



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1894811 B

(45) 授权公告日 2010. 10. 27

(21) 申请号 200480037900. 8

(22) 申请日 2004. 11. 15

(30) 优先权数据

10/741, 381 2003. 12. 19 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006. 06. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/038115 2004. 11. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02005/065082 EN 2005. 07. 21

(73) 专利权人 科诺科飞利浦公司

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 毛振华 巴拉特·沙哈

(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 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2006. 01)

H01M 2/00 (2006. 01)

H01M 2/26 (2006. 01)

H01M 2/28 (2006. 01)

H01M 6/00 (2006. 01)

B23P 19/00 (2006. 01)

B05D 7/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 03032414 A1, 2003. 04. 17, 说明书第 4 页
15 行至第 5 页 13 行、第 7 页 12-15 行.

CN 1252087 A, 2000. 05. 03, 说明书第 5 页
11-20 行.

US 6022518 A, 2000. 02. 08, 第 7 栏 66 行至
第 8 栏 38 行、第 9 栏 4-27 行.

CN 1374712 A, 2002. 10. 16, 权利要求
12, 13、说明书第 4 页 25 行至第 5 页 17 行, 第 8 页
14-30 行、第 12 页 31 行至第 14 页 4 行, 实施例 1.

JP 昭 61-034222 A, 1986. 02. 18, 摘要.

审查员 蒲俊红

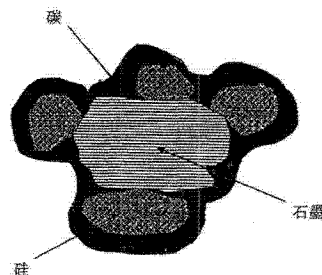
权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图 4 页

(54) 发明名称

作为锂离子电池阳极材料的涂敷碳的硅粒子
粉末和其制造方法

(57) 摘要

一种生产涂敷的硅 / 碳粒子的方法, 包括 : 提供形成残炭材料 ; 提供硅粒子, 用所述的形成残炭材料涂敷所述的硅粒子以形成涂敷的硅粒子 ; 提供含碳材料粒子 ; 用所述的形成残炭材料涂敷所述的含碳材料粒子以形成涂敷的含碳粒子 ; 将所述的涂敷的硅粒子嵌入所述的涂敷的含碳粒子以形成硅 / 碳复合粒子 ; 用所述的形成残炭材料涂敷所述的硅 / 碳复合粒子以形成涂敷的硅 / 碳复合粒子 ; 通过对所述涂敷的复合粒子进行氧化反应处理稳定所述涂敷的复合粒子。所述涂敷的复合粒子基本上具有光滑的涂层。所述粒子可以涂有多层的形成残炭材料。



1. 一种生产涂敷的硅 / 碳粒子的方法, 包括:

a) 提供形成残炭材料, 所述形成残炭材料是当氧化然后在惰性气氛中于 850℃ 以上碳化温度热分解时形成其中至少 95wt% 是碳的残余物的任何材料, 且以一种或多种溶剂和形成残炭材料的溶液的形式提供所述的形成残炭材料;

b) 提供硅粒子;

c) 用所述的形成残炭材料涂敷所述的硅粒子以形成涂敷的硅粒子;

d) 在涂敷以后稳定所述涂敷的硅粒子;

e) 提供含碳材料粒子;

f) 用所述的形成残炭材料涂敷所述的含碳材料粒子以形成涂敷的含碳粒子;

g) 在涂敷以后稳定所述涂敷的含碳粒子;

h) 将所述的涂敷的硅粒子嵌入到所述的涂敷的含碳粒子中, 以形成硅 / 碳复合粒子;

i) 用所述的形成残炭材料涂敷所述的硅 / 碳复合粒子以形成涂敷的硅 / 碳复合粒子;

j) 通过对所述涂敷的硅 / 碳复合粒子进行氧化反应处理, 稳定所述涂敷的硅 / 碳复合粒子;

其中步骤 f) 与步骤 h) 和 i) 分开进行。

2. 权利要求 1 的所述方法, 其中在与所述的形成残炭材料溶液混合之前, 以包括一种或多种溶剂的溶液中的悬浮物的形式提供所述硅粒子。

3. 权利要求 1 的所述方法, 其中在与所述的形成残炭材料溶液混合之前, 以包括一种或多种溶剂的溶液中的悬浮物的形式提供所述含碳材料粒子。

4. 权利要求 1 的所述方法, 其中在与所述的形成残炭材料溶液混合之前, 以包括一种或多种溶剂的溶液中的悬浮物形式提供所述硅 / 碳复合粒子。

5. 权利要求 1 所述的方法, 进一步包括碳化所述涂敷的硅粒子。

6. 权利要求 1 所述的方法, 进一步包括碳化所述涂敷的含碳粒子。

7. 权利要求 5 所述的方法, 其中在惰性气氛下在 400℃ -1500℃ 的温度碳化所述涂敷的硅粒子。

8. 权利要求 6 所述的方法, 其中所述涂敷的含碳粒子在惰性气氛下 400℃ -1500℃ 温度碳化。

9. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述溶剂选自甲苯、苯、二甲苯、喹啉、四氢呋喃、四氢萘、萘、甲醇、丙酮、甲基吡咯烷酮、环己烷、醚和水。

10. 权利要求 1 所述的方法, 其中在升高的温度下将一种或多种溶剂和所述形成残炭材料混合而形成溶液。

11. 权利要求 1 所述的方法, 其中在升高的温度下混合硅、含碳材料和 / 或硅 / 碳复合粒子的悬浮液。

12. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述涂敷的硅粒子和所述涂敷的含碳粒子加入到所述形成残炭材料的溶液中, 以使所述涂敷的硅粒子嵌入到所述含碳粒子上。

13. 权利要求 1 所述的方法, 其中在环境压力或者更高的压力下, 沉积所述形成残炭材料的涂层。

14. 权利要求 13 所述的方法, 其中在 -5℃ -400℃ 的温度下沉积所述形成残炭材料涂层。

15. 权利要求 1 所述的方法,其中所述形成残炭材料的涂层是均匀的,而且是光滑的。
16. 权利要求 1 所述的方法,其中用形成残炭材料进一步涂敷所述稳定的涂敷的硅 / 碳复合粒子,以形成形成残炭材料的另外的涂层。
17. 权利要求 16 所述的方法,其中用形成残炭材料再次涂敷多次涂敷的硅 / 碳复合粒子,以再次形成形成残炭材料的另外的涂层。
18. 权利要求 16 或 17 所述的方法,其中碳化所述硅 / 碳复合粒子最后的涂层。
19. 权利要求 1 所述的方法,其中所述含碳粒子包括选自石油沥青、焙烧的石油焦炭、未焙烧石油焦炭、高度结晶焦炭、煤焦油焦炭、人造石墨、天然石墨、来源于有机聚合物的软质炭黑和来源于天然聚合物的软质炭黑的粉状的含碳材料。
20. 权利要求 1 所述的方法,其中所述含碳粒子的平均粒度高达 $50\ \mu\text{m}$ 。
21. 权利要求 1 所述的方法,其中所述含碳粒子的平均粒度为 $1\ \mu\text{m}$ – $30\ \mu\text{m}$ 。
22. 权利要求 1 所述的方法,其中所述硅粒子的平均粒度高达 $50\ \mu\text{m}$ 。
23. 权利要求 1 所述的方法,其中所述硅粒子的平均粒度为 $0.03\ \mu\text{m}$ – $20\ \mu\text{m}$ 。
24. 权利要求 1 所述的方法,其中在氧化剂存在下进行所述氧化反应。
25. 权利要求 24 所述的方法,其中在升高的温度下进行所述氧化反应。
26. 权利要求 25 所述的方法,其中以控制方式以一定的升温速度提供所述升高的温度并保持一段时间。
27. 权利要求 24 所述的方法,其中在减压下进行氧化反应。
28. 权利要求 1 的方法,其中在涂敷步骤期间,通过冷却所述硅和含碳粒子分别与形成残炭材料的混合物,实现形成残炭材料的沉淀。
29. 一种由权利要求 1 的方法得到的涂敷的硅 / 碳复合粒子,包括涂敷的硅和涂敷的含碳粒子核,所述涂敷的硅和涂敷的含碳粒子核进一步涂敷有形成残炭材料的层。
30. 权利要求 29 所述的涂敷的硅 / 碳复合粒子,其中所述复合粒子包括选自石油沥青、焙烧的石油焦炭、未焙烧石油焦炭、高度结晶焦炭、煤焦油焦炭、人造石墨、天然石墨、来源于有机聚合物的软质炭黑和来源于天然聚合物的软质炭黑的粉状的含碳材料。
31. 根据权利要求 30 所述的涂敷的硅 / 碳复合粒子,其中所述复合粒子包括选自焙烧石油焦炭、未焙烧石油焦炭、高度结晶焦炭、人造石墨和天然石墨的粉状的含碳材料。
32. 权利要求 29 所述的涂敷的硅 / 碳复合粒子,其中所述形成残炭材料的层是石墨涂层。
33. 一种制造 Li 离子电池的方法,其中权利要求 29 所述的涂敷的硅 / 碳复合粒子用作阳极材料,其中当用不包含碳酸亚丙基酯溶剂的电解质试验时,这种 Li 离子电池相对于 Li 在 1 伏的截止电势时,显示大于 90% 的第一循环充电效率。
34. 一种蓄电池,包括权利要求 29 的涂敷的硅 / 碳复合粒子。
35. 权利要求 34 的蓄电池,其中所述蓄电池是再充电式蓄电池。
36. 一种制造蓄电池的方法,包括将权利要求 29 的涂敷的硅 / 碳复合粒子引入蓄电池的阳极中。
37. 一种制造涂敷的硅 / 碳复合粒子的方法,所述粒子具有由氧化的形成残炭材料形成的光滑的涂层,包括:
 - a) 提供形成残炭材料的溶液,所述形成残炭材料是当氧化然后在惰性气氛中于 850°C

以上碳化温度热分解时形成其中至少 95wt% 是碳的残余物的任何材料,其中所述溶液包括选自甲苯、二甲苯、喹啉、四氢呋喃、四氢萘和萘的一种或多种溶剂;

b) 提供含碳材料的粒子,所述含碳材料选自焙烧或者未焙烧的石油焦炭、天然石墨和人造石墨,其中以第一悬浮液提供所述粒子;

c) 在升高的温度下混合所述溶液和所述第一悬浮液;

d) 在含碳粒子表面上沉积形成残炭材料涂层,以形成涂敷的含碳粒子;

e) 在涂敷以后稳定所述涂敷的含碳粒子;

f) 提供硅粒子,其中以第二悬浮液提供所述硅粒子;

g) 在升高的温度下将附加量的所述溶液与所述第二悬浮液混合;

h) 在硅粒子表面上沉积形成残炭材料涂层,以形成涂敷的硅粒子;

i) 在涂敷以后稳定所述涂敷的硅粒子;

j) 将所述形成残炭材料的溶液调节成其中溶剂与形成残炭材料之比小于 2:1 的助熔剂溶液,在升高的温度下将所述助熔剂溶液与所述涂敷的硅粒子和所述涂敷的含碳粒子混合而得到助熔剂混合物;

k) 用同样的溶剂或其中所述形成残炭材料不太溶解的溶剂稀释所述助熔剂混合物,从而实现选择性沉淀使一部分形成残炭材料作为光滑涂层沉淀到硅/碳复合粒子上,从而在所述涂敷的硅粒子和涂敷的含碳粒子上沉积形成残炭材料涂层,以使所述涂敷的硅粒子嵌入所述涂敷的含碳粒子以形成涂敷的硅/碳复合粒子;

l) 通过对所述的涂敷的复合粒子进行氧化反应处理,稳定所述涂敷的复合粒子;和

m) 碳化所述涂敷的复合粒子;

其中步骤 d)、h) 和 k) 分开进行。

38. 权利要求 37 的方法,其中在惰性气氛下,在大于 400°C 温度碳化所述涂敷的复合粒子。

39. 权利要求 37 所述的方法,其中在惰性气氛下,在 550°C -1500°C 的温度碳化所述涂敷的复合粒子。

40. 一种涂敷的硅/碳复合粒子,包括通过权利要求 37 的方法产生的氧化的形成残炭材料形成的涂层。

41. 权利要求 40 的涂敷的硅/碳复合粒子,当用作锂离子电池的阳极材料时,相对于金属锂在 0.5 伏的截止电势时,显示出大于 90% 的第一次循环充电效率。

42. 一种蓄电池,包括权利要求 40 的涂敷的硅/碳复合粒子。

43. 如权利要求 42 的蓄电池,其中所述蓄电池是再充电式蓄电池。

44. 一种蓄电池阳极,包括权利要求 40 的涂敷的硅/碳复合粒子。

45. 权利要求 44 的蓄电池阳极,其中所述蓄电池是再充电式蓄电池。

46. 一种制造蓄电池的方法,其中所述方法包括将涂敷的硅/碳复合材料引入到蓄电池的阳极中,所述的硅/碳复合材料包括如权利要求 29 或 40 所述的涂敷的硅/碳复合粒子。

作为锂离子电池阳极材料的涂敷碳的硅粒子粉末和其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用作电池电极活性材料的硅 / 碳复合材料。更具体的,本发明涉及特别用作电极材料的涂敷碳的硅粒子,及制造所述的涂敷碳的硅粒子的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 人造石墨被广泛用作锂离子电池的标准阴极材料。其它的含碳物质由于它们的效率和合理的成本也广泛用于诸如此类的电池中。锂离子电池主要用作手提式的电子器件的电源。与其它类型的可再充电电池比如镍镉和镍金属氢化物蓄电池相比,锂离子电池由于相对高的存储容量和可再充电性越来越普及。

[0004] 由于相对于类似额定值的镍镉和镍金属氢化物蓄电池,每单位质量或者单位体积存储容量增加,锂离子电池较小的空间要求可以生产满足特定蓄电和供电要求的电池。因此,锂离子电池用于越来越多的器件中,比如数字照相机,数字录像机,电脑等等,其中从实用观点看特别希望紧凑的尺寸。

[0005] 尽管如此,再充电式锂离子蓄电池不是没有缺陷。这些缺陷可以借助于改进构造材料而最小化。使用人造石墨电极的商业锂离子电池的生产成本昂贵,而且具有低的相对锂容量。另外,目前用于锂离子电极的石墨制品接近它们的蓄能理论极限 (372mAh/g)。因此,本领域需要一种降低再充电式锂电池成本,并提供改进的操作性能,比如更高的能量密度,更大的可逆容量和更大的起始充电效率的改进的电极材料。也存在改进制造诸如此类电极材料的方法的需要。

[0006] 因为硅可以与相对大量的锂搀合提供更大的存储容量,所以已经研究硅作为锂离子电池的阳极材料。事实上,硅的理论锂容量大于石墨的十倍。然而,纯硅是一种差的电极材料,因为当锂化时其晶胞体积可以增加到大于 300%。在循环期间这种体积膨胀破坏电极的机械完整性,导致在电池循环期间容量的迅速损失。尽管与碳相比较硅可以保持更多的锂,但当锂引入到硅中时,硅会碎裂导致更少的电接触,这最终导致蓄电池再充电能力的降低。

[0007] 在解决硅体积膨胀问题方面持续的研究工作仅得到有限的结果。与碳和硅粉通过碾磨或者其它的机械法制造的机械混合物相比,硅 / 碳复合粒子或者粉末具有良好的循环寿命。作为下一代锂离子电池的阳极材料,涂敷薄膜硅的碳粒子薄膜或者涂敷碳的硅粉是石墨粉可能的代替物。然而,通常用于施加硅涂层或者碳涂层的化学气相沉积工艺具有固有的缺点,包括慢的沉积速率和 / 或昂贵的沉积前体。相对于大量硅粉的成本,蒸气沉积硅薄膜可能是极其昂贵的。因此,需要另外的生产涂敷的硅粒子方法。

发明内容

[0008] 本发明提供一种制造硅 / 碳复合材料的方法。所述硅 / 碳复合材料包括与涂敷碳粒子相结合的涂敷的硅粒子;其中得到的硅 / 碳复合粒子还涂有氧化的形成残炭材料的层。这些涂敷碳的硅 / 碳复合粒子可以用于制造蓄电池的电极,特别用于再充电式锂离子

蓄电池。

[0009] 本发明组合物提供源自于各式各样的碳源的,大容量、高效率的涂敷碳的硅 / 碳复合粒子。在本发明的一个另外的方面,所述硅 / 碳复合粒子可以涂有多个形成残炭材料的层。在本发明再一个方面,复合粒子的涂层可以任选被碳化。

[0010] 本发明组合物提供具有基本上光滑涂层的涂敷碳的硅 / 碳复合粒子。另外,所述组合物特征在于良好的粉末流动性,这在将这些材料形成为有用的电极或者其它的本发明没有具体地描述的制品必要的处理或生产步骤期间特别有益。

[0011] 在本发明另外的方面,提供一种制造此类涂敷碳的硅 / 碳复合粒子的方法。根据本发明制备的涂敷碳的粉末不仅可以增加充电效率,而且提供优异的电极构造加工性能。在本发明又一另外的方面,提供一种制造蓄电池,特别是包括所述的涂敷碳的复合粒子的可再充电电池的方法。本发明又一另外的方面涉及所述的涂敷碳的复合粒子在蓄电池,特别是再充电式电池中的用途。

[0012] 本发明的这些及其他方面和特征从以下的发明说明书和其优选实施方式中显而易见。

附图说明

[0013] 图 1 显示本发明复合碳 - 硅粒子的示意图。

[0014] 图 2 显示对于硅 / 碳复合粒子和未涂敷的硅粒子,在不同的低截止电势第一循环的充电和放电电势曲线的对比。

[0015] 图 3 显示如实施例 2 中制备的硅 / 碳复合粒子的扫描电子显微图象。

[0016] 图 4 显示对于在实施例 2 中生产的硅 / 碳复合粒子,在最初 5 个循环期间,在 0.09-1.5 伏的充电 / 放电电势窗的放电容量和充电效率。

[0017] 图 5 显示对于如实施例 3 制备的复合硅 / 碳粒子,在 0.09-1.5 伏之间充电 / 放电周期期间的容量和库仑效率。

[0018] 在不同的附图中同样的标记表示相同的元件。

[0019] 详细说明

[0020] 本发明提供一种制造硅 / 碳复合粒子的方法,当用作蓄电池,特别是再充电式蓄电池中的电极时,该粒子显示出改进的操作性能。通常,所述方法设计使涂敷的细硅粉与涂敷的含碳粒子混合以形成硅 / 碳复合粒子,进一步用形成残炭材料的层涂敷所述复合粒子。

[0021] 更具体地说,含碳材料基材粒子涂有可熔的形成残炭材料。已经涂有可熔的形成残炭材料的细硅粉粒子嵌入到涂敷的含碳粒子上以形成硅和含碳物质的复合粒子。所述硅 / 碳复合粒子进一步提供有至少单层的可熔的形成残炭材料。此后所述涂敷的硅 / 碳复合粒子通过使用氧化剂,使所述的涂敷复合粒子经氧化反应处理而稳定化。此后碳化所述稳定的涂敷复合粒子。

[0022] 尽管可以将未涂敷硅粒子嵌入到涂敷含碳的基底材料上,但优选所述硅粒子在嵌入到含碳的基底材料上之前进行涂敷,以相对于包括未涂敷硅粉的复合粒子增加循环能力和机械强度。

[0023] 所述硅 / 石墨复合粒子在稳定或者任选的碳化以后可以进一步涂有形成残炭材

料的附加层。

[0024] 优选在施加硅粒子之前,在含碳粒子上施加涂层。优选的将涂敷硅粒子嵌入到涂敷的含碳基材上。做为选择,未涂敷的硅粒子可以嵌入在涂敷的含碳基材上。进一步,优选涂敷硅 / 碳复合粒子以增强所述复合物的机械强度,得到更长持续时间的硅复合物电极。优选,所述方法提供具有基本上光滑涂层的涂敷碳的硅 / 碳复合粒子。任选,所述复合粒子可以重复用形成残炭材料涂敷,以进一步增加粒子的机械强度。

[0025] 在优选实施方案中,需要含碳基底材料粒子以实施本发明。这些可以从各种各样的源得到,它的例子包括石油和煤焦油焦炭,合成和天然石墨,或者沥青以及其它的现有技术电极制造中已知的含碳物质源,尽管在这里没有阐明这些源。优选的含碳物质源包括焙烧或者未焙烧的石油焦炭以及人造石墨。优选的含碳物质源也包括焙烧或者未焙烧高度结晶的“针状体”焦炭。特别优选的含碳材料源包括天然石墨和薄片焦炭。因此,优选的含碳物质是石墨材料或者一经加热到 2200℃ 或者更高的石墨化温度可形成石墨的材料。

[0026] 诸如此类含碳的基底材料微粒可以通过碾磨,压碎,研磨或者通过任何其它的可用于提供粉状的含碳基底材料(具有适合用于形成电极尺寸大小粒子)的装置方便地提供。尽管本发明原理被认为可以适用于不同的尺寸和粒度分布的含碳基材粒子,但优选含碳的基材粒子的平均粒度达到约 50 μm ,更优选约 1- 约 30 μm 。

[0027] 需要硅粒子以实施本发明;诸如此类粒子可以单独使用或者与含碳的基底材料同时使用。硅的纯度可以是普通的工业纯度即 97-98wt%。尽管本发明原理被认为可以适用于不同尺寸和粒度分布的硅粒子,但优选硅粒子的平均粒度达到约 50 μm ,更优选约 0.03- 约 20 μm 。

[0028] 根据有创造性的方法的步骤,所述硅粒子,含碳基材粒子和硅 / 碳复合粒子提供有可熔的形成残炭材料作为涂层材料。优选用作涂层材料的是能够与氧化剂起反应的形成残炭材料。优选的化合物包括具有高熔点的和热分解之后具有高的碳产率的那些。举例说明有用的涂料涂层材料包括重的石油芳香残余物,化学加工沥青;制浆工业的木质素;酚醛树脂;和碳水化合物材料比如糖和聚丙烯腈。尤其是优选用作涂层材料的是容易得到的和已经发现是有效的石油和煤焦油沥青和木质素作为可熔的形成残炭材料。

[0029] 应理解提供的作为含碳的,硅或者硅 / 碳复合粒子涂层的形成残炭材料,视情况而定可以是,当氧化然后在惰性气氛中在 850℃ 或者甚至更高碳化温度热分解可以形成“基本上是碳”的残余物的任何材料。应理解“基本上是碳”表示作为残余物至少 95wt% 是碳,也优选所述形成残炭材料一经碳化形成,基于含碳基材,硅或者硅 / 碳复合粒子的残碳形成涂层的初始质量,至少 10%,优选至少 40%,更优选至少 60% 的残碳。

[0030] 应该理解用于一种类型粒子的涂层可能与用于另外类型粒子的涂层明显不同。作为非限制的例子,提供作为含碳基材粒子涂层的形成残炭材料可以由与提供作为硅粒子涂层或者提供作为复合粒子涂层完全不同的形成残炭材料组成。另外,随后提供给复合粒子的涂层可以由与施加到含碳的或者硅粒子的涂层,或者复合粒子上先前的涂层不同的形成残炭材料组成。

[0031] 任何的可以被氧化然后热分解得到残碳的有机化合物可以用作涂层材料。然而,在涂覆工艺中,有机化合物溶解在溶剂中,优选包括不同分子量的芳香化合物,因为所述化合物与溶剂互溶。优选的化合物包括具有高熔点,而且热分解之后具有高碳产率的那些

(例如石油和煤焦油沥青)。

[0032] 可以使用任何有用的技术涂敷含碳的,硅或者复合粒子。作为非限制例子,有用的技术包括如下步骤:通过比如熔融或者与适当的溶剂形成溶液的手段液化所述形成残炭材料,结合涂敷步骤,比如将液化的形成残炭材料喷涂在目标粒子上,或者将所述粒子浸渍在液化的形成残炭材料中随后干燥掉任何溶剂。

[0033] 根据以下方法通过在含碳的,硅或者硅/碳复合粒子表面上沉积材料,提供一种特别有用的形成形成残炭材料均匀涂层的方法。首先,在适当的溶剂中形成形成残炭材料的浓溶液。通过使形成残炭材料与溶剂或者混合溶剂混合制备形成残炭材料溶液。所述溶剂应该与所述形成残炭材料相容,应该可以溶解所有的或者大部分的涂层材料。溶剂包括纯有机化合物或者不同溶剂的混合物。溶剂的选择取决于使用的特定涂层材料。

[0034] 用于溶解所述形成残炭材料的适当的溶剂包括例如苯,甲苯,二甲苯,喹啉,四氢呋喃,萘,丙酮,环己烷,和四氢萘(由 Dupont 以商标 Tetralin 销售),醚,水和甲基吡咯烷酮等。当石油或者煤焦油沥青用作形成残炭材料或者涂层材料时,例如优选溶剂比如甲苯,二甲苯,喹啉,四氢呋喃,1,2,3,4-四氢化萘,或者萘。要控制溶液中所述溶剂与含碳的,硅或者复合粒子的所述形成残炭材料的比例,和溶液的温度以使所述形成残炭材料全部或者几乎全部溶解进入溶剂中。通常,所述溶剂与形成残炭材料的比小于 2,优选约 1 或更少,所述形成残炭材料在低于溶剂沸点温度下溶解在溶剂中。

[0035] 其中溶剂与溶质比例小于 2:1 的浓溶液通常被称为助熔剂溶液(flux solution)。许多的沥青类型材料形成浓的助熔剂溶液,其中所述沥青当与溶剂以溶剂沥青比为 0.5-2.0 混合时是高度可溶的。用同样的溶剂,或者其中所述形成残炭材料不太溶解的溶剂稀释这些助熔剂混合物时,导致残碳形成涂层材料的部分沉淀。当在含碳的,硅或者复合粒子的悬浮液存在下发生稀释和沉淀时,所述粒子作为沉淀的成核位。结果是在粒子上得到特别均匀的残碳材料涂层。

[0036] 目标粒子的涂层,无论含碳基材,硅或者硅/碳复合材料,都可以通过将所述粒子混合入形成残炭材料溶液直接施加。当所述粒子直接加入到所述形成残炭材料溶液时,通常另外的溶剂加入到得到的混合物中以实现所述形成残炭材料的部分沉淀。所述另外的溶剂可以与用于制备形成残炭材料溶液的溶剂相同或者不同。

[0037] 另外的沉淀方法需要含碳基材,硅或者硅/碳复合粒子的悬浮液,所述的悬浮液通过在与用于形成形成残炭材料溶液同样的溶剂,在混合溶剂,或者不同的溶剂中,在希望温度下优选低于溶剂沸点下,均一混合所述粒子制备。所述目标粒子的悬浮液然后与形成残炭材料溶液结合,从而使形成残炭材料的一定部分基本上均一地沉积在所述粒子表面上。

[0038] 在粒子表面上沉积的形成残炭材料的总量和形态取决于从所述溶液中沉淀的形成残炭材料部分,这反过来取决于形成残炭材料在初始溶液和在最终溶液中的溶解性的差。当所述形成残炭材料是沥青时,通常含有宽范围分子量的物种。本领域普通技术人员意识到此类材料的部分沉淀将使所述材料分级,以使所述沉淀物具有相对高的分子量和具有高熔点,剩余的溶解物与初始沥青相比具有相对低的分子量和低的熔点。

[0039] 在给定溶剂或者溶剂混合物中,所述形成残炭材料的溶解性取决于各种各样的因素例如包括浓度,温度和压力。如前所述,稀释浓助熔剂溶液可引起溶解度减少。因为在有

机溶剂中形成残炭材料的溶解度随着温度而增加,由于在升高的温度下开始所述过程并在涂敷操作期间逐渐地降低温度,从而进一步增加涂层的沉淀。所述形成残炭材料可以在环境或者减压和在约 -5°C - 约 400°C 温度下沉积。通过调节所述溶剂与所述形成残炭材料的总量比和溶解温度,可以控制在含碳的,硅或者复合粒子上沉淀的形成残炭材料的总量和硬度。

[0040] 在最后的形成残炭材料稀释溶液中,含碳的基材,硅或者硅 / 碳复合粒子的悬浮液中,通常的溶剂与形成残炭材料比例大于约 2;优选大于约 4。本领域普通技术人员理解在涂敷过程结束时具体的溶剂与残炭形成沥青的比例取决于选择用于所述过程的形成残炭材料和溶剂。一方面,因为溶剂成本希望使用尽可能少的溶剂,而另一方面,需要足够的溶剂以使所述粒子可以分散在溶剂中。

[0041] 沉淀步骤一旦完成,就使用常规方法,比如离心分离或者过滤使所述涂敷粒子从溶剂,粒子和形成残炭材料混合物中分离。任选用溶剂洗涤所述粒子以除去残余沥青(或者其它的残炭形成材料)溶液,并使用常规方法干燥。

[0042] 根据所述创造性的方法,通过将沥青同时共沉淀在未涂敷细硅粉粒子和涂敷的相对粗糙的含碳粒子混合物上生产硅 / 碳复合粒子,因此使硅粒子有效地嵌入相对大量的含碳基材粒子的涂层中。之后用沥青涂敷得到的硅 / 碳复合粒子。

[0043] 可选择地,所述硅 / 碳复合粒子可以通过如下步骤生产:在独立的容器中用沥青分别涂敷硅粒子和含碳的基材粒子;之后所述涂敷粒子在沥青和溶剂的溶液中一起混合,以使涂敷硅粒子嵌入涂敷的含碳基材粒子。

[0044] 根据本发明方法的另外的步骤,优选通过氧化稳定,而使所述硅,碳和硅 / 碳复合粒子涂层部分或者全部的不可熔。通过使用氧化剂在适当的反应条件下,使所述的粒子经氧化反应处理而稳定粒子的涂层。通常,仅需要温和到中等的反应条件。通常,在温和条件下使所述涂敷粒子与氧化剂接触,在升高的条件下活化所述氧化剂满意地进行所述氧化反应。可在环境温度(接近 20°C)或者在中等升高的温度(达到接近 400°C)下与所述氧化剂接触。通常在达到 400°C 的中等升高的温度活化所述氧化剂。优选使氧化反应温度保持低于涂层材料的瞬时熔点,以确保在氧化反应期间不超过涂层材料熔点。

[0045] 根据有创造性的方法的另外的步骤,可以任选碳化稳定的涂敷的硅,含碳的基材粒子或者硅 / 碳复合粒子。通过稳定化使涂层表面难熔的程度取决于使用的沥青类型以及使用的溶剂或者溶剂组合。进一步,如果希望多个涂层,则优选在稳定化或者碳化之后施加另外的涂层。具有多个涂层的复合粒子的最后涂层优选碳化。

[0046] 进行本发明稳定化步骤,以使所述涂层表面对于随后的碳化难熔。氧化稳定化可以在本发明涂敷复合粒子中保存涂敷过程中产生的光滑表面,因为所述氧化稳定化可以使涂层表面对于后续加工步骤难熔。

[0047] 希望以控制方式进行稳定涂敷粒子的热处理以使粒子熔合最小化。本领域普通技术人员意识到高度稳定的,难熔的涂敷粒子可以在碳化期间被相对过分和迅速地加热。相反,相对温和和稳定的涂敷粒子需要缓慢的加热以免涂层过度的熔融和粒子的熔合。在稳定化和热处理期间使用流化床特别有益于防止涂敷粒子的结团和熔合。

[0048] 对于确保涂敷粒子碳化需要的温度,希望通过以控制的方式从起始温度,通常环境温度升高到最后的碳化温度实现,所述的最后的碳化温度为上述范围之内,约 400°C - 约

1500℃, 优选约 800℃ - 约 1300℃, 更优选约 900℃ - 1200℃。

[0049] 对于稳定的涂敷粒子的碳化过程的气氛条件, 所述气氛可以是直到约 850℃ 的环境空气, 但是优选温度约 400℃ 以上的惰性气氛。当在加热期间或者在真空中加热期间氧大量地被置换时, 环境空气是可接受的气氛。适当的惰性气氛包括氮, 氩气, 氦等, 它们与加热的涂敷粒子无反应性。

[0050] 应理解在所述涂敷粒子加热期间, 必须特别注意以保证在加热过程期间, 既不能使达到的温度也不能使在加热过程任何部分期间使升温速率超过粒子涂层的瞬时熔点。更简单地说, 通过控制温度从而实现涂层的热降解, 其中保持处理温度等于或低于涂层瞬时熔点, 其中所述的熔点通常在处理期间随时间增加。考虑到这个要求, 优选的加热过程是显示缓慢升温速率的那些。

[0051] 本发明最优选方面是在硅 / 碳复合粒子上提供光滑的涂层。优选所述硅 / 碳复合粒子涂层稳定化之后, 进行涂敷稳定的硅 / 碳复合粒子的可控加热, 以实现涂敷粒子的碳化, 而有很少的或者没有各个粒子的结团或者自粘合。希望的结果是涂敷粒子具有很少的或者没有这种破裂的断裂面, 所述的断裂面是当单个粒子熔合并必须压碎或者分裂以提供自由流动的粉末时形成的。这种断裂面希望减到最小或者避免, 因为当所述粒子用作再充电式蓄电池, 特别是再充电式锂离子电池的阳极材料时, 它们被认为是电化学效率降低的因素。

[0052] 根据本发明教导的有创造性方法的特别优选实施方案, 所述形成残炭材料以流体形式提供。发明人已经注意到当所述形成残炭材料从液体中沉淀时, 在单个含碳粒子和包围液体的界面处形成光滑涂层。当随后碳化时保留光滑涂层。

[0053] 尽管不太有利, 但当残炭形成涂层以固体提供时, 希望它在所述粒子表面上熔化以在其上形成光滑涂层。本发明特别优选实施方式在碳化以后, 得到自由流动的涂敷粒子粉末, 其粒子显示出在所述粒子中间有很少的或者没有熔合, 但是通常可以通过简单的机械搅拌, 比如通过利用搅拌棒, 或者通过大拇指和食指之间摩擦, 破裂成为自由流动粉末。如果粒子之间发生一些熔合, 则使用机械搅拌以分离这些可能导致形成新的断裂面的粒子, 在本发明优选实施方式中, 这些断裂面占所述粒子总表面积的不大于 10%, 优选不大于 2%。这些被认为是基本上光滑的涂层。

[0054] 本发明优选方面在于沥青涂层方法, 或者形成残炭材料涂层方法。这种涂层方法不管粒子尺寸如何, 都可在粒子上提供均匀的残炭形成涂层。所述涂层可以由许多的方法实现, 但是特别有利的是在目标粒子, 无论是硅, 含碳基底材料或者硅 / 碳复合粒子的悬浮液存在下沉淀所述涂层材料。这种涂层方法可以得到控制组成的均匀涂层, 并产生疏松的粒子粉末, 因此沥青涂敷粒子不成团, 在随后的工艺步骤中不需要进一步的粉碎过程。

[0055] 本发明另外的优选方面在于氧化反应, 其在所述涂层碳化之前在涂敷粒子上进行。所述氧化反应被认为可以提供一定的技术优点。首先, 相信继氧化之后所述反应的涂敷粒子是相对难熔的, 考虑到随后的工艺步骤和后续的粒子处理这是特别希望的。其次, 当用作电极, 特别当所述反应的涂敷粒子用于再充电式蓄电池, 特别是再充电式锂离子电池中的阳极材料时, 相信所述反应的涂敷粒子具有可以产生高效率的表面。

[0056] 本发明另外的方面, 设计将涂敷的硅或者涂敷的硅 / 碳复合粒子用于蓄电池, 特别是再充电式电池的电极, 特别是阳极。根据本发明这个方面, 设计一种用于制造蓄电池的

方法,所述的方法包括如下步骤:将包括硅/碳复合粒子的硅材料引入到蓄电池的阳极中,所述的硅/碳复合粒子具有由氧化的形成残炭材料形成的涂层。

[0057] 根据本发明这个方面,从上面描述的方法中生产的涂敷硅/碳复合粒子使用常规方法形成电极,特别是阳极。尽管本发明没有详细描述,但预期可以使用本领域已知的生产技术用于装配此类电极,及本领域已知的促进这种电极形成的设备。通过利用本发明教导的涂敷粒子得到的特别的优势在于,由于它们的涂层,因此它们很少熔合在一起从而得到流动的粉末。

[0058] 在下面实施例中描述本发明的各个方面,包括特定的优选实施方式。

[0059] 实施例 1

[0060] 材料制备

[0061] 用于该实施例的硅粉的平均粒度为 $5\mu\text{m}$ (来自 Johnson Matthey 公司)。用于涂层的沥青是来自 Conoco 公司的石油沥青。所述的沥青在二甲苯中有接近 27% 不溶解度。在硅粉上涂敷沥青的过程如下。首先,在玻璃烧瓶中,将 20 克硅粉与约 100ml 的二甲苯混合,使得硅粒子均一地分散在二甲苯中。同时,在另外烧瓶中,混合 14 克沥青与等量的二甲苯,使得所述沥青全部溶解在二甲苯中。两种溶液都加热到接近 110°C ,所述沥青溶液加入到所述硅溶液中,同时连续混合。得到的溶液然后被加热到 140°C ,连续搅拌约 15 分钟。从加热器中除去溶液,所述溶液逐渐地冷却到环境温度 ($\sim 25^{\circ}\text{C}$)。在所述溶液混合并冷却的时候,所述不溶解的沥青从溶液中沉淀并均一地涂敷在硅粒子上。在溶液中得到的固体粒子是涂敷沥青的硅粉。然后通过过滤从液体中分离所述粉末,用 50ml 二甲苯洗涤。

[0062] 所述涂敷沥青的硅粉然后在 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的真空下干燥。干燥粉末的总重量约 23.8g,导致 16wt% 的沥青涂敷在硅上。所述粉末然后转移到管式炉中,在气压降低的条件下 (通常 $\sim 22''\text{Hg}$) 以 $1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率加热到 300°C ,并在 300°C 下加热另外的 10 小时。在这种热处理 (稳定化) 期间,硅粒子上的沥青重量增加约 5%。稳定化之后,所述粉末以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率在氮气下加热到高于 1150°C 的温度,并保持 2 小时。通常,在碳化期间稳定的沥青重量减少约 25%。基于在稳定化之前初始沥青的量,所述沥青的总重量减少在碳化以后保持为碳涂层的沥青的约 20%,或者约 80%。

[0063] 如在以下所述“电池容量评价”部分的描述,然后测定得到的粉末作为锂离子电池阳极材料的性能。图 2 显示出在第一循环充电和放电期间,对于不同的截止电势的电势图的对比。为了对比,普通的硅和石墨粉的机械混合物的电势图也显示于图中。在该图中, Y 轴是在充电和放电期间相对于金属锂的硅电极电势, X 轴代表基于单位重量的复合材料,存储到电极并从所述电极迁移的电荷。所述材料的电势是锂掺合饱和程度的指标;电势越低,材料就越接近饱和。能够看出对于复合物碳/硅粒子库仑效率比值相当的高 ($> 90\%$),而对于石墨和普通的硅的机械混合物则非常的低 ($< 30\%$)。另外,对于涂敷碳的硅粉,在后续部分中定义的容量非常的大。

[0064] 电容量的评价

[0065] 通过以下方法测定根据实施例 1-3 以及对比例得到的粉末粒子的可逆电容量和库仑效率。

[0066] 通过使粉末 (5 克) 与包含 0.382 克聚偏二氟乙烯 (PVDF, 来自 Aldrich Chemical Co. Inc.), 3.44g 1-甲基-吡咯烷酮 (NMP, 来自 Aldrich Chemical Co., Inc.) 和 0.082 克

乙炔黑（有效表面积为 $80\text{m}^2/\text{g}$ ，来自 AlfaAesar）的溶液彻底混合形成均匀的浆料。然后使用刮刀人工浇铸，以在电沉积铜箔（ $10\text{ }\mu\text{m}$ ，来自 Fuduka Metal Foil Powder Co., Ltd.）的粗糙面上形成负载量为约 $6\text{mg}/\text{cm}^2$ 的薄膜。流延薄膜然后在加热板上在约 100°C 下干燥，用辊式压制机压制到希望的密度（约 $1.4\text{g}/\text{cm}^2$ ）。然后从薄膜冲压出面积为 1.6cm^2 的圆片，称重以确定铜箔上准确的质量。随后，该圆片进一步在 80°C 的真空下干燥大约 15 分钟，转移到密封箱中不使圆片接触环境空气。所述密封箱充满超纯氩气，氧和水分含量小于 1ppm。

[0067] 随后，所述圆片在制造标准硬币电池（尺寸 2025）中浇铸为正极，所述的硬币电池随后用作试验电池。试验电池的另一个电极是纯锂箔（ $100\text{ }\mu\text{m}$ ，来自 Alfa Aesar）。双层的隔板用于试验电池中：玻璃垫（GF/B 玻璃微纤维滤纸，Whatman International Ltd.）用作复合物碳 / 硅粉上的第一层，多孔的聚丙烯薄膜（可以 Celgard 2300 从 Celgard Inc. 得到）用作锂箔上的第二层。试验电池的电解质是在碳酸亚乙酯（EC）/ 碳酸二乙酯（DEC）/ 碳酸二甲基酯（DMC）溶剂混合物（40/30/30）（从 EM Industrial 购买）中的 1M LiPF_6 。试验电池使用上面描述的组份根据常规方法生产，尽管要改变粉粒样品以保证生产的样品硬币电池的至少一种中引入根据说明性的实施例之一或者对比例之一的粉粒样品。在室温下（ $\sim 25^\circ\text{C}$ ）试验这些粉末作为构造为碳 / 隔板 / 金属锂的硬币电池的阳极材料性能。对于每一个样品制造两个或三个电池；报道的充电容量和充电效率是电池的平均值。

[0068] 根据以下规程确定具体的粉粒样品的容量和充电效率。使用标准的电化学试验台（Model BT-2043, Arbin Instrument Corp.），装配的试验电池首先以 0.5mA （约 $52\text{mA}/\text{g}$ ）放电（相当用锂置换），以得到在第一循环中的电压。尔后，以 0.5mA 给装配的试验电池充电（去置换）到 1.5 伏，在充电期间，充电期间通过的电荷用于计算复合粉末的比容量，而充电期间通过的总电荷与放电期间通过的总电荷的比值用于确定充电效率。

[0069] 实施例 2

[0070] 20 克自然片状石墨粉末（平均粒度 $5\text{ }\mu\text{m}$ ，来自中国），根据实施例 1 描述的过程涂敷 10wt% 的石油沥青。稳定，在氩气中 3000°C 下碳化和石墨化涂敷的石墨粉。同时，如实施例 1 所述，对硅粉（平均粒度 $2\text{ }\mu\text{m}$ ，购买自 Johnson Matthey company），涂敷 10wt% 的沥青，稳定并在 1050°C 碳化。涂敷的天然石墨粉和涂敷的硅粉混合物以 6 份涂敷的石墨和 4 份涂敷的硅粉结合，并使用同样的方法涂敷 15wt% 同样的沥青溶液。在空气中稳定化以后，得到的复合粉末在氮保护气氛中在 1050°C 碳化。得到的石墨 / 硅 / 碳复合粒子粉末的形态如图 3 所示。能够看出小的硅粒子嵌入到大的石墨粒子的碳涂层中，类似的结构如图 1 所示。

[0071] 然后评价复合粉末作为锂离子电池的阳极材料的性能，如名称为“电容量评价”部分中所述。循环电势窗在 0.09–1.5 伏之间。结果显示于图 4 中。可以注意到材料的容量为约 $850\text{mAh}/\text{g}$ ，从循环到循环之间的可逆性相当好。

[0072] 实施例 3

[0073] 20 克天然的片状石墨粉末（平均粒度 $5\text{ }\mu\text{m}$ ，来自中国），根据如实施例 1 描述的方法，涂敷 7wt% 的石油沥青。对所述涂敷的石墨粉进行稳定，并在 1200°C 碳化。如实施例 2 描述，以同样的比例混合所述涂敷的石墨粉与涂敷的硅粉。然后如实施例 1 所述，对所述混合物涂敷 15wt% 沥青并稳定。随后，得到的复合粒子粉末用 10wt% 沥青再一次涂敷，稳定，并在氮保护气氛下 1050°C 碳化。用和先前描述一样的方法测定所述材料作为 Li 离子电池

阳极材料的性能。对于该材料最初 5 次循环的容量和效率显示于图 5 中。表明硅粉的可再充电性显著增加。

[0074] 比较例

[0075] 为在同样的碳涂层水平比较涂敷碳的硅粉与未涂敷的硅粉,通过将 20% 石墨加入到未涂敷的硅,和 7% 同样的石墨加入到涂敷碳的硅中制造电极。使用的石墨是基于复合石墨粉的天然石墨。

[0076] 图 2 显示对于涂敷碳的硅和未涂敷的硅粉的充电和放电的电池电压曲线。应当指出“充电”意思是锂以电化学的方式插入到电极中,“放电”表示所述锂从所述电极移去。基于除了粘合剂以外的总的电极材料计算充电和放电容量。如图所示,一经充电所述电池电压迅速下降到低的截止电压,对于所述硅 / 石墨混合物电极,放电容量和效率是非常小的。

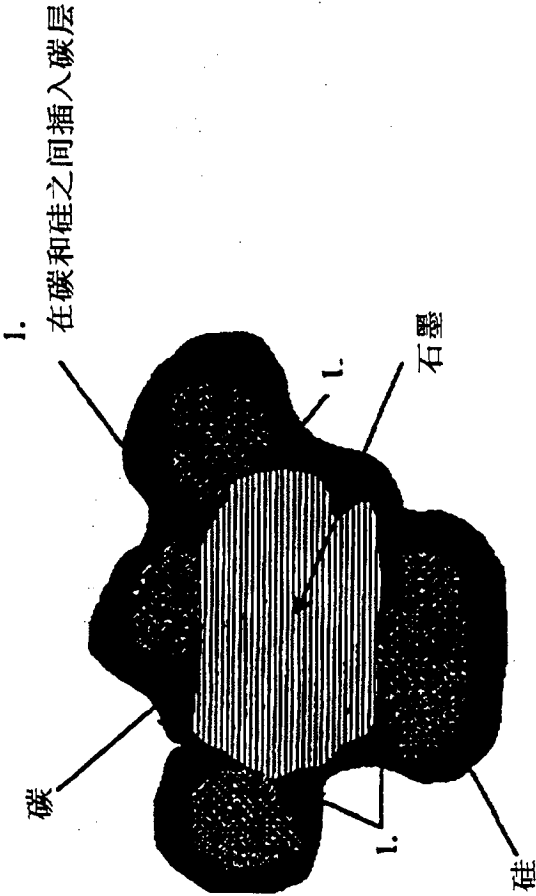


图 1

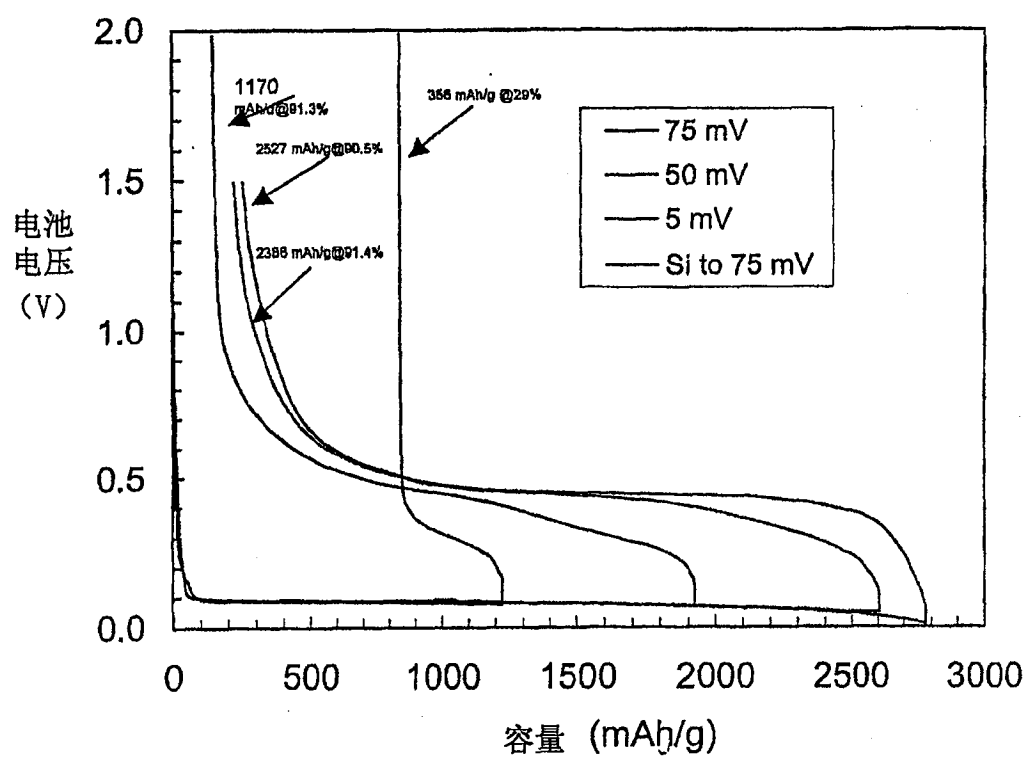


图 2

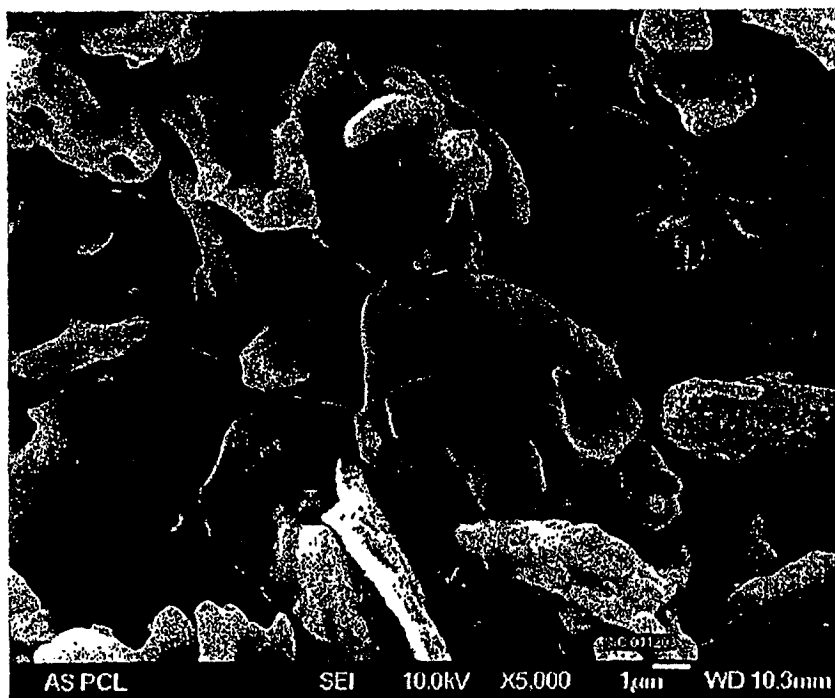


图 3

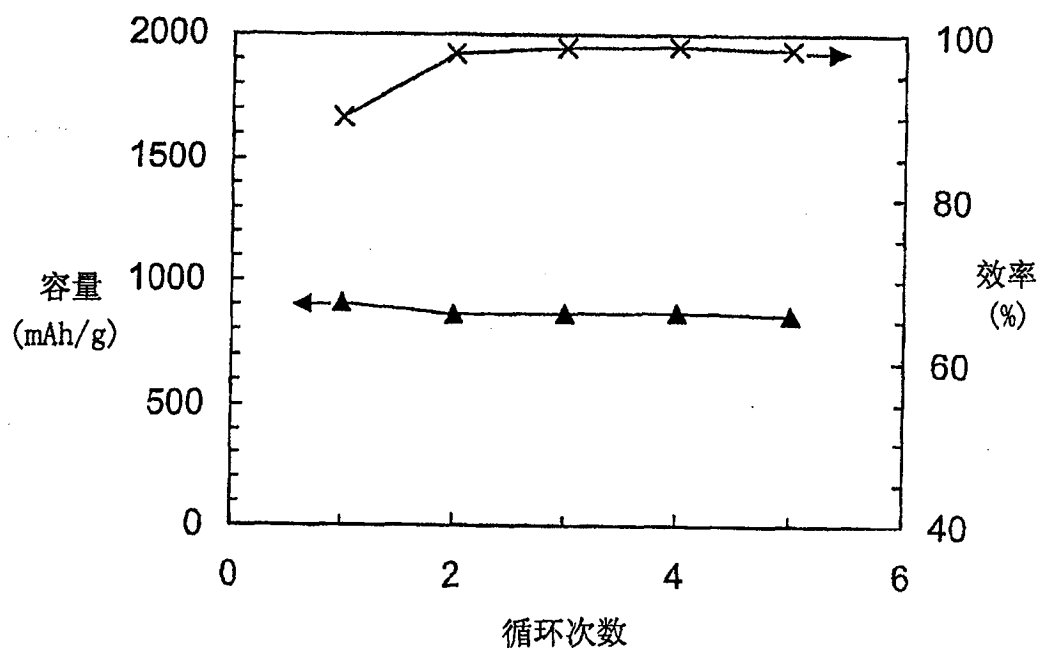


图 4

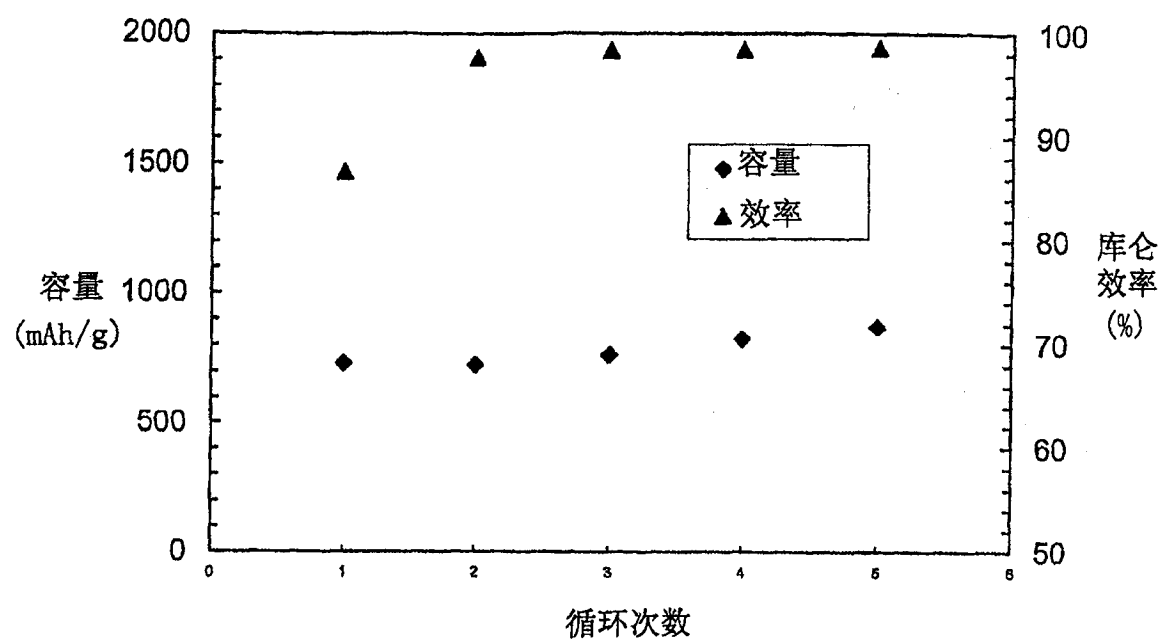


图 5