



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102459666 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 16

(21) 申请号 201080028986. 3

代理人 陈平

(22) 申请日 2010. 06. 18

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

12/493, 285 2009. 06. 29 US

G22C 1/05 (2006. 01)

H01M 4/134 (2006. 01)

H01M 4/1395 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 12. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/039124 2010. 06. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02011/008410 EN 2011. 01. 20

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

申请人 杰弗里·R·达恩

(72) 发明人 皮埃尔·菲利普·弗格森

马克·N·奥布罗瓦茨 黎丁巴

詹姆斯·R·兰杜奇

杰弗里·R·达恩

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

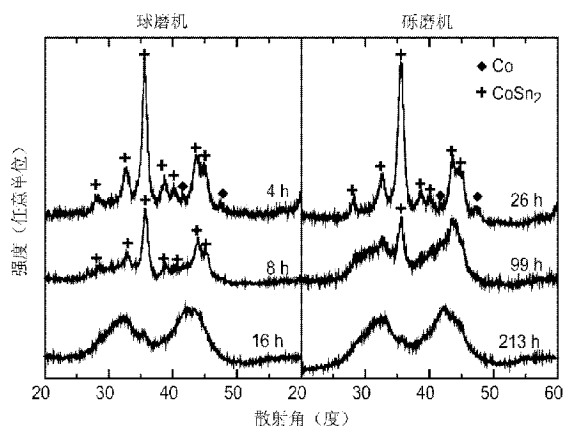
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 5 页

(54) 发明名称

制备用于负极组合物的锡基合金的方法

(57) 摘要

本发明提供了粉末研磨技术、由此形成的锡基合金以及这种合金作为用于锂离子电池的电极组合物的用途。所述合金包含锡和至少一种过渡金属,但不含硅。所述粉末研磨使用低能辊磨(砾磨)进行。



1. 一种制备基本上不含硅的纳米结构化的合金粒子的方法,所述方法包括:在容纳有研磨介质的砾磨机中研磨研磨基料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:锡,以及碳或过渡金属中的至少一种,并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。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述砾磨机具有理论临界速度,并且其中所述砾磨机具有在所述理论临界速度的 50%至 140%范围内的旋转速度。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述砾磨机具有理论临界速度,并且其中所述砾磨机具有带有温度的容纳壁,并且其中所述温度保持在 100℃或低于 100℃。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述研磨时间少于约 300 小时。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中所述研磨时间少于约 100 小时。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述研磨介质包含不锈钢。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述介质具有小于约 1.3cm 的平均直径。

8. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述介质具有小于约 0.70cm 的平均直径。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述研磨基料包含锡、碳和至少一种过渡金属。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述研磨基料包含铁或钴中的至少一种。

11. 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适用于锂离子电池电学电池中的负组合物中。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,还包含研磨助剂。

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. 一种包含根据权利要求 1 制得的负组合物的锂离子电池电学电池。

15. 一种制备用于锂离子电池电学电池的负极的方法,所述方法包括:

在砾磨机中研磨研磨基料,其中所述研磨基料包含:

锡;和

碳或过渡金属中的至少一种,其中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

将所述纳米结构化的合金粒子分散于包含聚合物粘合剂的浆料中;以及

将所述浆料涂布至金属集电器上。

16. 根据权利要求 15 所述的方法,其中所述纳米结构化的合金粒子包含锡、碳和过渡金属。

17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中所述过渡金属为铁和钴中的至少一种。

18. 一种锂离子电池电学电池,包括根据权利要求 17 制得的负极。

制备用于负极组合物的锡基合金的方法

技术领域

[0001] 本发明提供了粉末研磨技术、由此形成的锡基合金以及这种合金作为用于锂离子电池的电极组合物的用途。

背景技术

[0002] 砾磨机为特征在于在水平轴上旋转的圆柱形或锥形容器的球磨机。砾磨机可具有钢内壁,但通常带有陶瓷、橡胶、塑料或其他材料的内衬。砾磨机与通常为钢或陶瓷的研磨介质结合使用,但可使用其他研磨介质。

[0003] 砾磨机可为从广口瓶一端的可密封口装料的圆柱形广口瓶的形式。在研磨过程中,通常将较小的砾磨机置于供电的辊组上。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、齿轮或束带驱动。这种砾磨机常常还包括包封所述研磨容器的固定覆盖物。所述覆盖物允许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允许对研磨容器进行水冷,具有升降机以防止介质在容器内壁滑动,和/或具有口以允许在操作过程中进行气体吹扫。

[0004] 砾磨机常用于将粉末磨削至细小粒度,或在溶剂中分散粉末或颜料。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。由于这些条件对于粉末的有效研磨是最佳的,因此它们被广泛使用。在较高旋转速度下,介质趋于在容器内射向空中。在甚至更高的旋转速度下,介质可通过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以转数/分钟(rpm)计的理论旋转速度称为磨机的临界速度,并由下式给出:

$$[0005] \quad \text{rpm}_{\text{临界}} = 54.2/R^{0.5}$$

[0006] 其中 R 为以英尺表示的研磨容器的内径。

发明内容

[0007] 由于锡的低熔点,相比于硅基合金,通常更难以制备纳米结构化的锡基合金。尽管可用于锂离子电池的负极的锡基合金组合物是已知的,但它们在一定程度上难以加工且相对较昂贵。需要的是制备可用作负极材料的纳米结构化的锡基合金的经济方法。

[0008] 在一方面,提供了一种制备基本上不含硅的纳米结构化的合金粒子的方法,所述方法包括:在容纳有研磨介质的砾磨机中研磨研磨基料以提供纳米结构化的合金粒子,其中所述研磨基料包含锡以及碳或过渡金属中的至少一种,并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。

[0009] 在另一方面,提供了一种制备用于锂离子电池的负极组合物的方法,所述

方法包括在砾磨机中研磨研磨基料,以及将纳米结构化的合金粒子分散于包含聚合物粘合剂的浆料中,以及将所述浆料涂布于金属集电器上以提供负极,其中所述研磨基料包含锡、以及碳或过渡金属的至少一种,其中所述纳米结构化的合金粒子基本上不含尺寸大于 500 纳米的晶畴。

[0010] 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 140% 范围内的旋转速度。在一些实施例中,砾磨机具有 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容纳壁 (containment wall), 其中所述温度保持在 100℃ 或以下。在一些实施例中,砾磨机具有钢内壁。在一些实施例中,砾磨机具有陶瓷或陶瓷内衬的容纳壁。

[0011] 在一些实施例中,纳米结构化的合金粒子包含锡、碳和过渡金属。在一些实施例中,研磨基料包含铁、钴或其组合。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用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% 的锡或更多。它们基本上不含硅。

[0012] 本发明中所用的:

[0013] 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;

[0014] 术语“金属化合物”指包含至少一种金属元素的化合物;

[0015] 术语“合金化”指形成合金的过程;

[0016] 应用于材料的术语“无定形”意指通过 x 射线衍射观察,材料缺乏结晶材料特征性的原子长程有序;

[0017] 术语“脱锂化”指从电极材料去除锂的过程;

[0018] 术语“电化学活性”指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;

[0019] 术语“金属元素”指所有元素金属(包括锡)、硅和碳;

[0020] 术语“磨机”指用于将材料合金化、磨削、研磨、粉碎或破碎成小粒子的装置(例子包括砾磨机、喷磨机、球磨机、棒磨机和立式球磨机);

[0021] 术语“研磨”指将材料置于磨机中并运行磨机以进行将材料合金化或磨削、粉碎或破碎至小粒子或更小粒子的过程;

[0022] 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;

[0023] 术语“无定形合金”指在其原子位置上缺乏长程有序的纳米结构化的合金;

[0024] 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);

[0025] 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);

[0026] 短语“基本上不含硅”指基本上无硅的组合物,然而,所述组合物可含有少于 1 重量% 的量的少量硅杂质。

[0027] 有利地,提供了制得基本上不含尺寸超过 50 纳米的结晶区域的纳米结构化的合金粒子的研磨方法。例如,所述纳米结构化的合金粒子可具有少于 1 重量%、少于 0.5 重量% (wt%) 或甚至少于 0.1wt% 的尺寸超过 50 纳米的结晶区域。

[0028] 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)倾向于形成较大结晶区域和/或难以放大以制备商业可用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,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 纳米的结晶区域,因为具有这种区域的材料通常不适用于重复的锂化/脱锂化。

[0029] 上述发明内容并非旨在描述本发明每种实施方式的每个公开的实施例。以下的附图说明和具体实施方式更具体地举例说明示例性实施例。

附图说明

[0030] 图 1 为关于通过竖直轴立式球磨制得的 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{40}\text{C}_{40}$ 和使用砾磨机制得的 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{40}\text{C}_{40}$ 的 X 射线衍射图案 (XRD) 对研磨时间的图。

[0031] 图 2 显示了关于使用砾磨机制得的 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{40}\text{C}_{40}$ 的 XRD 图案对研磨时间。

[0032] 图 3 为图 1 和 2 中描述的所选研磨材料的比容量 (mAh/g) 相对于循环数的曲线图。

[0033] 图 4 显示了通过使用砾磨机而制得的 $\text{Sn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{C}_{20}$ 的 XRD 图案。

[0034] 图 5 为图 4 的样品的比容量 (mAh/g) 相对于循环数的曲线图。

[0035] 图 6 显示了通过使用砾磨机在 200 小时研磨之后制得的 $\text{Sn}_{40}\text{Co}_{40}\text{C}_{20}$ 的 XRD 图案。

[0036] 图 7 为图 6 的样品的比容量 (mAh/g) 相对于循环数的曲线图。

具体实施方式

[0037] 下面的描述参照作为本说明书一部分的附图,附图中以图示方式示出了若干具体实施例。应当理解,在不偏离本发明的范围或精神的前提下可以考虑其他的实施例并进行实施。因此,以下的具体实施方式不应被理解成具有限制性意义。

[0038] 除非另外指明,否则在所有情况下,说明书和权利要求书中用来表述特征尺寸、量和物理特性的所有数字均应理解为由术语“约”来修饰。因此,除非另外指明,上述说明书和所附权利要求书中给出的数值参数均为近似值,利用本发明公开内容的教导,本领域技术人员根据所需获得的特性,这些近似值可有所不同。通过端值表示的数值范围包括该范围内的所有数字(如,1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5)以及该范围内的任何范围。

[0039] 砾磨机是粉末加工领域公知的。它们可广泛购自多个制造商。无论是通常圆柱形的、通常锥形的或一些其他形状的,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),使得它们可用于商业规模生产。砾磨机可例如具有钢壁或带有陶瓷材料内衬。如本领域通用的,砾磨机可为双壁型,其中冷却介质(例如水)可在壁之间循环,由此调节内壁的温度。例如,内(容纳)壁的温度可保持在 100°C 或低于 100°C。

[0040] 在常规操作中,砾磨机通常具有理论临界速度,理论上,在该理论临界速度下包含于砾磨机中的研磨介质通过离心力而压在壁上,研磨效率显著下降。然而,在至少一些情况中,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设计而变化,但发现在临界速度的 50% 至 140% 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。在这些条件下,包含于砾磨机中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。

[0041] 可用的研磨介质可易于得自商业来源,并包括不锈钢、玻璃和陶瓷介质,然而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。

[0042] 在一些实施例中,研磨基料包含具有不同组成的多种类型的粒子。例如,研磨基料可包含锡粒子、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。合金的例子包括一种或多种过渡金属(包括稀土金属)的合金,所述过渡金属为例如 Fe、Ti、Y、V、Cu、Zr、Zn、Co、Mn、Mo 和 Ni;例如混合稀土金属(稀土的混合物)。无论研磨基料的组成如何,如果旨在在锂离子电池的负极组合物中使用纳米结构化的合金粒子,则通常应调节比例使得所得负极组合物为电化学活性的,如电池领域所公知的。

[0043] 研磨基料还可包含研磨助剂。研磨助剂的粒子包括一种或多种饱和和高级脂肪酸(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)。通常任何任选的研磨助剂的量不足研磨基料的 5 重量%,通常不足 1 重量%。

[0044] 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砾磨机中之前从锭或块体减小为粉末。在一些情况中,可在砾磨机中直接使用锭或块体,在此情况中所述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,或者纯元素的一种或多种可被预成型的合金取代,如 2009 年 5 月 14 日提交的美国专利申请 No. 12/465,865(Le) 和 No. 12/465,852(Le 等人)中通常所述。

[0045] 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的体积比提供相对较高的生产率和质量。可使用砾磨机的封闭体积与研磨介质和研磨基料的任何体积比。通常,当砾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 纳米的结晶区域的纳米结构化的合金粒子。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、氩气和 / 或氦气)环境中进行。

[0046] 示例性的纳米结构化的合金包括含有约 30wt% 至约 70wt% 的锡和钴以及约 10wt% 至约 30wt% 的碳的锡合金。示例性的锡合金也可含有铁。可用的锡合金的例子公开于例如美国专利公布 No. 2006/0068292(Mizutani 等人)、No. 2007/0020528(Obrovac 等人)和 No. 2009/0111022(Dahn 等人)中。

[0047] 可使用电池领域公知的技术将根据所提供方法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);全氟聚烯烃(如由六氟丙烯单体制得的那些);全氟聚(烷基乙烯基醚);全氟聚(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。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可能存在的任何导电稀释剂之间的接触。

[0048] 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、金属硅化物和金属硼化物。代表性的导电碳稀释剂包括炭黑,如 Super P 和 Super S 炭黑(均得自 MMM Carbon, Belgium)、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。

[0049] 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., Tokyo, Japan) 和 SLP30 和 SFG-44(两者均来自 TIMCAL Ltd., Bodio, Switzerland)。可用于所提供的电极组合物中的其他添加剂可包括促进粉末状材料或导电稀释剂与粘合剂的粘附的粘合促进剂,或可促进电极成分在涂布溶剂中的分散的表面活性剂。

[0050] 为了制备负极,将任选含有涂料粘度调节剂(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料溶剂(如水、乙醇、甲醇、异丙醇、正丙醇或 N-甲基吡咯烷酮)中混合以形成涂料分散体或涂料混合物。将分散体完全混合,然后通过任何适当的分散体涂布技术(例如刮涂、凹棒涂布、狭缝式模具涂布、浸涂、喷涂、电喷涂或凹版印刷涂布)将所述分散体涂敷至金属箔集电器。

[0051] 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,使其干燥,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。可将负极通过在两个板或辊之间压制而压缩,这是本领域技术人员已知的。电极也可设置有浮雕花纹,如美国专利公布 No. 2008/0248386(Obrovac 等人)中所公开。

[0052] 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、锰和镍的两种或三种)的组合物。

[0053] 正极和负极可与电解质组合以形成锂离子电化学电池。制造锂离子电化学电池的方法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接触,正极与负极不彼此直接接触;通常,正极和负极通过夹在电极之间的聚合物隔膜而分隔。为了评价性能,通常使用 2325 硬币电池。它们的构造进一步在实例中描述。

[0054] 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。液体电解质溶剂的例子包括碳酸乙二酯、碳酸 1-氟乙二酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙二酯和它们的组合。电解质溶剂具有锂电解质盐以制备电解质。合适的锂电解质盐的例子包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、双(草酸根合)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。

[0055] 下面的实例将进一步说明本发明的目的和优点,但这些实例中列举的具体材料及其量以及其他条件和细节不应被解释为是对本发明的不当限制。

[0056] 实例

[0057] 样品的制备

[0058] 通过低能辊压机（砾磨机）或通过竖直轴立式球磨（01-HD 球磨机，可得自 Union Process, Akron, OH）将 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{40}\text{C}_{40}$ 、 $\text{Sn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{C}_{20}$ 和 $\text{Sn}_{40}\text{Co}_{40}\text{C}_{20}$ 样品以机械方式合金化。用于实例的原料为 CoSn_2 、 Co （Sigma-Aldrich, $< 150 \mu$, 99.9+%）、 Fe （Alfa Aesar, 球形, $< 10 \mu$, 99.5%）和石墨（Fluka, purum）。 CoSn_2 由元素 Sn （Sigma-Aldrich, $< 150 \mu$, 99.9+%）和 Co 电弧熔化，随后在流动氩气下在 500°C 下退火 24 小时。然后将退火的材料研磨成粉末。

[0059] 在竖直轴球磨机中使用 20.5g 反应物料。将约 1,400 个 1/4 英寸（0.67cm）直径的不锈钢球与反应物一起装入 700mL 不锈钢球磨机罐中。将球磨机罐安装在水冷夹套内，并在研磨过程中将其保持在约 20°C 。所述罐装配有密封盖，转轴穿过所述密封盖伸出。轴密封件和轴承可在室内更改从而得到长期密封的密封件。转轴具有剧烈搅拌球和反应物料的八个混合臂。对于本文描述的结果，轴的角速度设定为 700RPM。

[0060] 在砾磨机中使用 30.0g 反应物料。砾磨机室的外径为 9.95 英寸（25.3cm），内径（含有球的腔体的直径）为 6.5 英寸（16.5cm），腔体的宽度为 1.6 英寸（4.1cm）。砾磨机室具有固定在一起且用 O 形环密封的两个相同的圆柱形半块。将约 2,215 个 1/4 英寸（0.67cm）直径的不锈钢球与反应物一起装入硬化的钢室内部。对于本文描述的结果，室的角速度设定为 99RPM。

[0061] 砾磨机混合室和球磨机两者的粉末处理和装载均可在氩气填充的手套箱内部进行。通过立式球磨制得研磨时间为 4、8 和 16 小时的单独的样品。通过砾磨制得的 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{40}\text{C}_{40}$ 、 $\text{Sn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{C}_{20}$ 、和 $\text{Sn}_{40}\text{Co}_{40}\text{C}_{20}$ 在不同研磨时间之后取出。为了这样做，在氩气填充的手套箱内部打开所述室，在其中移出约 0.5g 材料。然后在氩气填充的手套箱内部再次密封所述室。

[0062] 电极的制备

[0063] 以重量 - 重量比为 80% 的研磨粉末、12% 的 Super-S 炭黑（MMM Carbon, Belgium）和粘合剂，将电极粉末涂布于铜箔上，所述粘合剂由以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ （Sigma Aldrich, Milwaukee, WI）中和以形成聚丙烯酸锂（Li-PAA）溶液的聚丙烯酸的 8% 溶液（可得自 Alfa-Aesar, Ward Hill, MA, MW 240K）组成。在使用之前，将电极在 90°C 下干燥 4 小时。混合 1M LiPF_6 在 90wt% 碳酸乙二醇酯（EC）：碳酸二乙二醇酯（DEC）（1 : 2 v/v, 可得自 Ferro Chemicals, Zachary, LA）、10wt% 碳酸氟乙烯酯（FEC, 可得自 Fujian Chuangxin Science and Technology Development, LTP, Fujian, China）中的 100mL 电解质溶液，并将其用作电解质。从电极涂层切割圆盘（13mm 直径）以用于 2325 硬币电池中。2325 硬币电池的每个包括 18mm 直径的不锈钢圆盘以用作垫片（34 密耳（900 μm ）厚）、13mm 直径的合金电极圆盘、两个 20mm 直径的微孔隔板（CELGARD 2300, 可得自 Separation Products, Hoechst Celanese Corporation, Charlotte, NC）、13mm 直径的锂（0.38mm 厚的锂带，可得自 Aldrich, Milwaukee, WI）和选择用以在组件上施加 200PSI 垂直堆积压力的不锈钢 Belleville 垫圈。硬币电池在氩气填充的手套箱中进行组装。

[0064] 电化学测试方案

[0065] 对于所有电池而言，使用相同的电化学测试方案。假设仅有 Sn 和 C 为活性材料，且每个 Sn 具有 4.4 个 Li，且每个 C 原子具有 0.5 个 Li，计算研磨材料的理论容量。组装后，从开路（接近 2.7V）将硬币电池放电至 0.005V。然后将电势提高到 2.5V，然后再降到

0.005V。在 C/10 速率下进行该循环总共两次循环,如之前由期望的理论容量所计算。在首个两次循环之后,将电池在 C/5 速率下从 0.005V 到 1.2V 放电充电多次。

[0066] 使用配备有 Cu 靶 X 射线管和衍射光束单色仪的粉末 X 射线衍射仪,通过 X 射线衍射研究得自通过上述方法制得的样品的粉末。在 10 或 30sec/ 点下以 -0.05 度增量自 20 至 60 度收集每个 X 射线扫描。

[0067] 实例 1

[0068] 使用 CoSn_2 、Co 和石墨作为原料,通过砾磨制得式 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$ 的材料。在 213 小时的砾磨之后,测量粉末的 x 射线衍射图案。粉末图案为由无定形主要相和少量颗粒尺寸小于约 3nm 的纳米结构化的 CoSn_2 次要相组成的合金的特征。图 1 显示了实例 1 制得的粉末(通过砾磨制得)相比于通过立式球磨加工的相同式的 x 射线衍射结果。

[0069] 实例 2

[0070] 使用 Sn、Co 和石墨作为原料,通过砾磨制得式 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$ 的材料。在 284 小时的砾磨之后,测量粉末的 x 射线衍射图案。粉末图案为由无定形主要相和少量颗粒尺寸小于约 3nm 的纳米结构化的 CoSn_2 次要相组成的合金的特征。该样品的 x 射线衍射结果示于图 2。图 3 显示了由 CoSn_2 、Co 和石墨通过砾磨和立式球磨制得的 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$ 正极的比容量 (mAh/g) 相对于循环数。将这些电极引入 2325 硬币电池中并如上所述进行循环。

[0071] 比较例 1

[0072] 使用 Sn、Co 和石墨作为原料,通过立式球磨尝试式 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$ 的材料的制备。与形成合金相反,Sn 粒子从原料分离,并结合在一起成整体。结果表明 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$ 合金不能使用该方法制得。

[0073] 实例 3

[0074] 使用 Sn、Fe 和石墨作为原料,通过砾磨制得式 $\text{Sn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{C}_{20}$ 的材料。在 410 小时的砾磨之后,测量粉末的 x 射线衍射图案。粉末图案为由无定形相和颗粒尺寸为约 3nm 的纳米结构化的 SnFe_3C 相组成的合金的特征。该材料的 x 射线衍射图案示于图 4。图 5 显示了由实例 3 的材料制得并引入 2325 硬币电池中的电极的循环性能(比容量相比于循环数)。

[0075] 实例 4

[0076] 使用 CoSn_2 、Co 和石墨作为原料,通过砾磨制得式 $\text{Sn}_{40}\text{Co}_{40}\text{C}_{20}$ 的材料。在 213 小时的砾磨之后,测量粉末的 x 射线衍射图案。粉末图案为无定形合金的特征。该材料的 x 射线衍射图案示于图 6。显示了使用实例 4 的材料制得并引入 2325 电化学电池中的电极的循环性能(比容量相比于循环数)。表 1 显示了由实例 1-4 的材料制得的电池在 20 个放电循环之后和在 100 个放电循环之后的放电容量。实例 1-4 的循环结果为具有高容量和长循环寿命的负极材料的特征。这种材料可用于锂离子电化学电池和电池中。

[0077] 表 1

[0078] 2325 硬币电池的循环性能

[0079]

电极材料	循环 20 次放电容量 (mAh/g)	循环 100 次放电容量 (mAh/g)
实例 1	420	410
实例 2	450	410
实例 3	410	400
实例 4	390	380

[0080] 在不脱离本发明范围和精神的前提下,本发明的各种修改和更改对本领域的技术人员而言将是显而易见的。应当理解,本发明并非意图受本文提出的示例性实施例和实例的不当限制,并且此类实例和实施例仅以举例的方式提出,本发明的范围旨在仅受下文提出的权利要求书的限制。在公开中引用的所有参考文献的全文都以引用的方式并入本文中。

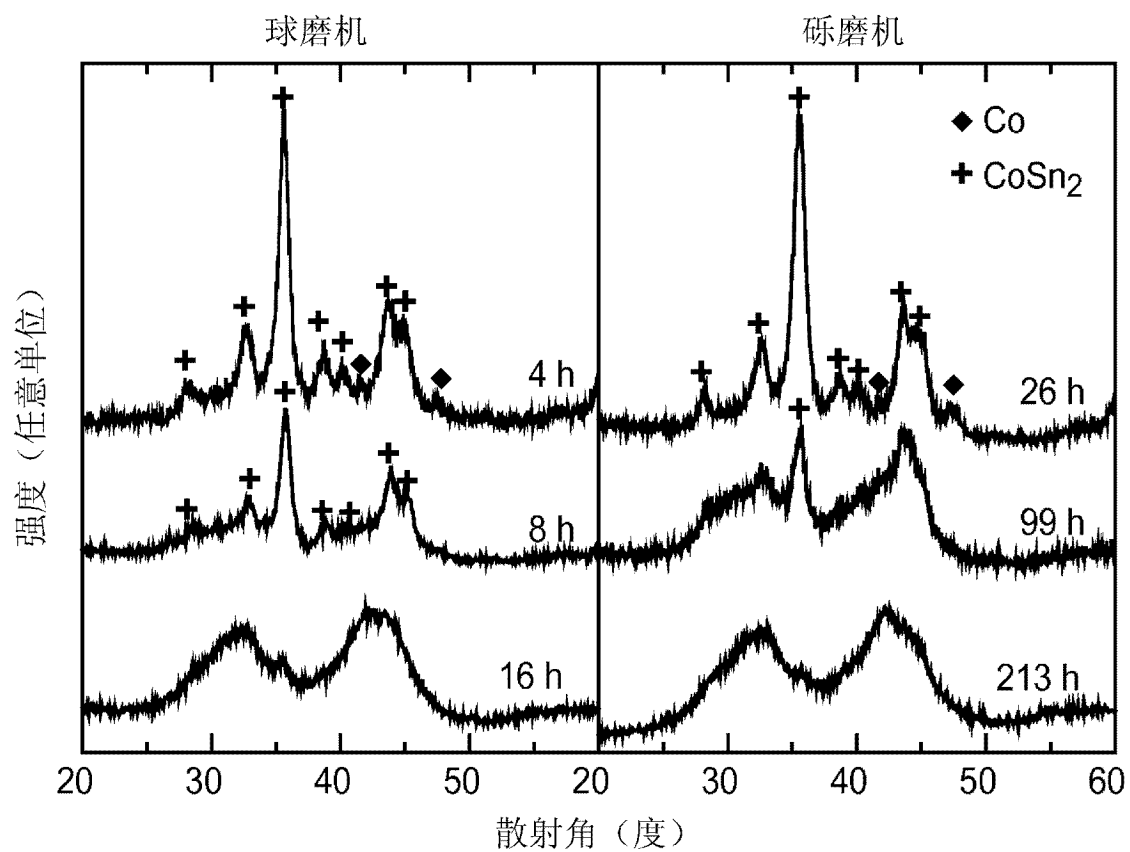


图 1

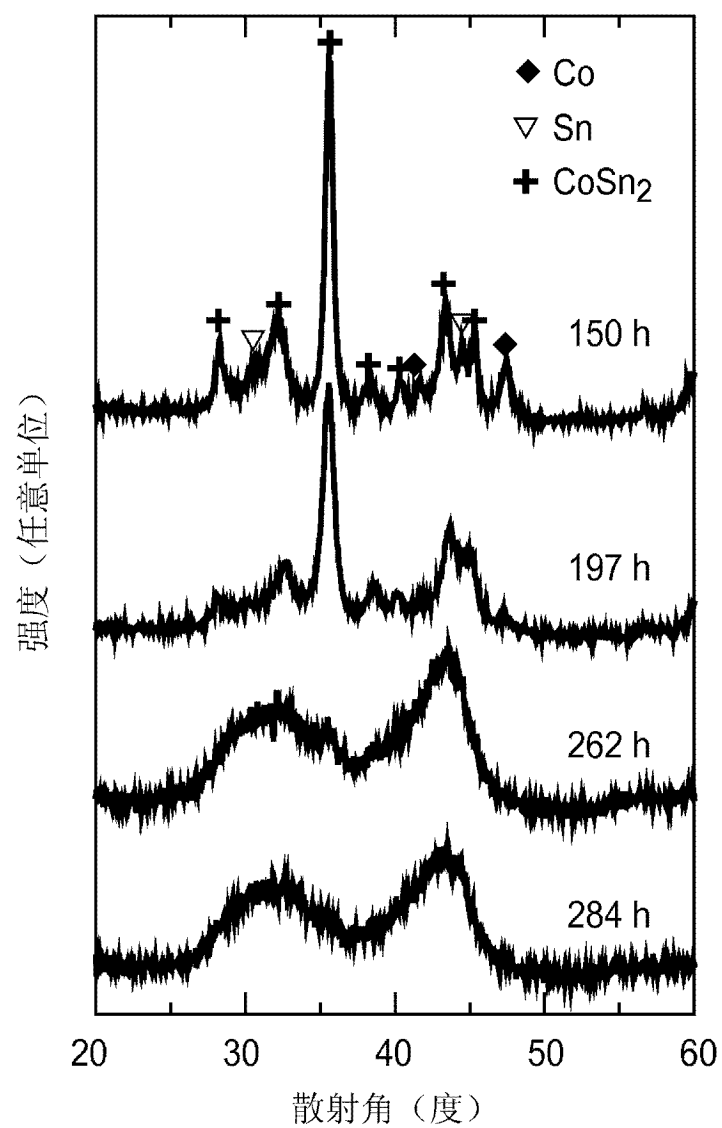


图 2

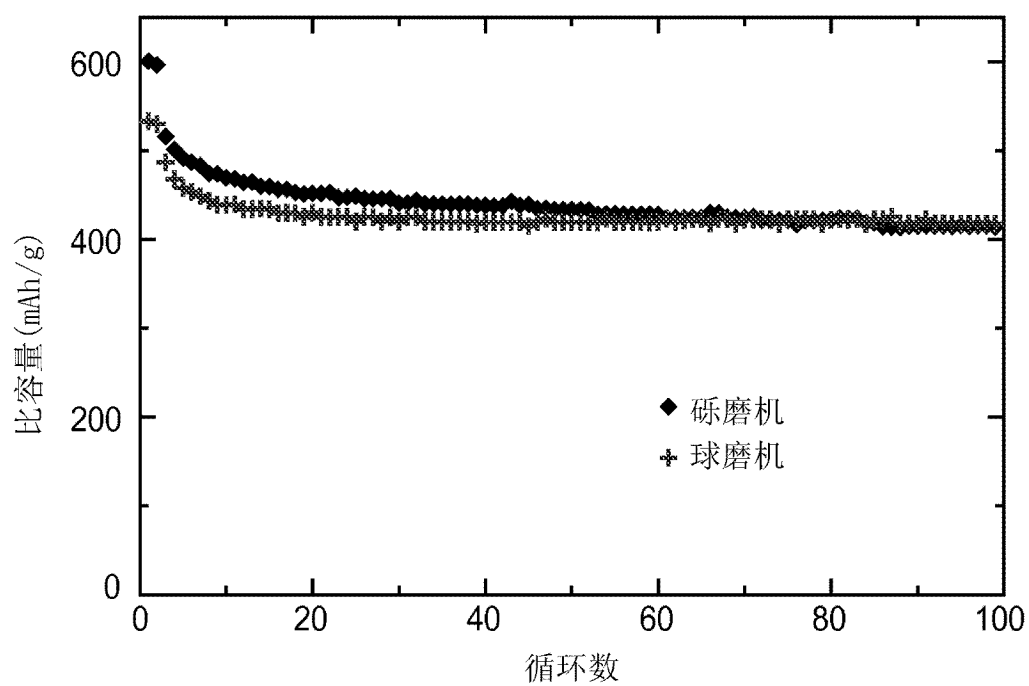


图 3

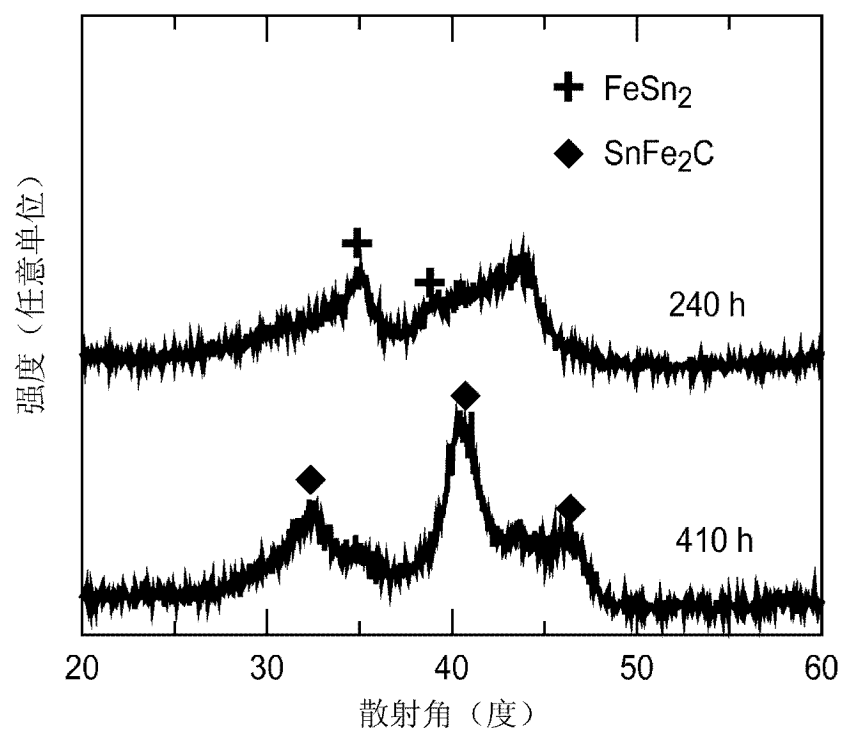


图 4

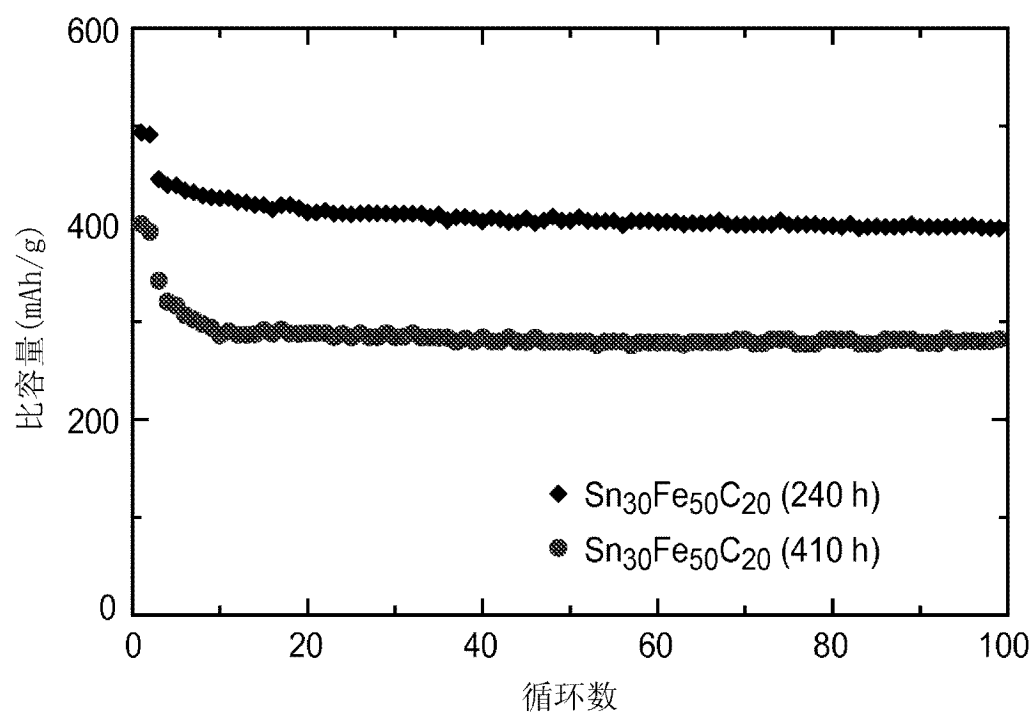


图 5

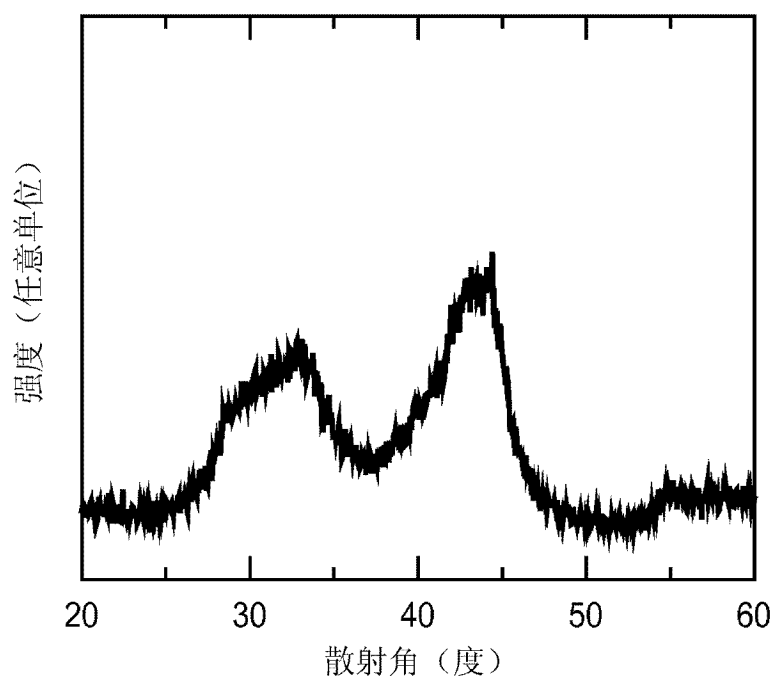


图 6

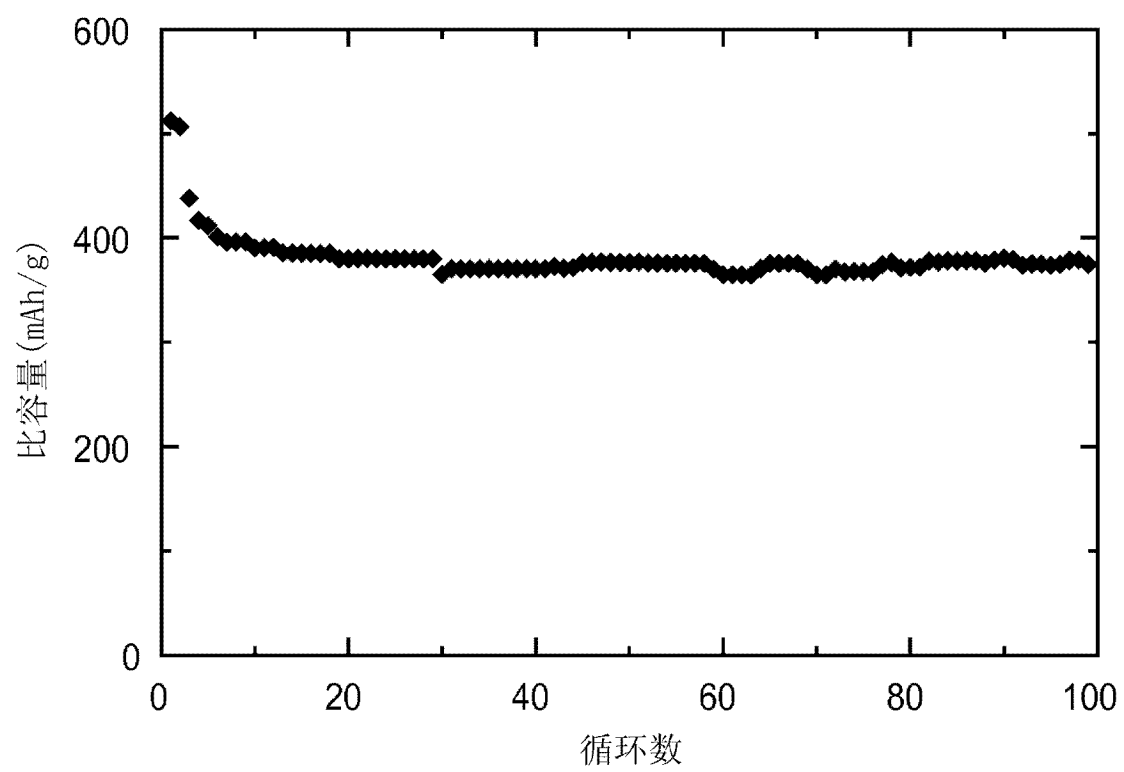


图 7