



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106660798 B

(45) 授权公告日 2021.01.26

(21) 申请号 201580038662.0

(22) 申请日 2015.07.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106660798 A

(43) 申请公布日 2017.05.10

(30) 优先权数据
14177137.8 2014.07.15 EP
14177643.5 2014.07.18 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.01.16

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2015/066212 2015.07.15

(87) PCT国际申请的公布数据
WO2016/008951 EN 2016.01.21

(73) 专利权人 英默里斯石墨及活性炭瑞士有限公司
地址 瑞士博迪奥

(72) 发明人 米哈尔·古拉斯 皮尔明·乌尔曼
西蒙尼·齐歇尔
米夏埃尔·施帕尔

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240
代理人 张英 宫传芝

(51) Int.Cl.
C01B 32/05 (2017.01)
C01B 32/21 (2017.01)
C01B 32/23 (2017.01)
H01M 4/587 (2010.01)

(56) 对比文件
WO 2013149807 A2, 2013.10.10
CN 102007186 A, 2011.04.06
WO 2013174536 A1, 2013.11.28
JP 3803866 B2, 2006.08.02
US 2008090148 A1, 2008.04.17

审查员 张聪

权利要求书3页 说明书21页 附图5页

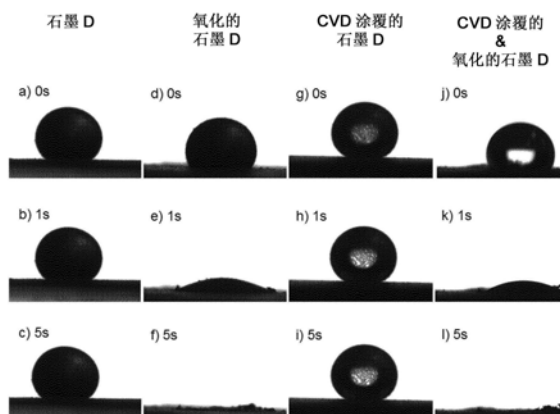
(54) 发明名称

亲水性表面改性的碳颗粒材料

(57) 摘要

本公开涉及具有亲水性非石墨碳涂层的新型表面改性的碳质颗粒材料。例如,该材料能够通过CVD涂覆碳质颗粒材料如石墨,紧接着在限定条件下进行氧化处理而制备。与未改性的CVD涂覆的碳材料相比,所获得的材料表现出更亲水性的表面,这在许多应用中是合乎需要的,如在用作锂离子电池的负极中或聚合物复合材料中的活性材料之时。

初始材料(石墨D)和处理的材料(CVD涂覆的 & 氧化的石墨D)在0s, 1s 和 5s 之后的润湿性



1. 一种包含具有亲水性非石墨碳涂层的碳质核心颗粒的表面改性的碳质颗粒材料,其中所述表面改性的碳质颗粒材料具有低于 $49\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积,其中所述表面改性的碳质颗粒材料通过以下方法获得:利用非石墨碳涂覆碳质颗粒,以及随后使所述碳质颗粒经历氧化处理,其特征在于所述表面改性的碳质颗粒材料具有小于 $200\text{mg}/\text{kg}$ 的多环芳烃浓度和小于 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 的介孔面积。

2. 根据权利要求1所述的表面改性的碳质颗粒材料,表现出以下特征的可润湿性

(i) 3秒后的接触角小于 90° ,和/或5秒后的接触角小于 60° ;和/或

(ii) 所述碳质颗粒材料的表面能为至少 $59\text{mJ}/\text{m}^2$ 。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的表面改性的碳质颗粒材料,其特征在于15%至75%的回弹率。

4. 根据权利要求1或权利要求2所述的表面改性的碳质颗粒材料,其中所述碳质核心颗粒选自天然石墨、合成石墨、焦炭、硬碳、石墨化细焦炭、其混合物,或者进一步含有硅、锡、铋、锑、铝、银、 SiO_x 或 SnO_2 颗粒的这种碳颗粒的组合物,其中 $X=0.2$ 至 1.8 。

5. 根据权利要求1或权利要求2所述的表面改性的碳质颗粒材料,其中所述碳涂层由氧化的无定形碳组成。

6. 根据权利要求1或权利要求2所述的表面改性的碳质颗粒材料,其特征在于

(i) 大于 200ppm 的氧含量;和/或

(ii) 0.5 至 $5\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积;和/或

(iii) 2.1 至 $2.260\text{g}/\text{cm}^3$ 的二甲苯密度;和/或

(iv) 当利用具有 632.8nm 激发波长的激光测定时,大于 0.3 的 $1_D/1_G$ 比率。

7. 一种包含具有亲水性非石墨碳涂层的碳质核心颗粒的表面改性的碳质颗粒材料,其中所述表面改性的碳质颗粒材料的特征在于BET比表面积和比表面能之比小于 0.8 ,具有小于 $200\text{mg}/\text{kg}$ 的多环芳烃浓度和小于 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 的介孔面积,其中所述表面改性的碳质颗粒材料通过以下方法获得:利用非石墨碳涂覆碳质颗粒,以及随后使所述碳质颗粒经历氧化处理。

8. 一种包含具有亲水性非石墨碳涂层的碳质核心颗粒的表面改性的碳质颗粒材料,其中所述表面改性的碳质颗粒材料的特征在于,在含有40重量%的所述碳质颗粒材料的水性分散体中表现出低粘度,具有小于 $200\text{mg}/\text{kg}$ 的多环芳烃浓度和小于 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 的介孔面积,其中所述表面改性的碳质颗粒材料通过以下方法获得:利用非石墨碳涂覆碳质颗粒,以及随后使所述碳质颗粒经历氧化处理。

9. 根据权利要求8所述的表面改性的碳质颗粒材料,其中含有40重量%的所述碳质颗粒材料的所述分散体的粘度为 $2,000$ 至 $4,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

10. 一种制备根据权利要求1至9中任一项所限定的所述表面改性的碳质颗粒材料的方法,其中碳质颗粒

(a) 涂覆有非石墨碳,和

(b) 经历氧化处理而增加了由步骤(a)获得的涂覆的碳质颗粒材料的亲水性。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中步骤(a)的非石墨碳涂层是通过选自化学气相沉积、物理气相沉积、沥青涂覆、高温分解、原子层沉积、激光烧蚀、溅射或蒸发的方法而实施的。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述化学气相沉积通过使所述碳质颗粒材料与惰性载气混合的烃气体或醇蒸气接触长达10至180分钟的时间而进行。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述烃气体是选自由甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、乙炔、丁烷、苯、甲苯、二甲苯、及其组合组成的组的脂族烃或芳族烃,或其中所述醇选自由乙醇、丙醇、异丙醇、及其组合组成的组。

14. 根据权利要求12所述的方法,其中所述化学气相沉积在500至1200°C范围的温度下进行;和/或

其中所述烃气体是乙炔或丙烷,所述载气是氮气;和/或

其中接触时间的范围为10至180分钟。

15. 根据权利要求10或11所述的方法,其中氧化处理步骤(b)通过使从步骤(a)获得的碳质颗粒材料与氧化剂在气相/固相方法中与空气、二氧化碳、水蒸气、氧气、臭氧或其任何组合接触,或者,另外,在液相/固相方法中与过氧化氢水溶液或所述液相中存在的其它氧化剂接触而进行实施。

16. 根据权利要求10或11所述的方法,其中

a) 在步骤(b)之后获得的所述表面改性的碳质颗粒材料的BET比表面积

(i) 小于初始碳质颗粒材料的BET比表面积;和/或

(ii) 等于或大于从步骤(a)获得的非石墨碳涂覆的碳质颗粒材料的BET比表面积;

和/或

b) 从步骤(b)获得的所述表面改性的碳质颗粒材料的D₉₀粒径分布类似于

(i) 从步骤(a)获得的所述非石墨碳涂覆的碳质颗粒材料的D₉₀粒径分布;和/或

(ii) 所述初始碳质颗粒材料的D₉₀粒径分布;和/或

c) 在步骤(b)之后获得的所述表面改性的碳质颗粒材料的介孔面积

(i) 小于所述初始碳质颗粒材料的介孔面积;和/或

(ii) 等于或大于从步骤(a)获得的所述非石墨碳涂覆的碳质颗粒材料的介孔面积;和/

或

d) 与所述初始碳质颗粒材料的二甲苯密度相比,从步骤(b)获得的所述表面改性的碳质颗粒材料的二甲苯密度降低了1%至7%。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中a) 在步骤(b)之后获得的所述表面改性的碳质颗粒材料的BET比表面积与初始材料相比降低了10%至90%。

18. 根据权利要求1至9中任一项所限定的所述表面改性的碳质颗粒材料用于制备锂离子电池的负极材料的用途。

19. 一种在电池的负极中包含根据权利要求1至9中任一项所限定的所述表面改性的碳质颗粒材料的锂离子电池。

20. 根据权利要求19所述的锂离子电池,其中锂离子负极半电池测试中确定的第一循环中的不可逆电荷损失低于20%和/或其中在锂离子负电极半电池测试中确定的第二循环中的不可逆电荷损失小于6%。

21. 一种分散体,所述分散体包含液体和表面改性的碳质颗粒材料,所述表面改性的碳质颗粒材料包含具有低粘度的亲水性非石墨碳涂层的碳质核心颗粒,其中所述表面改性的碳质颗粒材料通过以下方法获得:利用非石墨碳涂覆碳质颗粒,以及随后使所述碳质颗粒

经历氧化处理,其特征在於所述表面改性的碳质颗粒材料具有小于200mg/kg的多环芳烃浓度和小于5.0m²/g的介孔面积。

22.根据权利要求21所述的分散体,其中含有40wt%的所述碳质材料的所述分散体的粘度为2,000至4,000mPa·s。

亲水性表面改性的碳颗粒材料

技术领域

[0001] 本发明公开内容涉及具有亲水性碳涂层的新型表面改性的碳质颗粒材料,以及制备该碳质颗粒材料的方法及其应用,如锂离子电池中负极的活性材料。

背景技术

[0002] 各种石墨材料通常用作锂离子电池中负极的活性材料。在制造这些电极的方法中,N-甲基吡咯烷酮(NMP)经常用作制作锂离子电池电极的溶剂。例如,该电极石墨材料通常分散于含有溶解的聚偏二氟乙烯(PVDF)粘合剂的NMP中。这种浆料在湿式涂覆方法中涂覆于金属箔集电极上;将涂层干燥并辊压至所需的电极密度。该分散体和湿式涂覆方法都需要该浆料明确的流变行为(即,为了沉降稳定性而在低剪切速率下的高粘度,以及为了在高剪切速率下进行适当混合的触变行为)。

[0003] 然而,最近在欧洲和世界其他地方引入REACH法规(化学品的登记、评价、授权和限制)和类似条例已经导致对NMP的使用进行严格限制。NMP被归类为非常高度关注的物质,并被怀疑是生殖毒物。因此,在电极领域中,NMP或其它有机溶剂应当由例如水代替,其因此需要适合于水性涂覆方法的电极材料。

[0004] NMP或有机溶剂的替代由此导致由已知的碳质负极材料的疏水性所致的另一个问题。这种疏水性导致碳表面水润湿不足,从而导致分散体不稳定。这些性质导致涂覆工艺过程中的困难,例如

[0005] i) 未分散的碳质颗粒的附聚物,可能在涂层中产生缺陷,

[0006] ii) 增强的沉降和粘结剂偏析,造成涂层中的不均匀性和不均匀的电极表面,影响该电极的电化学性能,

[0007] iii) 高粘度,特别是在较高固体含量下,其不允许适当混合;和/或

[0008] iv) 直到疏水性碳材料均匀地分散于水性浆料中的长加工处理时间。

[0009] 在工业中的当前方法中,这些问题必须通过复杂而昂贵的分散技术以及使用稳定在水中的碳质颗粒的疏水性表面的分散剂解决。

[0010] 此外,疏水性导致与使用粘合剂相关的另一个问题。通常而言,在水基电极制作方法中,使用了与苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)胶乳粘合剂组合的水可溶的亲水性羧甲基纤维素(CMC)粘合剂。然而,已知的疏水性碳质材料与这些水溶性粘合剂并不完全相容。为了表现出与这些粘合剂更强的以及更具适应性(抗化学和机械降解)的粘合相互作用,则该碳质颗粒材料的表面应该含有亲水性官能团。

[0011] 在碳质颗粒材料和粘合剂之间实现有利的粘合相互作用,将产生有益的影响,例如,在循环期间当该碳质活性材料在Li嵌入和脱嵌期间膨胀和收缩时对于电极的机械完整性的影响。有利的相互作用进一步允许最小化存在于电极中的粘合剂的含量,减轻粘合剂对该电极电导率可能表现的任何绝缘效应,并最大化该电极中的活性材料含量,即,能量密度。

[0012] 此外,所述有利的相互作用会减轻可能在电极干燥期间潜在发生的粘结剂迁移和

结皮效应,这将不利影响电极的电导率和机械完整性。电极有利的机械完整性和电导率导致产生均匀的电流密度分布,并由此导致,特别是在高电流下的充电和放电容量的有利保持。

[0013] 疏水性碳质表面,例如,通过将用于降低BET表面积、界面面积和石墨负极对电解质的反应活性的碳层涂覆石墨颗粒而产生。低表面积碳涂层通过减少电荷损失,改善电池安全性和充电/放电循环稳定性而改进碳颗粒的电化学参数。

[0014] 此外,具有碳的涂层会导致具有有利的压制性能的碳质活性材料,允许在约40kN/cm²的典型工艺压力下压制时制作足够致密(密度通常处于1.5至1.8g/cm³范围内)的电极,同时保持颗粒之间有利的孔道网络以允许锂在电解质和电极之间扩散。与此相反,基于未涂覆的石墨材料制作的电极通常则显示出>1.9g/cm³的非常高的密度,这导致电极孔中锂离子的扩散路径不利,并因此使锂插入速率受到电极孔中的锂离子扩散的限制。

[0015] 尽管生产亲水性碳质颗粒材料的需求数年内不断增长,但只有非常少的方法描述用于生产这种亲水性碳质颗粒材料。产生疏水性表面的典型表面涂层方法是基于干-或湿-混合方法中在诸如石墨的碳质颗粒上的煤焦油沥青涂层,并随后在升高的温度下于惰性气体气氛中进行碳化[Wan et al., Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39, 1081; Yoon et al. Journal of Power Sources, 2001, 94, 68]。本领域内描述的另一种已知方法包括通过在升高的温度下在烃蒸气中处理石墨颗粒(化学气相沉积)而在该石墨表面上实现高温分解碳涂覆,通常称为CVD涂层[Han et al., Electrochimica Acta, 2003, 48, 1073; Lopez-Honorato et al., Carbon 2009, 47, 396; Liu et al., New Carbon Materials, 2008, 23, 30]。

[0016] WO 2013/149807描述了能够通过氧化处理或,可替代地,通过化学气相沉积(CVD)涂层而获得的合成石墨颗粒的表面改性方法,其提供具有改进的表面性质的石墨材料。尽管这两种方法基本上不同并都产生不同的石墨颗粒,但这两种方法都导致石墨颗粒具有优于未改性的石墨本身的有利性能。

[0017] 考虑到上述现有技术,因此,本发明的目的是提供表面改性的碳质颗粒材料,其特征在于亲水性表面并表现出改进的性能,以及提供制备,特别是在用作锂离子电池中的负极材料时,具有有利的物理化学和电化学性质的这种方法。

发明内容

[0018] 本发明已经开发出在碳质颗粒例如石墨或可选地进一步含有硅、锡、铋、锑、铝、银、SiO_x (X=0.2至1.8)、SnO₂颗粒或其它异质元素颗粒的其它碳质颗粒材料的表面提供有利的亲水性涂层的新方法。该方法一方面降低了BET比表面积(BET SSA)和对电化学电池的电解质的反应性,同时提供足够亲水表面,尤其是确保了优异的润湿性和与具有亲水表面的碳质颗粒材料相关的其它有利性能,如表现出与粘合剂足够强的粘合相互作用。此外,已经发现该材料表现出有利的回弹性能,这尤其允许生产不太致密的电极材料,从而允许更好的Li离子扩散,这由此导致高的放电速率。此外,在本文中描述的新方法有效地降低了多环芳烃(PAH)的含量,多环芳烃的存在鉴于其毒性和环境问题而显然是有害的。

[0019] 更具体而言,本发明人已经开发出一种制备表面改性的碳质颗粒材料的方法,包括利用非石墨碳层对颗粒材料(例如,通过化学气相沉积CVD)进行涂覆,随后通过引入亲水

性表面基团的氧化处理对涂覆的颗粒材料改性,从而提高颗粒表面的亲水性。

[0020] 在制作锂离子电池时,碳质活性材料表面与高极性电解质如碳酸乙二酯,碳酸二甲酯,碳酸甲乙酯等接触。因此,亲水性表面基团进一步提供了关于通过电解质润湿电极表面以及在碳质活性材料的表面上形成坚固的固体电解质界面(SEI)层的有益效应。SEI据称是由高极性无机和有机物质,如乙二酸锂(lithium ethylene dicarboxylate),氢氧化锂和氟化锂组成的[D.Aurbach et al., J.Electrochem.Soc.1994,141,603.]。碳质活性材料的亲水性表面将由于官能团之间的相互作用而稳定SEI层的界面,导致石墨表面受到保护而免于与电解质的有害反应并保持电极内的孔结构免于由于不受控的SEI生长或在电极表面处如果在嵌锂和脱嵌期间SEI层不能充分地粘附至碳质活性材料而可能发生的其它寄生反应所致的堵塞。

[0021] 因此,在本发明的第一方面中,提供了包含具有亲水性非石墨碳涂层并具有低于 $49\text{m}^2/\text{g}$ 的相对低的BET比表面积(BET SSA)的碳质核心颗粒的表面改性的碳质颗粒材料,其中亲水性表面改性的碳质颗粒材料可以进一步通过表现出3秒后接触角小于 90° 和/或5秒后接触角小于约 60° 为特征的润湿性而进行限定。可替代地或另外,该材料能够由至少 $59\text{mJ}/\text{m}^2$ 的表面能而限定。该新的表面改性的碳质颗粒材料还可以可替代地或另外通过约15%至约75%之间的相对高的回弹率限定。

[0022] 在另一个相关方面中,本发明提供了制备如本文所限定的这种亲水性表面改性的碳质颗粒材料的方法,其中碳质颗粒材料如石墨碳首先用非石墨碳,例如,通过化学气相沉积(CVD)方法涂覆,随后进行氧化处理以提高从涂覆步骤获得的涂覆的碳质颗粒材料的亲水性。正如以上所述,据发现,氧化处理也显著降低了最终材料中的PAH浓度。

[0023] 本发明的另一方面涉及如本文所限定的亲水性表面改性的碳质颗粒材料,其可以通过本公开中所述的上述方法获得。

[0024] 考虑到根据本发明的表面改性的碳质颗粒材料表现出有利的电化学和加工性能,本发明的另一方面包括该亲水性表面改性的碳质颗粒材料在制备锂离子电池负极材料中的用途。

[0025] 因此,另一个相关方面提供了包含作为活性材料的本文所限定的亲水性表面改性的合成碳质颗粒材料的锂离子电池的负极。

[0026] 最后,在电池的负极中包含所述亲水性表面改性的碳质颗粒材料的锂离子电池也是本发明的另一方面,这在于聚合物复合材料包含该亲水性碳质颗粒材料,通常比率为总组合物的5%至95% (w/w)。

附图说明

[0027] 图1示出了根据实施例2的CVD涂覆的石墨B的透射电子显微图像。

[0028] 图2示出了根据实施例2的CVD涂覆的和氧化的石墨B的透射电子显微图像。

[0029] 图3示出了亲水性初始材料(石墨B)、氧化的石墨B(未涂覆的,比较实施例)、CVD步骤后的疏水性材料(CVD涂覆的石墨B),和根据实施例2的氧化步骤后的亲水材料(CVD涂覆的&氧化的石墨B)的润湿性质。在0s,1s和3s后拍摄图像。a)、b)和c)证实了该初始材料的亲水性质,d)、e)和f)示出了比较的(未涂覆的)氧化的石墨D的亲水性质,g)、h)和i)图示说明了CVD涂覆的材料的亲水性质,而j)、k)和I)示出了材料在最终氧化步骤之后的亲水性质。

[0030] 图4示出了亲水性初始材料(石墨D)、氧化的石墨D(未涂覆的,比较实施例)、CVD步骤之后的疏水性材料(CVD涂覆的石墨D)和根据实施例5的氧化步骤之后的亲水性材料(CVD-涂覆的&氧化的石墨D)。在0s、1s和5s后拍摄图像。a)、b)和c)证实了初始材料的疏水性质,d)、e)和f)示出了比较的(未涂覆的)氧化石墨D,g)、h)和i)图示说明了CVD涂覆的材料疏水性质,而j)、k)和l)示出了最终氧化步骤之后材料的亲水性质。

[0031] 图5示出了疏水性CVD涂覆的含硅碳质化合物Si-B(图表A)和亲水性CVD涂覆的并氧化的含硅碳质化合物Si-C(图表B)的电化学半电池循环结果。

[0032] 图6示出了CVD涂覆的并氧化的硅/石墨复合物Si-C的SEM/EDX(扫描电子显微镜/能量色散X射线光谱)分析(左图:SEM图像;右图:具有相应的EDX分析的SEM图像)。

具体实施方式

[0033] 本发明的某些实施方式提供了新的亲水性表面改性的碳质颗粒材料,其能够通过两阶段表面改性方法,即非石墨碳涂覆技术接着对颗粒进行氧化处理而制备。通过按序实施两个方法步骤,本发明人惊奇地发现,制备包含具有优异性能的亲水性碳涂覆的表面改性的碳质颗粒材料是可能的。

[0034] 在非石墨碳涂覆的后续氧化中,发明人发现其形态被改变,但涂层仍保持尺寸稳定。氧化后的亲水性非石墨碳涂层的存在通过正如由拉曼光谱测量的无序变化非常小(I_D 和 I_G 带的相对强度),涂层氧化后的TEM图像中的碳涂层的存在,以及一旦氧化BET比表面积(BET SSA)的适度增加而进行证明。然而,涂覆的碳质颗粒材料氧化后的BET SSA通常远低于无碳涂覆的前体材料的BET SSA。同时,具有含氧官能团的碳涂层的官能化的高效率,通过氧化的材料的亲水性,例如,根据接触角/润湿性测试,通过碳涂覆的碳质颗粒材料氧化后相对高的表面能和/或增加的氧含量而进行证明。

[0035] 氧化条件能够进行变化,以便微调含氧表面基团的含量从而满足Li离子电池应用的具体要求。由于非石墨碳涂层相对于未涂覆的结晶石墨对于氧化作用具有更高的倾向性(因为较高的无序性,正如这可以通过拉曼光谱法证明,参见上文),所以更大量的含氧官能团能够通过氧化处理引入而给定增加BET SSA。

[0036] 看起来,氧化处理稍微增加了初始非石墨碳涂层的表面粗糙度。因此,组合使用碳涂覆方法接着进行氧化处理,例如,对石墨活性材料能够独特地实现所需的低BET SSA值,而同时实现获得用亲水性含氧基团官能化的表面和有利的表面形态的目标。因此,具有亲水性碳涂层的碳质颗粒材料在锂离子电池负极中表现出优异的性质和性能特性,并示出与聚合物更高的相容性。

[0037] 根据本发明的改性碳质颗粒材料的亲水性表面提供许多有利的效果。其中,它导致碳质颗粒容易分散于水中,并导致所得的例如水性分散体的粘度降低,从而允许分散过程更快和更容易,尤其是对于制备用于电极制造工艺过程中的所述碳质颗粒的水基分散体更低的能量输入或在相同的粘度水平下该分散体更高的可能碳含量,并因此获得干电极膜的干燥过程更快。当分散于水性介质中时,通过本文所述的新方法获得的涂覆的碳质颗粒材料的流变学,例如,对于应用于产生涂覆于锂离子电池的集电体箔上的电极膜的湿涂方法是有利的。

[0038] 亲水性碳质颗粒材料的压制特性,包括约15%至约75%的高回弹率,其对于电极

制作是有利的,会导致密度处于所需范围(在约 $40\text{kN}/\text{cm}^2$ 下压制,约 1.5 至 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$)内而确保改进的Li离子扩散,这导致电池的高放电率。改性的表面形态也导致CMC和SBR粘合剂与亲水性碳质颗粒材料之间产生有利的相互作用,电极由电解质产生有效的润湿,以及形成坚固的固体电解质界面(SEI)层。

[0039] 这些效果反映于基于CMC/SBR粘合剂,在不存在辅助SEI形成的电解质添加剂如碳酸亚乙烯酯下进行循环的电极的有利放电容量中,以及反映于恒电位充电和放电容量的有利保留中(参见,例如,表1)。在含硅金属或与锂形成合金的其它金属如锡、铋、铝的碳质颗粒材料中,亲水性碳涂层观察到了不可逆和可逆容量损失的降低(参见图5)。观察到的效果反映了在锂嵌入和脱嵌期间保持了电极和电解质填充的多孔网络的机械完整性,以及电极中的电流密度分布保持均匀。在未涂覆的材料或涂覆的疏水性(即,没有氧化处理)碳质材料中恒定充电和放电容量的不利保留暗示,要么是由于不充分的粘结剂-碳质活性材料相互作用,颗粒之间的电接触丧失,要么是由于碳质颗粒表面处的不受控SEI生长和其它副反应而堵塞电解质填充的孔道。除了最终获得的亲水性碳涂覆的碳质颗粒材料的应用性能改进之外,本文中描述的组合的涂覆/表面改性方法的另一个主要优点在于在获得的亲水性涂覆的碳质颗粒材料中更好的控制和显著降低了多环芳烃(PAH)。PAH痕量通常存在于石墨和其它碳质颗粒材料的煤焦油沥青类涂层中,并具有巨大的环境关注问题。在本发明的方法中也可能使用的CVD涂覆方法也可能产生显著量的PAH。然而,当碳涂覆的材料暴露于空气(或其它合适的气体或蒸气)时,通常在高于 300°C 的温度下,这些有害的PAH的含量在第二氧化处理步骤中显著降低。这个附加步骤因此能够完全控制碳质颗粒的PAH浓度,并因此有利于材料的处理。高于 500°C 的处理温度不仅会破坏表面处的PAH,而且确保所需的亲水表面性质产生上述优点。

[0040] 亲水性涂覆的碳质颗粒材料还在聚合物基质中示出更好的相容性,例如,用于锂离子电池电极,其它电化学电池,或更通常而言用于包含填料的聚合物复合物中,该填料包括用于电或热导性或自润滑的碳质颗粒材料。

[0041] 根据某些实施方式,根据本发明的方法进一步提供了以下优点:初始材料,即核心石墨(或其它碳质)颗粒可以具有相对高的BET SSA,因为非石墨碳涂层(例如,通过CVD)显著降低了BET SSA,但仍通过后续氧化处理实现了高亲水性。

[0042] 表面改性的碳质颗粒材料

[0043] 根据本发明的表面改性的碳质颗粒材料由具有亲水性非石墨碳涂层的碳质核心颗粒组成。考虑到该涂层(以及由此的颗粒)的高润湿性,即,当水与碳质颗粒材料接触时,该碳质颗粒材料能够吸附水,该涂层(以及由此的颗粒)的特征在于亲水性。润湿性例如能够通过接触角/润湿性测试(参见下面的方法部分的详细描述)进行测定,其中将水滴置于由碳质颗粒材料层覆盖的平坦表面上。对于疏水性材料(如未改性的CVD涂覆的石墨),水滴将基本上保持其圆形/球形形状(由于其表面张力),而对于亲水材料,该水滴将或多或少地快速扩散于该表面上,并最后吸附于该材料上。在将液滴置于平面化碳质材料表面给定时间之后,特别是在等待几秒之后,(正好)超过 90° 的接触角表示疏水性材料,而亲水性材料将表现出(正好)低于 90° 的接触角。疏水性材料与亲水性材料的不同行为,例如,如图3和图4中所示。

[0044] 可替代地或另外,碳质颗粒材料的亲水性表面也能够(进一步)通过测定材料的表

面能进行表征,其类似于润湿性测试,含有3.5vol% (=2.7wt%) 异丙醇的水溶液的接触角基本上按照上述润湿性测试类似的方式(该方法的细节再次参见下文的方法部分)测定。由于这种具有2.7wt% 异丙醇的水溶液的表面张力为 $59\text{mJ}/\text{m}^2$ (单位相当于 mN/m ,由文献 Vazquez et al, J.Chem.Eng.Data 1995, 40, 611-614外推),据发现,根据本发明的所有表面改性的亲水性碳质颗粒材料都吸附这种溶液(或至少具有小于 90° 的接触角)。根据该观察结果,可以推断,本文所述的表面改性的亲水性碳质颗粒材料的表面能为至少 $59\text{mJ}/\text{m}^2$ 。

[0045] 因此,在第一方面中,本发明涉及表面改性的碳质颗粒材料,包含具有亲水性碳涂层的碳质核心颗粒并具有低于 $49\text{m}^2/\text{g}$,优选低于 $25\text{m}^2/\text{g}$,低于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 或甚至低于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 或在某些情况下低于 $5\text{m}^2/\text{g}$ (例如,0.5至 $5\text{m}^2/\text{g}$ 或1至 $5\text{m}^2/\text{g}$)的BET比表面积(BET SSA)。

[0046] 在一些实施方式中,亲水性表面改性的碳质颗粒材料可以进一步通过表现出3秒后接触角小于约 90° ,优选小于 75° ,小于 70° ,小于 65° ,小于 60° ,小于 55° 或小于 50° 的润湿性进行限定。可替代地或另外,亲水性表面改性的碳质颗粒材料的润湿性能够通过5秒后小于约 60° ,优选小于 40° ,或小于 30° ,或小于 25° 或小于 20° 的接触角进行表征。

[0047] 正如上所述,在一些实施方式中,亲水性表面改性的碳质颗粒材料,可替代地或另外,可以进一步通过如上所述的表面能为至少 $59\text{mJ}/\text{m}^2$,优选至少62、67或 $70\text{mJ}/\text{m}^2$ 进行表征。

[0048] 进一步表征亲水性表面改性的碳质颗粒材料的另一种可替代的或另外的方式是通过其回弹率。在释放压缩力(在本实施例中为 $0.477\text{吨}/\text{cm}^2$)之后,碳质颗粒材料的回弹率受碳质颗粒的结晶度、结构、粒径和表面性质的影响。根据本发明的表面改性碳质颗粒材料因此在一些实施方式中,可替代地或另外地,可以进一步通过回弹率约15%至约75%,优选约20%至60%或25%至50%进行表征。

[0049] 在某些实施方式中,本发明的表面改性的碳质颗粒材料的特征进一步在于相对低的多环芳烃(PAH)含量,其中多环芳烃(PAH)浓度小于 $200\text{mg}/\text{kg}$ 。优选PAH含量甚至更低,例如小于 $150\text{mg}/\text{kg}$,或 $100\text{mg}/\text{kg}$,或 $50\text{mg}/\text{kg}$,或 $30\text{mg}/\text{kg}$,甚至可以不超过 $10\text{mg}/\text{kg}$ 。在一些实施方式中,PAH含量甚至小于 $5\text{mg}/\text{kg}$,或小于 $2\text{mg}/\text{kg}$,或小于 $1\text{mg}/\text{kg}$ 或甚至小于 $0.5\text{mg}/\text{kg}$ 。这种低PAH含量可以,例如,通过除了CVD之外的可替代的涂覆方法实现。本文所述的表面改性方法产生的碳质颗粒材料,组合了通过利用亲水表面涂覆实现的优点(例如,降低活性表面积)和PAH含量降低的优点。

[0050] 根据本发明的表面改性碳质颗粒材料的核心可以,例如,选自天然石墨、合成石墨、片状剥落石墨、石墨烯、少层石墨烯、石墨纤维、纳米石墨、石墨化细焦炭,或非石墨碳,包括硬碳、碳黑、石油或煤基焦炭、玻璃态碳、纳米管、富勒烯或其混合物。可替代地,包含于与硅、锡、铋、锑、铝、银、 SiO_x ($X=0.2$ 至 1.8)、 SnO_2 或其它异质元素颗粒的混合物中的碳质颗粒材料的组合物可以用作核心材料。原则上,通过本发明的方法都可以对已经对其证明适用的非石墨碳涂层(例如,CVD涂层)的任何颗粒材料进行改性。由于这些优点尤其适用于碳质颗粒材料用作为负极的活性材料的锂离子电池的情况,所以碳核心材料优选是天然的或合成的石墨,可选地与其它异质元素的混合物,而合成石墨是特别优选的,因为其性质能够根据具体应用的需要很方便地选择或调节。另外含有至少一种具有可逆Li-吸收性能的异质元素(例如,硅,锡或氧化硅)的碳质前体材料的使用允许进一步提高锂离子电池负极中的能量容量,并因此在某些实施方式中是特别优选的。

[0051] 在一些实施方式中,根据本发明的表面改性的碳质颗粒材料的亲水性碳涂层由氧

化的非石墨碳构成,优选是由具有各向同性结构的无定形碳构成。该涂层可以,例如,通过在本领域中通常是熟知的化学气相沉积(CVD)方法获得。能够经受氧化处理的可替代的非石墨碳涂层可以包括玻璃态碳、类金刚石碳(DLC),乱层和碳化沥青基碳。

[0052] 根据本发明的表面改性的碳质颗粒材料在某些实施方式中能够进一步通过大于约200ppm,优选大于约400ppm,大于约600ppm,大于约700ppm,或大于约800ppm的氧含量表征。应当理解的是,碳质颗粒材料的绝对氧含量取决于初始材料的氧含量,但很显然的是,通过根据本发明的方法的第二步骤(“步骤b”),相比于(未处理的)初始原料,或者,对于那种情况,在第一涂覆步骤(“步骤a”)之后,即,氧化处理之前)获得的碳涂材料,提高了氧含量。在石墨的特殊情况下,亲水性碳涂层允许官能化石墨基面平面,其由于所有碳具有 sp^2 构型(杂交)而在表面上不含任何官能团。

[0053] 正如上所述,原则上许多不同的碳质颗粒材料能够经受本文所述的新方法。然而,在许多情况下,特别是在锂离子电池应用中,优选的是本发明的表面改性碳质颗粒材料通过相对低的BET SSA表征。改性的颗粒的实际BET SSA当然取决于涂覆之前的BET SSA以及涂覆方法和随后的氧化处理的细节。在任何情况下,在某些实施方式中,BET SSA将处于约0.5至约 $25m^2/g$,或约0.5至约 $10.0m^2/g$,或约0.5至约 $5.0m^2/g$,或约1.0至约 $5.0m^2/g$,或约1.2至约 $4.3m^2/g$,或约1.5至约 $4.1m^2/g$ 的范围内。

[0054] 相对而言,本发明的表面改性的碳质颗粒材料在一些实施方式中进一步的特征在于,在步骤(b)(即,氧化步骤)之后获得的BET SSA,其(i)小于未改性的初始材料的BET SSA,和/或(ii)等于或大于从步骤(a)(即,涂覆步骤)获得的碳涂覆的碳质颗粒材料的BET SSA。

[0055] 颗粒涂层还有的另一个结果不仅是低的BET SSA,而且还有相对于总孔面积也是可调节的介孔面积,其允许调节孔尺寸分布而改进锂离子在电解质填充的孔中的扩散作用。介孔面积通常在随后的氧化处理时稍微增加,而其绝对值保持相当低,并且当然低于未改性的初始材料的介孔面积。在一些实施方式中,表面改性的碳质颗粒材料因此能够进一步通过小于约 $5.0m^2/g$ 、小于约 $4.0m^2/g$ 、小于约 $3.8m^2/g$ 、小于约 $3.6m^2/g$ 、小于约 $3.5m^2/g$ 、小于约 $2m^2/g$ 、小于 $1.5m^2/g$ 或甚至小于 $1m^2/g$ 的介孔面积进行表征。在某些实施方式中,据观察,初始材料的可能微孔率似乎通过表面处理而几乎完全消失。

[0056] 虽然效果相对较小(通常在比初始材料的密度低约1%至7%的范围内),但是,与初始材料相比,碳涂覆和随后的氧化处理通常也会降低二甲苯密度。因此,在一些实施方式中,本发明的表面改性的碳质颗粒材料的特征还能够在于约2.1至 $2.260g/cm^3$,优选2.15至 $2.250g/cm^3$ 的二甲苯密度。然而,应该再次认识到,如果核心(初始)材料已经具有初始的低(二甲苯)密度,则亲水性表面改性的颗粒可能会示出较低的二甲苯密度。

[0057] 颗粒的粒径分布(PSD)在很大程度上不受本发明的方法的影响。因此,这将由表面改性步骤之前的初始材料的PSD控制。如果有什么情况的话,PSD,例如,表示为 D_{90} 值,都将如果存在任何情况的话由于涂层而稍微增加,并且将不会受到后续氧化处理的很大影响。在任何情况下,本发明的表面改性的碳质颗粒材料在一些实施方式中能够进一步通过0.5至 $100\mu m$,优选1至 $50\mu m$ 的 D_{90} 粒径分布进行表征,但是其它粒径值也是可能的。

[0058] 最后,正如以上简要指出的是,本发明的亲水性表面改性的合成石墨在某些实施方式中可以通过当使用具有632.8nm的激发波长的激光测量时大于约0.3的 I_D/I_G 比率(R

(I_D/I_G)), 优选0.4至1.0的R (I_D/I_G) 进行表征。该比率再次取决于处理之前的初始材料的比率, 但是作为一般观察, 在使用非石墨碳的涂覆步骤后, I_D/I_G 比率会升高。

[0059] 由于氧化处理导致材料中的氧含量增加, 则亲水表面改性的碳质颗粒材料在本发明的另一方面中也能够以可替代的方式限定。在这些实施方式中, 亲水性表面改性的碳质颗粒材料的特征在于氧含量大于约200ppm, 优选大于约400ppm, 大于约600ppm, 大于约700ppm或大于约800ppm。

[0060] 这些可替代的实施方式可以可选地进一步特征在于以上详细描述的任何参数, 即润湿性、表面能、回弹率、PAH含量、核心材料、碳涂层、BET SSA、二甲苯密度和 I_D/I_G 比。

[0061] 另外, 本文中所述的表面改性的碳质颗粒材料可以通过含有具有亲水性非石墨碳涂层的碳质核心颗粒进行限定, 其中亲水性表面改性的碳质颗粒材料的特征在于BET SSA和比表面能之比小于0.8, 优选小于0.6, 或小于0.5, 或小于0.4, 或小于0.3, 或小于0.2。在一些实施方式中, 特别是对于低表面积颗粒, 该比率可以小于0.15或0.1, 例如小于0.06, 或小于0.05, 或小于0.04, 或小于0.03, 或小于0.02。在某些实施方式中, 该比率可以小于0.01或0.007。

[0062] 由于本文中所述的表面改性的碳质颗粒材料在水性分散体中示出非常低的粘度, 则亲水性表面改性的碳质颗粒材料可以可替代地或另外通过包含具有亲水性非-石墨碳涂层的碳质核心颗粒并在含有40wt%的碳质材料的水性分散体中表现出2,000至4,000mPa·s的粘度进行限定。优选该浓度下的粘度为2,000至3,000mPa·s, 或2,300至2,600mPa·s。

[0063] 制备亲水性表面改性的碳质颗粒材料的方法

[0064] 本发明的另一方面涉及制备包含本文中所述和要求授权保护的亲水性非石墨碳涂层的表面改性的碳质颗粒材料的方法。该亲水性非石墨碳涂层可以通过处理碳质颗粒材料, 例如选自上述作为在高温下含有烃的气体混合物中的可能核心材料的材料, 以获得具有非石墨碳的涂层并且随后在空气(或其它合适的含氧)气氛中在升高的温度下处理涂覆的颗粒, 产生改性的更亲水表面而实现。与没有这种氧化处理的涂覆的颗粒相比, 氧化步骤还可以导致颗粒PAH含量降低。

[0065] 因此, 在一些实施方式中, 制备根据本发明的包含亲水性非石墨碳涂层的表面改性的碳质颗粒材料的方法包括

[0066] (a) 利用非石墨碳对碳质颗粒材料涂覆, 和

[0067] (b) 随后的氧化处理提高从步骤(a)获得的涂覆的碳质颗粒材料的亲水性。

[0068] 氧化处理优选以这样的方式进行如此时间段, 直到所获得的颗粒材料的亲水性满足本文所述的润湿性和/或表面能特性。

[0069] 令人惊讶地发现, 碳涂层的所需亲水性能能够通过将碳沉积步骤与在氧化气氛中对涂覆的颗粒的后续处理组合而实现。当在合适的温度下经受含氧气体(步骤(b))时, 碳质颗粒表面上的沉积的非石墨碳(步骤(a))变得更亲水。

[0070] 不希望受任何理论束缚, 据信, 氧化处理步骤引入了官能团如羰基、羧基、羟基、酮、烯酮、醛、醇、醚或烷氧基烷基等, 从而使颗粒更亲水。

[0071] 通过根据本发明的方法改性的碳质颗粒(即, 初始材料) 优选选自天然石墨、合成石墨、片状剥离石墨、石墨烯、少层石墨烯、石墨纤维、纳米石墨、石墨化细粒焦炭或非石墨碳, 包括硬碳、碳黑、石油或煤基焦炭、玻璃态碳、纳米管、富勒烯或其混合物。另外, 包含与

硅、锡、铋、锑、铝、银、 SiO_x ($X=0.2$ 至 1.8)、 SnO_2 或其它异质元素颗粒的混合物中的碳质颗粒材料的组合物可以用作核心材料。考虑到亲水表面性质在锂离子电池应用中是特别重要的,因此初始材料在这种情况下优选选自天然或合成石墨或含杂原子的碳质颗粒材料,而合成石墨或含硅石墨由于其可调节的性质和高能量密度,根据各自应用的需要是优选的。

[0072] 步骤a)的非石墨碳涂层能够通过本领域内任何已知的和合适的碳涂覆技术,例如化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)、沥青涂覆、高温分解、原子层沉积(ALD)、激光烧蚀、溅射或蒸发实现(参见,例如,HANDBOOK OF DEPOSITION TECHNOLOGIES FOR FILMS AND COATINGS Science, Technology and Applications Second Edition Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., (Ed. Rointan F. Bunshah), 1994, F. Xiong, MRS Proceedings, Vol. 270, 1992, or S. Bhardwaj et al., Carbon Letters, 2007, 8, 285-291)。可替代地,无定形碳涂层也可以通过在两亲性材料存在下将碳质颗粒分散于合适的液体,优选水或水基溶剂中的技术而实现。除去溶剂后,将涂有两亲分子层的碳质材料在惰性气氛中进行热处理而实现碳化。这种方法在本申请人的PCT/EP2015/058112 (Imerys Graphite&Carbon)中进行了更详细描述,以其全部内容结合于本文中作为参考。

[0073] 在任何情况下,CVD涂覆是获得步骤a)的碳涂层的优选方法之一。

[0074] 化学气相沉积(CVD)步骤在某些实施方式中通过使待处理的碳质颗粒材料与与惰性载气混合的烃气体或醇蒸气接触而进行。烃气体优选选自自由甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、乙炔、丁烷、异丁烯、苯、甲苯、二甲苯、液化石油气(LPG)、天然气及其组合组成的组的脂族烃或芳族烃。特别优选的烃气体是乙炔、天然气、甲烷或丙烷。在步骤(a)的CVD涂覆中使用的醇优选选自自由乙醇、丙醇、异丙醇及其组合组成的组,并且特别优选乙醇或丙醇。烃气体或醇蒸气也可以与惰性载气如氮气或氩气混合,优选氮气。

[0075] CVD涂覆的合适的气体流速通常取决于具体情况(反应器类型,负载,停留时间和初始材料的类型),并可以由本领域技术人员使用本文所包含的信息确定。在一些实施方式中,使用流速为约1至5L/min,约1至3L/min或约1至2L/min的丙烷或乙炔气体,可选地与流速为约1至10L/min,或约1至8L/min,或约2至5L/min,或2至3L/min的惰性载气组合获得了良好的结果,但是精确的流速取决于反应器类型,待处理的材料和其他工艺参数。在其它实施方式中,丙烷或乙炔气体与氮气或氩气载气的预混物能够用于CVD涂覆的步骤。例如,在流化床反应器中,以较高的流速,例如,以约1至50L/min,或10至25L/min,或20至25L/min的流速实现涂覆。在一些实施方式中,混合物中的丙烷或乙炔气体与惰性载气的比率为约1:10或1:9。

[0076] 根据本发明的这个方面的某些实施方式的CVD涂覆步骤通常在反应器中实施的停留时间范围为10至180min,或10至120min,或10至60min,或20至40min。

[0077] CVD涂覆步骤的温度通常为500至1200°C,但在许多情况下,温度通常为600至1100°C,或700至1050°C。

[0078] 初始材料与用于实现步骤a)的CVD涂覆的烃气体或醇蒸气之间的接触时间通常为10至180min,或10至120min,或10至60min,或20至40min。

[0079] CVD涂覆的步骤通常在轻微过压下进行。因此,在某些实施方式中,CVD涂覆的步骤在0至80mbar,或0至60mbar,或0至50mbar,或10至60mbar,或10至50mbar,或高于大气压0至40mbar的压力下进行。

[0080] 用于制备达到表面改性的碳质颗粒材料的方法的氧化处理通常可以在气相/固相方法中,或者,可替代地,在液相/固相方法中通过使涂覆的颗粒与合适的氧源接触而实现。在一些实施方式中,合适的气体氧化剂可以选自空气、二氧化碳、水蒸气、氧气、臭氧或其组合,通常在升高的温度下。在本发明的这个方面的许多实施方式中,氧化处理很方便地利用空气或合成空气进行。可替代地,也可以通过使涂覆的颗粒与包含合适的氧化剂的液体接触,在液相/固相过程中实现氧化。过氧化氢水溶液,例如,就是这种液相/固相方法中的合适氧源。

[0081] 氧化处理步骤b)中的氧化剂流速通常为1至50L/min,或1至20L/min,2至10L/min或2至5L/min,但精确的流速取决于反应器类型,待处理的材料和其它工艺参数。因此,例如,当方法在(单个)流化床反应器中进行时,氧化处理步骤中的气体流速可以为10至30L/min,或10至20L/min。

[0082] 根据本发明的某些实施方式的氧化处理通常在300至900°C,优选500至900°C,或550至750°C,或550至600°C的温度下进行实施,但氧化处理,特别是在使用高反应性气体臭氧时也能够很方便地在较低的温度或甚至环境温度下进行。

[0083] 氧化步骤b)的处理时间通常为1至30min,或10至25min,而优选进行15至20min。

[0084] 正如上所述,根据本发明的氧化处理导致PAH燃烧并产生诸如羰基、羧基、羟基、酮、烯酮、醛、醇、醌和烷氧基烷基等的官能团,由此导致根据本发明的亲水性表面改性的碳质颗粒材料改进表面反应活性。

[0085] 在任何情况下,本领域技术人员使用本公开中的信息能够容易地改变诸如温度、处理时间,压力和气体选择以及氧化处理期间的流速的这些工艺参数,以获得如本文所述的表面处理的合成石墨材料的所需产品特性和参数。

[0086] 制备根据本发明的亲水性表面改性的碳质颗粒材料的工艺参数优选经过调节而使步骤(b)之后获得的表面改性的碳质颗粒材料的BET SSA小于初始碳质颗粒材料的BET SSA;和/或等于或大于从涂覆步骤(步骤(a))获得的碳涂覆的碳质颗粒材料的BET SSA。在某些实施方式中,与未处理的初始材料相比,本发明的方法导致BET SSA降低10%至90%,优选20%至80%。

[0087] 可替代地或另外,工艺参数经过调节而使从氧化处理(步骤(b))获得的表面改性的碳质颗粒材料的D₉₀粒径分布处于从步骤(a)获得碳涂覆的碳质颗粒材料的D₉₀PSD的相同范围内,并且还类似于初始碳质颗粒材料的D₉₀PSD。在一些实施方式中,工艺参数经过调节而使从根据本发明的步骤(b)获得的亲水性表面改性的碳质颗粒材料的D₉₀粒径分布处于(未处理的)初始材料的D₉₀粒径分布值的±10%内或±5%内。

[0088] 可替代地或另外,工艺参数经过调节而使表面改性的碳质颗粒材料的特征在于从步骤(b)获得的表面改性碳质颗粒材料的介孔面积(i)小于初始碳质颗粒材料的介孔面积;和/或(ii)等于或大于从步骤(a)获得的碳涂覆的碳质颗粒材料的介孔面积。

[0089] 可替代地或另外,工艺参数经过调节而使从步骤(b)获得的表面改性的碳质颗粒材料的二甲苯密度与初始碳质颗粒的二甲苯密度相比降低了1%至10%,优选1%至7%。

[0090] 根据本发明的表面改性的碳质颗粒材料的制备方法通常在反应器中进行,优选其中该反应器是连续驱动或间歇式旋转炉、转鼓床反应器、流化床反应器、固定床反应器或多膛炉,但显而易见的是,其它反应器类型,只要它们适合于进行如本文所述的方法步骤(并

且允许反应性介质与涂覆的颗粒接触),通常都是可能的。

[0091] 根据本发明的一些实施方式的方法步骤(a)和(b)可以很方便地在相同的反应器中进行,优选其中在步骤(a)的非石墨碳涂层之后,以及在步骤(b)的该氧化处理之前,用惰性气体(例如,氮气,氩气等)吹扫反应器。换句话而言,容易理解的是,方法步骤(a)和(b)可以在单独的两步法(涂覆步骤是初始方法)中进行,或可以作为“单反应器”实施,但是两步法具有限定的单独处理条件,分成初始涂覆方法,随后是如本文所述的表面氧化处理。

[0092] 在经典的两步法的情况下,在本发明的第一方法步骤期间获得的碳涂覆的碳质颗粒材料通常从反应器中回收,并随后转移到相同或不同的反应器或炉中进行步骤(b)的氧化处理。对于单反应器替代方案,碳质颗粒材料停留在同一反应器中,并且同时首先经历涂覆方法,并随后经历氧化处理,优选吹扫步骤用惰性气体除去用于涂覆方法的任何痕量烃气体。

[0093] 当根据本发明的方法在旋转炉中进行时,在涂覆和随后的氧化步骤期间的旋转炉的合适倾斜度的范围为3至9°,或5至8°,或5至7.5°。

[0094] 这些值应理解为是为了说明用于旋转炉的工艺参数,给出粗略指导以实现所需的结果。在任何情况下,本领域技术人员将理解如何调节工艺参数,如温度,工艺气体的选择和流速,以及停留时间,才能获得用如上所述附加权利要求中限定的氧化非石墨碳涂覆的亲水性表面改性的碳质颗粒材料。

[0095] 最终的表面改性的碳质颗粒材料的性质当然还取决于碳质初始材料,即形成新型碳质颗粒材料的核心碳颗粒的性质。考虑到方法的碳涂覆步骤通常降低碳质颗粒材料的BET SSA(有时相当大),因此本发明的方法还允许使用相对高表面积碳质颗粒材料作为初始材料。虽然具有较高(或较低)表面积的初始材料同样可以用作本发明方法中的初始材料,但是通常碳质初始材料的BET表面积为0.5至10m²/g,0.5至8m²/g,1.5至7.5m²/g。

[0096] 经历根据本发明的方法的许多合适的碳质(如石墨)核心材料能够商购获得,并且能够用于本发明的方法。

[0097] 根据本发明制备的表面改性的碳质颗粒材料

[0098] 本发明的另一方面涉及能够通过本文所述的任何方法获得的本文所限定的亲水性表面改性的碳质颗粒材料。

[0099] 表面改性的碳质颗粒材料的用途

[0100] 由于本文限定的获得的亲水性表面改性的碳质颗粒材料表现出优异的电化学性质,所以本发明还有的另一方面涉及该表面改性的碳质颗粒材料用于制备锂离子电池的负极材料的用途。

[0101] 使用表面改性的碳质颗粒材料的下游产品

[0102] 因此,包含作为活性材料的本文所限定的亲水性表面改性的碳质颗粒材料锂离子电池的负极代表了本发明的另一方面。这包括该负极包含小于100%的根据本发明所述的碳质颗粒材料作为活性材料的电极。换句话说,包含与另外的其它材料(石墨或其它)的混合物的负极同样被认为是本发明的一个方面。

[0103] 例如,在一些实施方式中,碳质核心颗粒包括天然石墨和/或合成石墨,并且负极还包含其它天然石墨,合成石墨和/或石墨化细焦炭,优选其中其它天然石墨、合成石墨和/或石墨化细碳以负极的2wt%至10wt%,或3wt%至5wt%的量存在。在其它实施方式中,负

极可以包括亲水性表面改性的碳质颗粒材料与具有高结晶度的未涂覆的合成或天然石墨的混合物。另外,其它天然石墨、合成石墨和/或石墨化细焦炭可以是沥青涂覆的。未涂覆的高结晶度石墨的典型浓度能够是负极中总电活性物质的2wt%至10wt%。其它天然石墨、合成石墨和/或石墨化细焦炭的平均粒径(D₅₀)可以为0.5至100μm,或1至20μm。

[0104] 本发明还涉及包含作为电池负极的活性材料的本文限定的亲水性表面改性的碳质颗粒材料的锂离子电池。而且,该负极含有与另外的其它碳质颗粒材料的混合物的电池也包括于本发明的这个方面中。

[0105] 此外,本发明的某些实施方式还包括通常以重量比5wt%至95wt%,优选10wt%至85wt%包含本文所限定的亲水性表面改性的碳质颗粒材料的聚合物复合材料。

[0106] 在还有的另一方面中,本发明涉及包含根据本发明的亲水性表面改性的碳质颗粒材料的储能器件。

[0107] 本发明进一步的方面涉及包含根据本发明的亲水性表面改性碳质颗粒的碳刷。

[0108] 包括锂离子电池的电动车辆、混合动力电动车辆或插电式混合动力电动车辆都代表了本发明的另一方面,其中锂离子电池包括作为负极活性材料的如本文所限定的该亲水性表面改性的碳质颗粒材料。在这个方面的一些实施方式中,碳质颗粒包含石墨材料,而同时在其它材料中,碳质颗粒包含非石墨材料,两者都可选地在与其它杂元素的混合物中,正如本文中所述。

[0109] 此外,包含作为成孔材料的本文限定的亲水性表面改性的碳质颗粒材料的陶瓷、陶瓷前体材料或生料材料是本发明的另一个方面。

[0110] 本发明还有的另一方面涉及包含液体,优选水或水基,和包含具有亲水性非石墨碳涂覆的碳质核心颗粒的表面改性碳质颗粒材料的分散体,其中该分散体在含有40wt%的碳质材料的水性分散体中在10s⁻¹的剪切速率下具有2,000至4,000mPa·s的低粘度。优选在该浓度和剪切速率下的粘度为2,000至3,000mPa·s,或2,300至2,600mPa·s。

[0111] 在本发明的这个方面的某些实施方式中,分散体中的表面改性的碳质颗粒材料的特征在于

[0112] (i) 小于49m²/g,优选小于25m²/g或小于10m²/g的BET SSA;和/或

[0113] (ii) 大于约200ppm,大于约400ppm,大于约600ppm,大于约700ppm或大于约800ppm的氧含量。在其它实施方式中,亲水性表面改性的碳质颗粒材料的特征在于上述和所附权利要求中的任何参数。

[0114] 分散体可以可选地进一步含有未改性的碳质颗粒,其中亲水性表面改性的碳质颗粒以碳质颗粒总量的10wt%至99wt%,或碳质颗粒总量的20wt%至90wt%,或碳质颗粒总量的30wt%至85wt%的量存在。

[0115] 本发明的亲水性表面改性的碳质颗粒材料可以可选地进一步通过0.5至100μm或1至50μm的平均粒径(D₅₀)范围限定。

[0116] 以下将更详细地阐述确定用于限定本文所述产品的各种性质和参数的合适方法。

[0117] 测定方法

[0118] 除非另有说明,本文所指定的百分比(%)值都是以重量计的。

[0119] 比BET表面积,DFT微孔和介孔体积和面积

[0120] 方法基于在77K下液氮的吸收等温线在p/p₀=0.04至0.26范围内的配准。氮气吸

附在Quantachrome Autosorb-1上完成。按照Brunauer, Emmet和Teller (Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309-319) 提出的方法与步骤, 能够测定单层容量。基于氮分子的横截面积、单层容量和样品的重量, 则能够计算出比表面积。测定出在压力范围 p/p_0 0.01至1内在77K下测定的等温线, 并用DFT计算处理, 以评价孔径分布、微孔和介孔体积和面积。

[0121] 参考文献: Ravikovitch, P., Vishnyakov, A., Russo, R., Neimark, A., Langmuir 16 (2000) 2311-2320; Jagiello, J., Thommes, M., Carbon42 (2004) 1227-1232。

[0122] 激光衍射的粒径分布

[0123] 相干光束内的颗粒的存在引起衍射。衍射图案的尺寸与粒径相关。低功率激光器的平行光束照射含有悬浮在水中的样品的样品池。离开样品池的光束通过光学系统聚焦。然后分析光能在系统的焦平面中的分布。由光学检测器提供的电信号通过计算器转换成粒径分布。方法产生颗粒的总体积与形成体积粒径分布 (PSD) 的尺寸类别的离散数量的比例。粒径分布通常由值 D_{10} , D_{50} 和 D_{90} 限定, 其中10% (按体积计) 的颗粒群体具有低于 D_{10} 值的尺寸, 50% (按体积计) 的颗粒群体具有低于 D_{50} 值而90% (按体积计) 的颗粒群体具有低于 D_{90} 值的尺寸。

[0124] 采用MALVERN Mastersizer S测定出本文引述的激光衍射粒径分布数据。为了测定PSD, 将少量碳材料样品与几滴润湿剂和少量水混合。将以方式制备的样品引入到装置 (MALVERN Mastersizer S) 的储存容器中, 并在100%强度的超声处理5min以及泵和搅拌器速度设定于40%之后, 采集测定结果。

[0125] 参考文献: ISO 13320 (2009) / ISO 14887

[0126] 二甲苯密度

[0127] 分析基于DIN 51 901中限定的液体排阻原理。在25mL比重瓶中称取2.5g (精确度0.1mg) 的粉末。在真空 (15Torr) 下加入二甲苯。在常压下停留数小时后, 对比重瓶进行调节和称重。密度表示质量和体积的比率。质量由样品的重量给出, 而体积由具有和不具有样品粉末的二甲苯填充比重瓶的重量差进行计算。

[0128] 参考文献: DIN 51 901

[0129] 氧含量

[0130] 使用惰性气体熔融或固体载气热提取的原理评价固体样品中的氧质量分数。将样品放置于石墨坩埚中并插入电极炉中。坩埚保持于脉冲炉的上电极和下电极之间。在用惰性气体 (He或Ar) 吹扫之后, 将高电流通过坩埚, 产生温度的升高 (高于2500°C)。

[0131] 炉中产生的气体释放到流动的惰性气流中。然后将气流送至合适的红外线 (通过NDIR, O作为CO) 或热导 (N和H, 通过TCD) 检测器进行测定。仪器校准使用已知的参考材料进行。

[0132] 拉曼光谱

[0133] 使用LabRAM-ARAMIS Micro-Raman进行拉曼分析

[0134] HORIBA Scientific的光谱仪具有632.8nm的HeNe LASER。比率 I_D/I_G 基于所谓的带D和带G的强度比率。这些峰对于碳材料而言是特征性的, 分别在 1350cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 处测定。

[0135] 火花放电发射光谱法 (SD PES)

[0136] SD OES分析通过SDAR OES同时发射光谱仪(在氩中具有火花放电的光学发射光谱仪(OES):ARL光谱仪3460)完成。

[0137] 如果需要,通过振动研磨机,例如,具有碳化钨容器的NAEF研磨机将碳质颗粒材料研磨至约80 μm 的最大粒径。在(可选的)研磨之后,样品过筛(例如0.5mm)而除去任何未研磨至所需粒径的附聚体或颗粒。随后,例如,通过Herzog Press将粉末压制成压制丸粒。

[0138] 压制丸粒的制备(使用Herzog压机):

[0139] 在压制工具的底部放置干净的纸板纸之后,将约6g待分析样品填充到直径至少20mm的圆形压制模具中;将第二块干净的纸板纸小心地放置于样品的顶部。上缸降低并施加压力,直到压力计示出20吨。施加压力至少30s;然后释放压力并取出样品,仍然用纸板纸保护两个侧面。在过程之后,样品(现在为丸粒的形式)准备用于分析。

[0140] 光谱分析

[0141] 在光谱仪的氩气气氛下放将样品置于激发台上。随后开始全自动分析(光谱仪制造商的软件)。(样品丸粒每次旋转时)重复分析,直到获得可再现的分析结果。仪器使用由外部认可实验室分析的内标进行校准。

[0142] 参考文献:K.Slickers, Automatic Emission Spectroscopy, Bruhl, Druck und Presshaus Giessen (D), (1992)

[0143] 回弹率

[0144] 回弹率是关于压实石墨粉末的弹性的信息的来源。将规定量的粉末倒入直径20mm的模具中。在插入冲头并密封模具之后,空气从模具中排出。施加1.5公吨的压缩力,导致产生0.477t/cm²的压力并记录粉末的高度。在压力释放后,再次记录此高度。回弹率是相对于压力之下的高度的高度差百分比。

[0145] PAH浓度

[0146] 多环芳烃PAH的浓度通过Grimmer方法测定,并通过BIU-Grimmer(德国)外部进行分析。通常用于PAH分析的Grimmer方法则基于使用GC-MS(SIM)在亚ppb范围内定量的稳定同位素稀释方法。

[0147] SEM/EDX(扫描电子显微镜/能量色散X射线光谱)

[0148] 使用配备有Oxford Instruments X-Max EDX探针的Jeol JSM-5600LV SEM仪器进行SEM/EDX测定。

[0149] 接触角/润湿性

[0150] 在20 $^{\circ}\text{C}$ 下,用刮刀将1cm³的石墨粉末铺展于显微镜载玻片上并在1bar的压力下压制而制备出尽可能平坦的表面。

[0151] 然后,使用Easy Drop(Kruss GmbH, Hamburg, 德国)将一滴体积为10 μL 的去离子水滴于粉末表面上。使用采用具有系统水的正切方法1(Strom et al., J. Colloid Interface Sci., 1987, 119, 352)的液滴形状分析DSA1软件(Kruss GmbH, Hamburg, 德国),测定水滴和粉末之间的接触角。通常而言,当这种测试中的接触角低于90 $^{\circ}$ 时,就认为材料是亲水的。如果接触角大于90 $^{\circ}$,则认为材料是疏水性的。在水滴落于石墨表面上1s、3s和5s后测定接触角值。在水滴被粉末立即吸收的情况下,不能计算出接触角值。在这些情况下,就赋值为0 $^{\circ}$,表示非常亲水的材料。

[0152] 润湿性/表面能测定

[0153] 在20℃下,用刮刀将1cm³的石墨粉末铺展于显微镜载玻片上,并用1bar的压力压制,而制备出尽可能平坦的表面。

[0154] 用蒸馏的去离子水制备含有2.7wt% 2-丙醇的水溶液。这种溶液的表面张力为59mN m⁻¹或59mJ/m²(由文献Vazquez et al., J.Chem.Eng.Data, 1995, 40, 611-614外推),然后使用Easy Drop (Kruss GmbH, Hamburg, 德国) 将一滴总体积10μL的这种溶液滴于粉末表面上。

[0155] 使用采用具有系统水的正切方法1 (Strom et al., J.Colloid Interface Sci., 1987, 119, 352) 的液滴形状DSA1软件 (Kruss GmbH, Hamburg, 德国), 测定溶液液滴与粉末之间的接触角。当这种测试中的接触角低于90°时, 就认为材料是亲水的。如果接触角大于90°, 则认为材料是疏水性的。

[0156] 粘度

[0157] 基于石墨(97%固体含量)、SBR胶乳粘合剂(2%固体含量)、CMC粘合剂(1%固体含量, 1% CMC水溶液的粘度: 2,000mPaHl)的水基电极浆料使用机械搅拌器制备。浆料的固体含量在表2和3中给出。使用配备锥/板测量系统的Molecular Compact Rheometer MCR300 (Physica, 德国) 测定分散体的流变性。测定温度为20℃。粘度值以[mPa以变性在10s⁻¹的剪切速率下测定。

[0158] 参考文献: DIN 3219

[0159] 锂离子负极半电池测试

[0160] 常规半电池参数:

[0161] 2个电极纽扣电池采用锂金属箔作为反电极/参比电极进行设计, 在氩气填充的手套箱(氧和水含量<1ppm)中组装电池。

[0162] 电极直径: 13mm。

[0163] 使用校准的弹簧(100kN)以在电极上具有所限定的力。测试在25℃下进行。

[0164] Cu箔上的涂层: 100至200μ0 (刮粉刀)。

[0165] 干燥工序: 将涂覆的Cu箔在环境压力下干燥15min, 随后在真空(<50mbar, 如果碳质颗粒材料不含Si则在120℃下, 如果碳质颗粒材料包含Si则在150℃下)干燥。在切割后, 在插入手套箱之前, 如果碳质颗粒材料不含Si, 则在120℃下, 如果碳质颗粒材料含有Si则在120℃下, 在真空(<50mbar)下将电极干燥10h。

[0166] 压制: 使用液压机将电极箔以10至40kN/cm²压制1s, 导致电极密度为1.4至1.8g/cm³。

[0167] 电解质: 碳酸乙二酯(EC): 碳酸乙甲酯(EMC) = 1:3 (v/v), 1M LiPF₆

[0168] 隔板: 玻璃纤维板, 约1mm厚。

[0169] 使用恒电位仪循环程序: 第一次充电: 恒定电流步骤20mA/g至相对于Li/Li⁺的5mV的电压, 随后在相对于Li/Li⁺的5mV下的恒定电压步骤, 直到达到截止电流5mA/g。第一次放电: 恒定电流步骤20mA/g至相对于Li/Li⁺的1.5V的电压, 随后在相对于Li/Li⁺的1.5V下的恒定电压步骤, 直到到达5mA/g的截止电流。进一步的充电循环: 在0.13C下恒定电流步骤至相对于Li/Li⁺的电压5mV, 随后在相对于Li/Li⁺的5mV下恒定电压步骤, 直到达到5mA/g的截止电流。进一步的放电循环: 在1C(如果碳质颗粒材料含有Si)或3C(如果碳质颗粒材料不含Si)下恒定电流步骤至相对于Li/Li⁺的1.5V的电压, 然后在相对于Li/Li⁺的1.5V下恒定电压

步骤,直到达到5mA/g的截止电流。

[0170] 使用CMC(羧甲基纤维素)/SBR(丁苯橡胶)粘合剂的工序,分散体配方:如果碳质颗粒材料不含Si:97%石墨(活性材料,48.5g),2wt%SBR的水溶液,2.08g),1%CMC(羧甲基纤维素钠)粘合剂(1.0wt%的水溶液,50.0g)。如果碳质颗粒材料含有Si:95%活性材料(47.5g),1%导电性碳黑添加剂(0.5g),2.5%SBR(丁苯橡胶)粘合剂(48wt%水溶液,2.6g),1.5%CMC(羧甲基纤维素钠)粘合剂(1.5wt%水溶液,50.0g)。

[0171] 分散体制备:如果碳质颗粒材料不含Si:在能够置于真空下的烧瓶中制备CMC粘合剂溶液和碳质颗粒材料的分散体,随后用玻璃棒混合,直到石墨完全润湿。在真空(<50mbar)下,用机械混搅拌器(600rpm)将浆料搅拌30min。暂时去除真空并加入SBR粘合剂溶液。在真空(<50mbar)下,用机械搅拌器(600rpm)将浆料搅拌另外30min。如果碳质颗粒材料包含Si:在能够置于真空下的烧瓶中制备CMC粘合剂溶液、导电碳黑添加剂和20mL去离子水的分散体,随后使用转子-定子混合器(11,000rpm)混合,随后加入碳质颗粒材料。在真空(<50mbar)下,用机械搅拌器(1,000rpm)将浆料搅拌20min。暂时去除真空并加入SBR粘合剂溶液。在真空(<50mbar)下,用机械搅拌器(1,000rpm)将浆料搅拌另外20min。

[0172] “恒电位充电容量保持率0.13C,循环15/5C的计算:在第15次循环的恒定电流(0.13C)下的充电容量除以第5次循环的对应值[%]。

[0173] “恒电位放电容量保持率3C,循环15/5保的计算:第15次循环的恒定电流(3C)下的充电容量除以第5次循环的相应值[%]。

[0174] 已经以一般性术语描述了本发明的各个方面,对于本领域技术人员而言显而易见的是,在不脱离本发明的精神和范围的情况下,许多修改和微小的变化都是可能的。

[0175] 实施例

[0176] 实施例1

[0177] 将待处理的材料,即磨碎的合成石墨(石墨A),具有分别为7 μ m和33 μ m的D₁₀和D₉₀的粒径分布,连续进料到加热至1050 $^{\circ}$ C的旋转炉反应器中。将作为碳涂层前体的丙烷(C₃H₈)气体(1L/min)和作为载气的氮气(N₂)(2L/min)的混合物进料至反应器中而将反应器保持在高于大气压0至40mbar的压力下。约40min的停留时间由设定至4 $^{\circ}$ 和6RPM旋转速度的旋转炉的倾斜度引发。

[0178] 随后,按如下进行氧化处理。将CVD涂覆的石墨A进料至用合成空气流(2L/min)加热至600 $^{\circ}$ C的倾斜度设定为7.5 $^{\circ}$ 而旋转速度为7.5RPM导致停留时间约15min的反应器中。燃烧PAH并产生官能团,例如,羰基、羧基、羟基、酮基、乙烯酮、醛、醇、醌和烷氧基烷基基团,导致CVD涂覆的&氧化的石墨A的表面反应性改进。氧化的CVD-涂覆的石墨A通过接触角/润湿性分析、氧含量和二甲苯密度进行表征,并与初始材料,氧化处理之前的CVD涂覆的石墨和低表面积(沥青涂覆的)石墨进行比较,如表1所示。表1示出了证实表面处理方法使锂离子电池应用受益的电化学结果。

[0179] 表1:初始材料、CVD涂覆的材料、CVD涂覆的+氧化的材料与低表面积石墨(沥青涂覆的石墨)相比的性能

	石墨 A	CVD 涂覆的石墨 A	CVD 涂覆的+氧化的石墨 A	沥青涂覆的天然石墨
BET SSA[m ² /g]	6	3.5	3.6	2
D ₉₀ [μm]	33	34	34	30
氧含量[ppm]	660		520	100
介孔面积[m ² /g]	4.4	2.4	3.3	1.75
二甲苯密度[g/cm ³]	2.258	2.245	2.255	2.24
[0180] 在 40 kN/cm ³ [g/cm ³], CMC/SBR 粘合剂压制之后的电极密度	2.00	n.d.	1.68	1.75
第一次循环放电容量 [Ah/kg], CMC/SBR 粘合剂	366	365	368	n.d.
恒电位充电容量的保留率, 0.13C, 循环 15/5[%], CMC/SBR 粘合剂	70	83	96	n.d.
恒电位放电容量的保留率, 0.13C, 循环 15/5[%], CMC/SBR 粘合剂	35	44	88	n.d.

[0181] 实施例2

[0182] 将粒径分布D₁₀和D₉₀分别为9μm和34μm的合成研磨石墨B连续进料至加热至1050℃的旋转炉反应器中。将作为碳涂层前体的丙烷(C₃H₈)气体(2L/min)和作为载气的氮气(N₂)(2L/min)的混合物进料至反应器中。反应器中的压力保持高于大气压0至40mbar。约30min的停留时间由设定至3°的旋转炉倾斜度和7.5RPM的旋转速度引发。

[0183] 由于非石墨碳在石墨颗粒的表面上沉积,则CVD涂覆的石墨B材料表现出降低的BET比表面积,这导致石墨颗粒表面上的微孔和介孔封闭。通过拉曼光谱测定的表面上存在的非石墨碳无序增加(D带增加以及I_D/I_G比率的变化)。非石墨碳的真实密度与石墨碳相比发生了降低,导致CVD改性的石墨的二甲苯密度稍微降低。

[0184] 随后,CVD涂覆的石墨B经历氧化处理。将CVD涂覆的石墨B进料至用合成空气流(2L/min)加热至600℃的倾斜度设定为5°以及5RPM的旋转速度导致停留时间约15min的反应器中。氧化的CVD涂覆的石墨B通过接触角/润湿性分析(如图3中所示),表面能(如表7中所示),氧含量,PAH含量,介孔面积,粘度测定和二甲苯密度(如表2中所示)表征,并与初始材料、氧化处理之前的CVD涂覆的石墨和低表面积(沥青涂覆的)石墨相比较。CVD涂覆的并氧化的石墨B的透射电子显微镜(TEM)图像如图1和图2中所示。

[0185] 表2:与低表面积石墨(沥青涂覆的石墨)相比的初始材料、氧化的初始材料、CVD涂覆的材料、CVD涂覆的+氧化的材料的性能

	石墨 B	氧化的石墨 B	CVD 涂覆的石墨 B	CVD 涂覆的 & 氧化的石墨 B	沥青涂覆的天然石墨
[0186] BET SSA[m ² /g]	7.2	8.8	3.6	4.1	2
D ₉₀ [μm]	34	32	35	35	30
PAH[mg/kg]	<3.2	<3.2	1203	149	n.d.
氧含量[ppm]	1550	n.d.	1100	1700	100
1s 后的接触角[°]	0	0	130	63	141.8
3s 后的接触角[°]	0	0	130	0	142
5s 后的接触角[°]	0	0	130	0	141.8
拉曼 R (I _D /I _G)	0.23	0.23	0.58	0.57	0.12
[0187] 介孔面积[m ² /g]	6.7	8.4	3.4	3.8	1.75
在 10s ⁻¹ 下的粘度[mPa·s], 固含量: [39.8%]	4750	n.d.	4720	2430	n.d.
二甲苯密度[g/cm ³]	2.25	2.25	2.233	2.237	2.24

[0188] 实施例3

[0189] 将分别具有11μm和28μm的D₁₀和D₉₀粒径分布的天然球形石墨(“天然球形”)连续进料到加热至1050℃的旋转炉反应器中。将作为碳涂层前体的丙烷气体(C₃H₈, 2L/min)和作为载气的氮气(N₂, 2L/min)的混合物进料到反应器中而将反应器中的压力保持高于大气压0至40mbar。约30分钟的停留时间由设定为3°的旋转炉倾斜度和7.5RPM的旋转速度引发。

[0190] 随后将CVD涂覆的NSG进料到用合成空气流(2L/min)加热至550℃的倾斜度设定为5°而旋转速度为5RPM且停留时间约20min的反应器中。氧化的CVD涂覆的NSG通过接触角/润湿性分析,表面能(表7中所示),氧含量,PAH浓度,介孔面积,粘度测定和二甲苯密度进行表征,并与该初始材料、氧化处理前的CVD涂覆的石墨和低表面积(沥青涂覆的)石墨相比较。结果如表3中所示。

[0191] 表3:与低表面积沥青涂层石墨相比的初始材料、CVD涂覆的材料、CVD涂覆的+氧化材料的性能

	NSG	CVD 涂覆的 NSG	CVD 涂覆的 & 氧化 NSG	沥青涂覆的天然石墨
[0192] BET SSA[m ² /g]	5.4	3.4	4	2
D ₉₀ [μm]	28	29	29	30
PAH[mg/kg]	0.3	489	9	n.d.
氧含量[ppm]	1450	460	870	100
1s 后的接触角[°]	0	144.9	97.3	141.8

[0193]	3s 后的接触角[°]	0	143.2	63.5	142
	5s 后的接触角[°]	0	144.7	20.5	141.8
	介孔面积[m ² /g]	5.26	3.1	3.57	1.75
	在 10s ⁻¹ 下的粘度[mPa·s], 固含量: [39.8%]	n.d.	1080	1050	n.d.
	二甲苯密度[g/cm ³]	2.26	2.241	2.249	2.24

[0194] 实施例4

[0195] 将分别具有6 μm 和29 μm 的D₁₀和D₉₀粒径分布的非研磨合成石墨(石墨C)连续进料到加热至700 $^{\circ}\text{C}$ 的旋转炉反应器中。将作为碳涂层前体的乙炔气体(C₂H₂, 1L/min)和作为载气的氮气(N₂, 9L/min)的混合物进料至反应器中而将反应器中的压力保持高于大气压0至40mbar。约20min的停留时间由设定为4 $^{\circ}$ 的旋转炉倾斜度和6RPM的旋转速度引发。

[0196] 实施CVD涂覆的石墨C的氧化步骤而消除PAH并改进润湿性以及降低CVD改性石墨C的粘度。将CVD涂覆的石墨C进料至用合成空气流量(2L/min)加热至600 $^{\circ}\text{C}$ 的倾斜度设定为5 $^{\circ}$ 且旋转速度5RPM而停留时间约15min的反应器中。氧化的CVD涂覆的石墨C通过BET SSA, PSD和二甲苯密度表征,并与初始材料、氧化处理之前的CVD涂覆的石墨和低表面积(沥青涂覆的)石墨相比较。该结果如图4中所示。

[0197] 表4:与低表面积沥青涂覆的石墨相比的初始材料、CVD涂覆的材料、CVD涂覆的+氧化材料的性能

	石墨 C	CVD 涂覆的 石墨 C	CVD 涂覆的 &氧化石墨 C	沥青涂覆 的天然石 墨
[0198] BET SSA[m ² /g]	1.7	1.3	1.7	2.0
D ₉₀ [μm]	29	29	29	30
二甲苯密度[g/cm ³]	2.252	2.246	2.252	2.24

[0199] 实施例5

[0200] 将分别具有6 μm 和29 μm 的D₁₀和D₉₀粒径分布的非研磨合成石墨(石墨D)连续进料到加热至1050 $^{\circ}\text{C}$ 的旋转炉反应器中。将作为碳涂层前体的丙烷气体(C₃H₈, 2L/min)和作为载气的氮气(N₂, 2L/min)的混合物进料至反应器中而将反应器中的压力保持高于大气压0至40mbar。约20min的停留时间由设定为3 $^{\circ}$ 的旋转炉倾斜度和7.5RPM的旋转速度引发。

[0201] 为了进行氧化处理, CVD-涂层石墨D随后进料至用合成空气流(2L/min)加热至550 $^{\circ}\text{C}$ 的倾斜度设定为5 $^{\circ}$ 以及旋转速度为5RPM而导致停留时间约20min的反应器中。氧化的CVD涂覆的石墨D通过BET SSA, PSD, 孔径分布, 接触角/润湿性(表4中所示), 氧含量和二甲苯密度表征,并与初始材料、氧化处理之前的CVD涂覆的石墨和低表面积(沥青涂覆的)石墨相比较。结果如图5中所示。

[0202] 表5:与低表面积沥青涂层石墨相比的初始材料、CVD涂覆的材料、CVD涂覆的+氧化材料的性能

	石墨 D	氧化石墨 D	CVD 涂覆的 石墨 D	CVD 涂覆的 & 氧化石墨 D	沥青涂覆 的天然石 墨
[0203] BET SSA[m ² /g]	1.7	2.3	1	1.35	2
D ₉₀ [μm]	29	29	30	30	30
氧含量[ppm]	50-100	130	620	1650	100
1s 后的接触角[°]	141	18	146	21.4	141.8
3s 后的接触角[°]	140.6	0	145.7	0	142
5s 后的接触角[°]	140	0	145.8	0	141.8
拉曼比 (I _D /I _G)	0.13	0.2	0.56	0.57	0.12
介孔面积[m ² /g]	1.43	2.28	0.87	1.26	1.75
二甲苯密度[g/cm ³]	2.252	2.25	2.237	2.244	2.24

[0204] 实施例6:

[0205] 制备5wt% 纳米硅粉末 (Si>99%, 100nm, 多晶, US Research Nanomaterials Inc.) 与95wt% 合成石墨 (石墨B) 的机械共混物 (Si-A)。通过在管式炉中使用作为碳源的丙烷 (C₃H₈) 的化学气相沉积 (CVD) 对共混物进行涂覆。将材料连续进料到加热至1050℃的旋转炉反应器中。将作为碳涂层前体的丙烷气体 (3L/min) 和作为载气的氮气 (N₂) (1L/min) 的混合物进料至反应器中。反应器中的压力保持高于大气压0至40mbar。约30min的停留时间由设定为4°的旋转炉倾斜度和7.5RPM的旋转速度引发。这个步骤在石墨和硅上产生碳涂层, 导致获得材料Si-B。随后, 对材料Si-B (即, 具有5% 纳米硅的石墨B的CVD涂覆的共混物) 进行氧化处理。Si-B进料至用合成空气流 (2L/min) 加热到600℃的炉倾角设置为6°而转速为6RPM导致停留时间约15min的反应器中, 导致产生材料Si-C。结果如表6中所示。

[0206] 图5证实了由含硅碳质颗粒材料 (“Si-C”, Si含量约3%) 上的亲水性非石墨碳涂层产生的有利电化效应。与比较颗粒 “Si-B” (具有碳涂层, 但由于缺乏氧化处理而具有疏水表面) 相比, Si-C颗粒表面上的亲水官能团允许形成良好锚定的SEI层, 具有增强的鲁棒性以及CMC/SBR粘合剂更强的相互作用。这由此导致寄生电化过程降低和容量衰减降低。因此, 与Si-B材料 (20.7%, 7.0%) 相比, 对于Si-C材料 (17.4%, 4.6%), 发现第1和第2循环中的不可逆电荷损失较低。考虑到材料Si-B和Si-C的BET表面积相似, Si-C在第1和2循环中表现出的不可逆损失降低可以归因于材料的比表面反应性降低。此外, 与Si-B相比, Si-C中的容量衰减减少, 正如Si-C在412Ah/kg的5个循环后的可逆容量所示, 而Si-B的可逆容量仅为392Ah/kg。由于未优化电极和电解质参数, 则在几个循环的期间中两种材料中观察到了显著的循环损失。然而, 即使在10个循环后, 化合物Si-B (370Ah/kg) 和化合物Si-C (390Ah/kg) 之间的可逆容量差仍保持20Ah/kg, 这归因于碳涂层上的亲水表面基团的存在。

[0207] CVD涂覆的&氧化的硅/石墨复合材料Si-C的SEM图像如图6 (左图) 中所示。材料的EDX分析证实了Si和C的存在 (再次参见图6, 右图)。

[0208] 表6: 含硅碳前体材料Si-A、CVD涂覆的材料Si-B和CVD涂覆的+氧化的材料Si-C的性能

	纳米 Si+石墨 B: Si-A	CVD-涂覆的 Si-A: Si-B	CVD 涂覆的&氧化的 Si-A: Si-C
[0209] BET SSA[m ² /g]	7	3.5	4.2
二甲苯密度[g/cm ³]	2.256	2.232	2.241
润湿性	-	疏水的	亲水的
Si[%]	5	-	3.2

[0210] 实施例7:

[0211] 使本文的各种碳质颗粒材料进行表面能测定(关于方法的细节,参见以上的材料和方法部分)。分析的结果总结于下表中。

[0212] 表7:各种经处理的和未处理的碳质颗粒材料的表面能

	2.7%2-丙醇水溶液	表面能[mJ/m ²]=表面张力 [mN/m]
[0213] CVD 涂覆的石墨 B (实施例 2)	疏水的	<59
CVD 涂覆的&氧化的石墨 B(实施例 2)	疏水的	>59
CVD 涂覆的&氧化的 NSG (实施例 3)	疏水的	>59
CVD 涂覆的&氧化的 Si-A (Si-C) (实施例 6)	疏水的	>59
沥青涂覆的天然石墨	疏水的	<59

CVD 涂覆的石墨 B 的透射电子显微图像

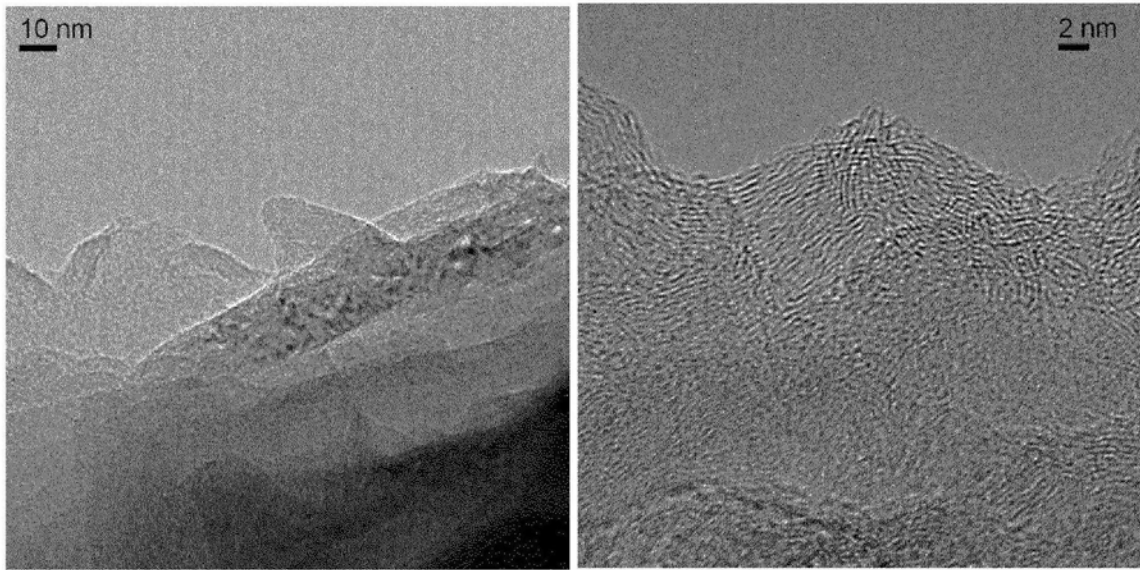


图1

CVD 涂覆的 & 氧化的石墨 B 的透射电子显微图像

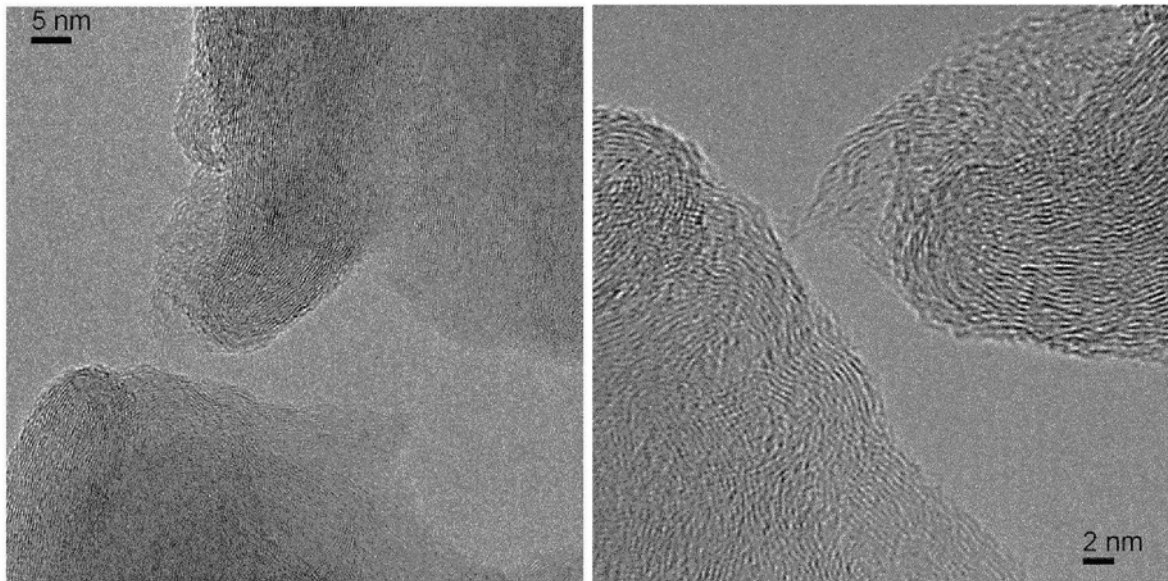


图2

初始材料（石墨 B）和处理的材料（CVD 涂覆的 & 氧化的石墨 B）在 0s, 1s 和 3s 之后的润湿性

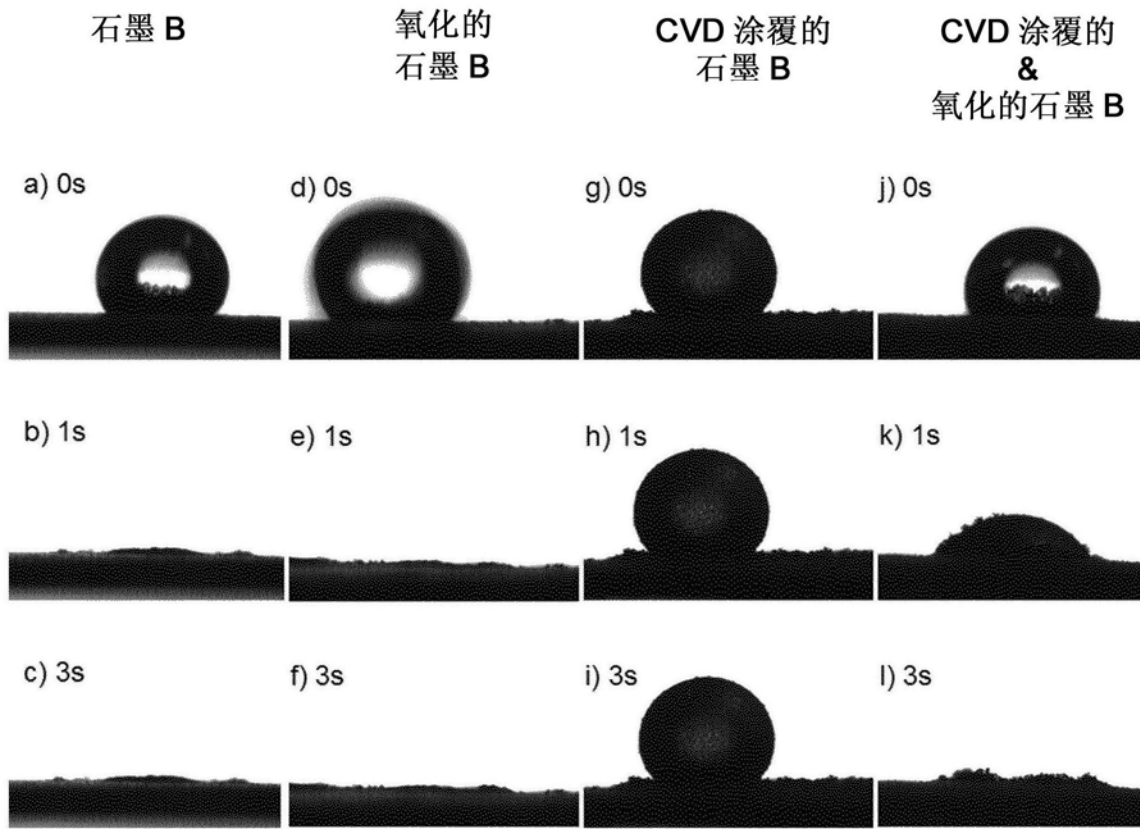


图3

初始材料（石墨 D）和处理的材料（CVD 涂覆的 & 氧化的石墨 D）在 0s, 1s 和 5s 之后的润湿性

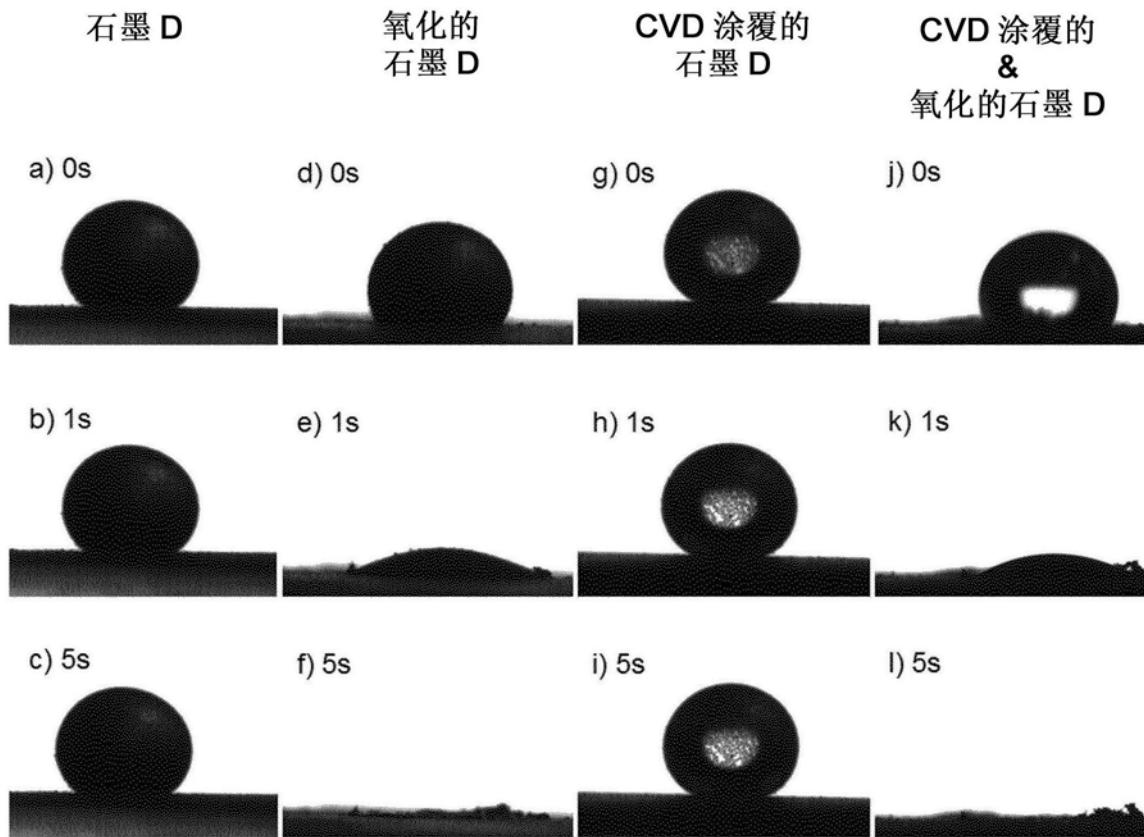
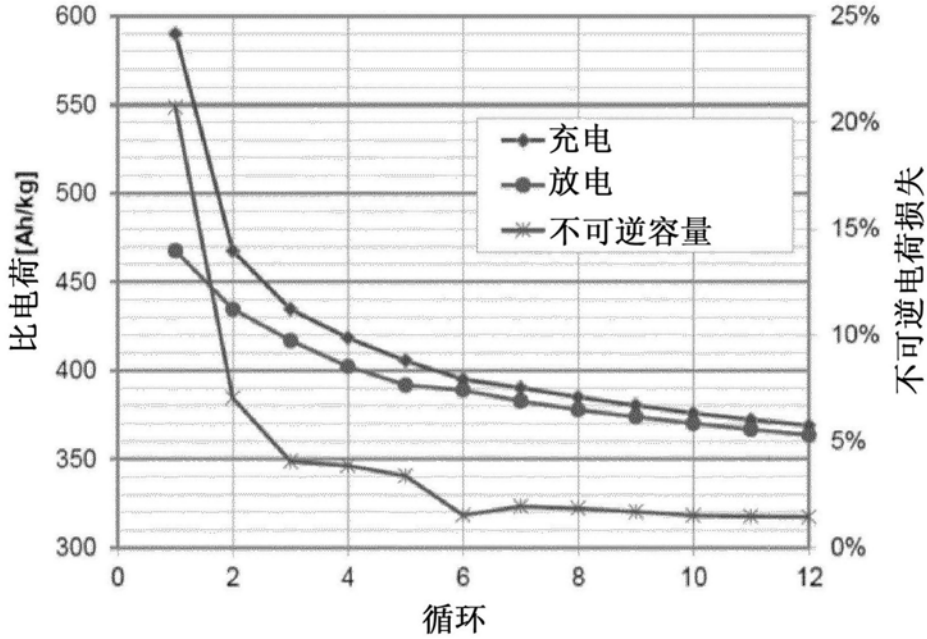


图4

疏水性碳涂覆的含硅碳质化合物 Si-B (图 A, 在氧化处理之前) 和亲水性碳涂覆的含硅碳质化合物 Si-C (图 B, 在氧化处理之后) 的电化学半电池循环结果

图表 A:



图表 B:

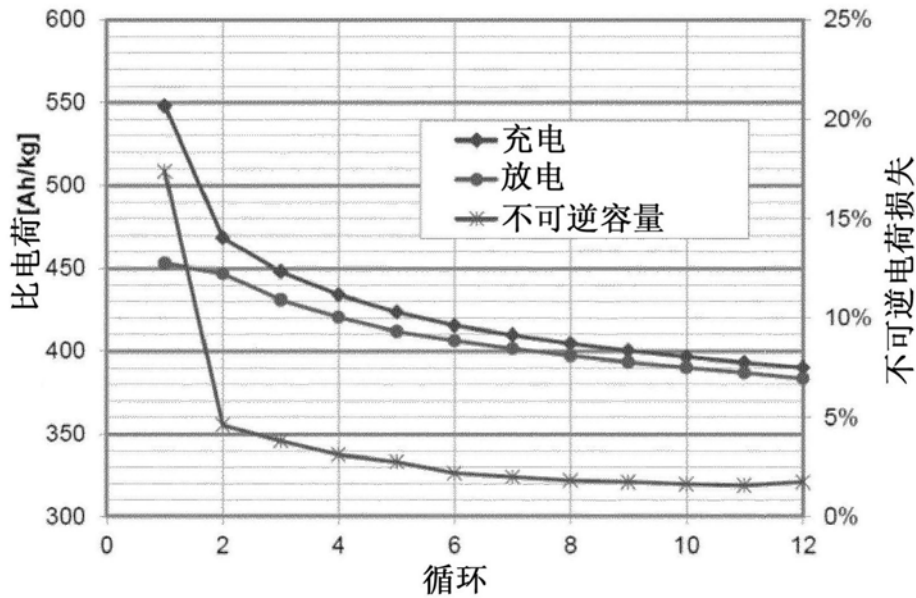


图5

CVD-涂覆的 & 氧化的硅 / 石墨复合材料 Si-C (左图) 的 SEM 图像和对应的 EDX 分析 (右图)

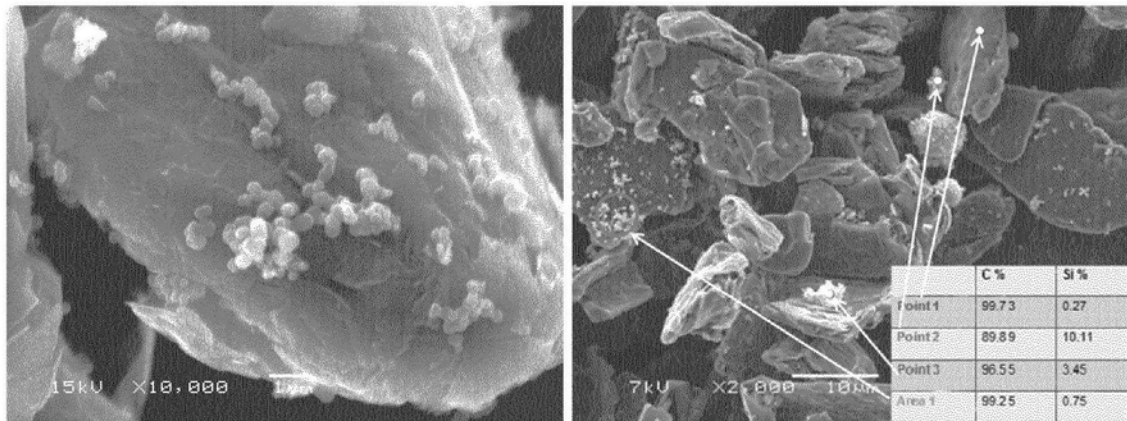


图6