



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105702941 B

(45)授权公告日 2018.08.24

(21)申请号 201511036088.3

(22)申请日 2015.12.16

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105702941 A

(43)申请公布日 2016.06.22

(30)优先权数据  
62/092548 2014.12.16 US  
14/964545 2015.12.09 US

(73)专利权人 通用汽车环球科技运作有限责任  
公司  
地址 美国密执安州

(72)发明人 W·周 X·肖

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公  
司 72001  
代理人 韦欣华 徐厚才

(51)Int.Cl.

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/583(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/052(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

CN 1800094 A,2006.07.12,

US 2002/0009646 A1,2002.01.24,

CN 103456928 A,2013.12.18,

审查员 冯婷

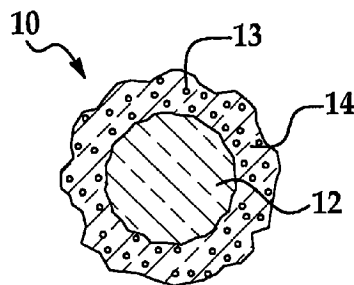
权利要求书2页 说明书14页 附图6页

(54)发明名称

用于锂离子电池的负极

(57)摘要

本发明公开了用于锂离子电池的负极。负极包含活性材料。该活性材料包括硅基核和与该硅基核连续接触的二维层状介孔碳涂层。该二维层状介孔碳涂层能够与硅基核一起膨胀和收缩。该负极还包含粘合剂。



1. 负极,其包含:

活性材料,其包括:

硅基核;和

与所述硅基核连续接触的二维层状介孔碳涂层,所述二维层状介孔碳涂层与硅基核一起膨胀和收缩;以及

粘合剂,

其中所述二维层状介孔碳涂层在硅基核上由选自以下的单体组合原位形成:i) 三乙炔基苯和二碘苯,ii) 三乙炔基苯和二溴苯,iii) 二乙炔基苯和三碘苯,iv) 二乙炔基苯和三溴苯,v) 对二乙烯基苯和三溴苯,以及vi) 1,4-苯二硼酸和三溴苯。

2. 如权利要求1所限定的负极,其中所述硅基核具有5纳米至50微米的直径,并且所述二维层状介孔碳涂层具有5纳米至250纳米的总厚度。

3. 如权利要求1所限定的负极,其中所述二维层状介孔碳涂层具有孔隙,并且其中所述孔隙各自具有2纳米至50纳米的孔径。

4. 如权利要求1所限定的负极,其不包含导电填料。

5. 如权利要求1所限定的负极,其中:

所述活性材料以所述负极的总重量%的70重量%至95重量%的量存在;

所述粘合剂以所述负极的总重量%的5重量%至30重量%的量存在;并且

所述负极还包含以0重量%至30重量%的量存在的导电填料。

6. 如权利要求1所限定的负极,其中所述粘合剂选自:聚偏二氟乙烯、聚环氧乙烷、三元乙丙橡胶、羧甲基纤维素、丁苯橡胶、丁苯橡胶-羧甲基纤维素、聚丙烯酸、交联的聚丙烯酸-聚乙烯亚胺、聚酰亚胺、聚乙烯醇、聚(丙烯酰胺-共-二烯丙基二甲基氯化铵)、海藻酸钠、及其组合。

7. 锂离子电池,其包括:

正极;

负极,其包含:

活性材料,其包括:

硅基核;和

与所述硅基核连续接触的二维层状介孔碳涂层,所述二维层状介孔碳涂层与硅基核一起膨胀和收缩;以及

粘合剂;和

浸在电解质溶液中的微孔聚合物隔膜,所述微孔聚合物隔膜置于所述正极和所述负极之间,

其中所述二维层状介孔碳涂层在硅基核上由选自以下的单体组合原位形成:i) 三乙炔基苯和二碘苯,ii) 三乙炔基苯和二溴苯,iii) 二乙炔基苯和三碘苯,iv) 二乙炔基苯和三溴苯,v) 对二乙烯基苯和三溴苯,以及vi) 1,4-苯二硼酸和三溴苯。

8. 如权利要求7所限定的锂离子电池,其中:

所述正极包含选自 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ ,其中M由任意比率的Co、Fe和Mn组成、和高效率镍-锰-钴材料的基于锂过渡金属氧化物的活性材料;并且

所述电解质溶液包含有机溶剂和溶于所述有机溶剂的锂盐,所述有机溶剂选自环状碳酸酯、直链碳酸酯、脂族羧酸酯、 $\gamma$ -内酯、链结构醚、环醚、及其混合物,并且所述锂盐选自 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、及其混合物。

9. 如权利要求7所限定的锂离子电池,其中所述硅基核具有5纳米至50微米的直径,并且所述二维层状介孔碳涂层具有5纳米至250纳米的总厚度。

10. 如权利要求7所限定的锂离子电池,其中所述二维层状介孔碳涂层具有孔隙,并且其中所述孔隙各自具有2纳米至10纳米的孔径。

11. 如权利要求7所限定的锂离子电池,其中所述负极不包含导电填料。

12. 如权利要求7所限定的锂离子电池,其中:

所述活性材料以所述负极的总重量%的70重量%至95重量%的量存在;

所述粘合剂以所述负极的总重量%的5重量%至30重量%的量存在;并且

所述负极还包含以0重量%至30重量%的量存在的导电填料。

13. 如权利要求7所限定的锂离子电池,其中所述粘合剂选自:聚偏二氟乙烯、聚环氧乙烷、三元乙丙橡胶、羧甲基纤维素、丁苯橡胶、丁苯橡胶-羧甲基纤维素、聚丙烯酸、交联的聚丙烯酸-聚乙烯亚胺、聚酰亚胺、聚乙烯醇、聚(丙烯酰胺-共-二烯丙基二甲基氯化铵)、海藻酸钠、及其组合。

14. 制造负极活性材料的方法,其包括:

在催化剂的存在下混合硅基核和介孔聚合物前体,由此使所述介孔聚合物前体原位聚合以形成保形涂布所述硅基核的二维层状介孔聚合物涂层;并且

热处理保形涂布有二维层状介孔聚合物涂层的硅基核,由此碳化所述二维层状介孔聚合物涂层以在所述硅基核上形成介孔碳涂层,其中所述介孔聚合物前体包括选自以下的单体组合:i) 三乙炔基苯和二碘苯,ii) 三乙炔基苯和二溴苯,iii) 二乙炔基苯和三碘苯,iv) 二乙炔基苯和三溴苯,v) 对二乙烯基苯和三溴苯,以及vi) 1,4-苯二硼酸和三溴苯。

15. 如权利要求14所限定的方法,其中所述混合在 $18^\circ\text{C}$ 至 $100^\circ\text{C}$ 的温度下完成,并且其中所述热处理在 $300^\circ\text{C}$ 至 $900^\circ\text{C}$ 的温度下完成。

16. 如权利要求14所限定的方法,其中所述催化剂包括四(三苯基膦)合钯(0)和碘化亚铜或者二氯双(三苯基膦)合钯(II)和碘化亚铜的组合。

17. 如权利要求14所限定的方法,其中所述混合在惰性气体流下在基于醚的溶剂中完成。

## 用于锂基电池的负极

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2014年12月16日提交的美国临时专利申请S.N.62/092,548的权益,其通过引用以其全文并入本文。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及用于锂基电池的负极。更具体地,本发明涉及包含活性材料和粘合剂的负极。该活性材料包括硅基核和与硅基核连续接触的二维层状介孔碳涂层。

### 背景技术

[0004] 二次或可再充电的锂离子电池或锂-硫电池通常用于许多固定和便携设备,如在消费电子、汽车和航空航天工业中遇到的那些。出于多种原因,包括相对高的能量密度、与其它类型的可再充电电池相比时通常不会出现任何记忆效应、相对低的内部电阻以及不使用时的低自放电率,锂类电池已经得以普及。锂电池在其有效寿命中进行反复的功率循环的能力使其成为有吸引力和可靠的电源。

### 发明内容

[0005] 负极的一个实例包含活性材料。该活性材料包括硅基核和与该硅基核连续接触的二维层状介孔碳涂层。该二维层状介孔碳涂层能够与硅基核一起膨胀和收缩。该负极还包含粘合剂。

[0006] 本文所公开的负极的实例可以并入锂离子电池或锂-硫电池中。

[0007] 因此,本发明公开了以下技术方案:

[0008] 1、负极,其包含:

[0009] 活性材料,其包括:

[0010] 硅基核;和

[0011] 与所述硅基核连续接触的二维层状介孔碳涂层,所述二维层状介孔碳涂层与硅基核一起膨胀和收缩;以及

[0012] 粘合剂。

[0013] 2、如方案1所限定的负极,其中所述硅基核具有约5纳米至约50微米的直径,并且所述二维层状介孔碳涂层具有约5纳米至约250纳米的总厚度。

[0014] 3、如方案1所限定的负极,其中所述二维层状介孔碳涂层具有孔隙,并且其中所述孔隙各自具有约2纳米至约50纳米的孔径。

[0015] 4、如方案1所限定的负极,其不包含导电填料。

[0016] 5、如方案1所限定的负极,其中所述二维层状介孔碳涂层在硅基核上由选自以下的单体组合原位形成:i) 三乙炔基苯和二碘苯,ii) 三乙炔基苯和二溴苯,iii) 二乙炔基苯和三碘苯,iv) 二乙炔基苯和三溴苯,v) 对二乙烯基苯和三溴苯,以及vi) 1,4-苯二硼酸和三溴苯。

[0017] 6、如方案1所限定的负极,其中:

[0018] 所述活性材料以所述负极的总重量%的约70重量%至约95重量%的量存在;

[0019] 所述粘合剂以所述负极的总重量%的约5重量%至约30重量%的量存在;并且

[0020] 所述负极还包含以约0重量%至约30重量%的量存在的导电填料。

[0021] 7、如方案1所限定的负极,其中所述粘合剂选自:聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚环氧乙烷(PEO)、三元乙丙(EPDM)橡胶、羧甲基纤维素(CMC)、丁苯橡胶(SBR)、丁苯橡胶-羧甲基纤维素(SBR-CMC)、聚丙烯酸(PAA)、交联的聚丙烯酸-聚乙烯亚胺、聚酰亚胺、聚乙烯醇(PVA)、聚(丙烯酰胺-共-二烯丙基二甲基氯化铵)、海藻酸钠、及其组合。

[0022] 8、锂基电池,其包括:

[0023] 正极;

[0024] 负极,其包含:

[0025] 活性材料,其包括:

[0026] 硅基核;和

[0027] 与所述硅基核连续接触的二维层状介孔碳涂层,所述二维层状介孔碳涂层与硅基核一起膨胀和收缩;以及

[0028] 粘合剂;和

[0029] 浸在电解质溶液中的微孔聚合物隔膜,所述微孔聚合物隔膜置于所述正极和所述负极之间。

[0030] 9、如方案8所限定的锂基电池,其中:

[0031] 所述正极包含选自 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  (M由任意比率的Al、Co和Mg组成)、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  (M由任意比率的Co、Fe和Mn组成)、 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  (M由任意比率的Ni、Mn和Co组成)、和高效率镍-锰-钴材料的基于锂过渡金属氧化物的活性材料;并且

[0032] 所述电解质溶液包含有机溶剂和溶于所述有机溶剂的锂盐,所述有机溶剂选自环状碳酸酯、直链碳酸酯、脂族羧酸酯、 $\gamma$ -内酯、链结构醚、环醚、及其混合物,并且所述锂盐选自 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  (LiBOB)、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  (LiODFB)、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$  (LIFSI)、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (LITFSI)、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$  (LiFOP)、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (LiFAP)、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、及其混合物。

[0033] 10、如方案8所限定的锂基电池,其中所述硅基核具有约5纳米至约50微米的直径,并且所述二维层状介孔碳涂层具有约5纳米至约250纳米的总厚度。

[0034] 11、如方案8所限定的锂基电池,其中所述二维层状介孔碳涂层具有孔隙,并且其中所述孔隙各自具有约2纳米至约10纳米的孔径。

[0035] 12、如方案8所限定的锂基电池,其中所述负极不包含导电填料。

[0036] 13、如方案8所限定的锂基电池,其中所述二维层状介孔碳涂层在硅基核上由选自以下的单体组合原位形成:i) 三乙炔基苯和二碘苯,ii) 三乙炔基苯和二溴苯,iii) 二乙炔基苯和三碘苯,iv) 二乙炔基苯和三溴苯,v) 对二乙烯基苯和三溴苯,以及vi) 1,4-苯二硼酸和三溴苯。

[0037] 14、如方案8所限定的锂基电池,其中:

[0038] 所述活性材料以所述负极的总重量%的约70重量%至约95重量%的量存在;

[0039] 所述粘合剂以所述负极的总重量%的约5重量%至约30重量%的量存在;并且

[0040] 所述负极还包含以约0重量%至约30重量%的量存在的导电填料。

[0041] 15、如方案8所限定的锂基电池,其中所述粘合剂选自:聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚环氧乙烷(PEO)、三元乙丙(EPDM)橡胶、羧甲基纤维素(CMC)、丁苯橡胶(SBR)、丁苯橡胶-羧甲基纤维素(SBR-CMC)、聚丙烯酸(PAA)、交联的聚丙烯酸-聚乙烯亚胺、聚酰亚胺、聚乙烯醇(PVA)、聚(丙烯酰胺-共-二烯丙基二甲基氯化铵)、海藻酸钠、及其组合。

[0042] 16、制造负极活性材料的方法,其包括:

[0043] 在催化剂的存在下混合硅基核和介孔聚合物前体,由此使所述介孔聚合物前体原位聚合以形成保形涂布所述硅基核的二维层状介孔聚合物涂层;并且

[0044] 热处理保形涂布有二维层状介孔聚合物涂层的硅基核,由此碳化所述二维层状介孔聚合物涂层以在所述硅基核上形成介孔碳涂层。

[0045] 17、如方案16所限定的方法,其中所述介孔聚合物前体包括选自以下的单体组合:i) 三乙炔基苯和二碘苯,ii) 三乙炔基苯和二溴苯,iii) 二乙炔基苯和三碘苯,iv) 二乙炔基苯和三溴苯,v) 对二乙烯基苯和三溴苯,以及vi) 1,4-苯二硼酸和三溴苯。

[0046] 18、如方案16所限定的方法,其中所述混合在约18°C至约100°C的温度下完成,并且其中所述热处理在约300°C至约900°C的温度下完成。

[0047] 19、如方案16所限定的方法,其中所述催化剂包括四(三苯基膦)合钨(0)和碘化亚铜或者二氯双(三苯基膦)合钨(II)和碘化亚铜的组合。

[0048] 20、如方案16所限定的方法,其中所述混合在惰性气体流下在基于醚的溶剂中完成。

[0049] 附图描述

[0050] 本公开的实例的特征通过参照以下详细描述和附图将变得明显,其中类似的附图标记对应于类似——尽管可能并不相同——的组件。为了简洁起见,具有先前描述的功能的附图标记或特征可以结合或不结合它们出现在其中的其它附图进行描述。

[0051] 图1是用于本文所公开的负极的活性材料的一个实例的横截面图;

[0052] 图2是集流体上的负极的一个实例的横截面图;

[0053] 图3是锂离子电池的一个实例的透视示意图,该锂离子电池包括本文所公开的负极的一个实例;

[0054] 图4是锂-硫电池的一个实例的透视示意图,该锂-硫电池包括本文所公开的负极的一个实例;

[0055] 图5A和5B是由本文所公开的方法的一个实例制备的活性材料的实例的扫描透射电子显微镜(“STEM”)图像,使用100纳米的标量尺;和

[0056] 图6是显示包括由本文所公开的活性材料(即,涂布有二维层状介孔碳涂层的硅纳米粉末)的一个实例形成的负极的扣式电池以及包括由比较例活性材料(即,在其上没有任何涂层的硅纳米粉末)形成的负极的比较例扣式电池在容量保持率和效率方面的循环稳定性的图。

## 具体实施方式

[0057] 硅的高理论容量(例如,4200mAh/g)使得其成为用作锂离子电池中的负极活性材料

的理想材料。然而,已发现具有高比容量的负极活性材料(例如,硅粒子)在锂电池的充电/放电期间也具有大的体积膨胀和收缩。在充电/放电期间负极活性材料经历的大体积变化(例如,约300%)导致负极活性材料破裂,爆裂或其它机械降解,这导致电接触损失和不良的循环寿命。不良的循环性能通常包括大的容量衰减,其可由因为大的体积变化导致负极中的负极活性材料与导电填料之间的接触故障造成。

[0058] 在本文所公开的实例中,已发现一种提高硅基活性材料循环性能的方法是通过将硅基核封装在二维层状介孔碳涂层中。该二维层状介孔碳涂层具有柔性和弹性,其允许介孔碳涂层在电池循环过程中与硅基核一起膨胀和收缩。因此,当在负极充电过程中硅基核的体积膨胀时,以及当在负极放电过程中硅基核的体积收缩时,介孔碳涂层与硅基核保持连续接触。该二维层状介孔碳涂层的柔性/弹性使得它在没有外力(例如,硅基核的力)施加至其上时可以恢复其初始形状。

[0059] 二维层状介孔碳涂层与硅基核一起膨胀和收缩而不被降解的能力给硅基核提供了在整个放电和充电过程中的保护表面。二维层状介孔碳涂层(相比于仅有硅)不易受到破裂、爆裂或机械降解的影响,并因此实际上有助于保持硅基核在整个电池循环过程中的完整性。因此,本文所公开的负极具有改进的循环性能,其转而提高了锂电池的循环性能和稳定性。

[0060] 另外,二维层状介孔碳涂层是导电的,并因此增强了活性材料的电导率。在一些情况中,二维层状介孔碳涂层可充当负极中的导电填料。因为介孔碳涂层是导电的,并且如前所述,与硅基核保持连续接触,所以在一些情况中,负极可能不需要任何额外的导电填料来制备。

[0061] 此外,已发现锂-硫电池和锂离子电池的循环寿命可能都受限于电池放电过程中特定的物类从正极通过多孔聚合物隔膜到负极的迁移、扩散或穿梭。

[0062] 对于锂-硫电池来说,寿命周期可能受限于电池放电过程中锂-多硫化物中间体( $\text{LiS}_x$ ,其中 $x$ 为 $2 < x < 8$ )从正极通过多孔聚合物隔膜到负极的迁移、扩散或穿梭。在硫基正极处生成的锂-多硫化物中间体可溶于电解质,并可以迁移到负极,在负极中它们以寄生方式与负极中的锂反应以生成低阶锂-多硫化物中间体。这些低阶锂-多硫化物中间体扩散回到正极,并重新生成更高阶的锂-多硫化物中间体。由此,发生穿梭效应。这种效应导致该电池的降低的硫利用率、自放电、低劣的循环性能、和降低的库仑效率。不受任何理论的束缚,据信即使少量的锂-多硫化物中间体也会形成可以永久粘结到负极上的不溶性分子,如硫化二锂( $\text{Li}_2\text{S}$ )。这会导致在负极处活性锂的寄生损失,这阻止了可逆的电极运行并降低了锂-硫电池的使用寿命。

[0063] 类似地,已发现锂离子电池受到来自正极的过渡金属阳离子溶出的严重影响,这造成加速的容量衰减,并因此导致电池中耐久性的损失。过渡金属阳离子从电池的正极迁移到负极,导致其“中毒”。例如,从正极的尖晶石 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 溶出的 $\text{Mn}^{+2}$ 、 $\text{Mn}^{+3}$ 、或 $\text{Mn}^{+4}$ 阳离子可以使硅基负极中毒。例如, $\text{Mn}^{+2}$ 阳离子可迁移通过电池电解质和多孔聚合物隔膜,并沉积到硅基负极上。当沉积到硅基负极上时, $\text{Mn}^{+2}$ 阳离子成为Mn金属。相对少量(例如,90ppm)的Mn金属可以使负极中毒并阻止可逆的电极运行,因此严重影响电池的使用寿命。在电池暴露于高于室温的温度( $> 40^\circ\text{C}$ )时,Mn沉积在负极的有害影响显著增强,不论暴露是发生在仅仅储存过程中(即,在某种荷电状态中简单处于开路电压下)或是在电池运行期间(即,在充

电期间、放电期间、或充电-放电循环期间)。

[0064] 在本文所公开的负极中,二维层状介孔碳涂层阻止活性材料的硅基核(在其中可具有锂离子)与电池中的电解质直接接触。这阻止了容纳在活性材料的硅基核中的锂离子与电解质和/或潜在有害的化合物(如锂-硫电池中的 $S_x$ 多硫化物或锂离子电池中的过渡金属阳离子)反应。因此,介孔碳涂层可以减缓穿梭效应或中毒效应,并且转而可以提高电池的效率和循环寿命。

[0065] 现在参考图1,其描绘了用于负极(图2中的附图标记11)的活性材料10的一个实例。活性材料10包含硅基核12。活性材料10还包含封装硅基核12的二维层状介孔碳涂层14。因为涂层14的长度(即,围绕硅基核12测量的那样)和涂层14的厚度(即,从核12的表面测量到涂层14的表面),涂层14被认为是二维的。硅基核12具有约5纳米至约50微米的直径。封装硅基核12的介孔碳涂层14具有约5纳米至约250纳米的总厚度。在一个实例中,介孔碳涂层14的范围可以为几层厚至几百层厚(例如,约2层至约500层厚)。介孔碳涂层14的每个单独的层为约0.5纳米厚。

[0066] 硅基核12可由硅、二氧化硅( $SiO_2$ )、低价氧化硅( $SiO_x$ ,其中 $x$ 为 $0 < x < 2$ )、硅合金、及其组合形成。硅合金的一些实例包括二元、三元、或四元含硅合金,例如Si-Sn、Si-Al、Si-Fe、SiSnFe、SiSnAl、SiFeCo、SiAlFeSn等。要理解的是硅合金可具有各元素的不同比率。例如,硅合金可以是 $Si_{(1-x)}Sn_x$ ,其中( $0 < x < 1$ )。硅基核12可以是单一粒子或多种粒子。如前所述,硅基核12具有约5纳米至约50微米的直径,因此可以是纳米粒子或微粒子。在一个实例中,硅基核12由粉末(例如,硅或硅合金纳米粉末)组成。另外,硅基核12可以具有不同的形貌,如球形粒子、纳米管状结构、纳米纤维、多孔结构等。要理解的是硅基核12也可以是包含位于第一硅基核材料上的第二硅基核材料的多层材料。在一个实例中,硅基核12可包含硅基材料和其上的二氧化硅涂层。

[0067] 通过在催化剂的存在下混合硅基核12和介孔聚合物前体,可在硅基核12上形成介孔碳涂层14。将硅基核12和介孔聚合物前体与催化剂混合使得介孔聚合物前体在硅基核12上原位聚合,由此形成保形涂布硅基核12的二维介孔聚合物涂层。保形涂布表示所形成的复合物封装或包围硅基核12。

[0068] 在一个实例中,介孔聚合物前体可以是提供碳源的单体组合。一些可使用的单体组合的实例包括三乙炔基苯和二碘苯、或三乙炔基苯和二溴苯、或二乙炔基苯和三碘苯、或二乙炔基苯和三溴苯。这些单体组合各自都能够进行Sonogashira偶联反应。在另一实例中,对二乙烯基苯和三溴苯可用作单体。这一反应称为Hecking偶联反应。在又一实例中,1,4-苯二硼酸和三溴苯可用作单体。这一反应称为Suzuki偶联反应。在一个实例中,将三乙炔基苯和二碘苯的混合物用来形成介孔聚合物涂层(在图1中未示出)。要理解的是介孔聚合物前体不是形成残碳材料(例如,来自石油的重芳烃渣油;化学工艺沥青;来自纸浆工业的木质素;酚醛树脂;以及碳水化合物材料,如糖类和聚丙烯腈类)。

[0069] 催化剂引发偶联反应。在一个实例中,该催化剂可以为钯(0)基催化剂、钯(II)基催化剂、铜基催化剂、或镍基催化剂。合适的催化剂组合包括四(三苯基膦)合钯(0)( $Pd(PPh_3)_4$ )和碘化亚铜。另一合适的实例包括二氯双(三苯基膦)合钯(II)( $PdCl_2(PPh_3)_2$ )。

[0070] 在一个实例中,该偶联反应可通过将(一种或多种)催化剂、硅基核12、和(一种或多种)单体(即,介孔聚合物前体)添加到有机溶剂中形成混合物来进行。溶剂的一些实例包

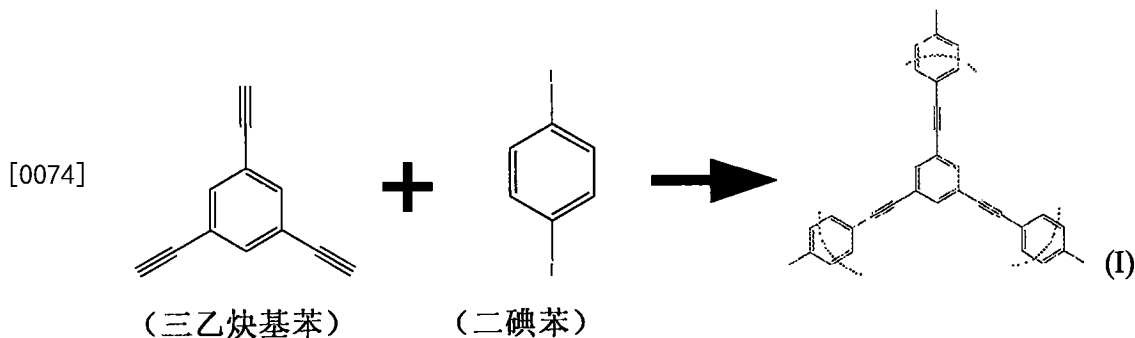


括二甲基甲酰胺 (DMF)、四氢呋喃 (THF)、以及本领域技术人员已知的其它基于醚的溶剂。

[0071] 在一种情况中,该反应可以在环境条件下发生。例如,当使用钯 (II) 催化剂时,可以使用环境条件。要理解的是所述环境条件包括室温 (例如,约18°C至约25°C) 和大气压。在另一实例中,可将混合物置于惰性环境中,从而防止任何不合意的与氧进行的副反应发生 (在图1中未示出)。任意前述的反应 (例如, Sonogashira 偶联反应、Hecking 偶联反应、Suzuki 偶联反应) 可在惰性环境中发生。当使用镍基催化剂时,该反应在惰性环境中进行。在一个实例中,氩气、氮气、或任意其它惰性气体可用来生成惰性环境以避免在升高温度下的不期望的氧化。

[0072] 该偶联反应可以根据所用溶剂的类型在约18°C (例如,室温) 至约100°C 的温度下发生。例如,当使用THF作为溶剂时,温度可为最高约80°C,并且当使用DMF作为溶剂时,温度可为最高约100°C。该偶联反应可以发生约1小时至约10小时的时间。要理解的是反应发生的时间越长,硅基核12上的涂层可能越厚。

[0073] 在一个实例中, Sonogashira 偶联反应可用于制备介孔碳涂层14。将三乙炔基苯和二碘苯的混合物添加到作为溶剂的THF中。还将四 (三苯基膦) 合钯 (0) 和碘化亚铜的组合作为催化剂添加到溶剂中以形成混合物。硅基核12也被添加到该混合物中。将氮气流引入通过混合物来生成惰性环境。将混合物加热至100°C持续约1小时至约10小时的时间,发生以下偶联反应 (I):



[0075] 在偶联反应 (I) 中,三乙炔基苯的炔烃和二碘苯的芳基卤化物在四 (三苯基膦) 合钯 (0) 和碘化亚铜催化剂的存在下将形成碳-碳键。单体三乙炔基苯在三个不同的方向上含有各自的炔烃。这些基团将会在三个不同方向的每一个上原位聚合,由此形成保形涂布硅基核12的交联结构。

[0076] 在二维层状介孔聚合物涂层保形涂布硅基核12之后,可以热处理聚合物涂布的硅基核12。在一个实例中,热处理可在约300°C至约900°C 的温度下进行。热处理使得二维层状介孔聚合物涂层碳化。聚合物涂层的碳化形成硅基核12上的二维层状介孔碳涂层14。

[0077] 要理解的是二维层状介孔聚合物涂层的孔隙形成遍布介孔碳涂层14的孔隙13。孔隙13存在于涂层14的不同层中,尽管图1中示意性地显示出孔隙13,但是在实际涂层14的横截面中可能难以看出孔隙13。介孔碳涂层14的各孔隙13可具有约2纳米至约50纳米的直径。要理解的是,孔隙13促进锂离子传输通过介孔碳涂层14。据信由于介孔13和由于介孔碳涂层14的导电性,负极11的倍率性能可得到改善 (相比于仅包含硅核的负极)。

[0078] 活性材料10可用于负极11中。现在参考图2来讨论制造负极11的方法的实例。

[0079] 在制备负极11的实例中,将活性材料10与其它负极组分混合来形成分散体或浆料。其它负极组分的实例可包括粘合剂16,以及在一些实例中,导电填料18。

[0080] 在制备分散体或浆料的实例中,将粘合剂16混合到溶剂中以形成溶液。粘合剂16的实例可包括聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚环氧乙烷(PEO)、三元乙丙(EPDM)橡胶、羧甲基纤维素(CMC)、丁苯橡胶(SBR)、丁苯橡胶-羧甲基纤维素(SBR-CMC)、聚丙烯酸(PAA)、交联的聚丙烯酸-聚乙烯亚胺、聚酰亚胺、或本领域技术人员已知的任何其它合适的粘合剂材料。其它合适的粘合剂包括聚乙烯醇(PVA)、海藻酸钠或其它水溶性粘合剂。

[0081] 合适的可与粘合剂16混合以形成溶液的溶剂的实例可包括极性非质子溶剂。合适的极性非质子溶剂的实例包括二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砷(DMSO)或另一种路易斯碱、或其组合。当使用水溶性粘合剂如海藻酸钠时,该溶剂可以是水。

[0082] 在其中使用导电填料18的情况中,导电填料18可以是高表面积碳,如乙炔黑(即,炭黑)。其它合适的导电填料18的实例包括石墨烯、石墨、碳纳米管、和/或碳纳米纤维。在又一实例中,使用导电填料18的组合,如炭黑和碳纳米纤维。可以将导电填料18并入以确保负极侧集流体(即,载体20)和活性材料10之间的电子传导。也可以不包含导电填料18,因为涂层14是导电的,由此能够充当导电填料。

[0083] 在一个实例中,分散体/浆料包含极性非质子溶剂、粘合剂16、(一种或多种)活性材料10,以及在一些情况中,导电填料18。分散体/浆料中包含的极性非质子溶剂的量取决于粘合剂16溶液的浓度和浆料中使用的粘合剂溶液的量。在一个分散体/浆料的实例中,活性材料10的量为约70重量%至约95重量%(基于分散体/浆料的总固体重量%),导电填料18的量为约0重量%至约30重量%(基于分散体/浆料的总固体重量%),并且粘合剂16的量为约5重量%至约30重量%(基于分散体/浆料的总固体重量%)。

[0084] 在添加了所有组分以形成分散体/浆料之后,可通过研磨来混合分散体。研磨有助于使分散体/浆料转化成可涂布的混合物。低剪切研磨或高剪切研磨可用于混合分散体/浆料。分散体/浆料研磨时间为约10分钟至约20小时,取决于研磨剪切率。在一个实例中,使用行星式混合器约3小时来研磨分散体/浆料。

[0085] 然后将分散体沉积到载体20上。在一个实例中,载体20是负极侧集流体。要理解的是载体20可由铜或本领域技术人员已知的任何其它合适的导电材料形成。所选的载体20应当能够将自由电子收集和移动至与其连接的外电路以及从与其连接的外电路收集和移动自由电子。

[0086] 可使用任意合适的技术使分散体沉积。例如,可将分散体浇铸在载体20的表面上,或可以将其铺展在载体20的表面上,或可使用狭缝式模头涂布机(slot die coater)将其涂布在载体20的表面上。

[0087] 所沉积的分散体可暴露于干燥过程来移除任何残留的溶剂。干燥可使用任意合适的技术来完成。干燥可在约60°C至约200°C的升高温度下进行。在一些实例中,还可将真空用于加速干燥过程。如干燥过程的一个实例那样,所沉积的分散体可暴露于约120°C下的真空中约12至24小时。

[0088] 干燥过程导致在载体20的表面上形成涂层。该涂层是负极11。在一个实例中,经干燥的浆料(即涂层)的厚度为大约5微米至大约500微米。在另一个实例中,经干燥的浆料(即涂层)的厚度为大约10微米至大约100微米。负极11的厚度在与形成负极11的经干燥的分散体相比时稍微降低。负极11的厚度降低可能部分出于由加热导致收缩的原因。

[0089] 因此,干燥在载体20上的分散体之后,形成负极11,其包含活性材料10(即,具有介孔碳涂层14的硅基核12)、粘合剂16、和在一些情况下,导电填料18。

[0090] 在形成负极11的过程中,除去(一种或多种)溶剂,由此所得的电极11包含大约70重量%至大约95重量%(基于负极11的总重量%)的活性材料10、大约5重量%至最高30重量%(基于负极11的总重量%)的粘合剂16和0重量%至最高30重量%(基于负极11的总重量%)的导电填料18。

[0091] 在一些实例中,负极11可以与锂电配对。在一个实例中,包含活性材料10的负极11可以与锂金属配对以形成半电池。

[0092] 在用于锂离子电池30(图3)或锂-硫电池40(图4,也可称为硅-硫电池)之前,本文所公开的负极11的实例可进行预锂化。当要将负极用于锂-硫电池40中时,预锂化可能是特别合意的。

[0093] 在一个实例中,负极使用锂-硅(Li-Si)半电池法预锂化。更具体而言,使用硅基负极11组装Li-Si半电池。该Li-Si半电池浸在预锂化电解质中。

[0094] 预锂化电解质的实例包括锂金属或溶解在溶剂或溶剂混合物中的锂盐。作为实例,该锂盐可以是 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI,或双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂)、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (LiBOB)、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ (LiODFB)、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ (LiFOP)、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (LiFSI)、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ (LiFAP)、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 及其组合。在一个实例中,该预锂化电解质中的锂盐是1M  $\text{LiPF}_6$ 。

[0095] 在一个实例中,锂盐或锂金属溶解在二甲氧基乙烷(DME)和氟代碳酸亚乙酯(FEC)的溶剂混合物中。该溶剂的体积比(DME对FEC)为10:1至1:10。在一个实例中,DME对FEC的体积比为3:1。已经发现,使用FEC作为助溶剂在预锂化过程中在硅基负极11的(一个或多个)暴露表面上形成了合意的固体电解质相间(SEI)层(未示出)。FEC是活性的,并容易在预锂化过程中分解以形成SEI层。在另一实例中,乙二醇(DEC)和FEC可以用作溶剂混合物以溶解锂金属。这些溶剂的体积比(DEC对FEC)也为10:1至1:10。在一个实例中,DEC对FEC的体积比为3:1。

[0096] 向该半电池施加电压电位,这导致电解质中的至少一部分组分分解。分解产物沉积在负极11的(一个或多个)暴露表面上以形成SEI层。分解产物可以是 $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 、F取代的亚乙基二碳酸锂(F-LEDC)、不饱和的聚烯烃等等。将该电压电位施加足以形成SEI层的时间。在一个实例中,当使用较高的电流时,暴露时间可以较短。类似地,当使用较低的电流时,暴露时间可以较长。该SEI层可以具有大约10纳米或更小的厚度。

[0097] 在另一实例中,负极11可以通过使具有位于二者之间的上述预锂化电解质的锂-硅电池短路来预锂化。这可以用大约1小时至大约24小时的时间来完成。

[0098] 在预锂化过程中,锂离子自锂金属溶出(或退镀)并能够扩散到负极11中,由此锂化负极11。要理解的是,仅有锂离子可以扩散通过碳涂层14从而与活性材料10的硅基核12形成合金。其它组分,如电解质、阴离子等不能穿过碳涂层14。

[0099] 当预锂化完成时,可以冲洗锂化负极以除去任何残留的预锂化电解质,并随后可用于锂离子电池30(图3)或锂-硫电池40(图4)。

[0100] 负极11的活性材料10可充分进行锂嵌入和脱嵌。因此,载体20(负极侧集流体)上形成的负极11可用于锂离子电池30。锂离子电池30的一个实例显示在图3中。

[0101] 在图3中,负极11含有由硅基核12与在其上形成的二维层状介孔碳涂层14组成的活性材料粒子10。如图3所示,除负极11和负极侧集流体20之外,锂离子电池30包括正极22、正极侧集流体26和位于负极11与正极22之间的多孔隔膜24。

[0102] 在图3中,正极22可以由能够充分进行锂嵌入和脱嵌的任何锂基活性材料形成,而铝或另一合适的集流体26充当锂离子电池30的正极端子。适于正极22的常见的一类已知锂基活性材料包括层状锂过渡金属氧化物。该锂基活性材料的一些具体实例包括尖晶石锂锰氧化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、锂钴氧化物( $\text{LiCoO}_2$ )、镍-锰氧化物尖晶石( $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_2$ )、层状镍-锰-钴氧化物(具有通式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ,其中M由任意比率的Ni、Mn和/或Co组成)。层状镍-锰氧化物尖晶石的一个具体实例为。其它合适的锂基活性材料包括 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_{x+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  (LMO,  $0 < x < 1$ 且 $0 < y < 0.1$ )、或锂铁多阴离子氧化物,如磷酸铁锂( $\text{LiFePO}_4$ )或氟磷酸铁锂( $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ )。还可以使用其它锂基活性材料,如 $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  (M由任意比率的Al、Co和/或Mg组成)、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{M}_{x+y}\text{O}_2$ 或 $\text{LiMn}_{1.5-x}\text{Ni}_{0.5-y}\text{M}_{x+y}\text{O}_4$  (M由任意比率的Al、Ti、Cr和/或Mg组成)、稳定化的锂锰氧化物尖晶石( $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ,其中M由任意比率的Al、Ti、Cr和/或Mg组成)、锂镍钴铝氧化物(例如, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 或NCA)、铝稳定化的锂锰氧化物尖晶石( $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_y\text{O}_4$ )、锂钒氧化物( $\text{LiV}_2\text{O}_5$ )、 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  (M由任意比率的Co、Fe和/或Mn组成)以及任何其它高效率的镍-锰-钴材料(HE-NMC、NMC或 $\text{LiNiMnCoO}_2$ )。“任意比率”指的是任何元素可以以任意量存在。因此,例如M可以是Al,具有或不具有Co和/或Mg,或所列举的元素的任意其它组合。在另一个实例中,可以在锂过渡金属基活性材料的任意实例的晶格中进行阴离子取代以稳定晶体结构。例如,任意O原子可用F原子取代。

[0103] 正极22的锂基活性材料可以与聚合粘合剂和高表面积碳(即导电填料)相互混合。合适的粘合剂包括任意的对于粘合剂16所列举的那些,如聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚环氧乙烷(PEO)、三元乙丙(EPDM)橡胶、羧甲基纤维素(CMC)、丁苯橡胶(SBR)、丁苯橡胶-羧甲基纤维素(SBR-CMC)、聚丙烯酸(PAA)、交联的聚丙烯酸-聚乙烯亚胺、聚酰亚胺、聚乙烯醇(PVA)、海藻酸钠、或其它合适的粘合剂。聚合粘合剂在结构上将锂基活性材料和高表面积碳固定在一起。高表面积碳的一个实例是乙炔黑。该高表面积碳确保正极侧集流体26与正极22的活性材料粒子之间的电子传导。

[0104] 正极侧集流体26可以由铝或本领域技术人员已知的任何其它合适的导电材料形成。

[0105] 图3中的多孔隔膜24(其作为电绝缘体和机械载体起作用)夹在负极11与正极22之间以防止两个电极11、22之间的物理接触和短路的发生。除了两个电极11、22之间提供物理阻隔之外,多孔隔膜24确保锂离子(在图3中标记为黑点和具有(+)电荷的空心圆)和相关阴离子(在图3中标记为具有(-)电荷的空心圆)穿过填充其孔隙的电解质溶液。这有助于确保锂离子电池30的正常运行。

[0106] 多孔隔膜24可以是聚烯烃膜。该聚烯烃可以是均聚物(衍生自单一单体组分)或杂聚物(衍生自超过一种单体组分),并可以是直链或支链的。如果使用衍生自两种单体组分的杂聚物,该聚烯烃可以采取任何共聚物链排列,包括嵌段共聚物或无规共聚物的那些。如果该聚烯烃是衍生自超过两种单体组分的杂聚物,那么也同样如此。作为实例,该聚烯烃膜可以由聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、PE和PP的共混物、或PE和/或PP的多层结构化多孔薄膜构成。

[0107] 在其它实例中,多孔隔膜24可以由另一聚合物形成,该聚合物选自聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚酰胺(Nylons)、聚氨酯、聚碳酸酯、聚酯、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚砜(PES)、聚酰亚胺(PI)、聚酰胺-酰亚胺、聚醚、聚甲醛(例如缩醛)、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚丁烯、丙烯腈-丁二烯苯乙烯共聚物(ABS)、聚苯乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚氯乙烯(PVC)、聚硅氧烷聚合物(如聚二甲基硅氧烷(PDMS))、聚苯并咪唑(PBI)、聚苯并噁唑(PBO)、聚亚苯基类(例如PARMAX™(Mississippi Polymer Technologies, Inc., Bay Saint Louis, Mississippi))聚芳醚酮、聚全氟环丁烷、聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯共聚物和三聚物、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、液晶聚合物(例如VECTRAN™(Hoechst AG, Germany)、ZENITE®(DuPont, Wilmington, DE))、聚(对羟基苯甲酸)、聚芳酰胺、聚苯醚和/或其组合。在又一实例中,多孔隔膜24可以选自聚烯烃(如PE和/或PP)与一种或多种上文列举的聚合物的组合。

[0108] 多孔隔膜24可以含有由干法或湿法制造的单层或多层层压材料。例如,聚烯烃和/或其它列举的聚合物的单一层可以构成多孔隔膜24的整体。但是,作为另一个实例,类似或不类似的聚烯烃和/或聚合物的多个离散层可以组装成多孔隔膜24。在一个实例中,一种或多种聚合物的离散层可以涂布在聚烯烃的离散层上以形成多孔隔膜24。此外,该聚烯烃(和/或其它聚合物)层,以及任何其它任选聚合物层,可以以纤维层的形式进一步包含在多孔隔膜24中以帮助提供具有适当的结构和孔隙特性的多孔隔膜24。其它合适的多孔隔膜24还包括具有连接于其上的陶瓷层的那些,以及在聚合物基质中具有陶瓷填料的那些(即有机-无机复合基质)。

[0109] 能够在负极11与正极22之间传导锂离子的任何适当的电解质溶液可用于锂离子电池30。在一个实例中,该电解质溶液可以是非水液体电解质溶液,其包括溶解在有机溶剂或有机溶剂混合物中的锂盐。可以溶解在有机溶剂中以形成非水液体电解质溶液的锂盐的实例包括 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (LiBOB)、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ (LiODFB)、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ (LIFSI)、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LITFSI)、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ (LiFOP)、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ (LiFAP)、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、及其混合物。这些和其它类似的锂盐可以溶解在多种有机溶剂中,如环状碳酸酯(碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯)、直链碳酸酯(碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯)、脂族羧酸酯(甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯)、 $\gamma$ -内酯( $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯)、链结构醚(1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷、四乙二醇二甲醚)、环醚(四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧杂环戊烷)及其混合物。

[0110] 如图3中所示,锂离子电池30还包括连接负极11与正极22的可中断的外电路32。锂离子电池30还可以支持负载装置28,其可以有效地连接到外电路32上。负载装置28接收来自锂离子电池30放电时穿过外电路32的电流的电能量。虽然负载装置28可以是任何数量的已知电动装置,功率消耗负载装置28的若干具体实例包括用于混合动力车辆或全电动车辆的电动机、手提电脑、移动电话和无线电动工具。但是,负载装置28还可以是将锂离子电池30充电以存储能量的发电设备。例如,风车和太阳能电池板可变和/或间歇地产生电力的倾向通常导致需要储存过剩能量以备后用。

[0111] 锂离子电池30还可以包括多种其它组件,这些组件虽然并未显示在这里,但仍然是本领域技术人员已知的。例如,锂离子电池30可以包括外壳、垫片、端子、极耳(tab)和为

了性能相关或其它实际目的而可位于负极11和正极22之间或附近的任何其它合意的组件或材料。此外,锂离子电池30的尺寸与形状,以及其主要组件的设计和化学组成可以根据为此进行设计的特定应用而改变。例如,电池供能的汽车和手持式消费电子装置是其中锂离子电池30最有可能被设计成不同尺寸、容量和功率输出规格的两种情况。如果负载装置28如此需要的话,锂离子电池30还可以与其它类似的锂离子电池串联和/或并联连接以产生更大的电压输出和电流(如果并联布置)或电压(如果串联布置)。

[0112] 锂离子电池30通常通过在负极11与正极22之间可逆地传递锂离子来运行。在完全充电的状态下,电池30的电压处于最大值(通常为1.5V至5.0V);而在完全放电的状态下,电池30的电压处于最小值(通常为0V至1.5V)。本质上,在正极和负极22、11中活性材料的费米能级在电池运行过程中改变,且二者之间的差值(称为电池电压)也如此。该电池电压在放电过程中降低,费米能级变得彼此更接近。在充电过程中,发生相反的过程,随着费米能级被分开,电池电压升高。在电池放电过程中,外部负载装置28使得电子电流能够在外电路32中以使得费米能级之间的差值(和相应地,电池电压)降低的方向流动。在电池充电过程中发生相反过程:电池充电器迫使电子电流在外电路32中以使得费米能级之间的差值(和相应地,电池电压)升高的方向流动。

[0113] 在放电开始时,锂离子电池30的负极11含有高浓度的插层锂,而正极22相对贫化。当负极11含有足够较高相对量的插层锂时,锂离子电池30可以经由将外电路32封闭以连接负极11和正极22时发生的可逆电化学反应来产生有利的电流。在此类情况下封闭外电路的建立造成插层锂从负极11中抽出。当它们在负极-电解质界面处离开插层宿体时,抽出的锂原子分裂成锂离子(标识为黑点和具有(+)电荷的空心圆)和电子( $e^-$ )。

[0114] 正极22与负极11之间的化学电位差(范围为大约1.5V至大约5.0V,取决于电极11、22的确切化学组成)驱动插层锂在负极11处的氧化所产生的电子( $e^-$ )朝向正极22穿过外电路32。该锂离子同时由电解质溶液携带朝向正极22穿过多孔隔膜24。流经外电路32的电子( $e^-$ )和迁移穿过多孔隔膜24的锂离子在电解质溶液中最终重新结合并在正极22处形成插层锂。通过外电路32的电流可以被约束和引导穿过负载装置28,直到负极11中插层锂的含量降至低于可运转水平或电能停止的需要。

[0115] 锂离子电池30可以在其可用容量的部分或完全放电后再充电。为了使锂离子电池30充电,将外部电池充电器连接到正极与负极22、11上,以驱动电池放电电化学反应逆向进行。在重新充电的过程中,电子( $e^-$ )经外电路32朝向负极11回流,且锂离子由电解质携带穿过多孔隔膜24朝向负极11返回。该电子( $e^-$ )与锂离子在负极11处再结合,由此用插层锂将其重新装满以便在下一个电池放电循环过程中消耗。

[0116] 可用于使锂离子电池30充电的外部电池充电器可以根据锂离子电池30的尺寸、构造和特定最终用途而改变。一些合适的外部电池充电器包括插入AC壁式插座和汽车交流发电机的电池充电器。

[0117] 现在参考图4,显示了本文中描述的具有负极11的锂(或硅)-硫电池40的一个实例。锂-硫电池40含有负极11、负极侧集流体20、正极22'、正极侧集流体26和位于负极11与正极22'之间的多孔隔膜24。要理解的是,多孔隔膜24可以是与本文中描述的用于锂离子电池30的相同类型的多孔隔膜24。此外,本文中对于锂离子电池30所描述的负极集流体20和正极集流体26也可用于锂-硫电池40。

[0118] 对于锂-硫电池40,该电解质溶液包含醚基溶剂和溶解在该醚基溶剂中的锂盐。醚基溶剂的实例包括环醚,如1,3-二氧杂环戊烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃,和链结构醚,如1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷、四乙二醇二甲醚(TEGDME)、聚乙二醇二甲醚(PEGDME)及其混合物。锂盐的实例包括 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  ( $\text{LiBOB}$ )、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  ( $\text{LiODFB}$ )、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$  ( $\text{LIFSI}$ )、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  ( $\text{LITFSI}$ )、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$  ( $\text{LiFOP}$ )、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  ( $\text{LiFAP}$ )、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、及其混合物。

[0119] 对于锂-硫电池40,正极22'可包含可以与充当锂-硫电池40的正极端子的铝或另一合适的集流体充分进行合金化和去合金化的任何硫基活性材料。硫基活性材料的实例包括 $\text{S}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_2$ 、和 $\text{Li}_2\text{S}$ 。硫基活性材料的另一实例包括硫-碳复合材料。在一个实例中,正极22'中S与C的重量比为1:9至9:1。

[0120] 正极22'的硫基活性材料可以与聚合物粘合剂和导电填料相互混合。合适的粘合剂包括任意的之前对于粘合剂16所描述的那些。聚合物粘合剂在结构上将硫基活性材料和导电填料固定在一起。导电填料的一个实例是高表面积碳,如乙炔黑或活性炭。该导电填料确保正极侧集流体26与硫基活性材料之间的电子传导。在一个实例中,正极活性材料和聚合物粘合剂可以与碳一起封装。

[0121] 正极与负极22'、11分别与集流体26、20接触。负极侧集流体20收集和移动自由电子至外电路32或从外电路32收集和移动自由电子。正极侧集流体26收集和移动自由电子至外电路32或从外电路32收集和移动自由电子。

[0122] 锂-硫电池40可以支持负载装置28,其可以可操作地与外电路32连接。负载装置28接收来自锂-硫电池40放电时穿过外电路32的电流的电能馈送。虽然负载装置28可以是任何数量的已知电动装置,功率消耗负载装置的若干具体实例包括用于混合动力车辆或全电动车辆的电动机、手提电脑、移动电话和无线电动工具。但是,负载装置28还可以是使锂-硫电池40充电以存储能量的发电设备。例如,风车和太阳能电池板可变和/或间歇地产生电力的倾向通常导致需要储存过剩能量以备后用。

[0123] 锂-硫电池40可以包括多种其它组件,这些组件虽然并未显示在这里,但仍然是本领域技术人员已知的。例如,锂-硫电池40可以包括外壳、垫片、端子、极耳和为了性能相关或其它实际目的而可位于负极11和正极22'之间或附近的任何其它合意的组件或材料。此外,锂-硫电池40的尺寸与形状,以及其主要组件的设计和化学组成可以根据为此进行设计的特定应用而改变。例如,电池供能的汽车和手持式消费电子装置是其中锂-硫电池40最有可能被设计成不同尺寸、容量和功率输出规格的两种情况。如果负载装置28需要如此的话,锂-硫电池40还可以与其它类似的锂-硫电池40串联和/或并联连接以产生更大的电压输出和电流(如果并联布置)或电压(如果串联布置)。

[0124] 锂-硫电池40可以在电池放电过程中生成可用电流(在图4中显示为附图标记42)。在放电过程中,在电池40中的化学过程包括锂从负极11的表面上溶出以及锂离子( $\text{Li}^+$ )混入到正极22'中的碱金属多硫化物盐(即 $\text{Li}_2\text{S}_n$ )中。因此,当电池40放电时,在正极22'的表面上按序形成多硫化物(硫被还原)。在正极22'与负极11之间的化学电位差(范围为大约1.5伏至3.0伏,取决于电极11、22'的确切化学组成)驱动锂在负极11处溶出所产生的电子朝向正极22'穿过外电路32。通过外电路32的所得电流可以被约束和引导穿过负载装置28,

直到负极11中的锂耗尽且锂-硫电池40的容量减少。

[0125] 可以通过将外部电源施加到锂-硫电池40以使电池放电过程中发生的电化学反应逆向进行,从而在任意时间对锂-硫电池40进行充电或重新供能。在充电过程中(在图4中显示为附图标记44),锂电镀到负极11上,并在正极22'处形成硫。将外部电源连接到锂-硫电池40上迫使锂在正极22'处发生其它的非自发氧化以产生电子和锂离子。电子经由外电路32向负极11回流,且由电解质携带的锂离子(Li<sup>+</sup>)穿过多孔膜24朝向负极11返回,电子和锂离子在负极11处再结合,且由此为其补充锂以便在下一个电池放电循环过程中消耗。可用于使锂-硫电池40充电的外部电源可以根据锂-硫电池40的尺寸、构造和特定最终用途而改变。一些合适的外部电源包括插入AC壁式插座和汽车交流发电机的电池充电器。

[0126] 为了进一步说明本公开,在本文中给出了实施例。要理解的是,为了说明目的而提供该实施例,并且不解释为限制本公开的范围。

[0127] 实施例

[0128] 实施例1

[0129] 在一个实施例中,将三乙炔基苯和二碘苯的混合物添加到THF中。还将四(三苯基膦)合钯(0)和碘化亚铜的组合作为催化剂添加到THF中形成混合物。单体与催化剂的摩尔比分别为约9:1。溶剂中单体的浓度为每100毫升约100毫克。硅粉(即,硅基核材料)也被以约4:1的硅与单体的质量比添加到该混合物中。将氮气流引导通过混合物,并将混合物加热到40°C并持续约8小时。该反应在硅粉粒子上形成聚合物涂层,在此聚合物涂层具有约20纳米的厚度。

[0130] 然后将所得的产物(即,经涂布的硅粉粒子)进行热处理以碳化聚合物涂层。将产物在约600°C的温度下热处理约5小时。热处理形成了包含在硅粉上的介孔碳涂层14的活性材料。

[0131] 采集最终的活性材料10的STEM图像。图5A和5B是包含硅基核12和二维层状介孔碳涂层14的活性材料10的STEM图像。要理解的是图5B中的暗点是残留的催化剂。还要理解的是介孔碳涂层14的不同层上都存在孔隙。然而,由于层状结构,孔隙在STEM图像中不可见。

[0132] 实施例2

[0133] 将实施例1中的活性材料用作活性材料以形成实施例负极,且将未处理的硅粉用作活性材料以形成比较例负极。通过将85重量%(的总固体量)的实施例1的活性材料、10重量%(的总固体量)的海藻酸钠作为粘合剂、和5重量%(的总固体量)的炭黑作为导电填料添加到水中来形成实施例电极浆料。通过将80重量%(的总固体量)的未处理的硅粉作为活性材料、10重量%(的总固体量)的海藻酸钠作为粘合剂、和10重量%(的总固体量)的炭黑作为导电填料添加到水中来形成比较例电极浆料。将各浆料浇铸在单独的铜集流体上并通过使其暴露于80°C下的真空约10小时来干燥以移除水并形成实施例电极和比较例电极。

[0134] 将各电极切割成10毫米(直径)的圆盘以用作单独的扣式电池中的单电极。在单电极中,各活性材料的载量为约1mg/cm<sup>2</sup>的纯硅。

[0135] 实施例扣式电池包括由实施例活性材料形成的负极和锂箔对电极。比较例扣式电池包括由未处理的硅粉形成的比较例电极和锂箔对电极。由碳酸亚乙酯(EC)-碳酸二乙酯(DEC)(1:1体积比)中的1MLiPF<sub>6</sub>和10%FEC的电解质制备各实施例和比较例扣式电池。

[0136] 实施例和比较例扣式电池保持在25°C下以实施电化学循环测试。循环测试以0.2C



的速率进行。并且扣式电池在0.05V至1V的电压窗口内循环至少50个周期。

[0137] 图6描绘了扣式电池的库仑效率(%) (在右侧标记为“E%”的Y轴)对循环次数(标记为“#”的X轴)。实施例扣式电池的效率标记为“1”，且比较例扣式电池的效率标记为“2”。图6还描绘了扣式电池的容量(mAh/g) (在左侧标记为“C”的Y轴)对循环次数(标记为“#”的X轴)。在放电过程中实施例扣式电池的容量标记为“3”，且在放电过程中比较例扣式电池的容量标记为“4”。

[0138] 如图6所示，在重复锂化(充电)和去锂化(放电)过程中，实施例扣式电池的循环稳定性相比于比较例扣式电池得以提高。特别地，从全部50个循环的约15个循环起，实施例扣式电池的放电容量(3)相比比较例扣式电池的放电容量(4)高得多。实施例扣式电池的效率(1)至少等于或略高于比较例扣式电池的效率(2)直到约40个循环。据信实施例扣式电池的循环稳定性得以提高部分因为二维层状介孔碳涂层14的柔性和弹性结构。介孔炭涂层14保护活性材料的硅基核，并由此使活性材料在循环过程中能够更好地容纳硅膨胀。这防止或至少减少了实施例扣式电池中活性材料的破裂，爆裂或机械降解。

[0139] 在本说明书通篇中提到“一实例”、“另一个实例”、“一个实例”等等指的是与该实例相关联描述的特定要素(例如特征、结构和/或特性)包含在本文中描述的至少一个实例中，并且可以存在或不存在于其它实例中。此外，要理解的是，对任何实例描述的要素可以在多个实例中以任何合适的方式结合，除非上下文另行明确说明。

[0140] 要理解的是，本文中提供的范围包括所述范围和所述范围内的任意值或子范围。例如，大约2纳米至大约50纳米的范围应解释为不仅包括明确列举的大约2纳米至大约50纳米的界限，还包括个别的值，如5纳米、20纳米、35纳米等等，以及子范围，如大约10纳米至大约18纳米；大约15纳米至大约40纳米等等。此外，当“大约”用于描述一个值时，这意味着涵盖了自所述值的微小差异(最高+/-10%)。

[0141] 在描述和要求保护本文中公开的实例时，单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数对象，除非上下文明确地另行说明。

[0142] 虽然已经详细描述了多个实例，要理解的是可以对所公开的实例进行修改。因此，前文的描述应视为非限制性的。

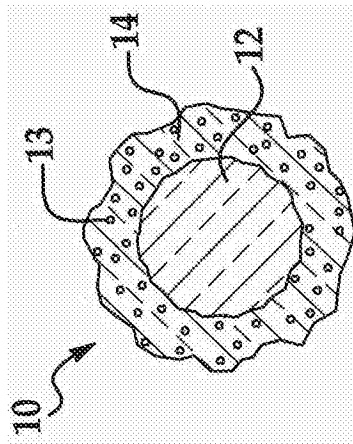


图1

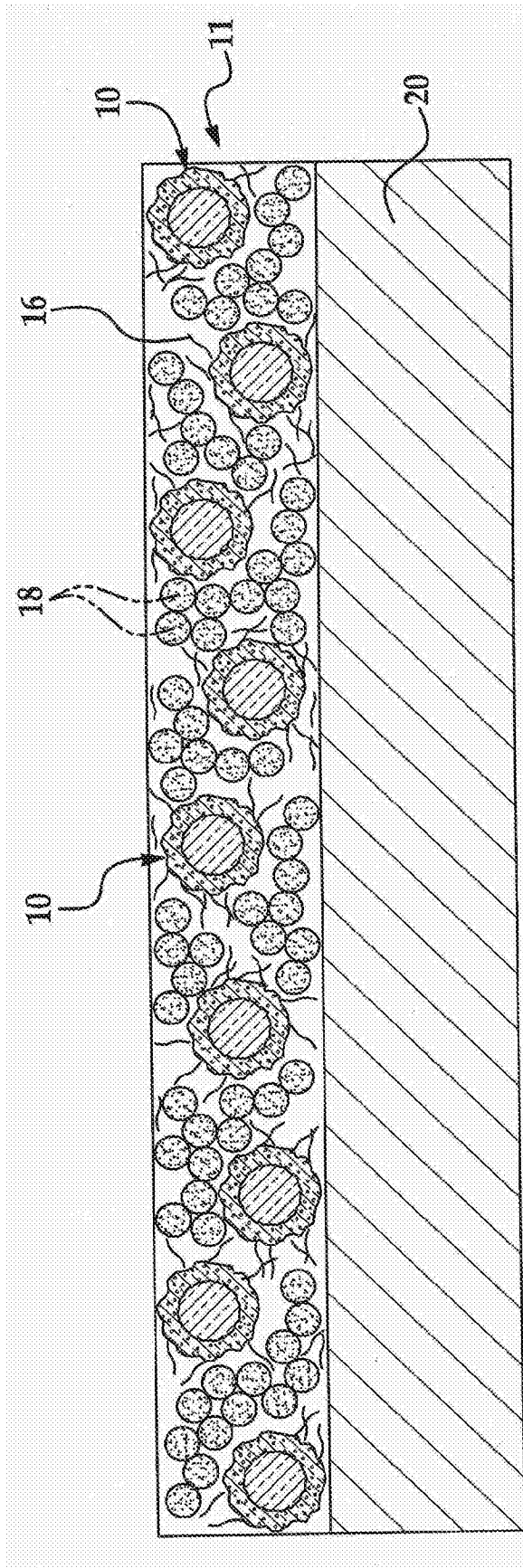


图2

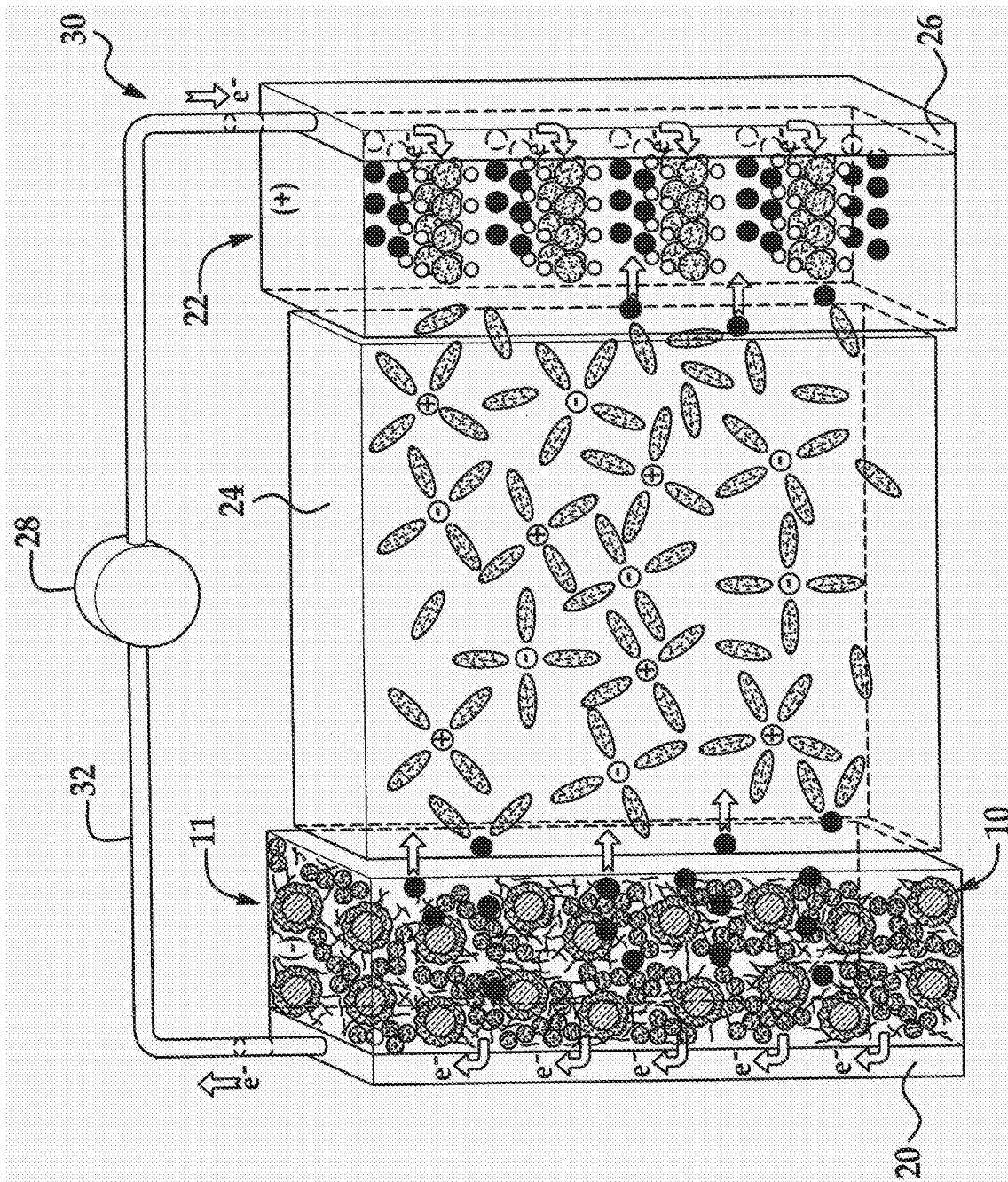


图3

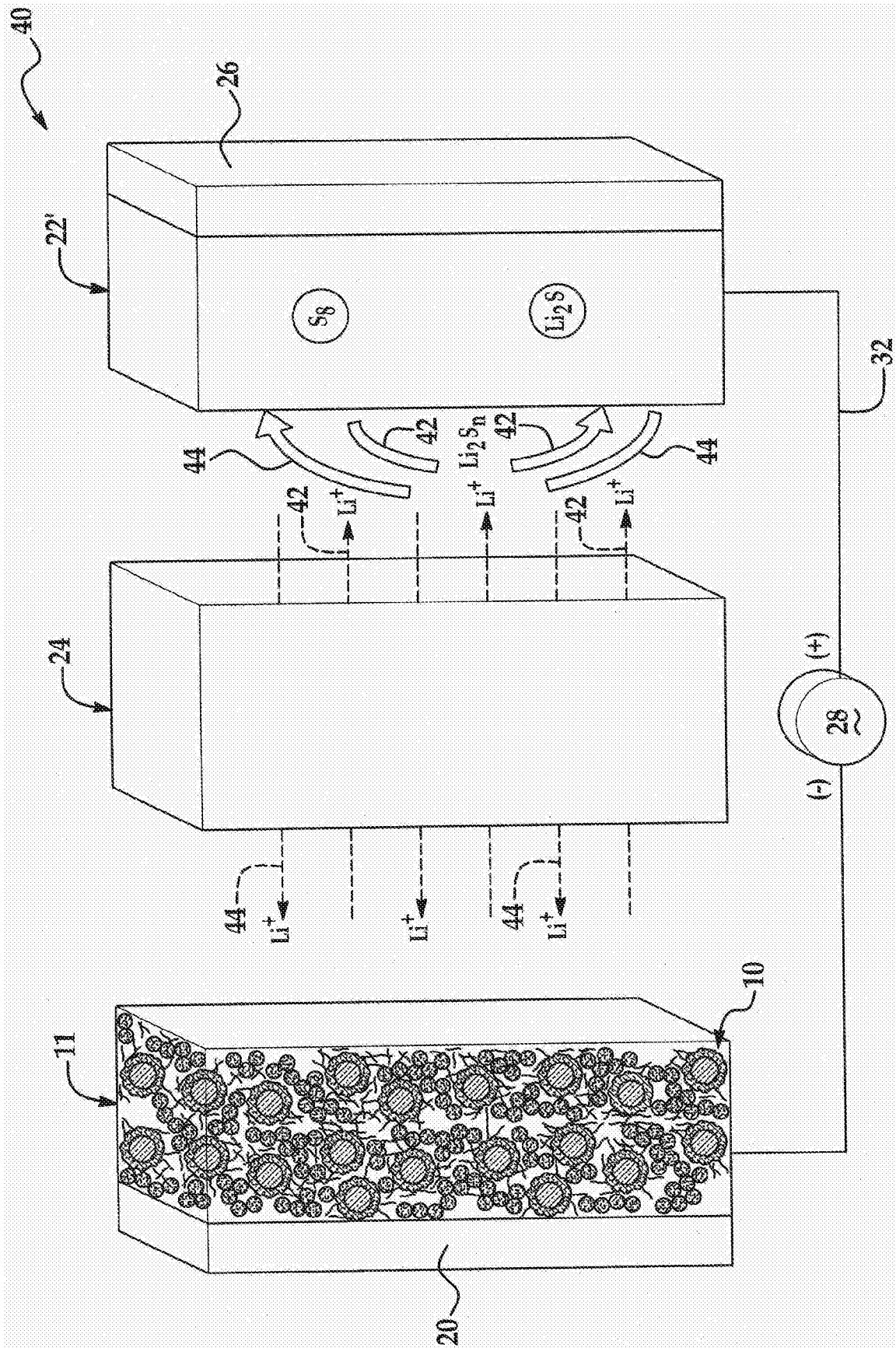


图4

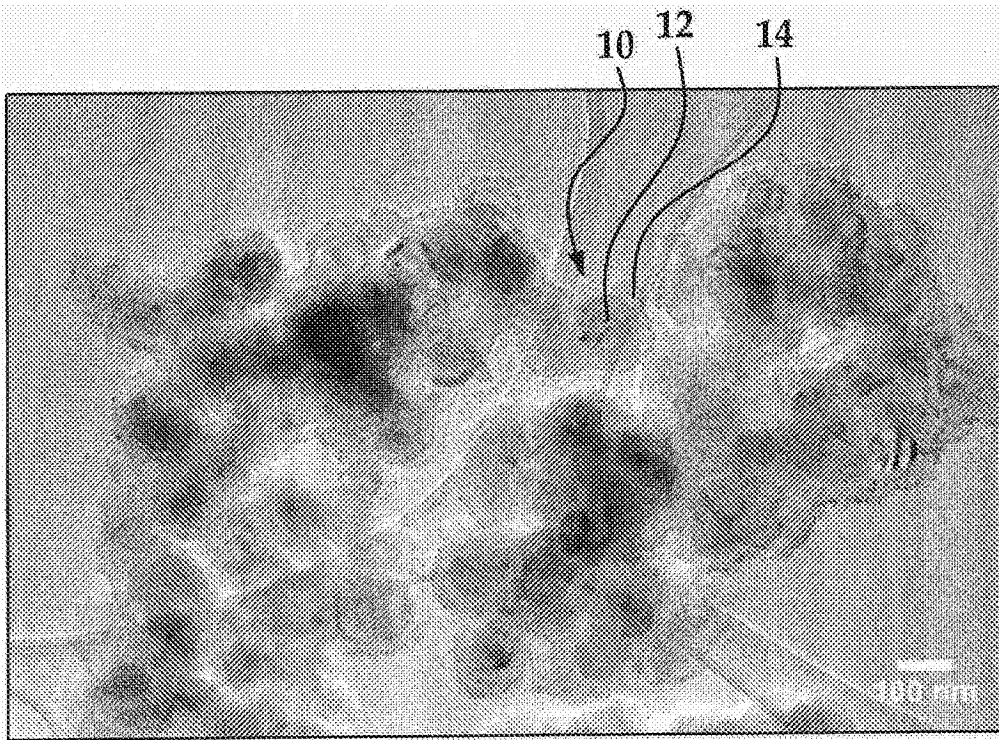


图5A

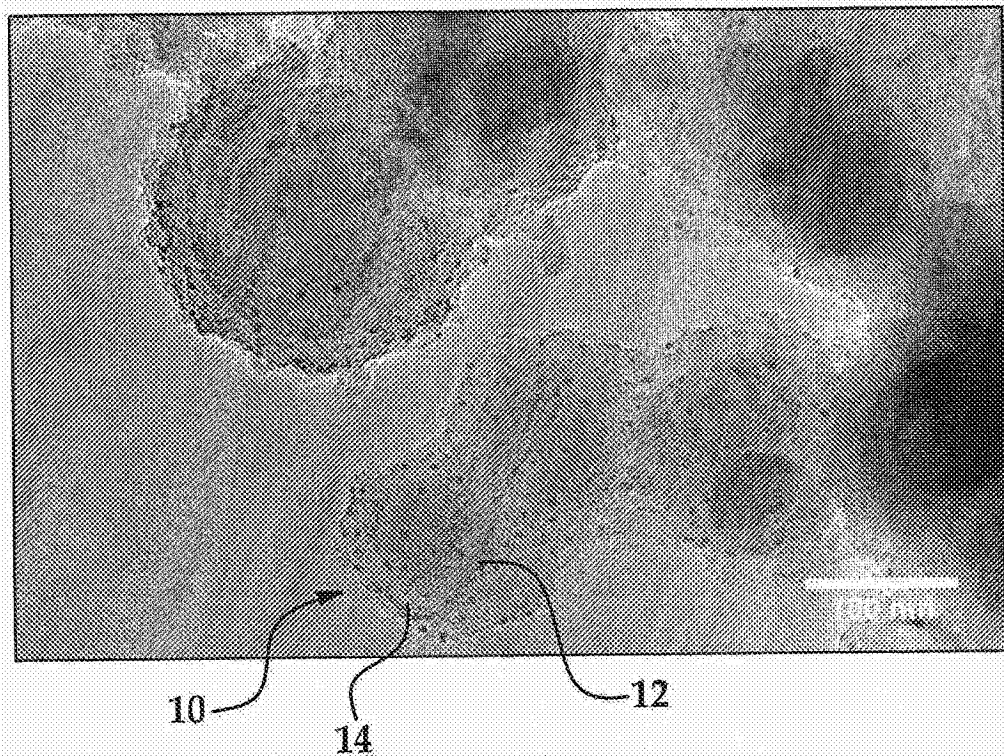


图5B

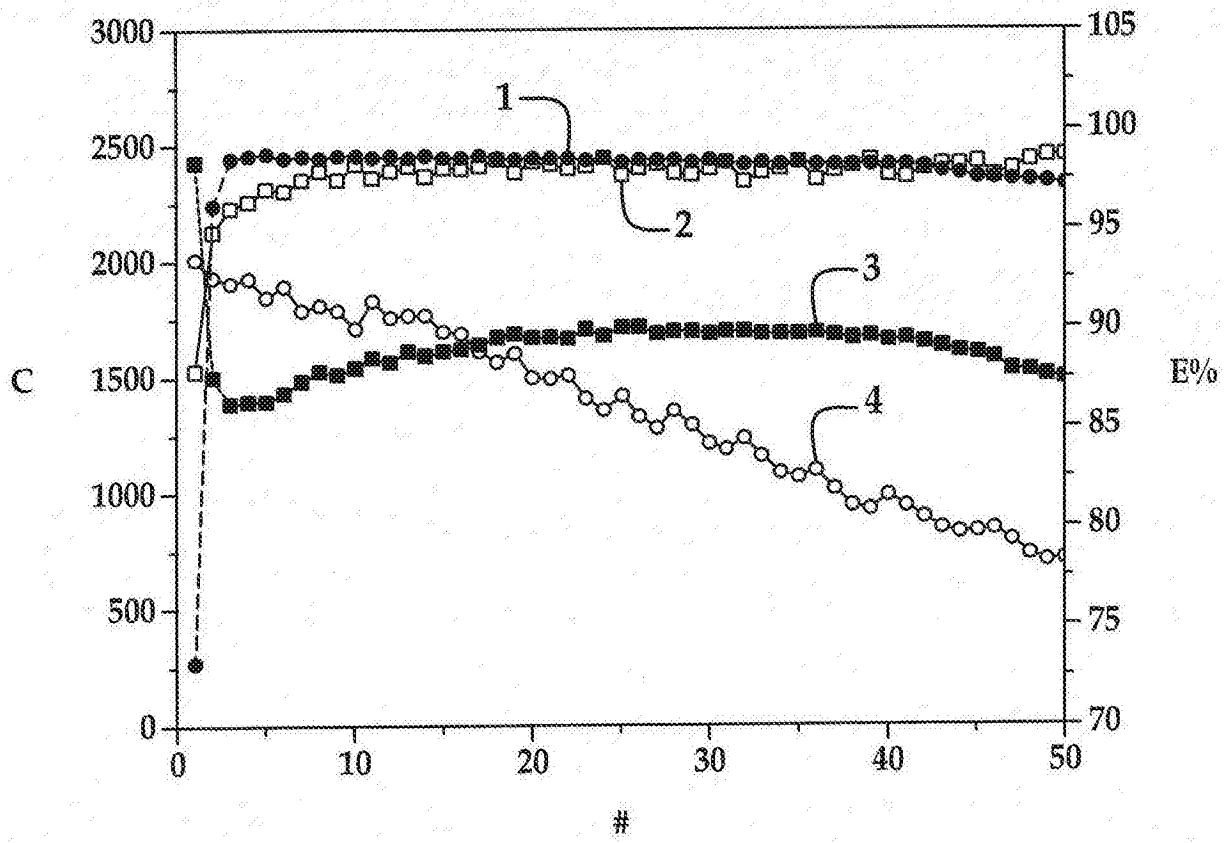


图6