

ICS 71.080.80

CCS G 17

C I E S C

中国化工学会团体标准

T/CIESC XXXX—XXXX

锂离子电池隔膜用丙烯酸
多元共聚物粘结剂

Acrylic multicomponent copolymer binder

for lithium-ion battery separator

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中国化工学会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中国化工学会提出并归口。

本文件起草单位：深圳市研一新材料有限责任公司、湖南高瑞电源材料有限公司、深圳市星源材质科技股份有限公司、中国化工情报信息协会、中质标研（北京）标准化服务中心。

本文件主要起草人：卿旭堂、席柳江、谭斌、白丰瑞、岳敏、刘俊、朱心兵、袁晓光、肖燕、王艳杰、赵晓东、刘宇、贾慧、徐辉丽、张长安、姚建国。

锂离子电池隔膜用丙烯酸多元共聚物粘结剂

1 范围

本文件规定了锂离子电池隔膜用丙烯酸多元共聚物粘结剂的技术要求、试验方法、检验规则、标志，及包装、运输和贮存。

本文件适用于锂离子电池隔膜用丙烯酸多元共聚物粘结剂。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB/T 2793 胶粘剂不挥发物含量的测定
- GB/T 2794 胶黏剂黏度的测定
- GB 2890 呼吸防护 自吸过滤式防毒面具
- GB/T 6678 化工产品采样总则
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 14518 胶粘剂的 pH 值测定
- GB/T 24533 锂离子电池石墨类负极材料

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 技术要求

4.1 外观

锂离子电池隔膜用丙烯酸多元共聚物粘结剂为乳液或溶液状。

4.2 性能要求

锂离子电池隔膜用丙烯酸多元共聚物粘结剂的技术要求应符合表 1 的要求。

表1 锂离子电池隔膜用丙烯酸多元共聚物粘结剂技术要求

项目名称	指标型		
	乳液型	溶液型	
固含量/(w%)	≥	20.0	10.0
粘度(25℃)/mPa s	≤	5000	20000
pH	6.0 ~ 9.0		
残留单体/(g/kg)	≤	5	
电化学稳定窗口/V	0 ~ 4.5		
溶胀率(70℃, 24小时)/%	≤	400	
磁性金属颗粒个数(大于25μm)/(个/kg)	≤	50	
铁/(mg/kg)	≤	20	
镍/(mg/kg)	≤	10	
铬/(mg/kg)	≤	10	
铜/(mg/kg)	≤	10	
锌/(mg/kg)	≤	10	
钴/(mg/kg)	≤	10	
锰/(mg/kg)	≤	10	

5 试验方法

警示——试验方法规定的一些过程可能导致危险情况。操作者应采取适当的安全和防护措施。

5.1 一般规定

本文件除另有规定，所用试剂均为分析纯试剂；试验中所用标准滴定溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 的规定制备。试验用水应符合 GB/T 6682 中三级水的规定。

5.2 外观

取适量试样置于清洁、干燥的比色管中，在日光或自然光下目测。

5.3 固含量测定

按 GB/T 2793 规定的方法进行测定。

准确称取试样数量 2 g，涂布面直径约 5 cm，烘烤温度 105℃±2℃ 3 小时。

5.4 粘度的测定

按 GB/T 2794 规定的方法进行测定。

5.5 pH 值的测定

按 GB/T 14518 规定的方法进行测定。

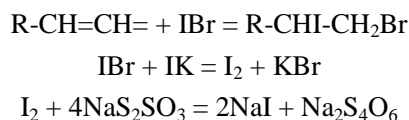
试样用纯水按质量比 1:9 (1 份胶水+9 份水) 稀释后测试 pH 值。

5.6 残留单体的测定

5.6.1 方法提要

在过量溴化碘存在下，溴化碘与双键加成反应，剩余的溴化碘再与碘化钾作用析出碘，析出的碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定，淀粉指示终点。

反应方程式为：



5.6.2 试剂和材料

5.6.2.1 盐酸水溶液：体积比为 50%。

5.6.2.2 碘化钾溶液：质量浓度为 20%。

5.6.2.3 溴化钾-溴酸钾溶液： $c(1/5\text{KBrO}_3) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。称取 3.5 g 溴化钾及 25 g 溴酸钾溶解于 1000 mL 水中。

5.6.2.4 淀粉指示剂：称取可溶性淀粉 1.0 g，加水 5 mL 搅拌混匀，缓慢加入 950 mL 沸水中，搅拌溶解，加完继续煮沸 2 min，冷却至室温备用，有效期 2 周。

5.6.2.5 基准级重铬酸钾。

5.6.2.6 0.05 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液：称取 13 g 硫代硫酸钠基准试剂，加 0.2 g 无水碳酸钠，溶于 1000 mL 煮沸后的水中，放置两周后过滤。用基准级重铬酸钾标定。

5.6.3 仪器和设备

5.6.3.1 碘量瓶：250 ml。

5.6.3.2 分析天平：感量 0.0001 g。

5.6.4 测定步骤

称取适量试样（固含量 0.15 g~0.5 g），精确至 0.0001 g，置于 250 mL 碘量瓶中，加入 100 mL 蒸馏水，震荡至试样完全溶解。用移液管加入 20 mL 溴酸钾-溴化钾溶液，10 mL 盐酸水溶液，盖紧塞子，水封，摇匀，置于暗处 30 min 后加入 10 mL 碘化钾溶液，用硫代硫酸钠标准溶液滴定。滴定至浅黄色时，加入 1 mL~2 mL 淀粉指示剂，继续滴定至蓝紫色消失时即为终点。记录滴定所用硫代硫酸钠标准溶液的体积。

用同样的方法做空白试验。

5.6.5 结果计算

残留单体 ω_1 ，以丙烯酰胺计，以 g/kg 表示，按式（1）计算：

$$\omega_1 = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 71.08}{2 \times m \times s} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

V_1 ——空白试验所用的硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_2 ——滴定所用的硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

71.08——丙烯酰胺的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

m ——试样质量，单位为克（g）；

s ——试样固含量，%。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值应不大于 2 g/kg。

5.7 电化学稳定窗口的测定

5.7.1 方法提要

将试样涂敷在玻碳电极上作为正极，锂片为负极，通过镍条和电解液导通，组成电解池测试。

5.7.2 试剂和材料

5.7.2.1 玻碳电极：内径 3 mm，外径 6 mm，电极总长 75 mm，外套长 60 mm。

5.7.2.2 镍极耳：长：70 mm，宽：4 mm，厚度：0.1 mm。

5.7.2.3 锂片：16 mm×0.5 mm。

5.7.2.4 电解液：1 mol LiPF_6 ，溶剂：EC：DMC：EMC=1：1：1。

5.7.2.5 玻璃瓶：10 mL。

5.7.2.6 橡皮塞：20 牙平口胶塞。

5.7.3 仪器和设备

电化学工作站。

5.7.4 测定步骤

5.7.4.1 设定测试环境：T=0 °C、25 °C、60 °C；RH=50%±5%。

5.7.4.2 设定电压参数：0 V~5 V，扫描速度：0.1 mv/s，循环 3 圈。

5.7.4.3 将试样涂敷在玻碳电极上，在玻璃瓶中加入适量的电解液，橡皮塞穿孔塞入玻碳电极，将锂片和镍条连接好。玻碳电极不能与锂片接触，二者位置最好在 0.5 cm 左右。组装好电解池进行 CV 测试。

5.7.5 结果分析

在 0 V~5 V 电压范围内，CV 曲线如果未发现出峰，表明试样不会被氧化或还原。

5.8 溶胀率的测定

5.8.1 方法提要

浸泡在电解液中的胶膜会吸收电解液而增重，同时胶膜中的小分子成分会迁移进入电解液而使胶膜减重。

5.8.2 试剂和材料

5.8.2.1 电解液：碳酸乙烯酯（EC）：碳酸甲乙酯（EMC）：碳酸二乙酯（DEC）=3：5：2（质量比）。

5.8.2.2 纯水：>18.2 M Ω .cm。

5.8.3 仪器和设备

- 5.8.3.1 分析天平：感量 0.0001 g。
- 5.8.3.2 超声缸。
- 5.8.3.3 聚四氟乙烯模具：长 10 cm×宽 7 cm×高 2 cm。
- 5.8.3.4 鼓风烘箱。
- 5.8.3.5 磨口试剂瓶：150 mL。
- 5.8.3.6 油浴锅。
- 5.8.3.7 真空烘箱：压力可达-0.1 MPa。

5.8.4 测定步骤

5.8.4.1 试样成膜

取固含量 5 g 的试样，加适量水稀释并搅拌均匀，超声消泡之后，滴加到干净的聚四氟乙烯模具中，放入烘箱 60 °C 干燥 48 h。

5.8.4.2 试样裁剪

将干燥好的试样用镊子取出，用剪刀剪成 10 mm×10 mm 规格方块。

5.8.4.3 真空干燥

将裁好的试样置于真空烘箱中，在 80 °C，-0.1 MPa 压力下，干燥 6 h。

5.8.4.4 试样称重

关闭干燥箱，冷却至 40 °C 以下后打开干燥箱，把干燥好的试样用分析天平进行称重，并记录质量 m_1 。

5.8.4.5 电解液浸泡

称量约 5 g 电解液，加入装有试样的玻璃瓶中，确保电解液浸没试样，并用盖子密封好。

5.8.4.6 油浴加热

把装有试样的玻璃瓶放入油浴锅中，注意不要接触加热丝，设置油浴温度为 70 °C，按下加热开关，恒温时间为 24 h。

5.8.4.7 取出称量

关闭油浴，从玻璃瓶中取出试样，用干净的无尘纸将试样上的电解液吸干；称量试样重量 m_2 。

5.8.5 结果计算

溶胀率 ω_2 ，以%表示，按式（2）计算：

$$\omega_2 = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

式中：

m_1 ——试样干膜的质量，单位为克（g）；

m_2 ——试样溶胀湿膜的质量，单位为克（g）。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，计算结果保留到小数点后二位。

5.9 磁性金属颗粒个数的测定

5.9.1 仪器和设备

清洁度自动分析系统。

5.9.2 测定步骤

在无尘的环境下，称取1 kg胶水试样，用纯水稀释至固含量10 %，用15 μm孔径，直径47 mm滤膜抽滤，抽滤完成后的滤膜在60 °C干燥30 min后，上机测试。

5.9.3 结果分析

磁性金属颗粒 w_3 ，以个/kg 表示，按式 (3) 计算：

$$w_3 = N/m \dots \dots \dots (3)$$

式中：

N——仪器检出金属颗粒（粒径>25 μm）数量，单位为个；

m——试样质量，单位为千克（kg）。

5.10 金属离子的测定

按 GB/T 24533 附录 H 的规定进行测定。

6 检验规则

6.1 出厂检验

本文件第4章全部项目均为出厂检验项目。每批产品应由生产厂的质量检验部门进行检验，产品检验合格并附合格证方可出厂。

6.2 组批

以相同原料、相同工艺生产的具有同等质量的产品，或以 1 个生产储罐为一批次，每批次数量不大于 6 t。

6.3 采样

产品采样应按 GB/T 6678、GB/T 6680 的规定进行。采样总量不得少于 2 kg，试样混匀后分别装于两个洁净干燥的塑料桶中，密封，粘贴标签，注明名称、批号、等级和取样日期。一份供质量检验部门检验用，另一份保存备查。

6.4 判定

检验结果的判定采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法进行。检验结果全部符合本文件的技术要求时，则判定该批产品合格。检验结果中，如有一项指标不符合本文件要求时，应重新加倍取样进行复验。复验结果即使只有一项指标不符合本文件的要求，则判该批产品为不合格。

7 标志、包装、运输和贮存

7.1 标志

产品包装容器外应有牢固的标志¹⁾，内容包括：生产厂家名称、厂址、产品名称、生产批号、净含量、本文件编号。

7.2 包装

锂离子电池隔膜用丙烯酸多元共聚物粘结剂使用塑料桶包装，每桶净重 25 kg，或根据客户要求定制包装。

7.3 运输

锂离子电池隔膜用丙烯酸多元共聚物粘结剂可作为一般化工产品运输，运输过程中应防止日光曝晒及雨淋。

7.4 贮存

锂离子电池隔膜用丙烯酸多元共聚物粘结剂应贮存于温度 5 °C~40 °C，湿度小于 80%的仓库中，避免重压。在本文件规定的贮存条件下，溶液型质量保证期为一年，乳液型为半年。

附录 A
(资料性)
安全信息

A.1 危险警告

锂离子电池隔膜用丙烯酸多元共聚物粘结剂是白色乳液或透明状液体，遇明火、高热可燃。暴露于火中的容器可能会通过压力安全阀泄漏出内容物。加热时，容器可能爆炸。受热或接触火焰可能会产生膨胀或爆炸性分解。

A.2 危险性说明

吞咽可能有害，造成皮肤刺激，造成严重眼刺激。

A.3 安全措施

使用时应处于通风良好处进行操作。穿戴合适的个人防护用品。避免接触皮肤和进入眼睛。如果溅到皮肤和进入眼睛，应用大量水冲洗，并就医。

A.4 灭火及消防措施

灭火时，应佩戴呼吸面具（符合 GB 2890 要求的或相当的要求），并穿上全身防护服。在上风向、安全距离处、有充足防护的情况下灭火。

本标准版权归中国化工学会所有。除了用于国家法律或事先得到中国化工学会文字上的许可外，不许以任何形式复制该标准。
中国化工学会地址：北京市朝阳区安定路 33 号化信大厦 B 座 7 层
邮政编码：100029 电话：010-64455951 传真：010-64411194
网址：www.ciesc.cn