



(21) 申请号 202111455987.2

(22) 申请日 2021.12.01

(71) 申请人 天目湖先进储能技术研究院有限公司

地址 213300 江苏省常州市溧阳市昆仑街
道创智路29号228室

(72) 发明人 付道松 请求不公布姓名
请求不公布姓名

(74) 专利代理机构 天津知川知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 12249
专利代理师 郑聪

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

权利要求书2页 说明书6页 附图5页

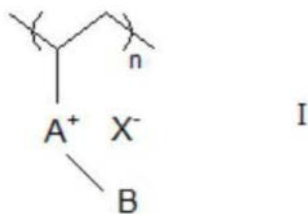
(54) 发明名称

一种水溶性聚离子液体粘结剂

(57) 摘要

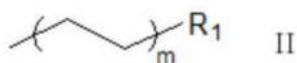
本发明提供一种水溶性聚离子液体粘结剂，通过分子设计，将极性基团引入聚离子液体中，并聚合形成一种水溶性的聚离子液体，使得聚离子液体的极性增加，能够溶解在极性较大的水溶液中。该聚离子液体具有良好的粘结性能和良好的导电性能，在作为粘结剂使用时，能够有效降低与导电剂和活性物质之间的电阻，提高电池的循环容量。

1. 一种水溶性聚离子液体粘结剂, 具有式I的结构:



其中,A为咪唑基或吡啶基;B为含有腈基、氨基、羧基、羟基、或磺基的极性基团; X^- 为卤素,具体为Cl、Br、I; n 为大于1的整数;B和 X^- 均连接于A的咪唑环或吡啶环上的同一N原子上。

2. 根据权利要求1所述的水溶性聚离子液体粘结剂,其特征在于,所述B为具有式II的取代基,其中, m 为 $M/2$, M 为正整数,优选为2-6; R_1 为腈基、氨基、羧基、羟基、或磺基;



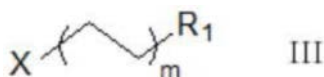
进一步,咪唑环或吡啶环上,与所述B和 X^- 连接的N原子位于与主链连接的原子非邻位上。

3. 根据权利要求1所述的水溶性聚离子液体粘结剂,其特征在于,所述水溶性聚离子液体粘结剂的分子量控制在1000~1000000,优选为5000~50000;粘度控制在1000~500000mPa·s,优选为6000~10000mPa·s。

4. 权利要求1-3任一项所述的水溶性聚离子液体粘接剂的制备方法,包括下述步骤:

S1: 将乙烯基咪唑或乙烯基吡啶与含卤素和极性基团的烷烃进行季铵化反应,得到咪唑环或吡啶环上的同一N原子上同时连接有式II的取代基和卤素离子的乙烯基咪唑或乙烯基吡啶;

其中,所述含卤素和极性基团的烷烃具有式III的结构, m 为 $M/2$, M 为正整数,优选为2-6; R_1 为腈基、氨基、羧基、羟基、或磺基; X 为卤素,具体为Cl、Br、I;



S2: 步骤S1获得的产物进行烯键的加成聚合反应,得到目标水溶性聚离子液体。

5. 根据权利要求4所述的水溶性聚离子液体粘结剂的制备方法,其特征在于,

所述步骤S1在40-80℃下反应24-48h,反应溶液为乙酸乙酯;

所述步骤S2具体操作方法为,向步骤S2得到的产物中加入引发剂,加热或光照条件下进行聚合反应,得到水溶性聚离子液体产物。

6. 根据权利要求5所述的水溶性聚离子液体粘结剂的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中,反应完成后还包括提纯操作,具体包括在80℃与10mbar下蒸馏40min,蒸馏结束后用乙酸乙酯洗涤的过程;

所述步骤S2中,热聚合聚合温度为40~80℃,优选为50~60℃,聚合时间为3~12h,优选为4~6h;光聚合采用365nm紫外光,光照时间为5s-10min;引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化二苯甲酰、二烷基过氧化物、异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢等热引发剂或2-羟基-甲基苯基丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基甲酮、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦等光引发剂中的一种或者多种;

所述步骤S2中,引发剂为水溶性聚离子液体单体质量的0.1-5wt%。

7.一种水系浆料,包括权利要求1-3任一项所述的水溶性聚离子液体粘接剂。

8.根据权利要求7所述的水系浆料,其特征在于,所述水溶性聚离子液体粘接剂在浆料中的质量比为1-10wt%。

9.根据权利要求7所述的水系浆料,其特征在于,所述浆料以重量计包括下述组分,水溶性聚离子液体粘接剂:导电剂:活性物质=(1~10):(1~20):(70~98)。

10.根据权利要求9所述的水系浆料,其特征在于,所述活性物质包括正极材料如磷酸铁锂、钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、镍钴铝三元、镍钴锰三元、硫、硫碳复合材料、硫化物等其中一种,或两种及以上构成的混合物或复合物;负极材料如石墨、软碳、硬碳、碳纤维、多孔碳、炭黑、石墨烯、碳纳米管、钛酸锂、纳米硅、硅碳复合物、氧化硅、单质锡、氧化锡、锡钴碳、金属锂、金属钠、金属镁等的一种,或两种及以上构成的混合物或复合物。所述导电剂包括石墨、软碳、硬碳、碳纤维、多孔碳、炭黑、石墨烯、碳纳米管等的一种,或两种及以上构成的混合物或复合物。

一种水溶性聚离子液体粘结剂

技术领域

[0001] 本发明涉及电池材料技术领域,尤其涉及一种水溶性聚离子液体及其作为粘结剂的应用。

背景技术

[0002] 自锂电池诞生至今,其发展经过了多次的变革。但无论何时,其组成中的粘结剂虽然占比很小,但扮演着及其重要的作用,并且粘结剂高分子聚合物的某些特性也会为电池带来意想不到的影响。随着应用端对电池的要求越来越高,开发出先进的电池粘结剂显得尤为重要。

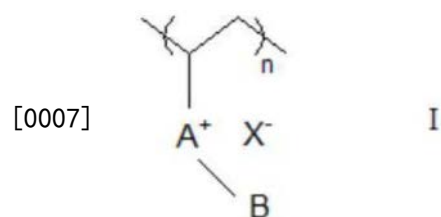
[0003] 目前,在规模化生产极片时,一般仍采用油相涂布技术。其所用的粘结剂主要是含氟聚合物粘结剂,如聚偏氟乙烯(PVDF),常用的溶剂为N-甲基吡咯烷酮,在制备过程中溶剂的挥发既污染环境,又危害操作人员的健康。另外其溶剂成本也较高,增加了锂离子电池的生产成本。

[0004] 聚离子液体具有优异的热稳定性、不燃烧、电化学稳定窗口宽等优点,同时也具有优异的可加工性、柔韧性优点,是一种非常有前景的材料。

发明内容

[0005] 本发明提供了一种水溶性聚离子液体,通过分子设计,将极性基团引入聚离子液体中,并聚合形成一种水溶性的聚离子液体,使得聚离子液体的极性增加,能够溶解在极性较大的水溶液中。

[0006] 本发明首先提供了一种水溶性聚离子液体粘结剂,具有式I的结构:



[0008] 其中,A为咪唑基或吡啶基;B为含有腈基、氨基、羧基、羟基、或磺基的极性基团; X^- 为卤素,具体为Cl、Br、I;n为大于1的整数;B和 X^- 均连接于A的咪唑环或吡啶环上的同一N原子上。

[0009] 进一步,所述B为具有式II的取代基,其中,m为M/2,M为正整数,优选为2-6; R_1 为腈基、氨基、羧基、羟基、或磺基。合适的碳链长度一方面能够降低位阻促进聚离子液体的聚合反应,另一方面能够保持极性基团较强的极性,提高其对咪唑环或吡啶环的吸电子作用,从而促进N原子的电离作用,提高水溶性。



[0011] 进一步,咪唑环或吡啶环上,与所述B和 X^- 连接的N原子位于与主链连接的原子非邻位上。

[0012] 其中,为更加适用于粘结性能的需要,水溶性聚离子液体粘结剂的分子量控制在1000~1000000,优选为5000~50000。另外,可以将水溶性聚离子液体粘结剂的粘度控制在1000~500000mPa·s,优选为6000~10000mPa·s。合适的分子量表明聚离子液体具有合适的聚合度,可获得合适的分子强度,在进行粘结时在颗粒间发挥适宜的柔性和刚度;合适的粘度更有利于粘结,并与颗粒之间相互连接。极性基团的接入,更有利于聚离子液体的与水的亲和性,并在以水为溶剂制作浆料时,更容易与被粘结颗粒之间发生润湿,促进粘结效果。

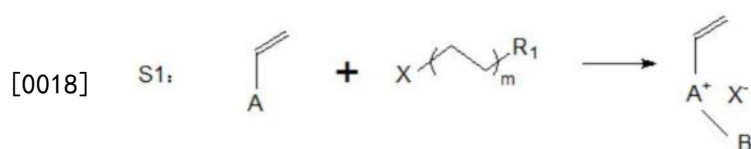
[0013] 本发明上述水溶性聚离子液体粘接剂的制备方法包括下述步骤:

[0014] S1:将乙烯基咪唑或乙烯基吡啶与含卤素和极性基团的烷烃进行季铵化反应,得到咪唑环或吡啶环上的同一N原子上同时连接有式II的取代基和卤素离子的乙烯基咪唑或乙烯基吡啶;

[0015] 其中,所述含卤素和极性基团的烷烃具有式III的结构,m为M/2,M为正整数,优选为2-6; R_1 为腈基、氨基、羧基、羟基、或磺基;X为卤素,具体为Cl、Br、I;

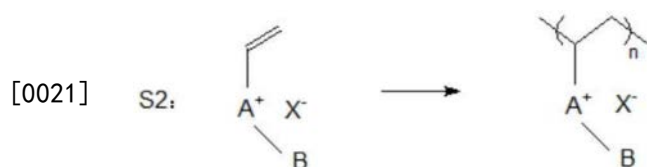


[0017] 本步骤的反应路线如下:



[0019] S2:步骤S1获得的产物进行烯键的加成聚合反应,得到目标水溶性聚离子液体;

[0020] 本步骤的反应路线如下:



[0022] 在上述步骤中:

[0023] 所述步骤S1在40-80℃下反应24-48h,反应溶液优选为乙酸乙酯。

[0024] 所述步骤S2具体操作方法为,向步骤S2得到的产物中加入引发剂,加热或光照条件下进行聚合反应,得到水溶性聚离子液体产物。

[0025] 进一步,所述步骤S1中,反应完成后还包括提纯操作,具体包括在80℃与10mbar下蒸馏40min,蒸馏结束后用乙酸乙酯洗涤的过程;

[0026] 进一步,所述步骤S2中,热聚合聚合温度为40~80℃,优选为50~60℃,聚合时间为3~12h,优选为4~6h;光聚合采用365nm紫外光,光照时间为5s-10min;引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化二苯甲酰、二烷基过氧化物、异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢等热引发剂或2-羟基-甲基苯基丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基甲酮、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦等光引发剂中的一种或者多种。

[0027] 进一步,所述步骤S2中,引发剂为水溶性聚离子液体单体质量的0.1-5wt%。

[0028] 本发明还提供了一种水系浆料,包括上述水溶性聚离子液体粘接剂。

[0029] 其中,所述水溶性聚离子液体粘接剂在浆料中的质量比为1-10wt%。

[0030] 进一步,所述浆料以重量计包括下述组分,水溶性聚离子液体粘接剂:导电剂:活性物质=(1~10):(1~20):(70~98)。

[0031] 更进一步,所述活性物质包括正极材料如磷酸铁锂、钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、镍钴铝三元、镍钴锰三元、硫、硫碳复合材料、硫化物等其中一种,或两种及以上构成的混合物或复合物;负极材料如石墨、软碳、硬碳、碳纤维、多孔碳、炭黑、石墨烯、碳纳米管、钛酸锂、纳米硅、硅碳复合物、氧化硅、单质锡、氧化锡、锡钴碳、金属锂、金属钠、金属镁等的一种,或两种及以上构成的混合物或复合物。所述导电剂包括石墨、软碳、硬碳、碳纤维、多孔碳、炭黑、石墨烯、碳纳米管等的一种,或两种及以上构成的混合物或复合物。

[0032] 本发明产生的有益效果是:1.这种聚离子液体粘结剂溶于水,能够采用水作为溶剂制备浆料,具有环境友好的优点。2.这种聚离子液体粘结剂具有耐高温、不燃烧的优点。3.同时该聚离子液体具有良好的粘结性能和良好的导电性能,在作为粘结剂使用时,能够有效降低与导电剂和活性物质之间的电阻,提高电池的循环容量。

附图说明

[0033] 下面通过附图和实施例,对本发明实施例的技术方案做进一步详细描述。

[0034] 图1-5分别为实施例1-5的分子量结果图。

[0035] 图6-11分别为实施例1-5和对比例的首周放电比容量与容量保持率结果图。

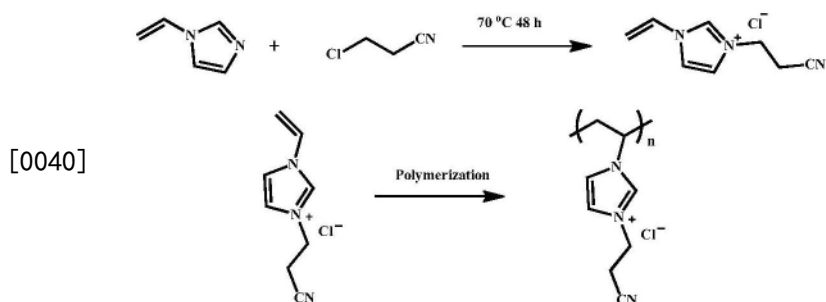
具体实施方式

[0036] 下面通过附图和具体的实施例,对本发明进行进一步的说明,但应当理解为这些实施例仅仅是用于更详细说明之用,而不应理解为用以任何形式限制本发明,即并不意于限制本发明的保护范围。

[0037] 将乙烯基咪唑或乙烯基吡啶与含卤素和极性基团的烷烃与极性基团的烷烃溶解在乙酸乙酯中,依照化学计量比,含卤素和极性基团的烷烃可略微过量,例如,为乙烯基咪唑或乙烯基吡啶摩尔量的1.05-1.5倍,40-80℃下反应24-48h。反应结束后,80℃下与10mbar下蒸馏40min。蒸馏结束后用乙酸乙酯洗三次(分液),80℃下与10mbar下蒸馏40min得到咪唑环或吡啶环上的同一N原子上同时连接有极性基团取代基和卤素离子的乙烯基咪唑或乙烯基吡啶;

[0038] 取上一步得到的产物与引发剂混合,加热或光照引发聚合反应,得到水溶性聚离子液体粘结剂。引发剂为水溶性聚离子液体单体质量的0.1-5wt%。

[0039] 作为一种示例,以氯丙腈和1-乙烯基咪唑为原料制备水溶性聚离子液体的反应路线如下:



[0041] 为进一步验证本发明水溶性聚离子液体粘结剂的应用性能,制备了如下实施例和对比例进行详细的性能评价。

[0042] 实施例1:

[0043] (1) 水溶性离子液体单体的制备

[0044] 取25.0g 3-氯丙腈与50.0g 1-乙烯基咪唑溶解在乙酸乙酯中,70℃下反应48h。反应结束后,80℃下与10mbar下蒸馏40min。蒸馏结束后用乙酸乙酯洗三次(分液),80℃下与10mbar下蒸馏40min得到离子液体单体。

[0045] (2) 水溶性聚离子液体的制备

[0046] 取10g水溶性离子液体单体,引发剂偶氮二异丁腈0.05g (0.5wt%),60℃下聚合4h,得到水溶性聚离子液体。测试其分子量为17358,粘度为7251mPa·s。

[0047] (3) 硫碳电池的制备

[0048] 取0.2g聚离子液体溶于10g去离子水,搅拌1h至全部溶解,再加入0.2g导电炭黑(super-p),搅拌1h后,加入1.6g硫碳材料(硫:碳=3:1)搅拌8h,将所得到的浆料均匀刮涂在铝箔上。厚度为300μm,然后置于80℃鼓风烘箱烘4h,在冲片称重,转移至手套箱中组装扣式锂金属电池。静置5h后进行测试,测试电压范围为1.8~2.5V,充放电倍率为0.2C。

[0049] 实施例2:

[0050] (1) 水溶性离子液体单体的制备

[0051] 取25.0g 3-氯丙腈与50.0g 1-乙烯基咪唑溶解在乙酸乙酯中,70℃下反应48h。反应结束后,80℃下与10mbar下蒸馏40min。蒸馏结束后用乙酸乙酯洗三次(分液),80℃下与10mbar下蒸馏40min得到离子液体单体。

[0052] (2) 水溶性聚离子液体的制备

[0053] 取10g水溶性离子液体单体,引发剂偶氮二异丁腈0.05g (0.5wt%),60℃下聚合6h,得到水溶性聚离子液体。测试其分子量为24024,粘度为7785mPa·s。

[0054] (3) 硫碳电池的制备

[0055] 取0.2g聚离子液体溶于10g去离子水,搅拌1h至全部溶解,再加入0.2g导电炭黑(super-p),搅拌1h后,加入1.6g硫碳材料(硫:碳=3:1)搅拌8h,将所得到的浆料均匀刮涂在铝箔上。厚度为300μm,然后置于80℃鼓风烘箱烘4h,在冲片称重,转移至手套箱中组装扣式锂金属电池。静置5h后进行测试,测试电压范围为1.8~2.5V,充放电倍率为0.2C。

[0056] 实施例3:

[0057] (1) 水溶性离子液体单体的制备

[0058] 取25.0g 3-氯丙腈与50.0g 1-乙烯基咪唑溶解在乙酸乙酯中,70℃下反应48h。反应结束后,80℃下与10mbar下蒸馏40min。蒸馏结束后用乙酸乙酯洗三次(分液),80℃下与

10mbar下蒸馏40min得到离子液体单体。

[0059] (2) 水溶性聚离子液体的制备

[0060] 取10g水溶性离子液体单体,引发剂偶氮二异丁腈0.1g (1wt%), 50℃下聚合4h,得到水溶性聚离子液体。测试其分子量为20272,粘度为7526mPa·s。

[0061] (3) 硫碳电池的制备

[0062] 取0.2g聚离子液体溶于10g去离子水,搅拌1h至全部溶解,再加入0.2g导电炭黑(super-p),搅拌1h后,加入1.6g硫碳材料(硫:碳=3:1)搅拌8h,将所得到的浆料均匀刮涂在铝箔上。厚度为300μm,然后置于80℃鼓风烘箱烘4h,在冲片称重,转移至手套箱中组装扣式锂金属电池。静置5h后进行测试,测试电压范围为1.8~2.5V,充放电倍率为0.2C。

[0063] 实施例4:

[0064] (1) 水溶性离子液体单体的制备

[0065] 取25.0g 3-氯丙腈与50.0g 1-乙烯基咪唑溶解在乙酸乙酯中,70℃下反应48h。反应结束后,80℃下与10mbar下蒸馏40min。蒸馏结束后用乙酸乙酯洗三次(分液),80℃下与10mbar下蒸馏40min得到离子液体单体。

[0066] (2) 水溶性聚离子液体的制备

[0067] 取10g水溶性离子液体单体,引发剂偶氮二异丁腈0.2g (2wt%), 60℃下聚合4h,得到水溶性聚离子液体。测试其分子量为15620,粘度为7162mPa·s。

[0068] (3) 硫碳电池的制备

[0069] 取0.2g聚离子液体溶于10g去离子水,搅拌1h至全部溶解,再加入0.2g导电炭黑(super-p),搅拌1h后,加入1.6g硫碳材料(硫:碳=3:1)搅拌8h,将所得到的浆料均匀刮涂在铝箔上。厚度为300μm,然后置于80℃鼓风烘箱烘4h,在冲片称重,转移至手套箱中组装扣式锂金属电池。静置5h后进行测试,测试电压范围为1.8~2.5V,充放电倍率为0.2C。

[0070] 实施例5:

[0071] (1) 水溶性离子液体单体的制备

[0072] 取25.0g 3-氯丙腈与50.0g 1-乙烯基咪唑溶解在乙酸乙酯中,70℃下反应48h。反应结束后,80℃下与10mbar下蒸馏40min。蒸馏结束后用乙酸乙酯洗三次(分液),80℃下与10mbar下蒸馏40min得到离子液体单体。

[0073] (2) 水溶性聚离子液体的制备

[0074] 取10g水溶性离子液体单体,引发剂偶氮二异丁腈0.2g (2wt%), 60℃下聚合6h,得到水溶性聚离子液体。测试其分子量为19752,粘度为7327mPa·s。

[0075] (3) 硫碳电池的制备

[0076] 取0.2g聚离子液体溶于10g去离子水,搅拌1h至全部溶解,再加入0.2g导电炭黑(super-p),搅拌1h后,加入1.6g硫碳材料(硫:碳=3:1)搅拌8h,将所得到的浆料均匀刮涂在铝箔上。厚度为300μm,然后置于80℃鼓风烘箱烘4h,在冲片称重,转移至手套箱中组装扣式锂金属电池。静置5h后进行测试,测试电压范围为1.8~2.5V,充放电倍率为0.2C。

[0077] 对比例1

[0078] 硫碳电池的制备

[0079] 取0.2g聚偏氟乙烯(PVDF)溶于10g N-甲基吡咯烷酮(NMP),搅拌1h至全部溶解,再加入0.2g导电炭黑(super-p),搅拌1h后,加入1.6g硫碳材料(硫:碳=3:1)搅拌8h,将所得

到的浆料均匀刮涂在铝箔上。厚度为300 μm ,然后置于80 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风烘箱烘4h,在冲片称重,转移至手套箱中组装扣式锂金属电池。静置5h后进行测试,测试电压范围为1.8~2.5V,充放电倍率为0.2C。

[0080] 上述实施例制成的产品的条件如表1所示,各产品的粘度和分子量(图1-5)均控制在适合的范围。可见通过调整引发剂用量以及聚合温度、时间等合成条件可以实现对产品的目标分子量及粘度的调整及优化。

[0081] 表1实施例中各产品的分子量和粘度

	分子量 (Mn)	粘度 (mPa·s)	引发剂的量 (wt%)	聚合温度 ($^{\circ}\text{C}$)	聚合时间 (h)
实施例 1	17358	7251	0.5	60	4
实施例 2	24024	7785	0.5	60	6
实施例 3	20272	7526	1	50	4
实施例 4	15620	7162	2	60	4
实施例 5	19752	7327	2	60	6

[0083] 上述实施例和对比例制备的硫碳电池,通过对首周放电比容量和容量保持率的检测(50周),结果分别列于表2和图6-11,可见本发明水溶性聚离子液体粘结剂相较于一般的粘结剂产品,能够显著提高组装电池的首周放电比容量和循环性能。

[0084] 表2各实施例和对比例的电性能评价

	首周放电比容量	容量保持率(50周)
实施例1	1221	91%
实施例2	1200	95%
实施例3	1264	93%
实施例4	1152	88%
实施例5	1120	90%
对比例1	1087	85%

[0086] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

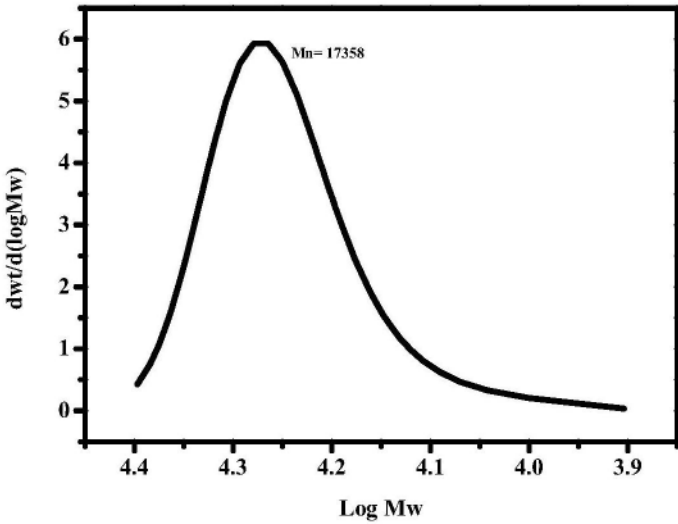


图1

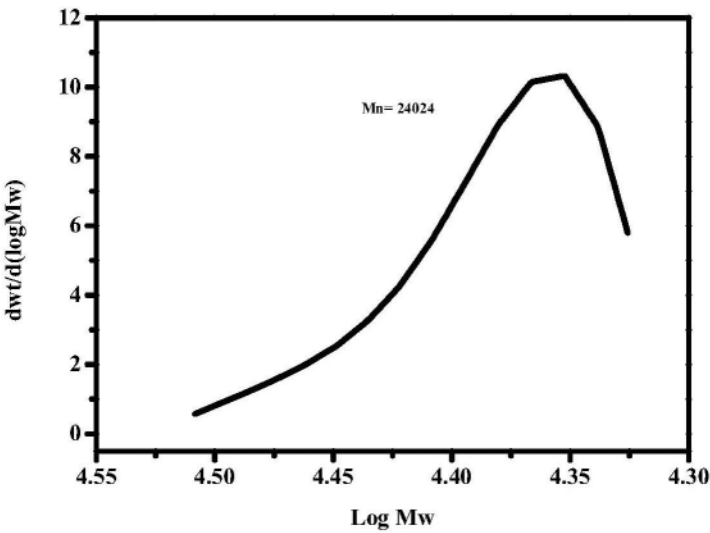


图2

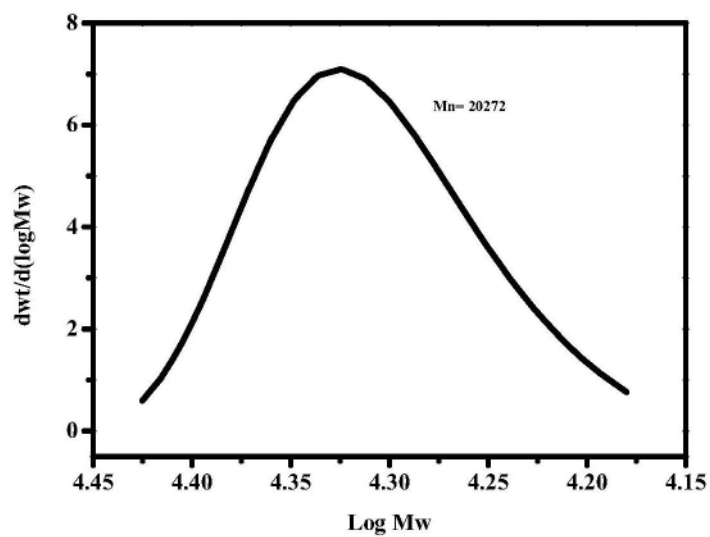


图3

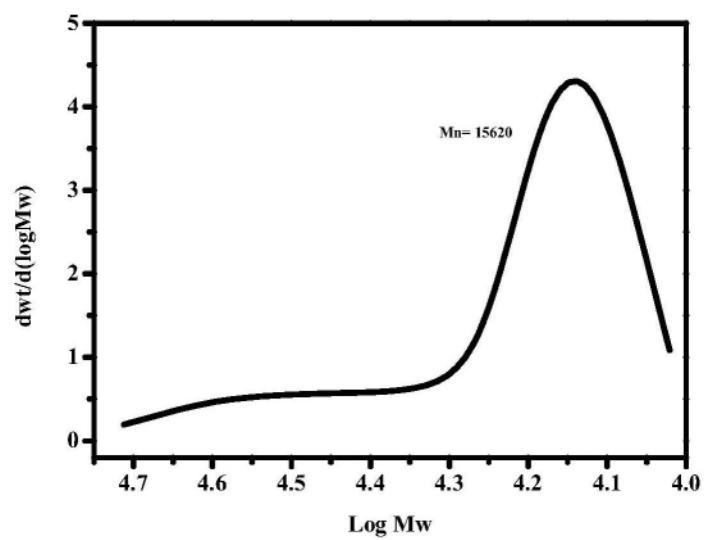


图4

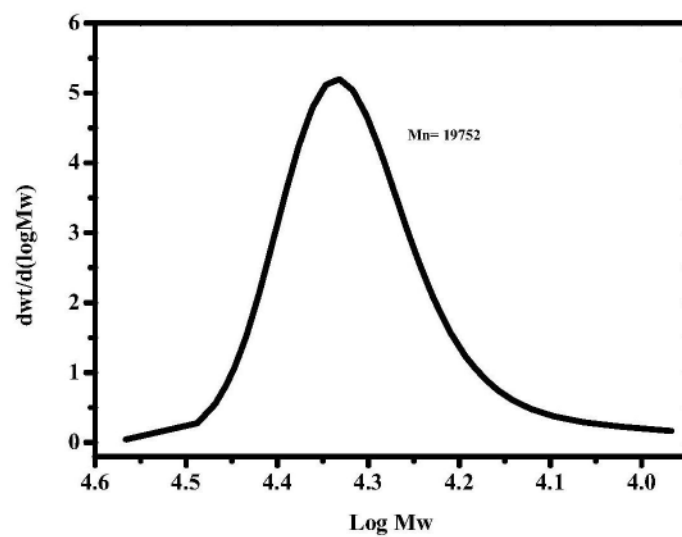


图5

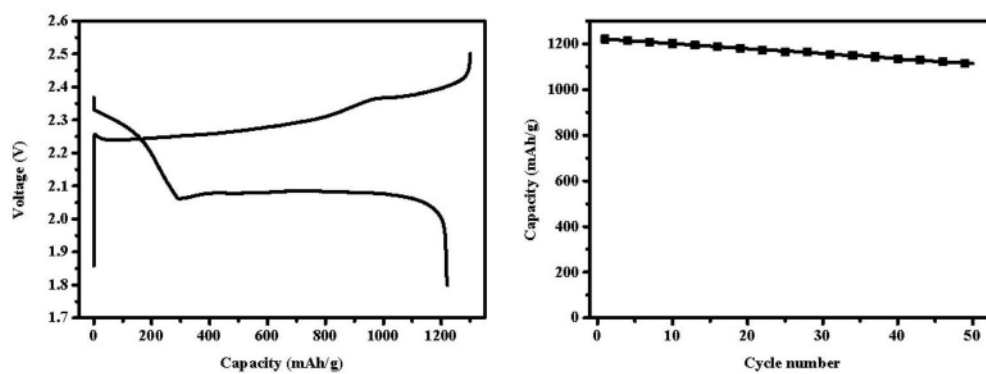


图6

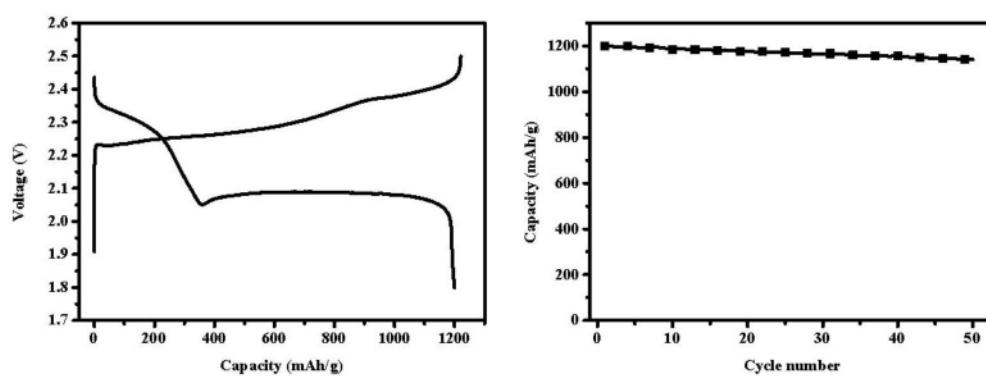


图7

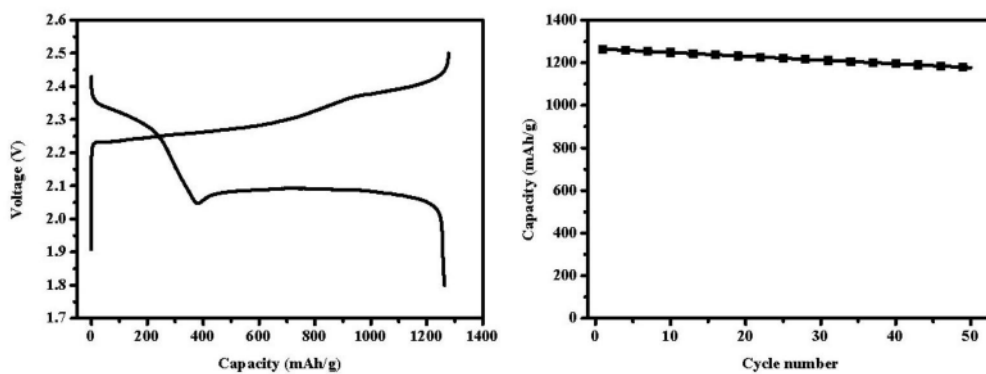


图8

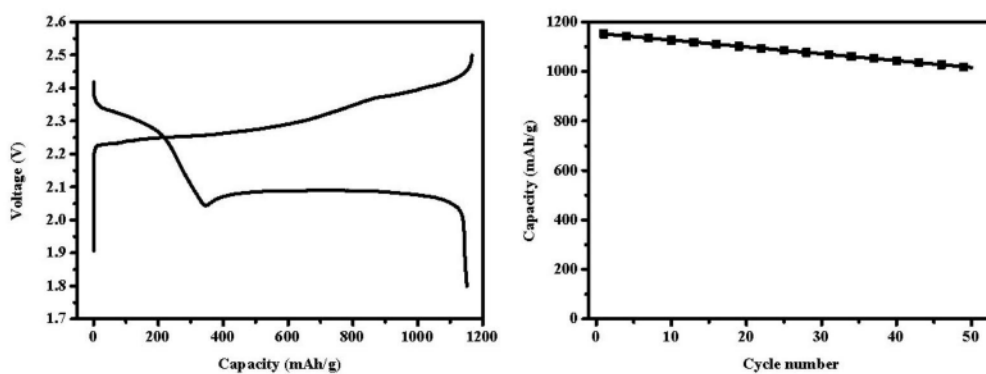


图9

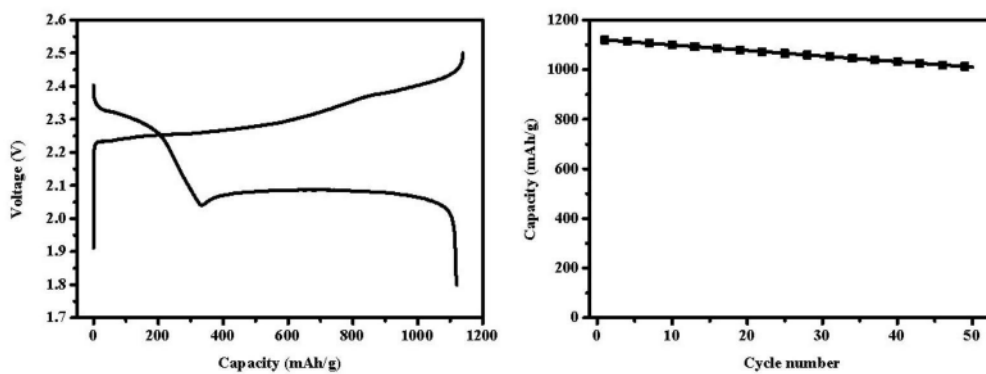


图10

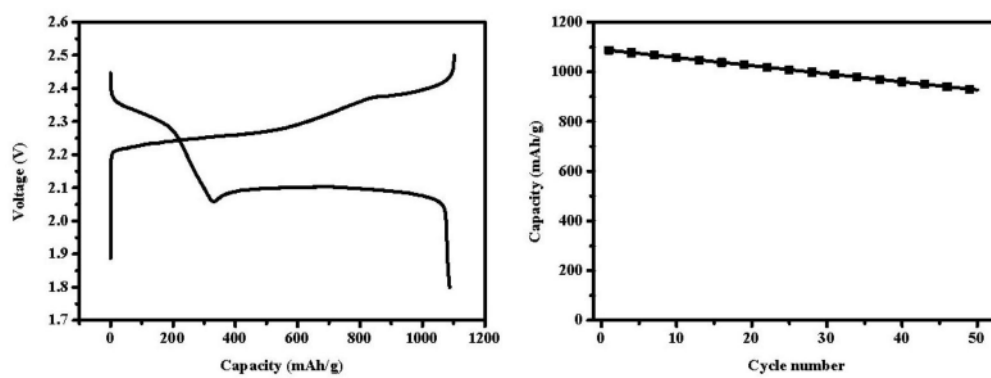


图11