



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119422258 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 11

(21) 申请号 202380047664.0

(22) 申请日 2023.05.01

(30) 优先权数据

63/337,526 2022.05.02 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2023/020581 2023.05.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/215232 EN 2023.11.09

(71) 申请人 14集团技术公司

地址 美国华盛顿州

申请人 西尔福集团有限公司

(72) 发明人 内森·D·菲利普

艾弗里·J·萨克斯豪格

拉詹库马尔·帕特尔

阿比拉米·达阿纳巴兰

克里斯托弗·蒂蒙斯

亚伦·M·费沃尔

亨利·R·克斯坦蒂诺

海诺·索默

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

专利代理师 王达佐 何可

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

C01B 33/027 (2006.01)

H01M 4/1395 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

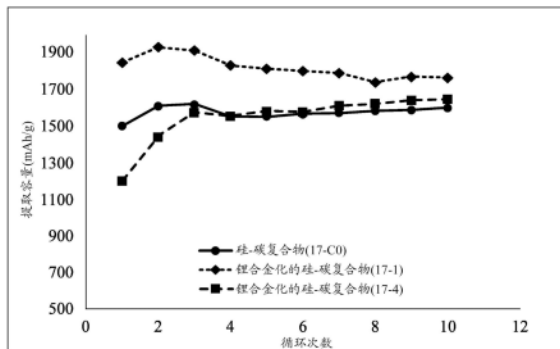
权利要求书4页 说明书43页 附图3页

(54) 发明名称

新型金属-硅合金-碳复合物、电极及装置

(57) 摘要

本公开涉及颗粒状锂-硅合金-碳复合材料及其制造方法,以及其相应的装置和它们相应的制造方法。



(样品17-C0, 首次循环的容量为约1500 mAh/g)以及相应的锂-硅合金-碳复合物 (样品17-1, 首次循环的容量为约1850 mAh/g, 以及样品17-2, 首次循环的容量为约1200 mAh/g)

1. 包含多个锂-硅-碳复合颗粒的颗粒材料,其中所述复合颗粒包含:
 - (i) 多孔碳骨架;
 - (ii) 多个纳米级无定形元素硅畴,位于所述多孔碳骨架的微孔和/或中孔内;以及
 - (iii) 多个锂畴,包括锂-硅合金畴、非硅合金畴或其组合。
2. 根据权利要求1所述的锂-硅-碳复合物,其中所述多孔碳支架包含大于 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积。
3. 根据权利要求1所述的锂-硅-碳复合物,还包含多个包括 0.1 微米至 50 微米的 $Dv50$ 的颗粒。
4. 根据权利要求1至权利要求3中任一项所述的锂-硅-碳复合物,还包括小于 $30\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。
5. 根据权利要求1所述的锂-硅-碳复合物,还包括大于 $900\text{m}^2/\text{g}$ 的容量。
6. 电极,包含权利要求1至权利要求5中任一项所述的锂-硅-碳复合物。
7. 根据权利要求6所述的电极,其中所述至少一种粘合剂材料选自苯乙烯-丁二烯橡胶羧甲基纤维素钠(SBR-Na-CMC)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚酰亚胺(PI)、聚丙烯酸(PAA)及其组合。
8. 根据权利要求6所述的电极,其中所述至少一种碳材料选自石墨、石墨烯、碳导电添加剂如超级C45、超级P、科琴黑、碳纳米管、碳纳米结构及其组合。
9. 锂-硅电池,包含权利要求1至权利要求5中任一项所述的锂-硅-碳复合物。
10. 用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,所述方法包括:
 - a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中所述多孔碳骨架包含具有 0.1 微米至 50 微米的 $Dv50$ 的颗粒;
 - b. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热所述多孔碳骨架以将硅浸渍在所述多孔碳骨架的所述孔内,从而提供硅-碳复合材料;以及
 - c. 在含锂前体的存在下加热所述硅-碳复合材料以产生锂-硅-碳复合材料,其中所述锂包括硅-合金畴、非硅-合金畴或其组合。
11. 用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,所述方法包括:
 - a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中所述多孔碳骨架包含具有 0.1 微米至 50 微米的 $Dv50$ 的颗粒;
 - b. 在含锂前体的存在下加热所述碳骨架以产生锂-碳复合材料;
 - c. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热所述锂-碳复合物以将硅浸渍在所述多孔碳骨架的所述孔内,从而提供锂-硅合金-碳复合材料,其中所述锂包括硅-合金畴、非硅-合金畴或其组合。
12. 用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,所述方法包括:
 - a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中所述多孔碳骨架包含具有 0.1 微米至 50 微米的 $Dv50$ 的颗粒;
 - b. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热所述多孔碳骨架以将硅浸渍在所述多孔碳骨架的所述孔内,从而提供硅-碳复合材料;以及
 - c. 在所述硅-碳复合材料的存在下熔化锂前体以产生锂-硅-碳复合材料,其中所述锂包括硅-合金畴、非硅-合金畴或其组合。

13. 用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,所述方法包括:

a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中所述多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

b. 在含硅气体和锂前体的存在下,在升高的温度下加热所述多孔碳骨架,其中所述升高的温度高于所述锂前体的熔点,以将硅和锂两者浸渍在所述多孔碳骨架的一个或多个孔内;以及

c. 其中所述复合物内的所述锂包括锂-硅合金畴、非硅-合金畴或其组合。

14. 用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,所述方法包括:

a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中所述多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

b. 在所述碳骨架材料的存在下熔化锂前体以产生锂-硅复合材料;

c. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热所述锂-碳复合物以将硅浸渍在所述多孔碳骨架的所述孔内,从而提供锂-硅-碳复合材料;以及

d. 其中所述复合物内的所述锂包括锂-硅合金畴、非硅-合金畴或其组合。

15. 用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,所述方法包括:

a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中所述多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

b. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热所述多孔碳骨架以将硅浸渍在所述多孔碳骨架的所述孔内,从而提供硅-碳复合材料;

c. 使所述硅-碳复合物与锂前体的溶液或悬浮液接触以经由溶液或悬浮液侵入将所述锂前体掺入所述硅-碳复合物中;以及

d. 还原所述锂前体以产生锂-硅-碳复合材料,其中所述复合物内的所述锂包括锂-硅合金畴、非硅-合金畴或其组合。

16. 用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,所述方法包括:

a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中所述多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

b. 使所述多孔碳骨架与锂前体的溶液或悬浮液接触以将所述锂前体掺入所述多孔碳骨架的一个或多个孔中;

c. 还原所述锂前体以产生锂-碳复合物;

d. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热所述锂-碳复合物以将硅浸渍在所述多孔碳骨架的所述孔内,从而提供锂-硅-碳复合材料;以及

e. 其中所述复合物内的所述锂包括锂-硅合金畴、非硅-合金畴或其组合。

17. 用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,所述方法包括:

a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中所述多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

b. 使所述多孔碳骨架与锂前体的溶液或悬浮液接触以将所述锂前体掺入所述多孔碳骨架的一个或多个孔中;

c. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热所述含锂前体的碳骨架以将硅浸渍在所述多孔碳骨架的所述孔内,从而提供锂-硅-碳复合材料;以及

d. 其中所述复合物内的所述锂包括锂-硅合金畴、非硅-合金畴或其组合。

18. 用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法, 所述方法包括:

a. 提供具有微孔和中孔的多孔碳支架;

b. 通过化学气相渗透将包含Si和Fe、Al、Ni、W或Ti的化合物引入到所述多孔碳支架的所述微孔和中孔中以形成金属-碳复合物;

c. 用包含氧化铝或氧化锆的表面涂层对所述金属-碳复合物的表面区域进行表面涂覆, 以在所述硅-碳复合物的所述表面区域上形成表面涂覆区域, 从而形成表面涂覆的硅-碳复合物。

19. 根据权利要求1至权利要求5中任一项所述的锂-硅合金-碳复合物, 还包括至少部分施加的在所述复合物的表面区域上形成表面涂覆的表面涂层, 所述表面涂层包含C、Si、Li、Al、Ti、Zr、Nb和W中的至少一种或多种元素。

20. 根据权利要求18至权利要求19所述的锂-硅合金-碳复合物, 还包括至少部分施加的在所述复合物的表面区域上形成表面涂覆的表面涂层, 所述表面涂层包含氧化物, 所述氧化物包含铝、锆、钛或其组合。

21. 根据权利要求18至权利要求19所述的生产锂-硅碳复合材料的方法, 其中所述表面涂覆基于气体气相沉积法。

22. 根据权利要求18至权利要求19所述的生产锂-硅碳复合材料的方法, 其中所述表面涂覆基于:

a. 用金属醇盐或金属酰胺或烷基金属化合物处理所述复合材料以形成经处理的化合物,

b. 用湿气或氧气或臭氧处理所述经处理的化合物以形成所述表面涂层。

23. 根据权利要求18至权利要求19所述的生产锂-硅合金-碳复合材料的方法, 其中所述表面涂覆区域的所述涂覆在15°C至450°C的温度下进行。

24. 阳极电极, 包含锂-硅合金-碳复合颗粒, 所述锂-硅合金-碳复合颗粒包含:

a. 多孔碳骨架, 包含具有不小于0.5cm³/g的总孔体积的微孔和中孔;

b. 30%至70%的硅含量;

c. 多个纳米级无定形元素硅畴, 位于所述多孔碳骨架的所述微孔和/或中孔内; 以及

d. 包含锂-硅合金的多个锂畴。

25. 根据权利要求24所述的阳极电极, 还包括至少部分施加的在所述硅-碳复合物的表面区域上形成表面涂覆区域的表面涂层, 所述表面涂层包含Li、B、Al、Si、P、Ti、Zr、Nb和W中的至少一种或多种元素。

26. 根据权利要求25所述的阳极电极, 其中所述表面涂层具有0.1nm至1μm的厚度。

27. 根据权利要求24至权利要求26所述的阳极电极, 其中所述表面涂层包含来自元素B、Al、Si、Zr和Li中的至少一种或多种的金属氧化物。

28. 根据权利要求24至权利要求27所述的阳极电极, 其中所述表面涂覆区域覆盖所述硅-碳复合物的所述表面积的至少50%或更多。

29. 根据权利要求24至28中任一项所述的阳极电极, 其中所述复合材料包括在所述表面涂层上的另外的涂覆, 从而所述表面涂层和所述另外的涂覆形成所述表面涂覆区域。

30. 根据权利要求29所述的阳极电极, 其中所述另外的涂覆是碳涂覆。

31. 制造根据权利要求24至权利要求30中任一项所述的阳极电极的方法,包括步骤:

- a. 将所述锂-硅合金-碳复合物与至少一种碳混合,以产生混合物;
- b. 将所述混合物与粘合剂溶液混合,形成电极糊;
- c. 将所述电极糊施加至导体,从而产生至少一个电极,
- d. 在低于180°C的温度下干燥所述至少一个电极。

32. 电化学存储装置,特别是形成为锂-硅电池的电化学存储装置,包括:

- a. 至少一个根据权利要求24至权利要求30中任一项所述的阳极电极;
- b. 形成为阴极的至少一个电极,包含过渡金属氧化物;
- c. 设置在所述阴极与所述阳极之间的隔膜;以及
- d. 包含锂离子的电解质。

新型金属-硅合金-碳复合物、电极及装置

技术领域

[0001] 本公开涉及包含金属的新型复合物,特别是其中所述新型复合物包含含有第14族元素(例如碳和硅)的颗粒,其中所述硅包含诸如元素硅、硅-金属合金及其组合的各种畴。任选地,复合物还可以包含非合金形式的合金金属的畴。包含在金属-硅合金畴中的金属可以是铝、锗、锡、锂或其组合。在优选的实施方案中,金属是锂。这些材料经由提供将硅、锂-硅合金及其组合引入多孔碳支架颗粒的孔中的新方法生产。任选地,金属,特别是锂,也可以包含非合金畴,例如金属畴。多孔碳支架颗粒可以如本领域已知的由各种前体生产。这样的碳前体包括但不限于纤维素、木质素、木质纤维素材料、糖和多元醇、有机酸、酚类化合物、交联剂和胺化合物、及其组合。在多孔支架内的硅中所合金化的金属可以以金属形式提供,或者可选地,金属盐或其它含金属物质可以用作用于金属-硅合金-碳复合物内的金属的前体。合适的多孔支架包括但不限于多孔碳支架,例如具有包含微孔(小于2nm)、中孔(2nm至50nm)和/或大孔(大于50nm)的孔体积的碳。

背景技术

[0002] 锂由于其高比容量(3900mAh/g)、低氧化还原电位(-3.04V)和为电池提供全部锂供应(例如,使具有不含锂的阴极材料的电池化学成为可能)的能力因而是潜在有用的阳极材料。然而,锂金属阳极的实际应用仍然受到其低库仑效率(CE)和锂枝晶在锂溶解/沉积期间的生长的限制。这种锂剥离和电镀的倾向降低了电池性能,导致有限的循环寿命和严重的安全问题,这阻碍了阳极中具有锂金属的电池的实际应用。

[0003] 为了解决这些问题,在一些文献中也被称为“锂离子的预掺杂”的“预锂化”已经有一些有限的进展,以实现在电池组电池运行之前添加锂至锂离子电池(LIB)的活性锂含量(F Holtstiege, P Bärmann, R Nölle, M Winter, and T Placke, “Pre-Lithiation Strategies for Rechargeable Energy Storage Technologies: Concepts, Promises and Challenges,” Batteries 2018, 4(1), 4)。这种方法可以提供有限的改进,例如增加可逆容量,并因此提供更高的重量能量密度或体积能量密度。重要的是应注意,在上下文中,预锂化在装置上进行,特别是在包含含硅阳极活性材料的阳极电极上进行。尽管已经取得了一些进展,但就电池成本增加和增加的电池制造复杂性而言,对于预锂化的商业化部署仍然存在重大障碍,因此,将预锂化技术大规模应用于电池制造仍然存在困难。从根本上说,电极级别的预锂化具有商业上的障碍,这要求电池制造商扩大规模并安装额外的重要设备。

[0004] 本公开通过提供将金属(特别是锂)合金化成包含硅和多孔碳支架的颗粒来克服这些问题。所述颗粒是颗粒状的;在优选的实施方案中,所得锂-硅合金-碳复合颗粒在环境条件下是稳定的,或者可选地,在已经用于商业电极(例如阴极电极)和电池制造的条件是稳定的。因此,本文公开的新型锂-硅合金-碳复合颗粒材料可以集成到现有的商业方法中,因此实现了轻松扩大规模并被采用到现有的电极和电池生产线中以促进商业应用。

发明内容

[0005] 本公开涉及用于新型金属-第14族复合材料的组合物和制造方法,以及包含所述组合物的电极和电池。金属-第14族复合材料可以是金属-硅-碳复合材料,例如金属-硅合金-碳复合材料,例如锂-硅合金-碳复合材料。所述材料可以是颗粒状的,例如通过产生多孔碳支架颗粒,随后浸渍硅,随后将金属(特别是锂)浸渍到多孔碳支架颗粒的一个或多个孔中而产生。为此,锂的引入可以通过各种方法来实现,包括但不限于熔化侵入、电化学沉积、电极还原、化学还原、锂蒸发或其组合。在某些实施方案中,锂以与位于多孔碳支架的一个或多个孔内的硅形成合金的形式存在。在一些实施方案中,金属-第14族复合颗粒可以包括由碳或其它无机物质组成的外层。在一些实施方案中,通过对碳和锂前体材料的混合物进行热处理来生产金属-锂合金-碳复合物。

[0006] 浸渍的锂的畴尺寸(domain size)可以变化,例如,浸渍的锂畴可以反映位于多孔碳支架的孔内的硅的尺寸,例如可以是小于0.5nm、或0.5nm至1nm、或小于1nm、或1nm至2nm、或小于2nm、或2nm至4nm、或小于4nm、或小于5nm、或小于10nm、或2nm至50nm、或小于50nm、或大于50nm、或其组合。多孔碳支架可以是颗粒状的多孔碳,并且平均粒度可以是100nm至100 μ m。

[0007] 将锂浸渍到多孔碳支架的孔中的硅中的关键优点是碳提供了用于浸渍锂的成核位点,同时规定最大颗粒的形状和尺寸。将锂浸渍到多孔碳支架的孔中的硅中的另一个优点是复合颗粒可以保留残余的颗粒内空隙,这可以为如本文所公开的锂-硅合金-碳复合物阳极材料提供进一步的电化学益处。将锂在阳极中的生长限制在纳米多孔结构内的另一个优点是降低了对锂枝晶形成或电镀的敏感性。此外,金属-锂合金-碳复合结构促进阳极中的纳米尺寸的锂以无定形相保持锂。

[0008] 这种性质提供了改进的首次循环效率(FCE)(这反过来导致对阴极的较低要求,并且因此导致较高的重量电池能量密度和体积电池能量密度)、改进的库仑效率(CE)以及具有高充电/放电速率结合(特别是与导电碳支架内的硅内的锂附近结合)的改进的循环稳定性。

[0009] 如本文所公开的这种锂-硅合金-碳复合材料具有作为电池材料的实用性,例如作为常规或固态锂离子电池的阳极活性材料的实用性。如本文所公开的这种锂-硅合金-碳复合材料具有作为电池材料的实用性,例如作为锂硅电池中的阳极材料的实用性。

附图说明

[0010] 图1. 各种复合材料的X射线衍射图。

[0011] 图2. 锂合金化的硅-碳复合物的X射线衍射图。

[0012] 图3. 各种复合材料的电化学充电/放电循环稳定性的曲线图。

具体实施方式

[0013] 在以下描述中,阐述某些具体细节以提供对各种实施方案的透彻理解。然而,本领域的技术人员将理解,可以在没有这些细节的情况下实践本公开。在其它情况下,没有详细描述出或描述公知的结构,以避免不必要地模糊对实施方案的描述。除非上下文另有要求,否则在整个说明书和权利要求书中,词语“包括/包含(comprise)”及其变体,诸如“包括/包含

(comprises)”和“包括/包含 (comprising)”应被解释为开放的、包括性的含义,即,“包括,但不限于”。此外,本文提供的标题仅仅是为了方便,并不解释所要求保护的公开的范围或含义。

[0014] 在整个说明书中提及“一个实施方案”或“实施方案”意味着结合该实施方案描述的特定特征、结构或特性被包括在至少一个实施方案中。因此,在整个说明书的各个地方出现的短语“在一个实施方案中”或“在实施方案中”不一定都指相同的实施方案。此外,在一个或多个实施方案中,特定的特征、结构或特性可以以任何合适的方式组合。此外,如本说明书和所附权利要求书中所使用的,单数形式“一个/一种(a)”、“一个/一种(an)”和“该/所述(the)”包括复数指示物,除非内容另外清楚地指出。还应该注意的是,术语“或”通常以其包括“和/或”的意义使用,除非内容另外清楚地指出。

[0015] A. 多孔支架材料

[0016] 为了本公开的实施方案的目的,可以使用多孔支架,锂将被浸渍到其中。在本文中,多孔支架可以包括各种材料。在一些实施方案中,多孔支架材料主要包含碳,例如硬碳。在其它实施方案中也可设想碳的其它同素异形体,例如石墨、无定形碳、金刚石、C60、碳纳米管(例如,单壁和/或多壁)、石墨烯和/或碳纤维。可以通过各种方式将孔隙率(porosity)引入碳材料中。例如,碳材料中的孔隙率可以通过调节聚合物前体和/或处理条件以产生所述多孔碳材料来实现,并且在随后的章节中详细描述。

[0017] 在其它实施方案中,多孔支架包含聚合物材料。为此,在各种实施方案中可预见多种聚合物具有实用性,包括但不限于无机聚合物、有机聚合物和其它聚合物。有机聚合物的实例包括但不限于含硫聚合物(诸如聚硫化物和聚砜)、低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)、尼龙、尼龙6、尼龙6,6、特氟龙(聚四氟乙烯)、热塑性聚氨酯(TPU)、聚脲、聚(丙交酯)、聚(乙交酯)及其组合、酚醛树脂、聚酰胺、聚芳酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氯丁二烯、聚丙烯腈、聚苯胺、聚酰亚胺、聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)聚苯乙烯磺酸盐(PDOT:PSS)和本领域已知的其它物质。有机聚合物可以是合成的或天然的来源。在一些实施方案中,聚合物是多糖,诸如蔗糖、淀粉、纤维素、纤维二糖、直链淀粉、支链淀粉、阿拉伯树胶、木质素等。在一些实施方案中,多糖衍生自单糖或低聚糖(例如果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、棉子糖等)的焦糖化。

[0018] 在某些实施方案中,多孔支架聚合物材料包含配位聚合物。本文中的配位聚合物包括但不限于金属有机骨架(MOF)。用于生产MOF的技术以及MOF的示例性种类是本领域已知和已有记载的(“The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks, Hiroyasu Furukawa et al. Science 341, (2013); DOI:10.1126/science.1230444)。在上下文中的MOF的示例包括但不限于Basolite™材料和沸石咪唑酯骨架(ZIF)。

[0019] 伴随着设想的有可能提供多孔基材的无数种聚合物,在各种实施方案中设想各种处理方法来实现所述孔隙率。在本文中,如本领域已知的,用于赋予各种材料孔隙率的一般方法是无数的,包括但当然不限于,涉及乳化、胶束生成、气化、溶解然后除去溶剂(例如,冻干)、轴向压实和烧结、重力烧结、粉末轧制和烧结等静压和烧结、金属喷涂、金属涂覆和烧结、金属注入成型和烧结等的方法。还设想了产生多孔聚合物材料的其它方法,包括产生多孔凝胶,诸如冷冻干燥凝胶、气凝胶等。

[0020] 在某些实施方案中,多孔支架材料包括多孔陶瓷材料。在某些实施方案中,多孔支

架材料包括多孔陶瓷泡沫。在本文中,如本领域已知的,用于赋予陶瓷材料孔隙率的一般方法是不同的,包括但当然不限于产生多孔。在本文中,一般方法和适用于包括多孔陶瓷的材料包括但不限于多孔氧化铝、多孔氧化锆增韧氧化铝、多孔部分稳定氧化锆、多孔氧化铝、多孔烧结碳化硅、烧结氮化硅、多孔堇青石、多孔氧化锆、粘土结合的碳化硅等。

[0021] 在某些实施方案中,多孔材料包括多孔金属。在这一方面,合适的金属包括但不限于多孔铝、多孔钢、多孔镍、多孔高镍合金(Inconel)、多孔哈氏合金、多孔钛、多孔铜、多孔黄铜、多孔金、多孔银、多孔锆和本领域已知的其它能够形成多孔结构的金属。在一些实施方案中,多孔支架材料包括多孔金属泡沫。金属的类型和与之相关的制造方法是本领域已知的。这种方法包括但不限于铸造(包括发泡、渗透和消失模铸造)、沉积(化学和物理)、气体共晶形成和粉末冶金技术(例如粉末烧结、在发泡剂存在下的压实、和纤维冶金技术)。

[0022] B. 多孔碳支架材料

[0023] 由聚合物前体制备多孔碳材料的方法是本领域已知的。例如,用于制备碳材料的方法描述于美国专利第7,723,262号、第8,293,818号、第8,404,384号、第8,654,507号、第8,916,296号、第9,269,502号、第10,590,277号和美国专利申请16/745,197中,其全部内容通过引用以其整体并入本文而用于所有目的。

[0024] 因此,在一个实施方案中,本公开提供了用于制备上述任何碳材料或聚合物凝胶的方法。碳材料可以通过单一前体的热解来合成,所述单一前体例如糖类材料,诸如蔗糖、果糖、葡萄糖、糊精、麦芽糖糊精、淀粉、支链淀粉、纤维素、直链淀粉、木质素、阿拉伯树胶和本领域已知的其它糖类及其组合。可选地,碳材料可通过复合树脂的热解来合成,例如使用溶胶-凝胶方法,即使用聚合物前体(诸如苯酚、间苯二酚、双酚A、脲、三聚氰胺和本领域已知的其它合适的化合物及其组合)在合适的溶剂(例如水、乙醇、甲醇和本领域已知的其它溶剂及其组合)中与交联剂(例如甲醛、六亚甲基四胺、糠醛和本领域已知的其它交联剂及其组合)形成。树脂可以是酸性或碱性的,并且可以含有催化剂。催化剂可以是挥发性或非挥发性的。热解温度和停留时间(dwell)可以如本领域已知的那样变化。

[0025] 在一些实施方案中,方法包括通过溶胶凝胶工艺、缩合工艺或交联工艺制备聚合物凝胶,所述溶胶凝胶工艺、缩合工艺或交联工艺涉及(一种或多种)单体前体和交联剂、两种现有聚合物和交联剂或单一聚合物和交联剂,随后热解聚合物凝胶。聚合物凝胶可以在热解之前干燥(例如冷冻干燥);然而,干燥不是必需的。

[0026] 目标碳性质可衍生自各种聚合物化学性质,只要聚合反应产生具有所需碳主链的树脂/聚合物。不同的聚合物家族包括酚醛清漆、甲阶酚醛树脂、丙烯酸酯、苯乙烯、氨基甲酸酯、橡胶(氯丁橡胶,苯乙烯-丁二烯等)、尼龙等。这些聚合物树脂中的任何一种的制备可以通过许多不同的工艺进行,包括用于聚合和交联工艺的溶胶凝胶、乳液/悬浮液、固态、溶液状态、熔化状态等。

[0027] 在一些实施方案中,反应物包括磷。在某些其它实施方案中,磷为磷酸的形式。在某些其它实施方案中,磷可以是盐的形式,其中盐的阴离子包括一种或多种的磷酸盐、亚磷酸盐、磷化物、磷酸氢盐、磷酸二氢盐、六氟磷酸盐、次磷酸盐、多磷酸盐或焦磷酸盐离子或其组合。在某些其它实施方案中,磷可以是盐的形式,其中盐的阳离子包括一个或多个磷鎓(phosphonium)离子。对于本领域中已知和描述的那些实施方案,可以选择用于上述实施方案中的任一个的不含磷酸盐的阴离子或阳离子对。在上下文中,与含磷酸根的阴离子配对

的示例性阳离子包括但不限于铵、四乙基铵和四甲基铵离子。在上下文中,与含磷酸根的阳离子配对的示例性阴离子包括但不限于碳酸根离子、碳酸氢根离子和乙酸根离子。

[0028] 在一些实施方案中,反应物包括硫。在某些其它实施方案中,硫为硫酸的形式。在某些其它实施方案中,硫可以是盐的形式,其中盐的阴离子包括一种或多种的硫酸盐、亚硫酸盐、二硫化物、亚硫酸氢盐、次硫氰酸盐、铊、S-甲基甲硫氨酸、硫代碳酸盐、硫氰酸盐、硫代磷酸盐、硫代硅酸盐、或三甲基铊、或其组合。

[0029] 在一些实施方案中,催化剂包含碱性挥发性催化剂。例如,在一个实施方案中,碱性挥发性催化剂包括碳酸铵、碳酸氢铵、乙酸铵、氢氧化铵或其组合。在另一个实施方案中,碱性挥发性催化剂是碳酸铵。在另一个进一步的实施方案中,碱性挥发性催化剂是乙酸铵。

[0030] 在其它实施方案中,所述方法包括混合酸。在某些实施方案中,酸在室温和常压下为固体。在一些实施方案中,酸在室温和常压下为液体。在一些实施方案中,酸在室温和常压下是液体,其不提供一种或多种其它聚合物前体的溶解。

[0031] 在某些实施方案中,将聚合物前体组分共混在一起,随后在足以实现聚合的温度下保持一段时间。一种或多种的聚合物前体组分的粒度可以小于约20mm、例如小于10mm、例如小于7mm、例如小于5mm、例如小于2mm、例如小于1mm、例如小于100微米、例如小于10微米。在一些实施方案中,一种或多种的聚合物前体组分的粒度在共混过程期间减小。

[0032] 一种或多种聚合物前体组分在不存在溶剂的情况下的共混可以通过本领域中描述的方法来实现,例如球磨、喷射研磨、Fritsch研磨、行星式混合和用于混合或共混固体颗粒同时控制工艺条件(例如,温度)的其它混合方法。混合或共混过程可以在反应温度下孵育之前、期间和/或之后(或其组合)完成。

[0033] 反应参数包括在足以使一种或多种聚合物前体彼此反应并形成聚合物的温度和时间下老化共混的混合物。在这方面,合适的老化温度范围为约室温至处于或接近一种或多种的聚合物前体的熔点的温度。在一些实施方案中,合适的老化温度范围为约室温至处于或接近一种或多种的聚合物前体的玻璃化转变温度的温度。例如,在一些实施方案中,无溶剂混合物在约20°C至约600°C、例如约20°C至约500°C、例如约20°C至约400°C、例如约20°C至约300°C、例如约20°C至约200°C的温度下老化。在某些实施方案中,无溶剂混合物在约50°C至约250°C的温度下老化。

[0034] 反应持续时间通常足以允许聚合物前体反应并形成聚合物,例如混合物可以在1小时至48小时或更长或更短的时间内老化,这取决于所需结果。典型的实施方案包括老化约2小时至约48小时的时间段,例如在一些实施方案中老化包括约12小时,在其它实施方案中老化包括约4小时至8小时(例如约6小时)。

[0035] 在某些实施方案中,在上述聚合过程中被引入电化学改性剂。例如,在一些实施方案中,金属颗粒、金属糊、金属盐、金属氧化物或熔化的金属的形式的电化学改性剂可以溶解或悬浮在生产凝胶树脂的混合物中。

[0036] 用于生产复合材料的示例性电化学改性剂可以落入一种或多于一种的化学分类中。在一些实施方案中,电化学改性剂是锂盐,例如但不限于,氟化锂、氯化锂、碳酸锂、氢氧化锂、苯甲酸锂、溴化锂、甲酸锂、过氧化锂、六氟磷酸锂、碘酸锂、碘化锂、高氯酸锂、磷酸锂、硫酸锂、四硼酸锂、四氟硼酸锂及其组合。

[0037] 在某些实施方案中,电化学改性剂包括金属,并且示例性物质包括但不限于异丙

醇铝、乙酸锰、乙酸镍、乙酸铁、氯化锡、氯化硅及其组合。在某些实施方案中,电化学改性剂是磷酸盐化合物,包括但不限于植酸、磷酸、磷酸二氢铵及其组合。在某些实施方案中,电化学改性剂包括硅,并且示例性物质包括但不限于硅粉末、硅纳米管、多晶硅、纳米晶体硅、无定形硅、多孔硅、纳米尺寸硅、纳米特征硅、纳米尺寸和纳米特征硅、硅炔和黑硅、及其组合。

[0038] 电化学改性剂可以通过物理混合或具有潜在(或次级)聚合物官能度的化学反应与各种聚合物体系结合。潜在聚合物官能度的示例包括但不限于环氧基、不饱和(双键和三键)、酸基、醇基、胺基、碱性基团。具有潜在官能度的交联可经由杂原子发生(例如与硫的硫化、与磷酸的酸/碱/开环反应)、与有机酸或碱(如上所述)的反应、与过渡金属(包括但不限于Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ag、Au)的配位、开环或闭环反应(轮烷(rotaxane)、螺环化合物等)。

[0039] 电化学改性剂也可以通过物理共混添加到聚合物体系中。物理共混可以包括但不限于聚合物和/或共聚物的熔化共混,包括离散颗粒、电化学改性剂的化学气相沉积以及电化学改性剂和主要聚合物材料的共沉淀。

[0040] 在一些情况下,电化学改性剂可以经由金属盐固体、溶液或悬浮液添加。金属盐固体、溶液或悬浮液可以包含酸和/或醇,以改善金属盐的溶解度。在又一个变型中,聚合物凝胶(在任选的干燥步骤之前或之后)与包含电化学改性剂的糊剂接触。在又一个变型中,聚合物凝胶(在任选的干燥步骤之前或之后)与包含所需电化学改性剂的金属或金属氧化物溶胶接触。

[0041] 除了以上示例的电化学改性剂之外,复合材料可以包含碳的一种或多种另外形式(即,同素异形体)。在这点上,已经发现将碳的不同的同素异形体(例如石墨、无定形碳、导电碳、炭黑、金刚石、C60、碳纳米管(例如,单壁和/或多壁)、石墨烯和/或碳纤维)包含到复合材料中有效地优化复合材料的电化学性质。碳的各种同素异形体可以在本文描述的制备方法的任何阶段掺入碳材料中。例如,在溶液阶段期间、在胶凝阶段期间、在固化阶段期间、在热解阶段期间、在研磨阶段期间、或在研磨之后。在一些实施方案中,如本文更详细描述通过在聚合物凝胶的聚合之前或期间添加第二碳形式,将第二碳形式掺入复合材料中。然后根据本文描述的一般技术处理含有第二碳形式的聚合的聚合物凝胶,以获得含有碳的第二同素异形体的碳材料。

[0042] 在其它实施方案中,低或基本上无溶剂的反应混合物中的聚合物前体是含脲或胺的化合物。例如,在一些实施方案中,聚合物前体是脲、三聚氰胺、六亚甲基四胺(HMT)或其组合。其它实施方案包括选自异氰酸酯或其它活化羰基化合物(诸如酸性卤化物等)的聚合物前体。

[0043] 所公开的方法的一些实施方案包括制备包含电化学改性剂的低或无溶剂聚合物凝胶(和碳材料)。这种电化学改性剂包括但不限于氮、硅和硫。在其它实施方案中,电化学改性剂包含氟、铁、锡、硅、镍、铝、锌或锰。电化学改性剂可以在任何步骤中包括在制备程序中。例如,在某些情况下,电化学改性剂与混合物、聚合物相或连续相混合。

[0044] 多孔碳材料可以经由如上所述的由前体材料生产的聚合物的热解来实现。在一些实施方案中,多孔碳材料包括通过热解、物理或化学活化或其组合在单个工艺步骤或连续工艺步骤中产生的无定形活性炭。

[0045] 热解的温度和停留时间可以变化,例如停留时间可以从1min至10min、从10min至

30min、从30min至1小时、从1小时至2小时、从2小时至4小时、从4小时至24小时变化。温度可以变化,例如,热解温度可以从200°C至300°C、从250°C至350°C、从350°C至450°C、从450°C至550°C、从540°C至650°C、从650°C至750°C、从750°C至850°C、从850°C至950°C、从950°C至1050°C、从1050°C至1150°C、从1150°C至1250°C变化。在一些实施方案中,热解温度从650°C至1100°C变化。热解可以在惰性气体(例如氮气或氩气)中完成。

[0046] 在一些实施方案中,使用替代气体来进一步实现碳活化。在某些实施方案中,将热解和活化组合。用于实现碳活化的合适气体包括但不限于二氧化碳、一氧化碳、水(蒸汽)、空气、氧气及其进一步组合。活化的温度和停留时间可以变化,例如停留时间可以从1min至10min、从10min至30min、从30min至1小时、从1小时至2小时、从2小时至4小时、从4小时至24小时变化。温度可以变化,例如,热解温度可以从200°C至300°C、从250°C至350°C、从350°C至450°C、从450°C至550°C、从540°C至650°C、从650°C至750°C、从750°C至850°C、从850°C至950°C、从950°C至1050°C、从1050°C至1150°C、从1150°C至1250°C变化。在一些实施方案中,用于组合的热解和活化的温度从650°C至1100°C变化。

[0047] 在一些实施方案中,进行组合的热解和活化以制备多孔碳支架。在这样的实施方案中,处理气体可以在处理期间保持相同,或者处理气体的组成可以在处理期间变化。在一些实施方案中,在足够的温度和时间之后,将活化气体诸如CO₂、蒸汽或其组合的添加物添加到工艺气体中,以允许固体碳前体的热解。

[0048] 用于实现碳活化的合适气体包括但不限于二氧化碳、一氧化碳、水(蒸汽)、空气、氧气及其进一步组合。活化的温度和停留时间可以变化,例如停留时间可以从1min至10min、从10min至30min、从30min至1小时、从1小时至2小时、从2小时至4小时、从4小时至24小时变化。温度可以变化,例如,热解温度可以从200°C至300°C、从250°C至350°C、从350°C至450°C、从450°C至550°C、从540°C至650°C、从650°C至750°C、从750°C至850°C、从850°C至950°C、从950°C至1050°C、从1050°C至1150°C、从1150°C至1250°C变化。在一些实施方案中,活化温度从650°C至1100°C变化。

[0049] 在热解之前、和/或在热解之后、和/或在活化之后,可以对碳进行粒度减小。粒度的减小可以通过本领域已知的各种技术来实现,例如通过在各种气体存在下的喷射研磨来实现,所述各种气体包括空气、氮气、氩气、氦气、超临界蒸汽和本领域已知的其它气体。也可设想其它的粒度减小方法,例如研磨、球磨、喷射研磨、水喷射研磨和本领域已知的其它方法。所得多个多孔碳颗粒在本文中同义地称为多孔碳支架和多孔碳骨架。

[0050] 多孔碳支架可以是颗粒的形式。粒度和粒度分布可以通过本领域已知的各种技术测量,并且可以基于分数体积来描述。在这方面,碳支架的D_{v50}可以是10nm至10mm、例如100nm至1mm、例如1μm至100μm、例如2μm至50μm、例如3μm至30μm、例如4μm至20μm、例如5μm至10μm。在某些实施方案中,D_{v50}小于1mm、例如小于100μm、例如小于50μm、例如小于30μm、例如小于20μm、例如小于10μm、例如小于8μm、例如小于5μm、例如小于3μm、例如小于1μm。在某些实施方案中,D_{v100}小于1mm、例如小于100μm、例如小于50μm、例如小于30μm、例如小于20μm、例如小于10μm、例如小于8μm、例如小于5μm、例如小于3μm、例如小于1μm。在某些实施方案中,D_{v99}小于1mm、例如小于100μm、例如小于50μm、例如小于30μm、例如小于20μm、例如小于10μm、例如小于8μm、例如小于5μm、例如小于3μm、例如小于1μm。在某些实施方案中,D_{v90}小于1mm、例如小于100μm、例如小于50μm、例如小于30μm、例如小于20μm、例如小于10μm、例如

小于 $8\mu\text{m}$ 、例如小于 $5\mu\text{m}$ 、例如小于 $3\mu\text{m}$ 、例如小于 $1\mu\text{m}$ 。在某些实施方案中, $Dv0$ 大于 10nm 、例如大于 100nm 、例如大于 500nm 、例如大于 $1\mu\text{m}$ 、例如大于 $2\mu\text{m}$ 、例如大于 $5\mu\text{m}$ 、例如大于 $10\mu\text{m}$ 。在某些实施方案中, $Dv1$ 大于 10nm 、例如大于 100nm 、例如大于 500nm 、例如大于 $1\mu\text{m}$ 、例如大于 $2\mu\text{m}$ 、例如大于 $5\mu\text{m}$ 、例如大于 $10\mu\text{m}$ 。在某些实施方案中, $Dv10$ 大于 10nm 、例如大于 100nm 、例如大于 500nm 、例如大于 $1\mu\text{m}$ 、例如大于 $2\mu\text{m}$ 、例如大于 $5\mu\text{m}$ 、例如大于 $10\mu\text{m}$ 。

[0051] 在一些实施方案中,多孔碳支架的表面积可以包括大于 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、例如大于 $500\text{m}^2/\text{g}$ 、例如大于 $750\text{m}^2/\text{g}$ 、例如大于 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 、例如大于 $1250\text{m}^2/\text{g}$ 、例如大于 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 、例如大于 $1750\text{m}^2/\text{g}$ 、例如大于 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 、例如大于 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 、例如大于 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。在其它实施方案中,多孔碳支架的表面积可以小于 $500\text{m}^2/\text{g}$ 。在一些实施方案中,多孔碳支架的表面积为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 至 $500\text{m}^2/\text{g}$ 。在一些实施方案中,多孔碳支架的表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\text{m}^2/\text{g}$ 。在一些实施方案中,多孔碳支架的表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。在一些实施方案中,多孔碳支架的表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。在一些实施方案中,多孔碳支架的表面积可以小于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0052] 在一些实施方案中,多孔碳支架的孔体积大于 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 、例如大于 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 、例如大于 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ 、例如大于 $0.7\text{cm}^3/\text{g}$ 、例如大于 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 、例如大于 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$ 、例如大于 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 、例如大于 $1.1\text{cm}^3/\text{g}$ 、例如大于 $1.2\text{cm}^3/\text{g}$ 、例如大于 $1.4\text{cm}^3/\text{g}$ 、例如大于 $1.6\text{cm}^3/\text{g}$ 、例如大于 $1.8\text{cm}^3/\text{g}$ 、例如大于 $2.0\text{cm}^3/\text{g}$ 。在其它实施方案中,多孔碳支架的孔体积为小于 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 、例如 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 。在某些其它实施方案中,多孔碳支架的孔体积为 $0.01\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0053] 在一些其它实施方案中,多孔碳支架是具有 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $2.0\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积的无定形活性炭。在某些实施方案中,碳是具有 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积的无定形活性炭。在某些实施方案中,碳是具有 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.2\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积的无定形活性炭。在某些实施方案中,碳是具有 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积的无定形活性炭。

[0054] 在一些其它实施方案中,多孔碳支架包括小于 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、例如小于 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 、例如小于 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 、例如小于 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、例如小于 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 、例如小于 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 、例如小于 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、例如小于 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 的振实密度(tap density)。

[0055] 多孔碳支架的表面官能度可以变化。可以预测表面官能度的一个性质是多孔碳支架的pH。本公开的多孔碳支架包括小于1至约14、例如小于5、5至8或大于8的pH值。在一些实施方案中,多孔碳的pH小于4、小于3、小于2或甚至小于1。在其它实施方案中,多孔碳的pH为约5至6、约6至7、约7至8或8至9或9至10。在其它实施方案中,pH高并且多孔碳的pH范围大于8、大于9、大于10、大于11、大于12或甚至大于13。

[0056] 多孔碳支架的孔体积分布可以变化。例如,%微孔可以包括小于30%、例如小于20%、例如小于10%、例如小于5%、例如小于4%、例如小于3%、例如小于2%、例如小于1%、例如小于0.5%、例如小于0.2%、例如小于0.1%。在某些实施方案中,在多孔碳支架中不存在可检测的微孔体积。

[0057] 包括多孔碳支架的中孔可以变化。例如,%中孔可以包括小于30%、例如小于20%、例如小于10%、例如小于5%、例如小于4%、例如小于3%、例如小于2%、例如小于1%、例如小于0.5%、例如小于0.2%、例如小于0.1%。在某些实施方案中,在多孔碳支架中不存在可检测的中孔体积。

[0058] 在一些实施方案中,多孔碳支架的孔体积分布包括大于50%的大孔、例如大于

60%的大孔、例如大于70%的大孔、例如大于80%的大孔、例如大于90%的大孔、例如大于95%的大孔、例如大于98%的大孔、例如大于99%的大孔、例如大于99.5%的大孔、例如大于99.9%的大孔。

[0059] 在某些优选的实施方案中,多孔碳支架的孔体积包括微孔、中孔和大孔的混合。因此,在某些实施方案中,多孔碳支架包括0至20%微孔、30%至70%中孔和小于10%大孔。在某些其它实施方案中,多孔碳支架包括0至20%微孔、0至20%中孔和70%至95%大孔。在某些其它实施方案中,多孔碳支架包括20%至50%微孔、50%至80%中孔和0至10%大孔。在某些其它实施方案中,多孔碳支架包括40%至60%微孔、40%至60%中孔和0至10%大孔。在某些其它实施方案中,多孔碳支架包括80%至95%微孔、0至10%中孔和0至10%大孔。在某些其它实施方案中,多孔碳支架包括0至10%微孔、30%至50%中孔和50%至70%大孔。在某些其它实施方案中,多孔碳支架包括0至10%微孔、70%至80%中孔和0至20%大孔。在某些其它实施方案中,多孔碳支架包括0至20%微孔、70%至95%中孔和0至10%大孔。在某些其它实施方案中,多孔碳支架包括0至10%微孔、70%至95%中孔和0至20%大孔。

[0060] 在某些实施方案中,代表100Å至1000Å (10nm至100nm) 的孔的多孔碳支架中的孔体积的百分比包括大于总孔体积的30%、例如大于总孔体积的40%、例如大于总孔体积的50%、例如大于总孔体积的60%、例如大于总孔体积的70%、例如大于总孔体积的80%、例如大于总孔体积的90%、例如大于总孔体积的95%、例如大于总孔体积的98%、例如大于总孔体积的99%、例如大于总孔体积的99.5%、例如大于总孔体积的99.9%。

[0061] 在某些实施方案中,多孔碳支架的比重瓶法 (pycnometry) 密度为约1g/cc至约3g/cc、例如约1.5g/cc至约2.3g/cc。在其它实施方案中,骨架密度范围为约1.5cc/g至约1.6cc/g、约1.6cc/g至约1.7cc/g、约1.7cc/g至约1.8cc/g、约1.8cc/g至约1.9cc/g、约1.9cc/g至约2.0cc/g、约2.0cc/g至约2.1cc/g、约2.1cc/g至约2.2cc/g或约2.2cc/g至约2.3cc/g、约2.3cc/g至约2.4cc/g、例如约2.4cc/g至约2.5cc/g。

[0062] 在一些实施方案中,碳支架孔体积分布可以被描述为如本领域已知基于气体吸附分析(例如氮气吸附分析)测定的孔的数目或体积分布。在一些实施方案中,孔尺寸分布可根据总孔体积的某一部分位于或小于的孔尺寸来表示。例如,存在或小于10%的孔的孔尺寸可以表示为DPv10。

[0063] 用于多孔碳支架的DPv10可以变化,例如DPv10可以小于100nm、例如0.1nm至100nm、例如1nm至100nm、例如1nm至50nm、例如1nm至40nm、例如1nm至30nm、例如1nm至10nm、例如1nm至5nm。在某些实施方案中,DPv10可以小于100nm、例如小于50nm、例如小于10nm、例如小于5nm、例如小于4nm、例如小于3nm、例如小于2nm、例如小于1nm。多孔碳支架的DPv10可以变化,例如DPv10可以小于100nm、例如0.1nm至100nm、例如1nm至100nm、例如1nm至50nm、例如1nm至40nm、例如1nm至30nm、例如1nm至10nm、例如1nm至5nm。在某些实施方案中,DPv10可以小于100nm、例如小于50nm、例如小于10nm、例如小于5nm、例如小于4nm、例如小于3nm、例如小于2nm、例如小于1nm。

[0064] 在某些实施方案中,DPv20可以变化,例如可以小于100nm、例如小于50nm、例如小于10nm、例如小于9nm、例如小于8nm、例如小于7nm、例如小于6nm、例如小于5nm、例如小于4nm、例如小于3nm、例如小于2nm、例如小于1nm。

[0065] 多孔碳支架的DPv50可以变化,例如DPv50可以为0.01nm至100nm、例如0.1nm至

100nm、例如1nm至100nm、例如1nm至50nm、例如1nm至40nm、例如1nm至30nm、例如1nm至10nm、例如1nm至5nm。在其它实施方案中,DPv50为2nm至100nm、例如2nm至50nm、例如2nm至30nm、例如2nm至20nm、例如2nm至15nm、例如2nm至10nm、例如6nm至18nm、例如8nm至16nm、例如8nm至14nm、例如8nm至12nm。

[0066] 用于多孔碳支架的DPv80可以变化,例如DPv80可以为0.01nm至100nm、例如0.1nm至100nm、例如1nm至100nm、例如1nm至50nm、例如1nm至50nm、例如1nm至40nm、例如1nm至30nm、例如1nm至10nm、例如1nm至5nm。在其它实施方案中,DPv80为5nm至30nm、例如10nm至30nm、例如10nm至20nm、例如12nm至18nm、例如12nm至16nm、例如14nm至18nm。

[0067] 在一些实施方案中,DPv80小于100nm、例如小于50nm、例如小于40nm、例如小于30nm、例如小于20nm、例如小于15nm、例如小于10nm、例如DPv90小于5nm、例如DPv90小于4nm、例如DPv90小于3nm。在一些实施方案中,碳支架包括具有大于70%微孔和DPv80小于100nm(例如DPv80小于50nm、例如DPv80小于40nm、例如DPv80小于30nm、例如DPv80小于20nm、例如DPv80小于15nm、例如DPv80小于10nm、例如DPv80小于5nm、例如DPv80小于4nm、例如DPv80小于3nm)的孔体积。在其它实施方案中,碳支架包括具有大于80%微孔和DPv80小于100nm(例如DPv80小于50nm、例如DPv80小于40nm、例如DPv80小于30nm、例如DPv80小于20nm、例如DPv80小于15nm、例如DPv80小于10nm、例如DPv80小于5nm、例如DPv80小于4nm、例如DPv80小于3nm)的孔体积。

[0068] 多孔碳支架的DPv90可以变化,例如DPv90可以为0.01nm至100nm、例如0.1nm至100nm、例如1nm至100nm、例如1nm至50nm、例如1nm至50nm、例如1nm至40nm、例如1nm至30nm、例如1nm至10nm、例如1nm至5nm。在其它实施方案中,DPv50为2nm至100nm、例如2nm至50nm、例如2nm至30nm、例如2nm至20nm、例如2nm至15nm、例如2nm至10nm。在其它实施方案中,DPv90为5nm至30nm、例如10nm至30nm、例如15nm至25nm、例如16nm至24nm、例如18nm至24nm、例如8nm至10nm。

[0069] 在一些实施方案中,DPv90小于100nm、例如小于50nm、例如小于40nm、例如小于30nm、例如小于20nm、例如小于15nm、例如小于10nm。在一些实施方案中,碳支架包括具有大于70%微孔和DPv90小于100nm(例如DPv90小于50nm、例如DPv90小于40nm、例如DPv90小于30nm、例如DPv90小于20nm、例如DPv90小于15nm、例如DPv90小于10nm、例如DPv90小于5nm、例如DPv90小于4nm、例如DPv90小于3nm)的孔体积。在其它实施方案中,碳支架包括具有大于80%微孔和DPv90小于100nm(例如DPv90小于50nm、例如DPv90小于40nm、例如DPv90小于30nm、例如DPv90小于20nm、例如DPv90小于15nm、例如DPv90小于10nm、例如DPv90小于5nm、例如DPv90小于4nm、例如DPv90小于3nm)的孔体积。

[0070] 多孔碳支架的DPv99可以变化,例如DPv99可以为0.01nm至1000nm、例如0.1nm至1000nm、例如1nm至500nm、例如1nm至200nm、例如1nm至150nm、例如1nm至100nm、例如1nm至50nm、例如1nm至20nm。在其它实施方案中,DPv99为2nm至500nm、例如2nm至200nm、例如2nm至150nm、例如2nm至100nm、例如2nm至50nm、例如2nm至20nm、例如2nm至15nm、例如2nm至10nm。在某些实施方案中,多孔碳支架包括具有大于70%微孔和DPv99小于50nm、例如小于40nm、例如小于30nm、例如小于20nm、例如小于10nm、例如小于8nm、例如小于6nm、例如小于5nm、例如小于4nm、例如小于3nm的孔体积。在某些实施方案中,多孔碳支架包括具有大于80%微孔和DPv99小于50nm、例如小于40nm、例如小于30nm、例如小于20nm、例如小于10nm、

例如小于8nm、例如小于6nm、例如小于5nm、例如小于4nm、例如小于3nm的孔体积。

[0071] 在某些实施方案中,在锂浸渍之前对碳支架进行改性。例如,在某些实施方案中,将碳孔的表面官能化以便产生更亲锂的表面,即与锂或含锂的前体材料优先相互作用的表面,其中所述优先相互作用可以表现为优先扩散、沉积、吸附等。

[0072] C. 经由化学气相渗透 (CVI) 在多孔碳或硅-碳复合物中浸渍锂

[0073] 化学气相沉积 (CVD) 是一种工艺,其中基材提供包括复合物的第一组分的固体表面,并且气体在该固体表面上热分解以提供复合物的第二组分。这种CVD方法可以用于例如产生Li-C复合材料,其中锂涂覆在碳颗粒的外表面上。可选地,化学气相渗透 (CVI) 是一种工艺,其中基材提供多孔支架或者描述为多孔骨架,并且气体在多孔支架的孔内热分解以提供复合材料的第二组分。在优选的实施方案中,多孔支架是多孔碳支架,并且气体是热分解成硅以提供硅-碳复合材料的硅烷气体。CVI反应器可以是分批或连续的。CVI反应器类型可以变化,例如可以是静态床反应器、移动床反应器、回转窑、根据US2021/045417的振动热辅助反应器、流化床反应器或本领域已知的其它类型的反应器。根据本发明的一个实施方案,第三组分也在多孔碳支架的孔中,或者作为单独的相存在或者在硅相中合金化,其中第三组分经由CVI浸渍到材料中。根据该实施方案,通过包括以下步骤的方法生产锂-硅合金-碳复合物:

[0074] a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0075] b. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热多孔碳骨架以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供硅-碳复合材料;以及

[0076] c. 在含锂前体的存在下加热硅-碳复合材料以产生锂-硅-碳复合材料。

[0077] 在某些实施方案中,在含锂前体的存在下加热硅-碳复合材料引起锂和硅的合金化以提供锂-硅合金相。根据该实施方案,通过包括以下步骤的方法生产锂-硅合金-碳复合物:

[0078] a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0079] b. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热多孔碳骨架以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供硅-碳复合材料;以及

[0080] c. 在含锂前体的存在下加热硅-碳复合材料以产生锂-硅合金-碳复合材料。

[0081] 在一些实施方案中,在含锂前体的存在下加热硅-碳复合材料从而引起锂-硅-碳复合材料的产生,其中锂包括锂-硅合金畴和非合金畴两者。根据该实施方案,通过包括以下步骤的方法生产锂-硅合金-碳复合物:

[0082] a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0083] b. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热多孔碳骨架以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供硅-碳复合材料;以及

[0084] c. 在含锂前体的存在下加热硅-碳复合材料以产生锂-硅合金硅-碳复合材料,其中锂还包括非硅-合金畴。

[0085] 在一些实施方案中,使用多孔碳支架进行锂CVI以将锂引入多孔碳的孔中,随后进

行硅CVI以在碳孔隙率内产生硅和/或锂-硅合金或其组合。根据该实施方案,通过包括以下步骤的方法生产锂-硅合金-碳复合物:

[0086] a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0087] b. 在含锂前体的存在下加热碳骨架以产生锂-碳复合材料

[0088] c. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热锂-碳复合物以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供锂-硅-碳复合材料。

[0089] 在相关的实施方案中,锂以与硅合金化的锂的形式存在于碳孔内。

[0090] a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0091] b. 在含锂前体的存在下加热所述碳骨架以产生锂-碳复合材料

[0092] c. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热锂-碳复合物以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供锂-硅合金-碳复合材料。在相关的实施方案中,锂以锂和与硅的合金的形式存在于碳孔内。

[0093] a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0094] b. 在含锂前体的存在下加热所述碳骨架以产生锂-碳复合材料

[0095] c. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热硅-碳复合物以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供锂-硅合金-碳复合材料,

[0096] 其中锂还包括非硅-合金畴。

[0097] 在某些实施方案中,含锂前体以气体的形式引入。在某些其它实施方案中,含锂前体以固体或液体形式引入,并在进行合金化过程的条件下转化成气体形式。气体化的含锂前体可以与其它惰性气体(例如氮气、氩气及其组合)混合。可以改变将锂引入到硅-碳复合物中的处理的温度和时间,例如温度可以为100°C至1700°C、例如100°C至300°C、例如300°C至400°C、例如400°C至500°C、例如500°C至600°C、例如600°C至700°C、例如700°C至800°C、例如800°C至900°C、例如900°C至1000°C之间、例如1000°C至1100°C、例如1100°C至1200°C、例如1200°C至1400°C、例如1300°C至1400°C、例如1400°C至1700°C。

[0098] 在一个实施方案中,将锂加热以在其沸点(1330°C)或高于其沸点(1330°C)下实现气化。在其它实施方案中,将含锂前体加热至其沸点或高于其沸点以实现气化。在这方面,示例性的含锂前体包括但不限于双(三甲基甲硅烷基)氨基锂(沸点=84°C)、乙酰水杨酸锂(沸点=350°C)、氨基锂(沸点=430°C)、溴化锂(沸点=1265°C)、硼氢化锂(沸点=380°C)、氯化锂(沸点=1383°C)、氢化锂(沸点=950°C)和氢氧化锂(沸点=1626°C)。

[0099] 锂CVI工艺的压强可以变化。在一些实施方案中,压强是大气压。在一些实施方案中,压强低于大气压。在一些实施方案中,压强高于大气压。

[0100] 在一些实施方案中,硅CVI工艺随后是锂CVI工艺。在其它实施方案中,硅和锂通过共CVI处理同时引入。在不受理论约束的情况下,作为硅烷分解的分解产物的氢气的存在提供了还原环境以促进锂还原和/或锂与碳孔内的硅合金化。根据一些实施方案,含锂前体向锂的转化可以通过诸如化学还原或电化学还原的各种方法来实现。在某些实施方案中,还原经由与还原气体环境(例如氢气)的反应来实现。

[0101] D.通过侵入将锂浸渍在多孔碳或硅-碳复合物中

[0102] 熔化侵入是其中液体渗入多孔支架材料的孔中的过程。这种熔化侵入方法可以用于例如产生通过包括以下步骤的方法生产的锂-硅-碳复合材料:

[0103] a.提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中所述多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0104] b.在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热所述多孔碳骨架以将硅浸渍在所述多孔碳骨架的所述孔内,从而提供硅-碳复合材料;以及

[0105] c.在硅-碳复合材料的存在下熔化锂前体以产生锂-硅-碳复合材料。

[0106] 在某些实施方案中,在硅-碳复合材料的存在下熔化锂前体引起锂和硅的合金化以提供锂-硅合金相。根据该实施方案,通过包括以下的方法生产锂-硅合金-碳复合物:

[0107] a.提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中所述多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0108] b.在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热所述多孔碳骨架以将硅浸渍在所述多孔碳骨架的所述孔内,从而提供硅-碳复合材料;以及

[0109] c.在硅-碳复合材料的存在下熔化锂前体以产生锂-硅合金-碳复合材料。

[0110] 在一些实施方案中,在硅-碳复合材料的存在下熔化锂前体引起锂-硅-碳复合材料的产生,其中锂包括锂-硅合金畴和非合金畴两者。根据该实施方案,通过包括以下步骤的方法生产锂-硅合金-碳复合物:

[0111] a.提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0112] b.在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热多孔碳骨架以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供硅-碳复合材料;以及

[0113] c.在硅-碳复合材料的存在下熔化锂前体以产生锂-硅合金-碳复合材料,其中锂还包括非硅-合金畴。

[0114] 在一些实施方案中,根据硅烷CVD和锂前体熔化侵入的共处理,将硅和锂同时掺入多孔碳骨架中以产生如下的锂-硅合金-碳复合物:

[0115] a.提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0116] b.在含硅气体和锂前体的存在下,在升高的温度下加热多孔碳骨架,其中升高的温度高于锂前体的熔点,以将硅和锂浸渍在多孔碳骨架的一个或多个孔内;以及

[0117] c.其中复合物内的锂包括锂-硅合金畴、非硅-合金畴或其组合。

[0118] 在一些实施方案中,在硅CVD之前完成锂侵入以如下产生锂-硅合金-碳复合物:

[0119] a.提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中所述多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0120] b.在所述碳骨架材料的存在下熔化锂前体以产生锂-硅复合材料;

[0121] c.在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热所述锂-碳复合物以将硅浸渍在所述多孔碳骨架的所述孔内,从而提供锂-硅-碳复合材料;以及

[0122] d.其中所述复合物内的所述锂包括锂-硅合金畴、非硅-合金畴或其组合。

[0123] 用于熔化侵入过程的压强可以变化。在一些实施方案中,压强是大气压。在一些实

实施方案中,压强低于大气压。在一些实施方案中,压强高于大气压。

[0124] 完成熔化侵入的温度可以变化,例如温度可以为25°C至1000°C、例如25°C至100°C、例如100°C至200°C、例如200°C至300°C、例如300°C至400°C、例如400°C至500°C、例如500°C至600°C、例如600°C至700°C、例如700°C至800°C、例如800°C至900°C、例如900°C至1000°C。

[0125] 根据熔化侵入过程,锂可以是元素锂的形式,并且该过程的温度可以变化,例如处于或高于锂的熔点(180.5°C)。在其它实施方案中,锂包含在含锂前体内,其在其熔点或高于熔点下被加热以促进熔化侵入过程。在这方面,示例性的含锂前体包括但不限于碳酸锂(熔点=723°C)、乙酸锂(熔点=286°C)、氨基锂(熔点=374°C)、溴化锂(熔点=550°C)、硼氢化锂(熔点=268°C)、氯化锂(熔点=610°C)、氟化锂(熔点=846°C)、氢化锂(熔点=689°C)和氢氧化锂(熔点=471°C)、硫酸氢锂(熔点=171°C)、磷酸二氢锂(熔点=100°C)、硝酸锂(熔点=261°C)、磷酸锂(熔点=837°C)、氮化锂(熔点=813°C)、硫酸锂(熔点=860°C)、硫化锂(熔点=950°C)、二硫化锂(熔点=370°C)、亚硫酸锂(熔点=455°C)。另外的示例性含锂前体包括锂金属合金,该锂金属合金包括锂铝合金(熔点=718°C)、锂铝铜合金(熔点为600°C至655°C)、锂锡合金(熔点为344°C至488°C)和锂硅合金(熔点=700°C)。

[0126] 在一些实施方案中,锂前体的非锂组分保留在锂-硅-碳复合材料内并且可以任选地用作电化学改性剂。在其它实施方案中,锂前体的非锂组分例如通过分解、萃取或本领域已知的其它方法除去。在一些实施方案中,可以通过溶剂洗涤除去保留在碳孔或多孔碳支架外部的任何锂,其中示例性溶剂包括但不限于四氢呋喃、甲苯或其组合。在一些实施方案中,通过化学或电化学还原方法将通过熔化侵入引入到多孔碳中的锂前体转化为锂。可选地,含锂前体向锂的转化可以通过诸如化学或电化学还原的各种方法实现。在某些实施方案中,还原通过与还原气体环境(例如氢气)的反应来实现。

[0127] 用于实现将含锂前体还原成锂的示例性试剂包括但不限于氢化物试剂和二氢、氢化铝锂、硼氢化物诸如硼氢化钠或乙硼烷、金属和有机金属试剂诸如格氏试剂、和二烷基铜锂(二烷基铜酸锂)试剂诸如钠、烷基钠和烷基锂。

[0128] 熔化侵入过程可以在分批进行。可选地,熔化侵入过程可以作为连续过程进行。在一些实施方案中,熔化侵入过程可以作为采用挤出的连续过程进行。

[0129] 溶液或悬浮液侵入是其中锂前体的溶液或悬浮液渗入多孔碳骨架的孔中的过程。这种溶液或悬浮液侵入方法可以用于例如产生通过包括以下步骤的方法生产的锂-硅-碳复合材料:

[0130] a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0131] b. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热多孔碳骨架以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内以提供硅-碳复合材料;

[0132] c. 使硅-碳复合物与锂前体的溶液或悬浮液接触以经由溶液或悬浮液侵入将锂前体掺入硅-碳复合物中;以及

[0133] d. 还原锂前体以产生锂-硅-碳复合材料。

[0134] 在某些实施方案中,溶液或悬浮液侵入引起锂和硅的合金化以提供锂-硅合金相。根据该实施方案,通过包括以下步骤的方法生产锂-硅合金-碳复合物:

[0135] a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0136] b. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热多孔碳骨架以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供硅-碳复合材料;以及

[0137] c. 使硅-碳复合物与锂前体的溶液或悬浮液接触以经由溶液或悬浮液侵入将锂前体掺入硅-碳复合物中;以及

[0138] d. 还原锂前体以产生锂-硅合金-碳复合材料。

[0139] 在一些实施方案中,溶液或悬浮液侵入引起锂-硅-碳复合材料的产生,其中锂包括锂-硅合金畴和非合金畴两者。根据该实施方案,通过包括以下步骤的方法生产锂-硅合金-碳复合物:

[0140] a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0141] b. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热多孔碳骨架以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供硅-碳复合材料;

[0142] c. 使硅-碳复合物与锂前体的溶液或悬浮液接触以经由溶液或悬浮液侵入将锂前体掺入硅-碳复合物中;以及

[0143] d. 还原锂前体以产生锂-硅合金-碳复合材料,其中锂还包括非硅-合金畴。

[0144] 在一些实施方案中,溶液或悬浮液侵入和还原在硅CVI之前完成以如下产生锂-硅合金-碳复合物:

[0145] a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0146] b. 使多孔碳骨架与锂前体的溶液或悬浮液接触以将锂前体掺入多孔碳骨架的一个或多个孔中;

[0147] c. 还原锂前体以产生锂-碳复合物;

[0148] d. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热锂-碳复合物以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供锂-硅-碳复合材料;以及

[0149] e. 其中复合物内的锂包括锂-硅合金畴、非硅-合金畴或其组合。

[0150] 在其它实施方案中,溶液或悬浮液侵入在硅CIV之前完成,并且还原发生在硅CIV过程中以如下产生锂-硅合金-碳复合物:

[0151] a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0152] b. 使多孔碳骨架与锂前体的溶液或悬浮液接触以将锂前体掺入多孔碳骨架的一个或多个孔中;

[0153] c. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热含锂前体的碳骨架以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供锂-硅-碳复合材料;

[0154] 以及

[0155] d. 其中复合物内的锂包括锂-硅合金畴、非硅-合金畴或其组合。

[0156] 溶液或悬浮液侵入的环境可以变化。例如,环境可以是水性的。可选地,环境可以是基于有机的。用于溶液侵入的一个这样的实例是锂萘、联苯锂、甲基联苯锂或类似物质的

溶质,其中甲基和/或苯基作为二-、三-、四-或其组合存在于醚溶剂(例如非质子醚溶剂诸如四氢呋喃、二乙醚或二甲氧基乙烷等,或其组合)中。

[0157] 溶液或悬浮液侵入可以在各种工艺步骤中进行。在一个实施方案中,将多孔碳骨架引入锂前体的溶液或悬浮液中,并且保持多孔碳骨架的颗粒悬浮,例如通过混合、摇晃、挤出或本领域已知的其它此类悬浮方法。在一些实施方案中,例如通过离心、流化床干燥、真空干燥、大气压下干燥或本领域已知的其它方法或其组合将含锂前体的多孔碳骨架从溶液或悬浮液中去除。

[0158] 用于完成溶液或悬浮液侵入到多孔碳骨架的一个或多个孔中的示例性锂前体是变化的。在这方面,示例性的锂前体包括但不限于碳酸锂、乙酸锂、过氧化锂、氨基锂、溴化锂、硼氢化锂、氯化锂、氟化锂、氢化锂、氢氧化锂、硫酸氢锂、磷酸二氢锂、硝酸锂、磷酸锂、氮化锂、硫酸锂、硫化锂、二硫化锂、亚硫酸锂及其组合。

[0159] 在一些实施方案中,锂前体的非锂组分保留在锂-硅-碳复合物内并且可以任选地用作电化学改性剂。在其它实施方案中,锂前体的非锂组分例如通过分解、萃取或本领域已知的其它方法除去。在一些实施方案中,可以通过溶剂洗涤除去保留在碳孔或多孔碳支架外部的任何锂,其中示例性溶剂包括但不限于萘、甲苯或其组合。在一些实施方案中,通过化学或电化学还原方法将通过熔化侵入引入到多孔碳中的锂前体转化为锂。

[0160] 用于实现将含锂前体还原成锂的示例性试剂包括但不限于氢化物试剂和二氢、氢化铝锂、硼氢化物诸如硼氢化钠或乙硼烷、金属和有机金属试剂诸如格氏试剂、和二烷基铜锂(二烷基铜酸锂)试剂诸如钠、烷基钠和烷基锂。可选地,含锂前体向锂的转化可以通过诸如化学或电化学还原的各种方法实现。在某些实施方案中,还原经由与还原气体环境(例如氢气)的反应来实现。

[0161] 溶液或悬浮液侵入过程可以分批进行。可选地,溶液或悬浮液侵入过程可以作为连续过程进行。在一些实施方案中,溶液或悬浮液侵入过程可以作为采用挤出的连续过程进行。

[0162] E. 通过共处理锂和碳前体在硅-碳复合物中掺入锂

[0163] 在一些实施方案中,碳和锂前体被共处理以产生锂-硅-碳复合物。因此,将锂前体掺入碳前体内,并且对混合物进行热解和活化以产生含锂前体的多孔碳支架,并在含硅气体的存在下对该支架进行CVI以生产锂-硅-碳复合材料。

[0164] 根据一些实施方案,含锂前体的熔化不大于用于完成热解和/或活化以将碳前体转化成碳的温度。在一个这样的实施方案中,含锂前体可以是锂金属。在其它实施方案中,含锂前体可以是本公开中其它地方公开的含锂物质。在一些实施方案中,含锂前体的熔化和转化发生的温度不大于用于完成热解和/或活化以将碳前体转化成碳的温度。因此,含锂前体向锂的转化可以通过诸如化学或电化学还原的各种方法实现。在某些实施方案中,还原经由与还原气体环境(例如氢气)的反应来实现。

[0165] 用作前体的示例性含锂盐包括但不限于四溴镍酸二锂(II)、四氯合铜酸二锂(II)、叠氮化锂、硝酸锂、氮化锂、苯甲酸锂、溴化锂、碳酸锂、氯化锂、环己烷丁酸锂、氟化锂、甲酸锂、六氟磷酸锂(V)、六氟磷酸锂、氢氧化锂、碘酸锂、碘化锂、偏硼酸锂、高氯酸锂、磷酸锂、过氧化锂、硫酸锂、四硼酸锂、四氯铝酸锂、四氟硼酸锂、硫氰酸锂、三氟甲磺酸锂、三氟甲磺酸锂、乙酸锂、甲酸锂及其组合。

[0166] F. 通过电镀将锂浸渍在硅-碳复合物中

[0167] 在一个实施方案中, 锂-硅-碳复合物可以通过电镀机制合成, 其中电解池在包含锂盐(如, LiPF_6 、 LiFSI 、 LiTFSI 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiNO_3 等)和无水有机溶剂(例如, 碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、1,3-二氧戊环、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、乙腈等)的液体电解质中与彼此分离的多孔碳工作电极(通过在铜箔或镍片集电器上进行浆料浇铸制备)和锂金属对电极(counter electrode)组装在一起。施加负偏置电压(例如, -1V、-2V、-3V、-4V、-5V、-6V等)以促进多孔碳电极中的 Li^+ 还原。所转移的电荷量(Ah)用于跟踪Li金属负载, 并且随后一旦实现期望的Li负载就停止所施加的电压。然后将包含锂-硅-碳复合物的电极转移到Li离子电池中并用作阳极。

[0168] 因此, 包含硅-碳复合物的多孔电极在辊对辊涂布机上制备, 该辊对辊涂布机随后被传送到容纳在惰性气氛中的电解槽(如上所述)中, 在该惰性气氛中如以上实施方案所述施加负偏置电压, 并且在电极在辊上连续运动的同时进行锂电镀。因此, 锂金属负载的程度由辊对辊设备的传送速度决定。此外, 电解槽可以包括溶解的聚合物(例如, 聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚多巴胺等), 使得当电极离开槽并随后干燥时, 聚合物膜留在电极表面上, 充当对大气的屏障, 从而使在多孔碳中形成的锂金属的氧化最小化。

[0169] 在可替代的更优选的实施方案中, 锂合金化可以在组装好的Li离子电池中原位进行, 其中包含硅-碳复合物的多孔电极是阳极, 并且如本领域已知的常规的含Li过渡金属氧化物(例如 LiFePO_4 、 LiCoO_2 、NCA、NMC111、NMC532、NMC622等)用作阴极。当电池被充电到其100%充电工作电压(例如4.2V)时, 发生锂电镀。在该“无阳极”配置中, Li^+ 源是阴极。当电池放电时, 该过程相反(Li^+ 从多孔碳电极剥离)。该实施方案是优选的, 因为它不需要在电池外部的环境中处理活性锂金属, 而且由于阴极在系统中作为 Li^+ 的唯一来源, 电池的能量密度可以得到改善。

[0170] 其中锂电镀支架是多孔且导电但非碳材料(例如铜、镍、硅、钛、铝箔或泡沫)的实施方案。可以通过酸蚀刻(例如, 在 HCl 、 HNO_3 和/或 HF 等中)或通过激光图案化使基材产生更多孔, 以便提高锂负载能力。非碳支架材料还可以在随后的电镀之前与锂进行合金化反应, 从而减少枝晶的形成。这些支架的高本征电导率也可以转化为电池中的改善的倍率能力。

[0171] 上述实施方案中的锂合金化动力学可以通过恒电流(恒定电流)或恒电位(恒定电压)来控制。在组装好的锂离子电池的“无阳极”配置中, 恒电流电镀是最谨慎的。其电流密度可以控制在 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ 、或 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 。有时, 更优选的是替代地控制用于锂电镀的电压, 特别是当电阻高时和/或当电极距离相距远时。两个电极之间的一些示例电压可以包括-0.1V至-0.5V、-0.5V至-1V、-1V至-2V、-2V至-3V、-3V至-4V和-4V至-6V。在这些电镀系统中使用的电解质可以包括一种或多种锂盐(例如, LiPF_6 、 LiFSI 、 LiTFSI 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiNO_3 、 LiBOB 、 LiClO_4 等)和0.1摩尔至0.5摩尔、0.5摩尔至1摩尔、1摩尔至2摩尔、2摩尔至3摩尔和3摩尔至4摩尔的浓度。在由一种或多种无水有机溶剂(例如, 碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、氟代碳酸亚乙酯、碳酸亚乙烯酯、1,3-二氧戊环、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、乙腈等)或离子液体(例如, 1-丁基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐、1-甲基-1-丙基哌啶鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓氟氢化物、1-乙基-3-甲基-咪唑鎓双(氟磺酰基)酰亚胺)组成的溶剂中。

[0172] G. 表面改性的锂-硅-碳复合物

[0173] 在某些实施方案中, 锂-硅-碳复合颗粒包括改性的表面, 例如涂覆或与表面相分子键合。在不受理论约束的情况下, 这种改性可以赋予诸如增强的电化学性能和增强的材料处理、电池构造和电池操作的安全性的益处。改性可以是涂覆, 并且可以至少部分地覆盖锂-硅-碳复合物的表面。

[0174] 在优选的实施方案中, 用于锂-硅合金-碳复合物的涂层防止与分子氧的任何反应, 因此提供了经涂覆的锂-硅-碳复合物在空气中的稳定储存和处理。根据一些实施方案, 碳质层通过本领域已知的CVD产生。根据其它实施方案, 碳质层通过如US2021/052995中公开的化学气相钝化(CVP)产生。

[0175] 在某些实施方案中, 表面层可以包括碳层。预想表面层以提供合适的SEI层。在本文中, 表面碳层需要是进行Li离子穿梭的良好离子导体。可选地, 碳层可以包括人造SEI层, 例如碳层可以包括聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)-共聚(乙二醇)共聚物。涂层可以包含氮和/或氧官能团, 以进一步改进与促进稳定的SEI层有关的层。涂层需要在颗粒之间提供充足的导电性、粘附性和内聚力。表面应提供稳定的SEI层, 后者通常由诸如LiF、 Li_2CO_3 和 Li_2O 的物质组成。具有相对低的体积模量的无机材料可以提供更稳定的SEI层, 例如优选相对于结晶层更无定形, 例如 Li_2CO_3 相对于LiF。

[0176] 为此, 可以将碳层施加至锂-硅-碳复合颗粒。不受理论约束, 该碳层应提供低表面积, 以在锂离子电池中提供更稳定的SEI层、更高的首次循环效率和更高的循环稳定性。在为硅浸渍的多孔碳材料(包括石墨、石墨烯、硬碳或软碳, 例如热解碳)提供表面层的情况下, 可以设想各种碳同素异形体。

[0177] 在可供选择的实施方案中, 上述涂覆可以用本领域已知的前体溶液、随后进行碳化过程来实现。例如, 可以通过本领域已知的wurster工艺或相关的喷雾干燥工艺对颗粒进行涂覆, 以在颗粒上施加薄的前体材料层。然后, 例如通过在升高的温度和惰性气体的存在下进一步流化wurster涂覆的颗粒, 可以使前体涂层热解, 这与本文别处公开的描述一致。

[0178] 在可选的实施方案中, 颗粒可以被覆盖在通过化学气相沉积(CVD)实现的碳质层中。不希望受理论束缚, 据信沉积碳层(例如, 来自烃气体)的CVD方法产生可石墨化的碳(在本领域中也称为“软”碳)。本领域中一般描述的CVD方法可应用于本文公开的复合材料。CVD通常通过在升高的温度下在含有碳原子的合适沉积气体的存在下使复合颗粒材料经受一段时间来完成。在本文中, 合适的气体包括但不限于甲烷、丙烷、丁烷、环己烷、乙烷、丙烯、乙烯和乙炔。温度可以变化, 例如 350°C 至 1050°C 、例如 350°C 至 450°C 、例如 450°C 至 550°C 、例如 550°C 至 650°C 、例如 650°C 至 750°C 、例如 750°C 至 850°C 、例如 850°C 至 950°C 、例如 950°C 至 1050°C 。在某些实施方案中, 沉积气体是甲烷并且沉积温度大于或等于 950°C 。在某些实施方案中, 沉积气体是丙烷并且沉积温度小于或等于 750°C 。在某些实施方案中, 沉积气体是环己烷并且沉积温度大于或等于 800°C 。在某些实施方案中, 沉积气体是乙炔并且沉积温度大于或等于 400°C 。在某些实施方案中, 沉积气体是乙烯并且沉积温度大于或等于 500°C 。在某些实施方案中, 沉积气体是丙烯并且沉积温度大于或等于 400°C 。

[0179] 在某些实施方案中, 为了搅拌锂-硅-碳复合颗粒, 可以摇动完成涂覆的反应器。在其它示例性模式中, 颗粒可以被流化, 例如用含硅反应物的浸渍可以在流化床反应器中进行。如本领域已知的, 在本文中可以采用多种不同的反应器设计, 包括但不限于, 升降窑、辊

道窑、回转窑、箱式窑和改进的流化床设计。

[0180] 碳涂层的厚度可以变化,例如1nm至2nm、2nm至5nm、5nm至10nm、10nm至20nm、20nm至50nm或50nm至100nm。锂碳复合颗粒上的碳涂层的质量百分比占总颗粒质量的分数的变化,例如0.01%至0.1%、0.1%至0.5%、0.5%至1%、1%至2%、2%至5%或大于5%。在可选的实施方案中,末端碳涂层可以为0.1%至5%。

[0181] 包含锂、硅和碳的复合材料还可以包括末端涂层,该末端涂层不包含碳。在一些实施方案中,这种非碳涂层可以通过本领域已知的原子层沉积(ALD)来实现。ALD涂层的厚度可以变化,例如1nm至2nm,2nm至5nm、5nm至10nm、10nm至20nm、20nm至50nm或50nm至100nm。锂碳复合颗粒上的陶瓷涂层的质量百分比作为总颗粒质量的分数的变化,例如0.01%至0.1%、0.1%至0.5%、0.5%至1%、1%至2%、2%至5%或大于5%。在这方面的示例性非碳质涂层包括但不限于包含铝的氧化物、包含锆的氧化物、和包含钛的氧化物、以及包含铌的氧化物。在可选的实施方案中,末端ALD涂层可以是0.1%至5% (wt/wt)。

[0182] 锂-硅-碳复合材料还可以经由水热碳化进行末端碳涂覆,其中颗粒通过根据本领域的各种模式进行处理。水热碳化可以在升高的温度和压强下在水性环境中完成。完成水热碳化的温度的实例是变化的,例如150°C至300°C、例如170°C至270°C、例如180°C至260°C、例如200°C至250°C。可选地,水热碳化可以在较高温度下进行,例如200°C至800°C、例如300°C至700°C、例如400°C至600°C。在一些实施方案中,水热碳化可以在实现石墨结构的温度和压强下进行。适于进行水热碳化的压强范围是本领域已知的,并且压强可以在反应过程中变化,例如增加。用于水热碳化的压强可以在0.1MPa至200MPa变化。在某些实施方案中,水热碳化的压强为0.5MPa至5MPa。在其它实施方案中,水热碳化的压强为1MPa至10MPa、或5MPa至20MPa。在其它实施方案中,水热碳化的压强为10MPa至50MPa。在其它实施方案中,水热碳化的压强为50MPa至150MPa。在其它实施方案中,水热碳化的压强为100MPa至200MPa。适合作为水热碳化的碳源的原料也是本领域已知的。这种用于水热碳化的原料通常包含碳和氧,这些包括但不限于糖、油、生物废物、聚合物和本公开内容中别处描述的聚合物前体。

[0183] H. 掺杂电化学改性剂

[0184] 在某些实施方案中,锂-硅-碳复合材料可以掺杂有实现电化学性质改性的物质。这种电化学改性剂可提供增强的电化学性质,包括但不限于增加的电容、降低的电阻、增加的储存稳定性、锂金属枝晶抑制和增加的循环稳定性。

[0185] 在一些实施方案中,电化学改性剂用于抑制锂枝晶形成。由于连续(并且通常是高速率)的锂电镀/剥离的结果,锂枝晶生长可以导致电池故障(有时是灾难性的),这是由于电极短路在一起的结果。在达到电镀电压之前,用纳米金属晶种(例如Sn、Ni、In、Ag、Zn、Al等)装饰的多孔碳颗粒和/或其电极可以与锂合金化和/或形成低共熔。这可以通过减轻高局部电流区域和降低锂电镀的过电势(并由此降低电阻)来抑制枝晶形成。在某些相关的实施方案中,电化学改性剂是金属氧化物,例如Sn、Ni、In、Ag、Zn、Al等的氧化物、或其组合。在某些相关的实施方案中,电化学改性剂包括磷酸盐,例如过渡金属磷酸盐、碱金属磷酸盐或稀有耐候金属磷酸盐。

[0186] 在某些实施方案中,电化学改性剂可以作为非金属掺杂剂,例如氧、氮、氟、氯、磷、硅、过渡金属等。在不受理论约束的情况下,非金属掺杂剂用作电负性位点以吸引和生长

锂。

[0187] I. 锂-硅-碳复合物的物理和电化学性质

[0188] 在某些实施方案中,嵌入复合物内的锂颗粒包含纳米尺寸特征。纳米尺寸特征可以具有特征长度尺度,例如小于2nm、2nm至50nm、或大于50nm。在某些实施方案中,锂-硅合金相嵌入复合物内并包含纳米尺寸的特征。纳米尺寸特征可以具有特征长度尺度,例如小于2nm、2nm至50nm、或大于50nm。

[0189] 锂和/或锂-硅合金在锂-硅-碳复合物内的分配可以变化,例如锂和/或锂-硅合金可以浸渍到多孔碳的孔中,其中填充碳内部空隙体积的分数可以变化。例如,锂和/或锂-硅合金在总碳孔体积内的填充百分比可以为1%至90%、例如1%至10%、10%至20%、20%至30%、30%至40%、40%至50%、50%至60%、60%至70%、70%至80%、或80%至90%。可选地,锂和/或锂-硅合金在总碳孔体积内的填充百分比可以为15%至85%,例如20%至80%、30%至70%、或40%至60%。

[0190] 锂畴可以作为非合金相存在,例如散布到碳骨架结构中,和/或锂畴可以完全被碳包围。碳内的锂畴的几何形状可以变化,例如可以是球形、圆柱形或曲折结构。在一些实施方案中,锂作为涂覆多孔碳支架内的孔内部的层存在。

[0191] 浸渍的锂和/或锂-硅合金的尺寸可以变化,例如小于2nm、2nm至5nm、5nm至10nm、5nm至20nm、5nm至30nm、2nm至50nm、2nm至30nm、5nm至50nm、10nm至100nm、10nm至150nm、50nm至150nm、300nm至1000nm、或2nm至1000nm。

[0192] 锂-硅碳复合物的某些物理化学和电化学性质可以变化。在表1中举例说明了某些这样的性质。

[0193] 表1. 锂碳复合物性质的实施方案。

	在一些实施方案中, 锂-硅-碳复合物包括...
表面积	< 100 m ² /g、 < 50 m ² /g、 < 30 m ² /g、 < 20 m ² /g、 < 10 m ² /g、 < 5 m ² /g、 < 4 m ² /g、 < 3 m ² /g、 < 2 m ² /g、 < 1 m ² /g;
首次循环效率*	> 75%, > 80%, > 85%, > 90%, > 91%, > 92%, > 93%, > 94%, > 95%, > 96%, > 97%, > 98%, > 99%;
可逆容量*	> 1300mAh/g、 > 1600mAh/g、 > 1700mAh/g、 > 1800mAh/g、 > 1900mAh/g、 > 2000mAh/g、 > 2100mAh/g、 > 2200mAh/g、 > 2300mAh/g、 > 2400mAh/g、 > 2500mAh/g、 > 2600mAh/g、 > 2700mAh/g、 > 2800mAh/g、 > 2900mAh/g、 > 3000mAh/g;
以重量计的锂含量	0.1%-20%, 0.1%-10%, 0.1%-5%, 0.1%-2%, 1%-5%, 1%-10%, 2%-10%, 3%-15%, 5%-15, 10%-20%, 10%-25%, 20%-40%, 30%-50%, 40%-60%;
以重量计的硅含量	15%至 85%、 20%-80%、 30%-70%、 40%-60%、 30%-50%; 和/或
以重量计的碳含量	15%-85%, 20%-80%, 30%-70%, 40%-60%, 30%-50%

[0195] *以0.005V至0.8V的电压范围在半电池纽扣电池中测量,以C/10速率首次循环后以C/5速率循环,在碳酸酯溶剂(EC:DEC 2:1 (w/w))电解液中,电解质包含0.9M至1.2M的

LiPF₆盐,具有以1%至10% (w/w) 存在的诸如FEC和/或VC的添加剂

[0196] 根据表1, 锂-硅碳复合物可以包括各种性质的组合。例如, 锂-硅-碳复合材料可以包括小于100m²/g的表面积、大于80%的首次循环效率和至少1300mAh/g的可逆容量; 或者可以包括小于100m²/g的表面积、大于80%的首次循环效率和至少1600mAh/g的可逆容量; 或者可以包括小于20m²/g的表面积、大于85%的首次循环效率和至少1600mAh/g的可逆容量; 或者可以包括小于10m²/g的表面积、大于85%的首次循环效率和至少1600mAh/g的可逆容量; 或者可以包括小于10m²/g的表面积、大于90%的首次循环效率和至少1600mAh/g的可逆容量; 或者可以包括小于10m²/g的表面积、大于90%的首次循环效率和至少1800mAh/g的可逆容量。

[0197] 锂碳复合物除了还包含包括本文所述的性质的碳支架之外, 可以包含上述性质的组合。因此, 表2提供了锂-硅碳复合物的性质组合的某些实施方案的描述。

[0198] 表2. 锂-硅-碳复合物性质的实施方案。

	在一些实施方案中, 锂-硅-碳复合物包括...
表面积	< 100 m ² /g、 < 50m ² /g、 < 30m ² /g、 < 20m ² /g、 < 10m ² /g、 < 5m ² /g、 < 4m ² /g、 < 3m ² /g、 < 2m ² /g、 < 1m ² /g;
首次循环效率*	> 75%, > 80%, > 85%, > 90%, > 91%, > 92%, > 93%, > 94%, > 95%, > 96%, > 97%, > 98%, > 99%;
可逆容量*	> 1300mAh/g、 > 1600mAh/g、 > 1700mAh/g、 > 1800mAh/g、 > 1900mAh/g、 > 2000mAh/g、 > 2100mAh/g、 > 2200mAh/g、 > 2300mAh/g、 > 2400mAh/g、 > 2500mAh/g、 > 2600mAh/g、 > 2700mAh/g、 > 2800mAh/g、 > 2900mAh/g、 > 3000mAh/g;
平均*库仑效率	≥0.9969, ≥0.9970, ≥0.9975, ≥0.9980, ≥0.9985, ≥0.9990, ≥0.9995, ≥0.9999;
以重量计的锂含量	0.1% -20%, 0.1% -10%, 0.1% -5%, 0.1% -2%, 1% -5%, 1% -10%, 2% -10%, 3% -15%, 5% -15%, 10% -20%, 10-25%, 20% -40%, 30% -50%, 40% -60%;
碳支架孔体积	0.1-1.5 cm ³ /g、 0.2-1.2 cm ³ /g、 0.3-1.1 cm ³ /g、 0.4-1.0 cm ³ /g、 0.4-1.0 cm ³ /g、 0.5-1.0 cm ³ /g、 0.6-1.0 cm ³ /g、 0.5-0.9 cm ³ /g、 0.4-1.0 cm ³ /g、 > 0.1 cm ³ /g、 > 0.2 cm ³ /g、 > 0.4 cm ³ /g、 > 0.6 cm ³ /g、 > 0.8 cm ³ /g;
硅含量(%)	15% -25%, 25% -35%, 20% -40%, 25% -50%, 30% -70%, 30% -60%, 60% -80%, 80% -100%;
支架孔尺寸范围	< 1 nm, < 2 nm, < 5 nm, < 10 nm, < 20 nm, < 50 nm, < 100 nm, 1-5 nm, 5-1000 nm, 10-500 nm, 10-200 nm, 10-100 nm, 33-150 nm, 20-100 nm; 和/或
支架的微孔率/中孔率/大孔率以支架总孔体积的百分比表示	> 20%/> 30%/> 30%, < 10/> 30/> 30, < 5/> 30/> 30, < 5/> 40/> 40, < 1/> 40/> 40, < 10/> 70/> 20, < 10/> 20/> 70, > 10/> 10/> 80, < 10/> 80/> 10, < 5/> 70/> 20, < 5/> 20/> 70, < 5/> 5/> 80, < 5/> 80/> 10, > 80%/< 20%/< 20%, > 70/< 30/< 10, > 70/< 30/< 5, > 70/< 20/< 10, > 70/< 10/< 10, > 70/< 10/< 5, > 70/< 5/< 5, > 80/< 20/< 10, > 80/< 20/< 5, > 80/< 20/< 1, > 80/< 10/< 10, > 80/< 10/< 5, > 80/< 10/< 1, > 90/< 10/< 10, > 90/< 10/< 5, > 90/< 10/< 1, > 90/< 5/< 1, > 95/< 5/< 5, > 90/< 5/< 1

[0199]

[0200] *以0.005V至0.8V的电压范围在半电池纽扣电池中测量,以C/10速率首次循环后以C/5速率循环,在碳酸酯溶剂(EC:DEC 2:1(w/w))电解液中,电解质包含0.9M至1.2M的LiPF₆盐,具有以1%至10%(w/w)存在的诸如FEC和/或VC的添加剂

[0201] 如本文所用,百分比“微孔率”、“中孔率”和“大孔率”分别是指微孔、中孔和大孔的百分比,作为总孔体积的百分比。例如,具有90%微孔率的碳支架是其中碳支架的总孔体积的90%由微孔形成的碳支架。

[0202] 根据表2,锂-硅-碳复合物可以包括各种性质的组合。例如,锂-硅-碳复合物可以包括小于100m²/g的表面积、大于85%的首次循环效率、至少1600mAh/g的可逆容量、0.1%至20%的锂含量、30%至70%的硅含量、0.2cm³/g至1.2cm³/g的碳支架总孔体积,其中支架孔体积包括>80%微孔、<20%中孔和<10%大孔。例如,锂-硅-碳复合物可以包括小于20m²/g的表面积、大于85%的首次循环效率、以及至少1600mAh/g的可逆容量、0.1%至20%的锂含量、30%至70%的硅含量、0.2cm³/g至1.2cm³/g的碳支架总孔体积,其中支架孔体积包括>80%微孔、<20%中孔和<10%大孔。例如,锂-硅-碳复合物可以包括小于10m²/g的表面积、大于85%的首次循环效率、以及至少1600mAh/g的可逆容量、0.1%至20%的锂含量、30%至70%的硅含量、0.2cm³/g至1.2cm³/g的碳支架总孔体积,其中支架孔体积包括>80%微孔、<20%中孔和<10%大孔。例如,锂-硅-碳复合物可以包括小于10m²/g的面积、大于90%的首次循环效率、以及至少1800mAh/g的可逆容量、0.1%至20%的锂含量、30%至70%的硅含量、0.2cm³/g至1.2cm³/g的碳支架总孔体积,其中支架孔体积包括>80%微孔、<20%中孔和<10%大孔。

[0203] 锂-硅-碳复合材料还可以包括不可进入的颗粒内空隙体积,例如氮气不可进入的体积。因此,锂碳复合材料可以表现出小于2.1g/cm³、例如小于2.0g/cm³、例如小于1.9g/cm³、例如小于1.8g/cm³、例如小于1.7g/cm³、例如小于1.6g/cm³、例如小于1.4g/cm³、例如小于1.2g/cm³、例如小于1.0g/cm³的比重瓶法密度。

[0204] 在一些实施方案中,锂-硅-碳复合材料可以表现出1.7g/cm³至2.1g/cm³、例如1.7g/cm³至1.8g/cm³、1.8g/cm³至1.9g/cm³、例如1.9g/cm³至2.0g/cm³、例如2.0g/cm³至2.1g/cm³的比重瓶法密度。在一些实施方案中,锂-硅碳复合材料可以表现出1.8g/cm³至2.1g/cm³的比重瓶法密度。在一些实施方案中,锂-硅碳复合材料可以表现出1.8g/cm³至2.0g/cm³的比重瓶法密度。在一些实施方案中,锂碳复合材料可以表现出1.9g/cm³至2.1g/cm³的比重瓶法密度。

[0205] 表现出极耐久的锂嵌入的锂-硅-碳复合材料的孔体积可以为0.01cm³/g至0.2cm³/g。在某些实施方案中,锂-硅碳复合材料的孔体积可以为0.01cm³/g至0.15cm³/g、例如0.01cm³/g至0.1cm³/g、例如0.01cm³/g至0.05cm³/g。

[0206] 锂-硅-复合肥物的粒度分布对于确定功率性能以及体积容量都是重要的。随着填料的改进,体积容量可以增加。在一些实施方案中,粒度分布是具有单峰形状的高斯分布。在其它实施方案中,粒度分布包括多种模式,例如是双峰或多峰(>2个不同的峰,例如三峰)。粒度分布可以具有右偏态。在其它实施方案中,粒度分布可以具有左偏态。复合物的粒度性质可以通过体积粒度分布来描述,例如本领域已知的Dv1、Dv10、Dv50、Dv90、Dv99。颗粒

填充和性能的最佳组合将是以下尺寸范围的一些组合。这种实施方案中的粒度减小可以如本领域已知的那样进行,例如通过在各种气体(包括空气、氮气、氩气、氦气、超临界蒸汽和本领域已知的其它气体)的存在下进行喷射研磨。

[0207] 在一个实施方案中,复合材料的Dv1可以为1nm至5微米。在另一个实施方案中,复合物的Dv1为5nm至1微米、例如5nm至500nm、例如5nm至100nm、例如10nm至50nm。在另一个实施方案中,复合物的Dv1为500nm至2微米、或750nm至1 μ m、或1 μ m至2 μ m、微米至2微米。在其它实施方案中,复合物的Dv1为2 μ m至5 μ m、或>5 μ m。在优选的实施方案中,Dv1<5 μ m或Dv1<3 μ m、Dv1<2 μ m、Dv1<1.5 μ m。

[0208] 复合材料的Dv10可以为1nm至10 μ m。在优选的实施方案中,Dv10<10 μ m或Dv10<8 μ m、Dv10<6 μ m、Dv10<5 μ m、Dv10<4 μ m、Dv10<3 μ m、Dv10<2 μ m。

[0209] 在一些实施方案中,复合材料的Dv50为5nm至20 μ m。在其它实施方案中,复合物的Dv50为5nm至1 μ m、例如5nm至500nm、例如5nm至100nm、例如10nm至50nm。在另一个实施方案中,复合物的Dv50为500nm至2 μ m、750nm至1 μ m、1 μ m至2 μ m。在其它实施方案中,复合物的Dv50为1 μ m至1000 μ m、例如1 μ m至100 μ m、例如1 μ m至10 μ m、例如2 μ m至20 μ m、例如3 μ m至15 μ m、例如4 μ m至8 μ m。在某些实施方案中,Dv50>20 μ m、例如>50 μ m、例如>100 μ m。

[0210] 复合材料的Dv90可以为1 μ m至50 μ m。在优选的实施方案中,Dv90为1 μ m至30 μ m、2 μ m至25 μ m、3 μ m至20 μ m、4 μ m至20 μ m、5 μ m至20 μ m、6 μ m至20 μ m、8 μ m至20 μ m、10 μ m至20 μ m、或15 μ m至20 μ m。在其它实施方案中,Dv90小于50 μ m、小于40 μ m、小于30 μ m、小于20 μ m、或小于15 μ m。

[0211] 复合材料的Dv99可以为1 μ m至50 μ m。在优选的实施方案中,Dv99为1 μ m至30 μ m、2 μ m至25 μ m、3 μ m至25 μ m、4 μ m至25 μ m、5 μ m至25 μ m、6 μ m至20 μ m、8 μ m至20 μ m、10 μ m至20 μ m、或15 μ m至25 μ m。在其它实施方案中,Dv99小于50 μ m、小于40 μ m、小于30 μ m、小于20 μ m、或小于15 μ m。

[0212] 跨度(Dv90-Dv10)/(Dv50)(其中Dv10、Dv50和Dv90表示体积分布的10%、50%和90%的粒度)可以从例如100至10、10至5、5至2、2至1变化;在一些实施方案中,跨度可以小于1。在某些实施方案中,复合材料包括单峰的粒度分布。在某些实施方案中,复合材料粒度分布具有右偏态。在某些实施方案中,复合材料粒度分布具有左偏态。在某些实施方案中,复合材料粒度分布可以是多峰的,例如双峰的或三峰的。

[0213] 可以改变目前公开的表现出极耐久的锂嵌入的复合材料的表面官能度以获得期望的电化学性质。可以预测表面官能度的一种性质是复合材料的pH。本公开的复合材料包括小于1至约14、例如小于5、5至8或大于8的pH值。在一些实施方案中,复合材料的pH小于4、小于3、小于2或甚至小于1。在其它实施方案中,复合材料的pH为约5至6、约6至7、约7至8或8至9或9至10。在其它实施方案中,复合材料的pH高且pH范围大于8、大于9、大于10、大于11、大于12、或甚至大于13。

[0214] 通过气相色谱CHNO分析测量,复合材料可以包含不同量的碳、氧、氢和氮。在一个实施方案中,复合物的碳含量大于98wt.%或甚至大于99.9wt.%,如通过CHNO分析所测量。在另一个实施方案中,锂-碳复合物的碳含量为约10%至90%、例如20%至80%、例如30%至70%、例如40%至60%。

[0215] 在一些实施方案中,复合材料包含0至90%、例如0.1%至1%、例如1%至3%、例如1%至5%、例如1%至10%、例如10%至20%、例如20%至30%、例如30%至90%的氮含量。

[0216] 在一些实施方案中,复合材料包含0至90%、例如0.1%至1%、例如1%至3%、例如

1%至5%、例如1%至10%、例如10%至20%、例如20%至30%、例如30%至90%的氧含量。

[0217] 碳支架颗粒的形态可以变化。例如,碳支架颗粒在形状上是球形的。

[0218] 复合材料还可以掺入电化学改性剂,选择电化学改性剂以优化未改性复合物的电化学性能。电化学改性剂可以掺入到孔结构内和/或多孔碳支架的表面上、嵌入的锂内、或最终的碳层、或导电聚合物、涂层内,或以任何数量的其它方式掺入。例如,在一些实施方案中,复合材料包括在碳材料的表面上的电化学改性剂(例如,锂或 Al_2O_3)的涂层。在一些实施方案中,复合材料包括大于约100ppm的电化学改性剂。在某些实施方案中,电化学改性剂选自铁、锡、镍、铝和锰。

[0219] 在某些实施方案中,电化学改性剂包含相对于锂金属具有从3V至0V锂化的能力的元素(例如硅、锡、硫)。在其它实施方案中,电化学改性剂包含具有相对于锂金属从3V至0V锂化的能力的金属氧化物(例如氧化铁、氧化钼、氧化钛)。在其它实施方案中,电化学改性剂包含相对于锂金属不从3V至0V锂化的元素(例如铝、锰、镍、金属磷酸盐)。在其它实施方案中,电化学改性剂包含非金属元素(例如氟、氮、氢)。在其它实施方案中,电化学改性剂包括前述电化学改性剂中的任一种或其任何组合(例如,锡-硅、镍-氧化钛)。

[0220] 电化学改性剂可以以任何形式提供。例如,在一些实施方案中,电化学改性剂包括盐。在其它实施方案中,电化学改性剂包含一种或多种元素形式的元素,例如元素铁、锡、硅、镍或锰。在其它实施方案中,电化学改性剂包含一种或多种氧化形式的元素,例如氧化铁、氧化锡、氧化硅、氧化镍、氧化铝或氧化锰。

[0221] 复合材料的电化学性能可以至少部分地通过材料中电化学改性剂的量来改性,其中电化学改性剂是合金材料,例如硅、锡、钢、铝、锗、镓。因此,在一些实施方案中,复合材料包含至少0.10%、至少0.25%、至少0.50%、至少1.0%、至少5.0%、至少10%、至少25%、至少50%、至少75%、至少90%、至少95%、至少99%或至少99.5%的电化学改性剂。

[0222] 可以预见,在某些实施方案中,复合材料将包括一部分捕获的孔体积,即,通过氮气吸附测量所探测到的氮气不可进入的空隙体积。在不受理论约束的情况下,这种捕获的孔体积是重要的,因为它提供了在锂化时硅可以膨胀到其中的体积。内部空隙体积可以通过各种方法测定,例如通过比重瓶法密度和/或压实密度。

[0223] 在某些实施方案中,不可进入的空隙体积相对于复合颗粒的总体积的百分比体积从0.1%至90%、例如5%至85%、10%至70%、20%至60%、20%至50%、20%至40%、或30%至40%变化。

[0224] 在某些实施方案中,本文公开的复合物的电化学性能在半电池中测试;可选地,复合物的性能在全电池中测试,例如全电池纽扣电池、全电池袋式电池、方形蓄电池或本领域已知的其它电池配置。包括复合材料的阳极组合物还可以包含本领域已知的各种物质。另外的制剂组分包含但不限于导电添加剂(例如导电碳,例如超级C45、超级P、科琴黑等)、导电聚合物等、粘合剂(例如苯乙烯-丁二烯橡胶羧甲基纤维素钠(SBR-Na-CMC)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚酰亚胺(PI)、聚丙烯酸(PAA)等)及其组合。在某些实施方案中,粘合剂可以包含锂离子作为抗衡离子(例如,聚丙烯酸锂(LiPAA)、羧甲基纤维素锂(Li-CMC)等)。

[0225] 包括电极的其它种类是本领域已知的。电极中活性材料的重量百分比可以在例如1%至5%、例如5%至15%、例如15%至25%、例如25%至35%、例如35%至45%、例如45%至55%、例如55%至65%、例如65%至75%、例如75%至85%、例如85%至95%变化。在一些

实施方案中,活性材料占电极的80%至95%。在某些实施方案中,电极中的导电添加剂的量可以变化,例如1%至5%、例如5%至15%、例如15%至25%、例如25%至35%。在一些实施方案中,电极中的导电添加剂的量为5%至25%。在某些实施方案中,粘合剂的量可以变化,例如1%至5%、例如5%至15%、例如15%至25%、例如25%至35%。在某些实施方案中,电极中的导电添加剂的量为5%至25%。

[0226] 包括锂-硅-碳复合材料的阳极可以与各种阴极材料配对以得到全电池锂硅电池。合适的阴极材料的示例在本领域中是已知的。这种阴极材料的实例包括但不限于 LiCoO_2 (LCO)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)、 LiMn_2O_4 以及变体(LMO)、 LiFePO_4 (LFP)、 FeF_2 、 CuF_2 和S。

[0227] 对于包括锂-硅-碳复合物的电池,可以改变阴极与阳极的配对比率,其中比率基于容量阴极与容量阳极,例如以Ah阴极比Ah阳极为单位、或以 Ah/cm^2 阴极比 Ah/cm^2 阳极为单位。例如,阴极与阳极容量的比率可以0.7至1.3变化。在某些实施方案中,阴极与阳极容量的比率可以0.7至1.0、例如0.8至1.0、例如0.85至1.0、例如0.9至1.0、例如0.95至1.0变化。在其它实施方案中,阴极与阳极容量的比率可以1.0至1.3、例如1.0至1.2、例如1.0至1.15、例如1.0至1.1、例如1.0至1.05变化。在其它实施方案中,阴极与阳极容量的比率可以0.8至1.2、例如0.9至1.1、例如0.95至1.05变化。

[0228] 在优选的实施方案中,对于包含锂-硅-碳复合物的电池,阴极与阳极的配对小于1.00并且首次循环效率大于80%、例如大于85%、例如大于90%、例如大于91%、例如大于92%、例如大于93%、例如大于94%、例如大于95%、例如大于96%、例如大于97%、例如大于98%、例如大于99%。

[0229] 对于包含锂-硅-碳复合物的全电池锂硅电池,可以改变用于充电和放电的电压窗口。在这点上,电压窗口可以如本领域已知的那样变化。例如,如本领域已知的阴极的选择在所选择的电压窗口中起作用。电压窗口的实例例如在相对于 Li/Li^+ 的电势方面从2.0V至5.0V、例如2.5V至4.5V、例如2.5V至4.2V变化。在这样的实施方案中,锂碳复合阳极的电镀电压(电池的充电)为0至-100mV、例如0至-50mV、例如0至-40mV、例如0至-30mV、例如0至-20mV、例如0至-10mV、例如0至-5mV、例如0至-1mV。

[0230] 为了评估锂-硅-碳阳极在恒定电流充电/放电循环时抑制锂枝晶形成的能力,可以评估具有锂金属箔作为对电极和锂碳复合物作为活性材料包含在工作电极内的半电池的性能。具体地,半电池的电化学测试包括恒流充电/放电循环,具有最小化或消除由于锂枝晶形成引起的短路的期望结果。

[0231] 对于包含锂-硅-碳复合物的全电池锂硅电池,用于调节电池的策略可以如本领域已知的那样变化。例如,调节可以通过一个或多个充电和放电循环以各种速率(例如以比期望的循环速率慢的速率)来完成。如本领域已知的,调节过程还可以包括打开锂离子电池、抽空在调节过程中产生的任何气体、随后再密封锂离子电池的步骤。

[0232] 对于包含锂-硅-碳复合物的锂硅碳电池,循环速率可以如本领域已知的那样变化,例如,速率可以为C/20至20C、例如C10至10C、例如C/5至5C。在某些实施方案中,循环速率是C/10。在某些实施方案中,循环速率是C/5。在某些实施方案中,循环速率是C/2。在某些实施方案中,循环速率为1C。在某些实施方案中,循环速率是1C,其中速率周期性降低至较慢速率,例如以每第20个循环采用的C/10速率在1C下循环。在某些实施方案中,循环速率是

2C。在某些实施方案中,循环速率是4C。在某些实施方案中,循环速率为5C。在某些实施方案中,循环速率为10C。在某些实施方案中,循环速率为20C。

[0233] 在某些实施方案中,电解质可以包含已知提供改进的性能的各种添加剂,例如氟代碳酸亚乙酯(FEC)或其它相关的氟代碳酸酯化合物、或酯共溶剂(诸如丁酸甲酯、碳酸亚乙烯酯),以及已知改进电化学性能的其他电解质添加剂。

[0234] 当在半电池中测试时,锂-硅-碳复合物的库仑效率可以被平均,例如在循环5或之后被平均。在某些实施方案中,具有的极耐久的锂嵌入的复合物的平均效率大于0.9、或90%。在某些实施方案中,平均效率大于0.95或95%。在某些其它实施方案中,平均效率为0.99或更大、例如0.991或更大、例如0.992或更大、例如0.993或更大、例如0.994或更大、例如0.995或更大、例如0.996或更大、例如0.997或更大、例如0.998或更大、例如0.999或更大、例如0.9991或更大、例如0.9992或更大、例如0.9993或更大、例如0.9994或更大、例如0.9995或更大、例如0.9996或更大、例如0.9997或更高、例如0.9998或更高、例如0.9999或更高。

[0235] 为了测量浸渍到多孔碳的孔隙率中的硅的相对量,可以使用热重分析(TGA)。TGA可以用于评估存在于多孔碳的孔隙率内的硅的比例相对于总硅含量的比例,即,孔隙率内和颗粒表面上的硅的总和。当硅-碳复合物在空气中加热时,样品在约300°C至500°C下开始表现出质量增加,其反映出硅至SiO₂的初始氧化,然后样品随着碳燃烧掉表现出质量损失,然后样品表现出质量增加,其反映出硅向SiO₂的恢复转化,随着温度接近1100°C,硅氧化完成,质量增加趋向于渐近值。为了该分析的目的,假定当样品从800°C加热至1100°C时记录的最小质量表示碳燃烧完成的点。超过该点的任何进一步的质量增加对应于硅至SiO₂的氧化,并且在氧化完成时的总质量是SiO₂。因此,碳燃烧后未氧化的硅的百分比作为硅的总量的比例可以使用以下式来确定:

$$[0236] \quad Z = 1.875x[(M1100 - M) / M1100] \times 100$$

[0237] 其中M1100是在1100°C的温度下完成氧化时样品的质量,并且M是当样品从800°C加热至1100°C时记录的最小质量。

[0238] 在不受理论约束的情况下,在TGA条件下,硅氧化的温度与氧原子通过氧化物层的扩散而在硅上的氧化物涂层的长度尺度有关。因此,由于存在于这些表面上的涂层必然更薄,存在于碳孔隙内的硅将会比颗粒表面沉积的硅在更低的温度下氧化。以这种方式,Z的计算被用于定量地评估未被浸渍在多孔碳支架的孔隙内的硅的分数。

[0239] 在优选的实施方案中,Z小于30、Z小于20、Z小于15、Z小于10、Z小于5、Z小于4、Z小于3、Z小于2、Z小于1、或Z小于0.1。这种优选水平的Z可以与锂-硅-碳复合物的其它性质结合,例如表1中所示的一种、几种或所有性质。可选地,这种优选水平的Z可以与表2中所示的一种、几种或所有性质结合。

[0240] 实施例

[0241] 实施例1. 各种碳支架材料的性质。各种碳支架材料的性质示于表3中。示例性的碳材料在诸如总孔体积(例如从0.5cm³/g变化至大于2cm³/g,以及微孔、中孔和大孔的不同百分比)的性质上变化。

[0242] 表3. 各种碳支架材料的性质。

碳支架 #	表面积 (m ² /g)	孔体积 (cm ³ /g)	%微孔	%中孔	%大孔
1	1710	0.762	93.1	6.8	0.1
2	1744	0.72	97.2	2.7	0.1
3	1581	0.832	69.1	30.9	0.1
4	1710	0.817	80.1	19.9	0
5	1835	0.9	82.2	17.8	0
6	1475	1.06	52.4	47.6	0
7	453	0.5	3.9	91.1	5.1
8	787	2.284	0	59.1	40.9
9	1713	0.76	91	9	0

[0244] 实施例2. 各种碳支架材料的粒度分布. 各种碳支架材料的粒度分布通过使用本领域已知的激光衍射粒度分析仪测定. 表4给出了数据, 特别是Dv1、Dv10、Dv50和Dv90以及Dv100。

[0245] 表4. 各种碳支架材料的性质。

碳支架 #	粒度特征
1	Dv1 = 1.2 μm, Dv10 = 2.5 μm, Dv50 = 6.9 μm, Dv90 = 11.5 μm, Dv100 = 20.1 μm
2	Dv1 = 1.09, Dv10 = 3.4 μm, Dv50 = 7.67 μm, Dv90 = 13.3 μm, Dv100 = 17.8
4	Dv1 = 0.81, Dv10 = 1.9 μm, Dv50 = 6.4 μm, Dv90 = 16.6 μm, Dv100 = 26.5
5	Dv1 = 0.62, Dv10 = 1.1 μm, Dv50 = 4.2 μm, Dv90 = 15.8 μm, Dv100 = 29.8
8	Dv1 = 1.3, Dv10 = 3.7 μm, Dv50 = 16 μm, Dv90 = 35.2 μm, Dv100 = 50.7
9	Dv1 = 1.2 μm, Dv,10 = 2.7 μm, Dv50 = 7.6 μm, Dv90 = 12.3 μm, Dv100 = 20.7 μm

[0247] 实施例3. 通过CVI生产硅-碳复合材料. 使用碳支架1, 如下通过CVI生产硅-碳复合物(硅-碳复合物1). 将质量为0.2克的无定形多孔碳放置在2英寸×2英寸的陶瓷坩埚中, 然后置于水平管式炉的中心. 将炉密封并用氮气以500立方厘米/分钟(ccm)连续吹扫. 将炉的温度以20°C/min升高至450°C的峰值温度, 在该峰值温度下使其平衡30分钟. 此时, 关闭氮气, 然后分别以50ccm和450ccm的流率引入硅烷和氢气, 总停留时间为30分钟. 在停留时间之后, 关闭硅烷和氢气, 并且再次将氮气引入到炉中以吹扫内部气氛. 同时, 关闭炉热并使其冷却至环境温度. 随后将完成的硅-碳材料从炉中取出. 对于锂-碳复合物或含锂前体的多孔碳骨架, 可以完成该相同的CVI过程。

[0248] 实施例4. 各种复合材料的分析。采用表3和表4中描述的碳支架样品以实施例3中一般描述的静态床配置, 采用CVI方法, 生产各种硅-碳复合材料。这些硅-碳样品使用一系列的工艺条件制备: 硅烷浓度1.25%至100%、稀释气体氮气或氢气、碳支架起始质量0.2g至700g。对于锂-碳复合物或含锂前体的多孔碳骨架的CVI处理, 可以完成类似的生产策略。

[0249] 测定硅-碳复合物的表面积。还通过TGA分析硅-碳复合物以确定硅含量和Z。还在半电池纽扣电池中测试硅-碳复合材料。用于半电池纽扣电池的阳极可以包括60%至90%硅-碳复合物、5%至20%Na-CMC (作为粘合剂) 和5%至20%超级C45 (作为导电增强剂), 并且电解质可以包括2:1的碳酸亚乙酯:碳酸二乙酯、1M LiPF₆和10%氟代碳酸亚乙酯。半电池纽扣电池可以在25°C下以C/5的速率循环5个循环, 然后之后以C/10的速率循环。电压可以在0V至0.8V循环, 可选地, 电压可以在0V至1.5V循环。根据半电池纽扣电池数据, 可以测量最大容量以及在从循环7至循环20的循环范围内的平均库仑效率(CE)。各种硅-碳复合物的物理化学和电化学性质示于表5中。

[0250] 表5. 各种硅-碳材料的性质。

[0251]

硅-碳复合物 #	碳支架 #	表面积 (m ² /g)	Si 含量 (%)	Z	最大容量 (mAh/g)	平均 CE (7-20)
1	1	7	45.0	0.2	1433	0.9981
2	1	7	45.4	0.6	1545	0.9980
3	1	6	45.8	0.6	1510	0.9975
4	2	3.06	50.1	1.0	1665	0.9969
5	2	1.96	51.3	2.0	1662	0.9974
6	3	140	43.1	3.2	832	0.9941
7	2	1.61	48.7	2.8	1574	0.9977
8	2	2	48.5	3.0	1543	0.9972
9	1	8	46.3	0.2	1373	0.9976
10	4	44	51.2	6.2	1614	0.9975
11	5	94	48.9	6.2	1455	0.9969
12	6	61	52.1	10.6	2011	0.9869
13	7	68.5	34.6	17.2	1006	0.9909
14	8	20	74	33.5	2463	0.9717
15	8	149	57.7	34.5	1892	0.9766
16	8	61.7	68.9	38.7	2213	0.9757
17	9	11	46.1	0.8	1876	0.9990
18	9	11	46.7	2.0	1940	0.9985
19	9	15.1	46.8	1.7	待定	待定
20	9	4.1	47.9	4.2	1990	待定
21	9	5	48.1	4.6	2070	待定

[0252] 从这些数据可以看出, 对于具有低Z的硅-碳样品, 平均库仑效率显著增加。特别地, 具有低于10.0的Z的所有硅-碳样品表现出平均库仑效率 ≥ 0.9941 , 并且具有高于10的Z的所有硅-碳样品(硅-碳复合物样品12至硅-碳复合物样品16)被观察到具有 ≤ 0.9909 的平均库仑效率。在不受理论约束的情况下, Z < 10 的硅-碳样品的较高库仑效率在全电池锂离子

电池中提供了优异的循环稳定性。对表格的进一步研究揭示了令人惊讶且出乎意料的发现, $Z < 10$ 并且还包含具有 > 69.1 微孔率的碳支架的硅-碳复合物样品的组合提供了 ≥ 0.9969 的平均库仑效率。

[0253] 因此,在优选的实施方案中,锂-硅-碳复合材料包含小于10的Z、例如小于5的Z、例如小于3的Z、例如小于2的Z、例如小于1的Z、例如小于0.5的Z、例如小于0.1的Z、或零的Z。Z的这种优选含量可以与锂-硅-碳复合物的其它性质结合,例如表1中所示的一种、几种或所有性质。可选地,Z的这种优选含量可以与表2中所示的一种、几种或所有性质结合。

[0254] 实施例5.用于制备锂-硅-碳复合物的熔化侵入到多孔碳后进行CVI的方法。将多孔碳颗粒放置在金属或陶瓷坩锅中并与一部分箔或粉末形式的锂金属物理混合。调整Li:C重量比以便部分地填充碳的可用孔体积,从而允许一些残余空隙(例如,0.01w/w Li:C、0.02w/w Li:C、0.05w/w Li:C、0.1w/w Li:C、0.2w/w Li:C、0.3w/w Li:C、0.4w/w Li:C或0.5w/w Li:C)。然后在惰性气氛(例如,氩气、氮气、氦气或真空)中将混合物加热至至少锂金属的熔点(例如,180°C、190°C、200°C、220°C、250°C、300°C、400°C等)。混合物在峰值温度下停留一段时间(例如,0.1小时、1小时、2小时、5小时、10小时、24小时等),以允许熔化锂经由毛细力渗透碳孔结构。此时形成锂-碳复合物,随后冷却至环境温度并取出用于处理。可以如本公开中一般描述的那样还原存在于锂-碳复合物中的锂。锂-碳复合物可以经由CVI被进一步处理以将硅掺入多孔碳骨架的一个或多个孔中。

[0255] 在另一个实施方案中,锂金属和多孔碳粉末在相同的加热反应器环境中保持分离,并且将温度加热得更热以增加熔化锂的蒸气压(例如,900°C、1000°C、1100°C、1200°C、1300°C、1350°C等)。这将促进锂金属经由毛细冷凝在碳的孔结构内的气相沉积。因此,Li:C比率将通过在峰值温度下的停留时间(例如,0.1小时、1小时、2小时、5小时、10小时、24小时等)来控制。

[0256] 在另一个实施方案中,锂金属源为用于等离子体物理气相沉积设备的电极/靶的形式,并且多孔碳用作反电极。通过在氩气的分压下在电极之间施加偏置电压来进行合成。这促进经由离子轰击来蒸发锂金属,导致锂金属沉积发生在多孔碳上。沉积速率可以通过所施加的偏置电压和电流来控制。Li:C比率可以通过与上述实施方案类似的停留时间来控制。

[0257] 实施例6.用于制备锂-硅-碳复合物的熔化侵入到硅-碳复合物中的方法。将硅-碳复合颗粒放置在金属或陶瓷坩锅中并与一部分箔或粉末形式的锂金属物理混合。调整Li:硅-碳复合物的重量比以便部分地填充碳的可用孔体积,从而允许一些残余空隙(例如,0.01w/w Li:硅-碳复合物、0.02w/w Li:硅-碳复合物、0.05w/w Li:硅-碳复合物、0.1w/w Li:硅-碳复合物、0.2w/w Li:硅-碳复合物、0.3w/w Li:硅-碳复合物、0.4w/w Li:硅-碳复合物或0.5w/w Li:硅-碳复合物)。然后在惰性气氛(例如,氩气、氮气、氦气或真空)中将混合物加热至至少锂金属的熔点(例如,180°C、190°C、200°C、220°C、250°C、300°C、400°C等)。混合物在峰值温度下停留一段时间(例如,0.1小时、1小时、2小时、5小时、10小时、24小时等),以允许熔化锂经由毛细力渗透碳孔结构。此时形成锂-硅-碳复合物,随后冷却至环境温度并取出用于处理。

[0258] 在另一个实施方案中,锂金属和硅-碳复合物在相同的加热反应器环境中保持分离,并且将温度加热得更热以增加熔化锂的蒸气压(例如,900°C、1000°C、1100°C、1200°C、

1300°C、1350°C等)。这将促进锂金属经由毛细冷凝在碳的孔结构内的气相沉积。因此, Li:C比率将通过在峰值温度下的停留时间(例如, 0.1小时、1小时、2小时、5小时、10小时、24小时等)来控制。

[0259] 在另一个实施方案中, 锂金属源为用于等离子体物理气相沉积设备的电极/靶的形式, 并且多孔碳用作反电极。通过在氩气的分压下在电极之间施加偏置电压来进行合成。这促进经由离子轰击来蒸发锂金属, 导致锂金属沉积发生在多孔碳上。沉积速率可以通过所施加的偏置电压和电流来控制。Li:C比率可以通过与上述实施方案类似的停留时间来控制。

[0260] 可以如本公开中一般描述的那样还原存在于锂-硅-碳复合物中的锂。

[0261] 实施例7. 用于合成锂-硅-碳复合物的溶液侵入到多孔碳骨架中的方法。在典型的实施方案中, 在惰性气体环境(例如, 氩气、氮气、氦气等)中制备萘在无水非质子醚溶剂(例如, 四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二乙醚等)中的溶液。在搅拌或超声处理的同时, 将一部分锂金属(与萘的摩尔比为1:1)以箔、丸粒或粉末的形式添加至溶液中。使锂金属完全溶解成透明绿色溶液。然后将多孔碳以所需的Li:C比率添加至溶液中, 如实施例5所示。随后, 经由与非醚非质子溶剂(例如, 甲苯、乙腈等)进行溶剂交换随后蒸发来从混合物中除去溶剂和萘, 产生干燥的锂-碳复合材料, 然后可以去除所述干燥的锂-碳复合材料以经由硅烷CVD进行处理, 产生锂-硅-碳复合物。在CVD过程之前, 可以如本公开中一般描述的那样还原存在于锂-碳复合物中的锂。

[0262] 在另一个优选的实施方案中, 然后将混合物加热至一定温度以促进萘和溶剂物质两者的蒸发(例如, >220°C)。仅留下锂-碳复合材料并放弃使用额外的溶剂。然后可根据本文中一般描述的程序经由硅CVD进一步处理如针对该实施例讨论的这种锂-碳复合物, 产生锂-硅-碳复合物, 并且可如本公开中一般描述的那样还原存在于锂-硅-碳复合物内的锂。

[0263] 实施例8. 用于合成锂-硅-碳复合物的溶液侵入到硅-碳复合物中的方法。在典型的实施方案中, 在惰性气体环境(例如, 氩气、氮气、氦气等)中制备萘在无水非质子醚溶剂(例如, 四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二乙醚等)中的溶液。在搅拌或超声处理的同时, 将一部分锂金属(与萘的摩尔比为1:1)以箔、丸粒或粉末的形式添加至溶液中。使锂金属完全溶解成透明绿色溶液。然后将经由CVD产生的硅-碳复合物以所需的Li:C比率添加至溶液中, 如实施例6所示。随后, 经由与非醚非质子溶剂(例如, 甲苯、乙腈等)进行溶剂交换随后蒸发来从混合物中除去溶剂和萘, 产生干燥的锂-碳复合材料。

[0264] 在另一个优选的实施方案中, 然后将混合物加热至一定温度以促进萘和溶剂物质两者的蒸发(例如, >220°C)。仅留下锂-碳复合材料并放弃使用额外的溶剂。

[0265] 可以如本公开中一般描述的那样还原存在于锂-硅-碳复合物内的锂。

[0266] 实施例9. 用于锂-碳复合物的气相合成方法。通过使多孔碳颗粒经受含锂前体气体和升高的温度以实现锂化学气相渗透(CVI), 在多孔碳支架的孔内产生锂。例如, 升高的温度高于含锂前体的沸点以实现其气化。在这方面, 示例性锂前体包括但不限于双(三甲基甲硅烷基)氨基锂、乙酰水杨酸锂、氨基锂、溴化锂、硼氢化锂、氯化锂、氢化锂和氢氧化锂及其混合物。含锂前体气体可以与其它惰性气体混合, 例如, 氮气、或氢气、或氩气、或氦气、或其组合。

[0267] 处理的温度和时间可以变化, 例如温度可以为50°C至900°C、例如50°C至250°C、例

如50°C至100°C、例如75°C至150°C、例如100°C至150°C、例如150°C至200°C、例如200°C至250°C、例如250°C至300°C、例如300°C至350°C、例如300°C至400°C、例如350°C至450°C、例如350°C至400°C、例如400°C至500°C、例如500°C至600°C、例如600°C至700°C、例如700°C至800°C、例如800°C至900°C、例如600°C至1100°C。

[0268] 气体混合物可以包含0.1%至1%的气态锂前体和剩余的惰性气体。可选地,气体混合物可以包含1%至10%的锂前体和剩余的惰性气体。可选地,气体混合物可以包含10%至20%的锂前体和剩余的惰性气体。可选地,气体混合物可以包含20%至50%的锂前体和剩余的惰性气体。可选地,气体混合物可以包含大于50%的锂前体和剩余的惰性气体。可选地,气体可以基本上是100%的锂前体气体。CVI工艺的压强可以变化。在一些实施方案中,压强是大气压。在一些实施方案中,压强低于大气压。在一些实施方案中,压强高于大气压。然后,如针对该实施例所讨论的这种锂-碳复合物可以经由硅CVI按照本文一般描述的方法进一步处理,产生锂-硅-碳复合物。

[0269] 在相关的实施方案中,通过使硅-碳复合颗粒经受含锂前体气体和升高的温度以实现锂化学气相渗透(CVI),将锂添加至硅-碳复合颗粒中。

[0270] 在多孔碳支架内,通过使多孔碳颗粒经受含锂前体气体和升高的温度以实现锂化学气相渗透(CVI)。例如,升高的温度高于含锂前体的沸点以实现其气化。

[0271] 实施例10.用于合成锂碳复合物的合金物质的添加。如本领域中已知的,锂金属在一些情况下可以与其它元素合金化以形成较低熔点(<180°C)的低共熔混合物。这些低共熔混合物可用于更容易地引导多孔碳结构内锂金属的形成/沉淀。在一个这样的实施方案中,多孔碳支架首先负载有包含合金前体的溶液形式(例如,水中0.1M硝酸银)的合金剂(例如,银)。经由本领域已知的作为初始润湿法的技术将溶液以低相对浓度(例如0.1%w/w Ag:C、1%w/w Ag:C、2%w/w Ag:C、5%w/w Ag:C或10%w/w Ag:C)添加到干燥多孔碳粉中。随后经由蒸发除去水溶剂,并且合金前体以离散的纳米颗粒(例如,直径为1nm至50nm)的形式在碳的整个孔结构中分解/还原为其金属中性氧化态(即,银金属)。然后,该Ag/C复合物可用作上述合成实施方案中描述的用于锂金属形成的主体材料。在实施例1的情况下,在存在银纳米颗粒的情况下,锂金属在碳孔内的熔化注入步骤将优先进行,因为约0.1w/wLi/Ag合金的低共熔熔点在比锂金属本身更低的温度下发生(即,143°C相对于纯锂的180°C)。当低共熔Li/Ag合金达到锂饱和点时,它将从低共熔熔体中析出固体锂,因此在最初残留银纳米颗粒的碳孔结构中引导大量锂金属的形成。在另一个实施方案中,如在实施例3的情况下,碳孔结构内的银纳米颗粒可以充当用于在CVI期间从锂前体气体沉积和随后合金化锂金属的催化晶种颗粒。

[0272] 实施例11.用于合成锂碳复合物的锂盐的还原。一个实施方案,其中通过将多孔碳颗粒与锂盐(例如,LiF、LiCl、LiNO₃、Li₂CO₃、LiI、LiBr、LiAlH₄、LiOH、Li₂O、LiO₂、Li₃N等)在升高的温度下在存在或不存在还原剂(例如,H₂、NaBH₄、草酸、葡萄糖、碳等)的情况下混合以将所述盐分解成锂金属,在多孔碳支架的孔内产生锂。锂盐可以预先溶解在溶剂(例如四氢呋喃、碳酸丙烯酯、丙酮等)中,以便更容易地流入/吸收到多孔碳支架的纳米孔中。还原温度和处理时间可以变化,例如温度可以为0°C至900°C、例如0°C至250°C、例如250°C至300°C、例如300°C至350°C、例如300°C至400°C、例如350°C至450°C、例如350°C至400°C、例如400°C至500°C、例如500°C至600°C、例如600°C至700°C、例如700°C至800°C、例如800°C至

900°C、例如600°C至1100°C。溶剂/盐混合物可以包含0.1%至1%的锂盐和剩余的液体溶剂。可选地,溶剂/盐的混合物可以包含1%至10%的锂盐和剩余的液体溶剂。可选地,溶剂/盐的混合物可以包含10%至20%的锂盐和剩余的液体溶剂。可选地,溶剂/盐的混合物可以包含20%至50%的锂盐和剩余的液体溶剂。可选地,溶剂/盐的混合物可以包含大于50%的锂盐和剩余的液体溶剂。可选地,溶剂/盐可以基本上是100%的锂盐。还原过程的压强可以变化。在一些实施方案中,压强是大气压。在一些实施方案中,压强低于大气压。在一些实施方案中,压强高于大气压。

[0273] 实施例12.形成锂碳复合物的电化学方法。在一个实施方案中,锂碳复合物可以通过电镀机制合成,其中在包含锂盐(例如, LiPF_6 、 LiFSI 、 LiTFSI 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiNO_3 等)和无水有机溶剂(例如,碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、1,3-二氧戊环、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、乙腈等)的液体电解质中,将电解池与彼此分离的多孔碳工作电极(通过在铜箔或镍片集电器上进行浆料浇铸制备)和锂金属对电极组装在一起。施加负偏置电压(例如,-1V、-2V、-3V、-4V、-5V、-6V等)以促进多孔碳电极中的 Li^+ 还原。所转移的电荷量(Ah)用于跟踪Li金属负载,并且随后一旦达到期望的Li负载就停止所施加的电压。然后将锂-碳电极转移到Li离子电池中并用作阳极。

[0274] 与上述类似的实施方案,其中多孔碳电极在辊对辊涂布机上制备,该辊对辊涂布机随后被传送到容纳在惰性气氛中的电解槽(如上所述)中,在该惰性气氛中如以上实施方案所述施加负偏置电压,并且在电极在辊上连续运动的同时进行锂电镀。因此,锂金属负载的程度由辊对辊设备的传送速度决定。此外,电解槽可以包括溶解的聚合物(例如,聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚多巴胺等),使得当电极离开槽并随后干燥时,聚合物膜留在电极表面上,充当对大气的屏障,从而使在多孔碳中形成的锂金属的氧化最小化。

[0275] 在另一个更优选的实施方案中,锂电镀可以在组装好的Li离子电池中原位进行,其中(上述的)多孔碳电极是阳极,并且本领域已知的常规的含Li过渡金属氧化物(例如 LiFePO_4 、 LiCoO_2 、NCA、NMC111、NMC532、NMC622等)用作阴极。当电池被充电到其100%充电的工作电压(例如4.2V)时,发生锂电镀。在该“无阳极”结构中, Li^+ 源是阴极。当电池放电时,该过程相反(Li^+ 从多孔碳电极剥离)。该实施方案是优选的,因为它不需要在电池外部的环境中处理活性锂金属,而且由于阴极在系统中作为 Li^+ 的唯一来源,电池的能量密度可以得到改善。

[0276] 实施例13.锂碳复合物的末端涂覆方法。由于锂金属在大气条件(例如,与水、氧气和二氧化碳的氧化反应)下的高反应性,可能有必要利用本文所述的末端涂覆方法涂覆/保护锂的表面。在一个实施方案中,如实施例1至实施例6中描述的合成LCC之后,随后将复合物加热到一定温度(例如,400°C至1000°C)以促进烃气体(例如,乙炔、丙烯、乙烯、甲烷、丙烷、丙二烯/丙炔等)的分解。在峰值温度下,将烃气体引入到包括LCC材料的加热腔室中,并且允许根据反应方程式 $\text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$ 在LCC材料的表面上进行化学气相沉积反应来沉积碳。涂层的厚度可以通过烃气体存在的停留时间(例如,0.1小时至6小时)来控制。碳涂层的施加随后将保护硅在大气条件下不被氧化。在另一个实施方案中,LCC材料可以涂覆有聚合物(例如,聚多巴胺、聚丙烯腈、聚苯胺、聚吡咯等)以允许较低温度(例如,<200°C)的处理。

[0277] 实施例14.表面官能度方法和度量。可以改变本公开的包含碳和锂的复合材料的表面官能度,以获得期望的电化学性质。颗粒的复合材料的一个这样的性质是复合材料表

面处相对于复合材料内部的原子种类的浓度。颗粒的复合材料的表面相对于内部的原子种类的浓度的这种差异可以如本领域已知的那样来确定,例如通过x射线光电子能谱法(XPS)测定。例如,通过该方法可以确定表面(定义为颗粒的表面的末端5nm)处的Li:C的浓度。在一些实施方案中,表面处的Li:C的比率为约0.1:1至10:1。在某些实施方案中,表面处的Li:C的比率为约0:1。在其它实施方案中,表面处的Li:C的比率为约1:0。在另一个实例中,表面处的Li:O比率为约0:1至1:0。

[0278] 可以预测表面官能度的另一种性质是LCC复合材料的pH。本公开的复合材料包括小于1至约14、例如小于5、5至8或大于8的pH值。在一些实施方案中,复合材料的pH小于4、小于3、小于2或甚至小于1。在其它实施方案中,复合材料的pH为约5至6、约6至7、约7至8、或8至9、或9至10。在其它实施方案中,复合材料的pH高且pH范围大于8、大于9、大于10、大于11、大于12、或甚至大于13。

[0279] 用于测定碳结构的其它方法和度量包括X-射线衍射(XRD)和拉曼光谱分析。关于XRD,碳材料的石墨性质可以通过监测在对应于各种米勒(Miller)指数的各种 2θ 处的峰强度来评估。在不受理论束缚的情况下,石墨的衍射线被分类为各种组,例如001、hk0和hk1的指数,这主要是因为结构中的强各向异性。一个这样的种类是002,对应于石墨的基面,其位于 $2\theta \sim 26^\circ$;该峰在高度石墨化的碳材料中是突出的。具有较小程度的石墨性质和小的晶粒尺寸的碳材料由于堆叠层的程度较低,特征可能是非常宽的001线(例如,002)和偏移(例如 $2\theta \sim 23^\circ$),以及不对称的hk线(例如,10对应于 $2\theta \sim 43^\circ$)。此外,Scherrer公式可用于从002线计算晶粒尺寸(Lc)和从100线计算晶粒尺寸(La)。

[0280] 关于拉曼光谱,该方法也可以用于评估本领域中报道的碳的石墨性质。拉曼D和G带的位置、形状和大小是本领域已知的,用于对于 $>2\text{nm}$ 粒度通过Tuinstra Koenig (TK)模型计算La值,或者当TK模型计算 $<2\text{nm}$ 粒度时通过Ferrari (FR)模型计算La值(Ferrari, A.C., & Robertson, J. (1970); Tuinstra, F., & Koenig, J.L. (1970). Raman spectrum of graphite. The Journal of Chemical Physics, 53 (3), 1126-1130)。Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Physical Review B, 61 (20), 14095-14107)。这些模型提供了碳材料中的无序性的度量并且表示了碳材料中的石墨烯结晶片的长度。

[0281] 另一种分析方法是使用惰性气体融合仪器测定氧、氮和氢。锂-碳复合材料可以包含不同量的碳、氧、氢和氮,其通过本领域已知的惰性气体融合仪器(LECO ONH 836)测量。将锂-碳复合物样品在石墨电弧炉中在流动的氦气下快速加热至约 3000°C 。样品中的氧被碳热还原成 CO_2 和/或 CO ,其被夹带在氦气流中并使用IR光谱仪在下游定量。氢以 H_2 的形式从样品中析出, H_2 在气相中催化转化为 H_2O ,并且还使用IR光谱仪定量。最后,氮气以 N_2 的形式从样品中析出,并使用热导检测器定量。

[0282] 在一些实施方案中,锂-碳复合材料包含0至90%、例如0.1%至1%、例如1%至3%、例如1%至5%、例如1%至10%、例如10%至20%、例如20%至30%、例如30%至90%的氮含量。在一些实施方案中,氧含量为0至90%、例如0.1%至1%、例如1%至3%、例如1%至5%、例如1%至10%、例如10%至20%、例如20%至30%、例如30%至90%。

[0283] 实施例15. 锂-碳复合物在环境条件下的稳定性。锂金属在环境条件下的不稳定性在本领域中是众所周知的。本公开提供了在多孔碳支架内被保护的锂,所述多孔碳支架具

有施加到复合颗粒上的任选的末端涂层。这种保护可以用锂在碳支架内的限制来描述,并且表现为在空气(氧)中反应性降低或消除,与其它电池组件(化学)接触的稳定性,操作中的稳定性(电化学),以及在电池循环时抑制枝晶。例如,可以通过H₂释放和/或总量来测量与有机溶剂反应的度量,例如开始时间或严重程度。可选地,可以测量空气中锂-碳的锈蚀/变色/氧化的开始时间或严重程度。可选地,可以通过TGA/DSC通过测量由于复合物内的锂的氧化引起的质量吸收来评估稳定性。此外,DSC也已知提供关于锂熔点的信息,其变化产生关于碳支架孔隙率内锂的稳定性和/或布置的信息。可选地,可以测量半电池相对于锂金属的稳定性,以确定直到枝晶失效(即半电池的短路)的恒电流循环的次数。可选地,可通过小角度X射线散射(SAXS)或中子散射来评估稳定性,以确定锂在多孔碳的孔中的分布和尺寸。

[0284] 实施例16.用于制备锂-硅合金-碳复合材料的溶液侵入方法。在示例性溶液侵入方法中,通过在惰性(氩)气氛下剧烈搅拌,将0.2克的Li金属溶解在含有3.66克的萘和28.6mL的四氢呋喃(THF)的1摩尔溶液中,直至获得深绿色半透明溶液。然后将1.0克的硅-碳复合物添加至28.6mL的Li-萘/THF溶液中并使其浸泡15分钟。锂化通过化学反应进行,其中锂单独与硅合金化,与碳进行嵌入,并转化硅-碳复合物的氧化物组分。在浸泡之后,在使用无水THF的五个离心/漂洗步骤之后收集锂合金化硅-碳复合物,然后在真空下干燥。

[0285] 在图1中描绘了原样硅-碳复合材料和锂合金化的硅-碳复合物的X射线衍射光谱。在氩气填充的手套箱中,通过用Kapton胶带覆盖,在不暴露于空气的情况下收集两个光谱。纯硅-碳复合物显示无定形硅和碳的特征光谱。锂合金化的硅-碳复合物保持无定形态,仅在2 θ 为20和45的区中有轻微的增加。这表明作为溶液侵入方法的结果,没有形成非活性结晶锂相,例如氢氧化锂、氧化锂或碳酸锂。

[0286] 为了理解锂合金化的硅-碳复合物在环境气氛下的氧化行为,在不使用Kapton带的情况下进行随后的XRD分析。图2中描绘的结果为在暴露于大气中仅约40分钟后显示非常小的变化,但在大气中约24小时后明显出现结晶碳酸锂(ICDD PDF#009-0359)。

[0287] 经由表6中显示的X-射线光电子能谱(XPS)分析硅-碳复合物和锂合金化的硅-碳复合物的元素组成。由于该技术的性质,样品在分析之前暴露于空气中,并且元素组成仅表示材料表面的约10纳米深度。纯硅-碳复合物表现出特征量的硅、碳和氧,而锂合金化的硅-碳复合物表现出高锂原子分数以及相应的低硅信号,这表明在暴露于空气时发生显著的氧化膜形成,导致锂的脱合金和随后形成Li_xO_yC_z部分(例如LiOH、Li₂O、Li₂CO₃)。

[0288] 表6. 纯硅-碳复合物和锂合金化的硅-碳复合物的X射线光电子能谱结果。

样品	碳 (以%计)	硅 (以%计)	氧 (以%计)	锂 (以%计)
[0289] Si-C 复合物	23	39.7	37.4	0
Li-Si-C 复合物	37.3	0.25	37.1	25.4

[0290] 实施例17.经由溶液侵入来处理电极以产生锂-硅合金-碳复合物的电化学测试。将硅-碳复合物的电极制备成水性浆料,其具有分别由硅-碳复合物、作为导电添加剂的超级C45和作为粘合剂的聚丙烯酸钠(Na-PAA)组成的80:10:10的重量组成。将浆料涂覆在作

为集流体的铜箔上,然后在80°C下干燥约30分钟,然后在120°C下真空干燥约2小时,然后转移到用于电池组装的氩气填充的手套箱中。

[0291] 从涂覆的片上冲压出直径约0.5英寸的电极,随后在1M的Li-联苯的THF溶液中浸泡30分钟,以允许经由溶液侵入进行锂合金化。从溶液中回收锂合金化的硅-碳复合物电极,并使用纯THF冲洗以去除残余的Li-联苯成分,然后在惰性气氛下于环境温度(约27°C)干燥。使用Celgard 2325三层聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯作为隔膜, Li金属箔作为对电极,将具有10wt%氟代碳酸亚乙酯的碳酸亚乙酯:碳酸二乙酯为2:1w/w中的1M LiPF₆用作基础电解质,将锂合金化的硅-碳复合物电极组装成CR2032半电池。在电流/恒电位仪上测试半电池,其中使电池在开路电压(OCV)下静置6小时,测量的电压为0.573V(相对于Li/Li⁺)。然后以约150mAh/g(C/10)的速率恒流(恒定电流)放电(锂化)至0.005V(相对于Li/Li⁺),随后以相同的恒定电流充电(脱锂)至1.5V(相对于Li/Li⁺),构成1个循环。首次循环效率(FCE)和重量容量根据该循环确定,结果描绘在表2中。又进行两次C/10放电/充电循环,随后在300mAh/g(C/5)下进行七个循环。

[0292] 图3显示了使用实施例17中概述的方法的变量制备的硅-碳复合物和两种锂合金化的硅-碳复合物的循环稳定性性能。锂合金化机制能够提高循环间库仑效率和容量保持率。表7总结了根据实施例17制备的一系列锂合金化的硅-碳复合物的合成条件和电化学测试结果。除了样品17-C1和C2(未进行渗透过程的对照)之外,对于这些样品,锂盐是萘锂或联苯锂,渗透温度是25°C至40°C,载体溶剂是二甲氧基甲烷或四氢呋喃。

[0293] 表7.以电极形式制备的锂合金化的硅-碳复合物的合成条件及电化学性质。

样品	Li 摩尔 浓度 (M)	电极配 比	粘合剂	浸渍 时间 (分 钟)	OCV (相 对 于 Li/Li ⁺)	FCE @ 0.8V	FCE @ 1.5V	首次循环 插入容量 (mAh/g)	首次循环 提取容量 (mAh/g)
17-C0	0	80:10:10	PAA	N/A	2.19	81.6	92.6	1621	1500
17-C1	0	70:15:15	SBR/CMC	N/A	2.74	75.65	86.15	1954	1684
17-1	0.5	70:15:15	SBR/CMC	10	1.85	80.38	90.30	2045	1847
17-2	0.5	70:15:15	SBR/CMC	10	TBD	TBD	TBD	TBD	TBD
17-3	0.5	70:15:15	SBR/CMC	30	TBD	TBD	TBD	TBD	TBD
17-4	0.5	70:15:15	SBR/CMC	30	1.22	78.12	90.13	1331	1199
[0294] 17-5	0.5	70:15:15	SBR/CMC	60	TBD	TBD	TBD	TBD	TBD
17-6	0.5	70:15:15	SBR/CMC	60	1.22	72.46	84.56	1130	955
17-7	0.5	70:15:15	SBR/CMC	120	0.847	77.04	88.19	1680	1481
17-8	0.5	70:15:15	SBR/CMC	120	TBD	TBD	TBD	TBD	TBD
17-9	0.5	70:15:15	SBR/CMC	120	0.847	80.10	92.60	1382	1281
17-10	1	94:2:4	PVdF	30	0.498	49.40	55.90	802	448
17-11	1	70:15:15	SBR/CMC	30	0.693	83.81	98.11	1119	1097
17-C2	0	94:2:4	PVdF	30	2.635	74.20	84.20	1825	1537
17-13	1	94:2:4	PVdF	30	0.531	38.31	43.09	1080	465
17-14	1	70:15:15	SBR/CMC	45	0.631	85.52	102.3	951	973
17-15	1	90:5:5	CMC	30	0.596	73.46	83.46	1308	1092
17-16	1	80:10:10	PAA	30	0.573	93.62	110.8	906	1004

[0295] TBD=待测定;PAA=聚丙烯酸;SBR=苯乙烯-丁二烯橡胶,CMC=羧甲基纤维素;PVdF=聚偏二氟乙烯

[0296] 具体实施方式实施方案1.包含多个复合颗粒的颗粒材料,其中复合颗粒包含:(i)多孔碳骨架;(ii)多个纳米级无定形元素硅畴,位于多孔碳骨架的微孔和/或中孔内;以及(iii)多个锂畴,包括锂-硅合金畴、非硅合金畴或其组合。

[0297] 实施方案2.根据实施方案1的复合物,其中多孔碳骨架包括不小于 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积、不大于2nm的DPv80、不大于50nm的DPv99以及0.1微米至50微米的Dv50。

[0298] 实施方案2.根据实施方案1的复合物,其中多孔碳骨架包括不小于 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积、不大于2nm的DPv70、不大于50nm的DPv90以及0.1微米至50微米的Dv50。

[0299] 实施方案3.根据实施方案1的复合物,其中多孔碳骨架包括不小于 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积、不大于2nm的DPv80、不大于50nm的DPv99以及0.1微米至50微米的Dv50。

[0300] 实施方案4.根据实施方案1至实施方案3中任一项的复合物,其中多孔碳骨架包括不小于 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积。

[0301] 实施方案5.根据实施方案1至实施方案4中的任一实施方案的复合物,其中硅含量

为30%至70%并且锂含量为0.1%至20%。

[0302] 实施方案6.根据实施方案1至实施方案5中的任一实施方案的复合物,其中颗粒形状是球形。

[0303] 实施方案7.根据实施方案1至实施方案6中的任一实施方案的复合物,其中粒度分布包括两种或更多种模式。

[0304] 实施方案8.根据实施方案1至实施方案7中的任一实施方案的复合物,其中复合物粒度分布包括多个模式。

[0305] 实施方案9.根据实施方案1至实施方案8中的任一实施方案的复合物,其中复合物粒度分布包括左偏态。

[0306] 实施方案10.根据实施方案1至实施方案8中的任一实施方案的复合物,其中复合物粒度分布包括右偏态。

[0307] 实施方案11.根据实施方案1至实施方案10中的任一实施方案的复合物,其中复合颗粒的表面上例如经由烃(例如,乙炔、丙烯、甲烷、丙烷、乙烯及其组合)的化学气相沉积而涂覆有无定形碳层。

[0308] 实施方案12.根据实施方案1至实施方案10中的任一实施方案的复合物,其中复合颗粒的表面经由采用烃(例如,乙炔、丙烯、甲烷、丙烷、乙烯及其组合)的化学气相钝化而被钝化。

[0309] 实施方案13.根据实施方案1至实施方案10中的任一实施方案的复合物,其中复合颗粒的表面上涂覆有有机聚合物层,例如聚多巴胺、聚丙烯腈、聚乙二醇、聚偏二氟乙烯、聚苯胺、聚丙烯酸、聚硫化物及其组合。

[0310] 实施方案12.根据实施方案1至实施方案10中的任一实施方案的复合物,其中使用气相原子层沉积(ALD)在复合颗粒的表面上涂覆有金属氧化物(Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Li_2O 、 ZnO 、 SiO_2 及其组合)。

[0311] 实施方案13.根据实施方案1至实施方案10中的任一实施方案的复合物,其中,使用液相溶胶-凝胶工艺在复合颗粒的表面上涂覆有金属氧化物,例如 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 LiAlO_2 、 TiO_2 、 Li_2ZrO_3 、 ZrO_2 、 Li_2O 、 ZnO 、 SiO_2 、 LiNbO_3 、 Li_2WO_4 及其组合。

[0312] 实施方案14.根据实施方案1至实施方案13中的任一实施方案的复合物,其中复合物包括大于900mAh/g的容量。

[0313] 实施方案15.根据实施方案1至实施方案13中的任一实施方案的复合物,其中复合物包括大于1300mAh/g的容量。

[0314] 实施方案16.根据实施方案1至实施方案13中的任一实施方案的复合物,其中复合物包括大于1600mAh/g的容量。

[0315] 实施方案17.根据实施方案1至实施方案16中的任一实施方案的复合物,其中复合物包括在从循环7至循环20的循环范围内在5mV至0.8V循环的C/10速率下在半电池中测量的>0.9970的平均库仑效率。实施方案18.根据实施方案1至实施方案16中的任一实施方案的复合物,其中复合物包括在从循环7至循环20的循环范围内在5mV至0.8V循环的C/10速率下在半电池中测量的>0.9980的平均库仑效率。实施方案19.根据实施方案1至实施方案16中的任一实施方案的复合物,其中复合物包括在从循环7至循环20的循环范围内在5mV至0.8V循环的C/10速率下在半电池中测量的>0.9985的平均库仑效率。实施方案20.根据实施

方案1至实施方案16中的任一实施方案的复合物,其中复合物包括在从循环7至循环20的循环范围内在5mV至0.8V循环的C/10速率下在半电池中测量的 >0.9990 的平均库仑效率。实施方案21.根据实施方案1至实施方案16中的任一实施方案的复合物,其中复合物包括在从循环7至循环20的循环范围内在5mV至0.8V循环的C/10速率下在半电池中测量的 >0.9995 的平均库仑效率。实施方案22.根据实施方案1至实施方案16中的任一实施方案的复合物,其中复合物包括在从循环7至循环20的循环范围内在5mV至0.8V循环的C/10速率下在半电池中测量的 >0.9999 的平均库仑效率。实施方案23.根据实施方案1至实施方案22中的任一实施方案的复合物,其中Z小于10。

[0316] 实施方案24.硅-碳复合物,包含:(i)多孔碳支架,包含微孔和中孔并且总孔体积不小于 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$; (ii) 30%至70%的硅含量;以及(iii)至少部分施加的在硅-碳复合物的表面区域上形成表面涂覆的表面涂层,表面涂层,所述表面涂层包含B、C、Si、Li、Al、Ti、Zr、Nb和W中的至少一种或多种元素。

[0317] 实施方案25.根据实施方案24的硅-碳复合材料,其中表面涂层具有0.1nm至1000nm的厚度。

[0318] 实施方案26.根据实施方案24或实施方案25的硅-碳复合材料,其中表面涂层包含金属氧化物。

[0319] 实施方案27.根据实施方案24至实施方案26中任一项的硅-碳复合材料,其中表面涂覆区域覆盖硅-碳复合物的表面积的至少50%。

[0320] 实施方案28.根据实施方案24至实施方案27中任一项的硅-碳复合材料,其中硅-碳复合材料包括在表面涂层上的另外的涂覆,从而表面涂层和另外的涂覆形成表面涂覆区域。

[0321] 实施方案29.根据实施方案28的硅-碳复合材料,其中另外的涂覆是碳涂覆。

[0322] 实施方案30.根据实施方案24至权利要求29中任一项的硅-碳复合材料,其中硅-碳复合物的表面积小于 $30\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0323] 实施方案31.根据实施方案24至权利要求29中任一项的硅-碳复合材料,其中硅-碳复合物的表面积小于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0324] 实施方案32.用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,方法包括:

[0325] a.提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0326] b.在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热多孔碳骨架以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供硅-碳复合材料;以及

[0327] c.在含锂前体的存在下加热硅-碳复合材料以产生锂-硅-碳复合材料。

[0328] 实施方案33.用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,方法包括:

[0329] a.提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0330] b.在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热多孔碳骨架以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供硅-碳复合材料;以及

[0331] c.在含锂前体的存在下加热硅-碳复合材料以产生锂-硅合金-碳复合材料。

[0332] 实施方案34.用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,方法包括:

- [0333] a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;
- [0334] b. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热多孔碳骨架以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供硅-碳复合材料;以及
- [0335] c. 在含锂前体的存在下加热硅-碳复合材料以产生锂-硅合金硅-碳复合材料,其中锂还包括非硅-合金畴。
- [0336] 实施方案35. 用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,方法包括:
- [0337] a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;
- [0338] b. 在含锂前体的存在下加热碳骨架以产生锂-碳复合材料;
- [0339] c. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热锂-碳复合物以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供锂-硅-碳复合材料。
- [0340] 实施方案36. 用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,方法包括:
- [0341] a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;
- [0342] b. 在含锂前体的存在下加热碳骨架以产生锂-碳复合材料;
- [0343] c. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热锂-碳复合物以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供锂-硅合金-碳复合材料。
- [0344] 实施方案37. 用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,方法包括:
- [0345] a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;
- [0346] b. 在含锂前体的存在下加热碳骨架以产生锂-碳复合材料;
- [0347] c. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热锂-碳复合物以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供锂-硅合金-碳复合材料,其中锂还包括非硅-合金畴。
- [0348] 实施方案38. 根据实施方案32至实施方案37中任一项的用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,其中含锂前体以气体的形式引入。
- [0349] 实施方案39. 根据实施方案32至实施方案37中任一项的用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,其中含锂前体以固体或液体的形式引入,并且在进行合金化工艺的条件下转化成气体的形式。
- [0350] 实施方案40. 根据实施方案39的用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,其中将气体化的含锂前体与惰性气体混合。
- [0351] 实施方案41. 根据实施方案40的用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,其中惰性气体包括氮气、氩气、氢气或其组合。
- [0352] 实施方案42. 根据实施方案32至实施方案37中任一项的用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,其中引入锂的温度为100°C至1700°C。实施方案43. 根据实施方案32至实施方案37中任一项的用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,其中锂前体为锂,并且温度为至少1330°C。
- [0353] 实施方案44. 根据实施方案32至实施方案37中任一项的用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,其中将锂前体加热至至少对应于沸点的温度。

[0354] 实施方案45.根据实施方案44的用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,其中锂前体是双(三甲基甲硅烷基)氨基锂、乙酰水杨酸锂、氨基锂、溴化锂、硼氢化锂、氯化锂、氢化锂、氢氧化锂或其组合。

[0355] 实施方案46.根据实施方案32至实施方案37中任一项的用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,其中硅CVI工艺之后是锂CVI工艺。实施方案47.根据实施方案32至实施方案37中任一项的用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,其中硅和锂根据共CVI工艺同时引入。实施方案48.根据实施方案32至实施方案47中任一项的用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,其中含锂前体向锂的转化可以通过诸如化学还原或电化学还原的各种方法实现。

[0356] 实施方案49.用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,方法包括:

[0357] a.提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0358] b.在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热多孔碳骨架以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供硅-碳复合材料;以及

[0359] c.在硅-碳复合材料的存在下熔化锂前体以产生锂-硅-碳复合材料。

[0360] 实施方案50.用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,方法包括:

[0361] a.提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0362] b.在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热多孔碳骨架以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供硅-碳复合材料;以及

[0363] c.在硅-碳复合材料的存在下熔化锂前体以产生锂-硅合金-碳复合材料。

[0364] 实施方案51.用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,方法包括:

[0365] a.提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0366] b.在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热多孔碳骨架以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供硅-碳复合材料;以及

[0367] c.在硅-碳复合材料的存在下熔化锂前体以产生锂-硅合金-碳复合材料,其中锂还包括非硅-合金畴。

[0368] 实施方案52.用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,方法包括:

[0369] a.提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0370] b.在含硅气体和锂前体的存在下,在升高的温度下加热多孔碳骨架,其中升高的温度高于锂前体的熔点,以将硅和锂浸渍在多孔碳骨架的一个或多个孔内;以及

[0371] c.其中复合物内的锂包括锂-硅合金畴、非硅-合金畴或其组合。

[0372] 实施方案53.用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,方法包括:

[0373] a.提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0374] b.在碳骨架材料的存在下熔化锂前体以产生锂-硅复合材料;

[0375] c.在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热锂-碳复合物以将硅浸渍在多孔碳

骨架的孔内,从而提供锂-硅-碳复合材料;以及

[0376] d.其中复合物内的锂包括锂-硅合金畴、非硅-合金畴或其组合。实施方案54.根据实施方案49至实施方案53中任一项的用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,其中实现熔化侵入的温度为25°C至1000°C。

[0377] 实施方案55.根据实施方案49至实施方案53中任一项的用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,其中实现锂侵入的温度至少为锂前体的熔点。

[0378] 实施方案56.根据实施方案55的用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,其中锂前体为锂金属。

[0379] 实施方案57.根据实施方案49至实施方案53中任一项的用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,其中锂前体是碳酸锂、乙酸锂、氨基锂、溴化锂、硼氢化锂、过氧化锂、氯化锂、氟化锂、氢化锂、氢氧化锂、硫酸氢锂、磷酸二氢锂、硝酸锂、磷酸锂、氮化锂、硫酸锂、硫化锂、二硫化锂、亚硫酸锂、锂铝合金、锂铝铜合金、锂锡合金、锂硅合金或其组合。

[0380] 实施方案58.根据实施方案49至实施方案53中任一项的用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,其中含锂前体向锂的转化通过化学还原或电化学还原来实现。

[0381] 实施方案59.根据实施方案58的用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,其中还原剂是氢化物试剂、二氢、氢化铝锂、硼氢化物、硼氢化钠、乙硼烷、有机金属试剂、格氏试剂、二烷基铜锂试剂或其组合。

[0382] 实施方案60.用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,方法包括:

[0383] a.提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0384] b.在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热多孔碳骨架以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供硅-碳复合材料;

[0385] c.使硅-碳复合物与锂前体的溶液或悬浮液接触以经由溶液或悬浮液侵入将锂前体掺入硅-碳复合物中;以及

[0386] d.还原锂前体以产生锂-硅-碳复合材料。

[0387] 实施方案61.用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,方法包括:

[0388] a.提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0389] b.在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热多孔碳骨架以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供硅-碳复合材料;以及

[0390] c.使硅-碳复合物与锂前体的溶液或悬浮液接触以经由溶液或悬浮液侵入将锂前体掺入硅-碳复合物中;以及

[0391] d.还原锂前体以产生锂-硅合金-碳复合材料。

[0392] 实施方案62.用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,方法包括:

[0393] a.提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0394] b.在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热多孔碳骨架以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供硅-碳复合材料;

[0395] c.使硅-碳复合物与锂前体的溶液或悬浮液接触以经由溶液或悬浮液侵入将锂前

体掺入硅-碳复合物中;以及

[0396] d. 还原锂前体以产生锂-硅合金-碳复合材料,其中锂还包括非硅-合金畴。

[0397] 实施方案63. 用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,方法包括:

[0398] a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0399] b. 使多孔碳骨架与锂前体的溶液或悬浮液接触以将锂前体掺入多孔碳骨架的一个或多个孔中;

[0400] c. 还原锂前体以产生锂-碳复合物;

[0401] d. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热锂-碳复合物以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供锂-硅-碳复合材料;以及

[0402] e. 其中复合物内的锂包括锂-硅合金畴、非硅-合金畴或其组合。

[0403] 实施方案64. 用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,方法包括:

[0404] a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0405] b. 使多孔碳骨架与锂前体的溶液或悬浮液接触以将锂前体掺入多孔碳骨架的一个或多个孔中;

[0406] c. 在含硅气体的存在下,在升高的温度下加热含锂前体的碳骨架以将硅浸渍在多孔碳骨架的孔内,从而提供锂-硅-碳复合材料;

[0407] 以及

[0408] d. 其中复合物内的锂包括锂-硅合金畴、非硅-合金畴或其组合。实施方案65. 根据实施方案60至实施方案64中任一项的用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,其中锂前体是碳酸锂、乙酸锂、氨基锂、溴化锂、硼氢化锂、过氧化锂、氯化锂、氟化锂、氢化锂、氢氧化锂、硫酸氢锂、磷酸二氢锂、硝酸锂、磷酸锂、氮化锂、硫酸锂、硫化锂、二硫化锂、亚硫酸锂、锂铝合金、锂铝铜合金、锂锡合金、锂硅合金或其组合。

[0409] 实施方案66. 根据实施方案60至实施方案65中任一项的用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,其中含锂前体向锂的转化通过化学还原或电化学还原来实现。

[0410] 实施方案67. 根据实施方案66的用于制造包含多个颗粒的复合材料的方法,其中还原剂是氢化物试剂、二氢、氢化铝锂、、硼氢化物、硼氢化钠、乙硼烷、、有机金属试剂、格氏试剂、、二烷基铜锂试剂或其组合。

[0411] 实施方案68. 阳极电极,包含实施方案1至实施方案31中任一项的锂-硅合金-碳复合材料。

[0412] 实施方案69. 根据实施方案68的包含锂-硅合金-碳复合材料的阳极电极,还包含特定的碳材料和粘合剂。

[0413] 实施方案70. 根据实施方案69的包含锂-硅合金-碳复合材料的阳极电极,其中碳材料包括石墨、石墨烯、碳导电添加剂如超级C45、超级P、科琴黑、碳纳米管、碳纳米结构及其组合。

[0414] 实施方案71. 生产阳极的方法,包括:

[0415] a. 提供包含微孔、中孔或两者的多孔碳骨架,其中多孔碳骨架包含具有0.1微米至50微米的Dv50的颗粒;

[0416] b. 将混合物与粘合剂溶液混合, 形成电极糊;

[0417] c. 将电极糊施加至导体, 从而产生电极;

[0418] d. 在低于180°C的温度下干燥电极。

[0419] 实施方案72. 电化学存储装置, 包含实施方案68至实施方案70中任一项的电极。

[0420] 实施方案73. 实施方案72的电化学存储装置, 其中阴极与阳极的配对小于1.05并且首次循环效率大于85%。

[0421] 从上文将理解, 尽管本文出于例示的目的描述了本公开的具体实施方案, 但是可以进行各种修改而不脱离本公开的主旨和范围。

[0422] 可以组合上述各种实施方案以提供另外的实施方案。本说明书中提及和/或在申请数据表中列出的所有美国专利、美国专利申请出版物、美国专利申请、外国专利、外国专利申请和非专利出版物通过引用而整体并入本文。如果需要, 可以修改实施方案的各方面, 以采用各种专利、申请和出版物的概念来提供另外的实施方案。

[0423] 本申请要求于2022年5月2日提交的美国临时专利申请第63/337,526号的优先权, 通过引用整体并入本文。

[0424] 根据以上详细描述, 可以对实施方案进行这些和其它改变。通常, 在上述权利要求中, 所使用的术语不应被解释为将权利要求限制于说明书和权利要求中所公开的具体实施方案, 而应被解释为包括所有可能的实施方案以及这些权利要求所授权的等同的全部范围。因此, 权利要求不受本公开的限制。

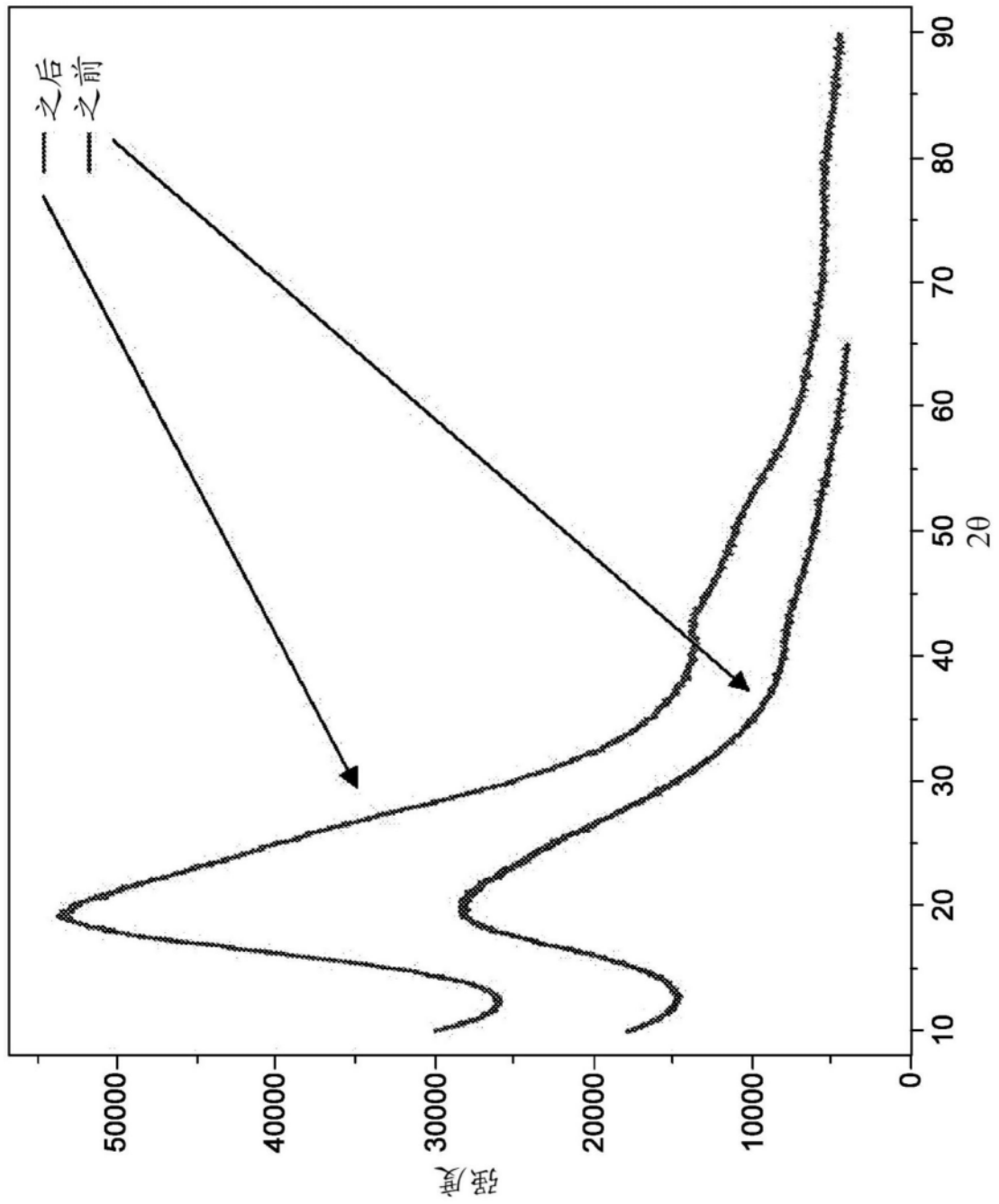


图1

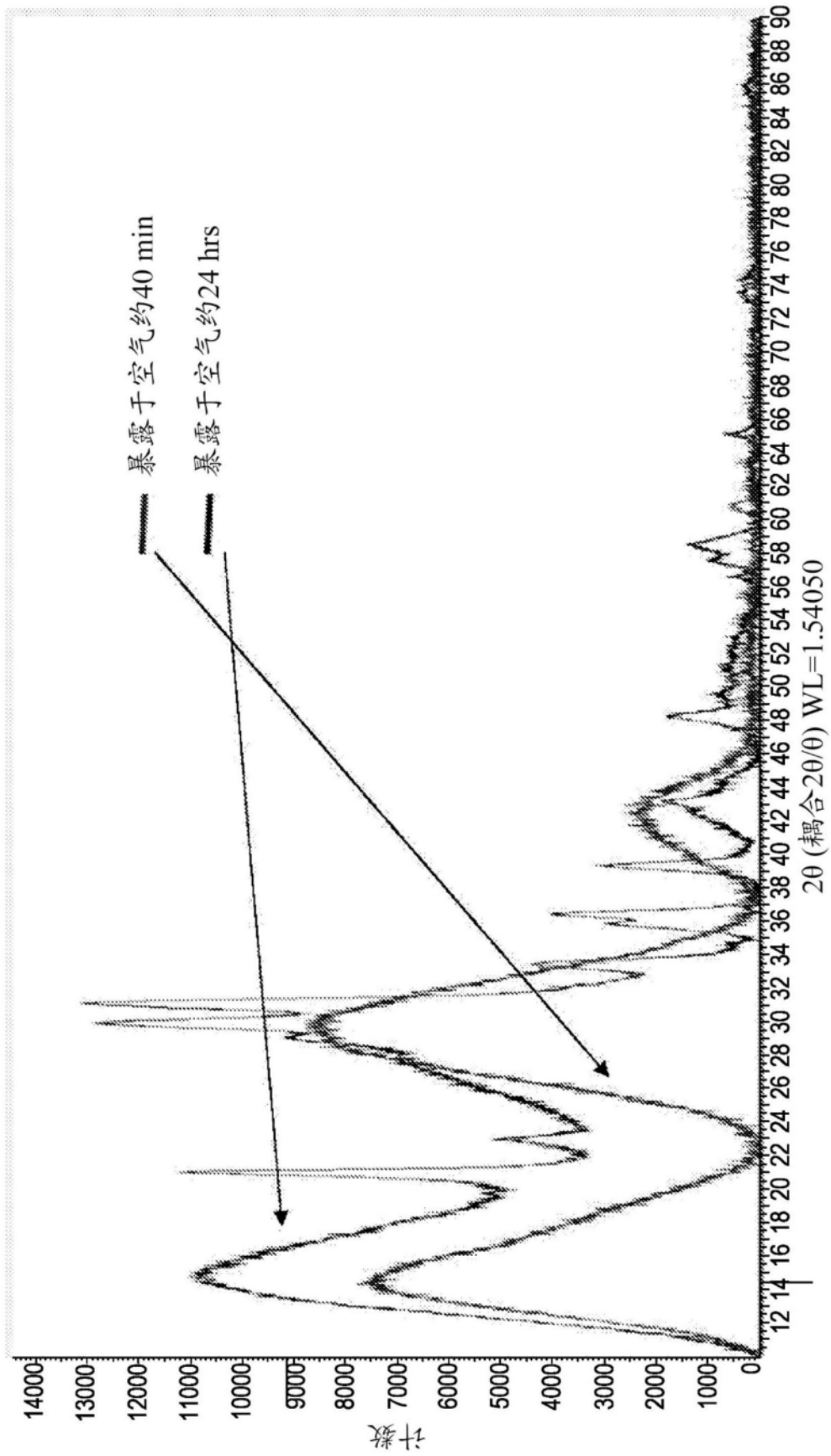
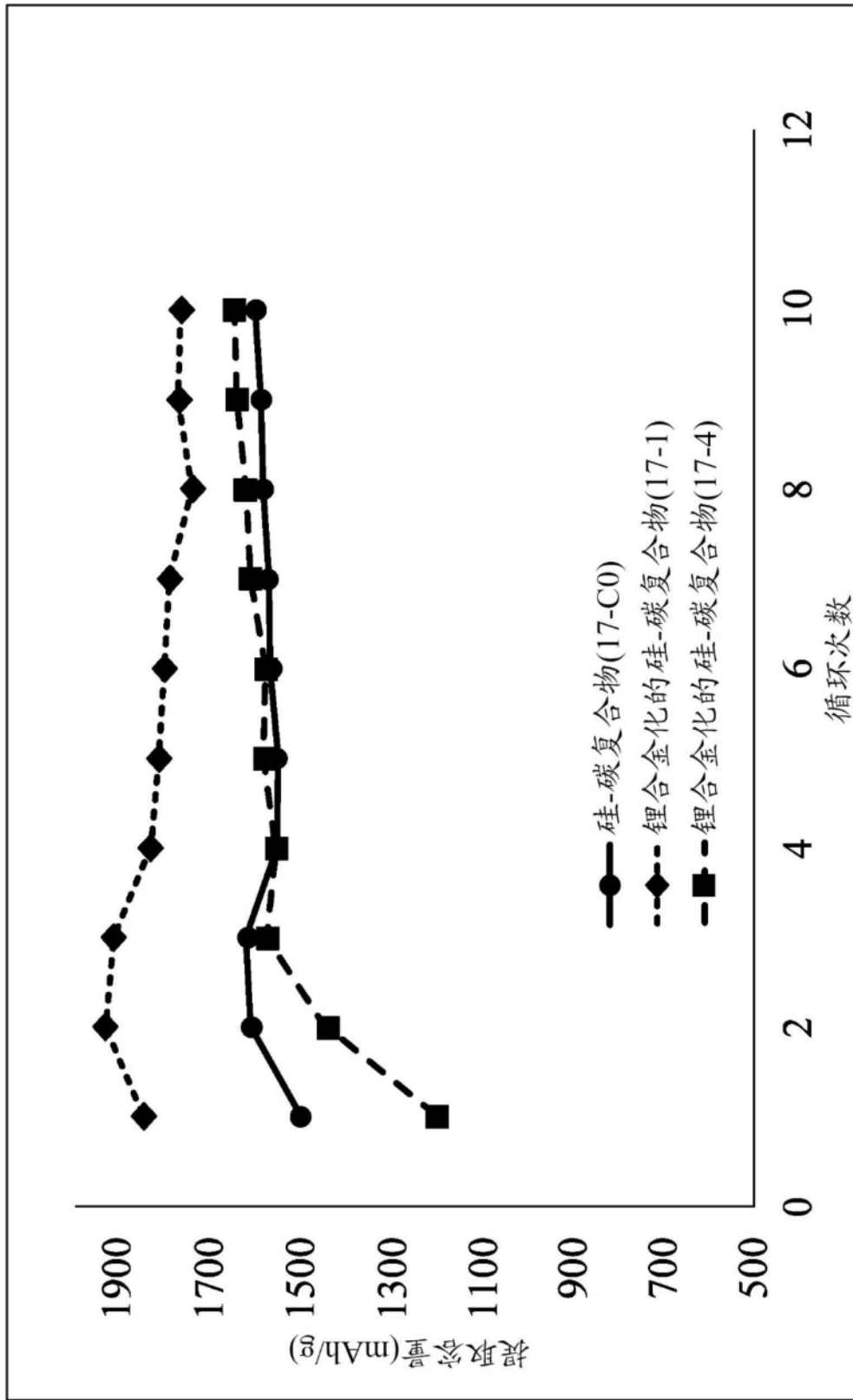


图2



(样品17-C0, 首次循环的容量为约1500 mAh/g)以及相应的锂-硅合金-碳复合物
(样品17-1, 首次循环的容量为约1850 mAh/g, 以及样品17-2, 首次循环的容量为约1200 mAh/g)

图3