(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114026714 B
(45)授权公告日 2024.11.19

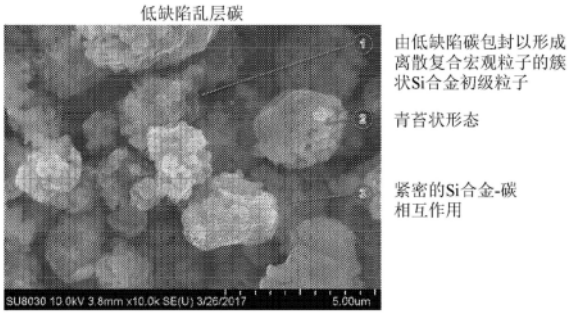
(21)申请号 202080043768.0
(22)申请日 2020.05.18
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114026714 A
(43)申请公布日 2022.02.08
(30)优先权数据
62/850,116 2019.05.20 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2020/033422 2020.05.18
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/236727 EN 2020.11.26
(73)专利权人 纳诺格拉夫公司
地址 美国伊利诺斯州
(72)发明人 J·J·劳 A·约斯特 J·麦金尼 C·M·海纳 J·卡瓦诺 S·贺
(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限责任公司 11287
专利代理师 章蕾
(51)Int.Cl.
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/48(2010.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 4/13(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)
C01B 32/182(2017.01)
C01B 32/194(2017.01)
(56)对比文件
WO 2018203599 A1,2018.11.08
审查员 王韶华
权利要求书2页 说明书15页 附图8页

(54)发明名称

包含低缺陷乱层碳的阳极活性材料

(57)摘要

一种用于锂离子二次电池的电极材料和其形成方法,所述电极材料包含复合粒子,每个复合粒子包含:初级粒子,所述初级粒子包含电化学活性材料;以及封套,所述封套安置在所述初级粒子的表面上。所述封套包含具有拉曼光谱的乱层碳,所述拉曼光谱具有:D谱带,所述D谱带的峰强度(ID)在介于1330cm-1与1360cm-1之间的波数处;G谱带,所述G谱带的峰强度(IG)在介于1530cm-1与1580cm-1之间的波数处;以及2D谱带,所述2D谱带的峰强度(I2D)在介于2650cm-1与2750cm-1之间的波数处。在一个实施例中,ID/IG的比率在大于零到约1.1的范围内,并且I2D/IG的比率在约0.4到约2的范围内。



CN 114026714 B

1.一种用于锂离子二次电池的电极材料,所述电极材料包括复合粒子,每个复合粒子包括:

多个初级粒子,所述多个初级粒子包括电化学活性材料;以及

封套,所述封套包封所述多个初级粒子,所述封套包括具有拉曼光谱的乱层碳,所述拉曼光谱具有:

D谱带,所述D谱带的峰强度(I_D)在介于1330cm^{-1}与1360cm^{-1}之间的波数处;

G谱带,所述G谱带的峰强度(I_G)在1581cm^{-1}波数处;以及

2D谱带,所述2D谱带的峰强度(I_{2D})在介于2650cm^{-1}与2750cm^{-1}之间的波数处;

其中所述乱层碳包括彼此部分地重叠的石墨烯层,并且所述乱层碳是褶皱的,

使得所述封套包括具有折痕、波纹、折叠、皱褶或脊状中的至少一者的褶皱的球状结构。

2.根据权利要求1所述的电极材料,其中:

其中所述褶皱的球状结构具有多个折痕、波纹、折叠、皱褶或脊状;

I_D/I_G的比率在大于零到1.1的范围内;并且

I_{2D}/I_G的比率在0.4到2的范围内。

3.根据权利要求2所述的电极材料,其中:

所述I_D/I_G的比率在大于零到0.8的范围内;并且

所述I_{2D}/I_G的比率在0.5到2的范围内。

4.根据权利要求3所述的电极材料,其中:

所述I_D/I_G的比率在0.3到0.7的范围内;并且

所述I_{2D}/I_G的比率在0.8到1.2的范围内。

5.根据权利要求2所述的电极材料,其中:

I_D在1340cm^{-1}的波数处;

并且

I_{2D}在2700cm^{-1}的波数处。

6.根据权利要求1所述的电极材料,其中所述电化学活性材料选自由以下组成的群组:硅、氧化硅、Sn、Ge、Sb、TiO_2、ZnO、SnO_2、Co_3O_4、Fe_2O_3、MnO_2、Mn_3O_4、MnO、Fe_3O_4、MoO_2、MoO_3、CuO、Cu_2O、CeO_2、RuO_2、NiO、碳、双金属材料、多金属材料、硫化物材料和其组合。

7.根据权利要求1所述的电极材料,其中所述电化学活性材料包括SiO_x,其中x在0.1到1.3的范围内。

8.根据权利要求1所述的电极材料,其中所述多个初级粒子占所述复合粒子的总重量的至少50重量%。

9.根据权利要求1所述的电极材料,其中:

所述复合粒子具有在1.0μm到15.0μm范围内的平均粒度;并且

所述多个初级粒子具有在50nm到10μm范围内的平均粒度。

10.根据权利要求1所述的电极材料,其中所述乱层碳平均覆盖每个初级粒子的表面的10%到100%。

11.一种电极,其包括:

根据权利要求1所述的电极材料;以及

粘合剂。

12.根据权利要求11所述的电极,其中所述粘合剂包括聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚乙烯四氟乙烯(ETFE)、聚酰胺、聚酰亚胺、超高分子量聚乙烯(UHMW聚乙烯)、羧甲基纤维素(CMC)、丁苯橡胶(SBR)、聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酸锂(LiPAA)或其混合物。

13.根据权利要求11所述的电极,其进一步包括导电添加剂,所述导电添加剂选自由以下组成的群组:炭黑、碳纳米管、导电聚合物、石墨、下述金属的粉末:镍、铝、钛或不锈钢、或其任何组合。

14.一种锂二次电池,其包括:

阳极,所述阳极包括根据权利要求11所述的电极;

阴极;

外壳,所述外壳容纳所述阳极和所述阴极;以及

电解质,所述电解质安置在所述阳极与所述阴极之间。

包含低缺陷乱层碳的阳极活性材料

技术领域

[0001] 本发明涉及用于电化学电池单元的阳极活性材料,并且更具体地涉及用于二次锂离子电化学电池单元的高级阳极活性材料,所述阳极活性材料包括包含活性材料和低缺陷乱层碳材料的复合粒子。

背景技术

[0002] 锂(Li)离子电化学电池单元通常需要能够实现高能量密度、高功率密度和高循环稳定性的材料。Li离子电池单元通常用于各种应用中,所述应用包含消费类电子装置、可穿戴计算装置、军事移动设备、卫星通信、航天器装置和电动汽车,并且尤其普遍用于如低排放电动汽车、可再生能源发电厂和固定电网等大规模能源应用中。另外,锂离子电池单元处于新一代无线和便携式通信应用的前沿。可以使用一或多个锂离子电池单元来配置充当这些应用中的任一个的电源的电池。然而,这是对更高能量需求应用数量的激增,其正在加速对又甚至更高能量密度、更高功率密度、更高充电-放电能力和更长循环寿命的锂离子电池单元的研究。另外,随着锂离子技术的日益采用,随着应用向更高电流需求、更长运行时间、更宽且更高功率范围和更小形状因数的迁移,对扩展当今的能量和功率密度的需求日益增加。

[0003] 硅或硅合金阳极材料目前被包含在大多数长期锂离子技术采用路线图中作为实现更高能量和功率密度的实际手段。硅是用于锂离子电化学电池单元应用的期望负极活性材料,当完全锂化时其理论重量容量为约4,200mAh/g并且体积容量为约9786mAh/cm^3。硅也是目前石墨基阳极的期望替代物,因为硅的高锂存储容量可以超过石墨的高锂存储容量的7倍。然而,用于锂离子电池单元的硅基阳极的市场采用受到快速循环寿命退化、在高功率需求下的充电-放电倍率能力差以及库伦效率欠佳或不足的挑战,所有这些都可能是由充电和放电期间的极端阳极体积变化(已注意到体积膨胀高达400%)引起的。硅基合金中的循环寿命退化得到充分地理解,并且可以被分解成两种基本机制:(1)电断开连接;以及(2)导致锂离子消耗和阻抗生长的不稳定的固体电解质界面膜(SEI)。这些机制还损害了高倍率能力和库伦效率。由于锂化和去锂化时的大体积变化,在充电和放电期间,伴随显著的体积波动发生电断开连接。

[0004] 这些大体积变化可能导致硅粒子的粉碎(应力诱导的破裂和断裂)和这些活性硅粒子之间的电接触的损失。结果是一种具有低功率容量和快速容量衰减的电化学电池单元。机制(1)中引入的破裂和断裂通过随后促进机制(2)(不稳定的SEI)而进一步恶化电池性能。因为破裂和断裂使新的Si表面暴露于电解质溶剂,所以进一步发生SEI形成,从而使锂化化合物沉积在新的Si表面上。在充电/放电循环期间,绝缘SEI层也会变厚,从而进一步降低Si阳极的容量和循环稳定性并且损害了充电/放电倍率能力和库伦效率。

[0005] SEI层的连续和新的生长逐渐耗尽可用的Li^+,并且由于与电解质溶剂和盐的副反应,可用的电解质的量也被耗尽,由此使整体电化学电池单元性能退化。因此,由于这些机制对极化的高欧姆和离子贡献,硅基阳极在需要高电化学电池单元充电/放电倍率的应用

中的使用受到严重限制。

[0006] 几十年来,改善高比容硅或硅合金阳极的循环稳定性已经成为发展的主题。已经采取关于硅阳极循环寿命稳定性的各种方法,如但不限于(i)阳极粒子结构;(ii)粒度控制;(iii)粒子表面涂覆或包封;(iv)复合粒子组成和/或结构;(v)空隙空间工程;以及(vi)含碳阳极复合材料混合物。由于碳的有利物理和电化学性质,利用碳的变体已经成为稳定硅合金阳极循环寿命的最流行的方法之一。已经显示,向复合阳极材料混合物中添加碳可用于提供具有导电网络和/或基质的硅基阳极,所述导电网络和/或基质在锂化和去锂化期间缓冲体积膨胀。此外,已经显示,具有一到几个的有限原子层的纳米碳材料由于其在体积膨胀和收缩期间维持与硅粒子紧密接触的能力而对硅基阳极特别有益。如石墨、石墨烯、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、剥落石墨和石墨烯、石墨烯纳米片或纳米粒子、包括包含一或多个石墨烯层的薄片的纳米片或纳米粒子、如单壁、双壁或多壁CNT等碳纳米管(CNT)等碳材料已经全部独立地或组合地示出为对电极材料混合物的有益添加。

[0007] 公认的是,石墨烯的质量在很大程度上取决于制造时的制造和加工条件。例如,通过氧化石墨烯的石墨烯纳米片的缺陷密度可能受到对赫默斯生产方法(Hummers' production method)的各种修改和后续还原过程的重大影响。然而,石墨烯质量对电池电极的性能的影响尚未被完全表征。例如,碳材料缺陷密度和/或晶格堆叠对电化学电池单元性能的影响基本上是缺乏的。历史上,扫描电子显微镜(SEM)通常是观察Si/石墨烯复合材料的形态的第一选项。然而,由于SEM成像的限制,无法适当地量化石墨烯的层的厚度和数量以及缺陷密度。已经应用透射电子显微镜(TEM)来研究Si/石墨烯纳米复合材料的晶体结构。通过调整TEM图像的对比度,由于石墨烯片的厚度薄且原子重量相对低,所述石墨烯片可以与Si/石墨烯纳米复合材料分离,然而,确定层的数量和限定缺陷密度仍然是不可能的。原子力显微镜(AFM)已经用于测量石墨烯纳米片的厚度。已经显示,许多制造的Si/石墨烯纳米复合材料的石墨烯厚度低于10nm;然而,AFM不能确定石墨烯厚度或缺陷特性。

[0008] 因此,需要一种用于电化学电池单元的高级阳极材料混合物,所述电化学电池单元结合了具有限定质量特性的碳材料,所述碳材料有利地影响电化学电池单元的循环性能。更具体地,需要包括低缺陷乱层碳的高级硅基阳极混合物组成物,所述低缺陷乱层碳能够实现锂离子电化学电池单元循环寿命稳定性、能量密度和倍率性能。

发明内容

[0009] 根据本公开的各个实施例,提供了一种电极材料,其包括复合粒子,每个复合粒子包括:初级粒子,所述初级粒子包括电化学活性材料;以及封套,所述封套安置在所述初级粒子的表面上,所述封套包括具有拉曼光谱的乱层碳,所述拉曼光谱具有:D谱带,所述D谱带的峰强度(I_D)在介于1330cm^{-1}与1360cm^{-1}之间的波数处;G谱带,所述G谱带的峰强度(I_G)在介于1530cm^{-1}与1580cm^{-1}之间的波数处;以及2D谱带,所述2D谱带的峰强度(I_{2D})在介于2650cm^{-1}与2750cm^{-1}之间的波数处。在一个实施例中,I_D/I_G的比率在大于零到约1.1,如大于零到大约0.8的范围内;并且I_{2D}/I_G的比率在约0.4到约2,如约0.5到约2的范围内。

[0010] 根据本公开的各个实施例,所述封套包括低缺陷乱层碳,所述低缺陷乱层碳包括石墨烯层,所述石墨烯层在所述初级粒子的所述表面上部分地彼此重叠以模拟更大的单片结构。在一些实施例中,所述乱层碳可以呈具有一或多层的石墨烯的薄片的形式。在一些实

施例中,所述乱层碳具有低厚度。在一些实施例中,所述乱层碳是皱褶的,类似于皱褶的球状结构。在一些实施例中,所述乱层碳缠绕或接合到电极材料的粒子。

[0011] 根据本公开的各个实施例,提供了包括准金属或金属氧化物材料的活性材料。

[0012] 根据本公开的各个实施例,提供了一种电化学电池单元,其包括阴极、阳极和非水电解质,所述非水电解质包括锂盐,所述锂盐安置在所述阴极与所述阳极之间,其中所述阳极包括低缺陷乱层碳。在所述电化学电池单元的一些实施例中,所述低缺陷乱层碳是粒子结构的一部分。在所述电化学电池单元的一些实施例中,所述低缺陷乱层碳是电极材料组合物的一部分。在所述电化学电池单元的一些实施例中,所述低缺陷乱层碳是电极结构的一部分。

[0013] 根据本公开的各个实施例,提供了制造乱层碳和复合粒子、电极材料粉末组合物、电化学电池单元电极和电化学半电池单元的方法。这些实施例包括低缺陷乱层碳。

[0014] 在审查以下附图、详细描述和所附权利要求后,本发明的其它主要特征和优点将对于本领域的技术人员将变得显而易见。

附图说明

[0015] 图1A、1B和1C展示了用于石墨和各种石墨烯基材料的拉曼光谱。

[0016] 图2是比较典型碳材料与低缺陷乱层碳的拉曼光谱I_D/I_G比率的条形图。

[0017] 图3展示了包括涂覆有无定形碳的SiO_x初级粒子的电极活性材料的拉曼光谱。

[0018] 图4展示了包括由还原氧化石墨烯(rGO)包封的SiO_x初级粒子的电极活性材料的拉曼光谱。

[0019] 图5展示了包括由低缺陷乱层碳包封的SiO_x初级粒子的电极活性材料的拉曼光谱。

[0020] 图6A是示出了根据本公开的各个实施例的示范性和比较性半电池单元的循环寿命的图,并且图6B是将图6A的示范性和比较性半电池单元的比容量、第一库伦效率(CE)和循环到80%容量的数量进行比较的表。

[0021] 图7是示出了根据本公开的各个实施例的示范性和比较性全电池单元的电压极化比较的图。

[0022] 图8是示出了在示范性和比较性全电池单元的各种荷电状态(SOC)下使用来自图7的电压响应曲线计算的面积比阻抗(ASI)曲线的图。

[0023] 图9是示出了在示范性和比较性全电池单元的电化学测试的30个循环之后使用来自图7的电压响应曲线计算的ASI数据的图。

[0024] 图10是示出了示范性和比较性全电池单元的循环寿命的图。

[0025] 图11是示出了示范性混合脉冲功率表征测试方案的图。

[0026] 图12是包括由还原氧化石墨烯包封的SiO_x初级粒子的复合粒子的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0027] 图13是包括由低缺陷乱层碳包封的SiO_x初级粒子的复合粒子的扫描电子显微镜(SEM)图像。

具体实施方式

[0028] 将参考附图详细描述各个实施例。适当的时候,贯穿附图,将使用相同的附图标记来指代相同或相似的部分。对特定实例和实施方案的参考是出于说明性目的并且不旨在限制本发明或权利要求的范围。

[0029] 应当理解,当一个元件或层被称为在另一个元件或层"上"或"连接到"所述另一个元件或层时,所述一个元件或层可以直接在另一个元件或层上或直接连接到所述另一个元件或层,或可以存在中间元件或层。与此相反,当一个元件被称为"直接在另一个元件或层上"或"直接连接到"所述另一个元件或层时,不存在中间元件或层。应当理解,出于本公开的目的,"X、Y、Z中的至少一个"可以被解释为仅X、仅Y、仅Z或X、Y和Z中的两个或更多个项(例如,XYZ、XYY、YZ、ZZ)的任何组合。

[0030] 在提供了值范围的情况下,应当理解的是,介于该范围的上限与下限之间的每个中间值(到下限的单位的十分之一,除非另外明确说明)以及所述范围中的任何其它所陈述或中间值均涵盖于本发明内。这些更小范围的上限和下限可以独立地包含在更小范围之内、还涵盖在本发明之内,这受制于在所陈述范围内任何确切排除的限制。在所陈述的范围包含限值中的一个或两个限值的情况下,排除那些被包含在内的限值中的任一个或两个限值的范围也包含在本发明内。还应当理解,术语"约"可以指代较小的测量误差,例如,+/-5%到10%。

[0031] 如"此后"、"然后"、"下一个"等词不一定旨在限制步骤的顺序;这些词可通过对所述方法的说明用于引导读者。另外,以单数形式声明元件的任何引用(例如使用冠词"一个(a)"、"一种(an)"或"所述")不应被解释为将所述元件限制于单数。

[0032] "电极材料"被定义为可以被配置成用作如锂离子可充电电池等电化学电池单元内的电极的材料。"电极"被定义为电化学电池单元的阳极或阴极。"复合电极材料"也被定义为包含与导电碳材料的粒子或薄片组合的活性材料粒子,所述导电碳材料作为如低缺陷乱层碳等特定碳类型的单一材料或多于一种特定碳类型的组合。"电极材料混合物"被定义为如以下等材料的组合:材料粒子(电化学活性的、导电的、复合的或其组合)、一或多种粘合剂、一或多种非交联聚合物和/或一或多种交联聚合物,其被混合在一起用于形成电化学电池单元的电极。"电化学活性材料"、"电极活性材料"或"活性材料"在本文中被定义为插入和释放如电解质中的离子等离子以储存和释放电位的材料。术语"插入和释放"可以进一步理解为嵌入和脱嵌或锂化和去锂化的离子。因此,插入和释放离子的过程还应理解为嵌入和脱嵌或锂化和去锂化。因此,"活性材料"或"电化学活性材料"或"活性材料粒子"被定义为能够重复离子嵌入和脱嵌或锂化和去锂化的材料或粒子。

[0033] "缺陷"被定义为破坏给定碳片中的碳原子的六方晶格的对称性的任何特征。根据此定义,缺陷可以包含空位、置换原子、边缘、晶界或碳杂化的变化。"杂化"是混合标准原子轨道以形成新轨道,其可以用于描述分子的结合。标准原子轨道的混合通常利用sp^2和sp^3轨道发生。

[0034] 缺陷密度被定义为碳平面的给定单位面积中的对称断裂特征(缺陷)的数量。此值通常被估计为两个缺陷之间的平均距离。可以使用I_D/I_G的比率用拉曼光谱学近似估计缺陷密度。

[0035] "复合粒子"可以包括包含电化学活性材料的初级粒子或核以及安置在所述初级

粒子的表面上的封套。所述封套可以包括乱层碳。

[0036] 根据本公开的各个实施例,初级粒子被封套至少部分地包封(例如,覆盖)。例如,封套和/或乱层碳可以平均覆盖每个初级粒子的表面的约10%到约100%,如约20%到约90%、约25%到约80%、约30%到约70%或约40%到约60%。

[0037] “封套”可以是至少部分地覆盖、封闭或包封如至少一个初级粒子等核材料的胶囊或壳层。初级粒子可以包括能够产生可逆锂存储容量的电化学活性材料,如准金属或金属氧化物材料。在一些实施例中,封套可以具有褶皱形态。术语“褶皱的”被定义为显示折痕、波纹、折叠、皱褶和脊状的分布的主体或块。术语“褶皱的”也被定义为使弯曲或变得弯曲。术语“形态”被定义为表面的结构和一或多个特征。具体地,“形态”是电极材料的粒子或宏观粒子的外表面的结构和特征。

[0038] 如本文所定义的,“二次”电化学电池单元是可充电的电化学电池单元或电池。“容量”在本文中被定义为如通过包含在电池内的活性材料的质量确定的由电池储存的电荷的量度,所述容量表示在额定电压下可以从电池提取的以安培-小时(Ah)为单位的最大能量。容量还可以由以下等式定义:容量=能量/电压或电流(A)×时间(h)。“能量”通过以下等式以数学方式定义:能量=容量(Ah)×电压(V)。“比容量”在本文中被定义为每单位质量或每单位体积的活性电极材料在指定时间内可以递送的电荷的量。比容量可以以重量单位,例如(Ah)/g或体积单位,例如(Ah)/cc来测量。比容量通过以下数学等式定义:比容量(Ah/kg)=容量(Ah)/质量(kg)。“倍率能力”是电化学电池单元在指定时间段内接收或递送一定量的能量的能力。可替代地,“倍率能力”是电池每单位时间可以提供的最大连续或脉冲能量。“C-倍率”在本文中被定义为电池相对于其最大标称容量放电的倍率的量度。例如,1C电流倍率意味着放电电流将在1小时内对整个电池进行放电;C/2电流倍率将在2小时内对电池单元进行完全放电,并且2C倍率则是在0.5小时内对电池单元进行完全放电。“功率”被定义为以瓦特(W)为单位测量的能量转移的时间速率。功率是电池或电池单元两端的电压(V)与通过所述电池或所述电池单元的电流(A)的乘积。“C-倍率”以数学方式被定义为:C-倍率(倒时数)=电流(A)/容量(Ah)或C-倍率(倒时数)=1/放电时间(h)。功率由以下数学等式定义:功率(W)=能量(Wh)/时间(h)或功率(W)=电流(A)×电压(V)。库伦效率是电荷在电化学电池单元内转移的效率。库伦效率是电池的电荷输出与电荷输入的比率。

[0039] 除了别的之外,本申请公开了一种复合粒子,其包括活性材料和低缺陷乱层碳材料添加剂。进一步公开了一种复合电极材料、电化学电池单元及其相关工艺。低缺陷乱层碳材料可以包括由以下组成的群组中一个的元素:粒子结构、具有活性材料粒子作为第一组分的粒子结构、电极材料、电极、电化学电池单元和其组合。与在电化学电池单元中所使用的其它碳基材料相比,低缺陷乱层碳提供了改进的循环稳定性和高倍率性能。具体地,当低缺陷低厚度乱层石墨烯及其方法作为电化学电池单元中所使用的结构的元素结合时,与使用其它碳材料的其它电化学电池单元相比,所述低缺陷低厚度乱层石墨烯及其方法提供了所述电化学电池单元的优异性能。

[0040] 拉曼光谱学是一种用于观察系统中的振动、旋转和其它低频模式的技术。拉曼光谱学通常用于化学中,以提供通过其可以鉴定分子的结构性指纹。这项技术依赖于通常来自可见、近红外或近紫外范围内的激光器的单色光的非弹性散射或拉曼散射。激光与系统中的分子振动、声子或其它激发相互作用,从而导致激光光子的能量向上或向下位移。能量

的转移给出了关于系统中的振动模式的信息。因此,拉曼光谱学允许鉴定和表征碳基材料,所述碳基材料的范围为从如四配位金刚石等组织非常良好的碳;到如石墨烯、纳米管、纳米片、纳米锥和纳米带等三配位芳香族碳,低至无定形碳。已经证明,多波长拉曼光谱学是用于表征此类碳的非常有力的非破坏性工具。根据所研究的材料,一些特定的光谱参数(例如,谱带位置、半峰全宽、两个谱带之间的相对强度比)用于表征缺陷。

[0041] sp2杂化碳构成主要由元素碳组成的广泛类别的固相,并且可以是合成的或天然存在的。一些非限制性实例是石墨、石墨烯、碳纳米管和热解碳。这些碳可以从高度有序的或结晶的固体变化到完全无序的或无定形的固体,并且对所述碳的内部结构和组成的详细知识对于使用这些材料的科学和工程电化学电池单元社区而言极为重要。

[0042] 有趣的是,作为用于所有石墨材料的基本结构单元的石墨烯目前并不具有通用标准材料定义,因为石墨烯涉及其在电化学电池单元中的用途。由于缺乏科学清晰度,许多形式的石墨烯或类石墨烯材料已经用作电极添加剂,包含但不限于单层石墨烯、几层石墨烯、多层石墨烯、碳纳米带和碳纳米片、氧化石墨烯和还原氧化石墨烯。令人困惑的是,尽管不符合石墨烯的科学定义,但是所有这些材料通常在科学和法律出版物中被模糊地标记为石墨烯。因为针对电化学电池单元石墨烯材料或一组石墨烯材料的这种标准定义并不存在,所以选择适于用作电化学电池单元活性材料混合物的添加剂的正确的类石墨烯碳材料目前是具有挑战性的。

[0043] 石墨烯是用于电化学电池单元的所关注材料,因为石墨烯是电能和热能的极有效的导体。石墨烯也是轻质的、具有化学惰性的且柔性的。然而,因为石墨烯是使用多种工艺来生产的,所以电化学电池单元的性能结果各不相同,并且经常令人失望。用于生产石墨烯的非限制性工艺包含机械分裂、外延生长、化学气相沉积和化学或机械剥落。由于可以使用如此多的不同工艺来制备石墨烯或类石墨烯产品,因此预期石墨烯可以在其中含有许多碳物种,可以具有作为所述工艺中的残余物的不想要的副产物,可以具有由所述工艺产生的潜在有害的结构损坏或其组合。

[0044] 所有碳系统的拉曼光谱均示出了一些显著的特征,不管最终结构如何,无论最终结构是缀合聚合物还是富勒烯。此外,碳系统光谱特征性地在1000-2000cm^{-1}区域中显示出强谱带,除了在所述光谱中出现的几种其它二阶调制之外。所述光谱中的峰的形状、强度和位置允许区分例如硬质无定形碳与碳纳米管。

[0045] 图1A、1B和1C展示了用于石墨和各种石墨烯基材料的拉曼光谱。公认的是,石墨和石墨烯材料的特征峰在大约1340cm^{-1}、1584cm^{-1}和2700cm^{-1}处。1340cm^{-1}处的峰示出于图1C中,并且被表征为D谱带。1584cm^{-1}处的峰示出于图1A和1C的光谱中,并且被表征为G谱带,所述G谱带是由所有sp^2杂化碳原子对的C=C键拉伸所表示的振动模式产生的。D谱带源自与石墨烯边缘相关联的杂化振动模式,并且D谱带指示在石墨烯结构中存在缺陷或断裂对称性。2700cm^{-1}处的峰示出于图1B中,并且被表征为2D谱带,所述2D谱带是由于堆叠的石墨烯层之间的相互作用引起的双共振过程产生的。在2D波数处双峰的出现破坏了峰的对称性,并且指示石墨和如纳米片等石墨衍生物中的石墨烯平面之间的AB堆叠顺序。当乱层多层石墨烯粒子的AB堆叠顺序被破坏时,图1B中示出的$2D_1$峰被抑制。G谱带和2D谱带的位置用于确定材料系统中的层的数量。因此,拉曼光谱学提供了针对电化学电池单元碳材料添加剂的科学清晰度和定义,从而提供了用于正确选择作为活性材料电极组合物的添加剂的指

纹。如下面将示出的,本定义提供了针对本申请的低缺陷乱层碳的指纹。当用作电化学电池单元电极活性材料混合物的添加剂时,这种低缺陷乱层碳提供优异的电化学电池单元性能。

[0046] 图2提供了与本申请的低缺陷乱层碳相比,现有技术电极活性材料混合物中通常使用的碳添加剂(即,还原氧化石墨烯或无定形碳)的I_D/I_G比率。

[0047] 还原氧化石墨烯(rGO)是碳变体,其在工业中通常被称为石墨烯,然而,其在最终结构和制造工艺方面是独特的。氧化石墨烯通常首先使用改进的赫默斯方法制造,其中将石墨材料氧化并剥落成单层或薄片,所述单层或薄片包括可以包括各种官能团的几层碳,所述官能团包含但不限于羟基、环氧化物、羰基和羧基。然后通过将绝缘氧化石墨烯转化成导电还原氧化石墨烯的化学或热处理去除这些官能团。还原氧化石墨烯与石墨烯的相似之处在于还原氧化石墨烯由单层碳原子晶格组成,但不同之处在于还原氧化石墨烯具有混合的sp2和sp3杂化、残余官能团和由制造和还原过程中导致的通常增加的缺陷密度。还原氧化石墨烯示出于图2的第一个条形中,并且还原氧化石墨烯的I_D/I_G比率为0.9,并且如图4所示在2700cm^{-1}附近未表现出2D共振。

[0048] 无定形碳通常用作电化学电池单元阳极和阴极材料混合物两者的添加剂或表面涂层以增强电极导电性。通常,无定形碳是使用化学气相沉积(CVD)工艺生产的,其中烃原料气体流入密封容器中并且在升高的温度下碳化到期望粉末材料的表面上。这种热分解过程可以提供几纳米厚的数量级的薄的无定形碳涂层,所述无定形碳涂层缺乏如在结晶石墨烯基材料中发现的任何sp2杂化。无定形碳示出于图2的第三个条形中,并且无定形碳的I_D/I_G比率>1.2。

[0049] 低缺陷乱层碳,也被称为石墨烯,包括由其制造加工产生的独特特性。生产这种材料的一种常见方法是通过基于等离子体的CVD工艺,其中在可以使类石墨烯碳结构成核的催化剂的存在下,将烃原料气体通过惰性气体等离子体进行进料。通过控制生产参数,可以生产具有几个层并且在晶格之间不存在任何AB堆叠顺序的碳材料。这些碳材料通常是具有低缺陷密度的高度有序的sp2碳晶格。

[0050] 本公开的低缺陷乱层碳示出于图2的中间第二个条形中。本申请的低缺陷乱层碳添加剂的拉曼光谱来源于D谱带和G谱带的强度比(I_D/I_G)以及2D谱带和G谱带的强度比(I_{2D}/I_G)。I_D、I_{2D}和I_G由其相应的积分强度表示。低I_D/I_G比率指示低缺陷材料。本发明的一个实施例的低缺陷乱层碳材料的I_D/I_G比率大于零且小于或等于约1.1,如小于或等于约0.8,如通过拉曼光谱学确定,其中I_G的波数在介于1530与1580cm^{-1}之间的范围内,I_D的波数在介于1330与1360cm^{-1}之间的范围内,并且是使用532nm的入射激光波长进行测量。另外,本公开的一个实施例的低缺陷乱层碳材料表现出约0.4或更大,如0.5或更大的I_{2D}/I_G比率。作为关于I_{2D}/I_G比率的参考,大约2的I_{2D}/I_G比率通常与单层石墨烯相关联。小于约0.4的I_{2D}/I_G比率通常与由大量AB堆叠的石墨烯层组成的块状石墨相关联。因此,对于本公开的低缺陷乱层碳材料,约0.4或更大,如约0.5或更大的I_{2D}/I_G比率指示≤10的低层计数。低层计数的低缺陷乱层碳材料进一步缺乏石墨烯层之间的AB堆叠有序(即,乱层)。这些石墨烯平面的乱层性质或AB堆叠的缺乏由I_{2D}峰的对称性指示。2D峰的对称性区分乱层石墨烯分层材料与AB堆叠的石墨烯分层材料,并且指示旋转堆叠无序与分层堆叠有序。

[0051] 具有高AB堆叠有序的碳材料将仍表现出2D峰,然而,这些2D峰表现出破坏峰的对

称性的双重峰。在几层的AB堆叠的石墨烯或许多层的石墨两者中都表现出这种对称性的破坏。因此,当选择石墨烯或石墨烯基添加剂时,2D峰(其是存在堆叠有序的非常强的指标,不管材料中存在的石墨烯层的数量如何)具有重要意义。本公开的低缺陷乱层碳中的堆叠的旋转无序区分自身与迄今为止所使用的所有其它石墨烯或石墨烯基添加剂,因为本申请的低缺陷乱层碳堆叠的旋转无序为本申请的碳基粒子提供柔性,这在其中使得这些碳基粒子能够提供并且保持与包括电化学电池单元的电极的复合粒子的活性初级粒子接触。结果是一种具有增加的循环寿命、更好的循环寿命稳定性、增强的能量密度以及优异的高倍率性能的电化学电池单元。

[0052] 当硅和硅合金结合在电化学电池单元的电极内时,硅和硅合金显著增加电池容量。硅和硅合金通常结合在包括石墨、石墨烯或其它碳基活性材料的电极内。包括碳基材料和硅的电极的实例在授予Kung等人的美国专利8,551,650、8,778,538和9,728,773以及授予Huang等人的美国专利10,135,059和10,135,063中提供,所述美国专利的全部内容通过引用完全并入本文。

[0053] 本发明材料的一个实施例包括复合粒子。所述复合粒子可以包括至少一个初级粒子(即,活性材料粒子),其中所述初级粒子包括准金属或金属氧化物材料。所述初级粒子可以是阳极活性材料粒子。所述初级粒子可以具有在约1μm到约15μm的范围内的平均粒度。可替代地,初级粒子的平均粒度可以小于约1μm。所述初级粒子可以具有在约0.5m^2/g到约50m^2/g的范围内的表面积。在实施例中,所述初级粒子的金属氧化物包括氧化硅(SiO_x),其中x在约0.1到约1.3,如0.8到1.2,包含0.9到1.1的范围内。在实施例中,所述初级粒子包括含锂的氧化硅(Li_zSiO_x),其中x在约0.1到约1.3的范围内并且z在大于零到约4.0的范围内。一些实施例可以包括低缺陷乱层碳材料,所述低缺陷碳材料包围初级粒子、包封初级粒子、交织初级粒子、分散在初级粒子周围或与初级粒子整合和/或团聚。

[0054] 复合粒子可以进一步包括安置在初级粒子的表面上并且包括低缺陷乱层碳的封套。封套或低缺陷乱层碳可以至少部分地覆盖或包封初级粒子。封套可以包括薄片形式的低缺陷乱层碳,所述低缺陷乱层碳包括一到约10片石墨烯、氧化石墨烯或还原氧化石墨烯。在一些实施例中,至少90%,如90%到约100%的层或薄片可以由石墨烯形成。

[0055] 在实施例中,复合粒子的平均粒度可以为≤10μm。在实施例中,平均粒度可以为约1μm或更小。在实施例中,复合粒子可以具有在约0.5μm到约15μm、约0.5μm到约5μm、约0.5μm到约2μm或约0.5μm到约1.5μm的范围内的平均粒度。复合粒子可以包含在活性电极材料,如活性阳极电极材料中。

[0056] 可以通过以介于7:3与99:1之间的干重比组合电化学活性碳材料和低缺陷乱层碳材料来形成复合粒子。原始活性材料和碳材料首先通过高剪切混合或超声处理悬浮在如水或乙醇等极性液体溶剂中。低缺陷乱层碳的重要优点在于,其可以以高固体负载量悬浮在极性溶剂中,使得其适于低成本的湿化学处理。氧化石墨烯是可能的选项,这是因为氧化石墨烯具有各种含氧官能团。含氧官能团连接到碳晶格,并且使得氧化石墨烯能够以低固体负载量悬浮在各种极性溶剂中。其它类型的碳添加剂通常缺乏悬浮能力,并且因此必须在基质材料上进行干法处理或生长。一些材料的悬浮液也可以通过使用如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等表面活性剂来促进。重要的是,当与其它碳添加剂相比时,通过低缺陷乱层结构实现的高导电性允许较低倍率的材料(<90:10并且低至99:1)与电化学活性材料混合,以实现

相当的导电性增强。

[0057] 一旦原料悬浮液制成,然后就将其雾化并且在真空加热室中干燥以迫使所述悬浮的固体紧密接触。根据最终粉末粒子要求,工艺参数可以有所不同。例如,通过雾化液滴并且然后在加热室中将其快速干燥来褶皱的球状复合粒子。例如,雾化器雾化原料悬浮液以形成气溶胶液滴。雾化步骤需要足够的喷雾参数,以允许液滴内的粒子在气溶胶蒸发开始之前变得有序。对于乱层碳材料,液滴内的粒子迁移到液滴的表面,以在干燥时形成球体的中空封套。如果液滴仅含有乱层碳,则封套可以用作电极材料的导电添加剂。封套使粒子聚集和团聚最小化,因为这种结构克服了导致碳材料片重新堆叠的强粒子间范德华吸引力,这使溶液可加工性复杂化并且减小粒子可及表面积。这种结构针对展开或折叠也是稳定的。

[0058] 如果液滴含有碳基材料和电化学活性材料两者,则电化学活性材料可能位于液滴的中心,而碳基材料则可能位于液滴的表面处。流经预热炉的有序气溶胶液滴允许碳基材料粒子在液滴表面处定位、聚集和平铺,然后准备好包封中心定位于液滴内的电化学活性材料。当液滴在干燥期间由于蒸发而收缩时,发生聚集和平铺,同时发生包封。然后,乱层碳完全集中在电化学活性材料内部货物周围,从而形成初始球状结构。随着液滴继续收缩,引入曲率,随后是显著的皱褶、弯曲和扭曲的边缘。最终,薄片/片通过毛细管力各向同性地压缩,所述薄片/片完全起皱,从而转变成具有不随时间的推移而松弛的许多皱褶、弯曲和扭曲的褶皱球。碳基粒子的这种结构转变以形成包围核材料的封套对于粒子的完整性很重要,因为乱层碳封套的任何松弛都将会使内部粒子货物重新引入电解质暴露以及断裂和不稳定的SEI形成的影响。

[0059] 待雾化的分散液的制备也很重要,因为旨在产生包括悬浮在形成液滴的液体中的固体粒子的异质液滴。形成液滴的液体应该是在其内保持粒子的完整性的液体,使得粒子将各向同性地压缩和塑性地变形,以便形成正如褶皱的纸球的近似球形的粒子。另外,重要的是将液滴在炉载气中维持持续一段时间(也就是说,直到实现完全蒸发),以便完成褶皱的球状封套和内部货物的包封。以此方式,气溶胶辅助的蒸发毛细管压缩工艺形成类似于中空球的粒子,所述粒子抗聚集,表现出优异的可加工性,并且可以用作导电添加剂或可以可替代地包封电化学活性内部货物以用于电化学电池单元的电极。

[0060] 一旦液滴蒸发完成,就收集干燥粉末。在收集之后,干粉可以在如氩气等惰性气氛中进行热处理,以使任何剩余的表面活性剂或分散剂碳化。然后,可以将所得干燥粉末通过筛分或过滤进行分类,以实现对于给定应用所期望的粒度分布。

[0061] 本发明材料的一个实施例包括活性电极材料,所述活性电极材料包括准金属或金属氧化物活性材料。活性材料可以包括活性阳极材料,其中所述活性阳极材料包括准金属或金属氧化物材料。活性材料可以另外包括碳基材料添加剂。所述碳基材料添加剂可以包括低缺陷乱层碳基材料。在一些实施例中,所述低缺陷乱层碳包括石墨烯薄片,所述石墨烯薄片是包括用于复合电极材料的连续网络的结构的一部分,所述复合电极材料包括:(a)用于活性电极材料的机械支撑;以及(b)用于所述活性电极材料的导电通路。所述机械支撑通过在电化学电池单元循环期间提供和保持活性电极材料与碳基材料添加剂之间的接触来辅助导电通路。

[0062] 本发明材料的一个实施例包括电极,所述电极包括准金属或金属氧化物活性材

料。所述电极可以可替代地包括碳基材料。所述电极可以包括准金属或金属氧化物材料和碳基材料两者。所述碳基材料可以包含低缺陷乱层碳,所述低缺陷乱层碳可以存在于包括一或多片石墨烯的褶皱薄片处。所述电极可以包括:复合粒子;电化学活性粒子;导电粒子;电绝缘粒子;化学活性粒子;嵌入/脱嵌粒子;碳基粒子;准金属或金属氧化物粒子;合金粒子;褶皱粒子;团聚粒子;和其组合。在一些实施例中,复合粒子的直径可以平均≤1μm。在一些实施例中,复合粒子可以具有在约1μm到约15μm的范围内的直径。所述电极可以包括部分地重叠以模拟较大大小的单片结构的乱层碳片或薄片。在一些实施例中,所述薄片具有多于一或多层石墨烯基材料。在一些实施例中,所述薄片的片大小可以平均≤15μm。在一些实施例中,所述薄片的片大小可以平均≤1μm。在一些实施例中,乱层碳基材料薄片可以具有低厚度。在一些实施例中,乱层碳基材料薄片的低厚度可以平均≤1μm。在一些实施例中,乱层碳基材料薄片的低厚度可以平均≤100nm。在一些实施例中,乱层碳基材料薄片缠绕、编织/交织穿过或接合到电极中的电极材料的粒子中的至少一些粒子。所述电极可以进一步包括一或多种粘合剂、一或多种非交联聚合物、一或多种交联聚合物和其组合中的一种。所述电极可以是阳极、阴极或两者中的一个。

[0063] 低缺陷乱层碳材料有利于电极浆料涂覆技术。电极可以包括低缺陷乱层碳材料以及任选地粘合剂和另外的电化学活性材料。电极可以包括以下中的一种:(1)仅一或多种低缺陷乱层碳材料;(2)一或多种低缺陷乱层碳材料和其它碳基材料添加剂,如炭黑、石墨、氧化石墨、石墨烯、剥落石墨或石墨烯、氧化石墨烯、rGO、部分还原的GO、如单壁、双臂或多壁CNT等碳纳米管(CNT)、石墨烯薄片、纳米片或纳米粒子、包括石墨烯片或几个石墨烯片的纳米片或纳米粒子和其组合;(3)一或多种低缺陷乱层碳材料和一或多种阴极活性材料,如:金属氧化物、锂化金属氧化物、金属氟化物、锂化金属氟化物或其组合;硫、硫化锂、金属氟化物、锂金属氟化物、锂金属磷酸盐和锂金属硅酸盐,其中金属可以包括如铁、锰、钴、镍、铜、钒、铬等过渡金属和/或如铋等非过渡金属和其组合;富锂阴极活性电极材料,其可以包含镁、锶、钡、镉、锌、铝、镓、硼、锆、钛、钙、硒、钇、铌、铬、铁、钒、锂和其组合;以及(4)一或多种低缺陷碳基材料和包括阳极活性成分的一或多种阳极活性材料,所述阳极成分包括准金属或金属氧化物材料。

[0064] 电极可以包括能够提供100%阳极锂容量的复合材料混合物或可以在0-100%混合物中与如石墨、氧化石墨、石墨烯、氧化石墨烯、rGO和部分还原的GO等其它锂活性材料混合。如果电极包含用于将电极材料保持在一起的粘合剂,则所述粘合剂可以包括聚合物材料,如聚丙烯酸或聚偏二氟乙烯(PVDF)、羧甲基纤维素(CMC)、丁苯橡胶(SBR)、CMC/SBR、聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酸锂(LiPAA)或其组合。然后将电极材料组分以范围为约20wt%到约60wt%的固体负载量混合到如水或N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等极性溶剂中,以形成电极浆料。混合通常用行星式搅拌机和高剪切分散叶片实现。然后,将电极浆料以适当的质量负载量涂覆到金属基底(通常是铜或铝)上,以平衡阳极的锂容量与所选阴极的锂容量。涂覆可以使用各种设备进行,所述设备如刮刀、逗点涂覆机、凹版涂覆机和槽模涂覆机。在涂覆之后,将浆料在介于室温与约120℃之间的强制空气下进行干燥。在电池单元进行组装之前,最终的电极加工步骤包含压制电极以降低内部孔隙率和切割成适当的几何形状。典型的压制密度的范围可以为约1.0g/cc到约1.7g/cc,这取决于电极的组成和目标应用。

[0065] 本发明材料的一个实施例包括电化学电池单元,所述电化学电池单元包括阳极、

阴极和包括锂盐的非水电解质。所述阳极包括准金属或金属氧化物材料。所述阳极进一步包括低缺陷乱层碳材料。所述阳极可以包括复合粒子。所述复合粒子可以进一步包括褶皱的球状结构,其中褶皱结构包括在其核中包封准金属或金属氧化物材料的低缺陷乱层碳材料。所述阳极可以可替代地包括阳极材料混合物,所述阳极材料混合物具有括准金属或金属氧化物材料的粒子和包括乱层碳材料的粒子。乱层碳材料可以包括低缺陷乱层碳片,所述低缺陷乱层碳片缠绕和/或接合到包括准金属或金属氧化物材料的初级粒子中的至少一些初级粒子。所述阴极可以包括碳基材料。除了在电化学电池单元阴极电极中使用的传统碳基材料之外,设想的是,本申请的低缺陷乱层碳材料也可以用作电化学电池单元的阴极电极的添加剂。

[0066] 电化学电池单元的构造涉及通过聚合物和/或陶瓷电绝缘隔板彼此电隔离的经涂覆的阳极基底与经涂覆的阴极基底的配对。电极组合件气密密封在壳体中,所述壳体可以具有多种结构,如但不限于纽扣电池单元、软包电池单元或罐式电池单元,并且含有操作性地与阳极和阴极相关联的非水离子导电电解质。电解质由溶解在非水溶剂中的无机盐并且更优选地溶解在包含有机酯、醚和碳酸二烷基酯的低粘度溶剂和包含环状碳酸酯、环状酯和环状酰胺的高导电性溶剂的混合物中的碱金属盐构成。电解质的非限制性实例可以包含含六氟磷酸锂($LiPF_6$)或双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LiFSi)盐的有机溶剂,所述有机溶剂包括以下中的一种:碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)或其组合。可用于本发明实施例中的另外的溶剂包含碳酸二烷基酯,如四氢呋喃(THF)、乙酸甲酯(MA)、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,2-二乙氧基乙烷(DEE)、1-乙氧基-2-甲氧基乙烷(EME)、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸二丙酯和其组合。还可能有用的高介电常数溶剂包含环状碳酸酯、环状酯和环状酰胺,如碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯、乙腈、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙醚胺、γ-戊内酯、γ-丁内酯(GBL)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)和其组合。电解质充当用于锂离子在电池单元的电化学反应期间,特别是在电池单元放电和再充电期间,在阳极与阴极之间迁移的介质。电化学电池单元也可以具有正端子和负端子和/或接触结构。

[0067] 在上述各个实施例中,准金属或金属氧化物材料选自由以下组成的群组:硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铅(Pb)、锂(Li)、锑(Sb)、铋(Bi)、锌(Zn)、铝(Al)、银(Ag)、镓(Ga)、镁(Mg)、碳(C)和镉(Cd);其合金、其金属间化合物、其氧化物或任何组合。

[0068] 图3-5展示了包括由碳材料包封或涂覆有碳材料的SiO_x初级粒子的活性材料混合物的拉曼光谱。图3是包括涂覆有无定形碳材料的SiO_x初级粒子的活性材料混合物的拉曼光谱。图4是包括由rGO包封的SiO_x初级粒子的活性材料混合物的拉曼光谱。图5是包括由低缺陷乱层碳包封的SiO_x初级粒子的活性材料混合物的拉曼光谱。每个光谱由于层厚度(波长2700cm^{-1}周围的2D峰的大小、形状和位置)和无序(波长1340cm^{-1}周围的D峰的大小)的变化而不同。

[0069] 拉曼分析样品制备涉及取少量等分试样的粉末,如活性材料粉末、复合材料粉末、碳材料粉末,并且将这些粉末单独地放入干净的玻璃瓶中。将样品粉末用甲醇进行冲洗。然后将粉末/甲醇溶液短暂涡旋并声波处理大约10分钟。然后将悬浮液用微量移液管转移到显微镜载玻片上。然后在进行分析之前使载玻片完全风干。

[0070] 本申请的拉曼光谱学分析使用共焦拉曼光谱学在Bruker Senterra拉曼系统上在

以下测试条件下进行的:532nm激光、0.02mW、50X物镜、90秒积分时间、使用50×1000μm孔径和9-18cm^{-1}分辨率的3次共添加(3次拉曼光谱学样品运行)。作为参考点,D谱带在完美晶体的拉曼散射中是没有活性的。由于涉及π-π电子跃迁的缺陷诱导的双共振拉曼散射过程,D谱带在有缺陷的石墨材料中变成具有拉曼活性。D谱带相对于G谱带的强度随无序量而增加。I_D/I_G的强度比率由此可以用于表征石墨烯材料。

[0071] 图3所示的无定形碳的D谱带和G谱带的强度比图4的还原氧化石墨烯(rGO)D谱带和G谱带或图5的乱层碳D谱带和G谱带的强度更高。无定形碳还表现出比rGO和乱层碳显著更高的I_D/I_G比率(1.25)。与无定形碳D谱带的抑制强度相比,其G谱带的抑制强度反映了其碳结构内结晶度的缺乏(也称为其石墨性质)。D峰强度高于G峰强度是由于无定形碳网络中的大量缺陷引起的。因此,与更多的如石墨烯、氧化石墨烯和rGO等结晶碳相比,无定形碳光谱表现出低结晶度和在其石墨网络中高得多的无序度。此外,与rGO的G峰相比的其D峰的强度以及其I_D/I_G比率(几乎为2X)均比乱层碳的D峰和G峰的强度以及I_D/I_G比率更高,这表明了rGO比本申请的乱层碳具有更多的缺陷。

[0072] 下表提供了图3到5的拉曼光谱的细节。

[0073]

rGO	D	G	2D	I_d/I_g	I_{2D}/I_g
Cm^{-1}	1346.98	1597.82	--		
强度	**9115.5**	**10033.3**	--	**0.91**	--
低缺陷乱层碳	**D**	**G**	**2D**	I_d/I_g	I_{2D}/I_g
Cm^{-1}	1346.92	1581.32	2691.9		
强度	2915.3	5849.98	6009.4	0.5	1.03

无定形碳	D	G	2D	I_d/I_g	I_{2D}/I_g
Cm^{-1}	1344.93	1589.40	2695.4		
强度	6194.8	4908.2	5238.5	1.25	1.07

[0074] 仔细检查这些光谱表明,当无序增加时,D谱带变宽,并且谱带的相对强度发生变化。对于无定形碳涂覆的样品,高强度(6194.8)和宽的D峰表明存在大量缺陷。D峰强度(6194.8)低于G峰强度(4908.2)表明缺乏结晶度。rGO包封的样品的D峰强度(9115.5)和G峰强度(10033.3)是相当相似的。然而,值得注意的是,rGO样品的D峰强度(9115.5)显著高于乱层碳样品的D峰强度(2915.3),这表明rGO样品的缺陷密度显著高于乱层碳样品的缺陷密度。同样值得注意的是,无定形碳和rGO样品的G谱带分别从波长1584cm^{-1}向右位移到波长1589.4cm^{-1}和1597.82cm^{-1},而乱层碳样品的G谱带在1581.32cm^{-1}处稍微位于波长1584cm^{-1}的左侧。重要的是,与无定形碳和rGO样品不同,乱层碳(在这种情况下,石墨烯样品)并未显示出太多的位置位移(如果有的话),这反映了其中的低缺陷,因此,乱层碳样品最接近地类似于近乎“完美的”乱层碳材料。

[0075] 图6A是比较包含阳极(所述阳极包含包括由低缺陷乱层碳包封的SiO_x初级粒子的示范性复合粒子,其中x为约0.6)的示范性半电池单元和包含阳极(所述阳极包括包含由rGO包封的SiO_x初级粒子的比较性复合粒子)的比较性半电池单元的循环寿命的图。图6B是比较示范性和比较性半电池单元的比容量、第一库伦效率(CE)和保留至80%容量的百分比容量的图表。

[0076] 参考图6A和6B,示范性和比较性复合粒子的SiO_x:碳比率为约80:20。通过将相应阳极材料悬浮液涂覆到基底上来形成阳极。相应电极组合物的活性材料:导电添加剂:

LiPAA粘合剂比率为75:5:20。对电极进行冲压并且将其压延到1.1g/cc的压制密度,并且使用锂或NMC 523对电极、聚丙烯隔板以及具有20% FEC添加剂的1.0M LiPF6 EC:DEC(3:7)电解质构建到电化学测试电池单元中。图6B的表显示,包含低缺陷乱层碳阳极材料的示范性半电池单元的第一库仑效率比包含包括rGO的比较性阳极材料的比较性半电池单元高3%,这证明在形成时锂的不可逆损失更少。此外,示范性半电池单元在循环到其设计容量的80%时保留其容量的98%,而比较性半电池单元在循环到其设计容量的80%时仅保留其容量的57%。由此,与比较性半电池单元相比,示范性半电池单元表现出多约42%的容量保留,这证明低缺陷乱层碳材料对循环稳定性具有积极影响。

[0077] 图7-9是分别示出了示范性和比较性全电池单元的电压极化、面积比阻抗(ASI)曲线和数据的高速容量比较的图。图8和9中的ASI是使用由美国汽车研究委员会(U.S.Council of Automotive Research)开发的用于电动汽车的电池技术的开发的标准化混合脉冲功率表征(HPPC)技术计算的。ASI的测量值是电池内电阻的复杂组合,其由不同长度和时间标度发生的物理过程产生。因此,测量值ASI是若干个因素的函数,所述因素包含:荷电状态(SOC)、脉冲长度、电流密度、C-倍率、粒度、锂扩散长度和特定介质。这些因素的组合通过对充电或放电电流脉冲的电压响应(极化)来测量,如以下等式所定义:

[0078] $$\frac{V_{t0}-V_{t1}}{I_{t1}-I_{t0}}=\mathrm{ASI}$$

[0079] 其中V=电池单元的所测得电压,

[0080] I=所施加的电流,

[0081] t0=紧接在施加脉冲电流之前的时间,以及

[0082] t1=紧接在终止所施加的脉冲电流之前的时间。

[0083] 构造示范性和比较性电化学全电池单元,保持所有组分和原料恒定,除了包含包括乱层碳的示范性阳极材料的示范性电池单元和包含包括rGO的比较性阳极材料的比较性电池单元之外。图8示出了针对图7进行的HPPC测试的结果,其指示在相同的SOC下,示范性电池单元的ASI在所有SOC下都低于比较性电池单元的ASI。对于图8,ASI是在各种SOC下使用来自图7的电压响应曲线计算的。这种效应归因于乱层碳添加剂对整体电池单元极化的阻抗贡献降低,这是由于其在乱层碳晶格内的缺陷率较低。随着测试电池单元循环到100%放电,这一趋势还仍在继续保持。

[0084] 图9示出了使用C/2恒流恒压(CCCV)充电协议和2C放电协议在4.2V-2.8V之间循环30个循环的全电池单元之后,比较性电池单元的ASI增加的量大于示范性电池单元的ASI增加的量。对于图9,ASI是在30个电化学测试循环之后使用来自图7的电压响应曲线计算的。ASI的这种增加表明,与示范性电池单元相比,比较性电池单元在重复循环时具有较低的循环稳定性和较大的电阻累积。此外,随着循环次数的增加,比较性电池单元的循环稳定性降低并且其电阻增加。

[0085] 图10是示出了根据本公开的各个实施例的示范性和比较性全电池单元的循环寿命的图。参考图11,示范性和比较性全电池单元均是2032纽扣型电池单元,其各自包含:NMC阴极;聚丙烯隔板;电解质,所述电解质包含含1.0M $LiPF_6$的EC:DEC:DMC(1:1:1)和20% FEC;以及阳极,所述阳极包括60% SiO_x、20%石墨、5%导电添加剂和15% PAA粘合剂。示范性电池单元的SiO缠绕在乱层碳中,并且比较性电池单元的阳极涂覆有通过CVD沉积的无

定形碳。

[0086] 如图10所示,示范性电池单元在2C放电倍率下显示出比比较性电池单元更好的初始容量。与比较性电池单元相比,示范性电池单元还显示出比改进的循环稳定性。

[0087] 图11是示出了HPPC测试方案期间的电流施加的图。图11展示了休止期、脉冲轮廓和放电段的顺序。这项测试的目的是确定在相对于给定电池单元的最大操作容量的每10%容量增量下的放电脉冲(5C倍率)和充电脉冲(3.75C)功率容量。在每对放电与再生(充电)脉冲之间,使用C/3倍率将装置放电到基于操作容量的下一个10%增量。HPPC测试从使用制造商推荐的程序的设备装置开始,直到Vmax,随后是默认休止期(通常为1小时)。测试通常被编程为使得在每个测试段中去除10%的操作容量,包含通过脉冲轮廓本身去除的操作容量。立即执行HPPC轮廓,随后放电到在C/3下的额定容量的下一个10%增量并且执行默认休止。重复此顺序,直到去除操作容量的90%或接近90%的最终轮廓。测试以装置以C/3倍率放电至Vmin0和最终默认休止而终止。

[0088] 图12是包括处于80:20SiO_x:rGO wt%比率的SiO_x初级粒子和具有皱褶的rGO片的聚集体的比较性复合粒子的扫描电子显微镜(SEM)图像。可见的是随机分布在皱褶的rGO片(区域2)周围的SiO_x粒子的小葡萄状簇(区域1)。所示的如来源于图像微米标志物的复合粒子大于5μm,并且表现出形态变化,其可以另外不利地影响包括这些粒子的粉末的电化学性质。在SEM图像中示出了由rGO片的皱褶包封的各种SiOx簇。还示出了并且对粉末的所得电化学性质特别重要的粒子形态,所述粒子形态是在皱褶的rGO片与SiO_x初级粒子之间具有不良接触(即,缺乏紧密接触)的许多空隙空间(区域3是实例)。另外,SEM图像显示,复合粒子还表现出过量的没有SiO_x簇的皱褶的rGO片(区域4是实例)。复合粒子形态的这种变化是相对于所使用的平均SiO_x初级粒子选择大横向rGO片大小的结果,由此允许过量rGO自身折叠,从而产生具有SiO_x初级粒子的过量或不足的rGO覆盖的复合粒子。如先前公开的,SiOx初级粒子可以是亚微米的(小于1μm)或可以具有在约1μm到约15μm的范围内的平均粒度。因此,当与用本申请的低缺陷乱层碳包封的初级粒子相比,除了所述rGO的较高缺陷密度(即,如通过拉曼光谱学得出的I_D/I_G比率>0.8)之外,导致缺乏与SiOx粒子的紧密接触和分布接触的这些形态变化进一步有助于rGO在向SiOx初级粒子提供导电性方面的降低的有效性。

[0089] 图13是包括以80:20SiO_x:碳wt%比率由低缺陷乱层碳片包封的SiO_x初级粒子的示范性复合粒子的SEM图像。可见的是由形成离散的近球形复合粒子(区域1是这些粒子之一的实例)的低缺陷碳片包封并且与其紧密接触的簇状Si合金初级粒子。所示的如来源于图像微米标志物的复合粒子的粒度小于5μm。这些复合粒子具有限定的结构指纹,其显示出如在532nm激光激发波长下进行的拉曼光谱学确定的大于零且小于或等于约1.1的I_D/I_G比率以及约0.4到约2.0的I_{2D}/I_G比率,其中I_D/I_G比率≤1.1指示低缺陷,并且约0.4或更大的I_{2D}/I_G比率指示约10片或更少的低片计数。另外,表现出关于其峰对称的单峰轮廓并且强度高于其G谱带的强度的2D谱带指示乱层性和在片之间缺乏AB堆叠。低缺陷乱层碳材料的片之间的低片计数和AB堆叠的缺乏在这些复合粒子的表面上产生青苔状镶嵌样结构(mossy mosaic-like structure)(区域2是实例)。低片计数和AB堆叠次序的缺乏使得复合粒子具有柔性,使得在SiO_x初级粒子与包封的低缺陷乱层碳材料之间产生并维持紧密接触。可在SEM图像中观察到初级粒子与碳之间的紧密接触。值得注意的是,低缺陷乱层碳材料的独特在于其缺乏在rGO粒子中存在的过量折叠或皱褶。

[0090] 进行了各种电化学测试,其均表明低缺陷乱层碳表现出的性能比还原氧化石墨烯的性能更好。具有低缺陷乱层碳添加剂的硅合金活性材料的缠绕、混合、涂覆或包封提供了柔性和导电基质,以确保在与活性材料的锂化/去锂化相关联的显著体积变化之后单个粒子保持电接触。硅合金阳极材料在循环稳定性和高倍率放电方面的电化学性能可以通过优化碳添加剂的缺陷特性并且将其适当地结合到硅合金活性粒子的表面上来最大化。具体地,低缺陷密度对于增强碳材料的固有导电性是必要的,并且与SiO_x活性材料的紧密均匀接触确保这种增强的导电性参与锂插入和提取时的电荷转移过程。

[0091] 虽然前述内容指代特定优选的实施例,但应理解,本发明并不限于此。本领域的普通技术人员可以想到,可以对所公开的实施例进行各种修改,并且这些修改旨在处于本发明的范围内。本文所引用的所有出版物、专利申请和专利均通过引用整体并入本文。

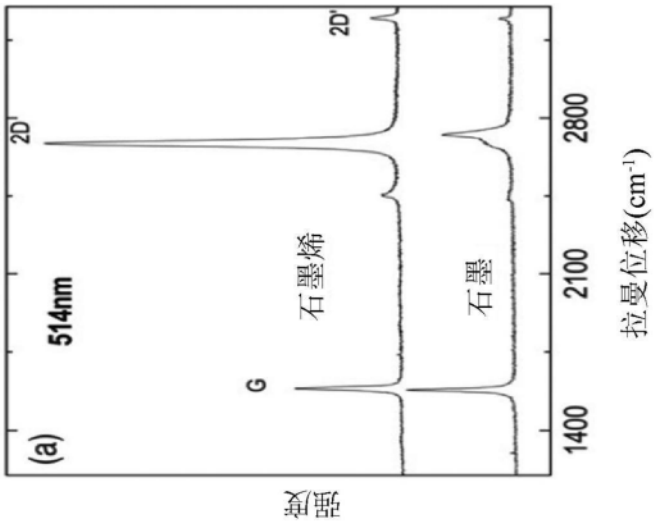

(a)
514nm
G
2D
2D'
石墨烯
石墨
强度
1400
2100
2800
拉曼位移(cm-1)

图1A

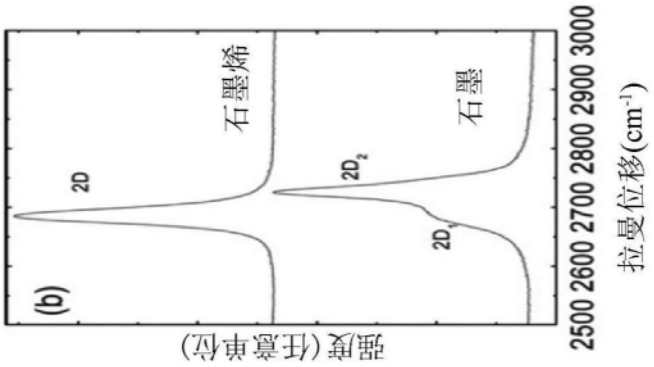

(b)
2D
2D2
2D1
石墨烯
石墨
强度(任意单位)
2500 2600 2700 2800 2900 3000
拉曼位移(cm-1)

图1B

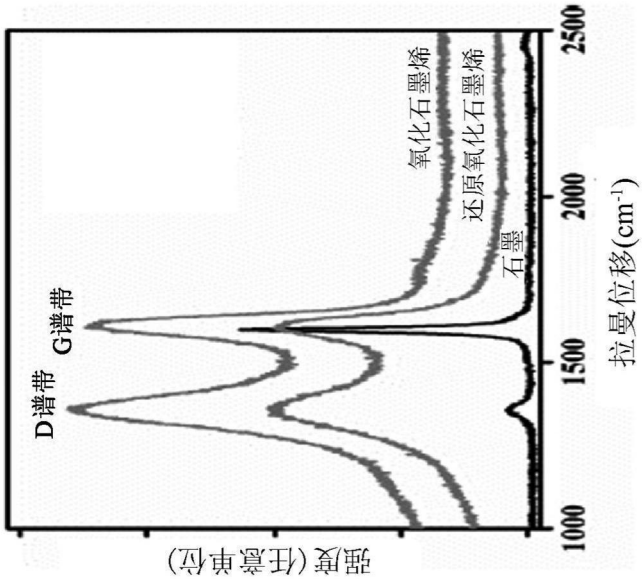

强度(任意单位)
D谱带
G谱带
氧化石墨烯
还原氧化石墨烯
石墨
1000
1500
2000
2500
拉曼位移(cm-1)

图1C

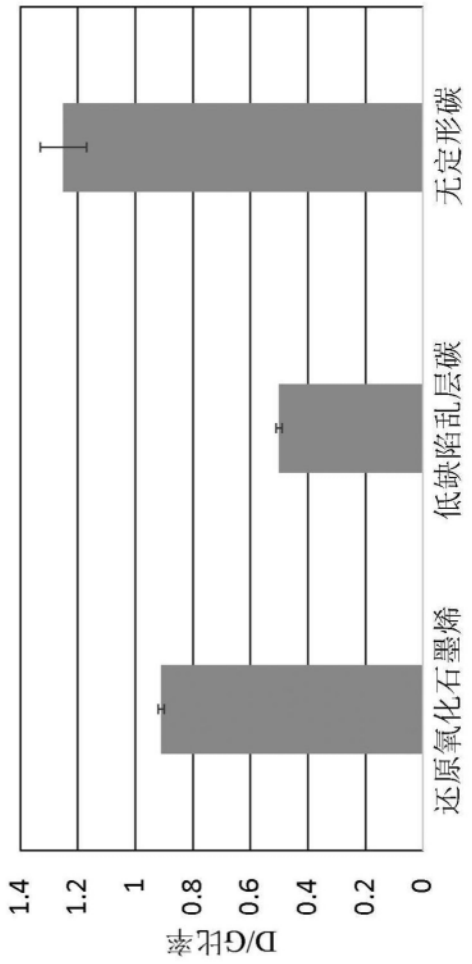

D/G比率
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
还原氧化石墨烯
低缺陷乱层碳
无定形碳

图2

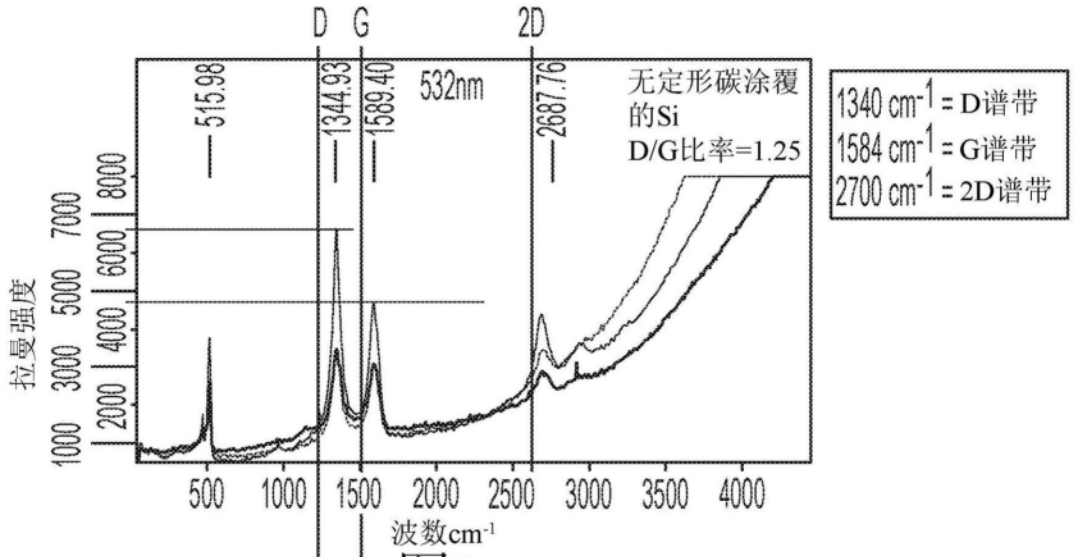

D
G
2D
515.98
1344.93
1589.40
2687.76
532nm
无定形碳涂覆
的Si
D/G比率=1.25
1340 cm-1 = D谱带
1584 cm-1 = G谱带
2700 cm-1 = 2D谱带
拉曼强度
波数cm-1

图3

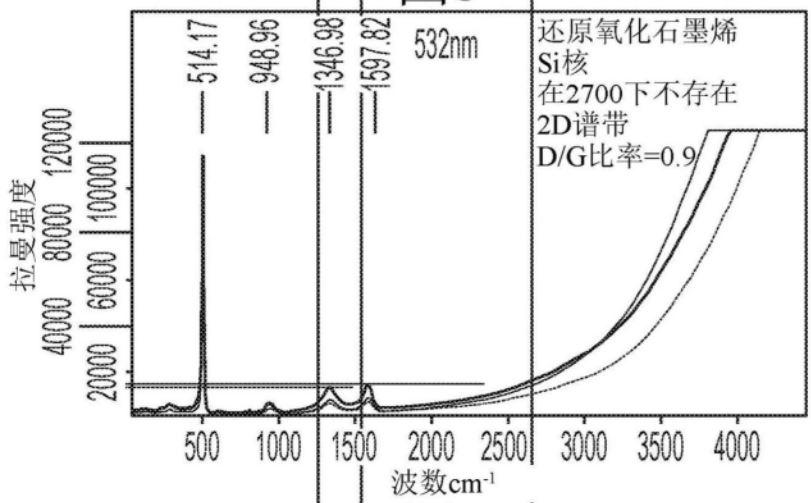

514.17
948.96
1346.98
1597.82
532nm
还原氧化石墨烯
Si核
在2700下不存在
2D谱带
D/G比率=0.9
拉曼强度
波数cm-1

图4

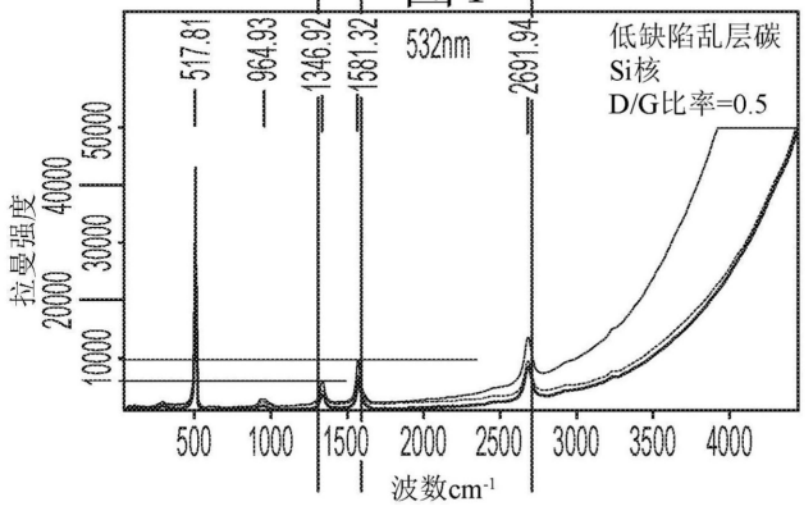

517.81
964.93
1346.92
1581.32
2691.94
532nm
低缺陷乱层碳
Si核
D/G比率=0.5
拉曼强度
波数cm-1

图5

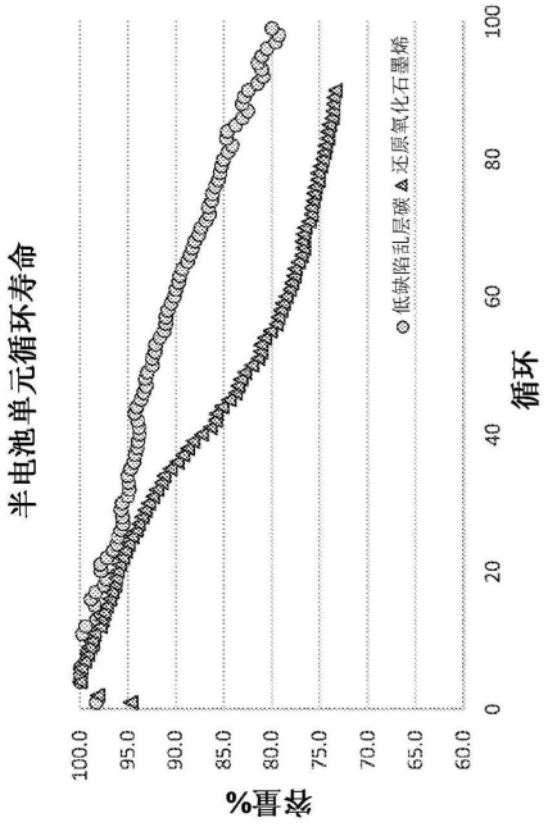

半电池单元循环寿命
容量%
循环
100.0
95.0
90.0
85.0
80.0
75.0
70.0
65.0
60.0
0
20
40
60
80
100
低缺陷乱层碳 还原氧化石墨烯

图6A

半电池单元评估 1.5-0.02 V	比容量(mAh/g)	第一库伦效率 (0.02-1.5V) (%)	循环到容量的80%
低缺陷乱层碳	1550	76%	98
还原氧化石墨烯	1580	73%	57

图6B

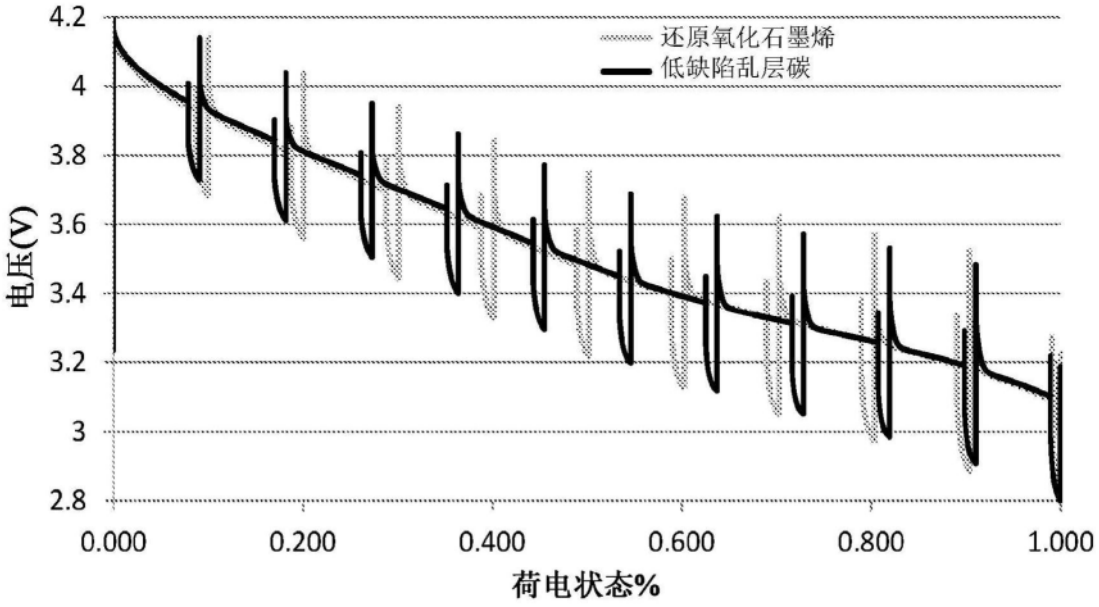


图7

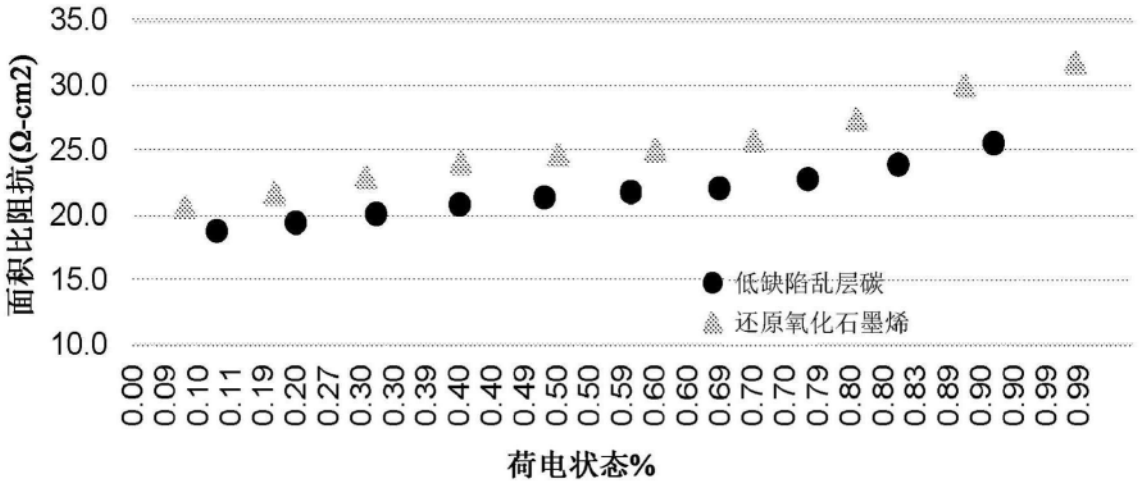

35.0
30.0
25.0
20.0
15.0
10.0
面积比阻抗(Ω-cm2)
低缺陷乱层碳
还原氧化石墨烯
0.00 0.09 0.10 0.11 0.19 0.20 0.27 0.30 0.30 0.39 0.40 0.40 0.49 0.50 0.50 0.59 0.60 0.60 0.69 0.70 0.70 0.79 0.80 0.80 0.83 0.89 0.90 0.90 0.99 0.99
荷电状态%

图8

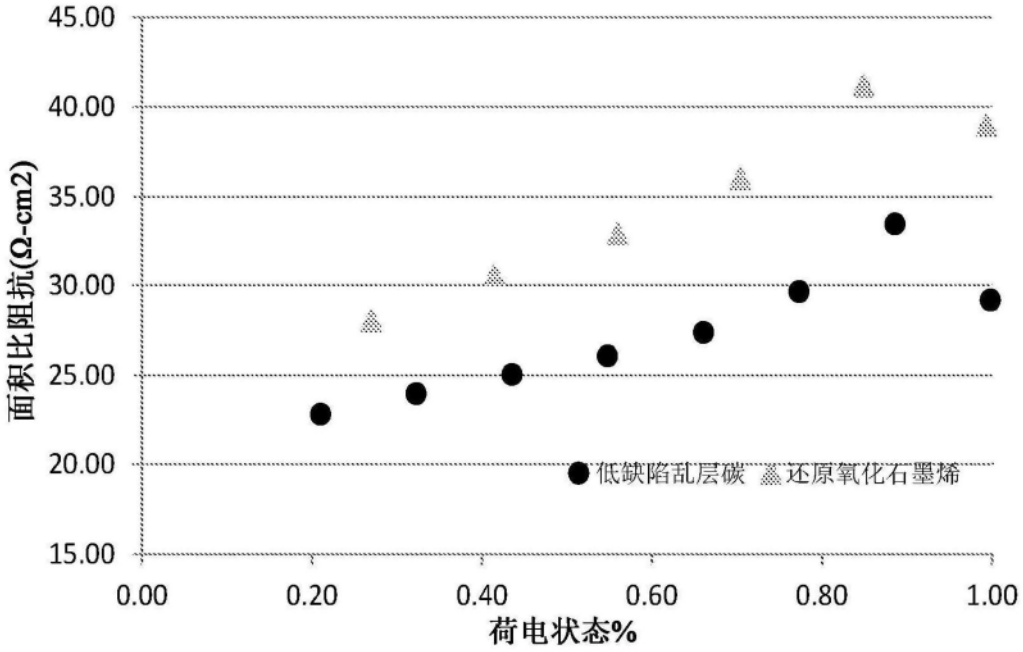

45.00
40.00
35.00
30.00
25.00
20.00
15.00
面积比阻抗(Ω-cm2)
低缺陷乱层碳
还原氧化石墨烯
0.00 0.20 0.40 0.60 0.80 1.00
荷电状态%

图9

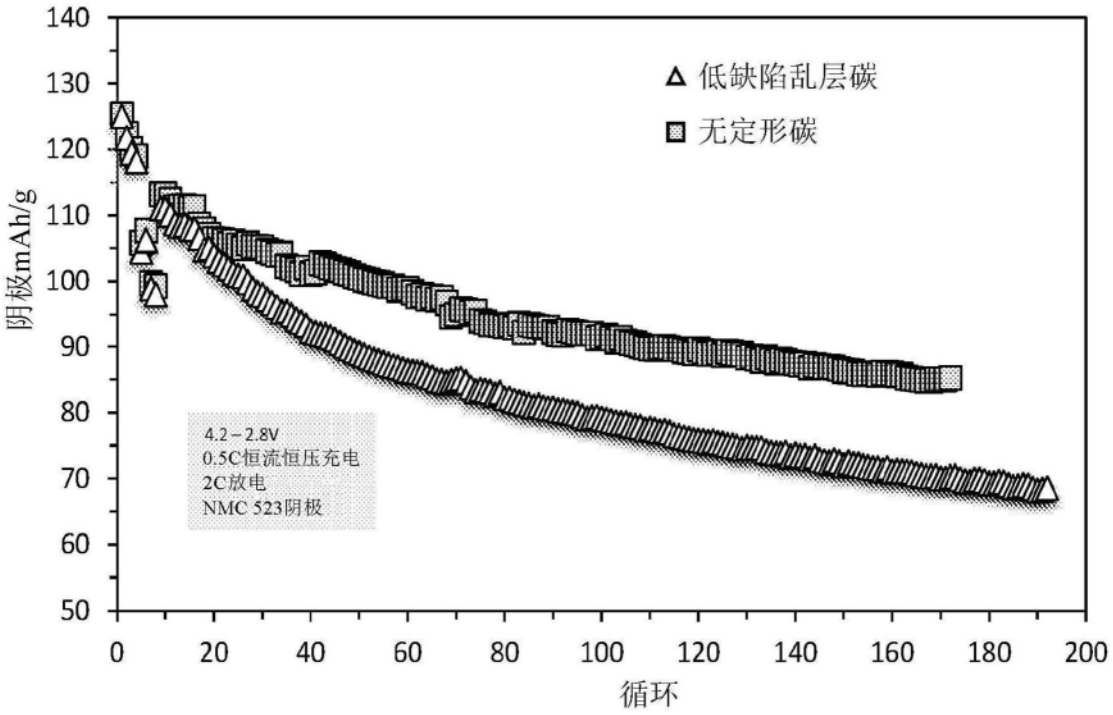

低缺陷乱层碳
无定形碳
4.2－2.8V
0.5C恒流恒压充电
2C放电
NMC 523阴极
阴极mAh/g
循环
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200

图10

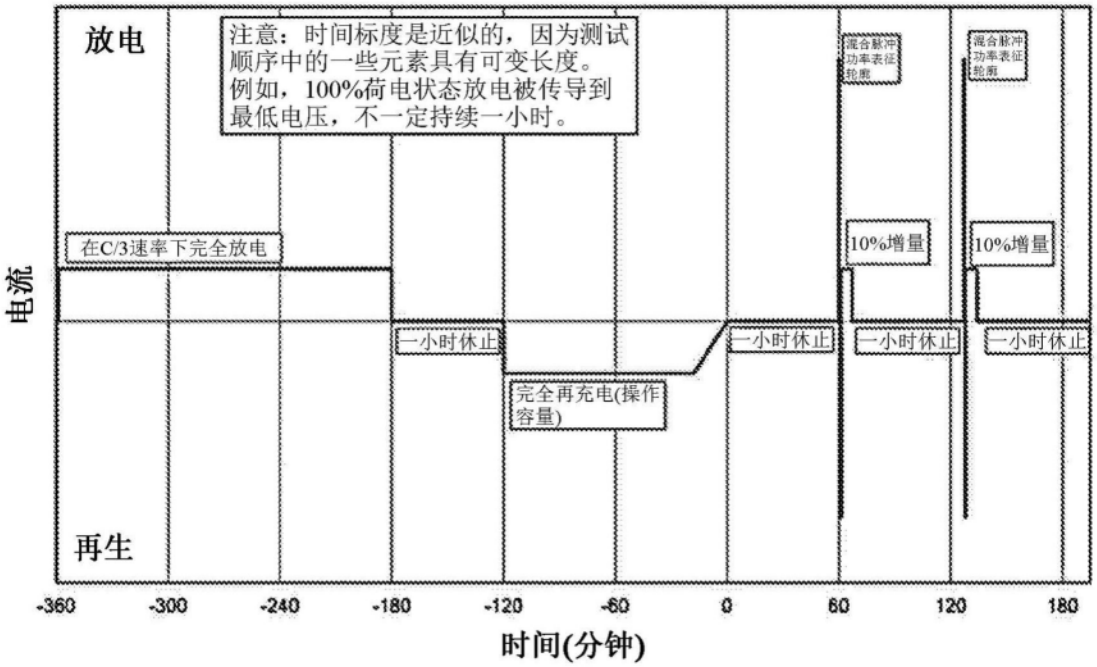

放电
注意：时间标度是近似的，因为测试顺序中的一些元素具有可变长度。例如，100%荷电状态放电被传导到最低电压，不一定持续一小时。
混合脉冲功率表征轮廓
混合脉冲功率表征轮廓
在C/3速率下完全放电
10%增量
10%增量
一小时休止
一小时休止
一小时休止
一小时休止
完全再充电(操作容量)
电流
再生
-360
-300
-240
-180
-120
-60
0
60
120
180
时间(分钟)

图11

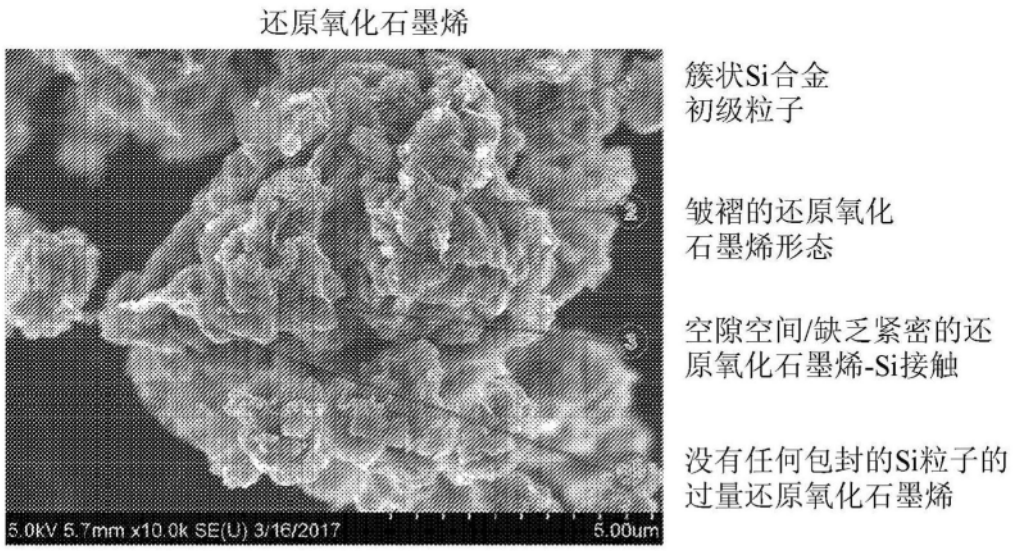

还原氧化石墨烯
簇状Si合金
初级粒子
皱褶的还原氧化
石墨烯形态
空隙空间/缺乏紧密的还
原氧化石墨烯-Si接触
没有任何包封的Si粒子的
过量还原氧化石墨烯
5.0kV 5.7mm x10.0k SE(U) 3/16/2017
5.00um

图12

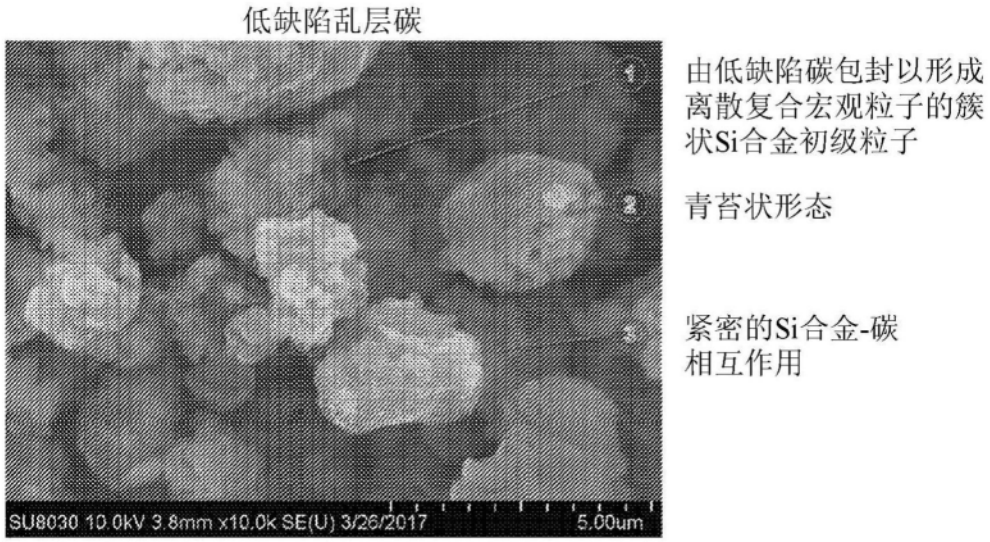

低缺陷乱层碳
由低缺陷碳包封以形成
离散复合宏观粒子的簇
状Si合金初级粒子
青苔状形态
紧密的Si合金-碳
相互作用
SU8030 10.0kV 3.8mm x10.0k SE(U) 3/26/2017
5.00um

图13