



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112840476 A

(43) 申请公布日 2021.05.25

(21) 申请号 201980067314.4

(22) 申请日 2019.10.11

(30) 优先权数据

62/744,832 2018.10.12 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.04.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2019/055980 2019.10.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/077296 EN 2020.04.16

(71) 申请人 雅宝公司

地址 美国北卡罗来纳州

(72) 发明人 Y·张 汤忠

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 童春媛 初明明

(51) Int.Cl.

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/134 (2006.01)

H01M 4/1395 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2006.01)

H01M 4/587 (2006.01)

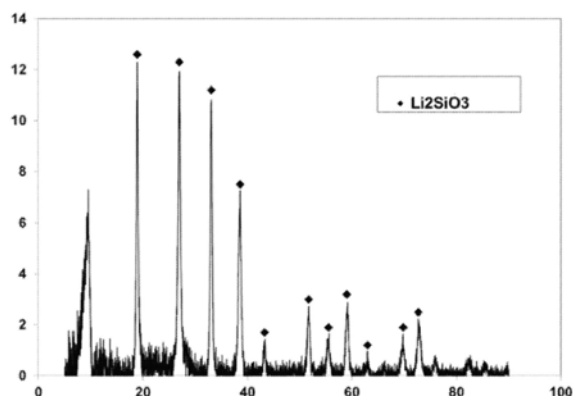
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

包含硅和锂的颗粒

(57) 摘要

本发明提供了组合物,所述组合物包含含硅涂覆颗粒,其中涂层由碳和一种或多种硅酸锂组成,相对于所述涂覆颗粒的总重量,所述含硅涂覆颗粒具有约0.10重量%或更高的碳含量和约1重量%或更高的锂含量。还提供了用于制备这些组合物的方法。



1. 一种组合物,所述组合物包含含硅涂覆颗粒,所述颗粒具有由碳和一种或多种硅酸锂组成的涂层,相对于所述含硅涂覆颗粒的总重量,所述含硅涂覆颗粒具有约0.10重量%或更高的碳含量和约1重量%或更高的锂含量。

2. 如权利要求1所述的组合物,其中所述碳含量在约0.10重量%至约10重量%的范围内。

3. 如权利要求1所述的组合物,其中所述锂含量在约1重量%至约15重量%的范围内。

4. 如权利要求1所述的组合物,其中锂和碳的锂:碳比以重量计为约2:1至约50:1。

5. 如权利要求1-4中任一项所述的组合物,其中所述含硅涂覆颗粒具有约0.005微米或更大的平均粒度。

6. 如权利要求1-4中任一项所述的组合物,其中所述含硅涂覆颗粒具有在约0.05微米至约25微米范围内的平均粒度。

7. 一种阳极,所述阳极具有活性材料,所述活性材料包含权利要求1-6中任一项所述的含硅涂覆颗粒。

8. 一种二次电池,所述二次电池包括

阳极,所述阳极具有活性材料,所述活性材料包含权利要求1-6中任一项所述的含硅涂覆颗粒,

阴极,

隔膜,以及

电解质溶液。

9. 一种在含硅颗粒上形成由碳和一种或多种硅酸锂组成的涂层的方法,所述方法包括

a) 将含硅颗粒与包含液体介质、碳前体和锂前体的前体混合物组合并混合,以形成湿润的混合物,以及

b) 加热所述湿润的混合物的至少一部分,以在所述含硅颗粒上形成所述涂层,

其中,在形成所述涂层之后,获得含硅涂覆颗粒,并且相对于所述颗粒的总重量,所述涂覆颗粒具有约0.10重量%或更高的碳含量和约1重量%或更高的锂含量。

10. 如权利要求9所述的方法,所述方法还包括将碳前体的至少一部分进料至所述湿润的混合物中。

11. 一种在含硅颗粒上形成由碳和一种或多种硅酸锂组成的涂层的方法,所述方法包括

A) 将含硅颗粒与包含液体介质和锂前体的前体混合物组合并混合,以形成湿润的混合物,以及

B) 加热所述湿润的混合物的至少一部分,同时将碳前体进料至所述湿润的混合物中,以在所述含硅颗粒上形成所述涂层,

其中,在形成所述涂层之后,获得含硅涂覆颗粒,并且相对于所述颗粒的总重量,所述涂覆颗粒具有约0.10重量%或更高的碳含量和约1重量%或更高的锂含量。

12. 如权利要求10或11所述的方法,其中将所述碳前体以气态形式进料至所述湿润的混合物中。

13. 如权利要求9或11所述的方法,其中所述液体介质包含极性溶剂或者极性溶剂和非极性溶剂的混合物。

14. 如权利要求9-12中任一项所述的方法, 其中所述碳前体是含有碳和氢并且任选地含有氧和/或氮的有机化合物。

15. 如权利要求9或11所述的方法, 其中所述含硅颗粒相对于所述碳前体的量为约0.01:1或更大的碳:硅原子比。

16. 如权利要求9-11中任一项所述的方法, 其中所述锂前体相对于所述碳前体的量为约0.0015:1或更大的锂:碳原子比。

17. 如权利要求9或11所述的方法, 其中所述锂前体相对于所述含硅颗粒的量为约0.03:1或更大的锂:硅原子比。

18. 如权利要求9所述的方法, 其中所述碳前体在所述液体介质中的浓度为约3重量%或更高。

19. 如权利要求9或11所述的方法, 其中所述锂前体在所述液体介质中的浓度为约2重量%或更高。

20. 如权利要求9或11所述的方法, 其中所述液体介质的量为每克所述含硅颗粒约0.2mL或更大。

21. 如权利要求9-20中任一项所述的方法, 其中所述加热在约500°C或更高的温度下进行。

22. 如权利要求9-21中任一项所述的方法, 其中所述加热在惰性气氛中进行。

23. 如权利要求9-22中任一项所述的方法, 其中所述含硅颗粒具有约0.005微米或更大的平均粒度。

24. 如权利要求9-22中任一项所述的方法, 其中所述含硅颗粒具有在约0.05微米至约25微米范围内的平均粒度。

25. 如权利要求9所述的方法, 所述方法还包括将所述碳前体的溶液与所述锂前体的溶液组合以获得包含所述碳前体和所述锂前体的所述液体介质。

26. 如权利要求9-11中任一项所述的方法, 所述方法还包括将阳极与含硅涂覆颗粒组合。

27. 如权利要求25所述的方法, 所述方法还包括由以下形成二次电池: 阳极, 所述阳极具有活性材料, 所述活性材料包含含硅涂覆颗粒; 阴极; 隔膜; 以及电解质溶液。

包含硅和锂的颗粒

技术领域

[0001] 本发明涉及包含硅和/或氧化硅的颗粒,所述颗粒被包含碳和硅酸锂的层涂覆。

背景技术

[0002] 氧化硅常常在锂离子电池中用作阳极(负电极)活性材料,以提高电池的能量密度。在锂离子电池的第一周期中,据信活性锂的不可逆损失是由于氧化硅与锂形成硅酸锂的副反应而引起的,这是一些锂从阴极和电解质中的不可逆损失。

[0003] 为了抑制形成对充放电没有贡献的锂化合物的不可逆反应并提高初始充放电效率,已经研究了氧化硅的锂掺杂,这种锂掺杂在氧化硅中形成硅酸锂。用于氧化硅的锂掺杂的已知方法一般涉及两个步骤,并且常常需要惰性气氛。

发明内容

[0004] 本发明提供了含硅颗粒,所述颗粒具有包含碳和硅酸锂的涂层,其中含硅颗粒通常是硅颗粒和/或包含一种或多种氧化硅的颗粒,或硅颗粒与包含一种或多种氧化硅的颗粒的混合物。包含一种或多种氧化硅的颗粒常常包含一些单质硅;硅颗粒常常包含少量的一种或多种氧化硅。有利地,可以在一个步骤中在颗粒上形成涂层,并且据信所述涂层是基本上均匀的。

[0005] 本发明的一个实施方案是一种组合物,所述组合物包含含硅涂覆颗粒,其中涂层由碳和一种或多种硅酸锂组成。相对于含硅涂覆颗粒的总重量,含硅涂覆颗粒具有约0.10重量%或更高的碳含量和约1重量%或更高的锂含量。

[0006] 本发明的另一个实施方案是一种用于形成组合物的工艺,所述组合物包含上面具有涂层的含硅颗粒,所述涂层由碳和一种或多种硅酸锂组成。相对于含硅涂覆颗粒的总重量,含硅涂覆颗粒具有约0.10重量%或更高的碳含量和约1重量%或更高的锂含量。所述工艺包括将含硅颗粒与包含液体介质、碳前体和锂前体的前体混合物组合并混合,以形成湿润的混合物;以及加热所述湿润的混合物的至少一部分,以在含硅颗粒上形成涂层。

[0007] 本发明的这些和其它实施方案和特征从随后的描述、图式和所附权利要求书将更加显而易见。

附图说明

[0008] 图1是按照实施例1制备的含硅涂覆颗粒的粉末XRD图。

[0009] 图2是按照实施例2制备的含硅涂覆颗粒的粉末XRD图。

具体实施方式

[0010] 如本文献通篇使用的词语“层”具有与词语“涂层”相同的含义。关于含硅颗粒使用的每个术语“层”和“涂层”指示,此种颗粒的表面的至少一部分,优选此种颗粒的基本上所有或所有表面都被“层”或“涂层”覆盖或者与“层”或“涂层”接触。类似地,关于含硅颗粒的

术语“涂覆”指示,颗粒表面的至少一部分,优选颗粒的基本上所有或所有表面都被一种或多种物质覆盖或者与一种或多种物质接触,所述颗粒据称为被所述一种或多种物质“涂覆”。而且,在本文献通篇,短语“涂覆颗粒”与短语“含硅涂覆颗粒”可互换使用。

[0011] 据信本发明的组合物具有核-壳结构,其中壳是包含碳和硅酸锂的涂层或层,并且一般呈非晶态的硅和/或一种或多种氧化硅是核。核的硅和/或一种或多种氧化硅有时分别被称为块状硅或块状氧化硅。

[0012] 在本文献通篇,短语“氧化硅颗粒”与短语“一种或多种氧化硅的颗粒”可互换使用。

[0013] 本发明的组合物是含硅涂覆颗粒,所述颗粒一般具有约0.005微米或更大,优选约0.05微米或更大的平均粒度。通常,涂覆颗粒具有约0.05微米至约25微米的平均粒度;优选地,平均粒度为约0.1微米至约20微米,更优选地为约0.1微米至约15微米,并且甚至更优选地为约1微米至约15微米。

[0014] 涂覆颗粒是含硅颗粒,所述颗粒由硅和/或一种或多种氧化硅组成。当颗粒由硅组成时,颗粒通常包含约95%或更多的硅,优选约99%或更多的硅,而忽略杂质,其中杂质被定义为除硅和氧以外的元素,因为硅颗粒常常包含少量的一种或多种氧化硅。

[0015] 当涂覆颗粒由一种或多种氧化硅组成时,涂覆颗粒中的氧化硅具有通式 SiO_x ,其中 x 为约0.75至约2.0;优选地, x 为约0.9至约1.8,更优选地为约0.9至约1.5。氧化硅可以包含 SiO 和/或 SiO_2 。优选地,氧化硅包括 SiO ;更优选地,氧化硅是 SiO 。氧化硅颗粒通常包含约95%或更多的氧化硅,优选约99%或更多的氧化硅,而忽略杂质,其中杂质被定义为除硅和氧以外的元素。包含一种或多种氧化硅的颗粒常常包含一些单质硅。

[0016] 含硅涂覆颗粒的涂层由硅酸锂和碳组成。相对于涂覆颗粒的总重量,涂覆颗粒的碳含量为约0.10重量%或更高,优选地在约0.10重量%至约10.0重量%的范围内,更优选地在约0.10重量%至约8.0重量%的范围内,甚至更优选地为约0.10重量%至约5重量%。在涂层中,碳通常是非晶态的。

[0017] 在涂覆颗粒中,锂通常呈硅酸锂的形式。涂层中的硅酸锂可以由式 $\text{Li}_a\text{Si}_b\text{O}_c$ 表示,其中 a 为约2至约8, b 为约1至约3,并且 c 为约3至约7。通常,所形成的硅酸锂是 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 Li_4SiO_4 、 Li_8SiO_6 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ 或它们的混合物。在一些实施方案中,硅酸锂是 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 或它们的混合物。

[0018] 涂层中的硅酸锂通常具有一定的结晶度,这允许通过X射线粉末衍射(XRD)探测特定的硅酸锂,并且通常由它们的(111)平面的特征峰来鉴定。举例来说, Li_2SiO_3 由对应于 Li_2SiO_3 的(111)平面的 $2\theta=27^\circ$ 处的峰来鉴定。 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 由对应于 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的(111)平面的 $2\theta=24.7^\circ$ 处的峰来鉴定。 Li_4SiO_4 由对应于 Li_4SiO_4 的(111)平面的 $2\theta=28.3^\circ$ 处的峰来鉴定。

[0019] 涂覆颗粒中的硅酸锂的量使得相对于涂覆颗粒的总重量,涂覆颗粒的锂含量为约1重量%或更高。通常,相对于涂覆颗粒的总重量,锂含量为约1重量%至约15重量%,优选地为约1重量%至约12.5重量%,更优选地为约1重量%至约10重量%,甚至更优选地为约1.5重量%至约8重量%,进而更优选地为约1.5重量%至约5重量%。

[0020] 在涂覆颗粒中,锂与碳的相对量通常按重量计为约2:1至约50:1,优选地按重量计为约3:1至约35:1,更优选地按重量计为约3:1至约25:1,甚至更优选地按重量计为约3:1至约16:1。

[0021] 在本发明的工艺中,将包含液体介质、碳前体和锂前体的前体混合物与含硅颗粒组合并混合,以形成湿润的混合物;加热所述湿润的混合物,以在含硅颗粒上形成涂层。

[0022] 含硅颗粒由硅或一种或多种氧化硅组成。含硅颗粒的平均粒度和针对平均粒度的优选方案如上文对于涂覆颗粒所描述。

[0023] 通常,由硅组成的含硅颗粒具有由氧化硅组成的表面,所述氧化硅来自于颗粒表面上的硅原子与空气中的氧气反应。当含硅颗粒由硅组成时,硅颗粒通常包含约95%或更多的硅,优选约99%或更多的硅,而忽略杂质,其中杂质被定义为除硅和氧以外的元素,因为硅颗粒常常包含少量的一种或多种氧化硅。

[0024] 当含硅颗粒由一种或多种氧化硅组成时,氧化硅具有通式 SiO_x ,其中 x 为约0.75至约2.0;优选地, x 为约0.9至约1.8,更优选地为约0.9至约1.5。氧化硅可以包含 SiO 和/或 SiO_2 。优选地,氧化硅包括 SiO ;更优选地,氧化硅是 SiO 。可以使用不同氧化硅的混合物;混合物可以由单独颗粒中的不同氧化硅组成,或由同一颗粒中存在不同氧化硅的颗粒组成。氧化硅颗粒通常包含约95%或更多的氧化硅,优选约99%或更多的氧化硅,而忽略杂质,其中杂质被定义为除硅和氧以外的元素。

[0025] 硅颗粒和由一种或多种氧化硅组成的颗粒的混合物可以用于本发明的实践中。

[0026] 在本发明的实践中,含硅颗粒一般具有约95%或更高、优选约98%或更高并且更优选约99%或更高的纯度。

[0027] 在本发明的实践中,含硅颗粒可以是已经进行表面处理(例如,用表面活性剂或通过碳化)的含硅颗粒。类似地,含硅颗粒可以是已经被氧化的含硅颗粒。

[0028] 在用于形成组合物的本发明的一些工艺中,所述组合物包含上面具有涂层的含硅颗粒,所述涂层由碳和一种或多种硅酸锂组成,其中相对于含硅涂覆颗粒的总重量,含硅涂覆颗粒具有约0.10重量%或更高的碳含量和约1重量%或更高的锂含量,所述工艺包括a)将含硅颗粒与包含液体介质、碳前体和锂前体的前体混合物组合并混合,以形成湿润的混合物;以及b)加热所述湿润的混合物的至少一部分,以在含硅颗粒上形成涂层。

[0029] 在本发明的实践中,锂前体常常是锂化合物,通常是无机锂盐或有机锂盐;锂金属和锂合金也可以用作锂前体。包含硅的非盐锂化合物可以用作锂前体。任何两种或更多种锂化合物的混合物或来自不同类型的锂来源(例如,锂合金和锂化合物)的混合物可以用作锂前体。

[0030] 锂金属和/或锂合金(例如,与硅、镁或铝的合金)可以单独或与一种或多种有机和/或无机锂盐组合用作锂前体。当使用锂金属和/或锂合金时,通常需要不包括水和氧气的惰性气氛;惰性气氛优选氩气,因为已知锂金属和至少一些锂合金与氮气反应。而且,当使用锂金属和/或锂合金时,一种或多种溶剂、碳前体化合物和任何锂化合物是对锂金属和/或锂合金略微反应或优选无反应的那些。

[0031] 任何两种或更多种锂盐的混合物可以用作锂前体;当使用两种或更多种锂盐时,混合物可以包含一种或多种无机锂盐和/或一种或多种有机锂盐。适合的无机锂盐包括氯化锂、溴化锂、碘化锂、氯酸锂、碳酸锂、碳酸氢锂、亚硝酸锂、硝酸锂、硫化锂、亚硫酸锂、硫酸锂、亚磷酸锂、磷酸锂和氢氧化锂。可以使用这些盐的水合形式,例如,单水氢氧化锂。适合的有机锂盐包括乙酸锂、乙酰乙酸锂、苯甲酸锂、柠檬酸锂、甲酸锂、草酸锂、水杨酸锂、酒石酸锂和包含锂的聚合物。氢氧化锂是优选的无机锂盐。当锂前体包括有机锂盐和/或包含

锂的聚合物时,锂化合物中的一些碳可能成为含硅颗粒上的涂层的一部分。

[0032] 在本发明的实践中,多种包含碳的化合物可以用作碳前体。碳前体可以在前体混合物中溶解、悬浮、分散、浆化或乳化;优选地,碳前体在前体混合物中溶解或浆化,更优选地溶解。两种或更多种碳化合物的混合物可以用作碳前体。可以用作碳前体的化合物可以是烃(仅含有碳和氢),或含有一个或多个杂原子,例如氧和/或氮的有机化合物。优选的包含碳的化合物具有相对于氢更高量的碳,因此芳族化合物是优选的;聚合物也是优选的,包括聚烯烃和含杂原子的聚合物。在一些实施方案中,优选的包含碳的化合物在存在锂前体的相同溶剂中溶解、悬浮、分散、浆化或乳化。更优选地,包含碳的化合物在存在锂前体的相同溶剂中溶解或浆化。

[0033] 在本发明的实践中,适合的包含碳的化合物包括戊烷、己烷、2-甲基己烷、环戊烷、环己烷、甲基环己烷、庚烷、4-甲基庚烷、辛烷、环辛烷、壬烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、戊苯、甲乙苯、二乙苯、均三甲苯、1,2,4-三乙苯、1,3,5-三乙苯、戊苯、四氢萘、炼油厂重油、沥青、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸、聚马来酸、聚富马酸、聚巴豆酸、聚(戊烯)酸、聚甲基丙烯酸、聚二甲基丙烯酸、聚(烯丙醇)、聚(正丙基)丙烯酸酯、聚(羟甲基)丙烯酸酯、聚(2-羟乙基)丙烯酸酯、聚(2-羧乙基)丙烯酸酯、聚(3-乙氧基-3-氧代丙基)丙烯酸酯、聚(甲基氨基甲酰乙基)丙烯酸酯、聚(2-羟乙基)甲基丙烯酸酯、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酰胺、聚(N-异丙基)丙烯酰胺、聚乙烯乙酰胺、聚乙烯醇、聚乙烯基-N-甲基乙酰胺、聚(N-羟甲基)丙烯酰胺、聚(N-羟乙基)丙烯酰胺、聚(N-甲氧基甲基)丙烯酰胺、聚(N-乙氧基甲基)丙烯酰胺、聚丙烯腈、蔗糖和天然聚合物,例如纤维素和多糖。聚丙烯酸和聚丙烯腈是优选的包含碳的化合物,因为它们可溶于极性溶剂,包括水。

[0034] 锂前体相对于氧化硅颗粒的量使得锂:硅原子比优选地为约0.03:1或更大,或在约0.03:1至约1:1的范围内,更优选地在约0.03:1至约0.5:1的范围内,更优选地为约0.03:1至约0.4:1。

[0035] 碳前体相对于氧化硅颗粒的量使得碳:硅原子比为约0.01:1或更大,优选地为约0.015:1或更大,或在约0.01:1至约4:1的范围内,优选地在约0.02:1至约3:1的范围内,更优选地为约0.02:1至约0.2:1。假设涂覆颗粒中的碳产率为约20%来选择这些量,其中碳产率是相对于由一种或多种碳前体提供的碳量的颗粒上的碳量。举例来说,如果碳前体提供100克碳,那么20%的碳产率是20克碳。

[0036] 锂前体相对于碳前体的量使得锂:碳原子比为约0.0015:1或更大,优选地为约0.015:1或更大,或在约0.0015:1至约100:1的范围内,优选地在约0.015:1至约75:1的范围内,更优选地在约0.03:1至约50:1的范围内。

[0037] 液体介质可以是多种溶剂中的任一种,或者两种或更多种溶剂的混合物,只要锂前体和碳前体在液体介质中溶解、悬浮、分散、浆化或乳化即可;优选地,锂前体和碳前体在液体介质中溶解或浆化,更优选地溶解。锂前体和碳前体在液体介质中可以处于不同状态;例如,锂前体可以溶解于液体介质中,而碳前体悬浮于液体介质中。在一些实施方案中,锂前体处于一种或多种溶剂中,无论是溶解、悬浮、分散、浆化还是乳化,并且碳前体单独地处于一种或多种溶剂中,无论是溶解、悬浮、分散、浆化还是乳化,并且将处于一种或多种溶剂中的锂前体与处于一种或多种溶剂中的碳前体组合以形成湿润的混合物。在优选的实施方案中,由于锂前体通常具有至少一些离子特性,因此极性溶剂是优选的。在一些情况下,碳

前体在极性溶剂中可能具有有限的溶解度,并且可以溶解于非极性溶剂中以形成碳前体的溶液,然后将这种溶液与锂前体的溶液组合以获得包含碳前体和锂前体的液体介质。当碳前体溶解于非极性溶剂中时,非极性溶剂优选地与溶解锂前体的极性溶剂具有一定的混溶性。在锂前体和/或碳前体于其中悬浮、部分溶解、浆化、乳化或分散的前体混合物中,由此类前体混合物形成的涂层将不太均匀;然而,此类前体混合物可以提供其他优点,例如易于转移。

[0038] 一种或多种极性溶剂可以是质子的或非质子的。可以使用极性溶剂的混合物,包括包含非质子溶剂和质子溶剂的混合物。可以用于本发明的实践中的适合的极性溶剂包括水、醇、酯、酮、腈和卤代烃。适合的极性溶剂包括水、甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-甲基-1-丙醇、1-甲基-1-丙醇、环丙基甲醇、环丁醇、环戊醇、乙腈、丙腈、己腈、苯甲腈、丙酮、甲基乙基酮、戊酮、己酮、庚酮、四氢呋喃、乙醚、二正丙基醚、二异丙基醚、二正丁基醚、丁基乙基醚、环己基甲基醚、四氢呋喃、四氢吡喃、1,3-二恶烷、1,4-二恶烷、1,3-二氧杂环戊烷、乙二醇、二乙二醇、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯、乙酸己酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、苯甲酸乙酯、二氯甲烷、二溴甲烷、二溴乙烷、三氯甲烷、三溴甲烷、1,2-二氯乙烷、氯苯、溴苯、二甲基甲酰胺、二甲亚砜和N-甲基吡咯烷酮。优选地,极性溶剂是质子溶剂;更优选地,极性溶剂是水或醇,例如乙醇或异丙醇。水是优选的极性溶剂。

[0039] 非极性溶剂包括液态芳族烃和液态脂族烃。在本发明的实践中适合的液态烃包括戊烷、己烷、2-甲基己烷、环戊烷、环己烷、甲基环己烷、庚烷、4-甲基庚烷、辛烷、环辛烷、壬烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、均三甲苯、甲乙苯、二乙苯、异丙苯、甲基异丙苯和四氢萘。

[0040] 当液体介质包括一种或多种含碳溶剂时,一种或多种含碳溶剂中的一些碳可能成为含硅颗粒上的涂层的一部分。

[0041] 一般来说,由前体混合物和含硅颗粒形成的(湿润的)混合物中的液体介质的量足以形成糊浆或糊状混合物。当液体介质的量大于足以形成糊浆或糊状混合物的量时,混合物和由其形成的涂层可能不太均匀。如果液体介质的量大于足以形成糊浆或糊状混合物的量,那么可以去除多余的液体介质。如果在将前体混合物与含硅颗粒组合之后来自前体混合物的液体介质不足以形成糊浆,那么可以添加更多的溶剂。

[0042] 使含硅颗粒湿润所需的液体介质的量取决于液体介质的粘度和含硅颗粒的粒度而变化。液体介质的量优选地为每克一种或多种氧化硅的颗粒约0.2mL或更大。以范围表示,液体介质优选地为每克含硅颗粒约0.2mL至约2mL,更优选地为每克含硅颗粒约0.3mL至约1mL,甚至更优选地为每克含硅颗粒约0.4mL至约1mL,进而更优选地为每克含硅颗粒约0.4mL至约0.75mL。

[0043] 液体介质中锂前体的浓度可以为任何适宜的浓度;优选地,选择浓度以使得锂前体在液体介质中浆化或溶解,更优选地溶解。非常低的浓度,例如低于约1重量%是不需要的,因为更少的锂将成为涂层的一部分。液体介质中锂前体的典型浓度为约2重量%或更高,或在约2重量%至约50重量%的范围内;优选地为约2重量%至约35重量%。

[0044] 液体介质中碳前体的浓度可以为任何适宜的浓度;优选地,选择浓度以使得碳前体在液体介质中浆化或溶解,更优选地溶解。非常低的浓度,例如低于约1重量%是不需要的,因为更少的碳将成为涂层的一部分。对于低聚物和聚合物,液体介质中碳前体的典型浓

度为约3重量%或更高,或在约3重量%至约20重量%的范围内,优选地为约3重量%至约15重量%,更优选地为约3重量%至约12重量%,甚至更优选地为约3重量%至约10重量%。已经发现,与液体介质中碳前体的浓度相比,溶液的粘度对于获得良好的含碳涂层是更好的变量。低聚物和聚合物的浓度提供了所需粘度的溶液。当碳前体不是低聚物或聚合物时,液体介质中碳前体的浓度一般比低聚物和聚合物要高得多,才能达到类似的粘度。包含锂前体和碳前体的液体介质的优选粘度大约等同于包含8重量%的氢氧化锂和12重量%的聚(丙烯酸)的液体介质的粘度。

[0045] 在组合和混合步骤中,常常将前体混合物添加至含硅颗粒中。可以采用将含硅颗粒与前体混合物组合的其他方式,例如,将两者同时添加至容器中或将含硅颗粒添加至前体混合物中。

[0046] 为了混合,将含硅颗粒和前体混合物混合在一起,直至含硅颗粒湿润为止,形成湿润的混合物。在优选的实施方案中,湿润的混合物具有糊状稠度。混合可以通过任何便利的方式来实现,例如,磁搅拌器、顶置式搅拌器或振荡器。在实验室规模上,混合步骤通常持续几分钟。

[0047] 在实验室规模上,在加热步骤中,一般将湿润的混合物在一个或多个所需温度下保持约1至约6小时。对于试剂的一些组合来说,更短的加热时间可能即足够;对于试剂的其它组合来说,可能需要更长的加热时间。

[0048] 加热步骤的温度通常为约500°C或更高;更优选地为约600°C或更高;甚至更优选地为约700°C或更高;进而更优选地为约800°C或更高。以范围表示,加热步骤的温度在约500°C至约1100°C的范围内,优选地在约550°C至约1100°C的范围内,更优选地在约600°C至约1000°C的范围内,并且甚至更优选地在约600°C至约950°C的范围内。在这些条件下,不会形成碳化硅。

[0049] 已经观察到混合物中的一种或多种锂化合物的量和加热步骤中的温度影响硅酸锂的形成。

[0050] 本发明的优点之一是加热步骤通常不需要在惰性气氛下进行。然而,在惰性气氛下进行加热步骤是优选的。惰性气氛可以是静态的,或者是一种或多种惰性气体的流动。如本文通篇使用的“惰性气氛”是指大体上无氧的气体或气体混合物;惰性气氛中可能存在不定量的氧气。在本发明的实践中,除非采用锂金属和/或锂合金,否则惰性气氛中可以存在水。惰性气氛通常是氩气、氮气、氦气;可以使用两种或更多种惰性气体的混合物;氮气和氩气是优选的。当锂前体包含锂金属和/或一种或多种锂合金时,惰性气体优选氩气。

[0051] 在本发明的一些工艺中,代替作为湿润的混合物的一部分,碳前体的一部分可以通过优选地在加热湿润的混合物期间进料至湿润的混合物中而引入。优选地将碳前体的这一部分以液态或气态形式,更优选地以气态形式进料至湿润的混合物中。碳前体的气态形式可以是在环境条件下呈气相的碳前体,和/或气态碳前体可以通过加热和/或使惰性气体通过碳前体的表面而获得。

[0052] 在用于形成组合物的本发明的其它工艺中,所述组合物包含上面具有涂层的含硅颗粒,所述涂层由碳和一种或多种硅酸锂组成,所述工艺包括A) 将含硅颗粒与包含液体介质和锂前体的前体混合物组合并混合,以形成湿润的混合物;以及B) 加热所述湿润的混合物的至少一部分,同时将碳前体进料至湿润的混合物中,以在含硅颗粒上形成涂层。相对于

含硅涂覆颗粒的总重量,含硅涂覆颗粒具有约0.10重量%或更高的碳含量和约1重量%或更高的锂含量。在这些工艺中,含硅颗粒、液体介质、锂前体、碳前体、这些物质的相对量、加热条件以及针对所有这些的优选方案如上文所描述。

[0053] 在通过进料至湿润的混合物中而引入碳前体的本发明的这些工艺中,优选地将碳前体以液态或气态形式,更优选地以气态形式进料至湿润的混合物中。碳前体的气态形式可以是在环境条件下呈气相的碳前体,和/或气态碳前体可以通过加热和/或使惰性气体通过碳前体的表面而获得。

[0054] 对于通过进料至湿润的混合物中而引入碳前体的本发明的工艺,碳前体的至少一部分优选地呈气相。在这些实施方案中,碳前体的至少一部分可以是气相化合物。适合的气相碳前体包括二氧化碳、乙烯、乙炔、丙烯、乙烷、丙烷、环丙烷、甲基环丙烷、丁烷、环丁烷和二甲醚。

[0055] 任选地,在本发明工艺的加热步骤之后,并且优选地在冷却之后,可以使涂覆颗粒与一种或多种溶剂接触和/或用一种或多种溶剂洗涤,以去除未反应的锂前体和/或未反应的碳前体,并去除不需要的副产物。用于接触和/或洗涤的一种或多种溶剂可以与在工艺期间形成液体介质的一种或多种溶剂相同或不同。

[0056] 相对于涂覆颗粒的总重量,在本发明的工艺中形成的含硅涂覆颗粒具有约0.10重量%或更高的碳含量和约1重量%或更高的锂含量。平均粒度、碳含量、锂含量、硅酸锂和锂与碳的相对量以及针对上述的优选方案如上文对于本发明的组合物所描述。

[0057] 本发明的含硅涂覆颗粒可以用作阳极(负电极)活性材料。在一些实施方案中,将含硅涂覆颗粒涂覆至集电器上,有时以包含含硅涂覆颗粒的浆料形式。涂覆的集电器的至少一部分成为阳极的至少一部分。包含本发明的含硅涂覆颗粒作为活性材料的阳极可以用于二次电池,尤其锂二次电池中。二次电池通常由阳极、阴极、隔膜和电解质溶液组成。

[0058] 呈现了以下实施例用于说明的目的,并且不打算对本发明的范围施加限制。

[0059] 在实施例中,通过X射线粉末衍射(XRD)来确定所存在的硅酸锂。在使用CuK α 阳极作为X射线源($\lambda=1.54060 \text{ \AA}$)的D8 ADVANCE粉末衍射仪(Bruker Inc.)上进行X射线粉末衍射分析。在以下所有实施例中的本发明材料(含硅涂覆颗粒)的X射线粉末衍射图中,在 $2\theta=35.8\pm0.2^\circ$ 处未发现峰。在 $2\theta=35.8\pm0.2^\circ$ 处的峰对应于碳化硅;结论是,在本发明材料中未形成碳化硅。

[0060] 还测量了总碳含量(TC)、锂含量(ICP)和表面积(N₂等温吸附,也称为布-埃-特(Braun-Emmet-Teller)或BET分析)。

[0061] 实施例1

[0062] 通过将单水氢氧化锂(LiOH $\cdot$ H₂O)和PAA溶解于水中来制备含有氢氧化锂(12.3重量%)和聚丙烯酸(6重量%,PAA)的溶液。将平均粒度为5 μ m的一氧化硅(4.0g,SiO)称重加入烧杯中。在搅拌下将LiOH和PAA的溶液逐滴添加至烧杯中的SiO中,直至所有SiO颗粒看起来都湿润为止。总共使用2.62g LiOH+PAA溶液,相当于0.322g LiOH和0.157g PAA。

[0063] 将湿润的混合物转移至不锈钢反应器中,然后在氩气流下加热至700 $^\circ$ C,并且在700 $^\circ$ C下保持3小时。将反应器冷却至室温后,从反应器中移出处理过的材料(含硅涂覆颗粒)并进行分析。在改变量、浓度和温度下,以这种方式进行另外三个轮次。表1A中汇总了所有轮次的量、浓度和温度。

[0064] 在图1的XRD图中,x轴是 2θ (耦合 $2\theta/\theta$),并且y轴是计数。图1中轮次A的XRD图显示,处理过的材料含有 Li_2SiO_3 ,具有对应于 Li_2SiO_3 的(111)平面的 $2\theta=27^\circ$ 处的峰。图1中以实心菱形标记的峰是对于 Li_2SiO_3 。表1B中汇总了所有轮次的颗粒特征。表1B中报道的重量百分比是相对于涂覆颗粒的总重量。

[0065] 表1A

[0066]	实 施 例	轮 次	SiO	LiOH	PAA	浓 LiOH	浓 PAA	温度
	1	A	4.0 g	0.322 g	0.157 g	12.3 重 量%	6 重 量%	700℃
	1	B	4.5 g	0.320 g	0.156 g	12 重 量%	6 重 量%	700℃
	1	C	4.0 g	0.417 g	0.302 g	12 重 量%	6 重 量%	900℃
	1	D	8.0 g	0.720 g	0.479 g	12 重 量%	8 重 量%	700℃

[0067] 表1B

[0068]	实 施 例	轮 次	表面积	硅酸盐*	总颗粒 重量 (计算)	碳	Li
	1	A	4.10 m2/g	Li2SiO3	4.22 g	0.39 重 量%	2.0 重 量%
	1	B	4.14 m2/g	Li2SiO3	4.72 g	0.15 重 量%	2.2 重 量%
	1	C	4.22 m2/g	Li2SiO3、 Si 和 Li2Si2O5	4.29 g	0.44 重 量%	2.39 重 量%
	1	D	4.18 m2/g	Li2SiO3	8.50 g	0.83 重 量%	2.5 重 量%

[0069] *Si由对应于Si的(111)平面的 $2\theta=33.1^\circ$ 处的峰来鉴定; $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 由对应于 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的(111)平面的 $2\theta=24.7^\circ$ 处的峰来鉴定。

[0070] 计算的Li含量与实验测得的Li含量的比较非常接近,这指示了在制备过程中有极少的锂损失或没有损失。

[0071] 实施例2

[0072] 如实施例1中所描述进行含硅涂覆颗粒的另外的制备;表2A中汇总了试剂、量和条件。冷却至室温后,将轮次I中获得的产物的一部分加热至900°C并且在900°C下保持1小时,然后冷却至室温,形成轮次II的产物。在轮次IV中,将反应器加热至900°C的同时,使氩气流

鼓泡通过环己烷,并且将总共30mL (23.1g) 环己烷引入反应器中。

[0073] 在图2的轮次II的XRD图中,x轴是 2θ (耦合 $2\theta/\theta$),并且y轴是计数。图2中轮次II的XRD图显示,处理过的材料含有 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 和Si,具有对应于 Li_2SiO_3 的(111)平面的 $2\theta=27^\circ$ 处的峰;对应于 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的(111)平面的 $2\theta=24.7^\circ$ 处的峰;以及对应于Si的(111)平面的 $2\theta=33.1^\circ$ 处的峰。下表2B中汇总了所有轮次的颗粒特征;表2B中报道的重量百分比值是相对于涂覆颗粒的总重量。

[0074] 表2A

[0075]	实 施 例	2	2	2	2	2
	轮次	I	II	III	IV	V
	SiO	20 g	20 g	20 g	20 g	20 g
	Li 前 体	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	CH ₃ COOLi
		1.84 g	1.84 g	3.314 g	0.729 g	6.5 g
		14.4 重 量%	14.4 重 量%	19.9 重 量%	7.3 重量%	30.9 重量%
	碳 前 体*	PAA	PAA	PAA	PVP	环己 烷
		0.9015 g	0.9015 g	1.266 g	1.595 g	30 mL
		7.0 重 量%	7.0 重 量%	7.6 重 量%	12.1 重 量%	--
	溶剂	水	水	水	甲醇	水

[0076]	温度	700°C	900°C	900°C	900°C	900°C
--------	----	-------	-------	-------	-------	-------

[0077] *PAA=聚(丙烯酸);PVP=聚乙烯吡咯烷酮。

[0078] 表2B

[0079]	实施例	轮次	硅酸盐*	总颗粒重量 (计算)	碳	Li
	2	I	Li_2SiO_3	21.24 g	0.38 重量%	2.5 重量%
	2	II	Li_2SiO_3 、Si 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	21.24 g	0.32 重量%	2.5 重量%
	2	III	Li_2SiO_3 、Si 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	22.19 g	0.44 重量%	4.33 重量%
	2	IV	Li_2SiO_3 、Si 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	20.61 g	1.32 重量%	1.02 重量%
	2	V	Li_2SiO_3 、Si 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	23.94 g	1.85 重量%	2.81 重量%

[0080] *Si由对应于Si的(111)平面的 $2\theta=33.1^\circ$ 处的峰来鉴定; $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 由对应于 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的(111)平面的 $2\theta=24.7^\circ$ 处的峰来鉴定。

[0081] 在横截面抛光(CP)之后,通过能量色散x射线光谱(EDX)检查来自轮次III的含硅涂覆颗粒的一部分,显示涂层包含元素Si、O和C。

[0082] 实施例3

[0083] 将来自上述实施例中的一些轮次的含硅涂覆颗粒的一部分(1.0g)各自制成具有以下成分的浆料:

[0084] 5重量%含硅涂覆颗粒;

[0085] 89重量%石墨;

[0086] 1.5重量%羧甲基纤维素(CMC);

[0087] 3重量%苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR);

[0088] 1.5重量%碳黑;以及

[0089] 水。

[0090] 水的量应使得固体含量为浆料的约60重量%。将浆料涂覆至铜箔集电器上,然后干燥涂层,然后压延至30%孔隙率,形成含有含硅涂覆颗粒的电极。电极上含硅涂覆颗粒的负载量为约 $8\text{mg}/\text{cm}^2$ 。从每个压延电极组装五个钮扣电池,用锂箔作为对电极并且用含 LiPF_6 (1M)的碳酸亚乙酯/碳酸甲乙酯(30:70,重量/重量)作为电解质溶液。将电池以C/20循环10个周期。为作比较,在相同条件下还测试了未经任何处理的原始SiO和不含SiO的石墨阳极。下表3中汇总了第一周期容量和库仑效率。

[0091] 表3

[0092]	实施 例	轮次	锂化容量 (第一周 期)	去锂化容量 (第一周期)	库仑效率 (第一周期)
	3	石墨 阳极*	354 mAh/g	327 mAh/g	92.4%
	3	SiO*	460 mAh/g	390 mAh/g	84.4%
	2	I	402 mAh/g	322 mAh/g	82.6%
	2	III	361 mAh/g	328 mAh/g	90.9%
	2	IV	399 mAh/g	364 mAh/g	90.3%

[0093] *比较轮次。

[0094] 在说明书或其权利要求书中的任何地方由化学名称或化学式提及的组分,无论是以单数形式还是以复数形式提及,都被确定为它们在与由化学名称或化学类型提及的另一种物质(例如,另一种组分、溶剂等)接触之前就存在。在所得混合物或溶液中发生什么样的化学变化、转化和/或反应(如果有的话)并不重要,因为此类变化、转化和/或反应是在根据本公开所要求的条件下将指定组分放在一起的自然结果。因此,组分被确定为与执行所需操作或形成所需组合物相关联的有待放在一起的成分。而且,尽管下文中的权利要求书可能以现在时态(“包含”、“是”等)来提及物质、组分和/或成分,但所述提及是针对刚好在第一次与根据本公开的一种或多种其它物质、组分和/或成分接触、掺合或混合之前存在的物质、组分或成分。因此,如果根据本公开和化学家的普通技能进行,那么在接触、掺合或混合操作的过程中,物质、组分或成分可能通过化学反应或转化而失去它的原始特性的事实是没有实际意义的。

[0095] 本发明可以包括本文所叙述的材料和/或程序,由它们组成,或基本上由它们组成。

[0096] 如本文所用,修饰本发明组合物中或本发明方法中采用的的成分的量的术语“约”是指数量上的变化,这种变化可能例如通过用于在现实世界中制备浓缩物或使用溶液的典型测量和液体处置程序;通过这些程序中的疏忽错误;通过用于制备组合物或执行方法的成分的制造、来源或纯度的差异;等等而发生。术语约还涵盖因特定初始混合物产生的组合物的不同平衡条件而不同的量。无论是否由术语“约”修饰,权利要求书都包括所述量的等价量。

[0097] 除非可能另外明确指示,否则冠词“一个”或“一种”(如果在本文中使用以及如本文所用)并不旨在并且不应被解释为将描述或权利要求书限于所述冠词所指的单个要素。相反,除非文中另外明确指示,否则冠词“一个”或“一种”(如果在本文中使用以及如本文所用)旨在涵盖一个(种)或多个(种)此类要素。

[0098] 本发明在实践中可发生相当大的变化。因此,前述描述并不旨在并且不应被解释为将本发明限于上文所呈现的具体示例。

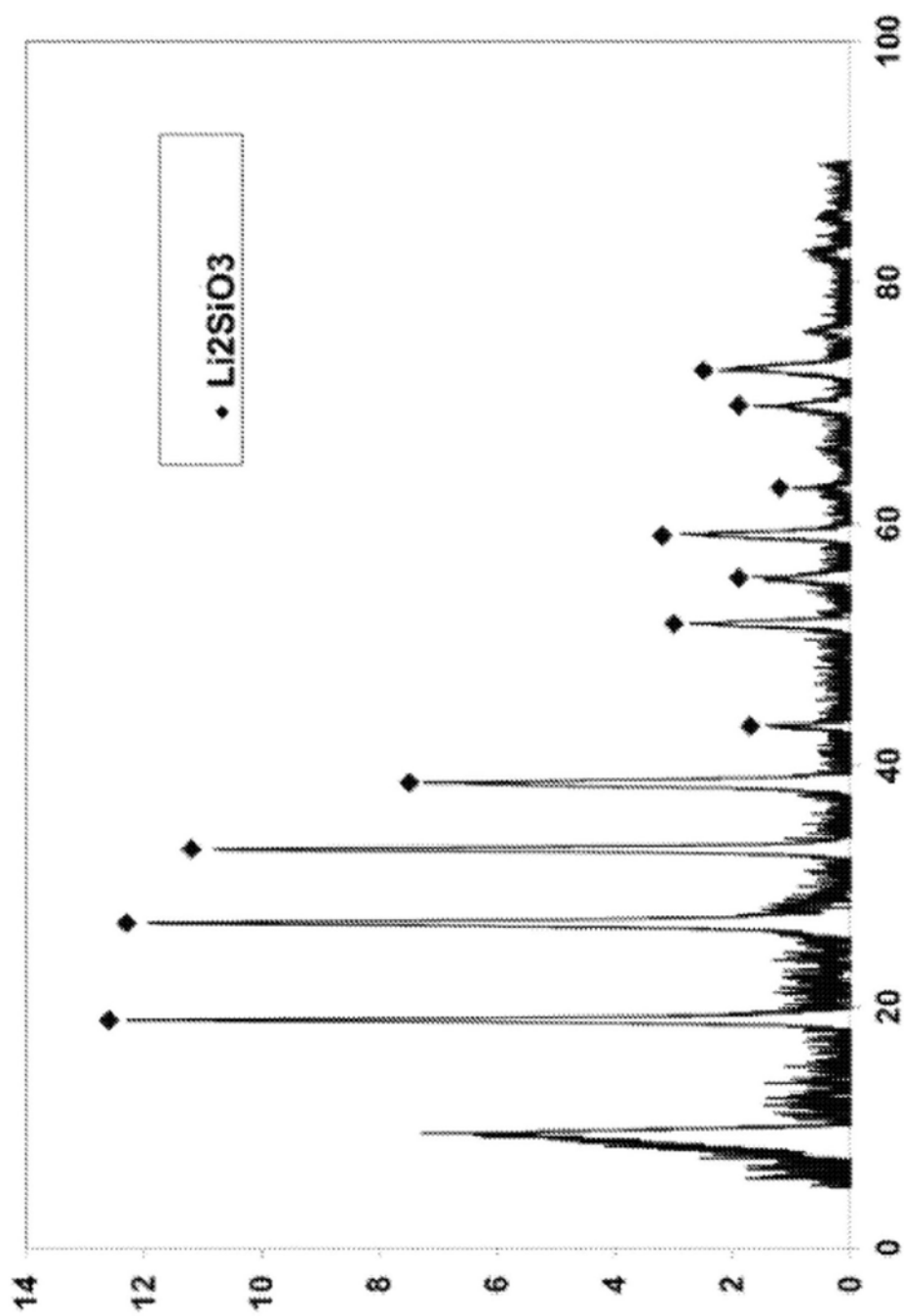


图1

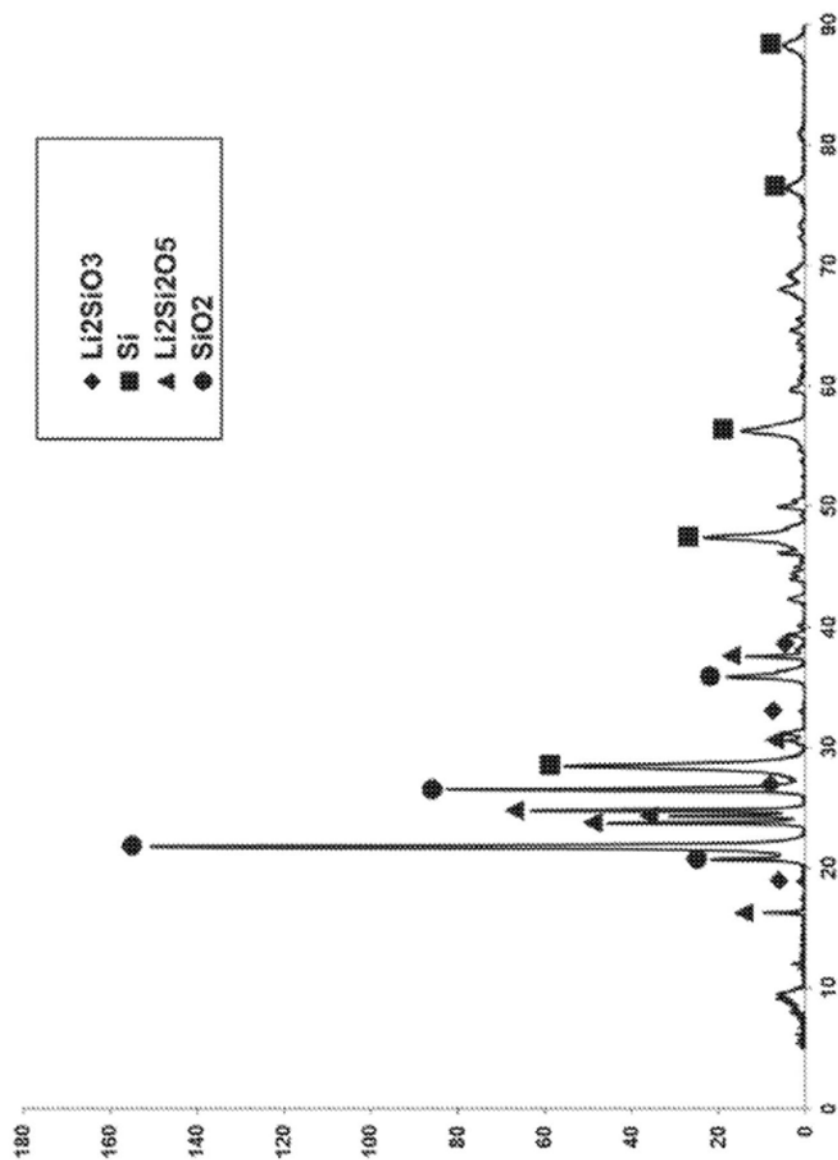


图2