



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104789936 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201310412369. 9

(22) 申请日 2006. 01. 25

(30) 优先权数据

102005011940. 9 2005. 03. 14 DE

(62) 分案原申请数据

200680008116. 3 2006. 01. 25

(71) 申请人 赢创德固赛有限责任公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 F.-M. 佩特拉特 H. 维格斯

B. 里肯 M. 霍尔扎普菲尔

H. 布奎阿 P. 诺瓦克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

72001

代理人 周铁 李炳爰

(51) Int. Cl.

C23C 16/24(2006. 01)

C23C 16/44(2006. 01)

H01M 4/133(2010. 01)

H01M 4/36(2006. 01)

H01M 4/38(2006. 01)

H01M 4/587(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

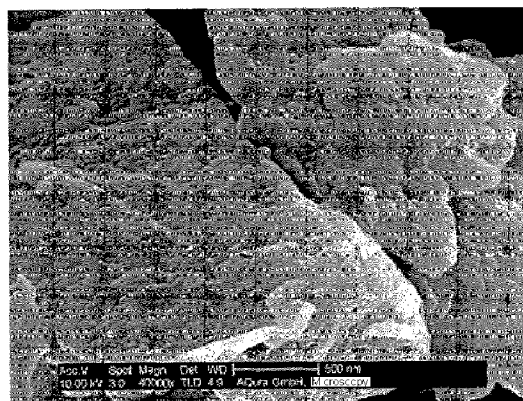
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

涂覆的碳颗粒的制造方法及其在锂离子电池阳极材料中的应用

(57) 摘要

本发明涉及一种制造涂覆的导电碳颗粒的方法,根据该方法制备的涂覆的导电碳颗粒,包含该涂覆的导电碳颗粒的阳极材料,以及包含由该阳极材料构成的阳极的锂离子电池,所述方法的特征在于在无氧气氛中于反应空间内通过在 500-1400℃ 的温度下的化学气相沉积由至少一种气态硅烷对导电碳颗粒涂覆掺杂或无掺杂的元素硅,其中所述导电碳颗粒的比电阻不超过  $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ , 并且所述导电碳颗粒是石墨形式晶态的或者是由相互结合形成聚集体和 / 或附聚体的初始颗粒构成的炭黑颗粒,在所述气相沉积过程中所述气态硅烷和掺杂元素的气态化合物分解形成掺杂或无掺杂的元素硅,并且在气相沉积过程中所述导电碳颗粒处于不断的运动中。



1. 一种制造涂覆的导电碳颗粒的方法,其特征在于,在无氧气氛中于反应空间内通过在 500-1400℃ 的温度下的化学气相沉积由至少一种气态硅烷对导电碳颗粒涂覆掺杂或无掺杂的元素硅,其中所述导电碳颗粒的比电阻不超过  $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ , 并且所述导电碳颗粒是石墨形式晶态的或者是由相互结合形成聚集体和 / 或附聚体的初始颗粒构成的炭黑颗粒,在所述气相沉积过程中所述气态硅烷和掺杂元素的气态化合物分解形成掺杂或无掺杂的元素硅,并且在气相沉积过程中所述导电碳颗粒处于不断的运动中。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于使用平均粒径为 10 nm-44  $\mu\text{m}$  的碳颗粒。

3. 如权利要求 1-2 中至少一项所述的方法,其特征在于使用 BET 表面积为 5-700  $\text{m}^2/\text{g}$  的碳颗粒。

4. 如权利要求 1-3 中至少一项所述的方法,其特征在于,向反应空间内引入包含至少一种气态硅烷和氩气的气流。

5. 如权利要求 1-4 中至少一项所述的方法,其特征在于,所述气流中包含 5-50 体积 % 的气态硅烷。

6. 如权利要求 1-5 中至少一项所述的方法,其特征在于,所述气流中除气态硅烷之外还包含选自磷、砷、锑、硼、铝、镓和 / 或铟的掺杂元素的气态化合物。

7. 如权利要求 1-6 中至少一项所述的方法,其特征在于,所述气流中仅包含甲硅烷  $\text{SiH}_4$  作为气态硅烷。

8. 一种根据权利要求 1-7 之一的方法制备的涂覆的导电碳颗粒,其特征在于,导电碳核上被涂以掺杂或无掺杂的元素硅,且所述导电碳核是石墨形式晶态的或者是由相互结合形成聚集体和 / 或附聚体的初始颗粒构成的炭黑颗粒,并且其比电阻不超过  $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 。

9. 如权利要求 8 所述的涂覆的导电碳颗粒,其特征在于其平均粒径为 10 nm-65  $\mu\text{m}$ 。

10. 如权利要求 8 或 9 所述的涂覆的导电碳颗粒,其特征在于包含以所述涂覆的导电碳颗粒计为 4-60 重量 % 的硅。

11. 如权利要求 8-10 中至少一项所述的涂覆的导电碳颗粒,其特征在于,所述元素硅涂层包含选自磷、砷、锑、硼、铝、镓和 / 或铟的掺杂元素。

12. 权利要求 8-11 中至少一项所述的涂覆的导电碳颗粒在制造锂离子电池阳极材料中的应用。

13. 锂离子电池阳极材料,其特征在于包含权利要求 8-11 中至少一项所述的涂覆的导电碳颗粒。

14. 如权利要求 13 所述的阳极材料,其特征在于包含:

- 5-86 重量 % 的如权利要求 8-9 中至少一项所述的涂覆的导电碳颗粒,
- 4-20 重量 % 的粘结剂,
- 0-10 重量 % 的导电助剂,和
- 0-40 重量 % 的平均粒径为 1  $\mu\text{m}$ -100  $\mu\text{m}$  的石墨,

其中各组分比例总计不超过 100 重量 %。

15. 如权利要求 13 或 14 所述的阳极材料,其特征在于包含:

- 5-86 重量 % 的如权利要求 10-11 中至少一项所述的涂覆的导电碳颗粒,
- 4-20 重量 % 的粘结剂,和
- 0-10 重量 % 的导电助剂,

其中各组分比例总计不超过 100 重量 %。

16. 锂离子电池,其特征不在于包含由如权利要求 13-15 中至少一项所述的阳极材料构成的阳极。

## 涂覆的碳颗粒的制造方法及其在锂离子电池阳极材料中的应用

[0001] 本申请是申请号为 200680008116.3 (PCT / EP2006 / 050438)、申请日为 2006 年 1 月 25 日的发明专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及涂覆的碳颗粒的制造方法、涂覆的碳颗粒及其在制造锂离子电池阳极材料中的应用。

### 背景技术

[0003] 锂离子电池是在工业非常重要的储能系统,因为其达 180Wh / kg 的能量密度在已知可实际应用的化学和电化学储能系统中是最高的。锂离子电池被特别是应用在便携式电子设备例如膝上型电脑或移动电话领域。同时,人们也在讨论锂离子电池在运输工具如自行车或汽车领域中的应用。

[0004] 负极材料(阳极)大部分采用石墨碳。石墨碳特征在于其稳定的循环性能,及与用于所谓“锂电池”中的金属锂相比很高的操作安全度。在负极材料中使用石墨碳的一个重要理由是与锂的嵌入和脱嵌有关的宿主材料的体积变化小,即电极保持大致稳定。因此,对于  $\text{LiC}_6$  的限制化学计量,对于锂在石墨碳中的嵌入只能测得约 10% 的体积膨胀。然而,石墨碳的缺点在于其较低的电化学容量,理论上为 372mAh / g 石墨,只相当于采用金属锂时理论上可达到的电化学容量 3862mAh / g 锂的十分之一。

[0005] 因此,长久以来人们都在寻求替代材料,特别是在合金中寻找,例如基于铝 (Lindsay 等, J. Power Sources 119(2003), 84)、锡 (Winter 等, Electrochim. Acta 45(1999), 31; Tirado, Mater. Sci. Eng. R-Rep. 40(2003), 103) 或铋 (Tirado, Mater. Sci. Eng. R-Rep. 40(2003), 103) 的二元合金,基于铜-锡 (Kepler 等, Electrochem. Solid State Lett. 2(1999) 307) 或铜-铋 (Yang 等, Electrochem. Solid State Lett. 2(1999), 161) 的三元合金,或基于氧化锡 (Huggins, Solid State Ion. 152(2002), 61) 的金属氧化物。这些材料具有高理论比容量,例如就锡来说为 994mAh / g。如果这些高理论容量能够被可逆地利用,则将可能实现锂离子电池能量密度的显著提高。

[0006] 与金属锂相比,基于合金的阳极材料的优点在于锂沉积过程中不会形成枝晶。与石墨材料相反,基于合金的阳极材料适于与基于碳酸亚丙酯的电解质一起使用。这使在低温下使用锂离子电池成为可能。然而,这些合金的缺点是在循环过程中即在锂的嵌入和脱嵌中的大的体积膨胀,其在 200% 以上且有时甚至高达 300% (Besenhard 等, J. Power Sources 68(1997), 87)。

[0007] 人们同样还研究了硅,因为像锡一样它会与锂形成电化学活性的二元化合物 (Weydanz 等, Journal of Power Sources 82(1999), 237; Seefurth 等, J. Electrochem. Soc. 124(1977), 1207; Lai, J. Electrochem. Soc. 123(1976), 1196)。锂与硅的这些二元化合物具有极高的锂含量。理论最大锂含量见于  $\text{Li}_{4.2}\text{Si}$ , 其相当于约 4400mAh / g 硅的极高理

论比容量 (Lupu 等, *Inorg. Chem.* 42(2003), 3765)。这些二元化合物是在与石墨中锂的嵌入化合物相似的 <500mV (相对于  $\text{Li} / \text{Li}^+$ , 即相对于充当参比电极的金属锂的电势) 的低电位下形成的。如同上述二元合金的情形, 对于硅来说锂的嵌入与脱嵌也伴随着非常大的体积膨胀, 其最大可高达 323%。此体积膨胀导致微晶上产生严重的机械应力并由此导致颗粒非晶化的分裂, 失去电接触 (Winter 等, *Adv. Mater.* 10(1998), 725; Yang 等, *Solid State Ion.* 90(1996), 281; Bourderau 等, *J. Power Sources* 82(1999), 233)。此机械应力对于第一循环具有特别强的影响, 在第一循环中产生极高的不可逆容量 (直至超过 50%), 迄今为止这使得不可能将该材料用作负极。

[0008] 人们采用了各种方法来提高硅到载体材料的粘合力, 例如深入研磨多个小时 (Dimov 等, *Electrochim. Acta* 48(2003), 1579; Niu 等, *Electrochem. Solid State Lett.* 5(2002), A107)、气相涂覆碳 (Wilson 等, *J. Electrochem. Soc.* 142(1995), 326) 和热解相应前体的精细混合物 (Larcher 等, *Solid State Ion.* 122(1999), 71; Wen 等, *Electrochem. Commun* 5(2003), 165)。在此既使用了富硅 (60-80 重量%的 Si) 组成又使用了低硅 (5-20 重量%的 Si) 组成来进行试验。

[0009] Graetz 等在 *Electrochem. Solid State Lett.* 6(2003), A194 中, Li 等在 *Electrochem. Solid State Lett.* 2(1999), 547, Yang 等在 *Electrochem. Solid State Lett.* 6(2003), A154 以及 Gao 等在 *Adv. Mater.* 13(2001), 816 中记述了使用纳米尺寸材料即粒径为约 100nm 的材料进行的试验。Graetz 等记述了可逆容量大于 2300mAh / g (通过化学气相沉积得到的膜) 或 1100mAh / g (形成在颗粒上的膜) 但衰减相对较高的纳米尺寸硅膜的制备。Li 等利用了纳米尺寸的硅与炭黑的混合物, 其同样显示达 2000mAh / g 以上的极高初始容量, 但此容量在循环中显著下降并只显示不到 25 个循环。Yang 等利用了含纳米尺寸硅的起始混合物的热解来生成它们的活性材料, 获得了在 30 个循环中超过 700mAh / g 的可逆容量, 但同样不能避免衰减。Gao 等记述了通过激光烧蚀所获得的硅与锂的电化学反应, 但只获得了约 700mAh / g 的初始可逆容量。

## 发明内容

[0010] 因此本发明的目的在于提供一种特征在于在循环中提高的机械稳定性和高比容量的锂离子电池阳极材料。

[0011] 意外发现包含涂有元素硅的导电碳颗粒的阳极材料比现有技术的含硅阳极材料在循环中具有更高的机械稳定性。本发明的阳极材料在第一次循环中显示更低的不可逆容量损失。而且, 本发明的阳极材料显示更低的衰减, 因此循环时间得到了提高。这使得可以利用硅的优点, 即其很高的比容量, 而无平常所见的由于体积膨胀造成的机械破坏所引起的退化。本发明涂覆的碳颗粒的使用可使锂离子电池的容量得到显著提高。这使得对于锂离子电池中相同形状的电池可以延长电器在两个充电步骤之间的运行时间。由于更独立于电网, 对于这些具有含根据本发明阳极材料的锂离子电池的用具的使用者而言, 能直接体验更大的舒适性。另一优点在于可能使锂离子电池的电池单元在恒定容量下变得更小, 以获得更小的电器。这打开了迄今为止由于相应电池单元的尺寸原本不能使用锂离子电池的应用范围。

[0012] 本发明提供一种制造涂覆的碳颗粒的方法, 其特征在于, 在无氧气氛中于反应空

间内通过化学气相沉积由至少一种气态硅烷对导电碳颗粒涂覆掺杂或无掺杂的元素硅,在气相沉积过程中所述导电碳颗粒处于不断的运动中。

[0013] 本发明进一步提供特征在于导电碳核上涂覆有掺杂或无掺杂的元素硅的涂覆的碳颗粒,以及它们在制造锂离子电池阳极材料中的应用。

[0014] 本发明还提供其特征在于含根据本发明的涂覆的碳颗粒的锂离子电池阳极材料,以及具有由根据本发明阳极材料构成的阳极的锂离子电池。

[0015] 本发明的制造涂覆的碳颗粒的方法的特征在于,导电碳颗粒在无氧气氛中于反应空间内通过化学气相沉积由至少一种气态硅烷被涂覆上掺杂或无掺杂的元素硅,在气相沉积过程中所述导电碳颗粒处于不断的运动中。

[0016] 在本发明的方法中,反应空间中的导电碳颗粒处于不断的运动中,以实现这些碳颗粒的均匀涂覆。这可以例如通过引入反应空间的气流实现。在这里,选择反应器几何形状,特别是气流入口的布置,以及所引入气流的体积流量,以实现导电碳颗粒的运动。例如,本发明的方法可以在流化床反应器中进行。另一种可能是在旋转管式炉中进行气相沉积以实现碳颗粒的运动或充分混合。

[0017] 所要涂覆的碳颗粒可分批也可连续输入反应空间中,且涂覆的碳颗粒可分批也可连续地从反应空间排出。因此,本发明的方法可以分批或连续地进行。

[0018] 本发明的方法优选地使用呈非晶态和 / 或石墨形式晶态的导电碳颗粒进行,其中更优选地使用石墨颗粒。对于本发明的方法,重要的是使用优选地比电阻不超过  $10^{-2} \Omega \text{ cm}$  的导电碳颗粒。

[0019] 本发明的方法优选地使用纯度至少 97%、优选地至少 98% 和特别优选地 99% 的碳颗粒进行。特别是,平均粒径为 10nm-44  $\mu \text{ m}$ 、优选地 20nm-15  $\mu \text{ m}$  的碳颗粒被用于本发明的方法中。本发明的方法有利地使用平均粒径为 4-10  $\mu \text{ m}$  的石墨颗粒进行。在本发明的方法中,还能使用由相互结合形成聚集体和 / 或附聚体的初始颗粒构成的炭黑颗粒作为碳颗粒,在这种情形下,所述初始颗粒优选地平均粒径为 20-60nm。

[0020] 对于本发明来说,聚集体是指球形或基本呈球形的初始颗粒(如在制造炭黑颗粒的反应中所最初形成的那样)在反应的进一步过程中生长到一起形成聚集体。聚集体生长的程度可通过制造炭黑颗粒时的工艺参数来加以影响。这些聚集体在进一步的反应过程中可以形成附聚体。与通常不会分解成初始颗粒或只会部分分解成初始颗粒的聚集体不同,对于本发明来说,附聚体是指聚集体的只是很松散的聚集块,其很容易分裂成聚集体。

[0021] 对于本发明来说,平均粒径是指  $d_{50}$  值,即平均粒径为 5  $\mu \text{ m}$  表示所有颗粒中有 50% 粒径小于或等于 5  $\mu \text{ m}$ 。在本发明的方法中,优选地使用 BET 表面积为 5-700  $\text{m}^2 / \text{g}$ , 优选地为 6-140  $\text{m}^2 / \text{g}$  并特别优选地为 10-50  $\text{m}^2 / \text{g}$  的碳颗粒。对本发明来说,BET 表面积按照已取代了 DIN66131 的 ISO9277(1995) 测量。

[0022] 在本发明的方法中,优选地使用石墨,例如 Timcal 公司的 TIMREX,作为碳颗粒。

## 附图说明

[0023] 图 1 显示了涂覆的碳颗粒的扫描电子显微照片。

[0024] 图 2 显示了电化学研究的结果(循环在 50mAh / g 下进行)。

## 具体实施方式

[0025] 在本发明方法的一个具体实施方案中,使用了其表面已经预先通过某种适合的方法改性的碳颗粒。这可以例如通过等离子、臭氧化或湿化学方法实现。用于本发明方法的碳颗粒的改性既可在实施本发明的方法之前在另一反应器中进行,也可在与本发明方法同一涂覆装置内在一个在先工序中进行。

[0026] 在本发明方法中引入反应空间内的气流优选地不仅包含气态硅烷和任选地掺杂元素的气态化合物,还包含载体气体。在本发明方法中,作为载体气体可以使用氦气、氖气、氢气、氮气或氩气,优选地使用氢气、氮气或氩气,并特别优选地使用氩气。无氧气氛优选地包含载体气体、硅烷和掺杂元素的气态化合物。

[0027] 在本发明的方法中,优选地向反应空间内引入一种包含至少一种气态硅烷和氩气的气流。在本发明的方法中,优选地使用选自  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{ClSiH}_3$ 、 $\text{Cl}_2\text{SiH}_2$ 、 $\text{Cl}_3\text{SiH}$  和 / 或  $\text{SiCl}_4$  的至少一种硅烷,特别优选地使用一种仅包含甲硅烷  $\text{SiH}_4$  作为气态硅烷的气流。在本发明方法的一个具体实施方案中,所用气流包含多种气态硅烷的混合物。对本发明来说,硅烷是指硅-氢化合物以及硅-氯-氢化合物和硅-氯化物。用于本发明方法的气流优选地包含占引入反应空间内气流的 0.5-100vol%、更优选地 1-90vol% 和特别优选地 5-50vol% 的气态硅烷。

[0028] 在本发明方法的一个具体实施方案中,引入反应空间内的气流除气态硅烷之外还包含选自磷、砷、锑、硼、铝、镓和 / 或铟的掺杂元素的气态化合物。特别优选地使用乙硼烷与磷化氢或取代的磷化氢,例如  $\text{tBuPH}_2$ 、 $\text{tBu}_3\text{P}$ 、 $\text{tBuPh}_2\text{P}$  或  $\text{tBuPh}_2\text{P}$  与三甲氨基膦  $(\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{P}$ 。引入反应空间内的气流优选地包含不超过 1vol%、更优选地不超过 0.1vol% 的掺杂元素气态化合物。

[0029] 在本发明方法的另一个具体实施方案中,除硅烷之外还向反应空间中引入了一种可挥发的有机锂化合物,特别是丁基锂。所引入的气流中有利地包含至少 1vol% 的有机锂化合物。

[0030] 在本发明方法的一个优选实施方案中,向反应空间中引入了一种由硅烷,特别优选地甲硅烷,与惰性气体,特别优选地氩气,构成的气流。在另一实施方案中,使用一种不仅包含硅烷和惰性气体还包含掺杂元素气态化合物的气流。

[0031] 优选地,选择引入反应空间的气流的停留时间,以使硅烷尽可能定量地发生反应。因此本发明方法中的停留时间优选地为 0.1-10 秒,更优选地为 1-5 秒。

[0032] 在本发明的方法中,气相沉积,其中所用气态硅烷与适当时掺杂元素气态化合物和 / 或有机锂化合物被分解以形成掺杂或无掺杂的元素硅,优选地在  $500^\circ\text{C}$  - $1400^\circ\text{C}$  更优选地  $600^\circ\text{C}$  - $1200^\circ\text{C}$  并特别优选地  $630^\circ\text{C}$  - $1000^\circ\text{C}$  的温度下进行。本发明的方法优选地在 100-1200mbar、优选地 500-1200mbar 的压力下进行。

[0033] 在本发明的方法中,分解硅烷所需的能量可以借助于反应空间的壁面加热输入或者也可以借助于微波加热或通过激光辐射输入。

[0034] 本发明的涂覆的碳颗粒的特征在于,导电碳核涂有掺杂或无掺杂的元素硅。本发明的涂覆的碳颗粒优选地可以通过本发明的方法获得。

[0035] 本发明涂覆的碳颗粒的导电碳核优选地是非晶态的和 / 或石墨形式结晶的,并特别优选地是以石墨形式结晶的。本发明涂覆的碳颗粒的导电碳核的比电阻优选地不超过

$10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 。

[0036] 本发明的涂覆的碳颗粒的平均粒径优选地为 10nm-65  $\mu\text{m}$ ，更优选地为 20nm-25  $\mu\text{m}$ 。具有由炭黑构成的导电碳核的本发明的涂覆的碳颗粒特别优选地其初始颗粒的平均粒径为 20 到 90nm。具有石墨导电碳核的本发明的涂覆的碳颗粒特别优选地平均粒径为 5-15  $\mu\text{m}$ 。本发明的涂覆的碳颗粒的 BET 表面积优选地为 5-700 $\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选地为 6-140 $\text{m}^2/\text{g}$  并特别优选地为 10-50 $\text{m}^2/\text{g}$ 。对本发明来说，BET 表面积按照已取代了 DIN66131 的 ISO9277(1995) 测量。

[0037] 本发明的涂覆的碳颗粒优选地包含占涂覆的碳颗粒 4-60 重量%、更优选地 5-50 重量%并特别优选地 6 到 40 重量%的硅。硅的重量百分比通过重量分析确定，碳借助于燃烧分析中释放的二氧化碳来确定。

[0038] 本发明涂覆的碳颗粒的元素硅涂层优选地包含选自磷、砷、锑、硼、铝、镓和 / 或钨的掺杂元素。这些掺杂元素在涂层中的比例最多可达 1 原子%。通常，涂层中的掺杂元素量是 ppm 乃至 ppb 级的。优选地含量为  $10^{15}$ - $10^{19}$  个掺杂元素原子 /  $\text{cm}^3$ 。

[0039] 同样，本发明涂覆的碳颗粒的涂层还可含有锂作为添加元素。锂在涂层中的比例，与最高锂化的硅化合物相对应，可高达 50 重量%。特别优选地涂层中存在 20-40 重量%的锂。

[0040] 掺杂元素和 / 或添加元素可以均匀分布在本发明碳颗粒的涂层中，也可以富集或嵌入碳核中。掺杂元素可优选地被引入硅的晶格位置。这主要依赖于掺杂元素气态化合物的特性以及生产涂覆的碳颗粒时的反应条件。

[0041] 本发明进一步提供本发明的涂覆的碳颗粒或通过本发明方法制造的涂覆的碳颗粒在制造锂离子电池阳极材料中的应用。为此，本发明的涂覆的碳颗粒优选地与粘结剂一起悬浮在溶剂中，其中所述粘结剂优选地溶解。为此，有利的是将悬浮液加热到低于粘结剂分解点和低于溶剂沸点的温度。

[0042] 对本发明来说，电极材料是指能使电化学反应通过氧化和 / 或还原反应储存在电池中的材料或由两种或多种这种材料构成的混合物。根据在（充电的）电池中生成能量的电化学反应是氧化反应还是还原反应，电极材料被称作负极或正极材料或者被称作阳极或阴极材料。

[0043] 悬浮液可以借助于刮刀以 1  $\mu\text{m}$ -500  $\mu\text{m}$ 、优选地 2  $\mu\text{m}$ -100  $\mu\text{m}$  的厚度施加在集流体特别是铜箔上。同样可以采用其它涂覆方法。在用悬浮液涂覆集流体之前，可用商购聚合树脂基底漆对集流体进行处理。它可以提高阳极材料在集流体上的粘合力但本身几乎不具有电化学反应活性。不过，也可使用其它粘合剂，或者完全省去粘合剂。在一个优选实施方案中，悬浮液直接施加在集流体上。

[0044] 在本发明的应用的一个具体实施方案中，一种包含以下组分或由以下组分组成的组合物被悬浮在溶剂中并被借助于刮刀施加到集流极上：

[0045] -5-86 重量%的本发明的涂覆的碳颗粒，

[0046] -4-20 重量%的粘结剂，

[0047] -0-10 重量%的导电助剂，和

[0048] -0-40 重量%的平均粒径为 1  $\mu\text{m}$ -100  $\mu\text{m}$  的石墨，

[0049] 其中各组分的比例总计最大为 100 重量%。优选地在本发明的应用中采用包含以

下组分或由以下组分构成的组合物：

[0050] -5-86 重量%的本发明的涂覆的碳颗粒，

[0051] -4-20 重量%的粘结剂，和

[0052] -0-10 重量%的导电助剂，

[0053] 特别优选地使用包含以下组分或由以下组分构成的组合物：

[0054] -5-86 重量%的本发明的涂覆的碳颗粒，和

[0055] -4-20 重量%的粘结剂。

[0056] 在本发明的应用中，作为导电助剂优选地采用导电炭黑。在本发明的应用中，有利地所述组合物包含 0-5 重量%、优选地 0.5-4 重量%的导电炭黑。该组合物优选地包含一种高纯度人造炭黑作为导电炭黑。其平均粒径优选地为 20-60nm，特别优选地 30-50nm。存在于此组合物中的导电炭黑还有利地具有 50-80m<sup>2</sup>/g、优选地 55-70m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积。在本发明的应用的一个具体实施方案中，所述组合物包含一种平均粒径为 35-45nm 且 BET 表面积为 57-67m<sup>2</sup>/g 的人造炭黑作为导电炭黑。

[0057] 同样有利的是，组合物中包含 4-20 重量%、优选地 5-10 重量%并特别优选地 10 重量%的粘结剂。对于本发明来说，粘结剂是指一种能够将本发明涂覆的碳颗粒的各种组分、石墨和适当时导电炭黑彼此粘结在一起或粘结到优选地由铜、镍或不锈钢构成的集流体上的化合物。此组合物中优选地包含聚合物粘结剂，更优选地包含聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯或聚烯烃，不过特别优选地包含热塑性弹性体，特别是乙烯/丙烯-二烯三聚物。在本发明应用的一个具体实施方案中，此组合物包含白明胶或改性纤维素作为粘结剂。

[0058] 本发明应用中的所述组合物优选地包含 0-40 重量%的平均粒径为 1-100 μm、更优选地 2-50 μm 的石墨。此组合物中的石墨优选地 d<sub>90</sub> 值为 5-10 μm。对本发明来说，d<sub>90</sub> 值为 6 μm 是指所有颗粒中有 90% 粒径小于或等于 6 μm。所述组合物中的石墨优选地 BET 表面积为 5-30m<sup>2</sup>/g，更优选地 10-20m<sup>2</sup>/g。

[0059] 本发明的阳极材料的特征在于包含本发明的涂覆的碳颗粒。本发明的阳极材料优选地包含：

[0060] -5-86 重量%的本发明的涂覆的碳颗粒，

[0061] -4-20 重量%的粘结剂，

[0062] -0-10 重量%的导电助剂，和

[0063] -0-40 重量%的平均粒径为 1 μm-100 μm 的石墨

[0064] 其中各组分比例总计不超过 100 重量%。

[0065] 本发明的阳极材料优选包含一种导电炭黑作为导电助剂。有利的是，本发明的阳极材料中包含 0-5 重量%、更优选地 0.5-4 重量%的导电炭黑。存在于本发明阳极材料中的所述导电炭黑优选地是一种高纯度的人造炭黑。其平均粒径优选地为 20-60nm，特别优选地 30-50nm。另外，有利的是存在于本发明阳极材料中的导电炭黑具有 50-80m<sup>2</sup>/g、更优选地 55-70m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积。在本发明阳极材料的一个具体实施方案中，其包含一种平均粒径为 35-45nm 且 BET 表面积为 57-67m<sup>2</sup>/g 的人造炭黑作为导电炭黑。

[0066] 同样有利的是，本发明阳极材料中包含 4-20 重量%、更优选地 5-10 重量%并特别优选地 10 重量%的粘结剂。对于本发明来说，粘结剂是指一种能够将本发明涂覆的碳颗粒的各种组分、石墨和适当时导电炭黑彼此粘结在一起或粘结到优选地由铜、镍或不锈

钢构成的集流体上的化合物。本发明的阳极材料优选地包含聚合物粘结剂,更优选地包含聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯或聚烯烃,不过特别优选地包含热塑性弹性体,尤其是乙烯/丙烯-二烯三聚物。在本发明阳极材料的一个具体实施方案中,它包含白明胶或改性纤维素作为粘结剂。

[0067] 本发明的阳极材料优选地包含 0-40 重量%的平均粒径优选为 1-100  $\mu\text{m}$ 、更优选地 2-50  $\mu\text{m}$  的石墨。本发明阳极材料中的石墨优选地  $d_{90}$  值为 5-10  $\mu\text{m}$ 。对本发明来说, $d_{90}$  值为 6  $\mu\text{m}$  是指所有颗粒中有 90% 粒径小于或等于 6  $\mu\text{m}$ 。组合物中的石墨优选地 BET 表面积为 5-30  $\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选地 10-20  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0068] 在本发明阳极材料的一个特别优选的实施方案中,它包含

[0069] -5-86 重量%的本发明的涂覆的碳颗粒,

[0070] -4-20 重量%的粘结剂,和

[0071] -0-10 重量%的导电炭黑,

[0072] 特别优选地,本发明的阳极材料含:

[0073] -5-86 重量%的本发明的涂覆的碳颗粒,和

[0074] -4-20 重量%的粘结剂,

[0075] 其中各组分比例总计不超过 100 重量%。

[0076] 本发明进一步提供一种特征在于包含由本发明阳极材料构成的阳极的锂离子电池。

[0077] 本发明的锂离子电池中的电解质优选地是一种由选自碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸甲丙酯、碳酸甲丁酯及其异构体、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甘醇二烷基醚、二氧戊烷、环氧丙烷、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、甲酰胺、硝基甲烷、 $\gamma$ -丁内酯、羧酸烷基酯和乳酸甲酯的至少一种有机溶剂和作为导电盐的选自  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiGaCl}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiO}_2\text{CCF}_3$ 、 $\text{LiFSO}_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、氟烷基磷酸锂的至少一种碱金属盐或碱土金属盐构成的电解质组合物。导电盐的浓度优选地为从 0.5  $\text{mol}/\text{l}$  到相应各种盐的溶解度极限,不过优选地为 1  $\text{mol}/\text{l}$ 。在本发明的锂离子电池的一个具体实施方案中,它包含一种含有至少 50 重量%、优选地至少 80 重量%的离子液体的电解质。这种电解质特别优选地含有 0.5-10 重量%的成膜剂如碳酸亚乙烯酯。对于本发明来说,术语离子液体是指熔点不超过 100 $^\circ\text{C}$  的盐。

[0078] 不过,本发明的锂离子电池也可以包含一种含 0.5-10 重量%、优选地 2-5 重量%碳酸亚乙烯酯的电解质。

[0079] 本发明的锂离子电池优选地包含一种含 20-70  $\text{vol}\%$  碳酸亚乙酯和 / 或 20-70  $\text{vol}\%$  碳酸二甲酯、0.5-2  $\text{mol}/\text{l}$   $\text{LiPF}_6$  和 0.5-5 重量%碳酸亚乙烯酯添加剂的电解质。本发明的锂离子电池特别优选地包含一种含碳酸亚丙酯与 0.5-2  $\text{mol}/\text{l}$   $\text{LiPF}_6$  以及 0.5-5 重量%碳酸亚乙烯酯添加剂的电解质。

[0080] 本发明锂离子电池中的阴极是现有技术的阴极。

[0081] 以下实施例举例说明了根据本发明的涂覆的碳颗粒以及它们根据本发明在阳极材料中的应用,但本发明并不限于此实施方案。

[0082] 实施例 1- 本发明涂覆的碳颗粒的制造

[0083] 把 20g 石墨 (来自 Timcal 公司的 TIMREX KS6) 放入可加热的旋转管式炉中。将该炉加热到 700°C。以 5 转 / 分的转速旋转含有最初装料石墨的管状反应空间。使由作为载体气体的氩气和 10vol% 甲硅烷 ( $\text{SiH}_4$ ) 组成的气流以 50sccm (标准立方厘米每分钟; 1sccm 相当于每分钟  $1\text{cm}^3$  气体, 基于 0°C 和大气压力计) 的流量通过旋转管式炉的反应空间。在 4 小时的反应时间之后, 获得具有元素硅涂层的涂覆的碳颗粒。

[0084] 重量分析表明该涂覆的碳颗粒包含占涂覆的碳颗粒 7 重量%的硅。图 1 显示了涂覆的碳颗粒的扫描电子显微照片。

[0085] 实施例 2- 本发明阳极材料的制造

[0086] 首先机械混合:

[0087] -90g 实施例 1 中制备的涂覆的碳颗粒和

[0088] -10g 粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVdF),

[0089] 接着借助于高速搅拌器将它们再次混合在 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮悬浮液中, 其中 PVdF 以 5 重量%浓度的溶液存在于 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮中, 并随后以优选地  $250\ \mu\text{m}$  的厚度通过刮刀施加到  $20\ \mu\text{m}$  厚的已经用底漆预处理过的商品铜箔上。如此涂覆的铜箔被随后在 80°C 和真空下干燥, 并随后在约 80°C 滚压。随后由此经涂覆的铜箔冲压得到盘状电极。

[0090] 在涂覆本发明电极材料之前对铜箔的处理是使用聚合树脂基商购底漆进行的。其增大了对铜的粘合力, 但本身几乎没有电化学活性。所用底漆为来自 ContiTech 公司的“Conti Plus”粘结剂。它是一种聚氯丁二烯基聚合物粘合剂, 且不含重金属。其以  $5\text{--}30\ \mu\text{m}$  的涂层厚度施加。

[0091] 实施例 3- 电化学研究

[0092] 电化学循环以所谓半电池形式进行。在此半电池方案中, 根据本发明的阳极材料作为工作电极在工作电极 - 隔板 / 电解质 - 反电极 / 参考电极的夹层布置中进行测量, 其中锂圆盘被用作反电极 / 参考电极。电势界限采用 100mV 和 1.0V, 相对于  $\text{Li} / \text{Li}^+$ 。连同单位有效质量阳极材料的电流密度一起记录循环速度, 其中所述单位有效质量对应于涂覆的碳颗粒的总质量。

[0093] 通过在达到电压界限时将电流降低到低于与  $10\text{mA} / \text{g}$  对应的值进行充电。利用此电流降低, 可以把电极性能 (以恒流模式流入的电流比例, 或静电比例) 与任何不可逆的破坏 (反映在总容量、即包括恒电势步骤中的电流的容量的降低上) 分开 (在这个问题上, 参见 Buqa 等, ITE Battery Letters, 4(2003), 38)。

[0094] 电化学研究以传统的方式进行, 即使用完全基于单个半周期的电势上下限的断开模式。这是所有通常电池中所采用的模式。

[0095] 电化学研究是使用 0.5ml 组成如下的电解质进行的:

[0096] -98 重量%的由 50 重量%碳酸亚乙酯和 50 重量%碳酸二甲酯组成的混合物, 其基于混合物计含  $1\text{mol} / \text{l}$  的  $\text{LiPF}_6$ , 和

[0097] -2 重量%碳酸亚乙烯酯。

[0098] 图 2 显示了电化学研究的结果 (循环在  $50\text{mAh} / \text{g}$  下进行)。所谓不可逆容量损失在循环开始时为约 21%, 然后极低。衰减例如在循环 11 和循环 20 之间为 1.6%。对于本发明来说, 衰减是指随着循环次数的增加可逆 (可利用的) 容量的减少。不可逆容量迅

速呈现 0.2-0.3% 的值。电化学容量为约 2000mAh / g。累积不可逆容量损失在头 10 个循环之后仅为 29%。本发明的涂覆的碳颗粒在阳极材料中的应用使循环性能得到了提高,也使阳极材料在很多次循环之后的机械稳定性得到提高。

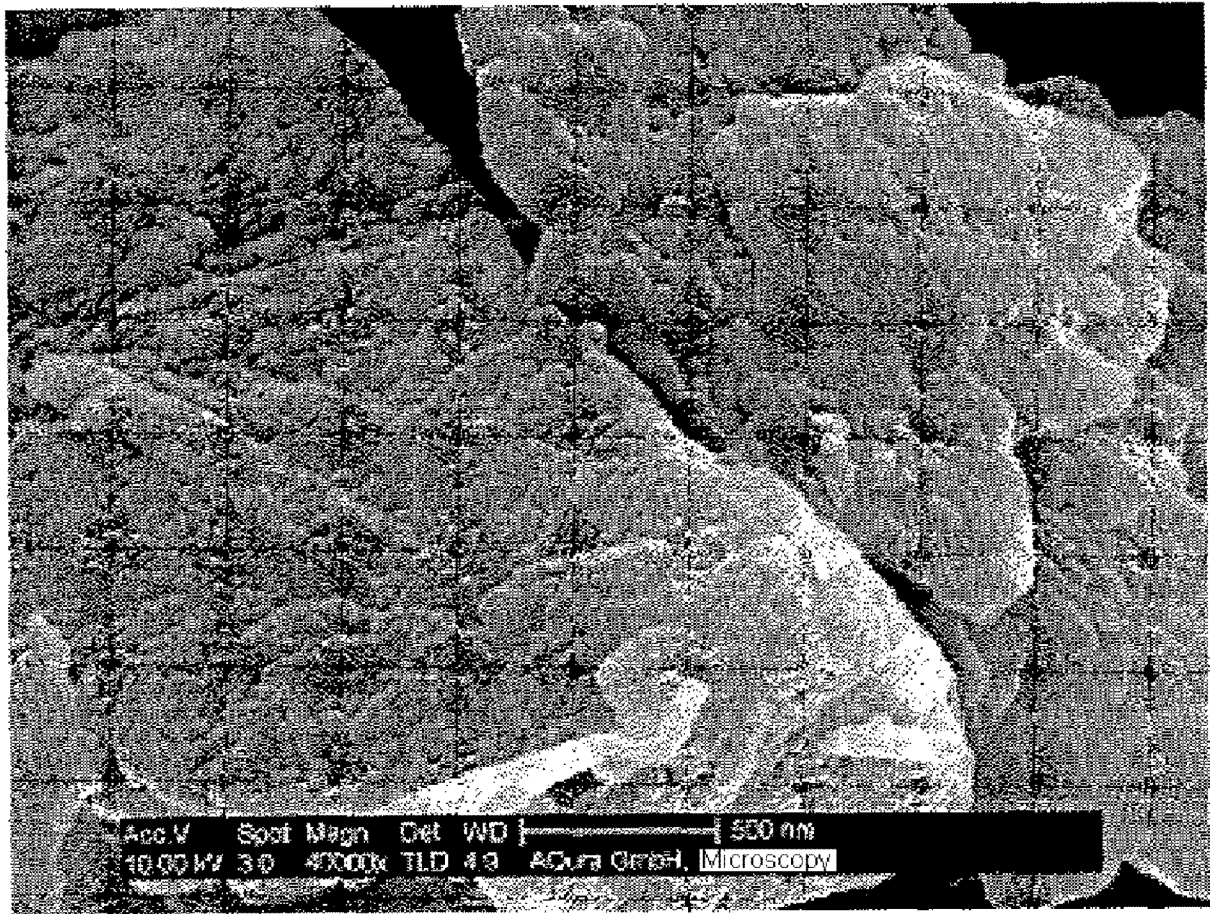


图 1

### 循环性能

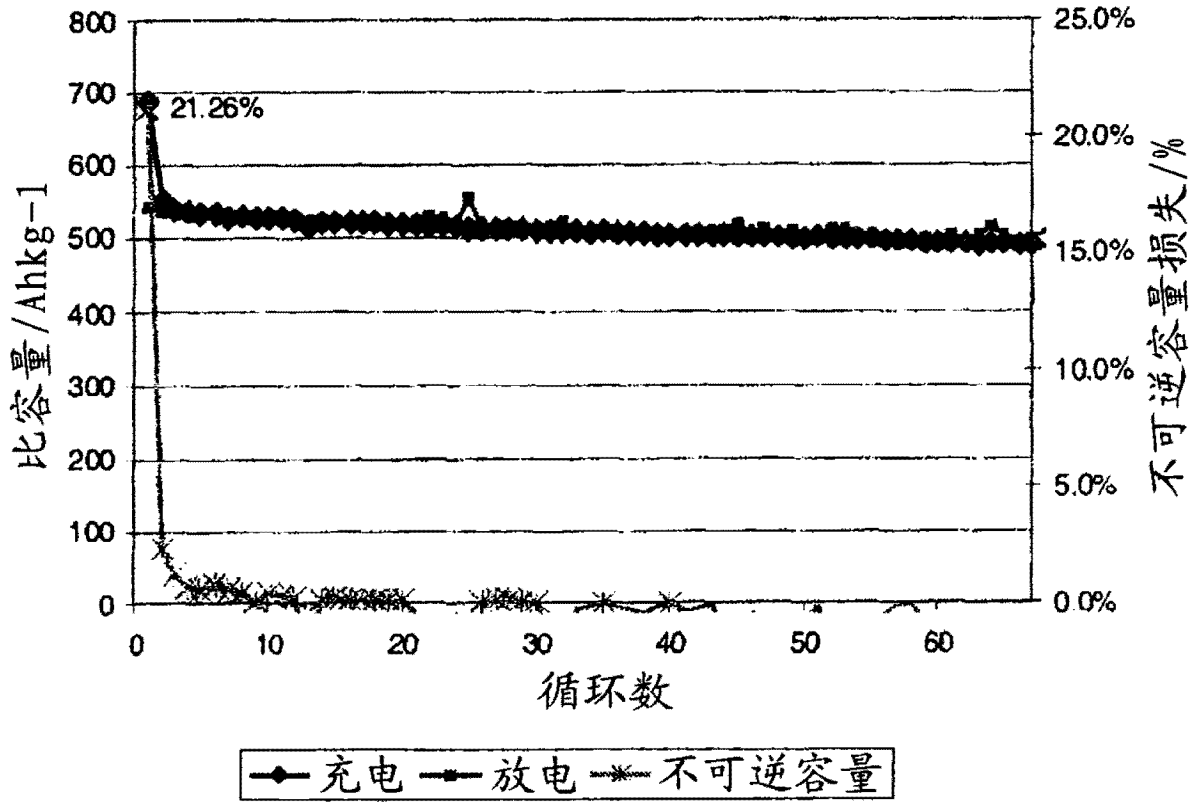


图 2