



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108028363 B

(45) 授权公告日 2022. 07. 19

(21) 申请号 201680054691.0
 (22) 申请日 2016.08.12
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 108028363 A
 (43) 申请公布日 2018.05.11
 (30) 优先权数据
 62/204,871 2015.08.13 US
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2018.03.20
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2016/046868 2016.08.12
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02017/027831 EN 2017.02.16
 (73) 专利权人 加利福尼亚大学董事会
 地址 美国加利福尼亚州
 (72) 发明人 郭居晨 诺姆·哈特

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
 公司 11021
 专利代理师 李新红

(51) Int.Cl.
 H01M 4/133 (2006.01)
 H01M 4/1397 (2006.01)
 H01M 4/36 (2006.01)
 H01M 4/58 (2006.01)
 H01M 10/0525 (2006.01)
 H01M 4/136 (2006.01)
 H01M 4/1393 (2006.01)
 H01M 4/587 (2006.01)

(56) 对比文件
 WO 2015/103305 A1, 2015.07.09
 CN 104716306 A, 2015.06.17
 CN 103764551 A, 2014.04.30
 CN 102177094 A, 2011.09.07

审查员 李祥

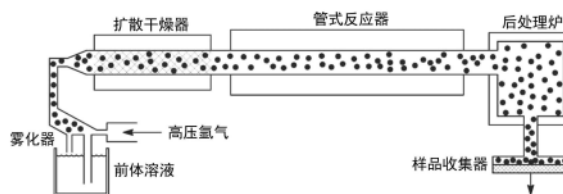
权利要求书2页 说明书11页 附图8页

(54) 发明名称

硫化锂电极和方法

(57) 摘要

本发明示出了硫化锂-碳复合材料和方法。在一个实例中,硫化锂-碳复合材料被用作电池(诸如锂离子电池)中的电极。



1. 一种形成电池电极的方法,所述方法包括:
形成包含硫化锂前体和碳前体的前体溶液,其中所述硫化锂前体选自硝酸锂、乙酸锂和碳酸锂,并且其中所述碳前体选自蔗糖、葡萄糖和聚乙烯吡咯烷酮;
将所述前体溶液转化成气溶胶;
从所述气溶胶中除去水以形成前体颗粒;
使所述前体颗粒在第一反应温度下反应以形成碳酸锂-碳复合材料;和
使所述碳酸锂-碳复合材料与硫化氢反应以形成硫化锂-碳复合材料。
2. 根据权利要求1所述的方法,所述方法进一步包括使一定量的所述硫化锂-碳复合材料成形为电极。
3. 根据权利要求1或2中任一项所述的方法,其中所述硫化锂前体是硝酸锂,并且所述碳前体是蔗糖。
4. 根据权利要求1或2中任一项所述的方法,其中所述硫化锂前体是乙酸锂,并且所述碳前体是蔗糖。
5. 根据权利要求1或2中任一项所述的方法,其中所述硫化锂前体是碳酸锂,并且所述碳前体是蔗糖。
6. 根据权利要求1或2中任一项所述的方法,其中所述硫化锂-碳复合材料包含50体积%至65体积%的硫化锂。
7. 根据权利要求1或2中任一项所述的方法,其中使所述碳酸锂与硫化氢反应包括使所述碳酸锂与硫化氢在第二反应温度下在包含惰性气体和硫化氢的气体环境中反应,其中所述第二反应温度低于所述第一反应温度。
8. 根据权利要求7所述的方法,所述方法进一步包括形成所述气体环境。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中形成所述气体环境包括使氩气和氢气在元素硫上流过。
10. 一种电极,所述电极通过根据权利要求1至9中任一项所述的方法形成,其包含:
多个硫化锂复合材料颗粒,其中单独的硫化锂复合材料颗粒包括:
碳基质;和
均匀地分布到所述碳基质中的多个硫化锂颗粒,其中多个硫化锂颗粒包含在连续碳基质内,其中所述多个硫化锂颗粒占所述电极的约70重量%。
11. 根据权利要求10所述的电极,其中所述多个硫化锂颗粒经由气溶胶喷雾热解方法均匀地分布到所述碳基质中,以使得每一克碳包括1克至2.5克范围内的硫化锂颗粒。
12. 一种电池,其包含:
第一电极,所述第一电极通过根据权利要求1至9中任一项所述的方法形成,所述第一电极包括:
多个硫化锂复合材料颗粒,其中单独的硫化锂复合材料颗粒包括在碳基质中的多个硫化锂颗粒,其中多个硫化锂颗粒包含在连续碳基质中,其中所述多个硫化锂颗粒占所述电极的约70重量%;
第二电极;和
与所述第一电极和所述第二电极两者接触的电解质。
13. 根据权利要求12所述的电池,其中所述碳基质包括无定形碳基质。

14. 根据权利要求12和13中任一项所述的电池,其中所述多个硫化锂颗粒占每个硫化锂复合材料颗粒的70重量%。

15. 根据权利要求12或13中任一项所述的电池,其中所述多个硫化锂颗粒经由气溶胶喷雾热解方法均匀地分布在硫化锂复合材料颗粒内,以使得每一克碳包括1克至2.5克范围内的硫化锂颗粒。

硫化锂电极和方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2015年8月13日提交的题目为“硫化锂电极和方法”的美国临时专利申请号62/204,871的优先权,其全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于电池电极的材料,并且具体涉及用于含有硫化锂的电池电极的材料及其方法。在一个实例中,本发明涉及硫化锂碳复合材料。

背景技术

[0004] 可再充电的锂离子(Li离子)电池技术的发明已经在过去几十年中设立了能量储存的标准,用于向便携式电话、计算机和电动汽车供电。尽管对于提供更快数据通信、增加的计算能力、更亮和更高分辨率的显示器的设备以及具有更长的范围、更好的性能、更短的充电时间、减小的重量和更低的成本的电池的需求随着时间日益增长,但是锂离子电池的容量和发展并没有与这种需求的增长保持同步。

[0005] 由于当前Li离子电池技术的局限性变得更加明显,因此对可替代的可再充电电池技术的需求变得更加关键。当前的Li离子电池技术的有吸引力的替代方案的一个实例是锂硫(Li-S)电池技术,因为它通过使用硫而具有更高的能量容量和成本降低的潜力。大多数Li离子电池的能量容量在150至250Wh/kg的范围内,而Li-S电池可以提供400+Wh/kg的能量容量。因此,与当前的Li离子电池相比,Li-S电池能够具有更高的电池级(和电池组级)容量。

[0006] 然而,由于许多众所周知的技术挑战,所以目前缺乏可商购的Li-S电池。大多数Li-S电池的主要缺点之一是不合需要的与电解质的反应,因为将中间体多硫化物溶于电解质会引起活性硫的不可逆损失。

[0007] 另一个问题是硫系阴极材料的广泛使用,其需要使用锂金属阳极作为Li-S电池的锂源。由于电池内部短路,锂金属阳极可能倾向于发生能够引起热失控的枝状结构生长。另外,使用锂阳极,并且特别是对于Li-S电池,能够导致不希望的副反应,因为多硫化物在被称为穿梭机制的现象中在电极之间来回扩散,因而由于锂腐蚀和硫氧化而降低了充电-放电效率和循环稳定性。此外,由于锂对水分和空气(氧气和氮气)十分活泼,所以商业锂阳极(典型为Li薄箔)需要复杂的工艺(纯化、挤出、钝化等),因此使用锂金属不具有成本效益。

[0008] 本公开内容通过使用连续和可规模化的(scalable)气溶胶喷雾热解(ASP)方法来形成硫化锂-碳复合材料以为这些问题提供解决方案,所述硫化锂-碳复合材料与硫相比可以是优异的阴极材料,这是因为所得材料结构减轻了由于活性硫材料的损失而引起的容量衰减。另外,当使用硫化锂作为阴极材料时,在锂硫电池中可以使用非锂高容量阳极材料,诸如锡基材料和硅基材料。因此,使用如本文所述的硫化锂阴极材料还可以最小化或防止与使用锂金属阳极有关的上述缺点。

[0009] 用于合成硫化锂的其它可能的方法可能不是可规模化的或者为所需功能性提供

合理设计的材料结构。例如,通过球磨硫化锂和碳以及常规硫阴极材料的锂化来合成硫化锂。然而,与先前方法相比,本公开内容的硫化锂阴极材料可以提供用于在电池(例如,Li离子电池、Li-S电池等)中使用的优异材料。例如,由于ASP方法允许使硫化锂更均匀地分散在碳基质中,因此可以改进电荷转移过程的动力学以导致改进的倍率性能(以更快的速率放电和充电的能力)。碳基质中均匀的硫化锂分散体也能够有效地避免锂多硫化物的溶解,从而缓解穿梭机制。

[0010] 为了更好地说明本文公开的封装方法和系统,此处提供了非限制性实例的清单:

[0011] 实例1可以包括用于形成电池电极的主题(诸如方法)。该方法可以包括形成包括硫化锂前体和碳前体的前体溶液;将所述前体溶液转化成气溶胶;从所述气溶胶中除去水以形成前体颗粒;在第一反应温度下使所述前体颗粒反应以形成碳酸锂;以及使碳酸锂与硫化氢反应以形成硫化锂-碳复合材料。

[0012] 在实例2中,实例1的主题可以任选地被配置为包括使一定量的硫化锂-碳复合材料成形为电极。

[0013] 在实例3中,实例1或2中的任一个或任意组合的主题可以任选地被配置为包括其中硫化锂前体选自硝酸锂、乙酸锂和碳酸锂的情况。

[0014] 在实例4中,实例1至3中的任一个或任意组合的主题可以任选地被配置为其中碳前体选自蔗糖、葡萄糖和聚乙烯吡咯烷酮。

[0015] 在实例5中,实例1至4中的任一个或任意组合的主题可以任选地被配置为其中硫化锂前体是硝酸锂并且碳前体是蔗糖。

[0016] 在实例6中,实例1至5中的任一个或任意组合的主题可以任选地被配置为其中硫化锂前体是乙酸锂并且碳前体是蔗糖。

[0017] 在实例7中,实例1至6中的任一个或任意组合的主题可以任选地被配置为其中硫化锂前体是乙酸锂并且碳前体是蔗糖。

[0018] 在实例8中,实例1至7中的任一个或任意组合的主题可以任选地被配置为其中硫化锂-碳复合材料包括约50体积百分比至约65体积百分比的硫化锂。

[0019] 在实例9中,实例1至8中的任一个或任意组合的主题可以任选地被配置为其中前体颗粒具有小于百分之20的含水量。

[0020] 在实例10中,实例1至9中的任一个或任意组合的主题可以任选地被配置为:其中使碳酸锂与硫化氢的反应包括使碳酸锂与硫化氢在第二温度下在气体环境中反应,所述气体环境包含惰性气体和硫化氢,其中所述第二温度低于所述第一温度。

[0021] 在实例11中,实例1至10中的任一个或任意组合的主题可以任选地被配置为包括形成所述气体环境。

[0022] 在实例12中,实例1至11中的任一个或任意组合的主题可以任选地被配置为其中形成所述气体环境包括使氩气和氢气在元素硫上流过。

[0023] 实例13可以包括用于形成电池的主题(诸如方法)。所述方法可以包括获得或提供第一电极,所述第一电极包括:通过气溶胶喷雾热解方法形成的硫化锂-碳复合材料,其中多个硫化锂颗粒为所述电极的至少70重量百分比;获得或提供第二非含锂电极;以及使电解质与第一电极和第二非含锂电极两者接触。

[0024] 在实例14中,实例1至13中的任一个或任意组合的主题可以任选地被配置为包括

形成第一电极,包括:形成包括硫化锂前体和碳前体的前体溶液;将所述前体溶液转化成气溶胶;从所述气溶胶中除去水以形成前体颗粒;在第一反应温度下使所述前体颗粒反应以形成碳酸锂;以及使碳酸锂与硫化氢反应以形成硫化锂-碳复合材料。

[0025] 在实例15中,实例1至14中的任一个或任意组合的主题可以任选地被配置为其中硫化锂前体选自硝酸锂、乙酸锂和碳酸锂,并且碳前体选自蔗糖、葡萄糖和聚乙烯吡咯烷酮。

[0026] 在实例16中,实例1至15中的任一个或任意组合的主题可以任选地被配置为其中第二电极包括锡和硅酮中的至少一种。

[0027] 在实例17中,实例1至16中的任一个或任意组合的主题可以任选地被配置为其中电池是CR2032形状因子。

[0028] 实例18可以包括电极,其包括碳基质;以及均匀地分布到碳基质中的多个硫化锂颗粒,其中所述多个硫化锂颗粒占所述电极的约70重量百分比。

[0029] 在实例19中,实例1至18中的任一个或任意组合的主题可以任选地被配置为其中多个锂颗粒经由气溶胶喷雾热解方法均匀地分布到碳基质中,以使得每一克碳包括约1克至约2.5克范围内的硫化锂颗粒。

[0030] 实例20可以包括电池。所述电池包括:包括被碳壳包覆的多个硫化锂颗粒的第一电极、第二电极以及与第一电极和第二电极两者接触的电解质。

[0031] 实例21可以包括实例20的电池,其中被碳壳包覆的多个硫化锂颗粒包括被无定形碳壳包覆的多个硫化锂颗粒。

[0032] 实例22可以包括实例20-21中的任一个的电池,其中所述多个硫化锂颗粒占所述电极的约70重量百分比。

[0033] 实例23可以包括实例20-22中的任一个的电池,其中多个锂颗粒经由气溶胶喷雾热解方法均匀地分布,以使得每一克碳包括在约1克至约2.5克范围内的硫化锂颗粒。

[0034] 附图的简要说明

[0035] 图1显示了根据本公开内容的一个实施例的气溶胶喷雾热解(ASP)方法的图。

[0036] 图2显示了根据本公开内容的一个实施例的ASP方法的图。

[0037] 图3显示了根据两种类型的沉淀的ASP方法的图。

[0038] 图4显示了根据本公开内容的一个实例的硫化锂-碳复合材料的例证。

[0039] 图5A显示了根据本公开内容的一个实例的硫化锂-碳复合材料的透射电子显微镜(TEM)图像。

[0040] 图5B显示了根据本公开内容的一个实例的硫化锂-碳复合材料的TEM图像。

[0041] 图5C显示了根据本公开内容的一个实例的硫化锂-碳复合材料的TEM图像。

[0042] 图6A显示了根据本公开内容的一个实施例的使用颗粒的电池的电学性能数据。

[0043] 图6B显示了根据本公开内容的一个实施例的使用颗粒的电池的另外的电学性能数据。

[0044] 图7显示了根据本公开内容的一个实施例的电池。

[0045] 图8显示了根据本公开内容的一个实施例的形成电极的方法。

[0046] 图9显示了根据本公开内容的一个实施例的形成电池的方法。

[0047] 图10显示了根据本公开内容的一个实施例的气溶胶喷雾热解(ASP)系统的组件。

[0048] 图11显示了根据本公开内容的一个实施例的ASP方法的图。

[0049] 图12显示了根据本公开内容的一个实例形成的材料的X射线衍射数据。

[0050] 图13显示了根据本公开内容的一个实例形成的材料的碳含量。

[0051] 图14显示了根据本公开内容的一个实施例形成的材料的图像。

[0052] 图15显示了根据本公开内容的一个实例形成的材料的X射线衍射数据。

[0053] 图16显示了根据本公开内容的一个实施例的电极的电学特性的图。

[0054] 发明详述

[0055] 在以下详细描述中,参考作为其一部分的附图,并且其中通过举例说明的方式显示了可以实践本发明的具体实施方案。在附图中,贯穿几个视图,类似的数字表示基本上类似的组件。这些实施方案都足够详细地进行了描述,从而使得本领域技术人员能够实践本发明。在不脱离本发明的范围的情况下,可以利用其它实施方案并且可以进行结构或逻辑改变等。

[0056] 显示了经由气溶胶喷雾热解(ASP)方法制造硫化锂-碳(Li₂S-C)复合材料。ASP方法为Li₂S-C复合材料提供了合理设计的结构和所需的功能性。

[0057] 图1和2显示了说明ASP方法的一个实例的图。如图1所示的ASP方法是由四个主要组件组成的连续方法/设置,所述四个主要组件包括:(1)雾化器,(2)扩散干燥器,(3)用于热解反应的管式反应器,和(4)用于后处理的反应器。

[0058] 在一个实例中,ASP方法可以通过雾化器开始前体的均匀溶液的雾化。前体,即用于合成Li₂S-C复合材料的反应物,可以包括碳前体和Li₂S前体。使用包括硝酸锂(LiNO₃)、碳酸锂(Li₂CO₃)和乙酸锂(CH₃COOLi)在内的锂盐的三个实例作为Li₂S前体。在一个实例中,碳前体可以选自蔗糖、葡萄糖、淀粉和聚乙烯吡咯烷酮。

[0059] 雾化器可以产生前体溶液的气溶胶。如本文所用,“气溶胶”或“气溶胶液滴”被定义为分散在气体中的颗粒的胶体悬浮液。由雾化器产生的气溶胶(前体溶液的小液滴)经由惰性气体携带通过扩散干燥器以除去水分含量。在一个实例中,使用氩气作为惰性气体。然而,也可以使用其它惰性气体。如图2所示,前体溶液的本体溶液可以穿过雾化器,从而形成前体溶液的气溶胶。

[0060] 在形成气溶胶之后,气溶胶可以穿过扩散干燥器。在一个实例中,扩散干燥器可以包括硅胶作为吸收剂并且可以在例如700摄氏度(°C)下运行。然而,可以使用其它吸收剂,并且扩散干燥器可以在其它温度下运行。在一个实例中,扩散干燥器可以除去约百分之60(%)至约80%范围内的水。

[0061] 图3显示了根据两种类型的沉淀的ASP方法的图。在扩散干燥器中发生的干燥过程期间,使溶质(例如反应物Li盐和蔗糖)沉淀成固体前体颗粒。取决于反应物的相对溶解度,可以发生两种类型的沉淀,即体积沉淀和表面沉淀,导致不同的颗粒结构。对于本公开内容的ASP方法,可以发生体积沉淀,即反应物(Li盐和蔗糖)同时并均匀地沉淀以产生均匀的混合物。随后的热反应可以使得Li盐能够分解和碳化,以产生具有均匀的分散和碳包覆的均匀结构。

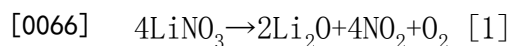
[0062] 将所得固体前体颗粒顺序地送入管式炉反应器(下文称为“管式反应器”)中,其中多种反应被热诱导。ASP方法的独特性在于前体在小颗粒中非常均匀地混合,所述小颗粒可以被认为是单独的微反应器。颗粒的小粒径(例如几十到几百纳米)可以确保反应器中的快

速颗粒内反应。另外,可以通过操作前体组合物和ASP方法参数来实现所需的微结构。

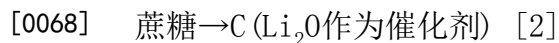
[0063] 如本文所讨论的,前体溶液可以包括前体LiNO₃和蔗糖,CH₃COOLi和蔗糖,或Li₂CO₃和蔗糖。在一个实例中,前体溶液可以在水中分别包括0.15M LiNO₃和0.15M蔗糖,0.15M CH₃COOLi和0.15M蔗糖,或0.075M Li₂CO₃和0.15M蔗糖。在使用LiNO₃和蔗糖的实例中,LiNO₃前体可以具有约0.1M至约1M(例如0.1M至0.5M,诸如0.1M至0.2M)的范围内的浓度,并且蔗糖前体可以具有约0.1M至约1M(例如0.1M至0.5M,诸如0.1M至0.2M)的范围内的浓度。在使用CH₃COOLi和蔗糖的实例中,CH₃COOLi浓度可以在约0.1M至约1M(例如0.1M至0.5M,诸如0.1M至0.2M)的范围内,并且蔗糖浓度可以在约0.05M至约0.4M(例如0.05M至0.25M,诸如0.05M至0.15M)的范围内。在使用Li₂CO₃和蔗糖的实例中,Li₂CO₃浓度可以在约0.02M至约0.15M(例如0.02M至0.1M,诸如0.02M至0.05M)的范围内,并且蔗糖浓度可以在约0.05M至约0.3M(例如0.05M至0.2M,诸如0.05M至0.15M)的范围内。

[0064] 当使用LiNO₃和蔗糖时,在惰性气体环境中在反应温度下,在管式反应器中可以基本上同时发生以下反应:

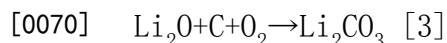
[0065] (反应1)



[0067] (反应2)

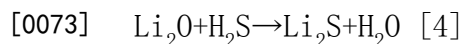


[0069] (反应3)



[0071] 在反应1中,硝酸锂可以形成氧化锂、二氧化氮和氧气,并且蔗糖可以形成碳。氧化锂、碳和氧气可以反应以形成碳酸锂-碳(Li₂CO₃-C)复合材料,其是离开管式反应器的反应器产物。前体可以在反应期间完全被消耗。尽管除Li₂CO₃之外还可能存在少量的Li₂O。在一个实例中,Li₂CO₃的产量可以大于85%,并且残余Li₂O的存在将不会损害Li₂S的最终产物,因为随后的H₂S处理也能够通过以下反应将Li₂O转化成Li₂S。

[0072] (反应4)



[0074] 在一个实例中,反应温度可以在约600°C至约1000°C的范围内。在一个实例中,反应温度为约700°C。

[0075] 可以收集反应器产物Li₂CO₃-C复合材料并将其送至后处理反应器以形成最终产物硫化锂-碳复合材料。后处理炉可以与管式反应器直接连接或作为单独的反应器分离开来。在前者中,Li₂CO₃-C可以在后处理反应器中直接收集,而在后者中,Li₂CO₃-C可以用过滤收集器收集,然后送至后处理反应器。

[0076] 在后处理反应器中,可以在气体环境中在后处理温度下进一步加热反应器产物。在一个实例中,后处理温度可以在约500°C至约700°C的范围内。在一个实例中,后处理温度为550°C。气体环境可以由惰性气体(例如氩气)和硫化氢(H₂S)组成。在一个实例中,气体环境包括约99体积百分比(体积%)至约95体积%的氩气和约1体积%至约5体积%的H₂S。在一个实例中,气体环境包括约95体积%氩气和5体积%H₂S。这种环境可以通过使95体积%和5体积%H₂在元素硫上流过来产生。Li₂CO₃-C复合材料与H₂S发生下列反应:

[0077] (反应5)

[0078] $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Li}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [5]

[0079] 来自反应5的最终产物可以是 Li_2S -C复合材料。

[0080] 当使用 CH_3COOLi 和蔗糖作为前体时,在管式反应器中发生以下反应:

[0081] (反应6)

[0082] $2\text{CH}_3\text{COOLi} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (丙酮) [6]

[0083] (反应7)

[0084] 蔗糖 \rightarrow C(Li_2CO_3 作为催化剂) [7]

[0085] 然后根据反应[5]产生 Li_2S -C复合材料。

[0086] 当使用 Li_2CO_3 和蔗糖作为前体时, Li_2CO_3 在反应器中不分解,而是充当蔗糖碳化的催化剂。然后根据反应[5]产生 Li_2S -C。

[0087] 在一个实例中, Li_2S -C复合材料可以具有约70重量百分比(重量%)至约80重量%的硫化锂含量。如本文所讨论的,合成的 Li_2S -C复合材料可以具有更加平衡且均匀地分散的硫化锂。也就是说,更多的硫化锂可以掺入到碳基质中并增加电学特性。图4显示了 Li_2S -C复合材料的图,并且说明了本公开内容可以提供 Li_2S -C复合材料,其中硫化锂可以更加均匀且平衡地分散在碳基质中。

[0088] 使用 LiNO_3 、 Li_2CO_3 和 CH_3COOLi 以及蔗糖形成 Li_2S -C复合材料。为了使用 LiNO_3 形成 Li_2S -C复合材料,将100克(g)的0.3M LiNO_3 和100g的0.3M蔗糖混合在一起以形成前体溶液。将前体溶液送至ASP方法的雾化器以形成气溶胶。将气溶胶送至扩散干燥器(25°C)以除去水分含量并形成前体颗粒。将前体颗粒送至管式反应器(700°C)并且形成碳酸锂-碳(Li_2CO_3 -C)复合材料(反应器产物)。收集反应器产物 Li_2CO_3 -C并将其送至后处理反应器。在包括95体积%氩气和5体积% H_2S 的气体环境中将反应器产物加热至550°C以形成最终产物(Li_2S -C复合材料)。

[0089] 在另一个实例中,将100g的0.3M CH_3COOLi 和100g的0.3M蔗糖混合在一起以形成前体溶液。将前体溶液送至ASP方法的雾化器以形成气溶胶。将气溶胶送至扩散干燥器(25°C)以除去水分含量并形成前体颗粒。将前体颗粒送至管式反应器(700°C)并且形成碳酸锂-碳(Li_2CO_3 -C)复合材料(反应器产物)。收集反应器产物 Li_2CO_3 -C并将其送至后处理反应器。在包括95体积%氩气和5体积% H_2S 的气体环境中将反应器产物加热至550°C以形成最终产物(Li_2S -C复合材料)。

[0090] 在另一个实例中,将100g的0.15M Li_2CO_3 和100g的0.3M蔗糖混合在一起以形成前体溶液。将前体溶液送至ASP方法的雾化器以形成气溶胶。将气溶胶送至扩散干燥器(25°C)以除去水分含量并形成前体颗粒。将前体颗粒送至管式反应器(700°C)并且形成碳酸锂-碳(Li_2CO_3 -C)复合材料(反应器产物)。收集反应器产物 Li_2CO_3 -C并将其送至后处理反应器。在包括95体积%氩气和5体积% H_2S 的气体环境中将反应器产物加热至550°C以形成最终产物(Li_2S -C复合材料)。

[0091] 由 LiNO_3 、 Li_2CO_3 和 CH_3COOLi 形成的 Li_2S -C复合颗粒的透射电子显微镜(TEM)图像分别显示于图5A、5B和5C中。由 LiNO_3 形成的 Li_2S -C复合颗粒,如图5A所示,具有由对比度表示的多孔结构,其中较浅的斑点是孔隙。孔隙度由气体(NO_2 和 O_2)形成和碳消耗诱导。由于有较少气体产生或没有气体产生,所以由 Li_2CO_3 (图5B中所示)和 CH_3COOLi (图5C中所示)形成的 Li_2S -C复合颗粒具有均匀的结构。在所有这三种类型的颗粒中都不能观察到大的 Li_2S 颗

粒,这表明真正的均匀分散。TEM图像使用飞利浦FEI CM300TEM拍摄。

[0092] 如本文所讨论的,通过使用本公开内容的 Li_2S -C复合材料提供的性能优点可以包括最小化、避免和防止由于不可逆活性材料损失而引起的容量衰减、由于内部短路而引起的枝状结构生长和热失控、穿梭机制,以及包括改进充电-放电效率、循环稳定性和以较低的材料和加工成本实现更高的能量储存容量。通过经由ASP方法合成 Li_2S -C复合材料,硫化锂可以平衡且均匀地分散在碳基体中,这可以提高活性材料的利用并且减少多硫化锂的溶解。例如,由 CH_3COOLi 形成的 Li_2S -C复合颗粒可以具有75重量%的 Li_2S (图5C)。TEM图像具有非常均匀的结构,这表明 Li_2S 非常均匀地分散在碳基质中。

[0093] 由使用 LiNO_3 /蔗糖前体形成的 Li_2S -C复合材料的样品的电学性能显示于图6A和6B中。将 Li_2S -C复合材料与N-甲基-2-吡咯烷酮中的炭黑粉末(导电添加剂)和聚偏二氟乙烯(聚合物粘合剂)混合以形成电极浆料。 Li_2S -C、炭黑和聚偏二氟乙烯的重量百分比分别为70%、20%和10%。使用刮刀涂布机将浆料涂布在铝箔上。将电极在室温下干燥24小时,然后在60°C在真空烘箱中干燥过夜。在CR2032型纽扣电池中制造具有Li金属作为反电极的半电池。例如,然后用作为工作电极的 Li_2S -C复合材料、作为隔板的微孔聚丙烯(Celgard 2300)和作为反电极的Li金属箔制造CR2032型纽扣电池。

[0094] 所使用的电解质是在四乙二醇二甲醚(tetraflyme)中的1M双(三氟甲烷)磺酰胺锂。在氩气填充的VAC Omni-lab手套箱中制备电池,并且在Arbin BT2000上从1.5至3.5V进行测试。使用Gamry Interface 1000分析仪以 0.1mVs^{-1} 的扫描速率收集CV数据。

[0095] 图6A是 Li_2S -C复合材料的前两个循环的恒电流充电-放电曲线。第一次充电经历了由3.25V处的电位过冲和2.6V处的较高平台期指示的激活过程。在第一个循环中的激活之后, Li_2S -C复合材料表现出典型的Li-S反应机理。图6B显示了循环稳定性。 Li_2S -C复合材料在电流密度为 56mA/g (1/20C)的35次循环后可以保持 $>600\text{mAh/gg}$ 的容量。

[0096] 本公开内容提供了与用于生产Li-S电池的 Li_2S -C阴极材料的所有现有方法明显不同的方法。例如,本公开内容提供了使用气溶胶辅助喷雾热解方法来合成 Li_2S -C复合材料的新方法。

[0097] 图7显示了根据本发明的一个实施方案的电池700的实例。显示了电池700包括阳极710和阴极712。电解质714显示位于阳极710和阴极712之间。在一个实例中,电池700是锂离子或锂硫电池。在一个实例中,阴极712可以是如以上实例中所述的 Li_2S -C复合材料,并且阳极710可以是选自锡和硅基材料的非锂高容量阳极材料。

[0098] 图8显示了根据本发明的一个实施方案的形成电极的实例方法。在操作802中包括形成包括硫化锂前体和碳前体的前体溶液。在操作804中包括将前体溶液转化成气溶胶。在操作806中包括从气溶胶中除去水以形成前体颗粒。在操作808中包括在第一反应温度下使前体颗粒反应以形成碳酸锂。在操作810中包括使碳酸锂与硫化氢反应以形成硫化锂-碳复合材料。

[0099] 图9显示了根据本发明的一个实施方案的形成电池的实例方法。在操作902中包括获得或提供第一电极,所述第一电极包含通过气溶胶喷雾热解方法形成的硫化锂-碳复合材料,其中多个硫化锂颗粒占所述电极的至少70重量百分比。在操作904中包括获得或提供第二非含锂电极。在操作906中包括使电解质与第一电极和第二非含锂电极两者接触。

[0100] 近年来,锂硫(Li-S)电池作为低成本、环境友好的能量储存解决方案已经获得逐

渐增加的关注。由于它的高理论容量和低材料成本, Li-S非常适合从智能电网系统到电动汽车广泛范围的应用。尽管Li-S化学品并不新颖,但是可靠性能的电池的可规模化生产却无法达到制造效果。Li-S电池的关键挑战是放电/充电期间硫所经历的固体-液体-固体转变。尽管 S_8 (完全充电的阴极) 和 Li_2S (完全放电的阴极) 不溶于电解质,但是被称为多硫化物的中间体物质可溶于有机电解质中。可溶性物质通过电解质迁移,最终与阳极接触,在阳极处它们通过与被称为多硫化物穿梭的过程中可利用的阳极锂反应而还原。最终,可溶性最大的物质还原成可溶性较小的物质,并且作为 Li_2S 沉积在阳极表面上。该穿梭通过阴极材料的损失而造成不可逆的容量下降。阳极最终钝化至隔离点会显著提高内部电池电阻,并且有效地关闭电池。为了使Li-S电池可逆地运转数百个周期,必须解决这些挑战。最初的尝试涉及碳与硫的简单混合。尽管提供了一些改进,但是这种混合不能充分地捕获多硫化物,以防止溶解损失,也不能确保对于硫本体 (bulk) 的电接触。定制的碳主体颗粒作为控制阴极中硫的直接环境的手段出现。典型的设计涉及作为硫沉积表面的碳棒、高表面无定形颗粒、纳米管垫或化学连接的碳骨架。这些技术提供了更好的导电性和更高的硫利用率,但是仍然遭受了严重的容量衰退,这是因为它们未能解决溶解损失。后来的尝试着重于捕获可溶相或不可溶相的手段;这些包括通过限制紧密通道中硫物质的尺寸来降低溶解度,使用极性官能团来保持对多硫化物和硫的聚合物涂层的吸引力。虽然这些技术由于导电性增强而提供了循环稳定性和倍率性能方面的改进,但是它们未能兑现长循环寿命的承诺。通过生产硫阴极,加工受到硫的熔点的限制,并且因此只能使用相对较低温度的技术。

[0101] 最近的工作已经强调了从预锂化的硫阴极(即 Li_2S)开始的替代方法。通过在 Li_2S (而不是元素 S_8) 周围构建阴极,在结构中考考虑完全锂化的阴极。通过从预锂化的 Li_2S 开始,阳极的选择对硅(Si)开放了高容量的非锂阳极。Si- Li_2S 电池提供1495Wh/kg的理论能量密度,这接近是处于550Wh/kg的现有技术锂离子状态的理论能量密度的三倍。缺乏锂金属阳极的Si- Li_2S 电池避免了一个关键的安全问题:由锂枝状结构生长造成的灾难性故障。生产 Li_2S 基阴极的技术已经包括: Li_2S 与橡胶的简单混合, Li_2S 和碳的基于溶液的层叠、随后是CVD,注射到与阳极分离的电解质系统中,通过石墨烯聚集体还原 Li_2SO_4 ,与 Li_2S_6 的还原石墨烯氧化物石墨化,吡咯在 Li_2S 颗粒周围的聚合,吡咯在 Li_2S /碳黑球磨混合物周围的碳化, Li_2S 与 $TiCl_4$ 反应以形成保护性 TiS_2 壳,将 Li_2S 粉末散布到CNT垫中,将溶解的 Li_2S 团聚到MWCNT上。引用的技术的共同之处在于使用昂贵的材料或工艺步骤。尽管将阴极调整为锂化状态已经在循环稳定性和硫利用方面显示出改进,但是所讨论的方法对于规模扩大而言仍然是不合理的。因此,理想的生产方法将利用更简单的起始材料并避免昂贵的反应步骤。

[0102] 在这项工作中,我们表明硫阴极、电绝缘和离子绝缘以及多硫化物溶解的挑战可以通过将活性阴极材料布置在无定形碳限域内来解决,用简单的、可规模化的气溶胶喷雾热解(ASP)制造技术来完成。在这种方法中,ASP首先用于产生分散的碳酸锂在无定形碳中的复合颗粒($Li_2CO_3@C$)。碳酸锂由以下前体之一形成:乙酸锂(CH_3COOLi)、硝酸锂($LiNO_3$)或碳酸锂,所有这些在相同的反应条件下都生成 Li_2CO_3 。使用蔗糖或聚乙烯吡咯烷酮(PVP, MW 55,000)作为碳前体,这两者在相同的反应条件下都生成碳主体。使用混合的硫化氢/氩气(H_2S/Ar 为5/95体积%) 在升高的温度下对 $Li_2CO_3@C$ 复合材料进行后处理以生成 $Li_2S@C$ 复合材料。我们表明,ASP方法能够用于由各种水溶性前体产生 $Li_2CO_3@C$ 复合材料。前体的选择对颗粒形态有影响,对性能而言也有这样的影响。

[0103] 方法

[0104] ASP系统

[0105] 通过搅拌板将前体溶液(列于表1中)彻底混合直至不存在可见的沉淀物,然后装入喷雾器储存瓶中。如图10所示,喷雾器(TSI, Model 3076)附接到扩散干燥器的底部,然后连接到前体溶液储存器。扩散干燥器由两个同心管构成:外管由实心PVC管制成,并且内管由 $1/2$ "直径的钢丝网(Specialty Metals Inc.)制成。该环形空间填充有多孔硅胶,以当前体溶液在氩气载流中通过扩散干燥器时从前体溶液的气溶胶中干燥水分含量。通过与扩散干燥器连接的管式炉(61cm加热长度, Thermo-Scientific)将所得的干燥颗粒运送通过石英管($1/2$ " OD, GM&Associates),其中在 850°C 下形成 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{@C}$ 。钢丝网过滤器(304SS, 325×2300 目, McMaster Carr)经由超托配件(Swagelok)附接到石英管的末端。

[0106] $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{@C}$ 合成

[0107] 以下表所示的浓度将锂盐和碳前体添加到240ml的超纯去离子水(Millipore)中。

[0108]

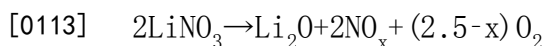
命名	锂盐	浓度[M]	碳前体	浓度[M]
AceS	乙酸盐	0.30	蔗糖	0.020
AceP	乙酸盐	0.30	PVP	0.250
CarS	碳酸盐	0.10	蔗糖	0.085
CarP	碳酸盐	0.04	PVP	0.280
NitS	硝酸盐	0.30	蔗糖	0.250
NitP	硝酸盐	0.30	PVP	0.150

[0109] 表1-前体组合及其最佳浓度。

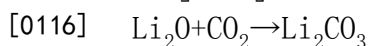
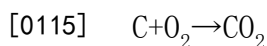
[0110] 对于所有组合物,如在盐成核剂的帮助下,热解环境驱动碳前体的碳化。在没有合适的成核剂的情况下,碳前体会完全分解。暴露于热解环境使得从全部三种初始盐生成结晶 Li_2CO_3 ,如表征部分所讨论的。无定形碳由碳前体的分解产生,通过 Li_2CO_3 成核剂催化。图11说明了从本体溶液到 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{@C}$ 复合颗粒的气溶胶液滴的演变。

[0111] 图11-气溶胶颗粒演变。储存器中的本体溶液被吸入到雾化器中,在雾化器通过氩气载气进料将其雾化。干燥在扩散干燥器中开始并在加热区中完成。锂盐和碳前体碳化在加热区中进行。然后将 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{@C}$ 复合颗粒在筛网过滤器上收集。

[0112] 在使用PANalytical Empyrean的情况下,经由X射线衍射(XRD)进行复合材料中结晶物质的表征。图12详细描述了全部三种盐前体的热解产物的扫描,证实了全部三种盐向碳酸锂的演变。对于CarS和CarP溶液,最终的结晶产品是 Li_2CO_3 。这表明在ASP期间 Li_2CO_3 充当用于从蔗糖和PVP形成碳的催化剂。对于NitS和NitP溶液,热解环境中硝酸锂的热分解如下进行(Stern, High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts;第3部分.Nitrates and Nitrites,1972),



[0114] X射线衍射观察一致地显示出存在 Li_2CO_3 ,而没有 LiNO_3 或 Li_2O 的迹象。表明 CO_2 来源,诸如通过放出的氧气使碳氧化,



[0117] 对于AceS和AceP溶液,乙酸锂经历以下热分解(Roe&Finlay,1952),

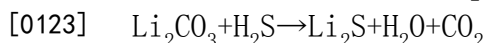


[0119] 通过使用Q500TGA (TA Instruments Inc)的热重分析对复合材料内的碳的质量负载进行测量。将样品保持在120°C平稳状态以除去从环境中吸收的水分。然后将样品以10°C/分钟的速率升至600°C。将600°C保持一小时。此时,碳含量已经被氧化,并且剩余的质量可以被视为 Li_2CO_3 。如图13所示,所有组合物被标准化为热解材料中20-25%碳含量的范围,从而排除碳含量引起电池性能中的显著变量。碳含量的TGA分析如图13所示。选择20-25%碳的窄范围以反映全部六种化合物的实际折衷,并且提供了稳健的比较,其中碳负载在比较中和其本身并不是变量。完全优化的复合材料可能需要更少的碳。

[0120] 通过使用Tecnai T12的TEM成像进行复合结构的评价。图14显示了在类似的碳负载量下不同前体组所实现的不同结构。图14显示了具有以下组成的 $\text{Li}_2\text{CO}_3@\text{C}$ 颗粒(从左上方起):AceS、AceP、CarS、CarP、NitS、NitP。

[0121] 转化成 $\text{Li}_2\text{S}@\text{C}$

[0122] 将所得 $\text{Li}_2\text{CO}_3@\text{C}$ 复合材料置于管式炉(OTF-1200X,MTI)中的陶瓷蒸发皿中。将反应环境在氩气中吹扫一小时,在四十分钟内加热升温并且在5% H_2S /95%氩气的气流下在725°C保持5小时。由于 $\text{Li}_2\text{S}@\text{C}$ 复合材料对水分的敏感性,所以在手套袋(Sigma Aldrich)中实现产品粉末的收集,其中在打开反应容器并将粉末收集到闪烁小瓶之前,所述手套袋是真空的并进行氩气吹扫三次。快速取出小瓶并放入充满氩气的手套箱中,用于电极制备。图15中的XRD表明基于以下反应将 Li_2CO_3 转化成 Li_2S :



[0124] 图15显示了 $\text{Li}_2\text{S}@\text{C}$ 复合颗粒的XRD。

[0125] 阴极制备和电池组装

[0126] 将 $\text{Li}_2\text{S}@\text{C}$ 复合材料与均三甲基苯(Sigma Aldrich)中的3.33重量%聚苯乙烯溶液和导电碳(C65, Timcal)添加剂以70/20/10质量比($\text{Li}_2\text{S}@\text{C}$ /导电碳/聚苯乙烯)进行混合。将所得糊状物涂布在碳包覆的铝箔(MTI)集流体上。将阴极箔在室温下在氩气填充的手套箱中干燥过夜,用 $1/2$ "孔冲头进行冲压,然后在氩气中在120°C保持四小时,以确保电极是无溶剂的。将干燥的电极组装成2032纽扣电池。阳极是锂箔(99.9%, Alfa Aesar),隔板是多孔聚丙烯膜(MTI XTL Inc.),并且电解质是按体积计1:1:2的二氧戊环(Sigma Aldrich)、二甲醚(Sigma Aldrich)和1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓双(三氟甲磺酰基)酰亚胺的混合物与1.5重量% LiNO_3 (Sigma Aldrich)的1M LiTFSI溶液。电池循环在电池循环仪(Arbin)中进行。第一个循环以C/50(23.3mA/g,基于 Li_2S)的比率运行至3.5V至1.8V的截止值。随后的循环在2.6V和1.8V之间以C/10运行。图16显示了分别表示为 $\text{Li}_2\text{S}@\text{C}_{\text{NitS}}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}@\text{C}_{\text{AceS}}$ 和 $\text{Li}_2\text{S}@\text{C}_{\text{CarS}}$ 的来自NitS、AceS和CarS前体的 $\text{Li}_2\text{S}@\text{C}$ 的容量。

[0127] 尽管上面列出了本文描述的实施方案的多个优点,但是该列举并非是详尽的。上述实施方案的其它优点对于已经阅读了本公开内容的本领域普通技术人员将是显而易见的。虽然本文中已经说明和描述了具体实施方案,但是本领域普通技术人员可理解,为实现相同目的而计算的任何布置可以代替所示的具体实施方案。本申请旨在涵盖本发明的任何调整或变化。应该理解的是,以上描述旨在是说明性的而不是限制性的。上述实施方案的组合以及其它实施方案对于参阅以上描述时的本领域技术人员将是显而易见的。本发明的范围包括其中使用上述结构和制造方法的任何其它应用。本发明的范围应该参考所附权利要求

求连同这些权利要求赋予权利的等同物的全部范围来确定。

[0128] 其他注意事项

[0129] 如果本文件与通过引用并入的任何文件之间的用法不一致,则以本文件中的用法为准。在本文件中,如在专利文件中所常见的,使用术语“一个(a)”或“一个(an)”以包括一个或多个,独立于“至少一个”或“一个或多个”的任何其它实例或用法。在本文件中,术语“或”用来是指非排他性的,或者使得“A或B”包括“A但不是B”、“B但不是A”以及“A和B”,除非另有指明。在本文件中,术语“包括(including)”和“在其中(in which)”用作相应术语“包含(comprising)”和“其中(wherein)”的通俗英语等同物。另外,在以下权利要求中,术语“包括”和“包含”是开放式的,换言之,包括除了在权利要求中的这样的术语之后列出的那些元素之外的元素的系统、设备、物品、组合物、制剂或方法仍都视为落入该权利要求的范围内。此外,在以下权利要求中,术语“第一”、“第二”和“第三”等仅被用作标签,并且不旨在对它们的对象施加数值要求。

[0130] 另外,应该理解的是,在本文中使用的并且没有以其它方式定义的措辞或术语仅用于描述目的而不是限制目的。章节标题的任何使用旨在帮助阅读文件,并且不被解释为进行限制;与章节标题有关的信息可能出现在特定章节之内或之外。

[0131] 术语“基本上同时”或“基本上立即”或“基本上即时”是指大致同时发生的事件。发明人考虑到响应时间可以受到机械、电学或化学过程和系统的限制。基本上同时、基本上立即或基本上即时可以包括1分钟以下、45秒以下、30秒以下、20秒以下、15秒以下、10秒以下、5秒以下、3秒以下、2秒以下、1秒以下、0.5秒以下或0.1秒以下的时间。

[0132] 以范围格式表示的值应该以灵活的方式解释为不仅包括作为范围界限明确记载的数值,而且还包括涵盖在该范围内的所有单个数值或子范围,就像每个数值和子范围都被明确记载一样。除非另有指明,则“约X至Y”的表述与“约X至约Y”的含义相同。同样,除非另有指明,则“约X、Y或约Z”的表述与“约X、约Y或约Z”的含义相同。

[0133] 如本文所用的术语“约”可以允许一定数值或范围内的变化程度,例如,在所述值或所述范围界限的10%以内、5%以内或1%以内。

[0134] 以上描述旨在是说明性的而不是限制性的。例如,上述实施例(或其一个或多个方面)可以彼此组合地使用。其它实施方案可以被诸如参阅以上描述时的本领域普通技术人员使用。提供符合的摘要,以允许读者快速确定技术公开内容的本质。在理解它不会被用来解释或限制权利要求的范围或含义的情况下提交摘要。另外,在以上发明详述中,各种特征可以被组合在一起以精简本公开内容。这不应被解释为意指未要求保护的公开特征对任何权利要求是必不可少的。相反地,发明主题可以以少于特定公开的实施方案的所有特征的形式展现。因此,以下权利要求由此作为实施例或实施方案并入到发明详述中,其中每个权利要求独自作为单独的实施方案,并且考虑这些实施方案可以以各种组合或置换彼此组合。本发明的范围应该参考所附权利要求连同这些权利要求赋予权利的等同物的全部范围来确定。

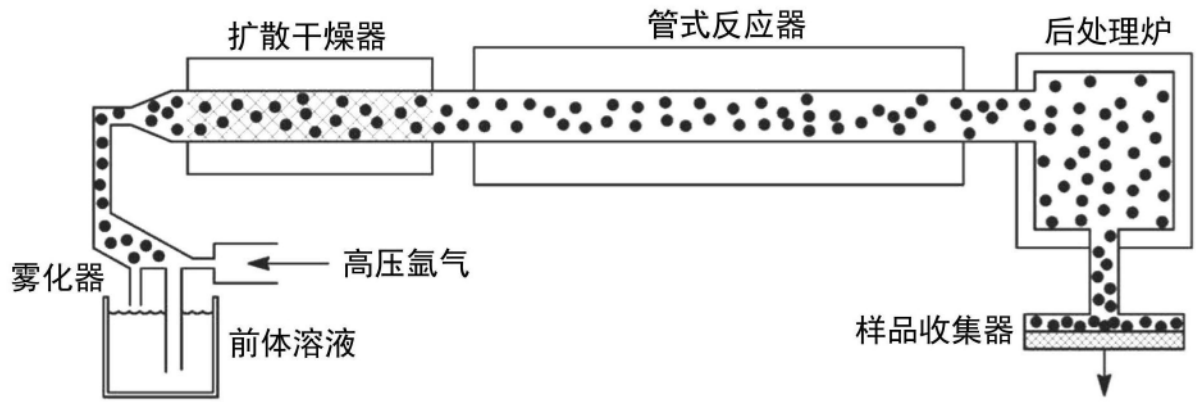


图1

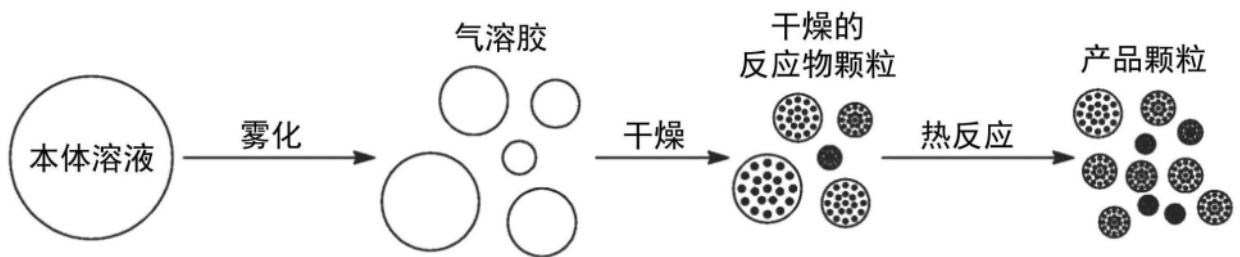


图2

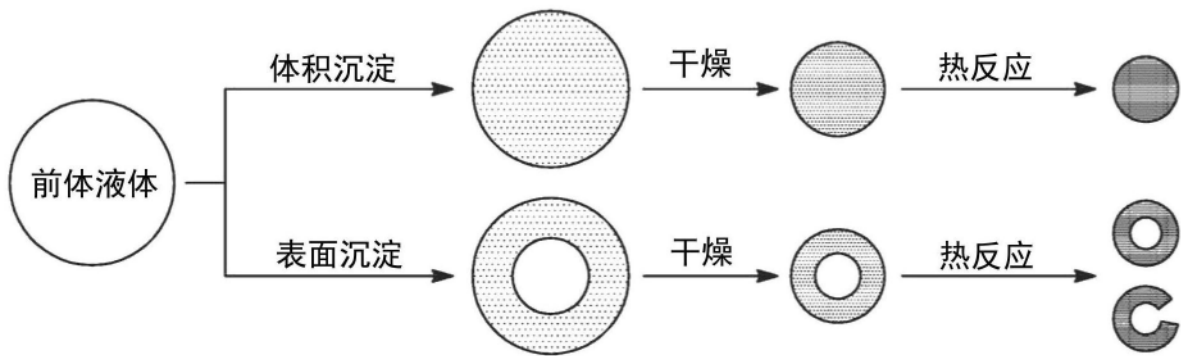


图3

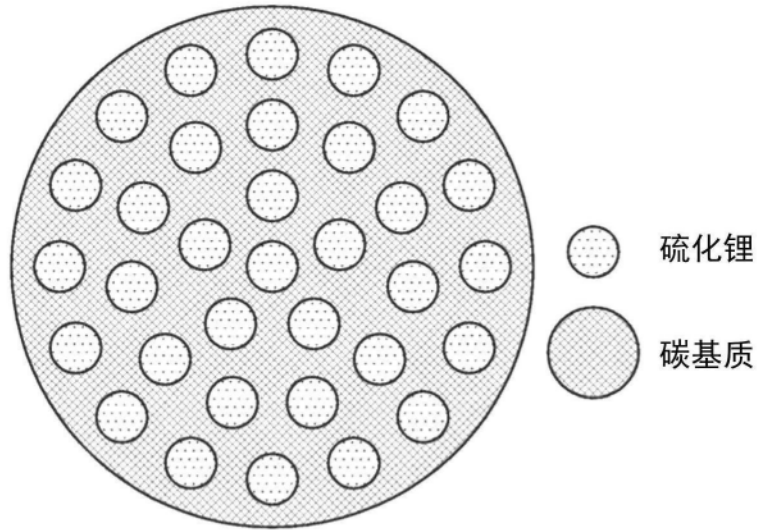


图4

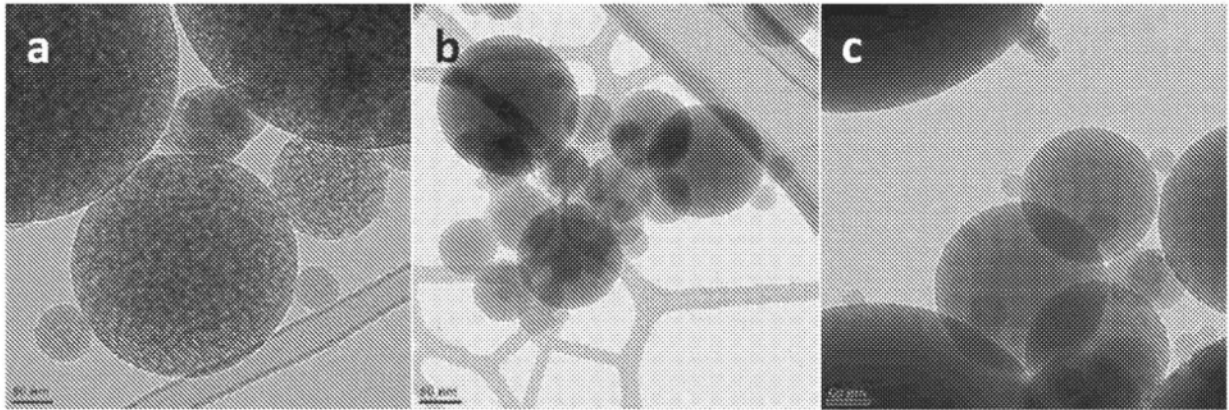


图 5A

图 5B

图 5C

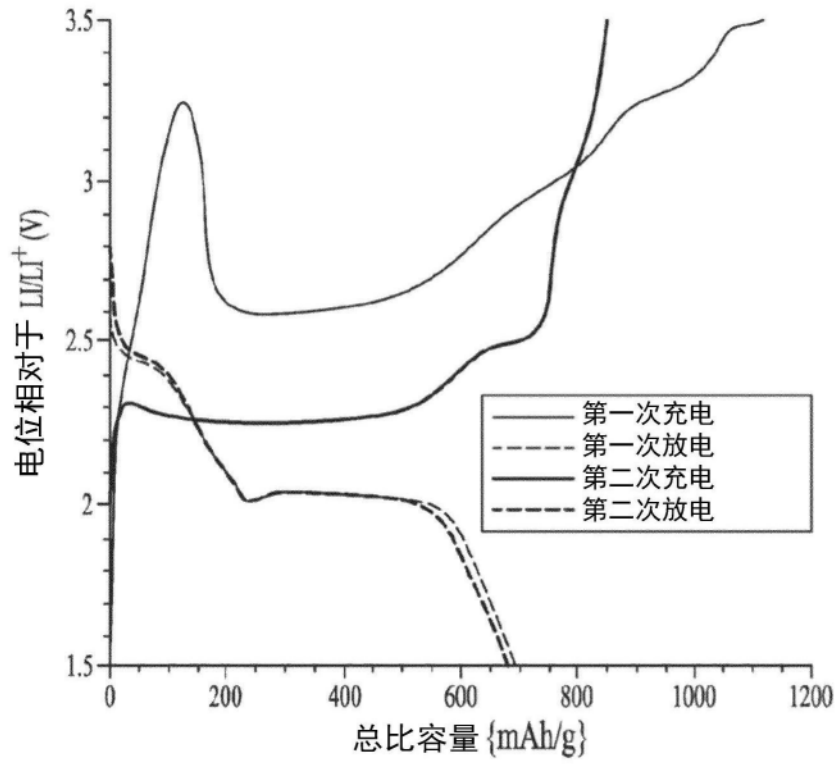


图6A

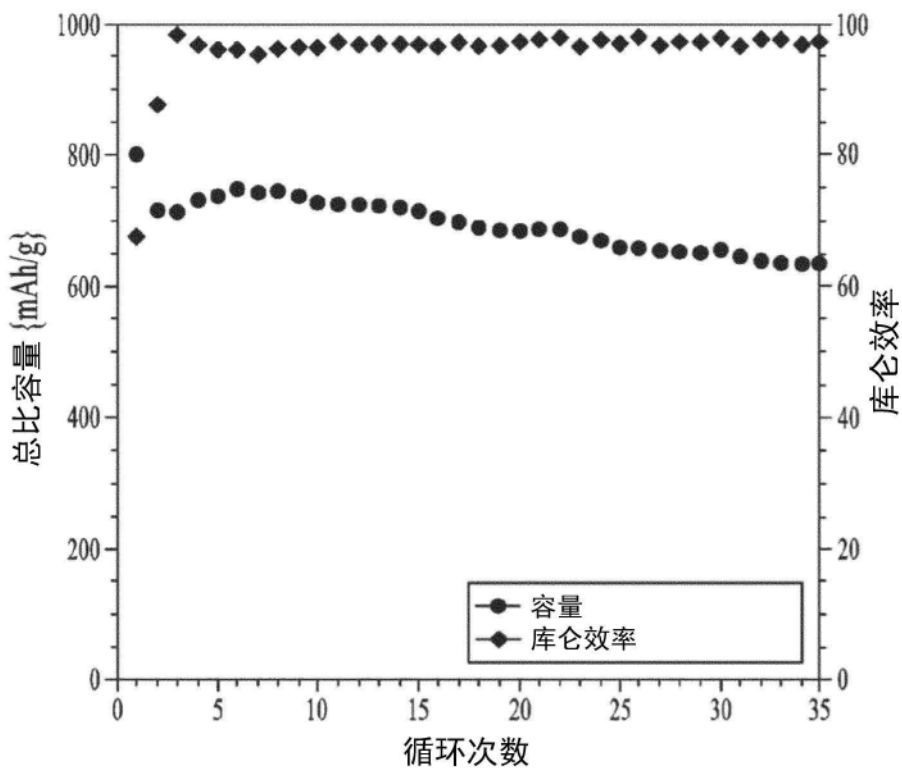


图6B

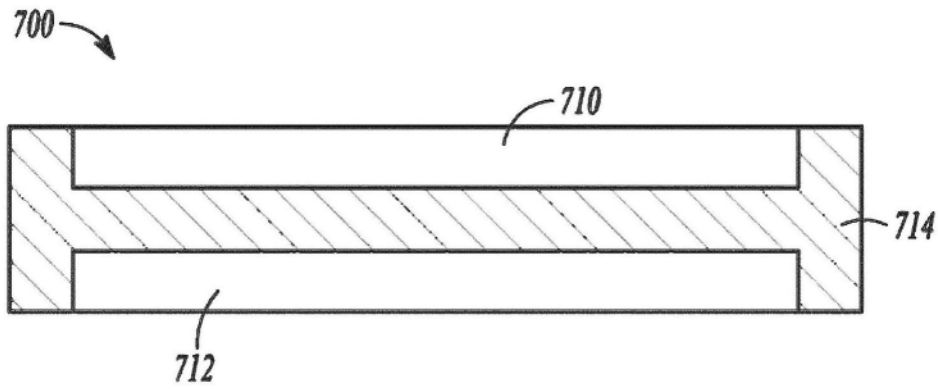


图7



图8

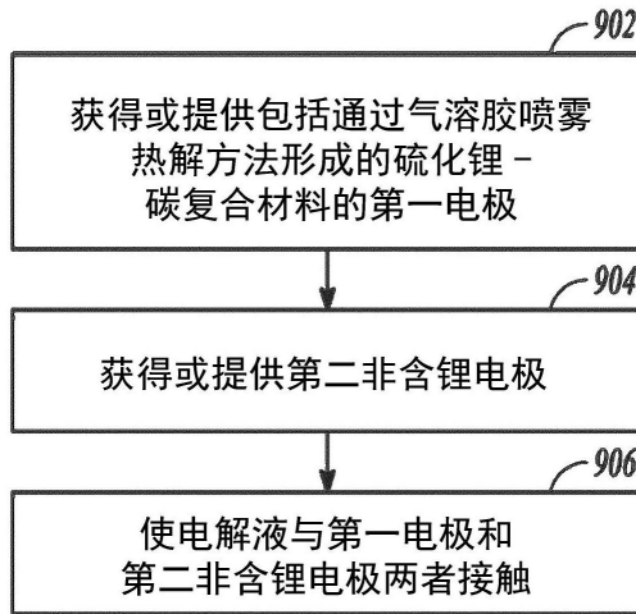


图9

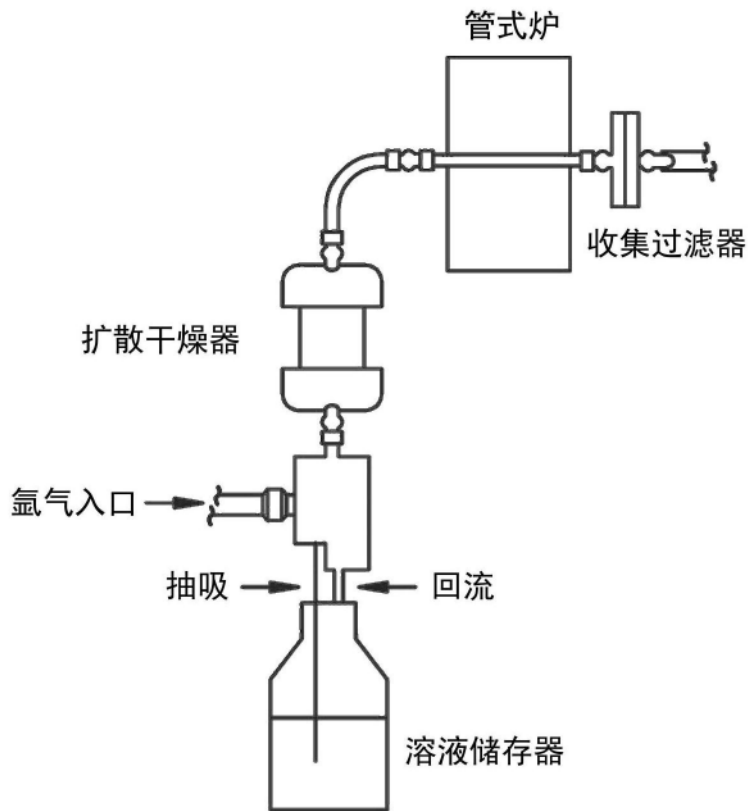


图10

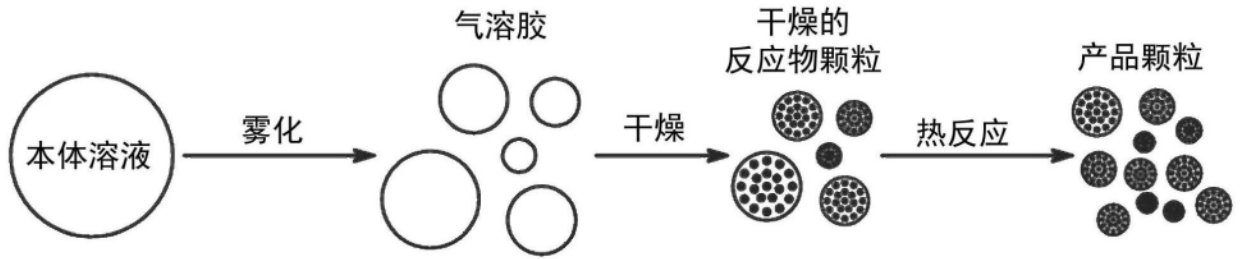


图11

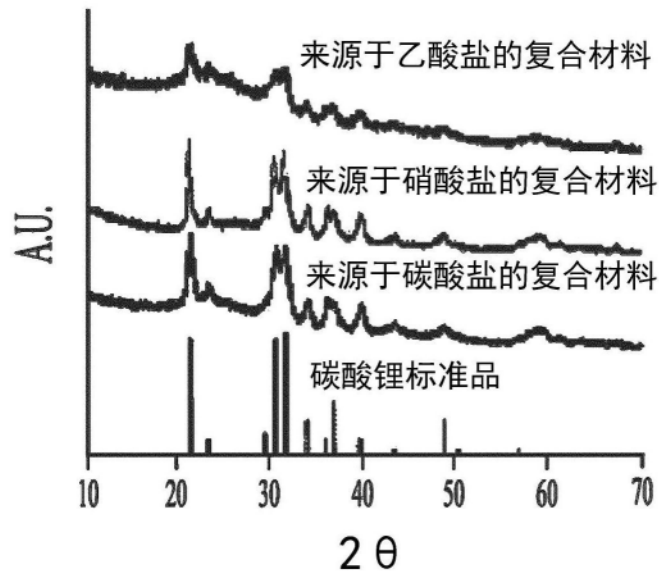
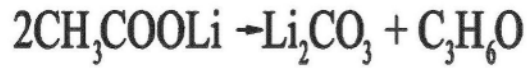


图12

热解粉末碳含量

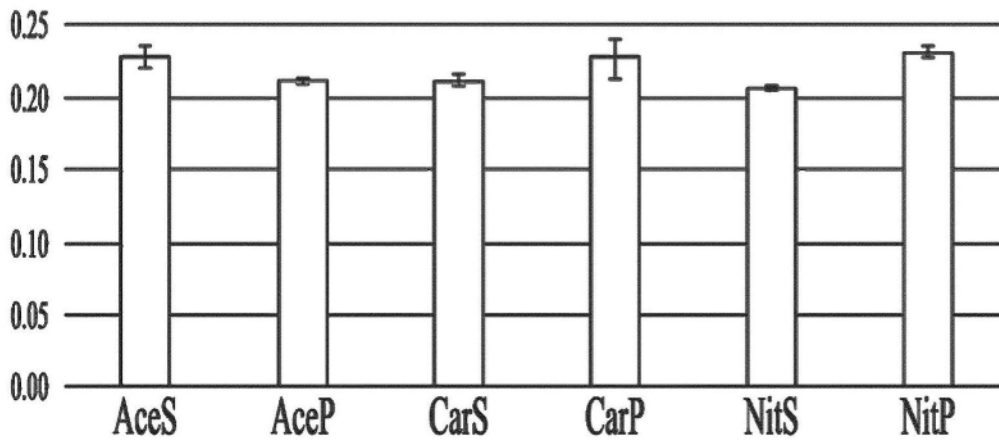


图13

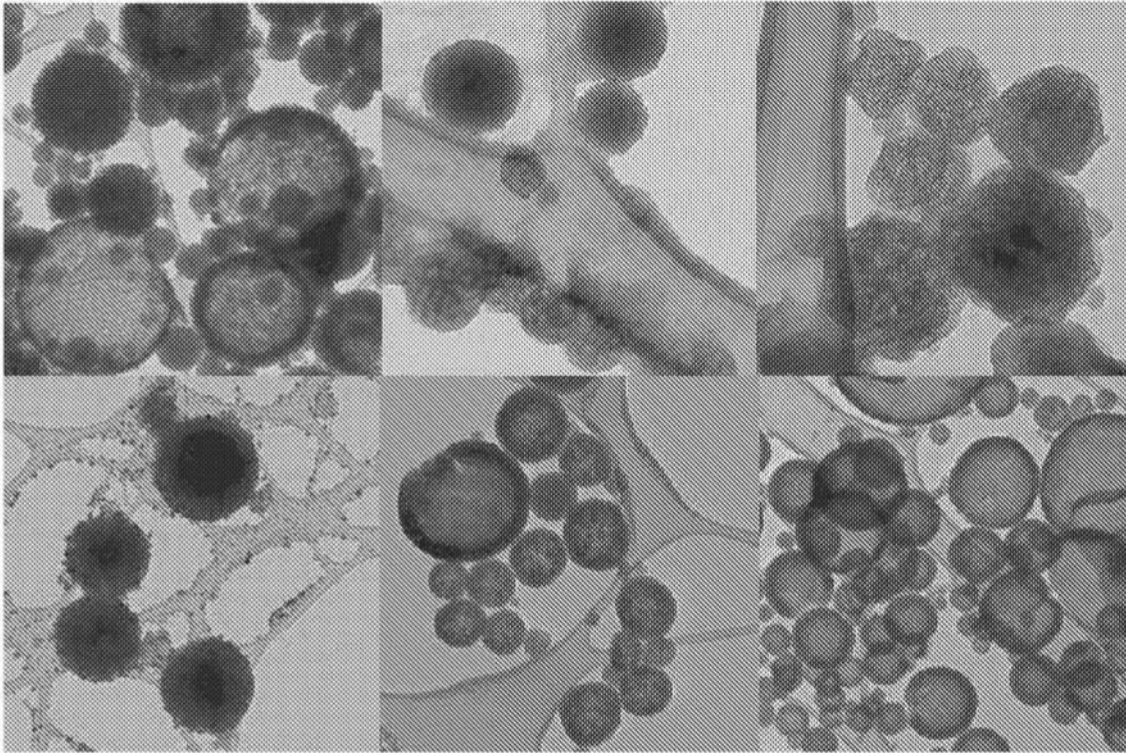


图14

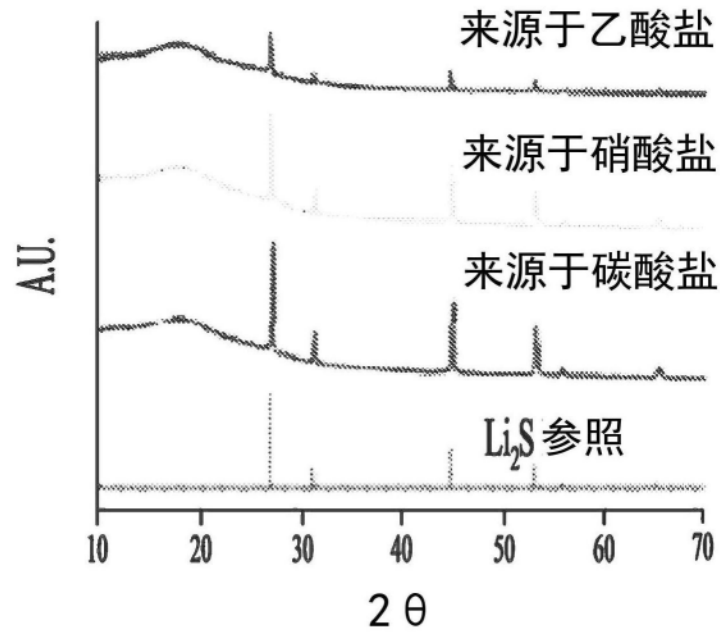


图15

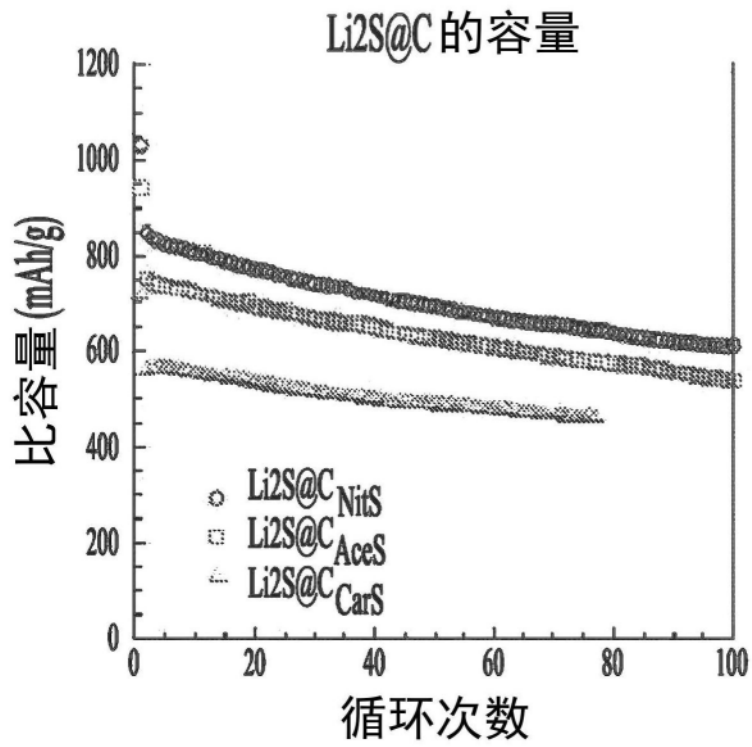


图16