



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 114709381 B

(45) 授权公告日 2023. 12. 15

(21) 申请号	202210250325.X	CN 111218112 A,2020.06.02
(22) 申请日	2022.03.15	CN 111876116 A,2020.11.03
(65) 同一申请的已公布的文献号		CN 1406262 A,2003.03.26
申请公布号	CN 114709381 A	KR 20120065734 A,2012.06.21
(43) 申请公布日	2022.07.05	CN 113214779 A,2021.08.06
(73) 专利权人	江苏环峰电工材料有限公司	CN 101235263 A,2008.08.06
地址	213100 江苏省常州市武进区牛塘镇 虹西路199号4号楼三楼(常州市武进 绿色建筑产业集聚示范区)5598号	CN 107482222 A,2017.12.15
(72) 发明人	唐立律 季加进 孙湘萍	CN 110484164 A,2019.11.22
(51) Int.Cl.		CN 112331856 A,2021.02.05
H01M 4/36 (2006.01)		JP 2015220170 A,2015.12.07
H01M 4/587 (2010.01)		US 2019044149 A1,2019.02.07
H01M 4/62 (2006.01)		US 4517340 A,1985.05.14
(56) 对比文件		樊良子等.环氧树脂-聚酰亚胺胶粘剂的研究进展.《粘结》.2010,第31卷(第12期),70-73.
	CN 111542953 A,2020.08.14	审查员 崔彩艳

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种提高电极完整性的组合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及H01M4,更具体地,本发明涉及一种提高电极完整性的组合物及其制备方法。所述提高电极完整性的组合物的原料包括胺类物质、酸酐、导电剂、双酚环氧树脂、酸性金属物质和纳米碳。通过加入特定的氧化石墨烯,当所得的组合物用在电池上的时候不仅提高了电池的首次充电容量,而且还有利于电极保持稳定的物理完整性;在体系中加入特定的酸酐物质,得到的聚酰亚胺产物在与导电剂作用时,能够提高导电剂的分散性从而提高电池的性能,此外,加入环氧值为0.18-0.27mol/100g的树脂能够进一步增加体系各物质分子间结合力,各物质相互作用,使得到的组合物更加稳定,即使长期放置在应用的时候也不会影响组合物性能,对电池的性能仍有提高。

CN 114709381 B

1. 一种提高电极完整性的组合物,其特征在于,所述提高电极完整性的组合物的原料包括胺类物质、酸酐、导电剂、双酚环氧树脂、酸性金属物质和纳米碳;

所述酸酐与胺类物质的重量比为1:(1.7-1.9);所述酸酐为四酸二酐,所述四酸二酐的分子量为210-320;

所述纳米碳为石墨烯;所述石墨烯为氧化石墨烯;所述氧化石墨烯的片层直径为5-70 μ m,所述氧化石墨烯的层数在5层以下;

所述双酚环氧树脂为双酚F型环氧树脂,所述双酚F型环氧树脂的环氧值为0.18-0.27mol/100g;

所述酸性金属物质选自钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰酸锂的一种或多种;

所述组合物的制备包括聚酰亚胺粉末的制备,所述聚酰亚胺粉末由聚酰亚胺溶液制备得到,所述聚酰亚胺溶液的制备:在NMP 20-100mL加入胺类物质0.9-2g,25 $^{\circ}$ C N_2 气氛下,反应20min,得混合物1;在10mL溶剂中加入1g酸酐,超声10min,得混合物2,在混合物1中滴入混合物2,控制在15min滴完,搅拌6h,即得聚酰胺酸溶液;聚酰胺酸溶液蒸发浓缩至原体积的一半,加入0.003-0.05g纳米碳, N_2 气氛下,加入20mL二甲苯,将混合物加热至150 $^{\circ}$ C,搅拌12h,即得;

所述聚酰亚胺粉末的制备:在得到的聚酰亚胺溶液和200mL甲醇混合,静置1min后,过滤保留滤渣,用500mL去离子水冲洗滤渣,100 $^{\circ}$ C真空条件干燥12h,即得。

2. 根据权利要求1所述的提高电极完整性的组合物,其特征在于,所述胺类物质含有至少一个亚甲基。

3. 根据权利要求2所述的提高电极完整性的组合物,其特征在于,所述胺类物质的分子量为100-150。

4. 一种根据权利要求1-3任一项所述的提高电极完整性的组合物,其特征在于,所述组合物的制备还包括接枝,所述接枝步骤:称取聚酰亚胺粉末1g,保持反应环境为液氮,和20mL NMP混合,得到物质A;导电剂5mL滴入物质A,反应20 min后,将液氮改为空气氛围,使反应在25 $^{\circ}$ C进行24 h,加入20 mL NMP,200r/min的转速在离心机离心8min,至上层澄清,得到上层和下层;重复取上层加入NMP,离心的操作4次,混合五次离心得到的下层,即得产物1,旋蒸产物1至液体残留量为1mL,得产物2,60 $^{\circ}$ C下真空将产物2干燥12h,取出干燥后粉末1g,和2-3g双酚F型环氧树脂同时加入50mL NMP中,继续加入10g酸性金属物质,混合,得到组合物。

一种提高电极完整性的组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及H01M4,更具体地,本发明涉及一种提高电极完整性的组合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 由于容量和库伦效率优异、快速可逆的充放电能力,锂离子电池广泛的在电子设备的这一领域被应用推广。随着社会工业化的发展,人们不断对相关材料做了研究和变革。学者们关注到,在电子设备领域,经常使用到一些导电胶来进行电子的封装,虽然在进行电子封装时导电胶的用量相对来说比较少,但他对电容量也有着巨大的影响。

[0003] 专利号CN110534711B的专利提供了一种聚酰亚胺复合材料的制备方法以及聚酰亚胺复合材料在电池中的应用,通过加入支链状形态的独特超导炭黑,提高了电池的快充性能和倍率。专利号CN112635769A的专利提供了一种锂离子电池负极用粘合剂、其制备方法、含有该粘合剂的负极及锂离子电池,通过不含苯环的嘧啶/吡啶/噻吩小分子锂盐与聚酰亚胺以特定比例混合,使电池在保持高的首次充放电效率的同时还保持较好的循环稳定性。

[0004] 可见这类的导电胶粘合剂在电池中的用量虽然比较少,但对电池的性能影响很大,不只是电循环性能,还有电池的物理性能。然而目前却很少有人探究他对电极的物理和导电骨架的完整性的影响。

发明内容

[0005] 为了解决上述问题,本发明第一个方面提供了一种提高电极完整性的组合物,所述提高电极完整性的组合物的原料包括胺类物质、酸酐、导电剂、双酚环氧树脂、酸性金属物质和纳米碳。

[0006] 作为本发明一种优选的技术方案,所述胺类物质含有至少一个亚甲基。

[0007] 作为本发明一种优选的技术方案,所述胺类物质的分子量为100-150。

[0008] 优选的,胺类物质选自N,N'-二乙基乙二胺、N-乙酰乙二胺、N,N'-双(2-羟乙基)乙二胺、1,6-己二胺的一种或多种。

[0009] 进一步优选的,胺类物质为N-乙酰乙二胺。

[0010] 作为本发明一种优选的技术方案,所述酸酐为四酸二酐。

[0011] 作为本发明一种优选的技术方案,所述四酸二酐的分子量为210-320。

[0012] 优选的,酸酐选自均苯四甲酸二酐、2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐、乙二胺四乙酸二酐、双环(2.2.2)辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐的一种或多种。

[0013] 进一步优选的,酸酐为均苯四甲酸二酐和双环(2.2.2)辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐的混合物,在上述混合物中,均苯四甲酸二酐和双环(2.2.2)辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐的重量比为(1.4-2.4):(2.8-3.5)。

[0014] 作为本发明一种优选的技术方案,所述酸酐与胺类物质的重量比为(0.5-1.5):(0.8-2.1)。

[0015] 作为本发明一种优选的技术方案,所述酸酐与胺类物质的重量比为1:(0.9-2)。

[0016] 作为本发明一种优选的技术方案,所述双酚环氧树脂选自双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S环氧树脂的一种或多种。

[0017] 优选的,所述双酚环氧树脂为双酚F型环氧树脂。

[0018] 进一步优选的,双酚F型环氧树脂的环氧值为0.18-0.27mol/100g。

[0019] 环氧值指的是在100g环氧树脂里面其包括的环氧基团的物质的量。

[0020] 作为本发明一种优选的技术方案,所述纳米碳选自石墨烯、石墨炔、碳纳米管、富勒烯、碳量子点的一种或多种。

[0021] 优选的,所述纳米碳为石墨烯。

[0022] 进一步优选的,石墨烯为氧化石墨烯,氧化石墨烯的片层直径在5 μ m以上,70 μ m以下,氧化石墨烯的层数在5层以下。

[0023] 在进行放电实验的测试的时候,申请人发现通过加入特定的氧化石墨烯,当所得的组合物用在电池上的时候不仅提高了电池的首次充电容量,而且还有利于电极保持稳定的物理完整性。申请人猜测,这可能是由于,加入的氧化石墨烯的每个片层的横向尺寸,也就是其直径大小,能够调控材料的微观结构,氧化石墨烯的片层直径在5 μ m以上,70 μ m以下时,和氧化石墨烯分子相邻片层的结合位点变少,一方面减小了接触电阻,有利于电性能的提升,另一方面在聚酰亚胺酸亚胺化的过程中,能够与得到的聚酰亚胺分子协同作用,分子链之间发生缠绕,提高分子间的结合作用,使得整个组合物体系更加稳定,从而减弱聚酰亚胺在电解液中出现溶胀的现象,进一步减小了上述现象对电极完整性的破坏。

[0024] 酸性金属物质选自钴酸锂、碳酸锂、锰酸锂、镍钴锰酸锂的一种或多种。

[0025] 本发明第二个方面提供了一种提高电极完整性的组合物的制备方法,步骤如下:
(1) 聚酰亚胺溶液的制备;(2) 聚酰亚胺粉末的制备;(3) 接枝。

[0026] 优选的,所述制备方法具体为:(1) 聚酰亚胺溶液的制备:在N-甲基吡咯烷酮(NMP) 20-100mL加入胺类物质0.9-2g,25 $^{\circ}$ CN₂气氛下,反应20min,得混合物1;在10mL溶剂中加入1g酸酐,超声10min,得混合物2,在混合物1中滴入混合物2,控制在15min滴完,搅拌6h,即得聚酰胺酸溶液;聚酰胺酸溶液蒸发浓缩至原体积的一半,加入0.003-0.05g纳米碳,N₂气氛下,加入20mL二甲苯,将混合物加热至150 $^{\circ}$ C,搅拌12h,得到聚酰亚胺溶液。(2) 聚酰亚胺粉末的制备:在步骤(1)得到的聚酰亚胺溶液和200mL甲醇混合,静置1min后,过滤保留滤渣,用500mL去离子水冲洗滤渣,100 $^{\circ}$ C真空条件干燥12h,得到聚酰亚胺粉末;(3) 接枝:称取步骤(2)得到的聚酰亚胺粉末1g,保持反应环境为液氮,和20mLNMP混合,得到物质A。导电剂5mL滴入物质A,反应20min后,将液氮改为空气空气氛围,使反应在25 $^{\circ}$ C进行24h。加入20mLNMP,200r/min的转速在离心机离心8min,至上层澄清,得到上层和下层。重复取上层加入NMP,离心的操作4次,混合五次离心得到的下层,即得产物1,旋蒸产物1至液体残留量为1mL,得产物2,60 $^{\circ}$ C下真空将产物2干燥12h,取出干燥后粉末1g,和2-3g双酚F型环氧树脂同时加入50mL NMP中,继续加入10g酸性金属物质,混合,得到组合物。

[0027] 本发明与现有技术相比具有以下有益效果:

[0028] 通过加入5 μ m以上,70 μ m以下的氧化石墨烯时,并保持氧化石墨烯的层数在5层以下,所得的组合物用在电池上的时候不仅提高了电池的首次充电容量,而且还有利于电极保持稳定的物理完整性;在体系中加入分子量为210-320的酸酐物质,得到的聚酰亚胺产物

在与导电剂作用时,能够提高导电剂的分散性从而提高电池的性能,此外,加入环氧值为0.18-0.27mol/100g的树脂能够进一步增加体系各物质分子间结合力,各物质相互作用,使得到的组合物更加稳定,即使长期放置在应用的时候也不会影响组合物性能,对电池的性能仍有提高。

具体实施方式

[0029] 实施例

[0030] 实施例中组合物的制备原料均为市售,其中实施例1、实施例2、实施例4和实施例5的双酚F型环氧树脂购自亨斯迈,环氧值为0.22-0.26mol/100g,实施例3的双酚F型环氧树脂购自中国台湾南亚,环氧值为0.56-0.63mol/100g;氧化石墨烯购自碳丰,其中实施例1中的氧化石墨烯片层直径为0.5-5 μm ,氧化石墨烯的层数为1层,实施例2-4中的氧化石墨烯片层直径为10-50 μm ,氧化石墨烯的层数为1-2层;导电剂购自BYK,型号为BYK-ES80,二甲苯购自千祥化工。

[0031] 实施例1

[0032] 本例提供了一种提高电极完整性的组合物,所述提高电极完整性的组合物的原料包括胺类物质、酸酐、导电剂、双酚环氧树脂、酸性金属物质和纳米碳。

[0033] 胺类物质含有两个亚甲基。胺类物质的分子量为102。胺类物质为N-乙酰乙二胺。

[0034] 酸酐为四酸二酐,四酸二酐为均苯四甲酸二酐(分子量218)和双环(2.2.2)辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐(分子量248)的混合物,在上述混合物中,均苯四甲酸二酐和双环(2.2.2)辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐的重量比为2:3.2。

[0035] 酸酐与胺类物质的重量比为1:1.3。

[0036] 双酚环氧树脂为双酚F型环氧树脂。

[0037] 纳米碳为石墨烯。石墨烯为氧化石墨烯。酸性金属物质为钴酸锂。

[0038] 本例还提供了一种提高电极完整性的组合物的制备方法,步骤如下:(1)聚酰亚胺溶液的制备;(2)聚酰亚胺粉末的制备;(3)接枝。

[0039] 制备方法具体为:(1)聚酰亚胺溶液的制备:在N-甲基吡咯烷酮(NMP)50mL加入胺类物质1.3g,25 $^{\circ}\text{C}$ N_2 气氛下,反应20min,得混合物1;在10mL溶剂中加入1g酸酐,超声10min,得混合物2,在混合物1中滴入混合物2,控制在15min滴完,搅拌6h,即得聚酰胺酸溶液;聚酰胺酸溶液蒸发浓缩至原体积的一半,加入0.008g纳米碳, N_2 气氛下,加入20mL二甲苯,将混合物加热至150 $^{\circ}\text{C}$,搅拌12h,得到聚酰亚胺溶液。(2)聚酰亚胺粉末的制备:在步骤(1)得到的聚酰亚胺溶液和200mL甲醇混合,静置1min后,过滤保留滤渣,用500mL去离子水冲洗滤渣,100 $^{\circ}\text{C}$ 真空条件干燥12h,得到聚酰亚胺粉末;(3)接枝:称取步骤(2)得到的聚酰亚胺粉末1g,保持反应环境为液氮,和20mLNMP混合,得到物质A。导电剂5mL滴入物质A,反应20min后,将液氮改为空气空气氛围,使反应在25 $^{\circ}\text{C}$ 进行24h。加入20mL NMP,200r/min的转速在离心机离心8min,至上层澄清,得到上层和下层。重复取上层加入NMP,离心的操作4次,混合五次离心得到的下层,即得产物1,旋蒸产物1至液体残留量为1mL,得产物2,60 $^{\circ}\text{C}$ 下真空将产物2干燥12h,取出干燥后粉末1g,和2.2g双酚F型环氧树脂同时加入50mL NMP中,继续加入10g酸性金属物质,混合,得到组合物。

[0040] 实施例2

[0041] 本例提供了一种提高电极完整性的组合物,所述提高电极完整性的组合物的原料包括胺类物质、酸酐、导电剂、双酚环氧树脂、酸性金属物质和纳米碳。

[0042] 胺类物质含有两个亚甲基。胺类物质的分子量为102。胺类物质为N-乙酰乙二胺。

[0043] 酸酐为四酸二酐,四酸二酐为均苯四甲酸二酐(分子量218)和双环(2.2.2)辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐(分子量248)的混合物,在上述混合物中,均苯四甲酸二酐和双环(2.2.2)辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐的重量比为1.8:3。

[0044] 酸酐与胺类物质的重量比为1:1.7。

[0045] 双酚环氧树脂为双酚F型环氧树脂。

[0046] 纳米碳为石墨烯。石墨烯为氧化石墨烯。酸性金属物质为钴酸锂。

[0047] 本例还提供了一种提高电极完整性的组合物的制备方法,步骤如下:(1)聚酰亚胺溶液的制备;(2)聚酰亚胺粉末的制备;(3)接枝。

[0048] 制备方法具体为:(1)聚酰亚胺溶液的制备:在N-甲基吡咯烷酮(NMP)60mL加入胺类物质1.7g,25℃N₂气氛下,反应20min,得混合物1;在10mL溶剂中加入1g酸酐,超声10min,得混合物2,在混合物1中滴入混合物2,控制在15min滴完,搅拌6h,即得聚酰胺酸溶液;聚酰胺酸溶液蒸发浓缩至原体积的一半,加入0.007g纳米碳,N₂气氛下,加入20mL二甲苯,将混合物加热至150℃,搅拌12h,得到聚酰亚胺溶液。(2)聚酰亚胺粉末的制备:在步骤(1)得到的聚酰亚胺溶液和200mL甲醇混合,静置1min后,过滤保留滤渣,用500mL去离子水冲洗滤渣,100℃真空条件干燥12h,得到聚酰亚胺粉末;(3)接枝:称取步骤(2)得到的聚酰亚胺粉末1g,保持反应环境为液氮,和20mLNMP混合,得到物质A。导电剂5mL滴入物质A,反应20min后,将液氮改为空气空气氛围,使反应在25℃进行24h。加入20mL NMP,200r/min的转速在离心机离心8min,至上层澄清,得到上层和下层。重复取上层加入NMP,离心的操作4次,混合五次离心得到的下层,即得产物1,旋蒸产物1至液体残留量为1mL,得产物2,60℃下真空将产物2干燥12h,取出干燥后粉末1g,和2.5g双酚F型环氧树脂同时加入50mL NMP中,继续加入10g酸性金属物质,混合,得到组合物。

[0049] 实施例3

[0050] 本例提供了一种提高电极完整性的组合物,所述提高电极完整性的组合物的原料包括胺类物质、酸酐、导电剂、双酚环氧树脂、酸性金属物质和纳米碳。

[0051] 胺类物质含有两个亚甲基。胺类物质的分子量为102。胺类物质为N-乙酰乙二胺。

[0052] 酸酐为四酸二酐,四酸二酐为均苯四甲酸二酐(分子量218)和双环(2.2.2)辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐(分子量248)的混合物,在上述混合物中,均苯四甲酸二酐和双环(2.2.2)辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐的重量比为1.9:3.2。

[0053] 酸酐与胺类物质的重量比为1:1.2。

[0054] 双酚环氧树脂为双酚F型环氧树脂。

[0055] 纳米碳为石墨烯。石墨烯为氧化石墨烯。酸性金属物质为钴酸锂。

[0056] 本例还提供了一种提高电极完整性的组合物的制备方法,步骤如下:(1)聚酰亚胺溶液的制备;(2)聚酰亚胺粉末的制备;(3)接枝。

[0057] 制备方法具体为:(1)聚酰亚胺溶液的制备:在N-甲基吡咯烷酮(NMP)40mL加入胺类物质1.2g,25℃N₂气氛下,反应20min,得混合物1;在10mL溶剂中加入1g酸酐,超声10min,得混合物2,在混合物1中滴入混合物2,控制在15min滴完,搅拌6h,即得聚酰胺酸溶液;聚酰

胺酸溶液蒸发浓缩至原体积的一半,加入0.009g纳米碳, N_2 气氛下,加入20mL二甲苯,将混合物加热至150℃,搅拌12h,得到聚酰亚胺溶液。(2) 聚酰亚胺粉末的制备:在步骤(1)得到的聚酰亚胺溶液和200mL甲醇混合,静置1min后,过滤保留滤渣,用500mL去离子水冲洗滤渣,100℃真空条件干燥12h,得到聚酰亚胺粉末;(3) 接枝:称取步骤(2)得到的聚酰亚胺粉末1g,保持反应环境为液氮,和20mLNMP混合,得到物质A。导电剂5mL滴入物质A,反应20min后,将液氮改为空气空气氛围,使反应在25℃进行24h。加入20mL NMP,200r/min的转速在离心机离心8min,至上层澄清,得到上层和下层。重复取上层加入NMP,离心的操作4次,混合五次离心得到的下层,即得产物1,旋蒸产物1至液体残留量为1mL,得产物2,60℃下真空将产物2干燥12h,取出干燥后粉末1g,和2.1g双酚F型环氧树脂同时加入50mL NMP中,继续加入10g酸性金属物质,混合,得到组合物。

[0058] 实施例4

[0059] 本例提供一种提高电极完整性的组合物,与实施例2不同的是,均苯四甲酸二酐和双环(2.2.2)辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐的重量比为0.8:3.2。

[0060] 本例还提供了一种提高电极完整性的组合物的制备方法,与实施例2相同。

[0061] 实施例5

[0062] 本例提供一种提高电极完整性的组合物,与实施例2不同的是,酸酐与胺类物质的重量比为1:1.9。

[0063] 本例还提供了一种提高电极完整性的组合物的制备方法,与实施例2不同的是:
(1) 聚酰亚胺溶液的制备:在N-甲基吡咯烷酮(NMP) 50mL加入胺类物质1.9g,25℃ N_2 气氛下,反应20min,得混合物1;在10mL溶剂中加入1g酸酐,超声10min,得混合物2,在混合物1中滴入混合物2,控制在15min滴完,搅拌6h,即得聚酰胺酸溶液;聚酰胺酸溶液蒸发浓缩至原体积的一半,加入0.011g纳米碳, N_2 气氛下,加入20mL二甲苯,将混合物加热至150℃,搅拌12h,得到聚酰亚胺溶液。

[0064] 性能测试:

[0065] 将实施例1-5的得到的1g组合物与5g集流体混合,集流体购自纳科,货号为OSL-9-1,加热至180℃,固化30min,得到正极极片。负极极片为导电PP电极板购自纳科,货号为PP-GP-1;电解液为200mL碳酸乙烯酯,碳酸乙烯酯CAS号3967-54-2;隔膜为Celgard 2400,购自Celgard。

[0066] 1、电化学性能测试:以正极极片、负极极片、电解液和隔膜组成电池,用电化学工作站测试电化学性能,结果如表1:

[0067] 表1

[0068]	实施例	首次充电容量	首次库伦效率
		mAh/g	
	实施例 1	259	84

[0069]

实施例 2	289	92
实施例 3	245	80
实施例 4	287	92
实施例 5	285	90

[0070] 2、完整性测试:将实施例1-5得到的组合物按照上述性能测试中所述方法制得正极极片后测试其质量 m_1 ,经过上述电化学性能测试后再次测试正极极片质量 m_2 ,计算极片溶胀度 Q , $Q=(m_2-m_1)/m_1*100\%$,结果如表2:

[0071] 表2

[0072]

实施例	极片溶胀度(%)
实施例1	6.5
实施例2	1.5
实施例3	4.3
实施例4	2.9
实施例5	2.3