



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102458720 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 15

(21) 申请号 201080030255. 2

B02C 17/00(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 05. 07

C01B 33/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

12/465, 852 2009. 05. 14 US

H01M 4/38(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 01. 05

(56) 对比文件

US 2007020522 A1, 2007. 01. 25, 说明书第
12、35、38、74、87、88、91、92 段 .

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/033955 2010. 05. 07

US 2009111022 A1, 2009. 04. 30, 全文 .

US 2008187838 A1, 2008. 08. 07, 全文 .

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/132279 EN 2010. 11. 18

CN 1850597 A, 2006. 10. 25, 全文 .

CN 1909266 A, 2007. 02. 07, 全文 .

CN 101304088 A, 2008. 11. 12, 全文 .

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

审查员 张瑛

(72) 发明人 黎丁巴 马克·N·奥布罗瓦茨

罗伯特·Y·库贝

詹姆斯·R·兰代茨

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 樊卫民

(51) Int. Cl.

B22F 1/00(2006. 01)

B22F 9/04(2006. 01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

低能研磨方法、低结晶度合金和负极组合物

(57) 摘要

本发明提供一种制备纳米结构化的合金粒子的方法,所述方法包括将研磨基料在含有研磨介质的砾磨机中进行研磨。所述研磨基料包含:(i) 硅,和(ii) 碳或过渡金属中的至少一者,且其中所述纳米结构化的合金粒子基本上不含尺寸大于50 纳米的晶畴。本发明还公开了一种制备用于锂离子电池的包含纳米结构化的合金粒子的负极组合物的方法。

1. 一种制备纳米结构化的合金粒子的方法,所述方法包括:将研磨基料在含有研磨介质的砾磨机中进行研磨以提供所述纳米结构化的合金粒子,其中所述研磨基料包含:(i) 结晶硅,和(ii) 碳或过渡金属中的至少一者,其中所述纳米结构化的合金粒子基本上不含尺寸大于 50 纳米的晶畴,和其中所述砾磨机具有理论临界速度,且其中所述砾磨机具有在所述理论临界速度的 50%至 120%范围内的旋转速度。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述纳米结构化的合金粒子包含 50 至 85 摩尔%的硅,5 至 25 摩尔%的铁,0 至 12 摩尔%的钛和 0 至 12 摩尔%的碳。

3. 一种制备用于锂离子电池的负极组合物的方法,所述方法包括:

(a) 通过包括将研磨基料在含有研磨介质的砾磨机中进行研磨的方法来制备纳米结构化的合金粒子,所述研磨基料包含:

(i) 结晶硅;和

(ii) 碳或过渡金属中的至少一者,其中所述纳米结构化的合金粒子基本上不含尺寸大于 50 纳米的晶畴;以及

(b) 将所述纳米结构化的合金粒子分散于聚合物粘合剂中以提供所述负极组合物,

其中所述砾磨机具有理论临界速度,且其中所述砾磨机具有在所述理论临界速度的 50%至 120%范围内的旋转速度。

4. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法,其中所述研磨介质与所述研磨基料的体积比大于 5:1。

5. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法,其中所述纳米结构化的合金粒子为无定形的。

6. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法,其中所述砾磨机与组合的所述研磨介质和所述研磨基料的体积比为 2:1 或更小。

7. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法,其中所述研磨介质具有在 0.01 至 0.3 焦耳范围内的最大冲击能。

8. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法,其中所述砾磨机具有带有温度的安全壳壁,且其中所述温度保持在 100 摄氏度或低于 100 摄氏度。

9. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法,其中所述纳米结构化的合金粒子包含硅、锡和过渡金属。

10. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法,其中所述研磨基料包含硅铁。

11. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法,其中(ii) 包含碳。

12. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法,所述砾磨机还含有研磨助剂,所述研磨助剂包含饱和高级脂肪酸或其盐。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述研磨助剂包含硬脂酸。

14. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法,其中所述纳米结构化的合金粒子适合于用作锂离子电池中的负极组合物中的活性材料。

低能研磨方法、低结晶度合金和负极组合物

[0001] 关于联邦资助研究或开发的声明

[0002] 本发明是利用能源部授予的合同号 DE-EE0000650 下的政府支持作出的。政府拥有本发明的某些权利。

技术领域

[0003] 本发明广义地涉及粉末研磨技术,由此形成的合金,以及这种合金作为锂离子电池的电极组合物的用途。

背景技术

[0004] 砾磨机是以在水平轴上旋转的圆柱形或锥形容器为特征的一类球磨机。砾磨机可具有钢内壁,但通常衬有陶瓷、橡胶、塑料或其他材料。砾磨机与通常为钢或陶瓷的研磨介质结合使用,尽管可使用其他研磨介质。

[0005] 砾磨机可为圆柱形罐的形式,装料是从该罐的一端上的可密封口进行。在研磨过程中,通常将较小的砾磨机置于用动力推动的辊组上。较大的砾磨机通常由圆柱形容器组成,所述圆柱形容器沿其纵向轴线水平安装在销上,并通过轴、齿轮或运动带驱动。这种砾磨机常常还包括包封所述研磨容器的固定覆盖物。该覆盖物使得可以在容器旋转的同时进行磨机的卸料。砾磨机容器有时具有双壁以使得可以对研磨容器进行水冷却、具有提升器以防止容器内壁上的介质的滑动和/或具有口以使得可以在操作过程中进行气体吹扫。

[0006] 砾磨机常用于将粉末磨削至细小粒度,或将粉末或颜料分散在溶剂中。在常规干磨削操作中,通常用研磨介质和待磨削的粉末(通常称为研磨基料(millbase))的混合物将砾磨机填充至其体积的一半。研磨介质通常为三类:球形、圆柱形或不规则。在球形研磨介质的情况中,研磨介质与研磨基料的体积比通常为30:20。设定容器的旋转速度使得容器内的介质形成连续泻流(cascade),泻流角相对于水平面在45-60°范围内。这些条件被广泛使用,因为它们对于粉末的有效研磨是最佳的。在更高旋转速度下,介质趋于在容器内射向空中,从而形成奔流(cataract)。在甚至更高的旋转速度下,介质可因离心力而变得压在容器的侧面。介质变得压在容器侧面时的理论旋转速度(单位为转/分钟(rpm))称为磨机的临界速度,由下式给出:

$$[0007] \quad \text{rpm}_{\text{临界}} = 54.2/R^{0.5}$$

[0008] 其中R为研磨容器的内半径(单位英尺)。

发明内容

[0009] 在一方面,本发明提供一种制备纳米结构化的合金粒子的方法,所述方法包括:将研磨基料在含有研磨介质的砾磨机中进行研磨以提供纳米结构化的合金粒子,其中所述研磨基料包含:(i) 硅,和(ii) 碳或过渡金属中的至少一者,且其中所述纳米结构化的合金粒子基本上不含尺寸大于50纳米的晶畴。

[0010] 在另一方面,本发明提供一种制备用于锂离子电池的负极组合物的方法,所述方

法包括：

[0011] (a) 通过包括将研磨基料在含有研磨介质的砾磨机中进行研磨的方法来制备纳米结构化的合金粒子,所述研磨基料包含：

[0012] (i) 硅 ;和

[0013] (ii) 碳或过渡金属中的至少一者,其中所述纳米结构化的合金粒子基本上不含尺寸大于 50 纳米的晶畴 ;以及

[0014] (b) 将所述纳米结构化的合金粒子分散于聚合物粘合剂中以提供负极组合物。

[0015] 在一些实施例中,研磨介质与研磨基料的体积比大于 1.5:1。在一些实施例中,研磨介质与研磨基料的体积比大于 5:1。在一些实施例中,纳米结构化的合金粒子为无定形的。在一些实施例中,砾磨机与组合的研磨介质和研磨基料的体积比为 2:1 或更小。在一些实施例中,砾磨机具有理论临界速度,且其中砾磨机具有在理论临界速度的 50% 至 120% 范围内的旋转速度。在一些实施例中,砾磨机具有在 0.01 至 0.3 焦耳范围内的最大冲击能。在一些实施例中,砾磨机具有带有温度的安全壳壁 (containment wall),其中所述温度保持在 100 摄氏度或 100 摄氏度以下。在一些实施例中,砾磨机具有钢内壁。在一些实施例中,砾磨机具有陶瓷的或内衬陶瓷的安全壳壁。

[0016] 在一些实施例中,纳米结构化的合金粒子包含硅、锡和过渡金属。在一些实施例中,研磨基料包含硅铁。在一些实施例中,(ii) 包含碳。在一些实施例中,砾磨机还含有研磨助剂,所述研磨助剂包含饱和和高级脂肪酸或其盐。在一些实施例中,研磨助剂包含硬脂酸。在一些实施例中,纳米结构化的合金粒子适合于用作锂离子电池中的负极组合物的活性材料。在一些实施例中,纳米结构化的合金粒子包含至少 10、20、30、40、50、60 或甚至 70 重量%的硅或更多。

[0017] 有利地,本申请人已发现根据本发明的研磨方法能制得基本上不含尺寸超过 50 纳米的晶区的纳米结构化的合金粒子。例如,纳米结构化的合金粒子可具有小于 1 重量%、小于 0.5 重量%或甚至小于 0.1 重量%的尺寸超过 50 纳米的晶区。

[0018] 此外,所述研磨方法可易于放大至商业生产水平。相反,目前所用的技术(例如高冲击磨机)倾向于形成较大晶区和 / 或难以放大以制备商业上有用数量的纳米结构化的合金粒子。对于在锂离子电池的负极中的用途而言,纳米结构化的合金粒子应为无定形的,或至少基本上不含尺寸超过 50 纳米的晶区,因为具有这种晶区的材料通常不适合于进行反复的锂化 / 脱锂化。

[0019] 在一些实施例中,本申请人还发现使用具有内衬陶瓷的内壁的砾磨机而不是相应的内衬金属的砾磨机,能基本上消除会降低内衬金属的砾磨机的效率的结块问题。

[0020] 本发明中所用的：

[0021] 术语“合金”指具有一个或多个金属相并包含两种或更多种金属元素的物质；

[0022] 术语“金属化合物”指包含至少一种金属元素的化合物；

[0023] 术语“合金化”指形成合金的过程；

[0024] 应用于材料的术语“无定形”意指该材料不含如 x 射线衍射所观察到的结晶材料特征性的长程原子秩序；

[0025] 术语“脱锂化”指从电极材料去除锂的过程；

[0026] 术语“电化学活性”指能在锂离子电池的充电和放电过程中通常遇到的条件下与

锂可逆反应的材料；

[0027] 术语“金属元素”指所有元素金属（包括锡）、硅和碳；

[0028] 术语“磨机”指用于将材料合金化、磨削、研磨、粉碎或以其他方式破碎成小粒子的装置（例子包括砾磨机、喷磨机、球磨机、棒磨机和碾磨机）；

[0029] 术语“研磨”指将材料置于磨机中并运行磨机以对该材料进行合金化或将该材料磨削、粉碎或破碎成小粒子或更小粒子的过程；且

[0030] 术语“纳米结构化的合金”指基本上不含尺寸大于 50 纳米的晶畴的合金；

[0031] 术语“负极”指在放电过程中发生电化学氧化和脱锂化的锂离子电池的电极（通常称为阳极）；且

[0032] 短语“正极”指在放电过程中发生电化学还原和锂化的电极（通常称为阴极）。

具体实施方式

[0033] 砾磨机是粉末加工领域公知的。它们可广泛地商购自多个制造商。无论是通常圆柱形的、通常锥形的或某种其他形状的，可用的砾磨机可相对较小（例如具有 6 英寸（15cm）或更小的最大内径），或者它们可具有较大的最大内径（例如高达 6 英尺（2m）或更大）。有利地，本发明的方法完全适用于整个尺寸范围，从而使得它可用于商业规模生产。砾磨机可例如具有钢壁或内衬有陶瓷材料。如本领域常见的，砾磨机可为双壁型，其中冷却介质（例如水）可在壁之间循环，从而调节内壁的温度。例如，内（安全壳）壁的温度可保持在 100℃ 或更低。

[0034] 在正常操作中，砾磨机通常具有理论临界速度，在该速度下，砾磨机中所含的研磨介质在理论上会因离心力而压在壁上，从而研磨效率显著下降。然而，在至少一些情况中，本申请人已出乎意料地发现接近理论临界速度或在理论临界速度以上的研磨速度可产生纳米结构化的合金。尽管实验条件一定程度地取决于砾磨机的设计而变化，但发现在临界速度的 50% 至 120% 范围内的旋转速度通常适于制备无定形的或至少基本上不含尺寸大于 50 纳米的晶畴的纳米结构化的合金粒子。

[0035] 在这些条件下，砾磨机中所含的研磨介质的最大冲击能通常不足以引起纳米结构化的合金粒子的显著结晶。例如，在对研磨基料的研磨过程中，最大冲击能（无论其为理论的和 / 或实际的）可通常为在 0.01 至 0.3 焦耳范围内而不引起纳米结构化的合金粒子的显著结晶。

[0036] 可用的研磨介质可易于得自商业来源，并包括钢、玻璃和陶瓷介质，然后也可使用其他研磨介质。研磨介质可具有球、棒、不规则形体和它们的组合的形式。研磨介质的例子包括铬钢球、陶瓷球、陶瓷圆柱体、长钢条、短钢条和它们的组合。

[0037] 在一些实施例中，研磨基料包含多种类型的具有不同组成的粒子。例如，研磨基料可包含硅粒子、锡粒子、碳粒子和过渡金属粒子。在一些实施例中，研磨基料包含硅粒子、锡粒子、碳粒子和 / 或过渡金属粒子的一种或多种合金。合金的例子包括硅铁和包括一种或多种过渡金属（包括稀土金属）的合金，所述过渡金属例如 Fe、Ti、Y、V、Cu、Zr、Zn、Co、Mn、Mo 和 Ni；例如混合稀土金属。

[0038] 无论研磨基料的组成如何，如果旨在在锂离子电池中的负极组合物中使用纳米结构化的合金粒子，则通常应调节比例以使得所得负极组合物为电化学活性的，如电池领域

所公知。

[0039] 研磨基料还可包含研磨助剂。研磨助剂的例子包括一种或多种饱和高级脂肪酸（例如硬脂酸、月桂酸和棕榈酸）及其盐；烃（如矿物油、十二烷、聚乙烯粉末）。一般地，任何任选的研磨助剂的量为研磨基料的 5 重量%以下，通常 1 重量%以下。

[0040] 如果需要，固体研磨基料成分可作为粉末获得，或者可在将它们置于研磨机中之前先从锭或块体碎成粉末。在一些情况中，锭或块体可在研磨机中直接使用，在此情况中锭或块体在研磨过程中破碎。纯元素可用作研磨基料的组分，或者纯元素中的一种或多种可被预成型的合金取代；例如，如在 2009 年 5 月 14 日提交的名称为“METHOD OF MAKING AN ALLOY”（制备合金的方法）的美国专利申请号 12/465,865 中所概述。

[0041] 可使用研磨基料与研磨介质的任何相对量，但通常大于 1.5:1 或甚至大于 5:1 的研磨介质与研磨基料体积比能提供相对较高的生产率和质量。

[0042] 可使用研磨机封闭体积与研磨介质和研磨基料的任何体积比。通常，当研磨机的封闭体积除以组合的研磨介质和研磨基料在 2:1 或更低的范围内时，获得基本上不含尺寸超过 50 纳米的晶区的纳米结构化的合金粒子。

[0043] 通常，研磨应在受控氧气环境中进行，例如在惰性气体（例如氮气、氦气和 / 或氩气）环境中进行。

[0044] 示例性的纳米结构化的合金包括硅合金，其中活性材料包含约 50 至约 85 摩尔%的硅、约 5 至约 25 摩尔%的铁、约 0 至约 12 摩尔%的钛和约 0 至约 12 摩尔%的碳。可用的硅合金的更多例子包括包含硅、铜和银或银合金的组合物，如美国专利申请公布号 2006/0046144 A1 (Obrovac 等人) 中讨论的那些；多相含硅电极，如美国专利 No. 7,498,100 (Christensen 等人) 中讨论的那些；含有锡、镉和镧系、锕系元素或钪的硅合金，如美国专利申请公布号 2007/0020521 A1 (Obrovac 等人)、2007/0020522 A1 (Obrovac 等人) 中描述的那些；和具有高硅含量的无定形合金，如美国专利申请公布号 2007/0128517 A1 (Christensen 等人) 中讨论的那些；和硅-锡-金属-碳化物合金，如美国专利申请公布号 2007/0148544 A1 (Le) 中描述的那些。

[0045] 可使用电池领域公知的技术将根据本发明制得的纳米结构化的合金粒子分散于聚合物粘合剂中，以形成负极组合物和 / 或正极组合物。示例性的聚合物粘合剂包括含氧酸及它们的盐，如羧甲基纤维素钠、聚丙烯酸和聚丙烯酸锂。聚合物粘合剂的其他例子包括聚烯烃（如由乙烯、丙烯或丁烯单体制得的那些）；氟化聚烯烃（如由偏二氟乙烯单体制得的那些）；全氟化聚烯烃（如由六氟丙烯单体制得的那些）；全氟化聚（烷基乙烯基醚）；全氟化聚（烷氧基乙烯基醚）；或它们的组合。其他聚合物粘合剂包括聚酰亚胺，如芳族、脂族或脂环族聚酰亚胺和聚丙烯酸酯。

[0046] 聚合物粘合剂可以是交联的。交联可改进粘合剂的机械性质，并可改进活性材料组合物与任何可能存在的导电稀释剂之间的接触。

[0047] 电极组合物可含有如本领域技术人员熟知的添加剂。例如，电极组合物可包含导电稀释剂，以有利于电子从粉末状材料转移至集电器。导电稀释剂包括（但不限于）碳（例如用于负极的炭黑以及用于正极的炭黑、片状石墨等）、金属、金属氮化物、金属碳化物、金属硅化物 (metal suicides) 和金属硼化物。代表性的导电碳稀释剂包括炭黑，例如 SUPER P 和 SUPER S 炭黑（均得自 MMM Carbon, 比利时）、SHAWANIGAN BLACK (Chevron Chemical

Co., Houston, TX)、乙炔黑、炉黑、灯黑、石墨、碳纤维以及它们的组合。

[0048] 可用的电极组合物也可包含充当活性材料的石墨。石墨为活性负极材料,并另外可用于在压延过程中减小电极的孔隙率。可用的石墨的例子为 MAG-E (Hitachi Chemical Co. Ltd., 日本东京) 和 SLP30 和 SFG-44 (两者均来自 TIMCAL Ltd., 瑞士 Bodio)。

[0049] 可用的电极组合物可包含能促进粉末材料或导电稀释剂粘附至粘合剂的增粘剂。

[0050] 可用的电极组合物可包含能促进电极成分在涂布溶剂中的分散的表面活性剂。

[0051] 为了制备负极,将任选含有涂布粘度调节剂(如羧甲基纤维素)和本领域技术人员已知的其他添加剂的负极组合物在合适的涂布溶剂(如水、乙醇、甲醇、异丙醇、正丙醇或 N-甲基吡咯烷酮)中混合,以形成涂布分散体或涂布混合物。将分散体充分混合,然后通过任何适当的分散体涂布技术(例如刮涂、凹棒涂覆、狭缝式模具涂布、浸涂、喷涂、电喷涂或凹版印刷涂覆)将分散体施加至金属箔集电器。

[0052] 集电器通常为导电金属的薄片,例如铜、不锈钢或镍箔。在将浆料涂布至集电器箔上之后,让其干燥,随后通常在加热烘箱(通常设定在约 80°C 至约 300°C 下)中干燥约 1 小时以去除溶剂。负极可通过在两个板或辊之间压制而进行压缩,如本领域技术人员已知。电极也可设置有凸起图案,如美国专利申请公布号 2008/0248386 A1 (Obrovac 等人) 中所公开。

[0053] 正极可以类似于负极的方式形成,例如由涂布于铝集电器上的正极组合物形成。示例性的正极组合物可包含聚合物粘合剂和锂过渡金属氧化物,如 LiV_3O_8 、 LiV_2O_5 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 ; 包含混合金属氧化物(例如钴、锰和镍中的两种或三种)的组合物。

[0054] 将正极和负极与电解质组合以形成锂离子电池。制造锂离子电池的方法会是电池领域普通技术人员公知的。在电池中,电解质与正极组合物和负极组合物两者接触,而正极与负极不彼此物理接触;通常,正极和负极通过夹在电极之间的聚合物隔膜而分隔。

[0055] 电解质可为液体、固体或凝胶。固体电解质的例子包括聚合物电解质,如聚环氧乙烷、聚四氟乙烯、含氟共聚物和它们的组合。液体电解质的例子包括碳酸亚乙酯、碳酸 1-氟亚乙酯 (1-fluoroethylene carbonate)、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯和它们的组合。电解质具有锂电解质盐。合适的锂电解质盐的例子包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、双(乙二酸)硼酸锂、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 和它们的组合。

[0056] 通过以下非限制性实例进一步说明本发明的目的和优点,但这些实例中所述的具体材料及其用量,以及其他条件和细节不应视为对本发明进行不当限定。

[0057] **实施例**

[0058] 除非另外指明,否则在实例和说明书的其余部分中的所有份数、百分比、比率等都是以重量计。

[0059] 以下缩写用于全部实例中。

[0060]

缩写	说明
DEC	碳酸二乙酯，得自 Ferro Corp., Zachary, LA
EC	碳酸亚乙酯，得自 Ferro Corp.
Fe1	具有尺寸为 12 毫米或更小的不规则形状的 99.97% 纯的铁片，可得自 Alfa Aesar, Ward Hill, MA.
FEC	碳酸氟乙烯酯，得自中国福建 Fujian Chuangxin Science and Develops Co., LTD
FerroSi50	含有 47.92 重量%的硅和 51.35 重量%的铁的硅铁，可得自 Globe Metallurgical, Inc., Beverly, OH.。压碎并使尺寸小于 500 微米。
FerroSi75	含有 73.53 重量%的硅和 24.88 重量%的铁的硅铁，可得自 Globe Metallurgical, Inc.。压碎并使尺寸小于 500 微米。
Graphite1	石墨粉末，可以商品名 TIMREX SFG44 得自瑞士 TIMCAL Ltd., Bodio。
LiOH-20	由 LiOH-H ₂ O 和去离子水制得的氢氧化锂在水中的 20 重量%溶液。
LiOH-H ₂ O	氢氧化锂一水合物，98+%，A.C.S. 试剂，可得自 Sigma-Aldrich Co, St. Louis, MO.。
硬脂酸锂	硬脂酸锂，粉末，可得自 Sigma-Aldrich Co, St. Louis, MO.
Mm	混合稀土金属
Mm1	混合稀土金属，99.0% 稀土金属，通常约 50% 的 Ce、18% 的 Nd、6% 的 Pr、22% 的 La: 4% 的其他成分，可得自 Alfa Aesar。
PAA-34	重均分子量为 250,000 克/摩尔的聚丙烯酸溶液，可作为在水中的 34 重量%的溶液得自 Sigma-Aldrich Co.
PAA-Li	在水中的 10 重量%聚丙烯酸-锂盐溶液，其通过用 LiOH-20 滴定 PAA-34 直至完全中和并加入去离子水以获得所需的 10 重量%浓度而制得。

[0061]

缩写	说明
Si1	尺寸为 10cm 或更小的 98.4% 纯的硅片, 可得自 Alfa Aesar.
SiFeTi1	通过熔化纯组分而制得的合金粉末, 所述纯组分含有 66.4 摩尔的硅、11.2 摩尔的铁和 11.2 摩尔的钛, 可得自 Sophisticated Alloys Inc., Butler, PA.
Sn1	325 目锡粉末, 99.8% 纯, 可得自 Alfa Aesar.
Sn2	锡丸, 8-20 目, 99.8% 纯, 可得自 Alfa Aesar.
硬脂酸	硬脂酸, 粉末, 95% 纯, 试剂级, 可得自 Sigma-Aldrich Co.
Ti1	325 目钛粉末, 99.5% 纯, 可得自 Alfa Aesar.

[0062] X 射线测量

[0063] 使用配备了铜靶 X 射线管及衍射光束单色器的 Siemens Model Kristalloflex 805D500 衍射仪收集 X 射线衍射图谱。使用 20 至 60 度的散射角以步长 0.05 度 $[2\theta]$ 收集 X 射线衍射图谱。使用 Scherrer 公式由 x 射线衍射峰的宽度计算晶畴尺寸。

[0064] 比较例 A

[0065] 将 SiFeTi1 合金粉末 (957.444g) 和 42.556g Graphitel 加入磨机 (Simoloyer, CM20-201m 型, 可得自 Zoz GmbH, Maltoz-Strasse, Wenden, 德国) 的 20 升腔室。将直径为 0.476cm (0.1875 英寸) 的 25kg 铬钢球加入腔室。在 650 转/分钟 (rpm) 的腔室旋转下在氩气氛中进行研磨 1 小时。该过程被认为是高能量球磨过程。在研磨之后, 制得含有约 66.4 摩尔% 的硅、11.2 摩尔% 的铁、11.2 摩尔% 的钛和 11.2 摩尔% 的碳的 Si/Fe/Ti/C 合金粉末, 为粉末 A。

[0066] 原料的 X 射线衍射图谱含有石墨、结晶 Si、结晶 FeSi_2 和结晶 FeTiSi_2 的特征性的峰。粉末 A 的 X 射线衍射图谱含有纳米晶 FeTiSi_2 和纳米晶 Si 的特征性的峰。 FeTiSi_2 晶粒和 Si 晶粒的晶粒度分别测定为约 12nm 和 19nm。

[0067] 实例 1

[0068] 将 SiFeTi1 合金粉末 (95.94g) 和 4.26g Graphitel 置于钢砾磨机 (611 型, Jar 尺寸 1, 可得自 U. S. Stoneware, Youngstown, OH) 的 5 升钢腔室中。该腔室为圆柱形, 内径为约 18.8cm (7.4 英寸), 长度为约 17.1cm (6.75 英寸)。除了该大晶粒合金粉末之外, 将 10kg 1.27cm (0.5 英寸) 直径的铬钢球、一个 23.2cm (9.125 英寸) 长 $\times$ 1.27cm (0.5 英寸) 直径的圆柱形钢棒和两个 21.5cm (8.625 英寸) 长 $\times$ 1.27cm (0.5 英寸) 直径的圆柱形钢棒加入腔室。用 N_2 吹扫腔室, 在 85rpm (转/分钟) 下进行研磨 6 天。在研磨之后, 制得含有约 66.4 摩尔% 的硅、11.2 摩尔% 的铁、11.2 摩尔% 的钛和 11.2 摩尔% 的碳的 Si/Fe/Ti/C 合金粉末, 为粉末 1。上述研磨过程被认为是低能量球磨过程 (LEBM)。该过程将在其他实例中提及。

[0069] 粉末 1 的 X 射线衍射图谱显示晶粒度为约 9nm 的纳米结构化的 FeTiSi_2 的特征性

的峰。粉末 1 的 X 射线图谱未显示 Si 的特征性的峰,表明粉末 1 中的 Si 相为无定形的。

[0070] 实例 2

[0071] 通过电弧熔融 120.277 克 (g) Si1 和 79.723g Fe1 而制得大晶粒 SiFe 合金。将含有约 75 摩尔%的硅和 25 摩尔%的铁的 $\text{Si}_{75}\text{Fe}_{25}$ 合金锭块压碎并使尺寸小于 150 微米,并按照实例 1 中所述的程序进行研磨。在研磨之后,制得含有约 75 摩尔%的硅和 25 摩尔%的铁的 Si/Fe 合金粉末,为粉末 2。起始的 $\text{Si}_{75}\text{Fe}_{25}$ 合金锭块的 X 射线衍射图谱显示结晶 Si 相和 FeSi_2 相的特征性的峰。粉末 2 的 X 射线衍射图谱显示晶粒度小于 50nm 的纳米晶 FeSi_2 的特征性的峰。粉末 2 的 X 射线衍射图谱不含来自 Si 的峰,表明粉末 2 中的 Si 相为无定形的。

[0072] 实例 3

[0073] 通过电弧熔融 90.155g Si1、57.159g Fe1、33.130g Sn2 和 19.556g Mm1 制得大晶粒 $\text{Si}_{69}\text{Fe}_{22}\text{Sn}_6\text{Mm}_3$ 。将合金锭块压碎并使尺寸小于 500 微米。使用实例 1 中所述的程序研磨所得粉末 (90g),制得含有约 69 摩尔%的硅、22 摩尔%的铁、6 摩尔%的锡和 3 摩尔%的 Mm 的 Si/Fe/Sn/Mm 合金粉末,为粉末 3。合金锭块原料的 X 射线衍射图谱显示结晶 Si 相、结晶 Sn 相和结晶 CeSi_2 相的特征性的峰。粉末 3 的 X 射线衍射图谱显示晶粒度小于 50nm 的纳米晶 CeSi_2 的特征性的峰。粉末 3 的 X 射线衍射图谱不含来自 Si 或 Sn 的峰,表明这些相为无定形的。

[0074] 实例 4

[0075] 通过电弧熔融 130.70g Si1 和 69.30g Fe1 制得大晶粒 $\text{Si}_{75}\text{Fe}_{20}$ 。将合金锭块压碎并使尺寸小于 150 微米。使用实例 1 中所述的程序同时研磨所得粉末 (98.27g) 和 1.73g Graphite1,得到含有约 75 摩尔%的硅、20 摩尔%的铁和 5 摩尔%的碳的 Si/Fe/C 合金粉末,为粉末 4。起始合金锭块的 X 射线衍射图谱含有结晶 Si 相和 FeSi_2 相的特征性的峰。粉末 4 的 X 射线衍射图谱含有晶粒度小于 50nm 的纳米晶 FeSi_2 的特征性的峰。根据化学计量学,此合金还含有 Si 相和 SiC 相,然而,粉末 4 的 X 射线衍射图谱不含来自 Si 或 SiC 的峰,表明这些相为无定形的。

[0076] 实例 5

[0077] 通过电弧熔融 121.64g Si1 和 78.38g Fe1 制得大晶粒 $\text{Si}_{71}\text{Fe}_{23}$ 。通过电弧熔融 242.86g Sn2 和 57.14g Fe1 制得大晶粒度 Sn_2Fe 。然后在氩气中在 490°C 下将 Sn_2Fe 锭块退火 48 小时。将合金锭块压碎并使尺寸小于 500 微米。使用实例 1 中所述的程序同时研磨 $\text{Si}_{71}\text{Fe}_{23}$ (110.27g) 和 19.73g Sn_2Fe ,得到含有约 71 摩尔%的硅、25 摩尔%的铁和 4 摩尔%的锡的 Si/Fe/Sn 合金粉末,为粉末 5。起始 $\text{Si}_{71}\text{Fe}_{23}$ 合金锭块的 X 射线衍射图谱含有结晶 Si 相和 FeSi_2 相的特征性的峰。起始 Sn_2Fe 合金锭块的 X 射线衍射图谱含有结晶 Sn 相和 Sn_2Fe 相的特征性的峰。粉末 5 的 X 射线衍射图谱含有晶粒度小于 50nm 的纳米晶 FeSi_2 的特征性的峰。粉末 5 的 X 射线衍射图谱不含来自 Si 或 Sn 的峰,表明这些相为无定形的。

[0078] 比较例 B

[0079] 重复实例 5 的程序,例外的是容器在 10rpm 而不是 85rpm 下旋转,且研磨时间为 12 天而不是 6 天,得到含有 71 摩尔%的硅、25 摩尔%的铁和 4 摩尔%的锡的 Si/Fe/Sn 合金粉末,为粉末 B。起始 $\text{Si}_{71}\text{Fe}_{23}$ 合金锭块的 X 射线衍射图谱含有结晶 Si 相和 FeSi_2 相的特征性的峰。起始 Sn_2Fe 合金锭块的 X 射线衍射图谱含有结晶 Sn 相和 Sn_2Fe 相的特征性的峰。

粉末 B 的 X 射线衍射图谱含有来自 Si 和 Sn 的峰,表明这些相为晶粒度为 195nm(Si 相)和 58nm(Sn 相)的结晶体。这与其中 Si 相和 Sn 相均为无定形的粉末 5(参见实例 5)相反。

[0080] 实例 6

[0081] 使用实例 1 中所述的程序研磨 FerroSi75(46.21g)、69.06g FerroSi50 和 15.97g Sn1,得到含有约 71 摩尔%的硅、25 摩尔%的铁和 4 摩尔%的锡的 Si/Fe/Sn 合金粉末,为粉末 6。粉末 6 的 X 射线衍射图谱显示晶粒度小于 50nm 的纳米晶 FeSi_2 的特征性的峰。粉末 6 的 X 射线衍射图谱不含来自 Si 和 Sn 的峰,表明粉末 6 中的 Si 相和 Sn 相为无定形的。

[0082] 实例 7

[0083] 使用实例 1 中所述的程序研磨 FerroSi75(64.29g)、42.77g FerroSi50、16.14g Sn1 和 8.14g Ti1,例外的是研磨时间为 13 天。在研磨之后,获得含有约 71 摩尔%的硅、20 摩尔%的铁、4%的锡和 5%的钛的 Si/Fe/Sn/Ti 合金粉末,为粉末 7。粉末 7 的 X 射线衍射图谱显示晶粒度小于 50nm 的纳米晶 FeSi_2 的特征性的峰。粉末 7 的 X 射线衍射图谱不含来自 Si、Sn 和 TiSi_2 (和/或 FeTiSi_2) 的峰,表明 Si 相、Sn 相和 TiSi_2 相(和/或 FeTiSi_2 相)为无定形的。

[0084] 制备合金电极、电池组件和电池测试的程序

[0085] 使用四个 1.27cm(0.5 英寸)碳化钨球在 45 毫升不锈钢容器中混合合金粉末(1.84g)和 1.6g PAA-Li。在来自德国 Fritsch 的 Planetary Micro Mill Pulverisette 7 中在速度 2 下进行混合 1 小时。使用间隙模头(gap die)(通常 3 密耳间隙)将所得溶液手动铺展至 10 微米厚的 Cu 箔上。然后在真空烘箱中在 120℃ 下干燥样品 1-2 小时,从而制得合金电极膜。然后从该合金电极膜冲压出直径为 16mm 的圆形物,并将其用作电池的电极(如下)。

[0086] 使用 2325 纽扣电池制得一半硬币电池。在进行组装和电池制备之前在具有 -70℃ 露点的干燥腔室中干燥所有组件。由如下组件并以如下顺序由下至上地构造电池:电池底部/Cu 垫片/Li 金属膜/电池扣眼(cell grommet)/隔板/合金电极/Cu 垫片/电池顶部。每个电池由如下组件组成:2325 纽扣电池硬件、20 毫米(mm)直径 $\times$ 0.762mm(30 密耳)厚的 Cu 垫片的盘、16mm 直径的合金电极的盘、20mm 直径的微孔隔板(CELGARD 2400p,可得自 Separation Products, Hoechst Celanese Corp., Charlotte, North Carolina)、18mm 直径 $\times$ 0.38mm 厚的 Li 金属膜的盘(锂带,可得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)和 20mm 直径 $\times$ 0.762mm(30 密耳)的铜垫片的盘。电解质为含有 90 重量%的 EC/DEC 溶液(2/1,以体积计)和 10 重量%的 FEC 的溶液,并具有 1M 浓度的用作导电盐的 LiPF_6 。在加入 LiPF_6 之前,用分子筛(3A 型)干燥溶剂溶液 12 小时。该电池填充有 100 微升电解质溶液。在测试之前将电池进行压褶密封(crimp-sealed)。

[0087] 使电池以 100mA/g 合金的比速率自 0.005V 至 0.90V 进行循环,在第一循环的放电(合金的锂化)结束时缓慢降至 10mA/g。此后,使电池在相同电压范围内,但在 200mA/g 合金且在放电结束时缓慢降至 20mA/g 合金下进行循环。在每半个循环结束时让电池在开路下静止 15min。

[0088] 实例 8

[0089] 使用粉末 1 根据“制备合金电极、电池组件和电池测试的程序”制备和测试合金电极膜和三个硬币电池。结果记录于表 1 中。

[0090] 实例 9

[0091] 使用粉末 2 根据“制备合金电极、电池组件和电池测试的程序”制备和测试合金电极膜和三个硬币电池。结果记录于表 1 中。

[0092] 实例 10

[0093] 使用粉末 4 根据“制备合金电极、电池组件和电池测试的程序”制备和测试合金电极膜和三个硬币电池。结果记录于表 1 中。

[0094] 实例 11

[0095] 使用粉末 5 根据“制备合金电极、电池组件和电池测试的程序”制备和测试合金电极膜和三个硬币电池。结果记录于表 1 中。

[0096] 实例 12

[0097] 使用粉末 6 根据“制备合金电极、电池组件和电池测试的程序”制备和测试合金电极膜和三个硬币电池。结果记录于表 1 中。

[0098] 实例 13

[0099] 使用粉末 7 根据“制备合金电极、电池组件和电池测试的程序”制备和测试合金电极膜和三个硬币电池。结果记录于表 1 中。

[0100] 实例 14

[0101] 将 FerroSi75(261.24g)、390.47g FerroSi50、90.29g Sn1 和 2.23g 硬脂酸(作为研磨助剂)置于陶瓷砾磨机(3.9-Gal Porcelain Jar, 可得自 Paul Abbe, Bensenville, IL)的腔室中。该腔室为圆柱形, 内径为 30.5cm(12 英寸), 长度为约 25.4cm(10 英寸)。除了大晶粒合金粉末和硬脂酸之外, 将 37.1kg 1.27cm(0.5 英寸)直径的铬钢球加入腔室。用 N₂ 吹扫腔室, 在 77rpm(转/分钟)下进行研磨 120 小时。在研磨之后, 制得含有约 71 摩尔%的硅、4 摩尔%的锡和 25 摩尔%的铁的 Si/Sn/Fe 合金粉末, 为粉末 14。

[0102] 粉末 14 的 X 射线衍射图谱显示晶粒度小于 50nm 的纳米晶 FeSi₂ 的特征性的峰。粉末 14 的 X 射线衍射图谱不含来自 Si 和 Sn 的峰, 表明粉末 14 中的 Si 相和 Sn 相为无定形的。

[0103] 实例 15

[0104] 重复实例 14 的程序, 例外的是使用 0.742g 硬脂酸锂(作为研磨助剂)而不是硬脂酸, 且研磨时间为 140 小时(而不是 120 小时)。在研磨之后, 制得含有约 71 摩尔%的硅、4 摩尔%的锡和 25 摩尔%的铁的 Si/Sn/Fe 合金粉末, 为粉末 15。

[0105] 粉末 15 的 X 射线衍射图谱显示晶粒度小于 50nm 的纳米晶 FeSi₂ 的特征性的峰。粉末 15 的 X 射线衍射图谱不含来自 Si 和 Sn 的峰, 表明粉末 15 中的 Si 相和 Sn 相为无定形的。

[0106] 实例 16

[0107] 将 FerroSi75(3.838kg)、5.736kg FerroSi50、1.326kg Sn1 和 0.109kg 硬脂酸(作为研磨助剂)置于内衬陶瓷的砾磨机(内衬 60-Gal 陶瓷的砾磨机, 8B 型, 可得自 Paul Abbe, Bensenville, IL)的腔室。该腔室为圆柱形, 内径为 73.7cm(29 英寸)。除了大晶粒合金粉末和硬脂酸之外, 将 545kg 1.27cm(0.5 英寸)直径的铬钢球加入腔室。在密封之前用 N₂ 吹扫腔室, 在 48rpm 下进行研磨 96 小时。在研磨过程中, 通过使自来水流过磨机的双壁来冷却磨机。在研磨之后, 制得含有约 71 摩尔%的硅、4 摩尔%的锡和 25 摩尔%的铁的

Si/Sn/Fe 合金粉末,为粉末 16。

[0108] 粉末 16 的 X 射线衍射图谱显示晶粒度小于 50nm 的纳米晶 FeSi_2 和晶粒度小于 50nm 的新 FeSi_2 相 (低温相) 的特征性的峰。粉末 16 的 X 射线衍射图谱不含来自 Si 和 Sn 的峰,表明粉末 16 中的 Si 相和 Sn 相为无定形的。

[0109] 实例 17

[0110] 使用粉末 14 根据“制备合金电极、电池组件和电池测试的程序”制备和测试合金电极膜和三个硬币电池。结果记录于表 1 中。

[0111] 实例 18

[0112] 使用粉末 15 根据“制备合金电极、电池组件和电池测试的程序”制备和测试合金电极膜和三个硬币电池。结果记录于表 1 (如下) 中。

[0113] 表 1

[0114]

实例	初始容量损耗, %	循环 2 的容量, mAh/g	循环 50 的容量, mAh/g	效率, %
8	24	855	785	92
9	16	658	625	95
10	17	1003	924	92
11	10	682	656	96
12	13	818	763	93
13	14	875	865	99
17	10.3	823	775	94
18	10.6	906	864	95

[0115] 在表 1 (如上) 中,效率=循环 50 的容量 / 循环 2 的容量。

[0116] 表 1 显示如上制得的合金粉末在制成电极并进一步制成电池时在许多循环下显示稳定的容量,使得它们适合用作电池应用 (包括可充电锂离子电池应用) 中的活性阳极材料。

[0117] 本申请所提及的所有专利和出版物据此全文以引用方式并入。除非另外指明,本文给出的所有实例被认为是非限定性的。在不脱离本发明的范围和精神实质的条件下,本领域技术人员可对本发明进行各种修改和更改,并且应当理解,本发明不应当不当地受限于本文所述的示例性实施例。