



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103443052 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201280014541. 9

(22) 申请日 2012. 03. 14

(30) 优先权数据

102011014875. 2 2011. 03. 23 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 09. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/054442 2012. 03. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/126782 DE 2012. 09. 27

(73) 专利权人 赫罗伊斯石英玻璃股份有限两合公司

地址 德国哈瑙

(72) 发明人 C. 诺伊曼 J. 贝克 A. 霍夫曼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

C04B 38/00(2006. 01)

H01M 4/1393(2006. 01)

C03B 37/005(2006. 01)

C03B 19/14(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101585527 A, 2009. 11. 25,

CN 101418391 A, 2009. 04. 29,

EP 1813574 A1, 2007. 08. 01,

WO 2008/136924 A1, 2008. 11. 13,

审查员 陈倩

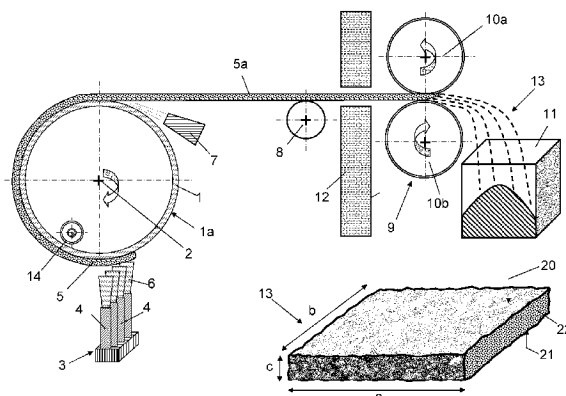
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

制备由无机材料形成的多孔性小颗粒的方法及其应用

(57) 摘要

为了制造由多孔性无机材料形成的小颗粒, 一般已知的是构造制粒法或加压制粒法。本发明提出一种方法, 该方法能以便宜和同时可重复制造的方式来制造多孔性颗粒, 该颗粒具有更强烈的阶层式孔结构的特点, 该方法包含下列方法步骤: (a) 将原材料料流导入反应区内, 在反应区内原材料通过热解或通过水解转化成材料颗粒, (b) 在沉积面(1a)上沉积该材料颗粒, 以形成煤灰层(5), (c) 将该煤灰层(5)热固化成多孔性煤灰片(5a), 和(d) 将该煤灰片(5a)粉碎成多孔性小颗粒(13)。



1. 制备由无机材料形成的多孔性小颗粒 (13) 的方法, 其包含下列方法步骤:
 - (a) 将原材料料流导入反应区内, 在该区内, 原材料通过热解或通过水解转化成材料颗粒,
 - (b) 在沉积面 (1a) 上沉积该材料颗粒, 以形成煤灰层 (5),
 - (c) 将该煤灰层 (5) 热固化成多孔性煤灰片 (5a),
 - (d) 将该煤灰片 (5a) 粉碎成多孔性小颗粒 (13)。
2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 制成的煤灰片 (5a) 的厚度范围为 10 至 500 μm 。
3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 制成的煤灰片 (5a) 的厚度范围为 20 至 100 μm 的范围。
4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 制成的煤灰片 (5a) 的厚度为小于 50 μm 。
5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述小颗粒 (13) 具有非球形的形态。
6. 根据权利要求 5 所述的方法, 其特征在于, 所述小颗粒 (13) 为片状或棒状, 其结构比至少为 5, 其中所述结构比是指小颗粒的最大结构宽度与其厚度的比例。
7. 根据权利要求 5 所述的方法, 其特征在于, 所述小颗粒 (13) 为片状或棒状, 其结构比至少为 10, 其中所述结构比是指小颗粒的最大结构宽度与其厚度的比例。
8. 根据权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述小颗粒 (13) 在侧面具有含开放性孔洞的破裂面 (22)。
9. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述小颗粒 (13) 的平均厚度范围为 10 μm 至 500 μm 。
10. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述小颗粒 (13) 的平均厚度范围为 20 μm 至 100 μm 的范围。
11. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述小颗粒 (13) 的平均厚度小于 50 μm 。
12. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述沉积面 (1a) 是以围绕转轴 (2) 旋转的滚筒 (1) 的圆柱表面的形式而形成的。
13. 根据权利要求 12 所述的方法, 其特征在于, 所述煤灰层 (5) 是在滚筒 (1) 绕着转轴 (2) 转动小于一圈之后形成的。
14. 根据权利要求 12 所述的方法, 其特征在于, 所述煤灰层 (5) 的形成是借助沉积燃烧器 (4) 的布置 (3) 而实现的, 该布置是沿着转轴 (2) 逆向运动。
15. 根据权利要求 12 所述的方法, 其特征在于, 所述煤灰层 (5) 的形成是借助位置固定的线型燃烧器而实现的, 其长轴沿着滚筒 (1) 延伸。
16. 根据上述权利要求 1-15 之一所述的方法, 其特征在于, 按照方法步骤 (c) 进行的煤灰层 (5) 的热致密化包括借助至少一个额外燃烧器的加热。
17. 根据上述权利要求 1-15 之一所述的方法, 其特征在于, 所述沉积面 (1a) 在空心体 (11) 上形成, 该空心体由内部调温。
18. 根据上述权利要求 1-15 之一所述的方法, 其特征在于, 所述煤灰片 (5a) 的相对密度范围为 10% 至 40%, 基于该材料的最大比密度计。
19. 根据上述权利要求 1-15 之一所述的方法, 其特征在于, 所述煤灰片 (5a) 的相对密

度小于 25%, 基于该材料的最大比密度计。

20. 根据上述权利要求 1-15 之一所述的方法, 其特征在于, 将按照方法步骤 (d) 粉碎的煤灰片 (5a) 从沉积面 (1a) 上取下, 并其中从煤灰片 (5a) 的下方用气流 (7) 吹气。

21. 根据上述权利要求 1-15 之一所述的方法, 其特征在于, 按照方法步骤 (d) 粉碎煤灰片 (5a) 是在与沉积面 (1a) 在空间上至少部分分离的区域中进行的。

22. 根据上述权利要求 1-15 之一所述的方法, 其特征在于, 所述煤灰片 (5a) 的粉碎通过折碎进行。

制备由无机材料形成的多孔性小颗粒的方法及其应用

[0001] 本发明涉及制备由无机材料形成的多孔性小颗粒的方法。

[0002] 此外,本发明涉及此类小颗粒的特殊应用。

[0003] 具有内部多孔性的小颗粒是由氧化物、氮化物、碳化物或硼化物所构成的初级颗粒的附聚体或聚集体组成的。例如可提及二氧化硅、氧化锡及氮化钛。这些初级颗粒例如在合成时通过聚合、缩聚、沉淀或 CVD- 沉积法而形成,如制造合成石英玻璃所已知的。由于初级颗粒的堆积密度很小而难以处理,并且通常借助构造制粒法或加压制粒法使该颗粒致密化。例如制粒盘中的滚动制粒、喷雾制粒、离心雾化、流化床制粒,采用颗粒碾磨、压缩、辊压、压块、痂块制做 (Schülpenherstellung) 或挤压的制粒法。

[0004] 因此,不连续的、机械的和任选热预致密化的多孔性小颗粒由许多初级颗粒组成。总体上形成了“颗粒”。

现有技术

[0005] DE 102 43 953 A1 描述一种典型的构造制粒法,其中将松散的、热解制成的二氧化硅粉末 (所谓的“煤灰”),如在石英玻璃的制造中作为滤渣所形成的,混入水中形成悬浮液。该悬浮液采用湿式制粒法制成二氧化硅颗粒体,其在干燥及清洁后,通过在含氯的气氛下的加热而热致密化,并烧结形成粒径约 $140\ \mu\text{m}$ 的透明石英玻璃颗粒。

[0006] WO 2007/085511 A1 描述一种制粒法,其中精细的初始粉末机械性地通过滚筒压合 (也加入了润滑剂或粘合剂) 聚积成较大的颗粒,并通过机械压力使其致密化。其中,精细的硅酸粉末是从相对滚动的滚筒中间穿过 (该滚筒可为光滑或有纹路的),并因此压成所谓“痂块”形式的二氧化硅颗粒。这些形成或多或少地带状的形成物,它们通常会加以粉碎,并依其大小加以分类。这些痂块状碎块可以在含有卤素的气氛下,在 400°C 至 1100°C 的温度范围加以干燥,再以 1200°C 至 1700°C 的范围致密地烧结成“硅石玻璃颗粒”。

[0007] 已知的制粒方法是由精细粉末开始,例如二氧化硅煤灰粉末。这些粉末借助其它方法步骤继续加工,这些方法部分来说很耗时,而且伴随着高能耗。所获得的小颗粒往往具有球形的形态。在机械及 / 或热致密化之后保留的颗粒内部多孔性取决于粉末状起始物质的与致密化相关的特性以及各个制粒过程。

[0008] 多孔性颗粒例如用作填充物,或用来制造不透明石英玻璃。但是,其有限地适合作为用于制造可充电锂电池的电极材料的半成品。

[0009] 在可充电锂电池的电极材料中,锂在很小的电荷损失情况下可以可逆地嵌入和释放。因此,希望在同时尽可能小的电极材料表面积的情况下得到高的多孔性 (通孔性)。对此有帮助的是一种特殊形式的内部多孔性,也称为“阶层式多孔性”在纳米级细孔的情况下通过通透的大孔输送系统彼此相连,这使得从外部通达该细孔的连通性得以提高。

[0010] 制备具有适当内部孔结构的半成品在 US 2005/0169829 A1 中已知。其中,将由直径为 800nm 至 $10\ \mu\text{m}$ 的二氧化硅小球和可聚合的物质形成的分散体在模具中加热,从而通过聚合作用而得到多孔性硅胶,该硅胶在去除过量液体后干燥和完全聚合。

[0011] 这种材料用作所谓的“模板”,用来制造具有由大孔及中孔形成的阶层式孔结构

的整体碳成品。为此将二氧化硅模板的孔用生成碳的前体物质浸渍,该碳前体物质被碳化成碳,然后通过溶解在氟化氢或氢氧化钠中而去除二氧化硅模板。

[0012] 这种二氧化硅模板的制造方式需要花费大量时间和材料,这对于特别是对于例如二次电池的大批量制品(其中需要低的制造成本)的应用是无法接受的。

[0013] 技术任务

[0014] 本发明的目的是提出一种方法,该方法能以便宜且可重复制造的方式来制造多孔性颗粒,该颗粒具有更强烈的阶层式孔结构的特点。

[0015] 此外,本发明的目的是给出这些小颗粒的适当应用。

发明内容

[0016] 针对该方法,本发明的目的通过包含下列方法步骤的方法而实现:

[0017] (a) 将原材料料流导入反应区内,在反应区内,原材料通过热解或通过水解转化成材料颗粒,

[0018] (b) 在沉积面上沉积出该材料颗粒,以形成煤灰层,

[0019] (c) 将该煤灰层热固化成多孔性煤灰片,

[0020] (d) 将该煤灰片粉碎成多孔性小颗粒。

[0021] 本发明方法包含一种煤灰沉积过程。其中,将液态或气态起始物质进行化学反应(水解或热解),并由气相以固体组分的形式而沉积在沉积面上。反应区例如是燃烧器火焰或电弧(等离子体)。借助这类等离子体或CVD-沉积法(例如已知称为OVD-、VAD-、POD-方法),以工业规模制造合成的石英玻璃、氧化锡、氮化钛以及其它合成材料。

[0022] 沉积面例如是指桶、销钉、圆柱体表面、平板或是漏斗。其上所沉积的多孔性炭黑(本文称为“煤灰”)以煤灰层的形式而形成。通过将沉积面的温度保持够低而阻止沉积材料的致密烧结,从而保证其多孔性。

[0023] 在反应区中形成粒径为纳米级的初级颗粒,这些初级颗粒在通向沉积面的过程中以或多或少球状的附聚体或聚集体的形式而共同沉积。根据在通向沉积面的过程中与反应区相互作用的程度,共同沉积了不同数量的初级颗粒,从而基本上得到了宽的粒径分布,其范围为约5nm至200nm。在附聚体和聚集体内(在初级颗粒之间)存在特别小的、纳米级的空隙及孔洞,也就是所谓的中孔;与此相反,在各个聚集体和附聚体之间形成更大的空隙或孔洞,这些空隙或孔洞在热固化的煤灰片及其本身的碎片当中形成彼此相连的大孔系统。这种具有寡峰态孔径分布的内部孔结构特点是对于多孔性材料所希望的“阶层式多孔性”。因此借助这种煤灰沉积过程产生具有阶层式孔结构的、各向异性的质量分布。

[0024] 将煤灰层在一定程度上热固化成多孔性煤灰片是所希望的。通过将煤灰层或者在沉积过程中、或替代性地或补充性地在紧接在沉积过程后单独的加热过程中进行局部烧结而实现热固化。热固化的目的是得到具有一定程度机械稳定性的多孔性煤灰片,从而足以在后续粉碎煤灰片时得到如此的小颗粒,该小颗粒可重复制造并比初级颗粒更大,而且至少在煤灰片厚度方向的尺寸大小一定要小。当要取得高度均匀的渗透,这样的小颗粒尺寸大小对于渗透过程是有利的,如下文进一步阐述的。

[0025] 在粉碎固化过的多孔性煤灰片之前将其从沉积面上取下。替代性地,直接在沉积面上将煤灰片粉碎成多孔性小颗粒。

[0026] 由于机械强度相对低,所以很小的力就足以把煤灰片粉碎成为多孔性小颗粒。通过裁切或折碎煤灰片进行粉碎。折碎也产生具有相对窄的粒径分布的小颗粒,因为在煤灰片方向上看小颗粒的尺寸大小受限于其厚度。相对应的小颗粒尺寸大小在最简单的情况下相当于煤灰片的厚度;其尺寸也可能比尤其当煤灰片由于其片状结构而容易分层时更小。狭窄的粒径分布特别是对于应用是有利的,在应用时必须将小颗粒在尽可能短的时间内,由外部使用液态或气态物质进行均匀地渗透。

[0027] 相较于开头所述的制造方法,煤灰沉积法可以实现低成本地以工业规模来制造多孔性煤灰小颗粒,该小颗粒的特征在于阶层式孔结构。

[0028] 已经证明,所产生的煤灰片的厚度范围为 10 至 500 μm ,优选 20 至 100 μm 的范围,特别优选小于 50 μm 。

[0029] 煤灰片的厚度决定了小颗粒的最大厚度。其可以比煤灰片更薄,但不会更厚。小颗粒的该尺寸通常同时是其最小尺寸(由基本上为平面状的上侧面以及基本上为平面状的下侧面所限制)。可能的与时间有关的渗透过程(通过上侧面和 / 或下侧面进行)因此只需很短的时间来实现小颗粒的最佳均匀穿透。对于厚度超过 500 μm 的小颗粒,该优点开始消失,小于 10 μm 的小颗粒在机械性上较不稳定,很难形成清晰的阶层式孔结构。

[0030] 通过煤灰沉积产生的、并经热致密化的煤灰片可以用低的消耗粉碎,其中得到具有微片状或絮状形态的小颗粒。因此,其特征不在于非球形的形态,这样的形态可以进行特别均匀和快速地渗透。

[0031] 具有球形形态的颗粒,即具有圆珠形或近似圆珠状形态的颗粒,相对于其体积具有小的表面积。与此相反,具有非球形形态的小颗粒,具有更大的表面积与体积的比例,这使得液态物质的渗透容易并均匀。

[0032] 在这方面被证明特别有利的是片状或棒状的小颗粒,其结构比至少为 5,优选至少为 10。

[0033] 此处的“结构比”是指小颗粒的最大结构宽度与其厚度的比例。因此,结构比至少为 5,表示小颗粒的最大结构宽度比其厚度大至少 5 倍。这类小颗粒呈片状或棒状,其特征为两个基本上为平行的、具有开放性孔洞的大表面积,液态物质的渗透能够相对快速地通过这些孔,因为待填充体积的厚度相对小。

[0034] 此外,有帮助的是,小颗粒在侧面含有具有开放性孔洞的破裂面。

[0035] 液态物质的渗透也可在小颗粒的这种实施方式中通过其开放性的侧面破裂面进行。

[0036] 小颗粒的厚度越小,可能的渗透越简单和均匀地进行。在这方面,被证明有利的是,小颗粒的平均厚度范围为 10 μm 至 500 μm ,优选 20 μm 至 100 μm 的范围,特别优选小于 50 μm 。

[0037] 厚度小于 10 μm 的小颗粒具有小的机械硬度,并很难形成明确的阶层式孔结构。当厚度超过 500 μm 时,更难以保证均匀的渗透。

[0038] 为了使制造成本最小化,要追求小颗粒的连续制造。为此,沉积面例如可以以循环式输送带的形式而形成。被证明特别好的是,将沉积面做成围绕着转轴旋转的滚筒的圆柱表面。

[0039] 在最简单的情况下,滚筒具有圆形的横截面;滚筒可以制造成实心圆柱或空心圆

柱。其表面优选由某种材料组成,该材料在给定的沉积与致密化温度下不会与煤灰层材料相结合,而由此使得煤灰层容易被取下。它可由多种材料构成,例如一层金属内表面,该内表面由陶瓷外表面包覆以防止腐蚀作用。

[0040] 由 WO 2008/136924 A1 得知一种石英玻璃片的制造方法。其中借助多个火焰水解燃烧器来制做二氧化硅煤灰颗粒,并在围绕着其中心轴旋转的滚筒的圆柱表面上沉积为厚度范围为 0.8 至 1.25g/cm³ 的煤灰层。将该煤灰层由滚筒上取下,并直接送入加热区,在其中玻璃化成为厚度为 10 至 40 μm 的石英玻璃片。由该文件所得知的装置也适合根据本发明的方法来制造多孔性颗粒。

[0041] 优选地,滚筒直径如此地大,使得煤灰层在滚筒绕着转轴转动小于一圈时而完全形成。

[0042] 这样使得煤灰层由滚筒的圆柱表面取下变得容易。

[0043] 特别是对于在滚筒仅仅转动一周的情况下快速且均匀地形成煤灰层,一种方法变型被证明是有利的,即煤灰层的形成借助沉积燃烧器的布置进行,该布置沿着转轴逆向地运动。

[0044] 其中,沉积燃烧器以彼此固定的间距排成一排,或彼此安装在共同的燃烧器长条架上,该长条架来回运动的距离小于沉积面的宽度。设置一排或多排这样的燃烧器系列。

[0045] 替代性地和同样优选地,针对经济的方法方式和煤灰层的均匀形成,其形成借助位置固定的线型燃烧器进行,该线型燃烧器的长轴沿着滚筒延伸。

[0046] 线型燃烧器直接产生彼此相邻的、以一排火焰的形式多个燃烧器火焰,该排焰火跨沉积面的宽度延伸。设置一排或多排这样的火焰系列。

[0047] 在最简单的情况下,由煤灰层成为煤灰片的热致密化直接在煤灰颗粒的沉积过程中通过沉积燃烧器的加热而进行。由此可以调节煤灰层区域的表面温度,以达到足够的致密化。按照方法步骤 (c) 进行的煤灰层的加热致密化也可以有利地包括借助至少一个额外燃烧器的加热。

[0048] 通过使用一个或多个额外燃烧器来进行致密化,可以使沉积燃烧器最佳地适合于沉积过程,以及使额外燃烧器最佳地适合于致密化目的。

[0049] 已经证明的是,沉积面在经内部调温的空心体上形成。

[0050] 通过加热或冷却沉积面,可以优化沉积过程的效率、致密化的程度或煤灰层的卸取。

[0051] 被证明有利的是,煤灰片的相对密度范围为 10% 至 40%,优选小于 25%,基于该材料的最大比密度计算)。

[0052] 煤灰片的平均密度越小,提供的孔体积越大,在作为模板材料使用时去除该材料的材料损失及消耗越低。然而,当密度小于 10% 时得到低的机械稳定性,这使得颗粒的处理及应用变得困难。多孔性煤灰片的密度例如通过煤灰沉积过程时的表面温度、通过单独的致密化过程中的表面温度和 / 或通过在煤灰片上施加机械压力来调整。

[0053] 为了按照方法步骤 (d) 进行粉碎,煤灰片优选从沉积面上取下,并从煤灰片下方用气流吹气。

[0054] 借助气流将煤灰片连续地从底座取走,并导入到粉碎过程。这种由输送带卸取物品的方法方式,一般称之为“气刀”或“气钢片”。

[0055] 其中被证明有利的是,按照方法步骤(d)粉碎煤灰片在与沉积面在空间上至少部分分离的区域内进行。

[0056] 由此减少粉碎过程中的灰尘被带到沉积区域内。

[0057] 煤灰片的粉碎优选通过折碎或裁切进行。

[0058] 由于煤灰片的机械稳定性低,所以其粉碎可以以简单的方式通过折碎或裁切实现。举例来说,让煤灰片穿过有纹面的滚子之间,便足以将其折碎。与研磨方法相反,在该方法中容易将由于机械性研磨工具磨损产生的杂质带入研磨物而且这些杂质通常导致宽的粒径分布,而在折碎和裁切时混入杂质的危险性则低,特别是经折断或裁切的小颗粒可重复性地产生窄的粒径分布。

[0059] 所述无机材料优选是指二氧化硅。合成的二氧化硅可以借助煤灰沉积方法通过使用便宜的起始物质,以工业规模相对低成本地制备。

[0060] 针对小颗粒的应用,上述目的依据本发明由此得到实现,即将其用作模板材料来制造由多孔性碳形成的成品。

[0061] 由合成产生的无机材料、特别是由二氧化硅所形成的煤灰层,其特征不在于好的热稳定性和各向异性的孔分布,这使其适合于直接用作模板材料来制造多孔性碳絮片或碳微片。其中所获得的碳絮片或碳微片由具有层状形态和阶层式孔结构的多孔性碳构架组成。如上文按照本发明方法进一步所阐述的,这适合于通过气相沉积法所制备的小颗粒。

具体实施方式

[0062] 下面将借助具体实施方式和附图进一步说明本发明。在示意性的附图中具体地显示了:

[0063] 图 1 用来制备二氧化硅小颗粒的装置,

[0064] 图 2 二氧化硅小颗粒的放大图。

[0065] 图 1 展示的装置用于制备多孔性二氧化硅小颗粒。该装置包含绕着转轴 2 可旋转的滚筒 1,该滚筒由不锈钢基体构成,该基体上覆盖有碳化硅薄层。滚筒 1 的外径为 30cm,宽度为 50cm。在滚筒 1 的表面 1a 上沉积了二氧化硅煤灰层 5 并直接玻璃化成二氧化硅煤灰片 5a。

[0066] 针对煤灰沉积采用火焰水解燃烧器 4,其中在共同的燃烧器系列 3 中在滚筒长轴 2 的方向上前后布置了四个。将燃烧器系列 3 与转轴 2 平行地在两个固定的折点间来回摆动。向火焰水解燃烧器 4 输送作为燃烧气体的氧气和氢气,以及输送八甲基环四硅氧烷(OMCTS)作为形成二氧化硅颗粒的原材料。由此所产生的二氧化硅初级颗粒的大小为纳米级,其中多个初级颗粒在燃烧器火焰 6 中聚积并形成或多或少球形的、按照 BET 的比表面为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 范围的聚集体,这些聚集体在滚筒表面 1a 上形成连续的、均匀厚度的二氧化硅煤灰层 5。

[0067] 在具体实施方式中,调节滚筒 1 的旋转速度和火焰水解燃烧器 4 的沉积速率,以便得到宽度约 40cm、厚度约 $45\mu\text{m}$ 的二氧化硅煤灰层 5(图 1 中的煤灰层出于描绘的原因以夸张的厚度展示)。燃烧器 4 同时在一定程度上将煤灰层 5 预烧结成煤灰片 5a,其方式为在最上方的煤灰层表面上产生约 1200°C 的平均温度。预烧结由管状的红外线辐射器 14 辅助,该辐射器布置在空心滚筒形式的滚筒 1 的左下方四分之一圆周内,并且在施加了煤灰层 5

后不久由内侧加热滚筒 1 的表面。

[0068] 如此获得的多孔性、稍微预烧结的煤灰片 5a, 具有约 22% 的平均相对密度 (基于 $2.21\text{g}/\text{m}^3$ 的石英玻璃密度)。

[0069] 滚筒转过约大于半圈之后, 煤灰片 5a 进入鼓风机 7 的作用区内, 借助该鼓风机产生朝向煤灰片 5a 下方的气流, 从而使煤灰片 5a 从滚筒表面 1a 脱离。

[0070] 接下来, 煤灰片 5a 通过支撑滚轮 8 输送到粉碎机 9, 该粉碎机由两个相对旋转的滚子 10a 及 10b 构成, 在两个滚子之间设置了具有煤灰片 5a 厚度的间隙, 而且其表面上设计了长条形纹路。

[0071] 经过该间隙的煤灰片 5a 通过滚子 10a、10b 的长条形纹路粉碎成大小大致相等的碎片 (小颗粒 13), 并被收集在收集容器 11 中。

[0072] 在滚筒 1 和粉碎机 9 之间设置了隔离墙 12, 该隔离墙设有开口用来让煤灰片 5a 通过, 并用于遮蔽煤灰沉积过程以免受粉碎过程的影响。

[0073] 在本发明方法的一个替代性实施方式中, 采用线型燃烧器来取代单独的沉积燃烧器 4, 该线型燃烧器沿着滚筒 1 的转轴 2 延伸。

[0074] 利用线型燃烧器沉积煤灰层之后, 将煤灰层直接在滚筒加热的作用下进行烧结, 直到煤灰密度达到 22% (基于透明石英玻璃的密度计)。

[0075] 根据本方法获得的小颗粒 13 具有片状或絮状的形态, 其厚度 (大致上和煤灰片 5a 的厚度相当) 约为 $45\text{ }\mu\text{m}$ 。依照前述的粉碎过程, 小颗粒 13 具有大约相同的大小, 从而得到窄的粒径分布。

[0076] 图 2 示意性地显示了根据本发明的这类非球形的、片状的二氧化硅小颗粒 13。小颗粒 13 具有或多或少为平面状的上表面 20, 以及与此平行的下表面 21, 和侧面的破裂面 22, 每一面均有开放性的孔洞。厚度的尺寸用 "c" 标记, 而两个侧面的尺寸则以 "a" 和 "b" 标记。小颗粒 13 的结构比 "A", 即最大结构宽度 (a 或 b) 与厚度 (c) 的比例, 在具体实施方式中约为 10。

[0077] 如此获得的小颗粒 13 用作制造多孔性碳絮片的模板。为此, 将其精细研磨过的沥青粉以体积比 1.6:1 (沥青: 小颗粒) 均匀相互混合, 并将该颗粒混合物加热至 300°C 的温度。

[0078] 低粘度的沥青包覆着小的二氧化硅小颗粒 13, 和进入到其孔洞中并在其中渗透。选择沥青体积和小颗粒体积的比例, 使得沥青填充孔洞, 从而没有值得一提的未填充的孔体积剩余, 并几乎完全消耗在游离的熔体中。

[0079] 经过 30 分钟渗透之后, 将温度提高到 700°C 并由此使沥青碳化。如此构成由非球状多孔性二氧化硅小颗粒形成的多孔性复合物料, 该小颗粒外部覆上一层可石墨化的碳, 而其孔洞则近乎完全被填满。

[0080] 然后将该复合物料浸入到氢氟酸池中而去除二氧化硅小颗粒。在腐蚀掉二氧化硅小颗粒之后, 得到由多孔性碳形成的初产品, 其结构基本上为原先多孔性二氧化硅小颗粒的映照, 并具有阶层式孔结构, 其中有许多相对较大的孔通道 (大孔) 贯穿着蔓延着细长裂缝的表面结构。

[0081] 将如此获得的碳制品冲洗、干燥并视需求再加以粉碎。在所得到的碳絮片中, 蔓延着细长裂缝的表面被较大的空心区以通道的方式贯穿。按照 BET 方法测量的内比表面值为

50m²/g。

[0082] 具有阶层式孔结构的、由多孔性碳形成的的碳絮片,特别适合用来制造可充电式锂电池的电极层,特别是用于复合电极。

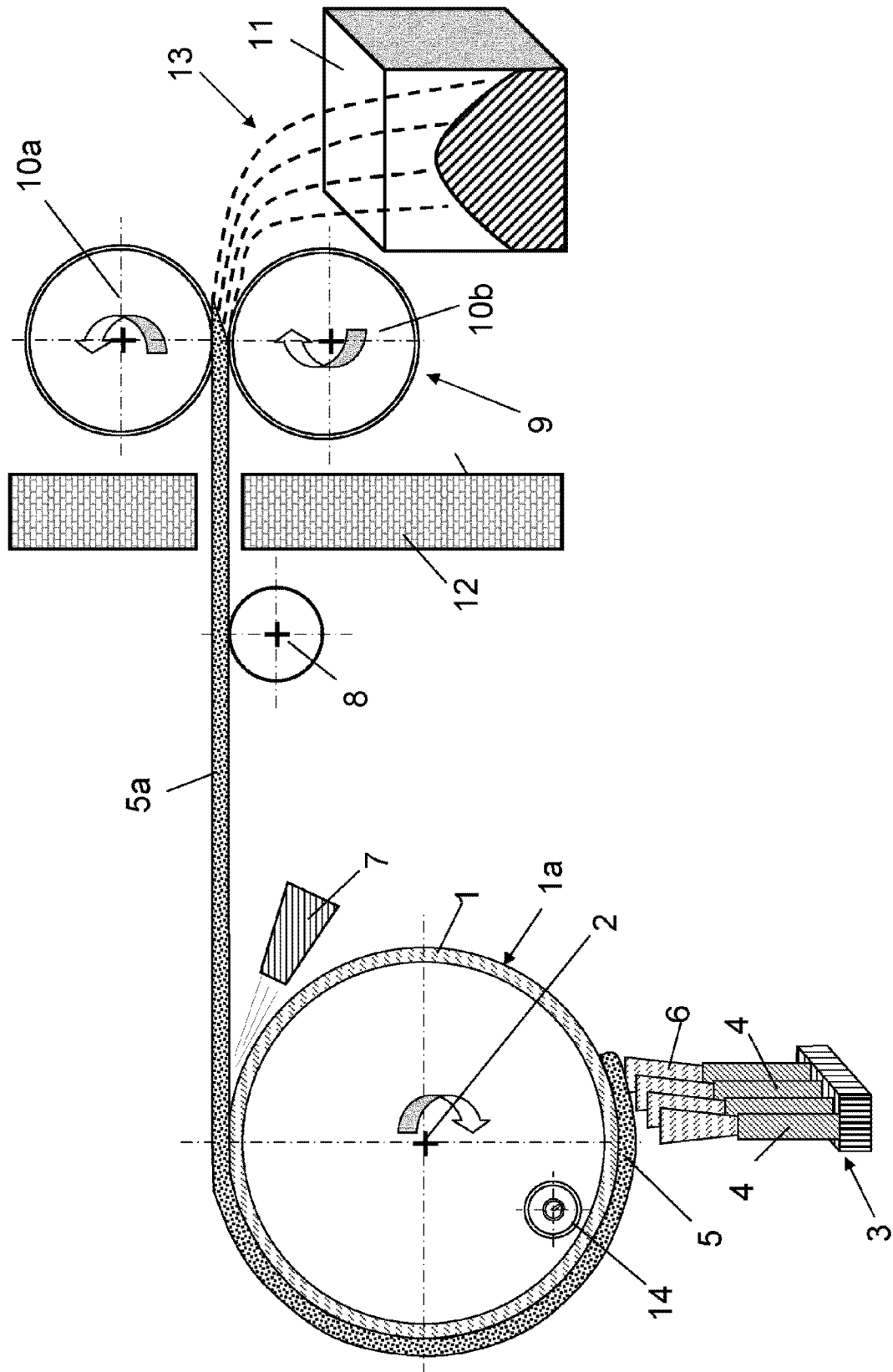


图 1

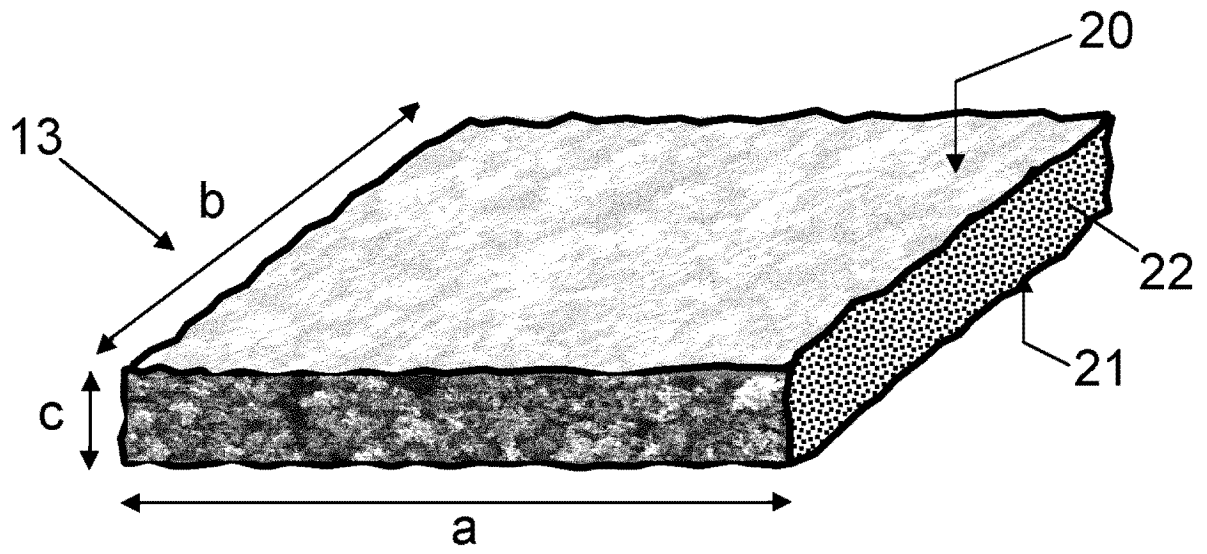


图 2