



(10) 授权公告号 CN 116554397 B

(45) 授权公告日 2025. 04. 22

(21) 申请号 202310564278.0

(22) 申请日 2023.05.18

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116554397 A

(43) 申请公布日 2023.08.08

(73) 专利权人 深圳市德泰能源有限公司

地址 518110 广东省深圳市龙华区龙华街
道清华社区梅龙大道2125号卫东龙商
务大厦A栋1806

专利权人 东莞市德泰能源有限公司

(72) 发明人 邓旭东 张明东 韦民

(74) 专利代理机构 深圳维启专利代理有限公司

44827

专利代理师 李月娥

(51) Int.Cl.

C08F 226/02 (2006.01)

C08F 212/14 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102199077 A, 2011.09.28

CN 108203482 A, 2018.06.26

审查员 吴林健

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

一种锂电池负极粘结剂及其制备方法

(57) 摘要

本申请涉及锂电池技术领域,具体公开一种锂电池负极粘结剂。制备该粘结剂原料包括2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯单体和2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯单体。所述粘结剂包括所述2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯和所述2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯聚合的聚合物。该粘结剂由于多氰基、多甲氧苯基和被氧化的氨基的存在,聚合物链之间具有一定的位阻,不容易缠结,氰基具有强吸电子能力,吸引甲氧基、甲基等基团,位阻和吸电子效应的影响使得聚合链之间保持一定的距离,在高低温切换过程能保持结构稳定,膨胀系数小,耐冷热冲击,该粘结剂能保持良好的韧性和结构稳定性,耐冷热冲击,并且该粘结剂对石墨的亲合力好,有利于电荷的传递,有助于维护锂电池的循环性能。

1. 一种锂电池负极粘结剂,其特征在于,制备所述粘结剂原料包括2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯和2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯;所述粘结剂包括所述2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯和所述2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯聚合的产物;

制备所述粘结剂原料还包括自由基引发剂、乳化剂和溶剂;

所述自由基引发剂选自过氧化二碳酸双十六酯、过氧化二碳酸双十四酯、过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己酯)和过氧化二碳酸二-(2-乙基己基)酯之中的一种或多种;

所述乳化剂选自单乙醇胺硼酸酯、二乙醇胺硼酸酯和三乙醇胺硼酸酯中的一种或多种,所述溶剂为水;

按质量计,制备所述粘结剂的部分原料及其用量为:40~60份所述2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、40~60份所述2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、0.2~1份所述自由基引发剂和1~5份所述乳化剂。

2. 根据权利要求1所述的锂电池负极粘结剂,其特征在于,按质量计,制备所述粘结剂的部分原料及其用量为:50份所述2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、50份所述2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、0.5份所述自由基引发剂和3份所述乳化剂。

3. 一种如权利要求1或2所述的锂电池负极粘结剂的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括将所述2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯和所述2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、自由基引发剂、乳化剂和水混合,加热至60~80℃,进行聚合反应10~20h,得到所述粘结剂。

4. 根据权利要求3所述的锂电池负极粘结剂的制备方法,其特征在于,在将所述2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯和所述2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、自由基引发剂、乳化剂和水混合时,还加入二氟苯腈。

5. 根据权利要求4所述的锂电池负极粘结剂的制备方法,其特征在于,按质量计,制备所述粘结剂时,各成分用量分别为:所述2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯40~60份、所述2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯40~60份、自由基引发剂0.2~1份、乳化剂1~5份、水100~150份、二氟苯腈1~2份。

6. 根据权利要求3所述的锂电池负极粘结剂的制备方法,其特征在于,在将所述2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯和所述2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、自由基引发剂、乳化剂和水混合时,还加入乙酸铜。

一种锂电池负极粘结剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本申请涉及锂电池技术领域,更具体地说,涉及一种锂电池负极粘结剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂电池负极主要是由负级活性成分碳材料或者非碳材料、粘结剂和添加物混和做成,擦抹于铜箔的两侧,再经过干燥、挤压成型等工序生产加工而成。负极材料是锂离子电池储存锂的主体,使锂离子在充放电过程中嵌入与脱出。锂电池充电时,正极中锂原子电离成锂离子和电子,并且锂离子向负极运动与电子合成锂原子。放电时,锂原子从石墨晶体内部和负极表面电离成锂离子和电子,并在正极处合成锂原子。负极材料主要影响锂电池的首次效率、循环性能等,负极材料的性能也直接影响锂电池的性能,负极材料占锂电池总成本5~15%左右。

[0003] 若锂电池抗冷热冲击性能不佳,将严重限制电动汽车在寒冷地区的使用。制约锂电池抗冷热冲击性能的一大重要因素便是负极粘结剂的抗冷热冲击性能。目前一些锂电池负极粘结剂的抗冷热冲击性能欠佳,例如在-40~-30℃的低温下使用后,又在0℃以上环境中使用,体积膨胀率大导致电池电性能下降。因此,提高锂电池负极粘结剂的耐冷热冲击性能具有重要意义。

发明内容

[0004] 为了改善一些锂电池负极粘结剂的抗冷热冲击性能欠佳,电池循环性能显著下降的问题,本申请提出一种锂电池负极粘结剂及其制备方法,在冷热冲击环境中使用,仍能保持良好的性能。为此,本申请采用了以下技术方案。

[0005] 第一方面,本申请提出一种锂电池负极粘结剂,并采用以下技术方案。

[0006] 一种锂电池负极粘结剂,制备所述粘结剂原料包括2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯单体和2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯单体;所述粘结剂包括所述2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯和所述2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯聚合的聚合物。

[0007] 通过采用上述技术方案,2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯和2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯聚合得到聚合物,所述粘结剂包括该聚合物,该粘结剂由于多氰基、多甲氧苯基和被氧化的氨基的存在,聚合物链之间具有一定的位阻,不容易缠结,氰基具有强吸电子能力,吸引甲氧基、甲基等基团,位阻和吸电子效应的影响使得聚合链之间保持一定的距离,在高低温切换过程能保持结构稳定,膨胀系数小,在冷热冲击环境中使用,该粘结剂能保持良好的韧性和结构稳定性,并且该粘结剂对石墨的亲合力好,有利于电荷的传递,有助于维护锂电池的循环性能。

[0008] 作为该锂电池负极粘结剂的一种改进,制备所述粘结剂原料还包括自由基引发剂、乳化剂和溶剂。

[0009] 通过采用上述技术方案,乳化剂将2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯和2,4,5-三甲氧

基-1-丙烯基苯乳化分散在溶剂中,自由基引发剂引发两种单体的聚合反应,得到液态聚合物,易于保持粘性和保存。

[0010] 作为该锂电池负极粘结剂的一种改进,所述自由基引发剂选自过氧化二碳酸双十六酯、过氧化二碳酸双十四酯、过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己酯)和过氧化二碳酸二-(2-乙基己基)酯之中的一种或多种。

[0011] 通过采用上述技术方案,使用这些引发剂所制备的粘结剂,得到的聚合物支链少,具有适宜的粘性,具有较好的抗冷热冲击性能。

[0012] 作为该锂电池负极粘结剂的一种改进,所述乳化剂选自单乙醇胺硼酸酯、二乙醇胺硼酸酯和三乙醇胺硼酸酯中的一种或多种,所述溶剂为水。

[0013] 通过采用上述技术方案,这些乳化剂对2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯和2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯的融合性强,并且这些乳化剂在水中的溶解度大,使得2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯和2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯在水中的分散效果良好,促进聚合反应稳定的进行,生成的聚合物有较好的线性,支链少,粘性适宜,抗冷热冲击性能佳。以水为溶剂制备得到的聚合物分散在水中,水的蒸发速度较一般的有机溶剂慢,使得粘结剂用于制造负极过程有较为充分的凝结时间,方便作业。制成电池时,负极材料挥发的水分,相比于有机溶剂,不易助燃,安全性更高。

[0014] 作为该锂电池负极粘结剂的一种改进,按质量计,制备所述粘结剂的部分原料及其用量为:40~60份所述2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、40~60份所述2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、0.2~1份所述自由基引发剂和1~5份所述乳化剂。

[0015] 通过采用上述技术方案,各原料较为充分的反应,各成分利用率高,生成的聚合物聚合度较为均匀,有较好的抗冷热冲击性能。

[0016] 作为该锂电池负极粘结剂的一种改进,制备所述粘结剂的部分原料及其用量为:50份所述2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、50份所述2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、0.5份所述自由基引发剂和3份所述乳化剂。

[0017] 通过采用上述技术方案,各原料充分反应,生成的聚合物聚合度均匀,有良好的抗冷热冲击性能。

[0018] 第二方面,本申请还提出一种锂电池负极粘结剂的制备方法,并采用如下技术方案。

[0019] 一种如上所述的锂电池负极粘结剂的制备方法,所述制备方法包括将所述2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯和所述2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、自由基引发剂、乳化剂和水混合,加热至60~80℃,进行聚合反应10~20h,得到所述粘结剂。

[0020] 通过采用上述技术方案,在60~80℃下,乳化剂将2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯和2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯均匀的分散在水中,自由基引发剂供给自由基并引发单体的聚合,经过10~20h的聚合反应,单体转化为聚合物的转化率达到60~95%,较为充分的反应,得到的粘结剂具有良好的抗冷热冲击性能。

[0021] 作为该锂电池负极粘结剂的制备方法的一种改进,在将所述2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯和所述2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、自由基引发剂、乳化剂和水混合时,还加入二氟苯腈。

[0022] 通过采用上述技术方案,二氟苯腈含有氰基、氟基和苯基,对2-氨基-1,1,3-三氰

基-1-丙烯、2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯以及聚合链都具有一定斥力,因而能进一步提高2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯和2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯在水中的分散程度,提高了反应速率,二氟苯腈还提高生成的聚合物在水中的分散程度,进一步降低聚合物的缠结率,提高粘结剂的耐冷热冲击性能。该二氟苯腈可以是2,3-二氟苯腈、2,4-二氟苯腈、3,4-二氟苯腈、2,5-二氟苯腈或2,6-二氟苯腈。

[0023] 作为该锂电池负极粘结剂的制备方法的一种改进,按质量计,制备所述粘结剂时,各成分用量分别为:所述2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯40~60份、所述2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯40~60份、自由基引发剂0.2~1份、乳化剂1~5份、水100~150份、二氟苯腈1~2份。

[0024] 通过采用上述技术方案,适量的二氟苯腈提高了2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯和2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯在水中的分散程度,提高了反应速率,二氟苯腈还提高生成的聚合物在水中的分散程度,降低聚合物的缠结率,因而提高粘结剂的耐冷热冲击性能。

[0025] 作为该锂电池负极粘结剂的制备方法的一种改进,在将所述2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯和所述2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、自由基引发剂、乳化剂和水混合时,还加入乙酸铜。

[0026] 通过采用上述技术方案,乙酸铜和2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯的质量比可以为(2~4):(40~60),乙酸铜可以提升粘结剂和铜箔之间的电荷传递作用。

[0027] 综上所述,本申请的锂电池负极粘结剂及其制备方法具有如下有益效果:以2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯和2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯聚合得到了一种粘结剂,该粘结剂由于多氰基、多甲氧苯基和被氧化的氨基的存在,聚合物链之间具有一定的位阻,不容易缠结。氰基具有强吸电子能力,吸引甲氧基、甲基等基团,位阻和吸电子效应的影响使得聚合链之间保持一定的距离,在高低温切换过程能保持结构稳定,膨胀系数小,例如在-40~-30℃的低温下使用后,又在0℃以上环境中使用,该粘结剂能保持良好的韧性和结构稳定性,耐冷热冲击,并且该粘结剂对石墨的亲合力好,有利于电荷的传递,有助于维护锂电池的循环性能。

具体实施方式

[0028] 以下通过实施例对本申请的锂电池负极粘结剂及其制备方法做具体说明。以下各成分的份数均为质量份数。

[0029] 实施例1

[0030] 本实施例制备一种锂电池负极粘结剂,制备方法如下。

[0031] 取50份2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、50份2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、0.5份自由基引发剂、3份乳化剂、125份水,混合均匀,形成乳液,加热至70℃,进行聚合反应15h,得到粘结剂。

[0032] 其中,自由基引发剂为过氧化二碳酸双十六酯,乳化剂为单乙醇胺硼酸酯。

[0033] 实施例2

[0034] 本实施例制备一种锂电池负极粘结剂,和实施例1的不同在于原料配比不同,制备方法如下。

[0035] 取40份2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、60份2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、0.2份

自由基引发剂、5份乳化剂、100份水,混合均匀,形成乳液,加热至70℃,进行聚合反应15h,得到粘结剂。

[0036] 其中,自由基引发剂为过氧化二碳酸双十六酯,乳化剂为单乙醇胺硼酸酯。

[0037] 实施例3

[0038] 本实施例制备一种锂电池负极粘结剂,和实施例1的不同在于原料配比不同,制备方法如下。

[0039] 取60份2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、40份2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、1份自由基引发剂、1份乳化剂、150份水,混合均匀,形成乳液,加热至70℃,进行聚合反应15h,得到粘结剂。

[0040] 其中,自由基引发剂为过氧化二碳酸双十六酯,乳化剂为单乙醇胺硼酸酯。

[0041] 实施例4

[0042] 本实施例制备一种锂电池负极粘结剂,和实施例1的区别在于聚合温度和时间不同,制备方法如下。

[0043] 取50份2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、50份2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、0.5份自由基引发剂、3份乳化剂、125份水,混合均匀,形成乳液,加热至60℃,进行聚合反应10h,得到粘结剂。

[0044] 其中,自由基引发剂为过氧化二碳酸双十六酯,乳化剂为单乙醇胺硼酸酯。

[0045] 实施例5

[0046] 本实施例制备一种锂电池负极粘结剂,和实施例1的区别在于聚合温度和时间不同,制备方法如下。

[0047] 取50份2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、50份2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、0.5份自由基引发剂、3份乳化剂、125份水,混合均匀,形成乳液,加热至80℃,进行聚合反应20h,得到粘结剂。

[0048] 其中,自由基引发剂为过氧化二碳酸双十六酯,乳化剂为单乙醇胺硼酸酯。

[0049] 实施例6

[0050] 本实施例制备一种锂电池负极粘结剂,和实施例1的区别在于原料中还加入了2,4-二氟苯腈,制备方法如下。

[0051] 取50份2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、50份2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、0.5份自由基引发剂、3份乳化剂、125份水、1.5份2,4-二氟苯腈,混合均匀,形成乳液,加热至70℃,进行聚合反应15h,得到粘结剂。

[0052] 其中,自由基引发剂为过氧化二碳酸双十六酯,乳化剂为单乙醇胺硼酸酯。

[0053] 实施例7

[0054] 本实施例制备一种锂电池负极粘结剂,和实施例1的区别在于原料中还加入了乙酸铜,制备方法如下。

[0055] 取50份2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、50份2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、0.5份自由基引发剂、3份乳化剂、125份水、3份乙酸铜,混合均匀,形成乳液,加热至70℃,进行聚合反应15h,得到粘结剂。

[0056] 其中,自由基引发剂为过氧化二碳酸双十六酯,乳化剂为单乙醇胺硼酸酯。

[0057] 实施例8

[0058] 本实施例制备一种锂电池负极粘结剂,和实施例1的区别在于自由基引发剂不同,制备方法如下。

[0059] 取50份2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、50份2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、0.5份自由基引发剂、3份乳化剂、125份水,混合均匀,形成乳液,加热至70℃,进行聚合反应15h,得到粘结剂。

[0060] 其中,自由基引发剂为过氧化二碳酸双十四酯,乳化剂为单乙醇胺硼酸酯。

[0061] 实施例9

[0062] 本实施例制备一种锂电池负极粘结剂,和实施例1的区别在于自由基引发剂不同,制备方法如下。

[0063] 取50份2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、50份2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、0.5份自由基引发剂、3份乳化剂、125份水,混合均匀,形成乳液,加热至70℃,进行聚合反应15h,得到粘结剂。

[0064] 其中,自由基引发剂为过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己酯),乳化剂为单乙醇胺硼酸酯。

[0065] 实施例10

[0066] 本实施例制备一种锂电池负极粘结剂,和实施例1的区别在于自由基引发剂不同,制备方法如下。

[0067] 取50份2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、50份2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、0.5份自由基引发剂、3份乳化剂、125份水,混合均匀,形成乳液,加热至70℃,进行聚合反应15h,得到粘结剂。

[0068] 其中,自由基引发剂为过氧化二碳酸二-(2-乙基己基)酯,乳化剂为单乙醇胺硼酸酯。

[0069] 实施例11

[0070] 本实施例制备一种锂电池负极粘结剂,和实施例1的区别在于乳化剂不同,制备方法如下。

[0071] 取50份2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、50份2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、0.5份自由基引发剂、3份乳化剂、125份水,混合均匀,形成乳液,加热至70℃,进行聚合反应15h,得到粘结剂。

[0072] 其中,自由基引发剂为过氧化二碳酸双十六酯,乳化剂为二乙醇胺硼酸酯。

[0073] 实施例12

[0074] 本实施例制备一种锂电池负极粘结剂,和实施例1的区别在于乳化剂不同,制备方法如下。

[0075] 取50份2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、50份2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、0.5份自由基引发剂、3份乳化剂、125份水,混合均匀,形成乳液,加热至70℃,进行聚合反应15h,得到粘结剂。

[0076] 其中,自由基引发剂为过氧化二碳酸双十六酯,乳化剂为三乙醇胺硼酸酯。

[0077] 对比例1

[0078] 本对比例制备一种锂电池负极粘结剂,和实施例1的区别在于自由基引发剂不同,制备方法如下。

[0079] 取50份2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、50份2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、0.5份自由基引发剂、3份乳化剂、125份水,混合均匀,形成乳液,加热至70℃,进行聚合反应15h,得到粘结剂。

[0080] 其中,自由基引发剂为过氧化苯甲酰,乳化剂为单乙醇胺硼酸酯。

[0081] 对比例2

[0082] 本对比例制备一种锂电池负极粘结剂,和实施例1的区别在于自由基引发剂不同,制备方法如下。

[0083] 取50份2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、50份2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、0.5份自由基引发剂、3份乳化剂、125份水,混合均匀,形成乳液,加热至70℃,进行聚合反应15h,得到粘结剂。

[0084] 其中,自由基引发剂为过硫酸钾,乳化剂为单乙醇胺硼酸酯。

[0085] 对比例3

[0086] 本对比例制备一种锂电池负极粘结剂,和实施例1的区别在于乳化剂不同,制备方法如下。

[0087] 取50份2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、50份2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、0.5份自由基引发剂、3份乳化剂、125份水,混合均匀,形成乳液,加热至70℃,进行聚合反应15h,得到粘结剂。

[0088] 其中,自由基引发剂为过氧化二碳酸双十六酯,乳化剂为十二烷基硫酸钠。

[0089] 对比例4

[0090] 本对比例制备一种锂电池负极粘结剂,和实施例1的区别在于乳化剂不同,制备方法如下。

[0091] 取50份2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、50份2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、0.5份自由基引发剂、3份乳化剂、125份水,混合均匀,形成乳液,加热至70℃,进行聚合反应15h,得到粘结剂。

[0092] 其中,自由基引发剂为过氧化二碳酸双十六酯,乳化剂为聚氧乙烯醚。

[0093] 对比例5

[0094] 本对比例制备一种锂电池负极粘结剂,和实施例1的区别在于原料配比不同,制备方法如下。

[0095] 取25份2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、75份2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、0.5份自由基引发剂、3份乳化剂、125份水,混合均匀,形成乳液,加热至70℃,进行聚合反应15h,得到粘结剂。

[0096] 其中,自由基引发剂为过氧化二碳酸双十六酯,乳化剂为单乙醇胺硼酸酯。

[0097] 对比例6

[0098] 本对比例制备一种锂电池负极粘结剂,和实施例1的区别在于原料配比不同,制备方法如下。

[0099] 取50份2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯、50份2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯、5份自由基引发剂、0.2份乳化剂、125份水,混合均匀,形成乳液,加热至70℃,进行聚合反应15h,得到粘结剂。

[0100] 其中,自由基引发剂为过氧化二碳酸双十六酯,乳化剂为单乙醇胺硼酸酯。

[0101] 试验例1

[0102] 制备负极样品:取实施例1-12和对比例1-6制备的粘结剂各3g,各自混合6g石墨粉,然后分别涂布在18片相同的铜箔两侧上,两侧涂布厚度相同,加热至160℃持续40min以将粘结剂固化,在室温中冷却,得到18个负极样品。然后将18个负极样品进行冷热冲击测试,冷热冲击测试条件为在-40℃中保持1h,接着在30min内升温至40℃并持续1h,重复测试14天,冷热冲击过程中,每24h观察一次各负极样品的变化,结果显示由对比例3产品制备的负极样品在第12天出现轻微发白现象,由对比例4产品制备的负极样品在第13天出现轻微发白现象,其余样品未观察到明显异常。表明乳化剂采用十二烷基硫酸钠或聚氧乙烯醚,相比于乳化剂采用单乙醇胺硼酸酯、二乙醇胺硼酸酯或三乙醇胺硼酸酯,制备得到的粘结剂,抗冷热冲击效果较弱。

[0103] 冷热冲击测试前还测试18个负极样品的厚度,测试后再次测试18个负极样品的厚度,计算各负极样品的厚度变化率=(测试后厚度-测试前厚度)/测试前厚度*100%,结果如表1所示。

[0104] 表1各负极样品在冷热冲击过程中的异常变化

[0105]

	厚度变化率
实施例 1	3.7%
实施例 2	4.3%
实施例 3	4.6%
实施例 4	6.3%
实施例 5	5.1%
实施例 6	3.4%
实施例 7	3.6%
实施例 8	3.9%
实施例 9	4.2%

[0106]

实施例 10	4.0%
实施例 11	4.8%
实施例 12	4.5%
对比例 1	7.3%
对比例 2	6.9%
对比例 3	8.4%
对比例 4	8.7%
对比例 5	6.6%
对比例 6	8.3%

[0107] 从表1可以看出,实施例1-12的厚度增长率较小,对比例1-6的厚度增长率较大。实施例4的厚度增长率略大,这是由于其聚合条件为加热至60℃,进行聚合反应10h,均较小,单体转化率较低,聚合物分子量和浓度较低,对石墨的粘力不够大造成的。

[0108] 对比例1以过氧化苯甲酰为自由基引发剂,对比例2以过硫酸钾为自由基引发剂,制备的粘结剂的抗冷热冲击效果不如采用过氧化二碳酸双十六酯、过氧化二碳酸双十四酯、过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己酯)和过氧化二碳酸二-(2-乙基己基)酯的碳酸酯类为自由基引发剂所制备的粘结剂的抗冷热冲击效果。

[0109] 对比例3采用十二烷基硫酸钠为乳化剂,对比例4采用聚氧乙烯醚为乳化剂,对2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯和2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯在水中的乳化效果都不如单乙醇胺硼酸酯、二乙醇胺硼酸酯和三乙醇胺硼酸酯,生成的聚合物柔顺性稍差,支链略多,粘性较大,抗冷热冲击效果欠佳。

[0110] 对比例5相比于实施例1,变更了两种单体的配比,导致其中一种单体偏多,可能产生加聚、支链偏多的现象,导致生成的粘结剂的抗冷热冲击效果变弱。

[0111] 对比例6相比于实施例1,变更了助剂的配比,一方面,自由基引发剂过多,加剧反应,另一方面,乳化剂过少,对单体的分散性减弱,两种因素使得原料局部反应剧烈,生成的聚合物支链多,结果不均衡,导致生成的粘结剂的抗冷热冲击效果较差。

[0112] 试验例2

[0113] 取如试验例1同样方法制备的18个负极样品进行柔韧性测试。在一对主动轴和从动轴的外部包覆胶带作为传输带,胶带的胶面朝外,将18个负极样品的一面贴在该胶带上,主动轴直径25mm,从动轴直径3mm,主动轴和从动轴的圆心距50mm。启动主动轴,转速为20r/min,主动轴转动100圈,测试各个负极样品的掉渣率。如表2。

[0114] 表2各个负极样品掉渣率(柔韧性)测试

[0115]

	掉渣率
实施例1	15.6%
实施例2	18.4%
实施例3	17.2%

实施例4	19.3%
实施例5	20.5%
实施例6	16.7%
实施例7	19.2%
实施例8	22.8%
实施例9	20.9%
实施例10	17.1%
实施例11	16.5%
实施例12	14.9%
对比例1	29.7%
对比例2	25.4%
对比例3	28.2%
对比例4	30.6%
对比例5	35.1%
对比例6	27.8%

[0116] 表2的结果显示,实施例1-12制备的粘结剂制作的负极样品的柔韧性优于对比例1-6制备的粘结剂制作的负极样品的柔韧性。

[0117] 试验例3

[0118] 制备负极样品:取实施例1-12和对比例1-6制备的粘结剂各3g,各自混合6g石墨粉,然后分别涂布在18片相同的铜箔两侧上,两侧涂布厚度相同,加热至160℃持续40min以将粘结剂固化,在室温中冷却,得到18个负极样品,对18个负极样品进行电阻率测试,。在同一室温下,测试实施例1-12和对比例1-6制备的粘结剂所制成的负极样品的电阻率,使用数字式电阻测试仪,在负极两侧面施加同一电压,测试负极两侧面之间的电阻率。将18个负极样品进行如试验例1的冷热冲击试验14天后再次测试电阻率,结果如表3。

[0119] 表3各个负极样品在冷热冲击前后的电阻率

[0120]

	冷热冲击前的 电阻率/ $\Omega \cdot m$	冷热冲击后的 电阻率/ $\Omega \cdot m$
实施例 1	9.5×10^{-6}	9.8×10^{-6}
实施例 2	9.3×10^{-6}	9.7×10^{-6}
实施例 3	9.9×10^{-6}	10.2×10^{-6}
实施例 4	10.7×10^{-6}	11.1×10^{-6}
实施例 5	9.1×10^{-6}	9.3×10^{-6}
实施例 6	10.4×10^{-6}	10.8×10^{-6}
实施例 7	8.8×10^{-6}	9.0×10^{-6}
实施例 8	9.6×10^{-6}	9.9×10^{-6}
实施例 9	10.2×10^{-6}	10.6×10^{-6}
实施例 10	9.8×10^{-6}	10.1×10^{-6}
实施例 11	10.5×10^{-6}	10.9×10^{-6}
实施例 12	10.3×10^{-6}	10.7×10^{-6}
对比例 1	10.6×10^{-6}	11.9×10^{-6}
对比例 2	11.4×10^{-6}	12.3×10^{-6}
对比例 3	12.0×10^{-6}	13.8×10^{-6}
对比例 4	11.3×10^{-6}	13.7×10^{-6}
对比例 5	10.8×10^{-6}	12.5×10^{-6}
对比例 6	9.9×10^{-6}	11.6×10^{-6}

[0121] 从表3可以看出,实施例1-12制备的粘结剂制备的负极电阻率相比于对比例1-6较小,并且实施例1-12制备的粘结剂制备的负极电阻率在冷热冲击后的变化率也较小,而对比例1-6制备的粘结剂制备的负极电阻率在冷热冲击后的变化率较大。表明采用实施例方案制备的粘结剂的导电效果较好,并且耐冷热冲击效果较好。

[0122] 综合以上可知,本申请的锂电池负极粘结剂及其制备方法,以2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯和2,4,5-三甲氧基-1-丙烯基苯聚合得到了一种粘结剂,膨胀系数小,耐冷热冲击,能保持良好的韧性和结构稳定性。该粘结剂和集流体的接触电阻小,能冷热冲击,能保持较低的电阻率。

[0123] 以上仅是本申请的优选实施方式,本申请的保护范围并不局限于上述实施例,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请原理前提下的若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为落入本申请的保护范围。