



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112219294 A

(43) 申请公布日 2021.01.12

(21) 申请号 201980037326.2

(22) 申请日 2019.04.26

(30) 优先权数据

62/664,749 2018.04.30 US

16/208,187 2018.12.03 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.12.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2019/029445 2019.04.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/212905 EN 2019.11.07

(71) 申请人 利腾股份有限公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 B·兰宁 M·W·斯托厄尔

B·H·安泽尔莫 G·C·吉布斯

S·辛格 H-A·盖泽尔巴什

P·J·哈努曼塔 D·库克

D·坦纳

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限  
责任公司 11287

代理人 林彦

(51) Int.Cl.

H01M 4/136 (2006.01)

H01M 4/133 (2006.01)

H01M 4/134 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/587 (2006.01)

H01M 10/0567 (2006.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

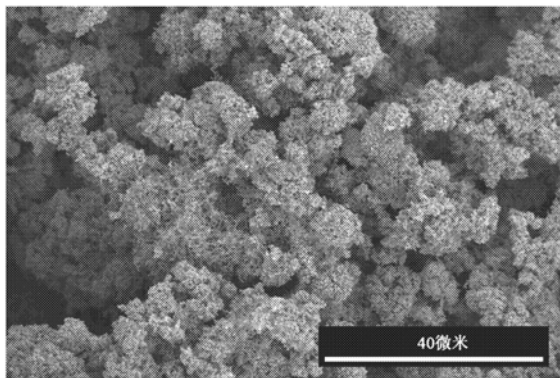
权利要求书5页 说明书20页 附图9页

(54) 发明名称

锂离子电池和电池材料

(57) 摘要

在一些实施例中,锂离子电池包括第一衬底、阴极、第二衬底、阳极和电解质。所述阴极布置在所述第一衬底上,并且可以含有包括 $\text{Li}_x\text{S}_y$ 和第一颗粒碳的阴极混合物,其中x为从0至2,并且y为从1至8。所述阳极布置在所述第二衬底上,并且可以含有含硅粒子和第二颗粒碳的阳极混合物。所述电解质可以含有溶剂和锂盐,并且布置在所述阴极和所述阳极之间。在一些实施例中,所述第一颗粒碳或所述第二颗粒碳含有包含多个碳纳米粒子的碳聚集体,每个碳纳米粒子包含石墨烯。在一些实施例中,所述颗粒碳含有具有介孔结构的碳元粒子。



1. 一种锂离子电池, 包含:
  - 第一衬底;
  - 阴极, 所述阴极布置在所述第一衬底上, 所述阴极包含:
    - 阴极混合物, 所述阴极混合物包含:
      - $\text{Li}_x\text{S}_y$ , 其中 $x$ 为从0至2, 并且 $y$ 为从1至8; 以及
      - 第一颗粒碳;
    - 第二衬底;
    - 阳极, 所述阳极布置在所述第二衬底上, 所述阳极包含:
      - 阳极混合物, 所述阳极混合物包含:
        - 硅粒子; 以及
        - 第二颗粒碳; 以及
      - 电解质, 所述电解质布置在所述阴极和所述阳极之间, 所述电解质包含:
        - 溶剂; 以及
        - 锂盐;
    - 其中:
      - 所述第一颗粒碳或所述第二颗粒碳包含:
        - 碳聚集体, 所述碳聚集体包含多个碳纳米粒子, 每个碳纳米粒子包含石墨烯;
        - 所述多个碳纳米粒子中的所述石墨烯包含多达15层;
        - 所述碳聚集体中碳与除氢之外的其它元素的百分比大于99%;
        - 包含所述碳纳米粒子的所述碳聚集体的中值尺寸为从0.1微米至50微米;
        - 当经由布鲁诺尔-埃米特-泰勒BET法以氮气为吸附质进行测量时, 所述碳聚集体的表面积为从 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{m}^2/\text{g}$ ; 并且
        - 当被压缩时, 所述碳聚集体具有从500S/m至20,000S/m的导电率。
  - 2. 根据权利要求1所述的锂离子电池, 其中所述阴极进一步包含结合剂。
  - 3. 根据权利要求1所述的锂离子电池, 其中所述阳极进一步包含氧化石墨烯。
  - 4. 根据权利要求1所述的锂离子电池, 其中所述第一颗粒碳或所述第二颗粒碳进一步不包含种子粒子。
  - 5. 根据权利要求1所述的锂离子电池, 其中所述第一颗粒碳或所述第二颗粒碳进一步包含长链碳同素异形体。
  - 6. 根据权利要求1所述的锂离子电池, 其中所述第一衬底或第二衬底包含选自由以下各项组成的群组的材料: 金属箔、碳泡沫、金属泡沫、碳纸、碳纤维、碳纳米纤维、碳布、颗粒碳及其组合。
  - 7. 根据权利要求1所述的锂离子电池, 其中所述硅粒子包含选自由以下各项组成的群组的材料: 元素硅、锂硅、 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 、 $\text{Li}_{22-x}\text{Si}_{5-y}$  (其中 $x$ 为从0至21.9, 并且 $y$ 为从1至4.9) 和 $\text{Li}_{22-x}\text{Si}_{5-y-z}\text{M}_z$  (其中 $x$ 为从0至21.9,  $y$ 为从1至4.9,  $z$ 为从1至4.9, 并且M是S、Se、Sb、Sn、Ga或As)。
  - 8. 根据权利要求1所述的锂离子电池, 其中所述电解质进一步包含氧化还原添加剂。
  - 9. 根据权利要求8所述的锂离子电池, 其中所述氧化还原添加剂包含茂金属, 所述茂金属包含选自由以下各项组成的群组的过渡金属: 第一d区系列过渡金属、第二d区系列过渡金属和第三d区系列过渡金属。

10. 根据权利要求8所述的锂离子电池,其中所述氧化还原添加剂包含茂金属,所述茂金属包含选自自由以下各项组成的群组的过渡金属:铁、钪、钷、铈、镱和铟。

11. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其中所述锂离子电池在100次循环后具有每克 $\text{Li}_2\text{S}$ 高于400mAh的容量。

12. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其中所述阴极或所述阳极不含有结合剂。

13. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其中所述第一颗粒碳或所述第二颗粒碳进一步包含介孔结构。

14. 根据权利要求13所述的锂离子电池,其中所述介孔结构包含多模态分布的孔尺寸,所述多模态分布的孔尺寸包含具有从0.1nm至10nm的尺寸的孔和具有从10nm至100nm的尺寸的孔。

15. 一种用于生产锂离子电池的方法,包含:

i) 组装阴极,包含以下步骤:

提供第一衬底;

在所述第一衬底上布置阴极混合物,所述阴极混合物包含:

$\text{Li}_x\text{S}_y$ ,其中x为从0至2,并且y为从1至8;以及

第一颗粒碳;

ii) 组装阳极,包含以下步骤:

提供第二衬底;

在所述第二衬底上布置阳极混合物,所述阳极混合物包含:

硅粒子;以及

第二颗粒碳;

iii) 配制电解质,包含以下步骤:

提供溶剂;

提供锂盐;以及

组合所述溶剂和所述锂盐;以及

iv) 将所述电解质布置在所述阳极和所述阴极之间;

其中:

所述第一颗粒碳或所述第二颗粒碳包含:

碳聚集体,所述碳聚集体包含多个碳纳米粒子,每个碳纳米粒子包含石墨烯;

所述多个碳纳米粒子中的所述石墨烯包含多达15层;

所述碳聚集体中碳与除氢之外的其它元素的比率百分比大于99%;

包含所述碳纳米粒子的所述碳聚集体的中值尺寸为从0.1微米至50微米;

当经由布鲁诺尔-埃米特-泰勒BET法以氮气为吸附质进行测量时,所述碳聚集体的表面积为从 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{m}^2/\text{g}$ ;以及

当被压缩时,所述碳聚集体具有从500S/m至20,000S/m的导电率。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述阴极或所述阳极进一步包含结合剂。

17. 根据权利要求15所述的方法,其中所述阴极进一步包含结合剂。

18. 根据权利要求15所述的方法,其中所述阳极进一步包含氧化石墨烯。

19. 根据权利要求15所述的方法,其中所述第一颗粒碳或所述第二颗粒碳进一步不包

含种子粒子。

20. 根据权利要求15所述的方法,其中所述第一颗粒碳或所述第二颗粒碳进一步包含长链碳同素异形体。

21. 根据权利要求15所述的方法,其中所述第一衬底或所述第二衬底包含选自以下各项组成的群组的材料:金属箔、碳泡沫、金属泡沫、碳纸、碳纤维、碳纳米纤维、碳布、颗粒碳及其组合。

22. 根据权利要求15所述的方法,其中所述硅粒子包含选自以下各项组成的群组的材料:元素硅、锂硅、 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 、 $\text{Li}_{22-x}\text{Si}_{5-y}$  (其中x为从0至21.9,并且y为从1至4.9)和 $\text{Li}_{22-x}\text{Si}_{5-y-z}\text{M}_z$  (其中x为从0至21.9,y为从1至4.9,z为从1至4.9,并且M是S、Se、Sb、Sn、Ga或As)。

23. 根据权利要求15所述的方法,其中所述电解质进一步包含氧化还原添加剂。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中所述氧化还原添加剂包含茂金属,所述茂金属包含选自以下各项组成的群组的过渡金属:第一d区系列过渡金属、第二d区系列过渡金属和第三d区系列过渡金属。

25. 根据权利要求23所述的方法,其中所述氧化还原添加剂包含茂金属,所述茂金属包含选自以下各项组成的群组的过渡金属:铁、钪、钇、铈、镧和铷。

26. 根据权利要求15所述的方法,其中所述锂离子电池在100次循环后具有每克 $\text{Li}_2\text{S}$ 高于400mAh的容量。

27. 根据权利要求15所述的方法,进一步包含布置在所述阳极和所述阴极之间的隔离物,其中所述隔离物是聚合物垫并且包含多硫化物排斥剂。

28. 根据权利要求27所述的方法,其中:

所述聚合物垫是挤压的、纺丝的、编织的、电纺的或浇铸的;并且

所述隔离物进一步包含含有茂金属的氧化还原介体。

29. 根据权利要求15所述的方法,其中所述将所述阴极混合物布置在所述第一衬底上进一步包含:

将所述阴极混合物形成第一浆料;

将所述第一浆料沉积到所述第一衬底上;以及

干燥所述第一浆料以形成所述阴极。

30. 根据权利要求29所述的方法,其中:

在所述第一衬底上沉积多层所述第一浆料;并且

在沉积下一层之前,每层被完全或部分干燥。

31. 根据权利要求15所述的方法,其中将所述阳极混合物布置在所述第二衬底上进一步包含:

将所述阳极混合物形成第二浆料;

将所述第二浆料沉积到所述第二衬底上;以及

干燥所述第二浆料以形成所述阳极。

32. 根据权利要求31所述的方法,其中:

在所述第二衬底上沉积多层所述第二浆料;以及

在沉积下一层之前,每层被完全或部分干燥。

33. 根据权利要求15所述的方法,其中所述第一颗粒碳或所述第二颗粒碳进一步包含

介孔结构。

34. 根据权利要求33所述的方法,其中所述介孔结构进一步包含多模态分布的孔尺寸,所述多模态分布的孔尺寸包含具有从0.1nm至10nm的尺寸的孔和具有从10nm至100nm的尺寸的孔。

35. 一种锂离子电池,包含:

阳极,所述阳极包含:

碳元粒子,所述碳元粒子包含介孔结构;

电活性电极材料,所述电活性电极材料包含硅;以及

金属集流体。

36. 根据权利要求35所述的锂离子电池,其中:

所述碳元粒子进一步包含:

电子传导段的3D互连网络,所述电子传导段的3D互连网络由填充预激活石墨烯指状物的开放、多孔蜂窝通道包围;以及

开放通道,所述开放通道用于液体离子传导和/或穿梭。

37. 根据权利要求35所述的锂离子电池,其中:

与常规电池材料相比,所述碳元粒子具有改善的表面积、形貌、所并入的活性组分的分散性或杂质浓度。

38. 根据权利要求35所述的锂离子电池,其中:

所述碳元粒子进一步包含聚合物人工固体电解质界面SEI层。

39. 一种锂离子电池,包含:

阴极,所述阴极包含:

碳元粒子,所述碳元粒子包含介孔结构;

电活性电极材料,所述电活性电极材料包含元素硫或 $\text{Li}_2\text{S}$ ;以及

金属集流体。

40. 根据权利要求39所述的锂离子电池,其中:

所述碳元粒子进一步包含:

电子传导段的3D互连网络,所述电子传导段的3D互连网络由填充预激活石墨烯指状物的开放、多孔蜂窝通道包围;以及

开放通道,所述开放通道用于液体离子传导和/或穿梭。

41. 根据权利要求39所述的锂离子电池,其中:

与常规电池材料相比,所述碳元粒子具有改善的表面积、形貌、所并入的活性组分的分散性或杂质浓度。

42. 根据权利要求39所述的锂离子电池,其中:

所述碳元粒子进一步包含聚合物人工固体电解质界面SEI层。

43. 一种锂离子电池,包含根据权利要求35所述的阳极和根据权利要求39所述的阴极。

44. 一种形成锂离子电池电极的方法,包含:

在微波反应器中形成碳元粒子;以及

将所述碳元粒子沉积到电子传导集流体衬底上;

其中所述碳元粒子包含3D介孔结构网络内的电活性电极材料。

45. 根据权利要求44所述的方法, 其中:

在所述微波反应器内的形成期间, 所述电活性电极材料被并入到所述碳元粒子中。

46. 根据权利要求44所述的方法, 其中:

所述电活性电极材料在一或多个后反应器过程中被并入到所述碳元粒子中。

## 锂离子电池和电池材料

### [0001] 相关申请

[0002] 本申请要求于2018年4月30日提交的名称为“锂离子电池和电池材料(Lithium Ion Battery and Battery Materials)”的第62/664,749号美国临时专利申请以及于2018年12月3日提交的名称为“锂离子电池和电池材料(Lithium Ion Battery and Battery Materials)”的第16/208,187号美国专利申请的权益;这些专利处于所有目的通过引用并入本文中。

### 背景技术

[0003] 二次(可充电)锂离子电池用于许多应用中,包括汽车、移动电子设备以及小型或大型电能存储系统。与常规锂离子电池系统相比,新型锂离子电池(诸如Li/S电池)中的电极由丰富的元素构成,并且因此有望比常规电池成本更低。附加地,Li/S电池在相似或更好的性能下提供更高的比能量和能量密度。然而,商业化受到性能限制和实际制造挑战的阻碍。

[0004] 仍然阻碍Li/S电池的实际发展的一个挑战是多硫化物在常规电解质中的高溶解度。多硫化物的溶解导致电池性能较差(例如,重复循环时的容量损失)。劣化可能发生的一种机制是溶解的多硫化物阴离子可以迁移通过电解质并到达阳极,在阳极处它们发生反应以在其表面上形成不溶性产物并阻碍电池运行。

[0005] 常规锂离子电池(具有常规阴极和阳极材料)具有不足的电池特性,诸如电池寿命和性能。例如,含硫阴极材料往往具有低导电率,并且因此通常往阴极添加导电碳以增加导电率。在锂硫电池在阳极中使用元素锂金属的情况下,所得电池往往具有较差的电循环性能和稳定性。

### 发明内容

[0006] 在一些实施例中,一种锂离子电池包括第一衬底、阴极、第二衬底、阳极和电解质。阴极布置在第一衬底上,并且可以含有包括 $\text{Li}_x\text{S}_y$ 的阴极混合物和第一颗粒碳,其中 $x$ 为从0至2,并且 $y$ 为从1至8。阳极布置在第二衬底上,并且可以含有含硅粒子的阳极混合物和第二颗粒碳。电解质布置在阴极和阳极之间可以含有溶剂和锂盐。在一些实施例中,第一颗粒碳和/或第二颗粒碳含有包含多个碳纳米粒子的碳聚集体,每个碳纳米粒子包含石墨烯。多个碳纳米粒子中的石墨烯可以含有多达15层。碳聚集体中碳与除氢之外的其它元素的百分比可以大于99%。包含碳纳米粒子的碳聚集体的中值尺寸可以为从0.1微米至50微米。当经由布鲁诺尔-埃米特-泰勒(Brunauer-Emmett-Teller) (BET)法以氮气为吸附质进行测量时,碳聚集体的表面积可以为从 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{m}^2/\text{g}$ 。当被压缩时,碳聚集体也可以具有从 $500\text{S}/\text{m}$ 至 $20,000\text{S}/\text{m}$ 的导电率。

[0007] 在一些实施例中,一种生产锂离子电池的方法包括i) 组装阴极、ii) 组装阳极、iii) 配制电解质、以及iv) 将电解质布置在阳极和阴极之间。组装阴极可以包括提供第一衬底和在第一衬底上布置阴极混合物。阴极混合物可以含有 $\text{Li}_x\text{S}_y$ 以及第一颗粒碳,其中 $x$ 为从

0至2,并且y为从1至8。组装阳极可以包括提供第二衬底和在第二衬底上布置阳极混合物。阳极混合物可以含有硅粒子和第二颗粒碳。配制电解质可以包括提供溶剂、提供锂盐以及将溶剂和锂盐结合。在一些实施例中,第一颗粒碳和/或第二颗粒碳含有包含多个碳纳米粒子的碳聚集体,每个碳纳米粒子包含石墨烯。多个碳纳米粒子中的石墨烯可以含有多达15层。碳聚集体中碳与除氢之外的其它元素的百分比可以大于99%。包含碳纳米粒子的碳聚集体的中值尺寸可以为从0.1微米至50微米。当经由布鲁诺尔-埃米特-泰勒(BET)法以氮气为吸附质进行测量时,碳聚集体的表面积可以从 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{m}^2/\text{g}$ 。当被压缩时,碳聚集体也可以具有从 $500\text{S}/\text{m}$ 至 $20,000\text{S}/\text{m}$ 的导电率。

[0008] 在一些实施例中,一种锂离子电池包含阳极、电活性电极材料和金属集流体,该阳极包含包括介孔结构的碳元粒子,该电活性电极材料包含硅。在一些实施例中,锂离子电池包含阴极、电活性电极材料和金属集流体,该阴极包含包括介孔结构的碳元粒子,该电活性电极材料包含硫或 $\text{Li}_2\text{S}$ 。在一些实施例中,锂离子电池包含有包含上述碳元粒子的阳极和包含上述碳元粒子的阴极。

[0009] 在一些实施例中,一种形成锂离子电池电极的方法包含在微波反应器中形成碳元粒子,并将碳元粒子沉积到导电集流体衬底上。在上述方法的一些实施例中,碳元粒子包含3D介孔结构网络内的电活性电极材料。

## 附图说明

[0010] 图1A示出了根据一些实施例的来自含有石墨烯的颗粒碳的拉曼光谱。

[0011] 图1B和1C示出了根据一些实施例的来自含有石墨烯的颗粒碳的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0012] 图1D和1E示出了根据一些实施例的来自含有石墨烯的颗粒碳的透射电子显微镜(TEM)图像。

[0013] 图2A是根据一些实施例的锂离子电池的实例。

[0014] 图2B示出了根据一些实施例的锂离子电池(Li/S电池)电极和电池的理论容量和实际容量。

[0015] 图3示出了根据一些实施例的硫基阴极的容量的实验实例。

[0016] 图4A和4B示出了根据一些实施例的硅基阳极的两个不同实施例的示例性容量。

[0017] 图5示出了根据一些实施例的锂离子电池的两个实例的示例性性能。

[0018] 图6示出了根据一些实施例的生产锂离子电池的方法的示例性流程图。

## 具体实施方式

[0019] 在本公开中,描述了具有改进的阴极、阳极、隔离物和/或电解质的锂离子电池。电极(即,阳极和阴极)可以含有衬底,诸如碳衬底和/或金属箔衬底。

[0020] 在一些实施例中,本文描述的锂离子电池是Li/S电池或Si-S-石墨烯电池。本发明阴极可以含有衬底以及含有S和/或 $\text{Li}_2\text{S}$ 和碳添加剂(例如,颗粒碳)的阴极混合物。在一些实施例中,阴极混合物还可以含有常规的锂离子电池阴极材料,诸如镍钴锰(NCM)或磷酸铁锂(LFP)。本发明阳极可以含有衬底以及含有硅和/或锂化硅粒子和碳添加剂(例如,颗粒碳)的阳极混合物。

[0021] 在一些情况下,阴极和/或阳极材料布置在衬底上。用于本发明阴极和/或阳极的衬底可以是致密的或多孔的,并且可以含有任何导电材料。衬底可以含有单层导电和非导电材料、多层导电和非导电材料、导电和非导电材料的互穿网络、和/或非导电衬底材料上的导电多孔或固体薄膜或涂层。

[0022] 本发明锂离子电池的电解质可以含有一或多种溶剂、锂盐和可选的氧化还原添加剂。可选地也可以使用隔离物,其中隔离物用电解质浸透并且布置在阳极和阴极之间。隔离物可以含有聚合物共混物,并且可以可选地含有并入的不导电粒子。

[0023] 与常规Li/S电池和锂离子电池相比,本文描述的阴极和阳极的材料和结构以及电解质的组成提高了电池的性能、可制造性和/或稳定性。

[0024] 例如,尽管不受理论限制,但与具有常规阴极的电池相比,本发明锂离子电池的阴极结构通过利用许多小凹穴提供高表面积来提高了Li/S电池的寿命,其中在充电和放电期间形成的多硫化物被捕获在这些小凹穴中。结果,减轻了多硫化物到阳极的迁移,这改善了电池性能,例如,通过提高效率和减轻每个循环的容量损失。

[0025] 在一些实施例中,与常规碳添加剂材料相比,阴极和/或阳极中的本发明碳添加剂具有改进的性能,使得含有使用本发明碳添加剂的电极的电池具有改进的电池性能(例如,提高的容量或稳定性)。例如,阴极和/或阳极中的本发明碳添加剂可以含有具有高组成纯度、高导电率和高表面积的颗粒碳。在一些实施例中,颗粒碳具有带有宽分布的孔径(例如,多模态分布)的介孔结构。不受理论限制,本文描述的改进的碳添加剂对两种电极是有益的,因为它们具有高导电率和高表面积以将电子有效传导(例如,以低电阻损耗)到大量的电极/电解质界面(例如,通过高表面积颗粒碳实现)。不受理论限制,本文描述的改进的碳添加剂对阴极也是有益的,因为介孔结构中的小孔可以捕获所产生的多硫化物的一些部分,从而防止它们迁移通过电解质到阳极。

[0026] 作为另一实例,不受理论限制,与由元素锂制成的常规阳极相比,在本发明锂离子电池的阳极中使用硅提高了电池的性能和安全性。元素锂具有高反应性,这在电池运行期间造成了安全问题,并增加了使用这些材料作为阳极生产电池的成本和复杂性。Li/S电池中的元素锂电极也遭受较差性能(例如,低库仑效率)和较差耐久性(例如,循环期间的容量损失)的影响。

[0027] 作为另一实例,不受理论限制,与具有常规电解质的电池相比,本发明电解质中的氧化还原添加剂通过防止多硫化物迁移到阳极而提高了Li/S电池的寿命。在不同的实施例中,这可以使用不同的机制来实现,包括促进多硫化物反应成 $\text{Li}_2\text{S}$ 和硫并在阴极处束缚多硫化物,以及通过在阳极和/或阴极处形成更稳定的固体/电解质界面。在不同的实施例中,硫和/或 $\text{Li}_2\text{S}$ 可以与常规阴极材料(诸如NCM或LFP)混合,以提高性能并提供过充电安全机制。

[0028] 锂离子电池中的每一个的改进的阴极、阳极、电解质和部件在下面详细描述。改进的电池部件可以一起用于相同电池中,或者可以与常规部件结合使用以生产改进的电池。例如,在改进的锂离子电池中,改进的硫基阴极可以与常规阳极一起使用。替代性地,常规活性阴极可以与改进的阳极结合使用,以生产改进的锂离子电池。

[0029] 锂离子电池的阴极

[0030] 在一些实施例中,锂离子(例如,Li/S)电池的阴极含有衬底和阴极混合物,该阴极

混合物含有硫材料(诸如元素S和/或 $\text{Li}_2\text{S}$ )。在一些实施例中,阴极混合物含有含硫材料、一或多种颗粒碳材料,并且可选地可以包括结合剂。阴极混合物可以由任何工艺形成。例如,阴极混合物可以使用湿法涂覆工艺(其中将含有阴极混合物和一或多种溶剂(其中溶剂可以在干燥时完全或部分去除)的浆料沉积到衬底上)形成,或者使用干法沉积工艺形成。干法沉积工艺的一个实例是使用等离子体炬,其中组分(例如,粒子和/或其它原料材料)使用等离子体射流沉积到衬底上。在一些实施例中,阴极混合物含有含硫材料、一或多种颗粒碳材料、常规锂离子阴极材料(诸如NCM或LFP),并且可选地可以包括结合剂。

[0031] 在一些实施例中,使用本文描述的方法制造具有含硫阴极的Li/S电池,该方法包括将含硫阴极材料沉积在含有导电材料(例如,颗粒碳)的结构化复合材料的孔内。

[0032] 在不同的实施例中,阴极可以含有S、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_x\text{S}_y$ (其中 $x=0-2$ ,并且 $y=1-8$ )、掺杂的S、掺杂的 $\text{Li}_2\text{S}$ 或其组合。在一些实施例中,阴极可以含有呈固体形式或作为悬浮/溶解溶液的含有S、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_x\text{S}_y$ 、掺杂的S、掺杂的 $\text{Li}_2\text{S}$ 、掺杂的 $\text{Li}_x\text{S}$ 、NCM、LFP或其组合的复合材料。掺杂的S、掺杂的 $\text{Li}_2\text{S}$ 或掺杂的 $\text{Li}_x\text{S}$ 的一些实例包括掺杂有P、N、C和/或F的S、 $\text{Li}_2\text{S}$ 或 $\text{Li}_x\text{S}$ 。

[0033] 在一些实施例中,阴极含有含 $\text{Li}_x\text{S}_y$ 的粒子(例如,其中 $x=0-2$ ,并且 $y=1-8$ ),其粒径为从5nm至100微米。如本文所用, $\text{Li}_x\text{S}_y$ 可以指掺杂或未掺杂的 $\text{Li}_x\text{S}_y$ 材料。 $\text{Li}_x\text{S}_y$ 材料的一些非限制性实例包括S、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、掺杂的S、掺杂的 $\text{Li}_2\text{S}$ 或其组合。在一些实施例中,粒子含在含有 $\text{Li}_x\text{S}_y$ 的液相混合物中。

[0034] 在一些实施例中,阴极含有与溶剂(诸如乙腈或本文描述的阴极浆料溶剂中的任何一种)络合的 $\text{Li}_x\text{S}_y$ 。在一些实施例中,阴极含有与阴极溶剂(例如,乙腈)和活性氧化还原添加剂(例如,茂金属,诸如二茂铁)络合的 $\text{Li}_x\text{S}_y$ 。

[0035] 在一些实施例中,阴极含有含聚环氧乙烷/聚乙烯吡咯烷酮(PEO/PVP)、全氟磺酸(即,磺化的基于四氟乙烯的含氟聚合物-共聚物)、聚偏二氟乙烯(PvDF)及其组合。

[0036] 在一些实施例中,阴极中的颗粒碳具有带有宽分布的孔径(例如,多模态分布)的介孔结构。例如,介孔颗粒碳可以含有尺寸为从0.1nm至10nm、从10nm至100nm、从100nm至1微米和/或大于1微米的多模态分布孔。例如,孔结构可以含有具有双峰尺寸分布的孔,包括更小的孔(例如,具有从1nm至4nm的尺寸)和更大的孔(例如,具有从30至50nm的尺寸)。不受理论限制,介孔颗粒碳材料中的孔径的这种双峰分布在锂离子电池中的含硫阴极中是有益的,因为较小的孔(例如,尺寸为1至4nm)可以将硫(以及在一些情况下硫和/或所生成的硫化化合物的饱和度和结晶度的控制)限制在阴极中,并且较大的孔(例如,尺寸为30至50nm,或大于溶剂化锂离子的尺寸的两倍的孔)实现溶剂化锂离子在阴极中的快速扩散(或传质)。

[0037] 在一些实施例中,介孔颗粒碳和阴极活性材料形成元粒子框架,其中阴极电活性材料(例如,元素硫)布置在介孔碳孔/通道内。不受理论限制,元粒子框架可以在绝缘阴极电活性材料(例如,元素硫)与集流体之间提供低电阻电接触,同时提供对电池容量有益的高表面积结构。不受理论限制,介孔颗粒碳还可以通过捕获所产生的多硫化物的一些部分从而防止它们迁移通过电解质到阳极,来有利于阴极稳定性。例如,阴极中的介孔颗粒碳中的小孔可以驱动低级多硫化物(诸如S和 $\text{Li}_2\text{S}$ )的产生,并防止促进锂穿梭(即,损失)到阳极的高级可溶性多硫化物(例如,其中 $y$ 大于3的 $\text{Li}_x\text{S}_y$ )的形成。如本文所述,颗粒碳和阴极材料混合物的结构可以在颗粒碳形成期间进行调整(例如,在微波等离子体或热反应器中)。此外,与锂相形成有关的阴极电活性材料(例如,元素硫)溶解度和结晶度可以被限制/捕集在

微孔/介孔框架内。

[0038] 锂离子电池的阳极

[0039] 在一些实施例中,锂离子(例如,Li/S)电池的阳极含有衬底(例如,金属箔衬底或碳衬底)和阳极混合物。在一些实施例中,阳极混合物含有硅材料(例如,元素Si、LiSi、掺硅碳同素异形体和本文描述的掺Si的含石墨烯的颗粒碳)、一或多种颗粒碳(例如,本文描述的含石墨烯和/或掺杂的颗粒碳)、可选地氧化石墨烯、可选地一或多种聚合物材料以及可选地一或多种结合剂。阳极混合物可以由任何工艺形成。例如,阳极混合物可以使用湿法涂覆工艺(其中将含有阳极混合物和一或多种溶剂(其中溶剂可以在干燥时完全或部分去除)的浆料沉积到衬底上)形成,或者使用干法沉积工艺形成。干法沉积工艺的一个实例是使用等离子体炬,其中组分(例如,粒子和/或其它原料材料)使用等离子体射流沉积到衬底上。在一些实施例中,阳极含有硅碳复合材料和/或涂覆有碳材料的硅粒子。在一些实施例中,阳极含有含硅的核壳粒子,其中硅或碳材料在核处。在一些实施例中,阳极含有含一或多层硅和一或多层碳的多层粒子,其中硅或碳材料在核处。核壳和多层粒子可以是任何形状,包括具有大表面积和/或介孔几何形状的那些形状。

[0040] 在一些实施例中,使用本文描述的方法制造具有含硅阳极的Li/S电池,该方法包括将含硅阳极材料沉积在含有多孔介质和导电材料(例如,颗粒碳)的结构化复合材料的孔内。

[0041] 在一些实施例中,阳极含有含硅粒子的浆料。硅粒子可以含有元素硅或锂硅化合物及其碳复合物。锂硅化合物的一些实例是 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 、 $\text{Li}_{22-x}\text{Si}_{5-y}$ (其中 $x=0-21.9$ ,并且 $y=1-4.9$ )和 $\text{Li}_{22-x}\text{Si}_{5-y-z}\text{M}_z$ (其中 $x=0-21.9$ , $y=1-4.9$ , $z=1-4.9$ ,并且M为S、Se、Sb、Sn、Ga或As)。在不同的实施例中,硅材料可以是非晶的、晶体的、半晶体的、纳米晶体的或多晶的。硅粒子可以是纳米粒子(即,其中值直径低于50nm、或低于约100nm、或低于约500nm、或低于约1微米),或具有从约500nm至约10微米的直径的微米尺寸的粒子。

[0042] 在一些实施例中,阳极含有氧化石墨烯。在一些实施例中,氧化石墨烯在处理和/或运行期间向阳极中的材料提供氧气。在其它实施例中,可以经由另一方法向阳极中的材料提供氧,诸如通过将氧化石墨烯以外的含氧化合物并入到阳极中。

[0043] 在一些实施例中,阳极含有一或多种聚合物材料,诸如聚丙烯腈(PAN)。在一些情况下,聚合物材料被碳化(例如,通过在惰性气体中高于室温的退火)以在阳极中形成导电碳相。在某些情况下,聚合物材料将在阳极中保持为聚合物,并充当形成阳极的颗粒材料的结合剂。例如,聚噻吩、PvDF-HFP、CMC、全氟磺酸、PAN、SBR或其组合可以用作阳极中的结合剂。

[0044] 在一些实施例中,阳极含有活性阳极材料和颗粒碳,其中颗粒碳具有带有宽分布的孔径的介孔结构(例如,多模态分布)。在一些实施例中,阳极包括介孔颗粒碳的孔内的含硅阳极材料。在一些实施例中,介孔颗粒碳和阳极活性材料形成元粒子框架,其中阳极电活性材料(例如,硅)布置在介孔碳孔/通道内。不受理论限制,元粒子框架可以在阳极电活性材料(例如,元素硅)与集流体之间提供低电阻电接触,同时提供对电池容量有益的高表面积结构。在一些情况下,用于Li/S电池阳极的活性含硅阳极材料含有具有小于100nm或小于50nm的平均粒径的含硅粒子。不受理论限制,小的硅粒子尺寸可以有利于防止含Si阳极材料的劣化,这通常由于在电池运行期间硅的膨胀而发生在常规含硅阳极中。例如,在阳极含

有大的硅粒子的Li/S电池中(例如,具有大于约100nm或大于约50nm的平均直径),由于在电池运行期间硅的大体积膨胀,膨胀的较大粒子在电池运行期间可能破裂。相反,在阳极含有较小硅粒子的Li/S电池中(例如,具有小于约100nm,或小于约50nm的平均直径),粒子的膨胀尺寸相对较小,这减轻了在电池运行期间硅粒子的破裂。

[0045] 用于锂离子电池的碳颗粒

[0046] 本发明锂离子电池可以将与常规碳材料相比具有改善的性能的颗粒碳并入到阴极、阳极和/或一或两个衬底中。例如,与常规碳材料相比,颗粒碳可以具有高组成纯度、高导电率和高表面积。在一些实施例中,颗粒碳还具有有利于电池性能的结构,诸如小的孔径和/或介孔结构。在一些情况下,介孔结构的特征在于具有宽分布的孔径(例如,具有多模态分布的孔径)的结构。例如,多模态分布的孔径可以指示具有高表面积和大量小孔的结构,所述结构经由具有较大特征尺寸的结构中的材料有效地连接到衬底和/或集流体(即,提供通过该结构的更多导电路径)。此类结构的一些非限制性实例是分形结构、树枝状结构、分支结构和具有不同尺寸的互连通道的聚集体结构(例如,由大致圆柱形和/或球形的孔和/或粒子构成)。

[0047] 在一些实施例中,本文描述的衬底、阴极和/或阳极中使用的颗粒碳材料使用微波等离子体反应器和方法制备,诸如在名称为“微波化学处理(Microwave Chemical Processing)”的第9,812,295号美国专利中或在名称为“微波化学处理反应器(Microwave Chemical Processing Reactor)”的第9,767,992号美国专利中描述的任何合适的微波反应器和/或方法,这些专利转让给与本申请相同的受让人,并且通过引用并入本文中,如同出于所有目的在本文中完全阐述一样。在本公开中提及的相关美国专利和专利申请中也描述了用于产生本文描述的碳纳米粒子和聚集体的微波等离子体气体处理系统方法和装置的附加信息和实施例。

[0048] 在一些实施例中,衬底、阴极和/或阳极含有一或多种颗粒碳材料。在一些实施例中,本文描述的锂离子电池中使用的颗粒碳材料在名称为“具有碳同素异形体的无种子粒子(Seedless Particles with Carbon Allotropes)”的第9,997,334号美国专利中描述,此专利被转让给与本申请相同的受让人,并且通过引用并入本文中,如同出于所有目的在本文中完全阐述一样。在一些实施例中,颗粒碳材料含有基于石墨烯的碳材料,所述碳材料包含多个碳聚集体,每个碳聚集体具有多个碳纳米粒子,每个碳纳米粒子包括石墨烯,可选地包括多壁球形富勒烯,并且可选地没有种子粒子(即,没有成核粒子)。在某些情况下,颗粒碳材料也是在不使用催化剂的情况下生产的。石墨烯基碳材料中的石墨烯具有多达15层。碳聚集体中碳与除氢之外的其它元素的比率(百分比)大于99%。碳聚集体的中值尺寸为从1微米至50微米,或从0.1微米至50微米。当使用布鲁诺尔-埃米特-泰勒(BET)方法以氮气作为吸附质进行测量时,碳聚集体的表面积为至少 $10\text{m}^2/\text{g}$ ,或为至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ ,或为从 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{m}^2/\text{g}$ ,或为从 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{m}^2/\text{g}$ 。当被压缩时,碳聚集体具有大于 $500\text{S}/\text{m}$ 、或大于 $5000\text{S}/\text{m}$ 、或从 $500\text{S}/\text{m}$ 至 $20,000\text{S}/\text{m}$ 的导电率。

[0049] 在一些实施例中,本文描述的锂离子电池中的衬底、阴极和/或阳极中使用的颗粒碳材料在名称为“碳同素异形体(Carbon Allotropes)”的第9,862,606号美国专利中描述,此专利被转让给与本申请相同的受让人,并且通过引用并入本文中,如同出于所有目的在本文中完全阐述一样。在一些实施例中,颗粒碳材料含有碳纳米粒子,所述碳纳米粒子包含

至少两个连接的多壁球形富勒烯,以及涂覆连接的多壁球形富勒烯的石墨烯层。附加地,碳纳米粒子内的碳同素异形体可以很好地有序化。例如,使用532nm入射光的碳纳米粒子的拉曼光谱可以具有在大约 $1350\text{cm}^{-1}$ 处的第一拉曼峰和在大约 $1580\text{cm}^{-1}$ 处的第二拉曼峰,并且第一拉曼峰的强度与第二拉曼峰的强度的比率为从0.9至1.1。在一些情况下,碳纳米粒子中石墨烯与多壁球形富勒烯的原子比为从10%至80%。

[0050] 在一些实施例中,本文描述的颗粒碳材料使用热裂化装置和方法来生产,诸如在名称为“工艺气体的裂化(Cracking of a Process Gas)”的第9,862,602号美国专利申请中描述的任何合适的热装置和/或方法,此专利申请被转让给与本申请相同的受让人,并且通过引用并入本文中,如同出于所有目的在本文中完全阐述一样。在本公开中提及的相关美国专利和专利申请中也描述了用于产生本文描述的碳纳米粒子和聚集体的热裂化方法和装置的附加信息和实施例。

[0051] 在一些实施例中,阴极和/或阳极中使用的颗粒碳含有多于一种类型的碳同素异形体。例如,颗粒碳可以含有石墨烯、球形富勒烯、碳纳米管、无定形碳和/或其它碳同素异形体。这些碳同素异形体中的一些在本公开中提及的相关美国专利和专利申请中有进一步描述。附加地,颗粒碳中的不同碳同素异形体可以具有不同的形态,诸如具有低和高纵横比、低和高表面积和/或介孔和非介孔结构的混合物。使用具有不同同素异形体(在某些情况下不同形态)组合的颗粒碳可以增强电池电极的电气性能和机械性能。颗粒碳中的第一碳同素异形体(例如,具有高导电率和/或介孔结构)与第二碳同素异形体(例如,长链碳同素异形体)的质量比可以为从70:30至99:1、或从80:20至90:10、或从85:15至95:5、或约85:15、或约90:10、或约95:5。例如,颗粒碳中的介孔碳同素异形体可以提供高表面积和/或高导电率,并且在碳颗粒中添加长链(即,高纵横比)碳同素异形体可以提高电池、阴极和/或阳极的机械强度、粘附性和/或耐久性。

[0052] 在一些实施例中,阴极和/或阳极中使用的颗粒碳含有含石墨烯的粒子(例如,具有本文描述的一或多种性质)和含长链碳同素异形体(例如,以线状布置连接的球形富勒烯或碳纳米管束)的粒子。在一些实施例中,长链碳同素异形体具有大于10:1、或从10:1至100:1、或约10:1、或约20:1、或约50:1、或约100:1的长宽比。在一些实施例中,长链碳同素异形体具有从50nm至200nm宽乘以高达10微米长、或从10nm至200nm宽乘以从2微米至10微米长的大小。含有长链碳同素异形体的附加粒子在本公开中提及的相关美国专利和专利申请中描述。颗粒碳中含有石墨烯的碳同素异形体与长链碳同素异形体的质量比可以为约85:15、或约90:10/或约95:5。在一些实施例中,长链碳同素异形体可以与颗粒碳中的其它导电(并且在一些情况下是结构化的或介孔的)碳同素异形体互锁,并且可以形成互锁的混合复合同素异形体电极,与没有长链碳同素异形体的电极相比,该电极具有改善的机械性能。在一些实施例中,长链(例如,纤维状)碳的添加增加了中等范围(例如,1微米至10微米)的导电率以及其它碳同素异形体的分布(例如,防止其它碳同素异形体(诸如介孔石墨烯粒子)的聚集),同时提高机械稳定性。另外,长链碳同素异形体的添加可以在碳链周围提供附加的孔隙率,这增加了电极中的离子导电率和迁移率。在一个实施例中,这些长链纤维实现制造期间的降低的压延压力(导致具有增加的局部空隙率或孔隙率的电极),同时作为没有长链碳的在较高压力下压延的电极保持相同(或更好)的机械稳定性(即,对脱层和/或破裂的耐受性)。降低压延压力可能是有利的,因为使用较低压力获得的较高孔隙率导致增加离

子导电率和/或迁移率。附加地,在一些实施例中,长链碳(例如,纤维)的添加可以改善常规浆料浇铸电极的伸长/应变耐受性。在某些情况下,伸长/应变耐受性(例如,失效的最大应变或给定应变的性能劣化量)可以比常规浆料浇注电极增加多达50%。在一些实施例中,向电池电极中的颗粒碳添加长链碳同素异形体使得能够在电极中使用更少的结合剂或消除结合剂。

[0053] 在非限制性实例中,机械坚固的混合复合电极膜可以含有具有较低密度(例如,介孔)、分级的含石墨烯粒子(例如,具有直径从15至40微米的粒径)和含有长链连接球形富勒烯的较高密度粒子(例如,具有50至200nm宽乘以10微米长的尺寸)的组合的颗粒碳。在本实例中,石墨烯碳同素异形体与长链同素异形体的质量比为约85:15。本实例中的颗粒碳具有高导电率(由于石墨烯和/或球形富勒烯的高导电率),并且长链同素异形体提供机械加强。

[0054] 在含有导电和/或活性材料粒子的常规电池电极中,结合剂通常用于改善电极的机械性能。在一些实施例中,本发明的电池电极通过长链碳同素异形体被机械增强,这使得能够减少或消除电极中的结合剂。例如,含有介孔石墨烯和长链碳同素异形体的互锁复合合同素异形体电极可以在不使用结合剂的情况下被形成为具有合适机械性能。此类没有结合剂的电极也可以是独立式电极。

[0055] 在一些实施例中,互锁的混合复合合同素异形体电极可以通过在碳和活性材料在组件中结合之后(例如,在浆料浇注之后)烧结颗粒碳来形成。这个工艺可以用于巩固和强化复合电极结构。

[0056] 在非限制性实例中,使用名称为“微波化学处理反应器(Microwave Chemical Processing Reactor)”的第9,767,992号美国专利中描述的微波等离子体反应器系统生成含有石墨和石墨烯的碳粒子和聚集体。本实例中的微波等离子体反应器具有由不锈钢制成的主体,该主体具有石英内壁材料。然而,并非在所有情况下都需要石英内壁材料,并且类似的碳材料可以在没有石英的反应器中在反应区中或反应区的附近生产。在一些实施例中,在不具有石英的反应器中在反应区中或反应区的附近生产颗粒碳是有益的,因为诸如氧的物质可从石英中分解出来,并作为不希望的杂质并入所生产的碳材料中。反应区体积为大约45cm<sup>3</sup>。前体材料是甲烷,并且可选地与供应气体(例如,氩)混合。甲烷的流速为1至20L/min,供应气体的流速为0至70L/min。利用那些流速和工具几何形状,气体在反应室中的停留时间为从大约0.001秒至大约2.0秒,并且碳粒子产生速率为从大约0.1g/hr至大约15g/hr。在合成和收集聚集体后,通过在惰性气氛中在从1000至2200°C的温度下退火持续大约60至大约600分钟的持续时间来对这些聚集体进行后处理。

[0057] 在本实例中产生的粒子含有含多个碳纳米粒子的碳聚集体,其中每个碳纳米粒子含有石墨和石墨烯,并且不含有种子粒子。本实例中的粒子具有碳与其它元素(除氢之外)的大约99.97%或更高的比率。

[0058] 图1A示出了使用532nm入射光获得的本实例的颗粒碳的拉曼光谱。图1A中的粒子是使用含氩的前体产生的。该光谱在大约2690cm<sup>-1</sup>处具有2D模式峰110,在大约1580cm<sup>-1</sup>处具有G模式峰120,并且在大约1350cm<sup>-1</sup>处具有D模式峰130,并且2D/G强度比大于0.5。图1A中产生的粒子的2D/G强度比为大约0.7。

[0059] 在本实例中,聚集体的尺寸具有刚合成时的大约11.2微米的中值,并且退火后为大约11.6微米。刚合成时的聚集体的尺寸分布具有大约2.7微米的10百分率和大约18.3微

米的90百分率。经退火的聚集体尺寸分布具有大约4.2微米的10百分率和大约25.5微米的90百分率。

[0060] 在将聚集体压缩成小球后,测量其导电率。刚合成时的(即,退火前)的材料在使用2000psi的压力压缩时具有800S/m的导电率,并且在使用12,000psi的压力压缩时具有1200S/m的导电率。经退火的材料在使用2000psi的压力压缩时具有1600S/m的导电率,并且在使用12,000psi的压力压缩时具有3600S/m的导电率。

[0061] 图1B和1C示出了本实例的示出了石墨和石墨烯同素异形体的颗粒碳的碳聚集体的SEM图像,并且图1D和1E示出了它们的TEM图像。在碳的扭曲(褶皱)中清楚地示出了层状石墨烯。碳同素异形体的3D结构也是可见的。本实例中的碳同素异形体具有3D结构,该3D结构具有分级介孔、几层石墨烯结构,该石墨烯结构具有特定的边缘面与基底面。在一些实施例中,本发明颗粒碳中的石墨烯的边缘面与基底面的比率为约1:10、或约1:100、或从1:10至1:100。

[0062] 本实例中的聚集体的表面积使用氮BET方法和密度泛函理论(DFT)方法测量。通过BET方法测定的聚集体的表面积为大约 $85.9\text{m}^2/\text{g}$ 。通过DFT方法测定的聚集体的表面积为大约 $93.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0063] 与常规生产的碳材料相比,在本实例中,含有石墨和石墨烯的微波等离子体反应器生产的碳粒子和聚集体具有高纯度、高导电率和大表面积。附加地,这些粒子具有指示高度有序的拉曼特征,并且不包含种子粒子。

[0064] 在一些实施例中,阴极和/或阳极中的颗粒碳含有掺杂的碳材料(例如,掺杂有H、O、N、S、Li、Cl、F、Si、Se、Sb、Sn、Ga、As和/或其它金属的碳)、未掺杂的碳材料或其组合。掺杂的碳还可以包括具有掺杂有碳原子(不在基质结构中)和/或掺杂有其它类型碳同素异形体的基质同素异形体的碳。掺杂的碳材料也可以掺杂有官能团,诸如胺( $\text{NH}_3$ )基团。在一些实施例中,使用掺杂剂材料形成掺杂的碳材料,其中掺杂剂材料被引入气体、液体或胶体分散体中,并被送到用于产生掺杂的颗粒碳的反应器中。例如,掺杂剂材料可以与烃前体材料结合并在反应器中裂化(例如,微波等离子体反应器或热反应器)以产生掺杂的颗粒碳。

[0065] 在一些实施例中,阴极和/或阳极中的颗粒碳含有纳米混合颗粒碳。在一些实施例中,本发明颗粒碳材料的表面积、结构和/或表面活性通过将碳材料中的碳粒子与其它材料的粒子纳米混合来调节。在一些实施例中,纳米混合添加剂材料的粒子可以有利地在粒子水平上与石墨烯基碳的粒子结合,这在本公开中被称为纳米混合。纳米混合颗粒碳中的纳米混合添加剂材料和石墨烯基碳材料的粒子的平均直径可以为从1nm至1微米、或从1nm至500nm、或从1nm至100nm、或可以小到0.1nm。在一些实施例中,纳米混合添加剂材料和石墨烯基碳材料在纳米混合颗粒碳中化学结合或物理结合在一起。在一些实施例中,纳米混合涉及在颗粒形成期间(例如,在微波等离子体反应器或热反应器中的烃裂解过程期间)引入纳米混合添加剂,使得纳米混合添加剂材料在碳材料产生时被整合到石墨烯基碳材料中,而不是像某些常规方法中那样在后续过程中将碳原材料与添加剂结合。在一些实施例中,纳米混合添加剂材料可以作为气体、液体或胶体分散体引入到用于产生纳米混合颗粒碳的反应器中。作为实例,硅可以与烃工艺气体(或其它含碳工艺材料,诸如液体醇)一起输入到反应器中,以产生与石墨烯、石墨烯基碳材料和/或其它碳同素异形体纳米混合的硅。在其它实例中,本实施例的所得到的纳米混合颗粒碳可以含有 $\text{O}_x\text{S}_y\text{Li}_x\text{S}_y$ (其中 $x=0-2$ ,并且 $y=$

1-8)、Si、 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 、 $\text{Li}_{22-x}\text{Si}_{5-y}$  (其中 $x=0-21.9$ , 并且 $y=1-4.9$ ) 和 $\text{Li}_{22-x}\text{Si}_{5-y-z}\text{M}_z$  (其中 $x=0-21.9$ ,  $y=1-4.9$ ,  $z=1-4.9$ , 并且M为S、Se、Sb、Sn、Ga或As和/或其它金属) 的粒子。

[0066] 在一些实施例中, 产生和收集用于阴极和/或阳极的颗粒碳, 并且不进行后处理。在其它实施例中, 产生和收集用于阴极和/或阳极的颗粒碳, 并且进行一些后处理。后处理的一些实例包括机械加工, 诸如球磨、研磨、盘式研磨、微流化、喷射研磨和其它技术, 以减小粒径而不损坏其中含有的碳同素异形体。后处理的一些实例包括剥离工艺, 诸如剪切混合、化学蚀刻、氧化 (例如, 汉末 (Hummer) 法)、热退火、通过在退火期间添加元素来掺杂 (例如, O、S、Li、Si、Se、Sb、Sn、Ga、As和/或其它金属)、汽蒸、过滤和lypolizing等。后处理的一些实例包括可以在高压和高温下在惰性气体中进行的烧结工艺, 诸如SPS (放电等离子烧结, 即, 直流烧结)、微波和UV (紫外线)。在一些实施例中, 可以一起或串联使用多种后处理方法。在一些实施例中, 后处理将产生本文描述的功能化碳纳米粒子或聚集体。

[0067] 锂离子电池的衬底

[0068] 在一些情况下, 本发明的阴极和/或阳极材料布置在致密或多孔的衬底上, 并且可以含有任何导电材料。可以包括在本发明衬底中的导电材料的一些非限制性实例是金属箔 (例如, Ti箔、Ti合金箔、不锈钢箔、Cu箔、Cu合金箔或其它金属箔)、碳纸、金属粒子、氧化物粒子、碳粒子、碳泡沫和/或金属泡沫。在一些实施例中, 锂离子 (例如, Li/S) 电池的电极 (即, 阳极和/或阴极) 的衬底含有碳纸、碳纤维、碳纳米纤维、碳布 (例如, 编织碳纤维布)、颗粒碳或其组合。

[0069] 衬底可以含有单层导电和非导电材料、多层导电和非导电材料、导电和非导电材料的互穿网络、和/或非导电衬底材料上的导电多孔或固体薄膜或涂层, 其中的每一个可以包括一或多种上面列出的导电材料。例如, 衬底可以由涂覆有含导电碳同素异形体的多孔层的金属箔形成 (例如, 石墨烯)。衬底材料的另一实例是碳同素异形体和非导电聚合物的互穿网络。

[0070] 在一些实施例中, 衬底可以是含有具有高导电率 (例如, 大于 $500\text{S/m}$ , 或大于 $1000\text{S/m}$ ) 和/或高表面积 (例如, 当使用布鲁诺尔-埃米特-泰勒 (BET) 法以氮气作为吸附质进行测量时具有大于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、或大于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积) 的碳材料的碳衬底。

[0071] 在一些实施例中, 衬底可以含有碳纸。在一些实施例中, 碳纸含有由颗粒碳 (例如, 本文所述的颗粒碳) 和聚合物基础材料形成的碳纤维。碳纤维可以通过例如静电纺丝来形成。用于碳纸的聚合物基础材料可以是例如聚丙烯腈 (PAN)、聚苯胺 (PAni) 或聚噻吩 (PTH), 并且还可以包括共聚物 (诸如聚环氧乙烷 (PEO) 或聚乙烯醇 (PVA))。在一些实施例中, 碳纸可以含有活性电极材料 (例如, 硫或硅)。

[0072] 在一些实施例中, 用于阴极和/或阳极的衬底含有混合同素异形体碳基材料, 诸如导电碳纤维垫, 该导电碳纤维垫将碳纤维并入多于一种碳同素异形体 (例如, 部分有序的碳和石墨烯, 或者无定形碳和石墨烯)。在一些实施例中, 垫的碳纤维包含具有第一碳同素异形体 (例如, 无定形或部分有序的碳) 和高度有序的第二碳同素异形体 (例如, 石墨烯或富勒烯) 的基质。在一些实施例中, 碳的高度有序的第二同素异形体含有独特的碳材料, 诸如本文描述的颗粒碳材料、或具有相比于常规碳材料改进的性能 (例如, 改进的原子有序度、表面积、纯度和/或导电率) 的富勒烯和/或连接的富勒烯。在一些实施例中, 有序或高度有序的碳同素异形体是具有特定晶体结构 (例如, 在石墨烯的情况下具有六边形排列的碳原子

的晶体结构)和低浓度的原子缺陷(例如,通过拉曼光谱测量)。

[0073] 名称为“混合同素异形体颗粒碳膜和碳纤维垫(Mixed Allotrope Particulate Carbon Films and Carbon Fiber Mats)”的第15/905,157号美国专利申请中描述了可以用于本发明电池(包括上述混合同素异形体碳纤维垫)的衬底的附加实施例,该专利申请被转让给与本申请相同的受让人,并通过引用并入本文中,如同出于所有目的而在此完全阐述一样。

[0074] 在一些实施例中,衬底是含有另外的导电添加剂和/或非导电氧化还原介体添加剂的碳泡沫或碳纸。在一些实施例中,氧化还原介体添加剂具有结合效果,并且被束缚到碳泡沫或碳纸上,和/或将多硫化物束缚到阴极上。

[0075] 在一些实施例中,衬底是碳泡沫或碳纸,并且包含另外的金属或非金属导电衬底。在一些实施例中,碳泡沫或碳纸结合到或沉积在金属或非金属导电衬底上。在一些实施例中,将金属或非金属层(例如,通过溅射)沉积到碳泡沫或碳纸上。在不同的实施例中,以上描述的金属或非金属衬底可以是多孔的或无孔的。

[0076] 在一些实施例中,衬底是碳泡沫或碳纸,其包括由聚合物/碳复合材料(例如,与PAN混合的有序碳粒子)制成的碳纤维。在一些情况下,聚合物/碳复合材料含有本文描述的颗粒碳材料、石墨烯、氧化石墨烯、碳纳米洋葱状物、石墨和/或无定形碳。这些类型的碳纤维可以使用静电纺丝或其它纤维纺丝工艺形成。

[0077] 附加地,金属泡沫或线网可以用于Li/S或Li离子电池的电极(即,阳极和阴极)的衬底。可以用作衬底的金属泡沫的一些实例是Ni泡沫、Cu泡沫和Al泡沫。可以用作衬底的线网的一些实例是Ni线网、Cu线网和Al线网。

[0078] 在一些实施例中,本发明衬底包括具有介孔结构的颗粒碳,并且活性阴极或阳极材料被含在介孔衬底部件的孔内。出于如上所述的类似原因,通过提供高表面积、小的孔和从集流体到活性材料的低电阻路径,这个结构可以有益于电池性能,诸如容量和/或稳定性。

[0079] 在一些实施例中,衬底含有掺杂的颗粒碳(例如,掺硫的碳,诸如掺硫的CNO)。

[0080] 锂离子电池的电解质

[0081] 电解质可以含有一或多种溶剂、锂盐和可选的氧化还原添加剂。在某些情况下,在电解质中使用1、2、3或4种溶剂。可以用于电解质的溶剂的一些实例是非水溶剂(例如,氟化溶剂、诸如氟化醚的乙烯基溶剂、和氟化二恶烷)。可以用于电解质的锂盐的一些实例是双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LiFSI)、双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂盐(LiTFSI)等。除了用于锂离子电池,本节中的电解质还可用于其它类型的下一代二次电池,包括其中Na离子、Mg离子或K离子取代Li离子的那些电池。

[0082] 在一些实施例中,氧化还原添加剂可以包括一或多种茂金属。例如,茂金属可以含有过渡金属(例如,第一d区系列过渡金属、第二d区系列过渡金属和/或第三d区系列过渡金属)。可以在氧化还原添加剂中的过渡金属的一些实例是铁、钪、钇、铈、镧及其组合。在某些情况下,茂金属可以含有有机配体。在一些情况下,这些有机配体可以是给电子和吸电子基团取代的N,N'配体。可以包括在氧化还原添加剂中的有机配体的一些实例是环戊二烯基、五甲基环戊二烯基、2,2'-联吡啶(bpy)或其组合。在不同的实施例中,电解质中氧化还原添加剂的浓度为从5mM至0.5M。氧化还原添加剂的一些实例是双(环戊二烯基)钪、双(五

甲基环戊二烯基) 钌(II)、钌(Bpy)<sub>3</sub>PF<sub>6</sub>和双(环戊二烯基) osmium。

[0083] 在一些实施例中,电解质浸泡到由多孔碳基聚合物材料构成的隔离物中。隔离物中使用的聚合物的一些非限制性实例是聚丙烯、聚偏二氟乙烯和聚乙烯或所述聚合物材料的混合物。替代性地,在固态隔离物的情况下,隔离物可以是凝胶或固体。在一些情况下,固态隔离物可以通过印刷来产生。替代性地,隔离物可以是含有全氟磺酸或其它多硫化物排斥剂和/或结合剂的聚合物垫,并包括如上限定的氧化还原介体。聚合物垫隔离物可以通过诸如挤压、纺丝、编织、静电纺丝或铸造的技术生产。隔离物(例如,聚合物垫隔离物)中的结合剂、排斥剂和/或氧化还原介体可以起作用以将多硫化物保持在阴极表面附近,从而通过充当化学排斥剂、基于电荷的排斥剂或多硫化物背离阴极扩散和/或迁移通过隔离物或到阳极表面的空间位阻来减轻多硫化物的迁移。附加地,本文描述的颗粒碳可以被并入到隔离物中,以进一步减少多硫化物迁移。另外,被并入到隔离物中的颗粒可以由分散在聚合物隔离物中的多种粒子构成(例如,不导电的氧化物、掺杂的氧化物、氮化物、碳化物)。粒子还可以包括其它氧化还原剂,诸如在本公开的其它地方讨论的茂金属。被并入到隔离物中的粒子可以具有多种形态,包括纳米粒子、纳米线和纳米棒。

[0084] 与常规电池材料进行结合

[0085] 在一些实施例中,以上描述的阴极、阳极、碳衬底和电解质可以用于锂离子电池(例如,Li/S或Li离子)与常规电池组件结合。例如,可以使用本文描述的阴极和常规锂离子电池材料(例如Li、Si、石墨、C等)使用相关联的常规制造工艺和材料构建Li离子电池。在另一实例中,可以使用本文描述的阳极与常规锂离子电池材料(例如,LCO、NCA、NMC、LFP、S等)使用相关联的常规制造工艺和材料构建Li离子电池。在另一实例中,Li离子电池可以使用本文描述的电极与常规锂离子型电解质(例如,含有锂盐(诸如LiPF<sub>6</sub>、LiTFSI、LiFSI等)以及溶剂(诸如碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、二氧戊环(DOL)、二甲氧基乙烷(DME)、二恶烷(DX)、乙腈等))。

[0086] 锂离子电池性能

[0087] 图2A示出了根据本文描述的一些实施例的锂离子电池200的实例。在本实例中,阴极202布置在衬底201上,并且阳极204布置在衬底205上。可选地包括隔离物的电解质203布置在阴极电极和阳极电极之间以形成电池。在不同的实施例中,衬底201和205、阴极202、阳极204和电解质203可以含有上述材料中的任何一个。

[0088] 图2B示出了锂离子电池(Li/S电池)电极和含有不同阳极和阴极材料的非限制性实例的电池的理论容量和实际容量。图2B示出了与其它常规阳极化合物(Li和C<sub>6</sub>)相比,本发明的硅基阳极(本实例中为Li<sub>22-x</sub>S<sub>5-y</sub>或元素Si)用于提高锂离子电池中的阳极容量的前景。图2B还示出了与常规阴极材料(LCO和NMC)相比,本发明的硫阴极(在本实例中为元素S或Li<sub>2</sub>S)用于提高锂离子电池的阴极容量的前景。图2B还给出了与具有NMC阴极和LiC<sub>6</sub>阳极的常规电池相比的使用Li<sub>2</sub>S阴极和Li<sub>22-x</sub>S<sub>5-y</sub>或元素硅阳极的全电池的非限制性实例,其中实际电池比能量(以Wh/kg为单位,其中以kg为单位的质量指包括包装的整个集成电池的质量)分别从160Wh/kg提高到大于345Wh/kg或大于600Wh/kg。在本文描述的一些实施例中,锂离子电池的容量大于300Wh/kg、或大于400Wh/kg、大于500Wh/kg、或大于600Wh/kg、或大于800Wh/kg、或大于1000Wh/kg。在本文描述的一些实施例中,与常规锂离子电池相比,锂离子电池的容量可以提高为2倍、3倍、4倍、5倍或大于5倍。

[0089] 图3示出了经约350次充电/放电循环,本文描述的硫基阴极的容量的实验实例。在这个实例中,阴极以2:1的质量比含有 $\text{Li}_2\text{S}$ 活性材料和颗粒碳。阳极是元素Li,并且电解质是二(氟甲烷)磺酰亚胺锂在1:1的体积比的DOL:DME溶剂中与二茂铁氧化还原介体的混合物。阴极的集流体是碳纸,并且阳极的集流体是铜箔。本实例中的颗粒碳是使用前述美国专利中描述的微波反应器产生的。容量曲线210的y轴以每克总阴极(而不是每克硫)的mAh为单位。例如,曲线210中示出的硫阴极经约300次循环具有每克阴极材料约300mAh的容量,为锂离子电池中常规金属氧化物阴极的约2倍。图3中示出的结果表明,在一些实施例中,本发明阴极的容量为每克阴极大于300mAh、或大于400mAh、或大于500mAh、或从300至600mAh。然而,本实例中阴极的处理条件没有优化,并且这些结果还表明,在进一步的处理优化后,本发明阴极的容量在100次循环后、或在200次循环后、或在300次循环后、或在多于300次循环后,可为每克阴极大于400mAh、或大于600mAh、或大于800mAh、或大于1000mAh、或从400mAh至1200mAh。

[0090] 在一些实施例中,本发明阴极具有高容量,诸如图3中示出的那些,并且在快速放电速率下保持高容量。例如,本文描述的硫阴极的放电速率在慢放电速率下(例如,C/18和C/10速率,其中总容量C分别在18和10小时内放电)可为每克阴极约500mAh,并且在快大约10倍的速率下(例如,1C速率,其中总容量C在1小时内放电)可仅略微降低到每克阴极约400mAh。在一些实施例中,硫基阴极的容量方面的减少在C/10至C/2的速率之间为从2%至10%。

[0091] 图4A和4B示出了在不同的示例性实施例中经约100至200次充电/放电循环本文描述的硅基阳极的两个不同实施例的示例性容量。容量在图4A中绘出的阳极含有质量比为60:40的颗粒 $\text{LiSi}$ 活性材料和颗粒碳。容量在图4B中绘出的阳极含有按质量计60%的颗粒Si活性材料、按质量计20%的PAN结合剂、按质量计19%的S掺杂颗粒碳和按质量计1%的氧化石墨烯。在这些实例中的两个中的颗粒碳和S掺杂颗粒碳使用前述美国专利中描述的微波反应器产生。这些实例中的阴极是元素Li箔,并且电解质是二(氟甲烷)磺酰亚胺锂在1:1的体积比的DOL:DME溶剂中与二茂铁氧化还原介体的混合物。在这些实例中,阴极的集流体是锂箔,并且阳极的集流体是碳纸。图4A和4B中容量曲线的y轴以每克总阳极(而不是每克硅)的mAh为单位。例如,图4A中以曲线310和320示出的 $\text{LiSi}$ 阳极经多于100次循环具有每克阳极材料约800mAh的容量,这是锂离子电池中常规石墨阳极的容量的2倍多。Si阳极容量以曲线350和360示出。这些阳极经多于100次循环具有每克阳极材料约750mAh和900mAh的容量,这是锂离子电池中常规石墨阳极的容量的2倍多或约3倍。图4A和4B中示出的结果表明,在一些实施例中,本发明阳极的容量在100次循环后大于每克阳极500mAh、或大于750mAh、或大于900mAh、或从500mAh至1100mAh。然而,本实例中阳极的处理条件没有优化,并且这些结果还表明,在进一步的处理优化后,本发明阴极的容量在100次循环后、或在200次循环后、或在300次循环后、或在多于300次循环后,可为每克阳极大于1000mAh、或大于1500mAh、或大于2000mAh、或大于3000mAh、或从1000mAh至3500mAh。

[0092] 在一些实施例中,本发明阳极具有高容量,诸如图4A和4B中示出的那些,并且在快速放电速率下保持高容量。例如,相比于C/2速率(其中在2小时内放电以低速率测量的总容量C),本文描述的硅基阳极的实例的放电速率对于C/10速率(其中总容量C在10小时内放电)来说为大约5分之一。在一些实施例中,硅基阳极的容量方面的减少在C/10至C/2的比率

之间为从2%至10%。

[0093] 图5示出了本发明锂离子电池(即,电池单元)的两个实例在约40次充电/放电循环中的示例性性能。电池单元410和420的比能量以Wh/kg为单位绘制(其中以kg为单位的质量是指包括包装的整个集成电池的质量)在图5中。常规锂离子电池(即,含有金属氧化物阴极和石墨阳极)的比能量在430中示出,常规锂离子电池的比能量的2倍在440中示出。本实例中的电池单元包括含有质量比为0.75:1的颗粒LiSi活性材料和PAN结合剂的阳极。本实例中的电池单元包括含有质量比为2:1的Li<sub>2</sub>S活性材料和颗粒碳的阴极。本实例中的电池还包括含有LiFSI和按体积计1:2比率的DX:DME溶剂的、具有多硫化物添加物的电解质。阳极的集流体是铜箔,并且阴极的集流体是铝箔。本实例中的电池单元显示出从300Wh/kg至350Wh/kg的初始比能量,这约是常规锂离子电池的比能量的2倍。在一些实施例中,曲线450示出了当前电池单元的比能量的实例。图5中示出的结果表明,在一些实施例中,在10、20、30或40次循环后,本发明电池单元的比能量大于200Wh/kg、或大于250Wh/kg、或大于300Wh/kg、或从200Wh/kg至350Wh/kg。然而,本实例中的电池单元的处理条件没有优化,并且这些结果还表明,在进一步的处理优化后,在10、20、30、40或多于40次循环后,本发明电池单元的比能量可以大于350Wh/kg、或大于400Wh/kg、或大于450Wh/kg、或大于500Wh/kg、或从300Wh/kg至600Wh/kg。

[0094] 在一些实施例中,比能量为约500Wh/kg,并且能量密度为约500Wh/L(其中以L为单位的体积是指包括包装的整个电池的体积)。在一些实施例中,锂离子电池的能量密度大于300Wh/L、或大于400Wh/L、或大于500Wh/L、或大于600Wh/L、或大于800Wh/L、或大于1000Wh/L、或从300Wh/L至1200Wh/L。

[0095] 用于生产锂离子电池的方法

[0096] 图6示出了根据一些实施例的用于生产锂离子电池的方法600的实例。在本实例中,用于生产锂离子电池的方法包含:组装阴极610、组装阳极620、配制电解质630、可选地提供含有电解质的隔离物(未示出)、以及将电解质和可选的隔离物布置在阳极和阴极之间640。

[0097] 在上述方法的一些实施例中,组装阴极610包含以下步骤:提供衬底,诸如碳纤维纸或金属箔;配制包含S、Li<sub>2</sub>S、NCM、LFP、第一颗粒碳和可选的结合剂的浆料;以及将浆料压入到衬底中或衬底上。

[0098] 在上述方法的一些实施例中,组装阳极620包含以下步骤:提供衬底,诸如碳纤维纸或金属箔;配制包含硅或LiSi粒子、第二颗粒碳、氧化石墨烯(或其它氧源)、聚合物和第一溶剂的浆料;以及将浆料压入到衬底中或衬底上。

[0099] 在一些实施例中,阴极由含有硫材料(例如,元素S和/或Li<sub>2</sub>S)、一或多种颗粒碳、可选的常规锂离子阴极材料、可选的一或多种聚合物材料、可选的一或多种结合剂和一或多种溶剂的阴极浆料形成。可以包括在阴极浆料中的溶剂的一些实例是乙腈、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甘醇二甲醚、二甲氧基乙烷(DME)、septane、己烷、苯、甲苯、二氯甲烷、乙醇和其变体。常规锂离子阴极材料的一些实例包括NCM、LFP、锂钴(LCO)和镍钴铝(NCA)。

[0100] 在一些实施例中,阳极由阳极浆料沉积而成。在一些情况下,阳极浆料可以在阳极衬底上涂覆并干燥(或压在其上,或压入其中)以形成阳极。在一些实施例中,阳极浆料含有硅材料(例如,元素Si、LiSi、硅掺杂的CNO)、一或多种颗粒碳、一或多种溶剂、可选的氧化石

石墨烯、可选的一或多种聚合物材料和可选的一或多种结合剂。可以用于阳极浆料的溶剂的一些实例是二甲基甲酰胺 (DMF)、二甘醇二甲醚、四乙二醇二甲醚 (TEGDME)、聚乙二醇二甲醚 (PEGDME)、水、N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、其变体以及与所使用的硅基阳极相容的其它溶剂。

[0101] 在某些情况下,可以使用其它基于溶液的方法生产阴极。例如,  $\text{Li}_2\text{S}$  活性阴极材料可以溶解在溶剂中,并且溶剂混合物可以涂覆在衬底上,并且在干燥时,  $\text{Li}_2\text{S}$  可以沉淀以在阴极中形成  $\text{Li}_2\text{S}$  粒子。

[0102] 在上述方法的一些实施例中,配制电解质630包含以下步骤:提供第二溶剂、锂盐和包含茂金属的氧化还原添加剂;以及结合第二溶剂、锂盐和氧化还原添加剂。

[0103] 在其它实施例中,反应器用于颗粒碳的形成,例如通过裂解气体、液体和/或胶体分散体前体。在一些情况下,用于产生颗粒碳的反应器被配置成将所产生的粒子直接沉积在衬底上(例如,呈鼓式涂布机型构造的移动衬底)。此类方法可能是有利的,因为可以消除浆料工艺,这简化了制造。在一些实施例中,本文描述的独特微波等离子体反应器用于生产本文描述的颗粒碳材料和由各种碳同素异形体和/或许多其它元素和化合物以单独的方式或以组合的方式构成的膜。

[0104] 在一些实施例中,等离子喷涂方法用于生产本发明锂离子电池的阳极和/或阴极结构。

[0105] 在一些实施例中,等离子喷涂方法包含:供应多个输入粒子(例如,颗粒碳、掺杂颗粒碳或纳米混合颗粒碳),并由目标材料(例如,活性阴极或阳极材料)生成多种离子物质(其中离子物质在输入粒子上形成涂层),以形成多个涂覆粒子(例如,活性阴极或阳极材料沉积在孔内的介孔颗粒碳)。然后,多个涂覆粒子被电离以形成多个电离粒子,并且生成包含多个电离粒子的等离子体射流。然后,在第三阶段中,多个电离粒子被加速以形成包含电离粒子的等离子体喷雾。在一些实施例中,多个加速的电离粒子然后被引导到衬底,并在衬底上形成涂层。

[0106] 在一些实施例中,在上述方法中的任意一个中,用于阳极和/或阴极的衬底可以含有碳纸。在上述方法中的任意一个中,碳纸可以由碳粒子材料和聚合物基础材料的混合物形成的碳纤维纸。碳纤维可以通过例如静电纺丝来形成。碳粒子可以是但不限于石墨烯、碳纳米洋葱状物和/或通过热裂解或微波裂解产生的其它碳粒子。在一些实施例中,活性材料——即分别用于阴极或阳极的硫或硅材料或复合物——可以在碳纸的制造期间并入到碳纸中。

[0107] 锂离子电池和含有碳元粒子的电池材料

[0108] 常规锂离子电池具有限制,诸如低能量密度和差的循环寿命和/或稳定性。常规锂离子电池的较差性能部分是由于常规锂离子电池中电活性材料的绝缘性质和微机械及化学不稳定性(例如,当与常规含有液态锂离子的电解质接触时)。解决前述限制的一种方法涉及碳元粒子与电活性材料结合。

[0109] 由此,在以下实施例中描述的是含有碳元粒子和电活性材料的锂离子电池,诸如分别具有4199mAh/g和1672mAh/g的理论比容量的硅和硫,该电活性材料具有比常规电活性电池材料更高的比容量。本文使用的术语“碳元粒子”是指具有宽孔径分布(例如,多模态分布、或者包含具有从0.1nm至10nm的尺寸的孔和具有从10nm至100nm的尺寸的孔)的介孔碳

粒子。与常规碳粒子相比,碳元粒子可以具有如上所述的改进的特性(例如,更高的表面积和导电率),并且可以用于锂离子电池的几个部件(例如,阳极、阴极和集流体)。在一些实施例中,碳元粒子还可以包括除碳之外的材料,诸如电活性材料、碱金属、氧化物材料和/或杂质(例如,氢和少量(例如,小于1%)的其它元素,诸如氧和/或金属)。还描述了用于锂离子电池的改进的匹配的硅/碳阳极和硫/碳阴极电极,其中与常规锂离子电池相比,匹配的硅/碳阳极和硫/碳阴极电极显示出改进的稳定性和/或循环寿命。附加地,在一些实施例中,这些电极被制成集成的全硅硫电池单元。在一些实施例中,这些集成的电池单元(即,电池)是呈袋型构型的电池单元。

[0110] 在一些实施例中,含有碳元粒子的电极架构在锂化/去锂化期间也是固有稳定的,并且可以以大规模可靠地制造。

[0111] 具有高比容量的、在许多循环中是稳定的锂离子电池有许多应用。例如,卫星和其它空间技术(例如,用于基于空间的通信的技术)需要可靠的功率和能量存储,并且因此,能量密度和稳定性(即,安全性和循环寿命)方面的改进对于那些应用是有益的。

[0112] 在一些实施例中,独特的介孔碳元粒子为可充电电池电极构造提供了实现平台/架构,与现有锂离子电池相比,具有突破性性能增益和成本降低的潜力。在一些情况下,介孔碳元粒子可以使用在大气压下操作的微波反应器来生产。在一些实施例中,碳元粒子含有不同长度尺度的3D纳米结构(例如,范围从纳米到微米),或者含有不同长度尺度(例如,范围从纳米到微米)的分级3D结构(例如,分形结构)。本发明碳元粒子可以通过改善核心碳框架在电子传导性、机械耐久性和比容量方面的功能来改善电池性能和耐久性。附加地,特定的电活性材料(诸如S、Si、F、Al、Ge、Sn、Sb、Fe及其组合)可以(例如,在粒子制造或电极制造期间)并入到碳元粒子的介孔结构中以产生大得多的容量和稳定性(即,在更大的放电深度下具有增加的循环寿命)。在一些实施例中,介孔碳元粒子与硅和/或硫电活性材料结合生产与现有技术电池相比具有改进的性能和安全度量的电池。在一些实施例中,具有前述碳元粒子和/或电活性材料的电池在100,000次循环时具有从1,350mAh/g至1,800mAh/g的比容量。

[0113] 在一些常规Li离子电池设计中,用于快速氧化还原反应(具有高交换电流密度)的关键电子和离子传导路径和三相边界位点通过以下方式产生:将碳和活性材料粒子(具有例如,从1-3 $\mu$ m的尺寸)和结合剂混合成浆料(例如,N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)基)、将浆料混合物浇铸到金属集流体上(例如,分别用于阳极和阴极的铜和铝)、并且然后干燥浆料涂覆的集流体。在常规电池中,调节活性材料与非活性材料的比率以优化性能,调节阳极/阴极电极厚度以优化容量(使每个电极的锂利用率/可用性相匹配)。常规液体电解质化学物质已被定制为在活性粒子表面处形成“准稳定”固体电解质界面(SEI),以减少容量衰减和不稳定性(以及增加电化学窗口稳定性)。然而,活性粒子和液体电解质之间的界面本质上是不稳定的,并且随着时间的推移,在具有与锂嵌入/反应相关联的体积膨胀/收缩的情况下,这些“准稳定”界面部分地由于增加的SEI生长以及SEI和母体活性材料的微机械断裂而变得更具电阻性。因此,在常规锂离子电池中,锂离子被这些过程以及其它寄生反应消耗。

[0114] 本文公开的电池和电池材料克服了常规电池(例如,具有混合粒子浆料构造)的固有挑战和缺点(例如,稳定性和寿命)。在一些实施例中,本文所述的方法利用独特的刚沉积时的碳元粒子(例如,具有碳基粒子的3D介孔元粒子制剂)作为电池电极的导电骨架。在一

些实施例中,在粒子反应/粒子形成过程中(例如,在热反应器或微波反应器中),可以将特定的活性和功能化元件并入(例如,掺杂和/或吸收)到工程化碳元粒子纳米结构中。在其它实施例中,后处理(诸如混合、研磨、热处理和/或等离子体处理)也可以用于选择性地将电活性纳米粒子和/或聚合物结合剂“沉积”或并入在碳支架中(及其周围),以产生具有稳定SEI的元粒子。在一些实施例中,聚合物结合剂既用作“胶”,又用作用于可逆固态离子传输/传导的层。反应器(以及在一些情况下后反应器)处理步骤可以被优化以产生碳元粒子,该碳元粒子具有填充有预活化的石墨烯指状物的开放的多孔蜂窝通道围绕的电子传导丝(和/或段)的3D互连网络、电活性材料、和/或用于液体离子(即,锂)传导和/或穿梭的开放通道。通过控制这些材料的3D形貌(例如,纳米尺度的孔尺寸),电池运行期间的锂相形成的溶解度和结晶度可以在局部微观和中观尺度下进行优化。在一些实施例中,刚制造时的碳元粒子结构(添加或不添加电活性材料)可以被工程化成在早期调节(锂化/脱锂化)之后可控地“原位”调节或松弛,以形成具有可逆、高能量存储和递送(速率)性能的“硬化”的稳定架构。

[0115] 在一些实施例中,本发明阳极电极和/或阴极电极是通过将工程碳元粒子浆料浇铸到导电箔(诸如铝或铜)上来生产的。在其它实施例中,用于形成碳元粒子的反应器被配置成将粒子直接沉积到移动的衬底(例如,呈鼓式涂布机类型的构型)上,从而消除浆料工艺,并实现更有效和高效的集成电极/集流体制造工艺和/或设计架构。在一些实施例中,独特的微波等离子体反应器(例如,如上所述)产生碳元粒子和薄/厚膜(例如,由各种碳同素异形体以及许多其它元素和化合物以单独的方式或以组合的方式构成)。通过解决常规锂离子电池制造中的许多关键挑战,诸如粒子处理和分散,所提出的碳元粒子方法提供了纳米尺度下的工程化和制造控制,以获得提高的产品可靠性和性能(即,电池的情况下的稳定性和能量/功率密度)。

[0116] 在一些实施例中,电池含有与常规电池工作(活性)电极(诸如元素锂金属和/或常规 $\text{LiCoO}_2$ (LCO)电极)结合的上述碳元粒子。在一些设计中,常规材料被用作反电极(例如,作为含有碳元粒子的阳极或相对阴极,或者作为含有碳元粒子的阴极或相对阳极)。

[0117] 在一些实施例中,常规电池材料也可以与本文公开的碳元粒子结合使用。例如,当常规材料与改进的元粒子一起用作反材料时,它们可以有助于使用所公开的碳元粒子的电池中的锂离子穿梭性能的有效优化(即,降低损耗机制和优化可逆性)。

[0118] 现在将根据一些实施例描述用于含有碳元粒子的锂离子电池的阳极电极和阴极电极。

[0119] 在一些实施例中,通过热反应器或通过微波反应器产生碳元粒子。反应器内的条件可以被优化以产生高容量的碳/锂嵌入粒子(例如,其中200次循环时比容量 $>350\text{mAh/g}$ )。可以通过改变反应器处理条件来调整的固有的、刚沉积时的碳元粒子的性质的一些实例包括(1)形貌、(2)基底面与边缘面的比率、(3)结构(例如,结晶度)、(4)化学纯度、以及(5)电化学性能(例如,在“2032”半电池单元中使用锂嵌入在 $0-1.5\text{V}$ 之间并且以高达 $0.5\text{C}$ 的速率进行评估)。在一些实施例中,与常规电池材料相比,调整反应器条件以产生具有改善的比容量、孔隙率、表面积、结构/结晶度、纯度/表面功能化和SEI的稳定性的碳元粒子。

[0120] 锂负载/嵌入到碳元粒子中也可以针对稳定性和可逆性进行优化(即,以用作用于全电池单元构型的锂离子的潜在来源)。

[0121] 除了固有的碳元粒子开发之外,聚合人工SEI可以被并入到电极材料中,以获得提高的稳定性和性能。例如,稳定化的(例如,环化或碳化)的聚丙烯腈(PAN)导电结合剂(其表现出固有的导电率以及聚合物弹性)可以渗透到多孔元碳结构中以形成“原位”固体电解质表面层。在一些实施例中,在PAN的聚合和稳定化之前,还使用丙烯腈(AN)单体前体溶液来增强渗透。这些人工固体电解质表面层可以在碳元粒子形成期间在反应器中(例如,在多室反应器系统中,在首先形成碳元粒子的腔室的下游的腔室中,并且在粒子离开多室反应器之前)原位沉积,或者在碳元粒子形成之后的后处理中沉积。

[0122] 可以用于表征目前碳元材料(即粒子或沉积膜)的技术的一些实例是用于表面积的布鲁诺尔-埃米特-泰勒(BET)测量、用于形貌的扫描电子显微镜(SEM)、用于结构/结晶度的拉曼光谱和用于活性组分/杂质的元素分布图的具有能量色散x-射线光谱的扫描隧道电子显微镜(STEM/EDX)。在一些实施例中,与常规电池材料相比,具有和不具有并入的活性成分的碳元粒子具有改善的表面积、形貌、所并入的活性成分的分散性和/或杂质浓度。碳元粒子也可以被浆料浇铸到铜箔上以形成含有粒子的电极层,并且这些电极可以在具有锂箔反电极的“2032”纽扣电池单元(和盒装电池单元)构成中进行测试,以评估电极性质。例如,充放电(恒电流和恒电位)、循环伏安法和AC阻抗可以用于测量比容量、库仑效率、氧化还原反应机制、扩散和DC电阻。在一些实施例中,与常规电池材料相比,并入具有或不具有并入的活性成分的碳元粒子的电极具有改善的比容量、库仑效率、氧化还原反应机制、扩散和/或DC电阻。

[0123] 在一些实施例中,以上描述的碳元粒子包括活性(阳极)硅。例如,元碳粒子可以含有离散的硅纳米粒子或“原位”形成的硅纳米结构相。在一些情况下,具有活性硅的碳元粒子还可以含有一或多种聚合物结合剂,用于进行SEI控制。在一些情况下,具有活性硅的碳元粒子在200次循环时具有1000mAh/g的比容量。元素硅和氧化硅两者可以并入到电池电极的碳元粒子中。元素硅和氧化硅两者具有大于碳/石墨的比容量(例如,4200mAh/g和1600mAh/g)。在碳元粒子形成期间原位并入硅的一个挑战(例如,通过在粒子形成期间向反应器中引入离散的纳米粒子或蒸汽或液体前体)是控制在硅和碳之间的界面处形成绝缘相,诸如SiC。可以调节反应器条件,以防止在原位活性材料并入到碳元粒子中期间形成绝缘层。例如,反应器的氧化/还原环境(例如,在微波反应器中)可以被控制(例如,通过在添加CO<sub>2</sub>的情况下产生温和的氧化条件),以防止SiC形成。附加地,反应器的氧化/还原环境也可以使碳表面功能化(例如,用氧、硫或其它物质)来影响表面张力(即,润湿性和反应性)以便进行随后的后处理/处理步骤。在一些实施例中,本文描述的碳元粒子使用微波等离子体反应器和方法制备,诸如在名称为“微波化学处理(Microwave Chemical Processing)”的第9,812,295号美国专利中或在名称为“微波化学处理反应器(Microwave Chemical Processing Reactor)”的第9,767,992号美国专利中描述的任何合适的微波反应器和/或方法,这些专利转让给与本申请相同的受让人,并且通过引用并入本文中,如同出于所有目的在本文中完全阐述一样。

[0124] 在一些实施例中,在一或多个后反应器过程中,硅纳米粒子被并入到碳元粒子中或与碳元粒子一起被分散,而不是在反应器(例如,微波反应器)中碳元粒子形成期间直接并入活性材料(例如,以离散纳米粒子的形式或经由蒸汽或液体传输)。后反应器过程的一个实例是等离子体铣削。这些粒子和含有这些粒子的电极层的性质(例如,碳硅比和分布、其

它材料性质和纽扣电池单元内的电性质)可以如上所述进行评估,并且与常规电池材料相比,这些后反应器处理的粒子也可以具有改善的性质。

[0125] 在一些实施例中,阴极电活性材料(例如,元素硫或硫化锂)被并入到以上描述的碳元粒子中。可以使用各种方法将阴极电活性材料并入到碳元粒子的结构中。例如,阴极电活性材料可以在反应器内的碳元粒子形成期间被直接并入(例如,通过在粒子形成期间将离散的纳米粒子或蒸汽或液体前体引入到反应器中),或通过后反应器过程(例如,经由诸如苯基硫化物的反应物进行气相吸收)被并入。在一些实施例中,在反应器内适当优化的情况下,碳介孔、元粒子框架将约束阴极电活性材料(例如,元素硫)在通道内生长,并提供到绝缘阴极电活性材料的必要的电接触。此外,与锂相形成有关的阴极电活性材料溶解度和结晶度可以被限制/捕集在微孔/介孔框架内。

[0126] 在一些实施例中,碳元粒子含有阴极电活性硫。这些含有硫的碳元粒子和含有这些粒子的电极层的性质(例如,碳硫比和分布、其它材料性质和纽扣电池单元内的电性质)可以如上所述进行评估,并且与常规电池材料相比,这些碳-硫元粒子也可以具有改善的性质。

[0127] 除了含有硫的固有碳元粒子之外,可以使用与以上描述的那些技术类似的技术来产生聚合物人工SEI,以获得提高的稳定性和性能。例如,PAN导电结合剂以及其它候选聚合物可以渗透到多孔碳结构中,以形成“原位”固体电解质表面层,并进一步将硫氧化还原反应限制在介孔碳框架内。在一些实施例中,含有碳-硫元粒子的电极在500次循环时具有 $>600\text{mAh/g}$ 的比容量。

[0128] 在一些实施例中,碳元粒子被预锂化(即,在粒子形成过程中并入锂),并且然后用元素硫对粒子进行后反应器处理,以在介孔结构的受约束的通道内形成 $\text{Li}_2\text{S}$ 。以上在阳极形成中描述的后反应器过程中的一些也可以用于在阴极的元碳粒子中形成 $\text{Li}_2\text{S}$ 。这些含有 $\text{Li}_2\text{S}$ 的碳元粒子和含有这些粒子的电极层的性质(例如,碳硫比和分布、其它材料性质和纽扣电池单元内的电性质)可以如上所述进行评估,并且与常规电池材料相比,这些含有 $\text{Li}_2\text{S}$ 的碳-硫元粒子也可以具有改善的性质。

[0129] 根据一些实施例,全锂离子电池可以由以上描述的电流阳极和/或阴极形成。

[0130] 在一些实施例中,使用常规反电极(如果仅使用一个电流电极)和/或使用常规或改进的电解质,将以上描述的电流阳极和/或阴极形成为完整的电池单元(电池)。

[0131] 在一些实施例中,锂离子电池含有以上描述的电流阳极和/或阴极,以及以1:1的重量比的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯含有1-1.2M  $\text{LiPF}_6$ 盐的常规电解质(EC/DEC)。在其它实施例中,使用其它类似的常规锂离子电解质。然而,在其它实施例中,锂离子电池含有以上描述的电流阳极和/或阴极,以及改性的电解质。例如,可以对电解质进行改性,以提高介孔结构内硫限制的效率和阳极处SEI的稳定性。在进行全电池测试之前,可以在半电池配置中评估电解质改性的效果的稳定性。

[0132] 在一些实施例中,锂离子电池含有以上描述的电流阳极和/或阴极,并且是全C-Si-S电池单元。在一些实施例中,以上描述的电流电极的厚度被优化以产生具有完全锂利用率的匹配电池单元。在一些实施例中,预调节充电/放电协议用于测试全电池单元。例如,较高的第一循环充电速率可以产生具有最小溶剂吸收的多孔、电阻性SEI层,而较低的速率促进更致密的SEI层。在一些实施例中,预调节协议用于最大化初始容量并确保长期稳定

性。在一些实施例中,含有以上描述的电流阳极和/或阴极的锂离子电池(全电池单元)在1000次循环时具有 $>1200\text{mAh/g}$ 的比容量。

[0133] 已经详细参考了所公开的发明的实施例,其一或多个实例已经在附图中示出。每个实例是通过解释本技术的方式提供的,而不是作为本技术的限制。事实上,虽然已经针对本发明的具体实施例详细描述了说明书,但是应当理解的是,本领域技术人员在理解了前述内容后,可以容易地想到这些实施例的变更、变化和等同物。例如,作为一个实施例的一部分示出或描述的特征可以与另一实施例一起使用,以产生又一实施例。因此,本主题旨在覆盖所附权利要求及其等同物的范围内的所有此类修改和变化。在不脱离本发明的范围的情况下,本领域的普通技术人员可以实践本发明的这些和其它修改和变化,本发明的范围在所附权利要求中更具体地阐述。另外,本领域的普通技术人员将理解,前面的描述仅仅是作为实例,并不旨在限制本发明。

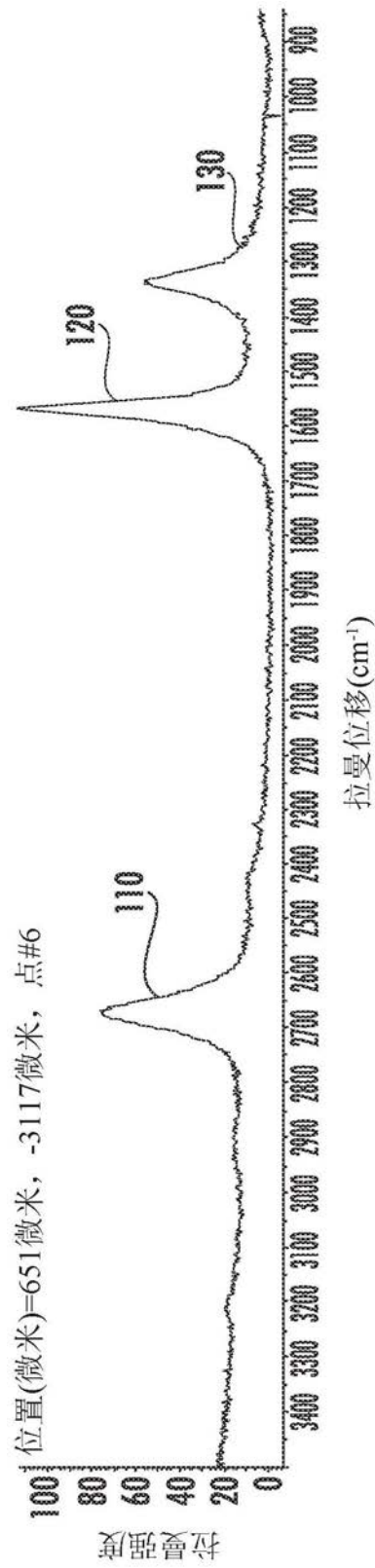


图1A

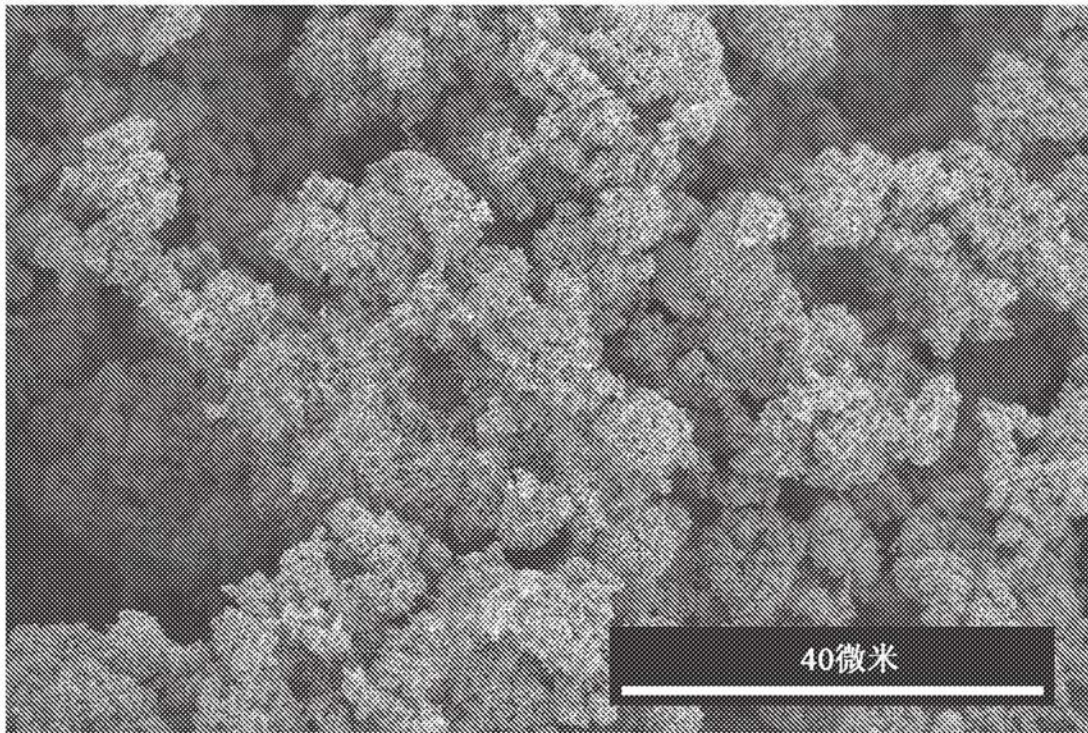


图1B

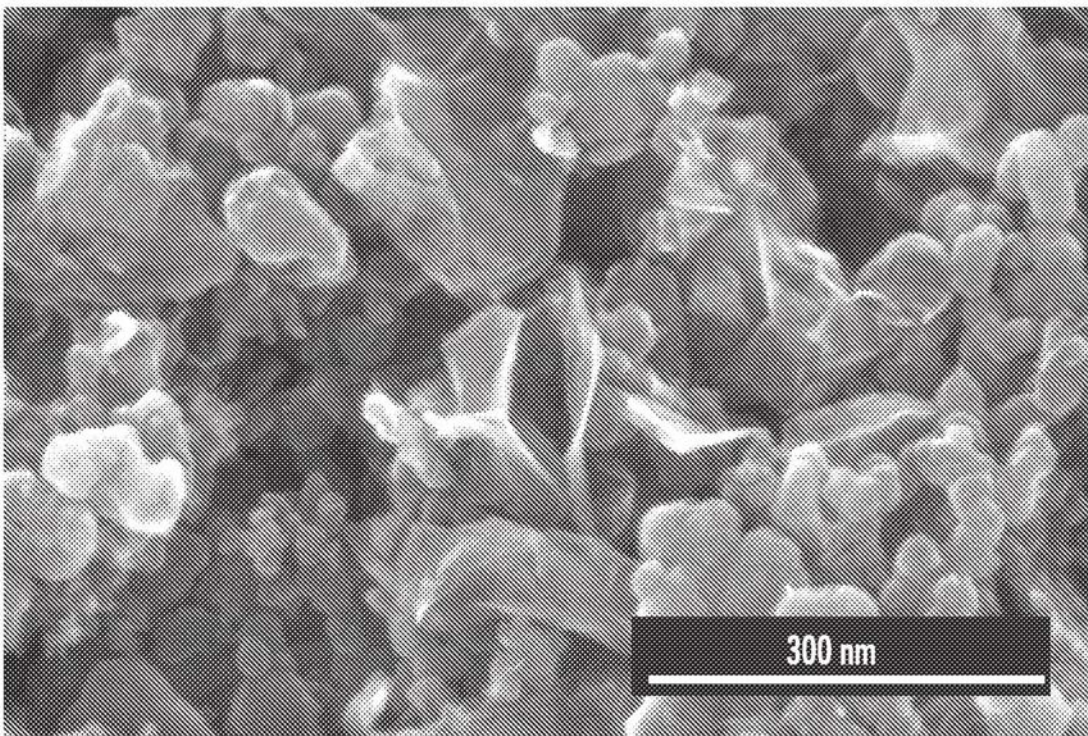


图1C

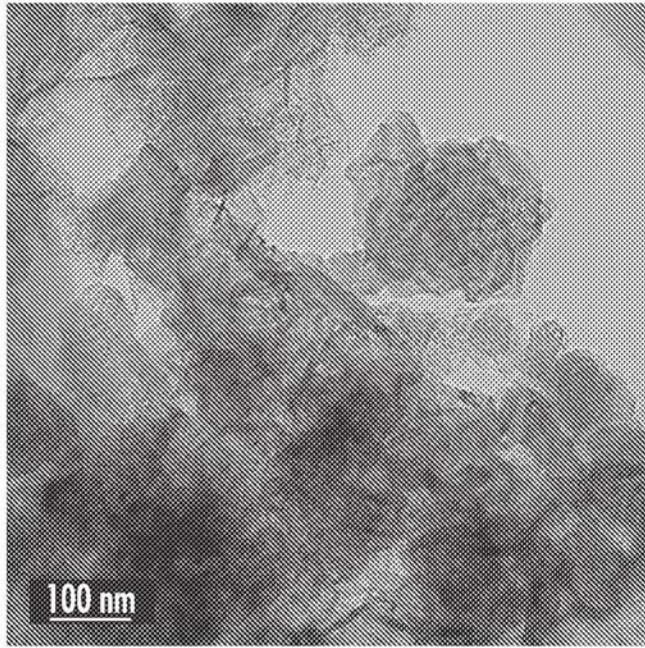


图1D

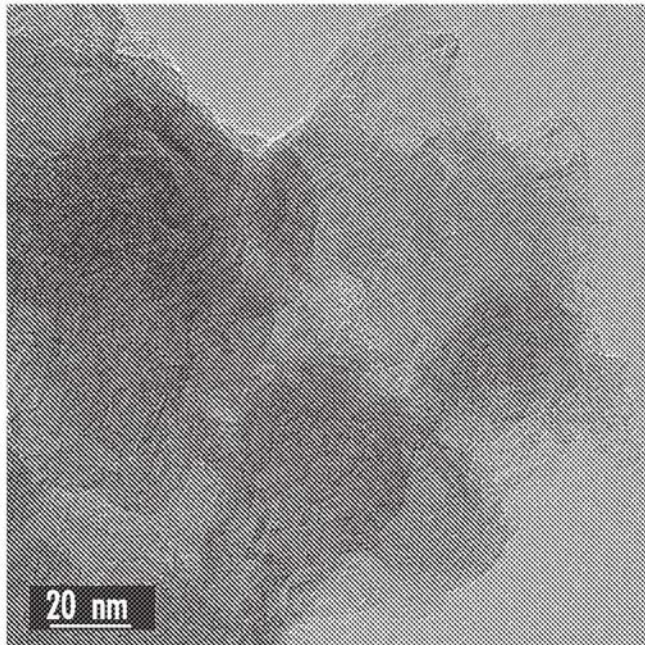


图1E

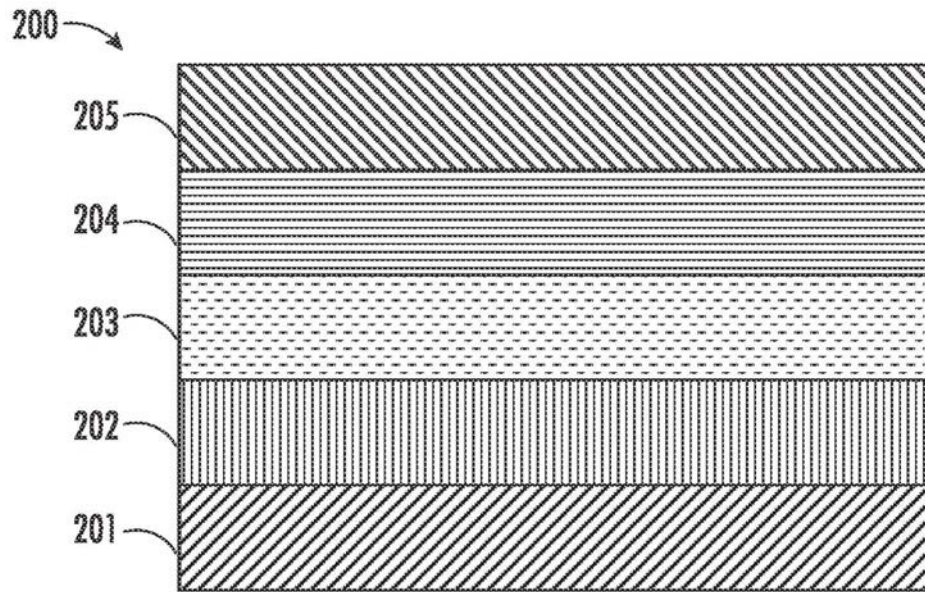


图2A

	材料	理论容量 (mAh/g)	实际容量 (mAh/g)
阳极	Li	3861	变化
	C <sub>6</sub>	372	~300
	Li <sub>22-x</sub> Si <sub>5-y</sub>	2011-4199	>1000
	Si	4199	>2000
阴极	LCO	295	140
	NMC	301	165
	Li <sub>2</sub> S	1167	>450
	S	1672	>700
	电池单元构型	理论比能量 (Wh/kg)	实际比能量 (Wh/kg)
全电池单元	NMC/LiC <sub>6</sub>	302	160
	Li <sub>2</sub> S/Li <sub>22-x</sub> Si <sub>5-y</sub>	>768	>345
	Li <sub>2</sub> S/Si	1139	>600

图2B

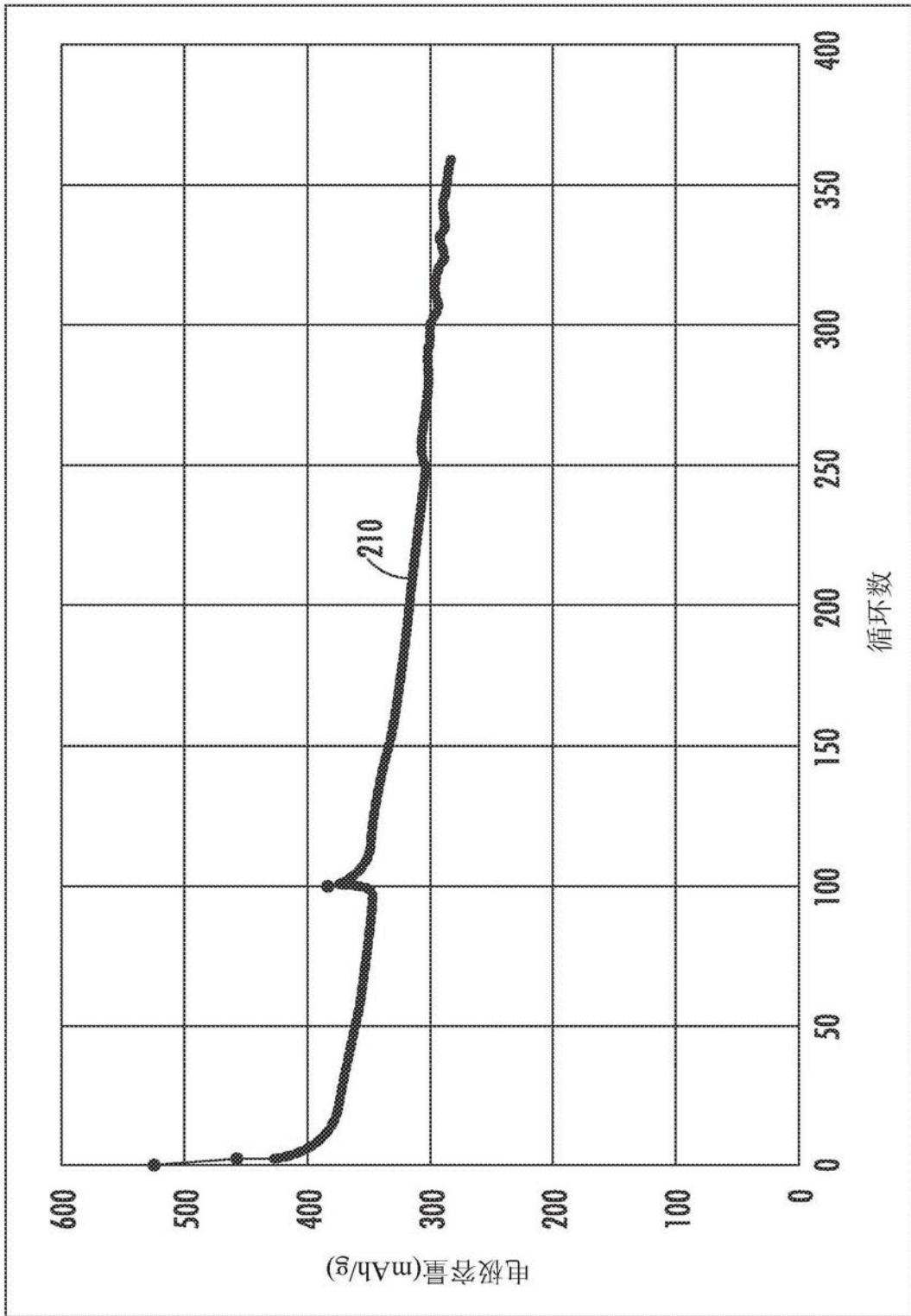


图3

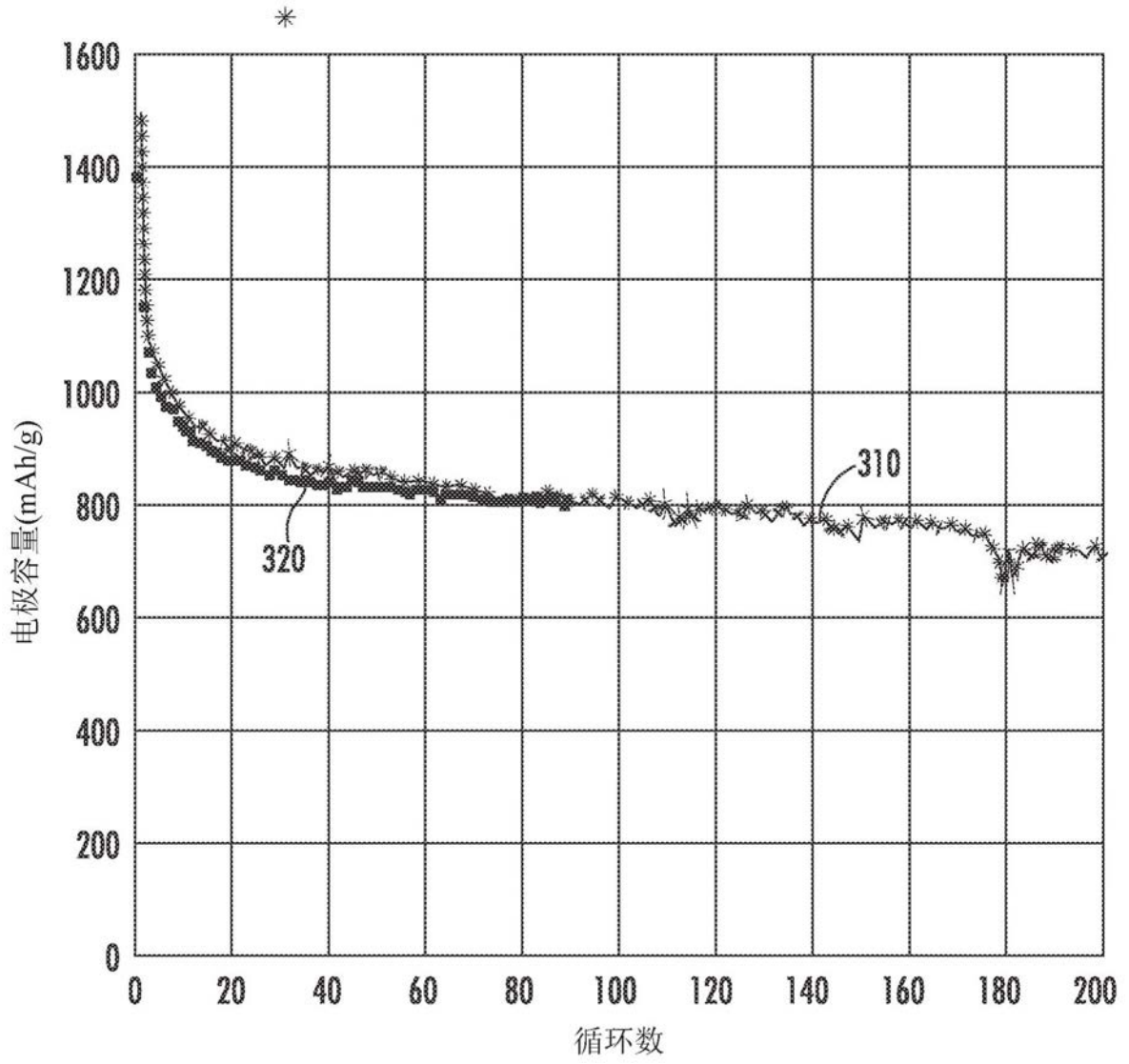


图4A

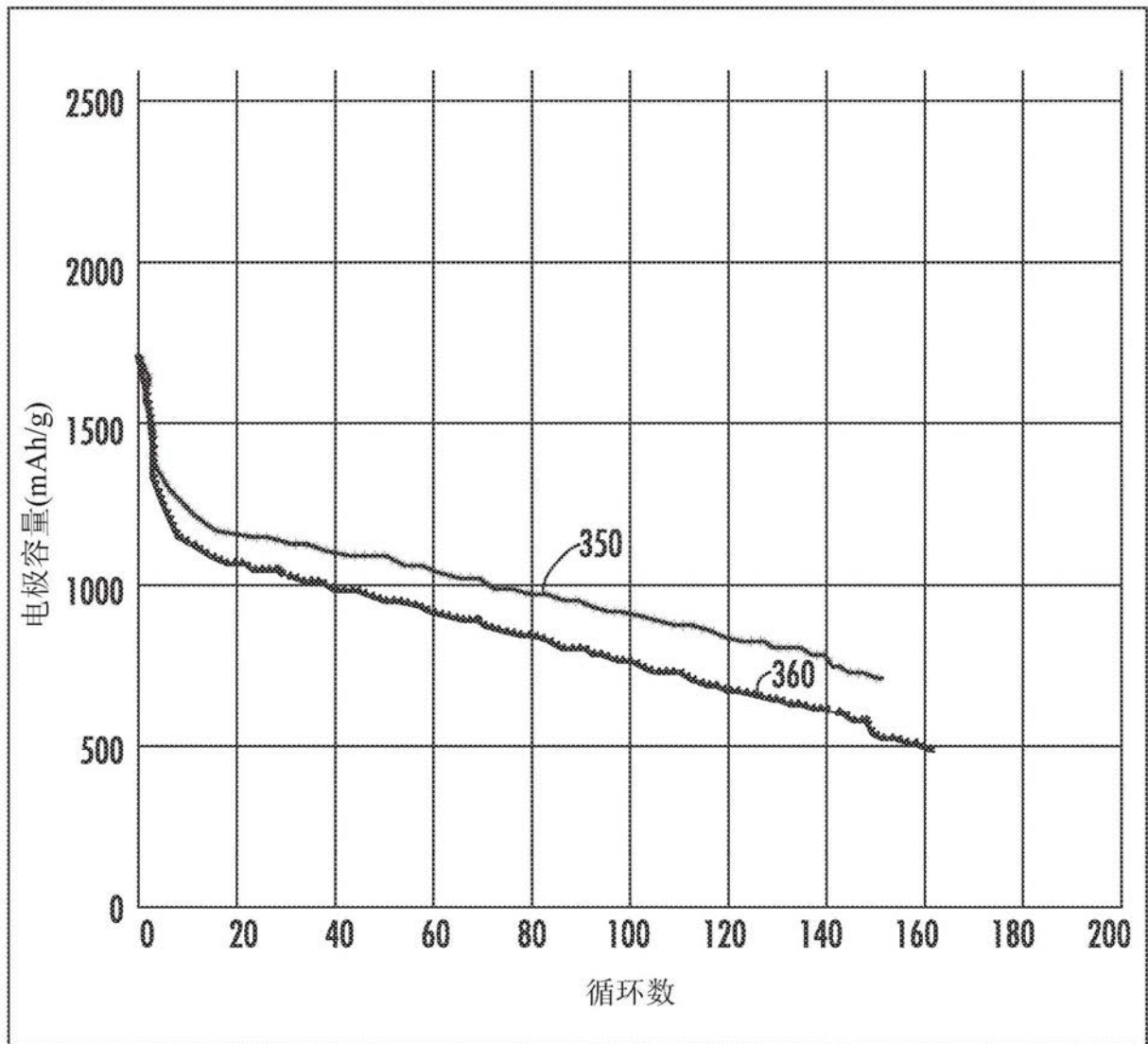


图4B

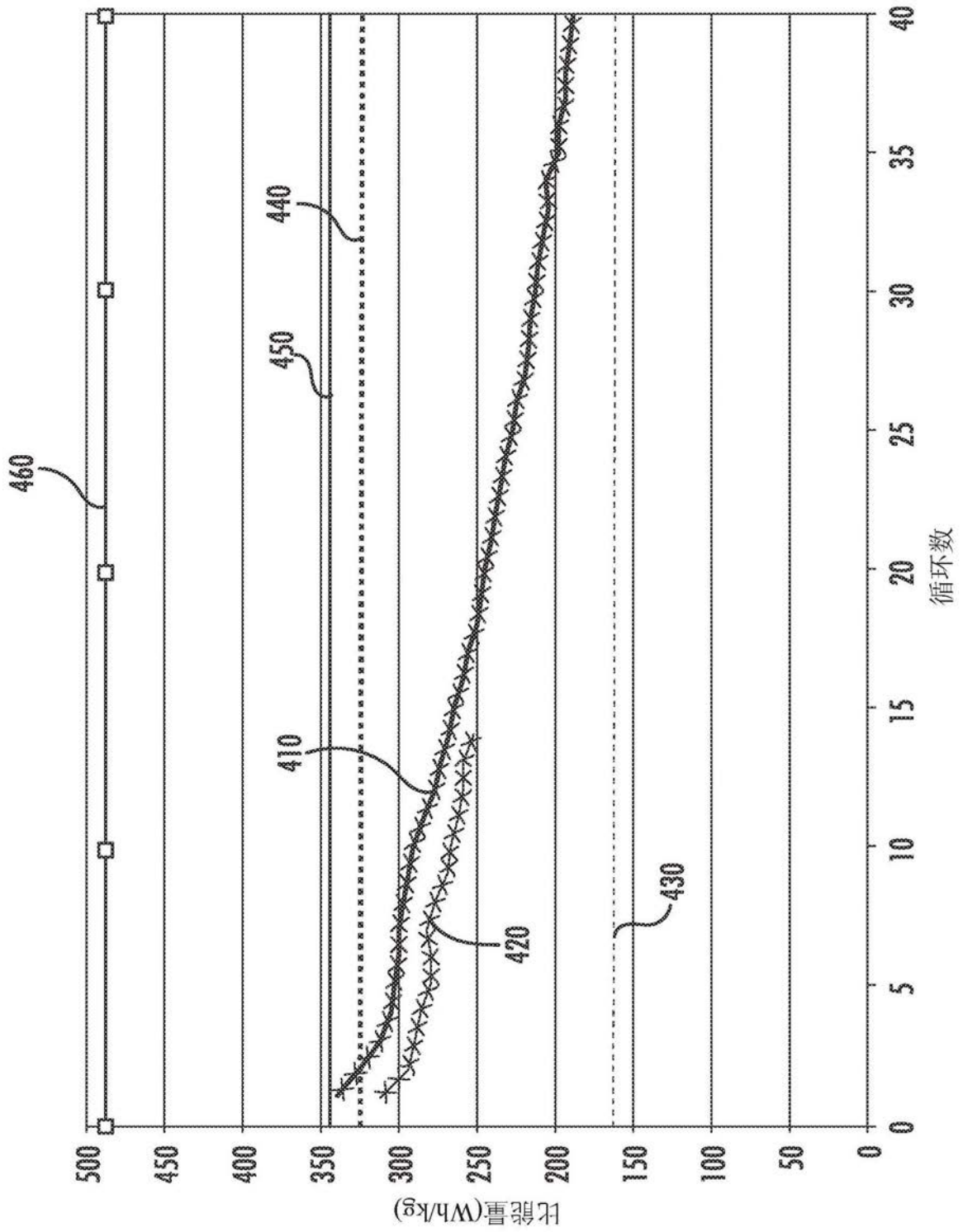


图5

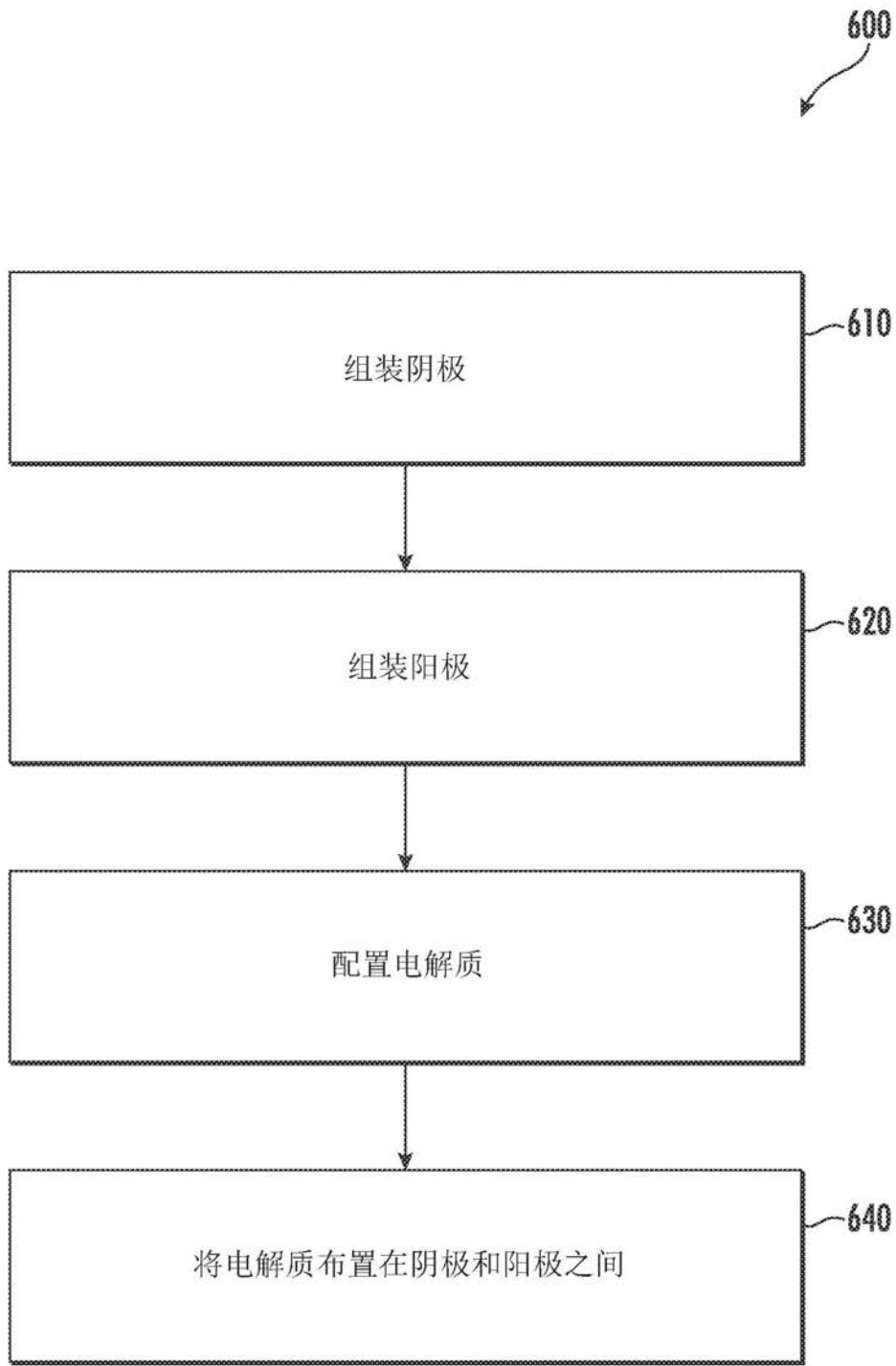


图6