



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117581393 A

(43) 申请公布日 2024.02.20

(21) 申请号 202280046629.2

(22) 申请日 2022.06.30

(30) 优先权数据

21183474.2 2021.07.02 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/068029 2022.06.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/275223 EN 2023.01.05

(71) 申请人 尤米科尔公司

地址 比利时布鲁塞尔

(72) 发明人 封坤 让-塞巴斯蒂安·布里代尔

博阿斯·默雷曼斯

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 郭国清 宫方斌

(51) Int.Cl.

H01M 4/134 (2006.01)

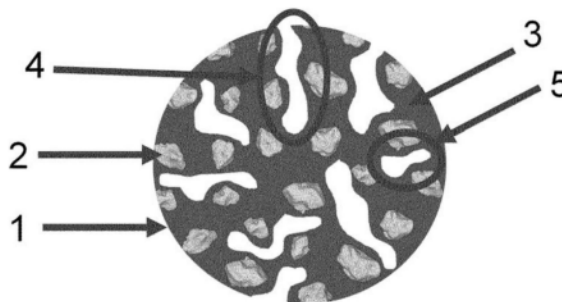
权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

在蓄电池的负电极中使用的粉末以及包括
此类粉末的蓄电池

(57) 摘要

一种在蓄电池的负电极中使用的粉末,该粉末包含颗粒,这些颗粒包含基质材料和分散在所述基质材料中的硅基颗粒,该粉末具有至少等于 $0.005\text{cm}^3/\text{g}$ 且至多等于 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 的开孔孔隙度的总比容,至少等于 $0.01\text{cm}^3/\text{g}$ 且至多等于 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 的闭孔孔隙度的总比容,以及至少等于0.01并且至多等于0.99的开孔孔隙度的总比容与闭孔孔隙度的总比容的比率。



1. -一种在蓄电池的负电极中使用的粉末,所述粉末包含颗粒,所述颗粒包含基质材料和分散在所述基质材料中的硅基颗粒,所述粉末具有以 cm^3/g 表示并通过氮吸附/解吸测量法测定的开孔孔隙度的总比容,所述粉末具有以 cm^3/g 表示并通过使用氦比重法由真密度测量法测定的闭孔孔隙度的总比容;

所述粉末的特征在于:

-其开孔孔隙度的所述总比容至少等于 $0.005\text{cm}^3/\text{g}$ 且至多等于 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$,并且

-其闭孔孔隙度的所述总比容至少等于 $0.01\text{cm}^3/\text{g}$ 且至多等于 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$,并且

-其开孔孔隙度的所述总比容与其闭孔孔隙度的所述总比容的比率至少等于0.01且至多等于0.99。

2. -根据权利要求1所述的粉末,其中:

-其开孔孔隙度的所述总比容至少等于 $0.01\text{cm}^3/\text{g}$ 且至多等于 $0.04\text{cm}^3/\text{g}$,并且

-其闭孔孔隙度的所述总比容至少等于 $0.015\text{cm}^3/\text{g}$ 且至多等于 $0.06\text{cm}^3/\text{g}$,并且

-其开孔孔隙度的所述总比容与其闭孔孔隙度的所述总比容的比率至少等于0.2且至多等于0.9。

3. -根据权利要求1所述的粉末,其中:

-其开孔孔隙度的所述总比容至少等于 $0.015\text{cm}^3/\text{g}$ 且至多等于 $0.03\text{cm}^3/\text{g}$,并且

-其闭孔孔隙度的所述总比容至少等于 $0.02\text{cm}^3/\text{g}$ 且至多等于 $0.04\text{cm}^3/\text{g}$,并且

-其开孔孔隙度的所述总比容与其闭孔孔隙度的所述总比容的比率至少等于0.38且至多等于0.79。

4. -根据前述权利要求中任一项所述的粉末,其中所述硅基颗粒的特征在于具有d50的基于数量的尺寸分布,所述d50大于或等于40nm且小于或等于150nm。

5. -根据前述权利要求中任一项所述的粉末,其中所述硅基颗粒具有包含至少70重量%的Si的化学组成。

6. -根据前述权利要求中任一项所述的粉末,所述粉末具有以重量百分比(重量%)表示的Si含量A,其中 $10\text{重量}\% \leq A \leq 60\text{重量}\%$ 。

7. -根据权利要求6所述的粉末,所述粉末具有Si含量A和氧含量B,两者均以重量百分比(重量%)表示,其中 $B \leq 0.3 \times A$ 。

8. -根据前述权利要求中任一项所述的粉末,其中所述粉末的所述颗粒具有包含D10、D50和D90的基于体积的粒度分布,其中 $1\mu\text{m} \leq D10 \leq 10\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m} \leq D50 \leq 25\mu\text{m}$ 并且 $10\mu\text{m} \leq D90 \leq 40\mu\text{m}$ 。

9. -根据前述权利要求中任一项所述的粉末,所述粉末具有至多 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。

10. -根据前述权利要求中任一项所述的粉末,所述粉末的特征在于所述基质材料为碳。

11. -根据权利要求10所述的粉末,所述粉末具有以重量百分比(重量%)表示的碳含量C,其中 $22\text{重量}\% \leq C \leq 88.5\text{重量}\%$ 。

12. -一种蓄电池,所述蓄电池包括根据权利要求1至11中任一项所述的粉末。

13. -一种用于制备根据前述权利要求中任一项所述的粉末的方法,所述方法包括以下步骤:

-步骤A:提供硅基颗粒;

-步骤B:将热固性聚合物溶解在适当的溶剂中以获得溶液,并将所述硅基颗粒分散在所述溶液中以获得分散体;

-步骤C:从所述分散体中去除所述溶剂以获得被所述热固性聚合物覆盖的硅基颗粒的粉末,并且固化所述粉末以获得固化粉末;

-步骤D:研磨所述固化粉末以获得亚微米固化粉末;

-步骤E:将所述亚微米固化粉末与碳前体混合以获得混合物,并且热处理所述混合物,从而实现所述碳前体的热分解;

-步骤F:研磨步骤E中获得的粉末,随后筛分所述粉末以获得最终粉末。

14. -根据权利要求13所述的方法,其中所述热固性聚合物是三聚氰胺基聚合物、酚基聚合物、氨基甲酸酯基聚合物、酯基聚合物、环氧基聚合物以及它们的衍生物中的一者或组合。

15. -根据权利要求13或14所述的方法,其中步骤C中的所述固化是在至多200°C的温度下进行。

在蓄电池的负电极中使用的粉末以及包括此类粉末的蓄电池

[0001] 技术领域和背景技术

[0002] 本发明涉及适用于蓄电池的负电极中的粉末以及包括此类粉末的蓄电池。

[0003] 锂离子(Li离子)蓄电池是当前性能最佳的蓄电池并且已经成为便携式电子设备的标准。此外,这些蓄电池已经渗透到诸如汽车和电存储等其他行业并且取得快速发展。这类蓄电池的有利优势为高能量密度结合良好的动力性能。

[0004] Li离子蓄电池通常含有多个所谓的Li离子电池,这些电池又含有正电极(也称为阴极)、负电极(也称为阳极)和浸入电解质中的隔板。便携式应用最常用的Li离子电池是使用电化学活性材料开发的,诸如锂钴氧化物或锂钴镍锰氧化物用于阴极并且天然或人造石墨用于阳极。

[0005] 已知,影响蓄电池性能并且尤其是蓄电池能量密度的重要限制性因素之一是阳极中的活性材料。因此,为了提高能量密度,过去几年已经研究了在负电极中使用包括硅的电化学活性材料。

[0006] 需注意,在本文档中,硅是指零价态的元素Si。术语Si用于指示元素Si,不论其氧化态、零价态或氧化形式。

[0007] 在阳极中使用硅基电化学活性材料的缺点是其充电期间的大的体积膨胀,当锂离子(例如通过合金化或嵌入)完全掺入阳极的活性材料中(这一过程通常被称为锂化)时,该体积膨胀高达300%。在Li掺入期间硅基材料的大的体积膨胀可引起硅基颗粒中的应力,继而可导致硅基材料的机械降解。由于在Li离子蓄电池的充电和放电期间周期性重复,硅基电化学活性材料的重复机械降解可使蓄电池的寿命缩短到无法接受的水平。

[0008] 此外,与硅相关联的负面效应是可能在阳极上形成厚SEI(固体电解质界面)。SEI是电解质和锂的一种复杂的反应产物,并因此致使可参与电化学反应的锂的损失,进而导致较差的循环性能,即每次充电-放电循环的容量损失。厚SEI可进一步增大蓄电池的电阻,从而限制可达到的充电和放电速率。

[0009] 原则上,SEI形成是自我终止的过程,一旦在硅基材料的表面上形成“钝化层”就会停止该过程。然而,由于硅基颗粒的体积膨胀,硅基颗粒和SEI两者可能在放电(锂化)和再充电(脱锂)期间被损坏,从而释放新的硅表面并导致开始新的SEI形成

[0010] 为了解决上文提及的缺点,通常使用活性材料粉末,其中硅基颗粒与至少一种适用于保护硅基颗粒免受电解质分解并适应体积改变的组分混合。此类组分可为碳基材料,优选地形成基质。

[0011] 尽管使用了此类活性材料粉末,但在含Si基阳极粉末的蓄电池性能方面仍然存在改进空间。

[0012] 在本领域中,含有硅基阳极材料的蓄电池的性能一般通过全电池的所谓的循环寿命来量化,该循环寿命被定义为包含此类材料的电池在达到其初始放电容量的80%之前可被充电和放电的次数或循环数。因此,大多数硅基阳极材料的工作都集中于提高所述循环寿命上。

[0013] 本发明的目的是提供一种稳定的阳极材料,其一旦用于蓄电池中的负电极中,就

有利于允许减少蓄电池在循环期间的溶胀同时维持高的首次循环库仑效率。

发明内容

[0014] 该目的通过提供根据权利要求1所述的粉末来实现,该粉末一旦用于蓄电池的负电极中,就允许减少蓄电池在循环期间的溶胀同时维持高的首次循环库仑效率,而不丧失比容量。“高的首次循环库仑效率”在此是指在全电池(full-cell)中首次循环的库仑效率至少等于82%。

[0015] 本发明涉及以下实施方案:

[0016] 实施方案1

[0017] 在第一方面中,本发明涉及一种在蓄电池的负电极中使用的粉末,所述粉末包含颗粒,所述颗粒包含基质材料和分散在所述基质材料中的硅基颗粒,所述粉末具有以 cm^3/g 表示并通过粉末的氮吸附/解吸测量法测定的开孔孔隙度的总比容,所述粉末具有以 cm^3/g 表示并通过使用氦比重法由粉末的真密度测量法测定的闭孔孔隙度的总比容;所述粉末其中:

[0018] -其开孔孔隙度的总比容至少等于 $0.005\text{cm}^3/\text{g}$ 且至多等于 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$,并且

[0019] -其闭孔孔隙度的总比容至少等于 $0.01\text{cm}^3/\text{g}$ 且至多等于 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$,并且

[0020] -其开孔孔隙度的总比容与其闭孔孔隙度的总比容的比率至少等于0.01且至多等于0.99。

[0021] 所谓“包含基质材料和分散在所述基质材料中的硅基颗粒的颗粒”,是指粉末中所包含的颗粒在尺寸上平均大于硅基颗粒,因为这些包含在粉末中的颗粒包含后者。粉末中所包含的颗粒通常为微米级尺寸,而硅基颗粒通常为纳米级尺寸。

[0022] 硅基颗粒的大部分、优选全部被基质材料覆盖。因此,在根据实施方案1的粉末中,硅基颗粒优选地仅彼此接触和/或与基质材料接触。基质材料优选地为连续相基质。

[0023] 硅基颗粒可具有任何形状,例如基本上呈球形,但也可具有不规则形状、杆状、板状等。在硅基颗粒中,Si主要以金属硅的形式存在,其中可能已经添加了少量其他元素以改善性质,或者可能含有一些杂质,诸如氧或痕量金属。当考虑到除了氧气之外的所有元素时,相对于硅基颗粒的总重量,此类硅基颗粒中的平均Si含量优选地为80重量%或更多,并且更优选地为90重量%或更多。

[0024] 在蓄电池的负电极中使用的粉末意指包括电化学活性颗粒的电化学活性粉末,该电化学活性颗粒能够分别在蓄电池的负电极的锂化和脱锂期间存储和释放锂离子。此类粉末可被等效地称为“活性粉末”。

[0025] 以 cm^3/g 表示的粉末的开孔孔隙度的总比容在此应当理解为颗粒中存在的所有孔相对于粉末质量的比容之和,这些孔与所述颗粒的外表面连接,并因此可接触例如气体(例如 N_2 、 CO_2 或氦)或液体。这些孔可以是例如由于合成期间释放的气体、结构中的裂纹或不平坦的表面而形成的表面凹陷、裂纹、空穴等。

[0026] 粉末的开孔孔隙度的总比容通过氮吸附/解吸测量法来测定。它还可以等效的方式通过压汞法来测量。

[0027] 以 cm^3/g 表示的粉末的闭孔孔隙度的总比容在此应当理解为颗粒中存在的所有孔相对于粉末质量的比容之和,这些孔不与所述颗粒的外表面连接,并因此无法接触例如气

体或液体。这些孔可以是例如由于结构中的内部应力、应变演变和裂纹或者合成期间释放的气体(该气体保持被截留在孔内)而形成的。

[0028] 粉末的闭孔孔隙度的体积基于使用氦比重法的粉末的真密度测量法来测定。使用以下公式(1)：

$$[0029] \quad V_{\text{粉末}} = \sum_{i=1}^n V_i + V_{\text{闭孔孔隙度}}$$

$$[0030] \quad V_{\text{闭孔孔隙度}} = V_{\text{粉末}} - \sum_{i=1}^n V_i \quad (1)$$

[0031] 其中n表示粉末中存在的不同化学物质。为了以非限制性方式说明闭孔孔隙度的体积的测定,在粉末由硅、SiO₂、基质材料和石墨组成的情况下,所述粉末的闭孔孔隙度将如下计算：

$$[0032] \quad V_{\text{闭孔孔隙度}} = V_{\text{粉末}} - V_{\text{硅}} - V_{\text{SiO}_2} - V_{\text{基质}} - V_{\text{石墨}}$$

$$[0033] \quad V_{\text{闭孔孔隙度}} = \frac{1}{d_{\text{粉末}}} - \frac{\text{硅分数}}{d_{\text{硅}}} - \frac{\text{SiO}_2\text{分数}}{d_{\text{SiO}_2}} - \frac{\text{基质分数}}{d_{\text{基质}}} - \frac{\text{石墨分数}}{d_{\text{石墨}}},$$

[0034] 其中V代表“比容”(以cm³/g计),d代表“密度”(以g/cm³计),并且分数为重量分数。

[0035] 公式(1)允许计算任何粉末的闭孔孔隙度,无论其化学组成如何。不同化学物质(即,硅、SiO₂、基质材料和石墨)的密度可使用例如氦比重法单独测量,或者可在文献中找到。

[0036] 为了以非限制性方式说明闭孔孔隙度的总比容的测定,下文提供了一个示例。在这个说明性示例中,该粉末包含44重量%的Si、49重量%的碳和7重量%的氧。49重量%的碳对应于44重量%的软碳(即,该示例中的基质材料)和5重量%的石墨。所有的氧与硅连接,形成二氧化硅SiO₂。粉末中硅的分数为0.3786,SiO₂的分数为0.1314,基质材料(软碳)的分数为0.44并且石墨的分数为0.05。通过氦比重法测量的粉末的真密度为2.05g/cm³,并且硅、SiO₂、软碳和石墨的理论密度分别为2.33g/cm³、2.65g/cm³、1.97g/cm³和2.26g/cm³。应用公式(1),获得0.030cm³/g的闭孔孔隙度的总比容。

[0037] 此外,通过氮吸附/解吸测定的粉末的开孔孔隙度的总比容等于0.025cm³/g,其开孔孔隙度的总比容与其闭孔孔隙度的总比容的比率等于0.826。

[0038] 重要的是,粉末具有至少等于0.005cm³/g、优选至少等于0.01cm³/g、更优选至少等于0.015cm³/g的开孔孔隙度的总比容,因为开孔孔隙度的比容过低将限制蓄电池中的电解质对颗粒的润湿并因此限制锂离子的扩散,这可能导致较低的容量,特别是在高充电/放电电流下。

[0039] 还重要的是,粉末具有至多等于0.05cm³/g、优选至多等于0.04cm³/g、更优选至多等于0.03cm³/g的开孔孔隙度的总比容,因为开孔孔隙度的比容过高将导致过高的颗粒表面暴露于蓄电池中的电解质中,因此产生较厚的固体电解质界面层,从而导致初始循环时的库仑效率降低。

[0040] 重要的是,粉末具有至少等于0.01cm³/g、优选至少等于0.015cm³/g、更优选至少等于0.020cm³/g的闭孔孔隙度的总比容,因为闭孔孔隙度的总比容过低将导致在循环期间对

电极溶胀过于有限的作用。当以足够的比容存在时,颗粒内部中存在的闭孔孔隙度将部分地吸收由于硅基颗粒的锂化引起的溶胀,从而限制电极溶胀。

[0041] 还重要的是,粉末具有至多等于 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 、优选至多等于 $0.06\text{cm}^3/\text{g}$ 、更优选至多等于 $0.04\text{cm}^3/\text{g}$ 的闭孔孔隙度的总比容,因为闭孔孔隙度的比容过高可能导致过于易碎的颗粒结构,这将导致在锂化/脱锂时形成大的裂纹并最终导致颗粒破裂,从而导致硅基颗粒暴露于电解质,形成附加的SEI并因此降低容量保持率。

[0042] 另外,重要的是,粉末的闭孔孔隙度的总比容大于其开孔孔隙度的总比容,因为存在闭孔孔隙度的益处多于存在开孔孔隙度的益处。因此,粉末的开孔孔隙度的总比容与其闭孔孔隙度的总比容的比率应小于1,优选大于或等于0.01且小于或等于0.99,更优选大于或等于0.2且小于或等于0.9,并且甚至更优选大于或等于0.38且小于或等于0.79。

[0043] 最后,特别优选的是,根据本发明的粉末将开孔孔隙度的总比容的所需范围与闭孔孔隙度的总比容的所需范围以及开孔孔隙度的总比容与闭孔孔隙度的总比容的比率的所需范围相结合。只有当满足这三个条件时,才能获得这样的技术效果,即减少蓄电池在循环期间的溶胀,同时保持高的首次循环库仑效率。

[0044] 实施方案2

[0045] 在根据实施方案1所述的第二实施方案中,该粉末具有:

[0046] -其开孔孔隙度的总比容至少等于 $0.01\text{cm}^3/\text{g}$ 且至多等于 $0.04\text{cm}^3/\text{g}$,并且

[0047] -其闭孔孔隙度的总比容至少等于 $0.015\text{cm}^3/\text{g}$ 且至多等于 $0.06\text{cm}^3/\text{g}$,并且

[0048] -其开孔孔隙度的总比容与其闭孔孔隙度的总比容的比率至少等于0.2且至多等于0.9。

[0049] 实施方案3

[0050] 在根据实施方案1或2所述的第三实施方案中,该粉末具有:

[0051] -其开孔孔隙度的总比容至少等于 $0.015\text{cm}^3/\text{g}$ 且至多等于 $0.03\text{cm}^3/\text{g}$,并且

[0052] -其闭孔孔隙度的总比容至少等于 $0.02\text{cm}^3/\text{g}$ 且至多等于 $0.04\text{cm}^3/\text{g}$,并且

[0053] -其开孔孔隙度的总比容与其闭孔孔隙度的总比容的比率至少等于0.38且至多等于0.79。

[0054] 实施方案4

[0055] 在根据实施方案1至3中任一项所述的第四实施方案中,该硅基颗粒被包含在具有以下特征的颗粒中:具有d50的基于数量的尺寸分布,该d50大于或等于40nm且小于或等于150nm。

[0056] 在有或没有图像分析程序的帮助下,该基于数量的尺寸分布基于对粉末或复合粉末中所包含的硅基颗粒的最小数量的视觉分析。硅基颗粒的此最小数量为至少1000个颗粒。在“分析方法”部分中提供了确定颗粒的基于数量的分数的实施例。

[0057] 为了清楚起见,例如100nm的d50在此处将意味着数量为至少1000个硅基颗粒中的50%具有小于100nm的尺寸,并且数量为至少1000个硅基颗粒中的50%具有大于100nm的尺寸。

[0058] 具有d50低于40nm的基于数量的尺寸分布的硅基颗粒很难有效地分散在基质材料中,这可减少粉末的电子电导率。

[0059] 具有d50大于150nm的基于数量的尺寸分布的硅基颗粒在锂化期间遭受更多裂缝,

从而致使包含此类粉末的蓄电池的循环寿命显著降低。

[0060] 认为d50不受制备粉末或复合粉末的工艺的影响,这意味着在该工艺中用作前体的硅基粉末的d50值与粉末中所包含的硅基颗粒的d50值相同。

[0061] 实施方案5

[0062] 在根据实施方案1至4中任一项所述的第五实施方案中,这些颗粒中所包含的硅基颗粒的化学组成具有至少70重量%的Si,优选至少80重量%的Si。优选地,这些硅基颗粒不含除Si和O之外的其他元素,以避免硅基颗粒的比容量过低。

[0063] 实施方案6

[0064] 在根据实施方案1至5中任一项所述的第六实施方案中,该粉末具有以重量百分比(重量%)表示的Si含量A,其中 $10\text{重量}\% \leq A \leq 60\text{重量}\%$ 。

[0065] 过低的Si含量将导致过于有限的比容量,并且因此将不允许达到蓄电池的高能量密度。过高的Si含量将导致硅基颗粒难以有效地分散在基质材料内,并且将导致电极在锂化/脱锂时过大的溶胀。

[0066] 实施方案7

[0067] 在根据实施方案1至6中任一项所述的第七实施方案中,该粉末具有均以重量百分比(重量%)表示的Si含量A和氧含量B,其中 $B \leq 0.3 \times A$,优选 $B \leq 0.2 \times A$,更优选 $B \leq 0.15 \times A$,并且特别更优选 $B \leq 0.1 \times A$ 。

[0068] 具有过高氧含量的粉末将因为在粉末的第一锂化期间形成氧化锂(Li_2O)而遭受附加的不可逆锂损耗,从而降低含有此类粉末的蓄电池的初始库伦效率。

[0069] 实施方案8

[0070] 根据实施方案1至7中任一项所述的第八实施方案,该粉末的颗粒具有包含D10、D50和D90的基于体积的粒度分布,其中 $1\mu\text{m} \leq D10 \leq 10\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m} \leq D50 \leq 25\mu\text{m}$ 并且 $10\mu\text{m} \leq D90 \leq 40\mu\text{m}$ 。

[0071] 实施方案9

[0072] 在根据实施方案1至8中任一项所述的第九实施方案中,该粉末具有至多 $10\text{m}^2/\text{g}$ 并且优选地至多 $5\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。

[0073] 重要的是,粉末具有低BET比表面积以减小与电解质接触的电化学活性颗粒的表面,以便限制损耗锂的固体电解质界面(SEI)形成,并因此限制包含此类粉末的蓄电池的不可逆容量损失。

[0074] 实施方案10

[0075] 在根据实施方案1至9中任一项所述的第十实施方案中,该基质材料为碳。

[0076] 该碳优选由以下材料中的至少一者的热分解产生:聚乙烯醇(PVA)、聚氯乙烯(PVC)、蔗糖、煤焦油沥青、石油沥青、木质素和树脂。

[0077] 实施方案11

[0078] 在根据实施方案10所述的第十一实施方案中,该粉末具有以重量百分比(重量%)表示的碳含量C,其中 $22\text{重量}\% \leq C \leq 88.5\text{重量}\%$ 。

[0079] 当粉末中的碳含量低于22重量%时,所存在的含碳基质材料的量不足以完全覆盖硅基颗粒,因此导致硅基颗粒表面处的电解质分解增加,并从而导致SEI形成增加。当粉末中的碳含量高于88.5重量%时,粉末的比容量就会过低。

[0080] 实施方案12

[0081] 在根据实施方案1至11中任一项所述的第十二实施方案中,本发明还涉及一种包括如上文所定义的粉末的变型形式中的任一种的蓄电池,其中优选地,蓄电池具有负电极,其中粉末存在于负电极中。

[0082] 实施方案13

[0083] 在根据实施方案1至11中任一项所述的第十三实施方案中,本发明最后涉及一种用于制备如上所定义的粉末的变体中的任一种变体的方法。该方法包括以下步骤。

[0084] 在步骤A中,提供硅基颗粒。在步骤B中,将热固性聚合物溶解在适当的溶剂中以获得溶液,并将这些硅基颗粒分散在所述溶液中以获得分散体。该热固性聚合物起到牺牲材料的作用,该材料将在随后的热处理步骤中完全或几乎完全分解,从而产生孔隙度。优选地,步骤B中的溶剂是异丁醇,因为其允许获得硅基颗粒的非常稳定的分散体。在步骤C中,从该分散体中去除溶剂以获得被热固性聚合物覆盖的硅基颗粒的粉末,然后固化该粉末以获得固化粉末。在步骤D中,研磨该固化粉末以获得亚微米固化粉末。在步骤E中,将该亚微米固化粉末与碳前体混合以获得混合物,然后热处理该混合物,从而实现碳前体的热分解。该碳前体优选为以下材料中的至少一者:聚乙烯醇(PVA)、聚氯乙烯(PVC)、蔗糖、煤焦油沥青、石油沥青、木质素和树脂。在步骤F中,研磨步骤E中获得的粉末,并随后筛分该粉末以获得最终粉末。

[0085] 实施方案14

[0086] 在根据实施方案13所述的第十四实施方案中,该热固性聚合物是三聚氰胺基聚合物、酚基聚合物、氨基甲酸酯基聚合物、酯基聚合物、环氧基聚合物以及它们的衍生物中的一者或组合。优选地,该热固性聚合物为酚醛树脂。

[0087] 实施方案15

[0088] 在根据实施方案13或14所述的第十五实施方案中,步骤C的固化在至多200°C的温度下并且优选在至多150°C的温度下进行,以防止硅基颗粒的氧化。

附图说明

[0089] 图1.粉末中所包含的颗粒的示意图。颗粒(1)、硅基颗粒(2)、基质材料(3)、开孔孔隙度(4)、闭孔孔隙度(5)。

[0090] 图2.用于测量蓄电池溶胀的装置示意图。1.从软包电池到蓄电池测试仪的连接2.测量设备3.支架4.位移传感器5.软包电池6.金属板

具体实施方式

[0091] 在附图和以下具体实施方式中,对优选的实施方案进行了详细描述以实践本发明。尽管参考这些特定的优选实施方案描述了本发明,但应当理解,本发明不限于这些优选实施方案。相反,本发明包括许多替代、修改和等同形式,通过考虑以下具体实施方式和附图,这些形式将变得显而易见。

[0092] 所使用的分析方法

[0093] 开孔孔隙度的总比容的测定

[0094] 使用氮吸附/解吸分析(Micromeritics Tristar 3020),通过以下方法测定实施

例和反例中的粉末的真密度。将粉末引入样品管中并进行制备(加热、真空或N₂气冲洗),以从粉末表面和从样品管中去除所有外来分子。

[0095] 然后将其冷却至液态N₂温度,此时N₂吸附发生在粉末颗粒上。在0.10至0.99的相对压力(P/P₀)下测量该吸附。然后降低相对压力,使得N₂解吸发生在粉末颗粒上。在0.99至0.10的相对压力(P/P₀)下测量该解吸。

[0096] 这样,获得BJH孔径分布曲线。最后,计算开孔孔隙度的总比容。

[0097] 另选地,可用压汞法(Micromeritics Autopore IV, Micromeritics, Georgia, USA)测定开孔孔隙度的总比容。获得汞的侵入体积与所施加的压力的测量结果,并且使用Washburn方程将压力转换为孔径。

[0098] 真密度的测定

[0099] 使用氦比重法分析(Micromeritics AccPyc 1340),通过以下方法测定实施例和反例中的粉末的真密度。惰性气体(在这种情况下为氦气)用作置换介质。将样品放置在已知体积的密封杯中。然后将该杯置于样品室中。将氦气引入到样品室中,然后使其膨胀到具有已知体积的第二空室中。测量填充样品室后观察到的压力和排入膨胀室的压力,然后计算相应的体积。通过将样品重量除以计算的体积来确定真密度。由于氦气无法进入闭孔孔隙度,因此将其包括在粉末的总比容中。因此,确定包含嵌入基质材料中的硅基颗粒的粉末的比容的公式为:

$$[0100] \quad V_{\text{粉末}} = \sum_{i=1}^n V_i + V_{\text{闭孔孔隙度}}$$

[0101] 其中n表示粉末中存在的不同化学物质。为了以非限制性方式说明闭孔孔隙度的体积的测定,在粉末由硅、SiO₂、基质材料和石墨组成的情况下,所述粉末的闭孔孔隙度将如下计算:

$$[0102] \quad V_{\text{粉末}} = V_{\text{硅}} + V_{\text{SiO}_2} + V_{\text{基质}} + V_{\text{石墨}} + V_{\text{闭孔孔隙度}}$$

[0103] Si含量的测定

[0104] 实施例和反例中粉末的Si含量通过X射线荧光(XRF)使用能量色散光谱仪来测量。该方法具有+/-0.3重量%Si的实验随机误差。

[0105] 氧含量的测定

[0106] 使用Leco TC600氧氮分析仪,通过以下方法测定实施例和反例中粉末的氧含量。将粉末样品置于封闭锡制小容器中,该小容器自身放在镍篮中。然后将篮放入石墨坩锅中,并且以氦气为载气加热到高于2000°C。样品因此熔化,并且氧气与坩锅中的石墨反应,产生CO或CO₂气体。将这些气体引导到红外测量池中。将观察到的信号重新计算成氧含量。

[0107] 碳含量的测定

[0108] 使用Leco CS230碳硫分析仪,通过以下方法测定实施例和反例中粉末的碳含量。使样品在高频炉中的陶瓷坩锅中在恒定的氧气流中熔化。样品中的碳与氧气反应并且作为CO或CO₂离开坩锅。在最终存在的CO转化为CO₂之后,所产生的所有CO₂最终通过红外检测器来检测。该信号最终转化为碳含量。

[0109] 比表面积(BET)的测定

[0110] 使用Micromeritics Tristar 3000,通过Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法测

量比表面积。首先将2g待分析的粉末在120℃的烘箱中干燥2小时,随后用N₂吹扫。然后,在测量之前,将粉末在真空中在120℃下脱气1小时,以便去除所吸附的物质。

[0111] 电化学性能的测定

[0112] 实施例和反例中粉末的电化学性能通过以下方法测定。

[0113] 使用45μm的筛子筛分待评估的粉末,并且将其与炭黑、碳纤维和羧甲基纤维素钠粘合剂在水中混合(2.5重量%)。所用的比率是89重量份活性材料粉末/1重量份炭黑(C65)/2重量份碳纤维(VGCF)和8重量份羧甲基纤维素(CMC)。将这些组分在Pulverisette 7行星式球磨机中以250rpm混合30分钟。

[0114] 用乙醇清洁的铜箔用作负电极的集电器。将所混合的组分的200μm厚的层涂覆在铜箔上。将涂层在70℃下真空干燥45分钟。从干燥的涂覆铜箔上冲压出13.86cm²的矩形电极,在真空下于110℃干燥过夜,并用作软包电池中的负电极。

[0115] 正电极制备如下:将商业LiNi_{3/5}Mn_{1/5}Co_{1/5}O₂(NMC 622)粉末与炭黑(C65)、碳纤维(VGCF)和8重量%聚偏二氟乙烯(PVDF)粘合剂在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的溶液混合。所用的比率是92重量份的商业NMC 622粉末/1重量份的炭黑/3重量份的碳纤维和4重量份的PVDF。在Pulverisette 7行星式球磨机中以250rpm混合这些组分30分钟。用乙醇清洁的铝箔用作正电极的集电器。将一层所混合的组分涂覆在铝箔上,厚度保证负电极容量与正电极容量的比率为1.1。将涂层在70℃下真空干燥45分钟。从干燥的涂覆铝箔上冲压出11.02cm²的矩形电极,在真空下于110℃干燥过夜,并用作软包电池中的正电极。

[0116] 所用的电解质是1M的溶解在EC/DEC溶剂(1/1体积)+2重量%VC+10重量%FEC添加剂中的LiPF₆。

[0117] 然后使用下文所描述的程序来测试经组装的软包电池,其中首次循环对应于蓄电池的调节,并且其中“CC”代表“恒流”,并且“CCCV”代表“恒流恒压”。

[0118] ●第1次循环:

[0119] ○搁置4小时(初始搁置)

[0120] ○以C/40充电直至理论电池容量的15%

[0121] ○搁置12小时

[0122] ○以C/20CC充电至4.2V

[0123] ○以C/20CC放电至2.7V

[0124] ●从第2次循环开始:

[0125] ○以C/2CC充电至4.2V,然后CV充电直至C/50

[0126] ○以C/2CC放电至2.7V

[0127] 针对初始循环计算的软包电池的库仑效率(CE)是在给定循环下放电时的容量与充电时的容量的比率。就库仑效率而言,初始循环是最重要的循环,因为SEI形成的反应对CE具有巨大的影响。对于工业应用,软包电池必须在首次循环达到至少等于82%的库仑效率。

[0128] 此外,很确定的是,鉴于商业应用,对于具有约1300mAh/g比容量的阳极材料,在此类软包电池中需要至少150次循环的循环寿命。这些高容量粉末可在负电极制备期间进一步稀释,例如用石墨进一步稀释,到600mAh/g至700mAh/g的容量,以达到超过300次循环的循环寿命。

[0129] 蓄电池溶胀的测定

[0130] 在下文中,“蓄电池”、“电池”和“软包电池”都是同义词。

[0131] 蓄电池或阳极的溶胀或体积变化在此处意指在充电和放电循环期间蓄电池或阳极厚度的变化。因为阴极的溶胀非常有限,并且因为在此当前申请中公开的所有蓄电池中使用相同的阴极,所以蓄电池的溶胀与阳极的溶胀直接相关。因此,在蓄电池充电结束时达到溶胀的最大状态(蓄电池的厚度为最大),这对应于阳极的最大锂化,而在蓄电池放电结束时达到溶胀的最小状态(蓄电池的厚度为最小,除了组装后的其初始状态),这对应于阳极的最大脱锂。

[0132] 包括实施例和反例中的粉末作为阳极材料的蓄电池的溶胀通过以下方法测定。

[0133] 含有待评估的不同粉末的软包电池按照先前所描述的方法组装。所有的阳极包括粉末或粉末和石墨的混合物,具有类似的比容量,即约1300mAh/g。所有阳极具有类似的负载和密度,即分别约为 $5.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 和 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 。在这些软包电池中,仅阳极中粉末的性质变化。

[0134] 在将每个软包电池(5)引入图2所描述的装置之前,首先测量其厚度。金属板(6)确保在整个测量期间,将均匀且恒定的外部压力施加在软包电池上;对于所有的测量,所施加的压力是7psi。将位移传感器(4)放置成与上部金属板接触,并且测量设备(2)上的位移值设置为 $0\mu\text{m}$ 。测量设备(2)具有 $0.1\mu\text{m}$ 的精度。使用鳄鱼夹(1)将软包电池连接至蓄电池测试仪。然后使用下文所描述的程序对软包电池进行循环,其中“CC”代表“恒定电流”,并且“CV”代表“恒定电压”。

[0135] • 搁置期24小时,以获得稳定的厚度值

[0136] • 第1次循环(调节)

[0137] o以0.025C CC充电,直至达到理论电池容量的15%

[0138] o搁置12小时

[0139] o以0.05C CC充电至4.2V,然后CV充电直至0.02C

[0140] o搁置5分钟

[0141] o以0.05C CC放电至2.7V

[0142] • 第2次循环

[0143] o搁置5分钟

[0144] o以0.1C CC充电至4.2V,然后CV充电直至0.02C

[0145] o搁置5分钟

[0146] o以0.1C CC放电至2.7V

[0147] • 第3至4次循环

[0148] o搁置5分钟

[0149] o以0.2C CC充电至4.2V,然后CV充电直至0.02C

[0150] o搁置5分钟

[0151] o以0.2C CC放电至2.7V

[0152] • 第5次循环

[0153] o搁置5分钟

[0154] o以0.1C CC充电至4.2V,然后CV充电直至0.02C

[0155] o搁置5分钟

[0156] o以0.1C CC放电至2.7V

[0157] 然后提取并处理记录数据,以绘制软包电池溶胀随时间变化的演化。在第5次循环充电结束时测量的位移或溶胀用于比较阳极中包括的粉末的性能。举例来说,如果蓄电池在循环之前的厚度等于50 μm ,并且在第5次循环充电结束时的厚度等于70 μm ,则蓄电池的溶胀等于40%。

[0158] 硅基颗粒的基于数量的尺寸分布的测定

[0159] 通过对粉末横截面的电子显微镜分析(SEM或TEM)并结合图像分析、优选由图像分析程序辅助来测定根据本发明的粉末中所包含的硅基颗粒的基于数量的尺寸分布。

[0160] 为了使用SEM设备执行分析,如下执行样品制备。将500mg待分析的粉末嵌入7g树脂(Buehler EpoxiCure 2)中,该树脂由4份环氧树脂(20-3430-128)和1份环氧硬化剂(20-3432-032)的混合物组成。在至少8小时期间干燥所得的1"直径的样品。然后,首先使用Struers Tegramin-30机械地抛光该样品,直至达到最大5mm的厚度,然后通过离子束抛光(横截面抛光器Jeol SM-09010)在6kV下进一步抛光约6小时,以获得抛光表面。最后通过使用Cressington 208碳涂布机进行12秒碳溅射将碳涂层施加在该抛光表面上,以获得将通过SEM分析的样品,也称为“横截面”。

[0161] 出于以非限制性方式说明的目的,下文提供了基于SEM的程序来测定粉末中所包含的硅基颗粒的尺寸分布。

[0162] 1.采集包括硅基颗粒的粉末的多个横截面的多个SEM图像。

[0163] 2.调整图像的对比度和亮度设定,以便容易地观察颗粒的不同组分的横截面,即,特别是基质材料和硅基颗粒。由于这些组分具有不同的化学组成,因此亮度的差异允许容易地区分这些组分。

[0164] 3.使用适合的图像分析程序,从一个或若干个所采集的SEM图像中选择不与硅基颗粒的另一横截面重叠的硅基颗粒的至少100个离散的横截面。这些离散的横截面可选自包括颗粒的粉末的一个或多个横截面。

[0165] 4.测量硅基颗粒的至少100个离散的横截面的 d_{max} 值,这些值与硅基颗粒的横截面外周上的两个最远点之间的线性距离对应。

[0166] 然后,计算使用上述方法测定的粉末的基于数量的粒度分布的d10、d50和d90值。这些基于数量的粒度分布可经由众所周知的数学公式容易地转化为基于重量或体积的粒度分布。

[0167] 粉末的粒度的测定

[0168] 用激光衍射粒径分析仪Malvern Mastersizer 2000测定粉末的基于体积的粒度分布。选择以下测量条件:压缩范围;有效束长度2.4mm;测量范围:300RF;0.01 μm 至900 μm 。根据制造商的说明进行样品制备和测量。

[0169] 反例和实施例的实验准备

[0170] 不根据本发明的反例1(CE1)

[0171] 首先通过使用氩气作为等离子体气体施加60kW射频(RF)电感耦合等离子体(ICP)获得硅基颗粒粉末,以约50g/h的速率向该氩气注入微米级硅粉末前体,从而获得在高于2000K的普遍(即,在反应区中)温度。在该第一工艺步骤中,前体被完全汽化。在第二工艺步

骤中, $18\text{Nm}^3/\text{h}$ 的氩气流用作紧邻反应区下游的急冷气体,以便使气体的温度降低到低于 1600K ,从而导致成核成金属亚微米硅粉末。最后,在 100°C 的温度下通过在5分钟内添加 100l/h 含有1摩尔%氧气的 N_2/O_2 混合物进行钝化步骤。

[0172] 测量所获得的硅基粉末的比表面积(BET)为 $83\text{m}^2/\text{g}$ 。测量所获得的硅基粉末的氧含量为8.6重量%。硅基粉末的基于体积的粒度分布测定为: $d_{10}=61\text{nm}$, $d_{50}=113\text{nm}$ 和 $d_{90}=199\text{nm}$ 。

[0173] 然后,由26g所获得的硅基粉末和40g软化点为 180°C 的石油基沥青粉末制成共混物。将共混物在氮气流下以 500g/h 的进料速率进料到在 230°C 的温度下操作的双螺杆挤出机中。

[0174] 将由此获得的硅基粉末在沥青中的混合物在 N_2 下冷却至室温,并且一旦固化,就磨成粉并在400目筛上筛分,以制备中间粉末。

[0175] 然后将20g中间粉末与7g石墨在滚转工作台上混合3小时,然后将所获得的混合物通过研磨机,使其解聚。在这些条件下,获得良好的混合,但石墨颗粒不会嵌入沥青中。

[0176] 如下进一步对获得的中间粉末和石墨的混合物进行热后处理:将产物放入管式炉中的石英坩埚中,以 $3^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速率加热到 1000°C ,在该温度下保持两小时,然后冷却至室温。所有这些都是氩气气氛下进行的。

[0177] 最后,在研钵中手动压碎经焙烧的产物,并且在325目筛网上筛分,以形成最终粉末CE1。

[0178] 通过XRF测量粉末CE1中的总Si含量为34.2重量%,具有 ± 0.3 重量%的实验误差。这对应于基于加热时沥青的约35重量%的重量损失和加热时其他组分的不显著的重量损失的计算值。来自沥青分解的碳与Si的重量比为大约1。测量粉末CE1的氧含量为3.3重量%。测量粉末CE1的比表面积(BET)为 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 。粉末CE1的基于体积的粒度分布的D10等于 $4.1\mu\text{m}$, D50等于 $13.4\mu\text{m}$ 并且D90等于 $28.9\mu\text{m}$ 。表1中给出了粉末CE1的其他物理化学性质。

[0179] 通过SEM对粉末CE1的横截面进行扫描并分析,在所得显微图像中未检测到明显的孔隙度。

[0180] 不根据本发明的反例2(CE2)

[0181] 在粉末CE2的合成中使用与粉末CE1相同的硅基粉末。为了生产粉末CE2,由26g的所述硅基粉末和热固性聚合物制成共混物。热固性聚合物与Si的重量比为0.3。所使用的聚合物是酚醛树脂。将该共混物进一步放置在充气烘箱中,其中在 150°C 的温度下固化该热固性聚合物。随后将所获得的固化粉末珠磨成亚微米颗粒。将研磨的硅-聚合物颗粒进一步与40g软化点为 180°C 的石油基沥青粉末混合。将共混物在氮气流下以 500g/h 的进料速率进料到在 230°C 的温度下操作的双螺杆挤出机中。

[0182] 将由此获得的硅基粉末在沥青中的混合物在 N_2 下冷却至室温,并且一旦固化,就磨成粉并在400目筛上筛分,以制备中间粉末。

[0183] 然后将20g中间粉末与4.5g石墨在滚转工作台上混合3小时,然后将所得混合物通过研磨机,使其解聚。在这些条件下,获得良好的混合,但石墨颗粒不会嵌入沥青中。

[0184] 如下进一步对获得的中间粉末和石墨的混合物进行热后处理:将产物放入管式炉中的石英坩埚中,以 $3^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速率加热到 1000°C ,在该温度下保持两小时,然后冷却至室温。所有这些都是氩气气氛下进行的。混合物中存在的热固性聚合物在没有经过真

正的融化步骤的情况下分解,从而在热处理期间在碳基质内留下孔。热固性聚合物起到牺牲材料的作用,以产生孔隙度。

[0185] 最后,在研钵中手动压碎经焙烧的产物,并且在325目筛网上筛分,以形成最终粉末CE2。

[0186] 通过XRF测量粉末CE2中的总Si含量为34.1重量%。这对应于基于加热时沥青的约35重量%的重量损失和基于酚醛树脂的约40重量%的重量损失的计算值。来自沥青分解的碳与Si的重量比为大约1。表1中给出了粉末CE2的其他物理化学性质。

[0187] 不根据本发明的反例3 (CE3)

[0188] 使用与用于生产粉末CE2的方法相同的方法来生产粉末CE3。不同之处在于热固性聚合物与Si的重量比增加到0.9 (而不是0.3),并且添加到中间粉末中的石墨的质量减少到1g (而不是4.5g)。通过XRF测量粉末CE3中的总Si含量为34.3重量%。表1中给出了粉末CE3的其他物理化学性质。

[0189] 根据本发明的实施例1 (E1)

[0190] 在粉末E1的合成中使用与粉末CE1相同的硅基粉末。为了生产粉末E1,由26g的所述硅基粉末和溶解在异丁醇中的热固性聚合物制成分散体。热固性聚合物与Si的重量比为0.3。所使用的聚合物是酚醛树脂。一旦获得良好的分散体,就进行喷雾干燥步骤以去除溶剂。所获得的干燥粉末由被热固性聚合物覆盖的硅基纳米颗粒组成。

[0191] 将干燥粉末进一步放置在充气烘箱中,其中在150°C的温度下固化该热固性聚合物。随后将所获得的固化粉末珠磨成亚微米颗粒。将研磨的硅-聚合物颗粒进一步与40g的石油基沥青粉末混合。

[0192] 其余步骤,即沥青的熔融、中间体粉末的生产、与石墨的混合、热处理和最终粉碎,与粉末CE1完全一样进行。

[0193] 通过XRF测量粉末E1中的总Si含量为34.1重量%。来自沥青分解的碳与Si的重量比为大约1。表1中给出了粉末E1的其他物理化学性质。

[0194] 根据本发明的实施例2 (E2)

[0195] 使用与用于生产粉末E1的方法相同的方法来生产粉末E2。不同之处在于热固性聚合物与Si的重量比增加到0.5 (而不是0.3),并且添加到中间粉末中的石墨的质量减少到3g (而不是4.5g)。

[0196] 通过XRF测量粉末E2中的总Si含量为34.4重量%。来自沥青分解的碳与Si的重量比为大约1。表1中给出了粉末E2的其他物理化学性质。

[0197] 根据本发明的实施例3 (E3)

[0198] 使用与用于生产粉末E1的方法相同的方法来生产粉末E3。不同之处在于热固性聚合物与Si的重量比增加到0.7 (而不是0.3),并且添加到中间粉末中的石墨的质量减少到2g (而不是4.5g)。

[0199] 通过XRF测量粉末E2中的总Si含量为34.3重量%。来自沥青分解的碳与Si的重量比为大约1。表1中给出了粉末E3的其他物理化学性质。

[0200] 根据本发明的实施例4 (E4)

[0201] 使用与用于生产粉末E1的方法相同的方法来生产粉末E4。不同之处在于热固性聚合物与Si的重量比增加到0.9 (而不是0.3),并且添加到中间粉末中的石墨的质量减少到1g

(而不是4.5g)。

[0202] 通过XRF测量粉末E2中的总Si含量为34.3重量%。来自沥青分解的碳与Si的重量比为大约1。表1中给出了粉末E3的其他物理化学性质。

[0203] 表1:合成参数的总结

粉末	重量比热固性 聚合物/Si	所添加的聚合物	固化温度 (°C)	沥青与 Si 的重量比 C
CE1	0	/	/	1
CE2	0.3	与 Si 共混	150	1
CE3	0.9	与 Si 共混	150	1
E1	0.3	与 Si 的分散体	150	1
E2	0.5	与 Si 的分散体	150	1
E3	0.7	与 Si 的分散体	150	1
E4	0.9	与 Si 的分散体	150	1

[0205] 表2:粉末的孔隙度性质

粉末	开孔孔隙度的总比容 (cm ³ /g)	闭孔孔隙度的总比容 (cm ³ /g)	开孔/闭孔孔隙度的比率
CE1	0.004	0.0006	6.67
CE2	0.021	0.014	1.50
CE3	0.038	0.032	1.19
E1	0.016	0.023	0.70
E2	0.015	0.032	0.47
E3	0.016	0.046	0.35
E4	0.015	0.059	0.25

[0207] 粉末CE2、CE3、E1、E2、E3和E4的粒度分布、氧含量和BET值与粉末CE1的相当。

[0208] 应用先前描述的程序,在全电池中进一步评估所有粉末,以测量首次循环的库仑效率和蓄电池的溶胀。所有粉末具有1300mAh/g \pm 20mAh/g的比容量。结果报告于表3中。

[0209] 表3:粉末在全电池中的性能

粉末	首次循环的库仑效率 (%)	第 5 次循环充电结束时的蓄电池溶胀 (%)
CE1	83.5	40.6
CE2	81.6	37.2
CE3	78.4	32.4
E1	83.3	30.5
E2	83.1	29.8
E3	82.9	31.2
E4	82.7	31.9

[0211] 关于首次循环的库仑效率,包含具有最低开孔孔隙度的总比容的粉末(即CE1)的电池表现最好。包含根据本发明的粉末E1至E4的电池在这方面也表现良好,因为它们在首次循环时都具有至少等于82%的库仑效率。

[0212] 关于在第5次循环充电结束时的蓄电池溶胀,根据本发明的粉末E1至E4获得了迄

今为止最好的结果。与用并非根据本发明的粉末获得的溶胀相比,该溶胀显著降低。例如,粉末E1导致比粉末CE2低得多的蓄电池溶胀的事实,尽管它们都是使用相同量的热固性聚合物生产的,这一事实可能是由于热固性聚合物与硅基粉末混合的方式,即,作为粉末E1的分散体与作为粉末CE2的简单共混物。这具有两个作用。

[0213] 首先,如所提及的,当热固性聚合物作为分散体混合时,所获得的干燥粉末由被热固性聚合物覆盖的硅基颗粒组成。在热处理期间,孔因此将在硅基颗粒周围形成,并且由硅颗粒导致的溶胀将被更有效地吸收,而当热固性聚合物被简单地共混时,孔将在颗粒中无规地形成,导致效率较低的溶胀吸收。

[0214] 其次,因为当热固性聚合物作为分散体混合时,在包埋在基质材料中的硅颗粒周围形成孔,所以主要产生闭孔孔隙度。然而,当热固性聚合物被简单地共混并在颗粒中无规地形成孔时,这还导致形成更多的开孔孔隙度和更少的闭孔孔隙度,并因此导致效率较低的溶胀吸收。

[0215] 最后,可能令人惊讶的是,观察到溶胀并不随着封闭孔隙的总比容的增加而线性降低。可能的原因是,如先前所提及的,由于在颗粒中形成裂纹,超过闭孔孔隙度的一定比容,因此颗粒的结构不稳定性成为主导因素。

[0216] 总体上,对于粉末E1和E2获得了关于蓄电池性能的最佳折衷。

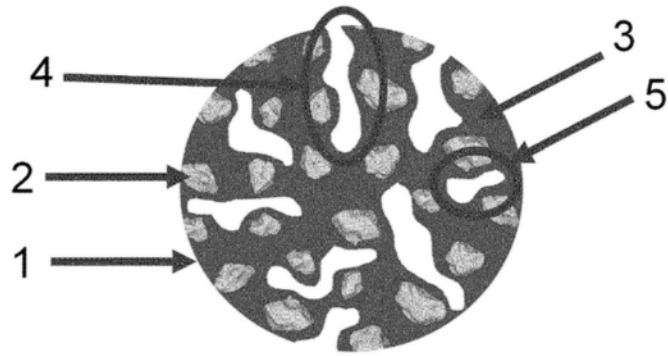


图1

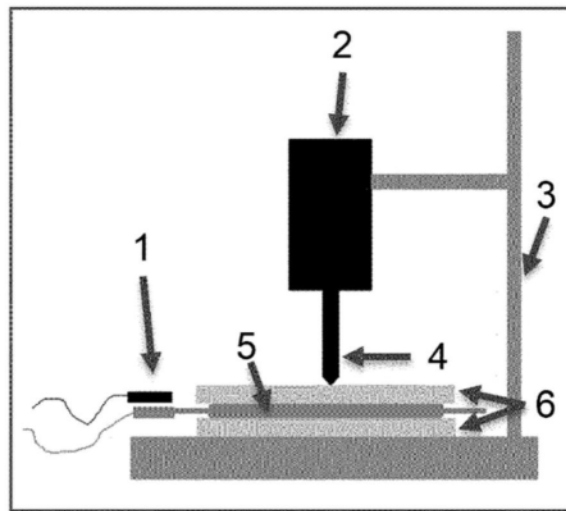


图2