



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113215552 B

(45) 授权公告日 2023. 05. 30

(21) 申请号 202110442683.6

C23C 14/22 (2006.01)

(22) 申请日 2021.04.23

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 107142463 A, 2017.09.08

申请公布号 CN 113215552 A

US 2006057287 A1, 2006.03.16

(43) 申请公布日 2021.08.06

US 2010215915 A1, 2010.08.26

(73) 专利权人 株洲弗拉德科技有限公司

审查员 蒋一征

地址 412000 湖南省株洲市天元区黄河南

路天台科技园科瑞路12号

(72) 发明人 言伟雄 袁建陵

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限

公司 44102

专利代理师 杨千寻 杜梅花

(51) Int. Cl.

C23C 16/44 (2006.01)

C23C 16/50 (2006.01)

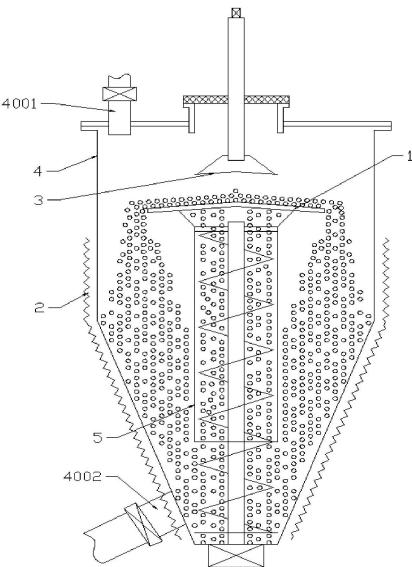
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种采用等离子气相沉积工艺制备涂层粉体的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种采用等离子气相沉积工艺制备涂层粉体的方法,涂层粉体包括基材和沉积在基材表面的一种或多种涂层材料,涂层粉体的制备方法为:采用等离子增强化学气相沉积工艺在基材颗粒表面沉积一种或多种涂层材料;等离子增强化学气相沉积工艺在流态化等离子气相沉积炉内进行。本发明中的基材粉体在气相沉积过程中流态化循环运动,涂层材料以纳米颗粒形式相对均匀的分布在沉积后的复合粉体中,涂层材料快速在基材颗粒表面生成致密的堆积层,使基材与涂层牢固结合在一起,且复合粉体颗粒之间没有相互粘结现象,具有良好的分散性。



1. 一种采用等离子气相沉积工艺制备涂层粉体的方法,其特征在于,所述涂层粉体的制备方法为:采用等离子增强化学气相沉积工艺在基材颗粒表面沉积一种或多种涂层材料;所述等离子增强化学气相沉积工艺在流态化等离子气相沉积炉内进行,所述流态化等离子气相沉积炉内设有正极板、负极板和搅拌上料机构,所述正极板和负极板之间为沉积区,所述负极板具有振动输料功能,所述搅拌上料机构用于将粉体混合均匀并将粉体从负极板下方输送到负极板上方,所述粉体在负极板振动作用和搅拌上料机构作用下在沉积区作跳跃式流态化循环运动,在沉积过程中,涂层材料在单个粉体颗粒表面的分布为随机分布;

所述涂层粉体包括铝镁合金基材和沉积在基材表面的氮化硅涂层材料;所述铝镁合金基材为粉体状或颗粒状材料,具体制备步骤包括:

S1. 将镁铝合金颗粒放入流态化等离子气相沉积炉进料口处,等待进料,对沉积炉进行抽真空处理;

S2. 电热元件通电,将沉积炉升温,并使镁铝合金颗粒在负极板在振动输料作用下在沉积区为跳跃式流态化循环运动状态;

S3. 向沉积炉内通入稀释气体氢气,接通等离子发生器,随后加入源气体硅烷 SiH_4 和氨气 NH_3 ,使源气体分解后的固体成分沉积在基材粉体表面,在镁铝合金颗粒粉体表面完成氮化硅沉积。

2. 根据权利要求1所述的采用等离子气相沉积工艺制备涂层粉体的方法,其特征在于,所述负极板的振动频率和振动幅度分别独立可调,所述搅拌上料机构为旋转搅拌上料机构,旋转速度独立可调,所述粉体在负极板的振动作用和搅拌上料机构的旋转作用协调配合下,在沉积区作流态化循环运动。

3. 根据权利要求1所述的采用等离子气相沉积工艺制备涂层粉体的方法,其特征在于,所述正极板的数量在1个以上,每个正极板可单独接入工作气体和等离子发生器;所述负极板的振动频率和振动幅度分别独立可调。

4. 根据权利要求1所述的采用等离子气相沉积工艺制备涂层粉体的方法,其特征在于,所述沉积炉炉体上设有进料口和出料口,炉体外侧设有电热元件,在炉体内部设有正极板和负极板,正极板设在负极板上方,正极板与负极板之间保持一定的工作距离,所述正极板与负极板之间为沉积区,所述负极板连接振动装置,具有振动输料功能,所述负极板下方设有搅拌上料机构,搅拌上料机构将负极板下方的粉体输送到负极板上方,所述粉体在负极板的振动作用和搅拌上料机构作用的协调配合下,实现了粉体在沉积区的循环流动和沉积炉对粉体的连续气相沉积。

5. 根据权利要求1所述的采用等离子气相沉积工艺制备涂层粉体的方法,其特征在于,所述流态化等离子气相沉积炉所用等离子发生器包括带直流偏压的电容式射频电源,即直流电源与射频电源负载电容并联连接,直流电源负极与负极板电连接,负极板与粉体接触。

6. 根据权利要求1所述的采用等离子气相沉积工艺制备涂层粉体的方法,其特征在于,步骤S1中所述沉积炉的真空度为0.01~2托。

7. 根据权利要求1所述的采用等离子气相沉积工艺制备涂层粉体的方法,其特征在于,步骤S3中所述源气体硅烷 SiH_4 和氨气 NH_3 的流量比为1:2。

8. 根据权利要求1所述的采用等离子气相沉积工艺制备涂层粉体的方法,其特征在于,

步骤S3中所述沉积炉的真空度为3~4托。

一种采用等离子气相沉积工艺制备涂层粉体的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及气相沉积技术领域和涂层粉体技术领域,更具体地,涉及一种采用等离子气相沉积工艺制备涂层粉体的方法。

背景技术

[0002] 气相沉积法是制备包覆复合材料的主要方法之一,它是通过将源气体通入沉积炉内,在高温、电场、等离子场等作用下源气体发生热分解,使其有效成分沉积在基体材料表面,形成涂层复合材料,具有工艺简单、适用于规模化生产等特点。

[0003] 传统的等离子化学气相沉积涂层复合材料(PVD涂层复合材料),一般为尺寸较大的制品,如涂层刀片、涂层薄膜等;对于在微米级粉体材料表面实现涂层包覆,传统工艺一般采用CVD工艺,而采用PVD工艺制备涂层粉体材料,很少有报道。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对现有技术中的不足,提供一种制备涂层粉体的方法,该方法采用等离子增强气相沉积工艺在处于流态化运动状况的基材表面沉积一种或多种涂层材料,使涂层材料相对均匀的分布在基材中,并牢固粘结在颗粒状基体材料表面,实现了微米级粉体涂层材料规模化生产目标。本发明的目的通过以下技术方案实现:

[0005] 一种粉体气相包覆工艺,所述涂层粉体包括基材和沉积在基材表面的一种或多种涂层材料;所述基材为粉体状或颗粒状材料,所述涂层粉体的制备方法为:采用等离子增强化学气相沉积工艺在基材颗粒表面沉积一种或多种涂层材料;所述等离子增强化学气相沉积工艺在流态化等离子气相沉积炉内进行,所述流态化等离子气相沉积炉内设有正极板、负极板和搅拌上料机构,所述正极板和负极板之间为沉积区,所述负极板具有振动输料功能,所述搅拌上料机构用于将粉体混合均匀并将粉体从负极板下方输送到负极板上方,所述粉体在负极板振动作用和搅拌上料机构作用下在沉积区作跳跃式流态化循环运动,在沉积过程中,涂层材料在单个粉体颗粒表面的分布为随机分布。

[0006] 进一步地,所述负极板的振动频率和振动幅度分别独立可调,所述搅拌上料机构为旋转搅拌上料机构,旋转速度独立可调,所述粉体在负极板的振动作用和搅拌上料机构的旋转作用协调配合下,在沉积区作流态化循环运动。

[0007] 进一步地,所述基材为熔点在600℃以上的单质、化合物或复合材料。

[0008] 进一步地,所述涂层材料为熔点在600℃以上的单质、化合物或复合材料。

[0009] 进一步地,所述涂层材料的前驱体为气体。

[0010] 进一步地,所述涂层材料的前驱体为单种气体或多种气体的混合物。

[0011] 进一步地,所述正极板的数量在1个以上,每个正极板可单独接入工作气体和等离子发生器;所述负极板的振动频率和振动幅度分别独立可调。

[0012] 进一步地,所述等离子增强化学气相沉积工艺包括以下步骤:

[0013] S1.将粉体放入流态化等离子气相沉积炉中,对沉积炉进行抽真空处理;

[0014] S2.对沉积炉进行升温,并使粉体在负极板振动作用和搅拌上料机构作用下在沉积区作流态化循环运动;

[0015] S3.向沉积炉内通入稀释气体,接通等离子发生器,随后加入涂层材料对应的源气体,使源气体分解后的固体成分沉积在基材粉体表面,完成粉体气相沉积。

[0016] 进一步地,步骤S1中所述沉积炉的真空度为0.01~2托。

[0017] 进一步地,步骤S3中所述稀释气体与源气体的体积比为0.2~6:1。

[0018] 进一步地,步骤S3中所述沉积炉的真空度为2~8托。

[0019] 进一步地,步骤S3中所述源气体为多种,所述多种源气体在粉体表面交替沉积。

[0020] 进一步地,步骤S3中所述源气体为多种,所述多种源气体在粉体表面混合沉积。

[0021] 进一步地,所述沉积炉炉体上设有进料口和出料口,炉体外侧设有电热元件,在炉体内部设有正极板和负极板,正极板设在负极板上方,正极板与负极板之间保持一定的工作距离,所述正极板与负极板之间为沉积区,所述负极板连接振动装置,具有振动输料功能,所述负极板下方设有搅拌上料机构,搅拌上料机构将负极板下方的粉体输送到负极板上方,所述粉体在负极板的振动作用和搅拌上料机构作用的协调配合下,实现了粉体在沉积区的循环流动和沉积炉对粉体的连续气相沉积。

[0022] 进一步地,所述流态化等离子气相沉积炉所用等离子发生器包括带直流偏压的电容式射频电源,即直流电源与射频电源负载电容并联连接,直流电源负极与负极板电连接,负极板与粉体接触。

[0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0024] 本发明中的基材粉体在气相沉积过程中流态化循环运动,涂层材料以纳米颗粒形式相对均匀的分布在沉积后的复合粉体中,涂层材料快速在基材颗粒表面生成致密的堆积层,使基材与涂层牢固结合在一起,且复合粉体颗粒之间没有相互粘结现象,具有良好的分散性。

[0025] 制备过程中,在基材粉体经过沉积区时,基材颗粒表面与源气体电离后的离子之间的碰撞具有随机性,有效阻止了沉积料在基材表面形成致密薄膜,即基材颗粒表面的涂层为岛状或多孔状或网状或三种形状之间的任意组合。这对于锂离子电池硅碳负极而言,可形成更多的离子通道,有利于发挥基材容量;对于陶瓷粉体或非金属粉体表面沉积金属涂层材料的复合粉体材料而言,可增加涂层堆积层的凹凸性能,有利于后续与其它金属结合。

附图说明

[0026] 图1为带立式搅拌上料机构的流态化等离子气相沉积炉的结构示意图;

[0027] 图2为带卧式搅拌上料机构的流态化等离子气相沉积炉的结构示意图;

[0028] 其中,1为负极板,2为电热元件,3为正极板,4为炉体,4001为进料口,4002为出料口,5为搅拌上料机构。

具体实施方式

[0029] 为了便于理解本发明,下文将结合实施例对本发明作更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体的实施例。

[0030] 除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不旨在限制本发明的保护范围。

[0031] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0032] 实施例1

[0033] 如图1和2所示,本实施例提供一种流态化等离子气相沉积炉,炉体4上设有进料口4001和出料口4002,电热元件5设置在炉体4外侧,在炉体4内部设有正极板3和负极板1,正极板3设在负极板1上方,正极板3与负极板1之间保持一定的工作距离,正极板3与负极板1之间为沉积区,正极板3与负极板1之间为平行空间或近似平行空间,负极板1连接振动装置,具有振动输料功能。在负极板1下方设有搅拌上料机构5,其中搅拌上料机构可以立式搅拌上料机构或卧式搅拌上料机构,分别如图1和图2所示,搅拌上料结构5将负极板1下方的粉体输送到负极板1上方,在负极板1的振动作用和搅拌上料机构5作用的协调配合下,实现了粉体在沉积区的循环流动和沉积炉对粉体的连续气相沉积。

[0034] 本实施例中沉积炉所用等离子发生器为带直流偏压的电容式射频电源,直流电源与射频电源负载电容并联连接,即直流电源正极与正极板3电连接,负极与负极板1电连接,负极板1与粉体接触。

[0035] 具体地,本实施例提供的流态化等离子气相沉积炉的工作过程如下:

[0036] 粉体从进料口4001进入沉积炉,通过搅拌上料机构5将粉体输送至负极板1上方,负极板1通过振动输料使粉体到达沉积区,在负极板1振动作用和搅拌上料机构5作用的协调配合下,粉体在沉积区作流态化循环运动;随后,稀释气体和源气体从正极板3上先后进入沉积炉内,源气体在定向电场、温度和真空等条件的作用下,分解成涂层材料离子高速冲撞到粉体表面,在粉体表面形成随机分布的堆积层,沉积有涂层材料的粉体材料表面的涂层材料均匀分布,即不同单位重量的复合粉体之间基材与涂层材料的重量比大致相同。沉积过程中负极板1上的粉体始终与正极板3保持一定距离,粉体在沉积区完成沉积后,表面沉积有包覆层的粉体经出料口4002出炉。

[0037] 实施例2

[0038] 本实施例提供一种采用等离子气相沉积工艺制备涂层粉体的方法,基于实施例1中的流态化等离子气相沉积炉完成,粉体为人造石墨颗粒, $D_{50}=15\mu\text{m}$,涂层材料为纳米硅,源气体为 SiH_4 ,具体沉积工艺包括以下步骤:

[0039] S1.将93kg人造石墨颗粒放入流态化等离子气相沉积炉进料口4001上端的料斗中,等待进料,对沉积炉进行抽真空处理,至炉内压力为0.01~2托;

[0040] S2.电热元件通电,将沉积炉升温至 500°C ,使负极板1处于振动工作状态,将上料搅拌机构5的转速调整到工艺要求转速,搅拌上料机构5将负极板1下方的人造石墨颗粒输送到负极板1上,负极板1通过振动输料使人造石墨颗粒到达沉积区,在搅拌上料机构5的旋转作用和负极板振动作用下,人造石墨颗粒在沉积区为跳跃式流态化循环运动状态;

[0041] S3.向沉积炉内通入稀释气体氢气,接通等离子发生器,随后加入硅源气体硅烷 SiH_4 ,氢气流量为10L/min, SiH_4 的流量为5L/min,氢气与 SiH_4 的体积比为2:1,使真空保持在4~7托范围内,进行人造石墨颗粒表面沉积包覆纳米硅工艺,通硅烷总包覆时间为8小时,

完成人造石墨颗粒表面气相沉积纳米硅工艺。

[0042] 沉积完成后的涂层粉体的硅碳比为3:93,总重量为96kg,包覆纳米硅的人造石墨颗粒可用于制备锂离子电池硅碳负极材料。

[0043] 本实施例中,在人造石墨颗粒经过沉积区时,颗粒表面与硅烷气体电离后的硅离子之间的碰撞具有随机性,加上沉积的纳米硅的比例较小,有效阻止了沉积在石墨颗粒表面的纳米硅形成致密薄膜,即石墨颗粒表面沉积的纳米硅为岛状或多孔状或网状或三种形状之间的任意组合,由于石墨基材表面的纳米硅没有形成封闭的薄膜,为锂离子到达人造石墨基材中留下了离子通道,用于锂离子电池后,锂离子可方便的到达石墨颗粒内部,有利于石墨颗粒的容量发挥,由于石墨基材表面的纳米硅没有形成封闭的薄膜,为锂离子到达石墨基材中留下了离子通道,有利于基材容量的发挥。

[0044] 实施例3

[0045] 本实施例提供一种采用等离子气相沉积工艺制备涂层粉体的方法,基于实施例1中的流态化等离子气相沉积炉完成,粉体为人造石墨颗粒,D50=15 μ m,涂层材料为纳米硅和纳米碳,源气体为SiH₄和丙烯,具体沉积包覆工艺包括以下步骤:

[0046] S1.将85kg人造石墨颗粒放入流态化等离子气相沉积炉中,对沉积炉进行抽真空处理,至炉内压力为0.01~2托;

[0047] S2.电热元件通电,将沉积炉升温至500℃,使负极板1处于振动工作状态,将上料搅拌机构5的转速调整到工艺要求转速,搅拌上料机构5将负极板1下方的粉体输送到负极板1上,负极板1通过振动输料使人造石墨颗粒到达沉积区,在搅拌上料机构5的旋转作用和负极板振动作用下,人造石墨颗粒在沉积区为跳跃式流态化循环运动状态;

[0048] S3.分时交替沉积纳米硅和纳米碳,先沉积纳米硅,向炉内通入稀释气体氢气,接通等离子发生器,随后加入硅源气体硅烷,硅烷流量为20L/min,氢气流量为30L/min,氢气与硅烷的体积比为1.5:1,纳米硅单次沉积时间为20分钟,20分钟沉积时间到,顺序关闭硅烷和氢气;再顺序加入氢气和丙烯,沉积纳米碳,丙烯流量为10L/min,氢气流量为50L/min,氢气与丙烯的体积比为5:1,纳米碳单次沉积时间为10分钟,10分钟沉积时间到,再改为沉积纳米硅,顺序关闭丙烯和氢气;再顺序加入氢气和硅烷,流量和时间不变,20分钟沉积时间到,改为包覆纳米碳,循环上述过程,分时轮流沉积纳米硅和纳米碳,直到沉积纳米硅的累积时间达到6.7小时,硅累计沉积量达到10kg;最后沉积纳米碳,顺序关闭硅烷和氢气,再顺序加入氢气和丙烯,流量不变,纳米碳沉积时间为3.3小时,3.3小时到,纳米碳累积沉积时间达到6.8小时,碳累计沉积量达到5kg,完成人造石墨颗粒表面等离子气相沉积包覆纳米硅和纳米碳工艺。

[0049] 本实施例中人造石墨颗粒表面上纳米硅和纳米碳混合沉积,硅碳比为10:90,总重量为100kg,包覆纳米硅和纳米碳的人造石墨颗粒可用于制备锂离子电池硅碳负极材料。

[0050] 本实施例中,虽然在人造石墨颗粒经过沉积区时,颗粒表面与硅烷气体电离后的硅离子之间的碰撞具有随机性,但由于纳米硅的比例较大,有可能纳米硅将石墨颗粒完全密实包覆,为了有效阻止沉积在石墨颗粒表面的纳米硅形成封闭的硅膜,采用纳米硅与纳米碳交替沉积,利用纳米碳阻止纳米硅形成封闭的硅膜,用于锂离子电池后,锂离子可方便的通过纳米碳到达石墨颗粒内部,有利于石墨颗粒的容量发挥;由于石墨基材表面的纳米硅没有形成封闭的硅膜,为锂离子到达石墨基材中留下了离子通道,有利于发挥基材容量。

[0051] 实施例4

[0052] 本实施例提供一种采用等离子气相沉积工艺制备涂层粉体的方法,基于实施例1中的流态化等离子气相沉积炉完成,粉体为镁铝合金颗粒,源气体为硅烷 SiH_4 和氨气 NH_3 ,具体沉积包覆工艺包括以下步骤:

[0053] S1.将镁铝合金颗粒放入流态化等离子气相沉积炉进料口处,等待进料,对沉积炉进行抽真空处理,至炉内压力为0.01~2托;

[0054] S2.电热元件通电,将沉积炉升温至 500°C ,使负极板1处于振动工作状态,将上料搅拌机构5的转速调整到工艺要求转速,搅拌上料机构5将负极板1下方的镁铝合金颗粒输送到负极板1上,负极板1通过振动输料使镁铝合金颗粒到达沉积区,在搅拌上料机构5的旋转作用和负极板振动作用下,镁铝合金颗粒在沉积区为跳跃式流态化循环运动状态;

[0055] S3.向沉积炉内通入稀释气体氢气,接通等离子发生器,随后加入源气体硅烷 SiH_4 和氨气 NH_3 ,氢气流量为5L/min, SiH_4 的流量为5L/min, NH_3 的流量为10L/min, SiH_4 和 NH_3 的流量比为1:2,沉积时间为8小时,使真空保持在3~4托范围内,在镁铝合金颗粒粉体表面完成氮化硅沉积。

[0056] 实施例5

[0057] 本实施例提供一种采用等离子气相沉积工艺制备涂层粉体的方法,基于实施例1中的流态化等离子气相沉积炉完成,粉体为镁合金颗粒,包覆材料为氮化硼,源气体为乙硼烷 B_2H_6 和氨气 NH_3 ,具体包覆工艺包括以下步骤:

[0058] S1.将镁合金颗粒放入流态化等离子气相沉积炉进料口4001上端的料斗中,等待进料,对沉积炉进行抽真空处理,至炉内压力为0.01~2托;

[0059] S2.电热元件通电,将沉积炉升温至 500°C ,使负极板1处于振动工作状态,将上料搅拌机构5的转速调整到工艺要求转速,搅拌上料机构5将负极板1下方的镁合金颗粒输送到负极板1上,负极板1通过振动输料使镁合金颗粒到达沉积区,在搅拌上料机构5的旋转作用和负极板1振动作用下,镁合金颗粒在沉积区为跳跃式流态化循环运动状态;

[0060] S3.向沉积炉内通入稀释气体氢气,接通等离子发生器,随后加入源气体乙硼烷 B_2H_6 和氨气 NH_3 ,氢气流量为5L/min, B_2H_6 的流量为5L/min, NH_3 的流量为15L/min, B_2H_6 和 NH_3 的流量比为1:3,沉积时间为6小时,使真空保持在3~4托范围内,在镁合金颗粒粉体表面完成氮化硼沉积。

[0061] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明的技术方案所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。

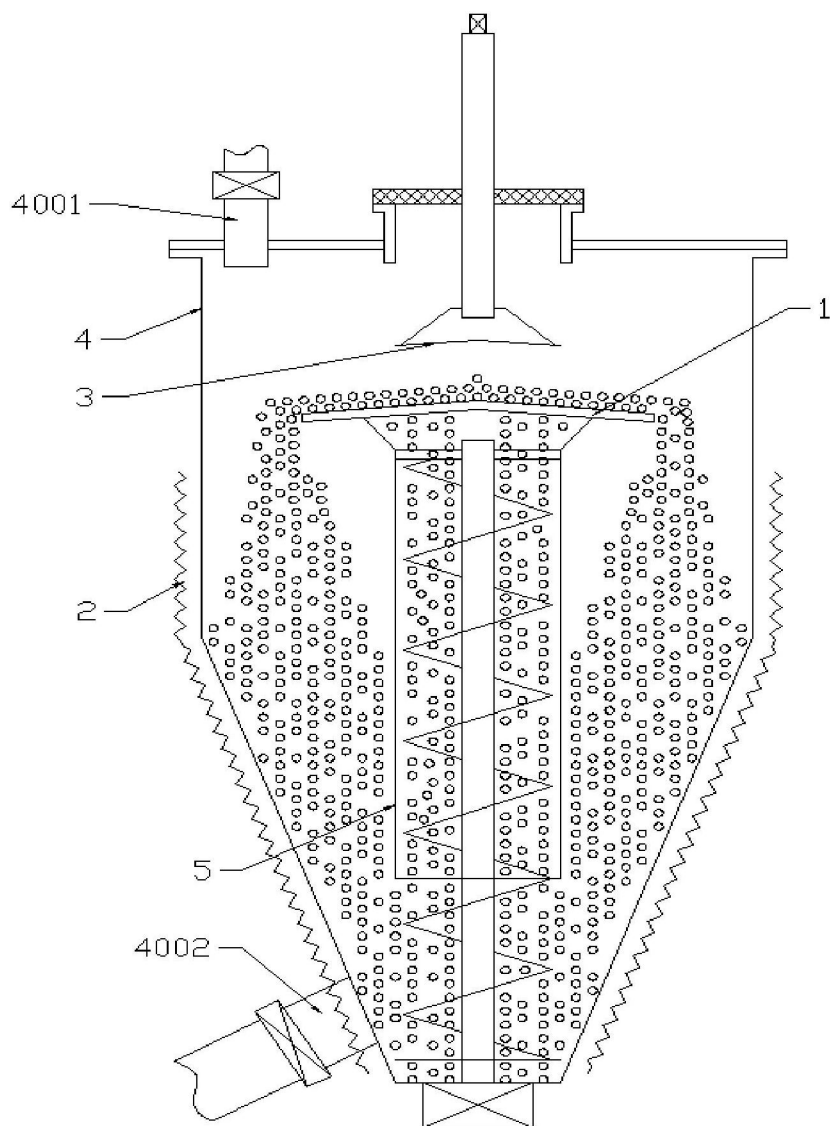


图1

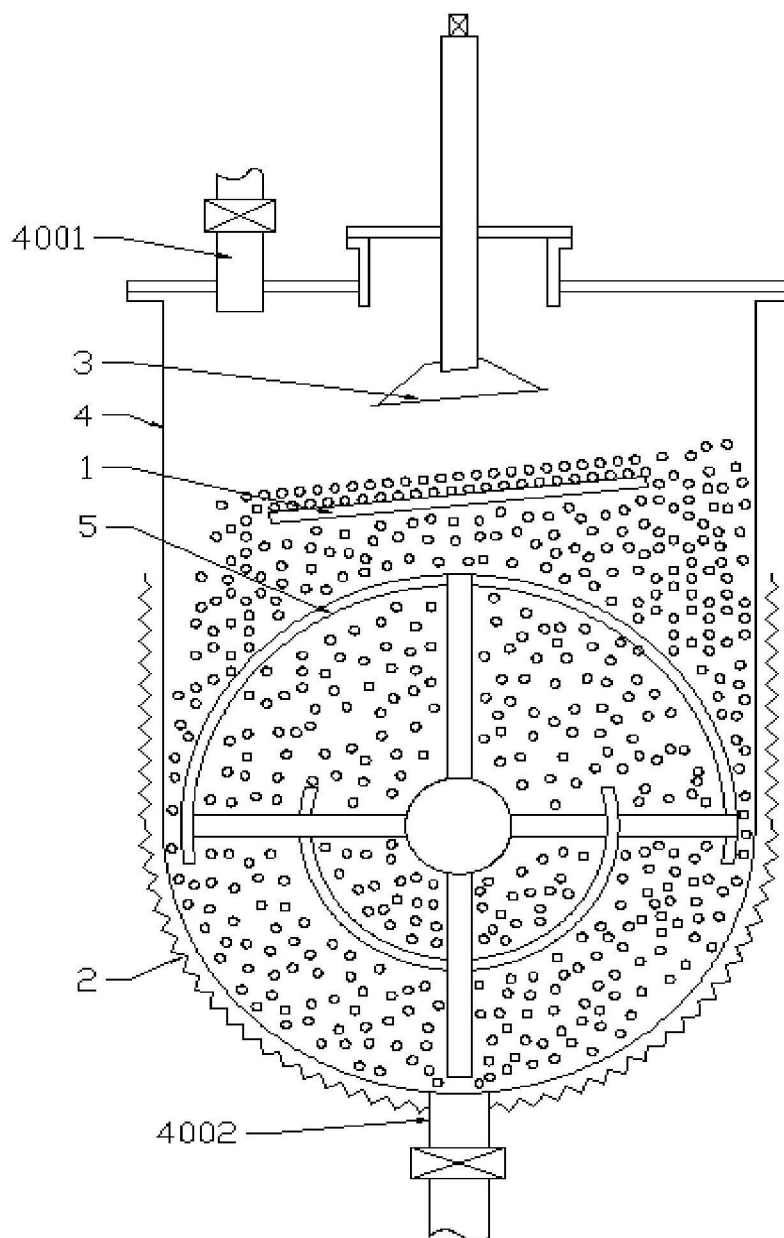


图2