



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110088949 A

(43)申请公布日 2019.08.02

(21)申请号 201780076130.5

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2017.02.07

H01M 4/38(2006.01)

H01M 10/44(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.06.10

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/052656 2017.02.07

(87)PCT国际申请的公布数据
W02018/145732 DE 2018.08.16

(71)申请人 瓦克化学股份公司
地址 德国慕尼黑

(72)发明人 P·吉格莱尔 R·伯恩哈德

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 张海涛

权利要求书1页 说明书18页 附图2页

(54)发明名称

用于锂离子电池的核-壳复合颗粒

(57)摘要

本发明涉及锂离子电池,其具有基于含有核-壳复合颗粒的阳极材料的阳极,其特征在于所述核-壳复合颗粒的核是含有硅颗粒的多孔的碳基质,并且所述核-壳复合颗粒的壳是非多孔的,并且能通过一种或多种碳前体的碳化获得,并且完全充电的锂离子电池的阳极材料仅部分锂化。



1. 一种锂离子电池,其阳极基于含有核-壳复合颗粒的阳极材料,其特征在于:
所述核-壳复合颗粒的核是含有硅颗粒的多孔的碳基基质,并且所述核-壳复合颗粒的壳是非多孔的,并且能通过一种或多种碳前体的碳化获得,并且
完全充电的锂离子电池的所述阳极材料仅部分锂化。
2. 如权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于所述核-壳复合颗粒的所述壳能够通过一种或多种选自自由焦油、沥青、聚丙烯腈和具有1到20个碳原子的烃组成的组的碳前体的碳化获得。
3. 如权利要求1或2所述的锂离子电池,其特征在于所述核-壳复合颗粒的所述壳中存在的任何孔 $<10\text{nm}$ (测定方法:通过BJH法(气体吸附)根据DIN 66134测定孔径分布)。
4. 如权利要求1到3中任一项所述的锂离子电池,其特征在于所述核-壳复合颗粒的所述基质包含平均直径为 50nm 到 $22\mu\text{m}$ 的孔(测定方法:扫描电子显微镜)。
5. 如权利要求1到4中任一项所述的锂离子电池,其特征在于所述核-壳复合颗粒的总孔体积相当于所述核-壳复合颗粒中存在的所述硅颗粒体积的0.3倍到2.4倍。
6. 如权利要求1到5中任一项所述的锂离子电池,其特征在于所述核-壳复合颗粒的所述基质的一个或多个孔含有硅颗粒,并且含有硅颗粒的所述基质的所述孔的直径与所述硅颗粒的直径之比为从1.1到3(测定方法:扫描电子显微镜(SEM))。
7. 如权利要求1到6中任一项所述的锂离子电池,其特征在于所述阳极的锂容量与阴极的锂容量之比 ≥ 1.15 。
8. 如权利要求1到7中任一项所述的锂离子电池,其特征在于基于所述阳极的质量,在所述完全充电的锂离子电池中的所述阳极充有800到 1500mAh/g 。
9. 如权利要求1到8中任一项所述的锂离子电池,其特征在于在所述锂离子电池的完全充电的状态下,所述阳极材料中的锂原子与硅原子的比为 ≤ 4.0 。
10. 如权利要求1到9中任一项所述的锂离子电池,其特征在于基于每克硅 4200mAh 的最大容量,所述锂离子电池的所述阳极材料的硅的容量被利用至 $\leq 80\%$ 的程度。

用于锂离子电池的核-壳复合颗粒

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池,其阳极材料含有核-壳复合颗粒。核-壳复合颗粒的核含有硅颗粒,并且壳基于碳。

背景技术

[0002] 作为用于电力的存储介质,锂离子电池目前是具有最高能量密度的最实用的电化学能量存储器。锂离子电池首先用于便携式电子设备领域,用于工具以及用于电动运输工具,例如自行车或汽车。目前,最为普遍的是以石墨碳作为这种电池的负电极(“阳极”)的材料。然而,其缺点是电化学容量相对较低,理论上每克石墨最多372mAh,这相当于使用锂金属理论上可实现的电化学容量的仅约十分之一。替代阳极材料的发展导致开始使用硅。硅与锂形成二元电化学活性合金,其可以获得非常高的锂含量,并且对于 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 的示例,理论比容量在4200mAh/克硅的范围内。

[0003] 缺点是锂结合进硅中和从硅中的释放锂的过程与巨大的体积变化相关,其可以达到约300%。这种体积变化使微晶受到很大的机械应力,因此微晶最终会破裂。该过程也称为电化学磨损(electrochemical milling),导致活性材料和电极结构中的电接触损失,并从而导致电极损坏而产生容量损失。

[0004] 此外,硅阳极材料的表面与电解质的成分反应,并连续形成钝化保护层(固体电解质界面;SEI)。形成的组分不再具有电化学活性。其中结合的锂不再对于系统可用,这导致电池的容量显著连续降低。由于在电池的充电或放电过程期间硅经历了极大的体积变化,SEI经常爆裂,其暴露出硅阳极材料的其他表面,然后进一步形成SEI。由于全电池中的移动锂的量(对应于可用容量)受到阴极材料的限制,因此该锂被快速消耗并且仅在少数几个循环后电池的容量降低到不可接受的程度。

[0005] 在若干次的充电和放电循环过程中容量的减少被称为容量的衰减或连续损失,并且通常是不可逆的。

[0006] 已经描述了其中硅颗粒嵌入碳基质中的一系列硅-碳复合颗粒,作为锂离子电池的阳极活性材料。这里通常使用具有小粒径的硅颗粒,例如平均粒径 d_{50} 为约200nm。其原因在于较小的硅颗粒具有较低的硅吸收容量,并因此与较大的硅颗粒相比,锂结合时体积膨胀较小,因此上述与硅相关的问题的发生程度可能较小。例如,申请号为DE 102016202459的专利申请描述了包含硅颗粒的复合颗粒,硅颗粒的平均粒径 d_{50} 在50-800nm的范围内。具体地,为此目的描述了平均粒径为180到200nm的硅颗粒。DE 102016202459还给出了多孔硅-碳复合材料的综合概述。在所有这些方法中,在完全充电的锂离子电池中充分利用了硅对于锂的容量,并且在这种状态下电池的硅完全锂化。

[0007] 具有相对较大的硅颗粒的硅-碳复合颗粒具有特别的经济意义,因为它们可通过研磨工艺以较低的费用获得,并且比小的、纳米尺寸的硅颗粒更容易进行处理。然而,诸如电化学磨损、SEI或衰减的上述问题对于相对较大的硅颗粒而言是特殊的挑战。具有简单碳涂层的 μm 尺寸的硅颗粒描述于例如EP 1024544中。碳涂层旨在因为其弹性性质而防止电化

学磨损和SEI形成。EP 1054462教导了用于配置锂离子电池的阳极的各种方法。在一个实施例中， μm -尺寸的硅颗粒具有非多孔的、电解质不可渗透的碳层，并且随后引入阳极涂层中。在EP 1054462的进一步实施例中，在电极涂覆过程中将 μm 尺寸的硅颗粒嵌入碳涂层中，同时连接到阳极的集流体 (current collector)。在一些情况下，还将孔隙率引入涂层中，目的是帮助电池的电解质渗透到电极中，从而降低电极的内阻。具有多孔含硅核和非多孔壳的核-壳复合颗粒未在该文件中公开。

[0008] US 20090208844描述了在碳涂层中的 μm 尺寸的碳涂覆的硅颗粒，其中例如嵌入了膨胀石墨。碳涂层旨在因为其弹性性质而防止电化学磨损和SEI形成。其中未描述多孔复合颗粒。US 8394532的 μm 尺寸硅颗粒的碳涂层还含有碳颗粒诸如石墨或碳纤维。US 20080166474的 μm 尺寸硅颗粒具有含有纤维和金属的多孔碳涂层。此外，在电池充电期间硅颗粒完全锂化。

[0009] US 20160172665描述了用于锂离子电池的活性材料，其基于涂覆有一个或多个相同的中孔碳壳的硅颗粒。关于硅颗粒的性质，US 20160172665在一般描述中是非特定的；然而，如图5A和图5B所示，仅具体公开了具有在100nm区域的初级粒径的聚集硅颗粒。

[0010] 鉴于这种背景，提供具有高循环稳定性的锂离子电池仍是一个目标。

发明内容

[0011] 本发明提供一种锂离子电池，其阳极基于含有核-壳复合颗粒的阳极材料，其特征在于

[0012] 核-壳复合颗粒的核是含有硅颗粒的多孔的碳基质，并且核-壳复合颗粒的壳是非多孔的，并且通过碳化一种或多种碳前体可获得，并且

[0013] 完全充电 (fully charged) 的锂离子电池的阳极材料仅部分锂化。

[0014] 本发明进一步提供了一种对锂离子电池充电的方法，其阳极基于含有核-壳复合颗粒的阳极材料，其特征在于

[0015] 核-壳复合颗粒的核是含有硅颗粒的多孔的碳基质并且

[0016] 核-壳复合颗粒的壳是非多孔的，并且通过碳化一种或多种碳前体可获得，并且

[0017] 当锂离子电池完全充电时，阳极材料仅部分锂化。

具体实施方式

[0018] 硅颗粒通常是纳米尺寸、亚微米尺寸或微米尺寸。优选的硅颗粒具有体积加权的粒径分布，其直径百分位数 d_{50} 优选地 $\geq 50\text{nm}$ ，更优选地 $\geq 100\text{nm}$ ，甚至更优选地 $\geq 500\text{nm}$ ，特别优选地 $\geq 800\text{nm}$ ，并且非常特别优选地 $\geq 1\mu\text{m}$ 。该直径百分位数 d_{50} 优选地 $\leq 15\mu\text{m}$ ，更优选地 $\leq 10\mu\text{m}$ ，特别优选地 $\leq 8\mu\text{m}$ ，并且最优选地 $\leq 7\mu\text{m}$ 。

[0019] 体积加权的粒径分布可以根据本发明根据ISO 13320通过静态激光散射使用Mie模型和测量仪器Horiba LA 950使用乙醇作为硅颗粒的分散媒介来测定。

[0020] 硅颗粒可以在复合颗粒中以孤立或团聚 (agglomerated) 形式存在，优选地不以聚集 (aggregated) 形式存在。硅颗粒优选地不聚集、优选地不团聚和/或优选地不纳米结构化。

[0021] 聚集意味着球形或大部分球形的初级颗粒，例如首先在硅颗粒的生产中的气相过

程中形成的,在气相过程中的反应的进一步过程期间一起生长,并且以这种方式形成聚集体。这些聚集体可在进一步的反应过程中形成团聚体(agglomerate)。团聚体是松散的聚集体组合。通过通常使用的揉合和分散过程,可以容易地将团聚体再次破碎成聚集体。通过这些过程,聚集体不能被分解成初级颗粒,或者可以仅部分地分解成初级颗粒。例如,通过常规扫描电子显微镜(SEM)可以看到聚集体或团聚体形式的硅颗粒的存在。另一方面,用于测定硅颗粒的粒径分布或颗粒直径的静态光散射方法不能区分聚集体或团聚体。

[0022] 硅颗粒通常具有特征BET表面积。硅颗粒的BET表面积优选地为从0.01到150.0m²/g,更优选地从0.1到100.0m²/g,特别优选地从0.2到80.0m²/g,最优选地从0.2到18.0m²/g。BET表面积根据DIN 66131(使用氮气)测定。

[0023] 硅颗粒可以例如以结晶或无定形形式存在,并且优选不是多孔的。硅颗粒优选为球形或碎片形颗粒。作为替代方案,但不太优选,硅颗粒也可具有纤维结构或以含硅薄膜或涂层的形式存在。

[0024] 硅颗粒可以例如基于元素硅、氧化硅或硅-金属合金。优选元素硅,因为它具有最大的锂离子存储容量。

[0025] 硅颗粒可以优选地由高纯度多晶硅组成,但也可以由故意掺杂的硅或冶金硅组成,其可以具有元素污染。此外,其可以与其他金属和元素合金化以硅化物形式的存在,例如与文献中已知的金属,例如Li、Sn、Ca、Co、Ni、Cu、Cr、Ti、Al、Fe等。这些合金可以是二元、三元或多元的。为了提高电化学存储容量,外来元素的含量特别低是优选的。

[0026] 核-壳复合颗粒的碳基基质是多孔的,因此含有孔。基质可以被认为是孔的框架。各个孔优选是孤立的。孔优选地不经由通道彼此连接。孔的形状可以是例如椭圆形、细长形、角形、碎片形或优选球形。

[0027] 孔壁的厚度优选地为从4到1000nm,特别优选地为从24到900nm,最优选地为从50到800nm(测定方法:扫描电子显微镜(SEM))。孔壁的厚度通常被认为是两个孔之间的最短距离。

[0028] 核-壳复合颗粒的总孔体积优选地相当于其中存在的硅颗粒体积的0.3倍到2.4倍,特别优选地为0.6倍到2.1倍,并且最优选地为0.9倍到1.8倍。每克复合颗粒的总孔体积由表观密度(通过庚烷比重计以类似于DIN 51901的方式测定)的倒数和骨架密度(skeletal density)(通过He比重计根据DIN66137-2测定)的倒数的差来定义。

[0029] 基质含有平均直径优选地 ≥ 50 nm,更优选地 ≥ 65 nm,特别优选地 ≥ 70 nm,并且最优选地 ≥ 100 nm的孔。基质含有平均直径优选地 $\leq 22\mu\text{m}$,更优选地 $\leq 19\mu\text{m}$,特别优选地 $\leq 15\mu\text{m}$,并且最优选地 $\leq 12\mu\text{m}$ 的孔。

[0030] 硅颗粒可存在于基质中的孔(局部孔)中和/或孔(全局孔)外。硅颗粒优选存在于孔中。

[0031] 基质的全局孔的平均直径优选地 ≥ 50 nm,更优选地 ≥ 65 nm,特别优选地 ≥ 70 nm,并且最优选地 ≥ 100 nm。基质的全局孔的直径优选地 $\leq 6\mu\text{m}$,更优选地 $\leq 5\mu\text{m}$,特别优选地 $\leq 4\mu\text{m}$,并且最优选地 $\leq 3\mu\text{m}$ 。

[0032] 基质的局部孔的平均直径优选地 ≥ 50 nm,更优选地 ≥ 100 nm,特别优选地 ≥ 500 nm,并且最优选地 ≥ 800 nm。基质的局部孔的直径优选地 $\leq 22\mu\text{m}$,更优选地 $\leq 19\mu\text{m}$,特别优选地 $\leq 15\mu\text{m}$,并且最优选地 $\leq 12\mu\text{m}$ 。

[0033] 通过扫描电子显微镜 (SEM) 测定基质的孔径。优选地通过两个, 特别优选地通过三个相互正交的直径的最大直径来满足关于孔径的测量。这里孔的平均直径优选为中值。在测定孔径时, 将孔中存在的硅颗粒的体积加到孔的体积上。

[0034] 孔可含有一个或多个硅颗粒。基质的存在硅颗粒的孔优选地含有 ≤ 30 , 特别优选地 ≤ 20 , 甚至更优选地 ≤ 10 个硅颗粒, 特别是具有上述平均粒径 d_{50} 的硅颗粒。

[0035] 基质的存在硅颗粒的孔的直径与硅颗粒的直径之比优选地 ≥ 1.1 , 特别优选地 ≥ 1.6 , 并且最优选地 ≥ 1.8 。上述直径比优选地 ≤ 3 , 特别优选地 ≤ 2.5 , 并且最优选地 ≤ 2 (测定方法: 扫描电子显微镜 (SEM))。

[0036] 基于核-壳复合颗粒中的硅颗粒总数, 存在于基质的孔中的硅颗粒的比例优选地 $\geq 5\%$, 更优选地 $\geq 20\%$, 甚至更优选地 $\geq 50\%$, 特别优选地 $\geq 80\%$, 并且最优选地 $\geq 90\%$ (测定方法: 扫描电子显微镜 (SEM))。

[0037] 核-壳复合颗粒的核或基质具有体积加权的粒径分布, 其直径百分位数 d_{50} 优选地 $\geq 2\mu\text{m}$, 特别优选地 $\geq 3\mu\text{m}$, 并且最优选地 $\geq 5\mu\text{m}$ 。 d_{50} 优选地 $\leq 90\mu\text{m}$, 更优选地 $\leq 50\mu\text{m}$, 特别优选地 $\leq 30\mu\text{m}$, 最优选地 $\leq 20\mu\text{m}$ 。体积加权的粒径分布可以为了本发明的目的根据 ISO 13320 通过静态激光散射使用 Mie 模型和测量仪器 Horiba LA 950 使用乙醇作为核颗粒的分散媒介来测定。

[0038] 基质通常基于碳, 特别是结晶或无定形碳。结晶和无定形碳或具有结晶和无定形亚区域的碳的混合物也是可能的。基质通常具有球形, 例如球状形状。

[0039] 基质优选地基于从 20 到 80 重量% 的范围, 特别优选地从 25 到 70 重量%, 并且最优选地从 30 到 60 重量% 的碳。基质优选地含有从 20 到 80 重量%, 特别优选地从 30 到 75 重量%, 并且最优选地从 40 到 70 重量% 的硅颗粒。在每种情况下, 以重量% 计的数字基于核-壳复合颗粒的核的总重量。

[0040] 基于核-壳复合颗粒的总重量, 核的比例优选地为从 80 到 95 重量%, 并且特别优选地为从 85 到 93 重量%。

[0041] 基质的碳例如可通过一种或多种碳前体的碳化获得。

[0042] 碳前体通常具有高碳含量并且在热转化成碳时产生导电结构。基于碳前体的总重量, 碳前体的碳化中的碳产率优选地 $\geq 15\%$, 特别优选地 $\geq 20\%$, 并且最优选地 $\geq 25\%$ 。

[0043] 用于基质的碳前体是, 例如间苯二酚-甲醛树脂、苯酚-甲醛树脂、木质素或聚丙烯腈。

[0044] 由碳前体产生的碳可以以薄层的形式覆盖孔或在孔隙周围形成基质。

[0045] 此外, 核-壳复合颗粒的核可另外含有基于元素 Li、Fe、Al、Cu、Ca、K、Na、S、Cl、Zr、Ti、Pt、Ni、Cr、Sn、Mg、Ag、Co、Zn、B、P、Sb、Pb、Ge、Bi、稀土或它们的组合的活性材料。优选的添加的活性材料基于 Li 和 Sn。基于核-壳复合颗粒的总重量, 添加的活性材料的含量优选地 ≤ 1 重量% 并且特别优选地 $\leq 100\text{ppm}$ 。

[0046] 核-壳复合颗粒的核可任选地含有一种或多种导电添加剂, 例如石墨、(导电) 碳黑、碳纳米管 (CNT)、富勒烯或石墨烯。优选的导电添加剂是导电碳黑和碳纳米管。基于核-壳复合颗粒的总重量, 导电添加剂的含量优选地 ≤ 1 重量% 并且特别优选地 $\leq 100\text{ppm}$ 。最优选的是不存在导电添加剂。

[0047] 多孔基质的孔可以例如通过使用用于产生基质的一种或多种牺牲材料来获得。

[0048] 例如,多孔基质可以通过混合一种或多种牺牲材料、一种或多种碳前体和硅颗粒、以及随后的碳化阶段(其中碳前体至少部分地转化为碳)来制备,其中牺牲材料是在碳化之前、期间或之后至少部分地转化成孔。

[0049] 在一个优选的实施例中,可以通过使用涂覆有一种或多种碳前体的一种或多种牺牲材料来获得孔,其中牺牲材料在稍后的时间点适时再被除去,并且基于碳前体的涂层在去除牺牲材料之前、期间或之后转化为基于碳的基质。以这种方式,也可以获得多孔碳基质。

[0050] 含有硅颗粒的孔例如通过首先用一种或多种牺牲材料涂覆的硅颗粒,再将所得产物用一种或多种上述碳前体涂覆,并且在稍后的时间点适时再除去基于牺牲材料的涂层可获得,其中基于碳前体的涂层在去除牺牲材料之前或期间被转化为基于碳的基质。以这种方式,在硅颗粒周围形成孔。牺牲材料可以以本身已知的常规方式以几乎任何层厚度施加,以便得到具有所需孔径的核-壳复合颗粒。

[0051] 基于牺牲材料的涂层的平均层厚度的范围优选地为从5到300nm,特别优选地为从20到300nm,并且最优选地为从50到100nm(测定方法:扫描电子显微镜(SEM))。基于牺牲材料的涂层至少在一个点上具有优选地为从1到300nm,特别优选地为从20到200nm,并且最优选地为从50到100nm的层厚度(测定方法:扫描电子显微镜(SEM))。

[0052] 牺牲材料本质上可以是无机的或优选为有机的。

[0053] 无机牺牲材料的示例是元素硅、镁、钙、锡、锌、钛、镍的氧化物、碳酸盐、硅酸盐、碳化物、氯化物、氮化物或硫化物。无机牺牲材料的具体实例是二氧化硅、氧化锌、氧化镁、氯化钠、碳酸镁和硫化镍。氧化锌或硫化镍可以例如通过碳热还原转化为挥发性化合物并释放出来,并且碳酸镁可以通过热分解转化并释放。二氧化硅、氧化镁可以通过酸处理以常规方式滤去。

[0054] 典型的有机牺牲材料在选自从25到1000°C的温度下具有 ≥ 50 重量%,优选地 ≥ 80 重量%,并且特别优选地 ≥ 90 重量%的质量损失。

[0055] 有机牺牲材料的示例是烯键式不饱和单体的均聚物或共聚物,例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚叔丁氧基苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethacryl methacrylate)、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸酯、聚硬脂酸乙烯酯,聚月桂酸乙烯酯或它们的共聚物;聚乙烯醇;亚烷基二醇诸如乙二醇、丁二醇、二甘醇、三甘醇;聚亚烷基氧化物诸如聚氧化乙烯、聚氧化丙烯或它们的共聚物; γ -丁内酯;碳酸丙烯酯;多糖;三聚氰胺树脂或聚氨酯。

[0056] 优选的牺牲材料是烯键式不饱和单体、三聚氰胺树脂、聚亚烷基氧化物和亚烷基二醇的聚合物。特别优选的牺牲材料选自由聚乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、亚烷基二醇和聚亚烷基氧化物(例如聚氧化乙烯、聚氧化丙烯和聚氧化乙烯-聚氧化丙烯共聚物)、聚乙酸乙烯酯、聚乙酸乙烯酯-乙烯共聚物、聚乙酸乙烯酯-乙烯-丙烯酸酯三元共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物,以及三聚氰胺树脂组成的组。

[0057] 核-壳复合颗粒的壳通常基于碳,特别是基于无定形碳。

[0058] 壳通常是非多孔的。碳前体的碳化不可避免地导致非多孔壳。

[0059] 壳的孔优选地 < 10 nm,特别优选地 ≤ 5 nm,并且最优选地 ≤ 2 nm(测定方法:通过BJH方法(气体吸附)根据DIN 66134测定的孔径分布)。

[0060] 壳优选地具有 $\leq 2\%$ 的孔隙率,特别优选地 $\leq 1\%$ (测定总孔隙率的方法:1减去[表观密度(通过二甲苯比重计根据DIN 51901测定)和骨架密度(通过He比重计根据DIN 66137-2测定)的比])。

[0061] 壳优选地至少部分且特别优选完全包裹核-壳复合颗粒的核。作为替代方案,壳体也可以仅填充或密封或浸透到靠近核表面的孔入口。

[0062] 壳通常对液体介质是不可渗透的,特别是对含水或有机溶剂或溶液是不可渗透的。壳特别优选地对含水或有机电解质是不可渗透的。

[0063] 核-壳复合颗粒的液体不可渗透性优选地 $\geq 95\%$,特别优选地 $\geq 96\%$,最优选地 $\geq 97\%$ 。例如,液体不可渗透性可以以对应于下面针对实施例指出的相关测定方法的方式测定。

[0064] 此外,表观密度(通过庚烷比重计以类似于DIN 51901的方式测定)的倒数与纯密度(通过He比重计根据DIN 66137-2测定)的倒数之间的差给出了每克核-壳复合颗粒溶剂不能到达的孔体积。

[0065] 基于核-壳复合颗粒的总重量,壳的比例优选地为从1到25重量%,特别优选地从5到20重量%,最优选地从7到15重量%。

[0066] 核-壳复合颗粒的壳可通过一种或多种用于壳的碳前体的碳化获得。

[0067] 用于壳的碳前体的实例是产生硬碳(在从2500到3000°C的温度下不可石墨化)或软碳(在从2500到3000°C的温度下可石墨化)的前体,例如焦油或沥青,特别是高熔点沥青、聚丙烯腈或具有1到20个碳原子的烃。特别优选介晶相沥青(mesogenic pitch)、中间相沥青、石油沥青和硬煤焦油沥青。

[0068] 烃的实例是具有1到10个碳原子,特别是1到6个碳原子的脂族烃(优选甲烷、乙烷、丙烷、丙烯、丁烷、丁烯、戊烷、异丁烷、己烷);具有1到4个碳原子的不饱和烃,例如乙烯、乙炔或丙烯;芳香烃,诸如苯、甲苯、苯乙烯、乙苯、二苯甲烷或萘;其他的芳香烃,诸如苯酚、甲酚、硝基苯、氯苯、吡啶、葱、菲。

[0069] 用于壳的优选碳前体是介晶相沥青、中间相沥青、石油沥青、硬煤焦油沥青、甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、苯、甲苯。特别优选乙炔、甲苯,并且特别是来自石油沥青或硬煤焦油沥青的乙烯、苯和软碳。

[0070] 用于壳的碳前体可以例如施加到核或基质上,并随后碳化。具有1到20个碳原子的烃优选地通过CVD过程碳化,并且用于壳的其他碳前体优选地热碳化。

[0071] 核-壳复合颗粒可以例如作为孤立的颗粒或松散的团聚体存在。核-壳复合颗粒可以以碎片或薄片的形式出现,或者优选地以球形形式出现。

[0072] 体积加权的粒径分布具有核-壳复合颗粒的直径百分位数 d_{50} 优选地 $\leq 1\text{mm}$,特别优选地 $\leq 50\mu\text{m}$,并且最优选地 $\leq 20\mu\text{m}$,但优选地 $\geq 1.5\mu\text{m}$,特别优选地 $\geq 3\mu\text{m}$,并且最优选地 $\geq 5\mu\text{m}$ 。

[0073] 核-壳复合颗粒的粒径分布优选地是单峰的,但也可以是双峰的或多峰的,并且优选地是窄的。核-壳复合颗粒的体积加权的粒径分布的特征在于 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ 的值优选地为 ≤ 2.5 ,并且特别优选地为 ≤ 2 。

[0074] 壳或核-壳复合颗粒的特征在于BET表面积优选地 $\leq 50\text{m}^2/\text{g}$,特别优选地 $\leq 25\text{m}^2/\text{g}$,并且最优选地 $\leq 10\text{m}^2/\text{g}$ (根据DIN 66131(使用氮气)测定)。

[0075] 核-壳复合颗粒的表观密度优选地 $\geq 0.8\text{g}/\text{cm}^3$,特别优选地 $\geq 0.9\text{g}/\text{cm}^3$,最优选地 $\geq 1.0\text{g}/\text{cm}^3$ (通过庚烷比重计以类似于DIN 51901的方式测定)。

[0076] 存在于核-壳复合颗粒中的碳可以仅为通过碳化获得的碳。作为替代方案,其他组分也可用作碳源,例如石墨、导电碳黑、碳纳米管(CNT)或其他碳改性体。通过碳化获得的核-壳复合颗粒的高比例的碳是优选的,例如优选地 ≥ 40 重量%,特别优选地 ≥ 70 重量%,并且最优选地 ≥ 90 重量%,基于核-壳复合颗粒的碳的总质量。

[0077] 核-壳复合颗粒优选地含有从20到90重量%,特别优选地从25到85重量%,并且最优选地30到80重量%的硅颗粒。在核-壳复合颗粒中,碳的含量优选地为从20到80重量%,特别优选地为从25到75重量%,并且最优选地为从20到70重量%。氧和优选的氮也可以可选地存在于核-壳复合颗粒中;它们优选以杂环的形式化学键合,例如吡啶和吡咯单元(N)、呋喃(O)或咪唑(N、O)。核-壳复合颗粒的氧含量优选地为 ≤ 20 重量%,特别优选地 ≤ 10 重量%,并且最优选地为 ≤ 8 重量%。核-壳复合颗粒的氮含量优选为 ≤ 10 重量%,特别优选地从0.2到5重量%的范围内。在每种情况下,以重量百分比表示的数字基于核-壳复合颗粒的总重量,并且一起加起来为100重量%。

[0078] 核-壳复合颗粒可选地含有另外的组分,例如基于非活性材料的组分,诸如金属(例如铜)、氧化物、碳化物或氮化物。由此可以积极地影响电化学稳定性。非活性材料的比例优选地为 ≤ 10 重量%,更优选地为 ≤ 5 重量%,特别优选地为 ≤ 1 重量%,基于核-壳复合颗粒的总重量。最优选的是不存在这种非活性材料。

[0079] 核-壳复合颗粒通常在压缩应力和/或剪切应力下具有令人惊讶的高稳定性。核-壳复合颗粒的压缩稳定性和剪切稳定性表现为,例如核-壳复合颗粒在施加压缩应力(例如在电极压缩期间)或剪切应力(例如在电极制备中)后在扫描电子显微照片中其多孔结构没有变化或仅有轻微变化。

[0080] 核-壳复合颗粒例如可通过以下方法获得:

[0081] 1) a) 用一种或多种牺牲材料涂覆硅颗粒和/或

[0082] b) 将硅颗粒与一种或多种牺牲材料混合,

[0083] 2) 用一种或多种碳前体涂覆阶段1)的产物,

[0084] 3) 碳化来自阶段2)的产物,其中牺牲材料在该碳化阶段或另外的阶段4)中分解和释放以形成多孔复合材料,

[0085] 5) 以这种方式用具有一种或多种用于壳的碳前体涂覆所获得的多孔复合材料,

[0086] 6) 碳化来自阶段5)的产物并随后

[0087] 7) 可选地去除尺寸过小或尺寸过大的颗粒,例如通过典型的分类技术,诸如筛分或筛选。

[0088] 步骤1a)中的涂覆可以例如通过从含有硅颗粒和牺牲材料的分散体中沉淀牺牲材料来进行。此处,牺牲材料沉积在硅颗粒上。以这种方式涂覆的硅颗粒可以通过随后的过滤、离心和/或干燥来分离。作为替代方案,硅颗粒也可以以常规方式聚合成牺牲材料。

[0089] 阶段1b)的牺牲材料优选以颗粒的形式存在。牺牲材料颗粒可以通过结晶或聚合以常规方式获得。阶段1b)的牺牲材料颗粒通常不含任何硅。阶段1b)的产物通常是牺牲材料颗粒和硅颗粒的混合物。硅颗粒通常不带有任何牺牲材料颗粒涂层。

[0090] 使用碳前体的阶段2)中的涂覆可以通过类似于阶段1a)所述的方法进行。

[0091] 步骤3)中的碳化可以例如加热地进行,优选地在从400到1400℃,特别优选地从500到1100℃,并且最优选地从700到1000℃的温度。这里可以使用常规反应器和其他常规反应条件。

[0092] 有机牺牲材料或无机牺牲材料(例如,碳酸盐、氧化物或硫化物)可在步骤3)或在进一步的热处理4)中分解。作为替代方案,牺牲材料,特别是无机牺牲材料,诸如SiO₂或MgO,可以通过浸出来释放,例如通过盐酸、乙酸或氢氟酸,在阶段4)中释放。

[0093] 在具有1到20个碳原子的烃作为碳前体的情况下,步骤5)中的涂覆可以通过常规CVD过程进行。在根据本发明用于壳的其他碳前体的情况下,可以如步骤1a)所述涂覆多孔复合材料。

[0094] 阶段6)中的碳化可以以类似于阶段3)所述的方式进行,优选地通过热处理进行。

[0095] 在本领域技术人员熟悉的情况下,各个涂覆或碳化步骤或阶段4)在其他方面中可以以本身已知的方式在常规器具中进行。

[0096] 阳极材料优选基于包含核-壳复合颗粒、一种或多种粘合剂、可选存在的石墨、可选存在的一种或多种其他导电组分,以及可选存在的一种或多种添加剂的混合物。

[0097] 优选的粘合剂是聚丙烯酸或其碱金属盐,特别是锂盐或钠盐、聚乙烯醇、纤维素或纤维素衍生物、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚烯烃、聚酰亚胺(特别是聚酰胺酰亚胺),或者热塑性弹性体,特别是苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-丙烯酸酯三元共聚物和乙烯-丙烯-二烯三元共聚物。特别优选苯乙烯-丁二烯共聚物,苯乙烯-丁二烯-丙烯酸酯三元共聚物和纤维素衍生物,特别是羧甲基纤维素,以及其碱金属盐,特别是锂盐或钠盐。也可以使用两种或更多种粘合剂的混合物。

[0098] 对于石墨,通常可以使用天然或合成石墨。石墨颗粒优选具有在直径百分位数d₁₀>0.2μm并且d₉₀<200μm之间的体积加权的粒径分布。

[0099] 优选的其他导电组分是导电碳黑、碳纳米管或金属颗粒,例如铜。

[0100] 其他添加剂的实例是成孔剂、分散剂、流平剂或掺杂剂,例如元素锂。

[0101] 用于锂离子电池的阳极材料的优选配方优选地含有从50到99重量%,特别是从80到98重量%的核-壳复合颗粒;从0到10重量%,特别是从0到5重量%的其他导电组分;从0到50重量%,特别是从0到30重量%的石墨;从0到25重量%,特别是从1到15重量%的粘合剂;以及可选存在的从0到80重量%,特别是从0到5重量%的添加剂;其中重量百分比的数字基于阳极材料的总重量,并且阳极材料的所有组分的比例加起来为100重量%。

[0102] 对阳极材料的组分进行处理以给予阳极油墨或浆料可以,例如在溶剂,诸如水、己烷、甲苯、四氢呋喃、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、丙酮、乙酸乙酯、二甲基亚砷、二甲基乙酰胺或乙醇,或者溶剂混合物中进行,优选使用转子-定子机器、高能研磨机、行星式混合器、捏合机、搅拌球磨机、振动台或超声波装置。

[0103] 阳极油墨或浆料可以例如通过刮刀施加到铜箔或另一个集流体上。也可以使用其他涂覆方法,例如旋涂、辊涂、浸涂或狭缝喷嘴涂覆、涂抹或喷涂。

[0104] 阳极涂层的层厚度即干层厚度优选地为从2μm到500μm,特别优选地为从10μm到300μm。

[0105] 在用本发明的阳极材料涂覆铜箔之前,可以用商用底漆处理铜箔,例如基于聚合物树脂或硅烷的底漆。底漆可以导致改善与铜的粘合性,但它们自身通常几乎没有电化

活性。

[0106] 通常将阳极材料干燥至恒重。干燥温度取决于使用的组分和使用的溶剂。其优选在从20°C到300°C的范围内,特别优选在从50°C到200°C的范围内。

[0107] 最后,可以压延电极涂层以便设定限定的电极孔隙率。

[0108] 锂离子电池通常由作为阴极的第一电极和作为阳极的第二电极构成,并且具有膜作为布置在两个电极之间的隔膜,其中在电极上具有两个连接,并且具有容纳上述零件和含有锂离子的电解质(两个电极被其浸渍)的壳体。

[0109] 作为优选的阴极材料,可以使用锂-钴氧化物、锂-镍氧化物、锂-镍-钴氧化物(掺杂或未掺杂)、锂-锰氧化物(尖晶石)、锂-镍-钴-锰氧化物、锂-镍-锰氧化物、锂-铁磷酸盐、锂-钴磷酸盐、锂-锰磷酸盐、锂-钒磷酸盐,或者锂-钒氧化物。

[0110] 隔膜通常是可透过离子的电绝缘膜,如电池生产中常规的那样。众所周知,隔膜将第一电极与第二电极分开,从而防止电极之间的导电连接(短路)。

[0111] 电解质通常是一种或多种锂盐(=电解质盐)在非质子溶剂中的溶液。可以使用的电解质盐是,例如六氟磷酸锂(LiPF₆)、六氟砷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)、硼酸锂或硝酸锂。基于溶剂,电解质盐的浓度优选在0.5mol/l到相应盐的溶解度极限的范围内。特别优选地从0.8mol/l到1.2mol/l。

[0112] 作为溶剂,可以使用环状碳酸酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯(EC)、氟代碳酸亚乙酯(FEC)、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯(EMC)、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、 γ -丁内酯、二氧戊环、乙腈、有机羧酸酯或腈,可单独使用或作为它们的混合物使用。

[0113] 电解质优选地含有添加剂,诸如成膜剂,例如碳酸亚乙烯酯(VC)或氟代碳酸亚乙酯。由此可以实现对含硅颗粒的阳极的循环稳定性的显著改善。这主要归因于在活性颗粒表面上形成固体电解质中间相。成膜剂在电解质中的比例优选地在从0.1重量%到20.0重量%的范围内,特别优选地在从0.2重量%到15.0重量%的范围内,并且最优选地在从0.5重量%到10重量%的范围内。

[0114] 锂离子电池可以以所有常规形状来生产,例如以卷起、折叠或堆叠的形式。

[0115] 如上所述,用于制造根据本发明的锂离子电池的所有物质和材料是已知的。本发明电池的零件的生产和它们的组装以提供本发明的电池可以通过电池生产领域中已知的方法进行。

[0116] 锂离子电池通常以阳极的材料(阳极材料),特别是核-壳复合颗粒在完全充电的电池中仅部分锂化的方式构造或配置和/或通常操作。表述“完全充电”是指电池的阳极材料特别是核-壳复合颗粒锂化至最大程度的电池状态。阳极材料的部分锂化意味着阳极材料中的活性材料颗粒(特别是核-壳复合颗粒)的最大锂吸收容量未耗尽。

[0117] 锂离子电池的阳极中的锂原子与硅原子的比例(Li/Si比)例如可以经由充电通量(flux)来设定。阳极材料或存在于阳极材料中的硅颗粒的锂化程度与流过的电荷成比例。在该变型中,在锂离子电池充电期间,锂的阳极材料的容量未完全耗尽。这导致阳极的部分锂化。

[0118] 在另一个优选的变型中,锂离子电池的Li/Si比通过阳极与阴极比(电池平衡)来设定。这里,锂离子电池被设计为使得阳极的锂吸收容量优选大于阴极的锂释放能力。这导

致阳极的锂吸收容量没有完全耗尽,即在完全充电的电池中,阳极材料仅部分锂化。

[0119] 在锂离子电池中,阳极的锂容量与阴极的锂容量之比(阳极与阴极比)优选地为 ≥ 1.15 ,特别优选地 ≥ 1.2 ,并且最优选地为 ≥ 1.3 。表述锂容量这里优选地是指可利用的锂容量。可利用的锂容量是电极可逆地储存锂的能力的量度。可利用的锂容量的测定可以例如通过关于锂的电极上的半电池测量来进行。可利用的锂容量以mAh测定。可利用的锂容量通常对应于在从0.8V到5mV的电压窗口中在C/2的充电和放电速率下测量的脱锂容量。这里C/2中的C是指电极涂层的理论比容量。关于测定阳极与阴极比的实验程序的细节可以在下面的实施例6中找到,副标题为“b)用于设定阳极与阴极比(A/K)的容量测定”。

[0120] 基于阳极的质量,阳极优选充电至 $\leq 1500\text{mAh/g}$,特别优选地 $\leq 1400\text{mAh/g}$,并且最优选地 $\leq 1300\text{mAh/g}$ 。基于阳极的质量,阳极优选充电至至少 600mAh/g ,特别优选地 $\geq 700\text{mAh/g}$,并且最优选地 $\geq 800\text{mAh/g}$ 。这些数字优选地涉及完全充电的锂离子电池。

[0121] 硅的锂化程度或用于锂的硅的容量利用(Si容量利用率 α)可以例如在申请号为DE 102015215415.7的专利申请的第11页第4行到第12页第25行中确定,特别是通过那里提到的Si容量利用率 α 的公式和标题为“Determination of the delithiation capacity β ”和“Determination of the Si proportion by weight ω_{Si} ”的补充信息(“以引用方式并入”)。

[0122] 在根据本发明的部分锂化的情况下,锂离子电池在完全充电状态下的阳极材料中的Li/Si比优选地为 ≤ 3.5 ,特别优选地为 ≤ 3.1 ,并且最优选地为 ≤ 2.6 。在锂离子电池的完全充电的状态下,阳极材料中的Li/Si比优选地为 ≥ 0.22 ,特别优选地为 ≥ 0.44 ,并且最优选地为 ≥ 0.66 。

[0123] 基于每克硅4200mAh的容量,锂离子电池的阳极材料的硅的容量优选地使用至 $\leq 80\%$,特别优选地 $\leq 70\%$,并且最优选地 $\leq 60\%$ 的程度。

[0124] 本发明的锂离子电池显示出了显著改善的电化学表现并具有高体积容量和优异的使用性能。在根据本发明的电池的操作中,容量的连续损失令人惊讶地小并且电池的循环稳定性令人惊讶地高。壳或核-壳复合颗粒可透过锂离子和电子,因此允许电荷传输。通过根据本发明的核-壳复合颗粒的构造和在电池运行期间根据本发明的硅颗粒的部分锂化来实现有利的效果。这些特征以协同的方式起作用。

[0125] 实施例

[0126] 以下实施例用于说明本发明:

[0127] 以下分析方法和装置用于表征:

[0128] 扫描电子显微镜(SEM/EDX):

[0129] 使用Zeiss Ultra 55扫描电子显微镜和INCA x-sight能量色散X射线光谱仪进行显微镜研究。在检查之前,通过使用Baltec SCD500溅射机的气相沉积/碳涂覆来用碳涂覆样品,以防止充电现象。使用Leica TIC 3X离子切割机在6kV下制备图中所示的核-壳复合颗粒的横截面。

[0130] 无机分析/元素分析:

[0131] 使用Leco CS 230分析仪测定实施例中记录的C含量,并使用Leco TCH-600分析仪测定O和其中适用的N和H含量。所获得的核-壳复合颗粒中指示的其他元素的定性和定量测定通过ICP(电感耦合等离子体)发射光谱仪(Optima 7300 DV,来自Perkin Elmer)进行。为

此目的,样品在微波(Microwave 3000,来自Anton Paar)中用酸(HF/HNO₃)进行消化。ICP-OES测定基于ISO 11885“Water quality-Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007);德国版本EN ISO 11885:2009”,其用于检测酸性水溶液(例如酸化自来水、废水和其他水样,土壤和沉淀的王水提取物)。

[0132] 粒径测定:

[0133] 为了本发明的目的,通过使用Horiba LA 950的静态激光散射,根据ISO 13320进行粒径分布的测定。在样品的制备中,必须特别注意确保颗粒在溶液中分散,以便测量单个颗粒的尺寸而不是团聚体的尺寸。在这里检查的核-壳复合颗粒的情况下,将颗粒分散在乙醇中。为此目的,如果需要,在测量之前使用超声探针LS24d5在Hielscher实验室超声设备模型UIS250v中用250W超声进行4分钟的分散。

[0134] BET法进行表面测量:

[0135] 通过BET法在Sorptomatic 199090仪器(Porotec)或SA-9603MP仪器(Horiba)上使用氮气通过进行气体吸附测量材料的比表面积。

[0136] 对于液体介质的Si可用性(液体不可渗透性):

[0137] 核-壳复合颗粒中硅对于液体介质的可用性的测定通过以下测试方法在具有已知硅含量(来自元素分析)的材料上进行:

[0138] 首先通过超声波将0.5-0.6g的核-壳复合颗粒分散在20ml的NaOH(4M;H₂O)和乙醇(1:1体积)的混合物中并随后在40°C下搅拌120分钟。将复合颗粒通过200nm尼龙膜过滤,用水洗涤至中性pH,随后在100°C/50-80mbar下在干燥烘箱中干燥。测定NaOH处理后的硅含量并与试验前的Si含量进行对比。当Si含量的相对变化为≤5%,复合结构被认为是不可渗透的(对应于不可渗透性为≥95%)。

[0139] 纯密度:

[0140] 纯密度(=骨架密度,即基于不包括孔隙的体积的多孔固体密度)通过He比重计根据DIN 66137-2测定。

[0141] 表观密度:

[0142] 表观密度(=基于包括孔隙的体积的多孔固体密度)通过基于标准DIN 51901“Testing of carbonaceous materials-Determination of density by the xylene method-Solid materials”的方法通过比重计对复合粉末在庚烷中的分散体进行至少两次测量的平均值来测定。

[0143] 理论比容量:

[0144] 如实施例中所记录的,获得的核-壳复合颗粒的理论比容量未在实验上测定,而是由材料的元素组成计算。这里,纯组分的以下容量用作计算的基础:Si 4200mAh/g;(无定形)碳200mAh/g;N(作为无定形C基质的一部分)200mAh/g。此外,在计算中假设复合物的O含量以SiO₂的形式存在,并且因此由于SiO₂的含量而降低活性硅的贡献。

[0145] 以下材料从商业来源获得或在内部生产并直接使用而无需进一步纯化:

[0146] 硅粉A(碎片状,未聚集的Si颗粒,d₅₀=800nm,在搅拌球磨机中通过在乙醇(固体含量20重量%)中湿磨并后续进行干燥来制备);

[0147] 硅粉B(碎片状,未聚集的Si颗粒,d₅₀=4.5μm,通过在流化床喷射磨机中干磨来

制备)；

[0148] 沥青(高熔点;软化点235℃)。

[0149] 实施例1:

[0150] 核-壳复合颗粒(非多孔壳,具有全局孔隙率的核,具有 $d_{50}=800\text{nm}$ 的Si颗粒):

[0151] a) 生产牺牲材料颗粒

[0152] 将5.2g三聚氰胺(Sigma-Aldrich#M2659)和7.4g甲醛(Sigma-Aldrich,252549;20.0g的37%浓度的水溶液)在50℃下搅拌一小时。然后加入300ml稀硝酸(pH3.5)并将混合物在100℃下搅拌50分钟。

[0153] b) 用碳前体涂覆硅和实施例1a的产物

[0154] 通过超声波(Hielscher UIS250V;振幅80%,周期:0.75;持续时间:30分钟)分散4.23g硅粉A($d_{50}=800\text{nm}$)和实施例1a的产物,并在搅拌下加入12.0g间苯二酚(Sigma-Aldrich,W358908)和9.8g甲醛(26.5g的37%浓度的水溶液)。随后通过加入6ml氨水(32%)将pH设定至pH7,并将混合物在90℃下加热四小时。冷却后,将悬浮液通过圆形过滤器(颗粒保留 $20\mu\text{m}$)过滤,并用异丙醇洗涤固体,并在100℃(80mbar)下干燥15小时。获得30.4g棕色固体。

[0155] c) 碳前体的碳化

[0156] 将30.0g实施例1b中得到的产物放入熔融石英舟(QCS GmbH)中并在使用包括N型采样元件的级联调节的三区管式炉(TFZ 12/65/550/E301;Carbolite GmbH)中在 N_2/H_2 作为惰性气体下:以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率,温度 1000°C ,保持时间180分钟, N_2/H_2 流速 $360\text{ml}/\text{min}$ 碳化。冷却后,得到16.7g黑色粉末。

[0157] d) 用于壳的碳前体涂覆实施例1c的产物

[0158] 通过超声波(Hielscher UIS250V;振幅80%,周期:0.75;持续时间:30分钟)将16.0g实施例1c的产物与3.2g沥青(高熔点;软化点235℃)一起分散在350ml对二甲苯中。将该悬浮液在回流下搅拌90分钟。冷却后,在旋转蒸发器上减压除去溶剂。

[0159] e) 用于壳的碳前体的碳化

[0160] 将17.7g实施例1d中得到的产物放入熔融石英舟(QCS GmbH)中并在使用包括N型采样元件的级联调节的三区管式炉(TFZ 12/65/550/E301;Carbolite GmbH)中在 N_2/H_2 作为惰性气体下:首先以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率,温度 300°C ;然后立即进一步以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率, 550°C 的温度;然后立即进一步以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 1000°C ,保持时间3小时, N_2/H_2 流速 $360\text{ml}/\text{min}$ 碳化。冷却后,得到15.7g黑色粉末,通过湿法筛分除去过大的粉末。获得14.6g具有不可渗透的外部C涂层和粒径为 $d_{99}<20\mu\text{m}$ 的多孔核-壳复合颗粒。

[0161] 元素组成:Si 27.9重量%;C 63.4重量%;O 7.89重量%;N 0.97重量%。

[0162] 粒径分布:单峰; $d_{10}:5.3\mu\text{m}$, $d_{50}:8.2\mu\text{m}$, $d_{90}:12.4\mu\text{m}$; $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=0.9$;

[0163] 比表面积(BET) = $4.5\text{m}^2/\text{g}$;

[0164] Si不可渗透性:100%(液-密);

[0165] 表观密度: $1.67\text{g}/\text{cm}^3$;

[0166] 纯密度: $2.33\text{g}/\text{cm}^3$;

[0167] 不可用孔体积: $0.17\text{cm}^3/\text{g}$;

[0168] 理论比容量: $1010\text{mAh}/\text{g}$ 。

[0169] 图1示出了来自实施例1e的核-壳复合颗粒的SEM截面(放大7500倍)。硅颗粒和大孔隙嵌入碳基质中。后者可以在相应的锂离子电池的锂化作用下缓冲硅的体积膨胀。

[0170] 实施例2:

[0171] 核-壳复合颗粒(非多孔壳,具有局部孔隙率的核,具有 $d_{50}=800\text{nm}$ 的Si粒子):

[0172] a) 用牺牲材料涂覆Si

[0173] 将9.4g硅粉末A($d_{50}=800\text{nm}$)置于90ml水中,加入几滴乙醇并通过超声波(Hielscher UIS250V;振幅80%,周期:0.75;持续时间:45分钟)分散。随后将所得悬浮液在50°C下加入同样在50°C的溶液中,该溶液由5.2g三聚氰胺和7.4g甲醛(20.0g的37%浓度的水溶液)组成,并在50°C下搅拌一小时。然后加入300ml稀硝酸(pH3.5)并将混合物在90°C下搅拌50分钟。冷却后,将悬浮液通过圆形过滤器(颗粒保留20 μm)过滤,并用乙醇洗涤固体,并在100°C(80mbar)下干燥15小时。获得16.5g棕色固体。

[0174] b) 用碳前体涂覆实施例2a的产物

[0175] 通过超声波(Hielscher UIS250V;振幅80%,周期:0.75;持续时间:30分钟)将15.0g实施例2a的产物分散在350ml异丙醇中,并在搅拌下加入16.1g间苯二酚和13.2g甲醛(35.6g的37%浓度的水溶液)。随后通过加入5ml氨水(32%)将pH设定至pH7,并将混合物在90°C下加热四小时。冷却后,将悬浮液通过圆形过滤器(颗粒保留20 μm)过滤,并用异丙醇洗涤固体,并在100°C(80mbar)下干燥15小时。获得33.4g棕色固体。

[0176] c) 碳前体的碳化

[0177] 将33.6g实施例2b中得到的产物放入熔融石英舟(QCS GmbH)中并在使用包括N型采样元件的级联调节的三区管式炉(TFZ 12/65/550/E301;Carbolite GmbH)中在 N_2/H_2 作为惰性气体下:以10°C/min的加热速率,温度1000°C,保持时间180分钟, N_2/H_2 流速200ml/min碳化。冷却后,得到18.9g黑色粉末。

[0178] d) 用于壳的碳前体涂覆实施例2c的产物

[0179] 通过超声波(Hielscher UIS250V;振幅80%,周期:0.75;持续时间:30分钟)将18.7g实施例2c的产物与3.7g沥青(高熔点;软化点235°C)一起分散在350ml对二甲苯中。将该悬浮液在回流下搅拌90分钟。冷却后,在旋转蒸发器上减压除去溶剂。

[0180] e) 用于壳的碳前体的碳化

[0181] 将18.7g实施例2d中得到的产物放入熔融石英舟(QCS GmbH)中并在使用包括N型采样元件的级联调节的三区管式炉(TFZ 12/65/550/E301;Carbolite GmbH)中在 N_2/H_2 作为惰性气体下:首先以10°C/min的加热速率,温度300°C;然后立即进一步以5°C/min的加热速率,550°C的温度;然后立即进一步以10°C/min,1000°C,保持时间3小时, N_2/H_2 流速200ml/min碳化。冷却后,得到20.0g黑色粉末,通过湿法筛分除去过大的粉末。获得15.4g具有不可渗透的外部C涂层和粒径为 $d_{99}<20\mu\text{m}$ 的多孔核-壳复合颗粒。

[0182] 元素组成:Si 33.7重量%;C 58.9重量%;O 4.86重量%;N 1.18重量%;

[0183] 粒径分布:单峰; $d_{10}:11.0\mu\text{m}$, $d_{50}:16.6\mu\text{m}$, $d_{90}:23.8\mu\text{m}$; $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=0.8$;

[0184] 比表面积(BET)=5.8 m^2/g ;

[0185] Si不可渗透性:98%(液-密);

[0186] 表观密度:1.83 g/cm^3 ;

[0187] 纯密度:2.12 g/cm^3 ;

- [0188] 不可用孔体积:0.08cm³/g;
- [0189] 理论比容量:1356mAh/g。
- [0190] 图2示出了来自实施例2e的核-壳复合颗粒的SEM截面(放大7500倍)。硅颗粒嵌入局部大孔隙中,它们可以缓冲相应锂离子电池锂化时硅的体积膨胀。
- [0191] 实施例3:
- [0192] 核-壳复合颗粒(非多孔壳,具有局部孔隙率的核,具有d₅₀=4.5μm的Si粒子):
- [0193] a) 用牺牲材料涂覆Si
- [0194] 将15.0g硅粉末B(d₅₀=4.5μm)置于90ml水中,并通过超声波(Hielscher UIS250V; 振幅80%,周期:0.75;持续时间:45分钟)分散。随后将所得悬浮液在50℃下加入同样在50℃的溶液中,该溶液由5.2g三聚氰胺和7.4g甲醛(20.0g的37%浓度的水溶液)组成,并在55℃下搅拌一小时。然后加入300ml稀硝酸(pH3.5)并将混合物在100℃下搅拌60分钟。
- [0195] b) 用碳前体涂覆实施例3a的产物
- [0196] 在搅拌下将8.2g间苯二酚和6.7g甲醛(18.1g 37%浓度的水溶液)加入到实施例3a的产物中。随后通过加入2ml氨水(32%)将pH设定至pH7,并将混合物在70℃下加热四小时。冷却后,将悬浮液通过圆形过滤器(颗粒保留20μm)过滤,并用异丙醇洗涤固体,并在100℃(80mbar)下干燥15小时。获得32.8g棕色固体。
- [0197] c) 碳前体的碳化
- [0198] 将32.5g实施例3b中得到的产物放入熔融石英舟(QCS GmbH)中,并在使用包括N型采样元件的级联调节的三区管式炉(TFZ 12/65/550/E301;Carbolite GmbH)中在N₂/H₂作为惰性气体下:以10℃/min的加热速率,温度1000℃,保持时间180分钟,N₂/H₂流速360ml/min碳化。冷却后,得到21g黑色粉末。
- [0199] d) 用于壳的碳前体涂覆实施例3c的产物
- [0200] 通过超声波(Hielscher UIS250V;振幅80%,周期:0.75;持续时间:30分钟)将20.2g实施例3c的产物与4.4g沥青(高熔点;软化点235℃)一起分散在350ml对二甲苯中。将该悬浮液在回流下搅拌90分钟。冷却后,在旋转蒸发器上减压除去溶剂。
- [0201] e) 用于壳的碳前体的碳化
- [0202] 将21.2g实施例3d中得到的产物放入熔融石英舟(QCS GmbH)中,并在使用包括N型采样元件的级联调节的三区管式炉(TFZ 12/65/550/E301;Carbolite GmbH)中在N₂/H₂作为惰性气体下:首先以10℃/min的加热速率,温度300℃;然后立即进一步以5℃/min的加热速率,550℃的温度;然后立即进一步以10℃/min,1000℃,保持时间3小时,N₂/H₂流速360ml/min碳化。冷却后,得到19.2g黑色粉末,通过湿法筛分除去过大的粉末。获得16.6g具有不可渗透的外部C涂层和粒径为d₉₉<20μm的多孔核-壳复合颗粒。
- [0203] 元素组成:Si 52重量%;C 43.2重量%;O 0.78重量%;N 2.89重量%;
- [0204] 粒径分布:单峰;d₁₀:5.4μm,d₅₀:8.4μm,d₉₀:13.0μm;(d₉₀-d₁₀)/d₅₀=0.9;
- [0205] 比表面积(BET)=2.7m²/g;
- [0206] 表观密度:1.99g/cm³;
- [0207] 纯密度:2.29g/cm³;
- [0208] 不可用孔体积:0.07cm³/g;
- [0209] 理论比容量:2247mAh/g。

[0210] 图3示出了来自实施例3e的核-壳复合颗粒的SEM截面(放大7500倍)。硅颗粒嵌入局部大孔隙中,它们可以缓冲相应锂离子电池锂化时硅的体积膨胀。

[0211] 对比实施例4:

[0212] 复合颗粒(具有局部孔隙率的复合物,无壳,具有 $d_{50}=800\text{nm}$ 的Si颗粒):

[0213] a) 用牺牲材料涂覆Si

[0214] 将9.4g硅粉末A($d_{50}=800\text{nm}$)置于90ml水中,加入几滴乙醇并通过超声波(Hielscher UIS250V;振幅80%,周期:0.75;持续时间:45分钟)分散。随后将所得悬浮液在50°C下加入同样在50°C的溶液中,该溶液由5.2g三聚氰胺和7.4g甲醛(20.0g的37%浓度的水溶液)组成,并且混合物在50°C下搅拌一小时。随后加入300ml稀硝酸(pH3.5)并将混合物在90°C下搅拌50分钟。冷却后,将悬浮液通过圆形过滤器(颗粒保留20 μm)过滤,用异丙醇洗涤固体,并在100°C(80mbar)下干燥15小时。获得16.5g棕色固体。

[0215] b) 用碳前体涂覆实施例4a的产物

[0216] 通过超声波(Hielscher UIS250V;振幅80%,周期:0.75;持续时间:30分钟)将15.0g实施例4a的产物分散在350ml异丙醇中,并在搅拌下加入16.1g间苯二酚和13.2g甲醛(35.6g的37%浓度的水溶液)。随后通过加入6ml氨水(32%)将pH设定至pH7,并将混合物在90°C下加热四小时。冷却后,将悬浮液通过圆形过滤器(颗粒保留20 μm)过滤,用异丙醇洗涤固体,并在100°C(80mbar)下干燥15小时。获得39.1g棕色固体。

[0217] c) 碳前体的碳化

[0218] 将38.5g实施例4b中得到的产物放入熔融石英舟(QCS GmbH)中,并在使用包括N型采样元件的级联调节的三区管式炉(TFZ 12/65/550/E301;Carbolite GmbH)中在 N_2/H_2 作为惰性气体下:以10°C/min的加热速率,温度1000°C,保持时间180分钟, N_2/H_2 流速200ml/min碳化。冷却后,得到20.1g黑色粉末,并通过湿法筛分除去过大的粉末。获得16.5g粒径为 $d_{99}<20\mu\text{m}$ 的多孔核-壳复合颗粒。

[0219] 元素组成:Si 37.9重量%;C 55.2重量%;O 5.26重量%;N 1.03重量%;

[0220] 粒径分布:单峰; $d_{10}:10.5\mu\text{m}, d_{50}:15.8\mu\text{m}, d_{90}:22.5\mu\text{m}; (d_{90}-d_{10})/d_{50}=0.8$;

[0221] 比表面积(BET) = 3.2 m^2/g ;

[0222] Si不渗透性:33%(非液-密);

[0223] 表观密度:1.86 g/cm^3 ;

[0224] 纯密度:2.19 g/cm^3 ;

[0225] 不可用孔体积:0.11 cm^3/g ;

[0226] 理论比容量:1510mAh/g。

[0227] 对比实施例5:

[0228] 核-壳复合颗粒(非多孔壳,无孔隙率的核,具有 $d_{50}=800\text{nm}$ 的Si粒子):

[0229] a) 用碳前体涂覆硅

[0230] 通过超声波(Hielscher UIS250V;振幅80%,周期:0.75;持续时间:30分钟)将11.1g硅粉末A($d_{50}=800\text{nm}$)分散在300ml异丙醇中,并在搅拌下加入15.1g间苯二酚和12.3g甲醛(33.4g的37%浓度的水溶液)。随后通过加入6ml氨水(32%)将pH设定至pH7,并将混合物在90°C下加热四小时。冷却后,将悬浮液通过圆形过滤器(颗粒保留20 μm)过滤,并用异丙醇洗涤固体,并在100°C(80mbar)下干燥15小时。获得31.1g棕色固体。

[0231] b) 碳前体的碳化

[0232] 将30.9g实施例5a中得到的产物放入熔融石英舟(QCS GmbH)中,并在使用包括N型采样元件的级联调节的三区管式炉(TFZ 12/65/550/E301;Carbolite GmbH)中在N₂/H₂作为惰性气体下:以10°C/min的加热速率,温度1000°C,保持时间180分钟,N₂/H₂流速360ml/min碳化。冷却后,得到20.8g黑色粉末。

[0233] c) 用于壳的碳前体涂覆实施例5b的产物

[0234] 通过超声波(Hielscher UIS250V;振幅80%,周期:0.75;持续时间:30分钟)将19.0g实施例5b的产物与3.8g沥青(高熔点;软化点235°C)一起分散在350ml对二甲苯中。将该悬浮液在回流下搅拌90分钟。冷却后,在旋转蒸发器上减压除去溶剂。

[0235] d) 用于壳的碳前体的碳化

[0236] 将20.9g实施例5c中得到的产物放入熔融石英舟(QCS GmbH)中,并在使用包括N型采样元件的级联调节的三区管式炉(TFZ 12/65/550/E301;Carbolite GmbH)中在N₂/H₂作为惰性气体下:首先以10°C/min的加热速率,温度300°C;然后立即进一步以5°C/min的加热速率,550°C的温度;然后立即进一步以10°C/min,1000°C,保持时间3小时,N₂/H₂流速360ml/min碳化。冷却后,得到18.5g黑色粉末,并通过湿法筛分除去过大的粉末。获得15.4g具有不可渗透的外部C涂层和粒径为 $d_{99} < 20\mu\text{m}$ 的多孔核-壳复合颗粒。

[0237] 元素组成:Si 45重量%;C 49.1重量%;O 3.32重量%;N 0.58重量%;

[0238] 粒径分布:单峰; $d_{10}:8.2\mu\text{m}$, $d_{50}:13.1\mu\text{m}$, $d_{90}:19.5\mu\text{m}$; $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=0.9$;

[0239] 比表面积(BET) = $3.1\text{m}^2/\text{g}$;

[0240] Si不渗透性:98%(液-密);

[0241] 理论比容量:1867mAh/g。

[0242] 图4示出了来自对比实施例5e的核-壳复合颗粒的SEM截面(放大7500倍)。硅颗粒嵌入非多孔C基质中。

[0243] 实施例6:

[0244] 锂离子电池的电化学特性:

[0245] a) 含有来自(对比)实施例1到5的核-壳复合颗粒的阳极的制备:

[0246] 将0.17g导电碳黑(Imerys, Super C65)、3.0g水和6.05g的1.4重量%浓度的羧甲基纤维素钠(Daicel, Grade 1380)在水中的溶液通过高速混合器在20°C冷却下以圆周速度4.5m/s进行5分钟,以17m/s进行30分钟分散。随后加入0.21g的SBR粘合剂(苯乙烯-丁二烯共聚物,在H₂O中40%),随后将混合物以17m/s的圆周速度再次分散30分钟。随后加入3.0g相应(对比)实施例的核-壳复合颗粒,以4.5m/s的圆周速度搅拌5分钟,然后以12m/s的圆周速度分散另外30分钟。脱气后,通过具有限定间隙高度的薄膜拉伸框架(Erichsen, 型号360)将分散体施加到厚度为0.030mm的铜箔(Schlenk Metallfolien, SE-Cu58)上。随后将以这种方式生产的电极涂层在80°C和1bar的大气压下干燥60分钟。

[0247] 所得电极的理论比电极容量由电极组分的理论比容量通过它们在电极中的重量比加在一起加权给出。在这种情况下,仅核-壳复合颗粒对比电极容量有影响。导电碳黑、羧甲基纤维素钠和粘合剂没有比容量。表1列出了各种电极的理论比容量。

[0248] 表1:电极的理论比容量:

[0249]

	核-壳复合颗粒		电极
	理论比容量	电极中的比例	理论比容量
实施例 2	1356 mAh/g	90 重量%	1220 mAh/g
实施例 3	2247 mAh/g	90 重量%	2022 mAh/g
对比实施例 4	1510 mAh/g	90 重量%	1359 mAh/g
对比实施例 5	1867 mAh/g	90 重量%	1680 mAh/g

[0250] b) 用于设定阳极与阴极比 (A/K) 的容量测定:

[0251] 为了在全电池布置中设定所需的阳极与阴极比, 首先将相应的电极涂层安装在 T-电池中 (Swagelok T 型螺纹配件 316L 不锈钢; 1/2" 管螺纹; PFA 密封) 作为与作为对电极的金属锂 ($D_m=12\text{mm}$; Albemarle; 厚度 $500\mu\text{m}$; 电池等级) 相对的工作电极 ($D_m=12\text{mm}$) (半电池)。

[0252] 将浸渍有 $120\mu\text{l}$ 电解质的玻璃纤维滤纸 (Whatman, GD Type D) 用作隔膜 ($D_m=13\text{mm}$)。使用的电解质由 1.0 摩尔六氟磷酸锂 (LiPF_6) 在碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 的 3:7 (v/v) 混合物中的溶液组成, 其与 2 重量% 的碳酸亚乙烯酯 (VC) 混合。

[0253] 电池的组装在手套箱中进行 ($<1\text{ppm H}_2\text{O, O}_2$; MBraun); 所用的所有组分的干物质中的水含量低于 20ppm 。

[0254] 容量测量在 BaSyTec CTS 试验台上在 20°C 下进行。

[0255] 阳极的锂化通过 cc/cv (恒定电流/恒定电压) 方法使用恒定电流在第一循环中以 C/25 的速率 (rate) 并且在随后的两个循环中以 C/2 的速率进行。锂化/脱锂的电势窗口设定在 5mV 和 1.5V 或 0.8V 之间 (对应于锂为 C/25 或 C/2)。在达到相对于锂的 5mV 的电压下限之后, 在恒定电压下继续充电, 直到电流低于 C/100。通过 cc (恒定电流) 方法在第一循环中使用 C/25 的恒定电流并在随后的两个循环中使用 C/2 进行电池的放电, 直到达到相应的上限电压。

[0256] 第二次放电循环中的脱锂容量用作电极的可利用的锂容量。

[0257] 通过改变涂层重量来设定阳极涂层的所需容量, 并且与阴极涂层组合, 以这种方式获得所需的阳极与阴极比。

[0258] c) 锂离子电池的构建及电化学表征:

[0259] 全电池的电化学研究以纽扣电池 (型号 CR2032, Hohsen Corp.) 中的双电极布置进行。所描述的电极涂层作为对电极或负电极 ($D_m=15\text{mm}$) 冲压出来; 使用基于锂-镍-锰-钴氧化物 6:2:2 且含量为 94.0 重量%、每单位面积的平均重量为 $14.82\text{mg}/\text{cm}^2$ 的涂层作为工作电极或正电极 ($D_m=15\text{mm}$)。将浸渍有 $120\mu\text{l}$ 电解质的玻璃纤维滤纸 (Whatman, GD Type D) 用作隔膜 ($D_m=16\text{mm}$)。使用的电解质由 1.0 摩尔六氟磷酸锂 (LiPF_6) 在碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 的 3:7 (v/v) 混合物中的溶液组成, 其已与 2 重量% 的碳酸亚乙烯酯 (VC) 混合。电池的构建在手套箱中进行 ($<1\text{ppm H}_2\text{O, O}_2$; MBraun); 所用的所有组分的干物质中的水含量低于 20ppm 。

[0260] 电化学测试在20°C下进行。在BaSyTec CTS试验台上通过cc/cv(恒定电流/恒定电压)方法在第一循环中以5mA/g(对应于C/25)的恒定电流并在后续循环中以60mA/g(对应于C/2)的恒定电流进行电池的充电,并且在恒定电压下达到4.2V的电压限制,直到电流低于1.2mA/g(对应于C/100)或15mA/g(对应于C/8)之后。通过cc(恒定电流)方法在第一循环中以5mA/g(对应于C/25)的恒定电流并且在后续循环中以60mA/g(对应于C/2)的恒定电流进行电池的放电,直到达到3.0V的电压限制。选择的特定电流基于正极涂层的重量。

[0261] 取决于配方,锂离子电池的阳极与阴极比(电池平衡)对应于阳极的完全或部分锂化。测试结果总结在表2和表3中。

[0262] 表2:阳极与阴极比为2.9时,容量保持率 $\geq 80\%$ (循环80%)的循环次数:

[0263]

	复合颗粒的性质	循环80%
实施例2	多孔,不可渗透	96
对比实施例4	多孔,非不可渗透	83
对比实施例5	非多孔,不可渗透	57

[0264] 因此,含有来自实施例2的本发明的核-壳复合颗粒的电池比含有来自对比实施例4的核-壳复合颗粒的电池具有更稳定的循环表现。

[0265] 根据各种A/K比的变化还检查了两个发明实施例2(Si颗粒的 $d_{50}=800\text{nm}$)和实施例3(Si颗粒的 $d_{50}=4.5\mu\text{m}$)来进行对比。

[0266] 表3:根据粒径和A/K比的变化,具有 $\geq 80\%$ 容量保持率(循环80%)的循环次数

[0267]

	循环 80%				
	A/K* = 1	A/K* = 1.1	A/K* = 1.3	A/K* = 2.0	A/K* = 2.9
实施例 2	58	---	64	---	96
实施例 3	59	73	149	200	---

[0268] *:阳极与阴极比。

[0269] 电池的循环稳定性随着A/K比的增加而增加,并因此核-壳复合颗粒的锂化程度较低。此外,基于相对较大的Si颗粒(实施例3)的核-壳复合颗粒显示出比基于较小Si颗粒的核-壳复合颗粒(实施例2)更稳定的循环表现。

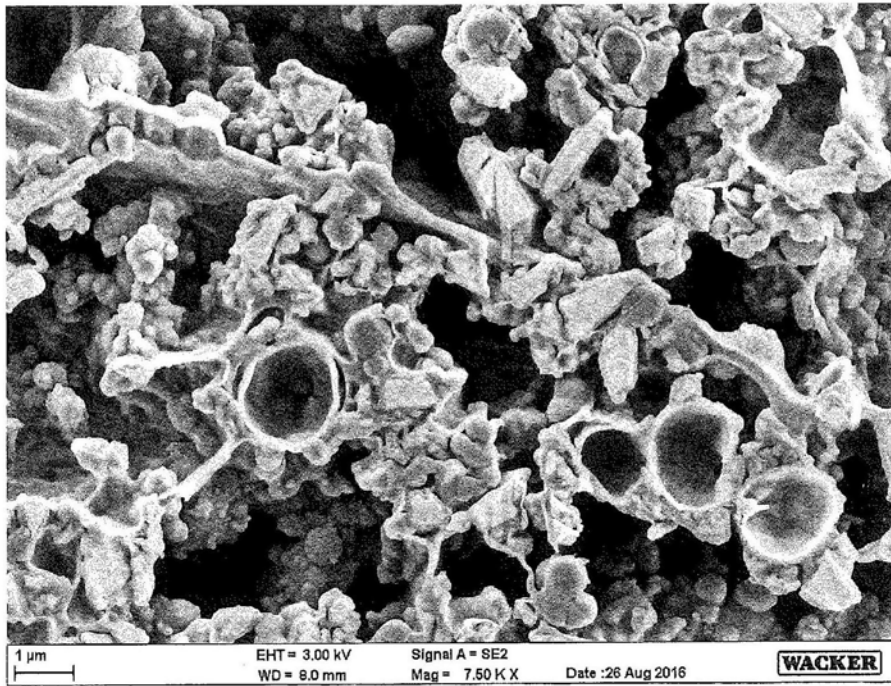


图1

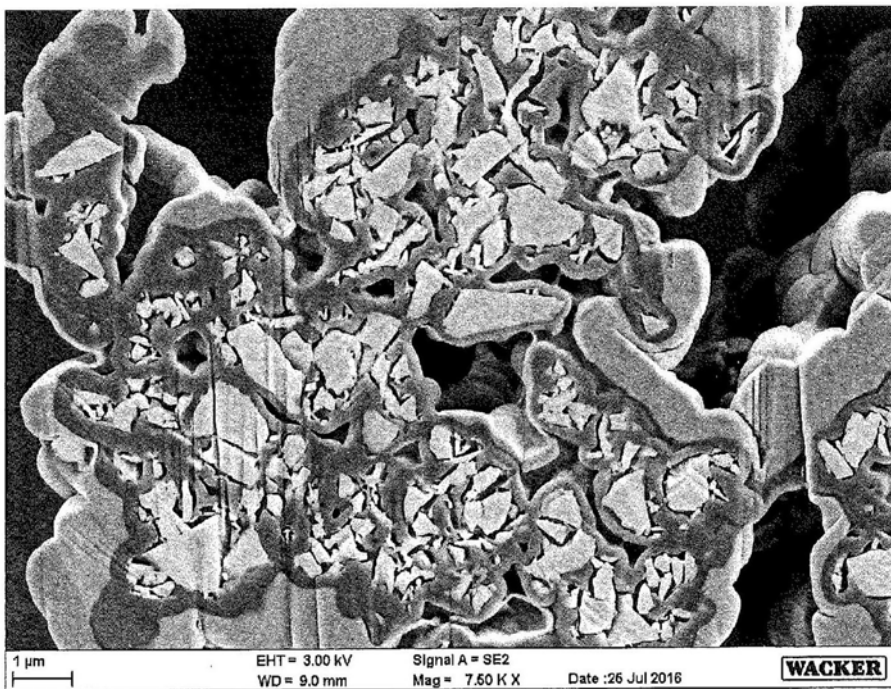


图2

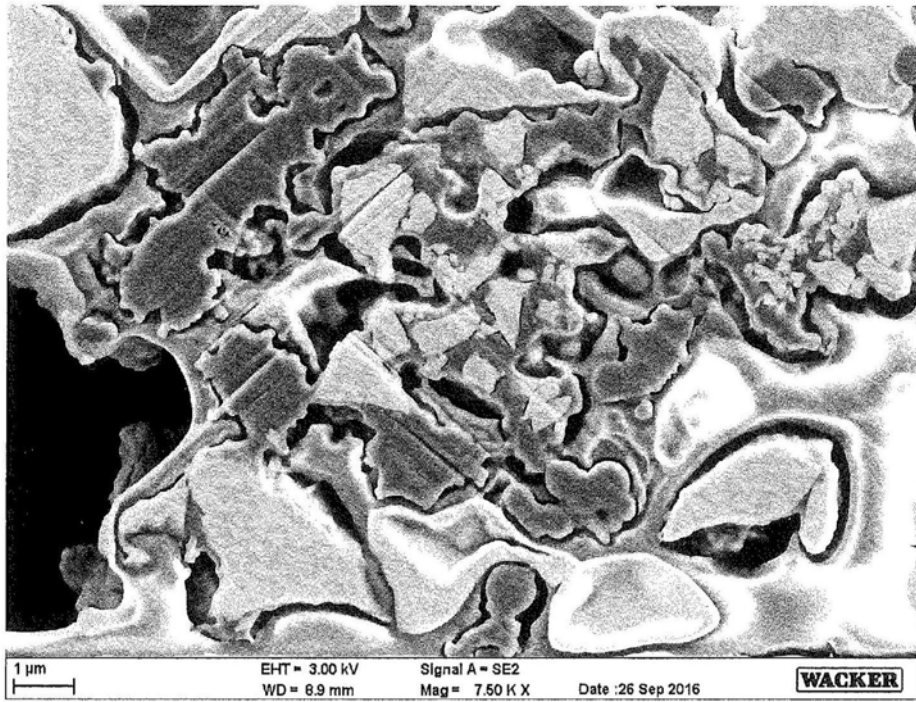


图3

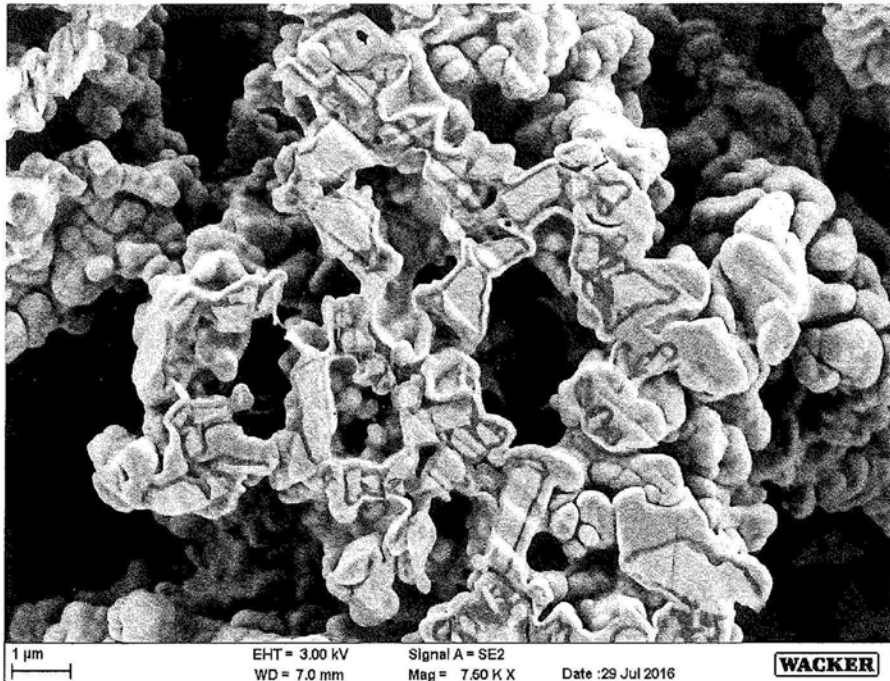


图4