(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118800908 A
(43)申请公布日 2024.10.18

(21)申请号 202410443282.6

(22)申请日 2024.04.12

(30)优先权数据
202321027120 2023.04.12 IN

(71)申请人 印度石油有限公司
地址 印度马哈拉施特拉邦

(72)发明人 帕拉尼查梅·森努 维纳·亚达夫
克里希南·森希尔库马尔
德沃塔·伊鲁达亚拉吉
乌米什·斯里瓦斯塔瓦

(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有限责任公司 11258
专利代理师 田华

(51)Int.Cl.
H01M 4/62(2006.01)
H01M 4/131(2010.01)
H01M 4/136(2010.01)
H01M 4/1391(2010.01)
H01M 4/1397(2010.01)
H01M 10/058(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)
B82Y 30/00(2011.01)
B82Y 40/00(2011.01)
C01B 32/168(2017.01)

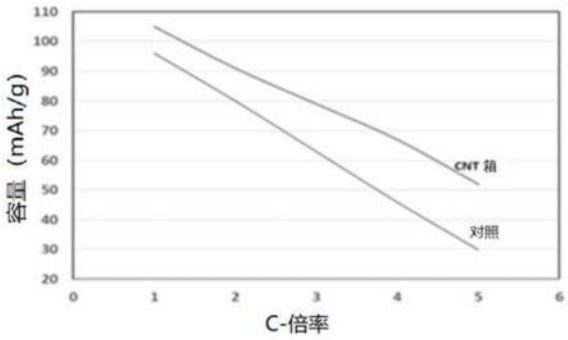
权利要求书2页 说明书13页 附图5页

(54)发明名称

锂离子蓄电池电极组合物及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及高倍率的锂离子蓄电池/电芯，其具有碳熔融的金属和杂原子掺杂的多壁碳纳米管(MWCNT)作为用于电极的导电碳。阴极电极用活性材料与由石油精炼原料制备的高界面面积碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT一起制备，其中金属是过渡金属如Co、Mn、Fe等，并且杂原子是氮、硫、氧、磷等。活性材料可选自NMC、LFP、NCA、LNMO、LCO、LMO或它们的组合。2032纽扣电池的锂离子全电池，使用上述材料作为阴极、石墨阳极制造，能够以高倍率输出高达5C倍率的容量，在1C倍率下输出80-100mAhg-1的比容量，并且当在2.75-4.2V之间循环时在相同倍率下表现出良好的循环稳定性。



CN 118800908 A

1.一种用于锂离子蓄电池的阴极电极,其包含:

a)碳熔融的金属和杂原子掺杂的多壁碳纳米管(MWCNT);

b)活性材料;

c)炭黑;以及

d)聚合物粘合剂。

2.根据权利要求1所述的电极,其中所述碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT以0.5-6重量%范围的量存在。

3.根据权利要求1所述的电极,其中所述活性材料选自锂镍-锰-钴氧化物(NMC)、锂镍-钴-铝氧化物(NCA)和磷酸铁锂(LFP)、锂镍锰尖晶石(LNMO)、锂锰氧化物(LMO)和锂钴氧化物(LCO),并且所述活性材料以85-95重量%范围的量存在。

4.根据权利要求1所述的电极,其中所述炭黑以0.5-6重量%范围的量存在。

5.根据权利要求1所述的电极,其中所述聚合物粘合剂是1-5重量%的范围内的聚偏二氟乙烯。

6.一种用于制备用于锂离子蓄电池的阴极电极的方法,所述方法包括以下步骤:

a).由精炼原料制备金属和杂原子掺杂的MWCNT;

b).由上述获得的金属和杂原子掺杂的MWCNT制备碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT;

c).如下制备阴极电极浆料:将85-95重量%的活性材料与0.5-6重量%的碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT混合,然后与0.5-6重量%的炭黑混合,以获得混合物,然后将1-5重量%的聚合物粘合剂添加到上述混合物中;以及

d).制造阴极电极。

7.根据权利要求6所述的方法,其中所述步骤(a)包括:

I.在反应器中使用氢气还原催化剂,所述反应器在约620℃-640℃、645℃-665℃和670℃-690℃三个不同温度区和约1个大气压的压力下操作;

II.在氮气载气存在下,以25-45毫升/小时的流速将所述精炼原料进料至所述反应器中10小时;

III.添加0.1-1克掺杂的MWCNT和稀硫酸(50-550ml)并分散0.5-1小时以获得混合物;

IV.将步骤III的混合物在80℃-100℃下以200-500rpm的速度回流2-6小时以获得反应混合物;

V.向步骤IV的所述反应混合物中添加蒸馏水并保持10-15分钟,然后倾析并过滤;以及

VI.在步骤V重复4-5次后,将所获得的混合物洗涤至中性pH,随后在100℃-120℃下干燥8-12小时并称重以获得金属和杂原子掺杂的MWCNT。

8.根据权利要求6所述的方法,其中所述步骤(b)包括:

I.将1-20克炭黑与80-99克金属和杂原子掺杂的MWCNT一起研磨以获得粉末;

II.将步骤I中获得的所述粉末在NMP溶剂中超声处理0.5-1小时以获得所得混合物;以及

III.过滤所述所得混合物,然后干燥和煅烧以获得碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT。

9.根据权利要求6所述的方法,其中所述步骤(c)包括:

I.将所述碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT与所述活性材料混合,然后添加炭黑以获得所述混合物,其中所述活性材料选自NMC、NCA、LFP、LNMO、LMO和LCO以及它们的组合;以及

II.获取含聚合物粘合剂的NMP溶液并添加到上述混合物中并搅拌2-8小时以得到均匀的阴极电极浆料。

10.根据权利要求6所述的方法,其中所述步骤(d)包括:

I.将所述阴极电极浆料以100-300mm的施涂厚度涂覆在铝箔上;以及

II.将步骤I的所述阴极电极放入100-120℃的真空烘箱中过夜干燥以获得用于锂离子蓄电池的所述阴极。

11.根据权利要求7所述的方法,其中所述金属和杂原子掺杂的MWCNT包含:Co:0.01-3100ppm,Mn:0.01-800ppm,Fe:0.01-400ppm,S:0.001-1重量%和N:0.01-2000ppm。

12.一种锂离子蓄电池,其包含:

a)根据权利要求1所述的或通过根据权利要求6-11所述的方法获得的阴极电极;以及

b)石墨阳极。

13.根据权利要求12所述的锂离子蓄电池,其中所述蓄电池输出高达5C倍率的容量,所述蓄电池在1C倍率下输出80-100mAhg^{-1}的比容量,并且当在2.75-4.2V之间循环时所述蓄电池表现出优异的循环稳定性。

锂离子蓄电池电极组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本公开涉及具有高倍率的锂离子蓄电池(battery)的制造和使用碳熔融的金属和杂原子掺杂的多壁碳纳米管制备其电极的方法。更具体地,本发明涉及用于锂离子蓄电池的阴极(cathode)电极及其制备方法。用活性材料、炭黑和自制碳熔融的(carbon fused)金属以及杂原子掺杂的多壁碳纳米管(Multi walled carbon nanotube,MWCNT)制备阴极。MWCNT由石油精炼原料制备。MWCNT是金属和杂原子掺杂的CNT,其中金属是过渡金属,如Co、Mn、Fe、Ni等,并且杂原子是氮、硫、氧、磷等。聚合物粘合剂也用于组合物中以制备阴极电极。

背景技术

[0002] 具有高表面积的碳在蓄电池的性能中起关键作用。碳与活性材料之间的界面表面积通常影响粒子间的内阻、倍率容量和电极的其他性质。与碳的表面积一起,其粘附性质是非常关键的,因为它提高了蓄电池的寿命周期而没有活性材料的劣化和容量衰减。尽管已作出许多努力来改进使用不同类型的高表面积碳材料的蓄电池的性能,但仍需要开发将增加倍率容量、功率密度以及高循环寿命而不损失容量的锂离子蓄电池。

[0003] MWCNT具有许多源自小尺寸、圆柱形石墨结构和高纵横比的独特性质。碳纳米管具有极高的拉伸强度、高模量、良好的化学和环境稳定性以及高的导热性和导电性。碳纳米管具有许多应用,包括制备导电、电磁和高强度复合材料、储能系统等。在蓄电池中,MWCNT可用作阴极和阳极电极中的导电剂。MWCNT还可用作锂离子蓄电池的活性阳极材料。

[0004] 碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT具有较高的界面表面积,从而它与活性材料连接,这也导致锂离子蓄电池的高稳定性和具有高倍率的阴极电极所需的更高的导电性和电极粘附性质。

[0005] US20140093769A1提供了用于可再充电蓄电池的基于纳米元件的电极材料。电极基于涂覆有纳米颗粒形式的电化学活性材料的薄层的碳纳米管(carbon nanotube,CNT)支架。CNT和活性纳米颗粒的交替层的使用进一步增加了蓄电池的功率密度和倍率。

[0006] US8540902B2描述了基于碳纳米管的糊剂及其制备和使用方法。通过研磨分散碳纳米管;所得糊剂具有大于7的Hegman标度。糊剂可用作电子装置(如蓄电池、电容器、电极或其他需要高导电性糊剂的装置)中的导电性增强剂。

[0007] US20070190422A1涉及能量存储装置。具体地,本公开涉及具有由碳纳米管(CNT)材料构成的两个活性电极的锂离子蓄电池,其中锂金属粉末分散在阳极的CNT材料中。

[0008] EP3786110A1涉及在碳纳米管的分散性和存储稳定性方面优异的碳纳米管分散体。本公开还涉及包含碳纳米管分散体的蓄电池电极混合物层和锂离子二次蓄电池。

[0009] US8,822,078B2涉及包含纯化的碳纳米管的独立式碳纳米管纸,其中纯化的碳纳米管形成独立式碳纳米管纸,并且碳微粒嵌入和/或存在于碳纳米管纸的表面上。本公开还涉及包含独立式碳纳米管纸作为电极的锂离子蓄电池、电容器、超级电容器、蓄电池/电容器和燃料电池。

[0010] US20050181282A1公开了基于碳纳米纤维(CNT-碳纳米管)的电高性能蓄电池,其包括填充有电解质的电芯(cell)槽、锁定到所述电芯槽上的弹簧线圈、安装在所述电芯槽内并具有其分离膜的阳极(anode)/阴极基板以及安装在电芯盖外部并分别连接到所述阳极/阴极基板的正负端子。

[0011] US20090246625A1总体上涉及锂离子蓄电池,更具体地涉及基于对齐的石墨烯带阳极、V_2O_5石墨烯带复合阴极和离子液体电解质的锂离子蓄电池。锂离子蓄电池具有电芯电压、能量密度和功率密度的优异性能度量。

[0012] US20110256451A1公开了一种电子装置,其包含:具有多个碳纳米管的碳纳米管膜;碳纳米管膜上的无机涂层;以及耦合到碳纳米管膜以用于从其传导电流的导电电极。

[0013] CN105375009A公开了一种稳定型氮掺杂的碳纳米管和氧化铁复合阳极材料,基于氮掺杂的碳纳米管,其特征在于:所述氮掺杂的碳纳米管的外表面负载有氧化铁颗粒,其中氧化铁为主要成分,并且氧化铁的负载量占氧化铁颗粒和氮掺杂的碳纳米管总质量的10-90%。

[0014] US2016.0020466A1涉及包含分散介质、聚合物分散剂和分散在分散介质中的碳纳米管的分散体。

[0015] US10622631B2包括阳极活性材料结晶碳,其包括天然石墨、人造石墨、可膨胀石墨、石墨烯、碳纳米管或它们的组合以及硅碳二次颗粒。

[0016] EP 3404747A1描述了用于制备用于铅酸蓄电池的无膨胀剂电极的组合物及其性能。其涉及使用杂原子,即氮、硫本征嵌入的碳纳米管(H-CNT)作为多功能添加剂用于制备铅酸蓄电池电极以替代膨胀剂化学品,即香草分散剂、Dinel纤维、硫酸钡和炭黑。

[0017] Ruan,Boyang,et al.Carbon-encapsulated Sn@N-doped carbon nanotubes as anode materials for application in SIBs.ACS applied materials&interfaces 9.43 (2017):37682-37693公开了碳熔融的Sn@N-掺杂的碳纳米管作为应用于钠离子蓄电池中的阳极材料。

[0018] 由于在锂离子蓄电池电极中使用的导电碳的低导电性,锂离子蓄电池的高倍率容量和循环寿命问题仍然是一个问题。此外,锂离子蓄电池的安全性仍然是一个挑战。因此,仍然需要解决与锂离子蓄电池相关的缺点的时间。

[0019] 发明目的

[0020] 本发明的主要目的是提供一种具有高倍率的锂离子蓄电池。

[0021] 本发明的另一个目的是公开一种使用碳熔融的金属和杂原子掺杂的多壁碳纳米管制备其电极的方法。

发明内容

[0022] 如本文所实施和宽泛描述的本发明提供阴极电极,其包含由精炼进料、活性材料、炭黑和聚合物粘合剂制备的碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT。通过本发明的方法获得的所得电极有效地克服了由于锂离子蓄电池电极中使用的导电碳的低导电性而导致的锂离子蓄电池/电芯(battery/cell)的高倍率容量和循环寿命问题。本发明还改善了锂离子蓄电池的安全性,因为其使用具有高热导率的MWCNT导致贯穿电极的适当散热,从而避免了在锂离子蓄电池中非常常见的热失控。

[0023] 本发明提供了一种用于锂离子蓄电池的阴极电极,其包含:

[0024] a)碳熔融的金属和杂原子掺杂的多壁碳纳米管(MWCNT);

[0025] b)活性材料;

[0026] c)炭黑;以及

[0027] d)聚合物粘合剂。

[0028] 在本发明的一个方案中,阴极电极组合物中存在的阴极活性材料占组合物的85-95重量%。阴极电极组合物中存在的碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT占组合物的0.5-6重量%。炭黑以组合物的0.5-6重量%的范围存在。聚合物粘合剂以组合物的1-5重量%的范围存在。

[0029] 本发明还提供了一种制备用于锂离子蓄电池的阴极的方法,所述方法包括由精炼原料制备金属和杂原子掺杂的MWCNT,随后制备较高界面碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT,进一步随后制备阴极电极浆料,并且最后制备阴极电极。

[0030] 本发明还提供了一种用于制备用于锂离子蓄电池的阴极电极的方法,其包括以下步骤:

[0031] a).由精炼原料制备金属和杂原子掺杂的MWCNT;

[0032] b).由上述获得的金属和杂原子掺杂的MWCNT制备碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT;

[0033] 洅).如下制备阴极电极浆料:将85-95重量%的活性材料与0.5-6重量%的所述碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT混合,然后与0.5-6重量%的炭黑混合以获得混合物,然后将1-5重量%的聚合物粘合剂添加到上述混合物中;以及

[0034] d).制造阴极电极。

[0035] 在另一个方案中,本发明提供一种锂离子蓄电池,其包含:

[0036] a)由活性材料、碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT、炭黑和聚合物粘合剂制成的阴极电极;以及

[0037] b)石墨阳极。

[0038] 本发明还提供了具有高倍率容量和高循环寿命的锂离子蓄电池的新的电极组合物。

[0039] 碳熔融金属掺杂的杂原子MWCNT具有良好的粘合性质,这导致稳定的寿命周期而没有容量衰减。

[0040] 与由纯气态分子制备的MWCNT相比,由原油及其产物自主(indigenously)制备的碳熔融金属掺杂的杂原子MWCNT的成本更低。

附图说明

[0041] 当结合附图阅读时,将正确地解释本发明。这里给出了附图实施方式的描述。

[0042] 图1示出了碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT的拉曼位移(Raman Shift)图。

[0043] 图2示出了碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT的XRD图。

[0044] 图3示出了碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT的TGA图。

[0045] 图4示出了掺杂有碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT的$LiFePO_4$阴极的循环伏(Cyclic Voltammetry)安图。

[0046] 图5示出了碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT的低分辨率TEM图像(低放大倍数)。

[0047] 图6示出了碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT的HR-TEM图像(高放大倍数)。

[0048] 图7示出了掺杂有碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT的NMC 811阴极与对照箱的倍率容量比较图。

[0049] 图8示出了掺杂有碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT的NCA阴极与对照箱的倍率容量比较图。

[0050] 图9示出了掺杂有碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT的NMC 811阴极与对照箱和商业MWCNT的寿命周期比较。

具体实施方式

[0051] 首先应当理解,虽然下面示出了本公开的实施方式的说明性实现方式,但是本发明可以使用任何数量的技术来实现,无论是当前已知的还是存在的。本发明决不应限于下文所说明的说明性实现方式、图式和技术,包含本文所说明和描述的示范性设计和实现方式,而是可在所附权利要求书连同其等同物的全部范围的范围内修改。

[0052] 除非另外定义,否则本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的相同的含义。

[0053] 这里使用的术语和结构用于描述、教导和说明一些实施方式及其具体特征和元件,而不限制、约束或缩小权利要求或其等同物的范围。

[0054] 如本发明所使用的“刮刀(doctor blade)”是涂覆所需厚度的电极材料的工具。

[0055] 如本发明所定义的“活性材料(active material)”是蓄电池的容量携带材料,即基于锂的金属氧化物。

[0056] 如本发明所定义的“原油相关产物”或“精炼原料”是指重石脑油、轻石脑油以及它们的组合。

[0057] 如本发明所使用的“ID/IG”比率用于定义碳样品中的缺陷。如果ID/IG比率越大,则碳样品中缺陷越多,并且反之亦然。

[0058] 本发明提供了一种用于锂离子蓄电池的阴极电极,其包含:

[0059] a)碳熔融的金属和杂原子掺杂的多壁碳纳米管(MWCNT);

[0060] b)活性材料;

[0061] c)炭黑;以及

[0062] d)聚合物粘合剂。

[0063] 在本发明的一个方案中,碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT以0.5-6重量%的范围存在。

[0064] 在本发明的另一个方案中,其中所述活性材料选自锂镍-锰-钴氧化物(NMC)、锂镍-钴-铝氧化物(NCA)和磷酸铁锂(LFP)、锂镍锰尖晶石(LNMO)、锂锰氧化物(LMO)和锂钴氧化物(LCO),并且所述活性材料以85-95重量%的范围存在。

[0065] 在本发明的又另一个特征中,炭黑以0.5-6重量%的范围存在。

[0066] 在本发明的又另一个特征中,聚合物粘合剂是1-5重量%的范围内的聚偏二氟乙烯。

[0067] 本发明还提供了一种用于制备用于锂离子蓄电池的阴极电极的方法,所述方法包括以下步骤:

[0068] a).由精炼原料制备金属和杂原子掺杂的MWCNT;

[0069] b).由上述获得的金属和杂原子掺杂的MWCNT制备碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT;

[0070] c).如下制备阴极电极浆料:将85-95重量%的活性材料与0.5-6重量%的所述碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT混合,然后与0.5-6重量%的炭黑混合以获得混合物,然后将1-5重量%的聚合物粘合剂添加到上述混合物中;以及

[0071] d).制造阴极电极。

[0072] 在本发明的一个特征中,上述方法的步骤(a)包括:

[0073] I.在反应器中使用氢气还原催化剂,所述反应器在约620-640℃、645-665℃和670-690℃的三个不同温度区和约1个大气压的压力下操作;

[0074] II.在氮气载气存在下,以25-45毫升/小时的流速将精炼原料进料至反应器中10小时;

[0075] III.添加0.1-1克掺杂的MWCNT和稀硫酸(50-550ml)并分散0.5-1小时以获得混合物;

[0076] IV.将步骤III的混合物在80-100℃下以200-500rpm的速度回流2-6小时以获得反应混合物;

[0077] V.向步骤IV的所述反应混合物中添加蒸馏水并保持10-15分钟,然后倾析并过滤;以及

[0078] VI.在步骤V重复4-5次后,将所获得的混合物洗涤至中性pH,随后在100-120℃下干燥8-12小时并称重以获得金属和杂原子掺杂的MWCNT。

[0079] 在本发明的另一个特征中,用于制备用于锂离子蓄电池的阴极电极的方法的步骤(b)包括:

[0080] I.将1-20克炭黑与80-99克金属和杂原子掺杂的MWCNT一起研磨以获得粉末;

[0081] II.将步骤I中获得的所述粉末在NMP溶剂中超声处理0.5-1小时以获得所得混合物;

[0082] III.过滤所述所得混合物,然后干燥和煅烧以获得碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT。

[0083] 在本发明的另一个特征中,用于制备用于锂离子蓄电池的阴极电极的方法的步骤(c)包括:

[0084] I.将所述碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT与所述活性材料混合,然后添加炭黑以获得所述混合物,其中所述活性材料选自NMC、NCA、LFP、LNMO、LMO和LCO以及它们的组合;

[0085] II.获取含聚合物粘合剂的NMP溶液并添加到上述混合物中并搅拌2-8小时以得到均匀的阴极电极浆料。

[0086] 在本发明的另一个特征中,用于制备用于锂离子蓄电池的阴极电极的方法的步骤(d)包括:

[0087] I.将所述阴极电极浆料以100-300mm的施涂厚度涂覆在铝箔上;以及

[0088] II.将步骤I的所述阴极电极放入100-120℃的真空烘箱中过夜干燥以获得用于锂离子蓄电池的所述阴极。

[0089] 在本发明的又另一个特征中,所述金属和杂原子掺杂的MWCNT包含Co:0.01-3100ppm,Mn:0.01-800ppm,Fe:0.01-400ppm,S:0.001-1重量%和N:0.01-2000ppm。

[0090] 本发明还提供了一种锂离子蓄电池,其包含:

[0091] a)由活性材料、碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT、炭黑和聚合物粘合剂制成的阴极电极;以及

[0092] b)石墨阳极。

[0093] 在本发明的一个特征中,锂离子蓄电池输出高达5C倍率的容量,电芯在1C倍率下输出80-100mAhg^{-1}的比容量,并且当在2.75-4.2V之间循环时,电芯表现出优异的循环稳定性。

[0094] 本公开涉及具有高倍率的锂离子蓄电池的制造和使用碳熔融的金属和杂原子掺杂的多壁碳纳米管制备其电极的方法。用活性材料、炭黑和自制的碳熔融掺杂MWCNT制备阴极。由石油精炼原料制备MWCNT。MWCNT是金属和杂原子掺杂的CNT,其中金属是过渡金属,如Co、Mn、Fe、Ni等,并且杂原子是氮、硫、氧、磷等。聚合物粘合剂也用于组合物中以制备阴极电极。

[0095] 在实施方式中的一个中,本发明公开了用于制备锂离子电芯电极的方法和组合物。阴极电极组合物中存在的阴极活性材料占组合物的85-95重量%。阴极电极组合物中存在的碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT占组合物的0.5-6重量%。炭黑以组合物的0.5-6重量%的范围存在。聚合物粘合剂以组合物的1-5重量%的范围存在。

[0096] 本发明中的精炼原料包含低硫原油、高硫原油以及它们的混合物。

[0097] 在另一个实施方式中的一个中,本发明包括以下用于制备阴极电极的方法,其包括以下步骤:

[0098] 1).由精炼原料制备金属和杂原子掺杂的MWCNT,包括:

[0099] 1a).氢气用于还原反应器中的催化剂。之后,将原油相关产物进料至反应器中。反应器在保持在约630℃、655℃和680℃的三个温度区操作。反应器在约1个大气压的压力下操作。所述方法中使用的催化剂是氧化铝负载的Fe-Co催化剂或Fe-Mo催化剂。

[0100] 具有15-40个层或更多层的具有外径(outer diameter,OD)20-40nm、内径(inner diamete,ID)5-17nm的金属和杂原子掺杂的MWCNT可由精炼原料通过如下所述的方法制备:

[0101] 将8g氧化铝负载的催化剂装入振动反应器的中部。通过电子质量流量计控制载体和还原气体的流速,并且通过热电偶测量催化剂和反应器的温度。在氮气载气的存在下,进一步将催化剂加热至700℃。在达到700℃的所需温度后,将氢气(75sccm)引入反应器中以还原催化剂并继续还原4小时。在催化剂还原完成后,在氮气气氛中将反应器温度降低至600℃。在这个阶段,将硫含量>1重量%的高硫原油以14g/h的流速与50sccm的氮气载气一起进料至反应器中并持续430min。通过精炼厂气体分析仪进一步分析产物气体流。色谱图显示气体(如氢气、氮气、甲烷和其他轻质烃)的产量模式。在运行完成后,将反应器在氮气气氛中冷却并收集固体碳纳米管并估计产率。

[0102] 1b).将所需量的通过上述方法制备的掺杂的MWCNT(0.1-1克)和稀硫酸(50-550ml)添加到圆底玻璃烧瓶中,并将MWCNT在超声波浴中分散0.5-1小时。此后,将相同的混

合物在热板上在80-100℃下以200-500rpm的速度回流2-6小时。然后,将蒸馏水添加到相同的烧瓶中并将其原样保持10-15分钟,然后将其倾析,然后将样品在膜过滤器上过滤并重复4-5次。之后洗涤至中性pH,在100-120℃下干燥8-12小时并称重以获得期望的金属和杂原子掺杂的MWCNT。(Co:0.01-3100ppm,Mn:0.01-800ppm,Fe:0.01-400ppm,S:0.001-1重量%和N:0.01-2000ppm)。

[0103] 2).较高界面碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT的制备:

[0104] 2a).借助行星式球磨机,在室温下以500rpm的速度将10克炭黑与90克金属和杂掺杂MWCNT一起在乙醇溶剂中在行星式球磨机中研磨1-4小时。

[0105] 2b).过滤所得混合物,然后将混合物在200℃的真空烘箱中保持6-10小时。

[0106] 2c).将粉末在惰性气氛中保持在1000-1400℃的炉中。加热升温速率为200℃/小时,直到达到1000-1400℃的温度,然后保持相同的温度达2-4小时,随后自然冷却至室温。

[0107] 2d).在整个过程中,氩气的流速保持在100毫升/小时。

[0108] 3).阴极电极浆料的制备:

[0109] 3a).阴极活性材料(NMC/NCA/LFP、LNMO、LCO和LMO等)占组合物的85-95重量%,并且借助研钵研杵/真空混合器与0.5-6重量%的碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT混合15分钟-1小时。然后将所得粉末混合物进一步与0.5-6重量%的炭黑混合并研磨15分钟-1小时。

[0110] 3b).将占总组合物1-5重量%的聚合物粘合剂聚偏二氟乙烯(Polyvinylidene fluoride,PVDF)的NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone))溶液添加到上述溶液中并将其在磁力搅拌器上搅拌2-8小时以得到均匀的浆料。

[0111] 4).阴极电极的制造:

[0112] 4a).借助刮刀施涂器以100-300mm的施涂厚度将如上制备的阴极浆料涂覆在铝箔上。然后将阴极电极放入100-120℃的真空烘箱中过夜干燥。

[0113] 在更多实施方式中的一个实施方式中,本发明公开了低级炭黑与金属掺杂的杂原子MWCNT一起用于锂离子蓄电池应用的用途,所述低级炭黑是市场上可获得的非常便宜的导电材料。

[0114] 在另外的实施方式中,本发明公开了在电极中使用碳熔融金属和具有ID/IG:0.740±0.1,30-40个层的杂原子掺杂的MWCNT以及炭黑来制造具有高倍率容量的锂离子全电芯。

[0115] 在另一个更多的实施方式中,本发明公开了在电极中使用碳熔融金属和BET表面积为120±10m^2/克的杂原子掺杂的MWCNT以及炭黑来制造具有高倍率容量的锂离子全电芯。

[0116] 在一个或多个实施方式中,本发明公开了在电极中使用高度纯化的碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT(通过TGA证实)以及炭黑来制备具有高倍率容量的锂离子全电芯。

[0117] 在另一个更多的实施方式中,本发明公开了在电极中使用高石墨碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT(通过XRD证实)以及炭黑来制造具有高倍率容量的锂离子全电芯。

[0118] 根据主题的一个方面,在所述实施方式中,碳涂覆的金属掺杂的杂原子MWCNT具有较高的界面表面积(通过CV电化学研究证实),由此它连接活性材料,这也导致锂离子蓄电池的高稳定性和具有高倍率的阴极电极所需的更高的导电性和电极粘附性质。

[0119] 在又另一个实施方式中,本发明提供具有高库仑效率(Coulombic efficiency)的锂离子蓄电池的形成。

[0120] 根据主题的一个方面,在所述实施方式中,阴极电极中碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT的优化组成避免不可逆性容量损失。

[0121] 在一个优选的实施方式中,本发明公开了具有高功率密度和高倍率容量的锂离子全纽扣电芯的制造。

[0122] 在另一个更优选的实施方式中,本发明公开了用由石油精炼原料制备的碳熔融MWCNT制备阴极。MWCNT是金属和杂原子掺杂的CNT,其中金属是重金属,如Co、Mn、Fe、Ni等,并且杂原子是氮、氧、硫、磷等。

[0123] 在进一步优选的实施方式中,本发明公开了使用上述材料制造2032纽扣电芯的全电芯能够以高倍率输出高达5C倍率的容量,在1C倍率下输出80-100mAhg^{-1}的比容量,并且当在2.75-4.2V之间循环时表现出优异的循环稳定性。

[0124] 本发明相对于现有方法的优点和改进:

[0125] 1.由石油精炼原料制备的碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT可与不适于锂离子蓄电池应用的低质量廉价炭黑一起使用。

[0126] 2.碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT颗粒与低质量炭黑相容,并且也导致它们的颗粒与活性材料颗粒之间更高的界面相互作用。

[0127] 3.这种相互作用还有助于增强活性材料的粘附性质,这产生具有高倍率、高寿命周期的稳定阴极。

[0128] 实施例

[0129] 现在通过非限制性实施例说明本发明。

[0130] 实施例1:由精炼原料制备所需金属和杂原子掺杂的MWCNT

[0131] 氢气用于还原反应器中的催化剂。反应器在保持在约630℃、655℃和680℃的三个温度区操作。反应器在约1个大气压的压力下操作。将原油相关产物在氮气载气的存在下以35毫升/小时的流速进料至反应器中持续10小时以获得金属和杂原子掺杂的MWCNT。将约0.1-1克产生的掺杂的MWCNT和稀硫酸(50-550ml)添加到圆底玻璃烧瓶中,并且将MWCNT在超声浴中分散0.5-1小时。此后,将相同的混合物在热板上在80-100℃下以200-500rpm的速度回流。然后,将蒸馏水添加到相同的烧瓶中并保持10-15分钟,然后将其倾析并将样品在膜过滤器上过滤,并且将其重复4-5次,然后洗涤至中性pH,在100-120℃下干燥8-12小时,并且称重以获得所需金属和杂原子掺杂的MWCNT(Co:0.01-3100ppm,Mn:0.01-800ppm,Fe:0.01-400ppm,S:0.001-1重量%和N:0.01-200ppm)。

[0132] 实施例2:制备较高界面的碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT:

[0133] 1.借助行星式球磨机,在室温下以500rpm的速度将10克炭黑和90克金属和杂原子掺杂的MWCNT一起在行星式球磨机中研磨1-3小时,然后将所得粉末在NMP溶剂中超声处理0.5-1小时。

[0134] 2.过滤所得混合物,然后在200℃的真空烘箱中保持6-10小时。

[0135] 3.将粉末在惰性气氛中保持在1000-1400℃的炉中。加热升温速率为200℃/小时,直到达到1000-1400℃的温度,然后保持相同的温度达2-4小时,随后自然冷却至室温。

[0136] 4.在整个过程中,氩气的流速保持在100毫升/小时。

[0137] 实施例3:制备NMC 811阴极电极

[0138] 取1.8克阴极活性材料NMC 811(锂镍-锰-钴氧化物)并借助研钵研杵/真空混合器与68mg碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT混合15分钟-1小时,然后添加24mg炭黑并研磨15分钟-2小时。然后将占总组合物重量52毫克的聚合物粘合剂的2.7ml NMP溶液添加到上述溶液中并将其在磁力搅拌器上搅拌2-8小时以得到均匀的浆料。然后将阴极电极切成16mm直径的圆片。

[0139] 实施例4:制备NMC 811阴极电极

[0140] 取1.8克阴极活性材料NMC 811(锂镍-锰-钴氧化物)并借助研钵研杵/真空混合器与88mg碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT混合15分钟-1小时,然后添加32mg炭黑并研磨15分钟-2小时。然后将占总组合物重量82毫克的聚合物粘合剂的2.7ml NMP溶液添加到上述溶液中并将其在磁力搅拌器上搅拌2-8小时以得到均匀的浆料。然后将阴极电极切成16mm直径的圆片。

[0141] 实施例5:制备NCA阴极电极

[0142] 取1.8克阴极活性材料NCA(锂镍-钴铝氧化物)并借助研钵研杵/真空混合器与68mg碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT混合15分钟-1小时,然后添加24mg炭黑并研磨15分钟-2小时。然后将占总组合物重量82毫克的聚合物粘合剂的2.7ml NMP溶液添加到上述溶液中并将其在磁力搅拌器下搅拌2-8小时以得到均匀的浆料。然后将阴极电极切成16mm直径的圆片。

[0143] 实施例6:制备NCA阴极电极

[0144] 取1.8克阴极活性材料NCA(锂镍-钴铝氧化物)并借助研钵研杵/真空混合器与88mg碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT混合15分钟-1小时,然后添加32mg炭黑并研磨15分钟-2小时。然后将占总组合物重量82毫克的聚合物粘合剂的2.7ml NMP溶液添加到上述溶液中并将其在磁力搅拌器下搅拌2-8小时以得到均匀的浆料。然后将阴极电极切成16mm直径的圆片。

[0145] 实施例7:制备$LiFePO_4$阴极电极

[0146] 取1.8克阴极活性材料LiFePO4电极(磷酸铁锂)(LFP)并借助研钵研杵/真空混合器与68mg碳熔融的金属和杂原子掺杂的CNT混合15分钟-1小时,然后添加24mg炭黑并研磨15分钟-2小时。然后将占总组合物重量82毫克的聚合物粘合剂的2.7ml NMP溶液添加到上述溶液中并将其在磁力搅拌器下搅拌2-8小时以得到均一的均匀浆料。然后将阴极电极切成16mm直径的圆片。

[0147] 实施例8:制备$LiFePO_4$阴极电极

[0148] 取1.8克阴极活性材料$LiFePO_4$电极(磷酸铁锂)(LFP)并借助研钵研杵/真空混合器与88mg碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT混合15分钟-1小时,然后添加32mg炭黑并研磨15分钟-2小时。然后将占总组合物重量82毫克的聚合物粘合剂的2.7ml NMP溶液添加到上述溶液中并将其在磁力搅拌器上搅拌2-8小时以得到均匀的均匀浆料。然后将阴极电极切成16mm直径的圆片。

[0149] 实施例9:使用碳熔融金属和基于杂原子掺杂的MWCNT的NMC 811阴极制造/测试锂离子2032纽扣全电芯

[0150] 9a).阴极电极的制备

[0151] 取1.8克阴极活性材料NMC 811(锂镍-锰-钴氧化物)并借助研钵研杵/真空混合器与48mg碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT混合15分钟-1小时,然后添加70mg炭黑并研磨15分钟-2小时。然后将占总组合物重量82毫克的聚合物粘合剂的2.7ml NMP溶液添加到上述溶液中并将其在磁力搅拌器上搅拌2-8小时以得到均匀的浆料。然后将阴极电极切成16mm直径的圆片。

[0152] 9b).阳极电极的制备

[0153] 取占总组合物85-90重量%的阳极活性材料石墨并借助研钵研杵/真空混合器与占总组合物6重量%的炭黑混合15分钟-1小时。将占总组合物1-5重量%的聚合物粘合剂的NMP溶液添加到上述溶液中并将其在磁力搅拌器上搅拌过夜以得到均匀的浆料。然后将阳极电极切成16mm直径的圆片。

[0154] 9c).锂离子2032纽扣全电芯的制造

[0155] 使用石墨电极作为阳极、NMC 811阴极电极(如上制备)、聚丙烯celgard聚合物隔离膜和由1-1.22M六氟磷酸锂以不同比例的EC/EMC/DMC有机溶剂以及添加剂碳酸乙烯酯(VC)组成的电解质,在氩气填充的手套箱中组装CR2032纽扣全电芯。纽扣电池在biologic BCS 805蓄电池循环仪上在2.75V至4.2V之间循环充电/放电。在各种倍率下测试制造的2032全纽扣电池用于倍率容量研究。

[0156]

阴极电极	阳极电极	倍率容量	对照箱容量(mAh/g)	碳熔融的金属和杂原子掺杂的 MWCNT 箱容量(mAh/g)
NMC 811	石墨	1C	75	80
NMC 811	石墨	2C	58	66
NMC 811	石墨	3C	39	49
NMC 811	石墨	4C	17	24

[0157] 由精炼原料制备的掺杂的MWCNT在锂离子2032全纽扣电池中表现出高倍率容量。

[0158] 实施例10:掺杂的MWCNT与商业MWCNT和对照箱在锂离子全电芯中的寿命循环比较

[0159] 以与实施例1中的制备类似方式制备阳极电极和阴极电极。使用石墨电极(如上制备)作为阳极、聚丙烯celgard聚合物隔离膜和由1-1.22M六氟磷酸锂以不同比例的EC/EMC/DMC有机溶剂以及添加剂碳酸乙烯酯(vinylene carbonate,VC)组成的电解质,在氩气填充的手套箱中组装CR2032纽扣全电芯。纽扣电池在biologic BCS 805蓄电池循环仪上在2.75V至4.2V之间循环充电/放电。对制造的2032纽扣全电芯进行寿命循环研究测试。在循环期间在1C倍率下观察到的制造的全电池的容量如下给出。

[0160]

阴极电极(NMC 811)	阳极电极	倍率	680 次循环后的容量(mAh)
对照箱	石墨	1C	63
碳熔融掺杂的 MWCNT	**石墨**	**1C**	**73**
商业 MWCNT-1	石墨	1C	46
商业 MWCNT-2	石墨	1C	37

[0161] 实施例11:新型掺杂的MWCNT与对照箱和市售MWCNT在锂离子电芯中的容量保持率比较

[0162] 以与实施例1中的制备类似方式制备阳极电极和阴极电极。使用石墨电极(如上制备)作为阳极、聚丙烯celgard聚合物隔离膜和由1-1.22M六氟磷酸锂以不同比例的EC/EMC/DMC有机溶剂以及添加剂碳酸乙烯酯(VC)组成的电解质,在氩气填充的手套箱中组装CR2032纽扣全电芯。纽扣电芯在2.75V至4.2V之间在biologic BCS 805蓄电池循环仪上循环充电/放电。对制造的2032纽扣全电池进行寿命循环研究测试。在循环期间在1C倍率下观察到的制造的全电池的总保持容量如下给出。

[0163]

阴极电极（NMC 811）	阳极电极	倍率	680 次循环后的容量保持率（%）
对照实箱	石墨	1C	62
碳熔融掺杂的 MWCNT	**石墨**	**1C**	**73**
商业 MWCNT-1	石墨	1C	49
商业 MWCNT-2	石墨	1C	38

[0164] 实施例12:NCA阴极电极的倍率容量及其与对照箱的比较

[0165] 阴极活性材料NCA(锂镍-钴-铝氧化物)占组合物的85-95重量%并借助研钵研杵/真空混合器与60-100mg碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT混合15分钟-1小时。然后,将占总组合物1-5重量%的聚合物粘合剂的NMP溶液添加到上述溶液中并将其在磁力搅拌器下搅拌过夜以得到均匀的均匀浆料。然后将阴极电极切成16mm直径的圆片。使用锂箔作为阳极、聚丙烯celgard聚合物隔离膜和由1M六氟磷酸锂以不同比例的EC/EMC有机溶剂以及添加剂碳酸乙烯酯(VC)组成的电解质,在氩气填充的手套箱中组装CR2032半纽扣电芯。纽扣电芯在biologic BCS 805蓄电池循环仪上在2.75V至4.2V之间循环充电/放电。在各种倍率下测试制造的2032半纽扣电芯用于倍率容量研究。

[0166]

阴极电极	倍率容量	对照箱容量（mAh/g）	碳熔融的金属和杂原子掺杂的 MWCNT 箱容量（mAh/g）
NCA	C/20	184	242
NCA	1C	77	172
NCA	2C	失效	120
NCA	3C	失效	80

[0167] 由精炼原料制备的掺杂的MWCNT在锂离子2032半纽扣电芯中表现出高倍率容量。

[0168] 实施例13:使用碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT制造/测试锂离子2032全纽扣电芯

[0169] 13a).阴极电极的制备

[0170] 阴极活性材料NCA(锂镍-钴铝氧化物)占组合物85-95重量%并借助研钵研杵/真空混合器与0.5-6重量%的碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT混合15分钟-1小时,然后添加0.5-6重量%的炭黑并研磨15分钟-2小时。然后将占总组合物1-5重量%的聚合物粘合剂的NMP溶液添加到上述溶液中并将其在磁力搅拌器上搅拌过夜以得到均匀的浆料。然后将阴极电极切成16mm直径的圆片。

[0171] 13b).阳极电极的制备

[0172] 取占总组合物85-90重量%的阳极活性材料石墨并借助研钵研杵/真空混合器的与占总组合物6重量%的炭黑混合15分钟-1小时。将占总组合物1-5重量%的聚合物粘合剂

的NMP溶液添加到上述溶液中并将其在磁力搅拌器下搅拌过夜以得到均匀的浆料。然后将阳极电极切成16mm直径的圆片。

[0173] 13c).锂离子2032全纽扣电池的制造:

[0174] 使用石墨电极作为阳极、NMC 811阴极电极(如上制备)、聚丙烯celgard聚合物隔离膜和由1-1.22M六氟磷酸锂以不同比例的EC/EMC/DMC有机溶剂以及添加剂碳酸乙烯酯(VC)组成的电解质,在氩气填充的手套箱中组装CR2032全纽扣电芯。纽扣电池在biologic BCS 805蓄电池循环仪上在2.75V至4.2V之间循环充电/放电。在各种倍率下测试制造的2032全纽扣电芯用于倍率容量研究。

[0175]

阴极电极	阳极电极	倍率容量	对照箱容量(mAh/g)	碳熔融掺杂的 MWCNT 箱容量(mAh/g)
NCA	石墨	1C	160	162
NCA	石墨	2C	125	140
NCA	石墨	3C	78	122
NCA	石墨	4C	42	89
NCA	石墨	5C	16	45

[0176] 实施例14:碳熔融掺杂的MWCNT的LiFePO4阴极(磷酸铁锂)的较高导电性及其与对照箱的比较

[0177] 通过使用占总组合物85-95重量%的LiFePO4(磷酸铁锂)活性阴极材料,然后与0.5-6重量%的碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT、0.5-6重量%的炭黑混合来制备阴极浆料。然后,使用占总组合物1-5重量%的聚合物粘合剂的NMP溶液来制备阴极浆料。在浆料制备之前,将炭黑在NMP中分散10分钟-0.5小时,其中静止间隔为2-5分钟。然后将阴极电极切成16mm直径的圆片。使用阴极工作电极面积1.77cm^2、锂箔作为对电极、celgard聚合物隔离膜和由1-1.22M六氟磷酸锂以不同比例的碳酸亚乙酯/碳酸二乙酯(ethylene carbonate/diethylene carbonate)有机溶剂组成的电解质,在氩气填充的手套箱中组装具有不同组成的纯金属和杂原子掺杂的MWCNT的CR2032纽扣电芯。在2.5V至4.0V之间以0.1mVs^{-1}的扫描速率进行循环伏安法(CV)测试。从不同百分比的纯金属和杂原子掺杂的MWCNT观察到的阳极/阴极峰值电流(mA/g)如下给出。

[0178]

电解质	峰值电流	工作电极-对照箱(炭黑)	工作 LFP 电极-(碳熔融掺杂的 MWCNT)
六氟磷酸锂	阳极峰值电流(mA/g)	301	369
六氟磷酸锂	阴极峰值电流(mA/g)	254	284

[0179] 与对照箱相比,碳熔融掺杂的MWCNT-LFP电极的CV曲线显示出更高的阳极和阴极峰值电流。LFP-MWCNT电极的两个氧化还原峰之间的电位间隔小于对照箱,反映了其小极化、高离子扩散和低内阻。碳熔融掺杂的MWCNT的优良导电性促进电子转移并降低锂离子可逆反应期间的电阻。

[0180] 实施例15:碳熔融掺杂的MWCNT $LiFePO_4$(LFP)阴极(磷酸铁锂)的较高界面面积和电导率及其与对照箱的比较

[0181] 通过使用占总组合物85-95重量%的$LiFePO_4$(磷酸铁锂)活性阴极材料,然后与0.5-6重量%的碳熔融的金属和杂原子掺杂的MWCNT、0.5-6重量%的炭黑混合来制备阴极浆料。然后,使用占总组合物1-5重量%的聚合物粘合剂的NMP溶液来制备阴极浆料。在浆料制备之前,将炭黑在NMP中分散10分钟-0.5小时,其中静止间隔为2-5分钟。然后将阴极电极切成16mm直径的圆片。使用阴极工作电极面积1.77cm^2、锂箔作为对电极、celgard聚合物隔离膜和由1-1.22M六氟磷酸锂以不同比例的碳酸亚乙酯/碳酸二乙酯有机溶剂组成的电解质,在氩气填充的手套箱中组装具有不同组成的纯金属和杂原子掺杂的MWCNT的CR2032纽扣电芯。在2.5V至4.0V之间以0.1mVs^{-1}的扫描速率进行循环伏安法(CV)测试。从不同百分比的纯金属和杂原子掺杂的MWCNT观察到的阳极/阴极峰值电流(mA/g)如下给出。

[0182]

样品名称	工作电极-对照箱（炭黑）	工作 LFP-电极（碳熔融掺杂的MWCNT）
阳极峰值电位（V）	3.638	3.676
阴极峰值电位（V）	3.251	3.217
峰值间距（mV）	387	459

[0183] 阳极和阴极峰出现在约3.6V和约3.2V,这对应于Fe^{2+}/Fe^{3+}氧化还原对的充电-放电反应。与对照箱相比,熔融掺杂的阴极电极中氧化还原对的氧化与还原之间的峰值间距低72mV,这表明熔融掺杂的阴极中的碳覆盖所有具有高界面面积的LFP阴极颗粒并在电化学反应期间产生有效的电子传导。

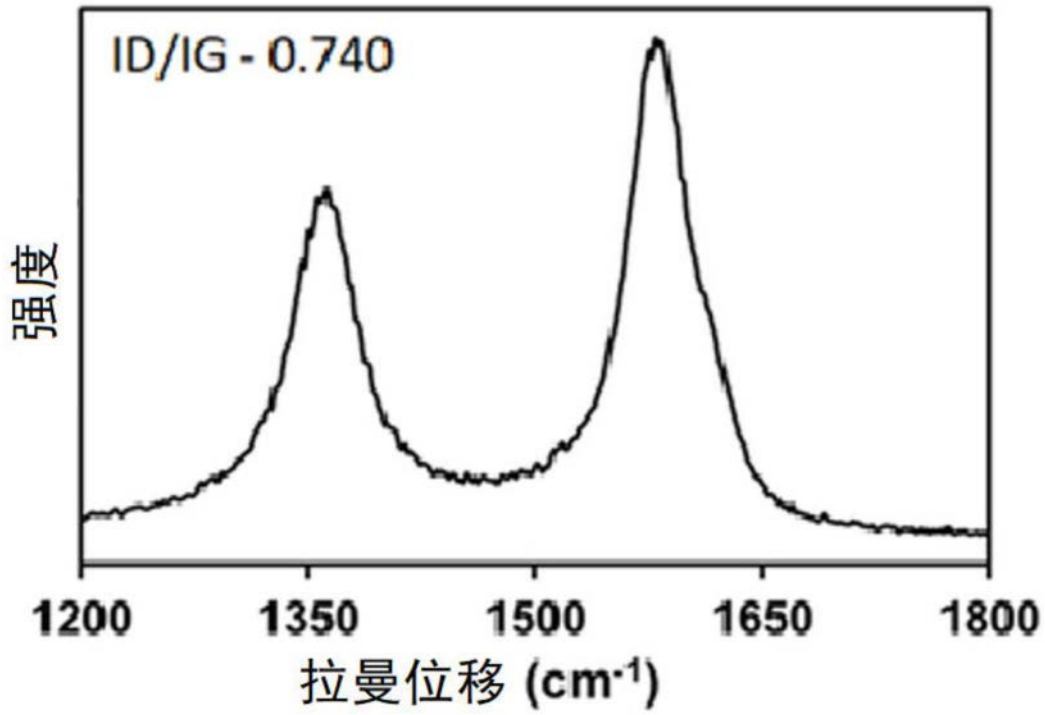

ID/IG - 0.740
强度
1200
1350
1500
1650
1800
拉曼位移 (cm-1)

图1

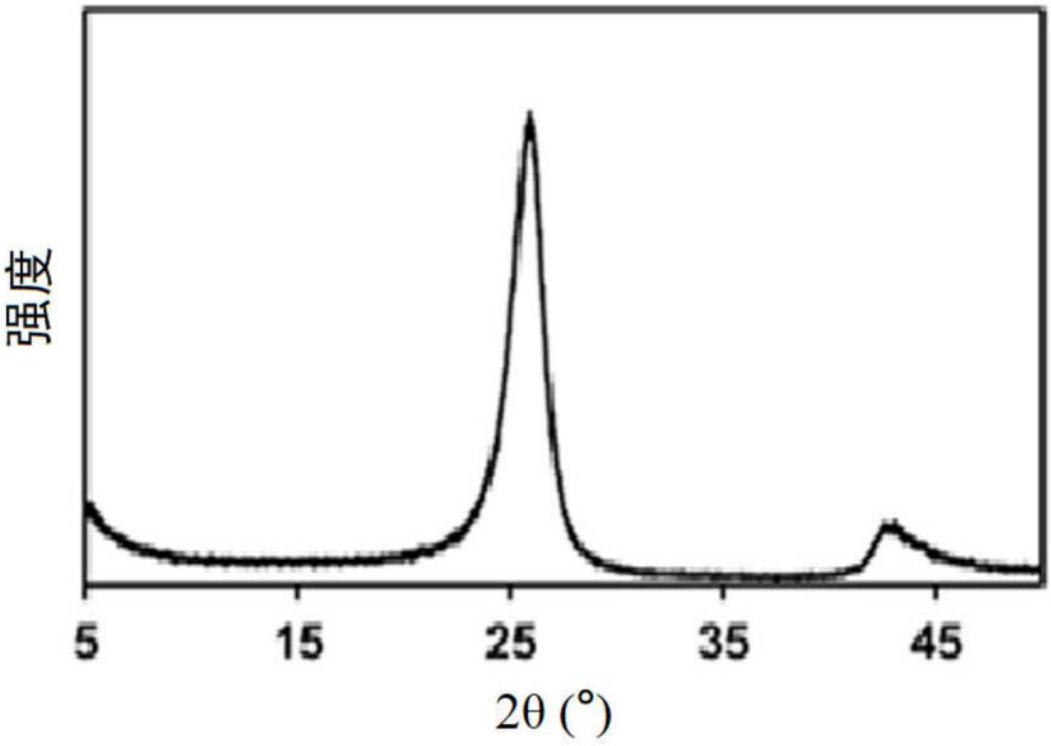

强度
5
15
25
35
45
2θ (°)

图2

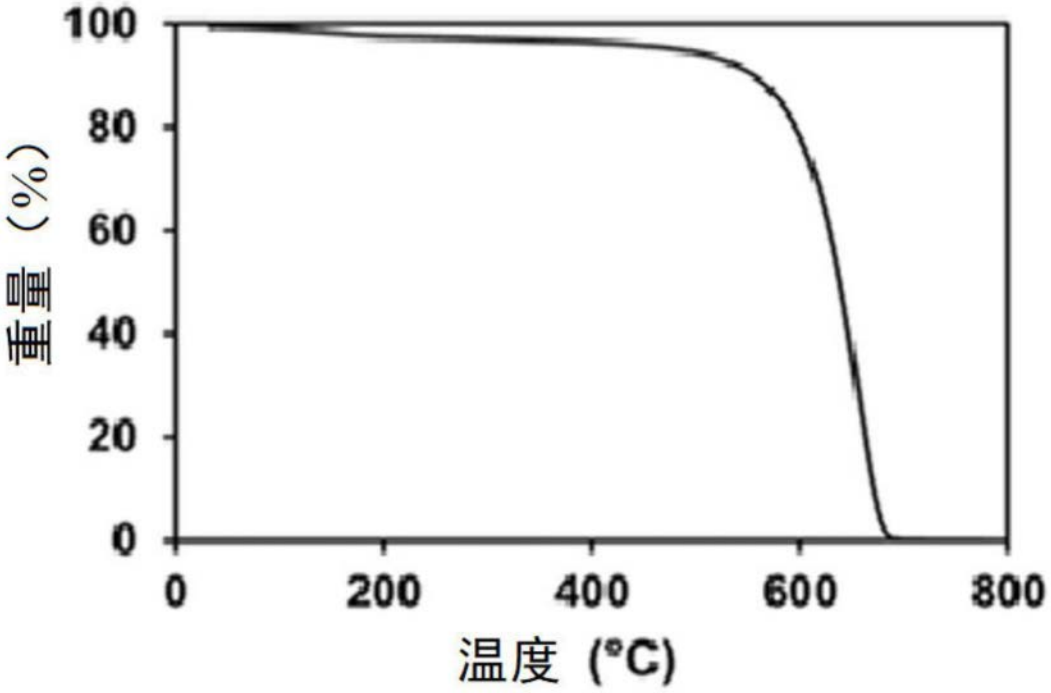

100
80
60
40
20
0
重量（%）
0
200
400
600
800
温度（°C）

图3

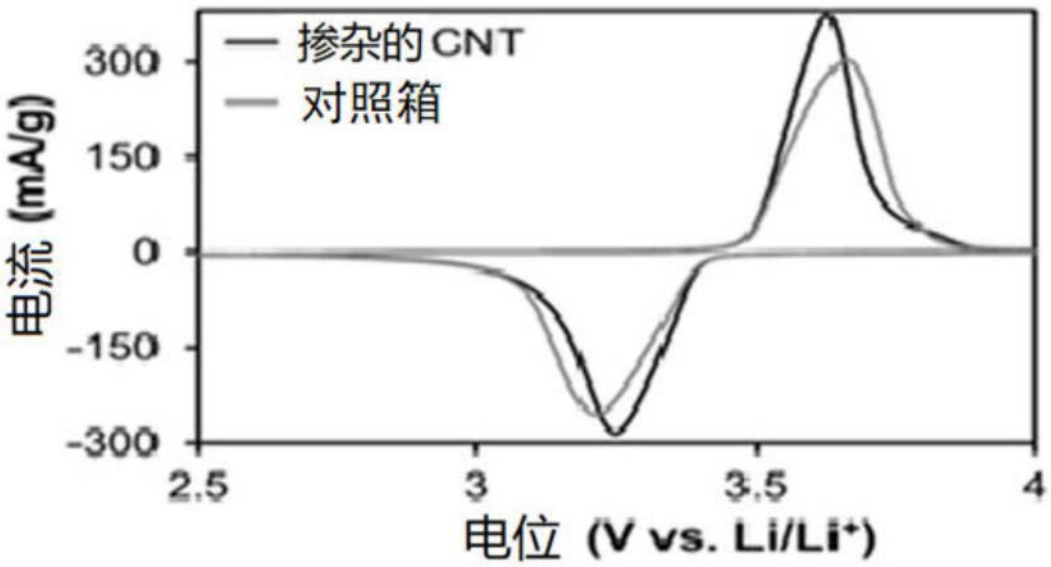

掺杂的CNT
对照箱
300
150
0
-150
-300
电流 (mA/g)
2.5
3
3.5
4
电位 (V vs. Li/Li+)

图4

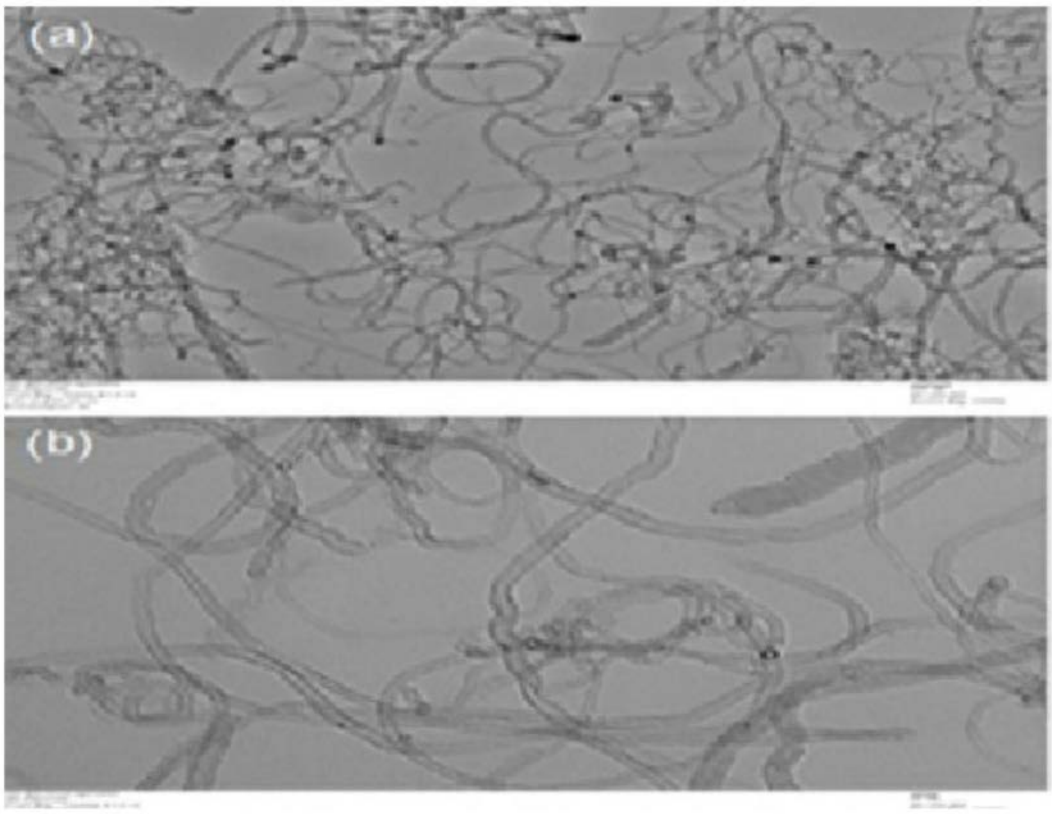


图5

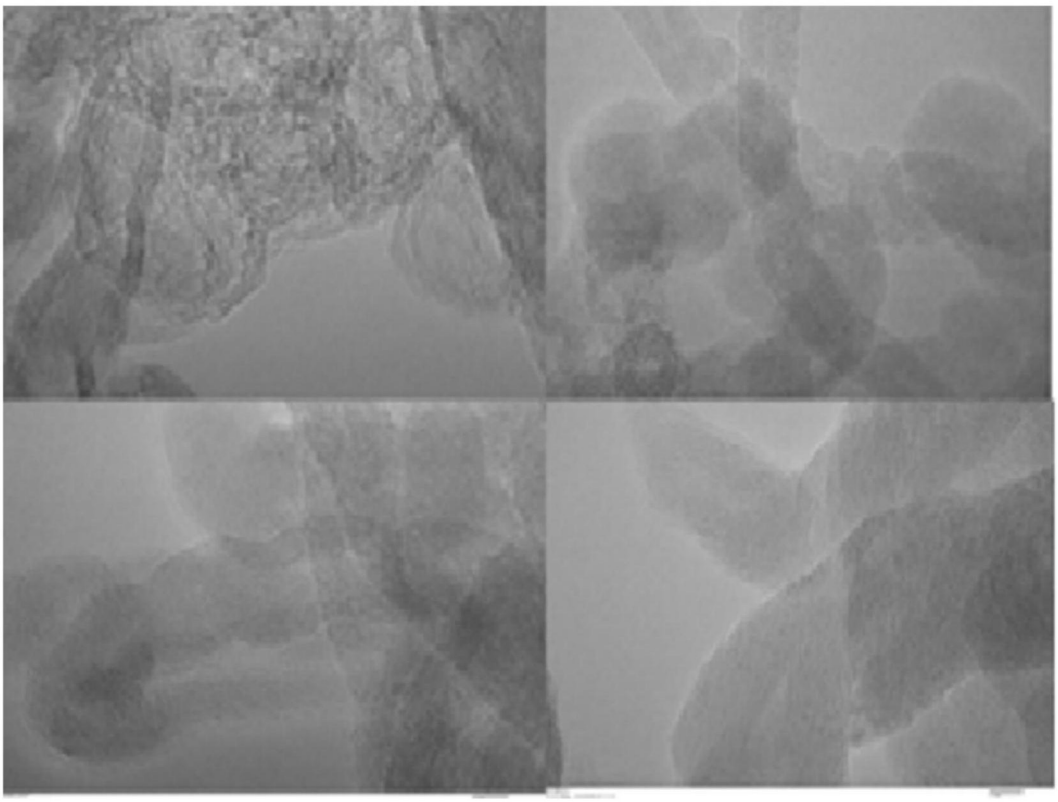


图6

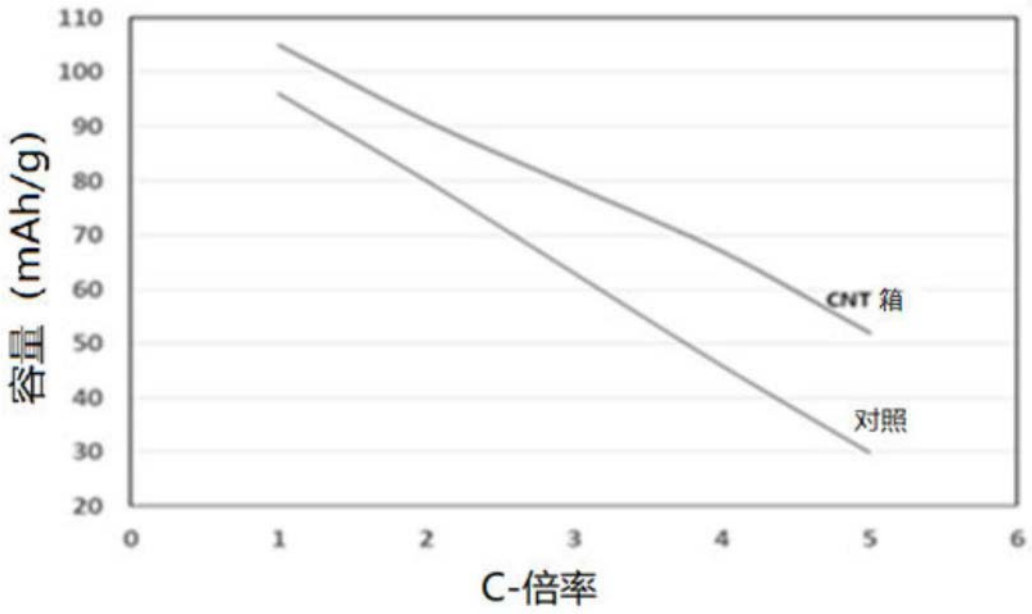


图7

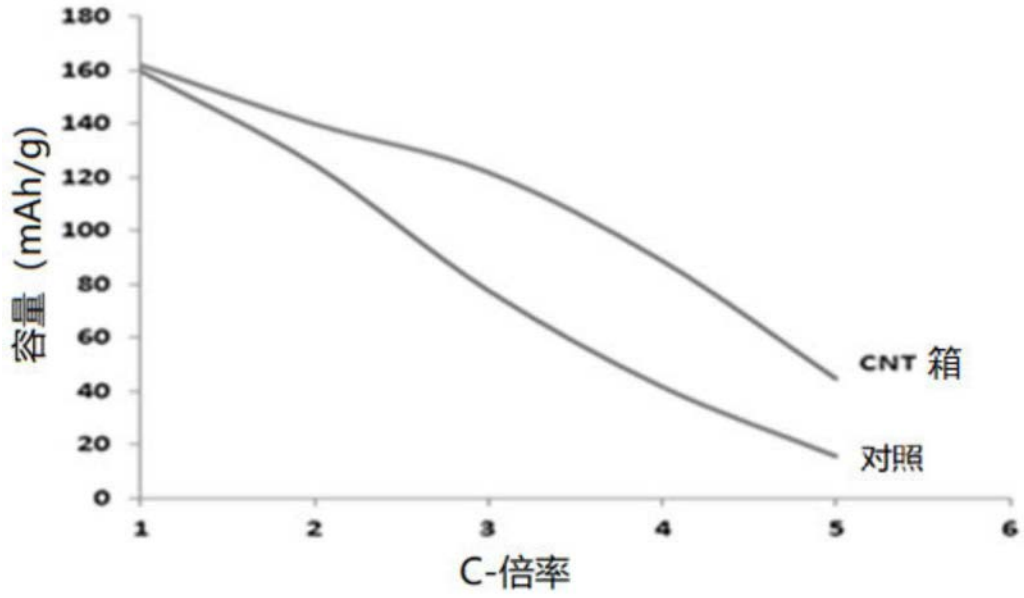

180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
容量（mAh/g）
1
2
3
4
5
6
C-倍率
CNT 箱
对照

图8

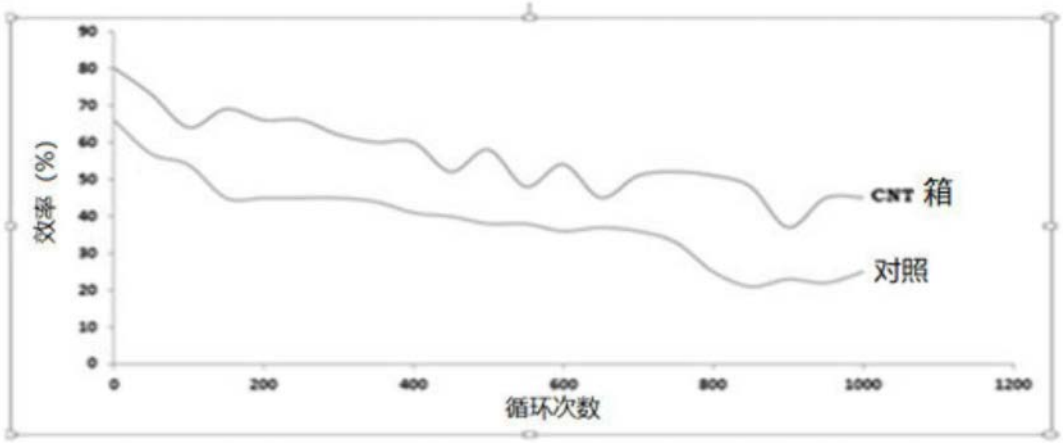

90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
效率（%）
0
200
400
600
800
1000
1200
循环次数
CNT 箱
对照

图9