



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I636610 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：106146564

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/134 (2010.01)* *H01M4/36 (2006.01)*
H01M4/38 (2006.01)

(30)優先權：2014/12/23 世界智慧財產權組織 PCT/EP2014/079200

(71)申請人：比利時商烏明克公司 (比利時) UMICORE (BE)

比利時

日商昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)

日本

(72)發明人：普特 史堤安 PUT, STIJN (BE)；凡吉尼克登 德克 VAN GENECHTEN, DIRK (BE)；吉利爾 珍 GILLEIR, JAN (BE)；馬克斯 尼可拉斯 MARX, NICOLAS (FR)；武藤有弘 MUTO, ARIHIRO (JP)；石井伸晃 ISHII, NOBUAKI (JP)；武內正隆 TAKEUCHI, MASATAKA (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 2014/0287315A1

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 28 頁

(54)名稱

粉末、包含此種粉末之電極及電池組

POWDER, ELECTRODE AND BATTERY COMPRISING SUCH A POWDER

(57)摘要

一種包含粒子之粉末，該粒子包含一基質材料及分散於此基質材料中之矽基域，從而該基質材料係碳或一可熱分解成碳之材料，從而該等矽基域之部分以矽基域之積聚物形式存在，從而此等積聚物之至少 98% 具有一 3 μ m 或更小之最大尺寸，或該等矽基域係完全沒有積聚成積聚物。

Powder comprising particles comprising a matrix material and silicon-based domains dispersed in this matrix material, whereby the matrix material is carbon or a material that can be thermally decomposed to carbon, whereby either part of the silicon-based domains are present in the form of agglomerates of silicon-based domains whereby at least 98% of these agglomerates have a maximum size of 3 μ m or less, or the silicon-based domains are not at all agglomerated into agglomerates.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

粉末、包含此種粉末之電極及電池組

Powder, electrode and battery comprising such a powder

【技術領域】

[0001] 本發明關於一粉末，更明確地說係用於（經或未經進一步處理後）一電池組之一電極中之一粉末，及關於包含此種粉末之一電極及一電池組。

【先前技術】

[0002] 鋰離子（Li-ion）電池組係目前效能最佳的電池組，且已經成為攜帶型電子裝置的標準。此外，這些電池組已經進入其他工業（例如汽車及電子儲存器）並迅速獲得好評。。此類電池組的賦能優點是一結合了良好電力效能的高能量密度。

[0003] 一 Li 離子電池組（Li-ion battery）一般含有數個所謂的 Li 離子電池（cell），該等鋰離子電池進而含有一正（陰極）電極、一負（陽極）電極及一浸沒於一電解液中的分隔件。攜帶型應用最常使用的 Li 離子電池之開發係使用電化學活性材料，例如用於陰極的鋰鈷氧化物或鋰鈷鎳錳氧化物、及用於陽極的一天然或人造石墨。

[0004] 已知影響電池組之效能（且具體而言電池組

之能量密度) 的重要限制性因素之一者係陽極中的活性材料。因此，為改善能量密度，過去幾十年間研究開發了基於例如錫、鋁及矽之較新的電化學活性材料，此等開發大部分係基於在使用期間的在該活性材料中之鋰結合 (incorporation) 期間該活性材料與鋰合金之原理。

[0005] 看起來矽是最好的候選者，因為可得到 4200 mAh/g (重量測定法) 或 2200 mAh/cm³ (體積測定法) 的理論電容，且這些電容遠大於石墨 (372 mAh/g) 之電容及其他候選者之電容。

[0006] 應注意，在本文件通篇中，意欲以矽表示零價狀態中之 Si 元素。用語「Si」將用以表示 Si 元素，無論其氧化狀態 (零價或經氧化)。

[0007] 然而，在一陽極中使用一矽基 (silicon-based) 電化學活性材料有一缺點，即該矽基電化學活性材料在充電期間的大體積膨脹，該體積膨脹在該等鋰離子在該陽極之活性材料中經完全結合 (例如，藉由合金或插入) 時可高達 300%，此程序常稱為鋰化作用。矽基材料在鋰結合期間的大體積膨脹可誘發矽中的應力，這可進而導致該矽材料之一機械性劣化。

[0008] 矽電化學活性材料之重複機械性劣化在 Li 離子電池組充電及放電期間週期性地重複發生，可使一電池組之壽命降低到無法接受的程度。

[0009] 為試圖減輕矽之體積改變的有害效應，許多研究報告顯示藉由將該矽材料縮小成次微米或奈米尺寸之

矽域 (silicon domain) (一般平均尺寸通常小於 500 nm , 且較佳地小於 150 nm) , 且將此等用作電化學活性材料可證明為一可行的解決方案。

[0010] 為適應該體積變化, 通常使用複合物粒子 (composite particle) , 其中矽域與一基質 (matrix) 材料 (通常係一以碳為基底之材料, 但亦可能係一以矽為基底之合金或氧化物) 混合。

[0011] 對於以碳為基底之材料, 兩種不同形態之碳通常廣泛地用於電池組。第一種形態係石墨, 其可以係天然的, 或藉由燒製軟碳 (soft carbon) 人工製成的, 該軟碳係一碳質材料 (carbonaceous material) , 其具有有序之相對小的碳層而在垂直於該等層的方向上無任何顯著結晶學次序。第二種形態係所謂的硬碳 (hard carbon) , 其具有無序碳層, 該硬碳層不具有足夠之移動度而無法在加熱時形成石墨。此等硬碳通常形成自有機聚合物或烴類之分解。

[0012] 再者, 矽的一負面效應係在幾個鋰化-脫鋰循環後, 陽極上可能會形成一厚的 SEI (Solid-Electrolyte Interface , 固體-電解液介面) 。SEI 係電解液與鋰的一複雜反應產物, 而因此導致鋰在電化學反應的可用性之損失, 並因此導致一不良的循環效能 (其係每次充電-放電循環之容量損失) 。一厚的 SEI 可能進一步增加一電池組之電阻, 而藉此限制可達成之充電及放電率。

[0013] 原則上, SEI 形成係一自終結過程 (self-

terminating process) ，該自終結過程在「鈍化層 (passivation layer) 」形成於矽表面上即停止。然而，因為矽的體積膨脹，矽與 SEI 兩者都可於放電 (鋰化) 或再充電 (脫鋰) 過程中損壞，從而釋出新的矽表面並導致開始新的 SEI 形成。

[0014] 所屬技術領域中，上述鋰化/脫鋰機制通常以所謂的庫倫效率 (coulombic efficiency) 量化，其係定義為於放電期間自一電池組移除之能量相較於充電期間所用能量之一比率 (用於一充電-放電循環，單位係 %) 。因此大部分以矽為基底之陽極材料的研究著重於以減少於充電-放電循環期間之體積改變之手段改良該庫倫效率。

[0015] 目前製造此以矽為基底之複合物的方法係基於在電極膏調配物 (electrode paste formulation) 製備期間混合個別成份 (例如矽及所設想基質材料或一所設想基質材料之前驅物) ；或藉由一另外的複合物製造步驟，該步驟則是經由將矽及主體材料 (host material) 乾磨/混合來實施 (可能接著進行一燒製步驟) ，或經由將矽及主體材料濕磨/混合來實施 (接著移除濕介質及進行一可能的燒製步驟) 。

[0016] 製造包含主體材料及分散於其中之以矽為基底之粉末之複合物粉末的方法之已知的揭示係 US 8 124 279、US 8 241 793 及 US 8 158 282。例如，在 US 8 124 279 中揭示在一以碳為基底之材料中的一奈米尺度之矽凝聚體粒子 (aggregate particles) 。以碳為基底之材料可以

係粒子石墨之粉末、一傳導性碳黑、及一黏合劑之混合物，該粒子石墨具有一自 1 μm 至 100 μm 之平均粒子直徑。

[0017] US 8 062 556 亦揭示一用於製備一矽碳奈米複合物之製造方法，其中以矽為基底之粉末具有小於 100 nm 的尺寸的粒子，該粉末與含有碳之聚合物混合且隨後熱解。矽碳奈米複合物係利用為用於 Li 離子電池組之電極製備中的活性材料，該電極進一步包括碳黑及一黏合劑。

[0018] 從 US 6589696 及 US 2006/0134516 可知，理論上可藉由在一陽極材料之活性粒子上置用一塗層材料來避免該活性陽極材料與電解液間的反應。

[0019] 實作上這些文件中曾有此嘗試，藉由將該陽極材料之粒子與一聚乙烯醇（PVA）溶液混合、將該溶劑蒸發、以及熱解（pyrolysing）所取得的產物以將該 PVA 分解成碳。

[0020] 然而，在最好的情況下，這也將只會得到一個部分且有瑕疵的塗層，為該陽極材料對該電解液提供的屏護不顯著。

[0021] 這情況的原因可能和下列因素中的一或多者相關：

- PVA 的量太低而無法形成一完整的塗層。
- 在所揭示的程序中，一顯著比例之 PVA 最終將與該活性陽極材料有一些距離而無法形成一塗

層。

- PVA 分解之碳產率僅係 10%至 20%，使得碳層在其形成期間會發生非常顯著的收縮，導致該碳層在形成同時之破裂及造成未塗布區域。
- 逸出的分解氣體（80 重量%至 90 重量%）將在轉化成碳時在分解之 PVA 層中為自己產生通道，在碳層中產生孔隙度（porosity），從而降低其保護能力。

[0022] 此外，一般懷疑 PVA 中的氧原子會在熱分解期間與矽反應以形成 SiO_2 ，從而使該矽之至少部分對電化學應用係惰性的。

[0023] US2005/074672、EP1722429、及 Xiang 等人 CARBON 49（2011）1787-1796 亦揭示用於製備以矽為基底之複合物之方法。然而，這些例子中簡單地將奈米矽粉末的一量與石墨混合。本發明之認知係一進展，該認知係主要由於其奈米尺寸，此類矽粉末強力積聚成微米尺寸積聚物，該積聚物（至少藉由標準處理步驟）不易分散。

[0024] 如本發明所認知，標準混合（無具體措施以避免積聚物分散）將因此導致在最終複合物中之奈米矽粒子的積聚物係次佳的（sub-optimal）。

[0025] 在 US 2014/0255785 及 US 2014/0234722 中描述具有個別矽粒子的複合物。此些矽粒子係嵌入石墨奈米板（nanoplatelets）或石墨片（sheets）之一鬆散層，導致具有一高表面積之一孔狀結構。

[0026] 這具有下列缺點：比表面積（specific surface area）（如藉由 BET 測量所指示）導致過多 SEI 形成。再者，密度係低的，導致低容積能量儲存容量（volumetric energy storage capacity）。

[0027] 儘管負電極及其中所含之電化學活性材料的技術領域有所進步，仍需要更好的、有能力進一步最佳化 Li 離子電池組之效能的電極。具體而言，對大部份應用來說，具有經改善之容量及庫倫效率（coulombic efficiency）的負電極係所欲的。

【發明內容】

〔發明說明〕

[0028] 因此，本發明關於包含粒子之粉末，該粒子包含基質材料及分散於此基質材料中之矽基域（silicon-based domain），從而該基質材料係碳或一可熱分解成碳之材料，從而該等矽基域之部分以矽基域之積聚物形式存在，且此等積聚物之至少 98% 具有一 3 μm 或更小之最大尺寸，或該等矽基域係完全沒有積聚成積聚物。

[0029] 換言之，該等矽基域及基質材料形成一分散體，其意指一系統，其中粒子（在此種情形中為該等矽基域）係經分散於一不同組成物或狀態之一連續相（在此種情形中為該基質材料）中。

[0030] 換言之，矽基域之部分係以矽基域之積聚物形式存在，從而 $d_{98} \leq 3 \mu\text{m}$ ，或該等矽基域係完全沒有積

聚。

[0031] 本文 d_{98} 係積聚物之最大尺寸分布之第 98 百分位。

[0032] 矽基域 (silicon-based domain) 係指與該基質具有一離散邊界 (discrete boundary) 之主要為矽原子的一叢集 (cluster)。在此一矽基域中之矽含量通常係 80 重量%或更多，且較佳地係 90 重量%或更多。

[0033] 該等矽基域及其等積聚物可以經由粉末之粒子剖面顯微技術而觀察。經由此些顯微技術也可判定積聚物 (如果其等存在的話) 之最大尺寸。

[0034] 一積聚物係矽基域之一群，其中該等域係與彼此相接觸 (通常係單點接觸)。

[0035] 此種積聚物將自基質材料釋放或幾乎釋放。因此，在矽基域間沒有或幾乎沒有基質材料肯定地指出 (positively identifies) 該等域屬於單一積聚物。反之則不一定為真：基質材料存在不足以判定矽基域之一群並非一叢集。

[0036] 為了清楚說明，應注意所提及之百分比關係到具有特定最大尺寸之積聚物數量，而非其等所代表之重量。

[0037] 若光顯微術或 SEM 技術在矽基域、或此等之積聚物、與基質材料間無法提供足夠的對比，則可使用利用此等剖面之 EDX 或 EDS 的元素映射方法 (element mapping method)，從而指示該基質材料之元素的低訊

號、或完全無訊號，可用於判定矽基域之積聚物之存在與尺寸。

[0038] 一積聚物或域的最大尺寸係該積聚物或該域之緣周上的兩點間之最大可測量直線距離。

[0039] 實作上，此一矽基域可係在一基質中主要為矽原子的一叢集（該基質係以不同材料製成）或一離散矽粒子。複數個此種矽粒子係一矽粉末，使得矽基域可被視為係一矽粉末。

[0040] 該等矽基域可具有一氧化矽之薄表面層。

[0041] 該等矽基域可具有任何形狀，例如實質上球狀，但亦可係鬚狀、棒狀、板狀、纖維狀及針狀等。

[0042] 為了清楚說明，應注意矽基域係奈米尺寸，具有基於質量平均直徑 d_{50} ，該 d_{50} 係小於 500 nm，且較佳地小於 150 nm。進一步應注意的是該等矽基域之小尺寸被視為一邊界條件（boundary condition），若不符合該條件則無法產生好的複合物。

[0043] 再者，複合物粉末本身主要包含微米尺寸的粒子。其具有由 BET 技術所測量之小於 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積，較佳地小於 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，且更佳地小於 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

[0044] 根據本發明之複合物粉末較傳統粉末具有較佳循環效能。不受理論所局限，本發明之發明人推測這至少與以下事實部分地相關：因矽更佳地分散，根據本發明的粉末相較於傳統粉末遭受較少已知的矽之膨脹及收縮之負面效應。正面效應係令人意外的，因為亦在具有矽基域

之積聚物的傳統粉末中，預期在積聚物中應有足夠自由空間以允許膨脹。

[0045] 再者，相較於具有積聚的矽基域之傳統粉末，此種根據本發明之粉末將從而間接具有大幅降低的形成 SEI 的傾向，且亦從而獲得電化學效能。

[0046] 在一較佳實施例中，該等矽基域之部分以矽基域之積聚物形式存在，且此等積聚物之至少 98% 具有一 2 μm 或更小之最大尺寸，或更佳地具有一 1 μm 或更小之最大尺寸，或該等矽基域係完全沒有積聚成積聚物。

[0047] 在一進一步較佳實施例中，矽基域係完全沒有積聚成具有一大於 3 μm 之最大尺寸的積聚物，且較佳地完全沒有積聚成具有一大於 1 μm 之最大尺寸的積聚物。

[0048] 在一較佳實施例中，該等矽基域係未完全嵌入該基質材料之自由的矽基域、或完全被該基質材料環繞之完全嵌入的矽基域，從而自由的矽基域之百分比低於或等於該複合物粉末中處於金屬或經氧化狀態之 Si 的總量之 4 重量%。

[0049] 自由的矽基域的百分比係較佳地藉由以下判定：將該粉末之一樣品置於一鹼性溶液中一段指定時間；判定在該段指定時間後已放出之氫的體積；基於每莫耳經反應的矽產生二莫耳的氫而計算放出此量之氫所需之矽的量；及將此除以該樣品中存在之處於金屬或經氧化狀態之 Si 的總量。

[0050] 自由的矽基域 (free silicon-based domain) 在此經定義為未經以該基質材料屏護或完全屏護之彼等矽基域，且因此可從該複合物粒子之外部自由接觸之。

[0051] 相較於具有矽基域之傳統複合物粉末，根據此實施例之複合物粉末將具有大幅降低的形成 SEI 的傾向。

[0052] 不受理論所局限，本發明之發明人推測這至少與以下部分地相關：相較於傳統粉末，電解液與矽基域間的一較低的可能接觸表面，儘管 Si 通常不是 SEIs 中的顯著組分。

[0053] 因而，根據本發明之複合物粉末將具有一較佳的循環效能且將更適用於高電流。

[0054] 一個進一步優點係可對電解液之水含量有較不嚴苛的要求。此係因為下列原因：電解液中的水可與電解液中的 LiPF_6 反應形成 HF。此 HF 可腐蝕矽，導致一矽損失及導致形成 Li_2SiF_6 ，其會降低電解液之導電性。為避免這情況，電解液中的水含量保持在極低，常係 50 ppm 或更低。然而，為取得此一結果，需要昂貴的原料及/或昂貴的處理設施。

[0055] 有了本發明之粉末的低自由矽位準，此問題經大幅降低，使得對電解液之嚴格的水限制要求可放寬，且整體成本降低。

[0056] 在一較佳實施例中，該等矽基域係矽基粒子 (silicon-based particle)，這意味著在形成複合物之前，

該等矽基域係與該基質分開存在之可個別辨識的粒子，使得該等矽基粒子未和該基質一起形成。

[0057] 在又另一較佳實施例中，根據本發明之粉末的粒子只含有或幾乎只含有該等矽基域及該基質材料，換言之，含有至少 90 重量%之該等矽基域及該基質材料。

[0058] 在又一進一步實施例中，該粉末包含碳質材料（較佳地為石墨），從而該等矽基域未嵌入於該碳質材料中。

[0059] 在一替代實施例中，本發明之粉末只由或幾乎只由該粒子組成，以使其含有至少 95 重量%之該粒子。

[0060] 本發明進一步關於一用於電化學電池之電極，該電極包含本發明之粉末，且關於含有此種電極之電池組。

[0061] 較佳地，該複合物粉末含有介於 2 重量%與 25 重量%間之矽，且較佳地係介於 8 重量%與 15 重量%間之矽。其較佳地具有一介於 1 及 20 微米之平均粒子直徑 d_{50} 。

【圖式簡單說明】

[0062] 該發明將進一步由下列實例及反例所解釋（如圖 1 所說明），其顯示根據本發明之粉末之粒子的 SEM 影像，從而白色條狀代表 5 μm ，且圖 2 代表在較大尺度的圖 1 之 SEM 影像之一部分，從而白色條狀代表 1

μm。

【實施方式】

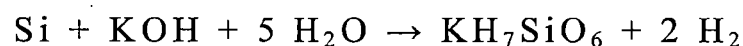
所使用之分析方法

自由矽之判定：

[0063] 為了判定產物之自由矽基域的百分比，0.1 g 的產品（具有已知總 Si 含量）係在 45℃ 下置於一溶液中，該溶液係水中的 1.2 g/l 之 KOH。使用一氣體量管來收集並測量過 48 小時期間所放出之氣體的體積，但可設想出其他的氣體測量方法。

[0064] 亦在相同溫度下進行一僅含該 KOH 溶液之參考測試。將該參考測試中所放出之氣體的體積（推測係因釋出從空氣中吸收的氣體）從該經測試產品所放出之氣體的體積減去。

[0065] 將如此計算出的該氣體體積轉換成經反應矽之一質量，該轉換係基於理想氣體定律、及知道矽與 KOH 的反應將根據下列反應中之一或二者進行，二者皆會得出每莫耳矽 2 莫耳當量（equivalence）之氫：



自由的矽基域的百分比經定義為樣品中經反應矽之量與 Si 之總量的比率。

氧含量之判定

[0066] 實例與反例中之粉末的氧含量係藉由下列方法使用一 Leco TC600 氧-氫分析儀判定。

[0067] 將該粉末之一樣品置於一封閉錫膠囊中，該封閉錫膠囊本身係置於一鎳容器（nickel basket）中。將該容器置於一石墨坩鍋中並在以氦為載體氣體下加熱至 2000°C 之上。

[0068] 藉此熔化該樣品，且氧與來自坩鍋之石墨反應成 CO 或 CO₂ 氣體。將這些氣體導入一紅外線測量元件。將觀測到的信號重新計算成一氧含量。

電化學效能之判定

[0069] 將所有待測試之複合物粉末使用一 45 μm 之篩子篩過，並在水（2.5 wt%）中與碳黑、碳纖維及羧甲基纖維素鈉鹽（sodium carboxymethyl cellulose）黏合劑混合。所用之比率為 90 重量份之複合物粉末/3 重量份之碳黑/2 重量份之碳纖維及 5 重量份之羧甲基纖維素（CMC）。

[0070] 將這些組分在一 Pulverisette 7 行星式球磨機（planetary ball mill）中以兩個 500 rpm 下 10 分鐘之階段來混合。

[0071] 使用一以乙醇清潔之銅箔作為電流收集器。將一 125 μm 厚層之該經混合組分塗布於該銅箔上。將該

塗層於真空中在 50℃ 下乾燥 45 分鐘。從該經乾燥及塗布之銅箔打出一 1.27 cm² 之圓片，並將之用作為一使用鋰金屬為相對電極之鈕扣型電池的一電極。電解液係溶解於 EC/DEC 1/1 + 2%VC + 10% FEC 之溶劑的 1M LiPF₆。將所有樣品在一具高精確度之鈕扣型電池測試器（Maccor 4000 系列）中測試。

[0072] 判定重複充電及放電之循環的第一放電容量及庫倫效率。所報告者係第 9 循環之庫倫效率，因為這可代表第 5 與第 100 循環間之平均。

[0073] 所屬技術領域中具有通常知識者會注意到每次循環之庫倫效應中的一個小的不同處，在過了一個電池組預期持續的幾百或幾千次之充電-放電循環後，會有一顯著的累積效應。

判定積聚物尺寸

[0074] 矽粒子之積聚物的最大尺寸係藉由測量該積聚物之緣周上的兩點間之最大可測量直線距離、藉由 SEM 影像判定。矽與瀝青（如原樣或經分解）可輕易目視區別，所以矽積聚物可藉由矽的普遍性（prevalence），尤其是藉由瀝青之不存在而輕易識別。

[0075] 相同步驟經重複以判別具有小於 0.5 μm 之最大尺寸的積聚物，然而 SEM 顯微照片係以更高放大倍數（較佳地高於 50.000x）拍攝。使用影像分析軟體以幫助計數跟尺寸測量。為了獲得可靠數據，測量至少 100 個具

有至少 $0.5\ \mu\text{m}$ 之最大尺寸的積聚物（若有此種積聚物存在）。

[0076] 樣品係根據廣為人知的方法製備，例如藉由將其等嵌入樹脂，接著切割及拋光以提供其等之平滑剖面。

實例 1

[0077] 一次微米尺寸之矽粉末係藉由以下獲得：施加一 $60\ \text{kW}$ 無線電頻率（RF）的感應耦合電漿（ICP）；使用氬作為電漿氣體，對其以 $220\ \text{g/h}$ 之速率將微米尺寸矽粉末前驅物注入；得到高於 $2000\ \text{K}$ 的普遍（即在反應區）溫度。在此第一製程步驟該前驅物接著變得完全汽化。在第二製程步驟中，立即在該反應區下游使用一氬流作為淬滅氣體（quench gas）以將該氣體之溫度降到 $1600\ \text{K}$ 之下，導致成核（nucleation）成金屬次微米矽粉末。最後，在 5 分鐘的期間於 100°C 的溫度下藉由添加 $100\ \text{l/h}$ 之含有 0.15 莫耳%之氧的 N_2/O_2 混合物進行一鈍化步驟。電漿及淬滅氣體兩者之氣體流速係經調整以獲得具有 $80\ \text{nm}$ 之平均粒子直徑 d_{50} 與 $521\ \text{nm}$ 之平均粒子直徑 d_{90} 的次微米矽粉末。在本情況中，電漿使用 $2.5\ \text{Nm}^3/\text{h}$ 之 Ar，而淬滅氣體使用 $10\ \text{Nm}^3/\text{h}$ 之 Ar。

[0078] 以 $16\ \text{g}$ 之所述次微米矽粉末及 $32\ \text{g}$ 之以石油為基底的瀝青粉末製成一摻合物。

[0079] 此在 N_2 下加熱至 450°C ，以使瀝青熔化，在

等待 60 分鐘期間後，以一 Cowles 溶解器式混合器（Cowles dissolver-type mixer）於 1000 rpm 下操作的手段於高剪切下混合 30 分鐘。

[0080] 因此獲得之在瀝青中之次微米矽之混合物在 N_2 下經冷卻至室溫，且一旦固化，粉碎並過篩以得到具有 $17.8\ \mu m$ 之平均粒子直徑 d_{50} 之粉末。

[0081] 執行一 SEM 顯微鏡評估以判定是否矽粉末中之矽粒子積聚於所得的複合物粉末中。未發現具有 $0.5\ \mu m$ 或更大尺寸之積聚物。

[0082] 該粉末之氧含量係 0.95 重量%。

[0083] 圖 1 及圖 2 顯示一 SEM 顯微照片，從而可見整個瀝青中矽粒子之分布係非常均勻的。在此等照片中，白色指示為矽粒子，暗色指示為瀝青。

[0084] 石墨（Showa Denko SCMG-AF）係藉由乾混合而添加至該乾燥的矽粉末/瀝青摻合物，以獲得分別具有下列重量比率之一矽粉末/瀝青/石墨混合物：1.0:2.0:7.6。

[0085] 將 10 g 所獲得混合物燒製於一石英舟中在一管形爐中以氫連續吹掃且以 $3^\circ C/min$ 之加熱速度加熱至 $1000^\circ C$ 。將樣品保持在 $1000^\circ C$ 達 2 h。關掉加熱，允許樣品在氫氣氛下冷卻至室溫。將樣品自石英容器中移除，在一咖啡研磨機中研磨 15 分鐘並過篩以獲得一具有一 $13.6\ \mu m$ 之平均粒子直徑 d_{50} 之複合物粉末。所獲得複合物粉末之氧含量係 0.8 重量%。

[0086] 執行 SEM 分析以確認該積聚物之尺寸未由於燒製步驟增大。此係經確認：未觀察到具有 $0.5\ \mu\text{m}$ 或更大尺寸之積聚物。未目視觀察到孔隙度。

[0087] 由 BET 方法所測量之複合物粉末之比表面積係 $1.8\ \text{m}^2/\text{g}$ 。

實例 2

[0088] $500\ \text{g}$ 的次微米尺寸的矽粉末（如實例 1 中獲得）係與 $1000\ \text{g}$ 的以石油為基底之瀝青粉末混合。

[0089] 為了施加高剪切，將該摻合物餵入一 Haake Process 11 擠壓機且經加熱至 400°C ，該 Haake Process 11 擠壓機配備有一雙螺桿，該螺桿以 $150\ \text{rpm}$ 之轉速運轉。在擠壓機中的滯留時間為 30 分鐘。

[0090] 所獲得擠壓物（具有良好分散於瀝青材料之矽）係經冷卻至低於 50°C 。擠壓機之注入口及收集該擠壓物之容器藉由以 N_2 吹掃而自環境空氣屏蔽開來。

[0091] 將所獲得擠壓物之部分於一研鉢中粉碎並過篩以得到具有 $15.9\ \mu\text{m}$ 之平均粒子直徑 d_{50} 之粉末。

[0092] 執行一 SEM 顯微鏡評估以判定是否矽粉末中之矽粒子積聚於所得複合物粉末中。未發現具有 $0.5\ \mu\text{m}$ 或更大尺寸之積聚物。

[0093] 該粉末之氧含量係 0.98%。

[0094] 石墨（Showa Denko SCMG-AF）係藉由乾混合而添加至所得矽粉末/瀝青摻合物，以獲得分別具有下

列重量比率之一矽粉末/瀝青/石墨混合物：1.0:2.0:7.6。

[0095] 以下，所獲得混合物如實例 1 中所述經燒製且過篩。

[0096] 所獲得粉末之平均粒子直徑 d_{50} 係 $14.1\ \mu\text{m}$ ，且氧含量係 0.79%。

[0097] 執行 SEM 分析以確認該積聚物之尺寸未由於燒製步驟增大。此係經確認：未觀察到具有 $0.5\ \mu\text{m}$ 或更大尺寸之積聚物。未目視觀察到孔隙度。

[0098] 由 BET 方法所測量之複合物粉末之比表面積係 $3.7\ \text{m}^2/\text{g}$ 。

比較實例 1

[0099] 16 g 次微米尺寸的細粉末（如實例 1 中獲得）係與 32 g 以石油為基底之瀝青粉末乾混合。

[0100] 將其於 N_2 下加熱至 450°C ，以使瀝青熔化，並在此溫度維持 60 分鐘。未施加剪切。

[0101] 因此獲得之在瀝青中之次微米矽之混合物在 N_2 下經冷卻至室溫，且一旦固化，粉碎並過篩以得到具有 $11.2\ \mu\text{m}$ 之平均粒子直徑 d_{50} 之複合物粉末。該粉末之氧含量係 1.21%。

[0102] 執行一 SEM 顯微鏡評估以判定是否矽粉末中之矽粒子積聚於所得複合物粉末中。獲得下列結果（以 μm 表示所有結果）：

d10	d50	d90	d98	d99	觀察到之最大尺寸
0.7	1.8	2.9	3.6	3.8	5.0

石墨（Showa Denko SCMG-AF）係藉由乾混合而添加至所得矽粉末/瀝青摻合物，以獲得分別具有下列重量比率之一矽粉末/瀝青/石墨混合物：1.0:2.0:7.6。

[0103] 以下，所獲得混合物如實例 1 中所述經燒製且過篩。所獲得粉末之平均粒子直徑 d_{50} 係 $16\ \mu\text{m}$ ，且氧含量係 0.9%。

[0104] 對燒製產物重複進行矽粒子及積聚物之 SEM 顯微術評估。獲得下列結果（以 μm 表示所有結果），顯示發生顯著矽奈米粒子之積聚。

d10	d50	d90	d98	d99	觀察到之最大尺寸
0.5	1.7	2.9	3.7	3.9	5.0

[0105] 如所見，結果與未燒製產物之結果相似。

[0106] SEM 影像顯示孔隙度，特別是在組成矽粒子積聚物的矽粒子間。

[0107] 由 BET 方法所測量之比表面積係 $8.7\ \text{m}^2/\text{g}$ 。

比較實例 2

[0108] 16 g 次微米尺寸的矽粉末（如實例 1 中獲得）係與 32 g 以石油為基底之瀝青粉末混合。

[0109] 石墨 (Showa Denko SCMG-AF) 係藉由乾混合而添加至矽粉末/瀝青摻合物，以獲得分別具有下列重量比率之一矽粉末/瀝青/石墨混合物：1.0：2.0：7.6。未施加熔化步驟。

[0110] 以下，所獲得混合物如實例 1 中所述經燒製且過篩。所獲得粉末之平均粒子直徑 d_{50} 係 14.3 μm ，且氧含量係 0.9%。

[0111] 對燒製產物重複進行矽粒子及積聚物之 SEM 顯微術評估。獲得下列結果（以 μm 表示所有結果），顯示發生顯著矽奈米粒子之積聚。

d10	d50	d90	d98	d99	觀察到之最大尺寸
1.3	2.3	3.3	3.9	4.1	5.5

[0112] SEM 影像顯示孔隙度，特別是在組成矽粒子積聚物的矽粒子間，但孔隙度亦在石墨及分解瀝青之間之介面。

[0113] 由 BET 方法所測量之複合物粉末之比表面積係 5.6 m^2/g 。

[0114] 於燒製後對所有產物判定電化學效能與自由矽位準，且報告於表 1。所有此些產物之總矽位準係測量為 10%+/-0.5%。

產物	矽積聚物之 d98 (μm) 燒製前	矽積聚物之 d98 (μm) 燒製後	自由矽	第 1 放電容量 (mAh/g)	在循環 9 之 庫倫效率(%)
實例 1	< 0.5	< 0.5	< 0.3%	645	99.46
實例 2	< 0.5	< 0.5	< 0.3%	646	99.51
比較實例 1	3.6	3.7	0.9%	610	99.32
比較實例 2		4.2	4.9%	590	99.15

[0115] 應注意，在特定測量條件下，偵測極限為 0.3% 之自由矽。所屬技術領域中具有通常知識者可藉由增加樣品大小及/或藉由降低所放出氣體之測量極限來降低此偵測極限。

[0116] 如可觀察到的，粉末之電化學效能只有在下列兩個條件皆符合時才係最佳的：沒有可觀察到的矽粒子積聚物及低位準的自由矽。

I636610

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

粉末、包含此種粉末之電極及電池組

Powder, electrode and battery comprising such a powder

【中文】

一種包含粒子之粉末，該粒子包含一基質材料及分散於此基質材料中之矽基域，從而該基質材料係碳或一可熱分解成碳之材料，從而該等矽基域之部分以矽基域之積聚物形式存在，從而此等積聚物之至少 98% 具有一 3 μm 或更小之最大尺寸，或該等矽基域係完全沒有積聚成積聚物。

【英文】

Powder comprising particles comprising a matrix material and silicon-based domains dispersed in this matrix material, whereby the matrix material is carbon or a material that can be thermally decomposed to carbon, whereby either part of the silicon-based domains are present in the form of agglomerates of silicon-based domains whereby at least 98% of these agglomerates have a maximum size of 3 μm or less, or the silicon-based domains are not at all agglomerated into agglomerates.

申請專利範圍

1. 一種包含粒子之粉末，該等粒子包含一基質（matrix）材料及分散於該基質材料中之矽基域（silicon-based domains），從而該基質材料係碳或一可熱分解成碳之材料，從而該等矽基域之部分係以矽基域之積聚物形式存在，從而該等積聚物之至少 98% 具有一 3 μm 或更小之最大尺寸，或者該等矽基域係完全沒有積聚成積聚物，從而該等粒子具有一小於 20 體積%之孔隙度。

2. 如請求項 1 之粉末，其中該基質材料係一連續基質。

3. 如請求項 1 或 2 之粉末，其中該基質材料係瀝青（pitch）或經熱分解的瀝青。

4. 如請求項 1 或 2 之粉末，其中該基質材料係硬碳（hard carbon）。

5. 如請求項 1 或 2 之粉末，其中該等矽基域之部分係以矽基域之積聚物形式存在，且該等積聚物之至少 98% 具有一 2 μm 或更小之最大尺寸，或者該等矽基域係完全沒有積聚成積聚物。

6. 如請求項 1 或 2 之粉末，其中該等矽基域係完全沒有積聚成積聚物，或從而所有積聚物具有一 3 μm 或更小之最大尺寸。

7. 如請求項 1 或 2 之粉末，其中該等矽基域係未完全嵌入該基質材料之自由的矽基域，或者完全被該基質材料環繞之完全嵌入的矽基域，從而自由的矽基域之百分比

係低於或等於該粉末中處於金屬或經氧化狀態之 Si 的總量之 4 重量%。

8. 如請求項 7 之粉末，其中自由的矽基域之百分比係藉由以下判定之百分比：將該粉末之一樣品置於一鹼性溶液中一段指定時間；判定在該段指定時間後已放出之氫的體積；基於每莫耳經反應的矽產生二莫耳的氫而計算放出此量之氫所需之矽的量；及將此除以該樣品中存在之處於金屬或經氧化狀態之 Si 的總量。

9. 如請求項 1 或 2 之粉末，其中該等矽基域具有一基於質量平均直徑 (mass-based average diameter) d50，該 d50 係小於 500 nm。

10. 如請求項 1 或 2 之粉末，其中該等矽基域係矽基粒子。

11. 如請求項 1 或 2 之粉末，其中該粉末之該等粒子含有至少 90 重量%之該等矽基域及該基質材料。

12. 如請求項 1 或 2 之粉末，其中其具有一小於 10 m²/g 之 BET 值。

13. 如請求項 1 或 2 之粉末，其中該等粒子具有一小於 10 體積%之孔隙度。

14. 一種用於一電化學電池之電極，其包含如請求項 1 至 13 中任一項之粉末。

15. 一種電池組，其含有如請求項 14 之電極。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無