



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103098265 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201180028256. 8

(22) 申请日 2011. 04. 08

(30) 优先权数据

1005979. 8 2010. 04. 09 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 12. 07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2011/000546 2011. 04. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/124893 EN 2011. 10. 13

(73) 专利权人 奈克松有限公司

地址 英国牛津郡

(72) 发明人 M·格林 F·M·刘 Y·江

V·E·D·史蒂文斯

B·O·米尔斯-兰普泰

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 彭飞 林柏楠

(51) Int. Cl.

H01M 4/38(2006. 01)

C09K 13/04(2006. 01)

C09K 13/08(2006. 01)

H01M 4/04(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101390198 A, 2009. 03. 18, 说明书第 2 页
倒数第 2 段到第 5 页第 5 段.

WO 2006/009668 A1, 2006. 01. 26, 全文.

CN 101461040 A, 2009. 06. 17, 全文.

审查员 冯婷

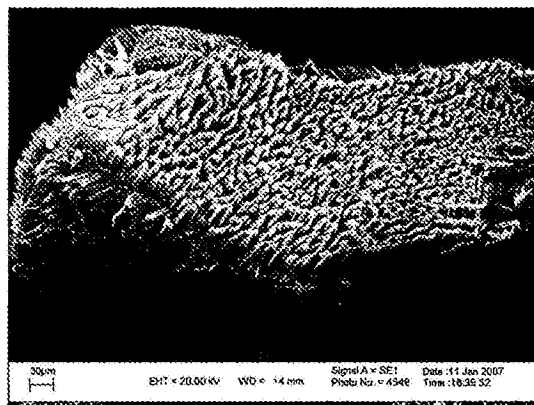
权利要求书2页 说明书21页 附图7页

(54) 发明名称

制造由硅或硅基材料构成的结构化粒子的方法及其在锂可充电电池中的用途

(57) 摘要

本发明提供了处理硅以形成柱(见图2)、尤其是用作 Li⁺ 离子电池中的活性阳极材料的柱的方法。该方法在工业规模下的运行简单,因为其使用仅含少数需要控制浓度的成分的溶液,并且其比之前的方法运行成本更低。蚀刻溶液包含:0.01至5M HF;0.002至0.2M的金属离子,该金属离子能够在硅表面上成核并形成包含金属单质区的多孔层;0.001至0.7M的氧化剂,该氧化剂选自 O₂, O₃, H₂O₂, NO₃, S₂O₈²⁻, NO₂, B₄O₇²⁻ 和 ClO₄ 的酸、铵盐或碱金属盐或它们的混合物。合适地从该溶液中取出处理过的硅。通过所述方法蚀刻的粒子或纤维可以以复合材料的形式用于活性电极材料中。



1. 处理含硅的粉末粒子以形成含硅的带柱粒子的方法,所述方法包括成核步骤和蚀刻步骤,在成核步骤中在硅表面上沉积多孔金属层,在蚀刻步骤中除去在成核的金属层下方的硅以产生硅基基底,该硅基基底具有从其中伸出的含硅的柱,其中:

a. 所述成核步骤包括使含硅的粉末粒子暴露于溶液,所述溶液包含浓度小于 5M 的 HF 和 0.002 至 0.2M 的金属离子,该金属离子能够在硅表面上成核并在硅表面上形成包含金属单质的区域的多孔层;和

b. 所述蚀刻步骤包括

i. 使包含金属单质的硅表面暴露于溶液,所述溶液包含浓度大于 5M 的 HF 和 0.001 至 0.70M 的氧化剂,所述氧化剂选自 O_2 , O_3 , H_2O_2 , NO_3 , $S_2O_8^{2-}$, $B_4O_7^{2-}$ 和 ClO_4 的酸、铵盐或碱金属盐,或它们的混合物;和

ii. 在蚀刻过程中将氧化剂添加到所述溶液中以使氧化剂的浓度保持在上述范围内,其中所述含硅的粉末粒子具有 1 微米至 1.5 毫米的主直径,且其中处理溶液中的硅载量为 1 克/升至 100 克/升。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中成核步骤过程中所用的 HF 浓度为 0.01 至 4M。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中蚀刻步骤在大于 5M 且小于或等于 10M 的 HF 浓度下进行。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中蚀刻步骤在 7.5M 的 HF 浓度下进行。

5. 根据权利要求 1 的方法,其中向蚀刻溶液中进一步添加 HF 以使 HF 浓度保持在所述范围内。

6. 根据权利要求 1 的方法,其中蚀刻溶液中的 HF 浓度比成核溶液中的 HF 浓度大 0.5 至 2M。

7. 根据权利要求 1 的方法,其中成核溶液包含 0.001 至 0.7M 的氧化剂。

8. 根据权利要求 1 的方法,其中在蚀刻期间在一个或多个分立步骤中或连续地向蚀刻溶液中加入氧化剂以使氧化剂和 / 或 HF 的浓度保持在所述浓度范围内。

9. 根据权利要求 1 的方法,其中成核步骤和蚀刻步骤在分开的浴中进行。

10. 根据权利要求 1 的方法,其中成核步骤和蚀刻步骤同时进行。

11. 根据权利要求 1 的方法,其中在成核步骤结束时加入氧化剂。

12. 根据权利要求 1 的方法,包括下述步骤:

(a) 使含硅的粉末粒子暴露于溶液,所述溶液包含

i. 0.01 至 4M HF

ii. 0.002 至 0.2M Ag^+ , 以形成银涂布的硅产物;和

(b) 将步骤 (a) 的银涂布的硅产物与 HF 混合,以产生包含大于 5M 且小于或等于 10M HF 的溶液,条件是步骤 (b) 结束时溶液中的 HF 浓度大于步骤 (a) 的溶液中的 HF 浓度;

(c) 将 NO_3 添加到 (b) 中形成的溶液中,以使 NO_3 的浓度保持在 0.003 至 0.7M 的浓度范围内,其中 NO_3 离子为碱金属硝酸盐、硝酸铵或硝酸的形式。

13. 根据权利要求 1 的方法,其中所述溶液含有少于 0.5 重量%的三价铁离子。

14. 根据权利要求 1 的方法,其中所述溶液含有少于 0.5 重量%的醇。

15. 根据权利要求 1 的方法,其中所述金属离子选自银、金、铂、铜、镍、铅、钴、镉、铬、锌和锡。

16. 根据权利要求 15 的方法,其中所述金属离子是以 0.01 至 0.15M 的浓度使用的银离子。

17. 根据权利要求 1 的方法,其中所述氧化剂选自 O_2 , O_3 , H_2O_2 和 NO_3 的酸、铵盐或碱金属盐。

18. 根据权利要求 1 的方法,其中所述含硅的粉末粒子包含未掺杂硅、p-型或 n-型的掺杂硅或它们的混合物。

19. 根据权利要求 1 的方法,其中在被处理的表面上形成的柱具有 0.02 至 0.7 微米的直径。

20. 根据权利要求 1 的方法,其中在被处理的表面上形成的柱具有 5:1 至 100:1 的纵横比。

21. 根据权利要求 1 的方法,其中通过将 NO_3 离子连续添加到所述溶液中来保持 NO_3 的浓度。

22. 根据权利要求 1 的方法,其中通过在一个或多个步骤中将 NO_3 离子添加到所述溶液中来保持 NO_3 的浓度。

23. 根据权利要求 1 的方法,其在 0 至 70°C 的温度进行。

24. 根据权利要求 1 的方法,其中处理溶液中的硅载量为 2 至 60 克 / 升。

25. 根据权利要求 24 的方法,其中在所述含硅的粉末粒子具有 25 微米左右的直径时,硅载量为 15 至 40 克 / 升。

26. 根据权利要求 24 的方法,其中在所述含硅的粉末粒子具有 15 至 25 微米的直径时,硅载量为 1 至 10 克 / 升。

27. 根据权利要求 24 的方法,其中在所述含硅的粉末粒子具有 200 至 800 微米的直径时,硅载量为 2 至 8 克 / 升。

制造由硅或硅基材料构成的结构化粒子的方法及其在锂可充电电池中的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及通过表面蚀刻技术在其上形成柱来制造含硅的材料(例如硅片)或硅粒子的方法;通过将由此形成的柱与下方材料分离来形成硅纤维的方法;含有这样的粒子和/或纤维作为其活性材料的电极和包含这样的纤维和粒子的器件,例如电化电池、太阳能电容器或电池、燃料电池、传感器或过滤器。

背景技术

[0002] 近来便携电子器件(例如移动电话和笔记本电脑)的应用增加和在混合动力电动汽车中使用可充电电池的新兴趋势导致需要更小、更轻、更持久的可充电电池为这样的器件提供动力。在 90 年代,锂可充电电池,尤其是锂离子电池变得流行,就出售数量而言,如今占据便携电子器件市场并开始用于新的成本敏感的用途。但是,随着在上述器件中加入功耗越来越大的功能(例如移动电话上的照相机),需要每单位质量和每单位体积储存更多能量的改进的和更低成本的电池。

[0003] 包括石墨基阳极的常规锂离子可充电电池组电池的基本组成显示在图 1 中。该电池组电池包括单电池,但也可以包括多于一个的电池。

[0004] 电池组电池通常包含铜集流体作为负极(阳极) 10 和铝集流体作为正极(或阴极) 12,它们可适当外接至负荷或外接至充电源。石墨基复合阳极层 14 覆盖集流体 10,含锂的金属氧化物基复合阴极层 16 覆盖集流体 12。在石墨基复合阳极层 14 和含锂的金属氧化物基复合阴极层 16 之间提供多孔塑料隔片或隔板 20。将液体电解质材料分散在多孔塑料隔片或隔板 20、复合阳极层 14 和复合阴极层 16 内。在一些情况下,可以将多孔塑料隔片或隔板 20 换成聚合物电解质材料,在这样的情况下,在复合阳极层 14 和复合阴极层 16 内都存在聚合物电解质材料。聚合物电解质材料可以是固体聚合物电解质或凝胶型聚合物电解质并可包含隔板。在经由负荷供应电流时,电极根据它们在电池放电过程中的功能被称作阳极或阴极。这意味着负极被称作阳极,正极被称作阴极。但是,如本领域中已知的那样,在可充电电池中,各电极可既充当阳极,又充当阴极,取决于电池在充电还是放电。

[0005] 当电池组电池完全充电时,锂已从含锂的金属氧化物阴极层 16 经由电解质传输到石墨基阳极层 14 中,在此其与石墨反应产生化合物 LiC_6 。作为复合阳极层中的电活性材料的石墨具有 372mAh/g 的最大容量。要指出,术语“阳极”和“阴极”在该电池组跨接在负荷上的意义上使用。

[0006] 公知的是,可以使用硅作为可充电锂离子电化学电池组电池的活性阳极材料(参见例如 Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, 和 P. Novak in Adv. Mater. 1998, 10, No. 10)。通常相信,硅在用作锂离子可充电电池中的活性阳极材料时可提供明显高于目前使用的石墨的容量。结晶硅在通过与电化电池中的锂反应转化成化合物 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 时具有 4000 至 4,200mAh/g 的最大理论容量,明显高于石墨的最大容量。因此,如果可以将锂可充电电池中的石墨换

成硅,可以实现每单位质量和每单位体积储存的能量的所需提高。

[0007] 但是,在锂离子电化电池中使用硅或硅基活性阳极材料的许多现有方法无法在所需的充放电周期数内表现出不变容量,因此在商业上不可行。

[0008] 业内公开的一种方法使用具有直径 10 微米的粒子的粉末形式的硅,其在一些情况下制成含或不含电子添加剂并含有适当的粘合剂(例如聚偏二氟乙烯)的复合材料;将这种阳极材料涂布到铜集流体上。但是,这种电极系统在经受反复充放电周期时无法表现出不变容量。据信,这种容量损失归因于与锂嵌入基质硅/从基质硅中脱出相关的体积膨胀/收缩造成的硅粉物质的部分机械分离。这又造成硅粒子与铜集流体和相互之间的电分离。此外,体积膨胀/收缩造成单粒子破碎,以造成球形单元本身内的电接触损失。

[0009] 业内已知的旨在解决连续周期过程中的大体积变化问题的另一方法是使构成硅粉的硅粒子的尺寸非常小,即在 1-10 纳米范围内。这种策略不防止在硅粉经受与锂嵌/脱相关的体积膨胀/收缩时球形单元与铜集流体和其本身的电分离。重要地,纳米级单元的大表面积会导致产生含锂的表面膜,其将大的不可逆容量引入锂离子电池组电池中。此外,大量的小硅粒子在给定的硅质量下产生大量的粒子间接触,这些各自具有接触阻力并因此导致该硅料的电阻太高。此外,纳米级粒子倾向于附聚成较大粒子,以致难以制备均匀的电极复合材料。

[0010] 上述问题因此阻碍硅粒子在锂可充电电池和具体而言锂离子电池中成为商业上可行的石墨替代品。

[0011] 在 Ohara 等人在 Journal of Power Sources 136 (2004) 303-306 中描述的另一方法中,硅以薄膜形式蒸发到镍箔集流体上,这种结构然后用于形成锂离子电池的阳极。但是,尽管这种方法产生良好的容量保持率,但这仅是极薄薄膜(例如~50 纳米)的情况,因此这些电极结构未产生合用的每单位面积容量。

[0012] Kasavajjula 等人(J. Power Sources (2006), doi:10.1016/j.jpowsour. 2006. 09. 84)已提供了用于锂离子二次电池的纳米-和块状-硅基嵌入阳极的综述,其经此引用并入本文。

[0013] 英国专利申请 GB2395059A 中描述的另一方法使用包含在硅基底上制成的规则或不规则的硅柱阵列的硅电极。这些结构化硅电极在经受反复充放电周期时表现出良好的容量保持率,本发明人认为这种良好的容量保持率归因于硅柱在该柱不破碎或破坏的情况下从基质硅中吸收与锂嵌/脱相关的体积膨胀/收缩的能力。但是,上述公开中描述的结构化硅电极是使用高纯单晶硅片制成的,因此该电极昂贵。

[0014] 从 US-7033936 中还获知硅基材料的选择性蚀刻以制造硅柱。该文献的柱如下制造:在结晶硅基底上沉积半球形氯化铯或二氧化硅岛以形成掩模表面、用薄膜覆盖包括这些岛在内的基底表面并从该表面上除去半球形结构(包括覆盖它们的薄膜)以形成具有原为半球所在之处的暴露区域的进一步掩模。然后使用反应性离子蚀刻在暴露区域中蚀刻基底并例如通过物理溅射除去抗蚀剂以在未蚀刻区域中,即在半球位置之间的区域中留下附着到硅基底上的硅柱阵列。

[0015] Peng K-Q, Yan, Y-J, Gao S-P 和 Zhu J., Adv. Materials, 14 (2002), 1164-1167, Adv. Functional Materials, (2003), 13, No 2, 2 月, 127-132 和 Adv. Materials, 16 (2004), 73-76 中描述了制造硅柱或纳米线的另一化学方法。根据 Peng 等人

的方法,使用下列溶液在 50℃下蚀刻单晶硅片(其可以是 n- 或 p- 类型的且 {111} 面暴露在溶液中):5M HF 和 20mM(0.02M)AgNO₃。这些论文中假定的机制在于,在初始阶段(成核)中在硅表面上无电沉积分立的银纳米簇。在第二(蚀刻)阶段中,银纳米簇和它们周围的硅区域充当局部电极,它们造成银纳米簇周围区域中的硅电解氧化以形成 SiF₆⁻ 阳离子,其从蚀刻点扩散开,从而以柱形式留下银纳米簇下方的硅。

[0016] K. Peng 等人, Angew. Chem. Int. Ed., 44(2005), 2737-2742 ;和 K. Peng 等人, Adv. Funct. Mater., 16(2006), 387-394 描述了蚀刻单晶硅片的方法,其类似于 Peng 等人之前的论文中描述的方法,但成核 / 银纳米粒子沉积步骤和蚀刻步骤在不同溶液中进行。在第一(成核)步骤中,将硅片在 4.6MHF 和 0.01M AgNO₃的溶液中放置 1 分钟。第二(蚀刻)步骤然后在不同溶液,即 4.6M HF 和 0.135M Fe(NO₃)₃中进行 30 或 50 分钟。这两个步骤都在 50℃ 下进行。在这些论文中,为蚀刻步骤提出与之前的论文不同的机制,即除去银(Ag)纳米粒子下方的硅且纳米粒子逐渐沉到块状硅中,从而在并非直接在银纳米粒子下方的区域中留下硅柱。

[0017] 为了提高在硅片上生长的柱的均匀性和密度以及生长速度,在 W02007/083152 中已提出在醇存在下进行该方法。

[0018] 实际上, Garrido 等人, J. Electrochem. Soc. 143(12)1996 描述了 HF/ 乙醇混合物在硅基底蚀刻中的优异性能。

[0019] 要认识到,上文提到的这些文献各自公开了在硅片或芯片上制造硅柱或纤维的方法。硅片或芯片的制造通常昂贵,这意味着由其制成的任何纤维或线具有高的固有成本。

[0020] W02009/010758 公开了硅粉而非硅片的蚀刻,以制造用在锂离子电池中的硅材料。所得蚀刻粒子(其实例显示在图 2 中)在其表面上含有柱,且整个所得粒子可用作阳极材料。或者,柱可以从粒子上脱离以形成硅纤维且只有该硅纤维用于制造阳极。所用蚀刻方法与 W02007/083152 中公开的相同。

[0021] PCT/GB2009/002348 公开了可用于由高纯和较低等级的(例如冶金级)硅材料,如微粒或颗粒硅制造硅柱的另一方法。该方法涉及用包含 5 至 10M 氢氟酸(HF)、0.01 至 0.1M 银离子(Ag⁺)、0.02 至 0.2M 硝酸根离子(NO₃⁻)的溶液处理硅材料并追加硝酸根离子以使硝酸根离子的浓度在处理过程中保持在规定范围内。硅粒子以每升蚀刻溶液超过 6 克硅的量使用。

[0022] 柱阵列或脱离的硅纤维也已用于制造燃料电池、过滤器、传感器、场发射二极管、色谱材料、太阳能电容器、太阳能电池和电容器等用途。

[0023] PCT/GB2009/002348 和 W02007/083152 和上文提到的其它文献中公开的方法的一个问题在于,蚀刻溶液使用高浓度的氢氟酸(HF)。尽管高氟化物浓度被认为是蚀刻步骤所必需的,使用这样高浓度的 HF 的缺点包括与除去蚀刻硅材料后留在蚀刻剂溶液中的过量 HF 的再循环有关的复杂性。氟化氢是高腐蚀性材料。与这种材料的操作相关的安全要求复杂和相当多。如果该方法涉及形成 SiF₆²⁻ 的不可溶盐,这些盐的沉积也可能污染最终产品。废蚀刻剂的再循环法因此复杂和昂贵。由于在该领域中相信相对较高的 HF 浓度是制造高品质柱或纤维所必需的,迄今通常忽略这些成本影响。实际上,之前使用较低浓度 HF 的尝试都造成非常慢的蚀刻速率、蚀刻溶液的损耗和硅柱或纤维的差品质。

[0024] 用于蚀刻硅颗粒或粉末之类的含硅的材料的系统参数已被发现非常不同于用于

蚀刻硅片的那些。颗粒和粉末的表面积远大于相同体积的硅片并因此往往更剧烈地与蚀刻溶液反应。蚀刻速率当然取决于蚀刻的含硅粒子的尺寸和表面积。已经发现,例如,含有高浓度 HF 和大量颗粒或微粒材料形式的硅的蚀刻体系容易生成显著量的热和气体,这意味着该体系难控制并可能使得含有硅柱的蚀刻产品熔合在一起。此外,如果不恰当确定蚀刻成分的相对比例,可能生成过量氢气并截留在银成核的硅材料的表面,由此降低蚀刻溶液进入硅表面和硅表面的蚀刻程度。最后已经观察到,如果 HF 浓度太高,蚀刻可能在垂直方向和横向中都进行,这导致柱过早脱离硅表面。因此需要可用于有效蚀刻硅粉末或颗粒的表面的蚀刻体系以产生在其表面上包括具有长度和直径的一致分布的均匀分布、轮廓分明的含硅柱的阵列的蚀刻含硅产品。

[0025] 进一步需要减轻与包含高浓度氟化氢的蚀刻剂溶液的使用相关的安全、操作和成本问题但还能制造品质可接受的硅柱或纤维的蚀刻方法。本发明致力于解决该问题。

发明内容

[0026] 本发明人已经出乎意料地发现,通过使用包含比之前使用的低的 HF 浓度的溶液,可以在硅材料(例如硅片和含硅粒子和颗粒)上制造品质可接受的硅柱或纤维。本发明的第一方面因此提供处理硅的方法,其包括下述步骤:

[0027] 使含硅的材料暴露于溶液,所述溶液包含:

[0028] 0.01 至 5M HF

[0029] 0.002 至 0.2M 的金属离子,该金属离子能在硅表面上成核并形成包含金属单质区的多孔层;

[0030] 0.001 至 0.7M 的氧化剂,该氧化剂选自包含 O_2 , O_3 , H_2O_2 , NO_3 , $S_2O_8^{2-}$, NO_2 , $B_4O_7^{2-}$ 或 ClO_4 的酸、铵盐或碱金属盐或它们的混合物的组。合适地在处理后将处理的硅与溶液分离。硅材料优选是粉状硅。

[0031] 本发明的第一方面的方法可用在蚀刻含硅的材料(例如硅片或含硅粉末粒子和颗粒)以产生含硅带柱粒子的方法中。术语柱应被理解是指细长结构,其选自但不限于杆、柱、纳米线、管、纤维、带和薄片,这些术语在本文中可互换使用。柱可沿其长度具有一致或不一致的横截面和圆形或非圆形横截面,并可包含熔合或结合在一起的细长结构丛。柱的直径或宽度可沿其长度改变。柱可直立形成或与基底呈一定角度形成,并可具有扭结或沿其长度的一次或多次变向,例如可形成 Z 字形或螺旋形状。柱可具有平滑或粗糙表面并可以是微孔或大孔的。术语带柱粒子应被理解是指具有多个柱的粒子、晶片、碎片、颗粒或其它基底材料,所述柱附着到或形成于所述材料的一个或多个表面上并从中伸出。柱可作为规则或不规则阵列、有序图案或以分散的无规分布排列。含硅的纤维可以与带柱粒子分离,且术语“纤维”应被理解为包括,但不限于,选自杆、带、线、管和丝的结构,这些术语在本文中可互换使用。

[0032] 术语含硅的材料应被理解为包括由纯度为 90.00 质量%或更高、优选 98.00%或更高、尤其是 99.0%至 99.99%的硅金属形成或含有这样的硅金属的硅片、碎片、片段、颗粒和粒子。该术语还延伸至硅合金,在它们的结构内包括具有这些纯度级的硅区域。

[0033] 术语硅粉应被理解是指具有大于 1 微米的主直径的颗粒或微粒含硅的材料。术语粉末粒子和颗粒应被理解为包括但不限于由含硅的晶片的研磨或粉碎而形成的碎片和

片段。该粉末的含硅的材料合适地具有小于 1.5 毫米的主直径。用作本发明方法中的原材料的含硅颗粒或粒子通常具有 1 微米至 1.5 毫米、优选 3 微米至 800 微米的主直径。如果本发明的方法用于制造带柱粒子,则该含硅粒子或颗粒优选具有 1 至 100 微米、优选 3 至 50 微米、更优选 10 至 50 微米、最优选 20 至 40 微米、尤其是 15 微米至 25 微米的主直径。如果本发明第一方面的方法用于制造剥离的含硅纤维,则该粒子或颗粒具有最多 1.5 毫米的主直径。含硅纤维最容易(而非仅仅)由具有 100 微米至 1.5 毫米、优选 100 微米至 1 毫米、更优选 100 微米至 800 微米、尤其是 200 微米至 500 微米的主直径的粒子或颗粒制备。如果适当,主直径小于 100 微米的粒子或颗粒可用于制造柱或纤维。该粒子或颗粒可以是球形或非球形的。非球形粒子或颗粒的实例包括,但不限于,立方形、棱柱形、四面体、八面体、十面体和十二面体结构。

[0034] 所述处理溶液合适地包含浓度为 0.01 至 5M、优选 0.1 至 4M、更优选 0.25 至 5M,最优选 0.25 至 4M、尤其是 2 至 4M、更尤其是 2 至 3M 的 HF。

[0035] 本发明第一方面的方法包含成核步骤和蚀刻步骤,在成核步骤中在硅(基底)表面上沉积多孔金属层或垫,在蚀刻步骤中除去在成核金属层或垫下方的硅材料,以产生具有从其中伸出的含硅的柱或纤维的硅基底。

[0036] 成核步骤要求使用包含氢离子的溶液和使用包含能够在硅表面上被还原而形成多孔金属层或垫的金属离子的溶液。可存在氧化剂。成核溶液中的氢离子浓度不是特别重要,但必须足以从硅表面上除去所有自生氧化物以利于在其上沉积金属物类。如果可防止在硅表面上形成氧化物,可将包含能够在硅表面上被还原的金属离子的溶液独立于包含氢离子的溶液提供。优选地,氢离子和金属离子在单一溶液中提供。成核适当地要求使用包含至少 0.01M H^+ 、尤其是至少 0.5M H^+ 的溶液。氢离子最适合以 HF 形式提供。能够被还原形成多孔金属层的金属离子适当地以 0.002 至 0.2M,优选 0.01 至 0.15M 的浓度存在于该溶液中。尽管不必要,但优选地所述成核溶液包括氧化剂;这适当地以 0.002 至 0.004M 的浓度存在。也可以使用 0.02 至 0.7M 的氧化剂浓度,但对成核步骤而言较不优选。

[0037] 蚀刻步骤适当地需要包含 HF 和氧化剂的溶液,所述氧化剂选自 O_2 , O_3 , H_2O_2 , NO_3^- , $S_2O_8^{2-}$, NO_2^- , $B_4O_7^{2-}$ 或 ClO_4^- 的酸、铵盐或碱金属盐或它们的混合物。蚀刻速率部分取决于 HF 的浓度以及氧化剂的性质和浓度。如果氧化剂浓度太高或如果氧化剂太强,蚀刻速率可能太快。通过使用包含 0.001 至 0.7M、优选 0.01 至 0.7M、更优选 0.02 至 0.7M 的上文提到的氧化剂或氧化剂混合物和 0.1 至 5M HF、更优选 0.25 至 5M HF、最优选 0.25 至 4M HF 的蚀刻溶液适当地实现了受控蚀刻。或者该蚀刻溶液除 HF 外还包含 0.003 至 0.7M 的上文提到的氧化剂或氧化剂混合物,更优选 0.01 至 0.7M,最优选 0.04 至 0.5M,尤其是 0.04 至 0.07M。

[0038] 在设定的硅载量和粒度下,可以通过在蚀刻步骤过程中将蚀刻溶液的一种或多种组分受控添加到反应室中来实现硅表面的最佳蚀刻。必须控制蚀刻步骤过程中的 HF 浓度和 / 或氧化剂浓度之一或两者,这最好如下实现:在蚀刻步骤过程中监测 HF 和或氧化剂的浓度,并向反应混合物中追加 HF 和 / 或氧化剂,以使 HF 和 / 或氧化剂的浓度保持在所述浓度范围内。适当地通过在蚀刻步骤过程中使氧化剂浓度保持在上文中所述的浓度范围内来实现硅材料的最佳蚀刻。优选地,通过向蚀刻溶液中添加氧化剂物类来保持氧化剂浓度;这可以通过在一个或多个步骤中将氧化剂物类添加到溶液中或通过不断添加来实现。

[0039] 优选的氧化剂包括 NO_3^- 的酸、铵盐或碱金属盐、 H_2O_2 、 O_2 和 O_3 。 NO_3^- 离子的酸、铵盐

或碱金属盐是特别优选的。硝酸根粒子适当地衍生自碱金属硝酸盐、硝酸铵盐或硝酸中的一种或多种。碱金属硝酸盐和硝酸铵是尤其优选的硝酸根离子源。

[0040] 蚀刻速率也受每单位体积蚀刻溶液中硅材料的浓度或量(下文也称作硅载量)影响。蚀刻速率和柱品质受硅载量和硅粒子的尺寸并因此受表面积影响。已经观察到,蚀刻速率倾向于与硅材料的表面积成比例直至最大载量(这取决于要蚀刻的指定体积硅材料的粒度)。一旦硅载量超过一定值,质量传递作用干扰蚀刻剂物类到达和离开硅表面的速率,这降低蚀刻效率和导致形成劣质柱。任一体系的最佳硅载量取决于蚀刻物类(氧化剂和 HF)的浓度以及被蚀刻的硅粒子的尺寸,通过使用技术人员已知的方法容易确定最佳硅载量。

[0041] 已经观察到,该处理溶液中的硅载量可强烈地影响形成的产物的性质。如果硅载量太高,所形成的含硅柱的品质差。另外,如果硅表面积高,必须避免高 HF 浓度以防止蚀刻速率太快。对 HF 的特定浓度而言,最佳硅载量部分地取决于粒度。2 至 60 克/升的硅载量已被发现产生了具有可接受的柱和/或纤维品质的产物。根据被处理的粒子的粒度和表面积以及所用 HF/氧化剂浓度,较高载量是可行的。对具有大约 25 微米平均主直径的粒子或颗粒而言,可以通过在具有 7.5M 的 HF 浓度的处理溶液中加载 15 至 40 克/升的硅来获得品质可接受的柱和带柱粒子。我们已经发现对具有 2 至 3.5M 的 HF 浓度的每升蚀刻溶液而言,使用 1 至 10 克、合适地 2 至 8 克、优选 4 至 8 克尺寸为 15 至 25 微米的硅颗粒获得最佳结果。使用浓度为 2 至 3.5M 的 HF 蚀刻溶液,对 15 至 25 微米的粒度而言,4 至 8 克/升的硅载量已被发现产生可接受的结果。对具有 12 微米平均主直径的硅粒子或颗粒而言,可以使用 15 至 20 克/升的硅载量获得可接受的结果。7 至 10 克/升的硅载量可用于平均主直径为 6 微米的硅粒子。2 至 8 克/升的硅载量已用于平均主直径为 200 至 800 微米的硅粒子或颗粒。硅载量优选为至少 1 克/升,更优选至少 2 克/升,最优选至少 4 克/升,尤其是至少 8 克/升。硅载量的合适最大限额不大于 500 克/升,更合适不大于 100 克/升,尤其不大于 80 克/升。

[0042] 从上文可以认识到,对一定的硅载量和粒度而言,本发明第一方面的处理方法的产物的性质取决于各组分(HF、金属离子和氧化剂)在该溶液中的存在浓度。如果该处理溶液含有相对较高浓度的金属离子和较低浓度的氧化剂,该方法的产物通常是具有最低限度蚀刻表面的成核硅/银粒子或颗粒的形式。如果该处理溶液含有相对较高浓度的 HF 和氧化剂,该方法的产物通常是蚀刻的硅粒子或颗粒的形式。

[0043] 如上所示,处理溶液提供的金属离子必须能在成核过程中在硅表面上形成多孔膜或垫。不希望受制于理论,但相信只有通过成核过程中的多孔膜的形成才能实现蚀刻硅柱的形成;该多孔金属膜或垫被认为催化了蚀刻步骤,以致成核金属下方的硅材料比与其相邻的暴露硅材料更快被蚀刻掉,导致在基底表面上形成硅柱。

[0044] 在处理溶液中提供的成核金属离子能在要蚀刻的硅表面上形成多孔垫。枝状垫的形成是特别优选的。成核时能在硅表面上形成多孔膜的金属离子的实例包括银、金、铂、铜、镍、铅、钴、镉、铬、锌、锡及其混合物。在使用金属离子的混合物时,优选(尽管不是必须)使用具有类似氧化还原电位的金属离子。例如银、金、铂和锡的金属离子是优选的。含有银离子的溶液尤其优选,因为银离子在成核时能在要蚀刻的硅表面上形成枝状垫或层。

[0045] 根据本发明第一方面的第一优选实施方案提供处理硅的方法,包括使硅粉暴露于溶液的步骤,所述溶液包含:

[0046] 0.01 至 5M HF

[0047] 0.002 至 0.2M Ag^+ 离子

[0048] 0.001 至 0.7M 衍生自硝酸、硝酸铵和碱金属硝酸盐的 NO_3^- 离子。合适地将被处理的硅与溶液分离。该硅材料优选是粉状硅。合适地以 0.01 至 5M、优选 0.1 至 4M、最优选 0.25 至 5M、尤其是 0.25 至 4M、更尤其是 2 至 4M、特别是 2 至 3M 的浓度提供 HF。合适地以 0.002 至 0.2M、优选 0.01 至 0.15M 的浓度提供 Ag^+ 离子。

[0049] 下面参照含银离子作为成核物类的溶液描述本发明的方法。因此要认识到,在提到含银离子的溶液时,这应被理解为扩及含有例如金、铂、铜、铅、锌、钴、镉、铬、镍和锡之类的离子及其混合物的处理溶液。

[0050] 如上所述,本发明第一方面的方法包括:成核步骤,其中在硅基底表面上沉积枝状银垫;和蚀刻步骤,其中除去银垫的成核材料下方的硅材料,以产生具有从其中伸出的含硅的柱或纤维的硅基底。

[0051] 由成核步骤形成的银膜或垫包含与硅表面连接的银原子的成核区的互连网络,所述成核区通过它们在它们之间形成的树枝状分支互连,该树枝状分支是从硅表面上的银原子原始成核区延伸的和在它们之间延伸的银原子的枝状生长的结果。所得硅表面包含被划定枝状银垫的区域分隔开的暴露的硅区。在该过程开始时,成核和蚀刻通常在溶液中同时发生。在此阶段可存在氧化剂。但是,成核步骤占主导直至基本所有银离子耗尽。一旦银离子基本耗尽,则蚀刻步骤占主导。

[0052] 为避免疑问,应该理解的是,在本发明中,本发明第一方面的方法中成核步骤占主导的时期或阶段被称作成核步骤。在此阶段过程中,银离子浓度保持高于最低值。蚀刻步骤占主导的时期或阶段被称作蚀刻步骤。

[0053] 术语硅纳米线应被理解为是指选自但不限于纤维、管、带和薄片的细长结构。术语“纤维”应被理解为包括柱、线和丝,这些术语在本文中可互换使用。

[0054] 从上文可以认识到,成核银垫通常催化成核银区下方的硅基底材料的氧化和蚀刻,由此支持硅纳米线的连续蔓延直至 HF 浓度不足以支持进一步蚀刻。

[0055] 应该认识到,在处理溶液包含金属离子或金属离子混合物时,所得薄膜可能是非枝状多孔膜,其中成核金属区被暴露的硅表面区(成核金属区沉积在硅表面上)隔开。在使用包含金属离子混合物的处理溶液时,该处理溶液优选含有较小浓度的具有正性较高的氧化还原电位(或电化学电位)的金属离子和较大浓度的具有正性较低的氧化还原电位的金属离子。具有正性较高的氧化还原电位的金属离子往往优先于具有正性较低的氧化还原电位的金属离子在硅基底表面上成核。具有正性较高的氧化还原电位的金属离子的浓度优选足以在硅表面上提供成核区,但不足以支持连续涂层或层的形成。具有正性较低的氧化还原电位的金属合适地优先在由具有正性较高的氧化还原电位的离子在硅表面的还原提供的成核位置成核;这种离子优选以足以支持多孔层或垫(其从硅基底表面上的这些成核区延伸出)形成的浓度存在。

[0056] 在成核步骤中使用离子混合物时,这些可作为混合物在单一溶液中提供以在单步骤中进行成核,或作为分开的溶液提供以使成核步骤以相继方式进行。

[0057] 如上所示,包含 0.01 至 5M HF 和 0.001 至 0.7M 的选自 O_2 、 O_3 、 H_2O_2 、 NO_3^- 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 NO_2^- 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 和 ClO_4^- 的酸、铵盐或碱金属盐或其混合物的氧化剂的溶液——优选的氧化剂包

括 NO_3^- 离子的酸、铵或碱金属盐、 O_2 、 O_3 和 H_2O_2 或其混合物——可用于蚀刻步骤。特别优选使用 NO_3^- 离子的酸、铵或碱金属盐作为氧化剂。溶液中氧化剂的浓度取决于氧化剂本身的性质；较强的氧化剂（以正性较高的还原电位为特征）以比较弱的氧化剂浓度低的浓度范围使用。该蚀刻溶液优选包含 0.001 至 0.7M 的上文提到的氧化剂或氧化剂混合物，优选 0.003 至 0.7M，更优选 0.02 至 0.7M，最优选 0.04 至 0.5M，尤其是 0.04 至 0.07M。该蚀刻溶液优选包含浓度为 0.1 至 5M、优选 0.1 至 4M、更优选 0.25 至 5M、最优选 0.25 至 4M、尤其是 2 至 4M、更尤其是 3 至 4M 的 HF。

[0058] 如上所示，硅材料的蚀刻速率受选自 HF 浓度、氧化剂浓度、硅载量和硅材料表面积的一个或多个参数影响。因此要认识到，在给定的硅载量和表面积下，可以通过在蚀刻期间保持蚀刻溶液中 HF 和 / 或氧化剂的浓度来控制蚀刻速率。优选地通过在蚀刻步骤过程中添加 HF 和 / 或氧化剂物类来保持 HF 和 / 或氧化剂的浓度。由于 HF 的操作是可能有危险的，优选地通过在蚀刻期间保持氧化剂的浓度来控制蚀刻速率。最优选通过在蚀刻步骤过程中将氧化剂物类添加到蚀刻溶液中来保持蚀刻速率；这可通过连续或相继添加氧化剂来实现。在本发明第一方面的优选实施方案中，可以通过选自 NO_3^- 离子、 O_2 、 O_3 和 H_2O_2 或其混合物的氧化剂的添加控制蚀刻速率。尤其优选使用 NO_3^- 离子作为氧化剂。

[0059] 本发明第一方面的第二优选实施方案提供了处理硅的方法，所述方法包括使含硅的材料暴露于溶液的步骤，所述溶液包含：

[0060] 0.01 至 5M HF

[0061] 0.002 至 0.2M 的金属离子，所述金属离子能够在硅表面上成核并在其上形成包含金属单质区的多孔层；

[0062] 0.001 至 0.7M 的氧化剂，所述氧化剂选自 O_2 、 O_3 、 H_2O_2 、 NO_3^- 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 NO_2 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 和 ClO_4 的酸、铵盐或碱金属盐或其混合物；

[0063] 和向该溶液中进一步添加氧化剂，以使氧化剂浓度保持在上述范围内。可以将被处理的硅与溶液分离。硅材料优选是粉状硅。

[0064] 本发明第一方面的方法可用于含硅的晶片和含硅的碎片、晶片片段、颗粒和粒子。术语“含硅的芯片、晶片片段、颗粒和粒子”下面统称为含硅的粉末。在本发明第一方面的一个优选实施方案中，该含硅的材料是含硅的粉末。

[0065] 如果本发明的方法涉及蚀刻溶液，这在下文中参照含有 NO_3^- 离子作为氧化剂的蚀刻溶液描述。因此，应该认识到，在提到含有 NO_3^- 离子的溶液时，这应被理解为扩及含有 O_2 、 O_3 、 NO_3^- 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 NO_2 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 、 ClO_4 的酸、铵盐或碱金属盐和 H_2O_2 或其混合物的溶液。

[0066] 本发明第一方面的第三优选实施方案提供处理硅的方法，所述方法包括使含硅的材料暴露于溶液的步骤，所述溶液包含：

[0067] 0.01 至 5M HF

[0068] 0.002 至 0.2M 的 Ag^+ ；

[0069] 0.001 至 0.7M 的 NO_3^- 离子；

[0070] 和向该溶液中进一步添加 NO_3^- 离子，以使 NO_3^- 浓度保持在上述范围内，其中 NO_3^- 以酸、硝酸铵或碱金属硝酸盐的形式提供；和将被处理的硅与所述溶液分离。含硅的材料优选是含硅的粉末。

[0071] 从上文可以认识到，成核步骤可以与蚀刻步骤基本同时发生，或可通过控制处理

溶液中 HF、金属离子和氧化剂的浓度而部分地与蚀刻步骤分离。

[0072] 根据本发明第一方面的方法容易以商业规模进行。在本发明第一方面的第四优选实施方案中,成核步骤可以与蚀刻步骤基本分离。这可如下实现:在分开的浴中进行蚀刻和成核步骤,或在成核步骤结束时将氧化剂添加到反应室中以使处理溶液中的物类的浓度分别在为成核和蚀刻步骤所述的范围内。用于成核步骤的处理溶液中的物类的浓度可不同于用于蚀刻步骤的物类的浓度。用于成核步骤的 HF 和 / 或氧化剂的浓度优选低于(例如 0.5M)用于蚀刻步骤的 HF 和 / 或氧化剂的浓度(例如 3 至 4M)。

[0073] 或者,在本发明第一方面的第五优选实施方案中,成核和蚀刻可以基本同时进行。这可以如下实现:在相同浴中使硅粒子或颗粒与包含 0.01 至 5M HF、0.002 至 0.2M 的能在硅表面上成核并在其上形成多孔层的金属离子、优选 0.01 至 0.15M 和 0.001 至 0.7M、优选 0.01 至 0.15M 氧化剂的溶液接触。该溶液优选包含 0.1 至 4M、优选 0.25 至 4M、更优选 2 至 4M HF,尤其是 3 至 4M HF。该蚀刻溶液优选包含 0.003 至 0.7M(例如 0.02 至 0.7M 或 0.04 至 0.5M)的上文提到的氧化剂或氧化剂混合物,更优选 0.01 至 0.1M,尤其是 0.04 至 0.05M。HF 和氧化剂更优选以 100:1 至 300:1、优选 175:1 至 275:1、尤其是 250:1 的浓度比存在。该金属离子优选是银离子。氧化剂优选是硝酸根离子。该处理溶液合适地包含在上文所述浓度范围内的 HF 和衍生自碱金属硝酸盐、硝酸铵和硝酸中的一种或多种的硝酸根离子的源的水溶液。

[0074] 如上所示,已经发现,通过在较低 HF 浓度下进行成核步骤和通过在较高 HF 浓度下进行蚀刻步骤,获得了有利结果。不希望受制于理论,但相信通过在 HF 浓度在本文所述范围内并低于用于蚀刻的溶液中的 HF 浓度的溶液中进行成核步骤,该成核步骤更可受控,这导致改进的柱形成。合适地使用 HF 浓度低于 5M 的处理溶液进行成核步骤。用于成核的处理溶液合适地具有 0.01 至 5M、优选 0.25 至 5M、更优选 0.24 至 5M、最优选 1 至 5M、尤其是 2 至 4M、更尤其是 2 至 3M 的 HF 浓度。或者,用于成核的处理溶液具有 0.01 至 4M、优选 0.1 至 2M、更优选 0.1 至 1M、尤其是 0.5M 的 HF 浓度。

[0075] 合适地使用 HF 浓度大于 0.1M 的处理溶液进行蚀刻,条件是蚀刻溶液的 HF 浓度高于成核溶液,例如高至少 0.5-2M。用于蚀刻的处理溶液通常具有 0.1 至 5M、优选 0.1 至 4M、更优选 0.25M 至 5M、最优选 0.25 至 4M、尤其是 2 至 4M、更尤其是 3 至 4M 的 HF 浓度。或者,用于蚀刻的处理溶液可合适地具有 0.25 至 10M、优选 1 至 8M、更优选 2 至 7.5M、最优选 4 至 7.5M、尤其是 6 至 7.5M 的 HF 浓度。

[0076] 要认识到,可以通过许多不同方法实现根据本发明第一方面的第四实施方案描述的方法。第一优选方法提供处理硅的方法,所述方法包括成核步骤和蚀刻步骤,其中成核步骤要求使硅暴露在包含 0.01 至 5M HF 的溶液和 0.002 至 0.2M 的如上文定义的金属离子的溶液中,蚀刻步骤要求使经成核的硅暴露在包含 0.25 至 10M HF 和 0.003 至 0.7M 的上文所述的氧化剂或氧化剂混合物的溶液中,条件是蚀刻步骤中所用的 HF 浓度大于成核步骤中所用的 HF 浓度,例如高至少 0.5-2M。用于成核的处理溶液合适地具有 0.01 至 5M、优选 0.1 至 4M、更优选 0.25 至 5M、最优选 1 至 5M、尤其是 1 至 4M、更尤其是 2 至 4M、例如 2 至 3M 的 HF 浓度。或者,用于成核的处理溶液具有 0.01 至 5M、优选 0.1 至 4M、更优选 0.1 至 2M、最优选 0.1 至 1M、尤其是 0.5M 的 HF 浓度。用于蚀刻的处理溶液通常具有 0.1 至 5M、优选 0.1 至 4M、更优选 0.25M 至 4M、最优选 2 至 4M、尤其是 3 至 4M 的 HF 浓度。或者,用于蚀刻的处

理溶液可合适地具有 0.25 至 10M、优选 1 至 8M、更优选 2 至 7.5M、最优选 4 至 7.5M、尤其是 6 至 7.5M 的 HF 浓度。

[0077] 尽管根据本发明第一方面的第四实施方案优选使用 HF 浓度小于 4M 或 5M 的溶液进行成核步骤,但 HF 浓度大于 4M 或 5M 的成核溶液可用于成核步骤,条件是蚀刻溶液中的 HF 浓度大于成核溶液中所用的 HF 浓度。因此要认识到,可以在最多 7M、优选最多 6M、尤其是最多 5M 的 HF 浓度下进行成核。优选使用 HF 浓度为 0.01 至 7M、优选 0.01 至 6M、尤其是 0.01 至 5M 的处理溶液进行成核。

[0078] 根据本发明第一方面的第四实施方案优选的是,如果成核步骤与蚀刻步骤基本分开进行,在第一步骤中用包含 0.002 至 0.2M、优选 0.01 至 0.15M 金属离子和浓度为至少 0.01M、优选至少 0.25M、尤其是 0.5M 的 HF 的溶液处理硅,以形成银涂布的硅产物,在第二步骤中,用包含 0.1 至 10M HF 和 0.001 至 0.7M、优选 0.02 至 0.7M 氧化剂的蚀刻溶液处理该银涂布的硅产物,条件是成核溶液中的 HF 浓度小于蚀刻溶液中的 HF 浓度,例如小至少 0.5 至 2M。用于蚀刻的 HF 浓度通常比用于成核的 HF 浓度大 2 至 6 个 pH 点。在蚀刻过程中可以通过将 HF 和 / 或氧化剂添加到蚀刻溶液来保持 HF 和 / 或氧化剂的浓度。合适地,可以在蚀刻期间连续监测 HF 和 / 或氧化剂的浓度并在一个或多个分立步骤中或连续地向蚀刻溶液中进一步添加 HF 和 / 或氧化剂以使 HF 和 / 或氧化剂的浓度保持在本文所述的浓度范围内。在本发明第一方面的一个优选实施方案中,在蚀刻步骤期间保持氧化剂浓度,并使 HF 浓度降低。

[0079] 如果根据本发明的第四方面单独进行成核,在成核阶段过程中合适地监测银离子浓度直至它们的浓度降至低于最低值;银垫收集在硅的表面上,且银涂布的硅产品在此阶段中在该溶液中形成沉积物。可以通过过滤或离心从该溶液中分离银 / 硅沉积物,其中从固体中排空液体。如上所示,成核溶液除银离子(硝酸盐形式)外还含有 0.01 至 5M 浓度范围的 HF。优选在 0.01 至 4M、更优选 0.1 至 2M、最优选 0.1 至 1M、尤其是 0.5M 的浓度范围内提供 HF。

[0080] 所得银 / 硅固体可然后转移到蚀刻溶液中,所述蚀刻溶液具有落在本文所述范围内的 HF 和硝酸根离子浓度,条件是用于成核步骤的溶液的 HF 浓度小于用于蚀刻步骤的溶液的 HF 浓度,并温和搅拌。或者,可以将该蚀刻溶液添加到在成核步骤中形成的固体银 / 硅沉积物中。在蚀刻步骤过程中,仔细监测 HF 和 NO_3 浓度,并使 NO_3 浓度保持在本文中所述的浓度范围内。在 HF 浓度降至低于最低值(通常 2-3M 或更低)的时间点时,被认为达到蚀刻步骤的终点。或者,可以在规定的时期内通过使 HF 和 NO_3 浓度都保持在所述范围内来进行蚀刻步骤。在前一情况下,必须添加额外的 NO_3 离子以使这些离子的浓度保持在给定范围内。在后一情况下,必须添加额外的 HF 以及额外的 NO_3 离子以使 HF 和 NO_3 的含量都保持在给定范围内。

[0081] 蚀刻溶液通常包含 0.1 至 5M、优选 0.1 至 4M、更优选 0.25 至 4M、最优选 2 至 4M、尤其是 3 至 4M 浓度的 HF。

[0082] 或者,且从上文可认识到,由于可以在大于 4M 的 HF 浓度下、优选在 4 至 6M、尤其是 4.5 至 5.5M 的浓度下进行成核步骤,有必要使用 HF 浓度大于 4M、优选大于 5M、尤其是大于 6M 的溶液进行蚀刻。用于蚀刻的溶液优选具有 4 至 10M、优选 5 至 9M、最优选 6 至 8M、尤其是 7.5M 的 HF 浓度。

[0083] 通常,根据本发明第一方面的第四实施方案,使用 HF 浓度小于 5M 的处理溶液进行成核步骤,并使用 HF 浓度大于 5M 的处理溶液进行蚀刻步骤。尤其优选使用 HF 浓度为 2M 的处理溶液进行成核步骤,并使用 HF 浓度为 3 至 10M、优选 7.5M 的处理溶液进行蚀刻步骤。根据本发明第一方面的第四实施方案的优选方法提供 HF 浓度为 0.5M 的成核溶液和 HF 浓度为 3 至 4M 的蚀刻溶液。

[0084] 在根据本发明第一方面的第四实施方案的更优选方法中,该成核溶液具有 2M 的 HF 浓度且蚀刻溶液具有 7.5M 的 HF 浓度。

[0085] 如果成核步骤使用成核金属物类的混合物,这些成核物类可以以分开的成核溶液形式提供。通常为各成核溶液提供分开的反应室(浴)。

[0086] 要认识到,如果成核和蚀刻分开进行,可以通过将成核和蚀刻溶液各自的浓度和组成控制在上文所述那些浓度范围内来更好地控制并因此优化成核和蚀刻步骤各自的反应参数。这可以通过使用分开的反应室或浴或通过使用具有试剂入口装置(可经此引入成核和 / 或蚀刻溶液)和出口装置(可按需要取出废成核和 / 或蚀刻溶液)的反应室来实现。优选使用分开的反应室,因为这意味着根据本发明第一方面的方法可以分批进行。在加工较大量硅时,可以使用分批法获得良好效果,因为可以将硅分成许多份,以使硅的成核部分的蚀刻与尚未发生成核的硅部分的蚀刻同时进行。已经发现,通过使用根据本发明第一方面的方法(其中用于成核的溶液中的 HF 浓度小于用于蚀刻的溶液中的 HF 浓度),所形成的产物以基底表面上的均匀柱分布和以具有窄直径和长度范围的柱为特征。

[0087] 成核和蚀刻步骤的分离(通过使用分开的浴,或通过提供容易引入和除去反应溶液的反应器)意味着可以在不同量的用于例如蚀刻的硅材料上进行成核步骤。例如,可以将硅样品分成许多较小份以供成核,并合并所有或许多成核部分以供蚀刻。成核和蚀刻步骤的分离意味着可以分批加工硅,并优化成核和蚀刻步骤的条件。

[0088] 本发明第一方面的第四实施方案的一个特别优选的实施方案提供了加工硅的方法,该方法包括用如上文所述的成核溶液同时或相继地分开处理一份或多份硅;合并经成核的硅部分,并用如上文所述的蚀刻溶液处理合并的硅部分。

[0089] 如上所示,在本发明第一方面的第五实施方案中,成核和蚀刻步骤也可以在单反应室中一起进行。这可以如下实现:根据本发明的第一方面或根据其任一优选实施方案制备处理溶液,并将这种处理溶液与要蚀刻的硅一起置于容器或反应浴中,在处理过程中监测 HF 和 NO_3 的浓度,使 NO_3 的浓度保持在本文中所述的范围内,并在 HF 浓度降至低于预定值时或通过从蚀刻溶液(其中在一定时期后 HF 和 NO_3 离子的浓度都已保持在本文中所述的范围内)中取出蚀刻的硅来终止该处理。已经发现反应时间取决于例如硅粒子或颗粒的量和尺寸之类的参数、例如温度、压力和试剂浓度之类的工艺条件。30 至 600 分钟、优选 30 至 400 分钟、尤其是 60 至 300 分钟的反应时间是典型的,但可以使用落在这些范围以外的反应时间。如果成核和蚀刻步骤同时进行,通过将 NO_3 添加到处理溶液中使 NO_3 浓度保持在上文所述的范围内。HF 浓度合适地为 0.01 至 5M,优选 0.1 至 4M,更优选 0.25 至 4M,最优选 2 至 4M,尤其是 3 至 4M。银离子浓度通常为 0.002 至 0.2M,例如 0.01 至 0.15M。

[0090] 其次,单容器或反应浴可配备流体入口和流体出口,经此可引入和取出成核和蚀刻溶液。可以在引入试剂之前或之后将要蚀刻的硅引入容器或反应浴中。优选在要蚀刻的硅之前将成核溶液引入反应室中。可以通过在该室中将硅与成核溶液混合、监测溶液中 Ag^+

的浓度、然后在银离子浓度降至低于最低浓度时将蚀刻溶液添加到该混合物中来进行硅的处理。或者,可以在银离子浓度降至低于最低值时从该容器或反应浴中除去废的成核溶液;然后将蚀刻溶液引入该浴中。在蚀刻过程中,仔细监测 HF 和 NO_3 浓度并使 NO_3 浓度保持在本文所述的浓度范围内;这最好通过 NO_3 离子的添加实现。在 HF 浓度降至低于最低值时被认为达到蚀刻步骤的终点。如上所示,如果蚀刻步骤与成核步骤分开,则蚀刻溶液优选含有 0.1 至 5M、优选 0.1 至 4M、更优选 0.25 至 5M、最优选 2 至 4M、尤其是 3 至 4M 浓度的 HF。也可以使用含有 0.25 至 10M、优选 2 至 8M、更优选 3 至 7.5M、最优选 4 至 7.5M、尤其是 6 至 7.5M 浓度的 HF 的蚀刻溶液。在成核与蚀刻阶段之间可进行中间洗涤步骤。在一个优选实施方案中,在成核阶段结束时和在引入蚀刻溶液之前从该室中除去成核溶液。

[0091] 如上所示,可以在一个或多个步骤中进行蚀刻。优选在此步骤过程中控制 HF 和/或 NO_3 之一或两者的浓度。将 NO_3 离子添加到包含 HF 和 NO_3 离子的蚀刻溶液中以在蚀刻期间保持 NO_3 浓度。如果需要,可以在蚀刻期间在单步骤中、在两个或多个步骤中或连续地向蚀刻溶液中追加 HF 以使 HF 浓度保持在本文中规定的范围内。

[0092] 本发明的方法的一个优点在于其只要求使用浓度容易控制的少数成分。特别地,其不要求使用除银离子外的氧化性金属离子来确保硅表面的有效蚀刻。这大大改进了处理废蚀刻溶液的后勤工作,并意味着本发明的方法在操作上比之前的方法简单得多、成本低得多和安全得多。

[0093] 本发明的方法可用于由较低纯度的硅材料(例如衍生自例如冶金级硅的硅粉)以及衍生自较高纯度硅片或碎片的粉末制造硅柱或纤维。该硅材料可包括涂布和未涂布的结构。涂布的结构包括具有施用到非硅基底上的硅涂层的粒子或颗粒,以及具有施用到具有不同于第一组成的第二组成的硅基底上的具有第一组成的硅涂层的粒子或颗粒。如果硅材料包括施用到非硅基底上的硅涂层,则该基底可以是电活性材料、导电但非电活性材料或绝缘体。电活性材料的实例包括石墨、硬碳、锡、铝、镓、锗、电活性陶瓷材料、过渡金属氧化物、硫族化物或由一种或多种这些电活性材料形成的结构。非电活性的导电材料的实例包括导电碳,例如炭黑,或导电聚合物材料。对涂布和未涂布的原材料而言,硅在其结构内可包括掺杂剂,例如 p-型掺杂剂或 n-型掺杂剂。掺杂剂的加入通常改进该材料的电导率。硅的 p-型掺杂剂的实例包括 B、Al、In、Mg、Zn、Cd 和 Hg。硅的 n-型掺杂剂的实例包括 P、As、Sb 和 C。

[0094] 使用根据本发明第一方面的方法通常产生包含硅的“带柱粒子”,即具有在其表面上形成的柱的粒子形式的产物。或者,如果蚀刻的柱在蚀刻步骤过程中完全或部分从颗粒硅上除去,则该方法的产物可包括纤维而非带柱粒子,或除带柱粒子外还包括纤维。本发明的方法的产物可用于制造锂离子电池的阳极材料;已发现这些材料极适合此用途。

[0095] 附图描述

[0096] 图 1 是显示电池组电池的部件的示意图;

[0097] 图 2 是根据 WO 2009/010758 中描述的方法制成的带柱粒子的电子显微图。

[0098] 图 3 是根据本发明的实施例 1 的方法制成的带柱粒子的电子显微图。

[0099] 图 4 是根据本发明的方法使用 2.5M HF 溶液制成的纤维的电子显微图。

[0100] 图 5 是根据本发明的实施例 2 的方法制成的带柱粒子的电子显微图。

[0101] 图 6 是根据本发明的方法在成核和蚀刻步骤中都使用具有小于 5M 的 HF 浓度的处

理溶液制成的带柱粒子的电子显微图。

[0102] 图 7 是根据本发明的方法在成核步骤中使用具有小于 5M 的 HF 浓度的处理溶液和在蚀刻步骤中使用具有大于 5M 的 HF 浓度的处理溶液制成的带柱粒子的电子显微图。

[0103] 图 8 是根据本发明的方法在成核步骤中使用具有小于 5M 的 HF 浓度的处理溶液和在蚀刻步骤中使用具有大于 5M 的 HF 浓度的处理溶液制成的纤维的电子显微图。

[0104] 优选实施方案的具体描述

[0105] 在下列描述中,参照粒状硅的蚀刻描述本发明,以在成核步骤中使用银离子形成蚀刻的硅粒子。从上文要理解的是,本发明不限于使用银离子作为成核物质,并扩及在成核时能在硅表面上形成多孔层的其它金属离子。

[0106] 由上文可以理解,本发明不限于使用 NO_3 作为氧化剂,并扩及选自例如 H_2O_2 、 O_2 、 O_3 、 ClO_4 、 KMnO_4 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 NO_2 和 $\text{B}_3\text{O}_7^{2-}$ 的酸、铵盐和碱金属盐的其它氧化剂。

[0107] 通常相信,根据本发明第一方面的处理方法涉及两个过程:成核和蚀刻。在该方法开始时,成核步骤占主导直至该溶液中的基本所有成核离子被消耗。此时,蚀刻步骤变得更占主导,并进行至该溶液中的基本所有氟离子被消耗。

[0108] 在成核阶段过程中,根据下列反应在硅颗粒上无电沉积银岛:

[0109] $4\text{Ag}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{Ag}$ (金属)

[0110] 成核通常花费最多大约 1 分钟。已使用更长的成核时间(最多 40 分钟)。成核反应通常在大于 0°C 的温度进行。成核温度优选不超过 80°C 。成核合适地在 15°C 至 70°C 、优选 25°C 至 50°C 、尤其是 25°C 至 40°C 的温度进行。成核可以在亮处或在暗处进行。

[0111] 在根据本发明第一方面的处理方法开始时,蚀刻优先沿某些晶面发生并将硅蚀刻成柱。根据下列公式蚀刻硅:

[0112] $\text{Si} + 6\text{F}^- \rightarrow \text{SiF}_6^{2-} + 4\text{e}^-$ 半反应(1)

[0113] 通过半反应(1)生成的电子经硅传导至沉积(成核)的银,在此发生逆反应,其中将溶液中的银离子还原成银单质:

[0114] $4\text{Ag}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{Ag}$ (金属) 半反应(2)

[0115] 根据半反应(2)沉积的银单质形成从最初沉积的银岛延伸和在它们之间延伸的枝状晶体。这些枝状晶体与相同的沉积粒子(岛)上和其它沉积粒子(岛)上的枝状晶体连结并因此形成网垫。枝状晶体的互连加速电解过程,因为存在更多可发生还原半反应(2)并可使电荷离域的位点。不希望受制于理论,但相信成核的银垫催化半反应(1),以致成核的银岛下的硅材料优先于未被如此覆盖的硅材料被蚀刻掉。这导致在硅基底上形成硅柱。在该过程中释放一些气体,这使该网垫浮起。

[0116] 尽管不是必须的,但优选对反应混合物施以温和搅拌。可以使用磁搅拌器或通过将气体温和鼓过混合物来搅拌该混合物。搅拌速率必须足以在成核步骤和蚀刻步骤过程中促进枝状银垫的形成和保持其完整性。搅拌速率是技术人员显而易见的,并部分取决于例如硅载量和银浓度之类的因素。

[0117] 颗粒或微粒硅原材料可包含未掺杂的硅、p- 或 n- 型掺杂硅或混合物,例如硅 - 铝掺杂硅。该硅优选在其结构内包括掺杂剂,例如 p- 型掺杂剂或 n- 型掺杂剂。加入掺杂剂通常提高材料的电导率。硅的 p- 型掺杂剂的实例包括 B、Al、In、Mg、Zn、Cd 和 Hg。硅的 n- 型掺杂剂的实例包括 P、As、Sb 和 C。也可以使用如锗和银之类的掺杂剂。我们已经发现,具

有 10^{19} 至 10^{20} 个载流子 /cc 的 p- 掺杂硅表现良好。通过研磨掺杂硅,例如来自 IC 工业的硅,并然后筛分磨碎材料以获得所需尺寸的颗粒,可以获得这种材料。

[0118] 或者,该颗粒或粒子可以是可购得的相对低纯度的冶金级硅,通常具有 99.4–99.9% 的硅纯度;由于相对高密度的缺陷(与半导体工业中所用的硅片相比)和掺杂剂杂质如 Al 的存在,冶金级硅特别合适。这造成低的电阻并因此造成高的电导率,当带柱粒子或纤维用作可充电电池中的阳极材料时这是有利的。这种硅可以如上所述研磨和分级。这种硅的一个实例是来自挪威 Elkem 的“Silgrain™”,可将其研磨和筛分(如果必要)以产生粒子。可以使用平均粒径为 1 微米至 1.5 毫米、优选 1 微米至 1 毫米、更优选 10 微米至 800 微米的颗粒。直径为 1 至 100 微米、优选 3 至 100 微米、更优选 10 至 50 微米、最优选 20 至 40 微米、尤其是 15 至 25 微米的颗粒通常(但不排他)用于制造带柱粒子。平均直径为 100 至 800 微米的颗粒通常(但不排他)用于制造纤维。该颗粒的横截面可以是规则或不规则的。

[0119] 在制造硅纤维时,在除去纤维后留下的颗粒可以再循环。

[0120] 用作原材料的粒子或颗粒可具有 90.00 质量%或更高、优选 98.00%或更高的硅纯度。硅纯度为 99.0%至 99.99%的硅颗粒或粒子尤其优选。该硅可以被任何材料,例如锗、磷、铝、银、硼和 / 或锌掺杂。

[0121] 用于蚀刻的颗粒可以是结晶的,例如微晶尺寸等于或大于所需柱高的单晶或多晶。多晶粒子可包含任何数量的晶体,例如两个或更多个。

[0122] 蚀刻步骤可以在 0℃至 70℃、合适地 10 至 50℃、优选 15 至 40℃的温度下、尤其在室温下实施,因为只有非常昂贵的容器才能在趋向于上述范围顶端的温度下耐受高腐蚀性 HF。由于该原因,温度通常不超过 50℃。如果必要,在该方法的过程中可能必须冷却反应混合物,因为该方法是放热的。

[0123] 该反应混合物在成核和蚀刻步骤过程中也可以被光照射。所用光的强度和波长取决于被蚀刻的硅的性质。反应材料合适地用波长在被蚀刻的硅材料的带隙区中的光源照射。优选使用可见光。反应容器可以由透光材料如聚乙烯制成或可包括透光材料如聚乙烯。可用于制造反应室的其它合适的材料包括氟碳塑料、聚丙烯、铅和铂。该反应室可以用耐 HF 的材料,例如耐 HF 的橡胶衬里。

[0124] 在硅已充分蚀刻以提供至少 100 纳米、优选至少 500 纳米的轮廓清晰的柱时,应终止该方法。柱高度优选不大于 1 毫米,更优选不大于 500 微米。柱高的合适范围为 1 至 500 微米,优选 1 至 300 微米,例如 1 至 100 微米,更优选 1 至 40 微米。带柱粒子的柱高通常为 1 至 5 微米,优选 2 至 4 微米,尤其是 3 至 4 微米,在制造独立的纤维时更大,例如 10 至 100 微米。该方法的最佳持续时间取决于该溶液中的材料浓度、硅的电导率、与被蚀刻的颗粒硅量相比所用蚀刻溶液的温度和量。30 至 600 分钟,优选 30 至 400 分钟,尤其是 60 至 300 分钟的工艺时间已被发现产生品质可接受的硅纤维。由于反应时间取决于例如所用硅粒子或颗粒的量和尺寸、反应温度和处理溶液中的试剂浓度之类的因素,要认识到,有时必须使用在本文详述的范围外的工艺时间。

[0125] 根据所用反应条件,柱从其底部(即它们与下方硅接合之处)开始变细,柱在其底部的直径通常为大约 0.02 至 0.70 微米,例如 0.1 至 0.5 微米,例如 0.1 至 0.25 微米,优选 0.08 至 0.70 微米。柱因此通常具有 5:1 至 100:1、优选 10:1 至 100:1 的纵横比。柱可以

是基本圆形横截面的,但它们不需要如此。

[0126] 如果用作原材料的颗粒或粒子具有 800 微米至 1.5 毫米的主直径,通过根据本发明第一方面的方法制成的蚀刻粒子通常具有 800 微米至 1.5 毫米的主直径,500 至 800 微米的芯直径和 300 至 500 微米的柱高。如果用作原材料的颗粒或粒子具有 300 至 800 微米的主直径,蚀刻粒子通常具有 300 至 800 微米的主直径、100 至 700 微米的芯直径和 50 至 350 微米的柱高。如果用作原材料的颗粒或粒子具有 100 至 300 微米的主直径,蚀刻粒子通常具有 100 至 300 微米的主直径、20 至 100 微米的芯直径和 40 至 100 微米的柱高。如果用作原材料的颗粒或粒子具有 10 至 100 微米的主直径,蚀刻粒子通常具有 10 至 100 微米的主直径、3 至 30 微米的芯直径和 2 至 30 微米的柱高。由主直径小于 10 微米的颗粒或粒子形成的带柱粒子倾向于形成具有类似总直径、原始粒子直径的 $1/4$ 至 $1/2$ 的芯直径和原始粒子直径的 $1/10$ 至 $1/2$ 的柱高的粒子。

[0127] 柱分数表面密度可用于规定粒子表面上的柱密度。在本文中,这被定义为 $F=P/[R+P]$,其中: F 是柱表面密度; P 是表面上粒子的或被柱占据的表面的总表面积; R 是相同表面的或未被柱占据的表面的总表面积。术语表面被认为包括平面、晶面和侧面。

[0128] 柱表面密度越大,则硅粒子电极每单位面积的锂容量越大,且可用于制造纤维的可收取的柱的量越大。5-80%、更通常 20%至 50%的分数柱表面密度 F 对带柱粒子而言是优选的。为了制造纤维,分数表面密度为 40 至 80%、优选 40 至 60%的硅基底提供了硅纤维的良好收率。带柱粒子的并非所有表面都具有柱。如果存在无柱的表面,则仅对含柱的表面计算 F 的上述值。例如,如果仅蚀刻硅片的一个表面以形成柱,在 F 的计算中只使用该表面的表面积。

[0129] 已经发现,在蚀刻步骤过程中进行硅材料蚀刻的速率受到如温度、硅粒子或颗粒的浓度(硅载量)、粒子或颗粒的尺寸和表面积、HF 浓度、氧化剂浓度和照射级之类的因素影响。已经发现,HF 和 / 氧化剂的高 HF 浓度导致蚀刻反应太快进行,这导致形成已水平及垂直蚀刻硅柱而得的产品。如果硅载量太高,所形成的硅柱质量差。另外,如果硅表面积高,则必须避免高 HF 浓度以防止蚀刻速率太快发展。

[0130] 已经发现,对平均主直径为大约 25 微米的硅粒子或颗粒而言,通过在 HF 浓度为 7.5M 的处理溶液中加载 15 至 40 克 / 升含量的硅,获得了品质可接受的柱和带柱粒子。对平均主直径为 12 微米的硅粒子或颗粒而言,使用 15 至 20 克 / 升含量的硅载量,实现了可接受的结果。对平均主直径为 6 微米的硅粒子而言,7 至 10 克 / 升的硅载量被认为可接受。

[0131] 从上文可认识到,成核和枝状晶体生长要求该溶液中存在银,但一旦完成这些阶段,蚀刻仅要求溶液中存在可被还原的离子。这可以是银(半反应 2),但同样不需要如此,因为银是昂贵的,优选使用一些其它逆反应。在 W02007/083152 中,本申请人建议添加硝酸铁以提供三价铁离子,其可以在逆反应中还原成亚铁离子。但是,我们已经发现,将三价铁离子添加到反应混合物中增加了该方法的复杂性和成本。

[0132] W02007/083152 还提议使用氢离子提供逆反应,但氢和氟离子在溶液中结合,降低了氢离子用于此用途的可供性。

[0133] 我们已经发现,最佳逆反应是溶液中的硝酸根离子的还原。氧气或臭氧的还原提供另一逆反应。硝酸根离子是优选的,因为既然以硝酸银形式添加银,其已存在于该溶液中,且因为其它阴离子可能使银沉淀。尽管 W02007/083152 建议在蚀刻步骤过程中添加硝

酸根离子,但这是硝酸银或硝酸铁形式。前者昂贵,而在后者中,三价铁离子也被还原并具有上文提到的缺点。我们因此以碱金属硝酸盐、硝酸铵或硝酸、特别是硝酸钠或硝酸铵形式将硝酸根添加到蚀刻溶液中,因为这些材料具有高溶解度,但还比硝酸铁廉价,并具有在该溶液中无害的惰性阳离子(Na^+ 和 NH_4^+)。

[0134] 蚀刻溶液优选基本不含铁离子(三价铁或亚铁)。“基本不含”是指不足以对该方法产生实质影响的浓度,通常应小于 0.05 重量%和小于 5mM,例如小于 2mM。

[0135] W02007/083152 的一个特征是醇应存在于成核阶段并应以 1 至 40% 的量存在。W02007/083152 的方法在芯片或晶片上进行,我们已经发现,在硅颗粒上进行的本方法中,醇的存在不是必要的,且其存在使该方法复杂化,因为其在控制该溶液中的浓度时必须考虑的另一成分。相应地,根据本发明的一个实施方案,本发明中所用的溶液基本不含醇,这意味着任何醇的量小于对该方法具有实质影响的浓度,并且可以小于 0.5 体积%。

[0136] 如果溶液用于成核和蚀刻, HF 的初始浓度合适地为 0.01 至 5M,优选 0.25 至 5M,更优选 0.1-4M,最优选 1 至 4M,例如 2M 至 4M,通常大约 2M 或 3M HF。可以向反应混合物中追加 HF,以使 HF 浓度保持在上文提到的预定水平或将 HF 增加至 3 至 7.5M,这种 HF 浓度是蚀刻所需的。如果与溶液体积相比蚀刻大量材料,则在该方法过程中可能需要维持固定的 HF 浓度。

[0137] 或者,可以使根据本发明第一方面的处理方法继续进行,直至 HF 浓度不足以支持硅基底的进一步蚀刻。通过在该方法过程中使 HF 浓度下降,大大简化了废蚀刻剂溶液的操作和处置。

[0138] 为了沉积银岛和枝状晶体, Ag^+ 的浓度可以为 0.002M 至 0.2M,例如 0.01M 至 0.15M,通常 0.01M 至 0.09M,尤其是 0.07M。 Ag^+ 离子的量优选不足以参与该方法中所有硅的蚀刻,而是应限于仅足以形成岛和枝状晶体的量。所用银离子的浓度部分取决于被蚀刻的硅粒子的表面积以及该溶液的硅载量。具有较大表面积的较小粒子与具有较小表面积的较大粒子相比通常要求使用较高浓度的银。然后由硝酸根离子的还原提供与蚀刻半反应相反的半反应。优选地,在蚀刻反应开始后不向该溶液中加入银。

[0139] 如前所述, NO_3^- 可提供硅蚀刻(半反应(1))的逆反应,并可以以 0.001 至 0.7M、优选 0.003M 至 0.7M、例如 0.01M 至 0.5M、例如大约 0.3M 的浓度存在。银通常以其硝酸盐的形式添加到蚀刻溶液中,因为其它盐通常不可溶。这将提供所需的一些硝酸根离子,可通过在该方法过程中添加碱金属硝酸盐、例如钠或钾硝酸盐或硝酸铵来补偿任何余量。可以在一个或多个步骤中添加 NO_3^- 离子;可以在整个工艺时间的 35% 至 65% 后追加 NO_3^- 。

[0140] 尽管(如上所述)可以向该溶液中加入其它氧化剂,但所用其它氧化剂的浓度取决于它们的强度。较强的氧化剂(与氢相比具有正性较高的还原电位)倾向于以较低浓度使用。

[0141] 一旦开始蚀刻,在该溶液中生成 SiF_6^{2-} 。

[0142] 要认识到,在该处理方法过程中,该溶液的 pH 可变。这可能是由于通过使用具有本文所述的氟化氢浓度的蚀刻剂溶液生成额外的氢(H^+)离子。为了保持反应混合物的 pH,可能有必要添加碱,例如氢氧化钠(NaOH)或氢氧化铵(NH_4OH)以除去过量氢离子。

[0143] 如果必要,在蚀刻步骤过程中可以添加硝酸形式的硝酸根离子以保持溶液 pH 或硝酸根浓度之一或两者。

[0144] 还可能必须添加碱,以除去在蚀刻步骤结束时添加用于除去枝晶银的硝酸时在溶液中生成的任何过量氢离子。

[0145] 除水外,该溶液根据本发明的一个实施方案可不含其它成分。这种溶液在该方法开始时基本如下构成:

[0146] 0.01 至 5M HF

[0147] 0.002 至 0.2M Ag^+ 离子

[0148] 0.001 至 0.7M NO_3^- 离子

[0149] 水,和任选地

[0150] SiF_6^{2-} 离子,

[0151] 碱金属或铵离子,和

[0152] 附带的添加物和杂质。

[0153] 重要的是确保所用溶液的量相对于硅颗粒的量足以用于成核和蚀刻。已经发现,例如,蚀刻硅基底所需的溶液的浓度和量取决于所用硅颗粒的量和尺寸。具有较大表面积的较小颗粒往往要求使用具有较高 HF 浓度的蚀刻溶液或较大体积的一定 HF 浓度的蚀刻溶液。我们已经发现,如果成核和蚀刻同时或在相同浴中进行,对每升 HF 浓度为 2 至 3.5M 的蚀刻溶液而言,使用 1 至 10 克、合适地 2 至 8 克、优选 4 至 8 克尺寸为 15 至 25 微米且 BET 表面积为大约 0.636 平方米/克的硅颗粒获得了最佳结果。如果成核与蚀刻分开进行,已经发现,对每升 HF 浓度为 2M 的成核溶液而言,可以处理最多 30 克/升的尺寸为 15 至 25 微米且 BET 表面积为大约 0.636 平方米/克的硅颗粒;对每升初始 HF 浓度为 7.5M 的蚀刻溶液而言,可以蚀刻 60 克/升的尺寸为 15 至 25 微米且 BET 表面积为大约 0.636 平方米/克的硅颗粒。在按比例上调或下调量时,可能需要调节这些相对比例。

[0154] 本发明的另一些方面提供通过该方法制成的带柱粒子或纤维,和含有这样的粒子或纤维以及集流体(可任选地由铜制成)的复合电极,尤其是阳极。复合电极可如下制造:制备含有由上述方法制成的带柱粒子或纤维的溶剂基浆料,将该浆料涂布到集流体上,并蒸发溶剂以制造复合膜。

[0155] 本发明进一步提供含有如上定义的电极和包含能够释放和再吸收锂离子的含锂化合物作为其活性材料的阴极的电化电池,例如可充电电池。阴极通常如下制备:将阴极活性材料、导电材料和粘合剂的混合物施用到阴极集流体上,并干燥。可以与本发明的阳极活性材料一起使用的阴极活性材料的实例包括,但不限于,层状化合物,例如氧化锂钴、氧化锂镍,或被一种或多种过渡金属取代的化合物,例如氧化锂锰、氧化锂铜和氧化锂钒。合适的阴极材料的实例包括 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.82}\text{Ni}_{0.18}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$ 或 LiFePO_4 和 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ 。该阴极集流体通常为 3 至 500 微米厚。可用作阴极集流体的材料的实例包括铝、不锈钢、镍、钛和烧结碳。

[0156] 通过从根据本发明第一方面的产物上分离柱,制造硅纤维。一种或多种技术,例如刮削、搅拌(尤其是通过超声振动)或化学蚀刻,可用于移除柱。或者,可以通过在处理溶液中完全或部分蚀刻掉粒子芯以使纤维剥离来制造纤维。由此制成的硅纤维优选为至少 1 微米长,更优选至少 3 微米长,最优选至少 5 微米长,尤其是至少 10 微米长。由此制成的长度优选为 1-500 微米,更优选 1-100 微米,最优选 5-80 微米,尤其是 10-50 微米。

[0157] 本发明的结构化粒子和纤维提供可充电电池中硅与锂的良好可逆反应。特别地，通过将粒子或纤维布置在复合结构(即粒子或纤维、聚合物粘合剂和导电添加剂的混合物)中，或通过将粒子或纤维直接粘合到集流体上，该充放电过程变得可逆和可重复，并实现良好的容量保持率。参见例如 WO 2009/010757 和 WO 2009/010759。本发明人认为这种良好的可逆性归因于构成该结构化硅粒子的一部分的硅柱和硅纤维在该柱不破碎或破坏的情况下从基质硅中吸收与锂嵌/脱相关的体积膨胀/收缩的能力。

[0158] 重要的是，本发明中所述的方法可以使用低纯度的冶金级硅作为原料硅颗粒，因此与使用硅片作为原料的现有技术相比降低了制造用在可充电电池的电极中的硅粒子和纤维的成本。如上所述，硅颗粒可以主要是 n- 或 p- 类型的，并可以在任何暴露的晶面上蚀刻。由于该蚀刻沿晶面进行，因此所得柱是单晶。由于这种结构特征，这些柱基本直立，有助于大于 10:1 的长径比。

[0159] 总而言之，本发明提供了用于制造尤其可用在可充电锂离子电池中的带柱硅粒子或硅纤维的安全和可控的方法。

[0160] 现在参照一个或多个下述非限制性实施例举例说明本发明。落在本发明范围内的对这些实施例的变动是本领域技术人员显而易见的。根据本发明的方法制成的硅基结构可用于制造例如燃料电池、场发射二极管、色谱材料、太阳能电池、太阳能电容器、过滤器、传感器和电容器之类的器件。

[0161] 实施例 1 - 为获得带柱粒子

[0162] 在 8 升体积的透光聚乙烯容器中进行反应。提供用于引入成分的开口。还提供搅拌器。使用下述反应物：

[0163]

硅粉 - Si	Elkem Silgrain HQ (15-40 微米), 粒度为 15-25 微米; 通过筛分和 在去离子水中洗涤该粉末 3 次, 除去较大粒度 (26 至 40 微米)
氢氟酸 - HF	Aldrich Honeywell, 17735, 40 % (w/w) 半导体级 PURANAL™
AgNO₃	粉末
硝酸钠 - NaNO₃	Sigma-Aldrich, 无水, 晶体粉末, ACS 试剂, ≥ 99.0 %
氢氧化钠-	VWR BDH AnalaR, Lot B0138150 734, Prod 102525P
HNO₃ 溶液	3.65 M

[0164] 反应在室温 15 至 30℃ 下进行。在反应室中将 21 克 AgNO₃ 与 3 升 2M HF 溶液混合。如果必要，可以加入溶解在 30 毫升水中的 5.1 克 NaOH。所得溶液含有 66mM AgNO₃。

[0165] 借助漏斗经由容器盖中的孔加入 24 克筛过的 Si 粉(<25 微米),然后经盖中的孔使用棒温和地手工搅拌该物料 1 分钟。

[0166] 使该反应混合物静置 40 分钟。在前 1-2 分钟内在蚀刻溶液表面上形成硅 + 银的“网垫”。

[0167] 在 40 分钟后,加入 15 克 NaNO_3 (或 13 克 NH_4NO_3)。将 NaNO_3 或 NH_4NO_3 溶解到 50 毫升水中,然后经漏斗加入。然后在已完成 NaNO_3 或 NH_4NO_3 添加后将该溶液搅拌大约 1 分钟。使该混合物再静置 250 分钟。然后在该方法开始后 295 分钟,在蚀刻几乎完成时,开始将废蚀刻溶液泵入储存室,这花费大约 4-5 分钟,因此总蚀刻时间为大约 300 分钟。

[0168] 现在用 3-4 升水洗涤该网垫 3 次。前两次洗涤使得水接触 5 分钟,而第三次洗涤为 1 分钟洗涤。该硅和银的湿网垫应立即用硝酸处理以除去银。将该蚀刻硅进一步洗涤并湿储存。洗水含有银并可搁置以回收银内容物。

[0169] 实施例 2 - 为获得分离的纤维

[0170] 将 36 克 AgNO_3 添加到 3 升 2M HF 溶液中。

[0171] 在容器顶部经漏斗加入 12 克 Si 粉(Elkem Silgrain™ 200-800 微米),经盖中的孔使用棒温和地手工搅拌该物料 1 分钟。使这种反应混合物静置 60 分钟。在蚀刻步骤过程中监测蚀刻溶液中的 HF 浓度,并向该溶液中追加 HF 以使 HF 浓度保持在 2M。在前 1-2 分钟内在蚀刻溶液表面上形成硅 + 银的“网垫”。

[0172] 在 60 分钟结束时,加入 52 克 NaNO_3 (或 48 克 NH_4NO_3)。将 NaNO_3 或 NH_4NO_3 溶解到 50 毫升水中,然后经顶部漏斗加入。将该混合物温和搅拌另外 235 分钟。然后在该方法开始后 295 分钟,在蚀刻几乎完成时,开始将废蚀刻溶液泵入储存室,这花费大约 4-5 分钟,因此总蚀刻时间为大约 300 分钟。然后用 3-4 升水洗涤该网垫 3 次。前两次洗涤使得水接触 5 分钟,而第三次洗涤为 1 分钟洗涤。

[0173] 由硅和银构成的该湿网垫应立即用硝酸处理 5-10 分钟以除去银。将该硅进一步洗涤并湿储存。洗水含有银并可搁置以回收银内容物。

[0174] 通过将粒子置于烧杯或任何适当的容器中、用惰性液体(例如乙醇或水)覆盖粒子并对它们施以超声搅拌,可以通过超声振动从附有柱的所得粒子上收取纤维。据发现,在几分钟内,该液体看起来浑浊,通过电子显微镜检查可以看出,在此阶段已从粒子上除去柱。

[0175] 可以在两阶段法中从粒子上除去柱。在第一阶段,粒子在水中洗涤数次,如果必要,在低真空系统中干燥以除去水。在第二阶段,在超声浴中搅拌粒子以分离柱。将这些悬浮在水中,然后使用离心机分离以收集硅纤维。

[0176] 使用浓度 2.5M 的 HF 溶液制成的纤维显示在图 4 中。

[0177] 实施例 3 - 通过在小于 5M HF 下成核和蚀刻制备含硅的带柱粒子

[0178] 将具有小于 25 微米(通过筛测得)的粒度和 0.638 平方米 / 克的通过 BET 表面积测量法测得的表面积的硅颗粒(ELKEM Silgrain HQ J318)以 8 克 / 升的硅载量与包含浓度 2M 的 HF 和浓度 23.5mM 的 AgNO_3 (Johnson-Matthey) 的处理溶液混合。将该溶液温和搅拌 15 至 30 分钟,在此期间观察到硅材料表面上的银金属成核。

[0179] 从废成核溶液中取出成核硅产物并将其转移到蚀刻浴中。将硝酸铵(150mM) (分析纯)分四份经 1 小时(每 15 分钟 6 克)添加到蚀刻浴中的溶液中,并使反应在最高达 40°C 的温度再进行 3.5 小时直至蚀刻步骤完全(HF 浓度经此期间通常降至 3M)。总反应体积为

500 毫升 ;使用 1 升聚乙烯反应器。

[0180] 通过过滤从反应溶液中取出产物并向其中加入硝酸以除去银垫。将最终产物用水洗涤并储存在水下以防止柱在它们末端熔结在一起。由此获得的带柱粒子以 2.5 微米的柱长度为特征。根据实施例 3 制成的带柱粒子显示在图 6 中。

[0181] 实施例 4 - 通过使用具有小于 5M 的 HF 浓度的处理溶液的成核和使用具有大于 5M HF 的 HF 浓度的处理溶液的蚀刻制备含硅带柱粒子

[0182] 将具有小于 25 微米(通过筛测得)的粒度和 0.638 平方米 / 克的通过 BET 表面积测量法测得的表面积的硅颗粒(ELKEM Silgrain HQ J318)以 30 克 / 升的硅载量与包含浓度 2M 的 HF (Honeywell PURANAL, 半导体级)和浓度 44mM 的 AgNO_3 (Johnson-Matthey) 的处理溶液混合。将该溶液温和搅拌 30 分钟,在此期间观察到硅材料表面上的银金属成核。

[0183] 从废成核溶液中取出成核硅产物并将其转移到蚀刻浴中。将 HF (7.5M) 添加到蚀刻浴中。将硝酸钠(Sigma-Aldrich ACS 试剂, >99.0%) (127.5 克) 分八份经 1.5 至 2 小时添加到反应室中。然后将反应混合物在不大于 45°C 的温度下再温和搅拌 2.5 至 3 小时,直至蚀刻步骤完全(HF 浓度经此期间通常降至 3M)。总反应体积为 1000 毫升 ;使用 2 升聚乙烯反应器。

[0184] 通过过滤从反应溶液中取出产物并向其中加入硝酸以除去银垫。将最终产物用水洗涤并储存在水下以防止柱在它们末端熔结在一起。由此获得的带柱粒子以 2.5 至 3 微米的柱长度为特征。根据实施例 4 制成的带柱粒子显示在图 7 中。

[0185] 实施例 5 - 通过使用具有小于 5M 的 HF 浓度的处理溶液的成核和使用具有大于 5M HF 的 HF 浓度的处理溶液的蚀刻制备含硅纤维

[0186] 将具有 200-800 微米(通过筛测得)的粒度的硅颗粒(ELKEM Silgrain HQ 200-800 微米, Lot no. Breq7223)以 2 克 / 升的硅载量与包含浓度 2.5M 的 HF(Honeywell PURANAL, 半导体级)和浓度 11.8mM 的 AgNO_3 (Johnson-Matthey) 的处理溶液混合。将该溶液温和搅拌 15 至 30 分钟,在此期间观察到硅材料表面上的银金属成核。

[0187] 从废成核溶液中取出成核硅产物并将其转移到蚀刻浴中。将 HF (7.5M) 添加到蚀刻浴中。将硝酸钠(Sigma-Aldrich ACS 试剂, > 98.0%) (1 克, 150mM) 分四份经 1 小时添加到反应室中。然后将反应混合物在不大于 40°C 的温度再温和搅拌 30 分钟至 1 小时直至蚀刻步骤完全(HF 浓度经此期间通常降至 3M)。总反应体积为 500 毫升 ;使用 1 升聚乙烯反应器。

[0188] 通过过滤从反应溶液中取出产物并向其中加入硝酸以除去银垫。最终产物用水洗涤并储存在水下以防止柱在它们末端熔结在一起。由此获得的纤维以 30 至 40 微米的柱长度为特征。根据实施例 5 制成的带柱粒子显示在图 8 中。

[0189] 实施例 6 - 制造阳极

[0190] 使用带柱粒子或纤维作为锂离子电化电池的复合阳极中的活性材料。为了制造复合阳极,将带柱粒子或纤维与聚偏二氟乙烯或另一合适的聚合物粘合剂混合,任选地与其它组分(例如导电粒子、其它活性材料或填料)一起混和,并用流延溶剂(例如正甲基吡咯烷酮)制浆。然后例如用刮刀或以任何其它适当方式将此浆料物理地施用或涂布到金属板或金属箔或其它导电基底上,以产生具有所需厚度的涂膜,然后使用可以利用 50°C 至 140°C 的升高温度的适当干燥系统从此薄膜中蒸发流延溶剂,以留下不含或基本不含流延溶剂的

复合膜。所得复合膜具有多孔结构,其中硅基带柱粒子或纤维的质量通常为5%至95%。该复合膜优选具有10-70%、更优选20-60%的孔体积百分比。

[0191] 也可以使用例如聚丙烯酸或CMC代替聚偏二氟乙烯作为粘合剂制造电极。

[0192] 此后可以以任何适当的方式进行锂离子电池组电池的制造,例如遵循图1中所示的一般结构,但使用含硅的活性阳极材料而非石墨活性阳极材料。例如,用多孔隔板18覆盖硅粒子基复合阳极层,在最终结构中加入电解质以充满所有可用的孔体积。电解质的添加在将电极置于适当的外壳中后进行,并可以包括阳极的真空填充以确保孔隙体积被液体电解质充满。

[0193] 容量保持率得到提高,因为该硅带柱粒子或纤维的柱状结构能够顺应与锂的嵌/脱(充电和放电)相关的体积膨胀,而没有该复合材料的粉碎或过度溶胀。

[0194] 可以制造大片硅基阳极,然后如当前锂离子电池组电池的石墨基阳极中的情况那样卷绕或冲压,这意味着可以用现有制造能力改造本文所述的方法。

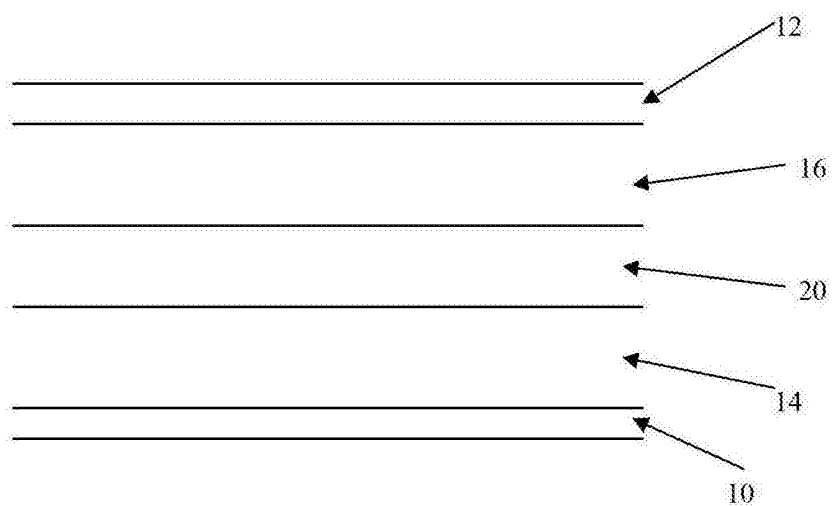


图 1

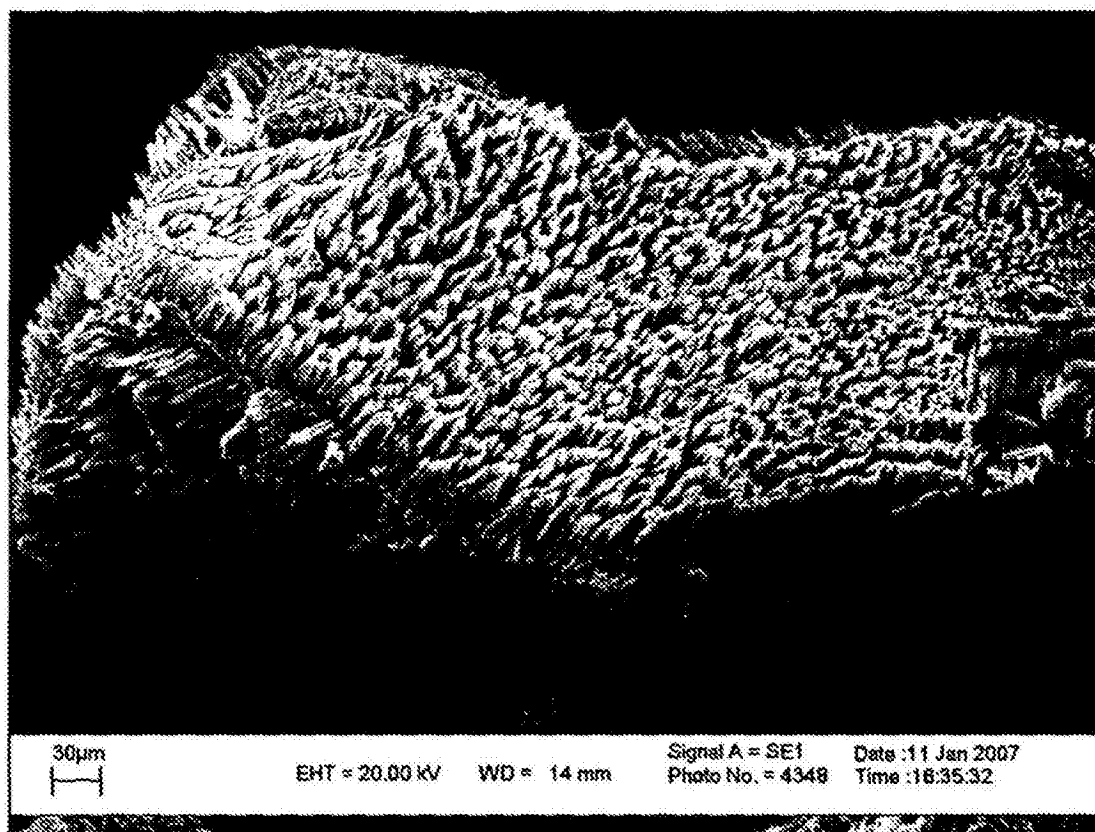


图 2

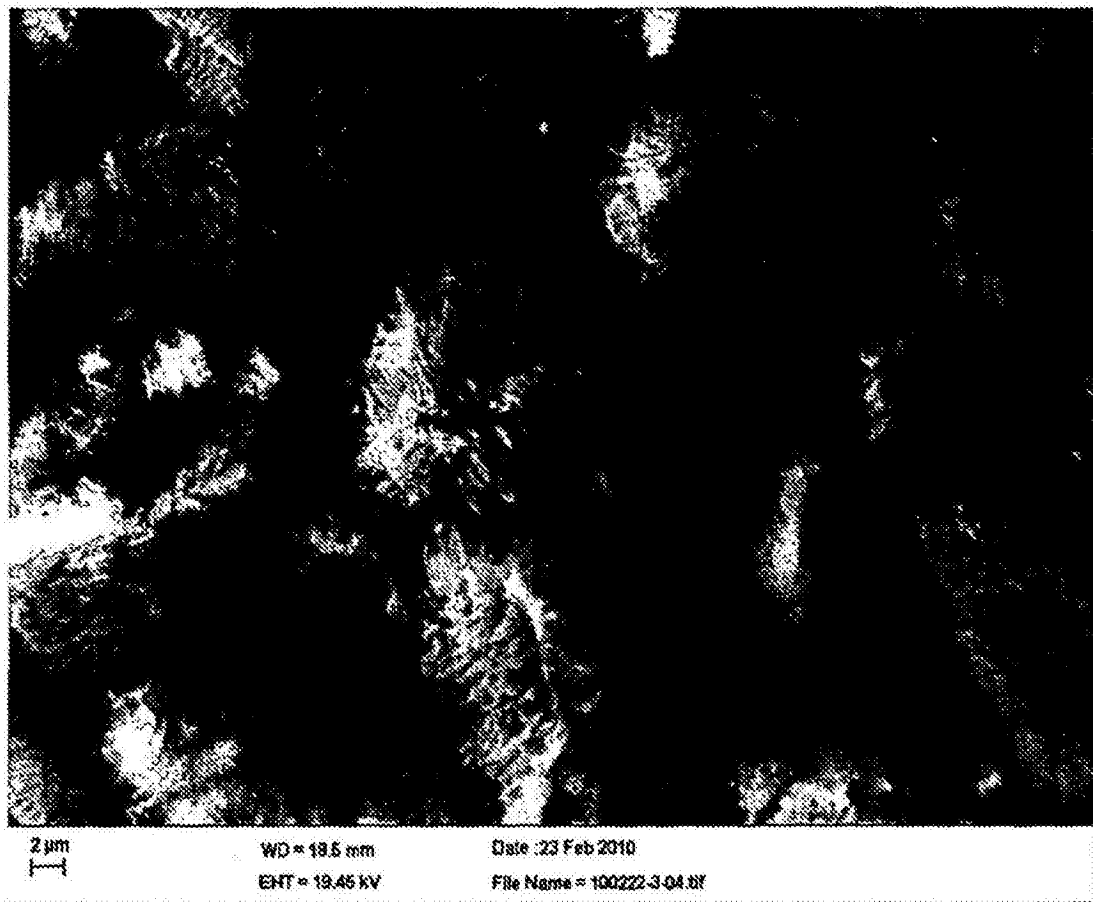


图 3

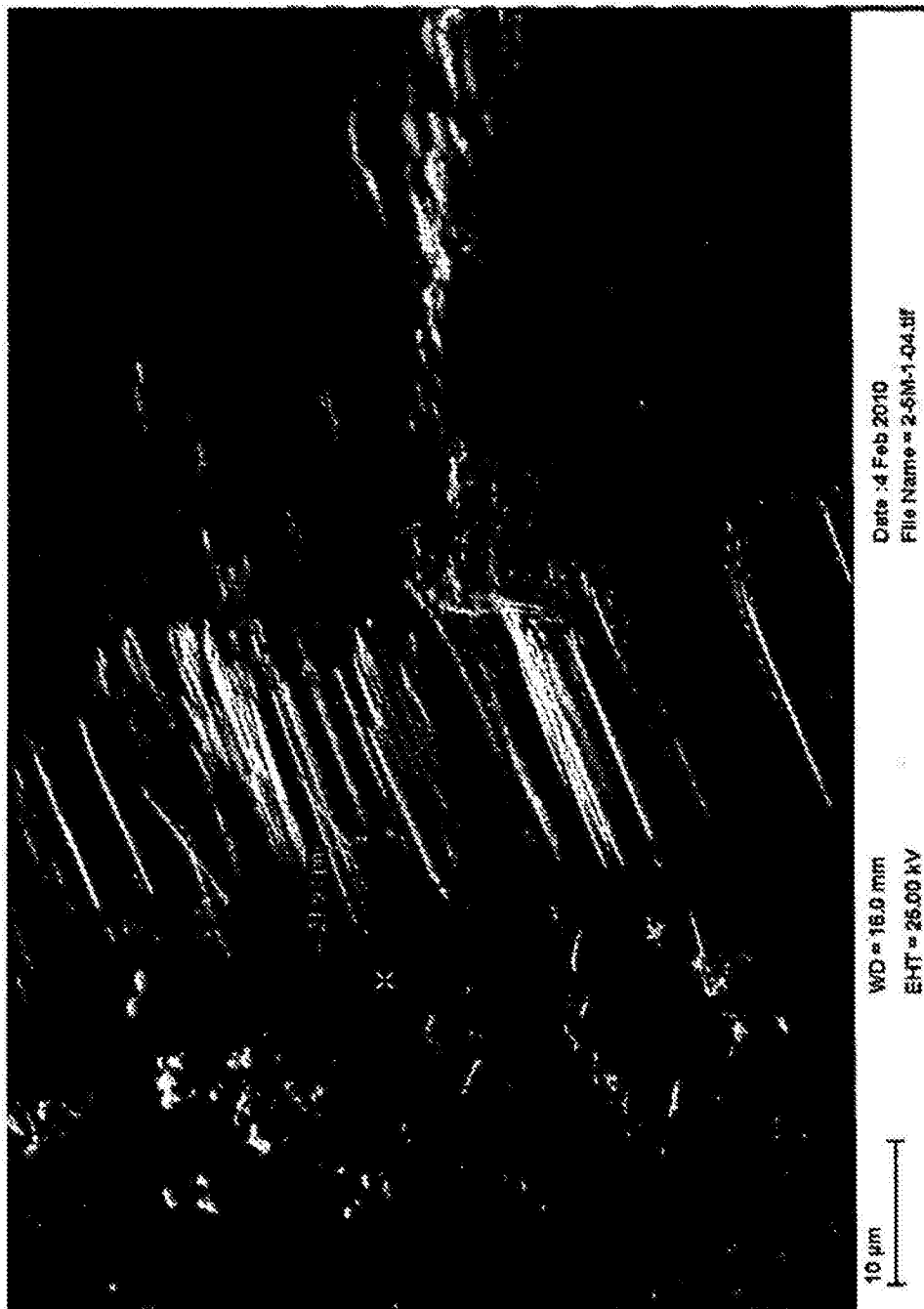


图 4

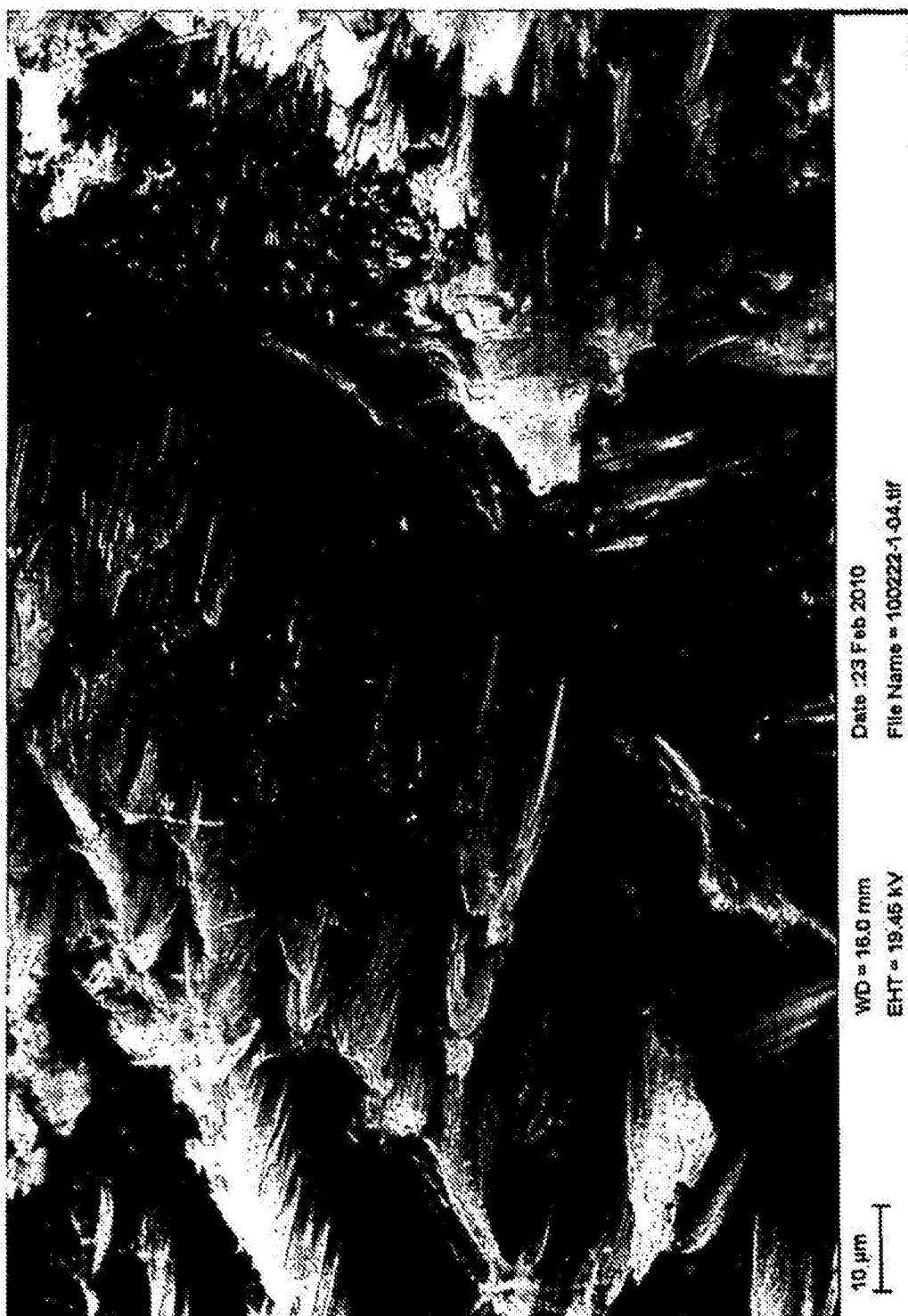


图 5

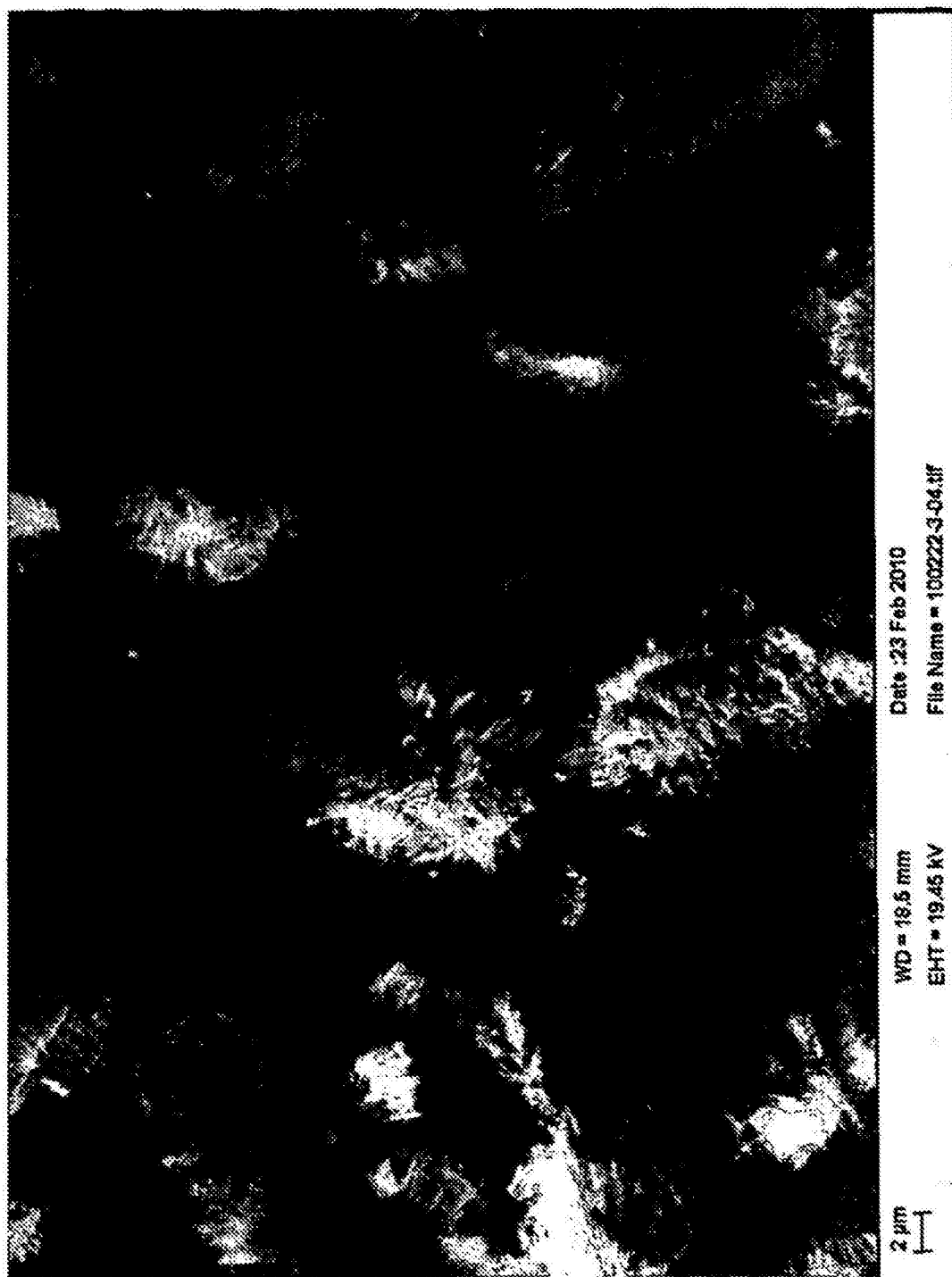


图 6

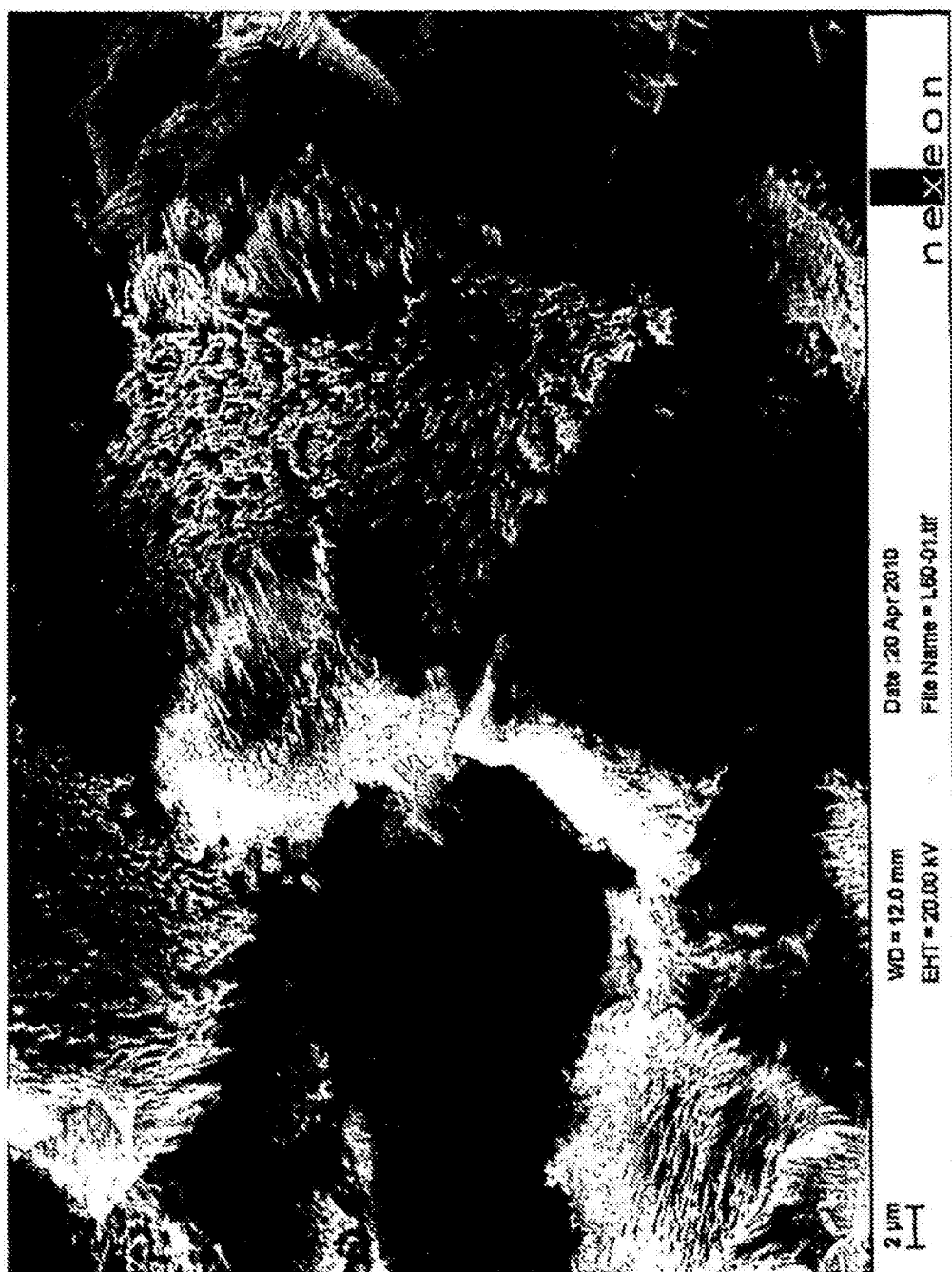


图 7

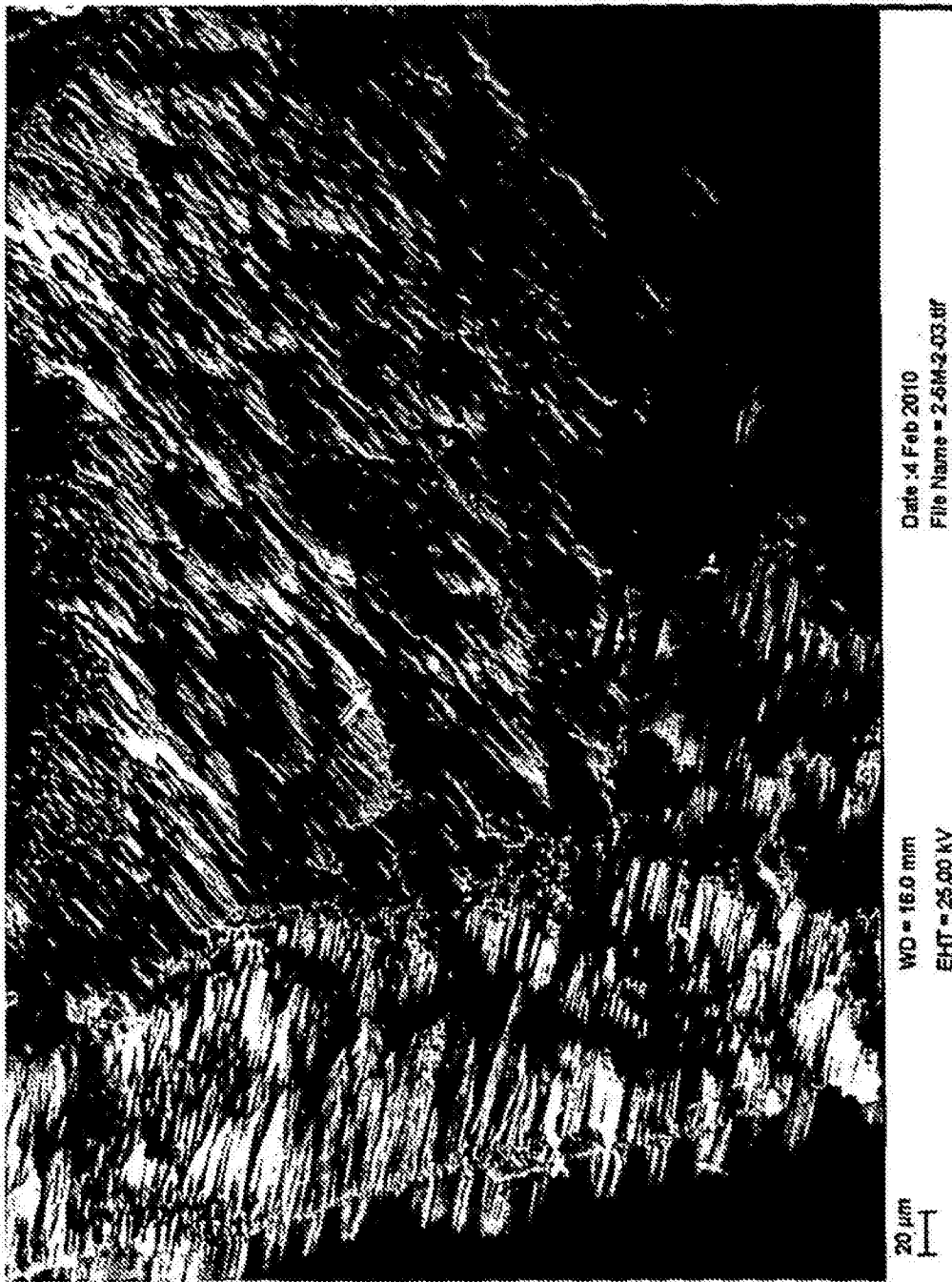


图 8