



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106170880 B

(45) 授权公告日 2020.12.01

(21) 申请号 201580019573.1
 (22) 申请日 2015.04.14
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 106170880 A
 (43) 申请公布日 2016.11.30
 (30) 优先权数据
 14164651.3 2014.04.14 EP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2016.10.13
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/EP2015/058112 2015.04.14
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02015/158741 EN 2015.10.22
 (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 朱利·米肖 米夏埃尔·斯帕尔
 西蒙尼·齐歇尔
 (74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
 责任公司 11240
 代理人 张英 宫传芝
 (51) Int.Cl.
 H01M 4/36 (2006.01)
 H01M 4/587 (2010.01)
 B01J 13/02 (2006.01)
 C01B 32/05 (2017.01)
 C01B 32/194 (2017.01)
 C01B 32/21 (2017.01)
 C01B 32/15 (2017.01)
 C01B 32/156 (2017.01)
 C01B 32/168 (2017.01)
 审查员 李小艳
 权利要求书5页 说明书22页 附图2页

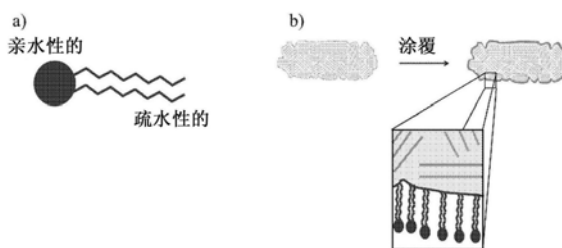
(54) 发明名称

来自包括两亲性有机化合物的分散体的碳质颗粒的无定形碳涂层

(57) 摘要

本公开涉及用于制备表面改性的碳质颗粒的方法,其中通过与两亲性化合物一起分散碳质材料、喷雾干燥分散体并且随后煅烧干燥的材料用无定形碳的表面层涂覆所述碳质颗粒。本公开还涉及涂覆有无定形碳的表面改性的碳质颗粒,其能够例如通过本发明的方法获得。本公开进一步涉及所述表面改性的碳质颗粒在各种技术应用中的用途,如其作为锂离子电池的负电池的活性材料的用途。本公开还涉及碳刷或聚合物复合材料,以及通常地包含所述表面改性的碳质颗粒,可选地连同其它碳质或非碳质材料一起的组合物。

示出了两亲性碳前体(示于a中)在与分散体中的亲水性溶剂相互作用(示于b中)时是如何涂覆疏水性碳基材的图解。



1. 一种用于制备表面改性的碳质颗粒的方法,其中所述碳质颗粒涂覆有无定形碳的表面层,包括:

a. 与两亲性有机化合物一起分散碳质颗粒,其中所述两亲性有机化合物是硫酸化木质素、木质素磺酸盐、或它们的混合物,并且在溶剂存在下分散所述碳质颗粒和所述两亲性有机化合物,

b. 喷雾干燥分散体,和

c. 进行喷雾干燥的颗粒的碳化,所述喷雾干燥的颗粒在所述颗粒的表面上包含所述两亲性有机化合物,

其中所述表面改性的碳质颗粒的碳质核芯由多个聚结的较小的颗粒形成。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中有待表面改性的碳质颗粒选自包括天然石墨、合成石墨的石墨颗粒、石墨烯、石墨纤维、碳黑、基于石油的焦炭、基于煤炭的焦炭、玻璃碳、碳纳米管、富勒烯或它们的组合。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述碳质颗粒连同其它非碳质颗粒一起使用。

4. 根据权利要求2所述的方法,其中所述合成石墨的石墨颗粒是片状石墨或纳米石墨。

5. 根据权利要求2所述的方法,其中所述石墨烯是少层石墨烯。

6. 根据权利要求3所述的方法,其中所述其它非碳质颗粒是金属颗粒。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中有待表面改性的碳质颗粒的特征在于[004]和[110]反射的峰面积的比率高于3。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述比率高于4。

9. 根据权利要求7所述的方法,其中所述比率高于5。

10. 根据权利要求7所述的方法,其中所述比率高于6。

11. 根据权利要求7所述的方法,其中所述比率高于7。

12. 根据权利要求7所述的方法,其中所述比率高于8。

13. 根据权利要求7所述的方法,其中所述比率高于9。

14. 根据权利要求7所述的方法,其中所述比率高于10。

15. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中溶剂是极性溶剂。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述溶剂选自水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和丙酮。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述溶剂是水。

18. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述两亲性有机化合物以相对于有待涂覆的碳质颗粒等于或小于按重量比1:3的比率添加。

19. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中向所述分散体中加入其他的添加剂。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中所述添加剂选自由以下各项组成的组:淀粉、羧甲基纤维素、甲基纤维素、聚丙烯酸酯、聚氨酯、糠醇、糠醛、聚乙烯醇、酚醛树脂、蔗糖、葡萄糖、聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚氯乙烯、聚苯乙烯、苯均四甲酸、柠檬酸、聚苯胺、苯乙烯、鞣酸、基于苯乙烯丁基橡胶的合成乳胶、丁腈橡胶、氨水、麦芽糊精、乙酸、甲酸、阿拉伯树胶、明胶、聚乙烯吡咯烷酮、聚乳酸、苹果酸、硬脂酸、以及它们的组合。

21. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中在分散步骤过程中,向所述分散体中加入碳黑、胶体石墨、碳纳米管、至少一种金属或类金属;金属氧化物或类金属氧化物;或硫

族化合物。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中所述金属是金属合金粉。

23. 根据权利要求21所述的方法,其中所述金属或类金属选自硅、铝、锡、银、铜、镍、铈或锆;所述金属氧化物或类金属氧化物选自 TiO_2 、钛酸锂、 SiO_x 或 SnO_x 。

24. 根据权利要求21所述的方法,其中所述金属或类金属选自硅、铝、锡、或包含所述金属或类金属的合金。

25. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述碳化是在真空或在惰性气氛下,在 $600^\circ\text{C}\sim 3000^\circ\text{C}$ 范围内的温度下,通过热分解实现。

26. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述碳化是在氮或氩气氛下,在 $1000^\circ\text{C}\sim 1500^\circ\text{C}$ 范围内的温度下,通过热分解实现。

27. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中在碳化步骤之前,使喷雾干燥的颗粒经受在真空、氮、氩或 CO_2 气氛下在低于 700°C 的温度下进行的前处理。

28. 根据权利要求27所述的方法,其中所述前处理在低于 500°C 的温度下进行的。

29. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中使碳化的颗粒经受在气体气氛中另外的热处理,从而调整无定形碳涂覆的碳质颗粒的形态和表面化学。

30. 根据权利要求29所述的方法,其中所述气体气氛选自氮、氩、氮与烃、或氮与氧化性气体的混合物;所述热处理在 $800^\circ\text{C}\sim 1600^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

31. 根据权利要求30所述的方法,其中所述烃选自乙炔、丙烷或甲烷;所述氧化性气体选自蒸汽或 CO_2 。

32. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中有待涂覆的所述颗粒的颗粒尺寸分布的特征在于 $D_{90}<90\mu\text{m}$ 和/或 $D_{50}<50\mu\text{m}$ 。

33. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中有待涂覆的所述颗粒的颗粒尺寸分布的特征在于 $D_{90}<25\mu\text{m}$ 和/或 $D_{50}<20\mu\text{m}$ 。

34. 一种用于降低碳质颗粒的BET比表面积的方法,其特征在于使所述碳质颗粒经受权利要求1至33中任一项的方法。

35. 一种涂覆有无定形碳的表面改性的碳质颗粒,其特征在于BET SSA低于 $9\text{m}^2/\text{g}$,其中所述颗粒进一步特征在于二甲苯密度低于 $2.22\text{g}/\text{cm}^3$,其中所述表面改性的碳质颗粒的碳质核芯由多个聚结的较小的颗粒形成。

36. 根据权利要求35所述的表面改性的碳质颗粒,其中所述BET SSA低于 $6\text{m}^2/\text{g}$ 。

37. 根据权利要求35所述的表面改性的碳质颗粒,其中所述BET SSA或低于 $3\text{m}^2/\text{g}$ 。

38. 根据权利要求35所述的表面改性的碳质颗粒,其中所述BET SSA低于 $2\text{m}^2/\text{g}$ 。

39. 根据权利要求35所述的表面改性的碳质颗粒,其中核芯颗粒进一步特征在于纵横比小于0.8。

40. 根据权利要求35至39中任一项所述的表面改性的碳质颗粒,其中所述颗粒进一步特征在于二甲苯密度低于 $2.20\text{g}/\text{cm}^3$ 。

41. 根据权利要求35至39中任一项所述的表面改性的碳质颗粒,其中所述涂覆有无定形碳的颗粒的核芯是具有 0.337nm 或更小的层间距离 $c/2$ 的石墨碳。

42. 根据权利要求41所述的表面改性的碳质颗粒,其中所述颗粒的特征在于[004]和[110]反射的峰面积的比率低于3.6。

43. 根据权利要求42所述的表面改性的碳质颗粒,其中所述比率低于3.0。
44. 根据权利要求42所述的表面改性的碳质颗粒,其中所述比率低于2.5。
45. 根据权利要求42所述的表面改性的碳质颗粒,其中所述比率低于2.0。
46. 根据权利要求41所述的表面改性的碳质颗粒,进一步的特征在于孔隙度为至少70%。
47. 根据权利要求46所述的表面改性的碳质颗粒,其中所述孔隙度为至少74%。
48. 根据权利要求41所述的表面改性的碳质颗粒,进一步的特征在于通过TGA确定的在纯氧气氛中热解碳的质量损失为至少4%。
49. 根据权利要求48所述的表面改性的碳质颗粒,其中所述质量损失为4至35%。
50. 根据权利要求48所述的表面改性的碳质颗粒,其中所述质量损失为5至25%。
51. 根据权利要求41所述的表面改性的碳质颗粒,进一步的特征在于PSD具有15至45 μm 范围内的D₉₀值、和/或15至25 μm 范围内的D₅₀值、和/或5至15 μm 范围内的D₁₀值。
52. 根据权利要求41所述的表面改性的碳质颗粒,进一步的特征在于 $k_{AR,\rho}$ 值 <1250 ,其中,
- $$k_{AR,\rho} = Q3^{(AR=0.8)} / (2.26 - \text{二甲苯密度}),$$
- 其中 $Q3^{(AR=0.8)}$ 是纵横比AR为0.8或更小的颗粒的百分数,该百分数采用累积体积。
53. 根据权利要求41所述的表面改性的碳质颗粒,进一步的特征在于 $K_{S,\rho}$ 值 <400 ,其中
- $$K_{S,\rho} = Q3^{(S=0.8)} / (2.26 - \text{二甲苯密度}),$$
- 其中 $Q3^{(S=0.8)}$ 是球形度为0.8或更小的颗粒的百分数,该百分数采用累积体积。
54. 根据权利要求35至39中任一项所述的表面改性的碳质颗粒,其中涂覆有无定形碳的颗粒的核芯是由碳黑、基于石油的焦炭或基于煤炭的焦炭、或它们的混合物形成,其特征位于所述核芯的层间距离 $c/2$ 为0.340nm或更大。
55. 根据权利要求54所述的表面改性的碳质颗粒,其中所述碳质颗粒具有小于7 m^2/g 的BET表面积和/或具有小于10nm的微晶尺寸 L_c 。
56. 根据权利要求54所述的表面改性的碳质颗粒,其中所述碳质颗粒具有55%至80%的孔隙度。
57. 根据权利要求54所述的表面改性的碳质颗粒,进一步的特征在于 $k_{AR,\rho}$ 值 <800 ,其中
- $$k_{AR,\rho} = Q3^{(AR=0.8)} / (2.1 - \text{二甲苯密度}),$$
- 其中 $Q3^{(AR=0.8)}$ 是纵横比AR为0.8或更小的颗粒的百分数,该百分数采用累积体积。
58. 根据权利要求54所述的表面改性的碳质颗粒,进一步的特征在于 $k_{S,\rho}$ 值 <70 ,其中
- $$k_{S,\rho} = Q3^{(S=0.8)} / (2.1 - \text{二甲苯密度}),$$
- 其中 $Q3^{(S=0.8)}$ 是球形度为0.8或更小的颗粒的百分数,该百分数采用累积体积。
59. 根据权利要求35至39中任一项所述的表面改性的碳质颗粒,进一步的特征在于包含从由以下各项组成的组中选择的添加剂:碳黑、胶体石墨、碳纳米管、金属或类金属、金属氧化物或类金属氧化物、硫族化合物或金属合金。
60. 根据权利要求59所述的表面改性的碳质颗粒,其中所述金属或类金属选自硅、铝、锡、银、铜、镍、镱或锆;所述金属氧化物或类金属氧化物选自 TiO_2 、钛酸锂、 SiO_x 或 SnO_x 。
61. 根据权利要求59所述的表面改性的碳质颗粒,其中所述金属或类金属选自硅、铝、锡、或包含所述金属或类金属的合金。

62. 根据权利要求35至39中任一项所述的表面改性的碳质颗粒,其中所述碳质颗粒进一步包括在表面上的一个或多个另外的涂层。

63. 根据权利要求35至39中任一项所述的表面改性的碳质颗粒,其中所述颗粒基本上由石墨颗粒和无定形碳组成。

64. 根据权利要求35至39中任一项所述的表面改性的碳质颗粒,其中所述颗粒的表面上的无定形碳由两亲性有机化合物的碳化产生。

65. 根据权利要求35至39中任一项所述的表面改性的碳质颗粒,具有的多环芳族烃的浓度小于200mg/kg。

66. 根据权利要求35至39中任一项所述的表面改性的碳质颗粒,具有的多环芳族烃的浓度小于150mg/kg。

67. 根据权利要求35至39中任一项所述的表面改性的碳质颗粒,具有的多环芳族烃的浓度小于30mg/kg。

68. 根据权利要求35至39中任一项所述的表面改性的碳质颗粒,具有的多环芳族烃的浓度小于10mg/kg。

69. 根据权利要求35至39中任一项所述的表面改性的碳质颗粒,具有的多环芳族烃的浓度小于5mg/kg。

70. 根据权利要求35至39中任一项所述的表面改性的碳质颗粒,具有的多环芳族烃的浓度小于2mg/kg。

71. 根据权利要求35至39中任一项所述的表面改性的碳质颗粒,具有的多环芳族烃的浓度小于1mg/kg。

72. 根据权利要求35至39中任一项所述的表面改性的碳质颗粒,具有的多环芳族烃的浓度小于0.5mg/kg。

73. 通过权利要求1至33中任一项所述的方法获得的涂覆有无定形碳的表面改性的碳质颗粒。

74. 一种组合物,包含权利要求35至73中任一项所限定的表面改性的碳质颗粒。

75. 根据权利要求74所述的组合物,还包括与其它未改性的或另外的表面改性的碳质颗粒一起混合。

76. 权利要求35至73中任一项所限定的表面改性的碳质颗粒在用于制备锂离子电池的负电极材料中的用途。

77. 一种锂离子电池的负电极,包含权利要求35至73中任一项所限定的表面改性的碳质颗粒作为电池的负极中的活性材料。

78. 一种锂离子电池,包含权利要求35至73中任一项所限定的表面改性的碳质颗粒作为电池的负极中的活性材料。

79. 一种能量存储装置,包含权利要求35至73中任一项所限定的表面改性的碳质颗粒。

80. 一种碳刷,包含权利要求35至73中任一项所限定的表面改性的碳质颗粒。

81. 一种聚合物复合材料,包含权利要求35至73中任一项所限定的表面改性的碳质颗粒。

82. 一种包含锂离子电池的机动车辆,其中所述锂离子电池包含权利要求35至73中任一项所限定的表面改性的碳质颗粒作为所述电池的负电极中的活性材料。

83. 根据权利要求82所述的电动车辆,其中所述碳质颗粒包含石墨材料。

84. 根据权利要求82所述的电动车辆,其中所述碳质颗粒包含非石墨材料。

85. 根据权利要求82至84中任一项所述的电动车辆,其中所述电动车辆是混合动力电动车辆。

86. 根据权利要求82至84中任一项所述的电动车辆,其中所述电动车辆是插入式混合动力电动车辆。

87. 一种陶瓷,包含权利要求35至73中任一项所限定的表面改性的碳质颗粒作为成孔材料。

88. 一种陶瓷前体材料,包含权利要求35至73中任一项所限定的表面改性的碳质颗粒作为成孔材料。

来自包括两亲性有机化合物的分散体的碳质颗粒的无定形碳 涂层

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制备表面改性的碳质颗粒(carbonaceous particle)的方法,其中该碳质颗粒涂覆有无定形碳的表面层,以及涉及可由所述方法获得的碳质颗粒。本发明还涉及所述表面改性的碳质颗粒在各种应用中的用途,包括作为锂离子电池中的负极材料、或作为碳刷或聚合物复合材料中的组分。

背景技术

[0002] 对于利用了结晶碳的核心特性但其中具有高程度石墨化的颗粒表面劣化了与石墨材料的表面特性相关的一些应用参数的技术应用,石墨材料表面上的碳的无定形涂层是希望的。另外,对于其中碳质核芯(carbonaceous core)的表面化学或形态劣化了与该碳质材料(carbonaceous material)的表面特性相关的一些应用参数的技术应用,无定形涂层是希望的。碳表面的调整可以通过在碳核芯的表面上涂覆适合的碳来实现。利用具有在表面由较高程度无定形化所给予的较高相容性的石墨碳的技术应用的例子是多样的。此种核-壳原理可以应用至在导热性聚合物中用作填料的石墨材料。石墨碳因为提高聚合物的导热性的能力而众所周知。与石墨相比,无定形碳的导热性明显更低。然而,由于高程度的结晶度,在表面缺陷(superficial defect)(如棱柱形边缘(prismatic edge)和位错线(dislocation line))处典型地连接到 sp^3 -碳的表面基团的量对于石墨是有限的。这是为什么向聚合物中添加石墨粉末导致所得到的聚合物化合物的机械特性大幅降低的一个原因。在碳表面处的表面基团可以与一些聚合物类型形成化学键并因此显著地改善聚合物化合物的机械特性。由于高浓度的 sp^3 -碳原子,无定形碳中表面基团的量显著地高于石墨材料。因此,与具有未涂覆的石墨粉末的化合物相比,含有具有核/壳结构的石墨填料的聚合物化合物显示出高导热性并同时显示出更好的机械特性。

[0003] 具有核-壳结构的石墨材料的应用的另一突出例子是石墨在锂离子电池中作为负极材料的用途。锂离子电池被广泛地用于便携式消费设备中,如便携式计算机、移动电话、和摄像机或照相机。此外,对于因改进的燃油经济性和降低 CO_2 气体排放而将具有越来越多未来市场份额的混合动力电动车辆(hybrid electric vehicle)、插入式电动车辆(plug-in electric vehicle)、和全电动车辆(fully electric vehicle),大型锂离子电池是一种很有吸引力的电池技术。可再生能源生产的重要性日益增加需要大型能量存储系统,并且大型锂电池被认为是在智能电网中使用的潜在电池系统,以弥补自身(in house)峰值功耗或存储离网光伏系统(off-grid photovoltaic system)所产生的能量。

[0004] 石墨在锂离子电池的负电极中被用作电化学活性材料。需要石墨结晶度以获得最高达372Ah/kg石墨的理论值的高可逆比电荷(reversible specific charge)(可逆电化学容量)。生成能量的电化学氧化还原过程是基于锂进入石墨结构中的可逆电化学嵌入。理论可逆容量对应于在这一嵌入过程中形成的阶段-1锂-石墨嵌入化合物的 LiC_6 的化学计量。在锂离子电池的充电过程中,来自含有材料如 $LiCo_xNi_yMn_zO_2$ (其中 $x+y+z=1$)并且具有分层

结构,具有尖晶石结构的 LiMn_2O_4 或橄榄石型的 LiFePO_4 的正电极锂离子迁移通过电解质并且嵌入在石墨负电极中。在放电的过程中,锂离子从石墨脱嵌并且插入到正电极材料的结构中。

[0005] 在锂离子电池中用作电化学活性负极材料的石墨材料通常具有由无定形碳涂层获得的降低的表面结晶度。无定形碳涂层降低石墨负电极材料的BET表面积,由此与无定形碳表面的较低的反应性一起降低了石墨表面和与电极接触的电解质的反应性。在从石墨颗粒的钝化的第一锂插入循环过程中,这导致降低的比电荷损失(“不可逆电化学容量”)。通过从电解质分解产物在石墨颗粒表面上形成所谓的固体电解质中间相(SEI)层,产生石墨颗粒的钝化。作为纯粹的离子导电层,SEI抑制进一步的电解质分解。更好的SEI品质导致在随后的充电/放电循环过程中更好的容量保留、改进的电池耐久性、电池安全性和可靠性。

[0006] 在基于天然石墨的商业石墨负电极材料中,石墨的小片样(platelet-like)形状是圆形的。需要石墨电极材料的各向同性颗粒形状以便电极迂曲(electrode tortuosity)最佳,在高充电/放电电流下提供高锂离子扩散速率,并因此赋予足够高的电池功率密度。在多个综述和专论中描述了有关锂离子电池技术和碳质负电极材料的详细细节(参见例如:P.Novák,D.Goers,M.E.Spahr,“Carbon Materials in Lithium-Ion Batteries”,在:Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems中,F.Beguin,E.Frackowiak(编),第7章,第263-328页,CRC Press,Boca Raton FL,USA,2010;Lithium-Ion Batteries-Science and Technologies,M.Yoshio,R.J.Brodd,A.Kozawa(编),Springer,New York,New York,2009;Lithium Batteries-Science and Technology,G.-A.Nazri,G.Pistoia(编),Kluwer Academic Publishers,Norwell,MA,USA,2004;Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries,在:New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems中,I.Barsukov,C.S.Johnson,J.E.Doninger,W.Z.Barsukov(编),第3章,Springer,Dordrecht,The Netherlands,2006)。

[0007] 类似地,各向同性石墨材料对于PEM燃料电池中的石墨双极板是有利的。当使用薄片状添加剂时,燃料电池中的双极板通常受到较低的通过平面电导性(through-plane conductivity)所困扰。具有较高各向同性(如球形核-壳结构)的材料改善双极板的通过平面电导性。石墨填料的无定形碳涂层改善与聚合物基质的相容性。此外,向核-壳结构中添加金属纳米颗粒提高了双极板的电导性,同时维持石墨核芯的耐腐蚀性。

[0008] 核-壳材料中球形与无定形碳涂层的结合对于碳刷应用也是有利的。圆形的碳颗粒形状通常是通过特殊的机械处理实现的。机械处理磨去边缘,由此使颗粒变圆并因此提高颗粒尺寸分布中的细粉分数。然而,这些机械处理不显著改变各向异性颗粒的性质,即所得到的颗粒显示出圆形的颗粒轮廓,但是不具有球形形状。此外,细粉量的增加提高了往往是最昂贵组分的树脂的消耗。使用高度球形的核-壳结构的石墨材料,增加了电阻率而不损失最终碳刷的机械特性,并且在生产过程中细粉显著更少。

[0009] 此外,与片状石墨颗粒相比,球形的核-壳材料能够通过具有更加控制的材料磨损提高摩擦材料的寿命。壳的无定形涂层还可以降低材料的磨损并且增加材料的寿命。

[0010] 石墨颗粒成形与涂覆的技术发展现状

[0011] 通过在球磨机、锤式粉碎机中特殊机械处理(典型地天然石墨)或通过自体研磨过程(autogenous grinding process)能够实现小片样石墨颗粒的圆形化。通常,在这些过程

中,产生了必须从圆形石墨产品中分离的大量细粉或石墨粉尘,引起石墨的显著损失:用于石墨颗粒的圆形化的典型工业过程具有约30%的产率,因此如果需要工业大批量的球形石墨,这是不可持续的。此外,颗粒轮廓的圆形化并不能显著地改变颗粒的各向异性性质。

[0012] 当前,通过无定形碳层涂覆石墨颗粒在工业中主要是通过通过在混合工艺中混合石墨颗粒与煤焦油沥青(coal tar pitch)来实现的,其中所述沥青作为干燥粉末、熔融液体或溶解于有机溶剂中进行混合。随后将干燥石墨/沥青混合物碳化,并随后在约1500°C的温度下在惰性气体条件下煅烧。这一涂覆工艺的一个主要问题是煤焦油沥青或其他沥青类型对环境健康的影响,因为一些聚芳族有机沥青成分("PAHs")被认为是高毒性、高致癌性、和/或高致突变性的。因此,煤焦油沥青在欧洲REACH法规中被视为非常高度关注的物质,并且在现有的制造工艺中需要控制使用。欧洲政府机关通常不授予涉及煤焦油沥青的生产工艺的新许可。因此,新开发的制造工艺需要沥青涂层的替代品,但到目前为止似乎不存在。在碳化过程中产生高碳产率的沥青替代品(如特殊聚合物或其它固体有机物质)显著更昂贵、可能不会产生相同品质的碳涂层、或也具有环境或健康关注。已经使用在石墨颗粒表面上热解碳的化学气相沉积(CVD),但涉及粉末的CVD工艺尤其难以按比例放大至工业量,因此非常昂贵。

[0013] 石墨化中间相碳微珠(mesocarbon microbead)(MCMB)代表了具有球形颗粒形状的人造石墨焦炭。当在约450°C下加热煤焦油沥青时,在熔体中形成固体球状焦炭颗粒。提取出球状颗粒,在空气中在升高的温度下氧化,碳化,并最后石墨化。因此,用于获得MCMB的工艺原理从根本上不同于以石墨产品作为核芯材料为起始的工艺。

[0014] 鉴于石墨颗粒或其它碳质颗粒的表面涂层中固有的或相关的问题及缺点,本领域中需要有利的涂覆有无定形碳的表面改性的碳质颗粒。因此,还需要经济上可行、无害且可靠的用于制备具有所需特性的无定形碳涂覆的碳质颗粒的方法。

发明内容

[0015] 本发明提供多种方法以及可通过所述方法获得的颗粒,所述方法适合于克服在有关现有技术方法中观察到的问题和局限。因此,在第一方面,本发明涉及用于制备涂覆有无定形碳表面层的碳质颗粒的方法,其特征在于,在两亲性有机化合物的协助下分散核芯碳颗粒,随后喷雾干燥分散体,随后碳化干燥的粉末。典型地,所述分散步骤是在溶液的存在下进行的,如极性溶剂。在该方法中,所述两亲性化合物具有双重功能,不仅例如在极性溶剂中稳定单极性碳颗粒,而且在随后的碳化中充当用于表面涂覆的碳源。如果在后续的碳化过程中从所述两亲性有机化合物形成的碳的产率较高,那么两亲性化合物在本发明的情况下是特别适合的。

[0016] 与未处理的材料相比,所得到的涂覆的表面改性的碳颗粒尤其表现出降低的BET表面积,并且还通常特征在于,与未处理的材料相比,具有更高的球度和各向同性。事实上,碳颗粒分散体的喷雾干燥将产生相当球形的颗粒,这至少部分地是由于较小颗粒的聚结,前提是起始石墨颗粒尺寸不过于粗糙(即, D_{90} 低于约25 μm)。颗粒尺寸大于 D_{90} 约25 μm (最高达约100 μm 的极限)的粗碳质材料(raw carbonaceous material)通常不形成球形颗粒,但仍然会产生具有表面上的无定形碳涂层的颗粒。

[0017] 因此,本文所描述的方法可以被视为“一步”法,用于以高产率生产被无定形碳涂

覆并且以降低的BET表面积为特征的球形碳质颗粒(以天然或合成石墨、片状石墨(exfoliated graphite)、炭黑、基于石油或基于煤炭的焦炭、石墨烯、石墨烯纤维、纳米管、富勒烯、纳米石墨或它们的组合为起始)。此外,通过向所述分散体中添加这些金属或合金可以形成这些碳与所述金属或合金的复合材料。

[0018] 所述方法以及得到的产品的可持续性特性是本文所描述的方法的另一优点。由于有可能避免有害材料和使用非有害溶剂(如醇或甚至水),本发明的方法不仅极具成本效益,而且还环保。由于无定形碳涂层通过两亲性前体的碳化实现,所得到的表面改性的碳质材料不具有或具有非常低含量的不希望的多环芳香族烃(PAH,例如苯并[a]芘、苯并[e]芘、苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒽、苯并[j]的荧蒽、苯并[k]荧蒽和二苯并[a,h]蒽)。因此,低含量的PAH一般是有利的,并鉴于有关消费产品和其他材料中致癌和/或致畸化合物(如PAH)日益加强的法规,取决于该碳质材料所使用的处所,低含量的PAH在将来可能变成甚至是强制性的。事实上,对于消费产品,某些PAH(如上述的那些)的含量不得超过1mg/kg或0.5mg/kg。

[0019] 不希望受到任何理论的束缚,由该方法提供的另一优点与喷雾干燥步骤的使用有关,与未经处理的颗粒相比,其确保了碳质颗粒提高的均匀性。

[0020] 经涂覆的碳和碳复合材料具有高度的各向同性和降低的表面积。因此,它们可以被用作锂离子电池中的负电极材料。在某些实施方式中,本文所描述的表面改性的颗粒可以被用在机动车辆、混合动力机动车辆、及插入式混合动力机动车辆的电池中(例如锂离子电池)。例如,本文所描述的具有石墨核芯的表面改性的颗粒可以被用于需要高电池容量的锂离子电池中,如机动车辆或插入式混合动力机动车辆。在其它实施方式中,本文所描述的具有非石墨核芯的表面改性的颗粒可以被用在需要高功率但可以忍受较低的电池容量的锂离子电池中,例如但不限于混合动力机动车辆。它们还可以被用作导电和导热聚合物中的填料,表现出与大多数聚合物改进的相容性,由此产生与标准(未经处理的)材料相比具有改进的机械性能 of 的聚合物复合材料或化合物。本文所描述的表面改性的颗粒还可以被有利地在碳刷、摩擦材料和塑料双极板中用作填充材料。另外,本文所描述的表面改性的颗粒可以在陶瓷前体或未加工材料(green material)中用作陶瓷片中的成孔剂,如柴油机微粒填料。

附图说明

[0021] 图1示出了由合成石墨基材(合成石墨no.3)和a)5重量%;b)10重量%;以及c)15重量%的木质素磺酸铵盐(Arbo T11N5)制备,喷雾干燥并在1050°C下煅烧3小时的样品的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0022] 图2示出了两亲性碳前体(示于图2a)中)在与分散体中亲水溶剂相互作用时是如何涂覆疏水性碳基材的,如图2b)所示。

[0023] 图3显示出了图表,其中将各种样品的球形度相对于颗粒尺寸分布,更具体地相对于以百分数计的累积体积分布(cumulative volume distribution)(Q3)进行绘图。

具体实施方式

[0024] 本文中提及的现有技术文献中的有关公开内容在此通过引用以它们整体并入

本文。本申请中所使用的所有术语将具有本领域相关技术人员通常所采用的含义。

[0025] 用于制备涂覆有无定形碳的表面改性的碳质颗粒的方法

[0026] 在第一方面,本发明涉及用于制备表面改性的碳质颗粒的方法,其中所述碳质颗粒涂覆有无定形碳表面层,包含与两亲性有机化合物一起分散碳质颗粒,随后喷雾干燥所述分散体,并且随后碳化在喷雾干燥的颗粒的表面上包含两亲性有机化合物的所述颗粒。

[0027] 在本发明这一方面的一些实施方式中,所述分散步骤在溶剂的存在下进行。由于有机化合物的两亲特性,由此导致碳质颗粒展现出相当的极性、亲水性表面(对照图2b),在某些实施方式中所述溶剂是极性溶剂。许多环境友好的极性溶剂是本领域技术人员众所周知的。例如,所述溶剂可以选自水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丙酮或它们的混合物。鉴于环保优势,在一些实施方式中,水被用作用于碳质颗粒分散的溶剂。理想地,被用作溶剂的水是去离子水,以避免不希望的盐、离子等在颗粒表面上的沉积。

[0028] 有待修饰的碳质颗粒一般包括石墨和非石墨碳颗粒,如天然或合成石墨、片状石墨、炭黑、基于石油或基于煤炭的焦炭、硬碳、玻璃碳(glassy carbon)、石墨烯、少层石墨烯(few-layer graphene)、石墨纤维;纳米管,包括碳纳米管,其中所述纳米管是单壁纳米管(SWNT)、多壁纳米管(MWNT)、或这些的组合;富勒烯、纳米石墨、或它们的组合。在一些实施方式中,混合物与非碳质颗粒(例如金属或金属氧化物颗粒)一起也可以用作本发明方法的起始材料。

[0029] 石墨颗粒包括天然和合成石墨粉末、片状石墨、石墨烯(包括少层石墨烯)、石墨纤维或纳米石墨。在本发明的涂覆过程中可以被用作核芯颗粒的非石墨颗粒包括精细的软和硬碳粉像碳黑、石油焦炭、无烟煤或玻璃碳、纳米管(包括碳纳米管)、富勒烯、或它们的混合物。在后者的情况下,所述涂层用于降低表面积并且用于优化非石墨碳颗粒的碳表面形态。

[0030] 在某些实施方式中,有待改性的碳质颗粒具有非球形形态,特别是在石墨颗粒的情况下。在一些实施方式中,代表起始材料的颗粒的至少10%、至少20%、至少30%、至少40%、至少50%、至少60%、至少70%或至少80%具有等于或小于0.8的纵横比(aspect ratio)。可替代地或另外地,石墨颗粒的非球形性质在这些实施方式中还可以通过X射线衍射的[004]峰与[110]峰的强度的比为特征(关于确定的细节,请参见以下方法部分)。因此,在某些实施方式中,碳质起始材料是以[004]与[110]反射的峰面积的比(峰面积% [004]/[110])高于3、高于4、高于5、高于6、高于7、高于8、高于9或高于10为特征的石墨材料。在任何情形下,起始(即未经改性的)颗粒的峰面积% [004]/[110]比将通常高于通过本发明的方法所获得的颗粒的所观察到的,特别是对于 D_{90} 低于约 $<25\mu\text{m}$ 的颗粒。

[0031] 在本发明这一方面的一些实施方式中,在所述方法中用作起始材料的碳质起始材料在使用两亲性有机化合物制备分散体之前,除了可能的标准研磨步骤之外未经任何处理(例如,其它表面改性步骤),例如达到所需的PSD或更高的颗粒尺寸均匀度。

[0032] 关于起始材料的颗粒尺寸,所述方法通常不限于任何尺寸。然而,应当注意的是,尺寸高于 $100\mu\text{m}$ 的碳质颗粒在任何情况下在许多应用中是无用的。因此,在本发明的这一方面优选的是,所述未经处理的颗粒的颗粒尺寸分布(PSD)的特征在于 $D_{90}<90\mu\text{m}$ 和/或 $D_{50}<50\mu\text{m}$,尽管在一些应用中优选具有 $D_{90}<25\mu\text{m}$ 的PSD。在某些实施方式中,未经处理的碳质颗粒的PSD的特征在于 $D_{90}<50\mu\text{m}$ 、 $<40\mu\text{m}$ 、 $<30\mu\text{m}$ 、 $<25\mu\text{m}$ 或甚至 $<20\mu\text{m}$ 和/或 $D_{50}<25\mu\text{m}$ 、 $<20\mu\text{m}$ 、 $<15\mu\text{m}$ 或甚至 $<10\mu\text{m}$ 。

[0033] 在本发明这一方面的一些实施方式中,相对于待涂覆的碳质颗粒,两亲性有机化合物添加的比率等于或小于1:3 (w/w)、或等于或小于1:4 (w/w)、或等于或小于1:5 (w/w)、或等于或小于1:6 (w/w) (即,例如1kg两亲性化合物和3kg石墨粉末代表如上所述的比率1:3 (w/w))。

[0034] 两亲性有机化合物用来稳定石墨颗粒,特别是在存在于极性或含水溶剂介质中时。两亲性有机化合物是分子,其具有对石墨具有高亲和力的非极性实体 (nonpolar entity) 和对水或另一种极性溶剂具有高亲和力的极性实体 (参见图2a)。在所述分散体中,两亲性分子和碳质颗粒一起形成自组装排列,其中所述碳质颗粒被所述两亲性分子覆盖,使得这些分子的非极性实体附着到石墨颗粒的表面同时所述极性实质在该排列的外侧形成与溶剂或水分子接触的极性表面 (如图2b) 中示意性示出的)。这一程序稳定了石墨颗粒在极性溶剂如水中的分散体。

[0035] 当在惰性气氛中在高温下热分解时 (碳化),在这一方法中使用的两亲性化合物应当具有高碳产率。因此,适合的两亲性化合物可以包括但不限于PEO-PP0-PE0嵌段共聚物、聚二醇醚、烷基-芳基聚乙二醇醚、芳基-乙基-苯基聚乙二醇醚,芳基聚二醇醚-酯、羧酸聚乙二醇酯非离子表面活性剂、烷基聚氧乙烯醚、芳基聚氧乙烯醚、酚醛树脂清漆类树脂如壬基苯酚酚醛树脂清漆乙氧基化物、聚苯乙烯甲基丙烯酸酯共聚物、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸酯共聚物、烷基或苯基磺酸酯、或它们的组合。

[0036] 发明人已经发现,在本发明的方法中通过将硫酸化木质素或木素磺酸盐以及它们的混合物用作两亲性化合物能够实现优异的结果。它们通常是作为从木材生产纸张的副产物而生成的高分子聚烷基苯基磺酸酯 (盐)。在本发明的方法中有用的木质素磺酸盐可以具有各种反离子 (铵、钙、钠等)。

[0037] 在一些实施方式中,两亲性化合物代表了碳质颗粒的无定形碳涂层的唯一来源。在本发明这一方面的其它实施方式中,可选地具有高碳产率的另外的有机添加剂可以被添加到分散体中以影响涂层品质、厚度和所得颗粒的形态。这些添加剂应当是溶剂可溶的或在液体介质中胶体分散的。适合的添加剂可以包括但不限于糠醇、糠醛、聚乙烯醇、甲醛酚树脂、甲醛四氢呋喃树脂、蔗糖、葡萄糖或其它糖类、聚乙醚酮、乙二醇、聚苯硫醚 (polyphenylene sulfide)、聚氯乙烯、聚苯乙烯、苯均四酸、柠檬酸、聚苯胺、苯乙烯、鞣酸、乙酸、肉桂醛、对-甲苯磺酸、或基于苯乙烯丁基橡胶、丁腈橡胶 (nitrile butyl rubber)、聚苯乙烯丙烯酸橡胶的合成乳胶、或其它适合的碳类添加剂。其它优选的添加剂选自由糖 (如蔗糖、葡萄糖或其他糖) 和有机酸 (如柠檬酸、乙酸、甲酸、鞣酸、或苹果酸) 组成的组。如在工作例中所描述的,在本发明的方法中使用蔗糖、葡萄糖和柠檬酸作为另外的添加剂尤其获得了优异的结果。

[0038] 本发明的方法还允许均匀混合金属/类金属或合金组分,这在一些实施方式中通过将其结合到碳涂层中理想地将其附着在碳核芯的表面。因此,在本发明这一方面的某些实施方式中,将炭黑、胶体石墨、碳纳米管、或至少一种精细金属/类金属粉末 (如硅、铝、锡、银、铜、镍、锑、锆); 金属/类金属氧化物如TiO₂、钛酸锂、SiO_x、或SnO_x; 硫族化合物; 或金属合金粉末加入到分散体中。在一些实施方式中,所述金属/类金属选自硅、铝、锡或选自包含所述金属的合金。作为均匀混合处理的结果,所述碳和基于金属/类金属的组分的多种可以结合在无定形碳涂层中。

[0039] 在锂离子电池中,金属/类金属如硅、铝或锡或衍生的金属合金能够以高可逆电化学容量电化学地插入锂。因此,这些金属或类金属可以可选地添加到分散体中以将复合材料颗粒的电化学可逆容量增加高于石墨的理论容量。

[0040] 可以向分散体中添加其它添加剂以将其稳定或影响喷雾干燥和颗粒形成过程。此种添加剂包括例如流变增稠剂,如淀粉、羧甲基纤维素、甲基纤维素、聚丙烯酸酯和聚氨酯,它们另外地稳定分散体并且抑制颗粒的快速沉积,由此优化喷雾干燥过程。其它可能的添加剂包括氨、麦芽糊精、阿拉伯树胶、明胶、聚苯乙烯乳胶、聚乙烯吡咯烷酮、聚乳酸、硬脂酸或它们的组合。

[0041] 在本文所描述的方法的过程中制得的分散体典型地通过喷雾干燥进行干燥。调整喷雾干燥条件允许在煅烧之前改变最终颗粒的尺寸。在这一方面,喷雾的形成以及随后液滴与腔室中热空气的接触是其主要特征。已经发现,在雾化步骤期间产生的液滴的尺寸以及溶剂蒸发速率与最终产品的颗粒尺寸具有强相关性。热空气流典型地是顺流(co-current),这确保喷雾蒸发是快速的并且干燥的产品不会经历任何显著的热降解。一旦溶剂从液滴完全蒸发,干燥的产品被夹带在热空气流中,从该热空气流可以分离出所述产品,例如通过旋风分离器。取决于颗粒的所需特性,可以单独地优化喷雾干燥器的工艺参数如入口温度、出口温度、泵速及用于雾化的气体流速,正如本领域技术人员众所周知的。

[0042] 然后,通过两亲性化合物和可选地附加剂的热分解来实现喷雾干燥颗粒的碳化(在本文中也称为“煅烧”)。所述碳化步骤(其在较高的温度下可以包括石墨化过程)一般是在最高达3000°C的温度下在真空下或在惰性气氛中进行(例如氮或氩)。在本发明这一方面优选的实施方式中,碳化在氮或氩气氛下在通常为600°C~3000°C、或800°C~3000°C、或1000°C~2000°C、或1000°C~1800°C、或1000°C~1500°C、或1000°C~1400°C范围内的温度下进行。

[0043] 在本发明这一方面的一些实施方式中,在碳化步骤之前,可以使喷雾干燥的颗粒经受前处理(氧化的或非氧化的),从而调整所需最终的表面形态。这种可选的前处理步骤典型地在真空下或在空气、氮气、氩气或CO₂气氛中在最高达700°C的温度下进行。在一些实施方式中,所述前处理在氮气气氛下进行并且温度为低于700°C或低于500°C或甚至低于300°C。

[0044] 在本发明这一方面的一些实施方式中,经碳化的颗粒还可以在例如氮、氩、氮与烃(如乙炔、丙烷或甲烷)或与氧化性气体(如空气、蒸汽或CO₂)的混合物的气体气氛下经受另外的热处理,以调整无定形碳涂覆的碳质颗粒的形态和表面化学。经碳化的颗粒的可选的热处理典型地在800°C~1600°C范围内的温度下进行。不可石墨化的(硬碳)涂层以及软碳涂层甚至可以在最高达3000°C的更高温度在惰性气体气氛中进行处理。

[0045] 所得到的碳颗粒复合材料典型地是球形的或块状的,并且与起始核芯碳颗粒相比,显示出降低的表面积。

[0046] 考虑到具有无定形碳的涂层通常导致BET比表面积(BET SSA)的降低,本发明的另一方面涉及用于降低碳质颗粒的BET比表面积的方法,特征在于使所述碳质颗粒经受上文所描述的方法。

[0047] 所得到的涂覆有无定形碳的表面改性的碳质粉末与未经涂覆的颗粒相比具有更优越的性能。例如,它们向聚合物化合物提供了高导热性,同时维持了比原始的(即未经改

性的)碳粉末更好的机械稳定性。当用作锂离子电池中的负电极材料时,根据本发明所述的经涂覆的石墨粉末在第一电化学还原中以减少的不可逆容量显示出高可逆容量,并且还显示出高循环稳定性。通过包括在电化学插入锂时形成锂合金的金属粉末或合金能够将所述可逆容量进一步提高高于石墨的理论可逆容量。示例性的金属是例如硅或锡粉末。总的来说,关于所得到的表面改性的碳质颗粒在应用于锂离子电池中时的性能特性,发明人已经发现,所述材料的特征尤其在于高的锂接受性、增加的功率和电化学容量。

[0048] 涂覆有无定形碳的表面改性的碳质颗粒

[0049] 本发明的另一方面涉及涂覆有无定形碳的表面改性的碳质颗粒,其可以例如通过本发明的方法获得。在某些实施方式中,这些表面改性的碳质颗粒的特征在于BET SSA低于 $12\text{m}^2/\text{g}$ 或低于 $9\text{m}^2/\text{g}$ 或低于 $6\text{m}^2/\text{g}$ 或低于 $3\text{m}^2/\text{g}$,并且在一些情况下甚至低于 $2\text{m}^2/\text{g}$,尽管对本领域技术人员显而易见的是,颗粒的BET SSA在一定程度上依赖于未经涂覆的核芯颗粒的BET SSA(更小的颗粒通常具有更高的BET SSA)。在任何情况下,涂覆通常降低BET SSA至较低的值(相对于未经处理的材料)。

[0050] 在某些实施方式中,本发明的表面改性的碳质颗粒的进一步特征在于所述核芯颗粒表现出低于0.8的纵横比。可替代地或另外地,本发明的表面改性的碳质颗粒的特征可以在于,形成所述表面改性的碳质颗粒的核芯的颗粒的至少10%、至少20%、至少30%、至少40%、至少50%、至少60%、至少70%或至少80%表现出等于或小于0.8的纵横比。

[0051] 在本发明这一方面的一些实施方式中,所述表面改性的碳质颗粒的进一步特征在于二甲苯密度低于约 $2.22\text{g}/\text{cm}^3$ 或低于约 $2.21\text{g}/\text{cm}^3$ 或低于约 $2.20\text{g}/\text{cm}^3$,尽管在一些实施方式中,二甲苯密度可以甚至低于 $2.18\text{g}/\text{cm}^3$ 或 $2.15\text{g}/\text{cm}^3$,这不同于典型地具有 $2.25\sim 2.26\text{g}/\text{cm}^3$ 二甲苯密度的常规(未经涂覆的)石墨碳。

[0052] 根据本发明所述的表面改性的碳质颗粒可以较宽地分为两组:

[0053] a) 其中涂覆有无定形碳的颗粒的核芯由石墨碳(“石墨”)如天然或合成石墨、片状石墨、石墨烯(包括少层石墨烯)、石墨纤维、纳米石墨或它们的组合制成;和

[0054] b) 其中涂覆有无定形碳的颗粒的核芯由非石墨碳如无烟煤、焦炭、炭黑、玻璃碳、纳米管(包括碳纳米管),其中所述纳米管是单壁纳米管(SWNT)、多壁纳米管(MWNT)或这些的组合、富勒烯、或它们的混合物制成。

[0055] 在一些实施方式中,与非碳质颗粒(例如金属/类金属或金属/类金属氧化物颗粒)一起的混合物也可以用作本发明的方法的起始材料。

[0056] 因此,在本发明这一方面的一些实施方式中,涂覆有无定形碳的颗粒的核芯由石墨碳制成,其特征在于,层间距离 $c/2$ 为 0.337nm 或更小(在本文中还称为“表面改性的石墨颗粒”)。

[0057] 在一些实施方式中,这些表面改性的石墨颗粒的特征在于,[004]和[110]反射的峰面积的比(峰面积% [004]/[110])低于3.6或低于3.0或低于2.0。峰面积的[004]/[110]比的较小值反映了颗粒内晶域(crystalline domain)的各向同性分布。晶域的完全各向同性分布的理论[004]/[110]比为1.56。

[0058] 在本发明这一方面的一些实施方式中,表面改性的石墨颗粒的进一步特征在于,通过水银侵入孔隙度测定法确定的孔隙率为至少约70%或至少约72%或74%。

[0059] 在某些实施方式中,表面改性的石墨颗粒进一步的特征在于,通过TGA确定的热解

(pyrolyzed) 碳在纯氧气氛中的质量损失为至少4重量%或至少5重量%。应当理解的是,热解碳的质量损失通常取决于涂层的厚度,其进而取决于工艺参数以及用于涂覆的碳源的量和碳产率。在任何情况下,在优选的实施方式中,所述涂层具有的厚度提供4~35%或5~25%或5~20%的质量损失。

[0060] 在某些实施方式中,所述表面改性的石墨颗粒进一步的特征在于PSD具有下列特性:

[0061] a) D_{90} 值范围为15~45 μm 或20~40 μm ;和/或

[0062] b) D_{50} 值范围为10~25 μm 或15~20 μm ,和/或

[0063] c) D_{10} 值范围为5~15 μm 或6~12 μm 。

[0064] 发明人已经发现,在一些实施方式中,表面改性的石墨颗粒进一步的特征在于 $k_{AR,\rho}$ 值约<1250、<1200或<1000,而在其它实施方式中,它们进一步的特征在于 $k_{AR,\rho}$ 值约<900或<800或<700或<600或<500,其中 $k_{AR,\rho}$ 定义为具有0.8或更小的纵横比(AR)的颗粒的百分数(采用累积体积)($Q_3^{(AR=0.8)}$)与“理想”石墨(具有2.26g/cm³的密度)和确定的经涂覆的颗粒的二甲苯密度之间的二甲苯密度损失变化(loss delta)的比:

[0065] $k_{AR,\rho} = Q_3^{(AR=0.8)} / (2.26 - \text{二甲苯密度})$

[0066] 纵横比AR是通过游标卡尺原理确定的最小费雷特(Feret)直径与最大费雷特直径的比。确定每个单独颗粒的最小和最大费雷特直径并且将纵横比的累积分布用于确定 Q_3 (对于详细细节,请参见以下材料和方法部分)。

[0067] 在一些实施方式中,表面改性的石墨颗粒进一步的特征在于 $k_{S,\rho}$ 值<400,其中 $k_{S,\rho}$ 定义为具有0.8或更小的球形度的颗粒的百分数(采用累积体积)($Q_3^{(S=0.8)}$)与“理想”石墨(具有2.26g/cm³的密度)和确定的经涂覆的颗粒的二甲苯密度之间的二甲苯密度损失变化的比:

[0068] $K_{S,\rho} = Q_3^{(S=0.8)} / (2.26 - \text{二甲苯密度})$

[0069] 球形度被获得为等效圆的周长与实际周长的比(对于详细细节,请参见以下材料和方法部分)。

[0070] 本发明的其它实施方式涉及涂覆有无定形碳的表面改性的碳质颗粒,其中所述颗粒包含非石墨核芯,其是例如通过无烟煤、焦炭(如石油焦炭或乙炔焦炭)、炭黑、碳纳米管、富勒烯或它们的混合物形成的。此种非石墨核芯的核芯尤其特征在于层间距离 $c/2$ 为0.340nm或更大。

[0071] 在本发明这一方面的一些实施方式中,具有非石墨核芯的碳质颗粒的特征在于微晶尺寸 L_c 小于10nm或小于7nm。它们进一步的特征可以在于BET表面积小于7m²/g或小于5m²/g。

[0072] 在某些优选的实施方式中,具有非石墨核芯的表面改性的碳质颗粒进一步的特征在于,孔隙度(通过水银侵入孔隙度测定法测定)范围为约55%至约80%、或约55%至约75%、或60%至75%。

[0073] 发明人还已经发现,在某些实施方式中,具有非石墨核芯的碳质颗粒的进一步特征可以在于 $k_{AR,\rho}$ 值<800,其中 $k_{AR,\rho}$ 定义为纵横比(AR)为0.8或更小的颗粒的百分数(采用累积体积)($Q_3^{(AR=0.8)}$)与平均未涂覆的焦炭颗粒(具有2.1g/cm³的密度)和确定的经涂覆的颗粒的二甲苯密度之间的二甲苯密度损失变化的比:

[0074] $k_{AR,\rho} = Q_3(AR=0.8) / (2.1\text{-二甲苯密度})$

[0075] 如上所述,纵横比AR是通过游标卡尺原理确定的最小费雷特直径与最大费雷特直径的比(对于详细细节,请参见以下材料和方法部分)。

[0076] 发明人进一步发现,在某些实施方式中,具有非石墨核芯的碳质颗粒进一步的特征可以在于 $K_{S,\rho}$ 值 <70 ,其中 $K_{S,\rho}$ 定义为具有0.8或更小的球形度的颗粒的百分数(采用累积体积)($Q_3^{(S=0.8)}$)与平均未涂覆的焦炭颗粒(具有 2.1g/cm^3 的密度)和确定的经涂覆的颗粒的二甲苯密度之间的二甲苯密度损失变化的比:

[0077] $k_{S,\rho} = Q_3^{(S=0.8)} / (2.1\text{-二甲苯密度})$

[0078] 其中, $Q_3^{(S=0.8)}$ 是具有0.8或更小的球形度的颗粒的百分数(采用累积体积)。球形度获得为等效圆的周长与实际周长的比(对于详细信息,请再次参见以下材料和方法部分)。

[0079] 在本发明这一方面的一些实施方式中,所述表面改性的碳质颗粒的碳质核芯由多个聚结的较小的颗粒形成,与核芯是否由石墨或非石墨颗粒形成无关。核芯颗粒的聚结通常对于较小的核芯颗粒能够观察到,如 $D_{50} < \text{约} 25\mu\text{m}$ 的颗粒。

[0080] 因此,在一些实施方式中,有待涂覆的起始核芯颗粒的特征在于PSD具有较低的 D_{50} 和/或 D_{90} 值。例如,在一些实施方式中,起始材料的特征在于PSD具有小于约 $15\mu\text{m}$ 的 D_{50} 和/或小于约 $25\mu\text{m}$ 的 D_{90} 。

[0081] 在某些实施方式中,表面改性的碳质颗粒可以进一步包含添加剂,该添加剂选自自由碳黑、胶体石墨、碳纳米管、金属/类金属(如硅、铝、锡、银、铜、镍、镉、锑、锆);金属/类金属氧化物(如 TiO_2 、钛酸锂、 SiO_x 或 SnO_x);硫族化合物;或金属/类金属合金组成的组。在一些实施方式中,所述金属/类金属选自硅、铝、锡或者选自包含所述金属的合金。

[0082] 如下面更详细的说明,TGA分析显示,与其中在颗粒的表面上不存在热解碳的颗粒相比,表面上的热解碳更早地烧尽。因此,热解(即经涂覆的)碳颗粒可以与相应的非热解碳颗粒相区分。

[0083] 在本发明这一方面的一些实施方式中,表面改性的碳质颗粒在核芯上进一步包含一个或甚至多于一个另外的涂层或层。这些另外的层可以是直接在表面上(即在不定形碳层的下部)或在不定形碳层的上部。

[0084] 在其它实施方式中,表面改性的碳质颗粒基本上由石墨核芯颗粒和无定形碳组成。在又其它实施方式中,表面改性的碳质颗粒基本上由非石墨核芯颗粒(其中核芯颗粒是例如无烟煤、焦炭、碳黑、纳米管、富勒烯等,或它们的混合物)和无定形碳组成。

[0085] 在一些实施方式中,本文所描述的碳质颗粒的表面改性基本上由不定形碳组成或由其组成。在一些实施方式中,所述不定形碳涂层专门地通过碳质核芯表面上的两亲性化合物的碳化产生,与由例如CVD或(煤焦油)沥青获得的涂层相对。

[0086] 本文所描述的方法的另一个特征是所得到的本发明的表面改性的碳质颗粒中的多环芳族烃(PAHs)的低含量。因此,在一些实施方式中,本发明的表面改性的碳质颗粒的进一步特征可以在于多环芳族烃(PAH)浓度小于 200mg/kg 、或小于 150mg/kg 、小于 30mg/kg 、或甚至小于 10mg/kg 。在一些实施方式中,PAH含量甚至小于 5mg/kg 、小于 2mg/kg 、小于 1mg/kg 或甚至小于 0.5mg/kg 。

[0087] 已经证明,所述有利的涂覆有不定形碳的表面改性的碳质颗粒可以通过本文所描

述的方法方便地获得。因此,本发明的进一方面涉及可通过根据本发明所述的方法获得的涂覆有无定形碳的表面改性的碳质颗粒,如上文的详细描述。在一些实施方式中,可由本发明的方法获得的碳质颗粒的特征在于上文所陈列的参数。

[0088] 本发明的另一方面涉及包含本文所描述的表面改性的碳质颗粒的组合物。在这一方面的一些实施方式中,该组合物包含如本文所描述的表面改性的碳质颗粒的混合物,其中所述颗粒彼此不同。在其它实施方式中,所述组合物可以另外地或可替代地包含其它未经改性的(例如天然或合成石墨)或经改性的碳质(例如石墨或非石墨)颗粒。因此,换言之,本发明还预期了各种比例的(例如从1:99%至99:1%)本发明的表面改性的碳质颗粒与其它碳质或非碳质材料的组合物。在某些实施方式中,可以在制备本文所描述的产品的各个阶段向表面改性的碳质颗粒中添加未经改性的石墨。在其它实施方式中,在制备本文所描述的产品的各个阶段可以向所述表面改性的碳质颗粒中加入CVD涂覆的或功能化的(例如氧化的)碳质颗粒。

[0089] 本发明的又另一方面涉及根据本发明所述的表面改性的碳质颗粒用于制备锂离子电池的负电极材料的用途。因此,本发明的另一有关方面涉及锂离子电池的负电极和/或涉及锂离子电池,该锂离子电池包含根据本发明所述的表面改性的碳质颗粒作为电池负电极中的活性材料。例如,可以将包含粘合剂和表面改性的碳质颗粒的组合物制成电极。

[0090] 在又另一方面,本发明涉及一种能量存储装置,其包含根据本发明所述的表面改性的碳质颗粒。

[0091] 本发明的另一方面涉及一种碳刷,其包含根据本发明所述的表面改性的碳质颗粒。

[0092] 包含根据本发明所述的表面改性的碳质颗粒的聚合物复合材料代表了本发明的另一方面。

[0093] 电动车辆、混合动力电动车辆、或插入式混合动力电动车辆(它们包含锂离子电池,其中所述锂离子电池在电池的负电极中包含本文所定义的表面改性的碳质颗粒作为活性材料)是本发明的另一方面。在这一方面的一些实施方式中,所述碳质颗粒包含石墨材料,而在其它材料中,所述碳质颗粒包含非石墨材料。

[0094] 最后,陶瓷、陶瓷前体材料或未加工材料(它们包含如本文所定义的表面改性的碳质颗粒作为成孔材料)是本发明的另一方面。

[0095] 材料和方法

[0096] 比BET表面积

[0097] 所述方法是基于在77K液氮在 $p/p_0=0.04-0.26$ 范围内的吸收等温的登记(registration)。遵循Brunauer, Emmet和Teller (Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc, 1938, 60, 309-319)所提出的程序,能够确定单层吸附容量。基于氮分子的横截面积,可以计算出样品的单层容量和重量,以及比表面积。

[0098] X射线衍射

[0099] 使用耦合有PANalytical X'Celerator检测器的PANalytical X'Pert PRO衍射仪采集XRD数据。该衍射仪具有下表1中示出的特征:

[0100] 表1: 仪器数据和测量参数

	仪器	PANalytical X'Pert PRO
	X 射线检测器	PANalytical X'Celerator
	X 射线源	Cu-K _α
	发生器参数	45 kV – 40 mA
[0101]	扫描速度	0.07°/s (对于 L _c 和 c/2)
		0.07°/s (对于 [004]/[110] 比)
	发散狭缝	1° (对于 L _c 和 c/2)
		2° (对于 [004]/[110] 比)
	样品旋转	60 rpm

[0102] 使用 PANalytical X'Pert HighScore Plus 软件分析数据。

[0103] 层间间隔 c/2

[0104] 通过 X 射线衍射法确定层间间隔 c/2。确定了 [002] 和 [004] 反射曲线的峰最大值的角度位置，并且通过使用 Bragg 等式计算层间间隔 (interlayer spacing) (Klug 和 Alexander, X 射线衍射程序, John Wiley & Sons Inc., New York, London (1967))。为了避免由于碳的低吸光系数、仪器对准和样品的非平面性带来的问题，向样品中加入内标硅粉末并且基于硅峰的位置重新计算石墨峰位置。通过添加聚二醇和乙醇的混合物将石墨样品与硅标准粉末混合。随后通过刮刀以 150 μm 间隔将所获得的浆料施用在玻璃板上并且干燥。

[0105] 微晶尺寸 L_c

[0106] 通过分析 [002] 和 [004] 衍射曲线确定微晶尺寸并且确定在半最大值处的峰曲线的宽度。峰的变宽应当受到微晶尺寸的影响，如 Scherrer (P. Scherrer, Gottinger Nachrichten 2, 98 (1918)) 所提出的。但是，所述变宽还受到其它因素如 X 射线吸收、洛伦兹极化和原子散射因子 (atomic scattering factor) 的影响。已经提出了多种方法以将这些影响考虑在内 (通过使用内部硅标准并且向 Scherrer 等式施用校正功能)。对于本发明，使用 Iwashita 所提议的方法 (N. Iwashita, C. Rae Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi and M. Inagaki, Carbon 42, 701-714 (2004))。样品制备与上述的用于 c/2 确定所进行的样品制备相同。

[0107] [004]/[110] 比

[0108] 通过强度的比和/或通过 [004] 与 [110] XRD 峰之间的面积比确定微晶的各向同性。在使用 PANalytical X'Pert HighScore Plus 软件应用峰拟合程序后确定峰的强度和面积。在玻璃板上制备作为浆料的样品 (然后干燥)。在板上的浆料的刮涂 (blading) 过程中，产生薄片状颗粒的对齐。通过这种刮涂工序，引导各向异性颗粒如石墨的优选取向。

[0109] 由于颗粒的各向异性，峰面积的 [004]/[110] 比非常高 (即，在优选的取向上)。相反，对于球形颗粒 (或聚结体)，在浆料的刮涂过程中不存在颗粒的此种对齐，并且所得的 [004]/[110] 比较低，表明更高的各向同性。

[0110] 通过激光衍射确定颗粒尺寸分布

[0111] 颗粒在相干光束内的存在产生衍射。衍射图案的尺寸与颗粒尺寸相关。来自低功率激光的平行光束照射在含有悬浮于水中的样品的池上。离开所述池的光速被光学系统聚焦。然后分析在所述系统的聚焦平面中的光能量分布。通过计算器将由光检测器提供的电

信号转化为颗粒尺寸分布。将石墨的小样品与几滴湿润剂和少量的水混合。将以所描述的方式制备的样品引入到设备的存储容器中并且进行测量。

[0112] 参考:ISO 13320-1/ISO 14887

[0113] 二甲苯密度

[0114] 分析以DIN 51 901中定义的液体排出原理(principle of liquid exclusion)为基础。将约2.5g(准确度0.1mg)粉末称量到25ml比重瓶中。在真空(20mbar)下加入二甲苯。在正常压力下数小时停留时间之后,调整并且称重比重瓶。密度代表了质量与体积的比。通过样品的重量给出质量,并且从具有和不具有样品粉末的装有二甲苯的比重瓶的重量的差异计算体积。

[0115] 参考:DIN 51 901

[0116] 斯科特密度(表观密度)

[0117] 根据ASTM B 329-98(2003),使干燥碳粉末通过斯科特容量计来确定斯科特密度。将粉末收集在3个容器(对应于 16.39cm^3)中的1个中,并且称量至0.1mg的准确度。重量和体积的比对应于斯科特密度。有必有测量三次并且计算平均值。从在经校正的玻璃柱中的250ml样品的重量计算石墨的堆积密度。

[0118] 参考:ASTM B 329-98(2003)

[0119] 水银侵入孔隙度测定法

[0120] 所述方法是基于水银侵入(mercury intrusion)的量相对于施加到浸入在水银中的样品的压力的登记(registration)。基于所施加的压力,水银的表面张力以及水银和固体表面之间的接触角,然后能够计算出孔尺寸。使用Micromeritics Autopore III仪器,在0.5-4000bar的压力范围内对样品(约0.1-0.3g)进行实验。为了处理数据,使用 140° 的接触角和 $485 \times 10^{-3}\text{N/m}$ 的表面张力。从以下等式确定样品的孔隙度:

$$[0121] \quad \text{孔隙度} = \frac{\text{比孔体积}}{\text{比孔体积} + 1/\text{二甲苯密度}}$$

[0122] 其中,比孔体积被确定为每克样品侵入的水银的体积,包括颗粒间和内孔隙。由于外加压力引起样品初始沉降的水银的体积未包括在内。

[0123] 参考:ISO 15901-1:2005(E)

[0124] 热重分析(TGA)

[0125] 通过使用常规的热重仪(TGA)进行热解(pyrolyzed)碳的质量损失的百分数的确定。将约20-30mg样品用于测量。热重仪中的气氛是流速为10mL/min(最初吹扫30mL/min)的纯氧,加热速率为 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 最高到 1000°C ,随后等温2小时。热解碳颗粒较早地烧尽碳,因此能够与相应的非热解碳颗粒区分开。

[0126] 动态图像分析

[0127] 从图像分析传感器获得材料的颗粒的球形度和纵横比(aspect ratio),其是颗粒尺寸和形状分析的组合。使用Sympatec QICPIC传感器和MIXCEL分散单元进行实验。用水和表面活性剂(液体洗涤剂)将材料制备为浆糊。所述仪器使用高速摄像机(最高达500fps)和脉冲光源以捕捉夹带的颗粒的清晰后照式图像(rear-illuminated image)。测量时间在30~60秒之间变化,平均具有多于500000个测量颗粒。对每个样品重复三次以用于重复性测

量。软件程序确定用于颗粒的所有参数。

[0128] 球形度

[0129] 球形度S是等效圆的周长(假定颗粒是具有直径的圆形,以便其具有与颗粒的投影面积相同的面积) P_{EQPC} 与真实周长 $P_{真实}$ 的比。表中提供的值 Q_3 ($S=0.8$)对应于球形度低于 $S=0.8$ 的颗粒的百分数(采用累积体积)。因此,较小的百分数表明是具有高度球形颗粒的样品,因为样品中的大多数颗粒具有大于0.8的球形度。

[0130] 此外, $k_{S,\rho}$ 是一种参数,表达百分数 Q_3 ($S=0.8$)相对于二甲苯密度从石墨的理论值(其为 $2.26\text{g}/\text{cm}^3$)的减少的比:

[0131] $k_{S,\rho}=Q_3(S=0.8)/(2.1-\text{二甲苯密度})$

[0132] 对于涂覆有无定形碳的非石墨(焦炭)颗粒, $k_{S,\rho}$ 是一种参数,表达百分数 Q_3 ($S=0.8$)相对于二甲苯密度从平均未涂覆的焦炭颗粒所观察到的值(其为 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$)的减少的比:

[0133] $k_{S,\rho}=Q_3(S=0.8)/(2.1-\text{二甲苯密度})$

[0134] 纵横比

[0135] 通过动态图像分析系统的软件确定费雷特直径(使用游标卡尺原理(slide gauge principle)的两条切线之间的距离)。从每个单独的颗粒的最小和最大费雷特直径(Feret diameter)确定纵横比。表中提供的值 Q_3 ($AR=0.8$)对应于具有低于0.8纵横比($AR=0.8$)的颗粒的百分数(采用累积体积)。较小的百分数指示具有高球形颗粒的样品,因为样品中大多数颗粒具有大于0.8的纵横比。

[0136] 此外, $k_{AR,\rho}$ 是一种参数,表达百分数 Q_3 ($AR=0.8$)相对于二甲苯密度从石墨的理论值(其为 $2.26\text{g}/\text{cm}^3$)的减少的比:

[0137] $k_{AR,\rho}=Q_3(AR=0.8)/(2.26-\text{二甲苯密度})$

[0138] 对于焦炭, $k_{AR,\rho}$ 是一种参数,表达百分数 Q_3 ($AR=0.8$)相对于二甲苯密度从平均未涂覆的焦炭颗粒的值(其为 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$)的减少的比:

[0139] $k_{AR,\rho}=Q_3(AR=0.8)/(2.1-\text{二甲苯密度})$

[0140] PAH浓度

[0141] 通过Grimmer法确定多环芳族烃PAH的浓度并且通过BIU-Grimmer(德国)从外部进行分析。通常用于PAH分析的Grimmer法是基于稳定同位素稀释方法,使用GC-MS(SIM)在亚ppb范围内进行定量。

[0142] 锂离子负电极半电池测试-标准程序

[0143] 这一测试用来量化表面改性的涂覆的碳质颗粒的可逆容量和不可逆容量。

[0144] 一般半电池参数:

[0145] 2个电极纽扣电池设计,以Li金属箔作为反/参考电极,电池组装在氩气填充的手套箱(氧和水含量 $<1\text{ppm}$)中。

[0146] 电极直径:

[0147] 13mm

[0148] 使用校正弹簧(100N)以便在电极上具有限定的力。在 25°C 下进行测试。

[0149] 分散体配方:

[0150] 97%石墨/焦炭、1%CMC(羧甲基纤维素钠)、2%SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)

[0151] 分散体的制备:

[0152] 将碳粉末加入到CMC溶液(1.5%在水溶液中)并且在减压下在600rpm下使用溶解盘(dissolver disk)均匀化20分钟。加入SBR乳胶(46%在水溶液中)并且再均匀化20分钟。

[0153] 在Cu箔上的刮涂高度:

[0154] 200 μm (医生刮刀(doctor blade))。

[0155] 干燥工序:

[0156] 在80 $^{\circ}\text{C}$ 下将涂覆的Cu箔干燥1小时,随后在120 $^{\circ}\text{C}$ 在真空下(<50mbar)下干燥12小时。在切割之后,将电极在120 $^{\circ}\text{C}$ 在真空下(<50mbar)干燥10小时,然后插入到手套箱中。

[0157] 电解质:

[0158] 碳酸乙烯酯(EC):碳酸甲乙酯(EMC)1:3,对于所有样品均使用1M LiPF_6 。

[0159] 隔板:

[0160] 玻璃纤维片,约1mm。

[0161] 采用恒压器/恒流器的循环程序:

[0162] 第1次充电:恒电流步骤10mA/g至相对于Li/Li $^{+}$ 为5mV的电位,随后在相对于Li/Li $^{+}$ 为5mV的恒定电压步骤,直到达到5mA/g的截止电流。

[0163] 第1次放电:恒电流步骤10mA/g至相对于Li/Li $^{+}$ 为1.5V的电位,随后在相对于Li/Li $^{+}$ 为1.5V下的恒定电压步骤,直到达到5mA/g的截止电流(cutoff current)。

[0164] 进一步的充电循环:在50mA/g下的恒电流步骤至相对于Li/Li $^{+}$ 为5mV的电位,随后在相对于Li/Li $^{+}$ 为5mV的恒定电压步骤,直到达到5mA/g的截止电流。

[0165] 进一步的放电循环:在1C下的恒电流步骤至相对于Li/Li $^{+}$ 为1.5V的电位,随后在相对于Li/Li $^{+}$ 为1.5V下的恒定电压步骤,直到达到5mA/g的截止电流。

[0166] 已经概括地描述了本发明的各个方面,但对本领域技术人员显而易见的是,在不脱离本发明精神和范围的条件下,许多修改和细微变化是可能的。现有将通过说明的方式参照以下实施例来描述一些实施方式。

[0167] 实施例

[0168] 实施例1

[0169] 在塑料烧杯中,通过使用溶解板搅拌30~40min将450g木质素磺酸铵溶解于9L去离子水中。向这一溶液中,使用配备有锯齿形刀片(saw-tooth blade)的溶解器,通过高剪切混合缓慢地加入3kg合成石墨(合成石墨no.3,性能如下表2中所列示)。随着混合物粘度的增加,增加锯齿形刀片的速度。在高剪切下将分散体恒定地混合至少1小时。使用配备有旋转雾化器盘的GEA Niro移动式小型喷雾干燥器干燥经涂覆的石墨颗粒。使用处于顺流模式的具有80kg/h的名义干燥气体速率,200 $^{\circ}\text{C}$ 的入口温度,并且获得2.3kg/h的水蒸发速率。以4 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的加热速率在惰性气氛中,在1050 $^{\circ}\text{C}$ 下碳化并且热处理所得到的干燥粉末3h。

[0170] 实施例2

[0171] 在塑料烧杯中,在溶解器中通过搅拌10~20min将30g木质素磺酸铵和100g蔗糖溶解于600mL去离子水中。向这一溶液中,使用装备有锯齿形刀片的溶解器,通过高剪切混合缓慢地加入200g另一合成石墨(合成石墨no.2,性质列于下表2中)。随着混合物粘度的增加,增加锯齿形刀片的速度。在高剪切下将分散体恒定地混合1小时。使用Büchi B-290实验室喷雾干燥机干燥经涂覆的石墨颗粒。通过2流体喷嘴以顺流模式将分散体雾化到腔室

(chamber) 中。使用170℃的入口温度,35m³/h的干燥气体流速和30%的泵速,并且获得0.4-0.5kg/h的水蒸发速率。在氮气气氛中在管式炉中在180℃下将所得到的干燥粉末预处理1小时,然后缓慢地加热至420℃,随后在惰性气氛中在1400℃下碳化并且保持2小时(加热速率分别为120和240℃/h)。

[0172] 实施例3

[0173] 在塑料烧杯中,通过在溶解器中搅拌10~20min将40g木质素磺酸铵溶解于900mL去离子水中。使用配备有锯齿形刀片的溶解器,通过高剪切混合,向这一溶液中缓慢地加入200g另一合成石墨(合成石墨no.6,性质列于下表2中)。随着混合物粘度增加,增加锯齿形刀片的速度。在高剪切下将分散体恒定地混合1小时。使用Büchi B-290实验室喷雾干燥机干燥经涂覆的石墨颗粒。通过2流体喷嘴以顺流模式将分散体雾化到腔室中。使用170℃的入口温度,35m³/h的干燥气体流速和30%的泵速,并且获得0.4-0.5kg/h的水蒸发速率。以4℃/分钟的加热速率在惰性气氛中在1050℃下碳化和热处理所得到的干燥粉末3h。

[0174] 实施例4

[0175] 在塑料烧杯中,通过在溶解器中搅拌10~20min将30g木质素磺酸铵和40g柠檬酸溶解于600mL去离子水中。使用配备有锯齿形刀片的溶解器,通过高剪切混合,向这一溶液中缓慢地加入200g合成石墨(合成石墨no.3)。随着混合物粘度增加,增加锯齿形刀片的速度。在高剪切下将分散体恒定地混合1小时。如实施例3中所描述的,进行喷雾干燥、碳化和热处理。

[0176] 实施例5

[0177] 在塑料烧杯中,通过在混合器中搅拌10~20min,将30g木质素磺酸铵溶解于600mL去离子水中。使用配备有锯齿形刀片的溶解器,通过高剪切混合,向这一溶液中缓慢加入200g另一合成石墨(合成石墨no.1,性质列于下表2中)。随着混合物粘度增加,增加锯齿形刀片的速度。在高剪切下将分散体恒定地混合1小时。如实施例3中所描述的,进行喷雾干燥、碳化和热处理。

[0178] 实施例6

[0179] 在塑料烧杯中,通过在溶解器中搅拌10~20min将50g木质素磺酸铵和100g蔗糖溶解于600mL去离子水中。使用配备有锯齿形刀片的溶解器,通过高剪切混合,向这一溶液中缓慢地加入200g合成石墨(合成石墨no.3)。随着混合物粘度增加,增加锯齿形刀片的速度。在高剪切下将分散体恒定地混合1小时。如实施例2中所描述的,进行喷雾干燥、碳化和热处理。

[0180] 实施例7

[0181] 在塑料烧杯中,通过在溶解器中搅拌10-20min,将30g木质素磺酸铵溶解于600mL去离子水中。使用配备有锯齿形刀片的溶解器,通过高剪切混合,缓慢地向这一溶液中加入200g合成石墨(合成石墨no.5,性质列示于下表2中)。随着混合物粘度增加,增加锯齿形刀片的速度。在高剪切下将分散体恒定地混合1小时。如实施例2中所描述的,进行喷雾干燥。在氮气气氛中在管式炉中在180℃将所得到的干燥粉末预处理1小时,然后缓慢地加热到420℃,随后在惰气气氛中在1050℃下碳化并且保持2小时(加热速率分别为120和240℃/h)。

[0182] 实施例8

[0183] 在塑料烧杯中,通过在溶解器中搅拌10~20min,将30g木质素磺酸铵溶解于563mL

去离子水中。使用配备有锯齿形刀片的溶解器,通过高剪切混合向这一溶液中缓慢地加入190g合成石墨(合成石墨no.4,性质列示于下表2中)和50g胶体石墨分散体(LB 2053)。随着混合物粘度增加,增加锯齿形刀片的速度。在高剪切下将分散体恒定地混合1小时。如实施例3中所描述的,进行喷雾干燥、碳化和热处理。

[0184] 实施例9

[0185] 在塑料烧杯中,通过在溶解器中搅拌10~20min,将50g木质素磺酸铵溶解于600mL去离子水中。使用配备有锯齿形刀片的溶解器,通过高剪切混合,向这一溶液中缓慢地加入200g合成石墨(合成石墨no.3)和10g硅粉(平均颗粒尺寸1 μ m,硅含量为50~100%)。随着混合物粘度增加,增加锯齿形刀片的速度。在高剪切下将分散体恒定地混合1小时。如实施例3中所描述的,进行喷雾干燥、碳化和热处理。

[0186] 实施例10

[0187] 在塑料烧杯中,通过在溶解器中搅拌10~20min,将60g木质素磺酸铵溶解于600mL去离子水中。使用配备有锯齿形刀片的溶解器,通过高剪切混合,向该溶液中缓慢地加入200g石油焦炭(性质列示于下表3中)。随着混合物粘度增加,增加锯齿形刀片的速度。在高剪切下将分散体恒定地混合1小时。如实施例2中所描述的,进行喷雾干燥。使用240 $^{\circ}$ C/h的加热速率,在惰性气氛中,在1400 $^{\circ}$ C下将所得到的干燥粉末碳化和热处理3小时。

[0188] 实施例11

[0189] 在塑料烧杯中,通过在溶解器中搅拌10~20min,将30g木质素磺酸铵溶解于600mL去离子水中。使用配备有锯齿形刀片的溶解器,通过高剪切混合,向这种溶液中缓慢地加入200g研磨的乙炔煅烧的焦炭(性质列示于下表3中, D_{90} 典型地为约15-20 μ m)。锯齿形刀片的速度随着混合物粘度的增加而增加。在高剪切下将分散体恒定地混合1小时。如实施例2,进行喷雾干燥。以10 $^{\circ}$ C/分钟的加热速率,在惰性气氛中在1800 $^{\circ}$ C下将所得的粉末碳化和热处理4小时。

[0190] 实施例12

[0191] 在塑料烧杯中,通过在溶解器中搅拌10~20min,将60g木质素磺酸铵溶解于600mL去离子水。使用配备有锯齿形刀片的溶解器,通过高剪切混合,缓慢地向这种溶液中加入190g石油焦炭(性质列示于下表3中)和10g灯黑(lamp black)。锯齿形刀片的速度随着混合物粘度的增加而增加。在高剪切下将分散体恒定地混合1小时。如实施例2中所描述的,进行喷雾干燥。使用240 $^{\circ}$ C/h的加热速率,在惰性气氛中在1050 $^{\circ}$ C将所得的干燥粉末碳化和热处理3小时。

[0192] 实施例13

[0193] 在塑料烧杯中,通过在溶解器中搅拌10-20min,将60g木质素磺酸铵溶解于600mL去离子水。使用配备有锯齿形刀片的溶解器,通过高剪切混合,缓慢地向这种溶液中加入198g石油焦炭(性质列示于下表3中)和2g碳纳米管。锯齿形刀片的速度随着混合物粘度的增加而增加。在高剪切下将分散体恒定地混合1小时。如实施例2中所描述的,进行喷雾干燥。使用240 $^{\circ}$ C/h的加热速率,在惰性气氛中,在1400 $^{\circ}$ C将所得的干燥粉末碳化和热处理3小时。

[0194] 实施例14

[0195] 在塑料烧杯中,通过在溶解器中搅拌10-20min,将60g木质素磺酸铵溶解于600mL去离子水。使用配备有锯齿形刀片的溶解器,通过高剪切混合,向这种溶液中缓慢地加入

190g石油焦炭(性质列示于下表3中)和10g锡纳米粉(60-80nm直径)。随着混合物粘度增加,增加锯齿形刀片的速度。在高剪切下将分散体恒定地混合1小时。如实施例2中所描述的,进行喷雾干燥。使用240°C/h的加热速率,在惰性气氛中,在1500°C将所得的干燥粉末碳化和热处理3小时。

[0196] 结果

[0197] 起始石墨材料的性质

[0198] 起始石墨材料的性质示于表2中。

[0199] 表2:起始石墨材料的性质

起始材料	合成石墨 No.1	合成石墨 No.2	合成石墨 No.3	合成石墨 No.4	合成石墨 No.5	合成石墨 No.6
颗粒尺寸						
D ₁₀ (μm)	1.2	1.6	3.1	3.2	5.1	3.7
D ₅₀ (μm)	2.4	3.4	8.0	10.0	17.9	8.8
D ₉₀ (μm)	4.7	6.5	17.2	24.2	35.8	17.9
BET SSA (m ² g ⁻¹)	26	20	12	12	8.5	9.5
二甲苯密度(g cm ⁻³)	2.255	2.255	2.255	2.255	2.252	2.260
斯科特密度(g cm ⁻³)	0.07	0.07	0.1	0.14	0.18	0.09
层间距离 c/2 (nm)	0.3357	0.3357	0.3358	0.3358	0.3358	0.3356
[0200] 微晶尺寸 Lc (nm)	60	75	126	131	147	175
[004]/[110](峰 强度)	6.7	8.4	12.7	14.8	12.6	12.8
[004]/[110](峰 面积)	11.0	13.2	15.8	19.6	16.6	17.1
孔隙度(%)	60		66	72	72	77
热解碳涂层的质量 损失(TGA结果)[%]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Q3 (S=0.8), 以 [%]计	8.0			20.8		
K _{s,p} =Q3 (S=0.8)/(2.26- 二甲苯密度)	1590			4160		
[0201] Q3 (AR=0.8), 以[%]计	79.5			88.5		
K _{AR,p} =Q3 (AR=0.8)/(2.26- 二甲苯密度)	15900			17700		
在 10 mA/g 下 的可逆容量(Ah kg ⁻¹)	361	358	364	364	355	366

[0202] 起始焦炭材料的性质

[0203] 起始焦炭材料的性质示于表3中。

[0204] 表3:起始焦炭材料的性质

起始材料	石油焦炭	乙炔焦炭
颗粒尺寸		
D ₁₀ (μm)	1.1	3.8
D ₅₀ (μm)	3.2	9.0
D ₉₀ (μm)	6.1	16.2
BET SSA (m ² g ⁻¹)	34.1	19
二甲苯密度(g cm ⁻³)	2.071	1.534
斯科特密度(g cm ⁻³)	0.151	0.44
层间距离 c/2 (nm)	0.350	0.356
微晶尺寸 Lc (nm)	2.7	2
孔隙度(%)	67	56
[0205] 热解碳涂层的质量 损失(TGA 结果)[%]	0.0	- ^a
Q3 (S=0.8), 以[%]计	4.6	4.5
K _{s,p} =Q3 (S=0.8)/(2.1- 二甲苯密度)	160	8
Q3 (AR=0.8), 以[%] 计	76.7	82.3
K _{AR,p} =Q3 (AR=0.8)/(2.1- 二 甲 苯密度)	2646	145
在 10 mA/g 下的可逆 容量(Ah kg ⁻¹)	256	590

[0206] ^a不能从乙炔焦炭样品确定热解碳的质量损失,因为在仪器中在最高达450℃温度下的一些表面反应导致质量的轻微增加(约1%)。

[0207] 具有石墨核芯的经涂覆的材料的性质

[0208] 根据本发明所述的具有石墨核芯的示例性经涂覆的材料的性质示于表4中。

[0209] 表4:具有石墨核芯的经涂覆的材料的性质

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
[0210] 起始材料	合成石 墨 No.3	合成石 墨 No.2	合成石 墨 No.6	合成石 墨 No.3	合成石 墨 No.1	合成石 墨 No.3	合成石 墨 No.5	合成石 墨 No.4/LB 2053	合成石 墨 No.3/Si

[0211]

颗粒尺寸									
D ₁₀ (μm)	8.1	9.2	9.1	10.9	6.7	12.7	7.7	10.3	7.5
D ₅₀ (μm)	21.6	17.5	19.2	21.4	16.4	23.9	19.8	20.7	16.5
D ₉₀ (μm)	40.7	30.8	24.5	38.3	32.2	41.1	41.6	34.9	31.1
BET SSA (m ² g ⁻¹)	3.7	3.8	3.6	5.5	11.3	1.3	3.4	5.7	5.0
二甲苯密度 (g cm ⁻³)	2.184	2.069	2.169	2.181	2.197	2.044	2.156	2.147	2.197
斯科特密度 (g cm ⁻³)	0.25		0.23	0.18	0.34	0.36	0.30	0.35	
层间距离 c/2 (nm)	0.3358	0.3361	0.3357	0.3358	0.3359	0.3360	0.3358	0.3358	0.3358
微晶尺寸 Lc (nm)	96	48	127	84	48	60	122	131	103
[004]/[110](强度)	1.3	1.0	1.5	1.1	0.9	1.2	2.2	1.8	1.5
[004]/[110](面积)	2.0	1.5	2.2	1.8	1.6	1.7	3.6	2.9	2.4
孔隙度(%)	76		79	80	79	80	79	74	76
热解碳涂层的质量损失(TGA 结果)[%]	5.8	15.1	6.7	6.9	5.4	20.0	5.9	8.4	5.2
Q3 (S=0.8), 以 [%]计	7.8	28.5	7.8	30.3	4.2	43.9	40.4	1.6	9.4
K _{s,p} =Q3 (S=0.8)/(2.26-二甲苯密度)	102	150	89	383	69	203	388	23.6	150
Q3 (AR=0.8), 以 [%]计	81.8	76.6	78.6	77.9	23.3	84.8	98.3	44.5	75.8
K _{AR,p} =Q3 (AR=0.8)/(2.26-二甲苯密度)	1077	402	904	985	389	392	945	635	1202
在 10 mA/g 下的可逆容量 (Ah kg ⁻¹)	356	311	346	346	345	325	346	351	423
与原始石墨相比, 不可逆容量的相对下降, 以 (%)计	28	59	2	5	45	(9%)	2	1*	21 [†]

[0212] *将相对下降与原始KS 25进行比较,对于来自微胶体石墨的不可逆容量具有显著的贡献。因此,相对下降应当比所示出的更高。

[0213] †相对下降与原始石墨和纳米硅的混合物进行比较。

[0214] 具有非石墨碳核芯的经涂覆的材料的性质

[0215] 根据本发明所述的具有非石墨碳核芯的经涂覆的材料的性质示于表5中。

[0216] 表5:具有非石墨碳核芯的经涂覆的材料的性质

[0217]

实施例	10	11	12	13	14
起始材料	石油焦炭	乙炔焦炭	石油焦炭/灯黑	石油焦炭/碳纳米管	石油焦炭/锡纳米粉末 60-80 nm
颗粒尺寸 D ₁₀ (μm)	6.7	6.6	6.0	11.0	5.7

	D ₅₀ (μm)	13.2	13.8	13.8	24.5	13.7
	D ₉₀ (μm)	24.9	26.2	27.4	44.5	27.9
	BET SSA (m ² g ⁻¹)	5.4	1.6	14.7	11.7	9
	二甲苯密度(g cm ⁻³)	2.024	1.96	2.032	2.089	2.123
	斯科特密度(g cm ⁻³)	0.4		n.d.	n.d.	n.d.
	层间距离 c/2 (nm)	0.350	0.349	0.352	0.349	0.347
	微晶尺寸 Lc (nm)	3.4	5.3	2.6	3.6	5.3
	孔隙度(%)	74	60	n.d.	n.d.	n.d.
	热解碳涂层的质量损失 (TGA 结果)[%]	7	- ^a	n.d.	n.d.	n.d.
[0218]	Q3 (S=0.8), 以[%]计	4.7	7.4	n.d.	n.d.	n.d.
	K _{s,p} =Q3 (S=0.8)/(2.1-二甲苯密度)	62	53	n.d.	n.d.	n.d.
	Q3 (AR=0.8), 以[%]计	55.2	74.4	n.d.	n.d.	n.d.
	K _{AR,p} =Q3 (AR=0.8)/(2.1-二甲苯密度)	725	531	n.d.	n.d.	n.d.
	在 10 mA/g 下的可逆容量(Ah kg ⁻¹)	240	162	254	233	227
	与原始石墨相比, 不可逆容量的相对下降, 以(%)计	35	47	30	46	40

[0219] ^a核芯乙炔焦炭颗粒的化学性质与无定形碳涂层过于相似, 因此涂层和核芯颗粒与氧的反应性不能区分开。因此, 不可能确定热解碳涂层的质量损失。

[0220] 应当注意的是, 无定形碳涂覆的乙炔焦炭与起始材料相比显示出稍高的二甲苯密度。这似乎是由于材料在1800℃下碳化通过部分石墨化引起的。

[0221] 替代性涂覆的材料的性质 (比较实施例)

[0222] 从现有技术已知的替代性涂覆的材料的比较性质示于表6中。

[0223] 表6: 替代性涂覆的材料的性质

比较实施例	1	2	3	4	
	经涂覆的天然石墨	石墨化的中间相碳	石墨化的中间相碳微珠	CVD 涂覆的石墨 [†]	
颗粒尺寸					
D ₁₀ (μm)	9	7	12	7	
D ₅₀ (μm)	18	14	23	16	
D ₉₀ (μm)	31	27	41	32	
BET SSA (m ² g ⁻¹)	2	1	1.8	3.8	
[0224]	二甲苯密度(g cm ⁻³)	2.244	2.247	2.233	2.218
	斯科特密度(g cm ⁻³)	0.63	0.66	1.115	0.258
	层间距离 c/2 (nm)	220	83	120	139
	微晶尺寸 Lc (nm)	0.3361	0.3361	0.3359	0.3357
	[004]/[110](强度)	5.8	1.9	2.7	9.7
	[004]/[110](面积)	8.2	3.0	4.1	10.5
	孔隙度(%)	57	59	39	71
	热解碳涂层的质量损失	0.2	0.0	0.0	0.7

	(TGA 结果)[%]				
	Q3 (S=0.8), 以[%]计	20.3	7.2	3.6	20.1
	$K_{s,p}=Q3 (S=0.8)/(2.26\text{-二甲苯密度})$	1271	553	134	4026
[0225]	Q3 (AR=0.8), 以[%]计	93	85.6	83	89
	$K_{AR,p}=Q3 (AR=0.8)/(2.26\text{-二甲苯密度})$	5841	6580	3070	17700
	在 10 mA/g 下的可逆容量(Ah kg ⁻¹)	353	326		356

[0226] †在1050℃的处理温度下,将使用乙炔的实验室化学气相沉积(CVD)法用来涂覆TIMREX KS 5-25合成石墨。使用乙炔气体在氮(1:3比)中的混合物,处理时间为30分钟。

[0227] 参考文献

[0228] N.Iwashita,C.Rae Park,H.Fujimoto,M.Shiraishi and M.Inagaki,Carbon 42, 701-714 (2004)

[0229] H.P.Klug and L.E.Alexander (Eds.), "X-ray diffraction Procedures", John Wiley&Sons Inc., New York, London (1967)

[0230] G.-A.Nazri,G.Pistoia (Eds.), "Lithium Batteries-Science and Technology", Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA, USA, 2004

[0231] P.Novák,D.Goers,M.E.Spahr, "Carbon Materials in Lithium-Ion Batteries", in: Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems, F.Béguin, E.Frackowiak (Eds.), Chapter 7, p.263-328, CRC Press, Boca Raton FI, USA, 2010

[0232] P.Scherrer, "Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen.", Göttinger Nachrichten 2,98 (1918)

[0233] M.Yoshio,R.J.Brodd,A.Kozawa (Eds.), "Lithium-Ion Batteries-Science and Technologies", Springer, New York, New York, 2009

[0234] I.Barsukov,C.S.Johnson,J.E.Doninger,W.Z.Barsukov (Eds.), "New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems", Chapter 3: Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2006

[0235] S.Brunauer,P.H.Emmett,E.Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319, (1938)

使用不同量的木质素磺酸铵作为两亲性分子从石墨基材 (合成石墨 no. 3) 制备的样品的扫描电子显微镜图像。

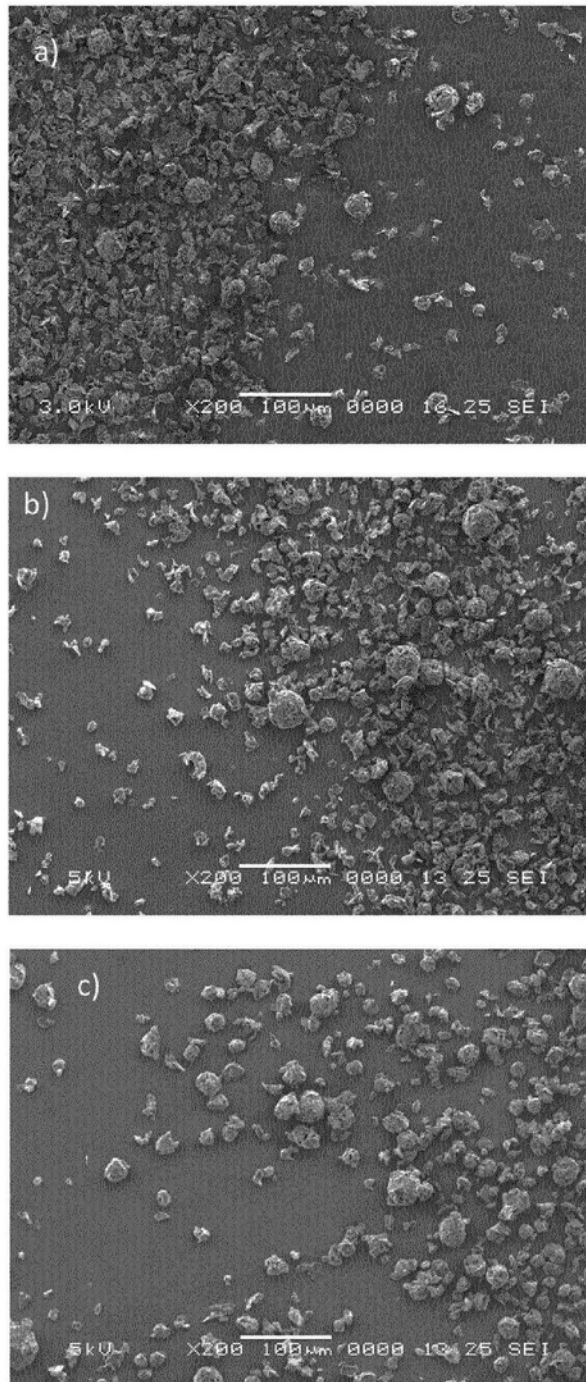


图1

示出了两亲性碳前体（示于 a）中）在与分散体中的亲水性溶剂相互作用（示于 b）中）时是如何涂覆疏水性碳基材的图解。

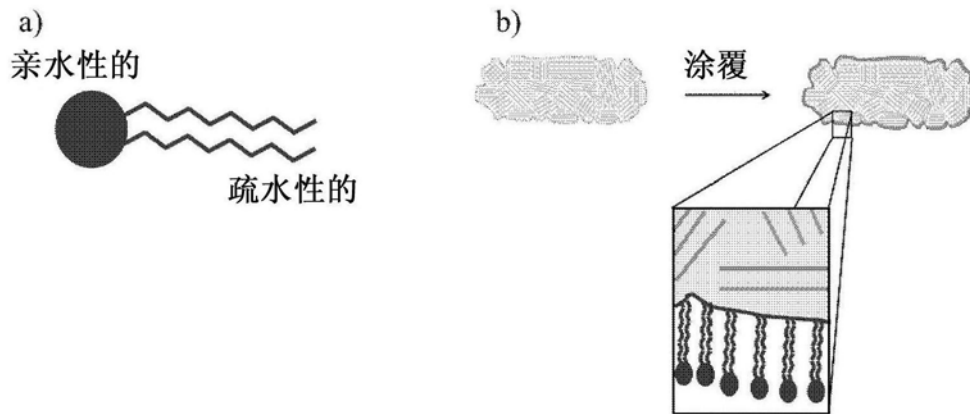


图2

各种样品的球形度作为以百分数计的累积体积分布 (Q3) 的函数

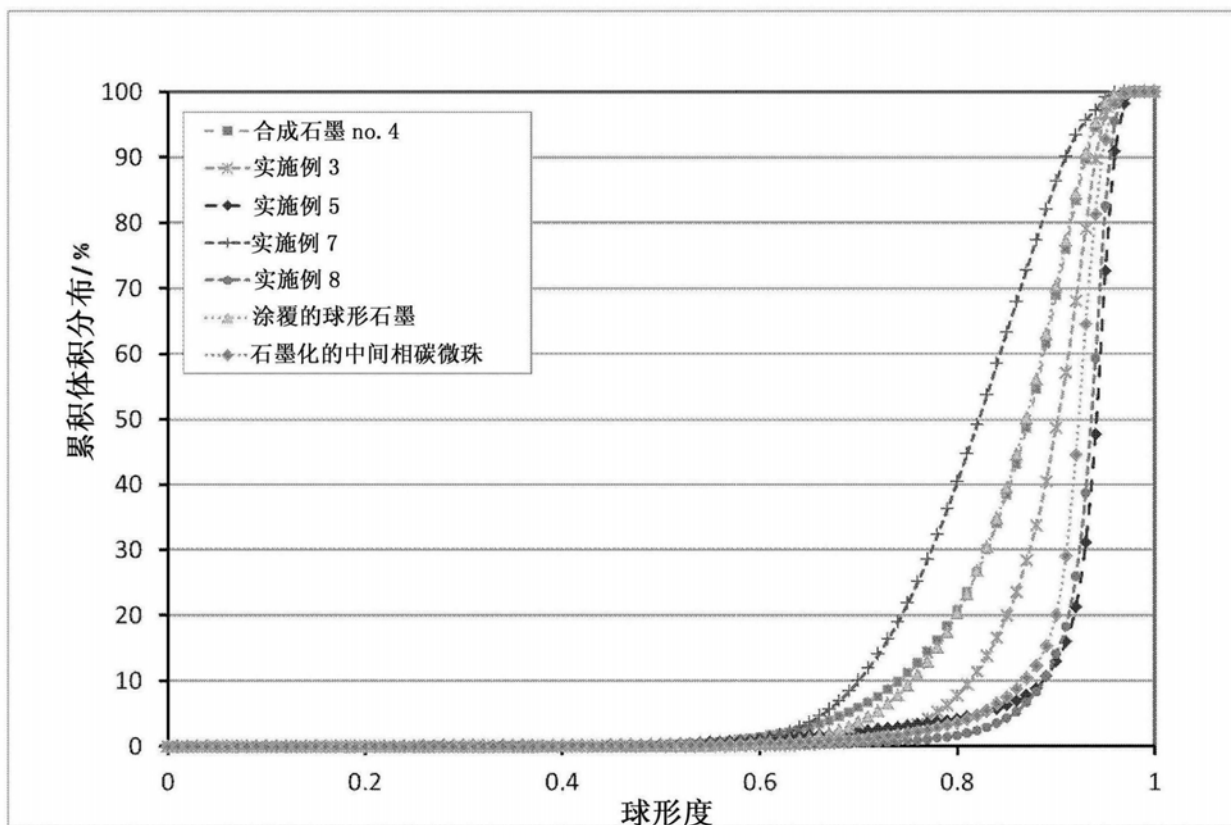


图3