



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103329315 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 25

(21) 申请号 201280005445. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 01. 17

H01M 4/13(2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 4/62(2006. 01)

13/018, 989 2011. 02. 01 US

H01M 10/05(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 07. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2012/021501 2012. 01. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02012/106102 EN 2012. 08. 09

(71) 申请人 丰田自动车工程及制造北美公司

地址 美国肯塔基

(72) 发明人 M·N·理查德

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李跃龙

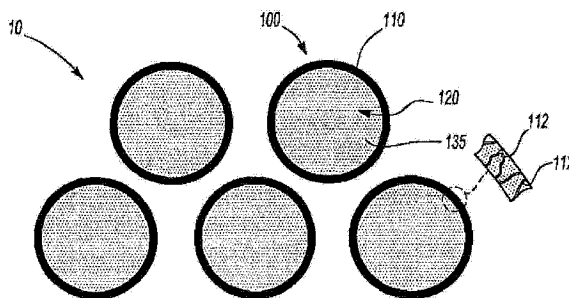
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

具有芯-壳结构的电极材料

(57) 摘要

本发明公开了具有离子和电子传导性外壳和置于该外壳内的活性材料内芯的复合材料。该外壳可为不透气体和液体的,且在某些例子中其包含例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2S_5 和 Li_2S 的化合物。该复合材料可具有或可不具有置于外壳外部上的第二外壳。该外壳和 / 或第二外壳可包含例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2S_5 和 / 或 Li_2S 的化合物。在某些例子中,该外壳含有 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$,而在其他例子中,该外壳包含 UPON。此外,该内芯还可包含例如锂、钠、钾等的元素。



1. 复合材料,其包含:
不透气体和液体的离子和电子传导性玻璃外壳;
位于所述外壳内的活性材料内芯。
2. 权利要求 1 所述的复合材料,其中所述外壳含有选自锂盐、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2S_5 和 Li_2S 中的至少一种锂离子传导性化合物。
3. 权利要求 2 所述的复合材料,其中所述外壳含有 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 。
4. 权利要求 2 所述的复合材料,其中所述外壳含有 LiPON。
5. 权利要求 1 所述的复合材料,其还包括在所述外壳的外部上的第二外壳。
6. 权利要求 5 所述的复合材料,其中所述第二外壳含有选自 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2S_5 和 Li_2S 的化合物。
7. 权利要求 6 所述的复合材料,其中所述第二外壳含有 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 。
8. 权利要求 6 所述的复合材料,其中所述第二外壳含有 LiPON。
9. 权利要求 1 所述的复合材料,其中所述内芯含有选自锂、钠、镁和钾的元素。
10. 电池,其包括:
正电极;
电解质;
具有多个复合颗粒和粘合剂的负电极;
所述多个复合颗粒具有离子和电子传导性外壳和位于所述外壳内的活性材料内芯。
11. 权利要求 10 所述的电池,其中所述外壳含有选自锂盐、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2S_5 和 Li_2S 中的至少一种锂离子传导性化合物。
12. 权利要求 11 所述的电池,其中所述外壳含有 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 。
13. 权利要求 11 所述的电池,其中所述外壳含有 LiPON。
14. 权利要求 10 所述的电池,其还包含在所述外壳外部上的第二外壳。
15. 权利要求 14 所述的电池,其中所述第二外壳含有选自 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2S_5 和 Li_2S 的化合物。
16. 权利要求 15 所述的电池,其中所述的第二外壳含有 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 。
17. 权利要求 15 所述的电池,其中所述第二外壳含有 LiPON。
18. 权利要求 10 所述的电池,其中所述内芯含有选自锂、钠、镁和钾的元素。
19. 权利要求 10 所述的电池,其还包括所述负电极,该负电极具有可用于使电子在所述多个复合颗粒之间移动的传导性试剂。

具有芯-壳结构的电极材料

技术领域

[0001] 本发明涉及复合材料,且特别涉及复合颗粒形式的复合材料,该复合颗粒具有在离子和电子传导性的外壳内的活性材料内芯。

背景技术

[0002] 对电池的能量要求在持续上升,而在体积和质量方面的限制则一直存在。而且,对安全、低成本且环境友好的材料的需求也在上升。尽管锂离子电池已经得到发展并展示了稳定的能量,但是这些系统受到可从电池的活性材料结构可逆地插入和移除的锂量的限制。因此,只有通过新型电池材料的开发才可实现对更高性能、安全性、低成本和环境友好的材料的要求,且一种这类材料可为提供电极活性材料的安全、有效和可逆使用的负电极材料。因此,将会需要包封和阻止活性材料的不可逆使用且还允许离子和电子传导性的材料。

[0003] 发明简介

[0004] 本发明公开了一种复合材料,其具有离子和电子传导性的外壳和置于该外壳内的活性材料内芯。在将内芯置于外壳内之后,该外壳可为不透气体和液体的,且在某些例子中该外壳包含化合物例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2S_5 和锂盐例如 Li_2S 。该复合材料可具有或可不具有位于外壳的外部上的第二外壳,因此提供了双层保护外壳。外壳和/或第二外壳可包含化合物例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2S_5 和锂盐例如 Li_2S 。在某些例子中,该外壳包含 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 和/或 LiPON 。此外,该内芯可包含元素例如锂、钠、镁、钾等。

[0005] 包含该复合材料的电池可包括正电极、电解质和具有多个复合颗粒和粘合剂的负电极。多个复合颗粒可具有离子和电子传导性的外壳和位于其内的活性材料内芯。此外,负电极可包括允许电子从颗粒到颗粒即在多个复合颗粒之间通过的传导性试剂。

[0006] 还包括了用于制造复合材料的方法,该方法包括提供空心玻璃球和活性材料和/或活性材料的前体。使该活性材料和/或活性材料的前体和空心玻璃球经受加工处理,该处理允许活性材料内芯在空心球内形成。此外,在活性材料内芯在球外壳中之后,存在于外壳中的任何孔隙、空隙等被闭合或覆盖,使得该外壳不透气体和液体。该外壳材料可为离子和电子传导性的,且该内芯材料可为电化学活性的,使得电子或离子可穿过该外壳且与活性材料内芯电反应。

[0007] 在某些例子中,孔隙、空隙等可通过热处理、紫外线的移除、化学处理等闭合,使得这样的路径瓦解,但空心玻璃球保持完好且不会瓦解、破碎等。在其他的例子中,可通过在空心玻璃球上方提供第二外壳覆盖和遮盖孔隙、空隙,该第二外壳允许通过其的离子和电子传导性。

附图简介

[0008] 图 1 是根据本发明的实施方案的复合材料的示意性说明;

[0009] 图 2 是在图 1 中所示的复合材料的示意性说明,在外保护壳内存在空的空间;

[0010] 图 3 是图 1 和 2 所示的复合材料的示意性说明,存在根据本发明的实施方案的第二外壳;

[0011] 图 4 是说明根据本发明的实施方案的复合材料的生产的示意图;

[0012] 图 5 是根据本发明的实施方案的方法的示意说明;

[0013] 图 6 是用于制造根据本发明的复合材料的步骤的示意性说明;

[0014] 图 7 是用于制造根据本发明的实施方案的复合材料的又一步骤的示意性说明;和

[0015] 图 8 是根据本发明的实施方案的复合材料的示意性说明。

[0016] 发明详述

[0017] 本发明公开了用于电池电极的新材料,该电池电极具有活性材料内芯和保护性外壳(其为离子和电子导体)。此外,还公开了用于制造该方法。因此,该新材料具有作为电池电极材料的用途,且该方法具有用于制造电池电极材料的用途。

[0018] 该新型电池材料包括用于电池中的负电极的活性材料芯和离子与电子传导性的保护性外壳。内芯可由任何可用在电池的负电极中的活性材料制成,例证性地包括锂、钠、镁、钾及其合金、其卤化物、其氢化物等。外保护性壳可由例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2S_5 、 Li_2S 等的材料制得。此外,壳可为两种或更多种这些化合物的混合物,例证性地包括 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 。

[0019] 壳可为不透气体和液体的,且可由此阻止活性材料芯与周围环境例如空气的反应。因此,与水、氮、空气等高度反应性的活性电池材料例如锂、钠、钾等材料可被以更有效、安全和多产的方式使用。

[0020] 在某些例子中,负电极由新材料颗粒的复合材料组成,该新材料颗粒具有在保护性的不透性壳内的活性材料,芯-壳颗粒使用粘合剂形成电极。电极可具有用于电解质进入的空隙,且颗粒为微米尺寸和/或更小的。

[0021] 第二壳可任选地存在于包围活性材料的壳的外部上。第二壳可由作为第一壳的相似化合物和/或例如 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 的两种或更多种化合物制成。如果使用两种或更多种化合物,一种组分可为良好的电子导体且另一个为良好的离子导体,例如 LiPON 。应理解,外壳和第二壳如果存在,并不限制活性材料离子或电子的传输。在氧化/还原反应过程中,在阳极和阴极之间电活性物质往返的情况下,电活性物质并不镀覆在外壳或第二壳的外表面上。

[0022] 一种用来提供用于负电极的芯-壳复合颗粒的实施方案或方法可包括提供空心玻璃球,该空心玻璃球具有封闭内部容积的壳。可用或可不用金属氧化物掺杂空心玻璃球的壁。将空心玻璃球置于封闭的腔室例如真空腔室内,该封闭的腔室被抽真空至在其内存在负压。将在封闭腔室内的空心玻璃球暴露于外部因素例如热和/或红外线,使得壳允许原子和/或分子通过其的扩散。应理解,采用在负压下的封闭腔室,在空心玻璃球中的气体分子将试图从内部容积向周围的封闭腔室扩散出来。以此方式,可在空心玻璃球内提供负压。

[0023] 该方法还包括以蒸气形式提供活性材料和然后将抽真空的封闭腔室暴露于活性材料蒸气中。该活性材料在室温下可在蒸气状态,在室温下具有高蒸气压的挥发液体,或在室温下的固体,该固体已被加热以在升高的温度下提供高蒸气压。在封闭腔室中的活性材料扩散通过空心玻璃球的壳且进入内部容积中。在活性材料已经扩散入空心玻璃球的内部容积中之后,将外部因素从空心玻璃球移除,使得活性材料通过壳的扩散基本被抑制且活性材料被凝结为凝结态。应理解,活性材料可为锂、钠、镁、钾及其合金、其卤化物、其氢化物

等的形式。

[0024] 其他实施方案包括加热芯材使得其处于液体形式,将空心玻璃球浸入液体芯材中且使通过在微球壳内的孔隙和 / 或空隙的毛细管作用允许芯材进入内部容积。此后,可从池(pool)移除和 / 或冷却空心玻璃球和其内的芯材,使得芯材凝固和提供所需的芯-壳颗粒。

[0025] 在又一个实施方案中,芯材的前体可至少部分溶解在溶液中且空心玻璃球浸渍于溶液中。再一次,通过在微球壳内的孔隙和 / 或空隙的毛细管作用允许前体进入内部容积,和对在其内具有前体的空心玻璃微球提供随后的处理例如热处理,使得该前体转变为最终的芯 / 活性材料。

[0026] 在最终的芯 / 活性材料在空心玻璃微球内之后,使用热处理、外部因素的移除、化学处理、电化学处理或其组合来封闭和 / 或覆盖在微球壁内存在的孔隙和 / 或空隙。此外,可将展现了离子和电子传导性的第二外壳施加到空心玻璃微球的外表面。以此方式,保护最终的芯 / 活性材料免于与包围该空心玻璃微球的反应性气体和 / 或液体接触,但是离子和电子可扩散通过外壳和 / 或第二外壳,使得内孔隙可参与电池充电 / 放电循环。

[0027] 在某些例子中,该方法可生产具有小于 50 微米的平均外径的芯-壳结构颗粒。在其他例子中,可生产具有小于 20 微米的平均外径的芯-壳结构颗粒,而在其他例子中,可生产具有小于 10 微米的平均外径的芯-壳颗粒。在其他例子中,可生产具有小于 5 微米的平均外径的芯-壳颗粒。芯-壳结构的颗粒的外壳的平均壁厚可为小于 1 微米,小于 500 纳米,小于 250 纳米,小于 100 纳米,小于 50 纳米,且在某些例子中小于 20 纳米。

[0028] 任选地,在生产芯-壳结构颗粒的过程之后是降低在外壳内的芯尺寸的处理。在某些例子中,活性材料芯可占据外壳的内部容积的 5-99%,且应理解可以组装多个复合芯-壳结构颗粒,例如采用粘结剂,以生产电极。

[0029] 现在转向图 1 和 2,附图标记 10 处整体显示了由复合颗粒制备的材料。材料 10 包括复合颗粒 100,该颗粒 100 具有外壳 110 和内芯 120。应理解,内芯 120 可包括两个分开的容积——芯材的第一容积 135 和空的空间 122 (图 2) 的第二容积。在备选方案中,内芯 120 可仅包括芯材 135 (图 1) 的一个容积。还应理解,外壳 110 最初具有空隙 112,用于内芯 135 的材料通过其可进入到内芯 120 中,空隙随后降低和 / 或一旦内芯 135 存在于外壳 110 内就通过后续处理移除。

[0030] 芯材 135 可由用于电池的负电极的活性材料制备,例证性地包括锂、钠、镁、钾和 / 或其合金。应理解,这样的活性材料可为与空气、水、水蒸气等极具反应性,且因此从外壳 110 移除空隙 112 提供了不透气体和 / 或液体的阻挡体,且因此保护内芯 135 不与其反应。

[0031] 外壳 110 也可由多种材料制备。例如,诸如氧化物、碳酸盐、氮化物等的材料可用于形成外壳,只要所产生的外壳为不透气体和液体的,为电子导体且也为离子导体。在某些例子中,该外壳可由例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2S_5 、 Li_2S 和 / 或这类化合物的混合物,例如 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 、 LiPON 等材料制备。

[0032] 任选地,如图 3 中所示,离子和电子传导性的第二外壳 140 可存在于外壳 110 的外部上,且可用于或存在以防止气体和液体进入而接触并与内芯 135 反应。因此,第二外壳 140 可由类似于外壳 110 的材料制备,且可通过第二过程施加。此外,在将复合颗粒 110 用于例如电池中之前,可移除在第二外壳 140 中存在的任何空隙。在备选方案中,可施加第二

外壳 140,使得当壳 140 形成时不存在空隙。

[0033] 现在转向图 4,其在附图标记 5 处整体显示了用于制造芯-壳颗粒的方法。方法 5 包括提供空心球 200 和加工该球 200 使得芯-壳颗粒 250 被提供,该颗粒 250 具有在球 200 内的凝结的活性材料 212。应理解,空心球 200 具有空隙 206,通过其凝结的活性材料 212 或该凝结的活性材料 212 的前体可进入球 200。在球 200 内提供凝结的活性材料期间或其之后,减少和/或消除空隙 206。以此方式,空心球 200 不透气体和液体,且在芯-壳颗粒 250 的使用期间,仅电子和离子穿过球 200 的壁且与活性材料 212 反应。

[0034] 在图 5 中在附图标记 6 处整体显示了进一步说明用于制造复合颗粒的方法的实施方案的示意图。该方法 6 可包括在步骤 20 提供封闭腔室。封闭腔室可为其中对其抽真空的任何腔室,且通常称为真空腔室。在步骤 30 将提供离子和电子传导性外壳的空心玻璃球和/或由任何材料制备的空心球置于封闭腔室内。应理解,可将多个空心球置于真空腔室内,该空心球可由适于当向其施加外部因素时通过其进行活性材料扩散的任何材料例如玻璃来制备,所述外部因素例如热、红外线、磁场、电流等。在某些例子中,空心玻璃球可由氧化硅基玻璃制备。在其他例子中,空心球将由掺杂金属的氧化硅基类型的玻璃制备。

[0035] 在将空心球置于封闭腔室内之后,在步骤 40 将该腔室抽真空,使得在其内存在负压。该负压可为 10^{-3} 到 10^{-7} 托的真空。在将封闭腔室抽真空之后,或在备选方案中,当该封闭腔室正在抽真空时,在步骤 50 将外部因素施加到空心球。如图 5 中所示,外部因素可包括施加到空心球上的热和/或红外线。在某些例子中,施加到空心球的热导致球的温度为 20-600°C。

[0036] 应理解,空心球暴露于外部因素允许原子和/或分子通过球壳的扩散。此外,应理解,通过在步骤 40 将封闭腔室抽真空,将会在空心球的内部容积和包围空心球的封闭腔室之间提供压力差。因此,当在步骤 50 提供外部因素由此提高通过壳的扩散时,该压力差提供了驱动力,其中在空心球的内部容积内的气体原子和/或气体分子将通过壳扩散且扩散出进入包围球的封闭腔室。以此方式,在空心球内提供了负压。

[0037] 在步骤 60,以蒸气和/或液体形式提供活性材料。此外,可以以蒸气和/或液体形式提供一种或多种前体。在某些例子中,可通过加热处于凝结状态的活性材料来提供活性材料蒸气。使活性材料蒸气进入抽真空的封闭腔室,由此导致其内的压力上升。伴随着抽真空的腔室内的压力上升,提供了压力差,其中在空心球外的活性材料蒸气的压力大于在空心球内部的压力,因此导致了蒸气和/或液体扩散通过空心球的壳进入其内部容积。认为该腔室可用惰性气体例如氩回填,以减少与活性材料和/或该活性材料前体的任何反应。

[0038] 在预定的时间,在步骤 70 从该空心球移除外部因素。如图 5 中所说明的,这可采用冷却空心球和/或移除红外线的形式。从空心球移除该外部因素允许在球内的活性材料蒸气凝结为凝结状态。此外,移除外部因素可降低或移除在空心球壳内的空隙,使得球壁不透气体和液体,且当从腔室 40 移除时,保护球内的活性材料免于与空气、水等反应。在备选方案中,可在其内具有活性材料的空心球经受后续处理,例如热处理、化学处理、电化学处理和/或第二外壳处理,以在暴露于空气、水、水蒸气等之前使球壁不透气体和液体。

[0039] 现在看图 6-8,其提供了用于形成包封的活性材料的说明性实施例。从图 6 开始,空心球 200 可具有壳 202 和内部容积 204。在将空心球 200 置于封闭腔室内且将腔室抽真空后,提供活性材料 210。活性材料 210 可为活性内芯的蒸气,活性内芯的液体,和/或活

性内芯的蒸气和 / 或液体的一种或多种前体。图 6 说明了已经通过内部容积中的气体原子和 / 或分子(其向外扩散进入封闭腔室)的扩散抽过真空后,但在活性材料 210 扩散进入内部容积 204 之前的空心球 200。

[0040] 在将活性材料 210 提供给封闭腔室后,在空心球 200 的外部 and 内部容积 204 之间存在的压力差导致活性材料原子和 / 或分子通过壳 202 扩散进入内部容积 204,如图 7 所示。应理解,在壳 202 外表面上的活性材料原子和 / 或分子可分离为不同的物质,分别通过壳 202 扩散且重新组合而形成在壳 202 的内表面上的活性材料蒸气。此外,一种或多种活性材料的前体可扩散通过壳 202 且一旦位于内部容积 204 内就因为是在壳 202 内的催化反应、热处理、磁场、电场等的施加而形成活性材料。

[0041] 在预定的时间,移除允许通过空心球 200 的壳 202 的原子和 / 分子的提高的扩散的外部因素,且可将活性材料 210 (如果为蒸气形式)凝结为凝结状态 212,如图 8 中所说明的。此外,减少或消除在壳 202 内存在的空隙,使得壳 202 不透气体和液体,防止凝结的活性材料 212 与其反应,且电子和离子可扩散通过壳 202 并允许材料 212 参加电子和离子反应,例如在电池充电 / 放电循环期间的这些反应。

[0042] 在某些例子中,空心球 200 具有 100 纳米 -1 毫米的平均直径。在其他例子中,空心球 200 具有 1-500 微米的平均直径。在另一些例子中,空心球 200 具有 5-100 微米的平均直径。应理解,壳 202 具有一定厚度。该厚度可为 10 纳米 -5 微米、10 纳米 -1 微米、10 纳米 -500 纳米和 / 或 10-100 纳米。

[0043] 在从空心球 200 移除外部因素后,凝结的活性材料 212 可占空心球 200 内的内部容积 204 的至少 5%,且在其他例子中凝结的活性材料 212 一般占据了空心球 200 内的内部容积 204 的全部。

[0044] 应理解,可通过电阻加热、辐射加热、感应加热等供应可提供给空心球 200 的热量。此外,可通过红外线来源来提供红外线,当需要激励时对其激励,且当要从空心球移除外部因素后对其去激励。

[0045] 本发明并不限于所述说明性实施例、实施方案和 / 或以上所述的组合。这些实施例、实施方案和 / 或组合并不意在作为本发明范围的限制。因此,应更广泛地解释本说明书。

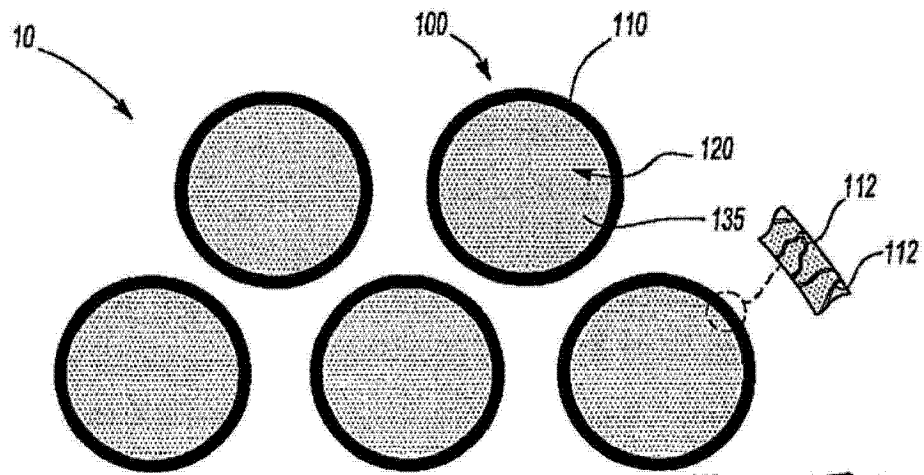


图 1

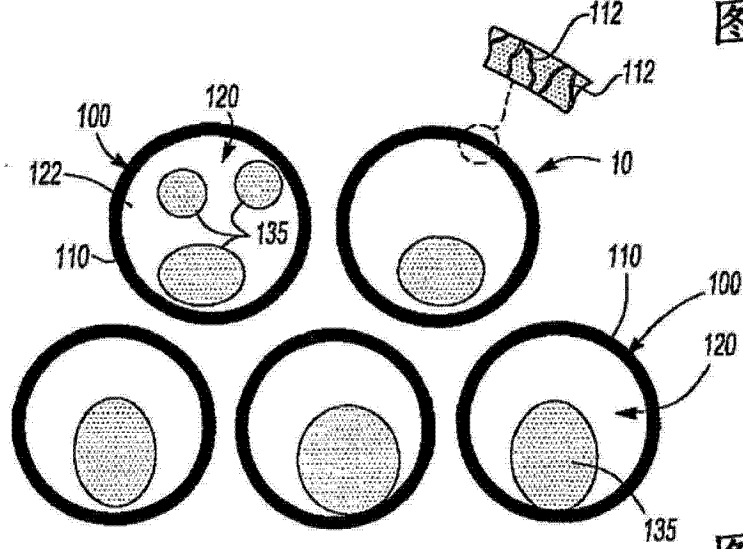


图 2

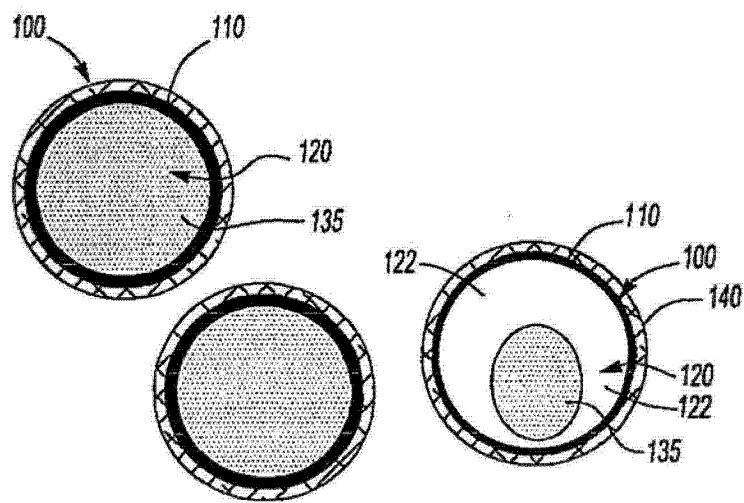


图 3

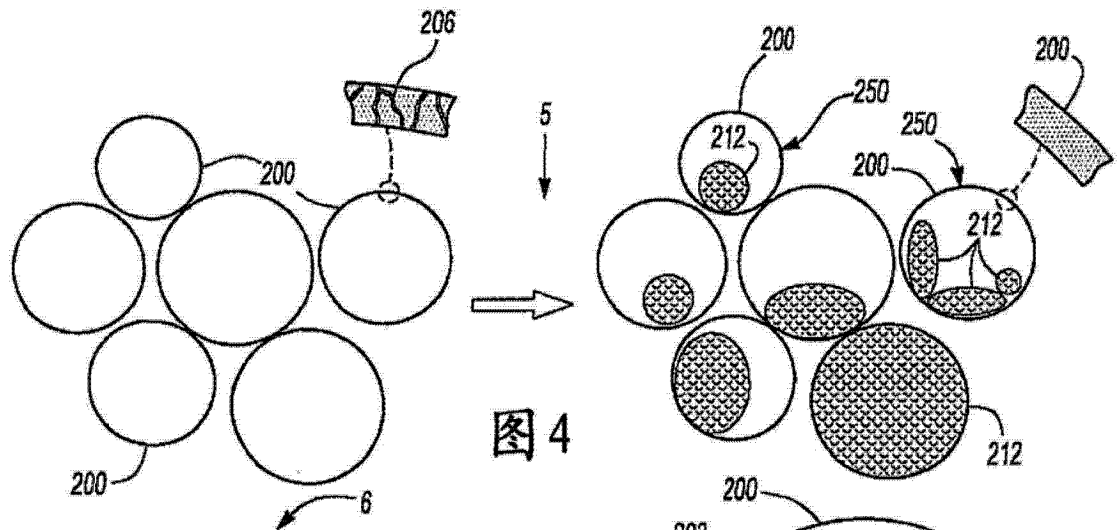


图 4

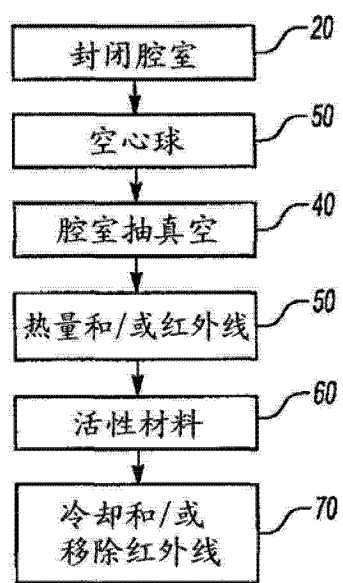


图 5

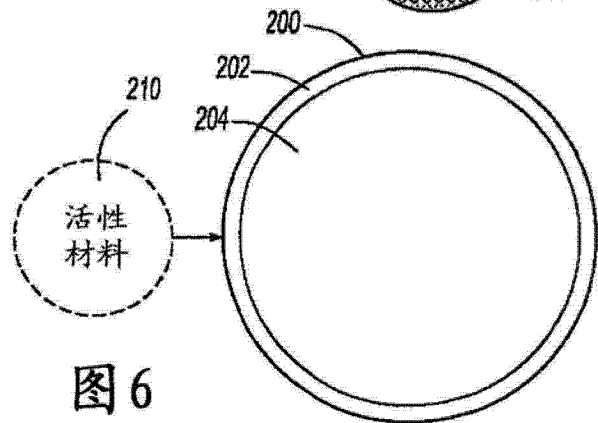


图 6

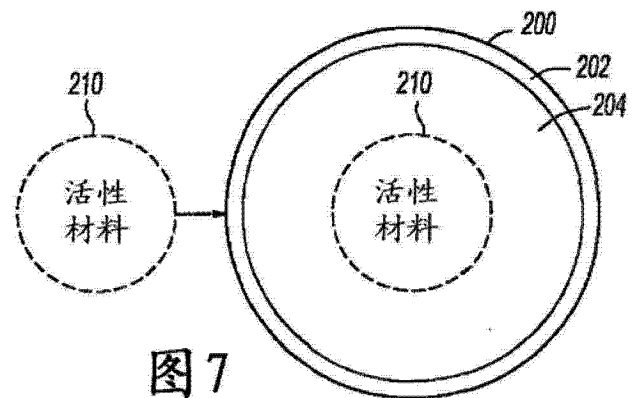


图 7

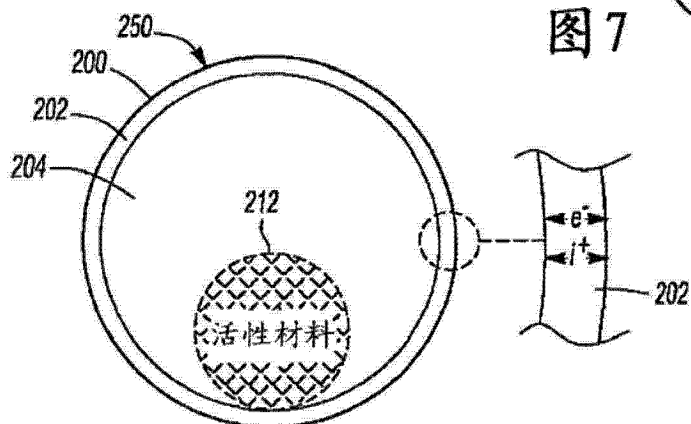


图 8