



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106910943 B

(45)授权公告日 2019.11.15

(21)申请号 201710208314.4

(22)申请日 2017.03.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106910943 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(73)专利权人 广东永邦新能源股份有限公司

地址 523000 广东省东莞市塘厦镇沙湖麒麟岭路49号

(72)发明人 姚学永

(74)专利代理机构 东莞市华南专利商标事务所有限公司 44215

代理人 方小明

(51)Int.Cl.

H01M 10/0587(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

(56)对比文件

CN 106450191 A,2017.02.22,说明书第6-15段.

CN 106076377 A,2016.11.09,说明书第8-11段.

CN 101431155 A,2009.05.13,说明书第6页第1-4段,第8-9页实施例1.

Yuming Chen,et al..“Hollow Carbon-Nanotube/Carbon-Nanofiber Hybrid Anodes for Li-Ion Batteries”.《J. Am. Chem. Soc.》.2013,第135卷第16280-16283页.

审查员 纪婉雪

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

一种高倍率锂电池制造工艺

(57)摘要

本发明涉及锂电池制造技术领域,具体涉及一种高倍率锂电池制造工艺,包括如下步骤:(1)正极浆料的制备:往二级浆料中加入一级浆料后进行搅拌混合,得到正极浆料;(2)负极浆料的制备:将人工石墨、粘合剂、双子表面活性剂、N-甲基吡咯烷酮进行搅拌混合,得到负极浆料;(3)制芯;(4)组装,得到锂电池。本申请的制造工艺通过将碳纳米管嵌在具有稳定结构的多孔碳纳米纤维内部,降低了碳纳米管的团聚程度,并通过分批次混合,再利用表面活性非常高的双子表面活性剂使得导电剂充分分散在粘合剂、正极活性物质中,形成极佳的交联的导电网状结构,使本申请的锂电池的倍率性能和稳定性均得到很大的提升。

1. 一种高倍率锂电池制造工艺,其特征在于:包括如下步骤:

(1) 正极浆料的制备:往20-30重量份N-甲基吡咯烷酮中加入3-5重量份的粘合剂、1-2重量份的导电剂后进行搅拌混合,得到一级浆料;往40-50重量份N-甲基吡咯烷酮中加入100重量份的正极活性物质、3-5重量份导电剂、2-5重量份的双子表面活性剂后进行搅拌混合,得到二级浆料;往二级浆料中加入一级浆料后进行搅拌混合,得到所述正极浆料;其中,所述导电剂由多孔碳纳米纤维和碳纳米管组成;

(2) 负极浆料的制备:将人工石墨、粘合剂、双子表面活性剂、N-甲基吡咯烷酮进行搅拌混合,得到负极浆料;

(3) 制芯:将正极浆料和负极浆料分别涂布在正极片和负极片上,并进行烘干、辊压、裁剪、焊接极耳、卷绕成电芯;

(4) 组装:将电芯进行封装,然后注入电解液,抽气,封口,得到所述的锂电池;

其中,所述导电剂的制备方法包括如下步骤:

A、将每1g的碳纳米管加入体积比为3:1的浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中,进行超声处理20-40min;

B、然后进行回流处理10-12h,回流温度为80-90℃;

C、静置,除去上层清液,加N-甲基吡咯烷酮;

D、重复步骤C2-3次后,进行超声搅拌,抽滤,水洗,干燥,研磨,得到表面处理后的碳纳米管;

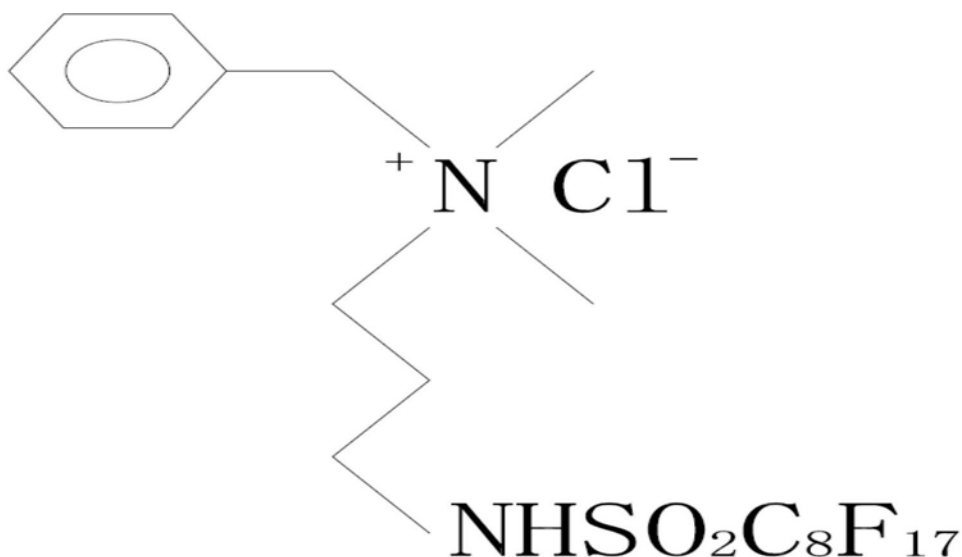
E、将导电聚合物、所述表面处理后的碳纳米管溶于DMF溶剂中,形成纺丝溶液;

F、将纺丝溶液进行纺丝,控制纺丝电压为20-25kV,纺丝温度为25-35℃,得到导电聚合物-碳纳米管纤维;

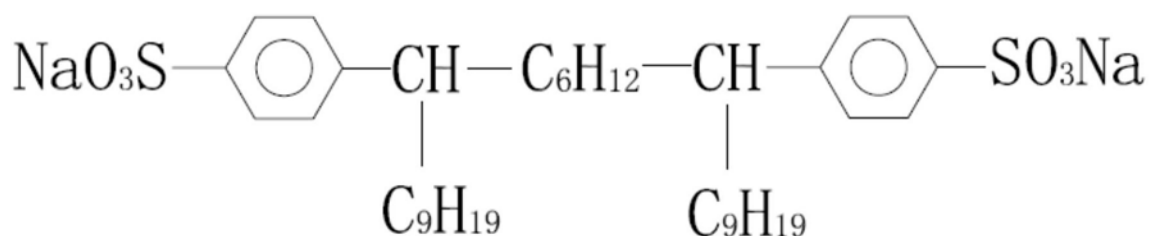
G、将所述导电聚合物-碳纳米管纤维在320-400℃的温度下预氧化2-3h,将预氧化后的导电聚合物-碳纳米管纤维置于惰性气体氛围中升温碳化,碳化温度为800-930℃,碳化时间为1-2h,即得到所述的导电剂;

其中,所述导电聚合物由聚丙烯腈、聚(丙烯腈-吡咯)、聚(丙烯腈-衣康酸铵)按摩尔比60-80:10-20:10-20的比例组成;

所述双子表面活性剂由具有结构式(I)季铵型双子表面活性剂和具有结构式(II)的烷基苯磺酸盐双子表面活性剂组成:



结构式 (I)



结构式 (II);

所述双子表面活性剂由具有结构式(I)季铵型双子表面活性剂和具有结构式(II)的烷基苯磺酸盐双子表面活性剂按重量比2-3:4-6的比例组成。

2. 根据权利要求1所述的一种高倍率锂电池制造工艺, 其特征在于: 所述正极活性物质为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, 其中 $0.1 \leq x \leq 0.2$, $0.6 \leq y \leq 0.8$, $0.1 \leq z \leq 0.2$, 且 $x+y+z=1$ 。

3. 根据权利要求2所述的一种高倍率锂电池制造工艺, 其特征在于: 所述粘合剂为聚四氟乙烯和丁苯橡胶按重量比3:1组成的混合物。

4. 根据权利要求1所述的一种高倍率锂电池制造工艺, 其特征在于: 所述步骤C在紫外线辐照环境下进行, 所述紫外线的波长为230-265nm。

5. 根据权利要求1所述的一种高倍率锂电池制造工艺, 其特征在于: 所述碳纳米管为单壁碳纳米管。

6. 根据权利要求1所述的一种高倍率锂电池制造工艺, 其特征在于: 所述正极片为铝箔, 正极浆料的涂布厚度为10-25 μm , 涂布面密度为23-26 mg/cm^2 。

一种高倍率锂电池制造工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池制造技术领域,具体涉及一种高倍率锂电池制造工艺。

背景技术

[0002] 锂电池主要由正负极片以及灌注其内的电解液封装而成,正极片上需要涂布正极浆料才能发挥作用。现有的锂离子电池的正极浆料通常含有活性物质、粘合剂、溶剂。但是为了保证电极具有良好的充放电性能,仅仅靠活性物质本身的导电性是远远不够的,通常在活性物质之间加入导电剂,起到收集微电流的作用,减少电极的接触电阻,提高锂离子在电极材料中的迁移速率,从而提高电极的充放电效率。

[0003] 现有的导电剂一般有乙炔黑、石墨烯、碳纳米管、金属粉末等,而碳纳米管由于具有较大的比表面积以及高达297S/cm的导电率,能够有效减小欧姆抗阻。XinLi等用碳纳米管作为导电剂, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 作为活性物质进行研究,发现在导电剂含量同样是5%的情况下,采用碳纳米管的试样要比采用乙炔黑的试样的充放电容量高39mAh/g,循环效率高3.1%。

[0004] 但是碳纳米管的直径在2-20nm之间,润湿性极差,因此在正极浆料中难以分散,并且容易发生团聚现象,从而无法形成稳定均匀的导电网络,所制得的锂电池依然内阻很大,倍率低。

[0005] 因此,虽然导电剂的颗粒越小,导电性越好,但是相应地的团聚程度也越来越明显,为了克服碳纳米管颗粒过小的问题,一般都是在碳纳米管掺杂其它导电剂以平衡各类导电剂的作用。申请号为201310073175.0的发明专利公开了一种二元或三元复合导电剂,固定组分为碳纳米管,添加组分为纳米碳导电剂,纳米碳导电剂为导电石墨、炉黑、科琴黑、导电炭黑、气相生长碳纤维(VGCF)、乙炔黑中的一种或两种,其中,混合导电剂的固定组分与添加组分的重量份比为1:0.3~1:4.5。利用不同碳导电剂之间的协同效应,可改善极片导电性,降低电池内阻,提高电池电化学性能。然后辅以大量的分散剂抑制复合导电剂的团聚,保证制备的正极极片具有均匀的导电率。但是如果通过TEM观察可以发现,只有粒径相近的导电剂和正极活性物质才能均匀分散,其余粒径较小的导电剂仍处于团聚状态,这意味着复合导电剂中的部分导电剂并未起到作用。

发明内容

[0006] 本发明的目的是针对现有技术中的上述不足,提供一种高倍率性能、高稳定性的锂电池的制备方法。

[0007] 本发明的目的通过以下技术方案实现:

[0008] 一种高倍率锂电池制造工艺,包括如下步骤:

[0009] (1) 正极浆料的制备:往20-30重量份N-甲基吡咯烷酮中加入3-5重量份的粘合剂、1-2重量份的导电剂后进行搅拌混合,得到一级浆料;往40-50重量份N-甲基吡咯烷酮中加入100重量份的正极活性物质、3-5重量份导电剂、2-5重量份的双子表面活性剂后进行搅拌

混合,得到二级浆料;往二级浆料中加入一级浆料后进行搅拌混合,得到所述正极浆料;

[0010] (2) 负极浆料的制备:将人工石墨、粘合剂、双子表面活性剂、N-甲基吡咯烷酮进行搅拌混合,得到负极浆料;

[0011] (3) 制芯:将正极浆料和负极浆料分别涂布在正极片和负极片上,并进行烘干、辊压、裁剪、焊接极耳、卷绕成电芯;

[0012] (4) 组装:将电芯进行封装,然后注入电解液,抽气,封口,得到所述的锂电池;其中,所述导电剂由多孔碳纳米纤维和嵌在多孔碳纳米纤维内部的碳纳米管组成。

[0013] 本申请的碳纳米管具有高比表面积和高导电率,而通过将碳纳米管嵌在具有稳定结构的多孔碳纳米纤维内部,降低了碳纳米管的团聚程度,并且通过分批次混合,并且利用表面活性非常高的双子表面活性剂使得导电剂充分分散在粘合剂、正极活性物质中,形成极佳的交联的导电网状结构,最终制得的锂电池的倍率性能、稳定性均得到很大的提升。

[0014] 本申请的导电剂为4-7重量份,优选为5.5重量份。导电剂的作用在于提供电子移动的通道,本申请的导电剂在5.5重量份时,能获得较高的倍率性能和循环性能,导电剂用量低于4重量份,电子通道少,不利于大电流充放电,电池的倍率性能不佳,高于7重量份,则容易发生团聚导致涂布不均,电池稳定性低和充放电性能均不佳,并且电极活性物质相对降低使电池容量降低。

[0015] 本申请粘合剂为3-5重量份,粘合剂低于3重量份时,虽然电池导电性能较好,但是正极活性物质与正极片的接触性差,容易发生正极活性物质脱落的现象,稳定性差;粘合剂高于5重量份时,虽然使本申请的正极活性物质、导电剂能在正极片上形成良好的三维导电网络结构,但是粘合剂具有的绝缘性使得电池的内阻增大,导电性能下降。优选为4重量份,导电性能和稳定性较佳。

[0016] 本申请双子表面活性剂为2-5重量份,双子表面活性剂低于2重量份时,起不到相应作用,正极浆料容易发生团聚现象;高于5重量份时,容易在搅拌过程中产生气泡,导致电池容易混入气体而发生鼓包现象,而且双子活性剂的用量进一步地提高,提升作用并不明显。

[0017] 其中,所述正极活性物质为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$,其中 $0.1 \leq x \leq 0.2$, $0.6 \leq y \leq 0.8$, $0.1 \leq z \leq 0.2$,且 $x+y+z=1$ 。本申请 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用共沉淀法制备出新型镍钴锰复合氧化物,具有成本低、点位高、稳定性强的特点,由于Ni的成分较少,不容易发生析锂现象导致正极浆液pH值过高,从而阻碍正极浆料的搅拌与分散,而且在范德华力的作用下,本申请的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 容易与本申请的双子表面活性剂结合,形成稳定的正极浆料。

[0018] 其中,所述导电剂的制备方法包括如下步骤:

[0019] A、将每1g的碳纳米管加入体积比为3:1的浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中,进行超声处理20-40min;

[0020] B、然后进行回流处理10-12h,回流温度为80-90℃;

[0021] C、静置,除去上层清液,加N-甲基吡咯烷酮;

[0022] D、重复步骤C2-3次后,进行超声搅拌,抽滤,水洗,干燥,研磨,得到表面处理后的碳纳米管;

[0023] E、将导电聚合物、所述表面处理后的碳纳米管溶于DMF溶剂中,形成纺丝溶液,其

中,所述导电聚合物为聚丙烯腈和聚丙烯腈共聚物中的至少一种;

[0024] F、将纺丝溶液进行纺丝,控制纺丝电压为20-25kV,纺丝温度为25-35℃,得到多孔碳纳米纤维;

[0025] G、将所述多孔碳纳米纤维在320-400℃的温度下预氧化2-3h,将预氧化后的多孔碳纳米纤维置于惰性气体氛围中升温碳化,碳化温度为800-1000℃,碳化时间为1-2h,即得到所述的导电剂。

[0026] 本申请的碳纳米管经过表面活性处理后,端口被打开并形成活化的羟基或羧基,提高与本申请导电聚合物的范德华力作用,大大地降低了碳纳米管的沉降速度,并阻碍其团聚过程,使其在纺丝过程中充分分散在多孔碳纳米纤维中。

[0027] 进一步地,所述步骤C在紫外线辐照环境下进行,所述紫外线的波长为230-265nm。通过进一步的辐照处理,能够提高碳纳米管活化的羟基或羧基的数量,提供更多的活性位点让本申请的多孔碳纳米纤维与之结合,从而提高正极浆液悬浮体系的稳定性。

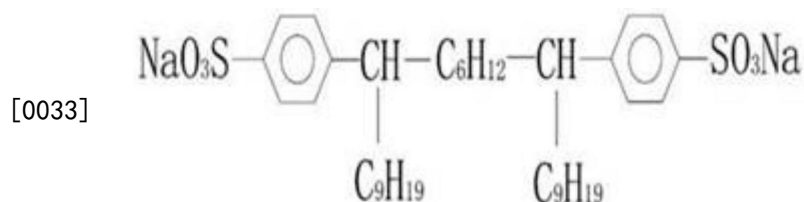
[0028] 进一步地,所述经过表面处理的碳纳米管为经过表面处理的单壁碳纳米管。进一步地,所述导电聚合物、所述表面处理后的碳纳米管、DMF溶剂的百分比质量分别为5%-10%、3%-7%、83%-92%。

[0029] 进一步地,所述导电聚合物由聚丙烯腈、聚(丙烯腈-吡咯)、聚(丙烯腈-衣康酸铵)按摩尔比60-80:10-20:10-20的比例组成。聚(丙烯腈-吡咯)在预氧化过程中发生环化、氧化和脱氢等复杂反应,分子链结构进行改变,生成了具有导电性能的共轭聚吡咯,增强了导电聚合物的导电性;但是由于预氧化过程是剧烈的结构转变时期,极易产生缺陷,而后续的炭化并不能矫正预氧化稳定化带来的缺陷,反而会逐级放大,导致导电聚合物不能形成均匀的导电网络,容易发生局部短路而增加锂电池的损耗和发热,而聚(丙烯腈-衣康酸铵)中的共聚单体衣康酸铵有效地降低了聚丙烯腈在预氧化过程的放热峰起始温度和放热量,使放热峰拓宽,有助于控制预氧化过程,减少缺陷的形成,从而与正极活性物质形成稳定的导电网络。更为优选地,所述导电聚合物由聚丙烯腈、聚(丙烯腈-吡咯)、聚(丙烯腈-衣康酸铵)按摩尔比66:16:18的比例组成。

[0030] 其中,所述双子表面活性剂由具有结构式(I)季铵型双子表面活性剂和具有结构式(II)的烷基苯磺酸盐双子表面活性剂组成:



[0032] 结构式(I)



[0034] 结构式(II)

[0035] 本申请的双子表面活性剂分别含有单苯环和双苯环结构,苯环结构有助于本申请导电剂在水中的分散,也即是该两种双子表面活性剂均能单独起到导电剂的作用,但是两者复配的效果更佳。

[0036] 进一步优选地,所述双子表面活性剂由具有结构式(I)季铵型双子表面活性剂和具有结构式(II)的烷基苯磺酸盐双子表面活性剂按重量比2-3:4-6的比例组成。

[0037] 更进一步优选地,所述双子表面活性剂由具有结构式(I)季铵型双子表面活性剂

[0038] 和具有结构式(II)的烷基苯磺酸盐双子表面活性剂按重量比1:2的比例组成。

[0039] 所述粘合剂为聚四氟乙烯和丁苯橡胶按重量比3:1组成的混合物。聚四氟乙烯和丁苯橡胶均具有粘合性,单独使用均能起到粘合作用,但是由于聚四氟乙烯和丁苯橡胶均不具有导电性,比例以及用量均为导致锂电池不可逆容量等性能的变化,本申请针对 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 进行粘合剂的重组试验,最终得到以聚四氟乙烯和丁苯橡胶按重量比3:1组成的粘合剂组分,该粘合剂既能使本申请的正极活性物质与正极片粘合,同时基本不影响本申请锂电池的导电性能。

[0040] 其中,所述正极片为铝箔,正极浆料的涂布厚度为10-25 μm ,涂布面密度为23-26 mg/cm^2 。

[0041] 本发明的有益效果:本申请的制造工艺通过将碳纳米管嵌在具有稳定结构的多孔碳纳米纤维内部,降低了碳纳米管的团聚程度,并通过分批次混合,再利用表面活性非常高的双子表面活性剂使得导电剂充分分散在粘合剂、正极活性物质中,形成极佳的交联的导电网状结构,使本申请的锂电池的倍率性能和稳定性均得到很大的提升。

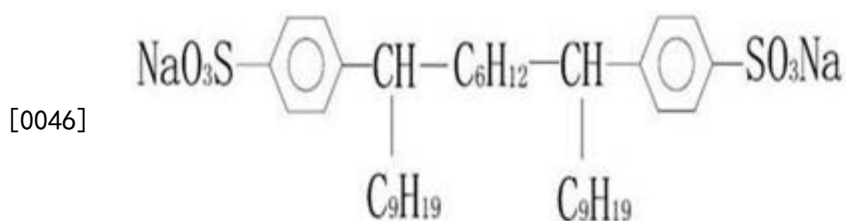
具体实施方式

[0042] 结合以下实施例对本发明作进一步描述。

[0043] 以下实施例1-6中,结构式(I)指:



[0045] 结构式(II)指:



[0047] 实施例1

[0048] 一种正极浆料搅拌涂布工艺,包括如下步骤:

[0049] (1) 往25重量份N-甲基吡咯烷酮中加入4重量份的粘合剂、1.5重量份的导电剂后进行搅拌混合,得到一级浆料;往45重量份N-甲基吡咯烷酮中加入50重量份的正极活性物质、4重量份的导电剂、3.5重量份的双子表面活性剂后进行搅拌混合,得到二级浆料;往二级浆料中加入一级浆料后进行搅拌混合,得到所述正极浆料;

[0050] (2) 负极浆料的制备:将人工石墨、粘合剂、双子表面活性剂、N-甲基吡咯烷酮进行搅拌混合,得到负极浆料;

[0051] (3) 制芯:将正极浆料和负极浆料分别涂布在正极片和负极片上,并进行烘干、辊压、裁剪、焊接极耳、卷绕成电芯;

[0052] (4) 组装:将电芯进行封装,然后注入电解液,抽气,封口,得到所述的锂电池。

[0053] 其中,所述正极活性物质为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$,其中 $x=0.15$, $y=0.7$, $z=0.15$ 。

[0054] 其中,所述粘合剂为聚四氟乙烯和丁苯橡胶按重量比3:1组成的混合物。

[0055] 其中,所述导电剂的制备方法包括如下步骤:

[0056] A、将每1g的碳纳米管加入体积比为3:1的浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中,进行超声处理20-40min;

[0057] B、然后进行回流处理11h,回流温度为85℃;

[0058] C、静置,除去上层清液,加N-甲基吡咯烷酮;

[0059] D、重复步骤C3次后,进行超声搅拌,抽滤,水洗,干燥,研磨,得到表面处理后的碳纳米管。

[0060] E、将导电聚合物、所述表面处理后的碳纳米管溶于DMF溶剂中,形成纺丝溶液;

[0061] F、将纺丝溶液进行纺丝,控制纺丝电压为22.5kV,纺丝温度为30℃,得到多孔碳纳米纤维;

[0062] G、将所述多孔碳纳米纤维在360℃的温度下预氧化2.5h,将预氧化后的多孔碳纳米纤维置于惰性气体氛围中升温碳化,碳化温度为900℃,碳化时间为1.5h,即得到所述的导电剂。

[0063] 其中,所述步骤C在紫外线辐照环境下进行,所述紫外线的波长为245nm。

[0064] 其中,所述导电聚合物、所述表面处理后的碳纳米管、DMF溶剂的百分比质量分别为7.5%、5%、87.5%。

[0065] 其中,所述导电聚合物由聚丙烯腈、聚(丙烯腈-吡咯)、聚(丙烯腈-衣康酸铵)按摩尔比66:16:18的比例组成。

[0066] 其中,所述双子表面活性剂由具有结构式(I)季铵型双子表面活性剂和具有结构式(II)的烷基苯磺酸盐双子表面活性剂按重量比1:2的比例组成。

[0067] 其中,所述正极片为铝箔,正极浆料的涂布厚度为17.5μm,涂布面密度为24.5mg/

cm²。

[0068] 实施例2

[0069] 一种正极浆料搅拌涂布工艺,包括如下步骤:

[0070] (1) 往20重量份N-甲基吡咯烷酮中加入3重量份的粘合剂、1重量份的导电剂后进行搅拌混合,得到一级浆料;往40重量份N-甲基吡咯烷酮中加入100重量份的正极活性物质、3重量份的导电剂、2重量份的双子表面活性剂后进行搅拌混合,得到二级浆料;往二级浆料中加入一级浆料后进行搅拌混合,得到所述正极浆料;

[0071] (2) 负极浆料的制备:将人工石墨、粘合剂、双子表面活性剂、N-甲基吡咯烷酮进行搅拌混合,得到负极浆料;

[0072] (3) 制芯:将正极浆料和负极浆料分别涂布在正极片和负极片上,并进行烘干、辊压、裁剪、焊接极耳、卷绕成电芯;

[0073] (4) 组装:将电芯进行封装,然后注入电解液,抽气,封口,得到所述的锂电池。

[0074] 其中,所述正极活性物质为LiNi_xCo_yMn_zO₂,其中x=0.1,y=0.8,z=0.1。

[0075] 其中,所述粘合剂为聚四氟乙烯和丁苯橡胶按重量比2:1组成的混合物。

[0076] 其中,所述导电剂的制备方法包括如下步骤:

[0077] A、将每1g的碳纳米管加入体积比为3:1的浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中,进行超声处理20-40min;

[0078] B、然后进行回流处理10h,回流温度为80℃;

[0079] C、静置,除去上层清液,加N-甲基吡咯烷酮;

[0080] D、重复步骤C2次后,进行超声搅拌,抽滤,水洗,干燥,研磨,得到表面处理后的碳纳米管。

[0081] E、将导电聚合物、所述表面处理后的碳纳米管溶于DMF溶剂中,形成纺丝溶液;

[0082] F、将纺丝溶液进行纺丝,控制纺丝电压为20kV,纺丝温度为25℃,得到多孔碳纳米纤维;

[0083] G、将所述多孔碳纳米纤维在320℃的温度下预氧化2h,将预氧化后的多孔碳纳米纤维置于惰性气体氛围中升温碳化,碳化温度为800℃,碳化时间为1h,即得到所述的导电剂。

[0084] 其中,所述步骤C在紫外线辐照环境下进行,所述紫外线的波长为230nm。

[0085] 其中,所述导电聚合物、所述表面处理后的碳纳米管、DMF溶剂的百分比质量分别为5%%、3%%、92%。

[0086] 其中,所述导电聚合物由聚丙烯腈、聚(丙烯腈-吡咯)、聚(丙烯腈-衣康酸铵)按摩尔比60:20:20的比例组成。

[0087] 其中,所述双子表面活性剂由具有结构式(I)季铵型双子表面活性剂和具有结构式(II)的烷基苯磺酸盐双子表面活性剂按重量比1:3的比例组成。

[0088] 其中,所述正极片为铝箔,正极浆料的涂布厚度为10μm,涂布面密度为23mg/cm²。

[0089] 实施例3

[0090] 一种正极浆料搅拌涂布工艺,包括如下步骤:

[0091] (1) 往30重量份N-甲基吡咯烷酮中加入5重量份的粘合剂、2重量份的导电剂后进行搅拌混合,得到一级浆料;往50重量份N-甲基吡咯烷酮中加入100重量份的正极活性物

质、5重量份的导电剂、5重量份的双子表面活性剂后进行搅拌混合,得到二级浆料;往二级浆料中加入一级浆料后进行搅拌混合,得到所述正极浆料;

[0092] (2) 负极浆料的制备:将人工石墨、粘合剂、双子表面活性剂、N-甲基吡咯烷酮进行搅拌混合,得到负极浆料;

[0093] (3) 制芯:将正极浆料和负极浆料分别涂布在正极片和负极片上,并进行烘干、辊压、裁剪、焊接极耳、卷绕成电芯;

[0094] (4) 组装:将电芯进行封装,然后注入电解液,抽气,封口,得到所述的锂电池。

[0095] 其中,所述正极活性物质为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$,其中 $x=0.2$, $y=0.6$, $z=0.2$ 。

[0096] 其中,所述粘合剂为聚四氟乙烯和丁苯橡胶按重量比1:1组成的混合物。

[0097] 其中,所述导电剂的制备方法包括如下步骤:

[0098] A、将每1g的碳纳米管加入体积比为3:1的浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中,进行超声处理40min;

[0099] B、然后进行回流处理12h,回流温度为90℃;

[0100] C、静置,除去上层清液,加N-甲基吡咯烷酮;

[0101] D、重复步骤C3次后,进行超声搅拌,抽滤,水洗,干燥,研磨,得到表面处理后的碳纳米管。

[0102] E、将导电聚合物、所述表面处理后的碳纳米管溶于DMF溶剂中,形成纺丝溶液,其中所述导电聚合物为聚丙烯腈和聚丙烯腈共聚物中的至少一种;

[0103] F、将纺丝溶液进行纺丝,控制纺丝电压为25kV,纺丝温度为35℃,得到多孔碳纳米纤维;

[0104] G、将所述多孔碳纳米纤维在400℃的温度下预氧化3h,将预氧化后的多孔碳纳米纤维置于惰性气体氛围中升温碳化,碳化温度为100℃,碳化时间为2h,即得到所述的导电剂。

[0105] 其中,所述步骤C在紫外线辐照环境下进行,所述紫外线的波长为265nm。

[0106] 其中,所述导电聚合物、所述表面处理后的碳纳米管、DMF溶剂的百分比质量分别为10%、7%、83%。

[0107] 其中,所述导电聚合物由聚丙烯腈、聚(丙烯腈-吡咯)、聚(丙烯腈-衣康酸铵)按摩尔比80:10:10的比例组成。

[0108] 其中,所述双子表面活性剂由具有结构式(I)季铵型双子表面活性剂和具有结构式(II)的烷基苯磺酸盐双子表面活性剂按重量比3:4的比例组成。

[0109] 其中,所述正极片为铝箔,正极浆料的涂布厚度为25 μm ,涂布面密度为26mg/cm²。

[0110] 实施例4

[0111] 一种正极浆料搅拌涂布工艺,包括如下步骤:

[0112] (1) 往20-30重量份N-甲基吡咯烷酮中加入4重量份的粘合剂、1.8重量份的导电剂后进行搅拌混合,得到一级浆料;往44重量份N-甲基吡咯烷酮中加入100重量份的正极活性物质、3.5重量份的导电剂、4.5重量份的双子表面活性剂后进行搅拌混合,得到二级浆料;往二级浆料中加入一级浆料后进行搅拌混合,得到所述正极浆料;

[0113] (2) 负极浆料的制备:将人工石墨、粘合剂、双子表面活性剂、N-甲基吡咯烷酮进行搅拌混合,得到负极浆料;

[0114] (3) 制芯:将正极浆料和负极浆料分别涂布在正极片和负极片上,并进行烘干、辊压、裁剪、焊接极耳、卷绕成电芯;

[0115] (4) 组装:将电芯进行封装,然后注入电解液,抽气,封口,得到所述的锂电池。

[0116] 其中,所述正极活性物质为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$,其中 $x=0.2, y=0.7, z=0.1$ 。

[0117] 其中,所述粘合剂为聚四氟乙烯。

[0118] 其中,所述导电剂的制备方法包括如下步骤:

[0119] A、将每1g的碳纳米管加入体积比为3:1的浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中,进行超声处理20-40min;

[0120] B、然后进行回流处理12h,回流温度为90℃;

[0121] C、静置,除去上层清液,加N-甲基吡咯烷酮;

[0122] D、重复步骤C3次后,进行超声搅拌,抽滤,水洗,干燥,研磨,得到表面处理后的碳纳米管。

[0123] E、将导电聚合物、所述表面处理后的碳纳米管溶于DMF溶剂中,形成纺丝溶液;

[0124] F、将纺丝溶液进行纺丝,控制纺丝电压为24kV,纺丝温度为32℃,得到多孔碳纳米纤维;

[0125] G、将所述多孔碳纳米纤维在370℃的温度下预氧化2.2h,将预氧化后的多孔碳纳米纤维置于惰性气体氛围中升温碳化,碳化温度为850℃,碳化时间为1.2h,即得到所述的导电剂。

[0126] 其中,所述步骤C在紫外线辐照环境下进行,所述紫外线的波长为240nm。

[0127] 其中,所述导电聚合物、所述表面处理后的碳纳米管、DMF溶剂的百分比质量分别为7%、4%、89%。

[0128] 其中,所述导电聚合物由聚丙烯腈、聚(丙烯腈-吡咯)、聚(丙烯腈-衣康酸铵)按摩尔比74:11:15的比例组成。

[0129] 其中,所述双子表面活性剂为具有结构式(I)季铵型双子表面活性剂。

[0130] 其中,所述正极片为铝箔,正极浆料的涂布厚度为14 μm ,涂布面密度为25mg/cm²。

[0131] 实施例5

[0132] 一种正极浆料搅拌涂布工艺,包括如下步骤:

[0133] (1) 往23重量份N-甲基吡咯烷酮中加入3.5重量份的粘合剂、1.2重量份的导电剂后进行搅拌混合,得到一级浆料;往43重量份N-甲基吡咯烷酮中加入100重量份的正极活性物质、4.2重量份的导电剂、4重量份的双子表面活性剂后进行搅拌混合,得到二级浆料;往二级浆料中加入一级浆料后进行搅拌混合,得到所述正极浆料;

[0134] (2) 负极浆料的制备:将人工石墨、粘合剂、双子表面活性剂、N-甲基吡咯烷酮进行搅拌混合,得到负极浆料;

[0135] (3) 制芯:将正极浆料和负极浆料分别涂布在正极片和负极片上,并进行烘干、辊压、裁剪、焊接极耳、卷绕成电芯;

[0136] (4) 组装:将电芯进行封装,然后注入电解液,抽气,封口,得到所述的锂电池。

[0137] 其中,所述正极活性物质为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$,其中 $x=1/3, y=1/3, z=1/3$ 。

[0138] 其中,所述粘合剂为聚四氟乙烯和丁苯橡胶按重量比3:1组成的混合物。

[0139] 其中,所述导电剂的制备方法包括如下步骤:

[0140] A、将每1g的碳纳米管加入体积比为3:1的浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中,进行超声处理20-40min;

[0141] B、然后进行回流处理11.5h,回流温度为78℃;

[0142] C、静置,除去上层清液,加N-甲基吡咯烷酮;

[0143] D、重复步骤C3次后,进行超声搅拌,抽滤,水洗,干燥,研磨,得到表面处理后的碳纳米管。

[0144] E、将导电聚合物、所述表面处理后的碳纳米管溶于DMF溶剂中,形成纺丝溶液,其中所述导电聚合物为聚丙烯腈;

[0145] F、将纺丝溶液进行纺丝,控制纺丝电压为21kV,纺丝温度为31℃,得到多孔碳纳米纤维;

[0146] G、将所述多孔碳纳米纤维在320-400℃的温度下预氧化2.7h,将预氧化后的多孔碳纳米纤维置于惰性气体氛围中升温碳化,碳化温度为930℃,碳化时间为1.7h,即得到所述的导电剂。

[0147] 其中,所述步骤C在紫外线辐照环境下进行,所述紫外线的波长为260nm。

[0148] 其中,所述导电聚合物、所述表面处理后的碳纳米管、DMF溶剂的百分比质量分别为8%、4%、88%。

[0149] 其中,所述双子表面活性剂为具有结构式(II)的烷基苯磺酸盐双子表面活性剂。

[0150] 其中,所述正极片为铝箔,正极浆料的涂布厚度为22μm,涂布面密度为24mg/cm²。

[0151] 实施例6

[0152] 一种正极浆料搅拌涂布工艺,包括如下步骤:

[0153] (1) 往27重量份N-甲基吡咯烷酮中加入3重量份的粘合剂、2重量份的导电剂后进行搅拌混合,得到一级浆料;往43重量份N-甲基吡咯烷酮中加入100重量份的正极活性物质、4.5重量份的导电剂、3重量份的双子表面活性剂后进行搅拌混合,得到二级浆料;往二级浆料中加入一级浆料后进行搅拌混合,得到所述正极浆料;

[0154] (2) 负极浆料的制备:将人工石墨、粘合剂、双子表面活性剂、N-甲基吡咯烷酮进行搅拌混合,得到负极浆料;

[0155] (3) 制芯:将正极浆料和负极浆料分别涂布在正极片和负极片上,并进行烘干、辊压、裁剪、焊接极耳、卷绕成电芯;

[0156] (4) 组装:将电芯进行封装,然后注入电解液,抽气,封口,得到所述的锂电池。

[0157] 其中,所述正极活性物质为LiNi_xCo_yMn_zO₂,其中x=0.2,y=0.65,z=0.15。

[0158] 其中,所述粘合剂为聚四氟乙烯和丁苯橡胶按重量比4:1组成的混合物。

[0159] 其中,所述导电剂由多孔碳纳米纤维和碳纳米管通过超声分散法和溶剂沉淀法制得。

[0160] 其中,所述双子表面活性剂由具有结构式(I)季铵型双子表面活性剂和具有结构式(II)的烷基苯磺酸盐双子表面活性剂按重量比2.5:6的比例组成。

[0161] 其中,所述正极片为铝箔,正极浆料的涂布厚度为12μm,涂布面密度为23.5mg/cm²。

[0162] 对比例1

[0163] 按常规用量称取碳纳米管、钴酸锂、聚四氟乙烯、聚苯乙烯磺酸钠和N-甲基吡咯烷

酮,进行搅拌混合,得到正极浆料;将该正极浆料涂布在铝箔,烘干,得到正极片芯。

[0164] 对比例2

[0165] 按常规用量称取碳纳米管、导电石墨、乙炔黑、聚四氟乙烯、双分子表面活性剂和N-甲基吡咯烷酮,进行搅拌混合,得到得到正极浆料;将该正极浆料涂布在铝箔,烘干,得到正极片芯。

[0166] 通过将实施例1-6和对比例1-2的正极片芯与石墨负电极、LiPF₄/EMC+PC/二草酸硼酸锂三元电解液组成锂电池,并将锂电池进行充电后,分别以3C、2C、1C、0.1C连续放放电至3.0V,记录不同电流的放电容量,并接着计算3C(3C容量/0.3C容量)、2C(2C容量/0.2C容量)、1C(1C容量/0.1C容量)的放电倍率,得到如下的性能测试表:

[0167]

	3C放电倍率(%)	2C放电倍率(%)	1C放电倍率(%)	0.1C容量(mAh/g)
实施例1	97.6	98.4	99.6	264
实施例2	96.4	97.2	99.0	247
实施例3	94.3	96.3	98.7	236
实施例4	94.3	96.8	98.9	251
实施例5	95.2	95.6	98.6	255
实施例6	94.7	96.1	97.9	226
对比例1	91.6	93.2	94.6	156
对比例2	92.4	94.8	95.3	176

[0168] 通过本申请方法得到的正极浆料无颗粒无气泡,均匀稳定,由上表可知,实施例1-8的正极浆料均得到充分分散并形成良好的导电网络结构,制得的锂电池的电容量和放电倍率均得到一定的提高,并且经过多次的放电循环试验,本申请实施例1-6的1C/1C循环500次后的容量均达到97%以上。

[0169] 最后应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对本发明保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本发明作了详细地说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。