



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104094454 B

(45)授权公告日 2019.02.01

(21)申请号 201380006544.2

(22)申请日 2013.01.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104094454 A

(43)申请公布日 2014.10.08

(30)优先权数据
1201540.0 2012.01.30 GB
1201541.8 2012.01.30 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.07.24

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2013/050190 2013.01.29

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/114095 EN 2013.08.08

(73)专利权人 奈克松有限公司
地址 英国牛津郡

(72)发明人 马姆杜·埃塞伊德·阿卜杜勒萨拉姆
法兹尔·库沃

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 牛海军

(51)Int.Cl.
H01M 4/134(2006.01)
H01M 4/1395(2006.01)
H01M 4/02(2006.01)
H01M 4/38(2006.01)
H01M 4/04(2006.01)

(56)对比文件
CN 101790805 A, 2010.07.28, 说明书第[0015]-[0018]段, [0046]-[0047]段、图2.
CN 102197519 A, 2011.09.21, 说明书第[0053]-[0060]段, [0153]-[0154]段.
US 2004/166319 A1, 2004.08.26, 全文.
CN 101095251 A, 2007.12.26, 权利要求1、说明书第4页14行-第5页15行, 第11页18-23行, 第12页11-16行, 第13页1-9行.

审查员 李祥

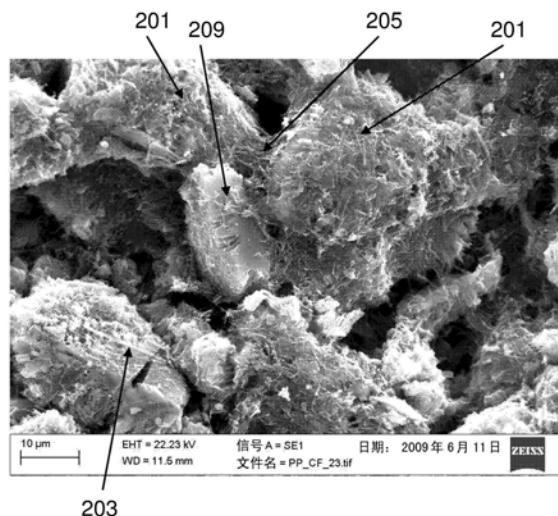
权利要求书2页 说明书19页 附图10页

(54)发明名称

SI/C电活性材料的组合物

(57)摘要

一种组合物,所述组合物包含第一颗粒电活性材料、颗粒石墨材料和粘合剂,其中每种所述颗粒材料的总体积的至少50%由具有粒径 D_{50} 的粒子组成,并且其中电活性材料 D_{50} 粒径:石墨 D_{50} 粒径的比例为至多4.5:1。



1. 一种组合物,所述组合物包含至少一种伸长碳纳米结构体材料、第一颗粒电活性材料、颗粒石墨材料和粘合剂,其中每种所述颗粒材料的总体积的至少50%由具有粒径 D_{50} 的粒子组成,并且其中电活性材料 D_{50} 粒径:石墨材料 D_{50} 粒径的比例为至少0.5:1并且至多4.5:1;其中所述第一颗粒电活性材料包含含硅结构化粒子,所述含硅结构化粒子选自具有核心和从所述核心延伸的柱状物的粒子以及具有在粒子表面上的孔或在整个粒子体积中的孔的粒子。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述比例为至少0.7:1。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述比例为至少2:1。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中所述比例在2:1-4:1的范围内。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中所述比例在3:1-4:1的范围内。

6. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中所述颗粒石墨材料占所述组合物的0.5-6重量%并且所述比例为至少2:1。

7. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中所述颗粒石墨材料具有至少 $3\text{m}^2/\text{g}$ 的BET。

8. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述柱状物是含硅柱状物。

9. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述含硅结构化粒子的所述核心包含硅。

10. 根据权利要求8-9中任一项所述的组合物,其中所述含硅结构化粒子由n-或p-掺杂的硅组成,并且其中所述柱状物与所述核心构成整体。

11. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中以所述组合物的至少50重量%的量提供所述第一颗粒电活性材料。

12. 根据权利要求1所述的组合物,其中第一伸长碳纳米结构体材料具有至少100nm的中数平均直径。

13. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含至少两种伸长碳纳米结构体材料。

14. 根据权利要求13所述的组合物,其中第二伸长碳纳米结构体材料具有不大于90nm的中数平均直径。

15. 根据权利要求13所述的组合物,其中第二伸长碳纳米结构体材料具有在40-90nm范围内的中数平均直径。

16. 根据权利要求14所述的组合物,其中第一伸长碳纳米结构体材料:第二伸长碳纳米结构体材料的重量比在2.5:1至20:1的范围内。

17. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含第一伸长碳纳米结构体材料 and 第二伸长碳纳米结构体材料,其中所述第一伸长碳纳米结构体材料的直径大于所述第二伸长碳纳米结构体材料的直径。

18. 根据权利要求13-17中任一项所述的组合物,其中第一伸长碳纳米结构体材料和第二伸长碳纳米结构体材料各自独立地选自碳纳米管和碳纳米纤维。

19. 根据权利要求18所述的组合物,其中所述第一伸长碳纳米结构体材料是纳米纤维并且所述第二伸长碳纳米结构体材料是纳米管。

20. 根据权利要求13-17中任一项所述的组合物,其中所述组合物以在所述组合物的2-25重量%范围内的总量包含两种以上不同伸长碳纳米结构体材料。

21. 根据权利要求1和12-17中任一项所述的组合物,其中所述伸长碳纳米结构体材料中的每一种具有至少50的纵横比。

22. 根据权利要求1和12-17中任一项所述的组合物,其中所述伸长碳纳米结构体材料中的一种或多种具有官能化的表面。

23. 根据权利要求1和12-17中任一项所述的组合物,其中所述伸长碳纳米结构体材料中的一种或多种具有用含氮基团或含氧基团官能化的表面。

24. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中在所述组合物中以0.5-30重量%的量提供所述颗粒石墨材料。

25. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中在所述组合物中以1-30重量%的量提供所述颗粒石墨材料。

26. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中在所述组合物中以1-20重量%的量提供所述颗粒石墨材料。

27. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中所述颗粒石墨材料的微晶长度 L_c 为至少50nm。

28. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中所述颗粒石墨材料的微晶长度 L_c 为至少100nm。

29. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中所述组合物还包含炭黑。

30. 根据权利要求29所述的组合物,其中以所述组合物的至少0.5重量%并且小于所述组合物的10重量%的量提供所述炭黑。

31. 根据权利要求29所述的组合物,其中以所述组合物的至少0.5重量%并且小于所述组合物的4重量%的量提供所述炭黑。

32. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述第一颗粒电活性材料包含多孔含硅粒子。

33. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述第一颗粒电活性材料包含大孔含硅粒子。

34. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述颗粒石墨材料具有小于 $50\mu\text{m}$ 的 D_{50} 粒径。

35. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述颗粒石墨材料是包含多个堆叠石墨烯片的石墨烯基粒子。

36. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述柱状物是含硅纳米线。

37. 一种金属离子电池,所述金属离子电池包括阳极、阴极和在所述阳极和所述阴极之间的电解质,其中所述阳极包含根据权利要求1至36中任一项所述的组合物。

38. 一种浆料,所述浆料包含根据权利要求1-36中任一项所述的组合物和至少一种溶剂。

39. 一种形成根据权利要求37所述的金属离子电池的方法,所述方法包括下列步骤:通过将根据权利要求38所述的浆料沉积到导电材料上并且将所述至少一种溶剂蒸发而形成阳极。

SI/C电活性材料的组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及包含电活性材料的粒子和添加剂的组合物,以及所述组合物在包括燃料电池和可再充电金属离子电池的装置中的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 可再充电金属离子电池,例如锂离子电池,广泛地用于便携式电子设备如移动电话和笔记本电脑,并且在电动车和混合动力车中发现了越来越多的应用。

[0004] 可再充电金属离子电池具有阳极层;能够释放和再插入金属离子的阴极层;和在阳极层和阴极层之间的电解质。当电池组电池完全充电时,金属离子已经通过电解质从含有金属离子的阴极层被输送至阳极层中。在锂离子电池的石墨基阳极层的情况中,锂与石墨反应以产生化合物 Li_xC_6 ($0 \leq x \leq 1$)。作为复合材料阳极层中的电活性材料,石墨具有372mAh/g的最大容量。

[0005] 可以具有比石墨更高容量的硅基活性阳极材料的使用也是已知的。

[0006] W02009/010758公开了侵蚀硅粉末以便制造在锂离子电池中使用的硅材料。

[0007] Xiao等人,J.Electrochem.Soc.,第157卷,第10期,A1047-A1051页(2010),“用于Li离子电池的硅阳极的稳定化(Stabilization of Silicon Anode for Li-ion Batteries)”公开了包含硅粒子和科琴黑碳(Ketjenblack carbon)的阳极。

[0008] Lestriez等人,Electrochemical and Solid-State Letters(电化学与固态快报),第12卷,第4期,A76-A80页(2009),“用于高能Si负极的桥接碳纳米管和纳米纤维的分层和弹性导电网络(Hierarchical and Resilient Conductive Network of Bridged Carbon Nanotubes and Nanofibers for High-Energy Si Negative Electrodes)”公开了含有多壁碳纳米管和气相生长的纳米纤维的复合材料电极。

[0009] US 2011/163274公开了硅的电极复合材料、碳纳米管和碳纳米纤维。

[0010] 本发明的一个目的是提供一种用于能够维持高容量的金属离子电池的阳极组合物。

[0011] 本发明的另一个目的是提供一种用于由浆料形成金属离子电池的阳极的组合物。

[0012] 发明概述

[0013] 在第一方面中,本发明提供一种组合物,所述组合物包含第一颗粒电活性材料、颗粒石墨材料和粘合剂,其中每种所述颗粒材料的总体积的至少50%由具有粒径 D_{50} 的粒子组成,并且其中电活性材料 D_{50} 粒径:石墨 D_{50} 粒径的比例为至多4.5:1。

[0014] 应理解的是,所述第一颗粒电活性材料与所述颗粒石墨材料不同。

[0015] 任选地,所述比例为至少2:1。

[0016] 任选地,所述比例在至少0.5:1、任选至少0.7:1、任选至少2:1-4:1、任选3:1-4:1的范围内。

[0017] 任选地,所述颗粒石墨材料占所述组合物的0.5-6重量%并且所述比例为至少2:1。

[0018] 任选地,所述颗粒石墨材料具有至少 $3\text{m}^2/\text{g}$ 的BET。

- [0019] 任选地,所述第一颗粒电活性材料是含硅材料。
- [0020] 任选地,所述第一颗粒电活性材料包含具有粒子核心和从所述粒子核心延伸的电活性柱状物的粒子。
- [0021] 任选地,所述含硅粒子的所述柱状物是硅柱状物。
- [0022] 任选地,所述含硅粒子的所述核心包含硅。
- [0023] 任选地,所述含硅粒子基本上由n-或p-掺杂的硅组成,并且其中所述柱状物与所述核心构成整体。
- [0024] 任选地,以所述组合物的至少50重量%的量提供所述第一颗粒电活性材料。
- [0025] 任选地,所述组合物包含至少一种伸长纳米结构体材料。
- [0026] 任选地,所述第一伸长纳米结构体具有至少100nm的中数平均直径。
- [0027] 任选地,所述组合物包含至少两种伸长纳米结构体材料。
- [0028] 任选地,第二伸长碳纳米结构体材料具有不大于90nm的中数平均直径,任选地,在40-90nm范围内的中数平均直径。
- [0029] 任选地,第一伸长纳米结构体:第二伸长纳米结构体的重量比在2.5:1至20:1的范围内。
- [0030] 任选地,所述至少一种伸长纳米结构体材料中的每一种具有至少50的纵横比。
- [0031] 任选地,所述第一和第二碳伸长纳米结构体材料各自独立地选自碳纳米管和碳纳米纤维。
- [0032] 任选地,所述第一碳伸长纳米结构体材料是纳米纤维并且所述第二伸长碳纳米结构体材料是纳米管。
- [0033] 任选地,以在所述组合物的0.1-15重量%范围内的总量提供所述至少一种伸长碳纳米结构体材料。
- [0034] 任选地,所述伸长碳纳米结构体材料中的一种或多种具有官能化的表面,任选地,用含氮基团或含氧基团官能化的表面。
- [0035] 任选地,在所述组合物中以1-30重量%、任选1-20重量%的量提供所述石墨。
- [0036] 任选地,所述石墨的微晶长度 L_c 任选为至少50nm,任选至少100nm。
- [0037] 任选地,所述组合物还包含炭黑。
- [0038] 任选地,以所述组合物的至少0.5重量%、并且任选小于所述组合物的10重量%、任选小于所述组合物的4重量%的量提供所述炭黑。
- [0039] 在第二方面中,本发明提供一种金属离子电池,所述金属离子电池包括阳极、阴极和在所述阳极和所述阴极之间的电解质,其中所述阳极包含根据第一方面所述的组合物。
- [0040] 在第三方面中,本发明提供一种浆料,所述浆料包含根据第一方面所述的组合物和至少一种溶剂。
- [0041] 在第四方面中,本发明提供一种形成根据第二方面所述的金属离子电池的方法,所述方法包括下列步骤:通过将根据第三方面的浆料沉积到导电材料上并且将所述至少一种溶剂蒸发而形成阳极。
- [0042] 在本文中所描述的组合物的组分的重量百分数是那些组分在包含组合物的所有组分的多孔或非多孔固体组合物中的重量百分数。在含有组合物的浆料的情况中,应理解的是,浆料的一种或多种溶剂并不形成如在本文中所描述的组合物重量的一部分。

[0043] 附图描述

[0044] 现在将参照附图更详细地描述本发明,其中:

[0045] 图1示意性地说明了根据本发明的实施方案的金属离子电池;

[0046] 图2示意性地说明了根据本发明的实施方案的复合材料电极;

[0047] 图3A示意性地说明了通过侵蚀工艺形成柱状粒子的过程;

[0048] 图3B示意性地说明了通过在核心上生长柱状物而形成柱状粒子的过程;

[0049] 图4A是根据本发明的实施方案的组合物的扫描电子显微镜图像;

[0050] 图4B是图4A图像的一个区域的放大图;

[0051] 图4C是图4B图像的一个区域的放大图;

[0052] 图5A说明了根据本发明的实施方案的电池的电极容量密度随循环次数的变化;

[0053] 图5B说明了图5A的电池的终点充电电压随循环次数的变化;

[0054] 图6A说明了根据本发明的实施方案的电池的电极容量密度随循环次数的变化;以及

[0055] 图6B说明了图6A的电池的终点充电电压随循环次数的变化。

[0056] 图7说明了作为循环次数与以 $\text{mAh}/\text{cm}^{-2}$ 表示的电极容量密度的乘积的函数的、根据本发明的实施方案的电池和比较装置的放电比容量的变化;

[0057] 图8说明了在其中石墨添加剂尺寸变化的示例性装置的相对于循环次数的容量保持率;

[0058] 图9A是石墨CPreme G5的SEM图像;以及

[0059] 图9B是石墨SFG10的SEM图像。

[0060] 发明详述

[0061] 图1示出了可再充电金属离子电池组电池的结构,其并不涉及任何比例尺。电池组电池包括单一电池,但是也可以包括多于一个电池。电池优选为锂离子电池,但是可以是另一种金属离子例如钠离子和镁离子的电池。

[0062] 电池组电池包括用于阳极的集电器10例如铜,以及用于阴极的集电器12例如铝,二者均适当地外部连接至负载或再充电源。含有活性硅粒子的复合材料阳极层14覆盖集电器10,并且基于含锂金属氧化物的复合材料阴极层16覆盖集电器12(为了避免任何疑义,如在本文中所使用的术语“阳极”和“阴极”以这样的含义使用:电池横跨负载放置,在此含义中,负极被称为阳极并且正极被称为阴极。如在本文中所使用的“活性材料”和“电活性材料”意指在电池的充电期和放电期分别能够将金属离子如锂、钠、钾、钙或镁插入至其结构中和从其中释放的材料。优选地,所述材料能够插入并且释放锂。优选的活性材料包括在其表面具有硅表面的材料,例如硅粒子,或者具有非硅核心和部分或全部为硅表面的表面的材料的复合材料。)

[0063] 复合材料阴极层16包含能够释放并且再吸收锂离子的材料,例如锂基金属氧化物或磷酸盐、 LiCoO_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 。

[0064] 可以在阳极和阴极之间设置液体电解质。在图1的实例中,在复合材料阳极层14和复合材料阴极层16之间设置多孔塑料间隔体或隔板20,并且将液体电解质材料分散在多孔塑料间隔体或隔板20、复合材料阳极层14和复合材料阴极层16内。可以由聚合物电解质材料代替多孔塑料间隔体或隔板20,并且在这种情况下,聚合物电解质材料存在于复合材料

阳极层14和复合材料阴极层16二者中。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。

[0065] 当电池组电池完全充电时,锂已经通过电解质从含锂金属氧化物阴极层16被输送至复合材料阳极层14中。

[0066] 根据本发明的实施方案的组合物包含含硅粒子、粘合剂和一种或多种添加剂。每种添加剂优选为导电材料。每种添加剂可以是或可以不是活性材料。

[0067] 含硅粒子可以是结构化粒子。结构化粒子的一种形式为具有核心的粒子,其可以包含或不包含硅,具有从核心延伸的含硅柱状物。如以下更详细描述,结构化粒子的另一种形式为多孔硅,尤其是大孔硅。

[0068] 添加剂可以选自:第一伸长碳纳米结构体;一种或多种另外的伸长碳纳米结构体;包含乙炔黑和科琴黑(ketjen black)粒子的炭黑粒子;以及含有石墨或石墨烯粒子的材料。各个伸长碳纳米结构体优选选自纳米管和纳米纤维。如在本文中所使用的“纳米结构体”材料可以意指包含至少一种尺寸小于1微米、优选小于500nm、更优选小于200nm的粒子的材料。

[0069] 参照图2(其并不涉及任何比例尺),根据本发明的实施方案的组合物包含含硅粒子201、第一伸长纳米结构体203、第二伸长纳米结构体205、炭黑粒子207、石墨粒子209和粘合剂211。图2中所示的含硅粒子201是具有核心和从核心延伸的柱状物的柱状粒子,然而含硅粒子可以携带或不携带柱状物。

[0070] 第二伸长纳米结构体材料可以变得与柱状硅粒子的柱状物缠绕,并且各个纳米结构体可以在一个或多个柱状硅粒子核心外周的一部分或全部的周围包裹,并且因此可以使电子导电性延伸超过柱状粒子表面和/或降低柱状粒子表面与其他导电物种(包括粘合剂和其他阳极添加剂)之间的导电屏障。第二伸长纳米结构体也可以与组合物的其他组分缠绕,例如石墨(如果存在的话)。

[0071] 含硅粒子201的柱状物或其他结构成分可以提供对第二伸长纳米结构体材料205的纳米纤维或纳米管的锚状物。

[0072] 第一伸长纳米结构体材料203的较大直径可以使其比第二伸长纳米结构体材料205刚性更大。第一伸长纳米结构体材料203可以在组合物内提供沿着各个纳米结构体的长度延伸的导电路径。这些导电路径可以形成用于含硅粒子201之间以及含硅粒子201与复合材料中其他组分如石墨粒子209之间的导电桥连的框架或支持体。

[0073] 本发明的组合物可以仅包含两种不同的伸长纳米结构体材料,例如如图2中所示的,或者可以包含三种以上不同的伸长纳米结构体材料。

[0074] 含硅粒子

[0075] 含硅粒子可以是结构化粒子。结构化粒子包括具有核心和从核心延伸的柱状物的粒子,以及具有在粒子表面上的孔或在整个粒子体积中的孔的粒子。大孔粒子的表面可以在粒子的表面具有粒子材料的基本上连续的网络,其在材料内具有尺寸至少为50nm的间隔、空隙或通道。这种空隙可以存在于整个粒子体积中,或者可以被限制在粒子的区域中。粒子可以具有柱状物的区域和孔的区域。柱状物本身可以是微孔的或中孔的。本发明的组合物中的含硅粒子可以基本上由n-或p-掺杂的硅组成,或者可以含有一种或多种另外的材料。例如,在柱状粒子的情况中,粒子可以选自下列中的一个:

[0076] -具有硅核心的粒子,所述硅核心具有从硅核心延伸并与硅核心构成整体的柱状物。

[0077] -具有导电材料的非硅核心例如石墨核心的粒子,所述非硅核心具有从核心延伸的柱状物;以及

[0078] -具有导电材料的非硅核心例如石墨核心的粒子,所述非硅核心涂有硅外壳并且具有从硅外壳延伸并与硅外壳构成整体的硅柱状物。

[0079] 柱状物可以为核-壳结构,内部核心具有与外部外壳材料不同的材料并且核心和/或外壳含有硅。在核心和柱状物属于不同的材料的情况下,核心可以是或可以不是电活性材料。

[0080] 图3A说明了形成柱状粒子的第一方法,其中蚀刻起始材料以形成柱状粒子,其中起始材料301暴露于用于在起始材料的表面选择性侵蚀的蚀刻配制物,以制备具有核心305和柱状物307的柱状粒子303。

[0081] 应该理解的是,通过此方法形成的柱状粒子的粒子核心的体积小于起始材料的体积,并且核心的表面与柱状物构成整体。柱状粒子的尺寸可以与起始材料的尺寸相同,或者小于起始材料的尺寸。

[0082] 用于蚀刻在其表面具有硅的材料的适合的工艺是金属辅助的化学蚀刻(或者被称为电交换蚀刻或电蚀刻),其包括用氟化氢、金属离子源例如银或铜处理起始材料,所述金属离子非电镀地沉积到硅表面和氧化剂例如硝酸根离子源上。关于适合的蚀刻工艺的细节可以在,例如Huang等人,Adv.Mater.23,pp 285-308 (2011)中找到。

[0083] 蚀刻工艺可以包括两个步骤,包括在其中在起始材料的硅表面上形成金属的步骤以及蚀刻步骤。可以被还原的离子的存在对于蚀刻步骤来说是必需的。适用于此目的的示例性阳离子包括银、铁(III)、碱金属和铵的硝酸盐。柱状物的形成被认为是在非电镀地沉积的金属之下的区域中选择性地进行蚀刻的结果。

[0084] 金属沉积和蚀刻步骤可以在单一溶液中进行,或者可以在两个单独的溶液中进行。

[0085] 可以从反应混合物中回收用于蚀刻工艺的金属,用于再次使用,尤其如果它是贵金属,如银。

[0086] 在W0 2009/010758中和W0 2010/040985中公开了适用于形成柱状粒子的示例性蚀刻工艺。

[0087] 可以采用的其他蚀刻工艺包括反应性离子蚀刻,以及其他化学或电化学蚀刻技术,其任选地使用光刻以限定柱状物阵列。

[0088] 如果柱状粒子在其核心中心包含第一材料,而外壳由第二材料形成,例如涂有硅的碳,则这种粒子可以通过将涂有硅的碳蚀刻至小于硅外壳的厚度的深度而形成,以形成具有复合材料碳/硅核心的柱状粒子。

[0089] 蚀刻可以达到小于2-10微米、任选至少0.5微米的深度,以形成高度为至多10微米的柱状物。柱状物可以具有任何形状。例如,柱状物可以是分支的或者未分支的;基本上直线的或者弯曲的;以及基本上恒定厚度的或逐渐变细的。

[0090] 使用诸如将柱状物生长、粘附或熔合在核心上或者在核心外生长柱状物的方法,可以将柱状物形成在粒子核心上或安装至粒子核心。图3B说明了形成柱状粒子的第二方

法,其中将柱状物307,优选硅柱状物,例如硅纳米线,生长在起始材料301上或安装至起始材料301,如硅或碳(例如石墨或石墨烯)起始材料。得到的柱状粒子303的粒子核心305的体积可以与起始材料301的体积基本相同。换句话说,起始材料的表面可以提供粒子核心305的从其延伸柱状物307的表面。

[0091] 用于生长柱状物的示例性方法包括化学气相沉积(CVD)和使用气相-液相-固相(VLS)法的流化床反应器。VLS方法包括下列步骤:在将要生长线的起始材料表面上形成合金液滴,接着以蒸气形式引入物质以形成扩散至液体中的柱状物。在液体/固体界面的过饱和以及成核导致轴向晶体生长。用于形成合金液滴的催化剂材料可以包括,例如,Au、Ni或Sn。

[0092] 可以在起始材料的一个或多个表面上生长纳米线。

[0093] 也可以使用热等离子体或激光消蚀技术在起始材料的表面上制备柱状物。

[0094] 也可以通过使用诸如固体-液体-固体生长技术的方法在起始材料外生长纳米线来形成柱状物。在一个实例中,用催化剂粒子(例如Ni)涂布硅或硅基起始材料颗粒并且加热,从而在将含有另一种元素的蒸气引入的同时在表面上形成合金液滴。蒸气引发含有起始材料和来自蒸气的其他元素的产物的冷凝,引起在起始材料外的纳米线的生长。在全部起始材料并入纳米线之前停止所述过程以产生柱状粒子。在这种方法中,柱状粒子的核心会小于起始材料。

[0095] 在起始材料上或起始材料外生长的硅柱状物可以生长为未掺杂的硅,或者可以通过在纳米线生长期间或生长后加工步骤期间引入掺杂剂将它们掺杂。

[0096] 柱状物在核心的表面上被间隔开。在一个布置中,基本上所有的柱状物都可以被间隔开。在另一种布置中,柱状物中的一些可以聚集在一起。

[0097] 用于粒子核心的起始材料优选为微粒形式,例如粉末,并且起始材料的粒子可以具有任何形状。例如,起始材料粒子形状可以为立方体形、类立方体形、基本上球体形或类球体形或者薄片状。粒子表面可以是光滑的、粗糙的或有角的,并且粒子可以是多面的或者具有单一连续曲面表面。粒子可以是多孔的或非多孔的。

[0098] 通过研磨前体材料,例如如以下所述的掺杂的或未掺杂的硅,并且之后将被研磨的前体材料筛分或分级,可以获得立方体形的、多面的、薄片状的、基本上球体形或类球体形的起始材料。

[0099] 示例性研磨方法包括电力研磨(power grinding)、喷射碾磨(jet milling 或)或球碾磨(ball milling)。

[0100] 根据前体材料的尺寸、形状和形式,不同的碾磨工艺可以产生不同尺寸、形状和表面光滑度的粒子。也可以通过折断/研磨前体材料的平面片材来制备薄片状粒子。可以借助各种沉积、热等离子体或激光消蚀技术,通过将膜或微粒层沉积到基板上并且借助从基板移除膜或微粒层并按需要将其研磨为更小的粒子,备选地制备起始材料。

[0101] 起始材料可以包含基本相同尺寸的粒子。

[0102] 备选地,起始材料可以具有粒径分布。在任何一种情况中,可以使用筛子和/或分级器移除具有所需尺寸极限值外的最大或最小尺寸的起始材料中的一些或全部。

[0103] 在通过蚀刻包含硅的材料形成柱状粒子的情况下,起始材料可以为未掺杂的硅或者任意p-型或n-型掺杂的硅或者混合物,如掺杂有锗、磷、铝、银、硼和/或锌的硅。优选的

是,硅具有一些掺杂,因为与未掺杂的硅相比,其提高了蚀刻过程期间硅的导电性。起始材料任选为具有 10^{19} 至 10^{20} 个载流子/cc的p-掺杂的硅。

[0104] 用于形成柱状粒子的硅颗粒可以具有90.00质量%或更高的硅纯度,例如95.0%至99.99%、任选98%至99.98%。起始材料可以是用于半导体行业的形成为颗粒的较高纯度的硅晶片。备选地,颗粒可以是相对低纯度的冶金级硅,其为可商购的并且其具有至少98%的硅纯度;因为较低的成本和较高的缺陷密度(与用于半导体行业的硅晶片相比),冶金级硅是特别适合的。这导致了低电阻并且因此高的导电性,当将柱状物粒子或纤维用作可再充电电池中的阳极材料时,这是有利的。冶金级硅中存在的杂质可以包括铁、铝、镍、硼、钙、铜、钛,以及钒、氧、碳、锰和磷。某些杂质如Al、C、Cu、P和B还可以通过提供掺杂元素而提高起始材料的导电性。这种硅可以如以上所讨论的被研磨并且分级。这种硅的实例为来自挪威的Elkem的“Silgrain™”,可以将其研磨并且筛分(如果需要的话),以制备硅颗粒,所述硅颗粒可以为类立方体形和/或类球体形。

[0105] 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状物高度的单晶或多晶。多晶颗粒可以包含任何数量的晶体,例如两个以上。

[0106] 在通过如上所述的硅柱状物的生长制备柱状粒子的情况下,起始材料可以包含电活性材料,并且可以包含金属或碳基粒子。碳基起始材料可以包含软碳、硬碳、天然和合成石墨、石墨氧化物、氟化石墨、氟插层石墨(fluorine-intercalated graphite)、或石墨烯。

[0107] 石墨烯基起始材料可以包含含有多个堆叠的、有时被称为石墨纳米小板(GNP)或备选地纳米石墨烯小板(NGP)的石墨烯纳米片(GNS)和/或氧化石墨烯纳米片(ox-GNS)的粒子。NGP(或GNP)可以具有至少几纳米(例如至少2nm)的厚度以及至多100 μ m、优选小于40 μ m的较大的尺寸。包含多个堆叠石墨烯片的材料是石墨材料。制造石墨烯基粒子的方法包括剥离(exfoliation)技术(物理、化学或机械)、MWCNT或CNT的解链(unzipping)、借助CVD和糖类还原的外延生长(epitaxial growth)。

[0108] 图3中所示的含硅粒子的核心为基本上球体形的,然而粒子核心可以具有任何形状,包括基本上球体形、类球体形(扁球体形和长球体形)、以及不规则或规则多面的形状(包括基本立方体形和类立方体形)。柱状物从其延伸的粒子核心表面可以是光滑的、粗糙的或有角的,并且可以是多面的或者具有单一连续曲面表面。粒子核心可以是多孔的或非多孔的。类立方体形的核心可以是薄片形式的,具有基本上小于其长度或宽度的厚度,以使得核心仅具有两个主要表面。

[0109] 具有长度L、宽度W和厚度T的尺寸的柱状粒子核心的纵横比为核心的长度L与厚度T(L:T)或宽度W与厚度T(W:T)的比,其中使厚度T为粒子核心的3种尺寸中最小的。完美球体形核心的情况中,纵横比为1:1。长球体形或扁球体形的类球体形、类立方体形或不规则形状的核心优选具有至少1.2:1、更优选至少1.5:1并且最优选至少2:1的纵横比。薄片状核心可以具有至少3:1的纵横比。

[0110] 在基本上球体形核心的情况中,可以将柱状物设置在核心的一个或两个半圆上。在多面核心的情况中,可以将柱状物设置在核心的一个或多个(包括所有)表面上。例如,在薄片核心的情况中,可以仅在薄片的主要表面中的一个上或两个主要表面上设置柱状物。

[0111] 可以选择核心材料为较高导电性的材料,例如具有比柱状物更高导电性的材料,并且核心材料的至少一个表面可以保持未被柱状物覆盖。导电核心材料的至少一个暴露的

表面可以使包含柱状粒子的复合材料阳极层的导电性与在其中所有表面被柱状物覆盖的粒子相比更高。

[0112] 硅粒子可以具有至少一种小于一微米的最小尺寸。优选地,最小尺寸小于500nm,更优选小于300nm。最小尺寸可以高于0.5nm。在粒子可以由棒、纤维、线、立方体、类球体、带、薄片或片材本身组成或可以包括棒、纤维、线、立方体、类球体、带、薄片或片材作为粒子的结构成分的情况下,粒子的最小尺寸被定义为粒子的成分的最小尺寸的大小,如棒、纤维或线的直径,立方体或类球体的最小直径或者带、薄片或片材的最小平均厚度。

[0113] 优选地,粒子具有不大于100 μm 、更优选不大于50 μm 并且尤其是不大于30 μm 的最大尺寸。

[0114] 可以使用光学方法,例如扫描电子显微镜,测量粒径。

[0115] 优选至少20%、更优选至少50%的硅粒子具有在本文中所限定的范围中的最小尺寸。可以使用激光衍射法,例如使用如以下更详细描述 MasterSizer^{RTM},或者光学数字成像法,测量粒径分布。

[0116] 伸长碳纳米结构体材料

[0117] 除了以下所述颗粒石墨材料之外,本发明的组合物可以包含一种、两种或更多种伸长碳纳米结构体材料。第一伸长碳纳米结构体材料的直径(或最小尺寸)可以大于第二伸长碳纳米结构体的直径(或最小尺寸)。第二纳米结构体材料可以具有比第一纳米结构体材料更高的每单位质量的表面积。第一伸长纳米结构体材料可以具有足够大的直径,以使得纳米结构体较直并且刚硬,而第二伸长纳米结构体可以具有足够小的直径,以使得其在复合材料内可以是柔性的并且是曲线形的或弯曲的。优选地,第一伸长碳纳米结构体的直径(或最小尺寸)为至少100nm。优选地,第二伸长碳纳米结构体的直径(或最小尺寸)为小于100nm,更优选小于90nm,更优选小于80nm。优选地,第一和第二伸长碳纳米结构体中的每一种的平均厚度和平均宽度二者均小于500nm。

[0118] 伸长碳纳米结构体材料中的每一种可以具有大纵横比,所述纵横比为材料的最大尺寸与最小尺寸的比。

[0119] 优选地,第一伸长碳纳米结构体的纵横比在约40至180的范围内。优选地,第二碳纳米结构体的纵横比在200至500的范围内。

[0120] 伸长纳米结构体可以选自纳米纤维和/或纳米管和细带。

[0121] 纳米管可以是单壁的或多壁的。优选地,用于本发明的组合物中的碳纳米管是多壁的。纳米管的壁可以是石墨烯片。

[0122] 纳米纤维可以为固体碳纤维,或者可以具有狭窄的中空核心,并且可以由堆叠石墨烯片形成。适合的纳米纤维材料的实例为由Showa Denko KK提供的VGCF^{RTM}。

[0123] 任选地,伸长纳米结构体具有在3-50 μm 范围内的中数平均长度(mean average length)。优选地,第一伸长纳米结构体材料的长度在5-30 μm 的范围内。

[0124] 优选地,每种伸长纳米结构体材料的表面积不大于100 m^2/g 并且至少1 m^2/g 。

[0125] 第一伸长纳米结构体可以是具有在10-20 m^2/g 范围内的表面积的纳米纤维。

[0126] 第二伸长纳米结构体可以是具有在40-80 m^2/g 范围内的表面积的纳米管。

[0127] 可以使碳纳米结构体官能化以改善与组合物中其他组分尤其是含硅粒子的粘附或连接。例如,可以用含氧基团,例如COOH、OH、CO,以及含氮基团,例如NH₂,使碳纳米管官能

化。第二伸长纳米结构体可以是用COOH基团官能化的碳纳米管,COOH基团可以促进与含硅粒子或其他电活性粒子的表面的连接性。

[0128] 包含粘合剂、含硅粒子、两种以上不同伸长碳纳米结构体材料以及任何另外添加剂的组合物可以在组合物的0.25-20重量%、任选0.25-10重量%范围内的量包含所述伸长纳米结构体材料的每一种。组合物中两种以上不同伸长纳米结构体材料的总量可以在2-25重量百分数、任选3-13重量百分数的范围内。

[0129] 炭墨

[0130] 组合物可以包含炭黑,其特征可以为高导电微粒碳,性质为类似石墨性的,由具有复杂构造的聚集体组成(包括但不限于链状团块),并且是胶体尺寸的。炭黑通常通过烃的热分解和部分燃烧来制备。各种类型的炭黑是可用的,包括乙炔黑。商业产品的实例包括由AkzoNobel提供的科琴黑(Ketjen Black)^{RTM} EC600JD或EC300J,由Cabot Corp制造的Vulcan^{RTM} XC72R,由Tokai Carbon Co.,LTD.制造的TokaBlack^{RTM}5500、4500、4400或4300,以及由Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha制造的DenkaBlack^{RTM} FX-35或HS-100。组合物可以包含单一类型的炭黑或者一种或多种类型的炭黑的共混物。炭黑粒子可以具有在10-100nm范围内的尺寸以及超过50m²/g的表面积。

[0131] 包含粘合剂、含硅粒子、第一伸长碳纳米结构体和第二伸长碳纳米结构体、一种或多种炭黑添加剂以及任何另外添加剂的组合物可以以组合物的至少0.25重量%、并且任选小于组合物的10重量%的量包含炭黑(单一类型的,或者多个类型的共混物)。优选地,炭黑以在全部组合物的0.5重量%至4重量%的范围内的量存在。具有20-40nm的平均粒径和>1000m²/g的表面积的科琴黑EC600JD特别优选作为添加剂。

[0132] 石墨粒子

[0133] 组合物可以含有石墨粒子,任选的石墨薄片。任选地,石墨为合成石墨。

[0134] 石墨粒子的微晶长度Lc任选为至少50nm,任选至少100nm。具有更高微晶长度Lc的石墨可以是优选的,因为这可以使导电性更高,并且使复合材料的总体导电性更高。石墨粒子的适合的商业产品可以包括由Timcal Ltd制造的Timrex^{RTM}SFG6、SFG10、SFG15、KS4或KS6,4287或者由Asbury制造的HPM850。

[0135] 金属离子电池的阳极中存在的石墨可以发挥作为活性材料的功能。活性石墨可以提供比活性硅更高的充电/放电循环次数而没有明显的容量损失,而硅可以提供比石墨更高的容量。因此,具包含硅活性粒子和石墨活性材料二者的电极组合物可以提供同时具有高容量和高充电/放电循环次数两种优点的金属离子电池,例如锂离子电池。根据石墨材料的类型和充电/放电情况,硅基组合物中的石墨添加剂可以在充电期间不完全锂化并且可以具有对超过硅基材料的电极容量的电极容量的可忽略的影响或无影响。其可以主要用于提高组合物的总体导电性。

[0136] 与在其中不存在石墨的组合物相比,组合物中存在的石墨还可以提高组合物的浆料的涂布性能。

[0137] 可以将石墨粒子设置为使用激光衍射测量法测量的D₅₀大小为小于50微米、任选小于25微米的粉末。石墨粒子可以具有至少3m²/g、任选至少5m²/g或10m²/g的BET (Brunauer Emmett Teller) 表面积。任选地,石墨粒子具有不大于300m²/g、任选不大于250m²/g、任选不大于100m²/g、任选不大于50m²/g的BET值。

[0138] 如在本文中所使用的Dn (例如, D₅₀或D₉₀) 意指至少n%的体积的材料是由具有等于或小于确定直径的经测量的球体当量体积直径(spherical equivalent volume diameter)的粒子形成的。

[0139] 薄片状石墨粒子可以具有长度、高度和厚度, 其中粒子的长度和宽度二者各自独立地平均为粒子的厚度的至少5倍、任选至少10倍。石墨薄片的平均厚度可以在小于1微米、任选75-300nm的范围内。可以由粒子的样品的SEM图像测量平均尺寸。

[0140] 包含粘合剂、含硅粒子、石墨和任何另外添加剂的组合物可以包含在至少0.5或至少1重量%、任选2-30重量%、任选2-15重量%范围内的量的石墨。本发明的发明人已经意外地发现, 具有含有含硅粒子和石墨粒子二者的复合材料阳极的金属离子电池的性能会受到含硅粒子与石墨粒子的尺寸比的影响。

[0141] 如在本文中所描述的石墨添加剂可以为包含多个堆叠石墨烯片的石墨烯基粒子。石墨烯基粒子可以包含多个堆叠的、有时被称为石墨纳米小板(GNP)或备选地纳米石墨烯小板(NGP)的石墨烯纳米片(GNS)和/或氧化石墨烯纳米片(ox-GNS)。NGP(或GNP)可以具有至少几纳米(例如至少2nm)的厚度以及至多100 μ m、优选小于40 μ m的较大的尺寸。制造石墨烯基粒子的方法包括剥离(exfoliation)技术(物理、化学或机械)、MWCNT或CNT的解链(unzipping)、借助CVD和糖类还原的外延生长(epitaxial growth)。

[0142] 粘合剂

[0143] 可以提供粘合剂以提供粒子的粘着, 以及在用于金属离子电池的情况下的组合物与阳极集电器的粘附。

[0144] 粘合剂材料可以为聚合物材料, 例如聚酰亚胺、聚丙烯酸(PAA)及其碱金属盐、聚乙烯醇(PVA)、聚偏二氟乙烯(PVDF)和羧甲基纤维素钠(Na-CMC)或橡胶基粘合剂如SBR。可以使用不同粘合剂材料的混合物。

[0145] 可以在组合物的5-30重量%范围内的量提供粘合剂。

[0146] 组合物

[0147] 可以以粉末或浆料的形式分别设置硅粒子和碳添加剂以及任何其他添加剂, 以方便混合和共混。例如, 可以通过将硅粒子或碳添加剂与适量的水性溶剂(例如水)和/或非水性溶剂(例如NMP)混合以制备浆料。包含硅粒子、碳添加剂和任何其他添加剂的组组合物的浆料可以通过下列方法制备: 混合所有成分连同溶剂, 或者备选地, 可以通过首先制备多于一种浆料(每种浆料在溶剂中包含组合物的一种或多种单个成分)并且之后将单独的浆料合并在一起以产生含有组合物的所有成分的浆料。单独的起始浆料的溶剂可以是相同的或者可以是不同的, 只要当合并时它们可溶混即可。还可以向组合物或浆料中加入并且共混具有或不具有溶剂的粘合剂材料。可以将得到的浆料沉积到基板上, 并且干燥以移除溶剂, 从而形成用于金属离子电池的电极的组合物。

[0148] 发明人已经认识到, 如果包含含有含硅电活性材料的负极的金属离子电池以高容量(例如, 每克活性材料超过500mAh)循环超过100-300次充电/放电循环, 则电极复合材料结构体应该是均匀多孔的和充分点连接的, 并且被设计为适应循环期间电活性材料的变化而没有活性材料的与复合材料结构体机械或电连接中断。

[0149] 为了实现此目的, 复合材料内的组分可以具有适中的每单位质量的表面积的值。高的表面积可以使活性材料的反应性更高或来自添加剂的导电性提高, 然而如果组分的表

面积太高,固体电解质界面(SEI)层的过度形成可能会增加金属离子损失,引起循环寿命的降低以及引起孔隙率的降低。另外,添加剂的过大的表面积将会需要组合物中更高含量的粘合剂以将复合材料的组分有效地结合在一起并且将其粘附至集电器,其可能降低总体积容量并且使其难以在组合物中提供适当水平的孔隙率。

[0150] 当将组合物与溶剂混合以形成用于将组合物沉积到集电器上的浆料时,具有不同形状和不同体积分的混合物的混合物优选是这样的:浆料包含均匀的混合物,所述混合物的全部组分平均分散,并且具有足够低的粘度以能够制备薄、均匀的涂层。

[0151] 发明人已经发现,具有带有下列特性的组合物的负极可以提供如上所述的提高的循环性能:

[0152] (a) 至少50重量%活性材料并且不大于80重量%,活性材料优选包含结构化硅粒子。

[0153] (b) 在5-30重量%、优选10-20重量%范围内的粘合剂。

[0154] (c) 以0.25至20重量%、优选3-7重量%的量包含最小尺寸大于100nm的纳米结构体的第一伸长碳纳米结构体材料。

[0155] (d) 以0.25至20重量%、更优选2-8重量%的量包含最小尺寸小于100nm、优选在30-80nm范围内的纳米结构体的第二伸长碳纳米结构体材料。

[0156] (e) 在0.25至10重量%、优选0.5至4重量%范围内的炭黑。

[0157] (f) 在2-30重量%范围内的石墨粒子和/或其他添加剂、填料和间隔体。

[0158] (g) 至少10-80%、优选20-60%的孔隙率。

[0159] 其中以上组分的全部百分数总计为100重量%。优选地,组合物中第一和第二伸长碳纳米结构体(c和d)的总量在2-25重量%、尤其是3-13重量%的范围内。优选地,第一伸长碳纳米结构体材料的质量与第二伸长碳纳米结构体材料的质量的比不大于5:1,最优选所述比在0.1:1至5:1并且尤其是0.5:1至2:1的范围内。

[0160] 优选地,组合物包括如上所述的结构化硅粒子。发明人已经发现,在上述重量内的所有三种碳组分c、d和e可以制造具有优异循环性的负极。在不希望受理论约束的情况下,据信,通过使用伸长碳纳米结构体如上述量的直径在30-80nm范围内的MWCNT,MWCNT可以与硅结构化粒子的结构特征缠绕,以形成小范围的导电网络而不过度填充为硅膨胀和电解质进入所提供的空间所需的所述结构特征之间的空隙或间隔。更大直径、刚性的第一伸长碳纳米结构体,如VGCF,提供用于大范围电连接件的导电桥,并且有助于在组合物内提供强机械框架以承受循环期间活性材料的体积膨胀和收缩。据信,高度分散炭黑可以在组合物内的其余位置提供足够的导电性。然而,如果使用过量的任何碳添加剂,则可能会降低粘合剂的效率,并且可能会降低组合物的均匀性。

[0161] 通过混合组合物的组分、溶剂和任选一种或多种表面活性剂、分散剂或致孔剂,并且搅拌混合物,可以形成组合物。可以在加入至用于最终混合阶段的其他组分之前,首先在溶剂中将两种以上组分混合一起。然后将组合物沉积在基板上并且干燥,从而将溶剂蒸发以形成多孔复合材料膜。

实施例

[0162] 材料

[0163] 用选自下列材料的组分制备组合物:

[0164] 通过蚀刻可作为“SilgrainTM”从挪威的Elkem获得的起始硅粒子形成柱状硅粒子,其中起始硅粒子具有使用可从Malvern Instruments Ltd获得的MastersizerTM粒径分析仪测量的11.5-12.5微米或24.5-25.5微米的D₅₀粒径。应理解的是,得到的柱状粒子的D₅₀可以小于起始材料的D₅₀,例如分别小至多2或4微米。

[0165] 可从Showa Denko获得的VGCF碳纳米纤维,其具有150nm的平均直径,10-20微米的平均长度以及13m²/g的表面积。

[0166] 来自CheapTubes Inc的多壁碳纳米管,其具有50-80nm的平均直径,15-20微米的平均长度以及55-75m²/g的表面积(下文中的“MWCNT”)。

[0167] 可作为科琴黑(Ketjenblack)[®]EC600-JD从AzkoNobel获得的炭黑材料,其具有1400m²/g的表面积和20-40nm的平均粒径。

[0168] 可作为Denka黑从Denka获得的炭黑材料,其具有69m²/g的表面积和35nm的平均粒径。

[0169] 可作为TIMCAL TIMREX[®]KS4、KS6、SFG6和SFG10获得的石墨,其具有如在表2中给出的D₁₀、D₅₀和D₉₀值(使用MasterSizer粒径分析仪测量)以及BET值。

[0170] 通过使用碳酸钠或氢氧化钠将可商购的聚丙烯酸PAA450K部分中和至70%的中和度,形成聚丙烯酸钠粘合剂,其在下文中被称为“NaPAA”。可以通过例如使用可从Malvern Instruments Ltd获得的MastersizerTM粒径分析仪的激光衍射来测量用于形成柱状粒子的起始材料粒子的粉末的粒径分布,其中被测量的粒子通常被认为是球体,并且其中粒径被表示为球体当量体积直径。球体当量体积直径是,具有与被测量的粒子的体积相同的体积的球体的直径。如果被测量的粉末中的全部粒子具有相同的密度,则球体当量体积直径等于球体当量质量直径(spherical equivalent mass diameter),即具有与被测量的粒子的质量相同的质量的球体的直径。为了测量,通常将粉末分散在折射率不同于粉末材料的折射率的介质中。本发明的粉末的适合的分散剂是水。对于具有不同尺寸大小的粉末来说,这种粒径分析仪提供球体当量体积直径分布曲线。

[0171] 图4A是在下列过程以后的含有前述组分中的每一种的组合物的SEM图像:形成组合物的浆料,将组合物沉积到铜集电器上,并且蒸发浆料溶剂以形成阳极层。

[0172] 在这种情况下为多壁碳纳米管的第二伸长纳米结构体205与在这种情况下为柱状硅粒子的含硅粒子201缠绕。如对桥接两个硅粒子的注释的纳米纤维203所示的,在这种情况下为纳米纤维的第一伸长纳米结构体203提供在相对大的范围内的导电性。

[0173] 纳米管提供中等范围的导电性。参照图4B和4C,可以看到纳米管205形成横跨两个硅粒子201延伸的桥。纳米管和纳米颗粒也使组合物的硅粒子和石墨粒子209之间的导电性提高。

[0174] 一般装置方法1

[0175] 通过使用下列各项构成SwagelokTM型试验电池:包含含有硅柱状粒子作为活性材料的组合物的阳极,所述活性材料以13.5-15.5克硅/m²的涂层重量沉积到10μm厚的铜箔上;铝箔上的NCA阴极(Li_{1+x}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂);和两个电极之间的Tonen隔板。用含有VC(碳酸亚乙烯酯,3重量%)、FEC(氟代碳酸亚乙酯,10重量%)和CO₂(0.2重量%)作为添加剂的EC/EMC中的1M LiPF₆的电解质溶液润湿电极和隔板。NCA阴极的容量比被设计为在

1200mAh/g运行的复合材料电极中ppSi的容量高3倍。利用冶金级硅粒子(具有99.7-99.95重量%的硅纯度)的金属辅助的蚀刻,制备硅柱状粒子,以形成长度为1.5-2.5 μm 和厚度为40-150nm的不规则形状的柱状物,使得柱状物的平均质量为全部硅质量的20-40%。电池以将ppSi充电至1200mAh/g并放电至2.5V的中断电压的方式循环。充电和放电二者的循环速率为C/2。电极面积为1.13 cm^2 。

[0176] 装置实施例1

[0177] 制备下列重量比的下列材料的组合物:

[0178] 70重量%的柱状硅粒子(柱状粒子 $D_{10}=11\mu\text{m}$, $D_{50}=21\mu\text{m}$, $D_{90}=39\mu\text{m}$)

[0179] 12重量%的粘合剂NaPAA

[0180] 6重量%的石墨

[0181] 12重量%由VGCF:多壁碳纳米管:EC600:科琴黑(Ketjenblack)[®]EC600-JD:Denka黑以4:1:1:2的比例组成。石墨如在表1中所示变化。

[0182]

实施例	石墨类型	石墨 D ₁₀ (微米)	石墨 D ₅₀ (微米)	石墨 D ₉₀ (微米)	硅:石墨 D ₅₀ 的比例	石墨 BET 表面积 (m ² /g)	第一、第二和第三 循环效率(%)
比较例 1	KS4	1.2	2.4	4.7	8.75	26	57, 85, 100
比较例 2	KS6	1.6	3.4	6.5	6.18	20	63, 87, 100
比较例 3	SFG6	1.7	3.5	6.5	6.00	17	63, 87, 100
实施例 1	SFG10	2.8	6.6	12.8	3.18	12.5	64, 86, 100

表 1

[0183] 不同大小的石墨在效率方面的相似性表示石墨大小对第一和之后的循环效率具有很小的影响或没有影响。

[0184] 这些组合物用于制备根据一般装置方法的锂离子电池。如在表1中所示,装置具有第一、第二和第三循环效率。

[0185] 图5A描绘了比较例1-3和实施例1的电池的容量密度的演变,并且图5B示出了这些电池的充电电压的终点随循环次数的演变。充电电压的终点被限定为4.3V。

[0186] 图5B显示,对于含有SFG6的比较例3的阳极来说,电池电阻增加得最快。尤其是,比

较例3的电池电阻比含有KS4的实施例1增加得快。

[0187] 实施例1在经过350次循环后给出最高容量密度。

[0188] 装置实施例2

[0189] 除了柱状硅粒子具有11μm的D₅₀大小、20μm的D₉₀大小和6μm的D₁₀大小以及石墨如在表2中所示变化之外,根据参照实施例1所描述的,制备装置。

[0190]

实施例	石墨	石墨 D ₅₀ (微米)	石墨 D ₉₀ (微米)	硅:石墨 D ₅₀ 的比例	组合物涂层重量 (g-Si/m ²)	石墨 BET 表面积 (m ² /g)	第一、第二和第三 循环效率(%)
比较例 4	KS4	2.4	4.7	4.58	13.8	26	69, 80, 100
比较例 5	KS4	2.4	4.7	4.58	13.6	26	81, 81, 100
实施例 2	SFG6	3.5	6.5	3.14	14	17	77, 81, 100

表 2

[0191] 表2测量的循环效率表示,实施例2中的性能提高并非仅仅归因于在导致首先几次

循环中形成的较少的SEI层的SFG6的较低的表面积。

[0192] 与参照比较例1和3的上述相对的性能相比,图6A显示,与含有KS4的比较例4和5相比,包含具有D₅₀为11微米的柱状硅粒子的SFG6的实施例2维持其容量更多的循环次数,并且图6B显示,对于比较例4和5的阳极来说,电池电阻增加得最快,表明硅粒径与石墨大小之间的最佳性能的关系。优选地,硅:石墨D₅₀的比例为至少0.7:1或至少2:1,并且任选其不大于4.5:1,任选不大于4:1。

[0193] 优选的硅:石墨D₅₀的比例可以取决于复合材料阳极中存在的石墨的量。任选地,在至多6重量%的石墨重量百分数时,硅:石墨D₅₀的比例在2:1至4:1、任选3:1至4:1的范围内。任选地,在高于6重量%的石墨重量百分数时,硅:石墨D₅₀的比例在0.7:1至4.5:1的范围内。

[0194] 装置实施例3-7

[0195] 制备下列重量比的下列材料的组合物:

[0196] 70重量%的柱状硅粒子(柱状粒子D₅₀=11.1微米)

[0197] 14重量%的粘合剂NaPAA

[0198] 4重量%的石墨SFG6

[0199] 12重量%由伸长纳米结构体,VGCF和EC600组成,如在表3中所示的。

实施例	纳米管 MWCNT (重量%)	VGCF (重量%)	炭黑 EC600 (重量%)	第一、第二和第三 循环效率(%)
3	5	5	2	36, 70, 100
4	8	1	3	73, 100, 79
5	0	11	1	79, 76, 100
6	11	0	1	73, 99, 80
7	7	1	4	72, 72, 100

[0200] 表3

[0202] 这些组合物用于制备根据一般装置方法的锂离子电池。如在表3中所示,装置具有第一、第二和第三循环效率。第n循环效率是放电容量与之前的充电容量的比,并且提供了在第n次充电-放电循环期间,例如归因于SEI层的形成而损失或者截留在阳极或其他电池组分内的锂的量的指征。

[0203] 参照图7,与在其中同时存在VGCF和MWCNT二者的实施例8相比,对于具有在其中不存在VGCF和MWCNT中的一个的组合物的装置来说,归一化的容量在较低的循环次数开始降低。

[0204] 参照图7,对于实施例7来说,容量的降低最快。在不希望受任何理论约束的情况下,据信,由于每单位质量炭黑的高表面积,在实施例7中高水平的炭黑可以产生高水平的粘合剂吸收。优选地,伸长碳纳米结构体的结合质量对炭黑粒子的质量所给出的重量比在3:1至20:1的范围内。

[0205] 一般装置方法2

[0206] 通过使用下列各项构成Swagelok™型试验电池:包含含有硅柱状粒子或未蚀刻的(非柱状)硅粒子作为活性材料的组合物的阳极,所述活性材料以30克硅/m²±5%的涂层重量(总涂层重量为约44g/m²)沉积到10μm厚的铜箔上;铝箔上的NCA阴极(Li_{1+x}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂);和两个电极之间的Tonen隔板。用在含有3重量%VC添加剂的FEC/EMC(以体积计1:1)中的95重量%LiPF₆和5重量%LiBOB的1M电解质溶液将电极和隔板润湿。阴

极:阳极容量比为3.4:3。

[0207] 复合材料阳极具有下列组成:

[0208] -70重量%的硅(柱状或非柱状)

[0209] -14重量%的粘合剂,所述粘合剂为具有450k的分子量的70%中和的Na-PAA

[0210] -12重量%的如在表4中给出的石墨添加剂

[0211] -4重量百分数的重量比为5:5:2的VGCF:CNT:CB的混合物

[0212] 利用冶金级硅粒子(具有99.7-99.95重量%的硅纯度)的金属辅助的蚀刻制备用作活性材料的硅柱状粒子,以形成其中 $D_{50}=11.4$ 微米并且 $BET=12.2\text{m}^2/\text{g}$ 的柱状粒子。

[0213] 用作活性材料的冶金级硅粉末具有 $D_{50}=4.6$ 微米并且 $BET=2\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0214] 电池在恒定电流和恒定电压下充电至1000mAh/g。第一循环为在4.2与3V之间的C/25。之后的循环为在4.1与3V之间的C/3。

[0215] 使用半试验电池(与锂金属箔相对)中阳极涂层的不同部分来测量第一循环损失。将此完成,因此我们可以排除归因于阴极的损失。

[0216]

石墨类型(供应商)	D_{50} (μm)	BET (m^2/g)
SFG10 (Timcal)	6.6	12
SFG6 (Timcal)	3.5	17
4827 (Asbury)	1.64	249
HPM850 (Asbury)	4.36	13
CPreme G5 (Conoco-Phillips)	6	2.8

[0217] 表4

[0218] 在表5中给出了根据一般装置方法2制备的装置的数据。

[0219]

实施例	硅类型	石墨类型	硅/石墨尺寸比	相对于 Li 的第一循环损失(%)
实施例 8	柱状粒子 D50=11.4 μm	SFG10	1.73	13.4
实施例 9	柱状粒子 D50=11.4 μm	SFG6	3.26	12.4
实施例 10	柱状粒子 D50=11.4 μm	HPM850	2.61	12.6
比较实施例 6	柱状粒子 D50=11.4 μm	4827	6.95	15.4
实施例 11	柱状粒子 D50=11.4 μm	SFG10 和 4827 的 1:1 混合物	2.80	13.2
实施例 12	粉末 D50=4.6 μm	SFG10	0.70	14.2
实施例 13	粉末 D50=4.6 μm	SFG6	1.31	10.4
实施例 14	粉末 D50=4.6 μm	4827	2.80	12.7
实施例 15	粉末 D50=4.6 μm	HPM850	0.92	9.3
实施例 17	柱状粒子 D50=11.4 μm	G5	1.90	12.5

[0220] 表5

[0221] 硅:石墨尺寸比为 >4.5 的比较例6具有比其他电池更高的第一循环损失。这并不是仅归因于在比较例6中所使用的石墨的高BET表面积;在其中硅:石墨尺寸比为低于4.5的实施例14中,使用相同石墨的第一循环损失明显较低。

[0222] 此外,实施例11含有最大(SFG10)和最小(4827)石墨材料的1:1混合物,这使得平均尺寸和BET下降。与比较例6相比,尺寸比小于4.5并且第一循环损失降低。

[0223] 优选地,相对于Li所测量的,根据本发明的装置的第一循环损失小于15%。

[0224] 图8中示出了表5的装置中的一些的随循环次数变化的容量保持率。可以看出实施例17的容量是最低的。参照表4,在实施例17中所使用的石墨具有所研究的材料中最低的BET值。

[0225] 图9A和9B分别为石墨CPreme G5和石墨SFG10的SEM图像。CPreme G5比SFG10更圆滑。

[0226] 在不希望受任何理论约束的情况下,据信,与SFG10相比,更圆滑的CPreme G5产生与复合材料中硅和其他组分更少的接触点,或者接触点覆盖更小的面积。这由与导电率为0.081S/cm的实施例7的涂层相比、经测量为0.023S/cm的实施例17的涂层的较低复合材料导电率所支持。

[0227] 应该理解的是,粒子的形状将影响其BET值。优选地,石墨BET为至少 $3\text{m}^2/\text{g}$ 。高纵横比薄片形式的天然或合成石墨是优选的,例如具有长度、高度和厚度,其中粒子的长度和宽度二者各自独立地平均为粒子的厚度的至少5倍、任选至少10倍的薄片。

[0228] 实施例16

[0229] 除了下列各项以外,根据一般装置方法2制备装置:所使用的硅具有11.5微米的D₅₀值并且使用4重量%的SFG6,以使得复合材料阳极包含比例为70:14:4:12的Si:粘合剂:石墨:Cmix,其中Cmix为重量比为5:5:2的VGCF:CNT:CB的混合物。表6中总结了实施例8和9(由以上表4和5再制造)以及实施例16中所使用的石墨的细节。

[0230]

实施例	石墨类型	石墨量(重量%)	石墨D50(微米)	硅/石墨尺寸比
实施例8	SFG10	12	6.6	1.73
实施例9	SFG6	12	3.5	3.26
实施例16	SFG6	4	3.5	3.29

[0231] 表6

[0232] 电池具有133次循环的容量保持率以达到80%的容量。参照图8,其落在表4中描述的实施例8和9的容量保持率之间。

[0233] 这表明,随着石墨的重量百分数上升,优选的石墨尺寸下降。

[0234] 尽管已经参照作为第一颗粒电活性材料的电活性硅描述了本发明,然而应理解的是,本发明可以应用于其他电活性材料,所述其他电活性材料当完全锂化时具有大于10%的总体积膨胀(bulk volume expansion)或者能够具有大于300mAh/g的比容量,或者应用于任何能够与锂可逆地形成合金的金属或半金属。其他示例性电活性材料是锡;铝;电活性化合物,包括氧化物、氮化物、氟化物、碳化物和氢化物,例如锡、铝和硅的化合物;及其合金。

[0235] 尽管已经参照可再充电锂离子电池描述了本发明,然而应理解的是,本发明通常可以应用于金属离子电池,并且此外,本发明可以应用于其他能量储存装置,例如燃料电池。

[0236] 尽管已经通过具体的示例性实施方案描述了本发明,应理解的是,在不背离如下列权利要求中给出的本发明的范围的情况下,在本文中所公开的特征的各种修改、变更和/或组合对本领域技术人员来说将会是显而易见的。

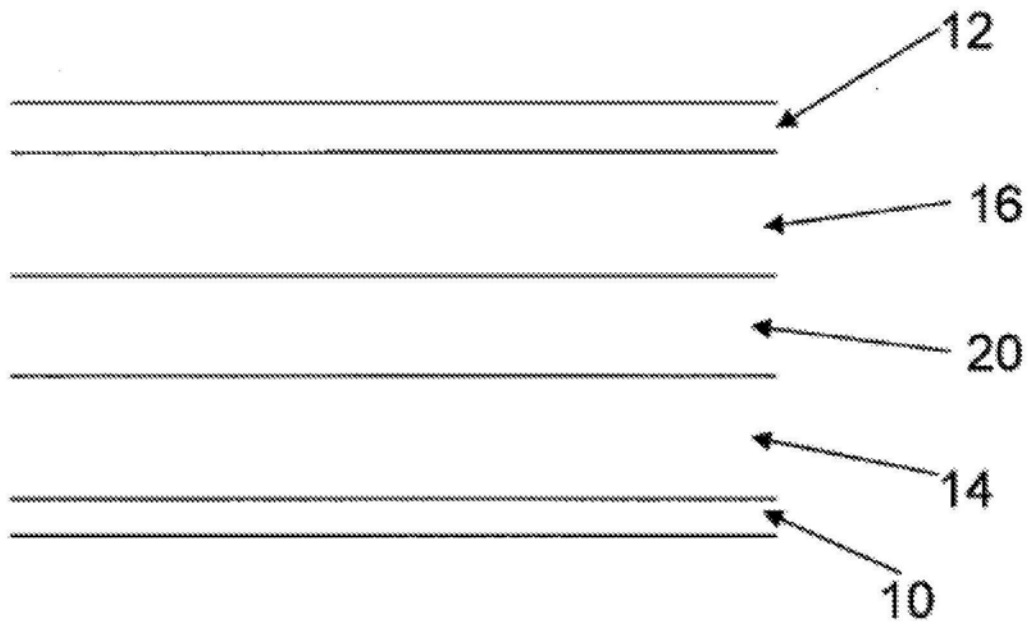


图1

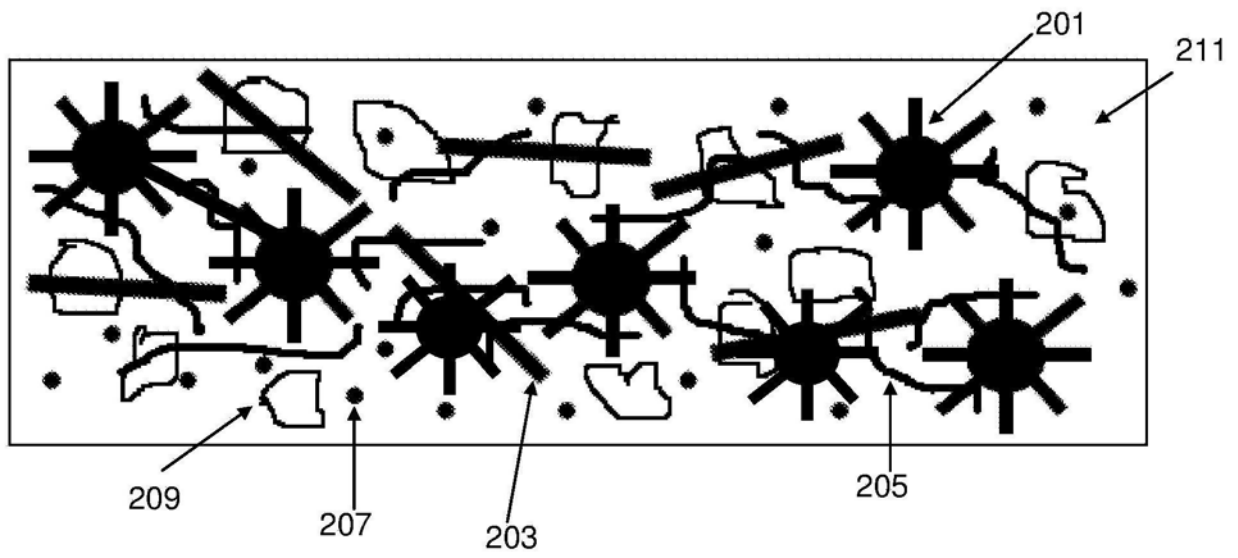


图2

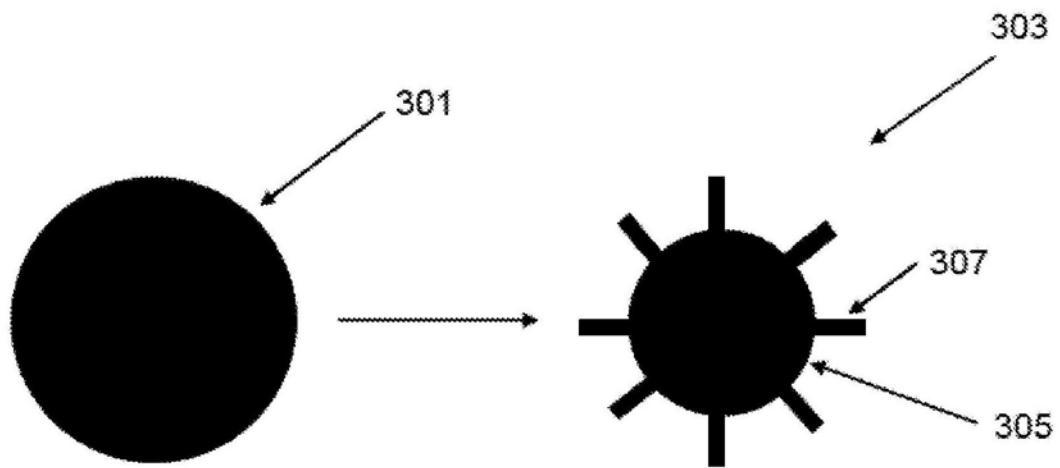


图3A

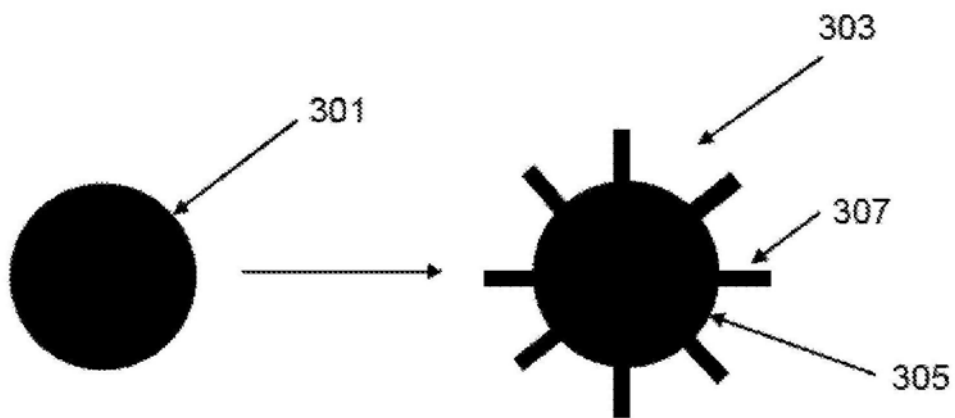


图3B

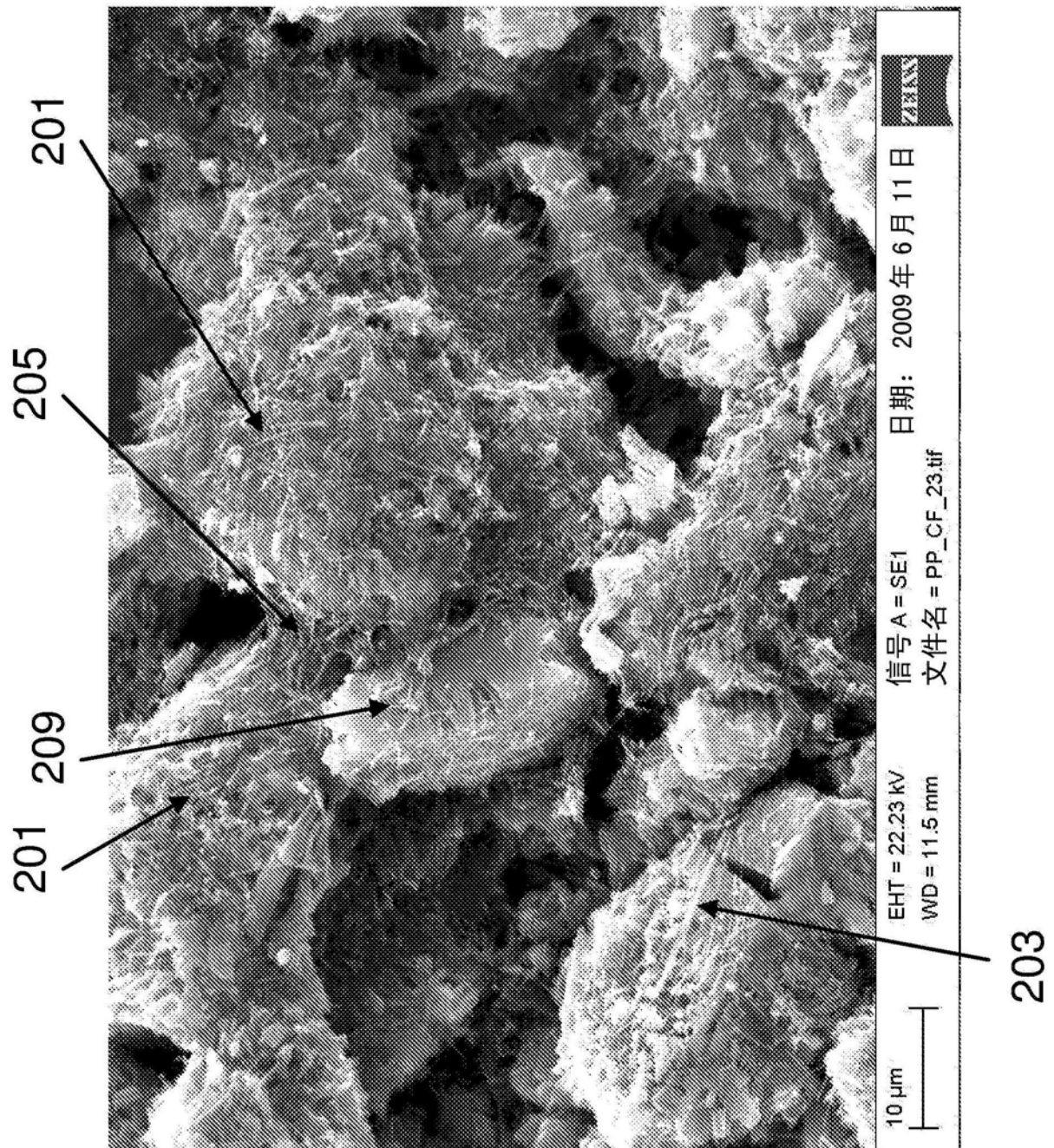


图4A

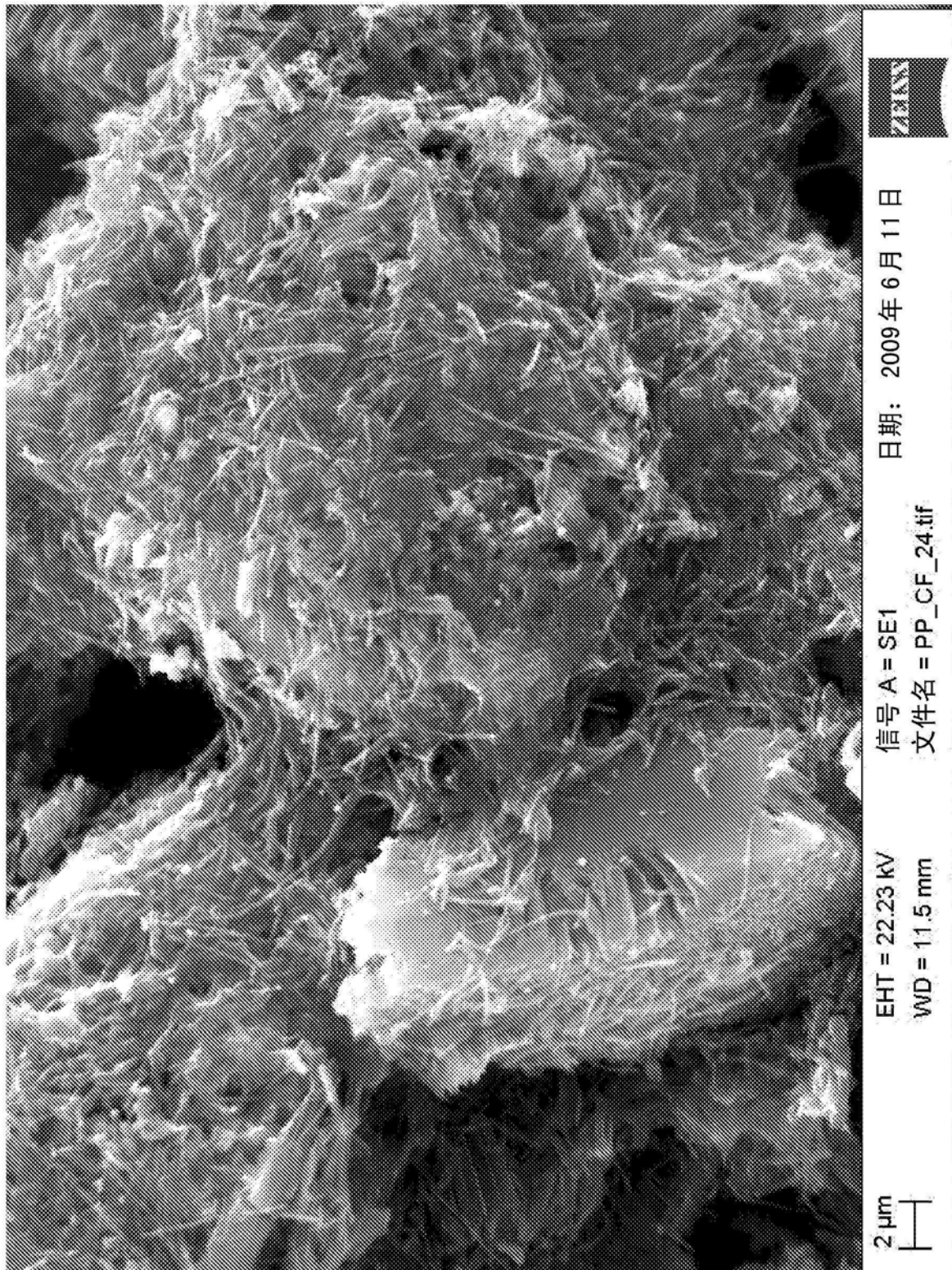


图4B

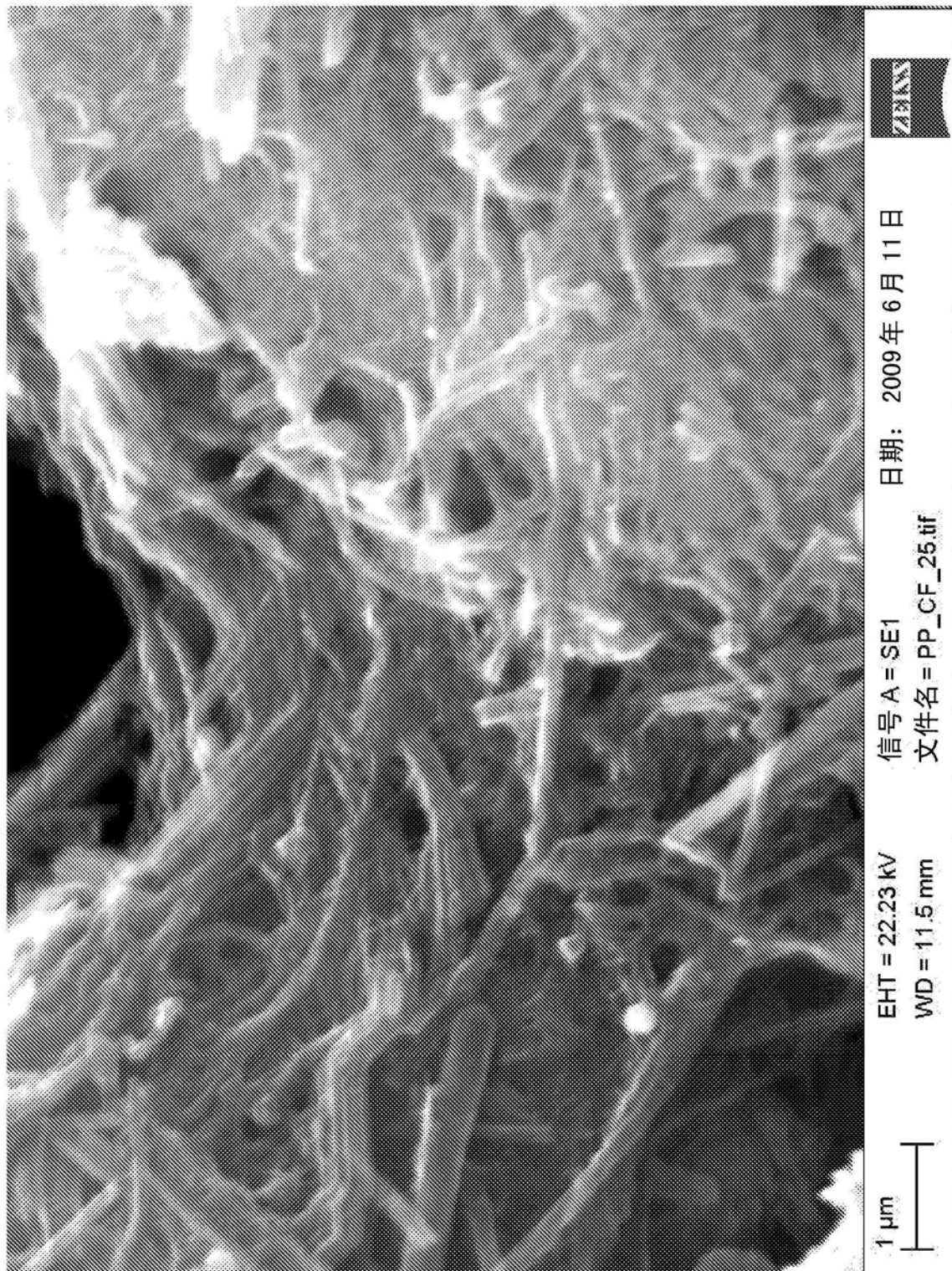


图4C

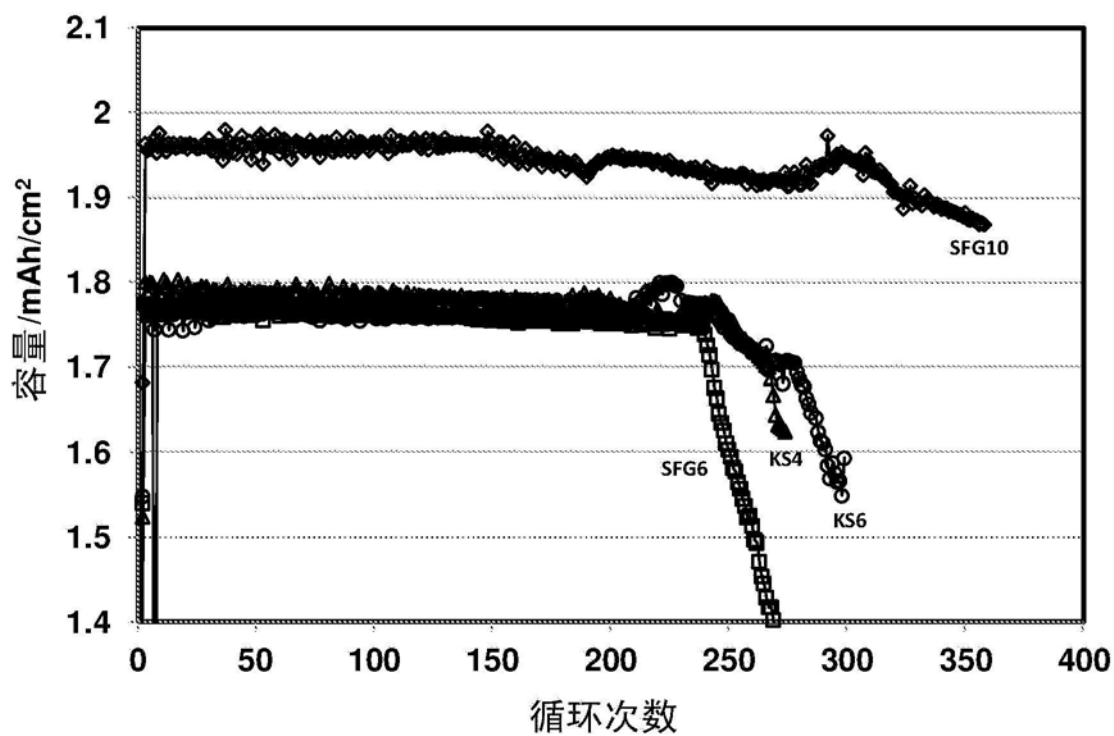


图5A

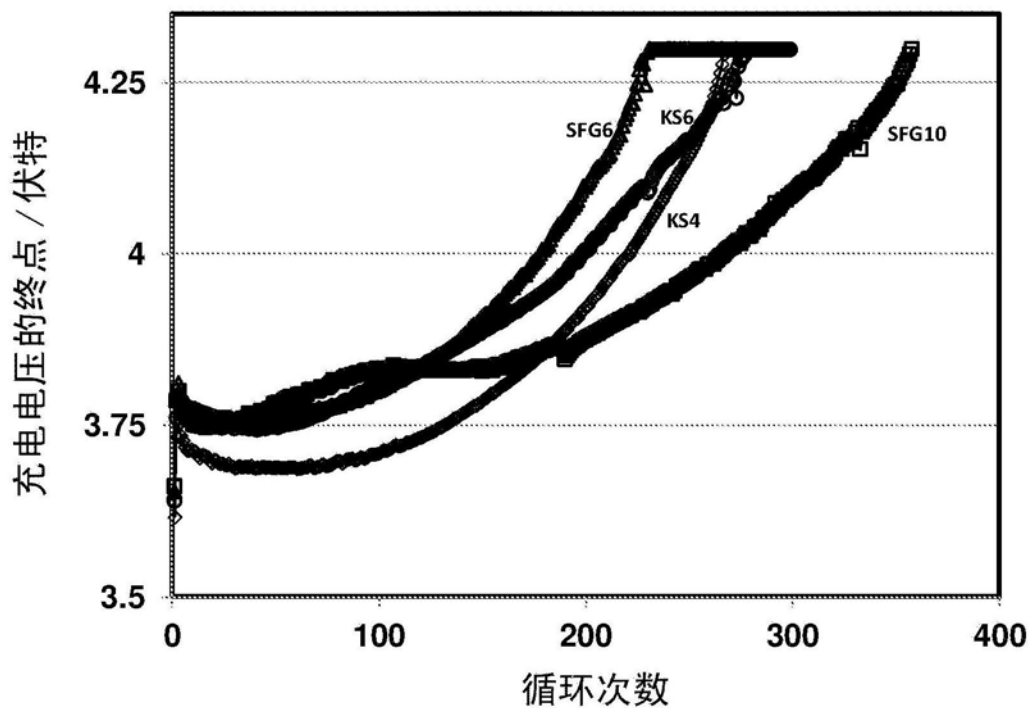


图5B

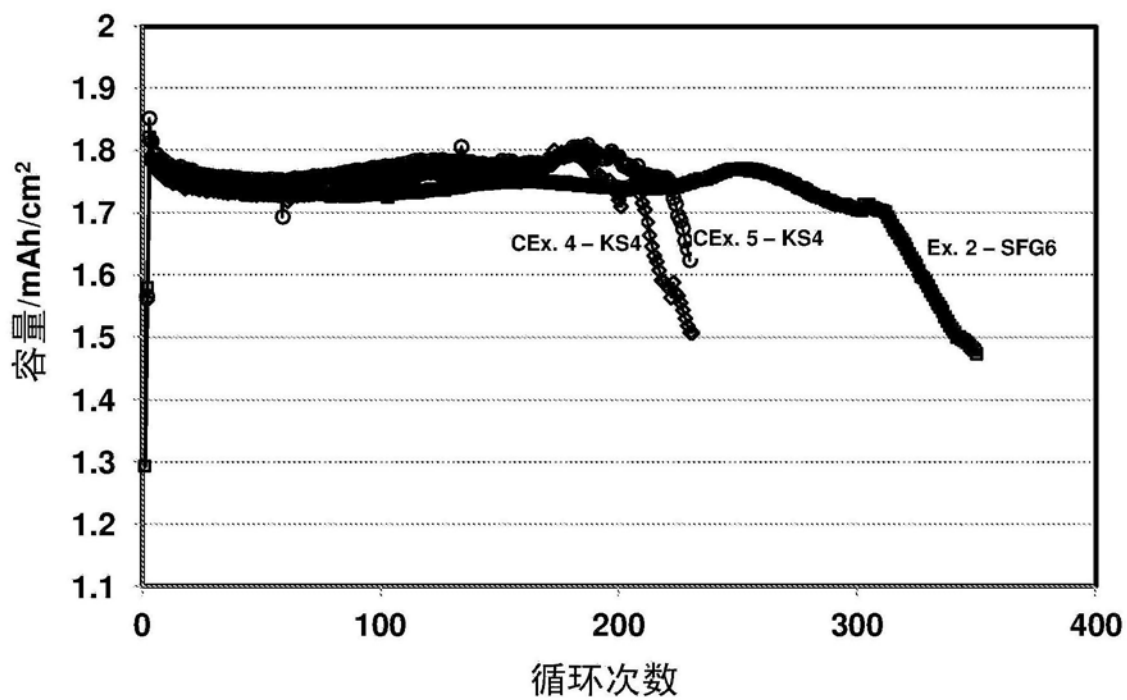


图6A

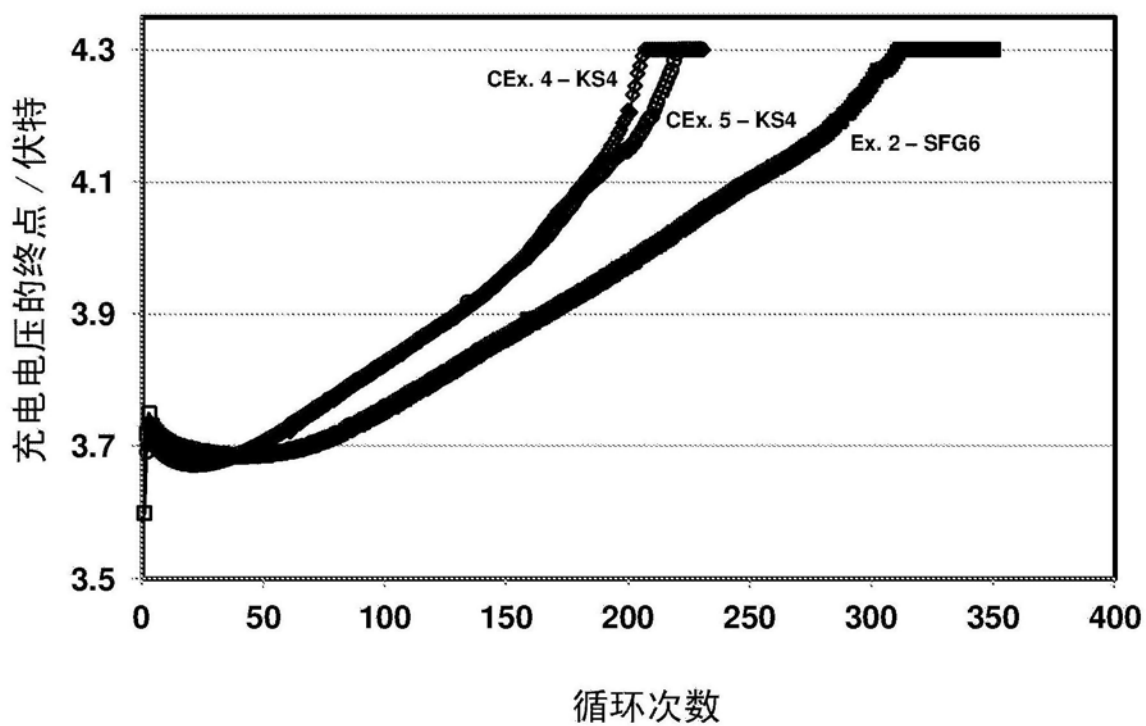


图6B

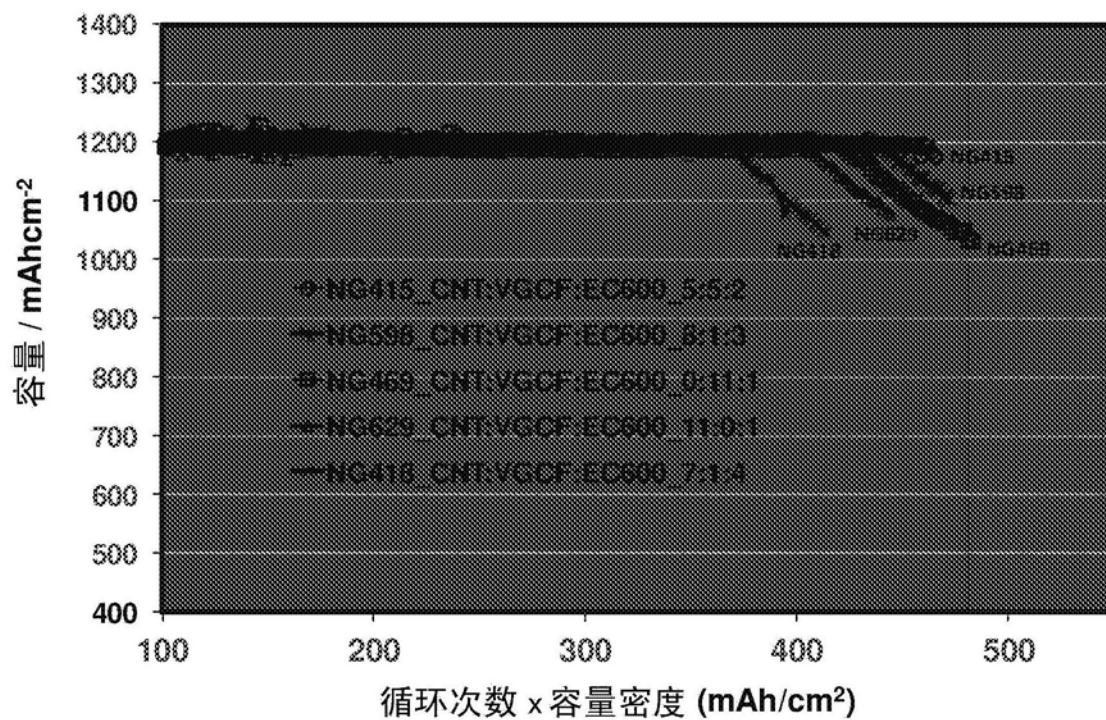


图7

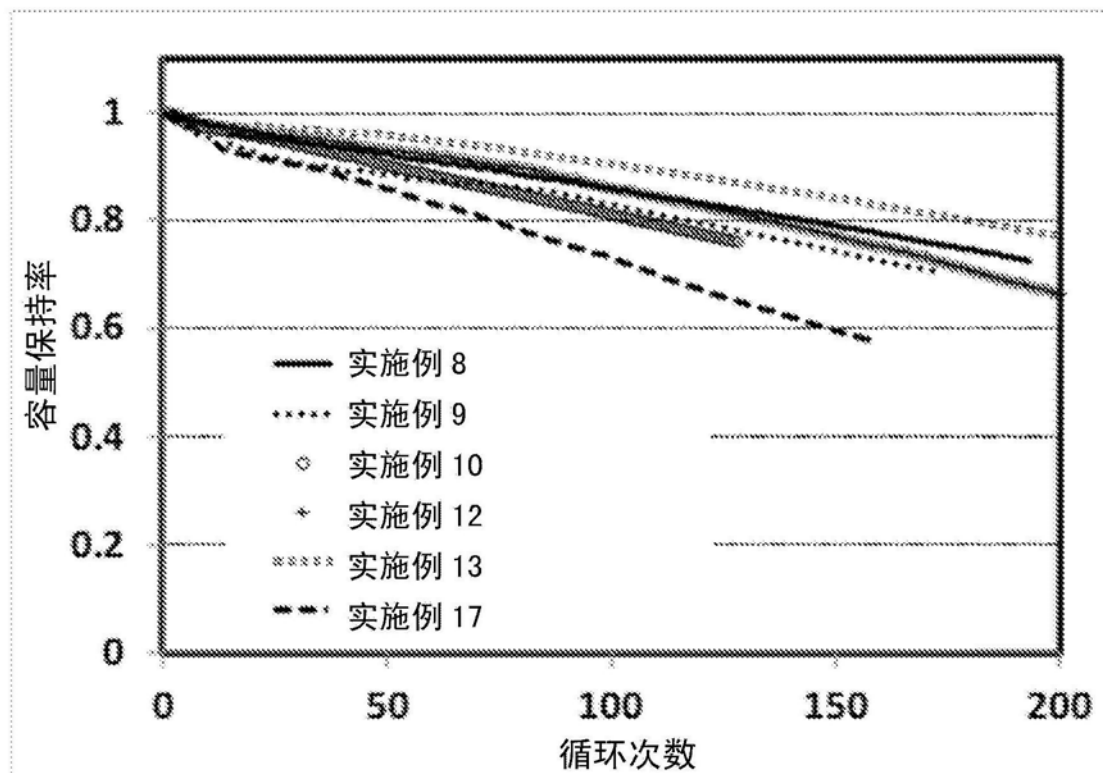


图8

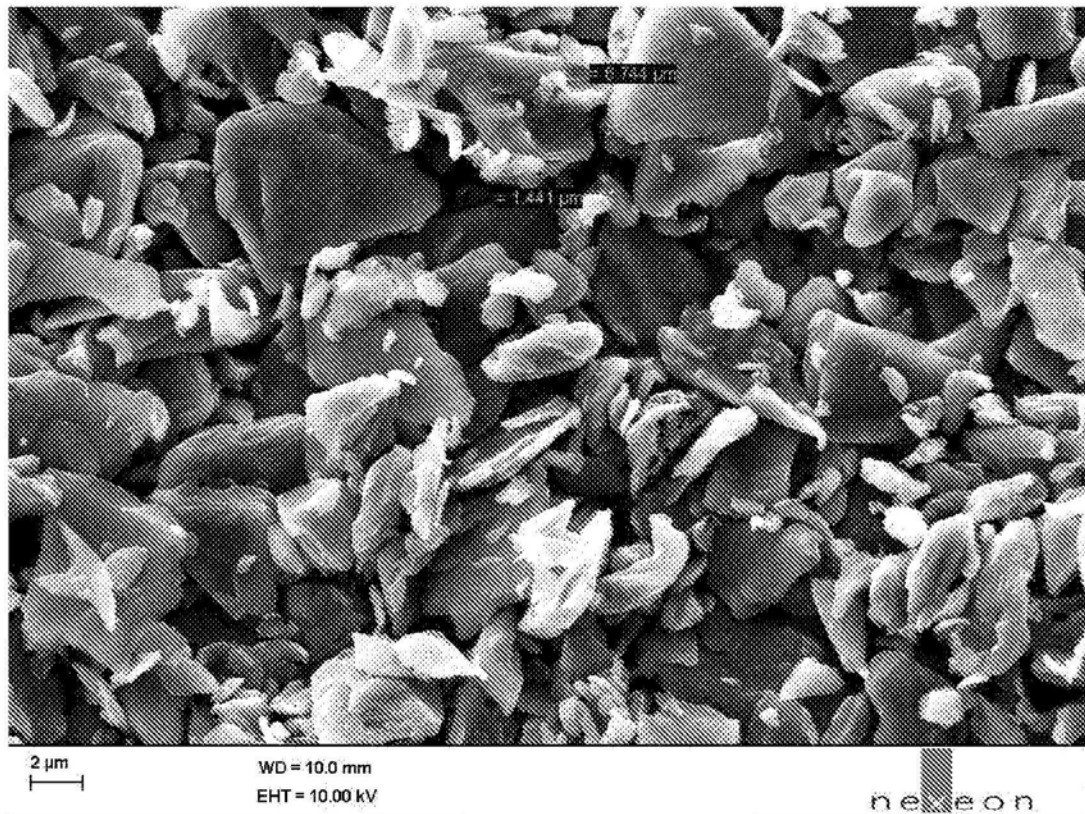


图9A

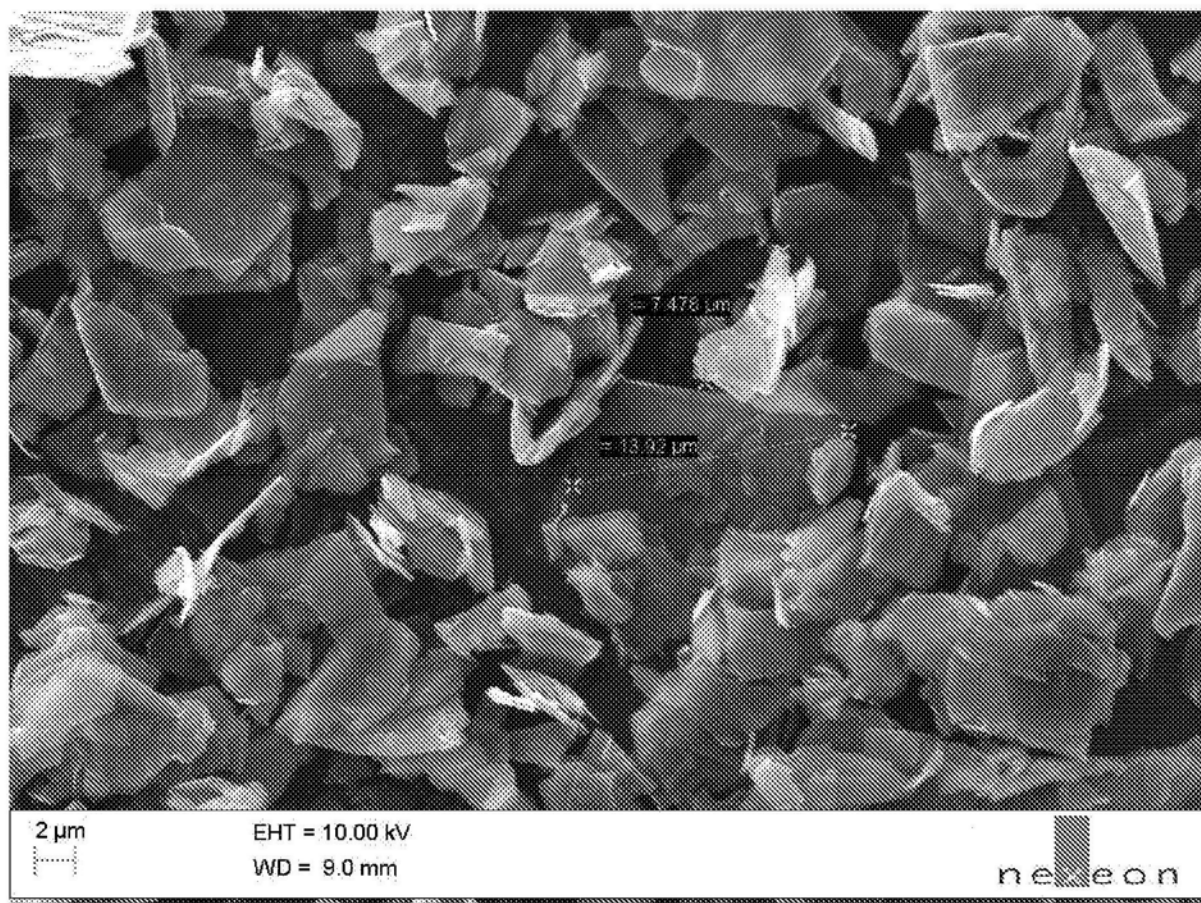


图9B