



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120184203 A

(43) 申请公布日 2025. 06. 20

(21) 申请号 202510145043.7

(22) 申请日 2019.12.19

(30) 优先权数据

1820695.3 2018.12.19 GB

1912991.5 2019.09.09 GB

16/274,187 2019.02.12 US

(62) 分案原申请数据

201980088762.2 2019.12.19

(71) 申请人 奈克松有限公司

地址 英国

(72) 发明人 查尔斯·A·梅森

里查德·格雷戈里·泰勒

克里斯托弗·迈克尔·弗伦德

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 李博 贺卫国

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/134 (2010.01)

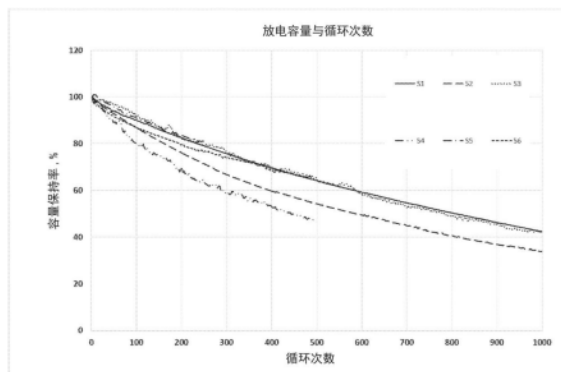
权利要求书1页 说明书26页 附图1页

(54) 发明名称

用于金属离子电池的活性材料

(57) 摘要

本发明涉及包括多个复合粒子的颗粒材料，其中所述复合粒子包含：(a) 包括微孔和介孔的多孔碳骨架，所述微孔和介孔的总孔体积为至少 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ ，其中微孔的体积分数在0.1至0.9的范围内，并且孔径不超过20nm的孔隙的体积分数为至少0.75，并且所述多孔碳骨架的 D_{50} 粒度小于 $20\ \mu\text{m}$ ；(b) 相对于微孔和/或介孔体积为限定量的位于多孔碳骨架的微孔和/或介孔内的硅。



1. 一种包括多个复合粒子的颗粒材料,其中所述复合粒子包含:
 - (a) 包括微孔和介孔的多孔碳骨架,其中
 - (i) 所述微孔和介孔的通过气体吸附测量的总孔体积为 $P_1 \text{cm}^3/\text{g}$,其中 P_1 表示值为至少0.6的自然数字,
 - (ii) 基于微孔和介孔的总体积,微孔的体积分数(φ_a)在0.1至0.9的范围内;
 - (iii) 基于微孔和介孔的总体积,孔径不超过20nm的孔隙的体积分数(φ_{20})为至少0.75,并且
 - (iv) 所述多孔碳骨架的 D_{50} 粒度小于 $20\mu\text{m}$;
 - (b) 位于所述多孔碳骨架的所述微孔和/或介孔内的多个纳米尺寸元素硅结构域;
其中所述复合粒子中的硅与所述多孔碳骨架的重量比在 $[1 \times P_1 \text{至} 2.2 \times P_1]:1$ 的范围内。
2. 根据权利要求1所述的颗粒材料,其中所述复合粒子中的硅与所述多孔碳骨架的重量比为至少由 $[\varphi_b + 0.75] \times P_1$ 给出的值,其中 φ_b 表示基于微孔和介孔的总体积的介孔的体积分数。
3. 根据权利要求2所述的颗粒材料,其中所述复合粒子中的硅与所述多孔碳骨架的重量比为至少由 $[\varphi_b + 1] \times P_1$ 给出的值。
4. 根据权利要求3所述的颗粒材料,其中所述复合粒子中的硅与所述多孔碳骨架的重量比为至少由 $[\varphi_b + 1.1] \times P_1$ 给出的值。
5. 根据任一前述权利要求所述的颗粒材料,其中所述复合粒子中的硅与所述多孔碳骨架的重量比不超过由 $[\varphi_b + 1.6] \times P_1$ 给出的值。
6. 根据任一前述权利要求所述的颗粒材料,其中所述复合粒子中的硅与所述多孔碳骨架的重量比不超过由 $[\varphi_b + 1.5] \times P_1$ 给出的值。
7. 一种组合物,所述组合物包含权利要求1至6中任一项所限定的颗粒材料和至少一种其他组分。
8. 一种电极,所述电极包括与集流体电接触的权利要求1至6中任一项所限定的颗粒材料。
9. 一种可充电金属离子电池,所述可充电金属离子电池包括:
 - (i) 阳极,其中所述阳极包括权利要求8所述的电极;
 - (ii) 阴极,所述阴极包含能够释放和再吸收金属离子的阴极活性材料;以及
 - (iii) 在所述阳极和所述阴极之间的电解质。
10. 权利要求1至6中任一项所限定的颗粒材料作为阳极活性材料的用途。

用于金属离子电池的电极活性材料

[0001] 本申请是PCT国际申请日为2019年12月19日、PCT国际申请号为PCT/GB2019/053640、中国国家申请号为201980088762.2的发明名称为“用于金属离子电池的电极活性材料”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明总体上涉及适合在可充电金属离子电池的电极中使用的电极活性材料,并且更具体地涉及适合作为可充电金属离子电池中的阳极活性材料使用的具有高电化学容量的颗粒材料。本发明的颗粒电极活性材料在包括两种以上不同电极活性材料的混合型阳极中具有特别的实用性。

背景技术

[0003] 可充电金属离子电池广泛用于便携式电子设备,比如手机和笔记本电脑,并且越来越多地应用于电动汽车或混合动力汽车。可充电金属离子电池通常包括阳极层、阴极层、用于在阳极层和阴极层之间传输金属离子的电解质以及设置在阳极和阴极之间的电绝缘多孔隔膜。阴极一般包括具有含金属粒子的金属氧化物系复合材料层的金属集流体,并且阳极一般包括具有电极活性材料层的金属集流体,所述电极活性材料在本文中被定义为在电池的充电和放电期间能够嵌入和释放金属离子的材料。为了避免疑义,术语“阴极”和“阳极”在本文中按以下意义使用:将电池接入负载中,使得阴极为正极,并且阳极为负极。当对金属离子电池进行充电时,金属离子从含金属离子的阴极层经由电解质传输到阳极,并且嵌入到阳极材料中。术语“电池”在本文中既指含有单个阳极和单个阴极的装置又指含有多个阳极和/或多个阴极的装置。

[0004] 感兴趣的是,提高可充电金属离子电池的重量容量和/或体积容量。锂离子电池的使用在与其他电池技术相比时已经提供了实质性的改善,但是仍有进一步发展的空间。迄今为止,商业锂离子电池很大程度上受限于使用石墨作为阳极活性材料。当对石墨阳极进行充电时,锂嵌入石墨层之间形成具有经验式 Li_xC_6 (其中 x 大于0且小于或等于1)的材料。因此,在锂离子电池中石墨的最大理论容量为372mAh/g,实际容量稍低(大约340至360mAh/g)。其他材料比如硅、锡和锗与石墨相比能够以明显更高的容量嵌入锂,但是由于在多次充电/放电循环时难以保持足够的容量而尚未得到广泛的商业应用。

[0005] 特别地,硅由于其非常高的锂容量(参见例如用于可充电锂电池的插入电极材料(Insertion Electrode Materials for rechargeable Lithium Batteries), Winter, M 等, Adv. Mater. 1998, 10, 第10期)而被认为是有前景的用于制造具有高重量容量和体积容量的可充电金属离子电池的石墨替代物。在室温,在锂离子电池中硅的理论最大比容量为约3,600mAh/g(基于 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 计)。然而,硅作为阳极材料的使用由于在充电和放电时的大体积变化而是复杂的。

[0006] 锂嵌入到本体硅(bulk silicon)中导致硅材料体积大幅增加,在硅被锂化至其最大容量时高达其原始体积的400%,并且反复的充电-放电循环在硅材料中引起明显的机械

应力,导致硅阳极材料断裂和脱层。硅粒子在脱锂时的体积收缩可能导致阳极材料和集流体之间的电接触损失。另一个困难是在硅表面上形成的固体电解质界面(SEI)层没有足够的机械容差来适应硅的膨胀和收缩。结果,新暴露的硅表面导致进一步的电解质分解和SEI层厚度增大以及不可逆的锂消耗。这些破坏机制在连续的充电和放电循环时共同导致不可接受的电化学容量损失。

[0007] 已经提出了多种方法来克服与在对含硅阳极进行充电时观察到的体积变化相关的问题。最普遍的解决含硅阳极的不可逆容量损失的方法是使用一些形式的精细结构化硅作为电活性材料。已经报道了与在微米尺寸范围内的硅粒子相比,横截面低于大约150nm的精细硅结构比如硅膜和硅纳米粒子更能容忍在充电和放电时的体积变化。然而,它们均不是特别适合以它们的未改进形式用于商业规模的应用;纳米尺寸的粒子难以制备和处理,并且硅膜无法提供足够的体容量(bulk capacity)。例如,纳米尺寸的粒子倾向于形成团聚体,使得难以得到可用的在阳极材料基体内的粒子分散体。另外,纳米尺寸粒子的团聚体的形成在反复的充电-放电循环时导致不可接受的容量损失。

[0008] Ohara等(*Journal of Power Sources* 136(2004)303-306)已经描述了将硅作为薄膜蒸镀到镍箔集流体上以及使用此结构作为锂离子电池的阳极。尽管此方法得到了良好的容量保持率,但是薄膜结构无法给出每单位面积的容量的可用的量,并且当膜厚度增加时,消除了任何改善。

[0009] WO 2007/083155公开了可以通过使用具有高长径比(即粒子的最大尺寸与最小尺寸的比率)的硅粒子来获得改善的容量保持率。

[0010] 一般还已知的是,可以将电活性材料比如硅沉积在多孔载体材料比如活性炭材料的孔隙内。这些复合材料提供纳米尺寸硅粒子的一些有益的充电-放电性质,同时避免纳米粒子的处理困难。例如,Guo等(*Journal of Materials Chemistry A*,2013,14075-14079页)公开了一种硅-碳复合材料,其中多孔碳基底提供导电骨架,硅纳米粒子沉积在该基底的均匀分布的孔隙结构中。在初始充电循环时的SEI形成受限于剩余的孔体积,使得剩余的硅在随后的充电循环中不暴露于电解质。已知复合材料在多次充电循环时具有改善的容量保持率,但是复合材料的初始容量(以mAh/g计)明显低于硅纳米粒子的初始容量。

[0011] JP2003100284公开了一种活性材料,其包括具有从一些较大孔隙分支的小孔隙的碳基支架。电活性材料(例如硅)任意地位于大孔隙和小孔隙二者的壁上,以及位于碳基支架的外表面上。

[0012] 尽管迄今为止作出了努力,但是持续需要改善锂离子电池的电化学储存容量。尽管一个长期目标是开发含有高比例的硅作为电活性材料的电极,但是电池制造商的另一个目标是确定使用少量硅补充石墨阳极的容量的方式。因此,目前的焦点在于通过使用包含石墨和Si系电活性材料的组合的“混合型”电极而不是从石墨阳极到硅阳极的整体过渡来获得对现有金属离子电池技术的逐步改进。

[0013] 混合型电极的使用带来其自身的挑战。任何另外的电活性材料必须以与在金属离子电池中使用的石墨颗粒形式相容的形式提供。例如,必须可以将另外的电活性材料分散在整个石墨粒子基质中,并且另外的电活性材料的粒子必须具有足以禁受与石墨粒子的混合以及随后的电极层形成(例如通过诸如压缩、干燥和压延的步骤)的结构完整性。

[0014] 此外,在开发混合型阳极时,必须考虑石墨和其他电活性材料的金属化性质的差

异。例如,在其中石墨占电活性材料的至少50重量%的硅-石墨混合型阳极的锂化中,硅需要被锂化至其最大容量以得到来自所有电活性材料的容量益处。而在非混合型硅电极中,硅材料在充电和放电期间通常将会被限制至其最大重量容量的大约25至60%,以避免对硅材料施加过量的机械应力和导致电池的总容量降低,该选择不可用于混合型电极。因此,硅材料必须能够在重复的充电和放电循环中禁受非常高水平的机械应力。

发明内容

[0015] 因此,本领域中存在对将高锂化容量与在多次充电-放电循环时的足够的容量保持率和结构稳定性结合的含硅电活性材料的需求。特别地,用于补充常规电活性材料材料比如石墨将会需要在重复锂化至其最大容量时保持容量和结构稳定性。本发明通过提供包含多孔碳骨架和位于多孔碳骨架的孔隙内的多个纳米尺寸元素硅结构域的颗粒材料解决了此问题。分别仔细控制多孔碳骨架的孔隙结构以及硅与多孔碳骨架的可用孔隙体积的比率来获得最佳性能,特别是在混合型电极所需的严苛标准下。

[0016] 在第一方面,本发明提供了一种包括多个复合粒子的颗粒材料,其中所述复合粒子包含:

[0017] (a) 包括微孔和介孔的多孔碳骨架,其中

[0018] (i) 其中所述微孔和介孔的通过气体吸附测量的总孔体积为 $P_1 \text{ cm}^3/\text{g}$,其中 P_1 的值为至少0.6,

[0019] (ii) 基于微孔和介孔的总体积,微孔的体积分数(ϕ_a)在0.1至0.9的范围内;

[0020] (iii) 基于微孔和介孔的总体积,孔径不超过20nm的孔隙的体积分数(ϕ_{20})为至少0.75,并且

[0021] (iv) 所述多孔碳骨架的 D_{50} 粒度小于 $20 \mu\text{m}$;

[0022] (b) 位于所述多孔碳骨架的微孔和/或介孔内的元素硅的多个纳米尺寸结构域;

[0023] 其中所述复合粒子中的硅与所述多孔碳骨架的重量比在 $[1 \times P_1 \text{ 至 } 2.2 \times P_1]:1$ 的范围内。

[0024] 因此,本发明涉及一种颗粒材料,其中多孔碳骨架包括微孔和介孔两者,所述微孔和介孔的最小总体积为至少 $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。微孔和介孔的总体积在本文中为 $P_1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。 P_1 自身是具有至少0.6的值的无量纲量,所述值还用于将可用孔体积与颗粒材料中的硅的重量比相关联。

[0025] 根据常规IUPAC术语学,术语“微孔”在本文中用来指直径小于2nm的孔隙,术语“介孔”在本文中用来指直径为2-50nm的孔隙,并且术语“大孔”用来指直径大于50nm的孔隙。

[0026] 孔体积分布在微孔和介孔之间,使得基于微孔和介孔的总体积,微孔的体积分数在0.1至0.9的范围内。微孔的体积分数(基于微孔和介孔的总体积)在本文中由符号 ϕ_a 表示,并且介孔的体积分数(基于微孔和介孔的总体积)由符号 ϕ_b 表示,因此将会理解 $\phi_a + \phi_b = 1$ 。

[0027] 多孔碳骨架还通过大致偏向较小孔隙的孔体积限定,使得总微孔和介孔体积中的至少75%是直径不超过20nm的孔隙的形式。直径不超过20nm的孔隙的体积分数(基于微孔和介孔的总体积)在本文中由符号 ϕ_{20} 表示,并且符号 ϕ_{10} 和 ϕ_5 分别用于限定直径不超过10nm和不超过5nm的孔隙的相应体积分数。

[0028] 此外,多孔碳骨架通过小于 $20\mu\text{m}$ 的 D_{50} 粒度限定。

[0029] 为了避免疑义,如本文中所使用的 P_1 涉及单独测量时的多孔碳骨架的孔体积,即,在不存在占据多孔碳骨架的孔隙的硅或任何其他材料的情况下的多孔碳骨架的孔体积。类似地,本文中提到的多孔碳骨架中的微孔、介孔和大孔的体积以及任何提到孔体积在多孔碳骨架内的分布是指单独(即在不存在占据孔体积的任何硅或其他材料的情况下)的多孔碳骨架的内部孔体积。

[0030] 复合粒子中的硅与多孔碳骨架的重量比在 $[1 \times P_1 \text{ 至 } 2.2 \times P_1]:1$ 的范围内。因此,硅与多孔碳骨架的重量比与多孔碳骨架中的可用孔体积成比例,使得考虑到硅密度为大约 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$, $[1 \times P_1]:1$ 的重量比对应于多孔碳骨架的孔隙被硅占据大约 $43\% \text{ v/v}$ 。 $[2.2 \times P_1]:1$ 的比率上限对应于多孔碳骨架的孔隙被硅占据大约 $95\% \text{ v/v}$ 。典型地,这些比率基于纯碳和纯硅计算。

[0031] 元素硅以多个纳米尺寸硅结构域的形式位于微孔和/或介孔中。如本文中使用的,术语“纳米尺寸硅结构域”是指位于多孔碳骨架的孔隙内的纳米尺寸硅体。纳米尺寸硅结构域的最大尺寸通过硅所位于的孔隙的孔径来限定。

[0032] 因此,本发明一般涉及这样的一种颗粒材料:其中纳米尺寸硅结构域占据多孔碳骨架的孔体积中的大部分,其中孔体积分布在小介孔(直径不超过 20nm)和微孔之间。已经发现,此粒子构造提供如下的电活性材料:所述电活性材料具有非常高的锂化后重量和体积容量,以及在多次充电-放电循环时的高可逆容量保持率。

[0033] 不受理论束缚,据认为使纳米尺寸硅结构域位于小的介孔和/或微孔内,这首先提供了精细硅结构,所述精细硅结构能够在没有过量的结构应力的情况下进行锂化和脱锂。据认为与更大的硅结构相比,这些非常精细的硅结构域具有更低的对弹性形变的耐性和更高的断裂耐性。通过确保较高比例的孔体积被硅占据,本发明的颗粒材料具有高容量。此外,如上所述通过使纳米尺寸硅结构域位于小介孔和/或微孔内,仅小面积的硅表面是电解质可接近的,因此限制了SEI形成。

[0034] 本发明人已经发现,获得高容量和高可逆容量保持率的双目标取决于对孔隙大小分布的仔细控制。尽管可以预期在微孔内的非常微细的硅结构最有效地可逆锂化,但是已经发现,具有过量微孔部分的多孔碳骨架可以容纳少于最佳量的硅,使得材料的体积容量较低。不受理论束缚,据认为硅沉积到非常高度微孔的碳骨架中导致形成了阻挡进入未占据孔体积的硅结构(比如盖或壁),从而限制了可实现的硅负载。

[0035] 然而,如果硅沉积到具有非常高的介孔度的碳骨架中,则硅纳米结构不适宜地大,并且碳壁厚度增加。结果,尽管可以实现较高的体积容量,但是硅纳米结构和多孔碳骨架两者在锂化期间、特别是在锂化至最大容量时都经受过度的结构应变,在还包含石墨作为电活性材料的混合型阳极中同样如此。此过度的结构应变可能导致硅纳米结构和多孔碳骨架的破裂。于是,在后续充电-放电循环中硅从破裂表面额外暴露于电解质意味着SEI形成可能成为导致容量损失的明显的破坏机制。通过控制微孔和介孔的相对体积分数并且通过确保介孔体积在很大程度上受限于低于 20nm 的孔隙,本发明的颗粒材料避免了这些破坏机制,并且在多次充电-放电循环时保持高可逆容量,同时还在多孔碳骨架的孔体积内容纳大的相对比例的硅。这与作为例如Guo所公开材料(参见上文)的特征即过量且不受约束的SEI形成形成了鲜明的对比。

[0036] 尽管硅的锂化可能导致整个复合材料的一定程度的外部膨胀,但是仔细控制微孔和介孔体积分数以及介孔体积分数朝较小孔径的大小分布确保了颗粒材料在多次充电-放电循环时能够可逆地变形而不破裂。因此,将碳骨架和硅材料上的应力控制在大量充电-放电循环时没有明显容量损失所接受的水平。

[0037] 由于本发明的复合材料的独特的粒子构造,本发明的颗粒材料中的硅具有与微细硅纳米粒子相当的电化学性能,而不造成过量SEI形成和差的分散性的缺点,这样的缺点使离散的硅纳米粒子不可作为电极材料用于商业用途。颗粒材料的硅的较高体积含量使其特别适合于用作混合型阳极的组分。

[0038] 多孔碳骨架适宜地包括三维互连开孔网络,所述三维互连开孔网络包括微孔和/或介孔的组合以及任选的小体积的大孔。多孔碳骨架以微孔和/或介孔形式的高孔体积为特征。微孔和介孔的总体积(即在0至50nm范围内的总孔体积)在本文中被称为 $P_1 \text{ cm}^3/\text{g}$,其中 P_1 表示值为至少0.6的无量纲自然数字。如上所述, P_1 的值还用于将多孔碳骨架中的可用孔体积与如上所述的硅与多孔碳骨架的重量比相关联。

[0039] 优选地, P_1 的值为至少0.65,或至少0.7,或至少0.75,或至少0.8,或至少0.85,或至少0.9,或至少0.95,或至少1。更优选地, P_1 的值为至少0.7,或至少0.75,或至少0.8,或至少0.85。任选地,微孔和介孔的总体积可以大于 $1 \text{ cm}^3/\text{g}$,例如, P_1 可以是至少1.05,或至少1.1,或至少1.15,或至少1.2。

[0040] 使用高孔隙率碳骨架是有利的,因为其使得能够在孔隙结构内容纳更大量的硅,并且已经发现,其中孔体积主要是微孔和较小的介孔形式的高孔隙率碳骨架具有足够的强度以容纳硅的体积膨胀,而不使多孔碳骨架断裂或者以其他方式劣化。

[0041] 多孔碳骨架的内部孔体积被限制为这样的值:在该值处,多孔碳骨架的增加的脆性超过增加的容纳更大量硅的孔体积的优点。通常, P_1 的值可以不超过2.2。然而,优选地, P_1 的值可以不超过2,或不超过1.8,或不超过1.6,或不超过1.5,或不超过1.4,或不超过1.3,或不超过1.2,或不超过1.1,或不超过1.0,或不超过0.9。更优选地, P_1 的值不超过1.2,或不超过1.1,或不超过1.0,或不超过0.9。

[0042] 根据本发明, P_1 的值可以例如在0.6至2的范围内(即,微孔和介孔的总体积为0.6至 $2 \text{ cm}^3/\text{g}$)。例如, P_1 可以在0.6至1.8的范围内,或在0.65至1.8的范围内,或在0.7至1.8的范围内,或在0.75至1.8的范围内,或在0.8至1.8的范围内,或在0.85至1.8的范围内,或在0.9至1.8的范围内,或在0.65至1.7的范围内,或在0.7至1.7的范围内,或在0.75至1.7的范围内,或在0.8至1.7的范围内,或在0.85至1.7的范围内,或在0.9至1.7的范围内,或在0.95至1.7的范围内,或在0.7至1.6的范围内,或在0.75至1.6的范围内,或在0.8至1.6的范围内,或在0.85至1.6的范围内,或在0.9至1.6的范围内,或在0.95至1.6的范围内,或在1至1.6的范围内,或在0.75至1.5的范围内,或在0.8至1.5的范围内,或在0.85至1.5的范围内,或在0.9至1.5的范围内,或在0.95至1.5的范围内,或在1至1.5的范围内,或在0.8至1.4的范围内,或在0.85至1.4的范围内,或在0.9至1.4的范围内,或在0.95至1.4的范围内,或在1至1.4的范围内。

[0043] 优选地, P_1 的值可以例如在0.6至1.4的范围内,或在0.65至1.4的范围内,或在0.7至1.4的范围内,或在0.75至1.4的范围内,或在0.6至1.3的范围内,或在0.65至1.3的范围内,或在0.7至1.3的范围内,或在0.75至1.3的范围内,或在0.6至1.2的范围内,或在0.65至

1.2的范围内,或在0.7至1.2的范围内,或在0.75至1.2的范围内,或在0.6至1的范围内,或在0.65至1的范围内,或在0.7至1的范围内,或在0.75至1的范围内,或在0.6至0.9的范围内,或在0.65至0.9的范围内,或在0.7至0.9的范围内,或在0.75至0.9的范围内。

[0044] 微孔的体积分数(ϕ_a)优选在0.15至0.85的范围内,更优选在0.2至0.8的范围内。

[0045] 优选地, ϕ_a 在0.45至0.85的范围内,更优选在0.5至0.8的范围内,更优选在0.5至0.75的范围内,更优选在0.5至0.7的范围内,以特别利用位于微孔内的非常微细的硅纳米结构的高容量保持率。例如, ϕ_a 可以在0.55至0.8的范围内,或在0.6至0.8的范围内,或在0.6至0.75的范围内。

[0046] 备选地, ϕ_a 可以在0.2至0.5的范围内,更优选在0.3至0.5的范围内,以特别利用高硅负载的机会。

[0047] 如以上所讨论的,孔体积大致偏向较小孔隙,使得多孔碳骨架的总微孔和介孔体积中的至少75%是直径不超过20nm的孔隙的形式。更优选地, ϕ_{20} 为至少0.8,更优选至少0.85,更优选至少0.9。

[0048] 优选地,基于微孔和介孔的总体积, ϕ_{10} 为至少0.70,或至少0.75,或至少0.8,或至少0.85。更优选地,基于微孔和介孔的总体积, ϕ_5 为至少0.75,或至少0.8,或至少0.85。因此,在优选的实施方案中,多孔碳骨架的总微孔和介孔体积的至少75%是直径不超过10nm并且更优选不超过5nm的孔隙的形式。

[0049] 一小部分直径在较大介孔范围内的孔隙可以有利地促进电解质接近硅结构域。因此,直径在10至50nm范围内的孔隙(即较大介孔)可以任选地占多孔碳骨架的总微孔和介孔体积的不超过1%,或不超过2%,或不超过5%,或不超过10%。

[0050] 多孔碳骨架中的微孔与介孔的体积比基本上可以在100:0至0:100的范围内。优选地,微孔与介孔的体积比为90:10至55:45,或90:10至60:40,或85:15至65:35。

[0051] 多孔碳骨架的孔隙大小分布可以是单峰、双峰或多峰的。如本文中使用的,术语“孔隙大小分布”涉及多孔碳骨架的孔隙大小相对于累积总内部孔体积的分布。双峰或多峰的孔隙大小分布可以是优选的,因为最小的孔隙和具有更大直径的孔隙之间的紧密接近提供了从多孔网络到硅的高效离子传输的优点。因此,颗粒材料具有高的离子扩散性以及因此改善的倍率性能。

[0052] 适宜地,双峰或多峰的孔隙大小分布包括在微孔范围内的峰值孔隙大小和在介孔大小范围内的峰值孔隙大小,它们彼此相差5至20倍,更优选相差大约10倍。例如,多孔碳骨架可以具有双峰的孔隙大小分布,所述孔隙大小分布包括一个在1.5nm的孔隙大小处的峰和一个在15nm的孔隙大小处的峰。

[0053] 按照ISO 15901-2和ISO 15901-3中所述的方法,使用氮气吸附在77K下降到 10^{-6} 的相对压力 p/p_0 利用淬火固体密度泛函理论(QSDFT)来确定微孔和介孔的总体积以及微孔和介孔的孔隙大小分布。氮气吸附是一种通过使气体在固体的孔隙中冷凝来表征材料的孔隙率和孔径分布的技术。随着压力升高,气体首先在具有最小直径的孔隙中冷凝,并且压力升高直至达到饱和点,在该饱和点所有孔隙都被液体填充。然后氮气压力逐渐降低,以使液体从体系中蒸发。对吸附和脱附等温线以及它们之间的滞后的分析使得能够确定孔体积和孔隙大小分布。合适的用于通过氮气吸附测量孔体积和孔隙大小分布的仪器包括TriStar II和TriStar IIPlus孔隙率分析仪(它们可由美国的Micromeritics Instrument

Corporation获得),和Autosorb IQ孔隙率分析仪(其可由Quantachrome Instruments获得)。

[0054] 氮气吸附对于测量直径最大为50nm的孔隙的孔体积和孔隙大小分布是有效的,但是对于具有大得多的直径的孔隙较不可靠。为了本发明的目的,因此,仅对直径最大为50nm(包括50nm)的孔隙使用氮气吸附来确定孔体积和孔隙大小分布。如上所述,通过仅考虑直径最大为50nm(包括50nm)的孔隙(即仅微孔和介孔)来确定 P_1 的值,并且同样相对于仅微孔和介孔的总体积来确定 Φ_a 、 Φ_b 、 Φ_{20} 、 Φ_{10} 和 Φ_5 的值。

[0055] 鉴于可用分析技术的限制,无法使用单一技术测量在微孔、介孔和大孔的整个范围上的孔体积和孔隙大小分布。在多孔碳骨架包括大孔的情况下,在大于50nm到最大100nm范围内的孔隙的体积在本文中被认为具有 $P_2\text{cm}^3/\text{g}$ 的值,并且通过压汞法进行测量。如上所述, P_2 的值涉及单独测量时的多孔碳骨架的孔体积,即,在不存在占据多孔碳骨架的孔隙的硅或任何其他材料的情况下的多孔碳骨架的孔体积。

[0056] 为了避免疑义, P_2 的值仅考虑直径从大于50nm到最大100nm(包括100nm)的孔隙,即其仅包括直径最大为100nm的大孔的体积。为了确定 P_2 的值,不考虑通过压汞法测量的在50nm以下的孔隙大小的任何孔体积(如上所述,使用氮气吸附来表征介孔和微孔)。为了本发明的目的,通过压汞法测量的在高于100nm的情况下的孔体积被假定为粒子间孔隙率,并且在确定 P_2 的值时也不考虑。

[0057] 压汞法是一种通过对浸入汞中的材料样品施加不同水平的压力来表征该材料的孔隙率和孔径分布的技术。使汞侵入到样品的孔隙中所需的压力与孔隙的大小成反比。本文所报道的通过压汞法获得的值根据ASTM UOP578-11获得,其中对于在室温的汞,表面张力 γ 为480mN/m,并且接触角 Φ 为 140° 。汞在室温的密度为 $13.5462\text{g}/\text{cm}^3$ 。可商购获得多种高精度压汞法仪器,比如AutoPore IV系列的自动化汞孔隙率计,其可由美国的Micromeritics Instrument Corporation获得。关于压汞法的完整概述,可以参考P.A.Webb和C.Orr,“微细粒子技术中的分析方法(Analytical Methods in Fine Particle Technology),1997,Micromeritics Instrument Corporation,ISBN 0-9656783-0。

[0058] 与微孔和介孔的体积(以及因此 P_1 的值)相比,大孔的体积(以及因此 P_2 的值)优选较小。尽管一小部分的大孔可以对促进电解质进入到孔隙网络中是有用的,但是本发明的优点基本上通过在微孔和较小的介孔中容纳硅来获得。

[0059] 因此,根据本发明,通过压汞法测量的多孔碳骨架中的大孔的总体积为 $P_2\text{cm}^3/\text{g}$,其中 P_2 的值优选不超过 $0.2 \times P_1$,或不超过 $0.1 \times P_1$,或不超过 $0.05 \times P_1$,或不超过 $0.02 \times P_1$,或不超过 $0.01 \times P_1$,或不超过 $0.005 \times P_1$ 。

[0060] 在优选的实施方案中, P_2 的值不超过0.3,或不超过0.25,或不超过0.20,或不超过0.15,或不超过0.1,或不超过0.05。如以上关于较大的介孔所讨论的,小的在大孔范围内的孔体积分数可以有利地促进电解质接近硅。

[0061] 开孔网络任选地包括多级孔隙结构,即其中存在一定程度的孔隙大小排序的孔隙结构,其中较小的孔隙从较大的孔隙分支。

[0062] 应理解,侵入技术比如气体吸附和压汞法仅对确定氮气或汞从多孔碳骨架外部可及的孔隙的孔体积有效。如本文中所指明的孔隙率值(P_1 和 P_2)应被理解是指开孔(流体从多孔碳骨架外部可及的孔隙)的体积。在本文中,当指明孔隙率值时,不应考虑无法通过氮

气吸附或压汞法鉴定的完全被包封的孔隙。同样,对于确定 P_1 的值,也不考虑位于小到低于氮气吸附的检测极限的孔隙中的任何孔体积。

[0063] 多孔碳骨架可以包括结晶碳或无定形碳,或者无定形碳和结晶碳的混合物。多孔碳骨架可以是硬碳或软碳骨架,并且可以适宜地通过涉及聚合物或有机物热解的已知程序获得。

[0064] 多孔碳骨架的BET表面积优选为至少 $750\text{m}^2/\text{g}$,或至少 $1,000\text{m}^2/\text{g}$,或至少 $1,250\text{m}^2/\text{g}$,或至少 $1,500\text{m}^2/\text{g}$ 。如本文中使用的术语“BET表面积”应被认为是指根据ISO 9277,使用Brunauer-Emmett-Teller原理,由气体分子在固体表面上的物理吸附的测量结果计算出的每单位质量的表面积。优选地,导电多孔粒子骨架的BET表面积不超过 $4,000\text{m}^2/\text{g}$,或不超过 $3,500\text{m}^2/\text{g}$,或不超过 $3,250\text{m}^2/\text{g}$,或不超过 $3,000\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0065] 如本文中使用的,术语“硬碳”是指其中发现碳原子主要为在纳米尺度聚芳烃结构域中的 sp^2 杂化状态(三键)的无序碳基质。聚芳烃结构域利用化学键例如C-O-C键交联。由于聚芳烃结构域之间的化学交联,硬碳不能在高温转化为石墨。硬碳具有石墨状特性,这通过在拉曼光谱中大的G带($\sim 1600\text{cm}^{-1}$)所证明的。然而,该碳不完全是石墨性的,这通过拉曼光谱中明显的D带($\sim 1350\text{cm}^{-1}$)所证明的。

[0066] 如本文中使用的,术语“软碳”也是指其中发现碳原子主要在尺寸在5至200nm范围内的聚芳烃结构域中的 sp^2 杂化状态(三键)的无序碳基质。与硬碳相比,软碳中的聚芳烃结构域通过分子间力相缔合,而不是利用化学键交联。这意味着它们将会在高温石墨化。多孔碳骨架优选包含至少50%的 sp^2 杂化碳(通过XPS测量)。例如,多孔碳骨架可以适宜地包含50%至98%的 sp^2 杂化碳,55%至95%的 sp^2 杂化碳,60%至90%的 sp^2 杂化碳,或70%至85%的 sp^2 杂化碳。

[0067] 可以使用各种各样的不同材料来制备合适的多孔碳骨架。可以使用的有机材料的实例包括:植物生物质,其包括可木质纤维素材料(比如椰子壳、稻壳、木材等),和化石碳源,比如煤。在热解时形成多孔碳骨架的聚合物材料的实例包括:酚醛树脂,酚醛清漆树脂,沥青,三聚氰胺,聚丙烯酸酯,聚苯乙烯,聚乙烯醇(PVA),聚乙烯吡咯烷酮(PVP),以及包含丙烯酸酯、苯乙烯、 α -烯烃、乙烯吡咯烷酮和其他烯属不饱和单体的单体单元的各种共聚物。根据热解过程的原料和条件,在本领域中可获得各种不同的硬碳材料。

[0068] 多孔碳骨架可以进行化学或气体活化过程以增加介孔和微孔的体积。合适的活化过程包括使热解碳与氧气、水蒸气、CO、 CO_2 和KOH中的一种或多种在600至1000°C范围内的温度接触。

[0069] 也可以通过已知的模板化过程,使用可取出的造孔剂比如MgO和其他胶体或聚合物模板(其可以通过在热解或活化后的热或化学手段移除)来获得介孔。

[0070] 多孔碳骨架的 D_{50} 粒径可以在0.5至 $20\mu\text{m}$ 的范围内。优选地, D_{50} 粒径为至少 $1\mu\text{m}$,更优选至少 $2\mu\text{m}$,例如至少 $3\mu\text{m}$,或至少 $4\mu\text{m}$,或至少 $5\mu\text{m}$ 。优选地,颗粒材料的 D_{50} 粒径不超过 $18\mu\text{m}$,更优选不超过 $16\mu\text{m}$,更优选不超过 $14\mu\text{m}$,更优选不超过 $12\mu\text{m}$,更优选不超过 $10\mu\text{m}$,例如不超过 $9\mu\text{m}$,或不超过 $8\mu\text{m}$ 。更优选地, D_{50} 粒径优选不超过 $10\mu\text{m}$,或不超过 $9\mu\text{m}$,或不超过 $8\mu\text{m}$,或不超过 $7\mu\text{m}$,或不超过 $6\mu\text{m}$,或不超过 $5\mu\text{m}$ 。

[0071] 例如,多孔碳骨架的 D_{50} 粒径可以在1至 $12\mu\text{m}$ 的范围内,或在1至 $10\mu\text{m}$ 的范围内,或在2至 $10\mu\text{m}$ 的范围内,或在2至 $8\mu\text{m}$ 的范围内,或在2至 $6\mu\text{m}$ 的范围内,或在3至 $10\mu\text{m}$ 的范围内,或

在3至8 μm 的范围内,或在3至7 μm 的范围内,或在3至6 μm 的范围内,或在3至5 μm 的范围内。

[0072] 通过要求复合粒子中的硅与多孔碳骨架的重量比在 $[1 \times P_1 \text{ 至 } 2.2 \times P_1]:1$ 的范围内,使多孔碳骨架中的硅的量与可用孔体积相关联。此关系考虑了硅的密度和多孔碳骨架的孔体积来限定硅的重量比,在所述重量比下多孔碳骨架的内部孔体积($P_1 \text{ cm}^3/\text{g}$)被硅占据大约43%至95% v/v(在未充电状态)。

[0073] 优选地,硅与多孔碳骨架的重量比为至少 $1.1 \times P_1$,更优选至少 $1.15 \times P_1$,更优选至少 $1.2 \times P_1$,更优选至少 $1.25 \times P_1$,更优选至少 $1.3 \times P_1$,更优选至少 $1.35 \times P_1$,更优选至少 $1.4 \times P_1$ 。

[0074] 在多孔碳骨架包括相对较高的介孔与微孔的比率的情况下(例如,在 Φ_a 在0.2至0.5的范围内或在0.3至0.5的范围内)的情况下),硅与多孔碳骨架的重量比仍可以更高,例如为至少 $1.45 \times P_1$,更优选至少 $1.5 \times P_1$,更优选至少 $1.55 \times P_1$,更优选至少 $1.6 \times P_1$,更优选至少 $1.65 \times P_1$,更优选至少 $1.7 \times P_1$ 。

[0075] 通过要求复合粒子中的硅与多孔碳骨架的重量比为至少 $1 \times P_1$,使硅与多孔碳骨架的最小重量比与介孔分数(ϕ_b)及总孔体积相关联。更优选地,硅与多孔碳骨架的重量比具有至少由 $[\phi_b + 0.75] \times P_1$ 给出的值,更优选至少由 $[\phi_b + 0.8] \times P_1$ 给出的值,更优选至少由 $[\phi_b + 0.9] \times P_1$ 给出的值,更优选至少由 $[\phi_b + 1] \times P_1$ 给出的值,更优选至少由 $[\phi_b + 1.1] \times P_1$ 给出的值(条件是所述值为至少 $1 \times P_1$)。因此,在介孔分数(ϕ_b)具有较高值的情况下,复合粒子中的硅的最小量也较高。介孔分数和硅与多孔碳骨架的最小重量比之间的此关系确保了具有较高介孔分数的多孔碳骨架更大程度地被硅占据,从而优化颗粒材料的体积容量。确保具有较高介孔分数的多孔碳骨架具有较高的最小硅负载还减少了较大微孔将会部分地被硅占据的可能性,由此减少了暴露于电解质的硅表面积,从而限制了不期望的SEI形成。

[0076] 还通过要求复合粒子中的硅与多孔碳骨架的重量比不超过由 $1.9 \times P_1$ 给出的值,使硅与多孔碳骨架的最大重量比与介孔分数(ϕ_b)和总孔体积相关联。更优选地,硅与多孔碳骨架的重量比不超过由 $[\phi_b + 1.6] \times P_1$ 给出的值,更优选不超过由 $[\phi_b + 1.5] \times P_1$ 给出的值(条件是所述值不超过 $1.9 \times P_1$)。介孔分数和多孔碳骨架的最大重量比之间的关系确保了具有较高微孔分数的多孔碳骨架不过度地被硅填充。如上所述,在多孔碳骨架由于形成包封占据的孔体积的壁或盖的可能性而更高度多微孔的情况下,可能更难以实现非常高比率的硅。另外,在多孔碳骨架更高度多微孔的情况下,锂扩散通过非常微细的硅结构变得速率受限,这降低了颗粒材料的倍率容量。因此,控制硅比率的上限确保了电解质进入多孔碳骨架的内部孔体积的程度,这促进了锂离子向硅结构域的传输。

[0077] 优选地,复合粒子中的硅质量以上述纳米尺寸硅结构域的形式基本上或完全位于多孔碳骨架的孔隙内。例如,优选的是复合粒子中的硅质量的至少90重量%、更优选至少95重量%、更优选至少98重量%、更优选至少99重量%位于多孔碳骨架的内部孔体积内,使得没有或有非常少的硅位于复合粒子的外表面上。

[0078] 本发明的颗粒材料的特征可以进一步在于它们在空气中的热重分析(TGA)性能。优选地,颗粒材料在800 $^{\circ}\text{C}$ 含有不超过10%的未被氧化的硅,如通过TGA在空气中以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率测定的。更优选地,颗粒材料在800 $^{\circ}\text{C}$ 含有不超过5%或不超过2%的未被氧化的硅,如通过TGA在空气中以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率测定的。

[0079] 未被氧化的硅的量的测定得自这些材料的特征TGA追踪。在大约300-500°C的质量增大对应于硅最初氧化为SiO₂,然后是在大约500-600°C当碳被氧化为CO₂气体时的质量损失。在高于大约600°C时,存在对应于硅继续转化为SiO₂的进一步质量增大,随着硅氧化完成而在高于1000°C增加至渐近值。

[0080] 为了此分析的目的,假设高于800°C的任何质量增大对应于硅氧化为SiO₂,并且在氧化完成时的总质量为SiO₂。这使得能够根据下式确定在800°C未被氧化的硅的百分比(作为硅总量的比例):

$$[0081] \quad Z = 1.875 \times [(M_f - M_{800}) / M_f] \times 100\%$$

[0082] 其中Z是在800°C未被氧化的硅的百分比,M_f是在氧化完成时的样品的质量,并且M₈₀₀是在800°C的样品的质量。

[0083] 不受理论束缚,应理解,在TGA下硅被氧化的温度大致对应于在硅上的氧化物涂层的长度尺度,这是因为氧原子扩散通过氧化物层而被热活化。硅纳米结构的尺寸及其位置限制了氧化物涂层厚度的长度尺度。因此,应理解,与硅在粒子表面上的沉积物相比,沉积在微孔和介孔中的硅将会在更低的温度氧化,因为在这些结构上存在必然更薄的氧化物涂层。因此,根据本发明的优选材料表现出硅在低温的基本上完全氧化,这与位于微孔和较小的介孔中的硅纳米结构的小长度尺度相符。为了本发明的目的,在800°C的硅氧化被假设为在多孔碳骨架的外表面上的硅。这在本文中也称为“粗硅”。

[0084] 硅优选为非晶硅。据认为非晶硅作为电活性材料具有更好的性能。可以通过已知程序使用X射线衍射(XRD)来确定硅的形貌。

[0085] 优选地,通过氮气吸附测量的复合粒子中的微孔和介孔的体积(即在存在硅的情况下)不超过0.15x P₁,或不超过0.10x P₁,或不超过0.05x P₁,或不超过0.02x P₁。

[0086] 可以通过元素分析来确定硅与多孔碳骨架的重量比。使用元素分析确定复合粒子中的硅和碳两者的重量百分比。任选地,氢、氮和氧的量也可以通过元素分析来确定。优选地,还使用元素分析确定在单独的多孔碳骨架中的碳(和任选的氢、氮和氧)的重量百分比。确定在单独的多孔碳骨架中的碳的重量百分比考虑了以下可能性:多孔碳骨架在其分子骨架内含有少量的杂原子。一起进行的两种测量使得能够可靠地确定相对于整个多孔碳骨架的硅的重量百分比。

[0087] 优选地通过ICP-OES(诱导耦合等离子体-光学发射光谱法)来确定硅含量。可商购获得多种ICP-OES仪器,比如iCAP®7000系列的ICP-OES分析仪(可由ThermoFisher Scientific获得)。优选地通过IR吸收来确定复合粒子和单独的多孔碳骨架的碳含量(以及如果需要的话,氢含量、氮含量和氧含量)。合适的用于确定碳含量、氢含量、氮含量和氧含量的仪器是TruSpec®Micro元素分析仪(可由Leco Corporation获得)。

[0088] 复合粒子优选具有低的总氧含量。氧可以例如作为多孔碳骨架的一部分或者作为在任何暴露硅表面上的氧化物层存在于复合粒子中。优选地,复合粒子的总氧含量低于15重量%,更优选低于10重量%,更优选低于5重量%,例如低于2重量%,或低于1重量%,或低于0.5重量%。

[0089] 硅可以任选地包含少量的一种或多种掺杂剂。合适的掺杂剂包括硼和磷、其他n型或p型掺杂剂、氮或锗。优选地,掺杂剂以基于硅和一种或多种掺杂剂的总量计不超过2重量%的总量存在。

[0090] 为了避免疑义,如本文中使用的术语“粒径”是指等效球径(esd),即与给定粒子具有相同体积的球体的直径,其中粒子体积应理解为包括任何粒子内孔隙的体积。如本文中使用的术语“ D_{50} ”和“ D_{50} 粒径”是指基于体积的中值粒径,即,测得50%体积的粒子群体低于某一直径时的该直径。如本文中使用的术语“ D_{10} ”和“ D_{10} 粒径”是指第10百分位的基于体积的中值粒径,即,测得10%体积的粒子群体低于某一直径时的该直径。如本文中使用的术语“ D_{90} ”和“ D_{90} 粒径”是指第90百分位的基于体积的中值粒径,即,测得90%体积的粒子群体低于某一直径时的该直径。

[0091] 可以根据ISO 13320:2009通过常规激光衍射技术来确定粒径和粒度分布。激光衍射依赖于以下原理:粒子将以一定角度散射光,所述角度根据粒子的大小而变化,并且多个粒子将会产生由可以与粒度分布相关的强度和角度限定的散射光图案。可商购获得多种激光衍射仪器用于粒度分布的快速且可靠的确定。除非另有说明,否则本文中指明或报告的粒度分布测量是通过来自Malvern Instruments的常规Malvern Mastersizer™ 3000粒度分析仪测量的。Malvern Mastersizer™ 3000粒度分析仪通过将氦-氖气体激光束投射通过含有悬浮于水溶液中的所关注粒子的透明池来运行。撞击到粒子的光线通过与粒度成反比的角度散射,并且光电探测器阵列以多个预定角度测量光的强度,并且使用标准理论原理通过计算机处理在不同角度测得的强度以确定粒度分布。本文中报告的激光衍射值使用粒子在蒸馏水中的湿分散体获得。粒子折射率为3.50,并且分散剂指数为1.330。使用米氏散射模型(Mie scattering model)来计算粒度分布。

[0092] 复合粒子的 D_{50} 粒径可以在0.5至20 μm 的范围内。优选地, D_{50} 粒径为至少1 μm ,更优选至少2 μm ,例如至少3 μm ,或至少4 μm ,或至少5 μm 。优选地,颗粒材料的 D_{50} 粒径不超过18 μm ,更优选不超过16 μm ,更优选不超过14 μm ,更优选不超过12 μm ,更优选不超过10 μm ,例如不超过9 μm ,或不超过8 μm 。

[0093] 例如,复合粒子的 D_{50} 粒径可以在1至12 μm 、或1至10 μm 、或2至10 μm 、或3至10 μm 或3至8 μm 的范围内。在这些尺寸范围内且具有本文所述的孔隙率和孔径分布的粒子理想地适用于金属离子电池的混合型阳极,原因在于其在浆料中的分散性、其结构稳健性、其随着反复充电-放电循环的容量保持率以及其占据在金属离子电池的电极中使用的常规石墨粒子之间的空隙空间的能力。

[0094] 复合粒子的 D_{10} 粒径优选为至少0.2 μm ,或至少0.5 μm ,或至少0.8 μm ,或至少1 μm ,或至少1.5 μm ,或至少2 μm 。通过将 D_{10} 粒径保持在0.2 μm 以上,减少了不期望的亚微米尺寸粒子的团聚的可能性,得到改善的颗粒材料分散性和改善的容量保持率。

[0095] 复合粒子的 D_{90} 粒径优选不超过40 μm ,或不超过30 μm ,或不超过20 μm ,或不超过15 μm ,或不超过12 μm ,或不超过10 μm 。非常大的粒子的存在导致粒子在电极活性层中的不均匀形成填充物,由此破坏致密电极层、特别是厚度在20至50 μm 常规范范围内的电极层的形成。因此,优选的是, D_{90} 粒径不超过20 μm ,并且更优选甚至更小。

[0096] 复合粒子优选具有窄的尺寸分布跨度。例如,粒度分布跨度(定义为 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$)优选为5以下,更优选4以下,更优选3以下,更优选2以下,并且最优选1.5以下。通过保持窄的尺寸分布跨度,能够更容易地实现粒子向致密电极层中的高效填充。

[0097] 复合粒子的形状可以是类球形。如本文中所定义类球形粒子可以包括球形粒子和椭球形粒子两者,并且本发明的复合粒子的形状可以适宜地参照本发明的粒子的球形度

和长径比进行限定。发现类球形粒子特别好地适合于在浆料中的分散体,而不形成团聚体。另外,出人意料地发现,当与不规则形貌的多孔粒子和多孔粒子片段相比时,使用多孔类球形粒子提供了强度的进一步改善。

[0098] 物体的球形度常规地定义为球体的表面积与物体的表面积之比,其中所述物体和所述球体具有相同的体积。然而,实际上难以测量在微米尺度的个体粒子的表面积和体积。然而,可以通过扫描电子显微镜(SEM)和通过动态图像分析来获得微米尺度粒子的高度精确的二维投影,其中使用数字摄像机来记录粒子投射的阴影。如本文中使用的术语“球形度”应被理解为粒子投影的面积与圆形的面积的比率,其中所述粒子投影和圆形具有相同的周长。因此,对于个体粒子来说,球形度S可以定义为:

$$[0099] \quad S = \frac{4 \cdot \pi \cdot A_m}{(C_m)^2}$$

[0100] 其中 A_m 是测得的粒子投影的面积,并且 C_m 是测得的粒子投影的周长。如本文中使用的多个粒子的平均球形度 S_{av} 被定义为:

$$[0101] \quad S_{av} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{4 \cdot \pi \cdot A_m}{(C_m)^2} \right]$$

[0102] 其中n表示群体中的粒子的数量。

[0103] 如本文中使用的,应用于本发明的复合粒子的术语“类球形”应被理解是指平均球形度为至少0.70的材料。优选地,本发明的多孔类球形粒子的平均球形度为至少0.85,更优选至少0.90,更优选至少0.92,更优选至少0.93,优选至少0.94,更优选至少0.95。任选地,多孔类球形粒子的平均球形度可以是至少0.96,或至少0.97,或至少0.98,或至少0.99。

[0104] 要理解的是,在不是完美类球形的任何粒子的情况下,二维粒子投影的周长和面积将会取决于粒子的取向。然而,可以通过报告有具有随机取向的多个粒子获得的作为平均值的球形度和长径比来抵消粒子取向的影响。可商购获得多种SEM和动态图像分析仪器,使得能够快速且可靠地确定颗粒材料的球形度和长径比。除非另外说明,否则如本文中规定或报告的球形度值通过来自Retsch Technology GmbH的CamSizer XT粒子分析仪测量。CamSizer XT是一种动态图像分析仪器,其能够以100mg至100g的样品体积获得高度精确的颗粒材料的尺寸和形状分布,使得能够通过仪器计算出诸如平均球形度和长径比之类的性能。

[0105] 复合粒子的BET表面积优选不超过 $150\text{m}^2/\text{g}$,或不超过 $100\text{m}^2/\text{g}$,或不超过 $80\text{m}^2/\text{g}$,或不超过 $60\text{m}^2/\text{g}$,或不超过 $40\text{m}^2/\text{g}$,或不超过 $30\text{m}^2/\text{g}$,或不超过 $25\text{m}^2/\text{g}$,或不超过 $20\text{m}^2/\text{g}$,或不超过 $15\text{m}^2/\text{g}$,或不超过 $10\text{m}^2/\text{g}$ 。通常,低BET表面积是优选的,以使在包含本发明的颗粒材料的阳极的首次充电-放电循环期间在复合粒子表面处的固体电解质界面(SEI)层的形成最小化。然而,过低的BET表面积由于电活性材料本体对周围电解质中的金属离子的不可接近性而导致不可接受地低的充电率和容量。例如,BET表面积优选为至少 $0.1\text{m}^2/\text{g}$,或至少 $1\text{m}^2/\text{g}$,或至少 $2\text{m}^2/\text{g}$,或至少 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。例如,BET表面积可以在 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,更优选在2至 $15\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。

[0106] 本发明的颗粒材料在首次锂化的充电比容量为1200至2340mAh/g。优选地,本发明

的颗粒材料在首次锂化的充电比容量为至少1400mAh/g。

[0107] 本发明的复合粒子适宜地通过将含硅前体化学气相渗透(CVI)到多孔碳骨架的孔隙结构中来制备。如本文中使用的,CVI是指其中将气态含硅气体在表面上热分解以形成在表面处的元素硅和气态副产物的过程。

[0108] 合适的气态含硅前体包括硅烷(SiH_4)、硅烷衍生物(例如,二硅烷、三硅烷和四硅烷)和三氯硅烷(SiHCl_3)。含硅前体可以以纯净的形式使用,或者更通常地作为用惰性载气比如氮气或氩气稀释的混合物使用。例如,含硅前体可以以基于含硅前体和惰性载体的总体积计在0.5-20体积%、或1-10体积%或1-5体积%范围内的量使用。CVI过程适宜地在总压为101.3kPa(即1atm)的情况下以低的硅前体分压进行,剩余分压使用惰性填充气体比如氢气、氮气或氩气补足到大气压。使用在400-700°C范围内的沉积温度,例如400-550°C、或400-500°C、或400-450°C或450-500°C。CVI过程可以适宜地在固定床反应器、流化床反应器(包括喷动床反应器)或回转窑中进行。

[0109] 本发明的一个特别优点是多孔碳骨架由于非常低的孔隙大小而具有非常高的内部表面积与外部表面积的比率。结果,动力学上有利于硅沉积到多孔碳骨架的内表面上。因此,本发明的复合粒子中非常高比例的硅是位于多孔碳骨架的微孔和/或介孔内的纳米尺寸元素硅结构域的形式(例如,如上所述,复合粒子中的硅质量的至少90重量%,更优选至少95重量%,更优选至少98重量%,更优选至少99重量%)。

[0110] 相比之下,在多孔碳骨架的外表面上的硅沉积物的形成以显著更低的速率进行,使得复合粒子通常含有非常少量的在多孔碳骨架的外表面上的外部硅。不受理论束缚,据认为在多孔碳骨架的外表面上的硅的较大尺寸意味着外部硅(在本文中被称为“粗硅”)不太能够可逆地循环,并且导致成比例地更大量的氧化硅和SEI形成,使得具有大量外部硅的复合粒子在多次充电和放电循环后将会具有较差的容量保持率。

[0111] 本发明的颗粒材料可以任选地包含导电碳涂层。适宜地,可以通过化学气相沉积(CVD)法获得导电碳涂层。CVD是一种本领域中众所周知的方法,并且包括将挥发性含碳气体(例如乙烯)热分解到颗粒材料的表面上。备选地,可以通过将含碳化合物的溶液沉积到颗粒材料的表面上然后进行热解来形成碳涂层。导电碳涂层有足够的渗透性,以使得锂能够接近复合粒子的内部,而没有过度的阻力,从而不降低复合粒子的倍率性能。例如,碳涂层的厚度可以适宜地在2至30nm的范围内。任选地,碳涂层可以是多孔的,和/或可以仅部分覆盖复合粒子的表面。

[0112] 碳涂层具有以下优点:其通过使任何表面缺陷平滑并且通过填充任何残留的表面微孔而进一步减小颗粒材料的BET表面积,从而进一步减少首次循环损失。另外,碳涂层提高了复合粒子的表面的导电性,从而减少了对电极组合物中的导电添加剂的需求,并且还产生了用于形成稳定SEI层的最佳表面,从而得到改善的在循环时的容量保持率。

[0113] 根据本发明的第一方面,还提供了根据以下方面1-1至1-41的颗粒材料。方面1-1:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:(i) P_1 在0.7-1.4的范围内;

[0114] (ii) Φ_a 在0.5至0.8的范围内;

[0115] (iii) Φ_{20} 为至少0.8;

[0116] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在1至18 μm 的范围内。方面1-2:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:(i) P_1 在0.7-1.4的范围内;

- [0117] (ii) Φ_a 在0.5至0.8的范围内;
- [0118] (iii) Φ_{10} 为至少0.8;
- [0119] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在1至12 μm 的范围内。方面1-3:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:(i) P_1 在0.7-1.4的范围内;
- [0120] (ii) Φ_a 在0.5至0.8的范围内;
- [0121] (iii) Φ_{10} 为至少0.8;
- [0122] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在2至8 μm 的范围内。方面1-4:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:(i) P_1 在0.7-1.4的范围内;
- [0123] (ii) Φ_a 在0.5至0.8的范围内;
- [0124] (iii) Φ_5 为至少0.8;
- [0125] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在2至8 μm 的范围内。方面1-5:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:(i) P_1 在0.7-1.4的范围内;
- [0126] (ii) Φ_a 在0.5至0.8的范围内;
- [0127] (iii) Φ_5 为至少0.75;
- [0128] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在2至8 μm 的范围内。方面1-6:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:(i) P_1 在0.8-1.2的范围内;
- [0129] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;
- [0130] (iii) Φ_{20} 为至少0.8;
- [0131] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在1至18 μm 的范围内。方面1-7:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:(i) P_1 在0.8-1.2的范围内;
- [0132] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;
- [0133] (iii) Φ_{10} 为至少0.8;
- [0134] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在1至12 μm 的范围内。方面1-8:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:(i) P_1 在0.8-1.2的范围内;
- [0135] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;
- [0136] (iii) Φ_{10} 为至少0.8;
- [0137] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在2至8 μm 的范围内。方面1-9:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:(i) P_1 在0.8-1.2的范围内;
- [0138] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;
- [0139] (iii) Φ_5 为至少0.8;
- [0140] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在2至8 μm 的范围内。方面1-10:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:(i) P_1 在0.8-1.2的范围内;
- [0141] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;
- [0142] (iii) Φ_5 为至少0.75;
- [0143] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在2至8 μm 的范围内。方面1-11:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:(i) P_1 在0.7-0.9的范围内;
- [0144] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;
- [0145] (iii) Φ_5 为至少0.75;
- [0146] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在3至6 μm 的范围内。方面1-12:根据本发明第一方面所

述的颗粒材料,其中:(i) P_1 在0.7-1.4的范围内;

[0147] (ii) Φ_a 在0.5至0.8的范围内;

[0148] (iii) Φ_{20} 为至少0.8;

[0149] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在1至18 μm 的范围内;

[0150] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比为至少由 $[\phi_b+0.8] \times P_1$ 给出的值,并且优选不超过由 $[\phi_b+1.6] \times P_1$ 给出的值。

[0151] 方面1-13:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:

[0152] (i) P_1 在0.7-1.4的范围内;

[0153] (ii) Φ_a 在0.5至0.8的范围内;

[0154] (iii) Φ_{10} 为至少0.8;

[0155] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在1至12 μm 的范围内;

[0156] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比为至少由 $[\phi_b+0.8] \times P_1$ 给出的值,并且优选不超过由 $[\phi_b+1.6] \times P_1$ 给出的值。

[0157] 方面1-14:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:

[0158] (i) P_1 在0.7-1.4的范围内;

[0159] (ii) Φ_a 在0.5至0.8的范围内;

[0160] (iii) Φ_{10} 为至少0.8;

[0161] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在2至8 μm 的范围内

[0162] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比为至少由 $[\phi_b+0.8] \times P_1$ 给出的值,并且优选不超过由 $[\phi_b+1.6] \times P_1$ 给出的值。

[0163] 方面1-15:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:

[0164] (i) P_1 在0.7-1.4的范围内;

[0165] (ii) Φ_a 在0.5至0.8的范围内;

[0166] (iii) Φ_5 为至少0.8;

[0167] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在2至8 μm 的范围内;

[0168] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比为至少由 $[\phi_b+0.8] \times P_1$ 给出的值,并且优选不超过由 $[\phi_b+1.6] \times P_1$ 给出的值。

[0169] 方面1-16:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:

[0170] (i) P_1 在0.7-1.4的范围内;

[0171] (ii) Φ_a 在0.5至0.8的范围内;

[0172] (iii) Φ_5 为至少0.75;

[0173] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在2至8 μm 的范围内;

[0174] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比为至少由 $[\phi_b+0.8] \times P_1$ 给出的值,并且优选不超过由 $[\phi_b+1.6] \times P_1$ 给出的值。

[0175] 方面1-17:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:

[0176] (i) P_1 在0.7-0.9的范围内;

[0177] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;

[0178] (iii) Φ_5 为至少0.75;

- [0179] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在3至 $6\mu\text{m}$ 的范围内;
- [0180] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比为至少由 $[\varphi_b+0.8]\times P_1$ 给出的值,并且优选不超过由 $[\varphi_b+1.6]\times P_1$ 给出的值。
- [0181] 方面1-18:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:
- [0182] (i) P_1 在0.8-1.2的范围内;
- [0183] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;
- [0184] (iii) Φ_{20} 为至少0.8;
- [0185] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在1至 $18\mu\text{m}$ 的范围内;
- [0186] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比为至少由 $[\varphi_b+0.9]\times P_1$ 给出的值,并且优选不超过由 $[\varphi_b+1.5]\times P_1$ 给出的值。
- [0187] 方面1-19:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:
- [0188] (i) P_1 在0.8-1.2的范围内;
- [0189] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;
- [0190] (iii) Φ_{10} 为至少0.8;
- [0191] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在1至 $12\mu\text{m}$ 的范围内;
- [0192] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比为至少由 $[\varphi_b+0.9]\times P_1$ 给出的值,并且优选不超过由 $[\varphi_b+1.5]\times P_1$ 给出的值。
- [0193] 方面1-20:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:
- [0194] (i) P_1 在0.8-1.2的范围内;
- [0195] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;
- [0196] (iii) Φ_{10} 为至少0.8;
- [0197] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在2至 $8\mu\text{m}$ 的范围内;
- [0198] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比为至少由 $[\varphi_b+0.9]\times P_1$ 给出的值,并且优选不超过由 $[\varphi_b+1.5]\times P_1$ 给出的值。
- [0199] 方面1-21:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:
- [0200] (i) P_1 在0.8-1.2的范围内;
- [0201] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;
- [0202] (iii) Φ_5 为至少0.8;
- [0203] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在2至 $8\mu\text{m}$ 的范围内;
- [0204] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比为至少由 $[\varphi_b+0.9]\times P_1$ 给出的值,并且优选不超过由 $[\varphi_b+1.5]\times P_1$ 给出的值。
- [0205] 方面1-22:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:
- [0206] (i) P_1 在0.8-1.2的范围内;
- [0207] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;
- [0208] (iii) Φ_5 为至少0.75;
- [0209] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在2至 $8\mu\text{m}$ 的范围内;
- [0210] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比为至少由 $[\varphi_b+0.9]\times P_1$ 给出的值,并且优选不超过由

$[\varphi_b+1.5] \times P_1$ 给出的值。

[0211] 方面1-23:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:

[0212] (i) P_1 在0.7-0.9的范围内;

[0213] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;

[0214] (iii) Φ_5 为至少0.75;

[0215] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在3至6 μm 的范围内;

[0216] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比为至少由 $[\varphi_b+0.9] \times P_1$ 给出的值,并且优选不超过由 $[\varphi_b+1.5] \times P_1$ 给出的值。

[0217] 方面1-24:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:

[0218] (i) P_1 在0.8-1.2的范围内;

[0219] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;

[0220] (iii) Φ_{20} 为至少0.8;

[0221] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在1至18 μm 的范围内;

[0222] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比为至少由 $[\varphi_b+1] \times P_1$ 给出的值,并且优选不超过由 $[\varphi_b+1.5] \times P_1$ 给出的值。

[0223] 方面1-25:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:

[0224] (i) P_1 在0.8-1.2的范围内;

[0225] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;

[0226] (iii) Φ_{10} 为至少0.8;

[0227] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在1至12 μm 的范围内;

[0228] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比为至少由 $[\varphi_b+1] \times P_1$ 给出的值,并且优选不超过由 $[\varphi_b+1.5] \times P_1$ 给出的值。

[0229] 方面1-26:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:

[0230] (i) P_1 在0.8-1.2的范围内;

[0231] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;

[0232] (iii) Φ_{10} 为至少0.8;

[0233] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在2至8 μm 的范围内;

[0234] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比为至少由 $[\varphi_b+1] \times P_1$ 给出的值,并且优选不超过由 $[\varphi_b+1.5] \times P_1$ 给出的值。

[0235] 方面1-27:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:

[0236] (i) P_1 在0.8-1.2的范围内;

[0237] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;

[0238] (iii) Φ_5 为至少0.8;

[0239] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在2至8 μm 的范围内;

[0240] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比为至少由 $[\varphi_b+1] \times P_1$ 给出的值,并且优选不超过由 $[\varphi_b+1.5] \times P_1$ 给出的值。

[0241] 方面1-28:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:

[0242] (i) P_1 在0.8-1.2的范围内;

- [0243] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;
- [0244] (iii) Φ_5 为至少0.75;
- [0245] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在2至8 μm 的范围内;
- [0246] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比为至少由 $[\Phi_b+1] \times P_1$ 给出的值,并且优选不超过由 $[\Phi_b+1.5] \times P_1$ 给出的值。
- [0247] 方面1-29:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:
- [0248] (i) P_1 在0.7-0.9的范围内;
- [0249] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;
- [0250] (iii) Φ_5 为至少0.75;
- [0251] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在3至6 μm 的范围内;
- [0252] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比为至少由 $[\Phi_b+1] \times P_1$ 给出的值,并且优选不超过由 $[\Phi_b+1.5] \times P_1$ 给出的值。
- [0253] 方面1-30:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:
- [0254] (i) P_1 在0.7-1.4的范围内;
- [0255] (ii) Φ_a 在0.5至0.8的范围内;
- [0256] (iii) Φ_{20} 为至少0.8;
- [0257] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在1至18 μm 的范围内;
- [0258] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比在 $[1.2 \times P_1$ 至 $1.8 \times P_1]$:1的范围内。
- [0259] 方面1-31:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:
- [0260] (i) P_1 在0.7-1.4的范围内;
- [0261] (ii) Φ_a 在0.5至0.8的范围内;
- [0262] (iii) Φ_{10} 为至少0.8;
- [0263] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在1至12 μm 的范围内;
- [0264] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比在 $[1.2 \times P_1$ 至 $1.8 \times P_1]$:1的范围内。
- [0265] 方面1-32:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:
- [0266] (i) P_1 在0.7-1.4的范围内;
- [0267] (ii) Φ_a 在0.5至0.8的范围内;
- [0268] (iii) Φ_{10} 为至少0.8;
- [0269] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在2至8 μm 的范围内;
- [0270] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比在 $[1.2 \times P_1$ 至 $1.8 \times P_1]$:1的范围内。
- [0271] 方面1-33:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:
- [0272] (i) P_1 在0.7-1.4的范围内;
- [0273] (ii) Φ_a 在0.5至0.8的范围内;
- [0274] (iii) Φ_5 为至少0.8;
- [0275] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在2至8 μm 的范围内;
- [0276] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比在 $[1.2 \times P_1$ 至 $1.8 \times P_1]$:1的范围内。方面1-34:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:
- [0277] (i) P_1 在0.7-1.4的范围内;

- [0278] (ii) Φ_a 在0.5至0.8的范围内;
- [0279] (iii) Φ_5 为至少0.75;
- [0280] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在2至8 μm 的范围内;
- [0281] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比在 $[1.2 \times P_1 \text{至} 1.8 \times P_1]:1$ 的范围内。方面1-35:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:
- [0282] (i) P_1 在0.7-0.9的范围内;
- [0283] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;
- [0284] (iii) Φ_5 为至少0.75;
- [0285] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在3至6 μm 的范围内;
- [0286] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比在 $[1.2 \times P_1 \text{至} 1.8 \times P_1]:1$ 的范围内。方面1-36:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:
- [0287] (i) P_1 在0.8-1.2的范围内;
- [0288] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;
- [0289] (iii) Φ_{20} 为至少0.8;
- [0290] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在1至18 μm 的范围内;
- [0291] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比在 $[1.2 \times P_1 \text{至} 1.6 \times P_1]:1$ 的范围内。方面1-37:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:
- [0292] (i) P_1 在0.8-1.2的范围内;
- [0293] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;
- [0294] (iii) Φ_{10} 为至少0.8;
- [0295] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在1至12 μm 的范围内;
- [0296] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比在 $[1.2 \times P_1 \text{至} 1.6 \times P_1]:1$ 的范围内。方面1-38:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:
- [0297] (i) P_1 在0.8-1.2的范围内;
- [0298] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;
- [0299] (iii) Φ_{10} 为至少0.8;
- [0300] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在2至8 μm 的范围内;
- [0301] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比在 $[1.2 \times P_1 \text{至} 1.6 \times P_1]:1$ 的范围内。
- [0302] 方面1-39:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:
- [0303] (i) P_1 在0.8-1.2的范围内;
- [0304] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;
- [0305] (iii) Φ_5 为至少0.8;
- [0306] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在2至8 μm 的范围内;
- [0307] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比在 $[1.2 \times P_1 \text{至} 1.6 \times P_1]:1$ 的范围内。
- [0308] 方面1-40:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:
- [0309] (i) P_1 在0.8-1.2的范围内;
- [0310] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;
- [0311] (iii) Φ_5 为至少0.75;
- [0312] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在2至8 μm 的范围内;

[0313] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比在 $[1.2 \times P_1 \text{ 至 } 1.6 \times P_1]:1$ 的范围内。

[0314] 方面1-41:根据本发明第一方面所述的颗粒材料,其中:

[0315] (i) P_1 在0.7-0.9的范围内;

[0316] (ii) Φ_a 在0.6至0.8的范围内;

[0317] (iii) Φ_5 为至少0.75;

[0318] (iv) 多孔碳骨架的 D_{50} 粒度在3至 $6\mu\text{m}$ 的范围内;

[0319] (v) 硅与多孔碳骨架的重量比在 $[1.2 \times P_1 \text{ 至 } 1.6 \times P_1]:1$ 的范围内。

[0320] 根据本发明,应理解,在上述方面1-1至1-41范围内的与本发明第一方面相关的本文所公开的优选的/任选的特征也被认为是方面1-1至1-41的优选的/任选的特征。同样,在上述方面1-1至1-41范围内的从属权利要求的任何特征也应被解释为如同那些权利要求也从属于方面1-1至1-41。

[0321] 在本发明的第二方面,提供了一种包含根据本发明第一方面的颗粒材料和至少一种其他组分的组合物。优选地,根据本发明第二方面的组合物可以用于形成电极的活性层。这样的组合物在本文中可以被称为“电极组合物”。用于制备本发明第二方面的组合物的颗粒材料可以具有关于本发明第一方面被描述为优选的或任选的特征中的任一个,并且可以是根据方面1-1至1-41中任一项的颗粒材料。

[0322] 因此,提供了一种包含根据本发明第一方面的颗粒材料和选自以下各项的至少一种其他组分的组合物:(i) 粘结剂;(ii) 导电添加剂;和(iii) 另外的颗粒电活性材料。

[0323] 组合物优选为混合型电极组合物,其包含根据本发明第一方面的颗粒材料和至少一种另外的颗粒电活性材料。

[0324] 至少一种另外的颗粒电活性材料的锂化比容量优选在100至 600mAh/g 或200至 500mAh/g 的范围内。另外的颗粒电活性材料的实例包括石墨、硬碳、硅、锡、锗、镓、铝和铅。至少一种另外的颗粒电活性材料优选地选自石墨和硬碳,并且最优选地,至少一种另外的颗粒电活性材料是石墨。

[0325] 至少一种另外的颗粒电活性材料的 D_{50} 粒径优选在10至 $50\mu\text{m}$ 的范围内,优选在10至 $40\mu\text{m}$ 的范围内,更优选在10至 $30\mu\text{m}$ 的范围内,并且最优选在10至 $25\mu\text{m}$ 的范围内,例如在15至 $25\mu\text{m}$ 的范围内。

[0326] 至少一种另外的颗粒电活性材料的 D_{10} 粒径优选为至少 $5\mu\text{m}$,更优选至少 $6\mu\text{m}$,更优选至少 $7\mu\text{m}$,更优选至少 $8\mu\text{m}$,更优选至少 $9\mu\text{m}$,并且仍更优选至少 $10\mu\text{m}$ 。

[0327] 至少一种另外的颗粒电活性材料的 D_{90} 粒径优选不超过 $100\mu\text{m}$,更优选不超过 $80\mu\text{m}$,更优选不超过 $60\mu\text{m}$,更优选不超过 $50\mu\text{m}$,并且最优选不超过 $40\mu\text{m}$ 。

[0328] 在优选的实施方案中,至少一种另外的颗粒电活性材料选自石墨和硬碳粒子,所述石墨和硬碳粒子的 D_{50} 粒径在10至 $50\mu\text{m}$ 的范围内。仍更优选地,所述至少一种另外的颗粒电活性材料选自石墨粒子,其中石墨粒子的 D_{50} 粒径在10至 $50\mu\text{m}$ 的范围内。

[0329] 至少一种另外的颗粒电活性材料优选地是类球形粒子的形式,所述类球形粒子的平均球形度为至少0.70,优选至少0.85,更优选至少0.90,更优选至少0.92,更优选至少0.93,更优选至少0.94,并且最优选至少0.95。

[0330] 至少一种另外的颗粒电活性材料的平均长径比优选小于3:1,优选不超过2.5:1,更优选不超过2:1,更优选不超过1.8:1,更优选不超过1.6:1,更优选不超过1.4:1,并且最

优选不超过1.2:1。

[0331] 本发明的颗粒材料可以占组合物中的电活性材料的总干重的0.5至80重量%。例如,本发明的颗粒材料可以占组合物中的电活性材料的总干重的2至70重量%,或4至60重量%,或5至50重量%。

[0332] 在组合物是包含如上所述的至少一种另外的颗粒电活性材料的混合型电极组合物的情况下,电极组合物优选地包含基于组合物的总干重为1至20重量%、或2至15重量%、或2至10重量%、或2至5重量%的本发明的颗粒材料。

[0333] 此外,在组合物是混合型电极组合物的情况下,基于组合物的总干重,电极组合物优选地包含10至98重量%、或15至97重量%、或20至97重量%、或25至97重量%的至少一种另外的颗粒电活性材料。

[0334] 至少一种另外的颗粒电活性材料与本发明的颗粒材料的比率适宜地在以重量计50:50至99:1的范围内,更优选在以重量计60:40至98:2的范围内,更优选在以重量计70:30至97:3的范围内,更优选在以重量计80:20至96:4的范围内,并且最优选在以重量计85:15至95:5的范围内。

[0335] 至少一种另外的颗粒电活性材料和本发明的颗粒材料优选地一起占组合物的总重量的至少50重量%,更优选至少60重量%,更优选至少70重量%,并且最优选至少80重量%,例如至少85重量%、至少90重量%或至少95重量%。

[0336] 组合物可以任选地包含粘结剂。粘结剂起到将组合物粘附至集流体并且保持组合物的完整性的作用。根据本发明可以使用的粘结剂的实例包括聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯酸(PAA)及其碱金属盐、改性聚丙烯酸(mPAA)及其碱金属盐、羧甲基纤维素(CMC)、改性羧甲基纤维素(mCMC)、羧甲基纤维素钠(Na-CMC)、聚乙烯醇(PVA)、藻酸盐及其碱金属盐、丁苯橡胶(SBR)和聚酰亚胺。组合物可以包含多种粘结剂的混合物。优选地,粘结剂包括选自以下各项的聚合物:聚丙烯酸(PAA)及其碱金属盐,和改性聚丙烯酸(mPAA)及其碱金属盐,SBR和CMC。

[0337] 粘结剂可以适宜地以基于组合物的总干重计0.5至20重量%、优选1至15重量%并且最优选2至10重量%的量存在。

[0338] 粘结剂可以任选地与一种或多种改变粘结剂的性质的添加剂组合存在,所述添加剂比如是交联促进剂、偶联剂和/或促粘剂。

[0339] 组合物可以任选地包含一种或多种导电添加剂。优选的导电添加剂是非电活性材料,其被包含是为了提高电极组合物的电活性组分之间的导电性以及电极组合物的电活性组分与集流体之间的导电性。导电添加剂可以适宜地选自炭黑、碳纤维、碳纳米管、石墨烯、乙炔黑、科琴黑、金属纤维、金属粉末和导电金属氧化物。优选的导电添加剂包括炭黑和碳纳米管。

[0340] 一种或多种导电添加剂可以适宜地以基于电极组合物的总干重计0.5至20重量%、优选1至15重量%并且最优选2至10重量%的总量存在。

[0341] 在第三方面,本发明提供了一种电极,所述电极包含与集流体电接触的根据本发明第一方面限定的颗粒材料。用于制备本发明第三方面的电极的颗粒材料可以具有关于本发明第一方面被描述为优选的或任选的特征中的任一个,并且可以是根据方面1-1至1-41中任一项的颗粒材料。

[0342] 如本文中使用的,术语集流体是指能够将电流携带至电极组合物中的电活性粒子以及从电极组合物中的电活性粒子携带出电流的任何导电基底。可以用作集流体的材料的实例包括铜、铝、不锈钢、镍、钛和烧结碳。铜是优选的材料。集流体一般是厚度为3至500 μm 的箔或网状物的形式。可以将本发明的颗粒材料施用至集流体的一个表面或两个表面,达到优选在10 μm 至1mm、例如20至500 μm 、或50至200 μm 范围内的厚度。

[0343] 优选地,电极包含与集流体电接触的根据本发明第二方面限定的电极组合物。电极组合物可以具有关于本发明第二方面被描述为优选的或任选的特征中的任一个。

[0344] 本发明第三方面的电极可以适宜地通过以下方式制备:将本发明的颗粒材料(任选地是本发明的电极组合物的形式)与溶剂和任选的一种或多种粘度改性添加剂组合而形成浆料。然后将浆料流延到集流体的表面上,并且去除溶剂,从而在集流体的表面上形成电极层。可以视情况进行另外的步骤,比如用于使任何粘结剂固化的热处理和/或电极层的压延。电极层的厚度适宜地在20 μm 至2mm、优选20 μm 至1mm、优选20 μm 至500 μm 、优选20 μm 至200 μm 、优选20 μm 至100 μm 、优选20 μm 至50 μm 的范围内。

[0345] 备选地,可以例如通过以下方式将浆料形成为包含本发明的颗粒材料的自立式膜或垫:将浆料流延到合适的流延模板上,去除溶剂以及然后去除流延模板。所得膜或垫是有粘性的自立物体的形式,然后通过已知方法将其与集流体结合。

[0346] 可以使用本发明第三方面的电极作为金属离子电池的阳极。因此,在第四方面,本发明提供了一种可充电金属离子电池,其包括:阳极,该阳极包括如上所述的电极;阴极,该阴极包含能够释放和再吸收金属离子的阴极活性材料;以及在阳极和阴极之间的电解质。用于制备本发明第四方面的电池的颗粒材料可以具有关于本发明第一方面被描述为优选的或任选的特征中的任一个,并且可以是根据方面1-1至1-41中任一项的颗粒材料。

[0347] 金属离子优选为锂离子。更优选地,本发明的可充电金属离子电池是锂离子电池,并且阴极活性材料能够释放和再吸收锂离子。

[0348] 阴极活性材料优选为基于金属氧化物的复合材料。合适的阴极活性材料的实例包括 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.82}\text{Ni}_{0.18}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ 。阴极集流体通常具有3至500 μm 的厚度。可以用作阴极集流体的材料的实例包括铝、不锈钢、镍、钛和烧结碳。

[0349] 电解质适宜地是含有金属盐(例如锂盐)的非水性电解质,并且可以包括但不限于非水性电解液、固体电解质和无机固体电解质。可以使用的非水性电解质溶液的实例包括非质子有机溶剂,比如碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、二甲亚砜、1,3-二氧戊环、甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、环丁砜、甲基环丁砜和1,3-二甲基-2-咪唑烷酮。

[0350] 有机固体电解质的实例包括聚乙烯衍生物、聚氧化乙烯衍生物、聚氧化丙烯衍生物、磷酸酯聚合物、聚酯硫化物、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯和含有离子解离基团的聚合物。

[0351] 无机固体电解质的实例包括锂盐的氮化物、卤化物和硫化物(比如 Li_5NI_2 、 Li_3N 、 LiI 、 LiSiO_4 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 LiOH 和 Li_3PO_4)。

[0352] 锂盐适宜地可溶于所选择的溶剂或溶剂混合物中。合适的锂盐的实例包括 LiCl 、

LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiBC₄O₈、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li和CF₃SO₃Li。

[0353] 在电解质是非水性有机溶液的情况下,金属离子电池优选地具有介于阳极和阴极之间的隔膜。隔膜一般由具有高离子渗透率和高机械强度的绝缘材料形成。隔膜一般具有0.01至100 μ m的孔径和5至300 μ m的厚度。合适的电极隔膜的实例包括微孔聚乙烯膜。

[0354] 可以用聚合物电解质材料代替隔膜,并且在这样的情况下,聚合物电解质材料存在于复合阳极层和复合阴极层两者内。聚合物电解质材料可以是固体聚合物电解质或凝胶型聚合物电解质。

[0355] 在第五方面,本发明提供了根据本发明第一方面限定的颗粒材料作为阳极活性材料的用途。优选地,颗粒材料是根据本发明第二方面限定的电极组合物的形式,并且最优选地,电极组合物包含如上所限定的一种或多种另外的颗粒电活性材料。根据本发明第五方面使用的颗粒材料可以具有关于本发明第一方面被描述为优选的或任选的特征中的任一个,并且可以是根据方面1-1至1-41中任一项的颗粒材料。

附图说明

[0356] 图1图示了实施例中的电池在多次循环时的容量保持率。

具体实施方式

[0357] 实施例

[0358] 在以下实施例中使用的多孔碳骨架C1至C3具有表1中所列的特性。

[0359] 表1

					基于 P ₁ 的体积孔隙大小分布				
碳	BET, m ² /g	P ₁	ϕ_a	D ₅₀ (μ m)	PD ₁₀ (nm)	PD ₃₀ (nm)	PD ₅₀ (nm)	PD ₇₅ (nm)	PD ₉₀ (nm)
C1	1568	0.69	0.69	5.1	0.59	0.77	0.99	2.17	6.09
C2	1860	0.88	0.54	3.1	0.6	0.87	1.41	2.79	5.12
C3	2493	1.3	0.50	4.8	0.8	1.12	1.86	3.28	4.77

[0361] 实施例1-在固定床反应器中的复合粒子的制备

[0362] 通过将1.8g的具有表1中所列性质的颗粒多孔骨架以1mm的恒定厚度沿不锈钢板的长度放置在不锈钢板上制备硅-碳复合粒子。然后将该板放置到位于甌式炉的热区中的外径60mm的不锈钢管中,该不锈钢管具有气体入口和出口管线。将炉管在室温用氮气吹扫30分钟,然后将样品温度升高至450-500 $^{\circ}$ C。调整氮气流速以确保在炉管中的至少90秒的气体停留时间,并且将氮气流速在该速率保持30分钟。然后,将气体供应从氮气切换为甲硅烷在氮气中的混合物(甲硅烷的浓度为1.25体积%)。甲硅烷的进料在反应器压力保持在101.3kPa (1atm)的情况下在5小时的时段内进行。在进料完成后,将气体流速保持不变,同时使用氮气从炉中吹扫硅烷。将炉在氮气下吹扫30分钟,然后在数小时内冷却至室温。然后在两小时的时间内通过将气流从氮气切换为来自压缩空气供应的空气而将气氛逐渐切换为空气。

[0363] 根据实施例1制备的复合材料具有以下表2中所列的特性。

[0364] 实施例2-在流化床反应器中的复合粒子的制备

[0365] 在包括83mm内径的不锈钢圆柱形容器在内的立式鼓泡流化床反应器中制备硅-碳复合粒子。将250g量的具有表1中所列出的性质的碳骨架粒子粉末放置在反应器中。将低流速的惰性气体(氮气)注入到反应器中以去除所有的氧气。然后将反应器加热至400至500°C的反应温度,并且将用氮气稀释的4%v/v的甲硅烷气体以足以使碳骨架粒子硫化的流速供应到反应器的底部,持续足以沉积目标质量的硅的时长。将反应器在氮气下吹扫30分钟,然后在数小时内冷却至室温。然后在两小时的时间内通过将气流从氮气切换为来自压缩空气供应的空气而将气氛逐渐切换为空气。

[0366] 根据实施例2制备的复合材料具有以下表2中所列的特性。

[0367] 实施例3-在旋转管式炉反应器中的复合粒子的制备

[0368] 通过将5g的具有表1中所列性质的颗粒多孔骨架放置到具有泡形部分(11.4cm长)的石英管中来制备硅-碳复合粒子。然后将石英管放置到旋转反应器管式炉内部,所述旋转反应器管式炉具有大约15x20cm(L x D)的加热区,以及位于与炉的热区相距大约29cm处的气体入口和出口管线。在炉内的石英管顺时针旋转大约315°,然后逆时针旋转,从而连续移动/旋转多孔碳。将炉管在室温用氮气吹扫30分钟,然后将样品温度升高至450-500°C。调整氮气流速以确保在炉管中的至少90秒的气体停留时间,并且将氮气流速在该速率保持30分钟。然后,将气体供应从氮气切换为1.25体积%浓度的甲硅烷在氮气中的混合物。甲硅烷的进料在反应器压力保持在101.3kPa(1atm)的情况下在5小时的时段内进行。在进料完成后,将气体流速保持不变,同时使用氮气从炉中吹扫硅烷。将炉在氮气下吹扫30分钟,然后在数小时内冷却至室温。然后在两小时的时间内通过将气流从氮气切换为来自压缩空气供应的空气而将气氛逐渐切换为空气。

[0369] 根据实施例3制备的复合材料具有以下表2中所列的特性。

[0370]

表 2

样品 编号	反应器*	骨架	BET m ² /g	Si 重 量%	C 重 量%	O 重 量%	Si:C	Si:C/P ₁	粒度分布, um					粗 Si**
									D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₉₈		
S1	F	C2	27	54.0	37.1	7.6	1.5	1.7	1.2	3.2	7.2	10.7	5.2	
S2	F	C2	13	56.6	40.0	3.1	1.4	1.6	1.8	4.1	9.1	14.8	9.4	
S3	F	C1	46	51.3	40.8	7.0	1.3	1.8	3.0	6.6	12.4	16.8	4.8	
S4	R	C1	78	51.6	40.3	7.9	1.3	1.9	3.7	8.4	18.3	29.3	10.1	
S5	FBR	C2	245	51.0	45.9	4.7	1.1	1.3	0.1	3.2	7.1	10.7	3.6	
S6	FBR	C2	196	49.1	46.0	3.9	1.1	1.2	1.4	3.4	7.2	10.4	5.5	
S7	F	C3	178	58.0	32.5	9.2	1.8	1.4	1.6	4.8	8.7	11.0	7.5	
S8	F	C3	93	61.0	30.6	7.4	2.0	1.5	1.7	4.8	8.6	11.1	7.8	

* F = 固定床, R = 旋转管式炉, FBR = 流化床; ** 粗 Si = 在 800°C 被氧化的硅的重量%, 通过上述 TGA 法测定

[0371] 实施例4-电极的制备

[0372] 使用以下方法由表1中给出的样品和比较样品的材料制备负极涂层(阳极)。

[0373] 用如上所述制备的包含硅系复合材料的负极制备测试纽扣电池。将炭黑SuperP[®] (导电性碳)在CMC粘结剂中的分散体在Thinky[™]混合器中混合。将Si-C复合材料加入到混合物中并且在Thinky[™]混合器中混合30min。然后加入SBR粘结剂以提供1:1的CMC:SBR比,得到Si-C复合材料:CMC/SBR:炭黑的重量比为70%:16%:14%的浆料。将浆料在Thinky[™]混合器中再混合30min,然后涂覆到10 μ m厚的铜基底(集流体)上并在50 $^{\circ}$ C干燥10分钟,随后再在110 $^{\circ}$ C干燥12小时,由此形成负极。

[0374] 实施例5-全电池制造

[0375] 使用从实施例4的电极切下的0.8cm半径的圆形负极与多孔聚乙烯隔膜和镍锰钴(NMC532)正极来制备全纽扣电池。正极和负极被设计为形成平衡对,使得正极与负极的容量比为0.9。然后在密封前,将电解质加入到电池中,所述电解质包含置于含有3重量%碳酸乙烯酯的EMC/FEC(碳酸甲乙酯/氟代碳酸亚乙酯)的7:3溶液中的1M LiPF₆。

[0376] 按如下对全纽扣电池进行循环:以C/25的倍率施加恒电流以将阳极锂化,截止电压为4.3V。当达到截止时,施加4.3V的恒电压,直到达到C/100的截止电流。然后将电池在锂化状态下静置10分钟。然后将阳极以C/25的恒电流脱锂,截止电压为2.75V。然后将电池静置10分钟。在此初始循环后,施加C/2的恒电流以将阳极锂化,截止电压为4.3V,然后施加4.3V恒电压,截止电流为C/40,静置时间为5分钟。然后将阳极以C/2的恒电流脱锂,截止为2.75V。然后将此过程重复所需数量的循环。追踪充电和放电容量直到1000次循环,并且测定各样品的在100次和300次循环时的容量保持率(CR100和CR300)。在S1、S2和S3的情况下,还测定了CR500和CR1000。此数据连同各样品的第1次锂化容量、第1次脱锂容量和首次循环损失(FCL)一起在表3中提供。还在图1中图示了在多次循环时的容量保持率。

[0377] 计算每次循环的每单位质量硅-碳复合材料的充电(锂化)和放电(脱锂)容量,并且作为第二次循环的放电容量的百分比,计算每次放电容量的容量保持率值。首次循环损失(FCL)是(1-(第1次脱锂容量/第1次锂化容量)) \times 100%。表3中的值是每个样品的3个纽扣电池的平均值。

[0378] 表3

样品编号	第1次锂化 mAh/g	第1次脱锂 mAh/g	FCL%	CR100 %	CR300 %	CR500 %	CR1000 %
S1	2149	1773	17.5	90	76	64	46
S2	2276	1851	18.7	87	67	54	33
S3	2052	1582	22.9	89	76	59	42
S4	2079	1631	21.5	78	59	42	-
S5	2009	1398	30.4	91	-	-	-
S6	2127	1618	23.9	87	74	-	-
S7	2344	1718	26.7	77	-	-	-
S8	2412	1779	26.3	80	-	-	-

[0379]

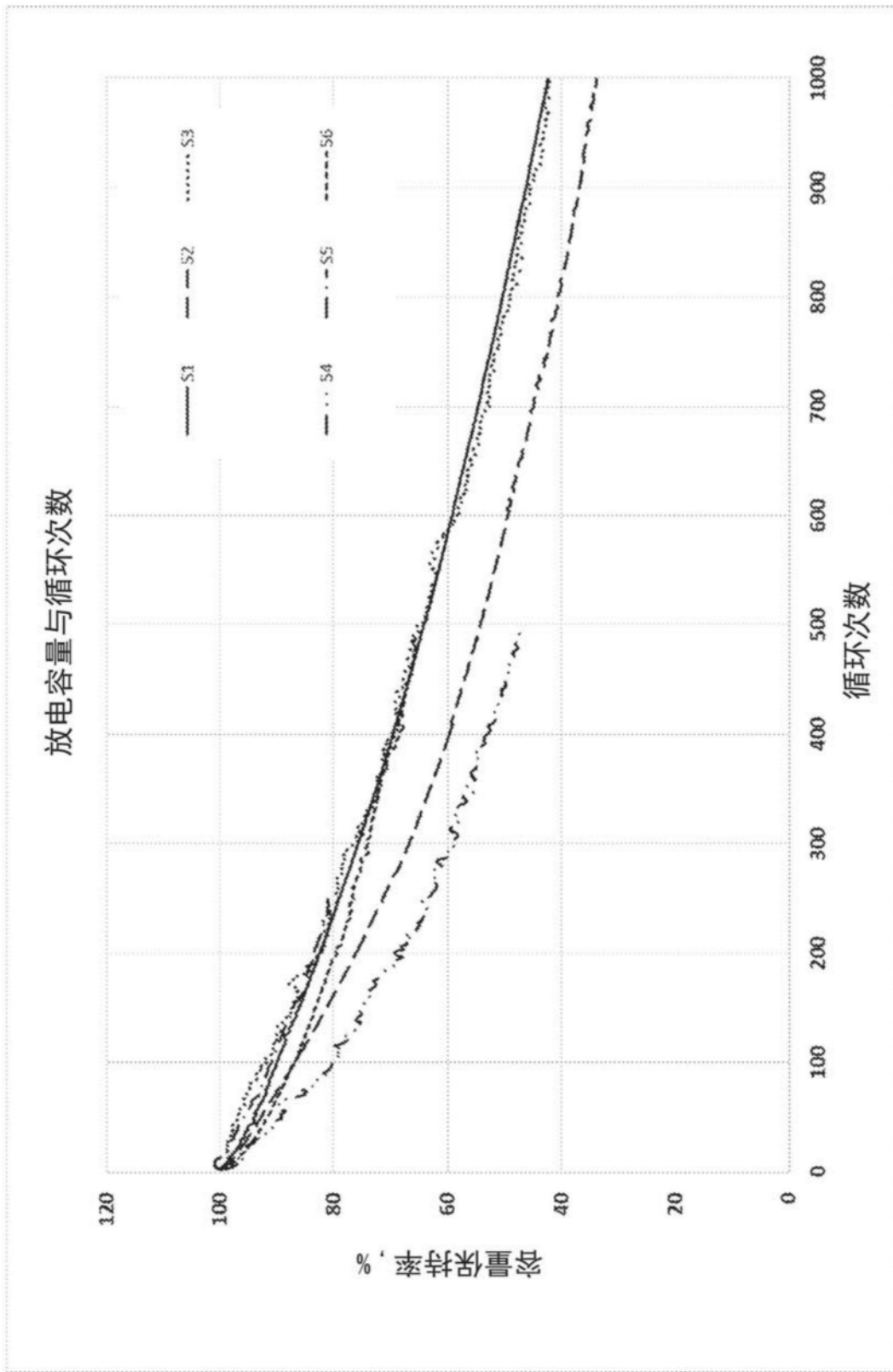


图1