

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

专利号 ZL 200580017725.0

[45] 授权公告日 2009年4月1日

[11] 授权公告号 CN 100474665C

[22] 申请日 2005.3.17

[21] 申请号 200580017725.0

[30] 优先权

[32] 2004.4.1 [33] DE [31] 102004016766.4

[86] 国际申请 PCT/EP2005/051238 2005.3.17

[87] 国际公布 WO2005/096414 德 2005.10.13

[85] 进入国家阶段日期 2006.11.30

[73] 专利权人 德古萨公司

地址 德国杜塞尔多夫

[72] 发明人 F·-M·佩特拉特 V·亨尼格

E·阿尔布里克特 D·李

H·布齐阿 M·霍尔扎普菲尔

P·诺瓦克

[56] 参考文献

CN1363124A 2002.8.7

CN1093323C 2002.10.23

CN1272698A 2000.11.8

CN1247388A 2000.3.15

CN1272227A 2000.11.1

CN1335651A 2002.2.13

Highly Reversible lithium Storage in Nano-structured silicon. J. GRAETZ ET AL. electrochemical and solid. state letters, Vol. 6 No. 9. 2003

审查员 王维佳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周铁 李连涛

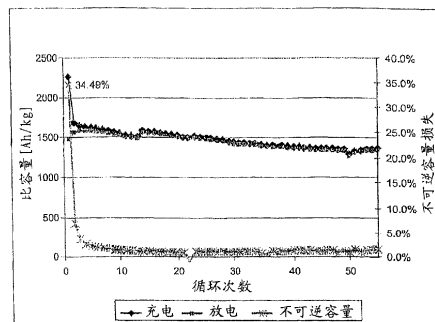
权利要求书2页 说明书15页 附图9页

[54] 发明名称

用于锂离子电池的电极材料

[57] 摘要

本发明涉及用于锂离子电池的电极材料，该电极材料的特征在于：该电极材料含有5-85重量%的BET表面积为5-700m<sup>2</sup>/g且平均初级颗粒直径为5-200nm的纳米级的硅颗粒；0-10重量%的导电炭黑，5-80重量%的平均颗粒尺寸为1μm-100μm的石墨和5-25重量%的粘合剂，其中各组分的份额之和最多为100重量%；本发明还涉及根据本发明的电极材料用于制备锂离子电池的用途和具有含有本发明的电极材料的负极的锂离子电池。



1. 用于锂离子电池的电极材料，其特征在于，所述电极材料含有：  
- 5-85 重量%的 BET 表面积为  $5-700 \text{ m}^2/\text{g}$  且平均初级颗粒直径为  $5-200 \text{ nm}$  的纳米级硅颗粒，

- 0-10 重量%的导电炭黑，

- 5-80 重量%的平均颗粒直径为  $1 \mu\text{m}-100 \mu\text{m}$  的石墨，和

- 5-25 重量%的粘合剂，

其中各组分的份额之和最多为 100 重量%。

2. 权利要求 1 的电极材料，其特征在于，所述电极材料含有：

- 65-86.5 重量%的纳米级硅颗粒，

- 0.5-5 重量%的导电炭黑，

- 8-20 重量%的具有  $2 \mu\text{m}-50 \mu\text{m}$  的平均颗粒直径的石墨，和

- 5-10 重量%的粘合剂。

3. 权利要求 1 的电极材料，其特征在于，所述电极材料含有：

- 5-40 重量%的纳米级硅颗粒，

- 55-85 重量%的具有  $2 \mu\text{m}-50 \mu\text{m}$  的平均颗粒直径的石墨，和

- 5-10 重量%的粘合剂。

4. 权利要求 1-3 中任一项的电极材料，其特征在于，所述纳米级硅颗粒是经掺杂的。

5. 权利要求 4 的电极材料，其特征在于，所述纳米级硅颗粒具有最多 53 重量%的锂作为掺杂成分。

6. 权利要求 1-3 中任一项的电极材料，其特征在于，所述纳米级硅颗粒具有  $6-140 \text{ m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积。

7. 权利要求 1-6 中任一项的电极材料在制备锂离子电池中的用途。

8. 权利要求 7 的用途，其特征在于，使用含有 0.5-10 重量%的碳酸亚乙烯酯的电解液组合物作为电解液。

9. 权利要求 7 的用途，其特征在于，使用由至少一种有机溶剂和至少一种碱金属盐或者碱土金属盐组成的电解液组合物作为电解液。

10. 权利要求 9 的用途，其特征在于，使用含有选自下列有机溶剂的电解液组合物作为电解液：碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙·甲酯、碳酸二乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸甲·丙酯、碳酸丁·甲酯及其异构体、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甘

醇二烷基酯、二氧戊烷、环氧丙烷、二甲亚砷、二甲基甲酰胺、甲酰胺、硝基甲烷、 $\gamma$ -丁内酯、羧酸烷基酯和乳酸甲酯。

11. 权利要求 9 的用途, 其特征在于, 使用含有选自下列的导电盐的电解液组合物作为电解液:  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiGaCl}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiO}_2\text{CCF}_3$ 、 $\text{LiFSO}_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  和氟代烷基磷酸锂。

12. 权利要求 10 的用途, 其特征在于, 使用含有选自下列的导电盐的电解液组合物作为电解液:  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiGaCl}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiO}_2\text{CCF}_3$ 、 $\text{LiFSO}_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  和氟代烷基磷酸锂。

13. 权利要求 7-12 中任一项的用途, 其特征在于, 使用其导电盐浓度为 0.5 mol/l 至相应盐的溶解度限值的电解液组合物作为电解液。

14. 具有含有权利要求 1-6 中任一项的电极材料的负极的锂离子电池。

## 用于锂离子电池的电极材料

本发明涉及一种电极材料及其在锂离子电池中的用途。

锂离子电池是工业上非常受关注的储能体系，这是因为它们在已知的可实际应用的化学和电化能体中具有高达 180 Wh/kg 的最高能量密度。锂离子电池尤其应用于便携式电器领域（例如笔记本电脑或者移动电话，所谓手机）。人们还已经广泛讨论了锂离子电池在运输工具领域（例如自行车或者汽车）中的应用。

尤其将石墨碳用作负极材料（阳极）。石墨碳的特征在于其稳定的循环性能和与在所谓“锂电池”中使用的锂金属相比非常高的处理安全性。在负极材料中使用石墨碳材料的一个基本论据在于与锂的结合和离解相联系的在主体材料（Wirtsmaterial）中的低体积变化，即电极保持大致稳定。因此，对于锂结合而言在石墨碳中测量到对  $\text{LiC}_6$  的极限化学计量而言仅为约 10% 的体积增加。缺点是石墨碳的相对于  $\text{Li}/\text{Li}^+$  约 100-200 mV 的非常低的电势。与之相反，石墨碳的另一缺点是相对低的电容量：372 mAh/g 石墨，其仅相当于用锂金属理论上能达到的 4235 mAh/g 锂的电容量的约 1/10。

因此，长时间以来已经在如下领域寻找替代材料，尤其是合金领域，如基于铝（Lindsay 等人，*J. Power Sources* 119 (2003), 84）、锌（Winter 等人，*Electrochim. Acta* 45 (1999), 31; Tirado, *Mater. Sei. Eng. R-Rep.* 40(2003), 103) 或铈（Tirado, *Mater. Sei. Eng. R-Rep.* 40 (2003), 103) 的二元合金，基于铜-锌（Kepler 等人，*Electrochem Solid-State Lett* 2 (1999), 307) 或者铜-铈（Yang 等人，*Electrochem. Solid State Lett.* 2 (1999), 161) 的三元合金，或者基于氧化锌的金属氧化物（Huggins, *Solid State Ion.* 152 (2002), 61)。这些材料具有例如在锌的情况下 994 mAh/g 的高理论比容量。如果能够可逆地利用这些高的理论容量，那么就能显著提高锂离子电池的能量密度。

与金属锂相比，基于合金的阳极材料具有不会在锂沉积时形成枝状晶体的优点。与石墨材料相反，基于合金的阳极材料适合与基于碳酸亚丙酯的电解液一起使用。这使得可以在低温下使用锂离子电池。但是，这些合金的缺点在于在循环（即锂结合和离解期间）时大的体

积膨胀,其超过 200%,部分甚至高达 300% (Besenhard 等人, *J. Power Sources* 68 (1997), 87)。

在利用金属氧化物作为电极材料时,第一锂合金发生从金属氧化物到金属和氧化锂的还原反应,由此使氧化锂如基质般包埋精细的金属颗粒。在后面的循环中,可以借此部分吸收体积膨胀,显著改善循环性能。

也同样研究了硅,因为其类似于锌与锂形成有电化学活性的二元化合物 (Weydanz 等人, *Journal of Power Sources* 82 (1999), 237; Seefurth 等人, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977), 1207; Lai, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976), 1196)。这些锂和硅的二元化合物具有非常高的锂含量。锂含量的理论最高值为  $\text{Li}_{4.2}\text{Si}$ , 这相当于约 4400 mAh/g 硅的非常高理论比容量 (Lupu 等人, *Inorg. Chem.* 42 (2003), 3765)。这些二元化合物在类似于如锂在石墨中的夹层化合物的相对于  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (即相对于用作参比的金属锂的电势) 小于 500 mV 的低电势下形成。如同在上述二元合金情况下,在硅的情况下锂的结合和离解也伴随有最高为 323% 的非常大的体积膨胀。这种体积膨胀导致非常强的晶粒机械负载,并由此导致在损失电接触情况下颗粒的非晶化和分裂 (Winter 等人, *Adv. Mater.* 10 (1998), 725; Yang 等人, *Solid State Ion.* 90 (1996), 281; Bourderau 等人, *J. Power Sources* 82 (1999), 233)。

为了改善硅在载体材料上的附着,采用了各种各样的技术,例如几小时的强烈研磨 (Dimov 等人, *Electrochim. Acta* 48 (2003), 1579; Niu 等人, *Electrochem Solid State Lett.* 5 (2002), A107), 由气相涂覆碳 (Wilson 等人, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995), 326), 和热解各前体的紧密混合物 (Larcher 等人, *Solid State Ion.* 122 (1999), 71; Wen 等人, *Electrochem. Commun* 5 (2003), 165)。在此,既对富硅 (60-80 重量% Si) 又对贫硅 (5-20 重量% Si) 的配方进行了试验。

利用纳米级的材料,即约 100nm 的颗粒尺寸进行的试验在下列文献中记载: Graetz 等人在 *Electrochem. Solid State Lett.* 6 (2003), A194; Li 等人在 *Electrochem. Solid State Lett.* 2 (1999), 547, Yang 等人在 *Electrochem. Solid State Lett.* 6 (2003), A154, 和 Gao 等人

在 *Adv. Mater.* 13 (2001), 816. Graetz 等人记载了纳米级硅膜的制备, 该硅膜显示出大于 2300 mAh/g 的可逆容量 (在借助化学气相沉积而沉积的膜的情况下) 或者大于 1100 mAh/g 的可逆容量 (在颗粒上形成膜的情况下), 但是衰减较高。Li 等人利用了纳米级硅和炭黑组成的混合物, 其同样显示出在开始时高达超过 2000 mAh/g 的非常高的容量, 但是经过循环显著降低, 且所述循环低于 25 次循环。Yang 等人利用含纳米硅的起始混合物的热解来制备其活性材料并得到在 30 循环内超过 700 mAh/g 的可逆容量, 但是其也不能避免衰减。Gao 等人记载了通过由激光烧蚀得到的硅与锂的电化学反应, 但是仅得到初始时约 700 mAh/g 的可逆容量。

本发明的任务在于提供一种电极材料, 该电极材料具有高的可逆容量, 优选还应当同时实现在第一次循环时的轻微衰减和/或较低的不可逆容量损失。特别地, 本发明任务在于提供在循环期间具有足够的机械稳定性的电极材料。

在本发明范围内衰减是指在连续循环期间可逆容量的降低。

令人惊奇地发现, 特别是与根据现有技术的用于锂离子电池的基于硅的负极相比, 含具有 5-700 m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积和 5-200 nm 平均颗粒直径的纳米级硅颗粒的电极材料导致好的循环性能。该任务的解决方案更令人惊奇之处特别在于: 这种电极具有非常高的可逆容量, 其在循环期间保持大致稳定, 使得仅观察到轻微的衰减。此外还表明, 通过使用这种纳米级的硅颗粒, 所述电极材料具有显著改善的机械稳定性。同样令人惊奇的是, 可以降低在第一次循环期间的不可逆容量损失。

因此, 本发明的主题在于用于锂离子电池的电极材料, 该电极材料的特征在于具有:

- 5-85 重量%的 BET 表面积为 5-700 m<sup>2</sup>/g 且平均初级颗粒直径为 5-200 nm 的纳米级硅颗粒,
- 0-10 重量%的导电炭黑,
- 5-80 重量%的平均颗粒直径为 1 μm-100 μm 的石墨, 和
- 5-25 重量%的粘合剂,

其中各组分的份额之和最多为 100 重量%。

本发明的另一主题在于根据本发明的电极材料用于制备锂离子电

池的用途。本发明的主题还在于具有含有本发明的电极材料的负极的锂离子电池。

使用根据本发明的电极材料的电极具有非常高的可逆容量，这适用于具有高含量的纳米级硅颗粒的根据本发明的电极材料，也适用于具有低含量的纳米级硅颗粒的根据本发明的电极材料。这种可逆容量在循环过程中仍保持大致稳定，以致仅观察到轻微衰减。此外，根据本发明的电极材料具有好的稳定性。这意味着，在较长循环下也几乎不会出现根据本发明的电极材料的疲劳现象（例如机械损坏）。相对于根据现有技术的用于锂离子电池的相应的含硅和基于合金的电极材料，在使用本发明的电极材料时在第一次循环期间的不可逆容量损失可以得以降低。通常而言，根据本发明的电极材料表现出好的循环性能。此外，根据本发明的电极材料的优点在于对于基于碳酸亚丙酯的电解液具有足够的稳定性。

根据本发明的用于锂离子电池的电极材料的特征在于，所述电极材料具有：

- 5-85 重量%的 BET 表面积为 5-700  $\text{m}^2/\text{g}$  且平均初级颗粒直径为 5-200 nm 的纳米级硅颗粒，
- 0-10 重量%的导电炭黑，
- 5-80 重量%的平均颗粒直径为 1  $\mu\text{m}$ -100  $\mu\text{m}$  的石墨，和
- 5-25 重量%的粘合剂，

其中各组分的份额之和最多为 100 重量%。

在本发明范围内，电极材料是指能够通过氧化和/或还原反应在电池中存储电化学能量的材料或者两种或者多种材料的混合物。取决于在（已充电）电池中释放能量的电化学反应是氧化反应还是还原反应，人们论及负极材料或者正极材料，或者也论及阳极材料或者阴极材料。

有利的是，在根据本发明的电极材料中含有 0-5 重量%、优选 0.5-4 重量%的导电炭黑。优选地，根据本发明的电极材料含有优选具有 20-60 nm、尤其优选 30-50 nm 的平均颗粒尺寸的高纯合成炭黑作为导电炭黑。另外有利的是，在根据本发明方法的电极材料中所含的导电炭黑具有 50-80  $\text{m}^2/\text{g}$ 、优选 55-70  $\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积。在根据本发明的电极材料的一个特别实施方案中，该电极材料含有具有 35-45 的平均颗粒

尺寸和 57-67 m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积的高纯合成炭黑作为导电炭黑。

当根据本发明的电极材料具有 5-25 重量%、优选 5-10 重量%和特别优选 10%的粘合剂时，也可以是有利的。在本发明范围内，粘合剂是指能够将组分硅颗粒、石墨和视需要的导电炭黑彼此粘合粘合并与优选由铜、镍或不锈钢构成的载体材料相粘合的化学粘合剂。优选地，根据本发明的电极材料含有聚合物粘合剂，优选聚 1,1-偏二氟乙烯 (PVdF)、聚四氟乙烯或者聚烯烃，特别优选热塑性弹性体，特别是乙烯/丁烯-二烯三聚物。在一个根据本发明的电极材料的特别实施方案中其含有明胶或者改性纤维素作为粘合剂。

根据本发明的电极材料含有 5-80 重量的优选具有 1-100 μm、优选 2-50 μm 的平均颗粒直径的石墨。在根据本发明的电极材料中所含的石墨优选具有 5-10 μm 的 d<sub>90</sub> 值。在本发明范围内 6 μm 的 d<sub>90</sub> 值是指 90% 的所有颗粒具有低于或者等于 6 μm 的颗粒尺寸。此外，在根据本发明的电极材料中所含的石墨优选具有 5-30 m<sup>2</sup>/g、优选 10-20 m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积。

此外，根据本发明的电极材料具有 5-85 重量%的具有 5-200 nm、优选 5-100 nm 的平均初级颗粒直径的纳米级硅材料。已经附聚形成附聚物或者聚集体的初级颗粒优选具有 20-1000 nm 的尺寸。所述颗粒直径根据借助透射电子显微镜 (TEM) 的照片进行测定。

在一个优选实施方案中，根据本发明的电极材料优选具有 8-20 重量%、优选 10-15 重量%的石墨和 65-86.5 重量%、但优选 70-84.5 重量%的纳米级硅颗粒。在根据本发明的用于锂离子电池的电极材料的一个特别优选的实施方案中，该电极材料具有：

- 65-86.5 重量%的纳米级硅颗粒，
- 0.5-10 重量%的导电炭黑，
- 8-20 重量%的具有 1 μm-100 μm 的平均颗粒直径的石墨，和
- 5-10 重量%的粘合剂。

根据本发明的电极材料的下面组成是最特别优选的：

- 80 重量%的纳米级硅颗粒，
- 0.5-10 重量%的导电炭黑，
- 10-15 重量%的具有 1 μm-100 μm 的平均颗粒直径的石墨，和
- 5-10 重量%的粘合剂。

在根据本发明的电极材料的另一实施方案中，该电极材料具有 55-85 重量%、优选 65-80 重量%的石墨和 5-40 重量%、优选 10-30 重量%的纳米级硅颗粒。在这些根据本发明的电极材料的一个优选的实施方案中，该电极材料具有：

- 5-40 重量%的纳米级硅颗粒，
- 55-85 重量%的具有 2  $\mu\text{m}$ -50  $\mu\text{m}$  的平均颗粒直径的石墨，和
- 5-10 重量%的粘合剂。

根据本发明的电极材料的下面组成是特别优选的：

- 20 重量%的纳米级硅颗粒，
- 70-75 重量%的具有 2  $\mu\text{m}$ -50  $\mu\text{m}$  的平均颗粒直径的石墨，和
- 5-10 重量%的粘合剂。

根据本发明的电极材料含有优选具有 5-700  $\text{m}^2/\text{g}$ 、优选 6-140  $\text{m}^2/\text{g}$ 、特别优选 7-50  $\text{m}^2/\text{g}$  和最特别优选 10-20  $\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积的纳米级聚集结晶硅粉末作为硅颗粒。在根据本发明的电极材料的一个特别的实施方案中，该电极材料可含有具有至少 150  $\text{m}^2/\text{g}$ 、优选 160-600  $\text{m}^2/\text{g}$ 、特别优选 160-450  $\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积的纳米级聚集结晶硅粉末。根据本发明，BET 表面积按照替代 DIN 66131 的 ISO 9277 (1995) 进行测定。

在本发明范围内，聚集是指球形或者基本上呈球形的初始颗粒（例如在反应中开始形成的那些）在进一步反应过程中聚集成聚集体。聚集体的生长程度可以受工艺参数影响。这些聚集体可以在其它反应过程中形成附聚物。与通常不会或者仅会部分分解成初级颗粒的聚集体相反，在本发明范围内附聚物是指易于分解为聚集体的聚集体的松散成团。

结晶的是指至少 90% 的新制备的硅粉末是结晶的。在本发明范围内新鲜制备的硅粉是指刚经过制备过程且还不具有陈化现象（例如由于在表面氧化）的粉末。这种结晶度含量可以例如通过 X 射线衍射法借助所用的硅粉的 [111]、[220] 和 [311] 信号强度与已知结晶度和晶粒尺寸的硅粉进行比较来进行测定。优选具有至少 95% 晶体含量的硅粉、特别优选具有至少 98% 晶体含量的硅粉。对于测定这种结晶度而言合适的是例如评价透射电子显微镜 (TEM) 照片和对其晶格线具有结晶态特征的初始颗粒进行计数。

此外,根据本发明的电极材料可以具有经掺杂的硅颗粒。优选地,作为掺杂成分可以存在元素磷、砷、锑、硼、铝、镓和/或铟。在本发明范围内掺杂成分是指在硅颗粒中存在的元素。在硅颗粒中这些掺杂成分的含量可以为不超过1重量%。硅颗粒通常含有ppm或者ppb范围的掺杂成分。优选的是 $10^{13}$ - $10^{15}$ 原子掺杂成分/ $\text{cm}^3$ 范围。

同样可能的是,根据本发明的电极材料中的硅颗粒具有锂作为掺杂成分。在硅颗粒中锂的含量可以为不超过53重量%。特别优选的是,在硅颗粒中可以含有不超过20-40重量%的锂。

掺杂成分可以均匀分布在硅颗粒中,或者富集或者插入在初始颗粒的壳体或者芯体中。优选地,所述掺杂成分可以构造成硅的晶格位。这基本上取决于掺杂物质的种类和在制备硅颗粒时的反应过程。

根据本发明的电极材料可以具有这样的硅颗粒,即只要其是新鲜制备的,所述硅颗粒仍具有基于颗粒表面上的硅计高达98mol%的氢负载,其中30-95mol%的范围是特别优选的。适合测定氢负载的是NMR光谱法,例如 $^1\text{H}$ -MAS-NMR光谱,在水解氢离解后的顶空气相色谱法或者在热离解氢后的扩散光谱法(Effusionsspektrometrie)。对于定性测定氢负载而言,IR光谱法也是有吸引力的。

根据本发明的电极材料中所含的硅颗粒的制备优选借助下面方法进行,该方法的特征在于:

- 在热壁式反应器中热处理至少一种蒸气态或者气态的硅烷和视需要的至少一种蒸气态或者气态的掺杂物质、惰性气体和氢,
- 冷却反应混合物或使其自然冷却,和
- 将粉末形态的反应产物与气态物质分裂,

其中,基于硅烷、掺杂物质、氢和惰性气体的总量计,硅烷含量为0.1-90重量%,而基于氢、硅烷、惰性气体和视需要的掺杂物质的总量计,氢的含量为1mol%至96mol%。特别有利地,可以使用壁加热型的热壁式反应器,其中该热壁式反应器尺寸经定制,使得实现原料和视需要的掺杂物质的尽可能完全转化。通常,在热壁式反应器中的停留时间为0.1s-2s。热壁式反应器中的最高温度优选选择为不超过 $1000^\circ\text{C}$ 。反应混合物的冷却可以例如通过反应器的外部壁冷却或者在骤冷中引入惰性气体而进行。优选地,可以使用磷、砷、锑、硼、铝、镓、铟和/或锂的含氢化合物作为掺杂物质。特别优选的是二硼烷和磷

烷或者经取代膦烷（例如  $t\text{BuPH}_2$ 、 $t\text{Bu}_3\text{P}$ 、 $t\text{BuPh}_2\text{P}$  和三甲基氨基膦烷  $((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{P}$ ）。在锂作为掺杂成分的情况下，经证实最有利的是使用金属锂或者氨基化锂  $\text{LiNH}_2$  作为掺杂物质。借助这种制备方法可以制备出具有  $5\text{-}150\text{ m}^2/\text{g}$  的 BET 面积的聚集的结晶硅粉末。

掺杂物质是指在所述方法中使用的用于得到掺杂成分的化合物。

根据本发明的电极材料也可以含有纳米级的聚集的结晶硅粉末作为硅颗粒，所述硅粉末由一种方法制备，该方法的特征在于，连续地

-将至少一种蒸气态或者气态的硅烷与视需要的至少一种蒸气态或者气态的掺杂物质与惰性气体一起

-输送到反应器中并于其中混合，

其中，基于硅烷、掺杂物质和惰性气体的总量计硅烷的含量为  $0.1\text{-}90$  重量%，通过借助在  $10\text{-}1100$  毫巴的压力下输入微波范围内的电磁辐照引入能量而产生等离子体，并使反应混合物自然冷却或冷却反应混合物和将粉末形式的反应混合物与气态物质分离。通过这种制备方法得到了稳定的等离子体，该等离子体导致了非常均一的产品和相对于在高真空下进行的方法能实现高的转化率。硅烷的转化率通常为至少  $98\%$ 。该方法以下面方式进行，即在气流中硅烷（视需要在引入掺杂成分的情况下）含量为  $0.1\text{-}90$  重量%。优选地，硅烷含量为  $1\text{-}10$  重量%。在这种含量下通常得到低于  $1\text{ }\mu\text{m}$  直径的聚集体。功率输入是不受限制的。优选地，选择功率输入，使得被反射回的未被吸收的微波功率最小化并形成稳定的等离子体。在这种制备方法中功率输入通常为  $100\text{W}$  至  $100\text{ kW}$ ，并特别优选为  $500\text{W}\text{-}6\text{ kW}$ 。由此可以通过输入的微波功率来改变颗粒尺寸分布。这样，在相同的气体组成和体积流量的情况下，更高的微波功率可以导致更小的颗粒尺寸和更窄的微粒尺寸分布。借助这种制备方法可以制备出 BET 表面积大于  $50\text{ m}^2/\text{g}$  的聚集的结晶硅粉末。

在硅颗粒的两种制备方法中，硅烷优选为在反应条件下释放出硅、氢、氮和/或卤素的含硅化合物。硅烷优选是  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{ClSiH}_3$ 、 $\text{Cl}_2\text{SiH}_2$ 、 $\text{Cl}_3\text{SiH}$  和/或  $\text{SiCl}_4$ ，其中  $\text{SiH}_4$  是特别优选的。此外还可以使用  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ 、 $\text{HN}(\text{SiH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{SiH}_3)$ 、 $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NH}(\text{SiH}_3)_2$ 、 $(\text{H}_3\text{Si})\text{NHNH}(\text{SiH}_3)$ 、 $\text{H}_2\text{NN}(\text{SiH}_3)_2$ 。

在这两种制备方法中掺杂物质是含有与掺杂成分以共价键或者离

子键结合的并且在反应条件下释放出掺杂成分、氢、氮、一氧化碳、二氧化碳和/或卤素的化合物。优选可使用磷、砷、锑、硼、铝、镓、铟和/或锂的含氢化合物。特别优选的是二硼烷和膦烷或者经取代的膦烷，例如  $t\text{BuPH}_2$ 、 $t\text{Bu}_3\text{P}$ 、 $t\text{BuPh}_2\text{P}$  或  $t\text{BuPh}_2\text{P}$  和三甲基氨基膦烷  $((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{P}$ 。在锂作为掺杂成分的情况下，经证实最有利的是采用金属锂或者氨基化锂  $\text{LiNH}_2$  作为掺杂物质。

在硅颗粒的两种制备方法中主要可以使用氮、氢、氦、氩作为惰性气体，其中氩是特别优选的。

本发明的另一主题是根据本发明的电极材料用于制备锂离子电池的用途。根据本发明的电极材料优选用于制备锂离子电池的负极。在此，根据本发明的电极材料可以以  $2\ \mu\text{m}$ - $500\ \mu\text{m}$ 、优选  $10\ \mu\text{m}$ - $300\ \mu\text{m}$  的层厚涂在铜箔或者其它集电器上。同样可以使用其它涂覆方法。在用根据本发明的电极材料涂覆铜箔之前优选用基于聚合物树脂的市售底漆处理铜箔。所述底漆提高了在铜上的粘附，但是其本身几乎不具有电学活性。所述底漆优选是基于聚氯丁二烯的不含重金属的聚合物粘合剂。其优选以  $1$ - $100\ \mu\text{m}$ 、更优选  $5$ - $30\ \mu\text{m}$  的层厚进行施加。也可以使用其它的粘附促进剂或者也可以完全免去粘附促进剂的使用。

根据本发明的电极材料优选用于制备下面类型的锂离子电池，该锂离子电池含有由至少一种有机溶剂和至少一种作为导电盐的碱金属或者碱土金属盐组成的电解液组合物作为电解液，其中有机溶剂选自碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙·甲酯、碳酸二乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸甲·丙酯、碳酸丁·甲酯及其异构体，1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甘醇二烷基酯、二氧戊烷、环氧丙烷、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、甲酰胺、硝基甲烷、 $\gamma$ -丁内酯、羧酸烷基酯和/或乳酸甲酯，且所述碱金属盐或者碱土金属盐选自  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SiO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiGaCl}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiO}_2\text{CCF}_3$ 、 $\text{LiFSO}_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、氟代烷基磷酸锂。所述导电盐的浓度优选为  $0.5\ \text{mol/l}$  至相应盐的溶解度极限，但优选为  $2\ \text{mol/l}$ 。

然而，锂离子电池也可以具有含  $0.5$ - $10$  重量%、优选  $2$ - $5$  重量%的

## 碳酸亚乙烯酯的电解液。

在根据本发明使用根据本发明的电极材料制备锂离子电池时，优选使用含有 20-70 体积%的碳酸亚乙酯和/或 20-70 体积%的碳酸二甲酯、0.5-2 mol/l 的  $\text{LiPF}_6$  和 0.5-5 重量%的碳酸亚乙烯酯的添加物的电解液。特别优选地是使用含有 0.5-2 mol/l  $\text{LiPF}_6$  的碳酸亚丙酯和 0.5-5 重量%的碳酸亚乙酯添加物的电解液。

此外，本发明的主题是具有含有根据本发明的电极材料的负极的锂离子电池。

下面的实施例用于更详细地阐述根据本发明的电极材料，但是不应将本发明限制在这些实施方案。

### 1. 制备纳米级的硅颗粒

#### 1.1 在热壁式反应器中制备纳米级硅颗粒

在垂直设置的具有长度为 200 cm 和直径 d 的管的热壁式反应器中制备了纳米级硅颗粒 Si1、Si2 和 Si3。所述管由石英玻璃或者由具有石英玻璃衬里的 Si/SiC 构成，并在外部借助电阻加热经 100 cm 的区域加热到 1000℃。由硅烷 ( $\text{SiH}_4$ )、氩气和氢组成的原料混合物经双组分喷嘴从上方供给到该热壁式反应器中。该试验装置的示意性结构示于图 1 中。在下游连接的过滤器单元中将粉末状的产物与气态物质分离。表 1 含有用于制备纳米级硅颗粒 Si1、Si2 和 Si3 的各方法参数。

	管的直径d (以cm为单位)	体积流率 (以sccm <sup>1</sup> 为单位)		
		硅烷( $\text{SiH}_4$ )	氩	氢
Si1	6	2300	8700	0
Si2	6	3500	0	10500
Si3	10	7000	0	21000

<sup>1</sup> sccm 表示每分钟标准立方厘米，1 sccm 表示以 0℃ 和大气压计每分钟 1 cm<sup>3</sup> 气体。

#### 1.2 在微波反应器中制备用硼掺杂的纳米级硅颗粒

为了形成等离子体使用了 Muegge 公司的微波产生器。微波辐射利用反应室中的调谐器 (3 杆调谐器) 聚焦。通过空心轴传导器的设计、

借助调谐器微调和用作电极的喷嘴的精确定位,在 10 毫巴-1100 毫巴压力范围内和 100-6000W 微波功率下获得了稳定的等离子体。所述微波反应器由安装在等离子体施加器中的具有 30 mm 外直径和 120 mm 长度的石英管构成。借助这样一种微波反应器制备了 SiB<sub>4</sub> 型纳米级硅颗粒。为此经双组分喷嘴将由 200 sccm 硅烷和 1800 sccm 氩气组成的 SiH<sub>4</sub>/氩气混合物以及经第二喷嘴将由 10000 sccm 的氢和 20 sccm B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 组成的另一混合物进料到微波反应器中。借助微波将 1000W 功率引入到该气体混合物中并由此形成了等离子体。由该反应器经喷嘴产生的等离子炬扩散到与反应器相比相对较大的约 20l 体积的空间中。在该空间中和反应器中的压力被调节为 80 毫巴。在下游连接的过滤器单元中将该粉末状产物与气态物质分离。

## 2. 纳米级硅颗粒的表征

纳米级硅颗粒的 BET 表面积根据 ISO 9277 (1995) 测定。颗粒尺寸借助 TEM 照片测定。图 2a 和 2b 示出了在纳米级硅颗粒 Si3 的不同解析度(在图 2a 中棒对应于 50 nm 而在图 2b 中对应 0.5 μm)下的 TEM 照片。表 1 示出了在实施例中使用的纳米级硅颗粒的列表。

表 1:

	Si1	Si2	Si3	SiB4
初级颗粒尺寸 (nm)	20-200	20-200	20-200	5-50
颗粒形状	线状	线状	线状	球状
比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	11	12	11	170

## 3. 电极材料的制备

所述材料首先经机械混合,然后借助高度搅拌机在 N-甲基吡咯烷酮悬浮液中进一步混合,然后以优选 250 μm 的厚度刀涂到用底漆预先处理的 20 μm 厚市售铜箔上。以该方式涂覆的铜箔然后在真空和 80℃ 下干燥。在一些情况下所述材料随后在约 80℃ 下进行轧制。然后由该经涂覆的铜箔冲压成环形电极。

铜箔在用根据本发明的电极材料涂覆前用基于聚合物树脂的市售底漆进行处理。底漆提高了在铜上的附着性,但是其本身几乎没有电

化学活性。在本发明情况下使用 ContiTech 公司的“Haftvermittle Conti Plus”作为底漆。这是一种基于聚氯丁二烯的不含重金属的聚合物粘合剂。涂层厚度为 5-30  $\mu\text{m}$ 。

表 2 示出了在实施例中所使用的根据本发明的电极材料及其组成的列表。

表 2:

实施例	纳米级硅颗粒 (重量%)	导电炭黑 (重量%)	细碎的石墨 (重量%)	粘合剂 (重量%)
EM_Si1_80	80 Si1	<2	10	8 PVdF
EM_Si2_80	80 Si2	<2	10	8 PVdF
EM_Si3_80	80 Si3	<2	10	8 PVdF
EM_SiB4_80	80 SiB4	<2	10	8 PVdF
EM_Si1_20	20 Si1	0	70	10 PVdF
EM_Si2_20	20 Si2	0	70	10 PVdF
EM_SiB4_60	60 SiB4	0	15	25 聚烯烃 (BASF公司的 Oppanol B 200)

作为导电炭黑使用的是产品名为 Super P 的导电炭黑(制造商为瑞士的 TIMCAL SA),其为平均粒度为约 40 nm 和 BET 表面积为 62  $\text{m}^2/\text{g}$  ( $\pm 5 \text{m}^2/\text{g}$ ) 的高纯合成炭黑。

作为石墨使用的是产品名为 KS6 的石墨(制造商为瑞士的 TIMCAL SA),这是一种  $d_{90}$  值为约 6  $\mu\text{m}$  和 BET 表面积为约 13.8  $\text{m}^2/\text{g}$  的合成石墨。这种石墨的颗粒形状基本上是圆形的。但在实施例 B9(在表 5 中)中使用了商品名为 SFG6 的石墨(制造商为瑞士的 TIMCAL SA)。这是一种  $d_{90}$  值为约 6  $\mu\text{m}$  和 BET 表面积为约 17.1  $\text{m}^2/\text{g}$  的合成石墨。这种石墨的颗粒形状基本上是扁平的。其特征在于,与 KS6 相比,相对于实施例 9 中使用的基于碳酸亚丙酯的电解液而言具有较高的稳定性。

#### 4. 进行电化学反应

在所谓半电池和全电池设置中进行电化学循环。在半电池设置下在夹层设置（工作电极-隔板/电解液-对电极/参比电极）中测量了根据本发明的电极材料作为工作电极与锂板用作对电极和参比电极的对比。采用相对  $\text{Li}/\text{Li}^+$  为 100 mV 和 1.0V 作为电势限值。在全电池的情况下在全电池设置（工作电极（石墨）-隔板/电解液-对电极（ $\text{LiCoO}_2$ ））中测量了所述材料与标准阴极材料  $\text{LiCoO}_2$  的对比。采用 2.5V-3V 和 4-4.2V 作为电势限值。循环速度以电极材料每单位活性质量的电流密度给出，该活性质量对应于硅颗粒和石墨的总质量。在此所用值为 74-372 mA/g。

充电以下面方式进行，即在达到电压限值时电流下降到低于对应于 10 mA/g 的值。使用这种电流下降使得能够将电极（以恒电流模式流动的电流部分或者恒电流部分）的有效功率与可能的不可逆损失（在总容量中的减少部分，也包括在恒电势步骤中流动的容量）分开（参见 H.Buqa 等人的 *ITE Battery Letters*, 4 (2003), 38）。

实施了两种不同类型的试验过程：

1. 用于单个半电池的仅基于上电势限和下电势限的传统截止模式。这是所有普通电池中使用的模式。

2. 所谓的容量限制模式，其中除了充电步骤中的电势下限之外还规定了最大容量。这避免了过强的充电和由此避免了在硅上的机械应力，这增加了电极的耐久性。

### 5. 电解液的组成

所用的电解液的组成示于表 3 中。

表 3:

EL1	碳酸亚乙酯:碳酸二甲酯 (比率为 1:1)	1mol/l $\text{LiPF}_6$	2 重量%的 碳酸亚乙烯酯
EL2	碳酸亚乙酯:碳酸二甲酯 (比率为 1:1)	1mol/l $\text{LiPF}_6$	
EL3	碳酸亚丙酯	1mol/l $\text{LiPF}_6$	2 重量%的 碳酸亚乙烯酯

## 6. 利用半电池设置的电化试验结果

表 4 示出了具有根据传统模式的试验过程的试验参数，而表 5 示出了具有根据容量限制模式的实验过程的试验参数。

表 4:

实施例	电极材料	电解液	以 z mA/g 进行的经典循环		另参见
			z		
B1	EM_Si1_80	EL1	74		图 3
B2	EM_Si1_20	EL1	50		图 4

表 5:

实施例	电极材料	轧制电极	电解液	在 x mAh/g 下以 y mA/g 进行的容量限制循环		另参见
				x	y	
B3	EM_Si1_80		EL1	1000	74	图 5
B4	EM_Si1_80		EL1	700 <sup>1</sup>	372	图 6
B5	EM_Si2_80	X	EL1	700	372	图 7 和 8
B6	EM_Si3_80		EL1	700	372	图 9
B7	EM_SiB4_60	X	EL1	700	372	图 10
B8	EM_Si2_80	X	EL2	700	150	图 11
B9	EM_Si1_80		EL3	700	150	图 12
B10	EM_Si1_20		EL1	530 <sup>2</sup>	50	图 13
B11	EM_Si2_20		EL1	530 <sup>2</sup>	50	图 14

<sup>1</sup> 大约两倍石墨容量

<sup>2</sup> 大约 1.5 倍石墨容量

在实施例 B1 中使用的根据本发明的电极材料显示出高达 1000 mAh/g 以上的高可逆容量和保持了高达 50 次以上循环的稳定性。但是，在第一次循环中可观察到相对较高的不可逆容量。实施例 B2 显示了非常高的稳定性、非常高的容量、尤其在第一次循环中仅为 26% 的

弱衰减和相对较低的不可逆容量。实施例 B3 和 B4 显示根据本发明的电极材料在容量限值情况下能够达到超过 80 次或者超过 100 次循环的稳定循环。这些实施例表明：与在文献中记载的基于硅的电极材料相比，根据本发明的电极材料的循环稳定性较高，这也适用于所实现的不可逆容量。此外，不可逆容量损失低至约每次循环 1.5%。实施例 B5 显示了甚至超过 20 次循环的稳定循环。在图 6 中还表明使用根据本发明的电极材料实现了良好的电流负荷能力，其大致在传统电极材料范围内。在实施例 B6 中也显示了超过 150 次循环的稳定循环；在此，与根据本发明的其它电极材料相比，在较多循环次数下观察到更低一些的不可逆损失，但是该不可逆损失在第一次循环中较高。实施例 B7 同样显示了稳定的循环；在此，与根据本发明的其它电极材料的情况相比，在较多循环次数下观察到的不可逆损失更高一些。在实施例 8 中显示了超过 20 次循环的稳定循环，但是在此处发生了更高的不可逆损失，这是由于使用了不含成膜添加剂碳酸亚乙烯酯的电解液。实施例 B9 显示了超过 130 次循环的稳定循环。在第一次循环中发生了稍高一些的不可逆损失，但是在较多循环次数下仅发生了非常小的不可逆损失。在实施例 B10 中显示了从第二次循环开始具有较低的不可逆容量的超过 180 次循环的非常稳定循环。在实施例 11 中也观察到了从第二次循环开始具有低不可逆容量的非常稳定循环。

## 7. 全电池测试

该循环在全电池中对比  $\text{LiCoO}_2$  电极进行。在该实施例（在图 15 中示出）中使用根据本发明的电极材料 EM\_Si2\_80 和电解液 EL1 测试了全电池的运行。所述全电池以容量受限为 530 mA/g 的模式以 372 mA/g 循环进行操作。容量的短时下降和重新增加是由于后续的从 4.0-4.2V 的上截止电势增加。该测试满足了这种全电池高达 50 次以上循环的可操作性，并具有相对较低的不可逆损失。

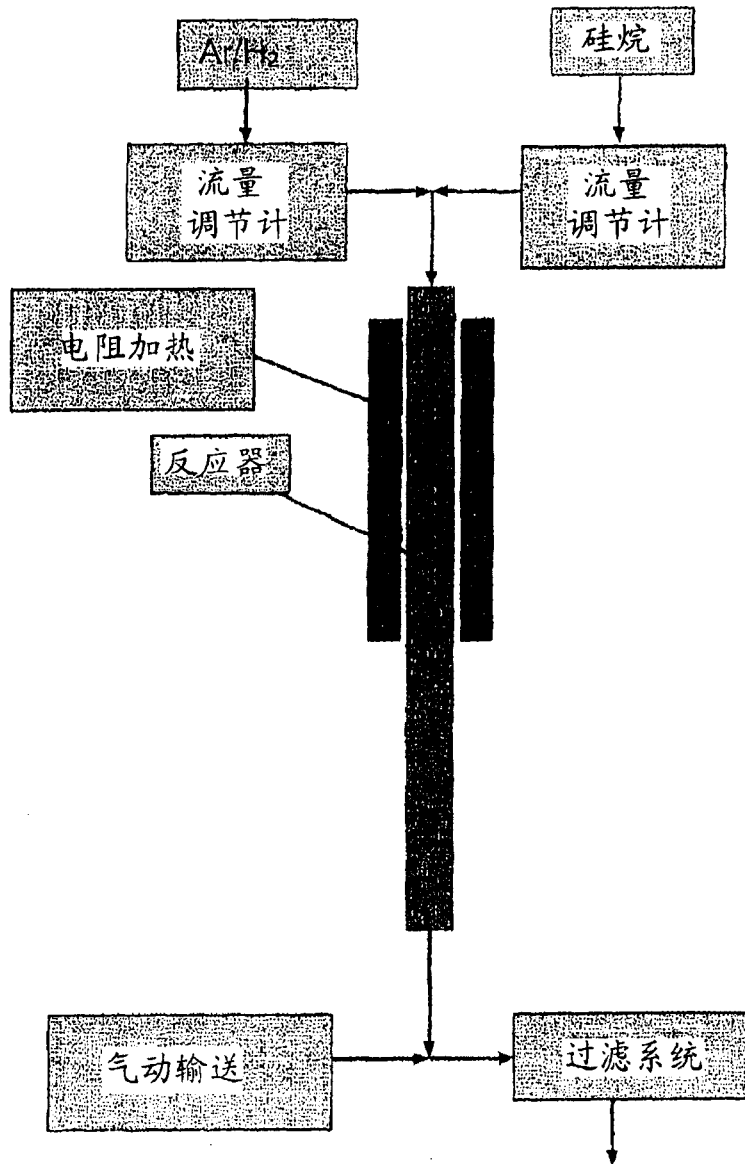


图 1

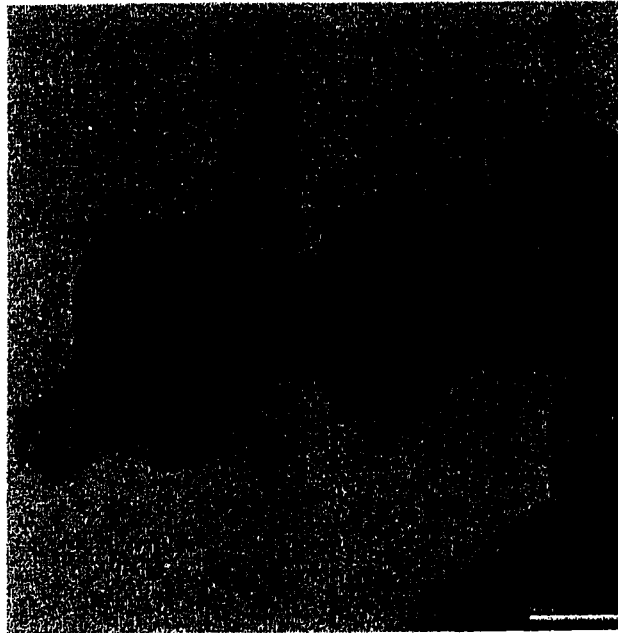


图 2a

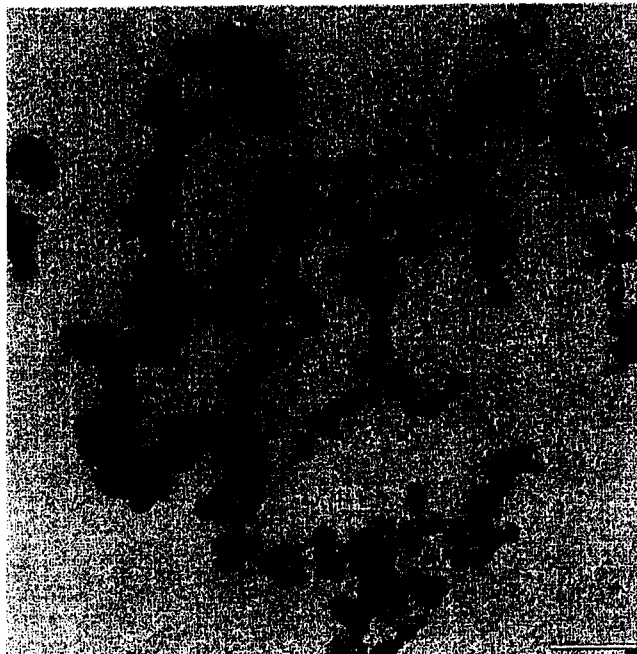


图 2b

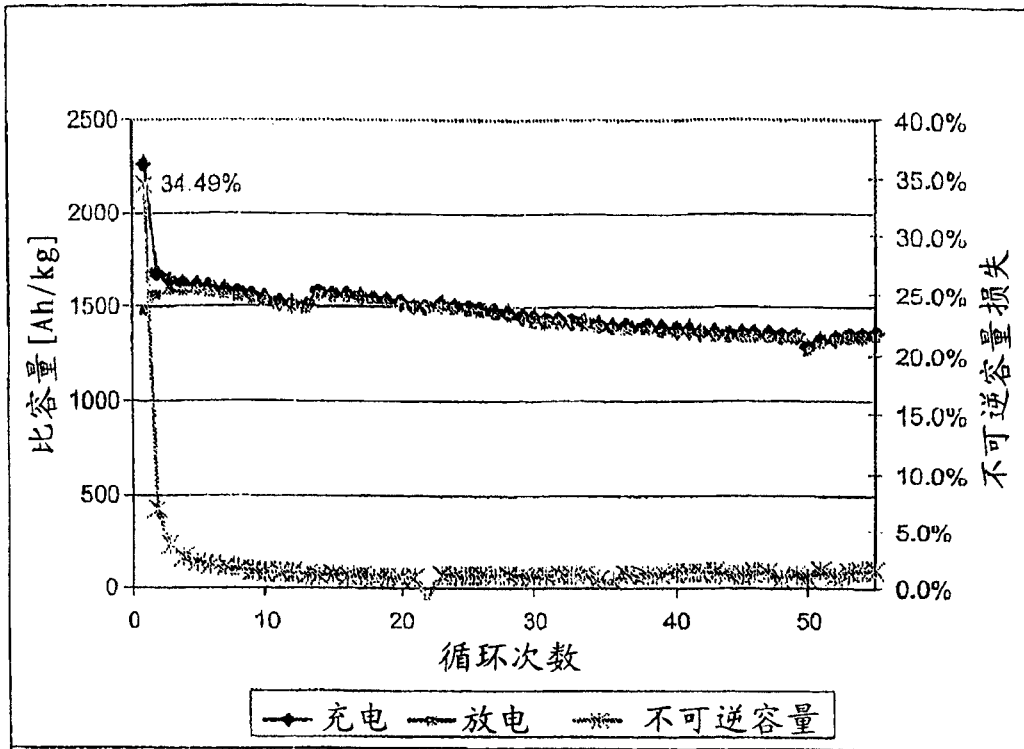


图 3

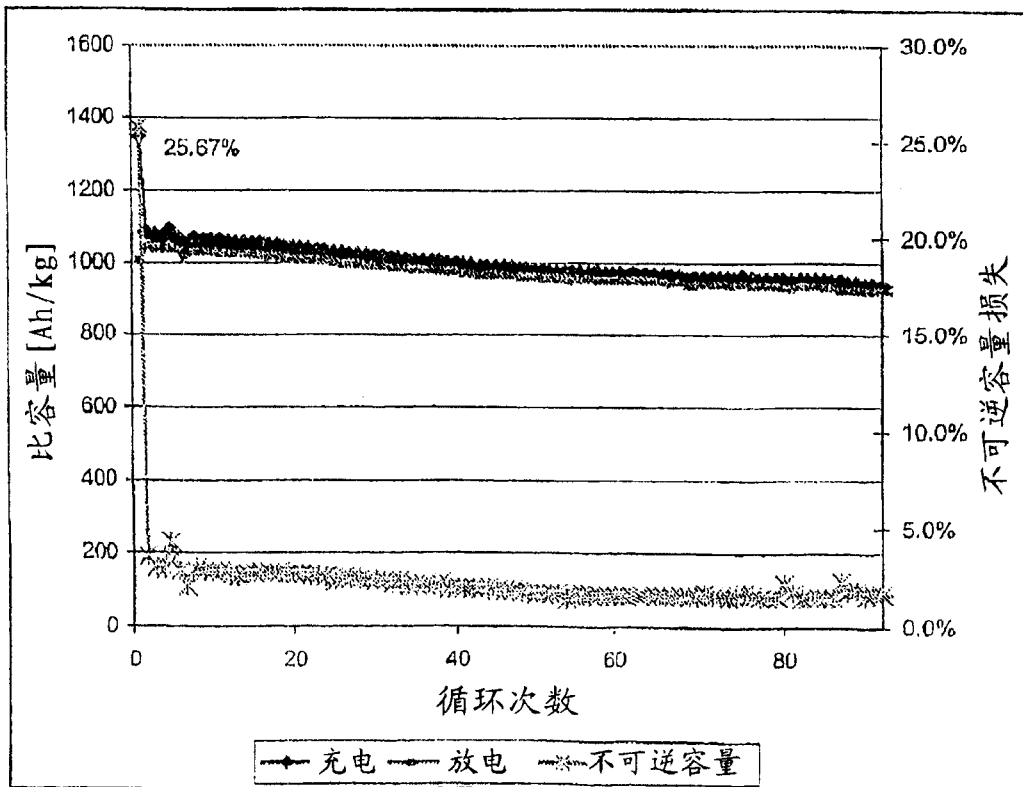


图 4

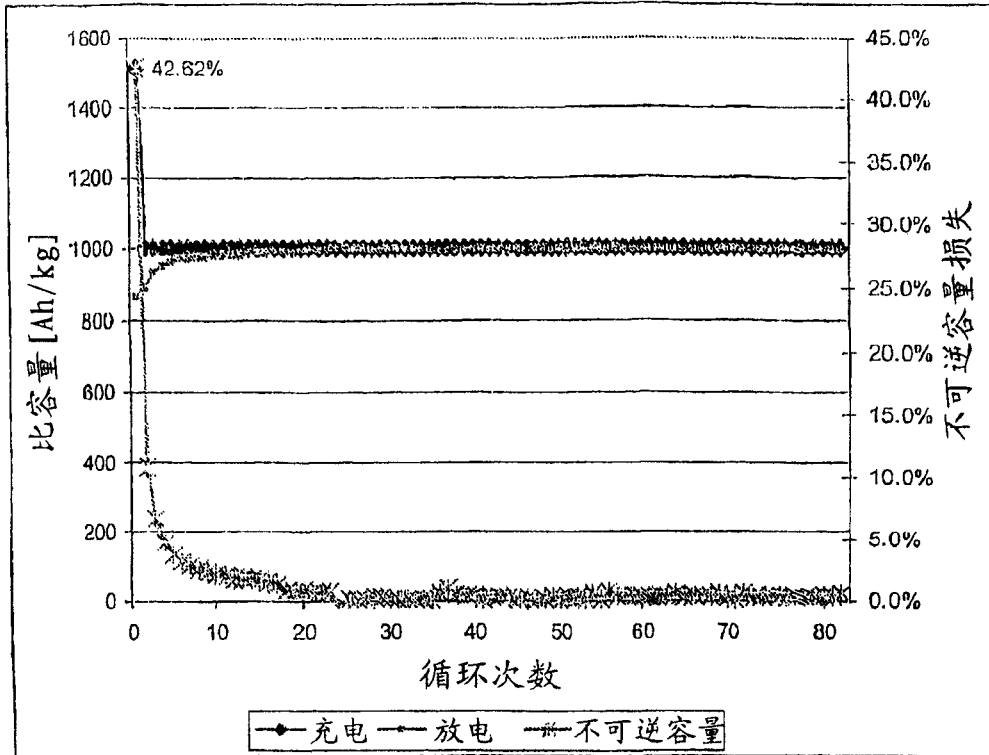


图 5

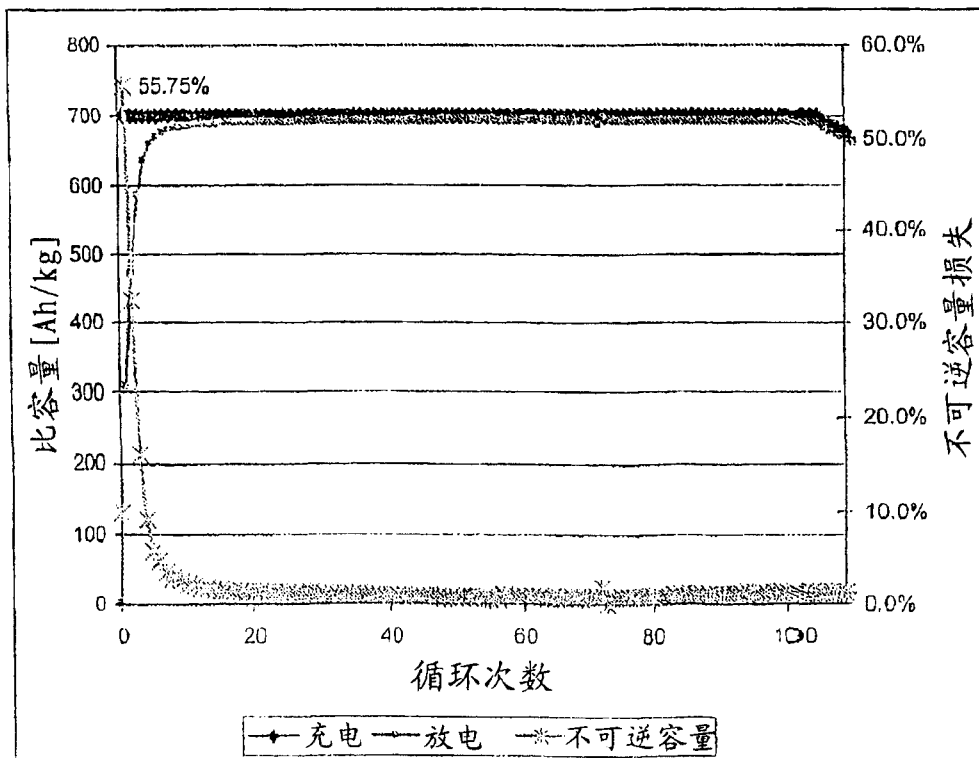


图 6

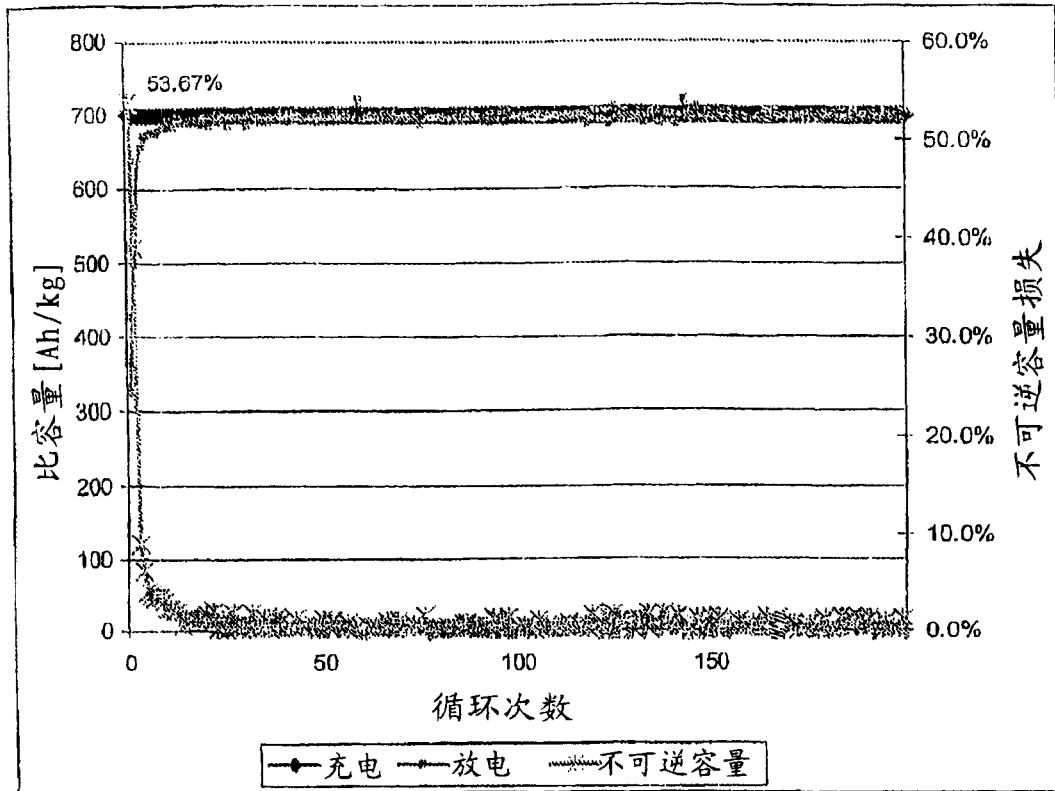


图 7

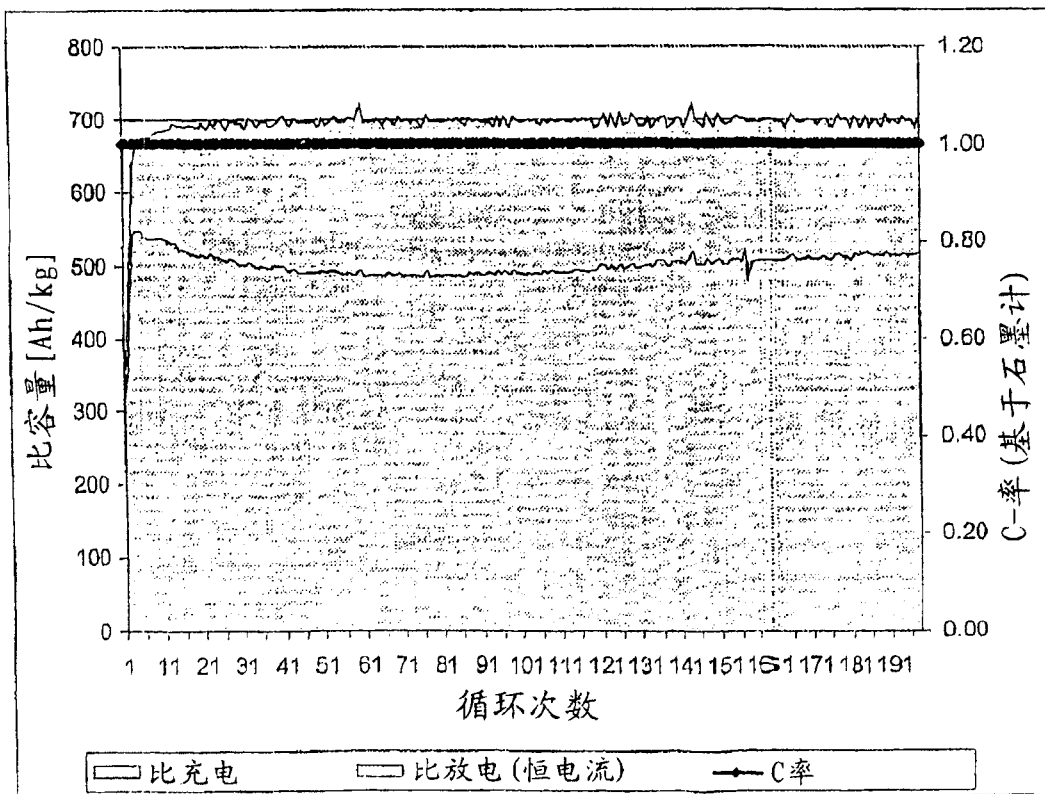


图 8

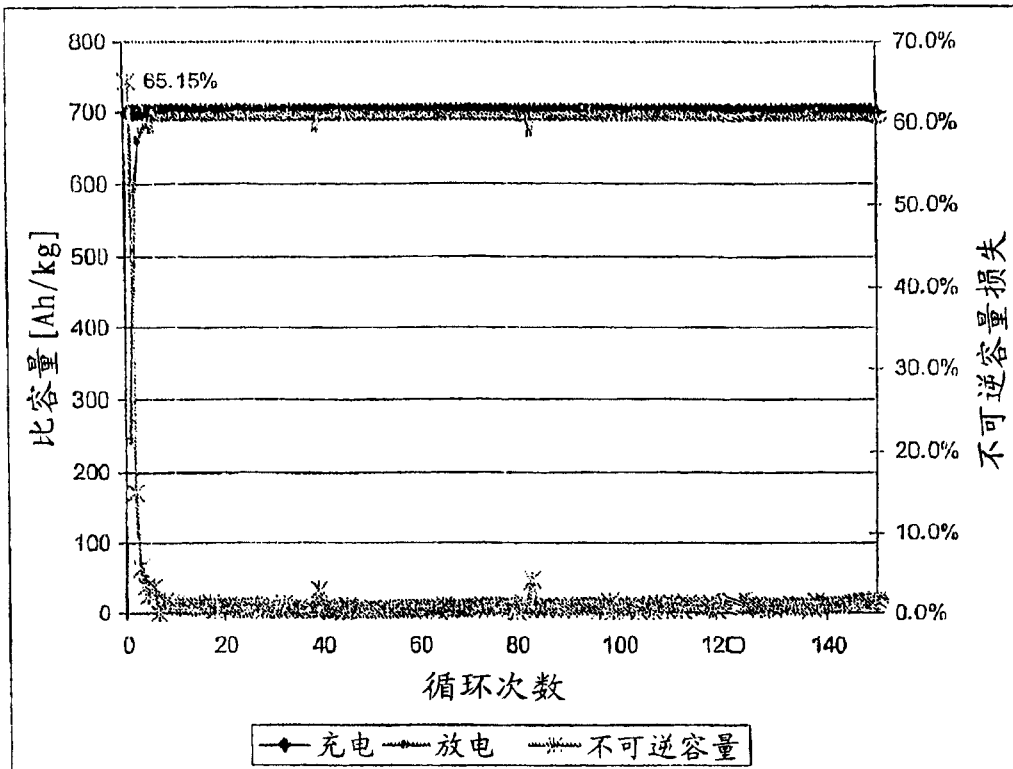


图 9

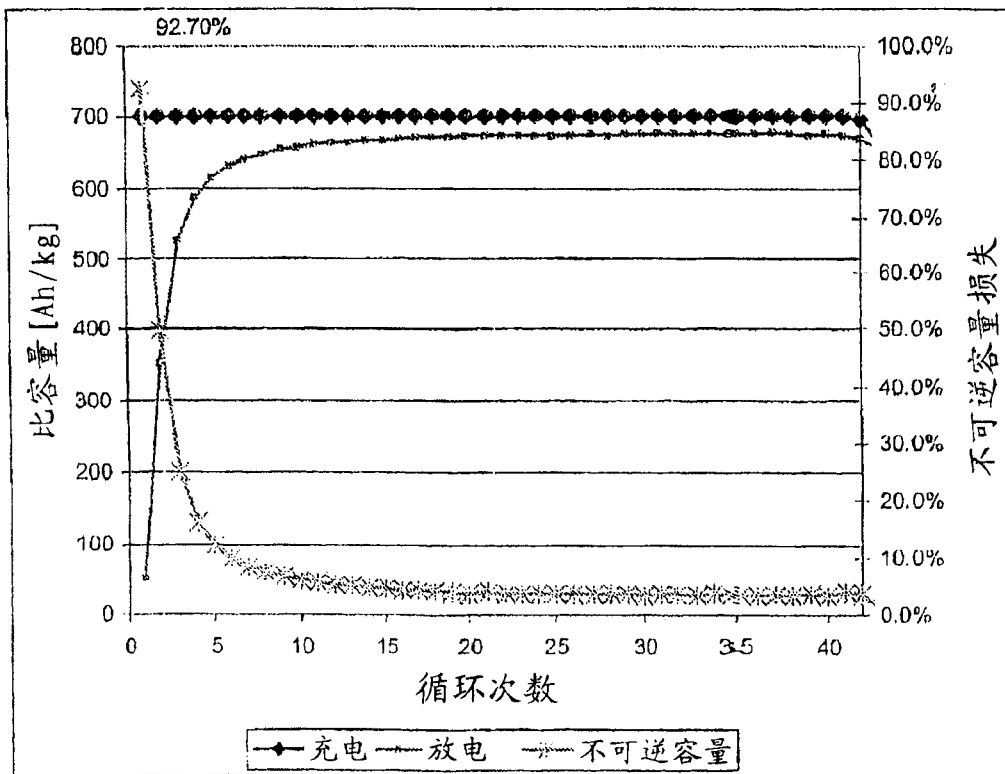


图 10

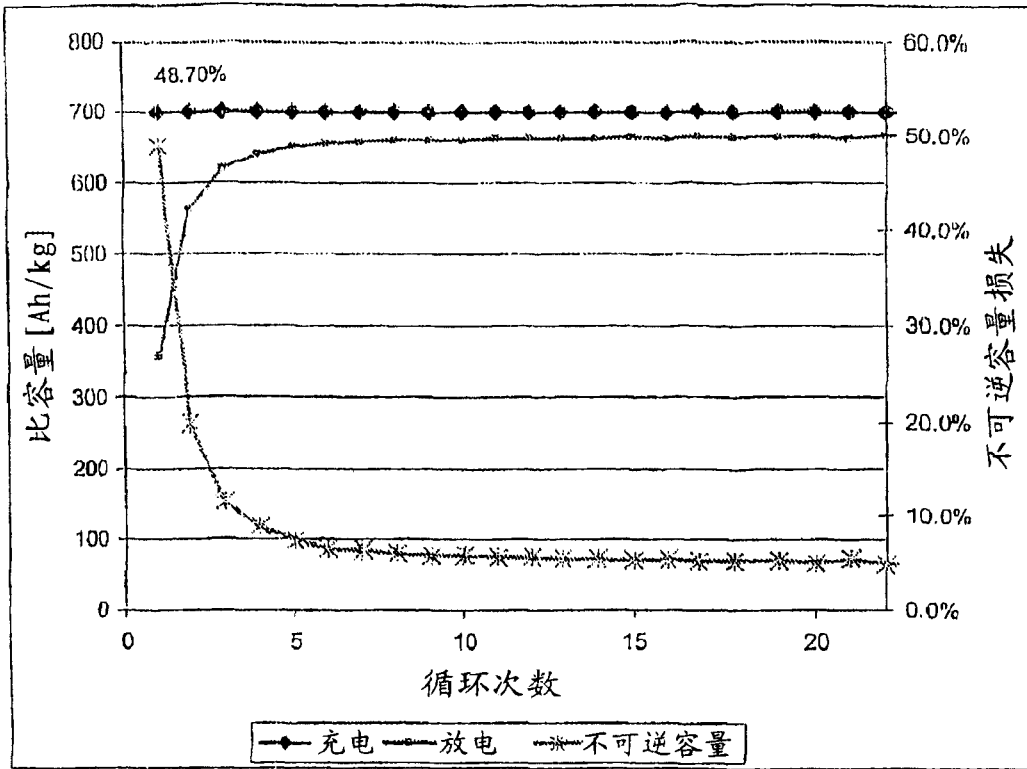


图 11

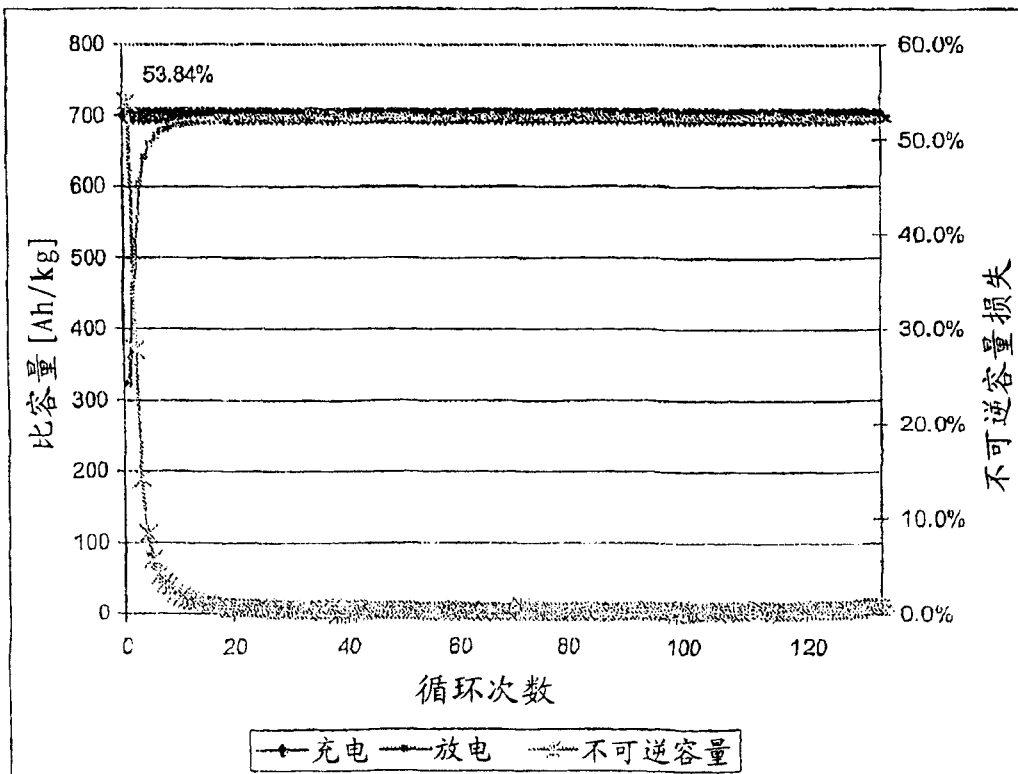


图 12

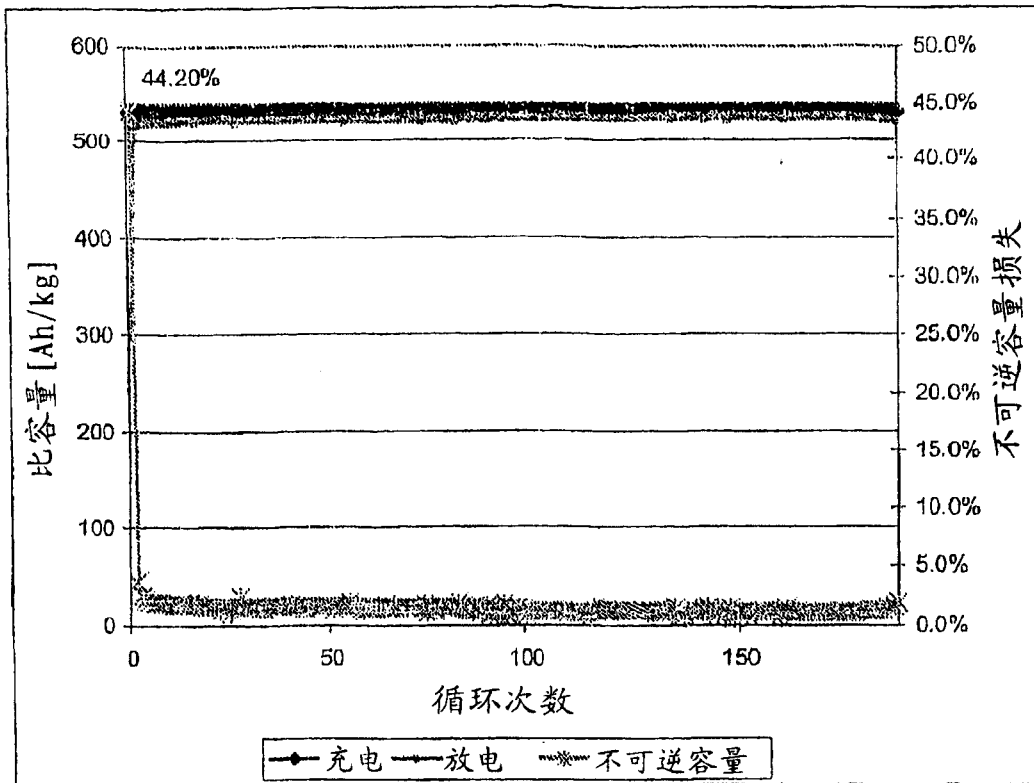


图 13

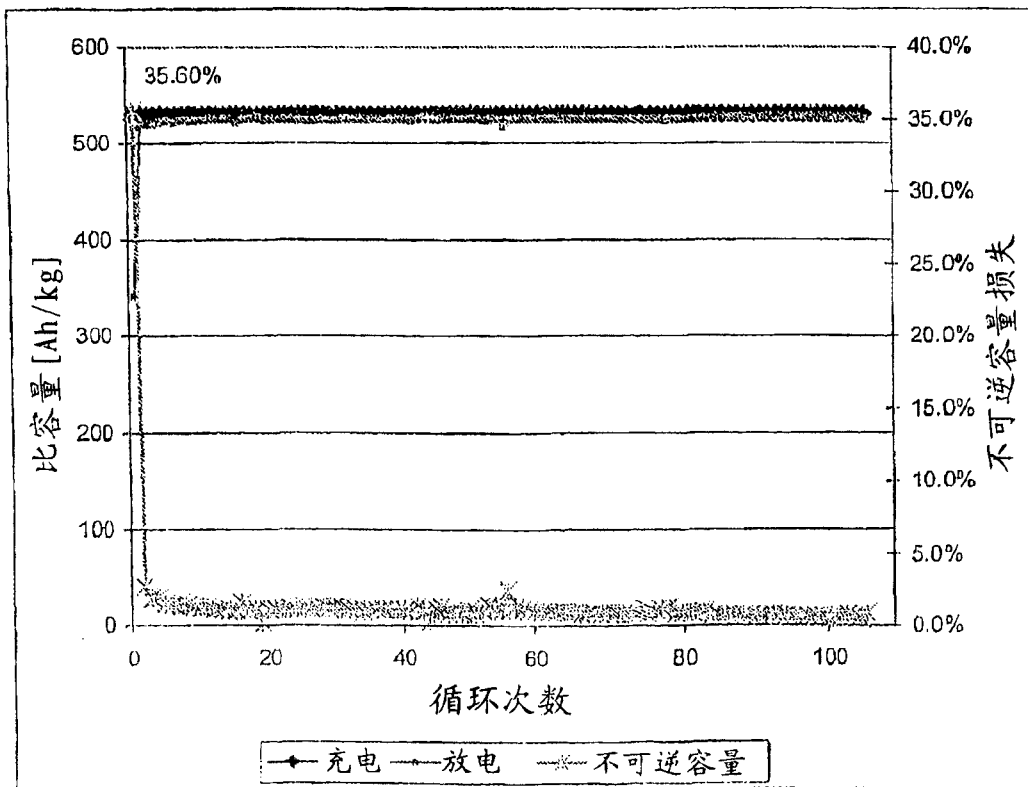


图 14

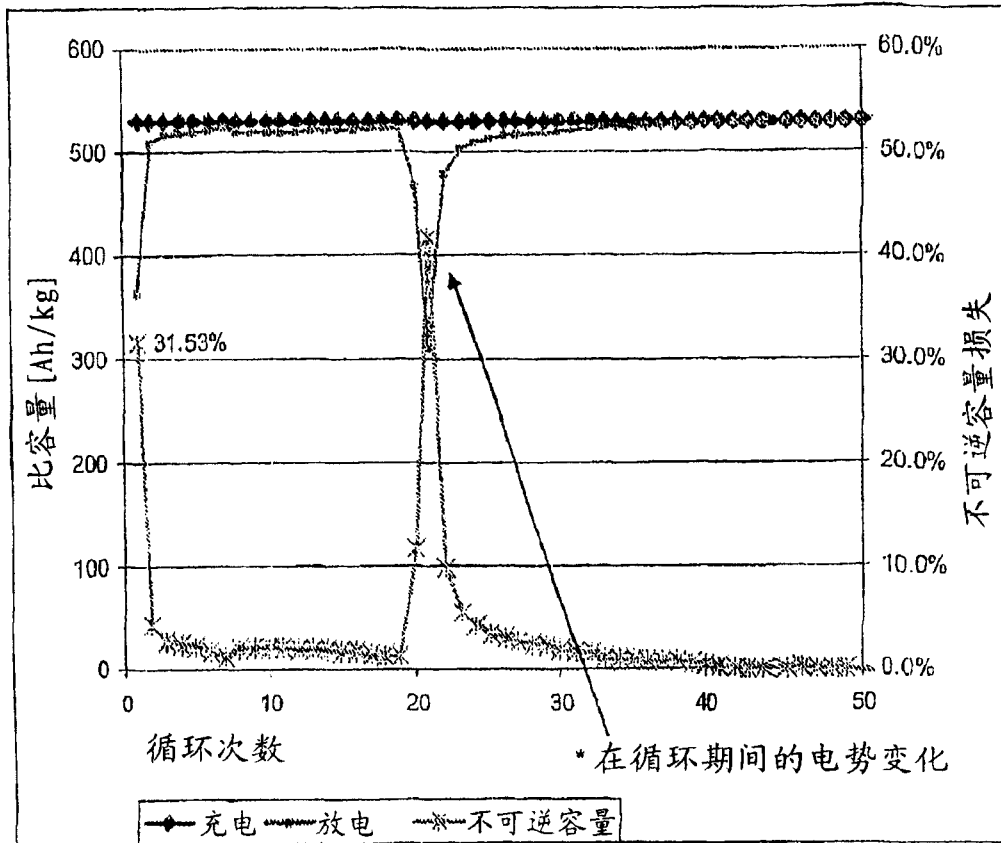


图 15