



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103460451 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 04

(21) 申请号 201280017185. 6

(22) 申请日 2012. 03. 27

(30) 优先权数据

102011016468. 5 2011. 04. 08 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 10. 08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/055387 2012. 03. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/136513 DE 2012. 10. 11

(73) 专利权人 赫罗伊斯石英玻璃股份有限两合公司

地址 德国哈瑙

(72) 发明人 C. 诺伊曼 J. 贝克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

H01M 4/04(2006. 01)

H01M 10/0525(2006. 01)

H01M 4/587(2006. 01)

H01M 4/136(2006. 01)

H01M 4/1397(2006. 01)

H01M 4/58(2006. 01)

C03B 19/14(2006. 01)

C03B 37/014(2006. 01)

H01M 4/02(2006. 01)

H01M 4/36(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2009/0311604 A1, 2009. 12. 17,

WO 03/006372 A1, 2003. 01. 23,

CN 101444710 A, 2009. 06. 03,

CN 101916844 A, 2010. 12. 15,

CN 101012057 A, 2007. 08. 08,

审查员 吴琼

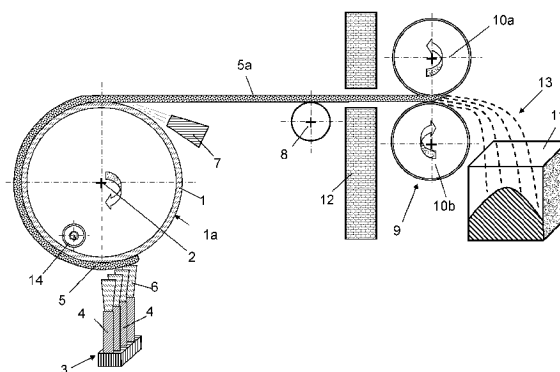
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

具有层状复合结构的多孔碳产品、其制造方法及其应用

(57) 摘要

本发明提出由多孔性碳制造的便宜产品,其多孔结构适合用来保持电极成分,尤其适合作为锂硫二次电池的电极材料,和提出一种方法,其具有下列方法步骤:(a) 提供由无机材料制成的模板,该模板含有球形纳米粒子和孔洞,(b) 以第一种类碳的前体物质渗透模板的孔洞,(c) 加以碳化,于纳米粒子上形成具有第一微多孔性的内层,(d) 以第二种类碳的前体物质渗透模板剩余的孔洞,(e) 将前体物质加以碳化,在其内层上产生一层具有第二微多孔性的外层,其微多孔性较第一微多孔性为低,以及(f) 移除模板,以形成具有层状复合结构的碳产品,其结构包含一个由碳所构成的内层,该内层具有第一较高的微多孔性并含有向着空腔的开放表面,以及具有一个由碳所构成的外层,该外层具有第二较低的微多孔性并含有背对空腔的开放表面。



1. 一种用来制造具有层状复合结构的多孔性碳产品(35)的方法,其包含下列方法步骤:

- (a)提供一种由无机材料制成的模板(30),该模板含有球形纳米粒子和孔洞,
- (b)以第一种类的不可石墨化碳的前体物质渗透模板(30)的孔洞,
- (c)对该不可石墨化碳的前体物质加以碳化,在纳米粒子上形成具有第一微多孔性的内层(31),第一微多孔性是指该内层(31)具有孔径大小小于2nm的微孔,
- (d)以第二种类的可石墨化碳的前体物质渗透模板(30)剩余的孔洞,
- (e)将可石墨化碳的前体物质加以碳化,其中在内层(31)上产生一个具有第二微多孔性的外层(32),其微多孔性较第一微多孔性为低,
- (f)移除模板(30),形成具有层状复合结构的碳产品(35),其结构包含一个由碳所构成的内层(31),该内层具有第一较高的微多孔性并含有向着空腔(36)的开放表面,以及包含一个由碳所构成的外层(32),该外层具有第二较低的微多孔性和含有背对空腔(36)的开放表面。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征为,所述不可石墨化碳的前体物质是水溶性碳水化合物。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征为,经碳化之后,内层具有范围为400至600m²/g的BET比表面积。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征为,碳化之后,内层(31)具有范围为1至50nm的平均层厚度。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征为,碳化之后,内层(31)具有范围为2至10nm的平均层厚度。

6. 根据前述权利要求1-5任一项所述的方法,其特征为,外层(32)经碳化之后,具有处于小于50m²/g范围的BET比表面积。

7. 根据前述权利要求1-5任一项所述的方法,其特征为,外层(32)经碳化之后,平均层厚度至少为2nm。

8. 根据前述权利要求1-5任一项所述的方法,其特征为,在根据方法步骤(d)渗透时,模板(30)至少有50%的剩余孔洞体积被可石墨化碳的前体物质填充。

9. 根据前述权利要求1-5任一项所述的方法,其特征为,在根据方法步骤(d)渗透时,模板(30)至少有70%的剩余孔洞体积被可石墨化碳的前体物质填充。

10. 根据前述权利要求1-5任一项所述的方法,其特征为,模板(30)的提供包括煤灰沉积程序,其中起始物质经水解或热解转变成模板材料粒子,并将其沉积在沉积表面上形成由模板材料构成的煤灰体,和将该煤灰体粉碎成为模板粒子。

11. 根据前述权利要求1-5任一项所述的方法,其特征为,碳产品(35)是以细碎的多孔性碳絮片形式制成。

12. 一种具有层状复合结构的多孔性碳产品,其具有一个由得自第一种类的不可石墨化碳的前体物质的第一种类碳所构成的内层(31)和与之接触的一个由得自第二种类的可石墨化碳的前体物质的第二种类碳所构成的外层(32),其特征为,内层(31)具有第一微多孔性和朝向空腔(36)的开放表面,其中第一微多孔性是指该内层(31)具有孔径大小小于2nm的微孔,而外层(32)则具有小于第一微多孔性的第二微多孔性,并具有背向空腔(36)的

开放表面。

13. 根据权利要求12所述的碳产品,其特征为,内层(31)是由涡流层状碳构成,具有范围为1至50nm的平均层厚度。

14. 根据权利要求12所述的碳产品,其特征为,内层(31)是由涡流层状碳构成,具有范围为2至10nm的平均层厚度。

15. 根据权利要求12所述的碳产品,其特征为,外层(32)是由具有比所述内层更低的比表面积和更高的导电性的类似石墨的碳构成,并且具有至少2nm的平均层厚度。

16. 根据权利要求12-15任一项所述的碳产品,其特征为该碳产品具有等级孔结构。

17. 根据权利要求12-15任一项所述的碳产品,其特征为,其是以多孔性碳絮片形式存在,该絮片由平均层厚度范围为10 μ m至500 μ m的碳层构成。

18. 根据权利要求12-15任一项所述的碳产品,其特征为,其是以多孔性碳絮片形式存在,该絮片由平均层厚度范围为20 μ m至100 μ m的碳层构成。

19. 根据权利要求12-15任一项所述的碳产品,其特征为,其是以多孔性碳絮片形式存在,该絮片由平均层厚度小于50 μ m的碳层构成。

具有层状复合结构的多孔碳产品、其制造方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有层状复合结构的多孔碳产品的制造方法,该产品具有一个由第一碳种类形成的内层和与之相接触的一个由第二碳种类形成的外层。

[0002] 此外本发明还涉及一种具有层状复合结构的多孔碳产品,所述产品具有一个由第一碳种类形成的内层和与之相接触的一个由第二碳种类形成的外层。

[0003] 此外,本发明还涉及所述碳产品的应用。

[0004] 在可携式电子器材的发展进程中,对可充电电池(“蓄电池”或“二次电池”)的需求也随之升高。其基本要求为高电池电压、以及在尽可能低化学当量重量下有较高蓄电容量。此外,也要求较高的循环生命周期,也即在充电和放电时电荷损失较小。对于商业应用而言,其电极材料应更为便宜、无毒性、非爆炸性以及容易加工。

背景技术

[0005] 近来,锂二次电池的技术重要性高涨。其具有一个阴极(正电极)以及一个阳极(负电极),所述阳极由一种适合用于锂离子的嵌入及释放(层间化合和释放)的材料构成,该材料与一种使锂离子得以运动的电解质相邻接。阳极材料是采用多孔性碳结构,该结构能可逆地吸收和释放锂离子,但不会明显改变其结构和电气特性。锂二次电池的阴极主要是由锂和一种过渡金属的复合氧化物所构成,例如氧化钴锂(LiCoO_2)。随着电解质种类的不同,锂二次电池是分成锂离子电池(LIBs)以及锂聚合物电池(LPBS)两种。锂离子电池是采用液态电解质,而锂聚合物电池则采用聚合物电解质。理论电池电压约为3.7V,而高效能(约90%)时的能量密度,随电池种类的不同,约为120至210Wh/kg。理论上的最大容量限制在约300mAh/g。

[0006] 除了锂之外,硫因为化学当量重量很低,也是合适的电极组分候选者。此外,硫除了很便宜外,毒性也较低。多年来,锂硫二次电池即已开始发展,属于多种前途看好的下一代二次电池之一。在该电池的最简单构型中,电池由一个硫制的正电极以及一个锂制的负电极所构成。其理论容量为1.675mAh/g(此时假设电极放电时所有硫原子完全还原为 S^{2-}),额定电压为2.2V/电池,而且具有超越所有蓄电池的最高能量密度的趋势,约为2500Wh/kg。但实践上至今所能达到的效能仍十分有限。

[0007] 究其根本,即在于锂硫二次电池的电化学特性。其基本氧化还原反应,是以下列反应式表示:



[0009] 然而参与该反应的硫成分(或是含硫的有机化合物),却为电和离子的绝缘体,因此该电化学反应进程便需要与导电性良好的成分一例如碳—保持持久的深度接触。

[0010] 为保证含硫的电极的电或离子导电性,采用液态电解质—通常是有极性的有机溶剂。该电解质不仅是阳极和阴极间的离子传递介质,也为含硫电极内部的离子导体。由此,一方面会产生问题,即电极的结构应能够实现电解质无阻挡的进入。另一方面则是硫化物或多硫化物放电产物例如 Li_2S_2 或 Li_2S ,会溶于该电解质内,并被其带走。当电解质的容器较

大时,此问题尤为严重。由正电极扩散开的硫成分,已无法用于后续的电化学反应,造成电荷容量的降低。其放电的产物也可能不可逆地从电解液沉淀处理,由此其电荷容量也下降。

[0011] 为减少这些负面效应,US 2009/0311604 A1建议把从阴极所扩散开的硫负载(Beladung)减到最小,是通过具有纳米级孔的多孔性碳基质作为阴极的结构材料,在其中吸附硫负载。其纳米级多孔性可以构成为电极材料的10至99%体积,其中有小于100%是填充硫负载,以便一部分体积能让液态电解质自由进出。

[0012] 硫粒子会渗入碳基质的纳米级孔内。该孔是以纳米级通道互通,该通道能限制放电时溶解在电解质内的硫粒子以及体积较大的硫锂化合物的流动性。由此,这些粒子将直接留在碳基质附近,并因此与电导体接触,由该导体能够实现蓄电池充电时电化学反应的逆转。就碳基质而言,适合的起始组分有气凝胶、干凝胶以及分子筛。

[0013] 该方法的进一步发展,可由Xiulei Ji, Kyu Tae Lee, Linda F. Nazar发表于Nature Materials 8, 500 - 506 (2009)的论文„A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries“得知。其中,碳基质是采用一种以名称CMK-3已知的、含中型孔的碳产品,该产品具有孔洞大小统一且具有大孔洞体积的有规律的孔结构。该碳产品是以一种称为“硬模板法”制成。其硬模板是采用“SBA-15”(Santa Barbara Amorphous type material(加州大学)的缩写)一种比表面积很高且具有周期性和可调中型孔排列的二氧化硅产品。以此方式,即可获得有规律的碳结构,其中平行且以六边形排列的、厚度为6.5nm的碳纳米小管,以宽度为3-4nm通道彼此相隔。其碳纳米小管是以横跨在通道上的碳微纤维缚在一起,以阻止该结构瓦解。此碳结构将以熔融液体的硫加以渗透,由此让硫因毛细力被吸入通道内,并于冷却之后,形成直径约为3nm的硫纳米纤维,该纤维与碳结构深度接触。

[0014] 技术目的

[0015] 已知碳结构的起始成分的制造很繁复并且以此制成的电极也相对较贵。

[0016] 因此,本发明的基本目的,是提供以多孔性碳制成的便宜产品,其孔结构适合用于保持(Rueckhalten)电极组成部分,尤其可以作为锂硫二次电池的电极材料。

[0017] 此外本发明所基于的任务还在于给出一种方法,它允许成本低廉地制造这样一种由多孔碳形成的产品,其中其孔结构特别适合作为用于锂硫二次电池的电极材料。

发明内容

[0018] 针对方法而言,本发明的目的是以一种包含下列方法步骤的方法实现:

[0019] (a)提供一种由无机材料制成的模板,该模板含有球形纳米粒子和孔洞,

[0020] (b)以第一种类碳的前体物质渗透模板的孔洞,

[0021] (c)加以碳化,在纳米粒子上形成具有第一微多孔性的内层,

[0022] (d)以第二种类碳的前体物质渗透模板剩余的孔洞,

[0023] (e)将前体物质加以碳化,由此在其内层上产生一个具有第二微多孔性的外层,其微多孔性比第一微多孔性要低,

[0024] (f)移除模板,以形成具有层状复合结构的碳产品,其结构包含一个由碳所构成的内层,该内层具有第一较高的微多孔性并含有向着空腔的开放表面,以及一个由碳所构成的外层,该外层具有第二较低的微多孔性并含有背对空腔的开放表面。

[0025] 本发明方法的结果是一种由碳所构成的复合产品,其具有层状复合结构以及许多空腔,至少具有两个衔接在一起且由不同碳种类所构成的层,所述碳种类的微多孔性并不相同。其制造是由多孔性硬模板开始,该模板是由球形纳米粒子构成,该粒子通常附聚或聚集形成或多或少为球形的较大单元,成为一个多孔性的、团聚在一起的模板结构。典型地,将球形单元加以烧结,再以所谓的“烧结颈”互相连结。

[0026] 在第一个渗透程序中,该多孔性模板结构是以第一种类碳的前体物质加以渗透。这类碳种类的特征为该材料经碳化后,可获得一种微多孔性相对较高的碳(下文将称之为“高多孔性碳”或“涡流层状碳”)。作为高多孔性碳的前体物质,适合的例如有水溶性有机碳化合物,例如蔗糖、果糖或葡萄糖。这类物质能以较低粘度的溶液形式简单均匀渗透进模板孔洞中。由于其粘度较低,所以经过一次或相对少数次的渗透程序,就能让模板的孔洞达到饱和,即使是多次渗透,也只要相对较少的花费而已。

[0027] 这类渗透是以已知的技术进行,例如浸泡、浇灌(Pumpen)和淘洗(Schwenken),其中单独一次渗透程序可能即已足够。若为多次连在一起的渗透程序,每次渗透程序完毕后,即偶尔进行一次碳化程序,或最后一次性地进行碳化程序。内层的碳化,也可以和下文即将进一步说明的外层碳化同时进行。上述的方法步骤(c)和(e),任选地也会同时进行。碳化得到由高多孔性碳形成的内层,该碳覆盖住模板的纳米粒子或是纳米粒子的附聚物或聚集物。与本发明相关的内层基本特性为其开放表面朝向空腔。与本发明有关的另一特性为其微多孔性。两种特性均有助于保持其电极组成部分。这点在下文中将进一步说明。

[0028] 内层的高度微多孔性,可能伴随着导电性的恶化。为避免此一缺点,在第一个渗透程序所产生的含碳层上,在第二个渗透程序中用另一种碳材料—优选为可石墨化的材料涂覆。由此,第一个渗透程序(以及任何可能的碳化程序)后所残余的孔洞体积,完全或局部被前体物质所填充。此是以例如上述的方法达成,并且包含一次或多次渗透程序。

[0029] 经最后的碳化之后,即可获得一层由类似石墨的层结构形成的外层,该层结构具有比内层更低的微多孔性、较低的比表面积以及较高的导电性,而且还能对碳结构的机械稳定度产生贡献。可石墨化前体物质的碳化结果所获得的碳种类,下文中也以“低多孔性碳”或“类石墨碳”称呼。与本发明相关的外层基本特性为较低的微多孔性,以及伴随而来的与内层比较高的导电性。

[0030] 经过方法步骤(e)的碳化后,无机模板材料即被移除。移除优选采用化学溶解法,其中对于硅酸预成型体(Vorform)的情况,其溶剂为酸(例如氢氟酸)或碱(例如氢氧化钠)。此时,其模板仅用作为机械和热稳定的结构,用于碳前体物质的沉积和碳化。

[0031] 所得的多孔性碳产品具有层状复合结构,其内层由高多孔性碳形成,而外层则由低多孔性碳形成。模板材料移除之后,原本被球形纳米粒子及其附聚物/聚集物所覆盖的内层表面区域即畅通无阻。内层的开放表面,映照出原本的纳米粒子表面及其经过烧结颈的连接(Verbindung),并因此呈现出基本上为凹面、负曲面的空腔外壁(烧结颈区域除外)。空腔为开放的、在原本烧结颈上彼此连接的中型和大型范围的孔洞,该孔洞原本是被纳米粒子所占据。空腔是由相当窄的通道(原本的烧结颈)形成三维连接的网络。其内部可以固定一定量的物质—例如硫或硫化合物或硫配合物,正如该物质是在锂硫蓄电池的放电程序中于硫电极上形成的。该特性在下文中也称为“保持能力”。其贡献是来自于空腔壁的微多孔性。此外,较大的表面积通常也伴随着较大数量的活性表面基团(Gruppe),该表面基团也能

对空腔内的成分提供一定程度的键结和支撑。表面的微多孔性,是指孔径大小小于2nm的孔洞。反之,密封空腔的平均大小在中型孔范围,典型孔大小范围为2至50nm。

[0032] 外层的低多孔性碳,减少了其整体复合材料的比表面积和微多孔性,但不会妨碍液态电解质流至高度多孔性、涡流层状内层碳的流通性。

[0033] 因此,利用本发明的方法,即可获得一种由多孔性碳制成、具有高度多孔性、而且有相当高导电性的便宜产品。该产品所含的微孔,适合于固定和包封物质,而使该碳产品特别适合用来作为锂硫电池的电极材料。

[0034] 方法步骤(b)的渗透,优选采用用于不可石墨化碳的前体物质,尤其是水溶性碳水化合物—优选为蔗糖。

[0035] 水溶性碳水化合物可以作为便宜量产化学品获得。碳水化合物溶液(其中也可以考虑醇类或其它有机溶液)具有很小的粘度,因此,即使是狭窄的孔通道也能轻易进行完整且均匀的渗透。经过渗透并去除溶剂之后,即可在碳化后于模板表面得到由非石墨与不可石墨化的高多孔性碳所构成的内层,该碳在文献上称为“涡流层状碳”或“硬碳”。

[0036] 涡流层状碳具有由石墨层所构成的层状结构。与具有石墨层晶格结构长程有序性的石墨相反,涡流层状碳的层状结构由于各个叠层的偏移或旋转,而或多或少呈现不规则状。具有涡流层状的层结构的碳,经过加热也无法石墨化,所以此处也称为“不可石墨化的碳”。与本发明相关的情况为,有许多商业上常见的含碳量产型化学品,可用来作为不可石墨化碳的前体物质,而且还能以高浓度溶解。由此,能够相对简单且便宜地制造不可石墨化的涡流层状碳。

[0037] 经碳化之后,其内层有利地具有以BET法计算范围为400至600m²/g的比表面积。

[0038] 此数据是以内层两侧均为开放计算,也就是外层和模板材料均未覆盖其表面。高度微多孔性有助于保持能力。其比表面积是依据2003年5月的DIN ISO 9277(依据BET法,利用气体吸附来估算固体的比表面积)测定。

[0039] 当内层于碳化之后具有范围为1至50,优选是2至10nm的平均层厚度时,特别有益。

[0040] 与石墨相比,涡流层状(不可石墨化的)碳导电性较小,因此无法毫无限制地应用为电导体。为了突出其保持能力,范围为1至2nm的很薄的内层厚度即已足够。另一方面,较厚的内层具有较大孔体积,同时也有较大贮存容量以及较大保持能力。当层厚度超过50nm时,导电性即开始受损。

[0041] 方法步骤(d)的渗透,优选采用用于可石墨化碳的前体物质,尤其沥青。

[0042] 沥青—尤其是“中间相沥青”,是一种含碳材料,该材料含有有序的液晶结构。经渗透的沥青熔体在碳化之后形成一个类似石墨的层结构,该层结构虽然也可能含有涡流层成份,但比由不可石墨化的前体物质所获得的涡流层状、高多孔性碳更有序和更类似石墨,并且特别具有小的微多孔性,和因此也有较小比表面积以及相对较大的导电性。可石墨化的前体物质在碳化时,会在石墨结构的方向产生明显的石墨层重排,因此在文献上也称为“软碳”。这种类似石墨的碳沉积,形成层状复合体的外层,而且与内层紧密连接。

[0043] 由碳产品整体的要有尽可能高导电性的观点来看,其外层经碳化之后,优选要有依BET法计算范围为小于50m²/g的比表面积。

[0044] 这个数值是以外层具有两侧均为开放的未覆盖表面来计算。

[0045] 尤其以层结构的机械稳定性、以及高导电性的角度来看,当其外层经碳化之后平

均层厚度至少为2nm时,证明是有利的。

[0046] 在一特别优选的变化方法中,在根据方法步骤(d)的渗透中,至少有50%,优选至少70%的模板孔洞的剩余孔体积,被前体物质填充。

[0047] 此处,所有的原有模板孔体积或至少大部分的孔体积,被碳完全覆盖,而且特别是以第二种类低多孔性碳加以覆盖。如此渗透和碳化的碳,会近似产生一个原先模板纳米粒子的负面图案。因此,该结构也称为“逆模板”。逆模板的特征为等级多孔结构,以及相当高的导电性。

[0048] 碳前体物质依据方法步骤(c)或(e)的碳化,是于尽可能不含氧的气体或于真空中,以高达3000℃的高温达成。碳化的最低温度约为500℃,并取决于其前体物质或前级物质的裂解温度。掺入的碳化物形成会向上限制碳化温度,例如对于含二氧化硅的模板,会因为SiC的形成,而将温度限制到1000℃以下。证明特别有利的是,模板的提供包含煤灰沉积程序,其中所添加的材料经水解或热解之后,转化成模板材料粒子,并且沉积在一沉积面上,形成由模板材料构成的煤灰体,而使煤灰体分解成模板粒子。

[0049] 优选的是模板由硅酸煤灰制成,该煤灰具有一种具有等级孔结构的各向异性质量分布。

[0050] 在本发明方法的这种变型中,模板的制造包括煤灰沉积程序。将液态或气态起始物质进行化学反应(水解或热解),并沉积在沉积面上。反应区例如是燃烧器火焰或电弧(等离子体)。借助这类等离子体或CVD-沉积法(例如已知称为OVD-、VAD-、POD-方法),以工业规模制造合成的石英玻璃、氧化锡、氮化钛以及其它合成材料。

[0051] 沉积面例如是指桶、销钉、圆柱体表面、平板或是漏斗。其上所沉积的多孔性炭黑(本文称为“煤灰”)以煤灰层的形式而形成。通过将沉积面的温度保持够低而阻止沉积材料的致密烧结,从而保证其多孔性。

[0052] 在反应区中形成粒径为纳米级的初级颗粒,这些初级颗粒在通向沉积面的过程中以或多或少球状的附聚体或聚集体的形式而共同沉积。根据在通向沉积面的过程中与反应区相互作用的程度,共同沉积了不同数量的初级颗粒,从而基本上得到了宽的粒径分布,其范围为约5nm至200nm。在附聚体和聚集体内(在初级颗粒之间)存在特别小的、纳米级的空隙及孔洞,也就是所谓的中孔;与此相反,在各个聚集体和附聚体之间形成更大的空隙或孔洞,这些空隙或孔洞在煤灰体及其本身的碎片当中形成彼此相连的大孔系统。这种具有寡峰态孔径分布的内部孔结构特点是对于多孔性材料所希望的“等级多孔性”。因此借助这种煤灰沉积过程产生具有等级孔结构的、各向异性的质量分布。

[0053] 将煤灰层在一定程度上热固化是所希望的,并通过将煤灰体或者在沉积过程中、或替代性地或补充性地在紧接在沉积过程后单独的加热过程中进行局部烧结而实现。热固化的目的是得到具有一定程度机械稳定性的多孔性煤灰体,从而足以在后续粉碎时得到如此的煤灰小颗粒,该小颗粒可重复制造并比初级颗粒更大。经过打碎或磨碎而得到的模板材料小粒子,同样也具有与煤灰材料相同的等级结构,为寡模态孔径分布。

[0054] 与“溶胶-凝胶法”的制造方法相比,煤灰沉积法是一种便宜方法,能以工业规模便宜制造模板。

[0055] 在煤灰沉积程序中,模板材料也能以煤灰粉末形式堆积而成,然后再以颗粒化法、压制法、浮渣法(Schlicker)或烧结法,继续加工成为模板粒子。其中间产品称为颗粒或疤

片(Schuelpen)。

[0056] 人工合成的多孔性硅酸(SiO_2),可以利用这种煤灰沉积法,采用便宜的起始物质以工业规模相当便宜地加以制造。煤灰预成型体在碳化时能耐高温。其温度上限是取决于二氧化硅与碳反应生成成为SiC的使用(约为1000℃)。

[0057] 煤灰预成型体的平均相对密度,典型范围为石英玻璃的理论密度的10%至40%,尤其是小于25%。密度越小,去除其模板材料的花费以及伴随而来的材料损失越小。但平均密度小于10%时,机械稳定度反而较小,让煤灰预成型体的处理变得困难。

[0058] 采用这类多孔性模板,其孔洞和空腔的内表面会在渗透时被用于高多孔性碳的前体覆盖,而使模板内既有的孔结构和粒子分布,或多或少都会精准地转移到其内层,因此内层便具有一个与模板相适应的等级结构,具有寡模态孔径分布。

[0059] 碳产品最好以细小、多孔性碳絮片制成。

[0060] 依据本发明方法,碳产品通常是以单块状、盘片状或絮片状的形态生成,因此可以轻易粉碎成较小的粒子。经粉碎而得的粒子,优选地具有等级孔结构,而且举例来说,可以利用一般的浆糊或浮渣法再加工成为成型体或层。由碳产品继续加工成为电极一例如用于锂硫电池的电极,可用现有技术所知的方法进行。

[0061] 关于多孔性碳产品,上述目的从开头所述种类的碳产品出发,依据本发明以如下方式解决,即内层具有第一微多孔性和朝向空腔的开放表面,而其外层则具有小于第一微多孔性的第二微多孔性,并具有背向空腔的开放表面。

[0062] 本发明的碳产品显示出层状复合体,其内层由高多孔性碳构成,而外层则由低多孔性碳构成。重要的是内层具有一开放表面,该表面映照出(abbilden)模板材料原先纳米级颗粒表面,因此成为空腔的外壁,具有平均大小为中型孔和大型孔的区域,即原先由纳米粒子所占据的区域。空腔是在中型和大型孔区域中的开放的、通过原本烧结颈彼此连接的空腔,该区域原本被纳米粒子所占据。空腔是通过相当窄的通道(原本的烧结颈)形成三维连接的网络。其内部可以固定一定量的物质一例如硫或硫化合物或硫配合物,正如在锂硫蓄电池的放电程序中于硫电极上形成的。

[0063] 因此,该开放表面基本上呈现凹面、负曲面,而且具有高度多孔性。其作用为限制空间,在其中物质,例如硫或硫化合物或硫配合物,正如在锂硫蓄电池的放电程序中于硫电极上形成的,在一定程度上以化学方式和特别地是以物理方式结合并固定在碳结构附近。因此,对本发明重要的内层特性为微多孔性的、朝向空腔的开放表面。这些特性能让物质被保持在空腔内。微多孔性内层的微孔,具有范围小于2nm的孔尺寸大小。封闭的空腔则形成孔尺寸范围为2至50nm的中型孔,以及孔尺寸大于50nm的大型孔。

[0064] 内层背对着空腔的一侧,是由一层以“类似石墨的碳”所构成的外层所覆盖。与内层相比较,该层具有较小微多孔性、以及较高导电性。由此,即可改善复合材料的导电性,而且不会影响内层的多孔性碳的保持能力。除此之外,外层对于碳结构的机械稳定性也有贡献。

[0065] 内层优选由涡流层状碳所构成,具有范围为1至50nm的平均层厚度,尤其是2至10nm的范围。

[0066] 碳结构的保持能力,基本上与内层所包覆的空腔有关,而且和内层的高多孔性以及大表面积有关。要展现其保持能力,厚度为1至2nm的内层低厚度即已足够。另一方面,较

厚内层吸附能力略大,或具有较大结合能力,因此能产生较大的保持能力。当内层的层厚度大于50nm时,其导电性即开始受损。

[0067] 尤其以高导电性的角度来看,外层优选具有至少2nm的平均层厚度。

[0068] 外层可以具有一个显著较大的层厚度,以形成一个密实、稳定的碳结构,并具有较少的开放孔体积以及良好导电性。正如前文关于本发明方法所述的那样,这一类碳结构,能以“逆模板”在原先的模板孔洞基本上被填充时获得。

[0069] 多孔性碳产品优选以前述的硬模板法获得。该方法通常是以多孔性碳碎片或絮片的形式形成,优选具有平均层厚度范围为10 μ m至500 μ m,尤其是20 μ m至100 μ m,特别是小于50 μ m。

[0070] 层厚度小于10 μ m时,会让碳絮片的机械稳定性较小。当碳絮片的厚度大于500 μ m时,其厚度会越来越不均匀。

[0071] 具有等级多孔结构的多孔性碳产品是特别优选的。

[0072] 此是基于前文关于本发明方法已进一步阐述的气相沉积法煤灰模板的制造,而且特别适合用来制造可充电锂硫电池的电极。

[0073] 采用碳絮片来制造锂硫电池的电极层时,理想的碳絮片的层厚度,大致上即为电极层的厚度。由此,即可避免和减小在较小的离散的碳粒子间的过渡电阻。

[0074] 制造这一类电极层时,碳絮片是散布于液体中,并以既知的方法继续加工成为多孔性碳层。

[0075] 关于碳产品的应用,上述的目的是依据本发明以如下方式解决,即应用本发明的多孔性碳产品来制造可充电式锂硫电池的电极。

附图说明

[0076] 下文将依据具体实施方式和附图进一步加以说明本发明。在附图中:

[0077] 图1一种制造二氧化硅小颗粒的装置,

[0078] 图2二氧化硅小颗粒的放大图,

[0079] 图3至图6本发明的碳产品制造步骤的示意图,

[0080] 图7图6中碳产品截面A的放大图。

具体实施方式

[0081] 图1所示的装置,是用来制造以二氧化硅制成的多孔性小颗粒,其是在本发明的方法中用来作为硬模板。该装置包含绕着转轴2可旋转的滚筒1,该滚筒由不锈钢基体构成,该基体上覆盖有碳化硅薄层。滚筒1的外径为30cm,宽度为50cm。在滚筒1的表面1a上沉积了二氧化硅煤灰层5并直接轻微加热压实化成二氧化硅煤灰片5a。

[0082] 针对煤灰沉积采用火焰水解燃烧器4,其中在共同的燃烧器系列3中在滚筒长轴2的方向上前后布置了四个。将燃烧器系列3与转轴2平行地在两个固定的折点间来回摆动。向火焰水解燃烧器4输送作为燃烧气体的氧气和氢气,以及输送八甲基环四硅氧烷(OMCTS)作为形成二氧化硅颗粒的原材料。由此所产生的二氧化硅初级颗粒的大小为纳米级,其中多个初级颗粒在燃烧器火焰6中聚积并形成或多或少球形的、按照BET的比表面约为25m²/g范围的聚集体,这些聚集体在滚筒表面1a上形成连续的、均匀厚度的二氧化硅煤灰层5。

[0083] 在具体实施方式中,调节滚筒1的旋转速度和火焰水解燃烧器4的沉积速率,以便得到宽度约40cm、厚度约45 μm 的二氧化硅煤灰层5(图1中的煤灰层出于描绘的原因以夸张的厚度展示)。燃烧器4同时在一定程度上将煤灰层5预烧结成煤灰片5a,其方式为在最上方的煤灰层表面上产生约1200 $^{\circ}\text{C}$ 的平均温度。预烧结由管状的红外线辐射器14辅助,该辐射器布置在空心滚筒形式的滚筒1的左下方四分之一圆周内,并且在施加了煤灰层5后不久由内侧加热滚筒1的表面。

[0084] 如此获得的多孔性的、稍微预烧结的煤灰片5a,具有约22%的平均相对密度(基于2.21g/ m^3 的石英玻璃密度)。

[0085] 滚筒转过约大于半圈之后,煤灰片5a进入鼓风机7的作用区内,借助该鼓风机产生朝向煤灰片5a下方的气流,从而使煤灰片5a从滚筒表面1a脱离。

[0086] 接下来,煤灰片5a通过支撑滚轮8输送到粉碎机9,该粉碎机由两个相对旋转的滚子10a及10b构成,在两个滚子之间设置了具有煤灰片5a厚度的间隙,而且其表面上设计了长条形纹路。

[0087] 经过该间隙的煤灰片5a通过滚子10a、10b的长条形纹路粉碎成大小大致相等的碎片(小颗粒13),并被收集在收集容器11中。

[0088] 在滚筒1和粉碎机9之间设置了隔离墙12,该隔离墙设有开口用来让煤灰片5a通过,并用于遮蔽煤灰沉积过程以免受粉碎过程的影响。

[0089] 根据本方法获得的小颗粒13具有片状或絮状的形态,其厚度(大致上和煤灰片5a的厚度相当)约为45 μm 。依照前述的粉碎过程,小颗粒13具有大约相同的大小,从而得到窄的粒径分布。

[0090] 图2示意性地显示了根据本发明的这类非球形的、片状的二氧化硅小颗粒13。小颗粒13具有或多或少为平面状的上表面20,以及与此平行的下表面21,和侧面的破裂面22,每一面均有开放性的孔洞。厚度的尺寸用“c”标记,而两个侧面的尺寸则以“a”和“b”标记。小颗粒13的结构比“A”,即最大结构宽度(a或b)与厚度(c)的比例,在具体实施方式中约为10。

[0091] 实施例1

[0092] 如此获得的小颗粒13,是作为制造多孔性碳絮片所用的模板,正如图3至图6所示,而下文将参照这些附图进一步加以说明。

[0093] 以微观的角度来看,非球形的片状小颗粒13,是由大量或多或少数为球形的二氧化硅纳米颗粒聚集物而组成。图3展示了这一类纳米颗粒聚集物30。

[0094] 小颗粒13被置入一个含水的蔗糖饱和溶液浸泡池内。经浸泡的材料,随后加以干燥。浸泡和干燥程序将重复一次。在小颗粒13的孔洞内,以及在纳米粒子的聚集物30的表面上,将形成一层干燥的蔗糖层。

[0095] 于氮气中以700 $^{\circ}\text{C}$ 加热碳化,变成一层由多孔性的、涡流层状碳形成的内层31。如图4所示,内层31也覆盖住纳米粒子聚集物30,其平均厚度约为3nm。依BET法测量,其比表面积约为250 m^2/g ,其中值得注意的是,内层31的内侧是完全或大部分被纳米粒子覆盖。对于两侧均为开放而且无覆盖的表面来说,理论上可预期一个约为500 m^2/g 的两倍BET表面。

[0096] 接下来,小颗粒13将与细研磨的沥青粉以重量比1:4(沥青:小颗粒)的比例均匀混合,将该粉末混合物加热至300 $^{\circ}\text{C}$ 。低粘度的沥青将包覆二氧化硅小颗粒13,并钻入其孔中进行渗透。沥青和小颗粒的重量比例选择为,使沥青填入孔洞,填充程度为使孔洞体积没

有显著的残余空缺留下。

[0097] 经过30分钟渗透之后,将其温度提高到700℃,使沥青因此而碳化。此时,纳米粒子聚集物30将被另一层含碳的外层32所包覆,如图5所示。外层32是由可石墨化的碳构成,而且有较小的多孔性。其平均厚度约为50nm,但请注意,图2至图7的示意并未依真实比例绘制。测得层状复合体的比表面积值约为 $275\text{m}^2/\text{g}$,其中,约有 $250\text{m}^2/\text{g}$ 可以归算在内层的开放表面,而约 $25\text{m}^2/\text{g}$ 被归算在外层的开放表面(因此,两侧均为开放的外层的BET法比表面积,可以计算为 $50\text{m}^2/\text{g}$)。

[0098] 如此即形成一多孔性复合物料,由非球状多孔性二氧化硅小颗粒构成,其孔洞则近乎完全被双层31;32所覆盖—即不可石墨化的碳层和可石墨化的碳层。二氧化硅小颗粒随后通过复合物料浸入氢氟酸池中被移除。

[0099] 图6示意显示了为二氧化硅小颗粒腐蚀完毕之后所获得的由多孔性碳形成的层状复合结构35。该层状复合结构35几乎为原先二氧化硅小颗粒13的映照。重要的是,其内层31具有一个具有高度多孔性的开放表面,该表面包覆一个在中型孔范围的、具有凹面的三维空腔36。该空腔36并非完全密封,而是与其它同样由微多孔性内层所包覆的中型孔或大型孔以流体相连。相反,其外层32是由多孔性较低的碳所构成,其开放表面基本上呈凸面。

[0100] 为清楚起见,图7是以放大图显示图6的层状复合结构35的截面A。内层31较高的内表面,是以粗糙的内侧来示意表示。该表面包覆着空腔36并能固定或保持物质,例如示意所示大体积的多硫化物放电产物37(Li_2S_2)。

[0101] 图6中以二维的示意图展示的层状复合结构35,是于所有空间方向伸展,形成一具有等级多孔结构的碳产品。此层状复合结构35,具有(依据BET法)大约 $275\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积,其值大约等于两个层31;32的BET表面积的总和。

[0102] 将依此法获得的碳产品冲洗、干燥,并依照需求进一步加以粉碎。如此即可获得碳絮片,该絮片中会有细小的崎岖表面被较大孔洞以通道的方式贯穿。

[0103] 由具有等级多孔结构的多孔性碳所构成的碳絮片,特别适合用来制造可充电式锂硫电池的硫电极(阴极)的电极层。为此,将其以既知的方式以硫加以渗透,使硫完全或局部填充原先被模板粒子所占据的空腔36。由于空腔36具有较大的内表面积,所以电池在放电时所产生并释放出来的硫化物就会物理结合,由此阻止了在电解质中均匀分布和因此无法再进行电化学反应。

[0104] 实施例2

[0105] 外层32的制造是由实施例1变化而来,其中小颗粒30与细研磨的沥青粉是以重量比1.6:1(沥青:小颗粒)的比例混合。选择此比例,使得沥青近乎完全消耗和填入孔洞,使孔洞体积没有显著的残余空缺出现。

[0106] 此时,小颗粒30是被一层特别厚的含碳外层所包覆,该外层是由低多孔性、可石墨化的碳所构成。碳化以及二氧化硅小颗粒的移除,是以实施例1所述方法进行。

[0107] 如此即可获得多孔性碳产品,其结构基本上为原先二氧化硅小颗粒的负面图案。这种“逆模板”显示出层状复合结构,具有一层具有高度多孔性开放表面的内层,该内层包覆住一个具有凹面的三维空腔(中型或大型孔),而且具有一个相比而言厚壁的外层。

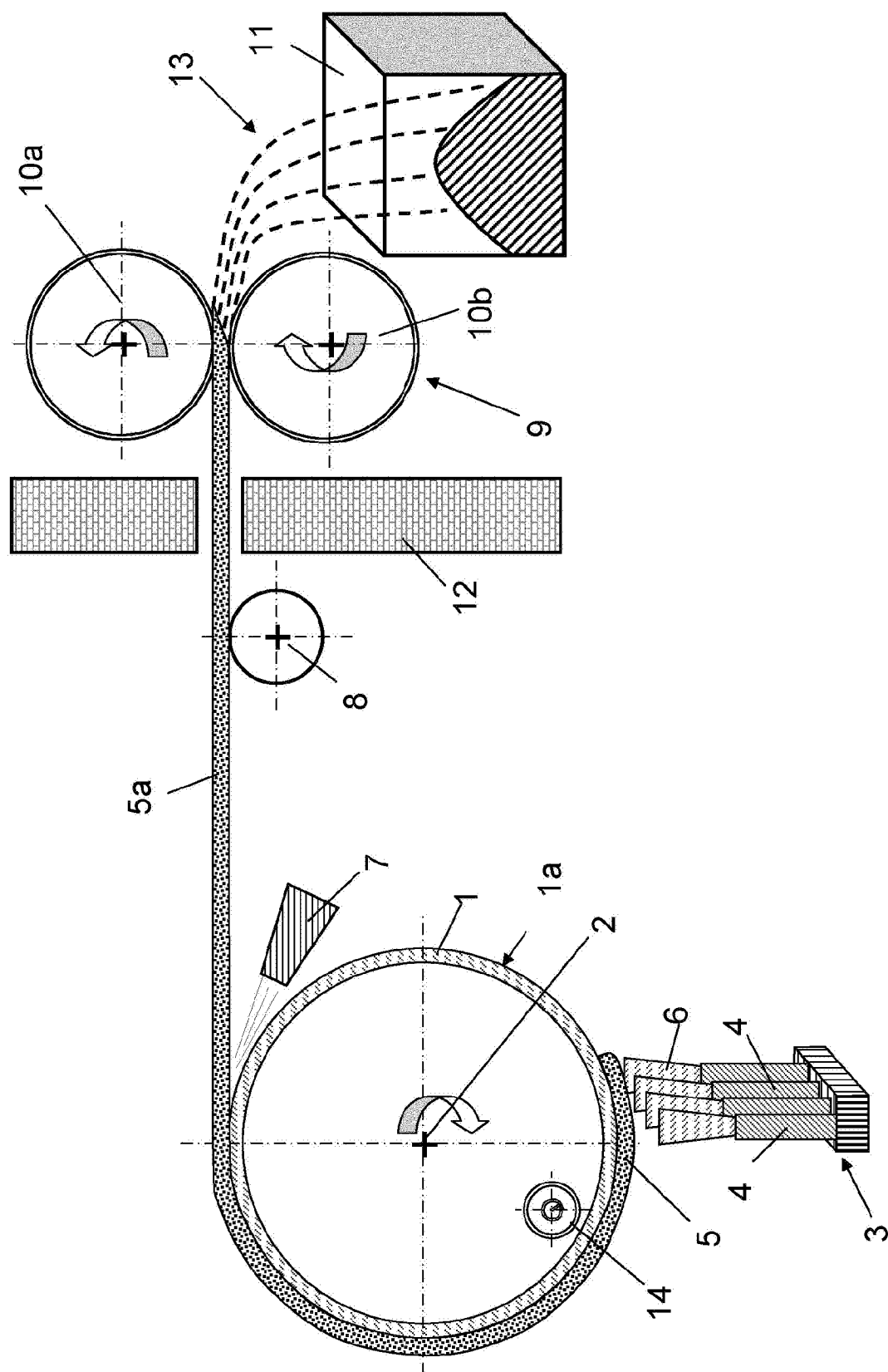


图 1

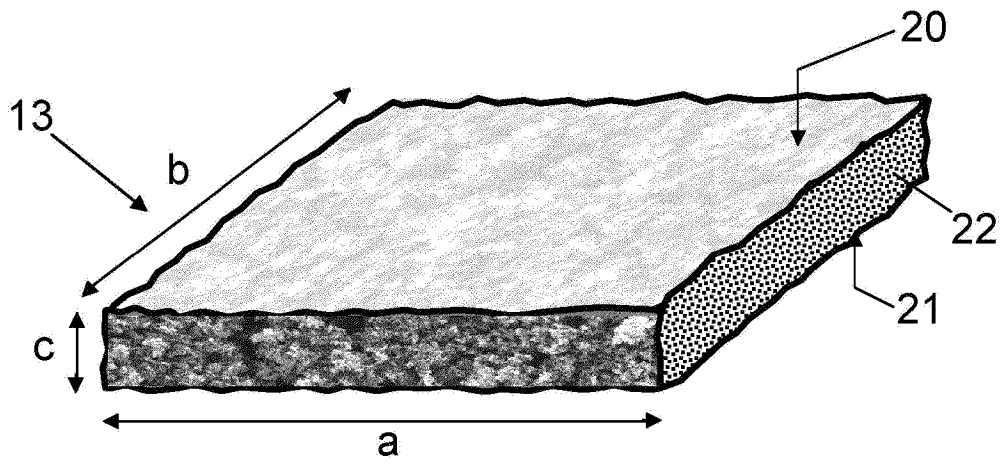


图 2

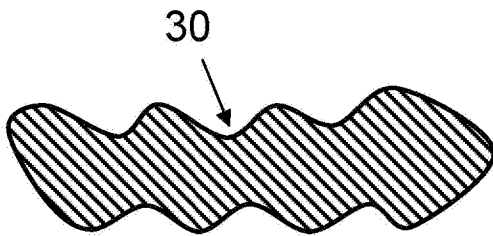


图 3

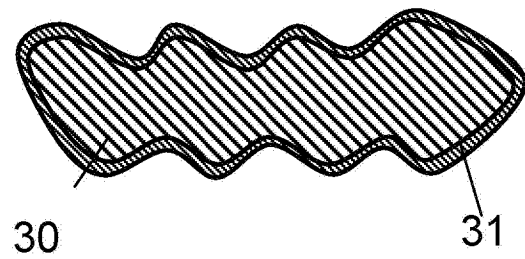


图 4

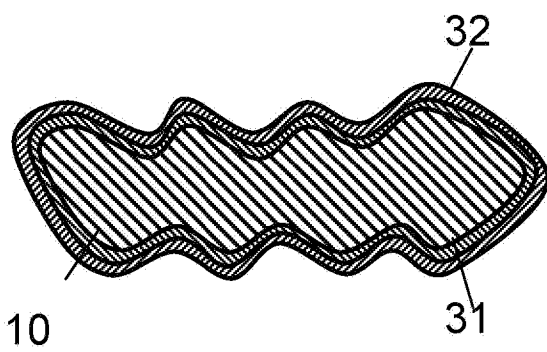


图 5

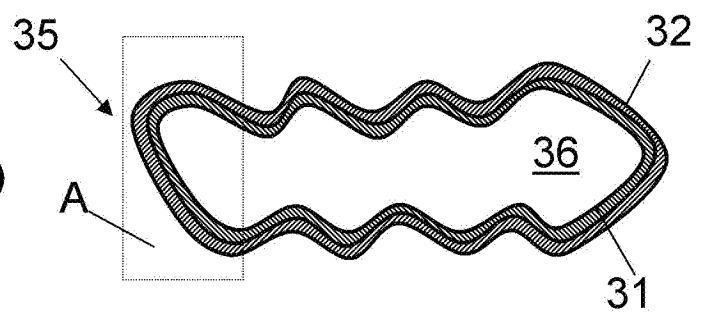


图 6

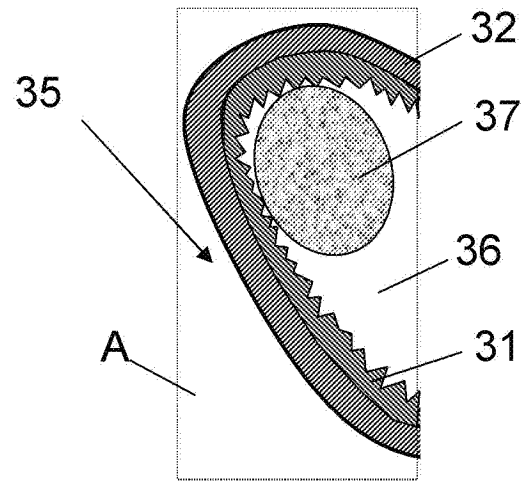


图 7