



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113036146 B

(45) 授权公告日 2022.06.28

(21) 申请号 202110262356.2

B82Y 30/00 (2011.01)

(22) 申请日 2021.03.10

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113036146 A

CN 104538640 A, 2015.04.22

CN 111129500 A, 2020.05.08

CN 104966815 A, 2015.10.07

(43) 申请公布日 2021.06.25

CN 108365223 A, 2018.08.03

(73) 专利权人 哈尔滨万鑫石墨谷科技有限公司  
地址 150028 黑龙江省哈尔滨市松北区巨宝三路1299号

CN 111129501 A, 2020.05.08

CN 108899544 A, 2018.11.27

CN 112186140 A, 2021.01.05

(72) 发明人 张广明 何斌 冯晓彤 姜明

CN 101752548 A, 2010.06.23

CN 112018369 A, 2020.12.01

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司  
11332

CN 103400991 A, 2013.11.20

CN 108133768 A, 2018.06.08

专利代理师 潘登

CN 111863311 A, 2020.10.30

CN 107732228 A, 2018.02.23

(51) Int. Cl.

WO 2013085498 A1, 2013.06.13

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

审查员 陈珍

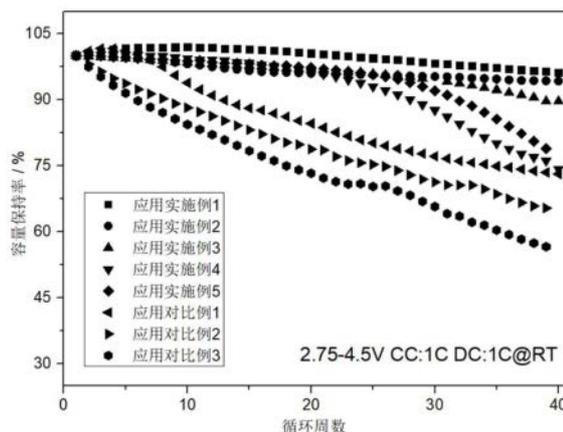
权利要求书2页 说明书8页 附图6页

(54) 发明名称

一种碳纳米管导电浆料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种碳纳米管导电浆料及其制备方法和应用。所述碳纳米管导电浆料包括碳纳米管、分散剂、溶剂和稳定剂,所述稳定剂包括酸酐类化合物。本发明的碳纳米管导电浆料中,所述稳定剂能在高电压条件下(2.75~4.5V)优先发生分解,此外由于导电浆料在匀浆过程中能保证均匀分布,因此在正极材料表面形成稳定的CEI膜,从而避免在高电压充放电条件下正极材料与电解液直接接触,提升电池的循环性能和倍率性能。



1. 一种碳纳米管导电浆料,其特征在于,所述碳纳米管导电浆料按质量百分比包括碳纳米管1%~10%、分散剂1%~8%、溶剂82%~97%和稳定剂0.05%~2%;

所述稳定剂包括酸酐类化合物。

2. 根据权利要求1所述的碳纳米管导电浆料,其特征在于,所述酸酐类化合物包括丁二酸酐和/或戊二酸酐。

3. 根据权利要求1所述的碳纳米管导电浆料,其特征在于,所述分散剂包括聚偏氟乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙二醇或羧甲基纤维素钠中的任意一种或至少两种的组合。

4. 根据权利要求1所述的碳纳米管导电浆料,其特征在于,所述溶剂包括N-甲基吡咯烷酮、去离子水、乙醇或N-环己烷吡咯烷酮中的任意一种或至少两种的组合。

5. 一种如权利要求1-4任一项所述的碳纳米管导电浆料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:

按比例将碳纳米管、分散剂、溶剂和稳定剂混合,得到所述碳纳米管导电浆料。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

(1) 按比例将分散剂、溶剂和稳定剂混合,得到胶液;

(2) 向所述胶液中按比例加入碳纳米管,进行一次研磨,得到一次研磨液,对所述一次研磨液进行二次研磨,得到所述碳纳米管导电浆料。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述混合在球磨罐中进行。

8. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述混合的时间为20~40min。

9. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述球磨罐的搅拌频率为40~60Hz。

10. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述一次研磨在球磨罐中进行。

11. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述一次研磨的时间为50~70min。

12. 根据权利要求10所述的制备方法,其特征在于,所述球磨罐的搅拌频率为40~60Hz。

13. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述二次研磨在砂磨机中进行。

14. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述二次研磨的时间为5~7h。

15. 根据权利要求13所述的制备方法,其特征在于,所述砂磨机的泵压为0.1~0.35Mpa。

16. 根据权利要求13所述的制备方法,其特征在于,所述砂磨机的转速为1000~1500r/min。

17. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

(1) 按比例将分散剂、溶剂和稳定剂加入球磨罐中,40~60Hz搅拌20~40min,得到胶液;

(2) 在球磨罐中向所述胶液中按比例加入碳纳米管,40~60Hz研磨50~70min,得到一

次研磨液,在砂磨机中以1000~1500r/min、0.1~0.35Mpa将所述一次研磨液研磨5~7h,得到所述碳纳米管导电浆料。

18. 如权利要求1-4任一项所述的碳纳米管导电浆料在制备电池中的应用。

19. 一种电池极片,其特征在于,所述电池极片含有如权利要求1-4任一项所述的碳纳米管导电浆料。

20. 一种电池,其特征在于,所述电池含有如权利要求19所述的电池极片。

## 一种碳纳米管导电浆料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于电池材料技术领域,涉及一种碳纳米管导电浆料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池具备高能量密度、高额定电压、高功率承受力、循环寿命长、高低温适应性强、重量轻、自放电率低且绿色环保等优点,已被广泛应用于电子产品、新能源汽车、航空航天等多个领域,具有广阔的发展前景。

[0003] 锂离子电池一般包括正极片、负极片、间隔于正极片和负极片之间的隔膜。正极极片包括正极集流体和涂布在正极集流体上的正极膜片,负极片包括负极集流体和涂布在负极集流体上的负极膜片。电极极片制备时,首先将活性物质、导电剂、粘接剂和溶剂一起制成电极浆料,再将其按要求涂覆在集流体表面,然后进行干燥,得到电池极片。

[0004] 随着各领域对锂离子电池性能要求不断提高,人们已尝试从设计电池结构以及改进正极、负极、电解液、隔膜、集流体和导电剂等电池材料等方面提升锂离子电池的综合性能。

[0005] 电极浆料中各组分分散得越均匀,极片便具有越好的加工性能,且电极各处的阻抗分布均匀,在充放电时活性物质的作用可以发挥得越大,其平均克容量发挥将会有所提升,从而提升全电池的性能,导电剂的性能直接影响电极浆料的性能,并保证正极材料表面形成稳定的CEI膜,减少循环过程中过渡金属的溶出,从而保证正极材料在循环过程中的晶体结构稳定性。因此,对导电剂的改进是一个重要的提升电池性能的研究方向。如CN107706424A公开了一种碳纳米管导电浆料及其制备方法和锂离子电池,所述导电浆料包括导电功能体、分散剂和溶剂,所述导电功能体包括管径为40~150nm的粗管径多壁碳纳米管和管径为5~40nm的细管径多壁碳纳米管。所述导电浆料具有碳纳米管分散均匀、沉降少且无明显分层以及导电网络均匀等特点;CN108899544A公开了一种超高纯度/超细碳纳米管导电浆料及其制备方法和用途,所述导电浆料采用超高纯度/超细碳纳米管作为原料,能够很好地与活性物质接触,提高电子在活性物质与碳纳米管之间的转移,并充分填充锂离子电池正负极材料的空隙,利于材料之间的紧密接触及电解液的吸收。上述研究均是针对提高电池浆料的分散性,使用电压范围区间仅为2.75~4.2V,在超过4.2V的高电压条件下,分散剂的氧化会在电池体系中发生副反应,影响电池的首次充放电效率、循环性能,严重情况下甚至会导致锂离子电池热失控发生爆炸。

[0006] 综上所述,如何提供一种导电浆料,能够提高电池在高压条件下的性能,已成为目前亟待解决的技术问题。

### 发明内容

[0007] 针对现有技术的不足和实际需求,本发明提供一种碳纳米管导电浆料及其制备方法和应用,所述碳纳米管导电浆料能有效提高电池在高压条件下的性能,包括降低电池在

的阻抗,提高电池的容量保持率和稳定性。

[0008] 第一方面,本发明提供一种碳纳米管导电浆料,所述碳纳米管导电浆料包括碳纳米管、分散剂、溶剂和稳定剂,所述稳定剂包括酸酐类化合物。

[0009] 本发明中碳纳米管导电浆料中,稳定剂在高压下(2.75~4.5V)的分子HOMO轨道能级较高,能在高电压条件下优先发生分解,在正极材料表面形成稳定的保护膜,从而避免在高电压充放电条件下正极材料与电解液直接接触,提升电池的循环性能和倍率性能。

[0010] 本发明的碳纳米管导电浆料可应用于锂离子电池、锂-硫电池或钠离子电池等。

[0011] 优选地,所述碳纳米管在所述碳纳米管导电浆料中的质量百分比为1%~10%,包括但不限于2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%或9%。

[0012] 优选地,所述分散剂在所述碳纳米管导电浆料中的质量百分比为1%~8%,包括但不限于2%、3%、4%、5%、6%或7%。

[0013] 优选地,所述溶剂在所述碳纳米管导电浆料中的质量百分比为80%~97%,包括但不限于82%、84%、86%、88%、90%、92%、94%或96%。

[0014] 优选地,所述稳定剂在所述碳纳米管导电浆料中的质量百分比为0.05%~2%,包括但不限于0.06%、0.07%、0.08%、1%、1.2%、1.4%、1.6%、1.8%或1.9%。

[0015] 本发明中,通过控制碳纳米管导电浆料中稳定剂的质量百分比为1%~3%,能够进一步提高电池的容量保持率、容量和可逆性。

[0016] 优选地,所述碳纳米管导电浆料按质量百分比包括碳纳米管1%~10%、分散剂1%~8%、溶剂80%~97%和稳定剂0.05%~2%。

[0017] 优选地,所述碳纳米管包括阵列多壁碳纳米管。

[0018] 优选地,所述碳纳米管的管径为5~10nm,包括但不限于5.5nm、6nm、7nm、7.5nm、8nm或9nm。

[0019] 优选地,所述酸酐类化合物包括丁二酸酐和/或戊二酸酐。

[0020] 优选地,所述分散剂包括聚偏氟乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙二醇或羧甲基纤维素钠中的任意一种或至少两种的组合。

[0021] 优选地,所述溶剂包括N-甲基吡咯烷酮、去离子水、乙醇或N-环己烷吡咯烷酮中的任意一种或至少两种的组合。

[0022] 第二方面,本发明提供一种第一方面所述的碳纳米管导电浆料的制备方法,所述制备方法包括:

[0023] 按比例将碳纳米管、分散剂、溶剂和稳定剂混合,得到所述碳纳米管导电浆料。

[0024] 优选地,所述制备方法包括以下步骤:

[0025] (1) 按比例将分散剂、溶剂和稳定剂混合,得到胶液;

[0026] (2) 向所述胶液中按比例加入碳纳米管,进行一次研磨,得到一次研磨液,对所述一次研磨液进行二次研磨,得到所述碳纳米管导电浆料。

[0027] 优选地,步骤(1)所述混合在球磨罐中进行。

[0028] 优选地,步骤(1)所述混合的时间为20~40min,包括但不限于22min、24min、28min、32min、34min、36min或38min。

[0029] 优选地,所述球磨罐的搅拌频率为40~60Hz,包括但不限于42Hz、48Hz、50Hz、54Hz、56Hz或58Hz。

- [0030] 优选地,步骤(2)所述一次研磨在球磨罐中进行。
- [0031] 优选地,步骤(2)所述一次研磨的时间为50~70min,包括但不限于52min、54min、56min、58min、60min、65min或68min。
- [0032] 优选地,所述球磨罐的搅拌频率为40~60Hz,包括但不限于42Hz、46Hz、48Hz、54Hz、56Hz或58Hz。
- [0033] 优选地,步骤(2)所述二次研磨在砂磨机中进行。
- [0034] 优选地,步骤(2)所述二次研磨的时间为5~7h。
- [0035] 优选地,所述砂磨机的泵压为0.1~0.35Mpa,包括但不限于0.15Mpa、0.2Mpa、0.25Mpa、0.3Mpa或0.34Mpa
- [0036] 优选地,所述砂磨机的转速为1000~1500r/min,1100r/min、1200r/min、1300r/min或1400r/min。
- [0037] 作为优选的技术方案,所述碳纳米管导电浆料的制备方法包括以下步骤:
- [0038] (1)按比例将分散剂、溶剂和稳定剂加入球磨罐中,40~60Hz搅拌20~40min,得到胶液;
- [0039] (2)在球磨罐中向所述胶液中按比例加入碳纳米管,40~60Hz研磨50~70min,得到一次研磨液,在砂磨机中以1000~1500r/min将所述一次研磨液研磨5~7h,得到所述碳纳米管导电浆料。
- [0040] 第三方面,本发明提供如第一方面所述的碳纳米管导电浆料在制备电池中的应用。
- [0041] 第四方面,本发明提供一种电池极片,所述电池极片含有如第一方面所述的碳纳米管导电浆料。
- [0042] 第五方面,本发明提供一种电池,所述电池含有第四方面所述的电池极片。
- [0043] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:
- [0044] (1)本发明的碳纳米管导电浆料中,稳定剂能在高电压条件下(2.75~4.5V)优先发生分解,在正极材料表面形成稳定的保护膜,从而避免在高电压充放电条件下正极材料与电解液直接接触,提升电池的循环性能和倍率性能;
- [0045] (2)本发明中,控制稳定剂的质量百分比为0.05%~2%,能够进一步提高电池的容量保持率并降低电池阻抗;
- [0046] (3)本发明中,采用所述碳纳米管导电浆料制备电池,所述电池阻抗 $R_{ct}$ 低于46.825,最低为20.711,在1C/1C循环40周后容量保持率仍保持在75%以上,最高为96.19%,在3C放电条件下容量保持率高于72.75%,最高为82.27%,在5C放电条件下容量保持率高于21.49%,最高为38.35%,在4.5V工作电压下循环后,电池的正极极片表面含有成膜物质且材料形貌变化较小,稳定性较高。

## 附图说明

- [0047] 图1为应用实施例1-5和应用对比例1-3制备的电池的阻抗图;
- [0048] 图2为应用实施例1-5和应用对比例1-3制备的电池的循环性能图;
- [0049] 图3为实施实施例1-5和对比例1制备的电池的3C倍率放电对比图;
- [0050] 图4为应用实施例1-5和应用对比例1制备的电池的5C倍率放电对比图;

- [0051] 图5为应用实施例1制备的电池的正极极片于4.5V循环前极片形貌图；  
[0052] 图6为应用实施例1制备的电池的正极极片于4.5V循环后极片形貌图；  
[0053] 图7为应用对比例1制备的电池的正极极片于4.5V循环前极片形貌图；  
[0054] 图8为应用对比例1制备的电池的正极极片于4.5V循环后极片形貌图。

### 具体实施方式

[0055] 为进一步阐述本发明所采取的技术手段及其效果，以下结合实施例和附图对本发明作进一步地说明。可以理解的是，此处所描述的具体实施方式仅仅用于解释本发明，而非对本发明的限定。

[0056] 实施例中未注明具体技术或条件者，按照本领域内的文献所描述的技术或条件，或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可通过正规渠道商购获得的常规产品。

[0057] 本发明实施例中，碳纳米管(T50，管径30~50nm)购买于哈尔滨金纳科技有限公司；聚乙烯吡咯烷酮购买于博爱新开源制药有限公司，牌号为K30；聚偏氟乙烯(PVDF)购买于索维尔(SOLVAY)，牌号为5130。

#### [0058] 实施例1

[0059] 本实施例提供一种碳纳米管导电浆料，所述碳纳米管导电浆料按质量百分比为碳纳米管5%、聚偏氟乙烯1%、N-甲基吡咯烷酮93.8%和戊二酸酐0.2%。所述碳纳米管导电浆料的制备方法包括以下步骤：

[0060] (1) 按比例将聚偏氟乙烯、N-甲基吡咯烷酮和戊二酸酐加入球磨罐中，50Hz搅拌30min，得到胶液；

[0061] (2) 在球磨罐中向所述胶液中按比例加入碳纳米管，50Hz研磨60min，得到一次研磨液，在砂磨机中以1200r/min、0.2Mpa将所述一次研磨液研磨6h，得到所述碳纳米管导电浆料。

#### [0062] 实施例2

[0063] 本实施例提供一种碳纳米管导电浆料，所述碳纳米管导电浆料按质量百分比为碳纳米管1%、聚乙烯吡咯烷酮1%、N-甲基吡咯烷酮97.95%和戊二酸酐0.05%。所述碳纳米管导电浆料的制备方法包括以下步骤：

[0064] (1) 按比例将聚乙烯吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮和戊二酸酐加入球磨罐中(封闭处理避免接触水分)，40Hz搅拌40min，得到胶液；

[0065] (2) 在球磨罐中向所述胶液中按比例加入碳纳米管，60Hz研磨50min，得到一次研磨液，在砂磨机中以1000r/min、0.35Mpa将所述一次研磨液研磨5h，得到所述碳纳米管导电浆料。

#### [0066] 实施例3

[0067] 本实施例提供一种碳纳米管导电浆料，所述碳纳米管导电浆料按质量百分比为碳纳米管10%、聚乙烯吡咯烷酮8%、N-甲基吡咯烷酮81%和丁二酸酐2%。所述碳纳米管导电浆料的制备方法包括以下步骤：

[0068] (1) 按比例将聚乙烯吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮和丁二酸酐加入球磨罐中，60Hz搅拌30min，得到胶液；

[0069] (2) 在球磨罐中向所述胶液中按比例加入碳纳米管,40Hz研磨70min,得到一次研磨液,在砂磨机中以1500r/min、0.1Mpa将所述一次研磨液研磨7h,得到所述碳纳米管导电浆料。

#### [0070] 实施例4

[0071] 本实施例提供一种碳纳米管导电浆料,所述碳纳米管导电浆料按质量百分比为碳纳米管3%、聚乙烯吡咯烷酮4%、N-甲基吡咯烷酮92.98%和戊二酸酐0.02%。所述碳纳米管导电浆料的制备方法包括以下步骤:

[0072] (1) 按比例将聚乙烯吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮和戊二酸酐加入球磨罐中,50Hz搅拌30min,得到胶液;

[0073] (2) 在球磨罐中向所述胶液中按比例加入碳纳米管,50Hz研磨60min,得到一次研磨液,在砂磨机中以1200r/min、0.2Mpa将所述一次研磨液研磨6h,得到所述碳纳米管导电浆料。

#### [0074] 实施例5

[0075] 本实施例提供一种碳纳米管导电浆料,所述碳纳米管导电浆料按质量百分比为碳纳米管3%、聚乙烯吡咯烷酮4%、N-甲基吡咯烷酮90%和戊二酸酐3%。所述碳纳米管导电浆料的制备方法包括以下步骤:

[0076] (1) 按比例将聚乙烯吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮和戊二酸酐加入球磨罐中,50Hz搅拌30min,得到胶液;

[0077] (2) 在球磨罐中向所述胶液中按比例加入碳纳米管,50Hz研磨60min,得到一次研磨液,在砂磨机中以1200r/min、0.2Mpa将所述一次研磨液研磨6h,得到所述碳纳米管导电浆料。

#### [0078] 对比例1

[0079] 与实施例1相比,区别在于所述碳纳米管导电浆料按质量百分比为碳纳米管6%、聚乙烯吡咯烷酮5%、N-甲基吡咯烷酮89%。所述碳纳米管导电浆料的制备方法与实施例1相同。

#### [0080] 对比例2

[0081] 与实施例1相比,区别在于所述碳纳米管导电浆料按质量百分比为碳纳米管5%、聚乙烯吡咯烷酮4%、N-甲基吡咯烷酮89%和甲烷二磺酸亚甲酯0.2%。所述碳纳米管导电浆料的制备方法与实施例1相同。

#### [0082] 对比例3

[0083] 与实施例1相比,区别在于所述碳纳米管导电浆料按质量百分比为碳纳米管5%、聚乙烯吡咯烷酮4%、N-甲基吡咯烷酮89%和亚磷酸三乙酯0.2%。所述碳纳米管导电浆料的制备方法与实施例1相同。

#### [0084] 应用实施例1

[0085] 本应用实施例提供一种电池,所述电池的制备方法包括以下步骤:

[0086] (1) 于80℃真空烘干聚偏氟乙烯(PVDF),称取PVDF粉体溶于N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,制备PVDF胶液(10wt%),称取羧甲基纤维素钠(CMC)粉体溶于纯水中,制备CMC胶液(1.2wt%);

[0087] (2) 按质量比为94:3:3称取工作电压为2.75~4.5V的富锂锰基材料、PVDF胶液和

实施例1制备的碳纳米管导电浆料混合,得到正极匀浆浆料,将所述正极匀浆浆料涂敷在铝箔上,于120℃烘干,然后将极片辊压、冲片和真空干燥,得到正极极片;

[0088] (3)按质量比为94:3:3称取天然石墨、CMC胶液和丁苯橡胶乳液(SBR)混合,得到负极匀浆浆料,将所述负极匀浆浆料涂敷在铜箔上,于100℃烘干,然后将极片辊压、冲片和真空干燥,得到负极极片;

[0089] (4)扣式全电池组装型号为2025型,在手套箱中依次组装负极壳、负极极片、隔膜、正极极片、垫片、弹片和正极壳,使用新宙邦LBC445B67耐高压电解液,使用封口机封口,得到所述电池。

[0090] 应用实施例2

[0091] 本应用实施例提供一种电池,与应用实施例1的区别仅在于将实施例1制备的碳纳米管导电浆料替换为等量的实施例2制备的碳纳米管导电浆料,其它与应用实施例1相同。

[0092] 应用实施例3

[0093] 本应用实施例提供一种电池,与应用实施例1的区别仅在于将实施例1制备的碳纳米管导电浆料替换为等量的实施例3制备的碳纳米管导电浆料,其它与应用实施例1相同。

[0094] 应用实施例4

[0095] 本应用实施例提供一种电池,与应用实施例1的区别仅在于将实施例1制备的碳纳米管导电浆料替换为等量的实施例4制备的碳纳米管导电浆料,其它与应用实施例1相同。

[0096] 应用实施例5

[0097] 本应用实施例提供一种电池,与应用实施例1的区别仅在于将实施例1制备的碳纳米管导电浆料替换为等量的实施例5制备的碳纳米管导电浆料,其它与应用实施例1相同。

[0098] 应用对比例1

[0099] 本应用对比例提供一种电池,与应用实施例1的区别仅在于将实施例1制备的碳纳米管导电浆料替换为等量的对比例1制备的碳纳米管导电浆料,其它与应用实施例1相同。

[0100] 应用对比例2

[0101] 本应用对比例提供一种电池,与应用实施例1的区别仅在于将实施例1制备的碳纳米管导电浆料替换为等量的对比例2制备的碳纳米管导电浆料,其它与应用实施例1相同。

[0102] 应用对比例3

[0103] 本应用对比例提供一种电池,与应用实施例1的区别仅在于将实施例1制备的碳纳米管导电浆料替换为等量的对比例3制备的碳纳米管导电浆料,其它与应用实施例1相同。

[0104] 试验例1

[0105] 将应用实施例1-5和应用对比例1-3制备的电池于25℃存放24h后,用蓝电充放电测试柜进行化成,之后进行性能测试。

[0106] 倍率性能测试:采用蓝电充放电测试柜,充电过程为0.5C,放电过程为0.5C、1C、2C、3C和5C,测试过程保证于25℃条件下进行。

[0107] 循环性能测试:采用蓝电充放电测试柜,充电过程为1C,放电过程为1C,测试过程保证25℃条件下进行。

[0108] 电化学阻抗测试:采用瑞士AUTOLAB PASTAT 302N型电化学工作站,测试时保持电池电压为4.3V,测试频率为1000000-0.01HZ,振幅为0.001V。EIS拟合采用NOVA(2.14版本)软件自带拟合软件,拟合结果如表1所示,其中 $R_s$ 代表电池物理阻抗, $R_f$ 代表双电层阻抗,

Rct代表电荷转移阻抗,Zw代表韦伯阻抗。

[0109] 扫描电镜测试:采用飞纳台式扫描电镜,加速电压15KV,二次电子成像。

[0110] 表1

样品	Rs	估计 误差 (%)	Rf	估计 误差 (%)	Rct	估计 误差 (%)	Zw	估计 误差 (%)	$\chi^2$
应用实 施例 1	1.0338	4.275	2.7366	15.636	20.711	14.726	0.0245 08	7.096	0.0174 8
[0111] 应用实 施例 2	2.8711	5.711	8.9006	38.369	24.112	17.553	0.0175 22	3.523	0.0714 04
应用实 施例 3	5.0364	2.287	5.2622	18.491	23.052	6.518	0.0212 18	3.855	0.0180 55
应用实 施例 4	2.583	15.836	6.635	16.470	46.825	18.957	0.0258	4.746	0.0286 39
应用实 施例 5	2.6249	9.617	4.467	20.589	33.793	20.940	0.0364	4.864	0.0174 03
[0112] 应用对 比例 1	0.349	20.936	2.2463	18.539	48.095	12.465	0.0134 31	6.583	0.0280 06
应用对 比例 2	4.758	14.738	16.307	14.748	44.640	12.826	0.0167 3600	5.739	0.0180 28
应用对 比例 3	5.7460	19.786	10.673	15.969	45.699	10.452	0.0136 94	2.783	0.0170 63

[0113] 如图1和表1可知,应用实施例1-5中采用酸酐类稳定剂制备电池,电池阻抗Rct低于46.825,最低为20.711。与应用实施例1制备的电池(Rct为20.711)相比,应用对比例1中未采用稳定剂制备电池,应用对比例2中采用甲烷二磺酸亚甲酯为稳定剂制备电池,应用对比例3中采用亚磷酸三乙酯为稳定剂制备电池,应用对比例1-3制备的电池的阻抗高于44.640,表明采用酸酐类稳定剂能够有效降低电池阻抗。此外,与应用实施例1-3制备的电池相比,应用实施4和5中未控制酸酐类稳定剂的添加量为0.05%~2%,所制备电池的阻抗均较高,表明本发明控制酸酐类稳定剂的添加量为0.05%~2%,能够进一步降低电池阻抗。

[0114] 如图2所示,应用实施例1-5中采用酸酐类稳定剂制备电池,所制备的电池在1C/1C循环40周后容量保持率仍保持在75%以上,最高为96.19%,与应用实施例1相比,应用对比例1制备的电池在1C/1C循环40周后容量保持率为73.11%,应用对比例2制备的电池在1C/1C循环40周后容量保持率为65.34%,应用对比例3制备的电池在1C/1C循环40周后容量保持率为56.59%,表明本发明采用酸酐类稳定剂能够使电池维持稳定的高容量保持率。

[0115] 如图3所示,应用实施例1-3中控制酸酐类稳定剂的添加量为0.05%~2%,所制备电池在3C放电条件下容量保持率高于72.75%,最高为82.27%,而应用实施例4和应用实施例5未控制酸酐类稳定剂的添加量,所制备电池在3C放电条件下容量保持率分别为57.97%和64.79%,表明本发明控制酸酐类稳定剂的添加量为0.05%~2%,能够进一步提高电池在3C放电条件下容量保持率。

[0116] 如图4所示,应用实施例1-3中控制酸酐类稳定剂的添加量为0.05%~2%,所制备电池在5C放电条件下容量保持率高于21.49%,最高为38.35%,而应用实施例4和应用实施例5未控制酸酐类稳定剂的添加量,所制备电池在5C放电条件下容量保持率分别为11.13%和14.24%,表明本发明控制酸酐类稳定剂的添加量为0.05%~2%,能够进一步提高电池在5C放电条件下容量保持率。

[0117] 图5为应用实施例1制备的电池的正极极片于4.5V循环前极片形貌图,图6为应用实施例1制备的电池的正极极片于4.5V循环后极片形貌图,可见循环后极片表面含有成膜物质且材料形貌变化较小,电池稳定性较高;图7为应用对比例1制备的电池的正极极片于4.5V循环前极片形貌图,图8为应用对比例1制备的电池的正极极片于4.5V循环后极片形貌图,可见循环后极片形貌变化较大,电池稳定性较低,表明本发明的碳纳米管导电浆料能够有效提高电池在高工作电压下的稳定性。

[0118] 综上所述,本发明的碳纳米管导电浆料中,稳定剂能在高电压条件下(2.75~4.5V)优先发生分解,在正极材料表面形成稳定的保护膜,从而避免在高电压充放电条件下正极材料与电解液直接接触,提升电池的循环性能和倍率性能。采用所述碳纳米管导电浆料制备的电阻抗小、容量保持率高且稳定性高。

[0119] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法,但本发明并不局限于上述详细方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

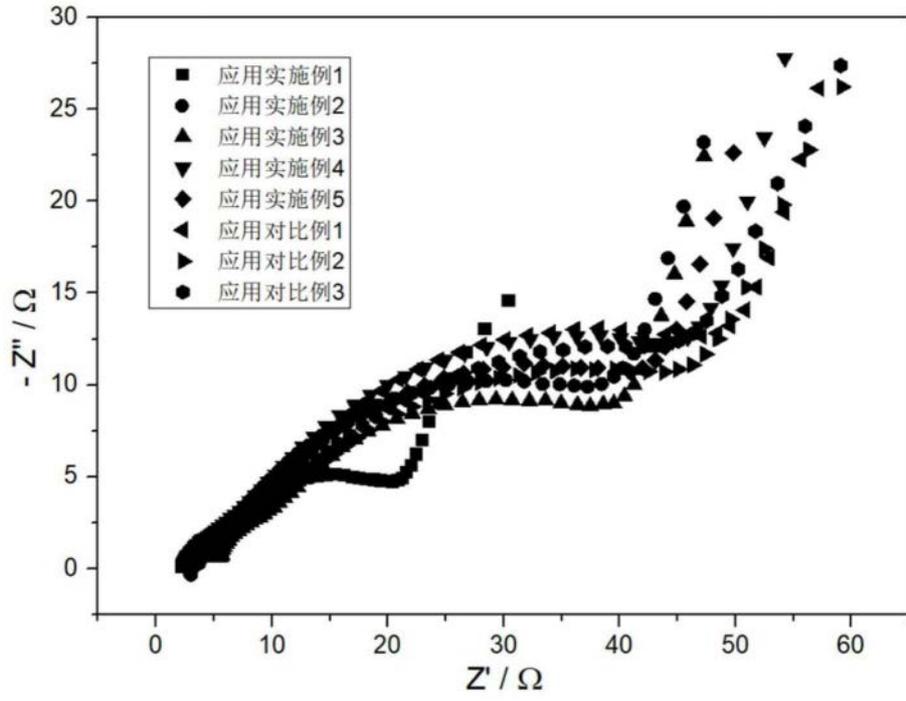


图1

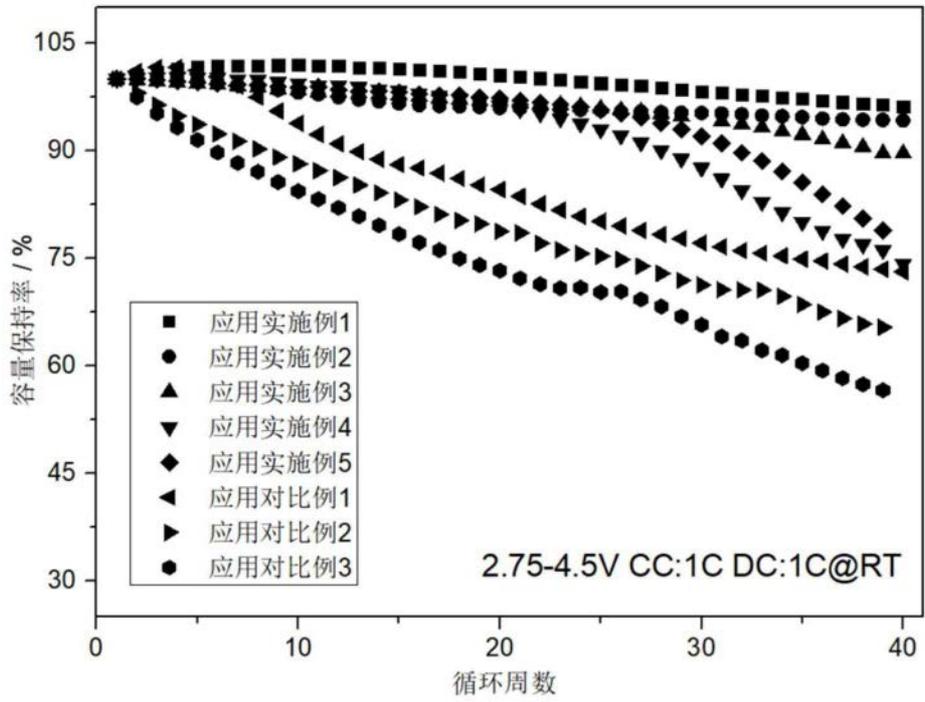


图2

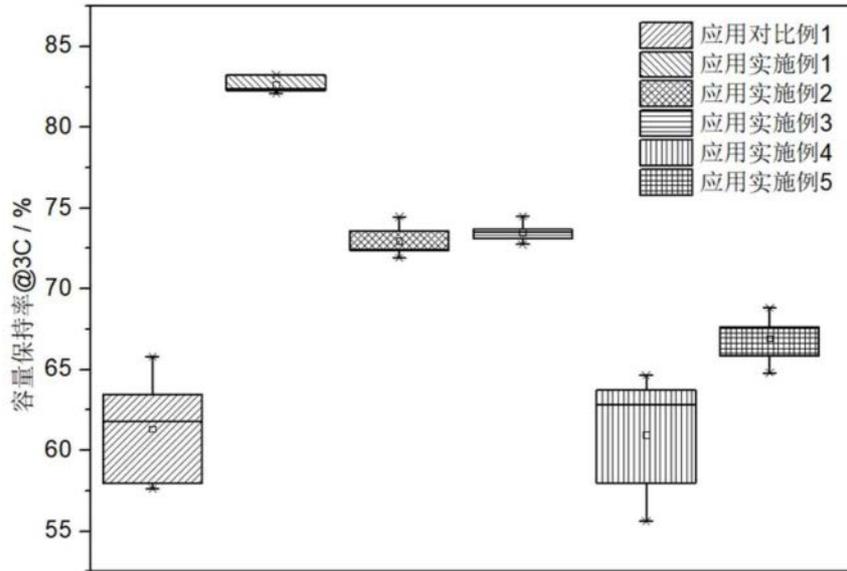


图3

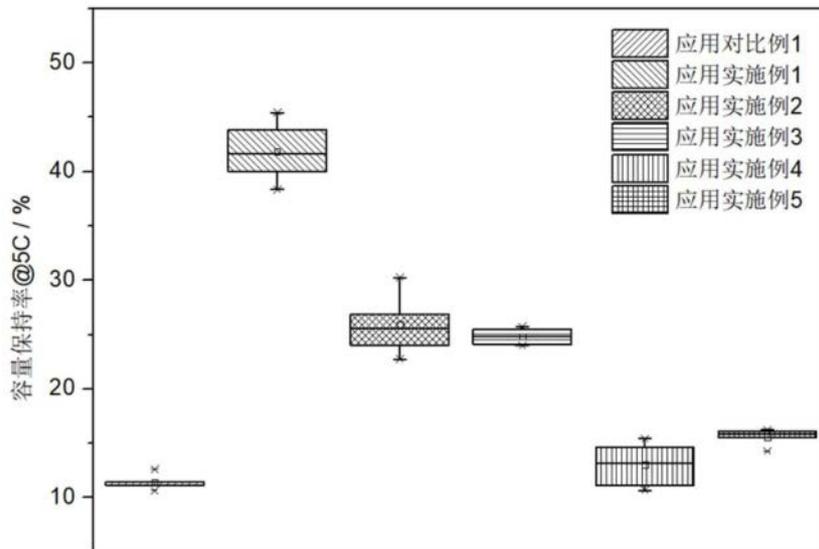


图4

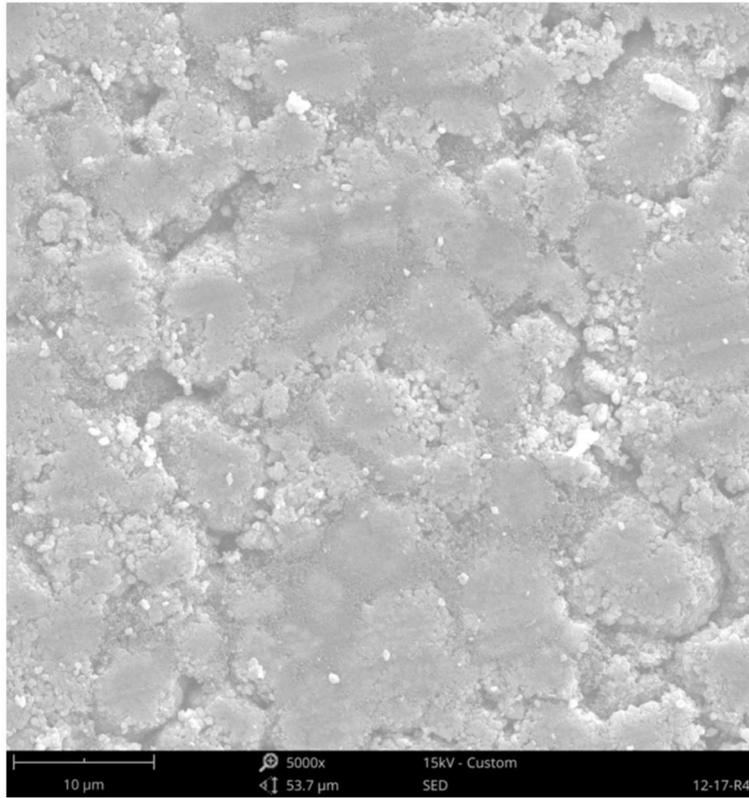


图5

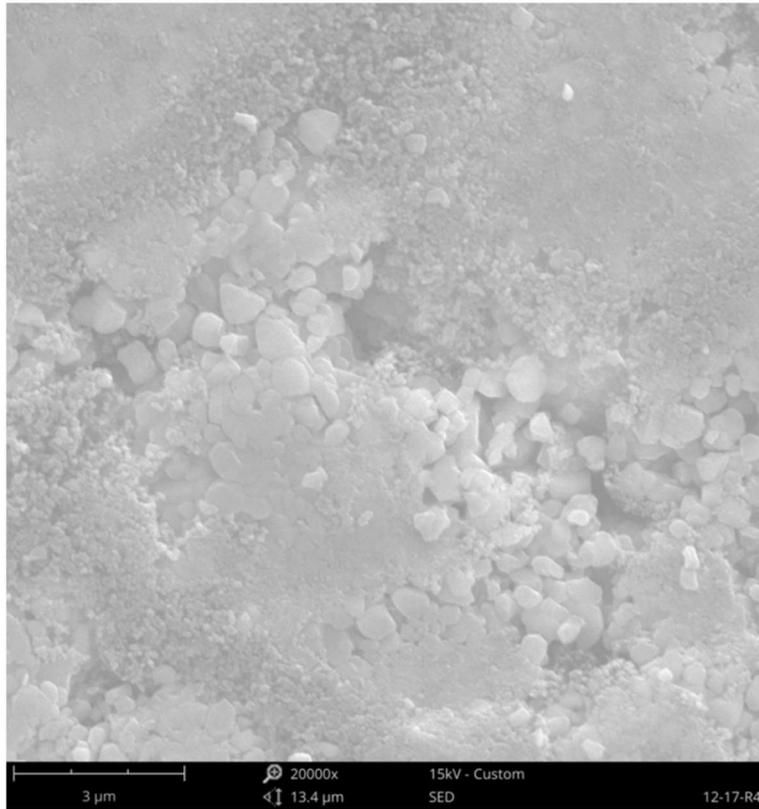


图6

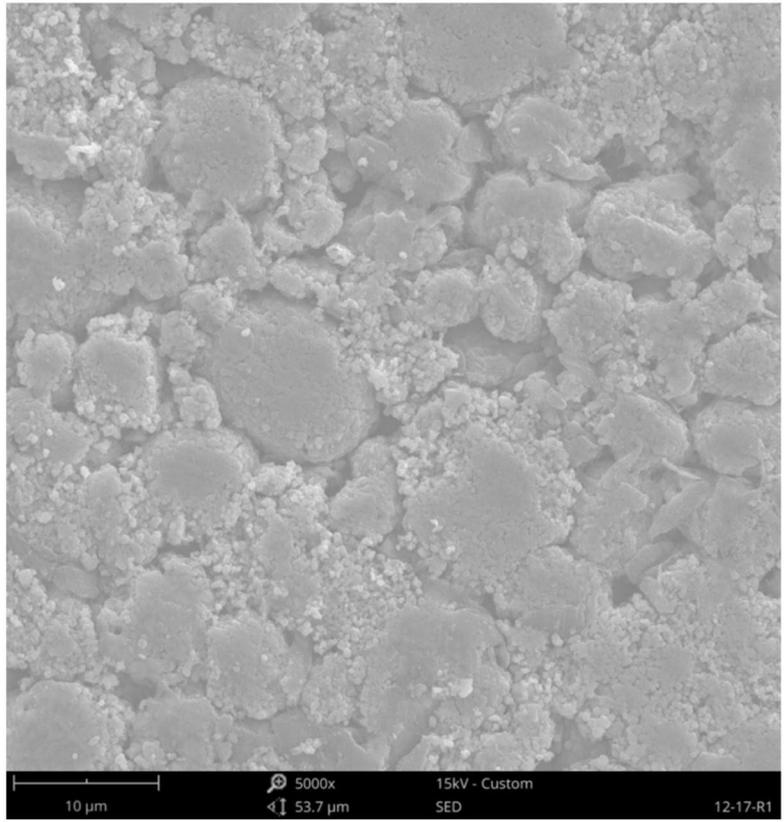


图7

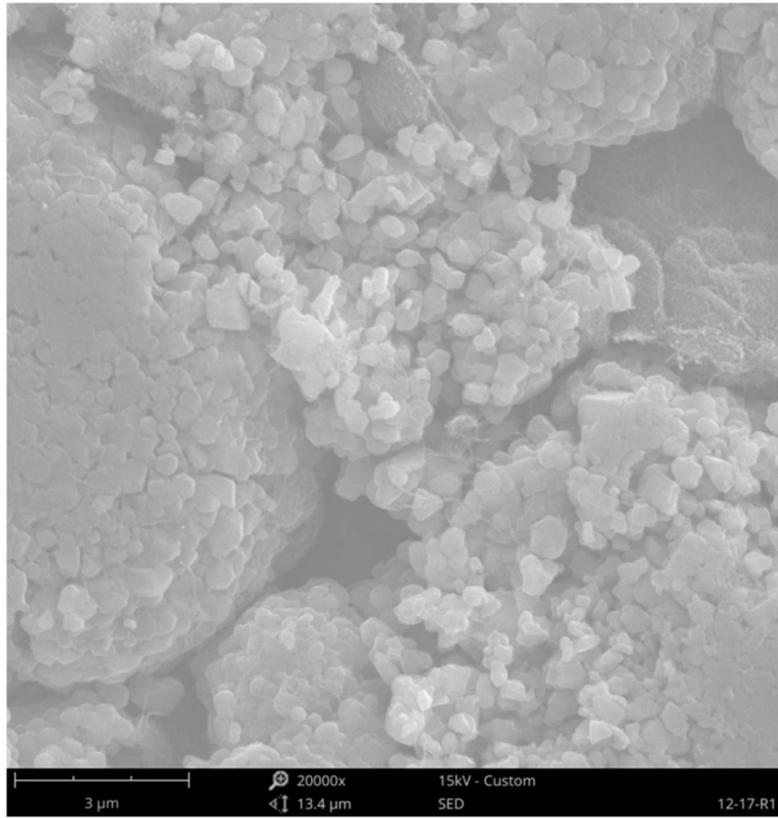


图8