



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201133983 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：099137857

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 03 日

(51)Int. Cl.：

H01M10/0525(2010.01)

H01M4/134 (2010.01)

H01M4/38 (2006.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

H01M4/62 (2006.01)

H01M2/14 (2006.01)

B82B3/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/11/03

美國

61/257,728

(71)申請人：安維亞系統公司(美國) ENVIA SYSTEMS, INC. (US)

美國

(72)發明人：洛佩姿 賀曼 LOPEZ, HERMAN (US)；安葛查麥 優葛許 庫瑪 ANGUCHAMY, YOGESH KUMAR (IN)；鄧海霞 DENG, HAIXIA (CN)；韓龍奉 HAN, YONGBONG (KR)；馬莎拉普 查然 MASARAPU, CHARAN (IN)；文卡塔克蘭 蘇巴曼尼安 VENKATACHALAM, SUBRAMANIAN (IN)；庫瑪 蘇吉特 KUMAR, SUJEET (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：30 項 圖式數：17 共 93 頁

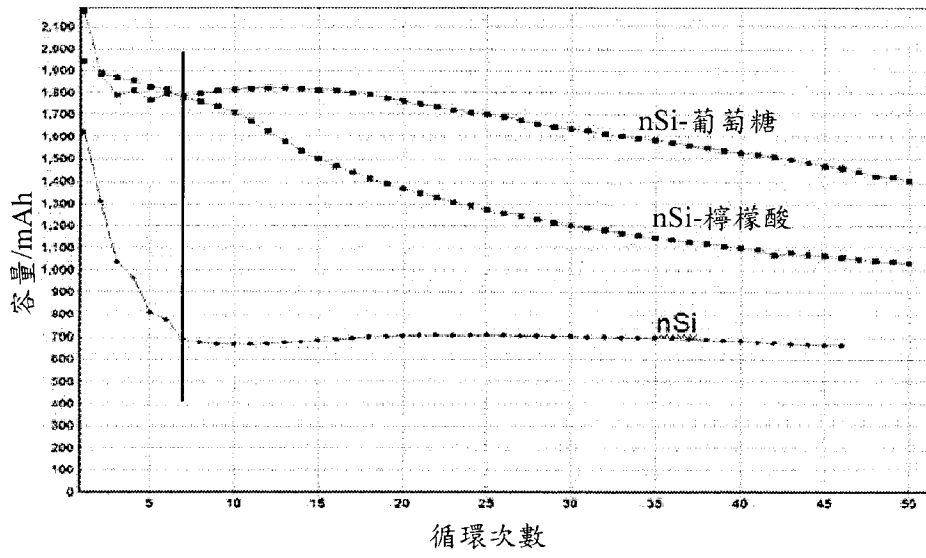
(54)名稱

用於鋰離子電池之高容量陽極材料

HIGH CAPACITY ANODE MATERIALS FOR LITHIUM ION BATTERIES

(57)摘要

本發明闡述用於鋰離子電池之基於矽之高容量陽極活性材料。已展示該等材料與富含鋰之高容量陰極活性材料組合時甚為有效。已展示補充鋰可改良至少某些基於矽之活性材料的循環性能並減少不可逆容量損失。具體而言，基於矽之活性材料可與導電塗層(例如熱解碳塗層或金屬塗層)形成複合物，且亦可與其他導電碳組份(例如碳奈米纖維及碳奈米顆粒)形成複合物。可採用具有矽之額外合金。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201133983 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：099137857

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 03 日

(51)Int. Cl.：

H01M10/0525(2010.01)

H01M4/134 (2010.01)

H01M4/38 (2006.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

H01M4/62 (2006.01)

H01M2/14 (2006.01)

B82B3/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/11/03

美國

61/257,728

(71)申請人：安維亞系統公司(美國) ENVIA SYSTEMS, INC. (US)

美國

(72)發明人：洛佩姿 賀曼 LOPEZ, HERMAN (US)；安葛查麥 優葛許 庫瑪 ANGUCHAMY, YOGESH KUMAR (IN)；鄧海霞 DENG, HAIXIA (CN)；韓龍奉 HAN, YONGBONG (KR)；馬莎拉普 查然 MASARAPU, CHARAN (IN)；文卡塔克蘭 蘇巴曼尼安 VENKATACHALAM, SUBRAMANIAN (IN)；庫瑪 蘇吉特 KUMAR, SUJEET (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：30 項 圖式數：17 共 93 頁

(54)名稱

用於鋰離子電池之高容量陽極材料

HIGH CAPACITY ANODE MATERIALS FOR LITHIUM ION BATTERIES

(57)摘要

本發明闡述用於鋰離子電池之基於矽之高容量陽極活性材料。已展示該等材料與富含鋰之高容量陰極活性材料組合時甚為有效。已展示補充鋰可改良至少某些基於矽之活性材料的循環性能並減少不可逆容量損失。具體而言，基於矽之活性材料可與導電塗層(例如熱解碳塗層或金屬塗層)形成複合物，且亦可與其他導電碳組份(例如碳奈米纖維及碳奈米顆粒)形成複合物。可採用具有矽之額外合金。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於鋰離子電池之基於矽之高容量負電極活性材料。本發明進一步係關於由基於矽之負電極活性材料及高容量富含鋰之正電極活性材料形成之電池，且係關於具有補充鋰源之基於矽之鋰離子電池。

本申請案主張2009年11月3日申請之頒予Lopez等人之標題為「High Energy Density Lithium Battery」的共同待決美國臨時專利申請案第61/257,728號之優先權，該專利以引用方式併入本文中。

政府權利

本文所述本發明研究至少部分係經由美國能源部授予的ARPA-E-DE-AR0000034並由政府提供資助支持，且美國政府享有本發明之某些權利。

【先前技術】

鋰電池因其高能量密度而廣泛用於消費電子工業中。對於當前一些市售電池而言，負電極材料可為石墨，且正電極材料可包含鈷鋰氧化物 (LiCoO_2)、鋰錳氧化物 (LiMn_2O_4)、磷酸鋰鐵 (LiFePO_4)、鋰鎳氧化物 (LiNiO_2)、鋰鎳鈷氧化物 (LiNiCoO_2)、鋰鎳鈷錳氧化物 (LiNiMnCoO_2)、鋰鎳鈷鋁氧化物 (LiNiCoAlO_2)及諸如此類。對於負電極而言，鈦酸鋰因具有良好之循環性質可作為石墨之替代，但其能量密度較低。諸如氧化錫及矽等其他石墨替代具有提供高能量密度之潛力。然而，已發現某些高容量負電極材

料因高的不可逆容量損失及差的放電及再充電循環而不適合商業化，二者與鋰嵌入/合金化所伴隨之結構變化及異常大的體積膨脹(尤其矽)相關。結構變化及大的體積變化會損壞電極之結構完整性，因而使循環效率降低。

目前正在研發可顯著增加相應電池之相應能量密度及功率密度的新穎正電極活性材料。尤其有應用前景之正電極活性材料係基於富含鋰之層-層組合物。具體而言，車輛應用可能期望電池容量之改良，且對於車輛應用而言，經過多次充電及放電循環後保持適宜之性能甚為重要。

【發明內容】

在第一態樣中，本發明係關於鋰離子電池，其包含：包含鋰金屬氧化物之正電極、負電極、位於該正電極與該負電極間之隔離件及補充鋰，其中該負電極包含矽且在C/3之速率下比容量為至少約500 mAh/g。

在又一態樣中，本發明係關於鋰離子電池，其包含：包含鋰金屬氧化物之正電極、負電極及位於該正電極與該負電極間之隔離件，其中該負電極包含矽、導電組份及聚合物黏合劑，其中該負電極具有至少約0.6 g/cm³之矽活性材料密度且可產生至少約3.5 mAh/cm²之電流密度。

在額外態樣中，本發明係關於鋰離子電池，其包含：包含鋰金屬氧化物之正電極、負電極、及位於該正電極與該負電極間之隔離件，其中該負電極包含矽、導電組份及聚合物黏合劑，其中該負電極包含基於矽之活性材料、聚合物黏合劑及約2重量%至約30重量%的碳纖維，碳纖維之平

均直徑為約25 nm至約250 nm且平均長度為約2微米至約25微米且其中該負電極之平均乾燥厚度為至少約25微米。

在其他態樣中，本發明係關於鋰離子電池，其包含：包含鋰金屬氧化物之正電極、負電極、位於該正電極與該負電極間之隔離件及可選補充鋰，其中該負電極包含基於矽之活性材料、導電組份及聚合物黏合劑，其中該黏合劑在未斷裂時伸長率為至少約50%且拉伸強度為至少約100 MPa。

此外，本發明係關於鋰離子電池，其包含：包含鋰金屬氧化物之正電極、負電極、位於該正電極與該負電極間之隔離件及可選補充鋰，其中該負電極包含基於矽之活性材料、導電組份及聚合物黏合劑，其中活性材料的量達到平衡以使參考正電極容量及參考負電極容量相對於彼此之差值在約5%內，其中該參考正電極容量係補充鋰供給之任一容量加上在C/20之速率下自4.6 V至2 V利用鋰箔反電極估算之正電極容量的總和且參考負電極容量係在C/20之速率下自0.01 V至1.5 V針對鋰箔進行估算。

另外，本發明係關於形成經碳塗覆之奈米矽組合物之方法，該方法包含：

將在室溫下為固體或液體之C₂-C₂₀有機組合物與奈米結構化矽熱解以形成與該奈米結構化矽結合之非晶形碳塗層，其中該有機組合物係以液體形式與奈米結構化矽結合。

此外，本發明係關於鋰離子電池，其包含：包含鋰金屬

氧化物之正電極、包含基於矽之活性材料之負電極及位於該正電極與該負電極間之隔離件，其中在4.5 V與2.0 V之間經過50次充電-放電循環後，該等電池展示至少約750 mAh/g的負電極活性材料及至少約150 mAh/g的正電極活性材料。

【實施方式】

已基於矽研發出用於鋰離子電池負電極之合意電池材料，其可奈米結構化及/或形成複合物。在一些實施例中，相應鋰離子電池可包含補充鋰，補充鋰可提供數種用途。具體而言，補充鋰可補償基於矽之負電極相對較大之不可逆容量損失並穩定高容量富含鋰之正電極活性材料。對於相關實施例而言，適宜之奈米結構化矽包括(例如)奈米微粒矽以及奈米多孔矽顆粒。在一些實施例中，複合物可包含碳組份，例如奈米級碳(纖維或顆粒)、石墨碳及/或熱解碳塗層。合意之熱解碳塗層可藉由以下方式形成：首先施加有機組合物與溶劑以獲得相對均勻塗層且然後將有機組合物熱解，形成碳塗層。可施加元素金屬塗層作為碳塗層之替代。所得高容量負電極材料與高容量富含鋰之正電極活性材料可有效循環。所得鋰離子電池因負電極活性材料及正電極活性材料二者可具有高比容量。

鋰已用於一次電池及二次電池二者中。鋰金屬對電池用途有吸引力之特徵在於其重量較輕及其係正電性最強之金屬的事實，且鋰離子電池亦可有利地利用該等特徵之各種態樣。已知某些形式之金屬、金屬氧化物及碳材料可經由

嵌入、合金化或類似機制將鋰離子納入其結構中。鋰離子電池通常稱為電池，其中負電極活性材料亦為鋰嵌入/合金化材料。

若元素鋰金屬本身用作陽極或負電極活性材料，則所得電池通常稱為鋰電池。剛開始循環時鋰電池可具有良好之性能，但在鋰金屬沈積時會形成樹枝狀結晶物，最終會破壞隔離件並導致電池失效。因此，市售基於鋰之二次電池通常已藉由使用負電極活性材料且使負電極容量相對於陰極或正電極稍微過量來避免鋰金屬沈積，該負電極活性材料經由嵌入/合金化或諸如此類在高於鋰沈積電壓下作業。若負電極包含鋰嵌入/合金化組合物，則電池可稱為鋰離子電池。

本文所述電池係使用包含鋰離子之非水性電解質溶液的鋰離子電池。在充電期間對於二次鋰離子電池而言，在脫出鋰離子並釋放電子之陰極(正電極)處發生氧化。在放電期間，在嵌入鋰離子並消耗電子之陰極處發生還原。除非另外指明，否則本文提及之性能值係針對室溫而言。

詞語「元素」在本文中係以其習用方式使用且係指週期表中之成員，其中若元素在組合物中則元素具有適當氧化態，且其中僅在指明呈元素形式時元素方呈其元素形式 M^0 。因此，金屬元素通常僅在其元素形式或金屬元素形式之相應合金中處於金屬狀態。換言之，除金屬合金外，金屬氧化物或其他金屬組合物通常並非金屬。

當鋰離子電池處於使用狀態時，自正電極及負電極吸收

及釋放鋰會引起電活性材料結構之變化。只要該等變化基本可逆，則材料之容量不會改變。然而，觀察到活性材料之容量隨著循環而不同程度地降低。因此，在多次循環後，電池之性能降至可接受值以下且需更換電池。另外，在電池之第一次循環時，通常具有不可逆之容量損失，該容量損失顯著大於隨後循環中每次循環之容量損失。不可逆容量損失等於新電池之充電容量與第一次放電容量之間的差。不可逆容量損失導致單元之容量、能量及功率相應降低，此係由於在初次循環期間電池材料之變化所致。

如下文所述，可向電池中納入補充鋰以補償由不可逆容量損失造成的循環容量損失。在傳統鋰離子電池中，用於循環之鋰僅由包含鋰之正電極活性材料供給。首先將電池充電以使鋰自正電極轉移至負電極中，然後位於負電極的鋰可參與電池放電。不可逆容量損失可能與初次充電/放電循環期間材料之不可逆變化相關。

對於鋰之吸入及釋放而言，由於元素矽具有極高之比容量，故其作為潛在負電極材料十分引人注目。矽與鋰形成的合金在理論上可具有與大於4個鋰原子/矽原子(例如， $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$)相一致的鋰含量。因此，矽之理論比容量約為4000-4400 mAh/g，顯著大於石墨之理論容量(約370 mAh/g)。據信石墨以約1個鋰原子/6個碳原子(LiC_6)之含量嵌入鋰。此外，與石墨類似，元素矽、矽合金、矽複合物及諸如此類相對於鋰金屬可具有低電勢。然而，矽在與鋰合金化時經歷極大的體積變化。已觀察到為初始體積的約

2倍至3倍或更多倍的體積膨脹，且大的體積變化與具有基於矽之負電極之電池之循環穩定性顯著降低有關。

此外，觀察到基於鋰之電池負電極中之元素矽在電池第一次充電/放電循環中具有大的不可逆容量損失(IRCL)。基於矽之陽極之高IRCL可消耗相當大部分的容量用於電池能量輸出。由於在傳統鋰離子電池中所有鋰均係由陰極(即，正電極)供給，故陽極(即，負電極)中之高IRCL會產生低能量電池。為補償大的陽極IRCL，可使用過量的陰極材料來供給額外的鋰並適當地平衡單元，從而產生更昂貴且更低能量密度的電池。如本文所述，補充鋰可另外供給鋰及因基於矽之材料之高IRCL所損失之相應容量。此外，可選擇基於矽之材料之設計以減小IRCL。亦已發現補充鋰可穩定富含鋰之高容量正電極活性材料。

已發現富含鋰之層-層金屬氧化物作為正電極活性材料可以相對較高之比容量循環。該等層-層材料作為新一代高容量正電極活性材料似乎十分有商業應用前景。電池之總體性能係基於負電極及正電極二者之容量及其相對平衡。當在電池中使用較高容量之正電極活性材料時，負電極活性材料比容量之改良在總體電池設計背景下可能更加重要。具有高容量之陰極材料意味著在電池中僅使用一小部分重量的高容量陰極即可達成與 LiCoO_2 電池相同之能量密度。使用較少的陰極材料來獲得相同性能可降低電池成本並減輕其重量。由此看來，富含鋰之層-層正電極活性材料與高容量基於矽之負電極活性材料之組合可提供尤其

合意之總體電池性能。

補充鋰可替代因負電極之不可逆容量損失無法循環之鋰。此外，已發現引入補充鋰可穩定基於富含鋰之層-層鋰金屬氧化物組合物之正電極。具體而言，對於該等富含鋰之金屬氧化物而言，補充鋰可穩定經過多次循環後的正電極組合物之容量。正電極活性材料之循環之改良進一步闡述於頒予 Amiruddin 等人之標題為「Lithium Ion Batteries With Supplemental Lithium」(下文「補充鋰申請案」)之共同待決美國專利申請案第 12/938,073 號中，該專利以引用方式併入本文中。

可提供相對較大比容量之層-層鋰金屬氧化物展示與電池初次充電期間材料之變化相關之顯著不可逆容量損失。與正電極相關之不可逆容量損失可導致鋰雖然能夠沈積於負電極中但隨後卻不能嵌入正電極活性材料中。由於電池組裝有在電池初次充電期間可完全加載鋰之鋰金屬氧化物，故來自正電極之該過量的鋰與引入至電池中之任一補充鋰發生分離。

可以多種方式將補充鋰提供至負電極。具體而言，適宜之方法包括(例如)向電池中引入元素鋰、納入可使活性鋰轉移至負電極活性材料之犧牲材料、或將鋰預加載至負電極活性材料中。在初次充電後，補充鋰與負電極活性材料結合，但一部分鋰會與不可逆反應副產物(例如固體電解質介面層)結合。

引入與陽極(即，負電極)結合之元素鋰可為引入補充鋰

之適當方式。具體而言，可使元素鋰粉末或箔與負電極結合以供給補充鋰。在一些實施例中，可將元素鋰粉末置於電極表面。在電極與電解質接觸時負電極內之補充鋰源(例如元素鋰)通常會引發與基於矽之活性材料之反應，由於該反應係自發的，故只要在電極結構內維持導電性即可。

在替代或額外實施例中，補充鋰源可與正電極(即，陰極)或與單獨犧牲電極結合。若補充鋰源與正電極或單獨犧牲電極結合，則電流在具有補充鋰之電極與負電極之間流動以維持各自之半反應，最終在負電極活性材料內達成補充鋰之替代，其中一部分補充鋰可能會在副反應(例如形成SEI層)或其他引起可逆容量損失之反應中消耗。

在其他實施例中，可在構造電池之前將補充鋰置於負電極活性材料中。舉例而言，可在組裝電池之前經由電化學嵌入/合金化將補充鋰嵌入活性材料中。為實施電化學沈積，可將基於矽之電極組裝至具有電解質及補充鋰源(例如鋰箔)之結構中。若元素鋰與活性材料在電解質存在下發生電接觸，則可自發地發生元素鋰與活性合金化/嵌入材料之反應。另一選擇為，可將該結構組裝至具有電解質及隔離件的單元中，該隔離件將基於矽之電極與具有補充鋰(例如鋰箔)之電極分開。可控制電流流經該單元以使鋰納入至基於矽之電極中。在沈積期望量的鋰後，可將基於矽之電極取出並組裝至最終鋰離子電池中。

對於基於石墨碳之電極而言，在循環(針對相對較多次

循環而言)後，在具有鋰金屬氧化物正電極活性材料之電池大體上完全放電後，發現電極具有可脫出之鋰。鋰自正電極活性材料以及補充之鋰供給至電池中。當與富含鋰之正電極活性材料聯合使用時，發現剩餘的鋰可穩定電池循環。此外，發現剩餘的鋰的量隨循環次數的增多而逐漸減少。基於對石墨碳電極之量測，預計具有補充鋰之基於矽之電極在具有鋰金屬氧化物正電極之電池放電後將展示可自電極脫出之剩餘的鋰。參見上文所提及之補充鋰申請案。

已提出奈米結構化矽可更好地調節矽鋰合金形成時所伴隨之大體積變化，同時展示相應電池性能降格隨著循環減小。適宜之奈米結構化矽包括(例如)奈米多孔矽及奈米微粒矽。如本文針對一些實施例所述，奈米結構化矽可與碳形成複合物及/或與其他金屬元素形成合金。設計改良之基於矽之材料之目的在於進一步穩定經循環後的負電極材料，同時保持高比容量且在一些實施例中減少第一次充電及放電循環時的不可逆容量損失。如本文所述，亦觀察到就電池性能而言，熱解碳塗層可穩定基於矽之材料。

就複合材料而言，可將奈米結構化矽組份與(例如)碳奈米顆粒及/或碳奈米纖維組合。舉例而言，可對該等組份實施研磨以形成複合物，其中該等材料最終結合在一起。通常，據信結合物(例如經較硬碳材料塗覆或以機械方式與較硬碳材料接合之較軟的矽)具有機械特性。在額外或替代實施例中，可對矽與金屬粉末實施研磨以形成合金，

其可具有相應奈米結構。可將碳組份與矽-金屬合金組合以形成多組份複合物。

合意之碳塗層可藉由使有機組合物熱解來形成。可在相對較高溫度(例如, 約800°C至約900°C)下使有機組合物熱解以形成硬非晶形塗層。在一些實施例中, 可將期望與基於矽之組份組合之有機組合物溶於適宜溶劑(例如水及/或揮發性有機溶劑)中。可將該分散液與基於矽之組合物充分混合。在對混合物進行乾燥以去除溶劑後, 可在游離氧氣氛中將期望混合物加熱以使有機組合物(例如有機聚合物、一些低分子固體有機組合物及諸如此類)熱解, 並形成碳塗層。碳塗層可使所得材料之容量得到令人驚奇之顯著改良。此外, 已發現環境友好有機組合物(例如糖及檸檬酸)係用於形成熱解碳塗層之合意前體。可施加元素金屬塗層(例如銀或銅)作為熱解碳塗層之替代以提供導電性並穩定基於矽之活性材料。元素金屬塗層可經由金屬鹽之基於溶液之還原來施加。

高容量基於矽之材料與高容量正電極活性材料組合時具有特別價值。通常, 陽極及陰極達到相對平衡可使得電池不再出現與未使用電極容量之成本相關之顯著浪費且用於避免與未使用電極容量相關之相應重量及體積。鋰離子電池中之兩個電極可同時獲得高容量結果。此外, 兩個電極之循環容量可獨立地衰減, 且兩個電極之容量遭受不可逆容量損失。具有富含鋰之層-層組合物之正電極可展示顯著第一次循環不可逆容量損失。然而, 高容量基於矽之陽

極通常可展示顯著大於正電極活性材料之對IRCL之貢獻。可選擇負電極活性材料之設計以減少IRCL，此對於在單元設計中減少過量陽極平衡可能具有重要意義。此外，可以類似方式設計正電極活性材料以減少與正電極相關之IRCL。此外，可使用補充鋰作為正電極額外容量之替代用以補償負電極之相對較大IRCL。藉由適當穩定負電極及正電極，兩個電極中具有高容量材料之電池經過至少中等次數的循環後，其兩個電極均可展示高比容量。

鋰離子電池結構

鋰離子電池通常包含正電極(陰極)、負電極(陽極)、位於該負電極與該正電極間之隔離件及包含鋰離子之電解質。電極通常與金屬集電器(例如金屬箔)相連。鋰離子電池係指負電極活性材料係在充電期間吸收鋰且在放電期間釋放鋰之材料的電池。參照圖1，示意性展示電池100，其具有負電極102、正電極104及位於負電極102與正電極104間之隔離件106。電池可包含多個正電極及多個負電極(例如呈堆疊形式)及適當放置的隔離件。與電極接觸之電解質經由位於相反極性之電極間之隔離件提供離子導電性。電池通常包含集電器108、110，二者分別與負電極102及正電極104相連。在本節中闡述了基本電池結構及組合物且在下文中將進一步闡述與補充鋰納入相關之修改。

由於電壓係陰極及陽極半單元電勢之間的差，故正電極活性材料及負電極活性材料之性質會影響所得電池之電壓。適宜之正電極活性材料闡述於下文中，且尤其令人感

興趣之材料係鋰金屬氧化物。適宜之負電極鋰嵌入/合金化組合物可包括(例如)石墨、合成石墨、焦炭、富勒烯、其他石墨碳、五氧化二鈮、錫合金、矽、矽合金、基於矽之複合物、氧化鈦、氧化錫及氧化鋰鈦(例如 Li_xTiO_2 , $0.5 < x \leq 1$ 或 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1/3$)。石墨碳與金屬氧化物之負電極組合物經由嵌入或類似製程吸收及釋放鋰。使矽及錫合金與鋰金屬形成合金，以自可相應地釋放鋰之合金吸收鋰並釋放鋰。尤其令人感興趣之負電極活性材料詳細闡述於下文中。

正電極活性組合物及負電極活性組合物通常係在相應電極中使用聚合物黏合劑固定至一起的粉末組合物。黏合劑與電解質接觸時可賦予活性顆粒離子導電性。適宜之聚合物黏合劑包括(例如)聚二氟亞乙烯、聚醯亞胺、聚環氧乙烷、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯酸酯、橡膠(例如，乙烯-丙烯-二烯單體(EPDM)橡膠或苯乙烯丁二烯橡膠(SBR))、其共聚物、或其混合物。具體而言，已發現可熱固化聚醯亞胺聚合物因其高機械強度而可能係合意的。下表提供聚醯亞胺聚合物之供給商及相應聚醯亞胺聚合物之名稱。

供給商	黏合劑
New Japan Chemical有限公司	Rikacoat PN-20
	Rikacoat EN-20
	Rikacoat SN-20
HD MicroSystems	PI-2525
	PI-2555
	PI-2556
	PI-2574
AZ Electronic Materials	PBI MRS0810H
Ube Industries有限 公司	U-Varnish S
	U-Varnish A
Maruzen petrochemical有限 公司	Bani-X(雙-烯丙基- 橋亞甲基四氫鄰苯 二甲醯亞胺)
Toyobo有限公司	Vyromax HR16NN

對於聚合物性質而言，用於電極應用之一些重要性質匯總於下表中。

黏合劑	伸長率(%)	拉伸強度(MPa)	彈性模數(psi)	黏度(P)
PVDF	5-20	31-43	160000	10-40
聚醯亞胺	70-100	150-300		40-60
CMC	30-40	10-15		30

PVDF係指聚二氟亞乙烯，且CMC係指羧甲基纖維素鈉。伸長率係指聚合物在斷裂前的伸長率百分比。一般而言，為適應基於矽之材料，期望伸長率為至少約50%且在又一實施例中至少約70%。同樣，期望聚合物黏合劑之拉伸強度為至少約100 Mpa且在又一實施例中至少約150

Mpa。可根據 ASTM D638-10 塑膠拉伸性質標準測試方法中之程序來量測拉伸強度，該標準測試方法以引用方式併入本文中。熟習此項技術者應認識到，本發明揭示內容涵蓋屬於以上明確範圍內之其他聚合物性質範圍且其屬於本發明揭示內容。黏合劑中之顆粒負載可較大，例如大於約 80 重量%。為形成電極，可將粉末與聚合物在適宜液體(例如用於聚合物之溶劑)中摻和。可將所得膏糊壓製成電極結構。

正電極組合物及可能負電極組合物通常亦包含與電活性組合物不同之導電粉末。適宜之補充導電粉末包括(例如)石墨、碳黑、金屬粉末(例如銀粉末)、金屬纖維(例如不銹鋼纖維)及諸如此類、及其組合。通常，正電極可包含約 1 重量%至約 25 重量%、且在其他實施例中約 2 重量%至約 15 重量%的不同導電粉末。熟習此項技術者應認識到，本發明揭示內容涵蓋屬於以上明確範圍內之其他導電粉末及聚合物黏合劑之量之範圍且其屬於本發明揭示內容。

電極通常與導電集電器相連以促進電子在電極與外部電路之間流動。集電器可包含金屬，例如金屬箔或金屬柵格。在一些實施例中，集電器可由鎳、鋁、不銹鋼、銅或諸如此類形成。電極材料可以薄膜形式澆鑄於集電器上。然後可(例如)在烘箱中對電極材料與集電器進行乾燥，以自電極去除溶劑。在一些實施例中，可對與集電器箔或其他結構接觸之乾燥電極材料施加(例如)約 2 kg/cm^2 至約 10 kg/cm^2 (千克/平方公分)之壓力。

隔離件位於正電極與負電極之間。隔離件係電絕緣的，同時在兩個電極之間提供至少所選離子傳導。可使用各種材料作為隔離件。市售隔離件材料通常自諸如聚乙烯及/或聚丙烯等聚合物形成，該等聚合物係可提供離子傳導之多孔板。市售聚合物隔離件包括(例如)Hoechst Celanese, Charlotte, N.C之Celgard®系列隔離件材料。同時，已研發出陶瓷-聚合物複合材料用於隔離件應用。該等複合材料隔離件可在較高溫度下穩定，且複合物可顯著降低燃燒風險。用於隔離件材料之聚合物-陶瓷複合物進一步闡述於頒予Hennige等人之標題為「Electric Separator, Method for Producing the Same and the Use Thereof」之美國專利申請案2005/0031942A中，該專利以引用方式併入本文中。用於鋰離子電池隔離件之聚合物-陶瓷複合物以商標Separion®自Evonik Industries, Germany購得。

將包含溶劑化離子之溶液稱為電解質，且在適當液體中溶解形成溶劑化離子之離子組合物稱為電解質鹽。用於鋰離子電池之電解質可包含一或多種所選鋰鹽。適當之鋰鹽通常具有惰性陰離子。適宜之鋰鹽包括(例如)六氟磷酸鋰、六氟砷酸鋰、雙(三氟甲基磺醯基亞胺)鋰、三氟甲烷磺酸鋰、叁(三氟甲基磺醯基)甲基化鋰、四氟硼酸鋰、高氯酸鋰、四氟鋁酸鋰、氟化鋰、二氟草酸硼酸鋰及其組合。傳統上，電解質包含1 M濃度的鋰鹽，但可使用更大或更小濃度。

對於令人感興趣之鋰離子電池而言，通常使用非水性液

體來溶解鋰鹽。溶劑通常不溶解電活性材料。適當之溶劑包含(例如)碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、2-甲基四氫呋喃、二噁烷、四氫呋喃、碳酸甲乙酯、 γ -丁內酯、二甲亞砷、乙腈、甲醯胺、二甲基甲醯胺、三甘醇二甲醚(三(乙二醇)二甲醚)、二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)、DME(甘醇二甲醚或1,2-二甲氧基乙烷或乙二醇二甲醚)、硝基甲烷及其混合物。用於高電壓鋰離子電池之尤其有用之溶劑進一步闡述於2009年12月4日申請之頒予Amiruddin等人('992申請案)之標題為「Lithium Ion Battery With High Voltage Electrolytes and Additives」之共同待決美國專利申請案12/630,992中。

本文所述電極可納入各種市售電池設計，例如棱形電池、纏繞式圓柱形電池、鈕扣電池或其他合理的電池形狀。電池可包含單一電極堆疊或複數個不同電荷之電極，該等電極中組裝成並聯及/或串聯電連接。可將適當導電片焊接(或類似方式)至集電器上，並可將所得捲繞或堆疊結構置於金屬筒或聚合物包中，其中負電極片及正電極片焊接至適當外部觸點上。將電解質添加至筒中，並密封筒以完成電池。目前所用之一些可再充電市售電池包括(例如)圓柱形18650電池(直徑為18 mm且長65 mm)及26700電池(直徑為26 mm且長70 mm)，但可使用其他電池尺寸。袋裝電池可如頒予Buckley等人之標題為「High Energy Lithium Ion Secondary Batteries」之已公開美國專利申請案2009/0263707中所述進行構造，該專利以引用方式併入

本文中。

正電極活性組合物

在一些實施例中，鋰離子電池正電極材料可為任一合理的正電極活性材料，例如具有六方晶格結構之化學計量層狀陰極材料，例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 或諸如此類；立方尖晶石陰極材料，例如 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 或諸如此類；橄欖石 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Co 、 Mn 、其組合及諸如此類) 型材料；層狀陰極材料，例如 $\text{Li}_{1+x}(\text{NiCoMn})_{0.33-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.3$) 系統；層-層複合物，例如 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiMO}_2$ ，其中 M 可為 Ni 、 Co 、 Mn 、其組合及諸如此類；及複合結構，如層狀尖晶石結構，例如 $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot \text{LiMO}_2$ 。在額外或替代實施例中，富含鋰之組合物可參考相對組成 LiMO_2 ，其中 M 係一或多種平均氧化態為 +3 之金屬。通常，富含鋰之組合物可近似地由式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 代表，其中 M 係一或多種金屬元素， x 係約 0.01 至約 0.33， y 係約 $x-0.2$ 至約 $x+0.2$ ，條件係 $y \geq 0$ ，且 z 係 0 至約 0.2。在層-層複合物組合物中， x 近似地等於 y 。一般而言，富含鋰之組合物中之額外鋰係在較高電壓下獲得，使得初次充電發生在相對較高電壓下以獲得額外容量。

尤其令人感興趣之富含鋰之正電極活性材料可近似地由式 $\text{Li}_{1+b}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 代表，其中 b 介於約 0.01 至約 0.3 之間， α 介於約 0 至約 0.4 之間， β 介於約 0.2 至約 0.65 之間， γ 介於 0 至約 0.46 之間， δ 介於約 0 至約 0.15 之間且 z 介於 0 至 0.2 之間，條件係 α 及 γ 二者不均為 0，且其中 A 係 Mg 、 Sr 、

Ba、Cd、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb、Cr、Fe、V、Li或其組合。熟習此項技術者應認識到，本發明揭示內容涵蓋屬於以上明確組成範圍內之其他參數值範圍且其屬於本發明揭示內容。為簡化本節中之以下論述，未進一步論述可選氟摻雜劑。合意之含有氟摻雜劑之富含鋰之組合物進一步闡述於頒予Kumar等人之標題為「Fluorine Doped Lithium Rich Metal Oxide Positive Electrode Battery Materials With High Specific Capacity and Corresponding Batteries」之共同待決美國專利申請案12/569,606中，該專利以引用方式併入本文中。以其中A為鋰之組合物取代Mn作為摻雜劑闡述於頒予Venkatachalam等人之標題為「Lithium Doped Cathode Material」之共同待決美國專利申請案12/870,295中，該專利以引用方式併入本文中。由+2金屬陽離子摻雜劑(例如 Mg^{+2})獲得之特定性能屬性闡述於頒予Karthikeyan等人之標題為「Doped Positive Electrode Active Materials and Lithium Ion Secondary Batteries Constructed Therefrom」之共同待決美國專利申請案12/753,312中，該專利以引用方式併入本文中。

若 $b+\alpha+\beta+\gamma+\delta$ 近似地等於1，則具有上式之正電極材料可近似地以二組份寫法表示為 $x Li_2M'O_3 \cdot (1-x) LiMO_2$ ，其中 $0 < x < 1$ ，M係一或多種平均化合價為+3之金屬陽離子，其中在一些實施例中，至少一個陽離子為Mn離子或Ni離子且其中M'係一或多種平均化合價為+4之金屬陽離子(例如

Mn⁺⁴)。據信層-層複合物晶體結構具有利用過量的鋰維持材料穩定性之結構。舉例而言，在富含鋰之材料之一些實施例中，Li₂MnO₃材料可在結構上與層狀LiMO₂組份結為一體，其中M代表所選非鋰金屬元素或其組合。該等組合物通常闡述於(例如)頒予Thackeray等人之標題為「Lithium Metal Oxide Electrodes for Lithium Cells and Batteries」之美國專利6,680,143中，該專利以引用方式併入本文中。

最近，已發現可藉由組合物化學計量之特定設計來改造正電極活性材料之性能屬性。尤其令人感興趣之正電極活性材料可近似地以二組份寫法表示為x Li₂MnO₃ · (1-x) LiMO₂，其中M係一或多種平均化合價為+3之金屬元素且該等金屬元素中之一者係Mn且另一金屬元素係Ni及/或Co。一般而言，0<x<1，但在一些實施例中0.03≤x≤0.55，在其他實施例中0.075≤x≤0.50，在額外實施例中0.1≤x≤0.45，且在其他實施例中0.15≤x≤0.425。熟習此項技術者應認識到，本發明揭示內容涵蓋屬於以上參數x之明確範圍內之其他範圍且其屬於本發明揭示內容。舉例而言，M可為鎳、鈷及錳之組合，舉例而言，其在初始鋰錳氧化物內可處於氧化態Ni⁺²、Co⁺³及Mn⁺⁴。該等組合物之總式可寫成Li_{2(1+x)/(2+x)}Mn_{2x/(2+x)}M_{(2-2x)/(2+x)}O₂。在該總式中，錳之總量具有以二組份寫法列舉之兩種成份之貢獻。因此，在某種意義上組合物富含錳。

在一些實施例中，M可寫成Ni_uMn_vCo_wA_y。對於其中y=0

之實施例而言，此簡化為 $\text{Ni}_u\text{Mn}_v\text{Co}_w$ 。若M包括Ni、Co、Mn及視情況A，則組合物可替代地以二組份寫法及單組份寫法寫成下列：



其中 $u+v+w+y \approx 1$ 且 $b+\alpha+\beta+\gamma+\delta \approx 1$ 。該兩個式之和解法形成以下關係：

$$b = x/(2+x),$$

$$\alpha = 2u(1-x)/(2+x),$$

$$\beta = 2x/(2+x) + 2v(1-x)/(2+x),$$

$$\gamma = 2w(1-x)/(2+x),$$

$$\delta = 2y(1-x)/(2+x),$$

且同樣，

$$x = 2b/(1-b),$$

$$u = \alpha/(1-3b),$$

$$v = (\beta - 2b)/(1-3b),$$

$$w = \gamma/(1-3b),$$

$$y = \delta/(1-3b)。$$

在一些實施例中，期望使 $u \approx v$ ，以使 $\text{Li Ni}_u\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{A}_y\text{O}_2$ 近似地變成 $\text{Li Ni}_u\text{Mn}_u\text{Co}_w\text{A}_y\text{O}_2$ 。在該組合物中，當 $y=0$ 時，Ni、Co及Mn之平均化合價為+3，且若 $u \approx v$ ，則該等元素可具有近似於 Ni^{+2} 、 Co^{+3} 及 Mn^{+4} 之化合價以達成平均化合價。當假設鋰被完全脫出時，所有元素轉至+4價。當材料在電池中循環時，Ni及Mn之平衡可使Mn保持在+4價。

此平衡可避免形成 Mn^{+3} ，其與Mn溶於電解質中及相應容量損失相關。

在其他實施例中，組合物可基於上式進行變化，以使 $LiNi_{u+\Delta}Mn_{u-\Delta}Co_wA_yO_2$ ，其中絕對值 Δ 通常不超過約0.3(即， $-0.3 \leq \Delta \leq 0.3$)，在額外實施例中不超過約0.2 ($-0.2 \leq \Delta \leq 0.2$)，在一些實施例中不超過約0.175 ($-0.175 \leq \Delta \leq 0.175$)且在其他實施例中不超過約0.15 ($-0.15 \leq \Delta \leq 0.15$)。上文給出x之合意範圍。其中 $2u+w+y \approx 1$ ，參數之合意範圍在一些實施例中係 $0 \leq w \leq 1$ 、 $0 \leq u \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ (條件係 $u+\Delta$ 及 w 二者不均為0)，在其他實施例中， $0.1 \leq w \leq 0.6$ 、 $0.1 \leq u \leq 0.45$ 、 $0 \leq y \leq 0.075$ ，且在額外實施例中 $0.2 \leq w \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq u \leq 0.4$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 。熟習此項技術者應認識到，本發明揭示內容涵蓋屬於上述明確範圍內之其他組成參數範圍且其屬於本發明揭示內容。本文所用寫法(值1 \leq 變量 \leq 值2)暗示性地假定值1及值2係近似量。可獲得期望電池性能屬性之組合物之改造進一步闡述於頒予Lopez等人之標題為「Layer-Layer Lithium Rich Complex Metal Oxides With High Specific Capacity and Excellent Cycling」共同待決美國專利申請案第12/869,976號中，該專利以引用方式併入本文中。

用於正電極活性材料之本文所代表之式係基於起始材料在合成中之莫耳量，其可精確測定。就多金屬陽離子而言，通常據信將該等多金屬陽離子定量地納入最終材料中，其中無自產物組合物產生金屬損失之已知顯著途徑。當然，該等金屬中多數具有多個氧化態，其與電池之活性

有關。由於存在多個氧化態及多種金屬，故通常基於反應物金屬之結晶結構、電化學性能及比例僅粗略估計關於氧之精確化學計量，如業內習用。然而，基於結晶結構，合理地估計關於氧之總化學計量。本段及本文相關問題中所論述之所有方案係在業內常見且係關於此領域中該等問題之早已確立之方法。

已對組合物中具有鎳、鈷、錳及額外可選金屬陽離子並展示高比容量性能之本文所述期望富含鋰之金屬氧化物材料實施共沉澱製程。除高比容量之外，該等材料可展示良好之振實密度，使得材料在固定體積應用中達成高總容量。特定而言，藉由共沉澱製程形成之富含鋰之金屬氧化物組合物可以經塗覆形式使用以產生下列實例中之結果。

特定而言，基於共沉澱之合成方法已適於合成如上文所述具有式 $\text{Li}_{1+b}\text{Ni}_a\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 之組合物。在共沉澱方法中，將金屬鹽以期望莫耳比率溶於水性溶劑(例如純淨水)中。適宜之金屬鹽包括(例如)金屬乙酸鹽、金屬硫酸鹽、金屬硝酸鹽及其組合。通常選擇介於1 M與3 M間之溶液濃度。可根據產物材料之期望式來選擇金屬鹽的相對莫耳量。同樣，可以適當莫耳量引入摻雜劑元素以及其他金屬鹽以使摻雜劑納入沉澱材料中。然後可(例如)藉由添加 Na_2CO_3 及/或氫氧化銨來調節溶液之pH以沉澱具有期望量金屬元素的金屬氫氧化物或碳酸鹽。通常，可將pH調節至位於約6.0至約12.0之間之值。可加熱溶液並攪拌以促進氫氧化物或碳酸鹽沉澱。然後可自溶液分離出所沉澱之金屬

氫氧化物或碳酸鹽，洗滌並乾燥以形成粉末，隨後進一步處理。舉例而言，乾燥可於烘箱中在約110°C下實施約4小時至約12小時。熟習此項技術者應認識到，本發明揭示內容涵蓋屬於上述明確範圍內之其他製程參數範圍且其屬於本發明揭示內容。

然後可使收集之金屬氫氧化物或碳酸鹽粉末經受熱處理以將氫氧化物或碳酸鹽組合物轉化成相應氧化物組合物同時去除水或二氧化碳。通常，熱處理可在烘箱、爐或諸如此類中實施。熱處理可在惰性氣氛或存在氧之氣氛中實施。在一些實施例中，可將材料加熱至至少約350°C之溫度且在一些實施例中約400°C至約800°C之溫度以將氫氧化物或碳酸鹽轉化成氧化物。熱處理通常可實施至少約15分鐘，在其他實施例中約30分鐘至24小時或更長，且在其他實施例中約45分鐘至約15小時。可在又一較高溫度下再次實施熱處理以改良產物材料之結晶度。此用於形成結晶產物之煅燒步驟通常在至少約650°C、且在一些實施例中約700°C至約1200°C、且在其他實施例中約700°C至約1100°C之溫度下實施。用以改良粉末之結構性質的煅燒步驟通常可實施至少約15分鐘、在其他實施例中約20分鐘至約30小時或更長、且在其他實施例中約1小時至約36小時。視需要，加熱步驟可與適當溫度斜坡上升組合以產生期望材料。熟習此項技術者應認識到，本發明揭示內容涵蓋屬於上述明確範圍內之其他溫度及時間範圍且其屬於本發明揭示內容。

鋰元素可在製程之一或多個所選步驟中納入材料中。舉例而言，鋰鹽可在實施沉澱步驟之前或之後經由添加水合鋰鹽來納入溶液中。以此方法，將鋰物質以與其他金屬相同之方式納入氫氧化物或碳酸鹽材料中。另外，由於鋰之性質，鋰元素可在固態反應中納入材料中而不會不利地影響所得產物組合物之性質。因而，舉例而言，可將適當量的通常為粉末之鋰源(例如 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 LiOH 、 Li_2CO_3 或其組合)與所沉澱之金屬碳酸鹽或金屬氫氧化物混合。然後使粉末混合物繼續經受加熱步驟以形成氧化物且然後形成結晶終產物材料。

氫氧化物共沉澱製程之其他細節闡述於頒予 Venkatachalam 等人之標題為「Positive Electrode Material for Lithium Ion Batteries Having a High Specific Discharge Capacity and Processes for the Synthesis of these Materials」之已公開美國專利申請案 2010/0086853A 中，該專利以引用方式併入本文中。碳酸鹽共沉澱製程之其他細節闡述於頒予 Lopez 等人之標題為「Positive Electrode Materials for High Discharge Capacity Lithium Ion Batteries」之已公開美國專利申請案 2010/0151332A 中，該專利以引用方式併入本文中。

此外，已發現塗覆正電極活性材料可改良基於鋰之電池之循環。塗覆通常亦可有效減少電池之不可逆容量損失並增加比容量。可選擇塗層材料之量以加強所觀察之性能改良。適宜之塗層材料可包含金屬氟化物、金屬氧化物、金

屬非氟鹵化物或金屬磷酸鹽，通常據信該等材料在電池循環期間具有電化學惰性。以下實例中之結果係由經金屬氟化物塗覆之材料獲得。

舉例而言，金屬氟化物組合物作為陰極活性材料(尤其 LiCoO_2 及 LiMn_2O_4)之塗層之一般用途闡述於頒予Sun等人之標題為「Cathode Active Material Coated with Fluorine Compound for Lithium Secondary Batteries and Method for Preparing the Same」之已公開PCT申請案WO 2006/109930A中，該專利以引用方式併入本文中。具有經適當改造厚度之改良之金屬氟化物塗層闡述於頒予Lopez等人之標題為「Coated Positive Electrode Materials for Lithium Ion Batteries」之共同待決美國專利申請案第12/616,226號('226申請案)中，該專利以引用方式併入本文中。適宜之金屬氧化物塗層進一步闡述於(例如)頒予Karthikeyan等人之標題為「Metal Oxide Coated Positive Electrode Materials for Lithium-Based Batteries」之共同待決美國專利申請案第12/870,096號中，該專利以引用方式併入本文中。非氟化物金屬鹵化物作為合意陰極活性材料塗層之發現闡述於頒予Venkatachalam等人之標題為「Metal Halide Coatings on Lithium Ion Battery Positive Electrode Materials and Corresponding Batteries」之共同待決美國專利申請案第12/888,131號中，該專利以引用方式併入本文中。一般而言，塗層之平均厚度可不超過25 nm，在一些實施例中約0.5 nm至約20 nm，在其他實施例中約1 nm至

約 12 nm，在其他實施例中 1.25 nm 至約 10 nm 且在額外實施例中約 1.5 nm 至約 8 nm。熟習此項技術者應認識到，本發明揭示內容涵蓋屬於上述明確範圍內之其他塗層材料範圍且其屬於本發明揭示內容。

金屬氟化物塗層可使用基於溶液之沉澱方法進行沈積。可將期望金屬之可溶組合物溶於適宜溶劑(例如水性溶劑)中。然後，可逐漸向分散液/溶液中添加 NH_4F 以沉澱金屬氟化物。可選擇塗層反應物之總量以形成期望厚度之塗層，且塗層反應物之比率可基於塗層材料之化學計量。在自溶液去除經塗覆電活性材料後，可對材料進行乾燥並加熱(通常高於約 250°C)，以完成經塗覆材料之形成。加熱可在氮氣氛或其他實質上無氧的氣氛下實施。

氧化物塗層通常係經由將前體塗層沈積於活性材料之粉末上來形成。然後加熱前體塗層以形成金屬氧化物塗層。適宜前體塗層可包含相應金屬氫氧化物、金屬碳酸鹽或金屬硝酸鹽。可經由沉澱製程沈積金屬氫氧化物及金屬碳酸鹽前體塗層，此乃因添加氫氧化銨及/或碳酸銨可用於沉澱相應前體塗層。可將前體塗層加熱(通常高於約 250°C) 分解前體，形成氧化物塗層。

負電極活性材料

合意之高容量負電極活性材料可基於奈米結構化矽材料及/或具有奈米結構化碳材料之複合物。具體而言，奈米結構化矽可包含元素矽奈米顆粒及/或多孔元素矽、以及其相應矽合金及複合物。矽可與各種可具有高容量之材料

形成合金(就進一步與鋰形成合金而言)且矽合金可替代矽(就可提供適當循環之高容量基於矽之材料之評價而言)。奈米結構化材料相對於塊狀矽可提供高表面積及/或高空隙體積。藉由適應材料體積變化，在矽-鋰合金化期間據信奈米結構化矽可提供至少在一定程度上調節體積膨脹並減小對材料之應力。此外，奈米結構化矽之適應性會使得在循環時材料之不可逆結構變化相應地減少，使得在循環時負電極性能降格更為緩慢，且由負電極形成之電池經過多次電池循環後可具有令人滿意之性能。矽或矽合金與奈米結構化碳所形成之複合物可為複合物奈米結構提供支撐，其因改良之循環亦可在機械上穩定結構。

此外，可將碳塗層施加至基於矽之材料上以改良導電性，且就改良循環及減少不可逆容量損失而言，碳塗層似乎亦可穩定基於矽之材料。在尤其令人感興趣之實施例中，可將已溶於適宜溶劑中之有機組合物可與活性組合物混合並乾燥，以使用碳塗層前體塗覆活性組合物。然後可在游離氧氣氛中使經前體塗覆之組合物熱解以使有機前體轉化為碳塗層，例如硬碳塗層。已發現經碳塗覆之組合物可改良負電極活性材料之性能。

在一些實施例中，負電極活性材料包含碳材料與基於矽之材料之複合物。矽材料、碳材料或二者可奈米結構化，且然後可將該等奈米結構化組份組合以形成矽組份與碳組份之複合物。舉例而言，可將複合物之組份在一起研磨以形成複合物，其中成份材料緊密結合，但通常不發生合金

化。通常預計組份材料在複合物中將表現其自身之奈米結構特性，儘管相對於組份材料之表徵較少建立複合物之表徵。特定而言，複合材料可具有奈米級初始材料所表現出的尺寸、多孔性或其他高表面積特性。在一些實施例中，負電極活性材料可包含上面塗覆有基於矽之材料之碳奈米纖維及/或碳奈米顆粒。

在一些實施例中，基於矽之負電極活性材料可包含矽-金屬複合物，例如介金屬材料及/或合金。合金係金屬元素之均質混合物或固溶體，視情況具有一定量的溶於金屬中之非金屬原子。介金屬材料係具有兩種或更多種金屬/類金屬元素之固相，視情況具有非金屬元素並具有與成份材料晶體不同之結構。矽-金屬介金屬/合金可由多種可或不可與鋰合金化之元素金屬形成。此外，可選擇矽-金屬介金屬合金組合物以使未與鋰合金化之介金屬合金內之活性金屬元素有助於負電極活性材料之導電性，從而減少由其所形成之單元之阻抗。基於矽之介金屬合金通常闡述於頒予 Kumar 等人之標題為「High Energy Lithium Ion Batteries With Particular Negative Electrode Compositions」之已公開美國專利申請案 2009/0305131A(下文'131申請案)中，該專利以引用方式併入本文中。

此外，負電極活性材料可包含經碳塗覆之基於矽之材料，該等材料可為矽-碳複合物、矽介金屬/合金或其組合。不欲受理論限制，據信在矽-鋰合金化期間碳塗層及/或碳奈米纖維-奈米顆粒可為膨脹的基於矽之材料提供結

構穩定性。具體而言，據信碳塗層及/或碳奈米纖維-顆粒可充當緩衝層，藉此在體積膨脹期間減小對基於矽之材料之應力。已觀察到使用經碳塗覆之基於矽之材料可達成合意之電池性能。

可基於本文所述改良之參數之組合引入基於矽之活性材料以形成改良之電極結構。具體而言，鑒於循環期間活性材料之顯著變化，選擇合意之導電組份可提供改良之電極設計且合意之聚合物黏合劑可提供適用於電極設計之期望機械性質。基於該等組合特徵，基於矽之電極可由密度為至少約 0.6 g/cm^3 之具有至少合理性能之基於矽之活性材料形成，在其他實施例中至少約 0.7 g/cm^3 且在其他實施例中至少約 0.75 g/cm^3 。同樣，基於矽之電極可具有至少約25微米之平均乾燥厚度，在其他實施例中至少約30微米且在額外實施例中至少約50微米，其可相當於至少約 2 mg/cm^2 之活性材料負載。所得基於矽之電極可展示至少約 3.5 mAh/cm^2 之電流密度，在其他實施例中至少約 4.5 mAh/cm^2 且在額外實施例中至少約 5 mAh/cm^2 。熟習此項技術者應認識到，本發明揭示內容涵蓋屬於以上明確範圍內之其他負電極參數範圍且其屬於本發明揭示內容。

奈米顆粒矽

如上文所說明，適宜之奈米結構化矽可包含奈米微粒矽。負電極活性材料可期望單獨或以複合物形式包含矽奈米顆粒。矽奈米顆粒可提供可期望在矽-鋰合金化期間適應材料體積變化之高表面積材料。一般而言，奈米顆粒矽

可包含非晶形及/或結晶矽奈米顆粒。在一些實施例中結晶矽奈米顆粒因其相對於非晶形矽奈米顆粒導電性更大而可能係合意的。此外，對於本文關注之奈米顆粒矽材料而言，矽奈米顆粒可未經摻雜或經摻雜。經摻雜之奈米顆粒因導電性相對於未經摻雜之矽奈米顆粒有所增加而可能係合意的。就經摻雜之奈米顆粒組合物而言，p型摻雜可藉由向矽奈米顆粒中納入摻雜劑(例如硼或鋁)來達成。N型摻雜可(例如)藉由向矽奈米顆粒中納入已知n型摻雜劑元素(例如磷、砷或銻)來達成。矽奈米顆粒之摻雜劑濃度可為約 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 至約 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。

本文所用之奈米顆粒矽可包含平均初級粒徑不超過約500 nm之亞微米顆粒，在其他實施例中不超過約250 nm，且在額外實施例中不超過約200 nm。粒徑係指沿顆粒主軸之平均直徑。初級顆粒尺寸係指在透射電子顯微圖片中可見之微粒尺寸，且初級顆粒可或不可展示一定程度的聚結及/或熔合。初級粒徑通常反應顆粒收集之表面積，其係作為電池活性材料之重要性能參數。BET表面積可介於約 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 之間，在其他實施例中約 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 。可(例如)使用市售儀器來估算BET表面積。熟習此項技術者應認識到，本發明揭示內容涵蓋屬於上述明確範圍內之其他粒徑及表面積範圍且其屬於本發明揭示內容。

適宜之矽奈米顆粒可自Sigma Aldrich或Nanostructured and Amorphous Materials公司購得。此外，可使用鐳射熱

解來產生未經摻雜及經摻雜之結晶矽奈米顆粒。使用鐳射熱解來合成具有所選組成及窄分佈初級粒徑之矽奈米顆粒的說明闡述於頒予Hieslmair等人之標題為「Silicon/Germanium Particle Inks, Doped Particles, Printing And Processes for Semiconductor Applications」之美國專利申請公開案第2008/0160265號中，該專利以引用方式併入本文中。已提出將矽奈米作為合意之負電極活性材料，如頒予Cui等人之標題為「Nanowire Battery Methods and Arrangements」之美國專利7,816,031中所述，該專利以引用方式併入本文中。

多孔矽

奈米結構化矽之另一適宜之形式包含具有奈米結構化孔之多孔矽顆粒，且負電極活性材料可期望包含多孔矽及/或其複合物。多孔矽可具有改良之循環行為，此乃因其高表面積及/或空隙體積可有助於調節鋰合金化及去合金化所伴隨之體積變化。對於本文令人感興趣之材料而言，多孔矽可未經摻雜或經摻雜。在一些實施例中，經摻雜多孔矽可為合意的，此乃因其相對於未經摻雜多孔矽具有更大之導電性。

在一些實施例中，多孔顆粒可具有不超過約5微米之平均直徑，在其他實施例中不超過約1微米且在額外實施例中約100奈米至約5奈米。由於孔可直接增加顆粒之有效及所量測之表面積，故多孔性可以BET表面積表示。在一些實施例中，BET表面積可為至少1 m²/g，在又一實施例中

至少 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 且在其他實施例中 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 。熟習此項技術者應認識到，本發明揭示內容涵蓋其他平均粒徑及 BET 表面積範圍且其屬於本發明揭示內容。

在一些實施例中，可藉由對矽晶圓實施電化學蝕刻以在塊狀矽上形成經摻雜及未經摻雜之多孔矽。用於半導體應用及其他電子應用之矽晶圓可自市面購得。電化學蝕刻可包含在電化學單元中蝕刻矽晶圓。電化學單元可與負電極組裝在一起，該負電極係由矽晶圓形成並跨越電解質-蝕刻溶液中之正電極組裝。然後在電極兩端施加所選電流密度且所產生之電流誘導在電化學單元中蝕刻矽，其中在最接近正電極之矽晶圓區域蝕刻最顯著。正電極通常可包含元素金屬，例如鉑或其他金屬，且電解質溶液通常可包含氫氟酸 (HF)、水 (H_2O) 及乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 之混合物。其他合理的醇可用於替代乙醇。通常，蝕刻溶液可以約 25 重量% 至約 80 重量% 之濃度包含醇。此外，適宜之蝕刻溶液可包含約 5 重量% 至約 50 重量% 的 HF。熟習此項技術者應認識到，本發明揭示內容涵蓋屬於上文明確範圍內之其他濃度範圍且其屬於本發明揭示內容。若期望 n 型經摻雜或 p 型經摻雜之多孔矽，則負電極分別係由 n 型經摻雜或 p 型經摻雜之矽晶圓形成。

在電化學蝕刻中，所得多孔矽晶圓之多孔性及孔徑二者均可藉由下列來控制：起始晶圓以及矽晶圓之類型、摻雜程度及結晶定向、電流密度、電解質溶液濃度、及蝕刻時間。通常，多孔性可隨電流密度之增加及/或電解質溶

液中HF濃度之降低而增加。對於本文令人感興趣之多孔矽材料而言，電流密度可為(例如)不超過約 500 mA/cm^2 且在其他實施例中約 300 mA/cm^2 至約 1 mA/cm^2 。合意之蝕刻時間係約5分鐘至約10小時且在其他實施例中約10分鐘至約5小時。若期望，可對矽基板實施輻照以增加導電性，繼而預計可增加蝕刻速率。對於n型結晶矽而言可能尤其需要輻照以誘使孔洞形成，據信該等孔洞可促進蝕刻。適宜之光源包括(例如)鎢絲燈、鹵素燈或其他明亮的白色光源。為完成該製程，可使電流密度在短期內顯著增加以使經蝕刻矽自基板表面分離，並可將所收穫的經分離矽研磨成多孔矽顆粒。用於分層之電流密度可接近臨界密度，在臨界密度時電拋光製程最顯著。端視HF濃度，用於分離經蝕刻矽之電流密度可為約 150 mA/cm^2 至約 800 mA/cm^2 。

多孔矽顆粒可由經蝕刻晶圓(例如剛才所述經電化學蝕刻方法處理之晶圓)形成。在實施初始蝕刻以在塊狀矽上產生具有期望平均孔徑及多孔性之多孔矽層後，可藉由增加蝕刻電流密度使多孔矽層自塊狀矽釋放出來並進一步攪動以形成多孔矽奈米顆粒。另一選擇為，未經摻雜及經摻雜之多孔矽奈米顆粒可藉由對塊狀矽實施染色蝕刻來形成。在染色蝕刻中，可將矽晶圓或諸如此類浸入包含HF及硝酸之溶液中。通常，相對於如上文所述利用陽極處理方法所形成之多孔矽，染色蝕刻得到減小之均勻性及再現性。藉由染色蝕刻合成具有所選組成之多孔矽奈米顆粒之說明闡述於頒予Li等人之標題為「Method of Producing

Silicon Nanoparticles from Stain-Etching and Silicon Nanoparticles From Stain-Etched Silicon Powder」之美國專利第7,514,369號中，該專利以引用方式併入本文中。

矽-金屬介金屬材料及/或合金

在一些實施例中，負電極活性組合物可包含矽-金屬合金及/或介金屬材料。適宜之矽-金屬介金屬合金闡述於頒予Kumar等人之標題為「High Energy Lithium Ion Batteries With Particular Negative electrode Compositions」之已公開美國專利申請案2009/0305131A中，該專利以引用方式併入本文中。合金/介金屬材料可由式 $Si_xSn_qM_yC_z$ 代表，其中 $(q+x) > 2y+Z$ 、 $q \geq 0$ 、 $z \geq 0$ ，且M係選自下列之金屬：錳、鉬、鈮、鎢、鈹、鐵、銅、鈦、鈇、鉻、鎳、鈷、鋳、鉍及其組合。亦參見頒予Le之標題為「Silicon-Containing Alloys Useful as Electrodes for Lithium-Ion Batteries」之已公開美國專利申請案2007/0148544A，該專利以引用方式併入本文中。在本文所述材料中，通常可選擇碳材料及處理條件以使碳與不矽形成組合物。在實例中所述之合金中， $z = 0$ 且 $q = 0$ ，使得式簡化為 Si_xM_y ，其中 $x > 2y$ 。給出 $M = Fe$ 或 Cu 之實例。可藉由適當研磨來形成合金。

奈米級碳纖維及顆粒

碳奈米纖維及/或碳奈米顆粒提供良好之導電性且可為奈米結構化矽提供支撐結構以便可減小與鋰形成合金時所產生的應力。碳奈米纖維可獲得或可使用揮發性有機組合物及觸媒在適宜之熱反應中來合成。合成碳奈米纖維之一

種方法闡述於頒予Choi等人之標題為「Anode Active Material Hybridizing Carbon Nanofiber for Lithium Secondary Battery」之已公開美國專利申請案2009/0053608中，該專利以引用方式併入本文中。碳纖維可自多個供給商購得。適宜之供給商匯總於下表中，下表分為兩個部分。

纖維	公司	產品ID	長度(μm)	直徑(nm)
1	Showa Denko	VGCF-H	10-20	150
2	Nano-vision tech	GNF-100	約30	約200
3		GNF-L	約30	約300
4	Nanostructured & amorphous materials公司	GNF	10-40	OD為200-500且芯部為1-10
5	Zoltek	PANEX 30	150-200	7400
6		PANEX 32	100-200	約7200
7	E&L enterprises	PC100	80-100	7000
8	Kureha	KCF100	130-1000	15000
9		KGF200	100 -1000	14500
10	Cytek carbon公司	Cytek	10	
11	Pyrograph products公司	PR19-XT-HHT		150
12		PR25-XT-HHT		100
13	SGL group carbon	SIGRAFIL		8000

纖維	粉末電阻率 (W-cm)	比表面 積(m ² /g)	體密度 (g/cm ³)	真密度 (g/cm ³)	純度
1	在0.8 g/cm ³ 下 0.01-0.015	13	0.04	2	灰分為0.1%
2		100-300	0.15-0.18		> 90%
3		100	0.12-0.15		> 90%
4	在0.8 g/cm ³ 下 約0.06	< 25	0.15-0.25	1.9	約99.8%及 0.2% Fe
5	0.0014		0.44	1.75	99%
6	0.0015		0.44	1.81	>95%
7			0.3		>92%
8	0.15			1.63	>95%
9	0.5			1.6	>99%
10	0.012			1.9	
11		15-25			Fe < 100 ppm
12		約40			Fe < 100 ppm
13				1.75	> 95%

一般而言，適宜之碳奈米纖維可具有約25 nm至約250 nm之平均直徑且在其他實施例中，約30 nm至約200 nm，且具有約2微米至約25微米之平均長度，且在其他實施例中，約4微米至約20微米。熟習此項技術者應認識到，本發明揭示內容涵蓋屬於上述明確範圍內之其他奈米纖維平均直徑及長度範圍且其屬於本發明揭示內容。

同樣，在適當複合物中可使用熱解碳顆粒(例如，碳黑)作為支撐。碳黑可具有不超過約250 nm之平均粒徑，且在一些實施例中不超過約100 nm，以及屬於該等範圍內之適宜子範圍。碳黑可容易地自多個供給商(例如 Cabot

Corporation and Timcal有限公司，Switzerland(乙炔黑，Super P™))購得。

碳與奈米結構化矽之複合物

可期望形成奈米級碳顆粒及/或纖維與矽(例如奈米結構矽)之複合物。為形成複合物，可獲得及/或製得成份材料並將其組合以在材料組份之間引入強的機械相互作用。複合物可包含(例如)上面塗覆有矽之奈米碳組份、埋於多孔矽顆粒孔中之碳組份或其他相互作用或相互作用之組合。一般而言，無需明確表徵複合物各成份間之相互作用類型。但已發現複合物在鋰離子電池中展示合意之電池性能。一般而言，複合物可包含至少約5重量%的矽/矽合金，在其他實施例中，約7.5重量%至約95重量%且在額外實施例中約10重量%至約90重量%的矽/矽合金，例如奈米結構化矽。熟習此項技術者應認識到，本發明揭示內容涵蓋屬於上述明確範圍內之其他矽/矽合金組成範圍且其屬於本發明揭示內容。

在一些實施例中，可藉由對奈米結構化矽與碳纖維及/或碳奈米顆粒實施研磨來形成奈米結構化矽複合物。研磨製程可包含(例如)罐磨及/或球磨(例如行星式球磨)。球磨且類似地罐磨涉及使用碾磨介質實施碾磨，然後可自經碾磨材料實質上去除碾磨介質。行星式球磨機係其中磨機包含太陽輪(sun-wheel)、至少一個以偏心方式安裝於太陽輪上之碾磨罐、及複數個存於碾磨罐內之混合球的球磨類型。在作業時，碾磨罐繞其自身軸旋轉並繞太陽輪之共軸

反向旋轉。

可基於期望奈米結構化矽複合物組成及結構選擇合意之球磨轉速及球磨時間。為形成如本文所述之矽/矽合金複合物，球磨轉速可為約25 rpm至約1000 rpm且在其他實施例中約50 rpm至約800 rpm。此外，合意之球磨時間可為約10分鐘至約20小時且在其他實施例中約20分鐘至約10小時。熟習此項技術者應認識到，本發明揭示內容涵蓋屬於上述明確範圍內之其他研磨速率及時間範圍且其屬於本發明揭示內容。可使研磨容器充滿惰性氣體以避免容器內含物在研磨期間氧化。適宜碾磨介質之實例包括(例如)氧化鋇、氧化鋁、碳化鎢或諸如此類之顆粒。

熱解碳塗層

可將碳塗層施加至奈米結構化矽或矽複合物以增加導電性及/或為所得材料結構提供支撐。碳塗層可在游離氧氣氛下由經熱解之有機組合物形成。硬碳塗層通常係在相對較高溫度下形成。可根據處理條件來控制塗層之性質。具體而言，碳塗層可具有高硬度且通常可包含顯著非晶形區域，以及可能之石墨區域及金剛石結構化區域。

由煤焦油瀝青形成之碳塗層闡述於頒予Lee等人之標題為「A Negative Active Material for Lithium Secondary Battery and a Method for Preparing Same」之已公開PCT申請案WO 2005/011030中，該專利以引用方式併入本文中。相反，如本文所述，將有機組合物溶於適宜溶劑中並與活性材料混合。經由乾燥去除溶劑以形成經固體前體塗覆之

活性材料。該方法利用溶劑遞送固體熱解碳前體，從而可促進更均質且均勻之碳塗層之形成。然後，在有效游離氧環境中將經前體塗覆之材料加熱以形成熱解碳塗層。通常在至少約500°C之溫度下實施加熱，且在其他實施例中至少約700°C且在另外實施例中，約750°C至約1350°C。通常，若使用高於約800°C之溫度，則形成硬碳塗層。可繼續加熱足夠長時間以完成硬碳塗層之形成。合意之前體可包含在室溫下為固體或液體且具有2個碳原子至20個碳原子之有機組合物，且在其他實施例中3個碳原子至15個碳原子以及屬於該等範圍內之其他碳原子範圍，且通常該等分子可包含其他原子，例如氧、氮、硫及其他合理的元素。特定而言，適宜之化合物包括(例如)糖、其他固體醇(例如糠醇)、固體羧酸(例如檸檬酸)、聚合物(例如聚丙烯腈)及諸如此類。碳塗層通常包含硬非晶形碳，但可能存在一定程度的石墨及/或金剛石樣區域。經塗覆材料通常包含不超過約50重量%的熱解碳，在其他實施例中不超過約40重量%，且在額外實施例中，約1重量%至約30重量%。熟習此項技術者應認識到，本發明揭示內容涵蓋屬於上述明確範圍內之其他塗層組合物之量之範圍且其屬於本發明揭示內容。

金屬塗層

作為碳塗層之替代，可將元素金屬塗覆於矽、矽合金或矽複合物上。適宜之元素金屬包括可在合理的條件下經還原可在電池中形成惰性金屬之金屬。具體而言，可還原銀

及銅以沈積金屬塗層。預計元素金屬塗層可增加導電性並可在鋰合金化及去合金化過程期間穩定基於矽之材料。一般而言，經塗覆材料可包含不超過約25重量%的金屬塗層且在其他實施例中約1重量%至約20重量%的金屬塗層。熟習此項技術者應認識到，本發明揭示內容涵蓋屬於上述明確範圍內之其他金屬塗層組成範圍且其屬於本發明揭示內容。可使用基於溶液之方法來施加金屬塗層。舉例而言，可將欲塗覆之基於矽之材料與包含已溶金屬鹽(例如硝酸銀、氯化銀、硝酸銅、氯化銅或諸如此類)之溶液混合，並添加還原劑以沈積金屬塗層。適宜之還原劑包括(例如)次磷酸鈉、硼氫化鈉、肼、甲醛及諸如此類。

補充鋰

可使用多種方法將補充鋰引入電池中，儘管在相應初始反應及/或充電之後，負電極變成具有來自補充鋰之過量鋰用於循環。就具有補充鋰之電池中之負電極而言，在第一次循環後以及在額外循環後負電極之結構及/或組成相對於其初始結構及組成會發生改變。端視引入補充鋰之方法，正電極起初可包括補充鋰源及/或可引入包含補充鋰之犧牲電極。

就負電極之初始結構而言，在一些實施例中，負電極不因補充鋰而發生變化。具體而言，若補充鋰起初加載於正電極或單獨電極中，則負電極可為未改變形式，直至電池充電時或至少直至負電極與具有補充鋰之電極間之電路在電解質及隔離件存在下閉合時才存在鋰。舉例而言，正電

極或補充電極可包含元素鋰、鋰合金及/或其他犧牲鋰源。

若正電極中包括犧牲鋰，則來自犧牲鋰源之鋰在充電反應期間加載至負電極中。基於犧牲鋰源實施充電期間的電壓可顯著不同於基於正電極活性材料實施充電時的電壓。舉例而言，由於元素鋰氧化可驅使反應，故正電極中之元素鋰可在未施加外部電壓之情況下使負電極活性材料充電。對於一些犧牲鋰源材料而言，施加外部電壓以氧化正電極中之犧牲鋰源並驅使鋰進入負電極活性材料中。通常可使用恆定電流、分段恆定電壓充電或其他習用充電方案實施充電。然而，在充電過程結束時，電池經充電後應達到期望電壓(例如 4.5 V)。

在其他實施例中，起初至少一部分補充鋰與負電極結合。舉例而言，補充鋰可呈元素鋰、鋰合金或其他負電性大於負電極活性材料之鋰源形式。在負電極與電解質接觸後，可發生反應，且補充鋰轉移至負電極活性材料中。在該過程期間，亦形成SEI層。因此，補充鋰加載至負電極活性材料中，其中至少一部分在形成SEI層時消耗。自富含鋰之正電極活性材料釋放出之過量的鋰亦可在電池最終充電期間沈積至負電極活性材料中。由於除施加電壓之外無其他方法使補充鋰源與同一電極中之活性材料反應，故置於負電極中之補充鋰應較負電極中之活性材料具有更大的負電性。

在一些實施例中，與負電極結合之補充鋰可以粉末形式

納入負電極中。特定而言，負電極可包含活性負電極組合物及存於聚合物黏合劑基質內之補充鋰源、及任一導電粉末(若存在)。在額外或替代實施例中，補充鋰係沿電極表面放置。舉例而言，負電極可包含具有活性負電極組合物之活性層及位於該活性層表面上之補充鋰源層。補充鋰源層可包含鋰或鋰合金箔板、存於聚合物黏合劑內之補充鋰粉末及/或埋於活性層表面上之補充鋰源材料顆粒。在替代構造中，補充鋰源層係介於活性層與集電器之間。此外，在一些實施例中，負電極活性層之兩個表面上皆可包含補充鋰源層。

在額外實施例中，可在電池組裝之前向負電極活性材料供給至少一部分補充鋰。換言之，負電極可包含部分地加載鋰之基於矽之活性材料，其中經由嵌入/合金化或諸如此類，該部分地經加載之活性材料具有所選程度的鋰負載。舉例而言，對於負電極活性材料之預加載而言，可使負電極活性材料與電解質及鋰源(例如元素鋰、鋰合金或其他負電性大於負電極活性材料之犧牲鋰源)接觸。實施此一鋰預加載之實驗佈置可包含在集電器上形成具有基於矽之活性材料之電極，該集電器係置於含有電解質及與電極接觸之鋰源材料板的容器中。鋰源材料板可包含鋰箔、鋰合金箔或存於聚合物黏合劑中之鋰源材料並視情況包含導電粉末，可使其與欲預加載鋰之負電極直接接觸以便在發生各自反應的同時電子可在材料之間流動以保持電中性。在隨後反應中，可經由嵌入、合金化或諸如此類將鋰

加載至基於矽之活性材料中。在替代或額外實施例中，可將負電極活性材料與聚合物黏合劑混入電解質及鋰源材料中以在形成電極之前納入補充鋰，以使相應材料可在電解質中自發地反應。

在一些實施例中，可將電極內之鋰源組裝至具有欲預加載鋰之電極之單元中。隔離件可置於相應電極之間。可使電流在電極之間流動。端視鋰源組成，可需要或可無需施加電壓以驅使鋰沈積於基於矽之活性材料內。可實施該鋰化製程之裝置可包含：容納電解質之容器及單元，該單元包含電極(在最終電池中欲用作負電極)、集電器、隔離件及包含鋰源之犧牲電極，其中該隔離件介於該犧牲電極與具有基於矽之活性材料之電極之間。習用犧牲電極可包含鋰箔、埋於聚合物中之鋰粉末或鋰合金，但可使用任一具有可脫出鋰之電極。鋰化單元之容器可包含習用電池盒、斷路器或任一其他習用結構。該構造之優點在於能夠量測電流流動以計量負電極鋰化程度。此外，可使負電極循環一次或一次以上，其中負電極活性材料加載之鋰接近滿載。以此方式，在負電極活性材料預加載鋰期間可在期望控制程度下形成SEI層。以此方式，在負電極製備期間負電極完全由所選預加載鋰形成。

一般而言，鋰源可包含(例如)元素鋰、鋰合金或可自組合物釋放鋰之鋰組合物(例如鋰金屬氧化物)。元素鋰可呈箔及/或粉末形式。元素鋰(尤其呈粉末形式)可經塗覆以穩定鋰以達成處理用途，且市售鋰粉末(例如購自FMC公司

之粉末)係以具有專有塗層之形式出售以達成穩定性。塗層通常不改變鋰粉末之電化學應用性能。鋰合金包括(例如)鋰矽合金及諸如此類。在一些實施例中可使用具有嵌入鋰之鋰組合物，且適宜之組合物包括(例如)鋰鈦氧化物、鋰錫氧化物、鈷鋰氧化物、鋰錳氧化物及諸如此類。

一般而言，預加載或可加載至活性組合物中之補充鋰的量可為容量的至少約2.5%之量，在其他實施例中為容量的約3%至約90%且在額外實施例中為負電極活性材料容量的約5%至約80%。另一令人感興趣參數涉及負電極活性材料相對於總可用活性鋰之總平衡，其係補充鋰與正電極理論容量之總和。在一些實施例中，總可用活性鋰可不超過負電極容量的約110%，在其他實施例中不超過105%，且在其他實施例中約65%至約100%且在其他實施例中為負電極活性容量的約70%至約97.5%。在一些傳統電池中，負電極為正電極容量的107%時達到平衡，此相當於活性鋰為負電極容量的93.5%。當活性鋰之值大於100%負電極容量時會導致鋰鍍覆至負電極中，由石墨碳負電極活性材料獲得之數據表明鋰會隨著循環而消耗。由於預計基於矽之活性材料可獲得類似結果，故在樹枝狀結晶物形成之前可消耗適度量的可鍍覆至負電極中之初始鋰。熟習此項技術者應認識到，本發明揭示內容涵蓋屬於上述明確範圍內之其他鋰預加載範圍且其屬於本發明揭示內容。

電池性能

由富含鋰之正電極活性材料及補充鋰形成之電池在實際

放電條件下已顯示有應用前景之性能。特定而言，在電池以中等放電速率循環且實際陰極在具有高截止電壓 (voltage cutoff) 之電壓範圍內循環時，基於矽之活性材料顯示高比容量。具體而言，可基於正電極活性材料及負電極活性材料二者之質量來獲得合意之比容量，以使結果與電池之高總容量相一致。本文所述複合物可展示合理的不可逆容量損失，且在一些實施例中補充鋰可成功地用於減少不可逆容量損失。具有富含鋰之高容量鋰金屬氧化物之正電極經過適度次數的循環後在高比容量下仍可獲得相對穩定之循環。

一般而言，可使用各種類似測試程序來估算電池之容量性能。可對照鋰箔電極來測試基於矽之電極以估算容量及 IRCL。然而，可利用實際正電極實施更有意義的測試，此後一直使電池在超過可用電池中適當循環電壓範圍情況下循環。適宜之測試程序更詳細地闡述於下文實例中。特定而言，使組裝有鋰箔電極之電池循環，其中基於矽之電極充當正電極(陰極)且鋰箔充當負電極(陽極)。可使具有鋰箔電極之電池在室溫下在電壓範圍內(例如，0.005 V至1.5 V)循環。另一選擇為，可由包含層-層富含鋰之金屬氧化物之正電極且然後以基於矽之電極作為負電極來形成電池，且然後可使電池在室溫下在4.5伏特與2伏特之間循環。對於具有基於鋰金屬氧化物之正電極之電池而言，除非另外指明在C/3下充電，否則第一次循環可在C/10之速率下充電並放電且隨後的循環可在C/3之速率下充電並放

電。放電比容量在很大程度上依賴於放電速率。寫法 C/x 暗指電池係以在 x 小時內使電池完全放電達到所選電壓最小值之速率放電。

如上所述，不可逆容量損失係第一次充電比容量與第一次放電比容量之間的差。就本文所述值而言，不可逆容量損失可等於更合意之值，且添加補充鋰可進一步減小該等值。在一些實施例中，第一次循環充電容量之不可逆容量損失不超過第一次循環充電容量的約 20%，在其他實施例中不超過約 19%，且在其他實施例中不超過約 18%。可將相對較低之不可逆容量損失與相對較高比容量組合。在一些實施例中，包含富含鋰之金屬氧化物及基於矽之活性材料之電池可展示不超過約 20% 的不可逆容量損失且當在 4.5 V 至 2 V 循環時在 $C/3$ 之速率下在第 10 次循環時負電極比容量為至少約 900 mAh/g，在其他實施例中至少約 1000 mAh/g 且在額外實施例中約 1050 mAh/g 至約 1900 mAh/g。熟習此項技術者應認識到，本發明揭示內容涵蓋屬於上述特定範圍內之其他不可逆容量損失及比容量範圍且其屬於本發明揭示內容。

可在具有鋰箔對電極或具有基於鋰金屬氧化物之對電極之構造中估算基於矽之電極之比容量。對於由基於鋰金屬氧化物之正電極形成之電池而言，電池之比容量可對照陽極及陰極活性材料二者之重量來估算。使用高容量正電極活性材料，使得使用高容量基於矽之負電極活性材料之總體益處變得更加有益。比容量可藉由用電池容量除以每一

電極中活性材料之重量來獲得。期望兩個電極皆具有高比容量。關於電池總比容量之每一電極之高比容量之優點闡述於Yoshio等人之文章(Journal of Power Sources 146 (June 2005), 第10頁至第14頁)中，該文章以引用方式併入本文中。無論電池是否包括補充鋰，兩個電極均達到相對平衡而無容量浪費。若電池未適當地平衡，則一個電極之比容量會相應下降。上文係在補充鋰背景下論述電極平衡，但以下論述之概念有無補充鋰存在皆可。

在一些實施例中，電池進一步包括補充鋰以減小不可逆容量損失並穩定富含鋰之金屬氧化物循環，且對於該等實施例而言，在C/3之放電速率下當在4.5 V與2 V之間循環時且以陽極活性重量計，可期望負電極在第十次循環時具有至少約500 mAh/g之比容量，在其他實施例中至少約700 mAh/g且在額外實施例中至少約800 mAh/g。如上文所說明，當正電極包含富含鋰之金屬氧化物時，可期望兩個電極均具有相對較高之比容量，且當在4.5 V與2 V之間循環時，在C/3之放電速率下在第50次循環時電池可展示至少約150 mAh/g之正電極比容量及至少約750 mAh/g之負電極比容量，在其他實施例中至少約160 mAh/g之正電極比容量及至少約850 mAh/g之負電極比容量，且在額外實施例中至少約170 mAh/g之正電極比容量及至少約1000 mAh/g之負電極比容量。熟習此項技術者應認識到，本發明揭示內容涵蓋屬於上述明確範圍內之其他比容量範圍且其屬於本發明揭示內容。

實例

在電池中測試多種基於矽之材料來評估其性能。該等樣品中多者包含奈米結構化矽且該等樣品中一些與碳形成複合物。此外，亦對矽合金進行檢測。通常，使樣品形成鈕扣型單元以測試關於鋰合金化/嵌入之材料性能。鈕扣型單元係利用鋰箔作為反電極形成，以使基於矽之電極相對於鋰箔充當正電極，或係利用包含富含鋰之混合金屬氧化物之正電極形成，以使所得電池具有在市售電池之相關電壓範圍內循環之實際調配物。形成鈕扣型單元之一般程序闡述於以下論述中且下文個別實例闡述基於矽之材料之調配物及由富含矽之材料形成之電池之性能結果。

為測試具體樣品，電極由基於矽之活性材料之樣品形成。一般而言，將基於矽之活性材料粉末與乙炔黑(Super P®，購自Timcal有限公司，Switzerland)充分混合以形成均質粉末混合物。單獨地將聚醯亞胺黏合劑與N-甲基-吡咯啉酮(「NMP」)(Sigma-Aldrich)混合並攪拌過夜以形成聚醯亞胺-NMP溶液。然後將均質粉末混合物添加至聚醯亞胺-NMP溶液中並混合約2小時以形成均質漿液。將漿液施加至銅箔集電器上以形成濕薄膜並在真空烘箱中在240°C下將經層壓之集電器乾燥約2小時以去除NMP並固化聚合物。然後將經層壓之集電器在板軋機之輥之間壓製以獲得期望層壓厚度。乾燥壓層含有至少75重量%的基於矽之活性材料、至少2重量%的聚醯亞胺及至少3重量%的乙炔黑。將所得電極與鋰箔對電極或與包含鋰金屬氧化物

(LMO)之對電極組裝。

對於第一組具有鋰箔對電極之電池而言，將基於矽之電極置於充滿氫之手套箱內部以製造鈕扣型單元電池。使用厚度為約125微米之鋰箔(FMC鋰)作為負電極。使用包含碳酸酯溶劑(例如碳酸乙二酯、碳酸二乙酯及/或碳酸二甲酯)之習用電解質。將用電解質浸漬之三層(聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯)微孔隔離件(2320，購自Celgard, LLC, NC, USA)置於正電極與負電極之間。在電極之間添加幾滴額外的電解質。然後使用捲曲製程將電極密封於2032鈕扣型單元電池五金件(Hohsen公司，Japan)內部以形成鈕扣型單元電池。利用Maccor循環測試機來測試所得鈕扣型單元電池以獲得經多次循環後的充電-放電曲線及循環穩定性。

對於第二組電池而言，使用基於矽之電極作為負電極，且正電極包含高容量富含鋰之組合物。所得正電極稱為高容量富含錳(「HCMRTM」)電極。使用所選共沉澱製程來合成LMO複合活性材料。藉助氫氧化物共沉澱製程之類似組合物之合成已闡述於頒予Venkatachalam等人之標題為「Positive Electrode Material for Lithium Ion Batteries Having a High Specific Discharge Capacity and Processes for the Synthesis of these Materials」之已公開美國專利申請案2010/0086853A中，且藉由碳酸鹽共沉澱製程之類似組合物之合成已闡述於頒予Lopez等人之標題為「Positive Electrode Materials for High Discharge Capacity Lithium Ion Batteries」之已公開美國專利申請案2010/0151332A

中，二者均以引用方式併入本文中。具體而言，合成近似地由式 $x \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x) \text{LiNi}_u\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{O}_2$ (其中 $x=0.5$ ($\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.525}\text{O}_2$)) 描述之 LMO 粉末。設計 HCMRTM 組合物以達成具體性能結果之論述詳細闡述於 2010 年 8 月 27 日申請之頒予 Lopez 等人之標題為「Layer-Layer Lithium Rich Complex Metal Oxides With High Specific Capacity and Excellent Cycling」之共同待決美國專利申請案第 12/869,976 號中，該專利以引用方式併入本文中。

電極係藉由以下方式形成：首先將所合成 HCMRTM 粉末與導電碳黑 (Super PTM，購自 Timcal 有限公司，Switzerland) 及石墨 (KS 6TM，購自 Timcal 有限公司) 充分混合以形成均質粉末混合物。單獨地將聚二氟亞乙烯 PVDF (KF1300TM，購自 Kureha 公司，Japan) 與 N-甲基-吡咯啉酮 (Sigma-Aldrich) 混合並攪拌過夜以形成 PVDF-NMP 溶液。然後將均質粉末混合物添加至 PVDF-NMP 溶液中並混合約 2 小時以形成均質漿液。將漿液施加至鋁箔集電器上以形成濕薄膜並在真空烘箱中在 110°C 下將經層壓之集電器乾燥約 2 小時以去除 NMP。然後將經層壓之集電器在板軋機之輥之間壓製以獲得期望層壓厚度。乾燥電極包含至少約 75 重量% 的活性金屬氧化物、至少約 3 重量% 的乙炔黑、至少約 1 重量% 的石墨及至少約 2 重量% 的聚合物黏合劑。

由基於矽之負電極及 HCMRTM 正電極所製造之電池中之

一些進一步包含補充鋰。具體而言，將期望量的SLMP®(FMC公司)(經穩定之鋰金屬粉末)粉末加載至小瓶中且然後將小瓶用包含尼龍(nylon)或不銹鋼之篩網蓋上，網眼大小介於約40 μm 至約80 μm 之間。然後藉由在所形成基於矽之負電極上搖晃及/或輕敲經加載之小瓶來沈積SLMP®(FMC公司)。然後將經塗覆基於矽之負電極壓縮以確保機械穩定性。

由基於矽之負電極及HCMR™正電極所製造之電池達到平衡時負電極材料過量。負電極平衡之特定值提供於以下特定實例中。對於含有補充鋰之電池而言，平衡係基於基於矽之負電極之第一次循環之鋰脫出容量與HCMR™正電極理論容量之比率。選擇可大致補償負電極之不可逆容量損失之補充鋰的量。對於不含補充鋰之電池而言，平衡係根據基於矽之負電極之第一次循環之鋰嵌入容量與HCMR™正電極理論容量之比率來計算。具體而言，對於給定基於矽之活性組合物，可利用具有包含基於矽之活性材料之正電極及鋰箔負電極之電池來估算基於矽之組合物之嵌入及脫出容量，其中鋰以C/20之速率在5 mV下嵌入/合金化至基於矽之電極且在1.5 V下脫嵌/去合金化。

鈕扣型單元電池係藉由以下方式形成：將基於矽之電極及HCMR™電極置於充滿氫之手套箱內部。選擇在高電壓下穩定之電解質，且適當之電解質闡述於頒予Amiruddin等人之標題為「Lithium Ion Battery With High Voltage Electrolytes and Additives」之共同待決美國專利申請案

12/630,992中，該專利以引用方式併入本文中。基於該等電極及高電壓電解質，如上文針對具有鋰箔電極之電池所述利用隔離件及五金件完成鈕扣型單元電池。

實例1-循環性能：具有多孔矽之負電極

本實例證實由包含以電化學產生之多孔矽之負電極活性材料製造的鈕扣型單元電池之循環性能。

為證實循環性能，如上文所述形成數個鈕扣型單元電池且基於矽之電極之組成有所不同。就各種基於矽之電極而言，每一電極皆係由奈米結構及/或非活性導電組份不同之活性材料形成。就奈米結構而言，每一基於矽之電極皆係由包含奈米多孔p+矽或未經處理的p+矽(其並非多孔)之活性材料形成。奈米多孔矽係如上文所述合成，且未經處理的p+矽係使用以下方式獲得：對等效p+矽晶圓實施高能量機械研磨以形成平均粒徑為約75微米之粉末。奈米多孔矽可直接使用或與非活性導電組份形成複合物。特定而言，複合物係由多孔矽以及金屬塗層、熱解碳塗層及/或碳纖維形成。

奈米結構化矽之合成

奈米多孔矽係藉由對單晶矽晶圓實施電化學蝕刻來形成。為形成蝕刻單元之陽極，將市售p+經摻雜之單晶矽晶圓(Wafer Net)用乙醇洗滌並在空氣下乾燥。然後將乾淨的晶圓連接至電連接線。蝕刻單元之陰極係由鉑箔形成。然後藉由以下方式完成蝕刻單元：將陽極及陰極置於具有電解質/蝕刻溶液(存於乙醇中之35%氫氟酸)之容器中且隨後

將陽極及陰極連接至外部DC電源。

為誘導矽晶圓蝕刻，在蝕刻單元電極兩端施加不同的恒定電流(12.5 mA/cm²、或25 mA/cm²、或50 mA/cm²、或150 mA/cm²)。蝕刻時間隨蝕刻電流而變且介於20 min與4小時之間，越長的蝕刻時間對應於越小的蝕刻電流。在適當蝕刻時間後，藉由將蝕刻電流增加至200 mA/cm²至500 mA/cm²以自基板釋放出經蝕刻之奈米多孔矽層，從而導致自基板釋放出一部分經蝕刻之矽。圖2係在電化學蝕刻後兩個p+矽晶圓之橫截面之掃描電子顯微鏡(「SEM」)圖像之複合圖形。圖2左圖及右圖中所繪示之p+矽晶圓分別係在150 mA/cm²下電化學蝕刻20 min及在50 mA/cm²下電化學蝕刻1小時。圖2揭示由電化學蝕刻製程產生之奈米多孔結構。

在電化學蝕刻並自矽晶圓釋放出經蝕刻矽之後，藉由將所釋放奈米多孔矽研磨且然後利用約20微米截止值篩分粉末來形成多孔p+奈米多孔矽顆粒。

形成具有非活性導電組份之複合物

複合物係由具有金屬塗層之多孔矽形成。在其他實施例中，電極係由碳纖維以及多孔矽形成。對於具有碳纖維之電極而言，可獲得市售碳纖維並在電極形成期間將其與如上文所述製得之p+多孔矽組合。多孔矽粉末與碳纖維之重量比為0/7:0.3。將碳纖維與多孔矽、乙炔黑及黏合劑組合並充分混合2小時以形成如上文所述具有鋰箔對電極之電池之電極。電池性能結果於下文中給出。

此外，形成具有碳塗層之多孔矽複合物。為形成碳塗層，藉由將適當量的p+奈米多孔矽顆粒(如上文所述合成)與存於n-甲基-2-吡咯啉酮(「NMP」)中之聚丙烯腈(Sigma-Aldrich)混合來製備漿液。然後在真空烘箱中在110°C下對經混合漿液進行乾燥。然後在爐中在900°C下將經乾燥漿液加熱2小時至4小時以使聚丙烯腈碳化。

此外，合成具有金屬塗層(銀或銅)之複合物。對於銀塗層而言，使適當量的p+奈米多孔矽顆粒粉末(如上文所述合成)在6 mM硝酸銀溶液中分散12小時。藉由添加氫氧化銨、甲醛或甲醇將溶液pH保持在約9.3。對於銅塗層而言，將適當量的p+奈米多孔矽顆粒粉末(如上文所述合成)在84.5 mM氯化銅溶液(其中將0.5858 g CuCl₂溶於70 mL 5 M HF溶液中)中分散1小時。在1小時無電沉積後，用濾紙過濾溶液。為完成洗滌程序，使用過量的水且然後用乙醇實施最後沖洗。在110°C下在真空烘箱中對所得產物進行乾燥。

性能：奈米多孔性之影響

為評估奈米多孔矽電極活性材料及其複合物對電池性能之影響，如上文所述利用鋰箔負電極及相應基於矽之電極組合物形成5個電池。自包含未經處理的(即非多孔)p+矽(「未經處理的負電極」)之電極活性組合物形成1個電池。自包含奈米多孔p+矽(「奈米多孔矽電極」)之基於矽之活性組合物形成4個電池，在本實例中每一者因如上文所述以不同電化學蝕刻條件產生而具有不同程度的多孔性及孔

尺寸。每一奈米多孔矽電極活性組合物之蝕刻速率為12.5 mA/cm²、或25 mA/cm²、或50 mA/cm²、或150 mA/cm²且蝕刻時間相應地分別為4小時、2小時、1小時及0.3小時。

使電池在0.01 V與1.5 V之間按以下方式循環：最初兩次循環係在C/20之速率下進行，第三次及第四次循環係在C/10之速率下進行，第五次及第六次循環係在C/5之速率下進行，且其他循環係在C/3之速率下進行。一般而言，如利用放電比容量所評估，相對於由未經處理的p+矽電極構造而成之電池，包含奈米結構化矽電極之電池並不具有改良之循環性能。圖3a及3b係含有如上文所述形成之電池充電及放電比容量對循環次數之曲線的圖形。圖3b係略去包含未經處理的p+矽電極之電池之結果之圖3a之放大圖，且為清晰起見重新繪製。圖3a揭示相對於由未經處理的p+矽電極形成之電池，由奈米多孔矽電極形成之電池具有降低之放電比容量。然而，就由奈米多孔矽電極形成之電池而言，圖3b顯示當奈米多孔矽電極活性材料係在較低蝕刻電流及較長蝕刻時間下形成時可達成更佳之循環性能。具體而言，相對於包含在較高電流密度及較短蝕刻時間下蝕刻所形成之多孔矽電極之電池，包含在12.5 mA/cm²下蝕刻所形成之多孔矽電極之電池具有更佳之循環性能。

性能：非活性導電組份之影響

為證實塗層及/或緩衝材料對負電極活性材料之影響，如上文所述利用鋰箔負電極並利用各種基於矽之電極組合物形成7個電池。此外，由包含未經處理的p+矽(「未經處

理的負電極」)之電極形成1個電池。由包含奈米多孔p+矽(「奈米多孔矽電極」)之基於矽之電極活性組合物形成5個電池，在本實例中奈米多孔p+矽如上文所述在12.5 mA/cm²下對p+矽晶圓實施4小時電化學蝕刻而獲得。在由奈米多孔矽電極形成之電池中，基於矽之電極活性材料包含碳纖維或不含碳纖維且進一步包含金屬碳塗層、熱解碳塗層或無塗層。每一電池測試之基於矽之電極組合物之匯總列示於下文表I中。

表 I

電池編號	結構	非活性導電組份
1	未經處理的	無
2	奈米多孔	無
3	奈米多孔	碳纖維
4	奈米多孔	熱解碳
5	奈米多孔	銀及碳纖維
6	奈米多孔	銀
7	奈米多孔	銅

通常，已看出儘管由未經處理的p+矽電極形成之電池相對於由奈米多孔矽電極形成之電池具有改良之循環性能，但向奈米多孔矽電極活性材料中添加非活性導電組份可大大改良由其形成之電池之循環性能。圖4係含有表I中所列示之電池充電及放電比容量對循環次數之曲線的圖形。圖4顯示相對於由不含任何非活性導電組份之奈米多孔矽電極形成電池(電池2)，由未經處理的p+矽電極形成之電池(電池1)具有改良之循環性能。然而，相對於由未經處理的

p+矽電極形成之電池(電池1)，由包含銅塗層或熱解碳塗層及/或碳纖維之奈米多孔矽電極形成之電池(電池3、4及7)具有改良之循環性能。此外，相對於由包含碳纖維之奈米多孔矽電極形成之電池(電池3)，由包含熱解碳塗層之奈米多孔矽電極形成之電池(電池4)具有中等程度改良之循環性能。在表I中所有經測試電池中由銀非活性導電組份形成之電池(電池5及6)顯示最小程度合意之循環性能。

實例2-循環性能：具有奈米矽顆粒之熱解碳塗層組合物之影響

本實例證實熱解碳塗層形成中之變化對鈕扣型單元電池中矽奈米顆粒性能之影響。

為證實循環性能，如上文所述利用鋰箔負電極及各種正電極組合物形成3個鈕扣型單元電池。特定而言，由包含平均初級粒徑為50-100 nm之矽奈米顆粒(購自Nanostructured and Amorphous Materials公司)之基於矽之活性組合物形成1個電池。由包含具有熱解碳塗層之基於矽之活性組合物之負電極形成2個電池，熱解碳塗層藉由以下方式形成：在高溫下使葡萄糖或檸檬酸碳化以形成硬碳塗層。

採用兩種單獨方法實施葡萄糖及檸檬酸之碳化。將葡萄糖溶於水中並與矽奈米顆粒混合。將1克數量的奈米Si溶於10 ml去離子(DI)水中並向混合物中添加0.5 gm葡萄糖。然後將溶液以超音波方式混合1小時。將所獲得溶液轉移至Teflon®容器中並在200°C下以水熱法處理12小時。在冷

卻至室溫後，用DI水洗滌溶液並過濾，獲得固體前體。在80°C下在真空烘箱中將固體前體進一步乾燥4小時。使經乾燥固體前體放入瓷坩堝中並在管式爐中在750°C下焙燒4小時。使用10°C/min之加熱速率。在熱處理後，使用研鉢及研杵將經碳塗覆之奈米矽碾磨，獲得細緻粉末。最終樣品具有約15-20重量%的碳塗層。圖5係呈所獲得時狀態的奈米矽所獲得之掃描電子顯微鏡圖像(左圖)與經水熱法碳化葡萄糖後的奈米矽所獲得之掃描電子顯微鏡圖像(右圖)的複合圖形。

為自檸檬酸形成經熱解碳塗覆之奈米矽，將20 g檸檬酸溶於50 mL乙醇中。在連續攪拌下向該混合物中添加2 g奈米Si。為改良混合過程，將混合物以超音波方式1小時。然後，邊攪拌在室溫下使乙醇蒸發，獲得固體前體。在管式爐中在600°C下以2.5°C/min之加熱速率在氫氣氛下將經乾燥之固體前體處理4小時。最終樣品之碳含量為約20-25重量%。

如上文所述形成電池，並使其在1.5V與0.01 V之間按以下方式循環：最初兩次循環係在C/20之速率下進行，第三次及第四次循環係在C/10之速率下進行，第五次及第六次循環係在C/5之速率下進行，且其餘循環係在C/3之速率下進行。通常，相對於由不含熱解碳塗層者形成之電池，由包含熱解碳塗層之基於矽之電極活性材料形成之電池具有改良之循環性能。圖6係含有由含有及不含熱解碳塗層之負電極形成之電池放電比容量對循環次數之曲線的圖形。

與其中負電極活性材料不包含熱解碳塗層之電池相比，其中負電極活性材料包含熱解硬碳塗層之電池具有顯著改良之循環。特定而言，經過50次循環後該等電池展示極大的放電比容量。此外，就由包含熱解碳塗層之基於矽之電極活性材料所製造之電池而言而言，與包含自檸檬酸形成之熱解碳塗層之電池相比，包含自葡萄糖形成之熱解碳塗層之電池具有改良之循環性能。具體而言，熱解碳塗層使不可逆容量損失自38%(針對由不含熱解碳塗層之基於矽之電極活性材料所製造之電池而言)減小至約26%及24%(分別針對由包含自葡萄糖及檸檬酸形成之熱解碳塗層之基於矽之電極活性材料所製造之電池而言)。此外，在50次循環結束時，由不含熱解碳塗層之奈米矽電極活性材料形成之電池僅剩餘約40%的容量，而由包含熱解碳塗層之奈米矽電極活性材料形成之電池剩餘60%及80%的容量(分別針對自檸檬酸及葡萄糖形成之熱解碳塗層而言)。

實例3-循環性能：碳-矽-硬碳複合物

本實例證實自由包含經石墨碳-矽-硬碳塗覆之複合物(CSi-HC)之活性材料形成之電極所製造之鈕扣型單元電池之性能。

CSi-HC 電極之形成

複合物前體材料係藉由球磨來製備。具體而言，將適當量的粉末狀矽顆粒(Sigma-Aldrich，經325號篩網篩分)、表面經改質石墨(A3-MagD)及存於n-甲基-2-吡咯啉酮中之聚丙烯腈(Sigma-Aldrich)添加至球磨機中。藉由以150

rpm-300 rpm之研磨速率研磨1小時至15小時形成漿液。然後將經研磨之漿液轉移至真空烘箱中並在100°C下乾燥3小時。將經乾燥之混合物轉移至爐中並在900°C及氮氣氛下將聚丙烯腈碳化140 min至240 min，形成熱解硬碳。本實例中所用碳(石墨)-矽-硬碳複合物包含Si₁₈HC₁₇Gr₆₅(51.8重量%的石墨、34.5重量%的矽及13.7重量%的硬碳塗層)。

基於矽之電極係如上文所述由CSi-HC複合活性材料(「CSi-HC電極」)形成。具體而言，形成實質上均勻壓層厚度為約70 μm至約200 μm之基於矽之電極。

層壓厚度對循環性能之影響

為證實層壓厚度對循環性能之影響，如上文所述形成3個鈕扣型單元電池。具體而言，該等電池係由鋰箔負電極及具有不同層壓厚度之CSi-HC正電極形成。第一個、第二個及第三個電池分別包含以18 μm、26 μm及60 μm之塗覆間隙層壓之CSi-HC正電極。電池係藉由以下方式進行循環：在0.01 V與1.5 V之間使第一次及第二次循環、第三次及第四次循環、第五次及第六次循環及隨後的循環分別在C/20、C/10、C/5及C/3之速率下充電及放電。結果匯總於下文表II中(在表II中，「比容量」已縮寫為「SC」)。

通常，可看出正電極層壓厚度增加，電池性能下降。圖7係由包含具有不同程度層壓厚度之CSi-HC複合物之正電極所製造之電池放電比容量對循環次數的曲線。圖7揭示相對於由具有較大層壓厚度之CSi-HC正電極形成之電池，由具有較小層壓厚度之CSi-HC正電極形成之電池具有改良

之循環性能。具體而言，在50次循環後且相對於第五次放電循環，由層壓厚度為18 μm 之CSi-HC正電極形成之電池剩餘52%放電容量，而由層壓厚度為26 μm 之CSi-HC正電極形成之電池剩餘46%放電容量。由層壓厚度為60 μm 之CSi-HC正電極形成之電池因在第50次循環之前形成樹枝狀結晶物而失效。

表 II

負載 (mg/cm^2)	塗層 厚度 (μm)	密度 (g/cm^3)	電流密度 (mAh/cm^2)	IRCL (%)	第二次充電 SC/第一次 充電SC (%)	第一次充 電容量 (mAh/g)
1.14	18	0.63	1.32	21.70%	91%	1335
1.53	26	0.59	1.78	18.30%	94.90%	1453
4.71	60	0.79	5.46	17.10%	95%	1526

使用HCMRTM陰極時的性能

為證實正電極組合物對電池循環性能之影響，形成2個電池。第一個電池係由HCMRTM正電極及CSi-HC壓層厚度為60 μm 之CSi-HC負電極製造(「CSi-HC/HCMR電池」)，該兩個電極皆如上文所述形成。第一個電池達到平衡時負電極容量過量33%，負電極容量係基於HCMR之第一次充電容量並基於矽之陽極之第一次放電容量進行估算。平衡容量係在具有相應電極之單元中進行測定，其中相應電極與鋰箔對置且基於矽之電極係在10 mV-1.5 V下在C/20之速率下作業且HCMR電極係在2 V-4.6 V下在C/20之速率下作業。第二個電池係由HCMR正電極及鋰箔負電極製造(「Li/HCMR」電池)，該兩個電極皆係如上文所述形成。

CSi-HC/HCMR電池係藉由以下方式進行循環：在4.5 V與2 V之間使第一次及第二次循環、第三次及第四次、第五次及第六次循環及隨後的循環分別在C/20、C/10、C/5及C/3之速率下充電及放電，並使Li/HCMR電池在4.6 V與2 V之間以與CSi-HC/HCMR電池相同之速率循環。

相對於由鋰箔負電極及CSi-HC正電極所製造之電池（「Li/CSi-HC電池」），CSi-HC/HCMR電池具有改良之循環性能。圖8係含有CSi-HC/HCMR電池放電比容量對循環次數之曲線的圖形。具體而言，其顯示基於負電極質量計算之充電及放電比容量之曲線。圖7及8之比較顯示CSi-HC壓層厚度為60 μm 之Li/CSi-HC電池在50次循環之前已失效，而CSi-HC壓層厚度為60 μm 之CSi-HC/HCMR電池在第50次循環時剩餘72%容量（相對於第7次循環）。此外，CSi-HC/HCMR電池之循環性能具有優於在本實例中測試之所有CSi-HC/Li電池之優異循環性能。

相對於Li/HCMR電池，CSi-HC/HCMR具有下降之循環性能。圖9係含有基於正電極質量計算之充電及放電比容量之曲線的圖形。圖9揭示Li/HCMR電池相對於CSi-HC/HCMR電池具有改良之循環。具體而言，如上文所提及，CSi-HC/HCMR電池剩餘72%容量（相對於第7次循環）。另一方面，在第50次循環後Li/HCMR電池剩餘約84%容量（相對於第7次循環）。

循環對CSi-HC負電極結構之影響

為評估循環對CSi-HC負電極結構之影響，形成2個CSi-

HC/HCMR電池並使其如上文所述進行循環。第一個電池循環15次且第二個電池循環100次。此外，出於比較之目的，在未將CSiHC電極組裝至電池中之情況下進行檢驗。CSi-HC電極經過長時間循環後經歷物理降格。圖10係所拍攝CSi-HC電極之SEM圖像之複合圖形。具體而言，左圖顯示未經循環之CSi-HC電極之SEM圖像。中心圖及右圖分別顯示自經過15次及100次循環後之CSi-HC/HCMR電池所拍攝之CSi-HC負電極的SEM圖像。圖10顯示在長時間循環時，CSi-HC材料經歷顯著結構變化，包括形成大裂縫。

實例4-循環性能：碳纖維-矽複合物

本實例證實自由包含碳纖維-矽(「CFSi」)複合物之活性材料形成之基於矽之電極所製造的鈕扣型單元電池之性能。

CFSi複合物及相應電極之形成

碳纖維-矽複合材料係藉由以下方式進行製備：首先在奈米矽顆粒上形成碳塗層且隨後將經碳塗覆之奈米矽與碳纖維研磨。為形成碳塗層，將適當量的聚氯乙烯(「PVC」)與四氫呋喃(「THF」)混合以形成PVC-THF溶液。然後向PVC-THF溶液中添加適當量的奈米矽(Nanostructured & Amorphous Materials公司)並藉助超音波處理分散1小時以形成混合物。在超音波處理後，強烈攪拌混合物直至THF完全蒸發為止且然後在900°C下在氫氣中對所得PVC-奈米矽混合物實施熱處理1小時以使PVC碳化。在碳塗層製程後，自管式爐去除樣品並使用研鉢及

研杵實施碾磨，並經由44微米網篩篩分粉末。碳塗層奈米矽具有約20重量%的碳及約80重量%的矽。圖11係未經塗覆奈米矽之SEM圖像(左圖)與經碳塗覆之奈米矽之SEM圖像(右圖)的複合圖形。

經碳塗覆之Si-碳纖維複合物係藉由以下方式進行製備：使用罐式磨機將85重量%的經篩分經碳塗覆之矽與15重量%的碳纖維混合。將所需材料放入具有一些氧化鋁磨球之塑膠罐中。使罐混合1小時並收集罐中內含物用於陽極製備製程。在罐式磨機混合製程後未涉及篩分步驟。如上文所述由CFSi複合物形成電極。

循環性能

為證實由CFSi複合物電極所製造之電池之循環性能，由鋰箔對電極或由HCMRTM電極形成3個鈕扣型單元電池，其中電池及電極係如上文所述形成。第一個電池係由基於CFSi複合物之電極及鋰箔負電極製造(「CFSi/Li電池」)。第二個電池係由包含CFSi之負電極及HCMRTM正電極製造(「非鋰化CFSi/HCMR電池」)。第三個電池係由鋰化CFSi負電極及HCMR正電極製造(「鋰化CFSi/HCMR電池」)，其包含0.8 mg補充鋰以補償不可逆容量損失。CFSi/HCMR電池二者均係在負電極容量為110%時達到平衡。

使用不同循環方案使電池循環。CFSi/Li電池循環方案包含在0.005 V與1.5 V之間使第一個及第二次循環在C/20之速率下、第三個及第四次循環在C/10之速率下、第五個及第六次循環在C/5之速率下、且隨後的循環在C/3之速率

下充電及放電。在循環之嵌入/合金化部分期間，施加恆定電流直至電壓達到 0.005 V 為止，且然後施加恆定電壓直至電流達到 C/50。非鋰化及鋰化 CFSi/HCMR 電池之循環方案包含在 4.5 V 與 1.0 V 之間及 4.5 V 與 1.5 V 之間分別使第一次循環在 C/20 之速率下、第二次循環在 C/10 之速率下、第三次及第四次循環在 C/5 之速率下、且隨後的循環在 C/3 之速率下充電放電。CFSi/Li 及 CFSi/HCMR 電池之容量滯後率分別係相對於第 7 次及第五次循環時的放電比容量來量測。

圖 12 及 13 分別係含有 CFSi/Li 電池及 CFSi/HCMR 電池充電及放電比容量對循環次數之曲線的圖形。在圖 12 及 13 中分別基於負電極及正電極中活性材料之質量來計算比容量。圖 12 及 13 之比較顯示儘管在 50 次循環後 CFSi/Li 電池之容量滯後率為 63%，但非鋰化及鋰化 CFSi/HCMR 電池之容量滯後率分別為約 32% 及 78%。此外，圖 13 顯示相對於非鋰化 CFSi/HCMR 電池(約 25%)，鋰化 CFSi/HCMR 電池第一次循環 IRCL 減少(約 18%)。

相對於 CFSi/Li 電池，非鋰化 CFSi/HCMR 電池展示衰減隨著循環增加。一般而言，正電極包含 LMO 之電池的兩個電極均可造成衰減。此外，毫無理由相信基於矽之陽極之衰減將同鋰箔對電極及 LMO 對電極一樣。因此，就預計實際最終與基於 LMO 之電極聯合使用之基於矽之電極而言，量測 LMO 電極之性能更具有實際意義。就減小之容量衰減而言，鋰化 CFSi/HCMR 電池具有顯著改良之循環性能。鋰

化CFSi/HCMR電池改良之性能可表明減少之容量衰減至少部分地歸因於補充鋰對CFSi負電極之穩定作用。

圖14係含有非鋰化及鋰化CFSi/HCMR電池充電及放電比容量對循環次數之曲線的圖形。圖13及14中所展示之數據係在循環期間以相同方式量測放電容量而獲得，然而，圖14中所展示之放電比容量係基於負電極質量計算得到。如圖14中所顯示，在早期循環時非鋰化CFSi/HCMR電池相對於鋰化CFSi/HCMR電池具有更大之放電比容量，此係由於下列事實所致：由於非鋰化電池係基於SLMP®粉末之存在達到平衡，故該電池中CFSi負電極之重量相對較小。注意調節補充鋰以使兩個電池均在110%時達到平衡。然而，在約第18次循環後，非鋰化CFSi/HCMR電池之放電比容量衰減至低於鋰化CFSi/HCMR電池之放電比容量，即使鋰化CFSi/HCMR電池之負電極對於給定正電極活性材料重量而言相對較大。根據衰減隨著循環顯著減小，該結果與CFSi負電極因補充鋰之存在而穩定一致，儘管因正電極對衰減之潛在貢獻致使該問題之評估變得複雜。

實例5-循環性能：矽-金屬合金複合物

本實例證實由包含含有碳纖維之矽-金屬介金屬合金複合物之活性材料形成之鈕扣型單元電池的循環性能。

矽-鐵-碳纖維(「Si-Fe-CF」)介金屬合金複合材料係藉由以下方式進行製備：利用氧化鋯研磨介質實施高能量機械研磨。前體材料係經325號篩網篩分之微米級別矽(Sigma-Aldrich)，粒徑為約44微米之鐵粉末(Sigma-

Aldrich)及碳奈米纖維。以 $\text{Si}_{70}\text{Fe}_{15}\text{CF}_{15}$ 比例將組份材料放入具有氧化鋁介質之高能量球磨罐中並以300 rpm碾磨5小時。在碾磨後，收集材料並藉助44微米篩網進行篩分。本實例中所用Si-Fe-CF複合物可由式 $\text{Si}_{70}\text{Fe}_{15}\text{CF}_{15}$ 來描述，其中「CF」係複合物之碳纖維組份且其中矽、鐵及碳纖維分別係以約65.8重量%、27.5重量%及6重量%存在。圖15係含有由所合成 $\text{Si}_{70}\text{Fe}_{15}\text{CF}_{15}$ 介金屬合金複合物之x射線繞射量測(「XRD」)所獲得之強度對散射角之曲線的圖形，其指示在研磨期間已發生合金化。 ZrO_2 強度係由於來自研磨組份之痕量氧化鋁與活性材料混合所致。

非鋰化及鋰化(含有補充鋰)負電極係由 $\text{Si}_{70}\text{Fe}_{15}\text{CF}_{15}$ 介金屬合金複合物形成。具體而言，電極(「SiFe-CF電極」及「鋰化SiFe-CF電極」)係如上文所述形成。

為證實循環性能，如上文所述形成3個鈕扣型單元電池。第一個電池係由SiFe-CF電極及鋰箔電極來製造(「SiFe-CF/Li電池」)。第二個電池係由SiFe-CF負電極及HCMR正電極來製造(「非鋰化SiFe-CF/HCMR電池」)。第三個電池係由鋰化SiFe-CF負電極及HCMR正電極來製造(「鋰化SiFe-CF/HCMR電池」)。HCMR正電極係如上文所述形成。

使用不同循環方案使電池循環。SiFe-CF/Li電池循環方案包含在1.5 V與0.005 V之間使第一次及第二次循環在C/20之速率下、第三次及第四次循環在C/10之速率下、第五次及第六次循環在C/5之速率下、且隨後的循環在C/3之速率

下充電及放電。放電(鋰嵌入/合金化至陽極中)過程涉及兩個步驟。一個步驟涉及施加恆定電流直至電壓達到5 mV為止，並使用恆定電壓步驟直至電流達到C/50。充電(鋰自陽極脫欠/去合金化)過程僅涉及實施恆定電流步驟直至電壓達到1.5 V為止。非鋰化及鋰化SiFeCF/HCMR電池之循環方案包含分別在4.5 V與1.0 V之間及在4.5 V與1.5 V之間使第一次及第二次循環在C/10之速率下、第三次及第四次循環在C/5之速率下、及隨後的循環在C/3之速率下充電及放電。SiFe-CF/Li及SiFe-CF/HCMR電池之容量滯後率分別係相對於第7次及第五次循環時的放電比容量來量測。

SiFe-CF/Li電池相對於SiFe-CF/HCMR電池展示減小之容量衰減。如實例4中所說明，具有基於LMO之電極之電池之容量衰減可由正電極及負電極二者貢獻。圖16及17分別係含有SiFe-CF/Li及SiFe-CF/HCMR電池充電及放電比容量對循環次數之曲線的圖形。具體而言，圖16及17揭示在43次循環後SiFe-CF/Li剩餘約86%容量。另一方面，在相同次數的循環後，非鋰化及鋰化SiFe-CF/HCMR電池僅剩餘約60%及46%的容量，此亦指示在本實施例中鋰化SiFe-CF/HCMR電池中存在補充鋰並未改良循環性能。此外，圖17顯示非鋰化SiFe-CF/HCMR電池第一次循環IRCL均為約17%，此指示對於實施例而言，鋰化SiFeCF/HCMR電池中存在補充鋰不能減少第一次循環IRCL。因此，矽合金展示顯著不同於已利用奈米基於矽之活性材料或利用石墨碳活性材料所觀察到的響應補充鋰存在之行為。

上述實施例意欲進行闡釋而非限制。額外實施例處於申請專利範圍內。另外，儘管本文已參照特定實施例對本發明進行闡述，但熟習此項技術者應認識到，可在形式及細節上作出改動，此並不背離本發明之精神及範疇。提及上述文獻之任何納入皆受限以便不會納入與本文明確揭示內容相反的標的物。

本文件係在加利福尼亞能源委員協助下完成。其不必代表能源委員會、其員工或加利福尼亞州之觀點。該委員會、加利福尼亞州、其雇員、承包商及分包商不做擔保，表達或暗示，且不對本文件中之資訊承擔法律責任；任一使用本資訊之當事人代表將不得私自侵犯所有權。

【圖式簡單說明】

圖1係具有陰極及陽極及位於該陰極與該陽極間之隔離件之電池堆疊之示意性透視圖。

圖2係在 150 mA/cm^2 下電化學蝕刻20 min之矽晶圓橫截面之SEM圖像(左圖)與在 50 mA/cm^2 下電化學蝕刻1小時之矽晶圓橫截面之SEM圖像(右圖)的複合圖形。

圖3a係含有由未經處理的p+矽負電極所製造之電池及由以不同電化學蝕刻條件形成之奈米多孔p+矽負電極所製造之電池的放電比容量對循環次數之曲線的圖形。

圖3b係略去由未經處理的p+矽負電極所製造之電池之結果的圖3a部分曲線之放大圖。

圖4係含有由未經處理的p+矽負電極所製造之電池及自由或未由各種活性或非活性導電組份形成之奈米多孔p+矽

負電極所製造之電池的放電比容量對循環次數之曲線的圖形。

圖5係不含熱解碳塗層之矽奈米顆粒之SEM圖像(左圖)與含有熱解碳塗層之矽奈米顆粒之SEM圖像(右圖)的複合圖形。

圖6係含有由包含含有或不含熱解碳塗層之基於矽之活性組合物之負電極形成之電池放電比容量對循環次數之曲線的圖形。

圖7係含有由鋰箔負電極及包含具有不同層壓厚度之碳-矽-硬碳複合活性材料之正電極所製造之電池放電比容量對循環次數之曲線的圖形。

圖8係含有由HCMRTM正電極及包含碳-矽-硬碳複合活性材料之負電極所製造之電池充電及放電比容量對循環次數之曲線的圖形，比容量基於負電極活性材料之質量計算。

圖9係含有由HCMRTM正電極所製造之電池及由包含鋰箔或或碳-矽-硬碳複合活性材料之負電極所製造之電池的充電及放電比容量對循環次數之曲線的圖形，比容量基於正電極活性材料之質量計算。

圖10係包含碳-矽-硬碳複合活性材料之電極未循環之SEM圖像(左圖)、循環15次之SEM圖像(中間圖)及循環100次之SEM圖像(右圖)的複合圖形。

圖11係不含硬碳塗層之矽奈米顆粒之SEM圖像(左圖)與含有硬碳塗層之矽奈米顆粒之SEM圖像(右圖)的複合圖形。

圖 12 係含有由鋰箔負電極及包含碳-矽複合活性材料之正電極形成之電池充電及放電比容量對循環次數之曲線的圖形。

圖 13 係含有由 HCMR™ 正電極及包含碳纖維-矽複合物之負電極所製造之含有及不含補充鋰之電池充電及放電比容量對循環次數之曲線的圖形，比容量基於正電極活性材料之質量計算。

圖 14 係圖 13 中所展示數據之重新繪製圖，比容量基於負電極活性材料之質量重新計算。

圖 15 係含有由矽-金屬介金屬合金複合活性材料之 x-射線繞射量測所產生之強度對散射角之曲線的圖形。

圖 16 係含有由鋰箔負電極及包含矽-金屬介金屬合金複合活性材料之正電極所製造之電池充電及放電比容量對循環次數之曲線的圖形。

圖 17 係含有由 HCMR™ 正電極及包含矽-金屬介金屬合金複合活性材料之負電極所製造之含有及不含補充鋰之電池充電及放電比容量對循環次數之曲線的圖形，比容量基於活性正電極材料之質量計算。

【主要元件符號說明】

100	電池
102	負電極
104	正電極
106	隔離件
108	集電器
110	集電器

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 99/137857

※申請日： 99.11.3

※IPC 分類：H01M ^{1/05x5} (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於鋰離子電池之高容量陽極材料

HIGH CAPACITY ANODE MATERIALS FOR LITHIUM ION
BATTERIES

二、中文發明摘要：

本發明闡述用於鋰離子電池之基於矽之高容量陽極活性材料。已展示該等材料與富含鋰之高容量陰極活性材料組合時甚為有效。已展示補充鋰可改良至少某些基於矽之活性材料的循環性能並減少不可逆容量損失。具體而言，基於矽之活性材料可與導電塗層(例如熱解碳塗層或金屬塗層)形成複合物，且亦可與其他導電碳組份(例如碳奈米纖維及碳奈米顆粒)形成複合物。可採用具有矽之額外合金。

三、英文發明摘要：

High capacity silicon based anode active materials are described for lithium ion batteries. These materials are shown to be effective in combination with high capacity lithium rich cathode active materials. Supplemental lithium is shown to improve the cycling performance and reduce irreversible capacity loss for at least certain silicon based active materials. In particular silicon based active materials can be formed in composites with electrically conductive coatings, such as pyrolytic carbon coatings or metal coatings, and composites can also be formed with other electrically conductive carbon components, such as carbon nanofibers and carbon nanoparticles. Additional alloys with silicon are explored.

七、申請專利範圍：

1. 一種鋰離子電池，其包含：包含鋰金屬氧化物之正電極、負電極、位於該正電極與該負電極間之隔離件及補充鋰，其中該負電極包含在C/3之速率下具有至少約500 mAh/g之比容量之矽。
2. 如請求項1之鋰離子電池，其補充鋰的量相當於負電極容量的至少約2.5%。
3. 如請求項1之鋰離子電池，其補充鋰的量相當於該負電極容量的至少約10%。
4. 如請求項1之鋰離子電池，其中該負電極包含奈米結構化矽。
5. 如請求項1之鋰離子電池，其中該負電極包含矽-碳複合材料。
6. 如請求項1之鋰離子電池，其中該負電極具有至少約700 mAh/g之比容量。
7. 如請求項1之鋰離子電池，其中該鋰金屬氧化物可近似地由式 $\text{Li}_{1+b}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 代表，其中b介於約0.01至約0.3之間， α 介於約0至約0.4之間， β 介於約0.2至約0.65之間， γ 介於0至約0.46之間， δ 介於0至約0.15之間且z介於0至約0.2之間，條件係 α 及 γ 二者不能均為0，且其中A係Mg、Sr、Ba、Cd、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb、Cr、Fe、V、Li或其組合。
8. 一種鋰離子電池，其包含：包含鋰金屬氧化物之正電極、負電極及位於該正電極與該負電極間之隔離件，其

中該負電極包含矽、導電組份及聚合物黏合劑，其中該負電極具有至少約 0.6 g/cm^3 之矽活性材料密度且可產生至少約 3.5 mAh/cm^2 之電流密度。

9. 如請求項8之鋰離子電池，其中該負電極包含聚醯亞胺黏合劑。
10. 一種鋰離子電池，其包含：包含鋰金屬氧化物之正電極、負電極及位於該正電極與該負電極間之隔離件，其中該負電極包含矽、導電組份及聚合物黏合劑，其中該負電極包含基於矽之活性材料、聚合物黏合劑及約2重量%至約30重量%的碳纖維，該碳纖維具有約25 nm至約250 nm之平均直徑及約2微米至約25微米之平均長度且其中該負電極具有至少約25微米之平均乾燥厚度。
11. 如請求項10之鋰離子電池，其中該負電極具有至少約30微米之平均厚度。
12. 如請求項10之鋰離子電池，其中該負電極包含聚醯亞胺黏合劑且該負電極可產生至少約 3.5 mAh/cm^2 之電流密度。
13. 一種鋰離子電池，其包含：包含鋰金屬氧化物之正電極、負電極、位於該正電極與該負電極間之隔離件及可選補充鋰，其中該負電極包含基於矽之活性材料、導電組份及聚合物黏合劑，其中該黏合劑具有至少約50%之伸長率而不會撕裂及至少約100 MPa之拉伸強度。
14. 一種鋰離子電池，其包含：包含鋰金屬氧化物之正電極、負電極、位於該正電極與該負電極間之隔離件及可

選補充鋰，其中該負電極包含基於矽之活性材料、導電組份及聚合物黏合劑，其中活性材料的量達到平衡，以使參考正電極容量及參考負電極容量相對於彼此之差值皆在約5%內，其中該參考正電極容量係由該補充鋰供給之任一容量加上在C/20之速率下自4.6 V至2 V利用鋰箔反電極估算之正電極容量的總和且該參考負電極容量係在C/20之速率下自0.01 V至1.5 V針對鋰箔進行估算。

15. 一種複合材料，其包含熱解碳塗層、奈米結構化矽及碳奈米纖維。
16. 如請求項15之複合材料，其具有約1重量%至約40重量%的熱解碳。
17. 如請求項15之複合材料，其具有約10重量%至約90重量%的奈米結構化矽。
18. 如請求項15之複合材料，其中該奈米結構化矽包含奈米顆粒矽或奈米顆粒矽合金。
19. 如請求項15之複合材料，其中該奈米結構化矽包含奈米多孔矽。
20. 如請求項15之複合材料，其中該熱解碳係塗覆於該奈米結構化矽上。
21. 如請求項20之複合材料，其中對該等碳奈米纖維及奈米結構化矽實施研磨以形成該複合物。
22. 一種鋰離子電池，其包含：包含鋰金屬氧化物之正電極、負電極及位於該正電極與該負電極間之隔離件，其中該負電極包含如請求項15之複合材料。

23. 一種形成經碳塗覆之奈米矽組合物之方法，該方法包含：

將在室溫下為固體之C2-C20有機組合物與奈米結構化矽熱解以形成與該奈米結構化矽結合之非晶形碳塗層，其中該有機組合物係以液體形式與該奈米結構化矽結合。

24. 一種鋰離子電池，其包含：包含鋰金屬氧化物之正電極、包含基於矽之活性材料之負電極、及位於該正電極與該負電極間之隔離件，其中在4.5 V與2.0 V之間經過50次充電-放電循環後，該電池展示至少約750 mAh/g負電極活性材料及至少約150 mAh/g正電極活性材料。

25. 如請求項24之鋰離子電池，其中該基於矽之活性材料包含奈米結構化矽。

26. 如請求項24之鋰離子電池，其中該負電極進一步包含碳奈米纖維。

27. 如請求項24之鋰離子電池，其中該負電極包含矽合金。

28. 如請求項24之鋰離子電池，其中該正電極包含近似地由式 $\text{Li}_{1+b}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 代表之鋰金屬氧化物，其中b介於約0.01至約0.3之間， α 介於約0至約0.4之間， β 介於約0.2至約0.65之間， γ 介於0至約0.46之間， δ 介於0至約0.15之間且z介於0至約0.2之間，條件係 α 及 γ 二者不能均為0，且其中A係Mg、Sr、Ba、Cd、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb、Cr、Fe、V、Li或其組合。

29. 如請求項24之鋰離子電池，其進一步包含相當於至少約2.5%負電極容量之補充鋰。

30. 如請求項24之鋰離子電池，其中在C/3之速率下在4.5 V與2.0 V之間經過50次充電-放電循環後，該電池展示至少約850 mAh/g負電極活性材料及至少約160 mAh/g正電極活性材料。

八、圖式：

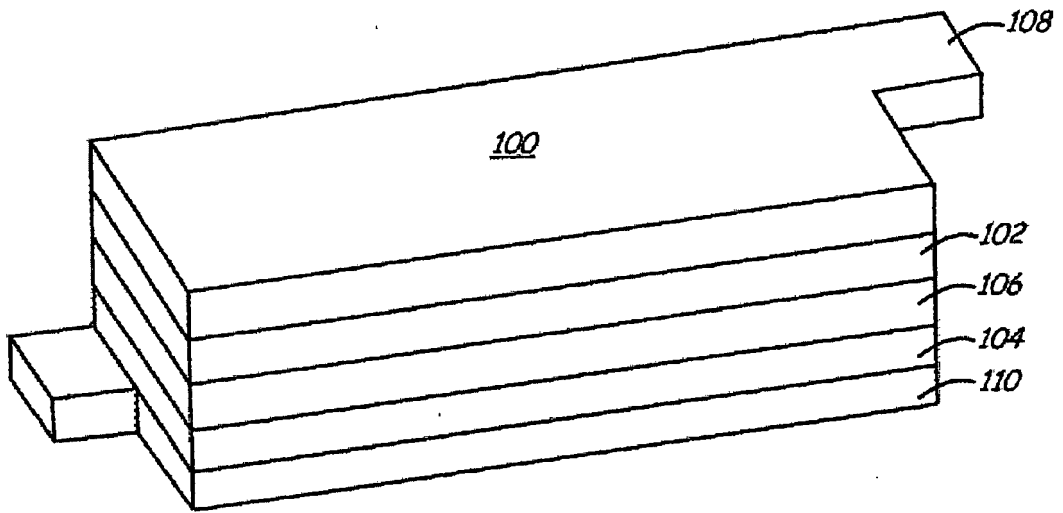


圖 1

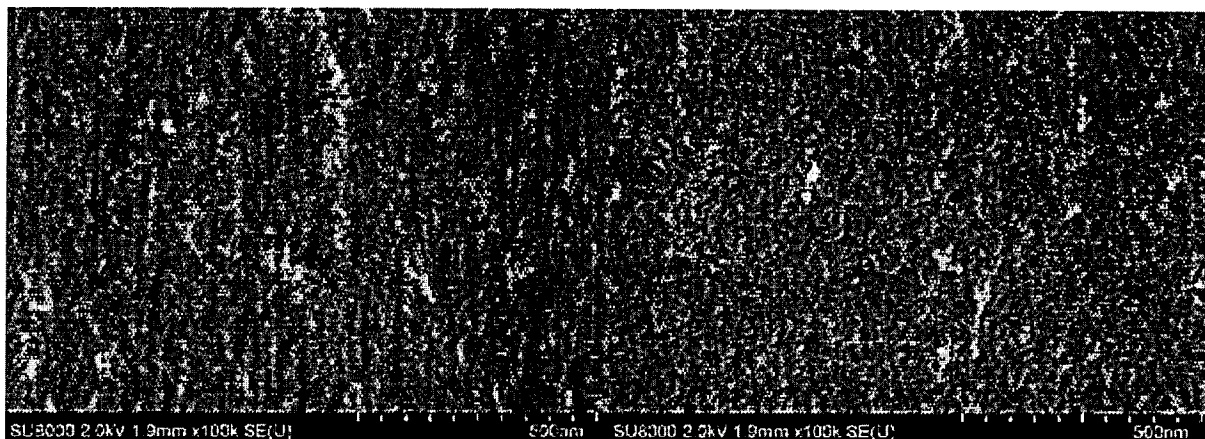


圖 2

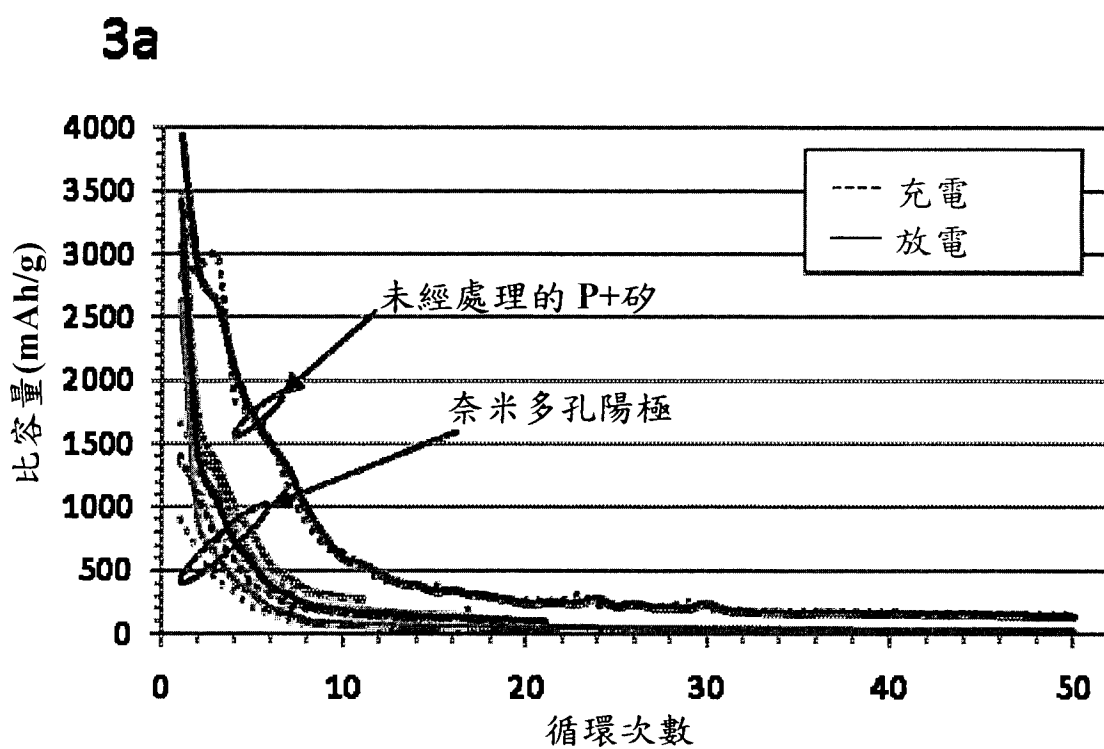


圖 3a

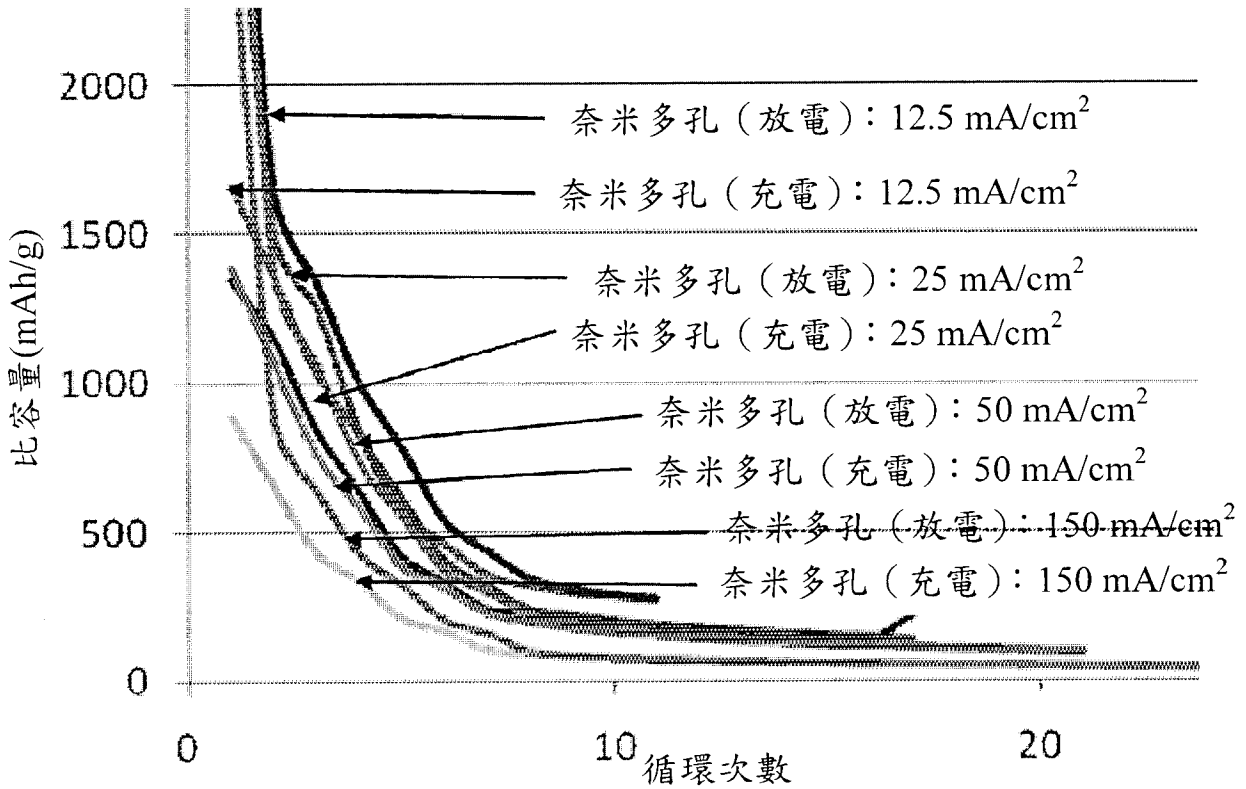


圖 3b

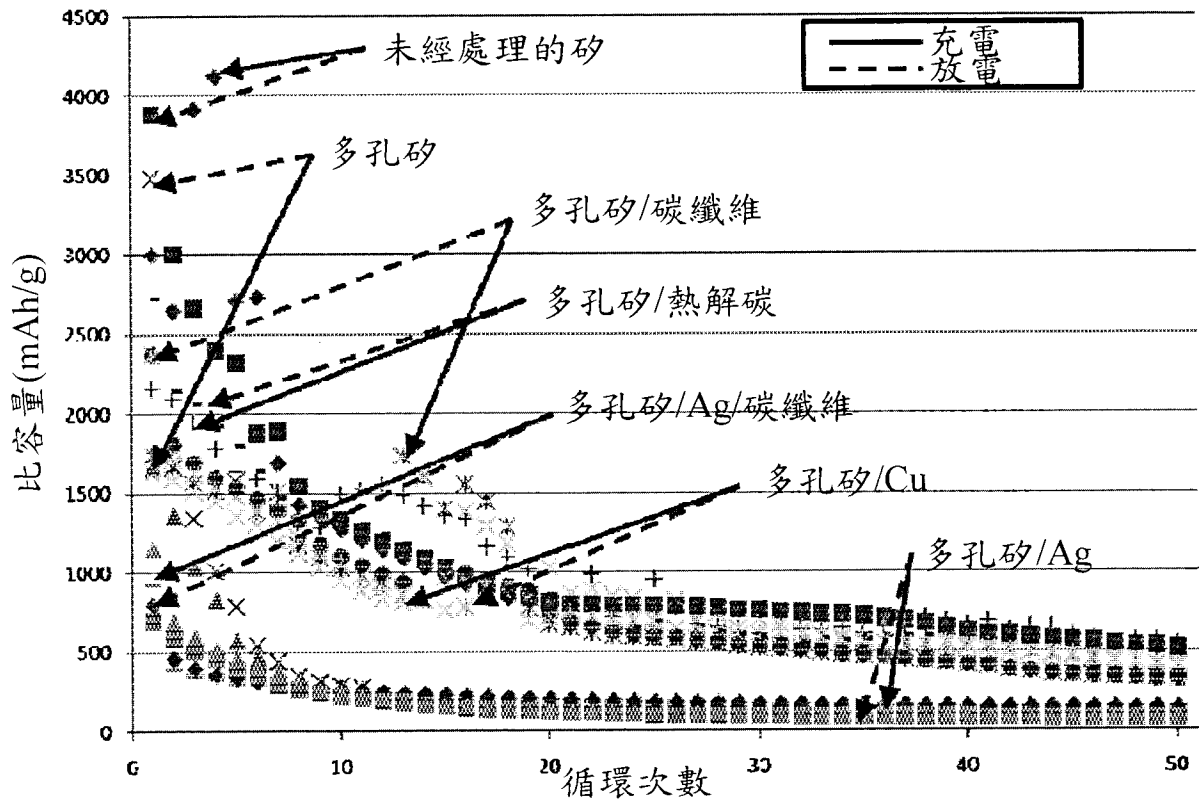
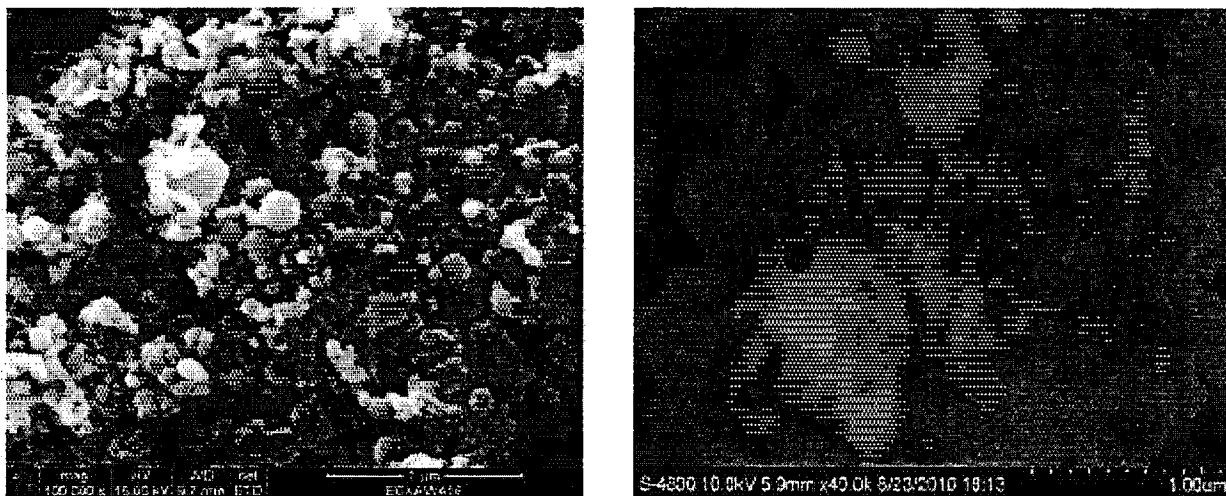


圖 4



nSi

nSi-葡萄糖

圖 5

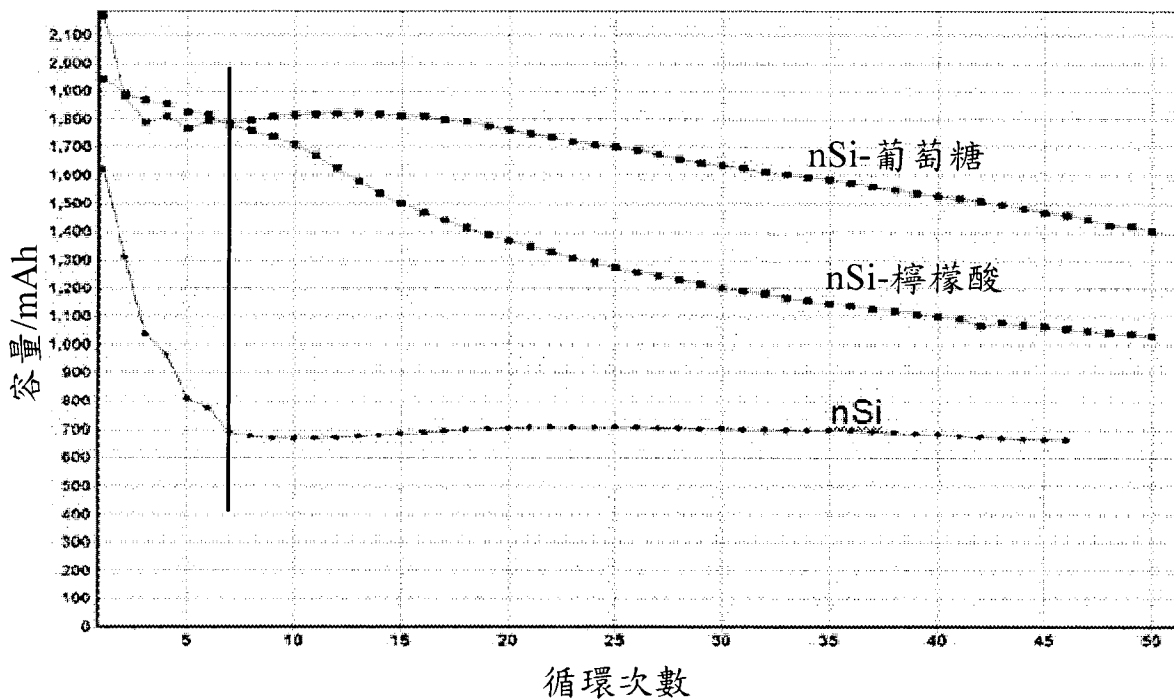


圖 6

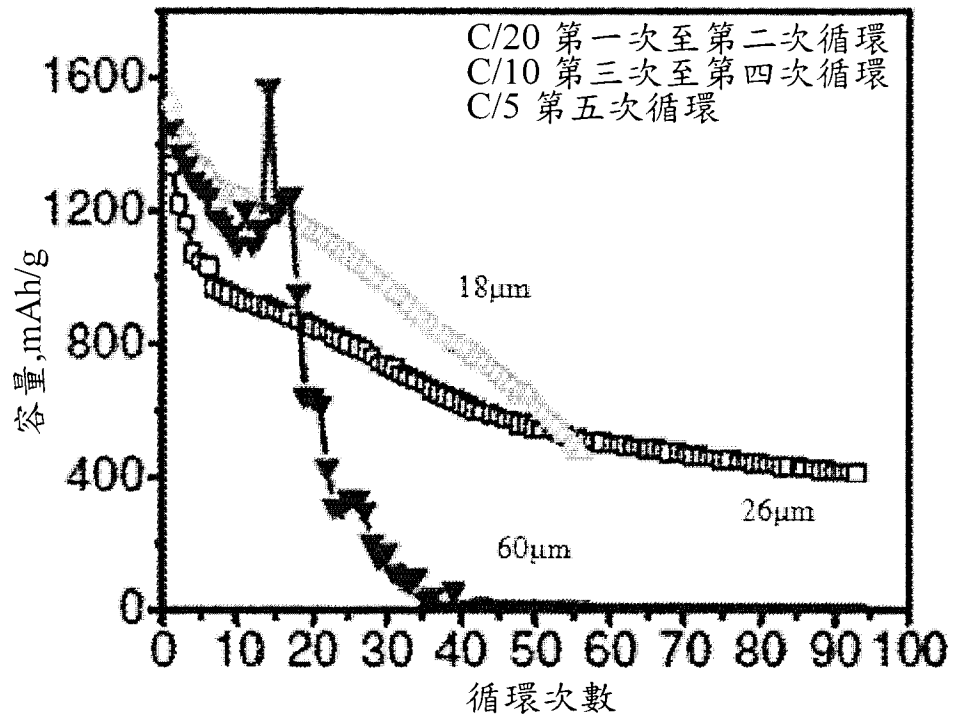


圖 7

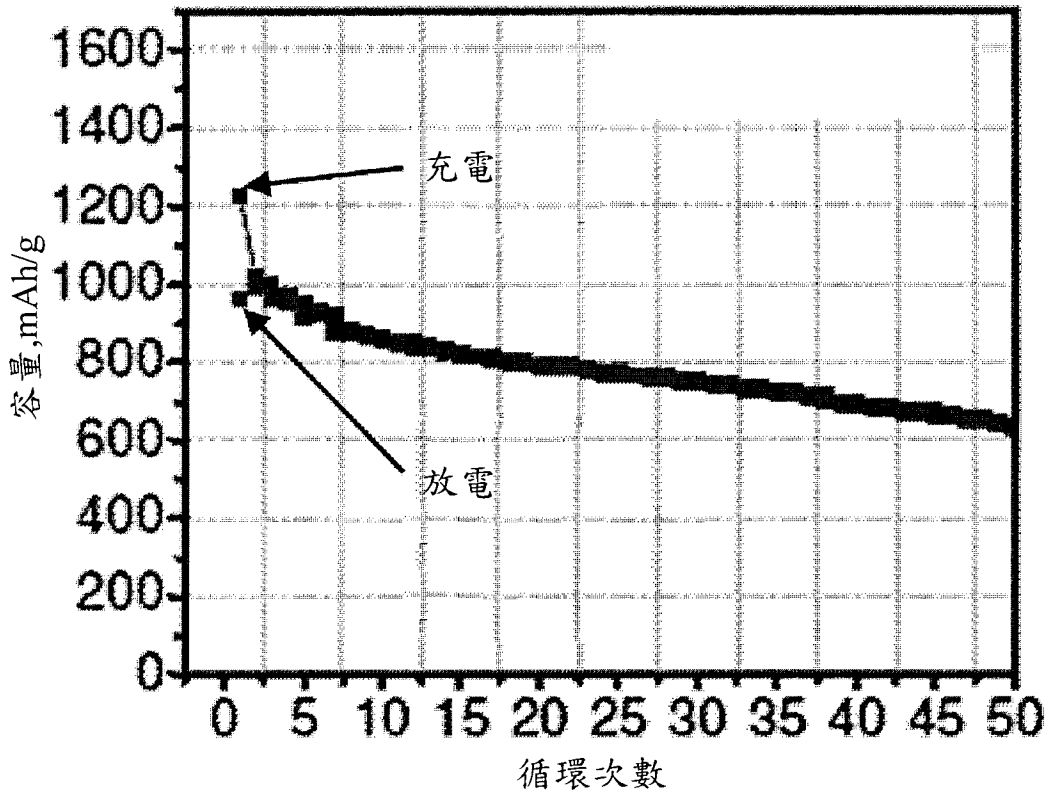


圖 8

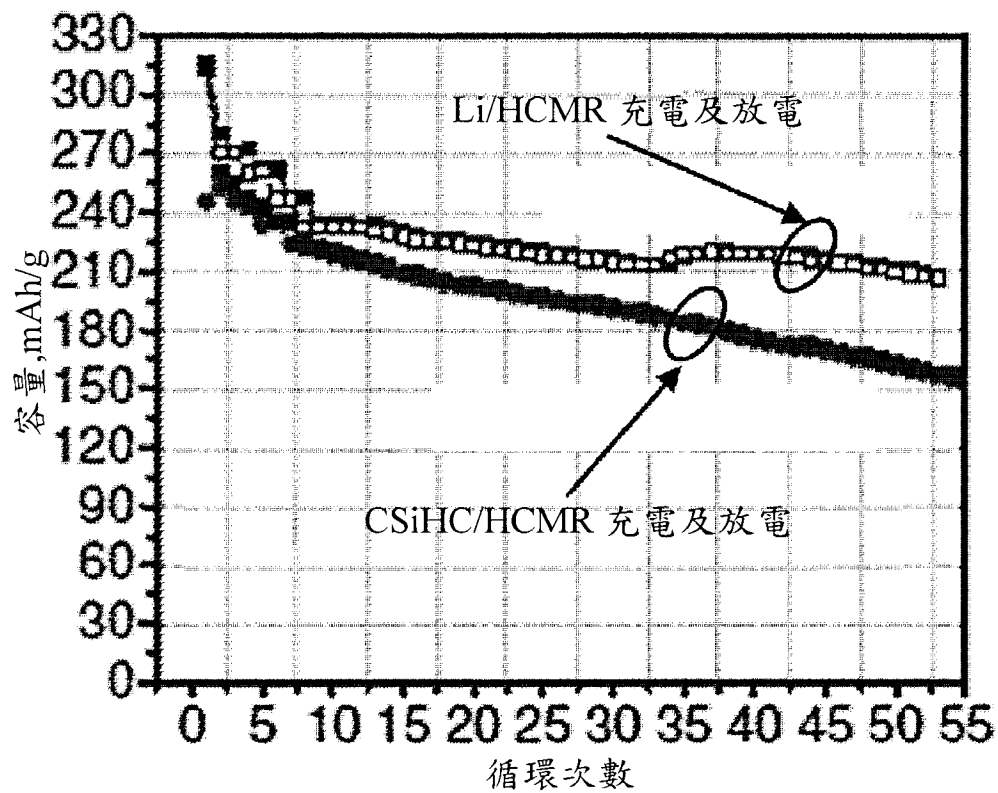


圖 9

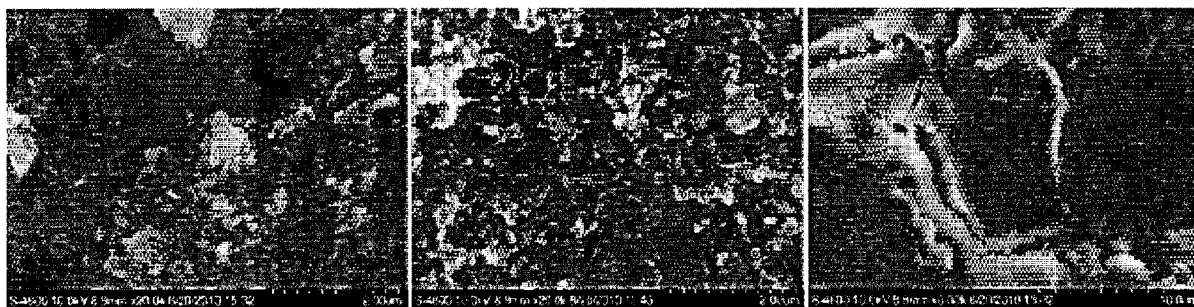


圖 10

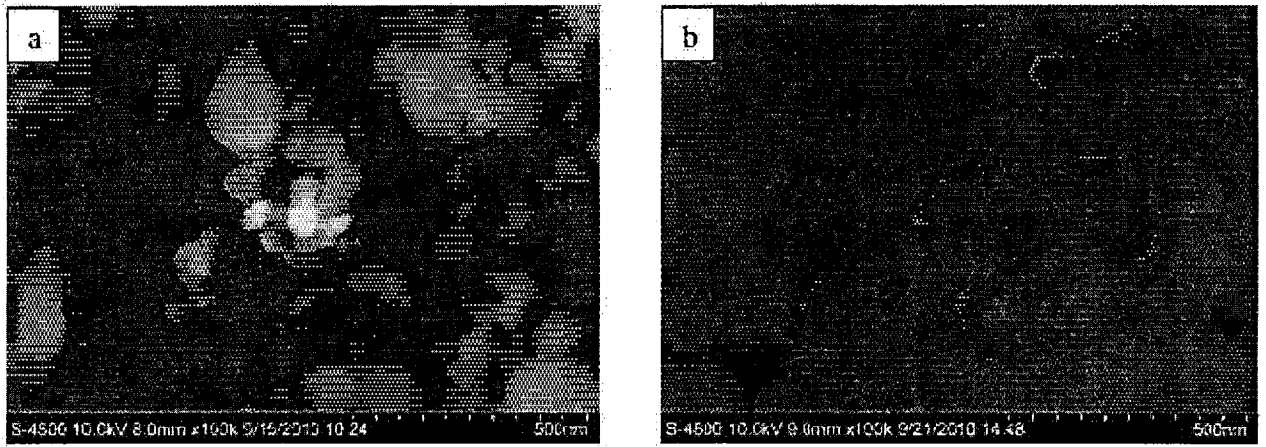


圖 11

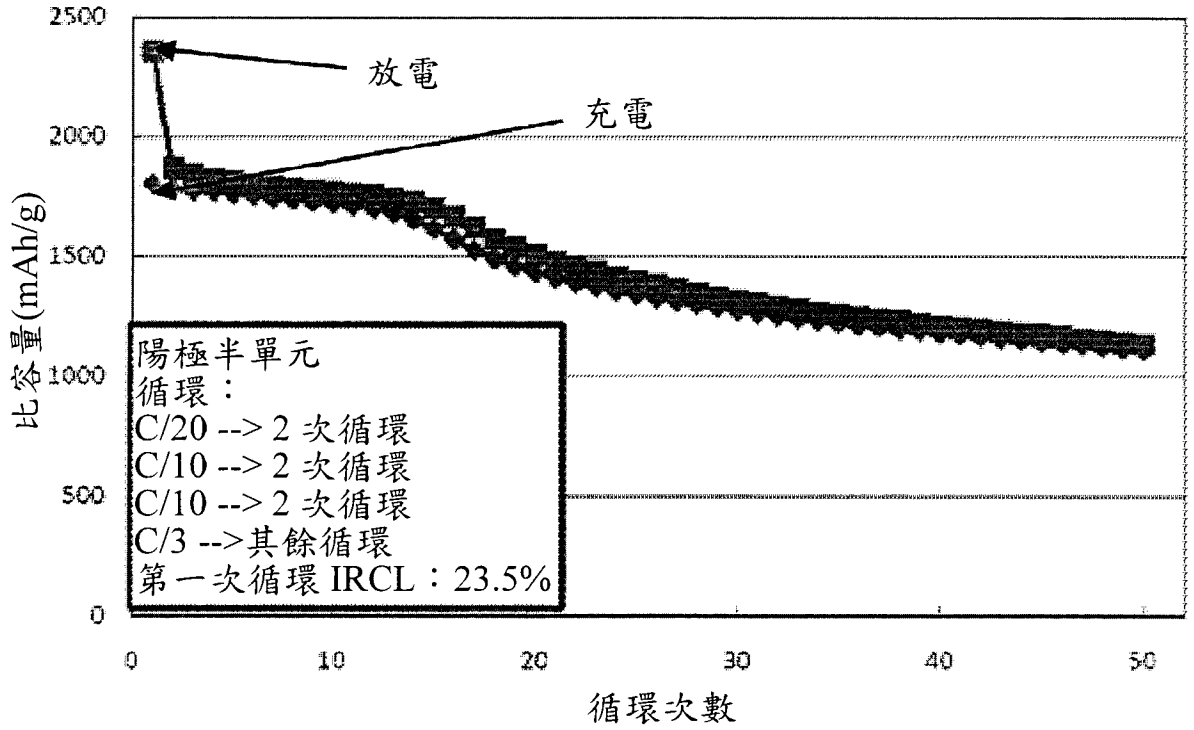


圖 12

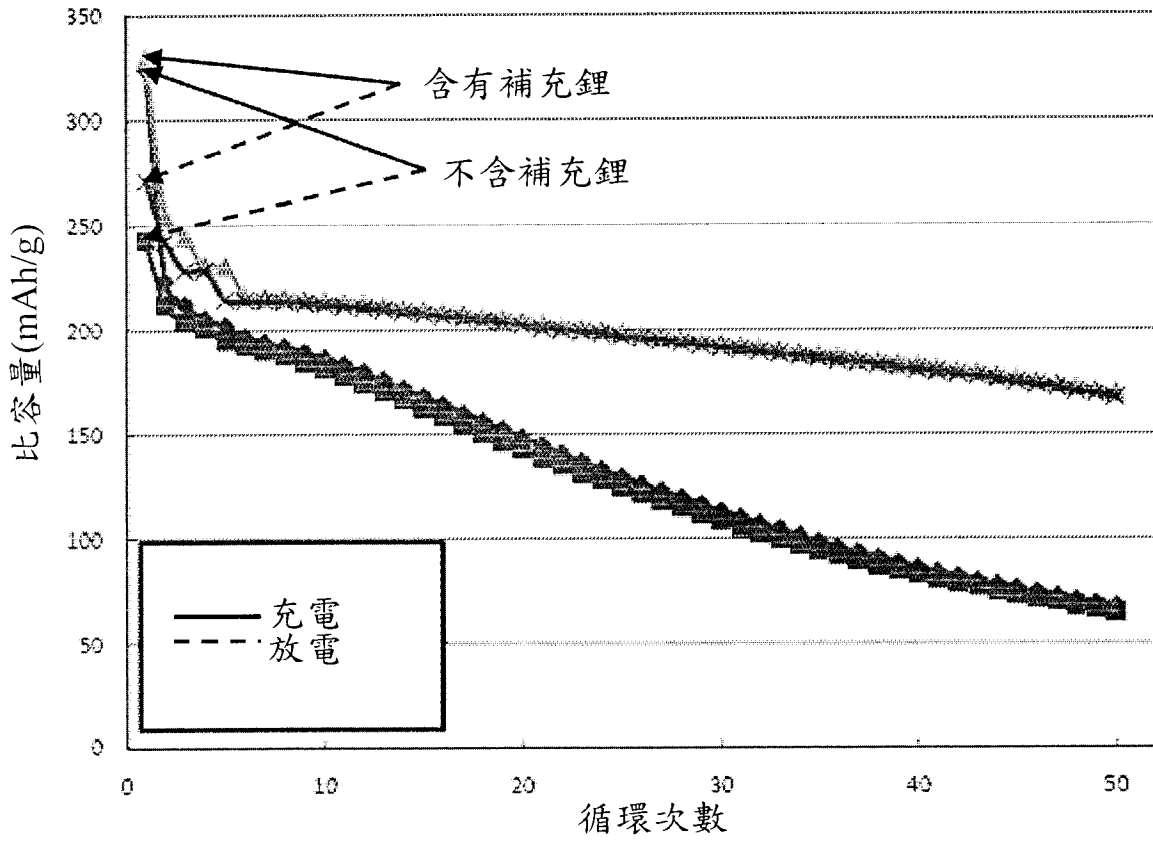


圖 13

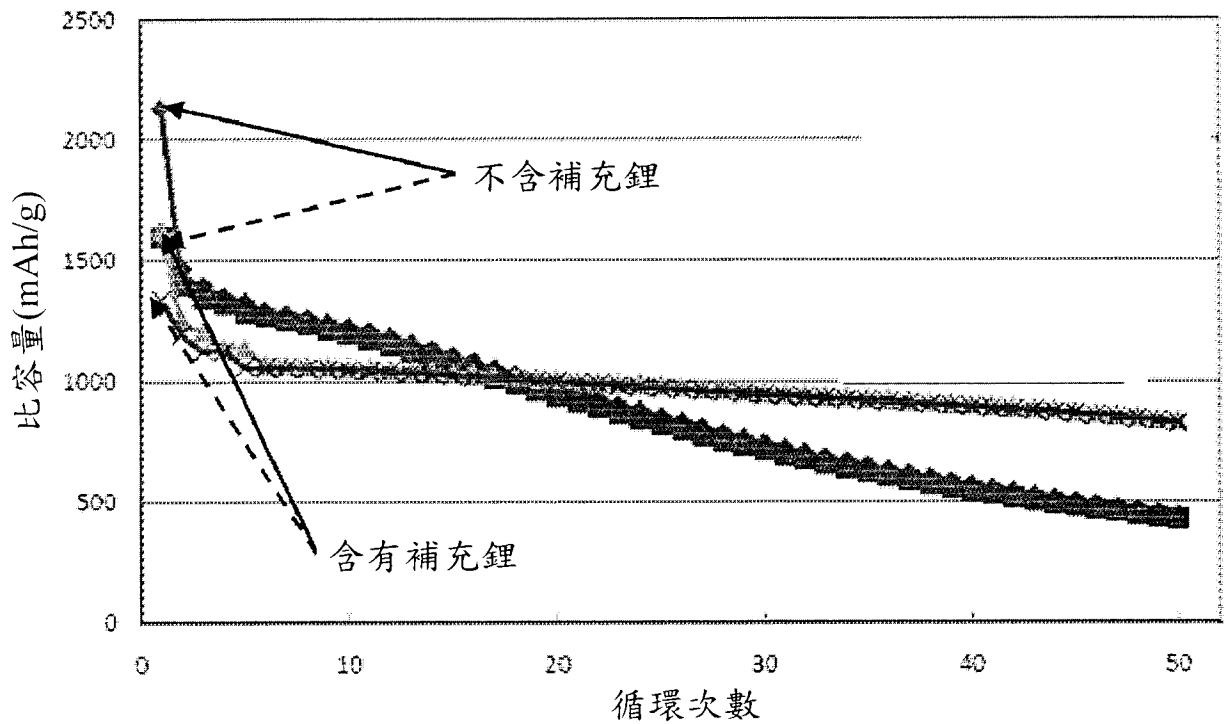


圖 14

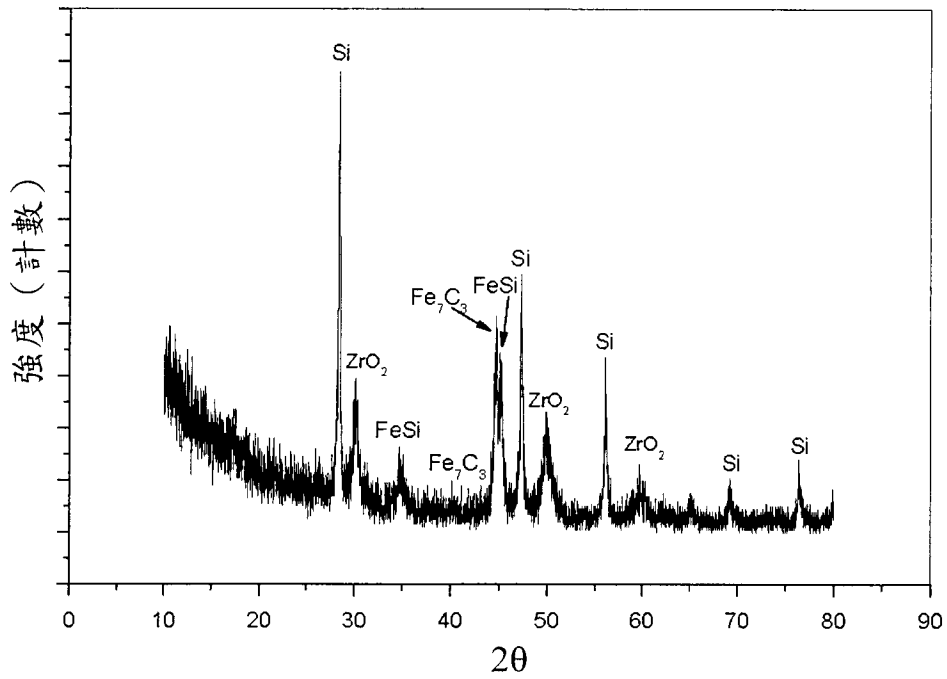


圖 15

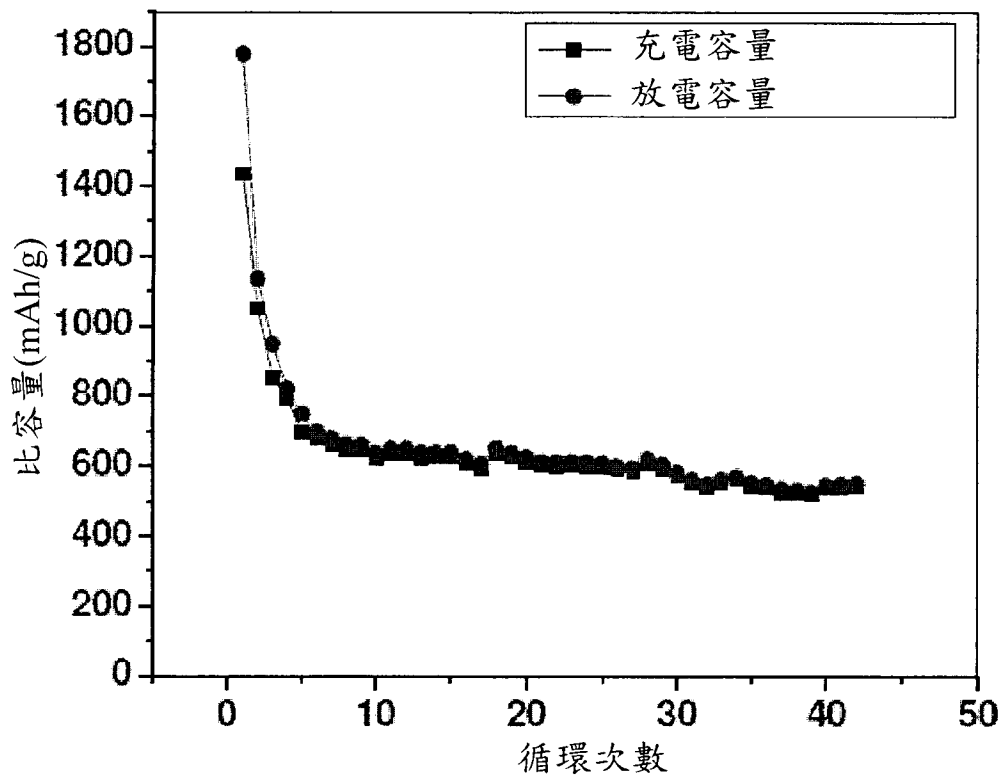


圖 16

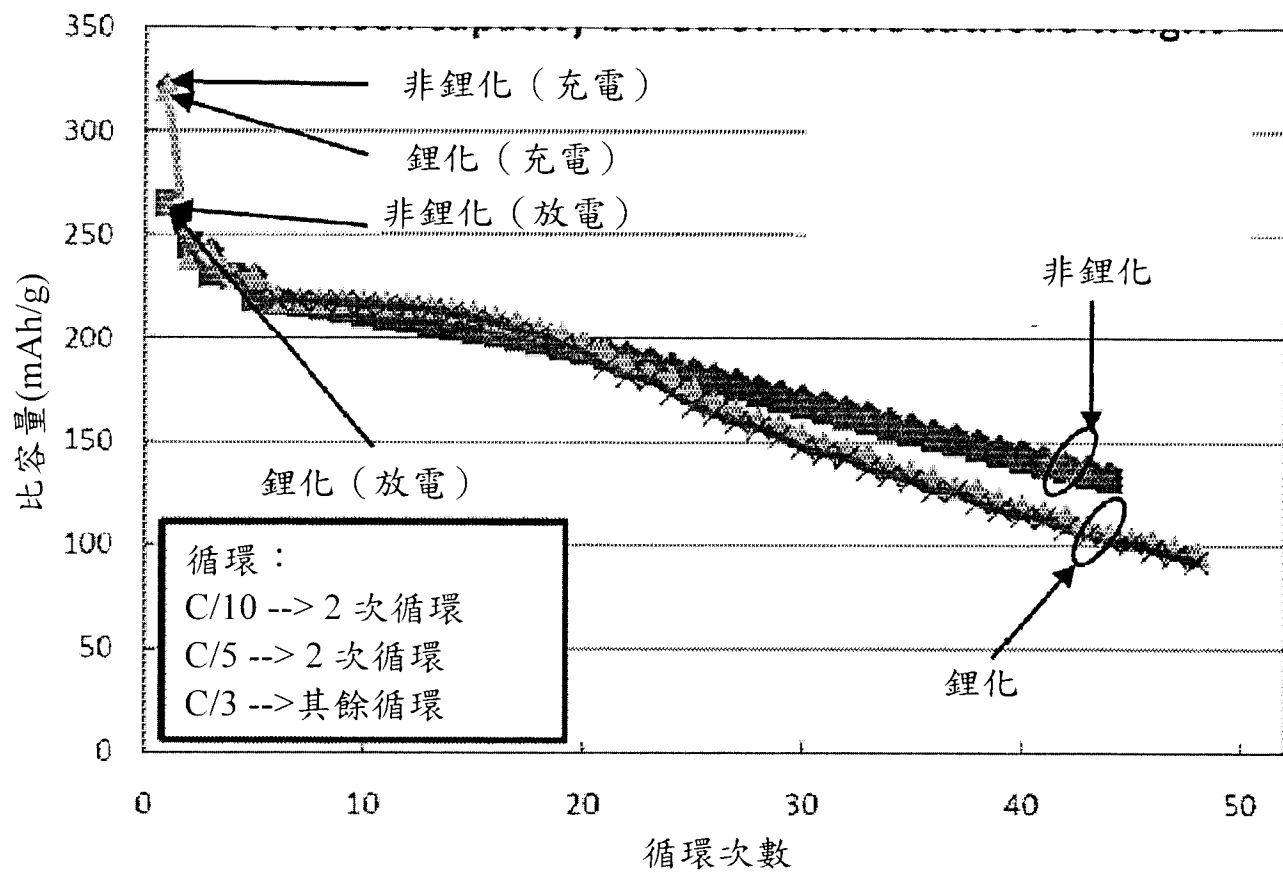


圖 17

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(6)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)