



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2008132687/07**, **23.01.2007**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.01.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
23.01.2006 GB 0601319.7

(43) Дата публикации заявки: **27.02.2010** Бюл. № 6

(45) Опубликовано: **27.02.2012** Бюл. № 6

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **PENGE ET AL, ANGEW. CHEM.IND.ED, VOL.44. 06.04.2005, PAGES 2737-2742. WO 0196847 A1, 20.12.2001. GB 2395059 A, 05.11.2002. RU 2183368 C2, 10.06.2002. RU 2154326 C2, 10.08.2000. RU 2133526 C1, 20.07.1999. RU 98107648 A, 20.02.2000.**

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **25.08.2008**

(86) Заявка РСТ:
GB 2007/000211 (23.01.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/083155 (26.07.2007)

Адрес для переписки:
**191036, Санкт-Петербург, а/я 24,
"НЕВИНПАТ", пат.пов. А.В.Поликарпову**

(72) Автор(ы):

**ГРИН Мино (GB),
ЛИУ Фенг-Минг (GB)**

(73) Патентообладатель(и):

Нексеон Лтд. (GB)

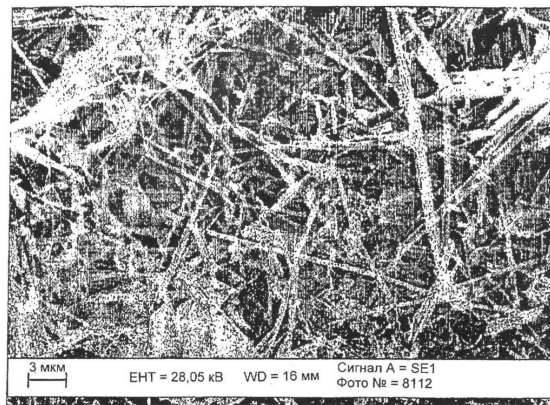
(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВОЛОКОН, СОСТОЯЩИХ ИЗ КРЕМНИЯ ИЛИ МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ, И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ПЕРЕЗАРЯЖАЕМЫХ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области электротехники, в частности к способу изготовления электрода на основе волокон из кремния или материала на основе кремния в качестве активного материала в перезаряжаемых литиевых аккумуляторах. В предложенном способе волокна получают путем вытравливания столбиков длиной от 20 до 300 мкм и диаметром в диапазоне 0,08-0,5

мкм на кремниевой подложке, с последующим отделением их от подложки. Электрод для литий-ионного аккумулятора в предложенном способе изготавливают в виде композиционной пленки, которую получают смешиванием волокон из кремния или материала на основе кремния со связующим и/или электронно-проводящей добавкой и нанесением суспензии. Предложена также электрохимическая ячейка, анод, аккумулятор и устройство, питаемое

энергией литиевого аккумулятора с электродом на основе волокон кремния, полученных в соответствии с предложенным способом. Повышение стабильности емкости в течение требуемого числа зарядно-разрядных циклов в перезаряжаемых литиевых аккумуляторах, а также возрастание прочности структуры с каждым зарядно-разрядным циклом, является техническим результатом изобретения. 8 н. и 34 з.п. ф-лы, 3 ил.



Фиг. 2

RU 2444092 C2

RU 2444092 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

H01M 4/38 (2006.01)**C30B 29/06** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2008132687/07, 23.01.2007**(24) Effective date for property rights:
23.01.2007

Priority:

(30) Priority:
23.01.2006 GB 0601319.7(43) Application published: **27.02.2010 Bull. 6**(45) Date of publication: **27.02.2012 Bull. 6**(85) Commencement of national phase: **25.08.2008**(86) PCT application:
GB 2007/000211 (23.01.2007)(87) PCT publication:
WO 2007/083155 (26.07.2007)

Mail address:

**191036, Sankt-Peterburg, a/ja 24, "NEVINPAT",
pat.pov. A.V.Polikarpovu**

(72) Inventor(s):

**GRIN Mino (GB),
LIU Feng-Ming (GB)**

(73) Proprietor(s):

Nekseon Ltd. (GB)**(54) METHOD TO MAKE FIBRES OF SILICON OR SILICON-BASED MATERIAL, AND THEIR APPLICATION IN RECHARGEABLE LITHIUM ACCUMULATORS**

(57) Abstract:

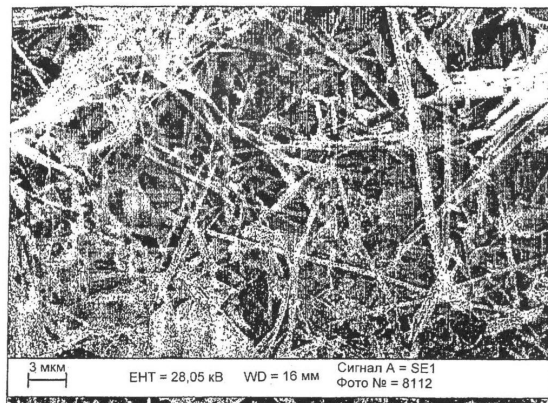
FIELD: electricity.

SUBSTANCE: in the proposed method fibres are produced by etching columns with length from 20 to 300 mcm and diameter in the range of 0.08-0.5 mcm on a silicon substrate, with their subsequent separation from the substrate. An electrode for a lithium-ion accumulator in the proposed method is manufactured in the form of a composite film, which is produced by mixing fibres of silicon or a silicon-based material with a binder and/or an electron-conducting additive and application of a suspension. Also an electrochemical cell is proposed, as well as an anode, an accumulator and a device supplied with energy of the lithium accumulator with an electrode on the basis of silicon fibres produced in compliance with the proposed method.

EFFECT: higher stability of capacitance during

the required number of charging and discharging cycles in rechargeable lithium accumulators, and increasing strength of structure with every charging and discharging cycle.

42 cl, 3 dwg



Фиг. 2

Данное изобретение относится к способу изготовления волокон, состоящих из кремния или материала на основе кремния, и их применению в качестве активного материала анода в перезаряжаемых литиевых аккумуляторах.

Хорошо известно, что кремний можно использовать в качестве активного материала анода для перезаряжаемых литий-ионных электрохимических ячеек (см., например, Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries («Электродные материалы внедрения для перезаряжаемых литиевых аккумуляторов»), M.Winter, J.O.Besenhard, M.E.Spahr и P.Novak в Adv. Mater. 1998, 10, №10). Основной состав обычного литий-ионного перезаряжаемого аккумуляторного элемента батареи показан на Фиг.1, и он включает электрод анода на основе графита - компонент, который следует заменить анодом на основе кремния. Данная аккумуляторная батарея включает один аккумулятор, но может также включать более одного аккумулятора.

Аккумулятор обычно включает медный коллектор 10 тока для анода и алюминиевый коллектор 12 тока для катода, которые можно извне замкнуть на нагрузку или на зарядное устройство, как это принято. На коллектор 10 тока нанесен композиционный анодный слой 14 на основе графита, а на коллектор 12 тока нанесен композиционный катодный слой на основе содержащего литий оксида металла. Между композиционным анодным слоем 14 на основе графита и композиционным катодным слоем 16 на основе содержащего литий оксида металла помещена пористая пластмассовая прокладка или сепаратор 20, и жидкий электролит распределен в пористой пластмассовой прокладке или сепараторе 20, в композиционном анодном слое 14 и в композиционном катодном слое 16. В некоторых случаях пористую пластмассовую прокладку или сепаратор 20 можно заменить полимерным электролитным материалом, и в таких случаях полимерный электролитный материал присутствует внутри как композиционного анодного слоя 14, так и композиционного катодного слоя 16.

Если аккумулятор полностью заряжен, литий перенесен из содержащего литий оксида металла через электролит в слой на основе графита, где он реагирует с графитом, образуя соединение LiC_6 . Графит, являясь электрохимически активным материалом в композиционном анодном слое, имеет максимальную емкость 372 мАч/г. Следует заметить, что термины «анод» и «катод» используют в том смысле, что аккумулятор замкнут на нагрузку.

В общем предполагают, что кремний, при использовании в качестве активного материала анода в литий-ионном перезаряжаемом аккумуляторе, обеспечивает значительно более высокую емкость, чем применяемый в настоящее время графит. При превращении в соединение $\text{Li}_{12}\text{Si}_5$ при реакции с литием в электрохимической ячейке кремний имеет емкость 4200 мАч/г.

При существующих подходах к использованию кремния в активном материале анода на основе кремния в литий-ионных электрохимических ячейках не удалось получить стабильной емкости в течение требуемого числа зарядно-разрядных циклов, и, таким образом, эти подходы не являются коммерчески жизнеспособными.

В одном из подходов используют кремний в виде порошка, из которого в некоторых случаях формируют композиционный материал, возможно, с добавкой, обладающей электронной проводимостью, а также содержащий подходящее связующее, такое как поливинилиденфторид, наносимый на медный коллектор тока. Однако этот электрод не дает стабильной емкости, если подвергнуть его зарядно-разрядным циклам. Предполагают, что эта потеря емкости является результатом

частичной механической изоляции массы порошка кремния, возникающей из расширения/сжатия по объему, связанных с внедрением/выводом лития в кристаллической решетке «хозяина» - кремния. В свою очередь это повышает агломерацию массы порошка в электрически изолированные «островки».

При другом подходе, описанном Ohara et al. в Journal of Power Sources 136 (2004), 303-306, кремний осаждают из паровой фазы на коллектор тока из никелевой фольги в виде тонкой пленки, и затем эту структуру используют для формирования анода в литий-ионном аккумуляторе. Однако, хотя этот подход дает хорошую стабильность по емкости, это происходит только для очень тонких пленок и, таким образом, эти структуры не обеспечивают величину емкости на единицу площади, пригодную для использования, а увеличение толщины пленки с целью получить пригодные для использования величины емкости на единицу площади приводит к исчезновению хорошей стабильности по емкости.

В другом подходе, описанном в US 2004/0126659, кремний осаждают из паровой фазы на никелевые волокна, которые затем используют для формирования анода литиевого источника тока. Однако было обнаружено, что это приводит к неравномерному распределению кремния на никелевых волокнах и, следовательно, к значительному ущербу для работы.

В другом подходе, описанном в US 6887511, кремний осаждают из паровой фазы на медную основу с шероховатой поверхностью, чтобы создать пленки средней толщины - до 10 мкм. В ходе начального процесса внедрения ионов лития пленка кремния разламывается с образованием столбиков из кремния. Эти столбики затем могут обратимо взаимодействовать с ионами лития, при этом достигнута хорошая стабильность по емкости. Однако этот процесс не работает успешно в случае более толстых пленок, а создание пленки средней толщины является дорогостоящим процессом. Кроме того, столбчатая структура, полученная при разломе пленки, не имеет внутренней пористости, так что могут происходить утечки при долговременном сохранении емкости.

Данное изобретение изложено в формуле изобретения. Поскольку в структуре анодного электрода используют волокна кремния или материала на основе кремния, преодолевают проблемы обратимого взаимодействия этих волокон из кремния, или из материала на основе кремния, с литием. В частности, при организации этих волокон в структуру композиционного материала, которая представляет собой смесь волокон с полимерным связующим и с электронно-проводящей добавкой, процесс заряда/разряда становится обратимым и воспроизводимым, и достигают хорошей стабильности по емкости. Кроме того, преимущества может обеспечивать способ укладки волокон. При обеспечении спутанного нетканого мата из волокон возникает возможность полностью обратимого и воспроизводимого заряда без риска значительной механической изоляции. Например, волокна можно сформировать в виде войлока или подобной войлоку структуры. В случае композиционной структуры она может содержать дополнительные компоненты, или войлок может быть с простым связующим, или, если это возможно с позиции структуры, рыхлым.

Кроме того, обеспечен упрощенный способ изготовления волокон, включающий травление подложки для получения столбиков и отделение этих столбиков, что обеспечивает надежный способ с высоким выходом.

Теперь посредством примеров будут описаны примеры реализации данного изобретения, со ссылкой на чертежи, среди которых:

Фиг.1 представляет собой схему, изображающую составные части аккумулятора;

Фиг.2 представляет собой увеличенную фотографию электрода по данному изобретению;

Фиг.3 изображает зависимость напряжения на первом цикле для композиционного электрода из кремниевых волокон/ПВдФ/ Super P.

В общих чертах данное изобретение позволяет создать волокна или волоски из кремния или материала на основе кремния и использовать эти волокна для создания как композиционной структуры анода с полимерным связующим, обладающей электронной проводимостью добавкой (если это необходимо) и коллектором из металлической фольги, так и электродной структуры, подобной войлоку. В частности, предполагают, что структура кремниевых элементов, которые входят в состав композиционного материала, решает проблему потери емкости при заряде/разряде.

При укладке волокон в композиционный материал или войлок, или войлокообразную структуру, которая представляет собой множество продолговатых или длинных тонких волокон, которые перекрещиваются, обеспечивая многочисленные пересечения, например, при расположении их случайным или разупорядоченным, или фактически упорядоченным образом, проблема потери емкости при заряде/разряде снижается.

Обычно волокна имеют отношение длины к диаметру примерно 100:1 и, следовательно, в анодном слое, таком как композиционный анодный слой, каждое волокно может многократно контактировать с другими волокнами по длине, что приводит к конфигурации, где вероятность механической изоляции, возникающей при разрыве контактов кремния, пренебрежимо мала. К тому же, хотя внедрение и удаление лития в волокнах также вызывает объемное расширение и объемное сжатие, это не приводит к разрушению волокон и, следовательно, сохраняется электронная проводимость внутри волокон.

Волокна можно получить, отделяя столбики от подложки. Кроме того, способ изготовления столбиков можно обеспечить путем простого повторяемого химического процесса.

Одним из способов, которым можно получить столбики, является сухое травление, например глубокое реактивное ионное травление по типу, например, описанному в патентной заявке США №10/049736, которая включена здесь в виде ссылки.

Специалистам известен этот способ, так что подробное описание здесь не требуется. Вкратце, подложку из кремния, покрытую его собственным оксидом, травят и промывают так, чтобы получить гидрофильную поверхность. Хлорид цезия (CsCl) осаждают из паровой фазы на эту поверхность, и покрытую подложку переносят в сухих условиях в камеру с постоянным давлением паров воды. Тонкая пленка CsCl развивается в островковую матрицу полусфер, размерные характеристики которых зависят от начальной толщины, давления паров воды и времени развития. Островковая матрица обеспечивает эффективную маску, после чего проводят травление, например, посредством реактивного ионного травления, оставляющего матрицу столбиков, соответствующих полусферическим островкам. Слой резиста CsCl хорошо растворим в воде, и его легко смыть.

Иначе столбики можно сделать посредством влажного травления, используя способ химического гальванического обмена, например, как это описано в нашей одновременно находящейся на рассмотрении заявке Великобритании 0601318.9 (с общими правопреемниками), озаглавленной «Способ травления материала на основе кремния» ("Method of etching a silicon-based material"), включенной здесь в виде ссылки. Связанный с этим способ, который также можно использовать, был описан в

работах Peng K-Q, Yan, Y-J Gao, S-P, Zhu J, Adv. Materials 14 (2004), 1164-1167 ("Peng"); K.Peng et al., Angew. Chem. Int. Ed., 44 2237-2742 и K.Peng et al., Adv. Fund Mater., 16 (2006), 387-394.

В предпочтительном примере реализации на кремниевой подложке, выступая из нее, получают столбики, например, 100 микрон в длину и 0,2 микрона в диаметре. В более общем случае, для получения волокон можно использовать столбики длиной в диапазоне от 20 до 300 мкм и диаметром (или наибольшим поперечным размером) в диапазоне от 0,08 до 0,5 мкм. Согласно этому процессу кремниевая подложка может быть n- или p-типа и, согласно химическому подходу, ее можно травить на любой доступной кристаллической плоскости (100) или (110). Поскольку травление происходит вдоль плоскостей кристалла, полученные волокна представляют собой монокристаллы. Из-за этой структурной особенности волокна будут, по существу, прямыми, что облегчает получение отношения длины к диаметру примерно 100:1 и, когда они находятся в композиционном анодном слое, обеспечивает многократное контактирование каждого волокна с другими волокнами по их длине. Волокна могут иметь, по существу, круглое и, по существу, не круглое поперечное сечение. Травление можно также проводить либо на заготовках электронной чистоты для сверхбольших интегральных схем (СБИС), или же на отбракованных образцах таких же заготовок (монокристаллические пластины). В качестве более дешевой альтернативы можно использовать также поликристаллический материал, пригодный для фотогальванических элементов, такой, как материал для солнечных батарей.

Для того чтобы отделить столбики и получить волокна, подложку с прикрепленными к ней столбиками помещают в лабораторный стакан или любую другую подходящую емкость, заливают инертной жидкостью, например этанолом, и подвергают ультразвуковому перемешиванию. Обнаружено, что в пределах нескольких минут жидкость становится мутной, и с помощью электронного микроскопа можно видеть, что на этой стадии столбики удалены с их кремниевого основания.

Следует понимать, что альтернативные способы «сбора» столбиков включают выскабливание поверхности подложки для их отделения, или же химическое их отделение. Один из химических подходов, пригодных для кремниевого материала p-типа, включает травление подложки в растворе HF с подсветкой кремниевой пластины с обратной стороны.

После отделения кремниевых столбиков их можно использовать в качестве активного материала в композиционном аноде для литий-ионных электрохимических ячеек. Для изготовления композиционного анода собранный кремний отделяют от раствора фильтрованием, и его можно смешать с поливинилидендифторидом и превратить в суспензию с помощью такого растворителя для формовки, как N-метилпирролидон. Эту суспензию можно затем наложить или нанести на металлическую пластину, или на металлическую фольгу, или на другую проводящую подложку, например, с помощью ракеля, или же любым другим подходящим способом, чтобы получить нанесенную пленку требуемой толщины, а затем используемый для формовки растворитель испаряют из этой пленки с применением подходящей системы сушки, в которой можно использовать повышенные температуры в диапазоне от 50°C до 140°C, чтобы получить композиционную пленку, не содержащую или, по существу, не содержащую используемый для формовки растворитель. Полученный слой или композиционная пленка имеет пористую и/или подобную войлоку структуру, в которой массовое содержание волокон кремния

обычно составляет от 70 до 95%. Эта композиционная пленка будет иметь объемное процентное содержание пор 10-30%, предпочтительно приблизительно 20%.

Микрофотография, полученная с помощью СЭМ, структуры композиционного электрода, полученного вышеуказанным способом, показана на Фиг.2.

Альтернативно, можно получить структуру войлока, или структуру, подобную войлоку, в виде листового материала (не обязательно на коллекторе тока), который сам играет роль коллектора тока.

Последующее изготовление литий-ионного аккумулятора можно осуществить любым подходящим образом, например, следуя общей схеме, показанной на Фиг.1, но с активным материалом анода из кремния или на основе кремния, а не из графита.

Например, композиционный анодный слой на основе кремниевых волокон покрывают пористым сепаратором 18, при этом электролит, добавленный к окончательной полученной структуре, насыщает весь доступный объем пор.

Добавление электролита осуществляют, помещая электроды в подходящую емкость, и оно может включать заполнение анода под вакуумом, чтобы гарантировать заполнение объема пор жидким электролитом.

Ниже представлены следующие примеры.

0,0140 г кремниевых волокон поместили в пробирку объемом 2 см³ центрифуги Eppendorf'a, и добавили 0,0167 г электропроводящей добавки - сажи Super P. Затем пипеткой в пробирку добавляли по каплям N-метилпирролидон (НМП), до тех пор, пока все материалы не были диспергированы (0,92 г). Предварительно в НМП растворяли ПВДФ с концентрацией 7,8 мас.%. ПВДФ. В пробирку добавили количество этого раствора, содержащее 0,0074 г ПВДФ. Таким образом, состав смеси был следующим: Si:ПВДФ:Super P=85,3:4,5:10,1 мас.%.

Пробирку помещали в ультразвуковую ванну на один час, чтобы гомогенизировать смесь, а затем перемешивали в течение еще одного часа. Затем суспензию нанесли на медную фольгу толщиной 14 мкм с помощью ракельного ножа с зазором 0,8 мм. Затем нанесенную массу сушили в печи при 100°C в течение одного часа, чтобы испарить растворитель НМП. После сушки толщина покрытия составляла 30-40 мкм. На Фиг.2 показана микрофотография, полученная с помощью СЭМ, подобной смеси и нанесенного покрытия при отсутствии сажи Super P.

Нанесенное покрытие слегка прокатывали, а затем вырезали электродные диски диаметром 12 мм. Их собирали в электрохимические ячейки в заполненном аргоном перчаточном боксе. Как противоэлектрод, так и электрод сравнения представляли собой металлический литий. Электролит представлял собой LiPF₆ в смеси

органических карбонатов. Ячейку испытывали на устройстве VMP3. После тридцати минут пропитки ячейку выдерживали при -0,1 мА в течение одного часа, а затем при -0,2 мА до тех пор, пока не достигали необходимой емкости литирования. Затем электрод делитировали при +0,2 мА до напряжения 1,0 В относительно Li/Li⁺. Фиг.3 изображает напряжение ячейки в ходе первого цикла.

Особым преимуществом описанного здесь подхода является то, что можно изготовить большие листы анода на основе кремния, прокатанные, если это необходимо, а затем последовательно нарезать или вырубить, как это делают в настоящее время для анодов на основе графита для литий-ионных аккумуляторов, что означает, что описанный здесь подход можно модифицировать под возможности существующей технологии.

Дополнительным преимуществом описанного здесь способа является то, что прочность структуры фактически возрастает с каждым зарядно-разрядным циклом.

Это происходит потому, что, как было обнаружено, волокна «свариваются» друг с другом в результате того, что разорванная кристаллическая структура в местах соединения волокон образует аморфную структуру. Это, в свою очередь, снижает риск потери емкости при многократном циклировании, поскольку имеется меньший риск механической изоляции волокон, если волокна соединены описанным выше способом.

Конечно, является ценным то, что любой подходящий подход можно приспособить так, чтобы он соответствовал подходу и аппаратному оформлению, описанным выше. Например, операция отделения столбиков может включать встряхивание, выскабливание, химические или другие операции в ходе удаления столбиков с подложки, чтобы получить волокна. Ссылка на материал на основе кремния так, где это возможно, включает кремний. Волокна могут иметь любые пригодные размеры и могут, например, представлять собой чистый кремний или допированный кремний, или другой материал на основе кремния, такой как смесь кремний-германий или любая другая подходящая смесь. Подложка, на которой создают столбики, может быть n- или p-типа, с электропроводностью от 100 до 0,001 Ом-см, или она может представлять собой подходящий сплав кремния, например $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$. Волокна можно использовать для любых подходящих целей, например для изготовления электродов, обычно включая катоды. Катодный материал может представлять собой любой подходящий материал, обычно оксид металла на основе лития (литированный оксид металла) или фосфатный материал, такой как LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$ или LiFePO_4 . Характерные особенности различных примеров реализации можно взаимозаменять или сочетать друг с другом, а стадии этого способа осуществлять в любом приемлемом порядке.

Формула изобретения

1. Способ изготовления электрода, включающего волокна из кремния или материала на основе кремния в качестве активного материала, включающий стадии травления кремниевой подложки или подложки на основе кремния для получения столбиков и отделения столбиков от подложки.

2. Способ по п.1, в котором электродные волокна имеют поперечные размеры от 0,08 до 0,5 мкм.

3. Способ по п.1, в котором электродные волокна имеют длину от 20 до 300 мкм.

4. Способ по п.1, в котором волокна имеют отношение длины к поперечному размеру примерно 100:1.

5. Способ по п.1, в котором волокна имеют, по существу, круглое поперечное сечение.

6. Способ по п.1, в котором волокна имеют, по существу, не круглое поперечное сечение.

7. Способ по п.1, в котором столбики получают посредством реактивного ионного травления.

8. Способ по п.1, в котором столбики получают посредством травления с помощью химической реакции.

9. Способ по п.8, в котором столбики получают посредством травления с помощью гальванического обмена.

10. Способ по п.1, в котором столбики отделяют одним или более из следующих способов: выскабливание, встряхивание или химическое травление.

11. Способ по п.1, в котором кремний или материал на основе кремния включает один из таких материалов, как недопированный кремний, допированный кремний,

кремний n-типа, кремний p-типа или смесь кремний-германий.

12. Способ по любому из пп.1-11, в котором волокно представляет собой монокристаллический кремний или материал на основе кремния, включает один из таких материалов, как монокристаллический кремний или кремний-германий.

13. Способ получения электрода в виде композиционной пленки для литий-ионного аккумулятора, включающий:

смешивание волокна из кремния или материала на основе кремния со связующим и/или электронно-проводящей добавкой с образованием композиционного материала;

нанесение суспензии, включающей композиционный материал, и образование слоя волокон на основе кремния в качестве активного материала электрода.

14. Способ по п.13, в котором волокна включают кремний n-типа или кремний p-типа.

15. Способ по п.13, в котором волокна имеют поперечные размеры от 0,08 до 0,5 мкм.

16. Способ по п.13, в котором волокна имеют длину от 20 до 300 мкм.

17. Способ по п.13, в котором волокна представляют собой монокристаллические волокна.

18. Способ по п.13, в котором стадия образования слоя волокон включает образование пористой подобной войлоку структуры.

19. Способ по п.13, включающий нанесение волокон на коллектор тока.

20. Способ по п.13, в котором волокна изготовлены путем травления кремниевой подложки или подложки на основе кремния для получения столбиков и отделения столбиков от подложки.

21. Способ по п.13, в котором электрод представляет собой анод.

22. Способ по любому из пп.13-21, в котором композиционный материал является пористым и, возможно, имеет объемное процентное содержание пор примерно 10-30%.

23. Способ изготовления литиевого перезаряжаемого аккумулятора, включающий стадии изготовления электрода способом по любому из пп.13-22 и добавление катода и электролита.

24. Способ по п.23, дополнительно включающий добавление сепаратора между катодом и указанным электродом.

25. Способ по п.23 или 24, дополнительно включающий обеспечение корпуса аккумулятора.

26. Электрод, содержащий волокна из кремния или материала на основе кремния и изготовленный способом по пп.1-12.

27. Электрод по п.26, в котором в качестве коллектора тока применяют медь.

28. Электрод по п.26, где электрод представляет собой анод.

29. Электрод по п.26, где электрод представляет собой композиционный электрод и дополнительно включает полимерное связующее и электронно-проводящую добавку.

30. Электрод по п.26, где композиционный материал электрода является пористым.

31. Электрод по п.30, где композиционный материал электрода имеет объемное процентное содержание пор примерно 10-30%.

32. Электрод по пп.29-31, где массовое содержание волокон из кремния или материала на основе кремния составляет от 70 до 95%.

33. Электрохимическая ячейка, содержащая электрод по любому из пп.26-32.

34. Электрохимическая ячейка по п.33, в которой катод включает в качестве активного материала литийсодержащее соединение, способное высвобождать и снова поглощать ионы лития.

35. Электрохимическая ячейка по п.33 или 34, в которой катод включает в качестве активного материала литированный оксид металла или фосфата, предпочтительно LiCoO_2 , или $\text{LiMn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$, или LiFePO_4 .

36. Анод для литиевого перезаряжаемого аккумулятора, содержащий слой электродных волокон из кремния или материала на основе кремния, в котором эти волокна образуют структуру войлока, где войлок включает слой волокон, расположенных случайно или разупорядоченным или упорядоченным образом, с обеспечением многочисленных пересечений между волокнами.

37. Анод по п.36, в котором волокна представляют собой часть композиционного материала.

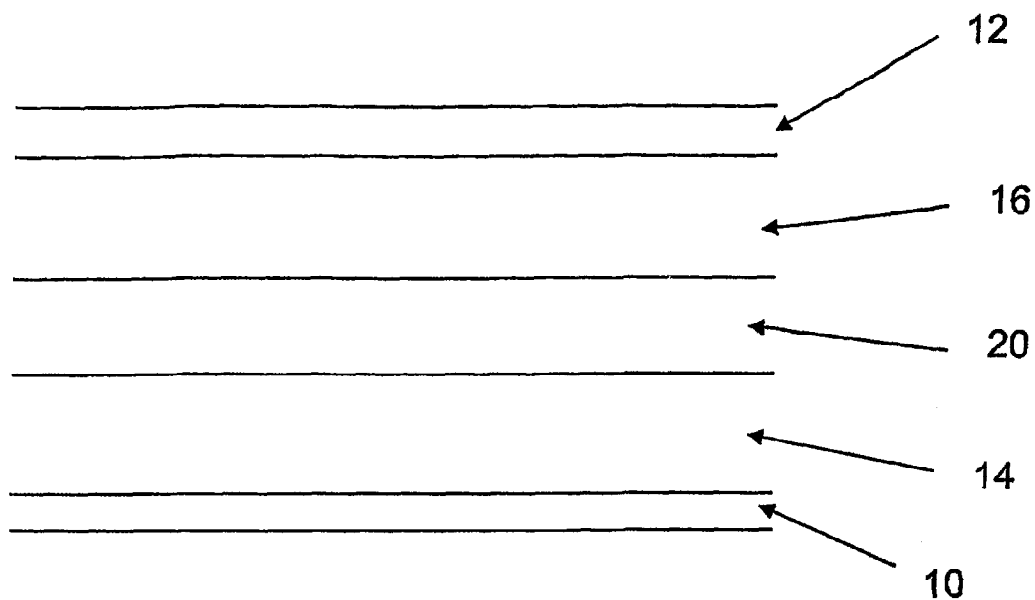
38. Анод по любому из пп.36 и 37, включающий области аморфного кремния на пересечениях волокон.

39. Аккумулятор, содержащий анод по пп.36-38 и катод.

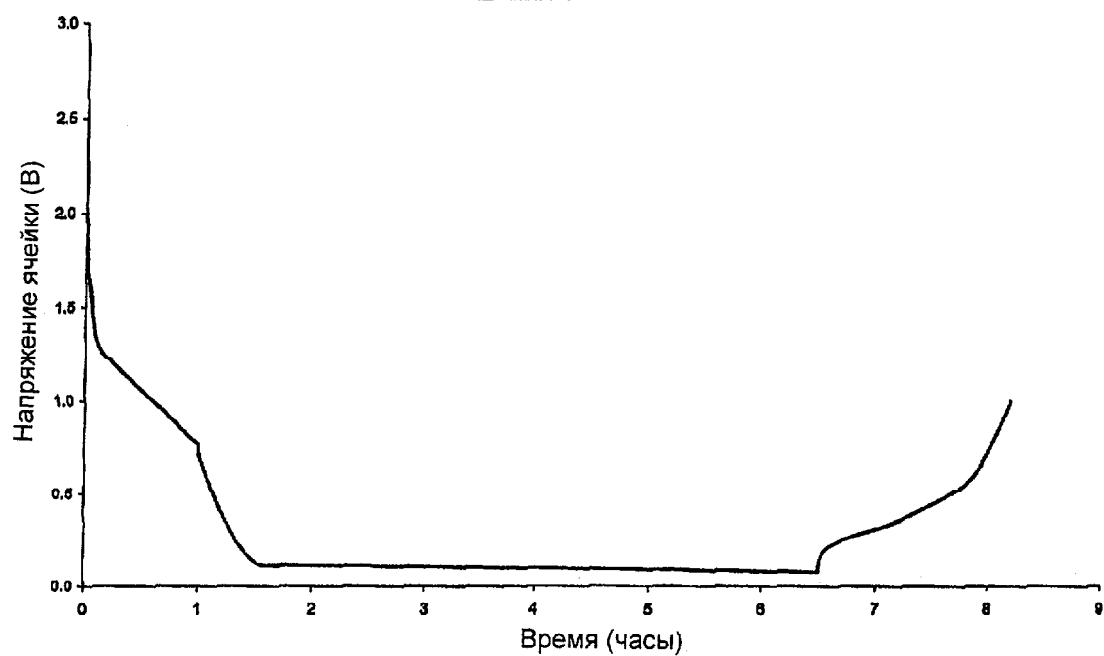
40. Аккумулятор по п.39, в котором катод содержит материал на основе лития.

41. Аккумулятор по п.40, в котором катод содержит литий кобальт диоксид.

42. Устройство, питаемое энергией аккумулятора по любому из пп.33-35 или по пп.39-41.



Фиг. 1



Фиг. 3