(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118541329 A
(43)申请公布日 2024.08.23

(21)申请号 202380016008.4
(22)申请日 2023.01.24
(30)优先权数据
22152929.0 2022.01.24 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.07.02
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/051682 2023.01.24
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/139286 EN 2023.07.27
(71)申请人 雨碳有限公司
地址 比利时泽尔扎特
申请人 雨碳德国有限公司
(72)发明人 M·斯帕尔 C·库恩特 J·克拉斯
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
专利代理师 郭辉
(51)Int.Cl.
C01B 32/05(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

改进的颗粒涂覆方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于生产碳涂覆颗粒或碳涂覆颗粒聚集体的方法,该方法包括:-提供大量待涂覆颗粒,-生产中间熔融沥青产品,-将中间沥青产品直接分散在颗粒上,-随后将所述颗粒碳化。另外,本发明涉及一种制造电池电极的方法,该方法包括所述用于生产所述碳涂覆颗粒或所述碳涂覆颗粒聚集体的方法。

CN 118541329 A

1.一种用于生产碳涂覆颗粒的方法,所述方法包括:

-提供大量待涂覆颗粒

-生产中间沥青产品,所述中间沥青产品是呈蒸馏熔融状态的刚生产的沥青产品,

-将所述中间沥青产品直接分散在颗粒上

-随后将所述颗粒碳化。

2.根据权利要求1所述的方法,其中,所述中间沥青产品在分散之前既不凝固,也不溶解,也不重新熔融。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述中间沥青产品具有以下特征:

-熔体粘度:如根据DIN 53019测量的在加工温度下为10-3000mPas

-如根据ASTM D3104测量的<200℃的梅特勒软化点。

4.根据权利要求3所述的方法,其中,所述中间沥青产品另外具有以下特征:

-如根据ASTM D4715测量的30%-70%的Alcan焦炭值

-如根据ISO 3679测量的>200℃的闪点

-如根据DIN 51921测量的低于按重量计2%的喹啉不溶物。

5.根据上述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述中间沥青产品基于石油基原料。

6.根据权利要求5所述的方法,其中,所述沥青产品的特征在于高于250℃的闪点和在100℃与200℃之间的梅特勒软化点。

7.根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,所述中间沥青产品是基于煤焦油或基于石油的蒸馏残余物或其共混物,或是具有在130℃与300℃之间的梅特勒软化点的基于石油的沥青的蒸馏残余物的共混物。

8.根据权利要求7所述的方法,其中,所述蒸馏残余物基于煤焦油馏出物或基于石油馏出物并且具有在70℃-120℃之间的梅特勒软化点和40%-59%的焦化值(ALCAN)。

9.根据权利要求7或8所述的方法,其中,所述沥青另外包含具有在110℃-270℃之间的梅特勒软化点的基于石油的沥青。

10.根据上述权利要求中任一项所述的方法,其中,分散包括将所述中间沥青产品喷涂在所述颗粒上,所述颗粒同时被流化,或者其中,分散包括通过强力混合将所述熔融中间沥青产品和所述颗粒混合。

11.根据上述权利要求中任一项所述的方法,其中,通过在550℃-1400℃之间的温度下在惰性气体气氛中热处理来进行碳化。

12.根据上述权利要求中任一项所述的方法,其中,分散在所述颗粒上的中间沥青产品的量为按重量计至少10%,从而获得碳涂覆颗粒的聚集体。

13.一种制造电池电极的方法,所述方法包括:

-提供大量待涂覆颗粒,

-根据上述权利要求中任一项所述的方法涂覆所述颗粒,

-粘合所涂覆的颗粒,

-进一步成型并石墨化以形成电池电极。

改进的颗粒涂覆方法

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及碳涂覆颗粒和碳涂覆颗粒聚集体的生产,特别地涉及电池(更具体地锂离子电池)电极的制造。

背景技术

[0002] 商业供应的负极材料常规地基于石墨,但也越来越多地基于以下:氧化硅,金属硅,硅合金以及碳或石墨与基于硅、锡和其他元素的材料的复合材料。

[0003] 这些负极材料中的许多涂覆有使用煤焦油沥青和基于石油的沥青作为碳前体的薄碳涂层。已知几种获得合适涂层的工艺。例如,可以使用湿法工艺,其包括将干燥并磨碎的沥青溶解在溶剂中,例如在US 9096473B2(康菲石油公司(CONOCO PHILLIPS))中所讨论的。另一种技术是将研磨的细沥青粉末分散在水中,将溶液或悬浮液与颗粒混合并干燥混合物,在两种情况下然后都在600℃-1300℃的高温下在惰性气体气氛中对其进行热处理,以进行沥青涂层的碳化。此外,还使用干法涂覆工艺,其中将精细研磨的沥青在高剪切能下与电极材料颗粒混合。然后将混合物在惰性气体气氛中加热以形成表面碳层,并且最终将其碳化或石墨化(如果需要)。

[0004] 上述技术的普遍问题是,只有固体材料足够脆,才能进行基于煤焦油和石油的前体材料的研磨,通常软化点高于120℃,或者如果应用低温研磨则软化点较低。除了磨碎过程增加了产品的成本之外,材料与设备的机械冲击还导致金属杂质像铁和不锈钢的污染,这些杂质是碳前体和所得电极材料中的不需要的杂质。在研磨期间需要特别小心可能形成对人类和环境有害并且当暴露于空气中时易于发生粉尘爆炸的沥青粉尘,例如使用封闭的外壳(或容器)、耐压力冲击设备和/或在氮气气氛中研磨,这导致生产成本增加。

[0005] 避免研磨基于煤焦油和石油的前体材料的涂覆方法基于将烃类气体或蒸气(像甲烷、丙烷、乙炔或汽化的苯、甲苯和二甲苯)与氮气气流混合并在高于600℃的温度下插入到碳颗粒流化床中的化学气相沉积(CVD)。每个颗粒表面需要被反应气体包围,以允许形成均匀的涂层。因此,反应气体/载气混合物中颗粒的良好流化至关重要,典型地在流化床工艺中实现。与用液态或固态烃类前体的涂覆相比,用烃类气体或蒸气的CVD涂覆在颗粒表面处产生更受限制的碳涂层,但是气态前体的碳产率通常较低。

[0006] 然而,基于CVD的方法的缺点在于,与用基于沥青的碳前体的涂层相比,在CVD的情况下,针对碳涂层的BET比表面积(BET SSA)的降低效率较低。此外,在CVD过程期间形成的碳类型(所谓的热解碳)与电池中使用的电解质的兼容性较差,因此通常需要增加碳涂层以降低碳粉的BET SSA,电化学性能在一定碳浓度下达到最佳,但随着碳量升高会再次恶化。另外,CVD工艺的可扩展性有限,因此工业CVD工艺像流化床工艺典型地显著增加产品的成本。

[0007] 此外,与干沥青涂层特别相关的问题是碳涂层并不总是均匀地分布在电极颗粒表面,因此需要相对大量的碳(即相对厚的碳膜)来完全覆盖颗粒表面,以降低BET比表面积、界面面积和石墨电极对电解质的反应性。通过减少电荷损失、提高电池单元安全性和充电/

放电循环稳定性,低表面积碳涂层改善了石墨碳颗粒的电化学参数。然而,由于与石墨颗粒芯相比,颗粒表面处形成的碳对电极材料的可逆容量贡献较小,并且由于碳层的厚度也会影响主体中锂离子的插入速率,因此较薄的涂层是优选的。还报道了低表面积碳涂层对含硅颗粒电极材料的电化学性能的改善。

[0008] 已知基于溶剂的技术比在干法工艺的情况下获得更均匀且更薄的碳涂层,然而,由于大多数合适溶剂的低闪点,尤其是出于安全考虑,溶剂的处理以及蒸发的溶剂所需的干燥和冷凝使得基于溶剂的技术成本很高。

[0009] 鉴于上述情况,本发明的总体目的是提供一种用于生产碳涂覆颗粒的替代方法,该方法具有降低的加工成本并且更加环境友好。

[0010] 特别地,本发明的目的是提供一种用于生产碳涂覆颗粒的方法,这些碳涂覆颗粒具有比典型地通过干法涂覆技术获得的更薄的涂层并且避免使用溶剂。被涂覆的颗粒为微米尺寸,平均粒径在1与50微米之间。典型的涂层厚度在几十纳米的范围内,但是一般来说,在形成均匀涂层所需的最小碳量下,均匀涂层越薄,电化学性能越好。

[0011] 本发明的另一个目的是提供一种用于生产碳涂覆颗粒的方法,这些碳涂覆颗粒具有提高的所形成的涂层的品质。

[0012] 本发明的另一个总体目的是提供一种用于生产碳涂覆颗粒的方法,其产生电池电极、特别是锂离子电池中的目标电极材料的类似加工和性能。

[0013] 另一个总体目的是提供一种适合应用于本发明的涂覆方法中的碳前体。

[0014] 另外,本发明的总体目的还在于提供一种用于生产碳涂覆颗粒聚集体的替代方法,该方法具有降低的加工成本并且更加环境友好。

发明内容

[0015] 本发明涉及一种用于生产碳涂覆颗粒的方法,该方法包括:

-提供大量待涂覆颗粒,

-生产中间熔融沥青产品,

-将中间熔融(液体)沥青产品直接分散在颗粒上,

-随后将所述颗粒碳化。

[0016] 在本发明的实施例中,分散在颗粒上的中间熔融沥青产品的量为按重量计至少10%,从而获得所述碳涂覆颗粒的聚集体。

[0017] 另外,本发明涉及一种制造电池电极的方法,该方法包括所述用于生产所述碳涂覆颗粒的方法、或所述用于生产碳涂覆颗粒聚集体的方法。

具体实施方式

[0018] 在本发明的第一实施例中,提供了一种用于生产碳涂覆颗粒的方法,该方法包括:

-提供大量待涂覆颗粒

-生产中间熔融沥青产品

-将所述中间沥青产品直接分散在颗粒上

-随后将所述颗粒碳化。

[0019] 在本发明的上下文中,待涂覆颗粒可以是电池(如用于消费电子产品、电动车辆、

和可再生电力的能量储存单元的电池)电极制造领域、并且特别是锂离子电池负极制造中使用的所有类型的颗粒。待涂覆颗粒可以是含碳的或是复合材料。颗粒材料可以是天然或合成石墨、氧化硅、金属硅、硅合金以及碳或石墨与基于硅和锡的材料的复合材料。平均粒径典型地在10与25微米之间,并且典型地最大粒径最高达50微米。

[0020] 在本发明的实施例中,可以根据工艺需要将待涂覆颗粒预先加热,以确保中间熔融沥青产品的充分润湿。

[0021] 在本发明的上下文中,中间熔融沥青产品是处于蒸馏熔融状态(still molten state)的刚生产的沥青产品,并且可以是适合用作碳涂层前体并且适合在刚生产后直接分散(即适合以蒸馏熔融(液体)状态分散)在颗粒上的任何形成碳残余物的沥青产品。此种中间熔融沥青产品在分散前既不凝固,也不溶解(即不包含任何添加的溶剂),也不重新熔融。在本发明的上下文中,刚生产的蒸馏熔融的沥青产品意指由原料生产后的沥青产品保持熔融状态并且在没有包括凝固、造粒、研磨、溶解或重新熔融的中间工艺步骤的情况下进行分散。

[0022] 在本发明的实施例中,将中间熔融沥青产品分散在待涂覆颗粒上可以包括喷涂,例如通过喷嘴进行无气喷涂。可选地,同时可以通过合适的混合器、搅拌器或通过气流将颗粒流化。可替代地,分散可以包括例如通过强力混合单元将熔融沥青产品和颗粒进行强力混合。可选地,可以通过在搅拌的同时将颗粒混合物冷却至室温来分离涂覆有熔融沥青产品的颗粒。

[0023] 分散之后,将分散在颗粒上的熔融沥青产品碳化。在实施例中,该方法步骤包括在氮气惰性气体气氛中在550℃-1400℃之间的一个或若干个热处理步骤,同时颗粒混合物蒸馏物(still)通过混合器或搅拌器保持运动。可替代地,将冷却的颗粒混合物在炉中碳化,该炉可以是隧道炉、辊道窑炉、箱式炉或回转窑炉。

[0024] 可选地,碳化之后可以在高于2000℃的温度下石墨化,目的是增加涂层的结晶度。

[0025] 本发明的总体益处在于,通过将处于熔融状态的中间沥青产品直接分散在颗粒上,在没有中间冷却和凝固、造粒、研磨、溶解或重新熔融的情况下,使碳涂覆颗粒常规制造中的许多方法步骤合理化,这导致方法成本、安全问题和环境影响的显著降低。

[0026] 根据本发明的方法的另一个优点可以是,与其他涂覆技术相比,该涂覆方法产生良好的颗粒表面覆盖和几十纳米的均匀碳膜,这导致BET比表面积的降低和电极性能的改善。另外,可以避免在基于溶剂的涂覆技术中使用像四氢呋喃或甲苯的有机溶剂,由此避免了沥青在溶剂中的溶解和沥青溶液在待涂覆颗粒物质中混合后的干燥过程以及溶剂的回收过程。这有利于涂覆工艺的安装并降低成本。

[0027] 在本发明的实施例中,中间熔融沥青产品基于煤焦油和/或基于石油。

在根据本发明的实施例中,用于本发明的中间熔融沥青产品可以具有<260℃、并且优选低于150℃、并且最优选低于120℃的梅特勒(Mettler)软化点,这允许较低的加工温度。

[0028] 此外,中间熔融沥青产品可以具有在使用温度下在10-3000mPa.s之间、或优选在使用温度下50-1000mPa s的熔体粘度,以便能够有效分散。

[0029] 在根据本发明的另一个实施例中,中间熔融沥青产品可另外具有以下特征中的一个或多个:

-在30%-70%之间的Alcan焦炭值

->200℃、优选高于250℃的闪点

-低于2%、优选低于1%的喹啉不溶物

[0030] 已知足够高的闪点限制了安全问题,而足够低的喹啉不溶物含量在通过喷涂分散中间熔融沥青产品的情况下避免堵塞喷嘴。

[0031] 优选地,用于本发明的熔融中间沥青产品可以具有在低温下的低粘度、低软化点以及高焦化率和闪点。这些参数可以有助于改善碳化、减少安全问题、低加工温度以及熔融状态下易加工、高覆盖率和颗粒表面的良好润湿性的组合,这导致涂覆的颗粒的BET比表面积显著降低。另外,碳涂覆颗粒的制造成本显著降低。此外,由于涂覆过程在封闭的反应器中进行,并且避免了将沥青研磨成微米尺寸颗粒而产生的固体沥青粉尘,因此也减少了对环境的影响。

[0032] 在优选实施例中,所使用的中间熔融沥青产品可以具有低于120℃的梅特勒软化点;在140℃下低于1000mPa.s的熔体粘度、在30%-70%之间的Alcan焦炭值、高于250℃的闪点、以及低于1%的喹啉不溶物。

[0033] 在本发明的具体实施例中,所使用的中间熔融沥青产品可以基于石油基原料。更具体地说,该沥青产品的特征可以在于高于250℃的闪点以及在100℃与200℃之间、并且更优选在120℃-180℃之间的梅特勒软化点。此种沥青可以在大幅降低的致癌物苯并[a]芘(B[a]P)含量以及满足熔融涂层材料要求的低粘度下具有与基于煤焦油的沥青相似的高闪点和焦炭值。

[0034] 在根据本发明的另一个具体实施例中,所使用的中间熔融沥青产品可以是基于煤焦油或基于石油的蒸馏残余物或其共混物,或者优选地是基于煤焦油或石油蒸馏的重馏分的蒸馏残余物或其共混物。

[0035] 更具体地,煤焦油或石油蒸馏的重馏分的蒸馏残余物可以具有在70℃-120℃之间的梅特勒软化点以及40%-59%、或44%至59%(ALCAN)的焦化值。此种涂层材料含有非常少量的固体颗粒或基本上不含固体颗粒,这在喷涂方法中是有利的,因为避免了喷嘴堵塞,并且其有助于在颗粒表面处形成均匀的薄层涂层。

[0036] 可选地,此种煤焦油或石油蒸馏的重馏分的蒸馏残余物可以另外包含具有在110℃-270℃之间、优选在130℃-180℃之间的梅特勒软化点的基于石油的沥青。基于石油的沥青降低了含煤焦油沥青的共混物的B[a]P含量。

[0037] 在本发明的另外的实施例中,分散在颗粒上的中间熔融沥青产品的量为至少10重量%,从而产生碳涂覆颗粒的聚集体。分散的熔融沥青产品的量可以决定颗粒是被涂覆、还是被涂覆并聚集。对于涂覆并聚集的颗粒,所需的分散的熔融沥青的量可以为碳涂覆颗粒的至少10重量%,或者按重量计至少12%,并且优选地在15重量%与20重量%之间。因此,对于涂覆但并未聚集的颗粒,所需的分散的熔融沥青的量可以为碳涂覆颗粒的小于12重量%,或者小于10重量%,并且甚至小于8重量%。当熔融沥青的量优选地高于10wt.%时,颗粒可以聚集成更大的粒径并产生涂覆颗粒的聚集体。比典型平均粒径更细的颗粒可能更容易聚集,并产生具有典型粒径的涂覆颗粒的聚集体。

[0038] 另外,提供了一种制造电池电极的方法,该方法包括如贯穿本文所述的制造碳涂覆颗粒的方法。此方法可以包括:提供大量待涂覆颗粒,根据如贯穿本文所述的制造碳涂覆

颗粒的方法涂覆颗粒,粘合所涂覆的颗粒,进一步成型并石墨化以形成电池电极。这些电极可以是适合用于消费电子产品、电动车辆、和可再生电力的电池能量储存单元的电池的电极,并且特别地适合用作锂离子电池的负极。

[0039] 以下实例1和实例2各自说明了根据本发明的方法的实施例:

[0040] 实例1:将446g的具有87.4℃的梅特勒软化点的中间热液体沥青产品添加到在加热的强力混合器中的4.5kg预先加热的球形石墨(BET SSA为6m^2/g)中。将两种材料在170℃的温度下以高强度混合5min,然后降低混合强度,并且将混合器冷却,直至材料温度比所用沥青产品的软化点低20℃。将材料取出,冷却至室温,并转移到坩埚中,使用100℃/h的加热速率在1100℃下将其碳化5h。

用如贯穿本文所述的涂覆方法,可以将初始球形石墨的6m^2/g的初始BET SSA降低至涂覆球形石墨的2.3m^2/g。

中间沥青产品特性			ATE-26892
SPM	DIN 51920	[°C]	87.7
TI	DIN 51906	[%]	3.5
QI	DIN 51921	[%]	0.92
β-树脂		[%]	2.58
Alcan	DIN 51905	[%]	48.9
灰分	DIN 51922	[%]	0.02
粘度	DIN 53019	[mPas]	CC27
120 °C			2592
140 °C			339
160 °C			86
180 °C			33
200 °C			17
重量损失	TGA	[%]	
150 °C			0.1
230 °C			0.3
270 °C			0.6

360 °C		13.4
440 °C		75.1
520 °C		82.4
600 °C		82.7
750 °C		83.3
900 °C		83.6
1000 °C		83.9

球形石墨特性

		球形石墨基材
振实密度	[g/cm^3]	0.955
BET 比表面积	[m^2/g]	6.0
粒径分布（马尔文公司（Malvern）的 Mastersizer 3000，在水中的颗粒分散体）		
d10	[μm]	11.3
d50	[μm]	16.6
d90	[μm]	24.3

[0041] 实例2:下表说明了本发明中使用的中间沥青产品的特定实施例的产品参数:

SPM	109.8
TI	2.32
QI	0.92
β-树脂	1.40
Alcan	51.0
灰分	0.02

粘度		
	120	3.7749e+5*
	140	28925
	160	5325.8
	180	1606.0
	200	657.01
重量损失 TGA		
	150	0.4
	230	0.7
	270	1.7
	360	20.7
	440	55.7
	520	70.6
	600	71.7
	750	72.7
	900	73.5
	1000	74.3

*外推的

[0042] 下表提供了本文中使用的产品参数的分析程序的概述：

分析	单位	标准/方法
软化点，梅特勒	°C	ASTM D3104
喹啉不溶物，QI	%（按重量计）	DIN 51921
甲苯不溶物，TI	%（按重量计）	DIN 51906
β-树脂	%（按重量计）	计算 TI-QI
焦炭率（值），Alcan	%（按重量计）	ASTM D4715
灰分（900°C）	%（按重量计）	ASTM D2415
苯并[a]芘（B[a]P）含量	ppm	ISO 18287
16 EPA-PAH 总和	%（按重量计）	ISO 18287

闪点（小规模平衡）	°C	ISO 3679
在100°C至300°C下熔融沥青的动态粘度	mPa · s	DIN 53019
BET表面积	$m^2 g^{-1}$	ISO 9277
振实密度	$g cm^{-3}$	根据DIN 51916的内部方法