同，且单壁碳纳米管的质量与粘结剂组合物中含有的单壁碳纳米管的质量相同；同时对比例 1 中通过调整去离子水和丁苯橡胶的加入量，以使最后制得的负极浆料的总质量与实施例 12 中负极浆料的总质量相同。具体详见下表 2。

10 对比例 2

对比例 2 中负极浆料的制备方法与实施例 12 中负极浆料的制备方法基本相同，区别仅在于：未加入粘结剂组合物，采用相同质量的丁苯橡胶替代，同时对比例 2 中通过调整去离子水和丁苯橡胶的加入量，以使最后制得的负极浆料的总质量与实施例 12 中负极浆料的总质量相同。具体详见下表 2。

15 四、负极浆料的性能测试

1.浆料稳定性测试方法：取各实施例和对比例中的浆料 4 杯；各取其中的一杯浆料静置 0h, 4h, 8h, 12h, 24h 和 48h 粘度，测试不同时间的粘度；再另外取两杯浆料，分别静置 24h 和 48h，分别用钢尺舀取不同深度的浆料，观察浆料的流动性；剩余的一杯浆料静置 48h, 将钢尺垂直沿烧杯边缘慢慢伸入到烧杯底部，并朝着对面边缘慢慢刮动，到达边缘后慢慢抽出钢尺，然后查看钢尺带出的沉淀情况。具体结果详见下表 2。

2.粘度测试方法：取各实施例和对比例中的负极浆料进行，加去离子水稀释至固含量为 48%，根据不同转子对应不同的粘度。检测温度：25±1°C；采用转子及转速：64# 转子，12 r/min，取第 6min 数值；设备型号：DV-2TLV 博勒飞粘度计。具体结果详见下表 2。

25 五、二次电池的制备

1、正极极片的制备：将正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)、粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF)、导电剂乙炔黑按照质量比为 97%:1.5%:1.5%溶于溶剂 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中，充分搅拌混合均匀后制备成正极浆料；将正极浆料均匀涂覆在正极集流体铝箔上，之后经过烘干、冷压、分切，得到正极极片。

2、隔离膜：以厚度为 12 μ m 的聚乙烯膜（PE）作为隔离膜。

3、电解液的制备：将碳酸亚乙酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）按体积比 1:1:1 混合，然后将 LiPF₆ 均匀溶解在上述溶液中，得到电解液。该电解液中，LiPF₆ 的浓度为 1 mol/L。

5 4、负极极片的制备：将上述各实施例和对比例中的负极浆料分别均匀涂布在铜箔上，经高温烘干，冷压，分切得到负极极片；

5、电芯的制备：将上述正极极片、隔离膜、负极极片及隔离液组装成软包电池。

六、电池性能测试

1. 容量保持率测试方法

10 在 25 $^{\circ}$ C 下，将上述各实施例和对比例中制备的电池，以 1/3C 恒流充电至 4.25V，再以 4.25V 恒定电压充电至电流为 0.05C，搁置 5min，再以 1/3C 放电至 2.8V，所得容量记为初始容量 C₀。对上述同一个电池重复以上步骤，并同时记录循环第 n 次后电池的放电容量 C_n，则每次循环后电池容量保持率 $P_n = C_n / C_0 * 100\%$ ；在上述测试条件下循环 500 次之后测得的数据，即 P₅₀₀ 的值。结果详见下表 2。

15 实施例 12 和对比例 1 中二次电池的循环容量保持率如图 4 所示，由图 4 可知，本申请的粘结剂组合物具有与对比例 1 相当的维持二次电池循环寿命的能力，无恶化。

2. 极片粘结力测试方法

在 25 $^{\circ}$ C 下，分别将上述各实施例和对比例中的负极极片取为待测试极片，用刀片截取宽度为 0mm、长度为 100~160mm 的极片试样，将专用双面胶贴于钢板上，胶带宽度
20 为 20mm、长度为 90- 150mm，将截取的极片试样贴在双面胶上，测试面朝下，后用压辊沿同一个方向滚压三次，将宽度与极片试样等宽，长度大于极片试样长度 80~200mm 的纸带插入极片试样下方，并且用皱纹胶固定，打开拉力机电源，指示灯亮，调整限位块到合适位置，将钢板未贴极片试样的一端用下夹具固定，将纸带向上翻折，用上夹具
25 固定，利用拉力机附带的手动控制器上的“上行”和“下行”按钮调整上夹具的位置，打开与拉力机链接的专用电脑，双击桌面软件图标，进行测试，拉伸速率为 50m/min，测试距离为 50mm，软件每 10s 取一个数据点，测定负极极片的粘结力。具体结果详见下表 2。

3. 将上述各实施例和对比例制得的二次电池进行 25 $^{\circ}$ C 下负极极片满充循环膨胀性能测试方法：

在 25℃下，将制作好的二次电池以 0.5C 倍率充电到 4.4V 后恒压充电至电流低于 0.05C，然后使用 1C 倍率放电至 2.8V；将二次电池循环 100 次后，以 1C 倍率恒流充电至电压为 4.25V，再在 4.25V 电压下恒压充电至电流小于等于 0.05 C，之后静置 5 min，此时电池为满充状态，然后在干燥房中拆解循环后的电池，获得满充循环后的负极极片。

- 5 对负极极片进行截面 CP 表征，测量负极极片的厚度 L1，冷压后测得的负极极片的厚度为 L0，基于公式 $(L1-L0)/L1*100$ 计算负极活性物质层的反弹率。

各实施例和对比例中部分参数设置和性能数据如表 2 所示。

表 2

组别	负极浆料							负极极片		二次电池
	粘结剂组合物来源	粘结剂组合物溶液加入量	W2	丁苯橡胶	水	η_4 mPa·s	稳定性	粘结力 N/cm	反弹率	循环容量保持率 500cycle(%)
实施例 12	实施例 1 中粘结剂组合物	953g	79.9:4.2 :0.95	49g	147g	12500	48h 无凝胶，无沉降	14.4	28.28%	93.40%
实施例 13	实施例 1 中粘结剂组合物	693g	79.9:4.2 :0.69	65g	391g	8950	48h 无凝胶，无沉降	11.4	30.13%	92.74%
实施例 14	实施例 1 中粘结剂组合物	780g	79.9:4.2 :0.78	60g	309g	10750	48h 无凝胶，无沉降	12.2	29.66%	92.93%
实施例 15	实施例 1 中粘结剂组合物	867g	79.9:4.2 :0.867	54g	228g	11200	48h 无凝胶，无沉降	13.3	29.05%	93.27%
实施例 16	实施例 1 中粘结剂组合物	1040g	79.9:4.2 :1.04	43g	66g	13300	48h 无凝胶，无沉降	14.9	27.96%	93.54%
实施例 17	实施例 2 中粘结剂组合物	953g	79.9:4.2 :0.95	49g	147g	13050	48h 无凝胶，无沉降	13.5	27.95%	93.55%
实施例 18	实施例 2 中粘结剂组合物	693g	79.9:4.2 :0.69	65g	391g	10400	48h 无凝胶，无沉降	11.1	29.67%	92.88%
实施例 19	实施例 2 中粘结剂组合物	780g	79.9:4.2 :0.78	60g	309g	11050	48h 无凝胶，无沉降	11.8	29.23%	93.06%
实施例 20	实施例 2 中粘结剂组合物	867g	79.9:4.2 :0.867	54g	228g	12350	48h 无凝胶，无沉降	12.7	28.64%	93.34%
实施例 21	实施例 2 中粘结剂组合物	1040g	79.9:4.2 :1.04	43g	66g	14500	48h 无凝胶，无沉降	14.6	27.69%	93.67%
实施例 22	实施例 3 中粘结剂组合物	953g	79.9:4.2 :0.95	49g	147g	14750	48h 轻微凝胶，无沉降	13.8	27.55%	93.63%
实施例 23	实施例 3 中粘结剂组合物	693g	79.9:4.2 :0.69	65g	391g	11150	48h 无凝胶，无沉降	10.9	29.27%	92.95%
实施例 24	实施例 3 中粘结剂组合物	780g	79.9:4.2 :0.78	60g	309g	12700	48h 无凝胶，无沉降	11.6	28.54%	93.18%
实施例 25	实施例 3 中粘结剂组合物	867g	79.9:4.2 :0.867	54g	228g	13450	48h 轻微凝胶，无沉降	12.9	27.69%	93.49%
实施例 26	实施例 3 中粘结剂组合物	1040g	79.9:4.2 :1.04	43g	66g	15800	48h 轻微凝胶，无沉降	15.3	27.43%	93.85%
实施例 27	实施例 4 中粘结剂组合物	953g	79.9:4.2 :0.95	49g	147g	12800	48h 无凝胶，无沉降	14.5	28.18%	93.48%
实施例 28	实施例 5 中粘结剂组合物	953g	79.9:4.2 :0.95	49g	147g	14900	48h 轻微凝胶，无沉降	14.7	27.96%	93.51%
实施例 29	实施例 6 中粘结剂组合物	953g	79.9:4.2 :0.95	49g	147g	14800	48h 轻微凝胶，无沉降	15.1	27.62%	93.54%
实施例 30	实施例 7 中粘结剂组合物	953g	79.9:4.2 :0.95	49g	147g	13650	48h 轻微凝胶，无沉降	13.7	31.08%	92.48%

实施例 31	实施例 8 中粘结剂组合物	953g	79.9:4.2:0.95	49g	147g	14750	48h 轻微凝胶, 无沉降	14.3	28.16%	93.35%
实施例 32	实施例 9 中粘结剂组合物	953g	79.9:4.2:0.95	49g	147g	13600	48h 无凝胶, 无沉降	14.1	29.16%	93.25%
实施例 33	实施例 10 中粘结剂组合物	953g	79.9:4.2:0.95	49g	147g	13250	48h 无凝胶, 无沉降	14.2	29.35%	93.28%
实施例 34	实施例 11 中粘结剂组合物	953g	79.9:4.2:0.95	49g	147g	14850	48h 轻微凝胶, 无沉降	14.3	29.23%	93.26%
对比例 1	采用水性粘结剂+单壁碳纳米管替代粘结剂组合物	/	79.9:4.2:0.95	49g	147g	13700	12h 中度凝胶, 无沉降	13.5	29.39%	93.23%
对比例 2	采用丁苯橡胶替代粘结剂组合物	/	79.9:4.2:0.95	108g	051g	7250	48h 无凝胶, 轻微沉降	17.3	39.1%	87.65%

其中, 表 2 中 W2 表示实施例 12-34 的负极浆料中石墨、硅粉和粘结剂组合物三者之间的质量比, 或对比例 1 的负极浆料中石墨的质量、硅粉的质量与水性粘结剂和单壁碳纳米管的总质量的比例, 或对比例 2 的负极浆料中石墨、硅粉和用于替代粘结剂组合物的丁苯橡胶之间的质量比; η_4 表示 25°C 时粘结剂组合物固含量为 1% 的溶液的粘度。表 2 中水表示制备负极浆料时, 第二次加入的去离子水的质量。

由表 1 及表 2 中各实施例和对比例 1 可知, 粘结剂组合物中通过第一接枝剂接枝在导电碳纳米管上, 第一接枝剂可增大导电碳纳米管的空间位阻, 使导电碳纳米管得到较好分散, 减少导电碳纳米管的聚集, 提高粘结剂组合物的稳定性; 第二粘结剂可对导电碳纳米管起到悬浮和进一步分散的作用, 进一步提高粘结剂的稳定性。如此上述改性粘结剂应用于负极浆料, 可有效防止负极浆料凝胶, 提高浆料稳定性, 提升加工性能。同时, 与对比例 1 相比, 将第一接枝剂接枝在导电碳纳米管上, 仍然可发挥对硅负极材料的体积膨胀抑制作用, 并不会减弱最后制得的二次电池的循环性能。

由表 1 及表 2 中各实施例和对比例 2 可知, 采用本申请的粘结剂组合物可提高负极浆料的稳定性, 改善加工性能, 同时可抑制硅负极材料的体积膨胀, 进而提升二次电池的循环性能。

实施例 22-26 的区别主要在于: 同一种粘结剂组合物溶液的加入量不同, 粘结剂组合物溶液加入量从大至小依次为实施例 26、实施例 22、实施例 25、实施例 24、实施例 23, 而实施例 22、实施例 25 和实施例 26 中负极浆料均出现轻微凝胶, 实施例 23 和实施例 24 中未出现凝胶。技术人员分析其原因, 这可能是因为实施例 22、实施例 25 和实施例 26 的负极浆料中粘结剂组合物加入量大, 相应地导电碳纳米管含量增加, 由于导电碳纳米管在负极浆料中的分散能力有限, 导电碳纳米管之间发生轻微相互作用导致轻

微凝胶。

实施例 1-3 的主要区别在于，粘结剂组合物中改性粘结剂和第二粘结剂的质量比不同，改性粘结剂和第二粘结剂的质量比在 1:(8~12)时，可有效提高粘结剂组合物的稳定性，进而提高负极浆料稳定性。

5 实施例 1 和实施例 4-5 的主要区别在于，制备改性粘结剂时采用的丙烯酸类单体、丙烯腈类单体、丙烯酰胺类单体及导电碳纳米管的质量比不同，丙烯酸类单体、丙烯腈类单体、丙烯酰胺类单体及导电碳纳米管的质量比在 (0.2~0.8):(0~0.18):(0.06~0.18):(0.2~0.6)时，可增大导电碳纳米管的空间位阻。

10 实施例 1 和实施例 6-8 的主要区别在于，制备第二粘结剂时采用的丙烯酸类单体、丙烯腈类单体、丙烯酰胺类单体占总单体的质量百分比不同，丙烯酸类单体在总单体中的质量占比为 50%~80%、丙烯腈类单体在总单体中的质量占比为 20%~40%及丙烯酰胺类单体在总单体中的质量占比为 0%~20%时，制备得到的第二粘结剂可对导电碳纳米管起到悬浮和进一步分散的作用，进一步提高粘结剂的稳定性。

15 以上所述，仅为本申请的具体实施方式，但本申请的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本申请揭露的技术范围内，可轻易想到各种等效的修改或替换，这些修改或替换都应涵盖在本申请的保护范围之内。因此，本申请的保护范围应以权利要求的保护范围为准。

权利要求书

1.一种改性粘结剂，包括：

导电碳纳米管；

第一接枝剂，位于所述导电碳纳米管上，所述第一接枝剂包括丙烯酸类单体单元-丙烯酸酰胺类单体单元的共聚物和/或丙烯酸类单体单元-丙烯腈类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物。

2.如权利要求1所述的改性粘结剂，其中，所述丙烯酸类单体单元对应的单体包括丙烯酸、C₁-C₆烷基取代的丙烯酸类单体；可选地，所述丙烯酸类单体单元对应的单体包括丙烯酸、C₁-C₃烷基取代的丙烯酸类单体；进一步可选地，所述丙烯酸类单体单元对应的单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸及丙基丙烯酸中的一种或多种；

所述丙烯腈类单体单元对应的单体包括丙烯腈、C₁-C₆烷基取代的丙烯腈类单体；可选地，所述丙烯腈类单体单元对应的单体包括丙烯腈、C₁-C₃烷基取代的丙烯腈类单体；进一步可选地，所述丙烯腈类单体单元对应的单体包括丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈及丙基丙烯腈中的一种或多种；

所述丙烯酰胺类单体单元对应的单体包括丙烯酰胺、C₁-C₆烷基取代的丙烯酰胺类单体；可选地，所述丙烯酰胺类单体单元对应的单体包括丙烯酰胺、C₁-C₃烷基取代的丙烯酰胺类单体；进一步可选地，所述丙烯酰胺类单体单元对应的单体包括丙烯酰胺、N，N-二甲基丙烯酰胺、乙基丙烯酰胺、丙基丙烯酰胺中的一种或多种。

3.如权利要求1至2任一项所述的改性粘结剂，其中，在25℃时，固含量为0.8%~1.4%的所述改性粘结剂的水溶液的粘度为20000 mPa·s~40000 mPa·s。

4.如权利要求1至3任一项所述的改性粘结剂，其中，所述第一接枝剂的重均分子量为5000 Da~100000 Da。

5.如权利要求1至4任一项所述的改性粘结剂，其中，所述导电碳纳米管包括单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。

6.如权利要求1至5任一项所述的改性粘结剂，其中，所述导电碳纳米管的长度为1μm~5μm。

7.一种粘结剂组合物，包括如权利要求1至6任一项所述的改性粘结剂和第二粘结剂；在25℃时，固含量为3%的所述第二粘结剂的粘度为2000 mPa·s~7000 mPa·s。

8.如权利要求7所述的粘结剂组合物，其中，所述第二粘结剂包括丙烯酸类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物和/或丙烯酸类单体单元-丙烯腈类单体单元-丙烯酰胺类单体单元的共聚物。

9.如权利要求 8 所述的粘结剂组合物,其中,所述丙烯酸类单体单元对应的单体包括丙烯酸、C₁-C₆ 烷基取代的丙烯酸类单体;可选地,所述丙烯酸类单体单元对应的单体包括丙烯酸、C₁-C₃ 烷基取代的丙烯酸类单体;进一步可选地,所述丙烯酸类单体单元对应的单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸及丙基丙烯酸中的一种或多种;

所述丙烯腈类单体单元对应的单体包括丙烯腈、C₁-C₆ 烷基取代的丙烯腈类单体;可选地,所述丙烯腈类单体单元对应的单体包括丙烯腈、C₁-C₃ 烷基取代的丙烯腈类单体;进一步可选地,所述丙烯腈类单体单元对应的单体包括丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈及丙基丙烯腈中的一种或多种;

所述丙烯酰胺类单体单元对应的单体包括丙烯酰胺、C₁-C₆ 烷基取代的丙烯酰胺类单体;可选地,所述丙烯酰胺类单体单元对应的单体包括丙烯酰胺、C₁-C₃ 烷基取代的丙烯酰胺类单体;进一步可选地,所述丙烯酰胺类单体单元对应的单体包括丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、乙基丙烯酰胺、丙基丙烯酰胺中的一种或多种。

10.如权利要求 7 至 9 任一项所述的粘结剂组合物,其中,所述第二粘结剂具有极性基团;

可选地,所述极性基团包括-COOH、-CN 和酰胺基中的一种或多种。

11.如权利要求 7 至 10 任一项所述的粘结剂组合物,其中,所述第二粘结剂的重均分子量为 50000 Da ~2000000 Da。

12.如权利要求 7 至 11 任一项所述的粘结剂组合物,其中,所述改性粘结剂和所述第二粘结剂的质量比为 1:(8~12)。

13.如权利要求 7 至 12 任一项所述的粘结剂组合物,其中,在 25℃时,固含量为 3% 的所述粘结剂组合物的水溶液的的粘度为 15000 mPa·s ~ 30000 mPa·s。

14.一种权利要求 1 至 6 任一项所述的改性粘结剂的制备方法,包括如下步骤:

丙烯酸类单体、丙烯酰胺类单体和所述导电碳纳米管在含有过硫酸盐的聚乙烯醇纤维素分散液中反应,形成所述改性粘结剂;

可选地,制备所述改性粘结剂的原料还包括丙烯腈类单体。

15.如权利要求 14 所述的改性粘结剂的制备方法,其中,所述丙烯酸类单体、所述丙烯腈类单体、所述丙烯酰胺类单体和所述导电碳纳米管的质量比为(0.2~0.8):(0.06~0.18):(0.06~0.18):(0.2~0.6)。

16.一种权利要求 7 至 13 任一项所述的粘结剂组合物的制备方法,包括如下步骤:

S1.采用如权利要求 14 至 15 任一项所述的方法制备所述改性粘结剂;

S2.采用丙烯酸类单体、丙烯腈类单体制备所述第二粘结剂;

S3.将所述改性粘结剂和所述第二粘结剂混合；

可选地，步骤 S2 中的制备原料还包括丙烯酰胺类单体。

17.如权利要求 16 所述的粘结剂组合物的制备方法，其中，步骤 S2 中，丙烯酸类单体在总单体中的质量占比为 50%~80%，丙烯腈类单体在总单体中的质量占比为 20%~40%，丙烯酰胺类单体在总单体中的质量占比为 0%~20%。

18.一种负极浆料，包括权利要求 1 至 6 任一项所述的改性粘结剂、权利要求 7 至 13 任一项所述的粘结剂组合物、权利要求 14 至 15 任一项所述的方法制备的改性粘结剂或权利要求 16 至 17 任一项所述的方法制备的粘结剂组合物中的至少一种。

19.一种负极极片，包括：

负极集流体；及

负极活性物质层，位于所述负极集流体的至少一个表面上；

其中，所述负极活性物质层包括包括权利要求 1 至 6 任一项所述的改性粘结剂、权利要求 7 至 13 任一项所述的粘结剂组合物、权利要求 14 至 15 任一项所述的方法制备的改性粘结剂或权利要求 16 至 17 任一项所述的方法制备的粘结剂组合物中的至少一种。

20.如权利要求 19 所述的负极极片，其中，所述负极活性物质层还包括第一负极活性物质和第二负极活性物质，所述第一负极活性物质、所述第二负极活性物质和所述粘结剂组合物的质量比为(80~95):(1~20):(0.5~2)。

21.一种二次电池，包括权利要求 19~20 任一项所述的负极极片。

22.一种电池模块，包括权利要求 21 所述的二次电池。

23.一种电池包，包括权利要求 22 所述的电池模块。

24.一种用电装置，包括权利要求 21 所述的二次电池、权利要求 22 所述的电池模块或权利要求 23 所述的电池包中的至少一种。

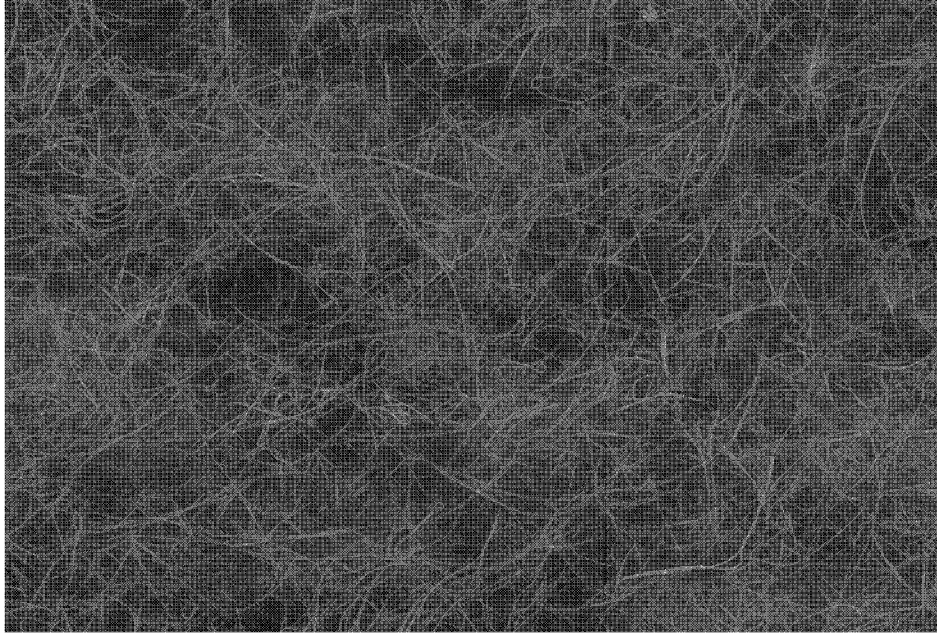


图 1

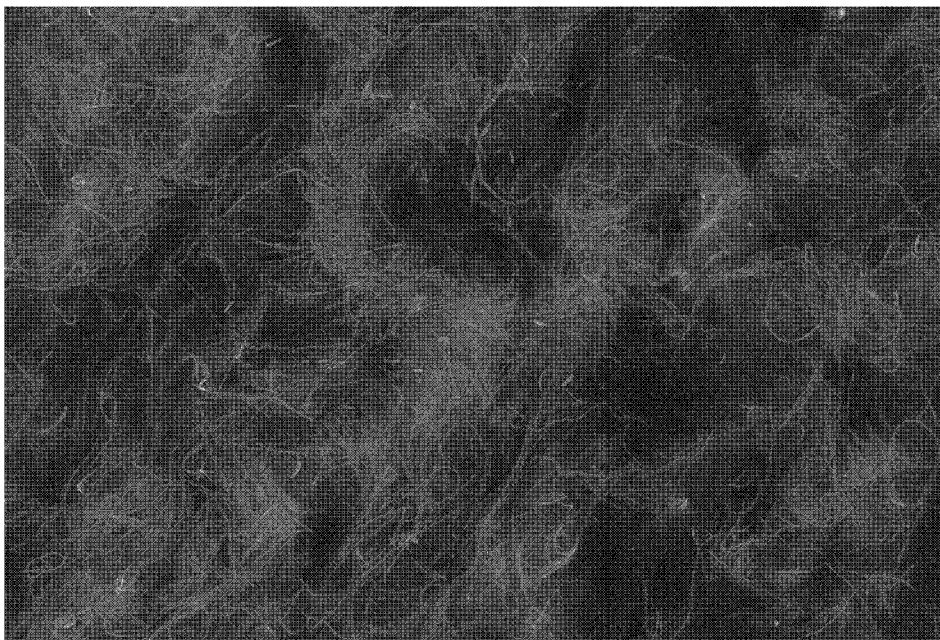


图 2

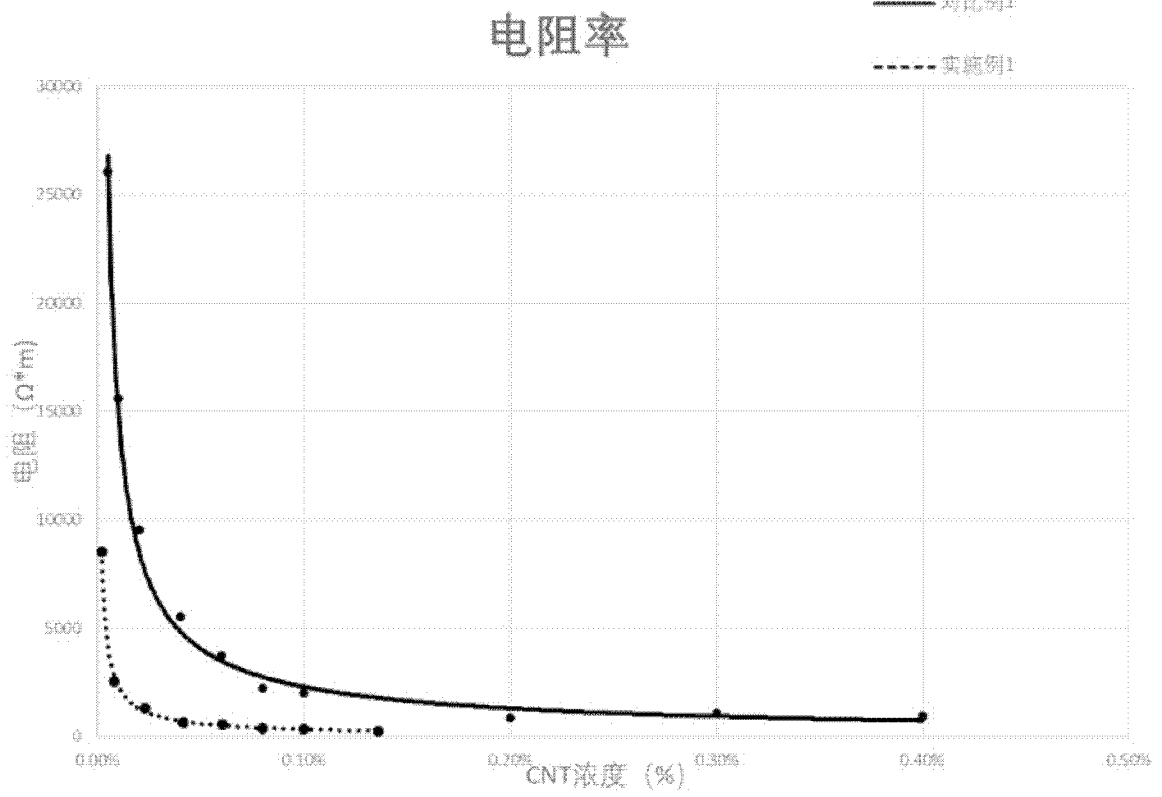


图 3

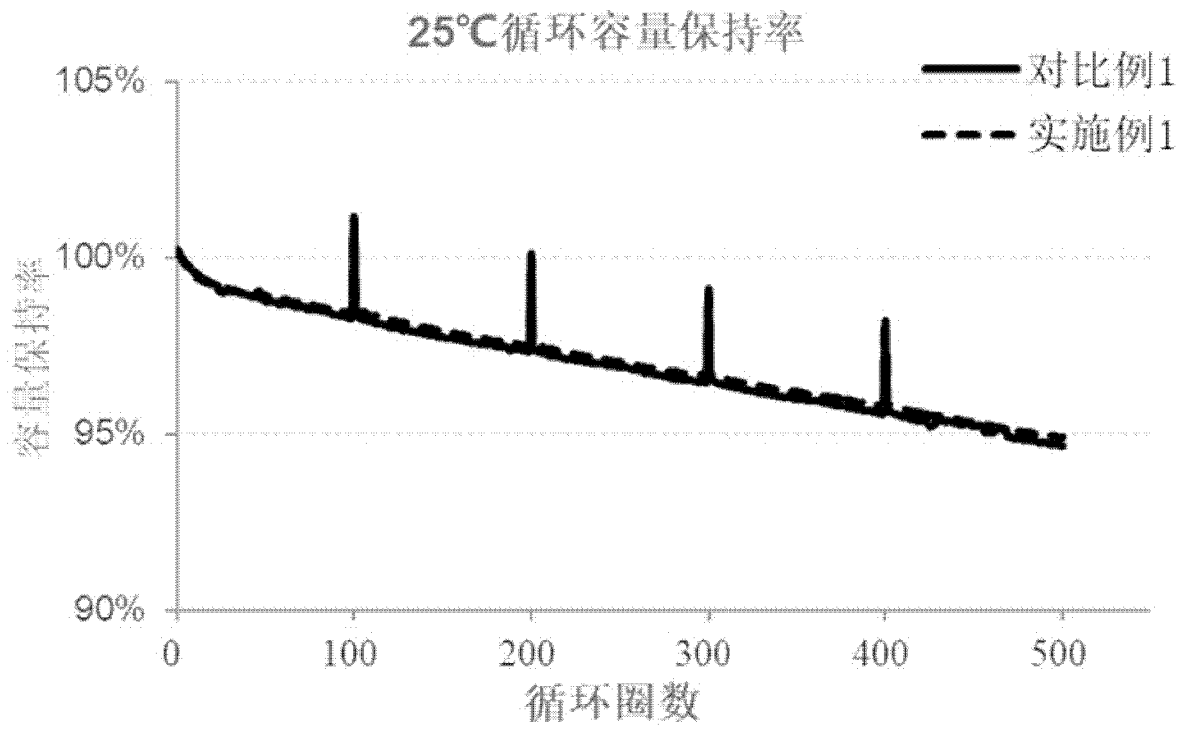


图 4

5

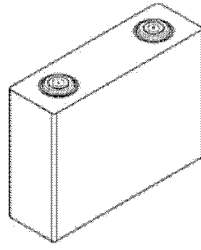


图 5

5

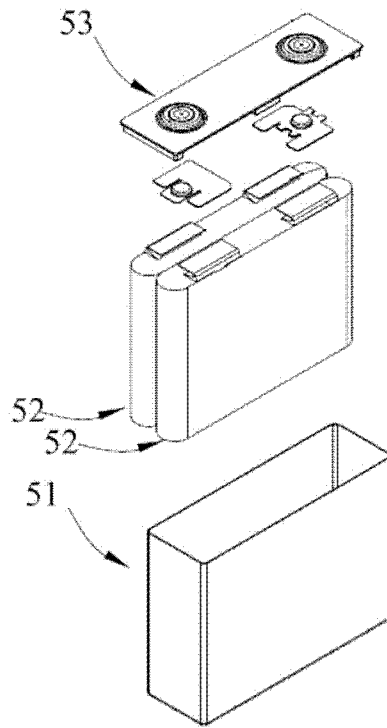


图 6

4

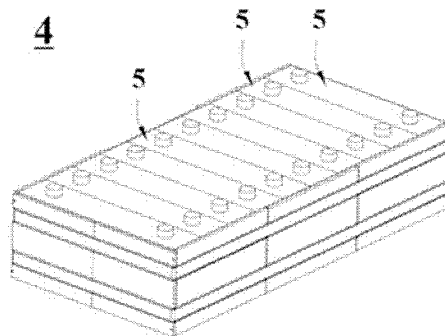


图 7

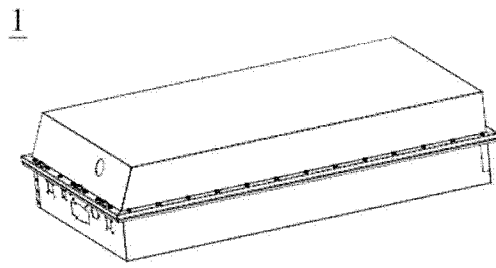


图 8

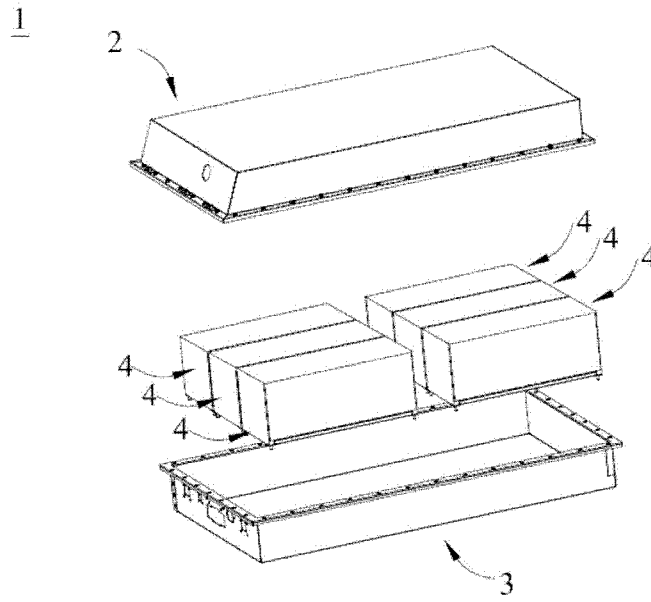


图 9

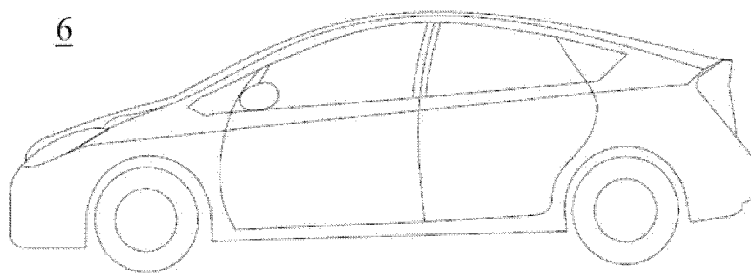


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/107446

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M4/62(2006.01)i;H01M10/0525(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC:H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNTXT, ENTXTC, CNKI, DWPI, ENTXT: 碳纳米管, 丙烯酸, 丙烯酰胺, 丙烯腈, 原位, 接枝, 粘合, 黏合, 黏结, 粘结, carbon nanotube, acrylic acid, acrylamide, acrylonitrile, in situ, graft???, bond???		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102875722 A (SICHUAN ZHIJIANG CHEMICAL NEW MATERIAL CO., LTD. et al.) 16 January 2013 (2013-01-16) description, paragraphs [0013]-[0128]	1-24
Y	WO 2021254245 A1 (GUANGDONG HAOZHI TECHNOLOGY CO., LTD.) 23 December 2021 (2021-12-23) description, paragraphs [0006]-[0106]	1-24
Y	CN 109461937 A (SHENZHEN EUBO NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 12 March 2019 (2019-03-12) description, paragraphs [0005]-[0059]	1-24
Y	CN 112952092 A (HUZHOU BYD BATTERY CO., LTD.) 11 June 2021 (2021-06-11) description, paragraphs [0004]-[0132]	1-24
Y	CN 1410455 A (SICHUAN UNIVERSITY) 16 April 2003 (2003-04-16) description, p. 2, paragraph 1 to p. 4, paragraph 2	1-24
A	US 2021115180 A1 (IMAM ABDULRAHMAN BIN FAISAL UNIVERSITY) 22 April 2021 (2021-04-22) entire document	1-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
29 March 2023		03 April 2023
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/107446

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102875722	A	16 January 2013	CN	102875722	B	02 July 2014
WO	2021254245	A1	23 December 2021	AU	2021292254	A1	09 February 2023
				EP	4136182	A1	22 February 2023
				TW	202201835	A	01 January 2022
				CA	3183239	A1	23 December 2021
				KR	20230024297	A	20 February 2023
				CN	115380096	A	22 November 2022
CN	109461937	A	12 March 2019	CN	109461937	B	22 June 2021
CN	112952092	A	11 June 2021	CN	112952092	B	11 November 2022
CN	1410455	A	16 April 2003	CN	1164620	C	01 September 2004
US	2021115180	A1	22 April 2021	US	2022348707	A1	03 November 2022
				US	11414513	B2	16 August 2022

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M4/62(2006.01)i;H01M10/0525(2010.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																																					
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>IPC:H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称,和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNXT,ENTXTC,CNKI,DWPI,ENTXT:碳纳米管,丙烯酸,丙烯酰胺,丙烯腈,原位,接枝,粘合,黏合,黏结,粘结,carbon nanotube, acrylic acid, acrylamide, acrylonitrile, in situ, graft???, bond???</p>																																					
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件,必要时,指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102875722 A (四川之江化工新材料有限公司等) 2013年1月16日 (2013 - 01 - 16) 说明书第[0013]-[0128]段</td> <td>1-24</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2021254245 A1 (广东省皓智科技有限公司) 2021年12月23日 (2021 - 12 - 23) 说明书第[0006]-[0106]段</td> <td>1-24</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 109461937 A (深圳市优宝新材料科技有限公司等) 2019年3月12日 (2019 - 03 - 12) 说明书第[0005]-[0059]段</td> <td>1-24</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 112952092 A (惠州比亚迪电池有限公司) 2021年6月11日 (2021 - 06 - 11) 说明书第[0004]-[0132]段</td> <td>1-24</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 1410455 A (四川大学) 2003年4月16日 (2003 - 04 - 16) 说明书第2页第1段到第4页第2段</td> <td>1-24</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2021115180 A1 (UNIV IMAM ABDULRAHMAN BIN FAISAL) 2021年4月22日 (2021 - 04 - 22) 全文</td> <td>1-24</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文件的具体类型:</td> <td>“T” 在申请日或优先权日之后公布,与申请不相抵触,但为了理解发明之理论或原理的在后文件</td> </tr> <tr> <td>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</td> <td>“X” 特别相关的文件,单独考虑该文件,认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</td> </tr> <tr> <td>“D” 申请人在国际申请中引证的文件</td> <td>“Y” 特别相关的文件,当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时,要求保护的发明不具有创造性</td> </tr> <tr> <td>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</td> <td>“&” 同族专利的文件</td> </tr> <tr> <td>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件,或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</td> <td></td> </tr> </table>			类型*	引用文件,必要时,指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 102875722 A (四川之江化工新材料有限公司等) 2013年1月16日 (2013 - 01 - 16) 说明书第[0013]-[0128]段	1-24	Y	WO 2021254245 A1 (广东省皓智科技有限公司) 2021年12月23日 (2021 - 12 - 23) 说明书第[0006]-[0106]段	1-24	Y	CN 109461937 A (深圳市优宝新材料科技有限公司等) 2019年3月12日 (2019 - 03 - 12) 说明书第[0005]-[0059]段	1-24	Y	CN 112952092 A (惠州比亚迪电池有限公司) 2021年6月11日 (2021 - 06 - 11) 说明书第[0004]-[0132]段	1-24	Y	CN 1410455 A (四川大学) 2003年4月16日 (2003 - 04 - 16) 说明书第2页第1段到第4页第2段	1-24	A	US 2021115180 A1 (UNIV IMAM ABDULRAHMAN BIN FAISAL) 2021年4月22日 (2021 - 04 - 22) 全文	1-24	* 引用文件的具体类型:	“T” 在申请日或优先权日之后公布,与申请不相抵触,但为了理解发明之理论或原理的在后文件	“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“X” 特别相关的文件,单独考虑该文件,认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性	“D” 申请人在国际申请中引证的文件	“Y” 特别相关的文件,当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时,要求保护的发明不具有创造性	“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“&” 同族专利的文件	“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件,或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)		“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件		“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	
类型*	引用文件,必要时,指明相关段落	相关的权利要求																																			
Y	CN 102875722 A (四川之江化工新材料有限公司等) 2013年1月16日 (2013 - 01 - 16) 说明书第[0013]-[0128]段	1-24																																			
Y	WO 2021254245 A1 (广东省皓智科技有限公司) 2021年12月23日 (2021 - 12 - 23) 说明书第[0006]-[0106]段	1-24																																			
Y	CN 109461937 A (深圳市优宝新材料科技有限公司等) 2019年3月12日 (2019 - 03 - 12) 说明书第[0005]-[0059]段	1-24																																			
Y	CN 112952092 A (惠州比亚迪电池有限公司) 2021年6月11日 (2021 - 06 - 11) 说明书第[0004]-[0132]段	1-24																																			
Y	CN 1410455 A (四川大学) 2003年4月16日 (2003 - 04 - 16) 说明书第2页第1段到第4页第2段	1-24																																			
A	US 2021115180 A1 (UNIV IMAM ABDULRAHMAN BIN FAISAL) 2021年4月22日 (2021 - 04 - 22) 全文	1-24																																			
* 引用文件的具体类型:	“T” 在申请日或优先权日之后公布,与申请不相抵触,但为了理解发明之理论或原理的在后文件																																				
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“X” 特别相关的文件,单独考虑该文件,认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性																																				
“D” 申请人在国际申请中引证的文件	“Y” 特别相关的文件,当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时,要求保护的发明不具有创造性																																				
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“&” 同族专利的文件																																				
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件,或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)																																					
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件																																					
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件																																					
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																																				
2023年3月29日	2023年4月3日																																				
ISA/CN的名称和邮寄地址	授权官员																																				
中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	罗文辉																																				
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (+86) 62089920																																				

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/107446

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102875722	A	2013年1月16日	CN	102875722	B	2014年7月2日
WO	2021254245	A1	2021年12月23日	AU	2021292254	A1	2023年2月9日
				EP	4136182	A1	2023年2月22日
				TW	202201835	A	2022年1月1日
				CA	3183239	A1	2021年12月23日
				KR	20230024297	A	2023年2月20日
				CN	115380096	A	2022年11月22日
CN	109461937	A	2019年3月12日	CN	109461937	B	2021年6月22日
CN	112952092	A	2021年6月11日	CN	112952092	B	2022年11月11日
CN	1410455	A	2003年4月16日	CN	1164620	C	2004年9月1日
US	2021115180	A1	2021年4月22日	US	2022348707	A1	2022年11月3日
				US	11414513	B2	2022年8月16日