



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117795700 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 29

(21) 申请号 202280055553.X

(22) 申请日 2022.08.09

(30) 优先权数据

102021120615.4 2021.08.09 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/072295 2022.08.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/017010 DE 2023.02.16

(71) 申请人 诺克西有限公司

地址 德国哈雷市

(72) 发明人 U·赖希曼 M·纽伯特

A·克劳斯-巴德

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

专利代理师 杜娟

(51) Int.Cl.

H01M 4/1395 (2006.01)

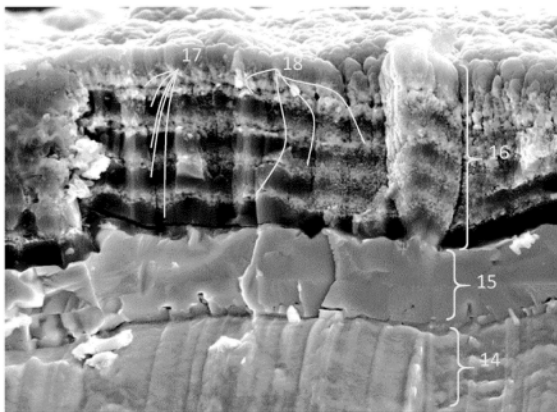
权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

一种制造作为锂电池用阳极的硅电极的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制造锂电池用硅阳极的方法,其中,将硅层沉积在基底(优选铜)上,然后对硅层进行快速退火。本发明的目的是提供一种可以控制硅相对于硅化物和金属的比例的方法,在该方法中,应该在最大比例的必须可用作嵌锂的活性材料的纯硅和同时具有足够量的非活性区域之间找到折衷方案,以实现稳定性和良好的导电性,并且具有足够的阳极层厚度和具有高硅含量用于高电容。根据本发明,所述目的在第一方法中通过重复至少一次硅层的沉积和随后的快速退火来实现。



1. 一种制造作为锂电池用阳极的硅电极的方法,其中,将第一硅层(17)沉积在基底上,基底优选为铜基底(14),随后对第一硅层(17)进行快速退火(11),其特征在于,重复至少一次其它硅层(17)的沉积和随后的快速退火(11)。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,重复两次以上其它硅层(17)的沉积和随后的快速退火(11)。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在沉积其它硅层(17)之前,施加其它层(19)的薄层堆叠体,所述其它层(19)的薄层堆叠体为碳、金属、金属氧化物或金属氮化物。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,其它层(19)的薄层堆叠体由材料钛(Ti)、镍(Ni)、铝(Al)、锡(Sn)、金(Au)、银(Ag)、钨(W)和/或铜(Cu)中的一种形成。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,快速退火(11)是闪光灯退火,并且通过闪光灯持续时间为0.2ms至20ms、能量密度为0.6J/cm²至160J/cm²的闪光灯以及4℃至200℃的预热或冷却来进行。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,快速退火(11)是激光退火,并且通过激光在0.01ms至100ms的退火时间、0.1至100J/cm²的能量密度下以及通过4℃至200℃的预热或冷却来进行,其中,所述退火时间通过局部加热点的扫描速率来设定。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在快速退火(11)之前,将金属层(20)沉积在其它硅层(17)上。

8. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,金属层(20)由材料钛(Ti)、镍(Ni)、铝(Al)、锡(Sn)、金(Au)、银(Ag)和/或钨(W)中的一种形成。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在将第一硅层(17)沉积在铜基底(14)上之前,沉积除硅以外的层,优选沉积镍(Ni)层和/或铜(Cu)层。

一种制造作为锂电池用阳极的硅电极的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制造作为锂电池用阳极的硅电极的方法,其中,将第一硅层沉积在基底(优选铜)上,随后对第一硅层进行快速退火。

背景技术

[0002] 电化学储能是在全球范围内努力实现能源转型的重要基石,用于临时储存通过再生方式产生的波动电力,并且使其可用于固定应用和移动应用。为了应对原材料短缺以及由此增加的二次电池的成本,尤其不仅需要储能概念的多样化,还需要新型材料。这些材料既应改善此类储能概念的技术性能(包括容量、能量密度、寿命),又应最大限度地减少制造成本。后者尤其可以通过使用容易获得的化学元素(例如硅)来确保,对此,已经存在广泛的技术基础。

[0003] 电池是电化学能量存储装置,其分为一次电池和二次电池。

[0004] 一次电池是将化学能不可逆地转化为电能电化学电源。因此,一次电池是不可充电的。另一方面,二次电池(也称为蓄电池)是可充电的电化学能量存储装置,其中发生的化学反应是可逆的,能够实现多次使用。充电时,电能转化为化学能,放电时,又从化学能转化为电能。

[0005] “电池”是互联的电芯(cell)的主要术语。电芯是由两个电极、电解质、隔膜和电芯壳体组成的电池单元(galvanic unit)。图1显示了锂离子电芯在放电时的示意性结构和功能。下面简要说明电芯的构成。

[0006] 各锂离子电芯1包括两个不同的电极7、9:在充电状态下带负电的电极7以及在充电状态下带正电的电极9。由于能量的释放(换句话说,放电)伴随着离子从带负电的电极迁移至带正电的电极,因此,带正电的电极被称为阴极7,带负电的电极被称为阳极9。各电极均由集流体(current collector)2、8以及施加在其上的活性材料构成。位于电极之间的首先是离子传导电解质4(其可以实现所需的电荷交换)以及隔膜5(其可以确保电极的电分离)。

[0007] 阴极例如由施加在铝集电器(collector)上的混合氧化物构成。过渡金属氧化物(包含钴(Co)、锰(Mn)和镍(Ni))或氧化铝(Al_2O_3)是本领域中最常用的化合物。所施加的金属氧化物层用于在电芯放电时锂离子的嵌入。

[0008] 锂离子电芯的阳极可由作为集电器的铜箔和作为活性材料的碳层构成。所使用的碳化合物通常是天然石墨或合成石墨,这是因为其具有低电极电位,并且在充电和放电时表现出小体积膨胀。充电时,锂离子被还原并嵌入石墨层中。

[0009] 在锂离子电池的结构中,阴极通常提供锂原子用于阳极中的充电和放电,因此电池容量受到阴极容量的限制。如前所述,迄今为止使用的典型阴极材料为例如 $Li(Ni, Co, Mn)O_2$ 和 $LiFePO_4$ 。由于阴极由锂金属氧化物构成,因此,提高容量的可能性极小。

[0010] 还已知与锂电池阳极配合使用的是硅,而不是碳。相较于常规的碳类材料,例如石墨(例如,存储容量为372mAh/g的石墨),硅作为阳极材料在室温下具有3579mAh/g的高存储

容量。然而,在相应的能量存储装置充电和放电时,在迁移离子种类的嵌入和脱嵌期间,主体基质有时会发生相当大的体积变化(体积收缩和体积膨胀),就此而言,使用硅作为阳极材料会面临挑战。对于石墨,其体积变化为约10%,而对于硅,其体积变化为约400%。在使用硅的情况下,阳极材料的体积变化会导致主体基质活性材料(硅)的内部应力、开裂、粉化,最终导致阳极的完全破坏。

[0011] 为了减少体积变化,现有制造电池的方法利用纳米结构化的碳基和/或硅基纳米颗粒或纳米线作为可充电锂电池中的阳极材料。这种纳米材料的主要优点以及提高锂的嵌入和脱嵌的速率的主要优点为表面效应。该效应意指:在大表面积的情况下,电解质与相关的Li⁺离子流的接触面积(空位)通过界面扩大,如“M.R.Zamfir,H.T.Nguyen,E.Moyen,Y.H.Leeac和D.Pribat的出版物:Silicon nanowires for Li-based battery anodes:a review,Journal of Materials Chemistry A(综述),1,9566(2013)”中所述。硅基纳米颗粒和纳米线尤其展现出与嵌入锂后硅体积的变化相关的相对稳定的硅结构体(直到一定的硅结构体尺寸),如“M.Green,E.Fielder,B.Scrosati,M.Wachtier和J.S.Moreno的出版物:Structured Silicon anodes for lithium battery applications,Electrochem.Solid-State Lett,6,A75-A79(2003)”中所述。关于结构极限,非晶硅的结构极限为1 μ m,结晶硅的结构极限为100nm,这允许发生均匀的体积变化。

[0012] 因此,一方面,阳极材料中的体积膨胀可以被纳米结构体之间的自由空间覆盖,而另一方面,结构体尺寸的减小有利于合金形成期间的相变,从而提高阳极材料的性能。

[0013] 然而,硅基纳米颗粒和纳米线的使用非常艰难。Si纳米结构体通过物理方法和化学方法(包括球磨、溅射沉积、PVD/CVD法、化学或电化学蚀刻以及SiO₂的还原(Feng,K等,Silicon-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries:From Fundamentals to Practical Applications.Small 14,1702737(2018)))制造。随后,根据现有技术,将制得的纳米结构体与导电碳和粘合剂混合,通过压延和干燥工业施加到铜集流体以构建阳极。这些方法的缺点在于:在电池运行中,纳米结构体彼此分离,因此阳极失去电容。另一个缺点是纳米结构体的表面大,这导致由于形成SEI(固体-电解质界面)而造成的高电解质消耗以及导致电池变干。

[0014] 因此,WO 2017/140581 A1描述了一种制造二次电池用硅基阳极的方法,该方法不具有这些缺点。该方法包括在用作集成集流体的金属基底上沉积硅层,随后对其进行闪光灯退火。例如,在半导体工业中以及对于太阳能电池,闪光灯工艺通常用于快速和局部地熔化硅并且使其结晶。然而,这并不是WO 2017/140581 A1中所述的方法的目标,采用的闪光灯退火而是如下所示下:一般而言,硅的结晶只能在约700℃实现。该温度通过在表面进行短时间的闪光灯退火来实现,而其余基底保持显著较低的温度。即使在显著较低的温度下,从约200℃开始,在金属基底中沿着晶界和在表面上也存在扩散,这是因为Si原子的共价键在与金属的界面处减弱。这已经在多种金属/半导体体系(例如,Au/a-Si和Ag/a-Si)中得到了证明,并且已被证明在能量上是有利的,如“Z.M.Wang,J.Y.Wang,L.P.H.Jeurgens和E.J.Mittemeijer的出版物:Thermodynamics and mechanism of metal-induced crystallization in immiscible alloy systems:Experiments and calculations on Al/a-Ge and Al/a-Si bilayers,Physical Review B 77,045424(2008)”中所述。此外,硅的结晶可以通过在相对较低的温度下引入金属来实现,这称为金属诱导结晶。用非常简单

的话来说,晶体生长可以在温度低于熔点之后发生,这可以被用作相变的标准。采用WO 2017/140581 A1中所述的方法,可以制造多相硅金属结构体,多相硅金属结构体吸收由脱锂和锂化引起的体积变化,并且提供整个材料组装体的稳定性。锂化指在主体材料(例如,硅或石墨)中嵌入锂离子。

[0015] 如果仅使用铜箔作为基底并且在其上沉积硅层,则Si阳极(其可以用WO 2017/140581A1中已知的方法制造)是硅、纯金属和硅化物的混合物-也就是说,形成由铜、硅化铜和硅构成的微结构体。与由纳米颗粒或纳米线构成的Si阳极相比,按照这种方式制造的Si阳极的优点是:与纯硅和传统石墨相比,具有高导电性,这是因为硅化物的导电性比石墨的导电性高约两个数量级。此外,在作为活性材料的Si层和铜基底之间实现的黏合非常好,其中,由于闪光灯退火,铜从铜箔扩散到沉积的Si层中。由纯硅形成的用于嵌锂的活性区域和由基质中的硅化物/金属形成的非活性区域可以补偿充电期间已知且有害的体积膨胀。另一个优点是:由于分层结构,仅小面积与电解质形成边界层;由于低表面积,与纳米结构活性材料相比,电解质分解降低。活性材料是针对硅层的术语。

[0016] 然而,WO 2017/140581 A1中所述方法的缺点在于:由于闪光灯退火,Si层经历不受控制的反应以形成硅化铜,其中,转化反应总是在Cu-Si层界面处开始。作为反应的结果,要么没有留下硅作为用于嵌锂的活性材料,要么如果能量输入太低,则不会发生充分的反应,并且在电池运行中,该层缺乏足够的稳定性,从而导致电池容量损失。为了在锂电池的制造中获得足够的目标容量,需要足够厚的硅层($10\mu\text{m}$ 对应于约 $4\text{mAh}/\text{cm}^2$)。如果通过退火方法(包括通过闪光灯退火)以不受控制的方式引发Cu+Si至形成硅化铜的转化反应,则整个铜基底(例如铜箔)将与硅完全反应以形成硅化铜,并且会伴随着锂电池的集流体的损耗。

发明内容

[0017] 因此,本发明的目的是提供一种可以控制硅相对于硅化物和金属的比例的方法。目的是在最大比例的必须可用作嵌锂的活性材料的纯硅(理想情况下,非晶硅或纳米晶硅)与同时具有足够量的非活性区域之间找到折衷方案,以实现稳定性和良好的导电性,并且通过足够的阳极层厚度和具有高比例的硅提供高容量。

[0018] 所述方法还应该允许控制所形成的特定金属相,例如, Cu_5Si 而不是 Cu_3Si 。

[0019] 所述目的通过根据独立权利要求1所述的方法来实现。在制造作为锂电池用阳极的硅电极的方法中,其中,将第一硅层沉积在基底(优选铜)上,随后对第一硅层进行快速退火,重复至少一次其它硅层的沉积和随后的快速退火。

[0020] 快速退火尤其是指闪光灯退火和/或激光退火。闪光灯退火的脉冲持续时间或退火时间为0.3至20ms,脉冲能量为0.3至 $100\text{J}/\text{cm}^2$ 。在激光退火的情况下,通过局部加热点的扫描速率来设定0.01至100ms的退火时间,以产生0.1至 $100\text{J}/\text{cm}^2$ 的能量密度。在快速退火中获得的加热速率(heating ramp)处于所述方法所需的范围,即 10^4 - $10^7\text{K}/\text{s}$ 。出于该目的,闪光灯退火采用可见光波长范围内的光谱,而对于激光退火,则采用红外(IR)至紫外(UV)光谱的范围内的离散波长。

[0021] 在本发明的方法的一个优选实施方式中,重复两次以上其它硅层的沉积和随后的快速退火。这允许构建几微米(优选大于 $5\mu\text{m}$)的层厚度,而不会发生整个层结构体不受控制

的反应而形成硅化铜(这将导致集流体的损耗)。

[0022] 重复的Si沉积和随后的快速退火的优点在于:各序列(sequence)都伴随着具有封闭界面的稳定(“反应-中和”)的层(即,层堆叠体(stratum))的形成,其起到用于后续层堆叠体的中间层(界面)的作用。这允许层中铜的比例减少,因此在仅仅两至三个序列之后,形成硅化铜的铜-硅反应不会进行完全:铜的比例中出现梯度,并且保留纯硅用于高电容。这是由于具有界面的分层结构体中的每个层堆叠体都起到了其它层结构体的扩散阻挡层的作用而实现。此外,通过快速退火,各层(即层堆叠体)可以单独进行退火。分层结构体(stratified structure)也可被称为并被理解为层堆叠体(layer stack)。

[0023] 本发明的方法代表了一种非常简单的工艺,该工艺用于在Cu集电器和硅之间的界面处实现非常良好的黏合以及非常良好的电转变。除沉积的硅和来自铜集电器的铜以外,不需要附加的材料。

[0024] 所描述的本发明的方法的第一变型实施方式可用作与其它下述要求保护的方法步骤组合的初步工艺,这是因为表面粗糙化(作为逐个层堆叠体分离的反应的积极效果的示例)为其它层带来良好的黏合;促进柱状结构体的生长,允许实现更好的离子导电性,允许对铜比例进行控制用于下游工艺。例如,第一层可由1 μ m的硅构成,其与铜基底完全反应形成CuSi_x,通常是Cu₃Si。这导致表面粗糙化以及非常良好的对铜基底的黏合。虽然确实消耗了部分的铜基底,但是本发明的方法意味着:通过对快速退火中工艺参数的选择,反应以受控的方式进行,并防止集流体的损耗。随后制造的分层结构体在铜基底上的强黏合也可通过机械粗糙化或通过除硅以外的材料来实现。

[0025] 非常良好的对基底的黏合对于随后施加的多层堆叠体而言是至关重要的,在这样的情况下,当由于电池运行期间的嵌锂而导致体积膨胀时,随后施用的多层堆叠体不会断裂。只有通过本发明的方法才可以实现稳定的电池运行。

[0026] 这无法通过W0 2017/140581 A1中所述的方法来实现。在W0 2017/140581 A1中,仅沉积一个硅层并且对其进行闪光灯退火。在一个工艺步骤中,将电池应用所需的至多10 μ m厚度的硅层沉积在基底上,并且通过闪光灯对其进行退火。然而,以这种方式制造的层是脆弱的,容易剥落或与基底的铜完全反应,没有留下可存储的硅。

[0027] 在本发明的方法的一个优选实施方式中,在沉积其它硅层之前,施加其它层(除硅以外的层)的薄层堆叠体。其它层的薄层堆叠体可为例如碳、金属、金属氧化物或金属氮化物;更特别地,其它层的薄层堆叠体可由材料钛(Ti)、镍(Ni)、铝(Al)、锡(Sn)、金(Au)、银(Ag)、钨(W)和/或铜(Cu)中的一种形成。薄层是厚度为5~200nm的层。该厚度被定义为认为所添加的层堆叠体的所需功能足以用于制造工艺(特别是快速退火)时的厚度。

[0028] 将附加材料插入到分层硅结构体的层堆叠体中具有下述优点:铜基底中只有极小部分的铜与所施加的层发生反应,这具有良好的黏合的特别效果,此外,由于防止与其它沉积层发生反应,因此集流体中的铜不会减少。

[0029] 已经表明:在沉积除铜基底材料以外的其它层的情况下,快速退火的效果是不同的,尤其是与另外沉积到铜基底上的铜不同。其原因被认为是与硅有关的各种化学事件。结果,在所生成的阳极层中可以形成其它结构体:例如,在镍的情况下为柱状结构体,或者,在铜的情况下为树枝晶(dendrite)。树枝晶是树状或灌木状的晶体结构体。此外,还可以形成其它硅化物,与具有可忽略的嵌锂容量或不具有嵌锂容量的硅化铜相反,它们可以嵌入锂。

利用上述差异的优点是:其允许控制嵌锂过程中的硅的体积膨胀。结果,电池运行的稳定性得到显著提高。

[0030] 在镍作为其它层的薄层堆叠体的情况下,在沉积其它硅层之前,在快速退火期间,首先形成硅化镍。当所使用的快速退火是闪光灯退火时,通过闪光灯再次将镍替换为铜,闪光灯可具有0.2ms至20ms的闪光灯持续时间和 $0.6\text{J}/\text{cm}^2$ 至 $160\text{J}/\text{cm}^2$ 的能量密度,镍在层中作为纯金属保留。由于硅化镍具有相对较低的密度,因此形成相对较低密度的硅化铜。这会增强对Li嵌入的补偿。当快速退火通过激光进行时(激光退火),其以0.01ms至100ms的退火时间、 $0.1\text{J}/\text{cm}^2$ 至 $100\text{J}/\text{cm}^2$ 的能量密度以及 4°C 至 200°C 的预热或冷却进行,所述退火时间通过局部加热点的扫描速率来设定。由于该过程是非平衡过程(其只能在毫秒(ms)范围内实现),因此需要使用闪光灯或激光。

[0031] 闪光灯优选由气体放电灯组成,气体放电灯发射在可见光范围和红外线范围(400nm-800nm)之间的波长范围内的辐射的主要部分,在小于20ms的时间内以约12MW的总功率运行,使得样品表面达到至多 2000°C 的温度。闪光灯退火的目的是促进金属诱导层交换过程,也称为金属诱导结晶。

[0032] 在钛的情况下,形成硅化钛,在正确的相中,硅化钛可具有嵌锂容量(参见:XU,J.等,Preparation of TiSi_2 Powders with Enhanced Lithium-Ion Storage via Chemical Oven Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Nanomaterials 11, 2279 (2021))。这具有下述优点:Li-活性与Li-非活性之间不存在明显的界面,因此即使在循环过程中也有良好的电接触。其它金属(例如铝等)不会与硅形成任何化合物-也就是说,不会形成任何硅化物。其结果是,这些金属混合在硅中,导电性增加。在快速退火步骤中,与硬的纯硅相比,硅-金属层的形态和硬度也可得到改善。

[0033] 碳用作扩散阻挡层,用于防止来自基底/集流体的铜与下述活性层发生进一步不受控制的反应。活性层指可以向其中嵌入锂的其它硅层。

[0034] 使用碳具有下述优点:呈石墨形式的碳已经被用在锂离子电池的制造中,因此可以容易且兼容地融入到制造过程中。另一个优点是:溅射碳可以用作铜扩散阻挡层,由此减少硅化物的形成。此外,碳还具有下述优点:其重量非常轻且导电,并且可以通过锂而有效地扩散。与中间层中使用的所有其它金属相比,碳的重量以及良好的导电性和离子导电性是优点。此外,碳可用作硅/电解质界面处的保护层,这是因为碳是化学惰性的,并且如前所述,碳具有良好的 Li^+ 离子导电性。

[0035] 在本发明的方法的另一实施方式中,在快速退火之前,将金属层沉积在其它硅层上。除了目前为止所提到的性质以外,根据本发明的该变型中,存在活性层的表面由于与金属的反应而被粗糙化的可能性。这可改善离子导电性和/或电解质活性材料边界层。

[0036] 因此,在硅层上沉积附加的金属层具有下述优点:硅化物形成反应发生在与铜箔的界面处以及另外地发生在上述施加的金属层的界面处。因此,进一步确保了铜箔与硅层之间的有效黏合,同时Cu和Si形成硅化铜的反应由顶部的金属层控制。金属层可改善表面导电性。对于快速充电/放电过程而言,重要的是电池部分的高导电性以及 Li^+ 离子有效地穿透层的能力。因此,对于所有的层和界面而言,需要具有最大的导电性。例如,呈掺杂形式的Si可以是高度导电的,但是可与电解质和/或降解产物发生反应,从而形成 SiO_2 (非常好的绝缘体)或者甚至是 Li_4SiO_4 (硅酸锂)。硅酸锂是一种非常良好的绝缘体,强结合会导致

锂的损耗。因此,必须通过例如非连续/多孔表面、导电界面、可溶/软保护层来防止在整个阳极结构中发生这种情况。确切地说,这可以通过界面处的附加金属层来防止。

[0037] 在本发明的方法的一个优选实施方式中,金属层由材料钛(Ti)、镍(Ni)、铝(Al)、锡(Sn)、金(Au)、银(Ag)和/或钨(W)中的一种形成。优点是上述提到的那些。

[0038] 在本发明的方法的另一实施方式中,在将第一硅层沉积在铜基底上之前,沉积除硅以外的层,优选镍(Ni)和/或铜(Cu)。这具有下述优点:首先,可以通过快速退火来调节层要反应的程度;其次,不使用集流体的铜来形成硅化铜;相反地,金属硅化物的形成以受控的方式发生在施加的金属层(例如,镍或铜等)与随后沉积的第一硅层之间。

[0039] 以下,参考示例性实施方式更详细地说明本发明。

附图说明

[0040] 图1显示了锂离子电芯在放电期间的示例性结构和功能;

[0041] 图2显示了本发明的制造锂离子电池用硅阳极的方法的示意图:

[0042] a) 重复的用硅涂布Cu基底以及随后进行快速退火;b) 在Cu基底和Si层之间沉积薄金属层;

[0043] 图3是根据本发明的方法制造的用于稳定Si层体系的多层堆叠体结构体:(a) SEM-SE显微图, (b) SEM-BSE显微图;

[0044] 图4显示了根据本发明的方法的多层堆叠体结构体的图片:(a) 在电池运行之前, (b) 在电池运行200个循环之后;

[0045] 图5显示了根据本发明的方法的多层堆叠体结构体的另一图片。

具体实施方式

[0046] 图2a以流程图的形式显示了本发明的第一方法变型中的步骤。同时用作集流体的基底在等离子体气氛中在真空条件下进行预清洁。随后,通过物理气相沉积(例如,溅射或汽化),进行硅层堆叠体的构建。这包括硅层10的依序施加,其中,通过快速退火11(例如,闪光灯退火),对层堆叠体进行稳定化。重复的Si沉积12和随后的快速退火的优点是:在各序列中,形成具有封闭界面的稳定(“反应-中和”)的层,其起到用于后续层堆叠体的中间层(界面)的作用。

[0047] 图2b以流程图的形式显示了本发明的第二方法变型中的步骤。同时用作集流体的基底在等离子体气氛中在真空条件下进行预清洁。随后,通过物理气相沉积(例如,溅射或汽化),进行硅层堆叠体的构建,施加除硅以外的其它层的薄层堆叠体。这包括:首先,将Si层10和另一材料13(例如,碳、金属、金属氧化物或金属氮化物或铜)的薄层堆叠体施加在第一硅层上或在其它硅层上,其中,通过快速退火11对层堆叠体进行稳定化。重复的Si沉积12和附加的其它层以及随后的快速退火的优点是:例如,在钛的情况下形成硅化钛,硅化钛在正确的相中可具有锂嵌入能力。这具有下述优点:Li-活性与Li-非活性之间不存在明显的界面,因此即使在电池运行期间也有良好的电接触。其它金属(例如铝等)不会与硅形成任何化合物-也就是说,不会形成任何硅化物。其结果是,这些金属混合在硅中,并且导电性增加。在退火步骤中,与硬的纯硅相比,硅-金属层的形态和硬度也可得到改善。

[0048] 重复的Si沉积和随后的快速退火的优点在于:各序列都伴随着层中铜的比例减

少,因此在仅仅两至三个序列之后,形成硅化铜的铜-硅反应不会进行完全,并且保留纯硅。这是由于具有界面的各层堆叠体起到了其它层结构体的扩散阻挡层的作用而实现。此外,通过快速退火,各层可以单独进行退火。

[0049] 本发明的方法代表了一种非常简单的工艺,该工艺用于在Cu集电器和硅之间的界面处实现非常良好的黏合以及非常良好的电转变。除沉积的硅和来自铜集电器的铜以外,不需要附加的材料。因此,与通过传统方法制造的锂电池相比,可以进一步提高电池容量。沉积其它硅层以及随后的快速退火可用作与用于分层硅结构体的其它层的薄层堆叠体的沉积组合的初步工艺,这是因为表面粗糙化为其它层带来良好的黏合;促进柱状结构体的生长,允许实现更好的离子导电性,允许对铜比例进行控制用于下游工艺。

[0050] 图3显示了根据本发明的方法制造的多层堆叠体结构体的两个扫描电子显微镜(SEM)显微图。图3a显示了SEM-SE显微图(SE-次级电子),其中,在铜基底14上,已经施加了厚度例如为 $1\mu\text{m}$ 的硅层,通过快速退火(更特别地闪光灯退火),该层与铜基底已经形成为完全反应-中和的 CuSi_x 的薄的、粗糙的、非活性的层作为黏合层15,活性层已经沉积在黏合层15上,活性层由多层堆叠体结构体16形成,其中交替沉积硅17和铜18,并且通过快速退火已经使各层堆叠体稳定。铜层显著增加分层结构体的黏合。在图3b的SEM-BSE显微图(BSE-背散射电子)中,铜层可识别为浅色条纹。活性层(多层堆叠体结构体16)的层厚度可等于例如 $6\mu\text{m}$ 。在 2000mAh/g 时,这相当于 2.4mAh/cm^2 的电容。黏合层15的功能也可通过表面的机械粗糙化或通过除硅以外的材料来实现。

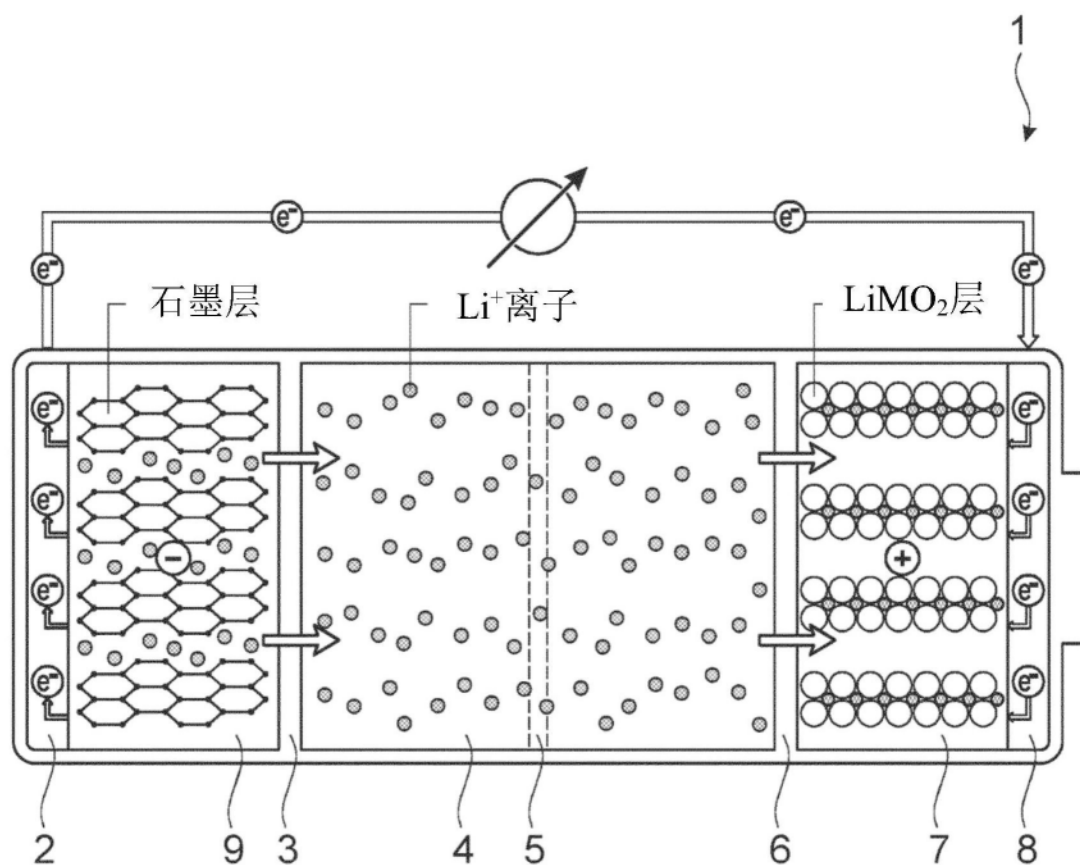
[0051] 图4a显示了电池运行之前的根据本发明的方法的多层堆叠体结构体16的图片,图4b显示了电池运行200个循环之后的相同的多层堆叠体结构体16。已经在铜基底14上施加硅化铜作为黏合层15,其通过快速退火(更特别地闪光灯退火)由沉积的硅层和铜基底的铜形成,该层使基底粗糙化。多层堆叠体结构体16已经沉积在其上,多层堆叠体结构体16由三个硅层堆叠体17和两个铜层堆叠体18构成,其中,各中间层(Si和Cu)通过快速退火来稳定化。也可以仅每两个(或更多个)硅层堆叠体需要快速退火。例如,在第一步骤中,沉积Si-Cu-Si的多层堆叠体结构体,对其进行快速退火,随后沉积Cu和Si的其它层堆叠体,依次对它们进行快速退火。本发明的方法是非常可变的。闪光/激光处理的频率越少,相应地,所节省的能量的量就越大,整个工艺的成本效益就越高。即使在电池运行200个循环之后,多层堆叠体结构体16仍被保留并且是可识别的。表面光滑且稳定。采用本发明的方法,可以为阳极产生 $10\mu\text{m}$ 厚的稳定的活性层,这相当于在 2000mAh/g 下 4mAh/cm^2 的电池单元电容(battery cell capacitance)。

[0052] 图5显示了通过本发明方法制造的其它多层堆叠体结构体16。可清晰地识别铜基底14、 CuSi_x 黏合层15、难分辨的 5nm 厚的碳层以及与铜层堆叠体18交替的五个硅层堆叠体17。每个新施加的铜层堆叠体18的厚度随着朝向顶部而增加。快速退火的脉冲持续时间为 1ms ,在第0层堆叠体、第3层堆叠体和第5层堆叠体之后,总共进行三次能量可变的闪光。在最底部的层堆叠体,快速退火中的能量输入导致Cu和Si的完全反应,以形成 CuSi_x ;在上部的层堆叠体,选择能量输入用于Cu与Si的充分部分反应,以形成 CuSi_x 。一种制造作为锂电池用阳极的硅电极的方法

[0053] [附图标记]

[0054] 1:锂离子电池

- [0055] 2:阳极侧的集电器
- [0056] 3:SEI-固体电解质界面
- [0057] 4:电解质
- [0058] 5:隔膜
- [0059] 6:导电界面 (conducting interphase);CEI-阴极-电解质界面7:阴极,正极
- [0060] 8:阴极侧的集电器
- [0061] 9:阳极、负极
- [0062] 10:溅射Si层
- [0063] 11:快速退火,例如,闪光灯退火或激光退火
- [0064] 12:重复工艺步骤13:溅射附加材料
- [0065] 14:铜基底
- [0066] 15:黏合层
- [0067] 16:多层堆叠体结构体
- [0068] 17:硅层堆叠体,其它硅层堆叠体
- [0069] 18:铜层堆叠体
- [0070] 19:其它层堆叠体
- [0071] 20:金属层



<https://www.dke.de/resource/blob/933404/dd44d15918ce4d4aefc363a4ef1490e1/kompodium-li-io-batterien-2021-de-data.pdf> - 2022-01-20

图1

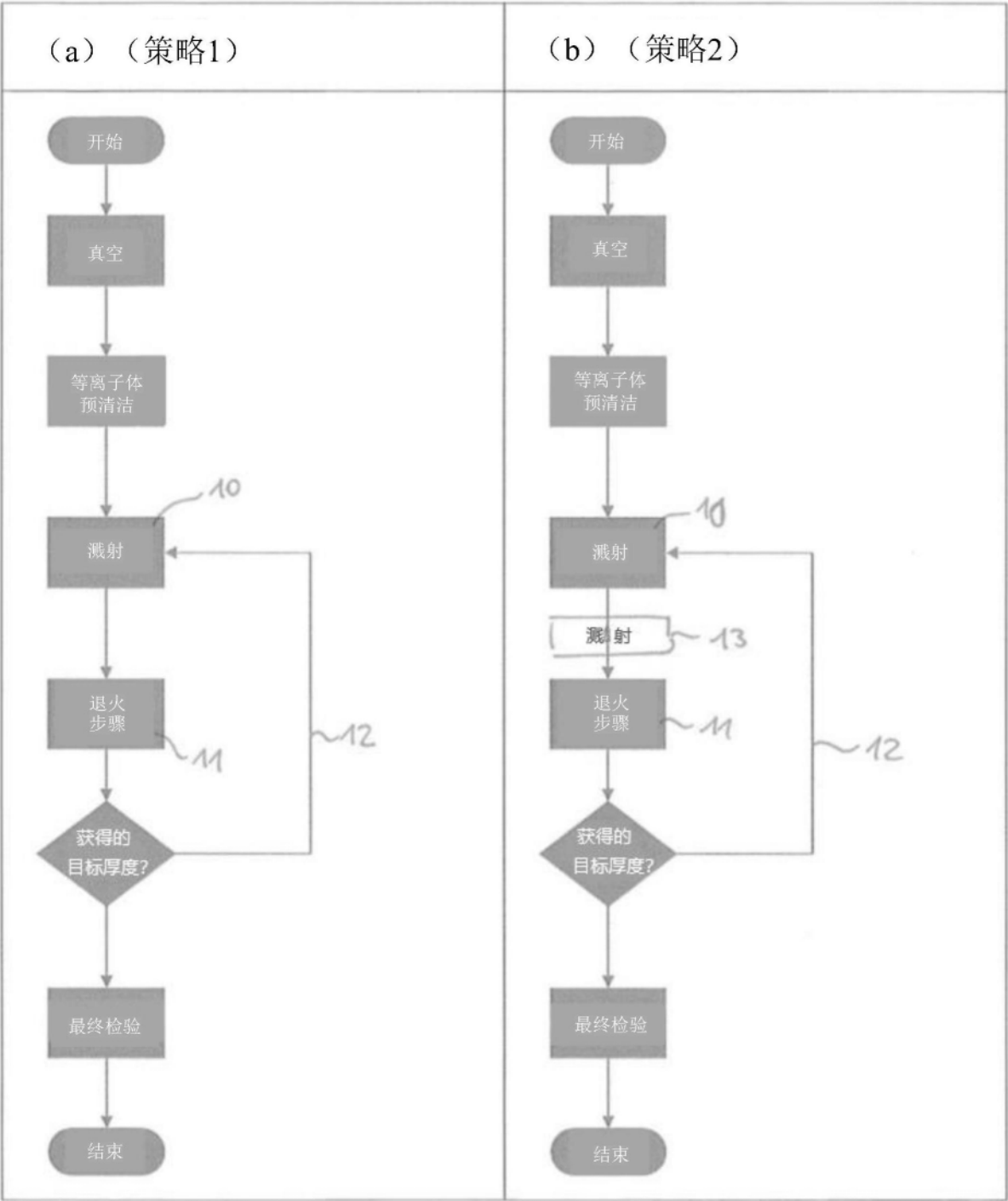
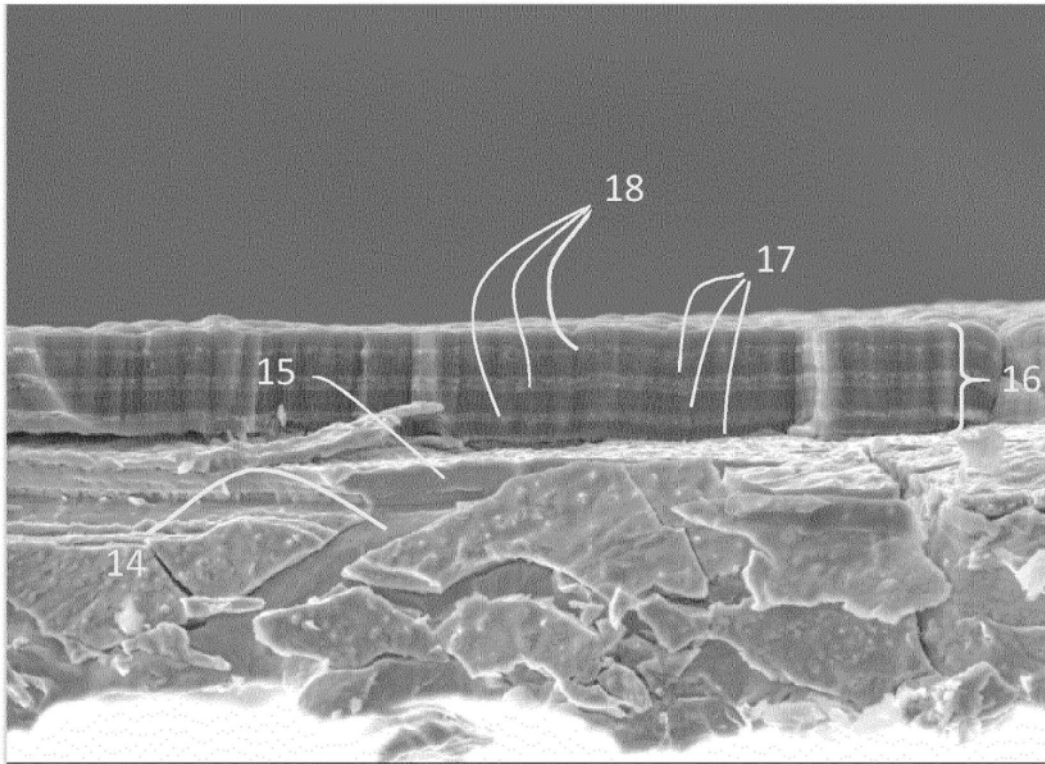


图2

(a) SEM-SE显微图



(b) SEM-BSE显微图

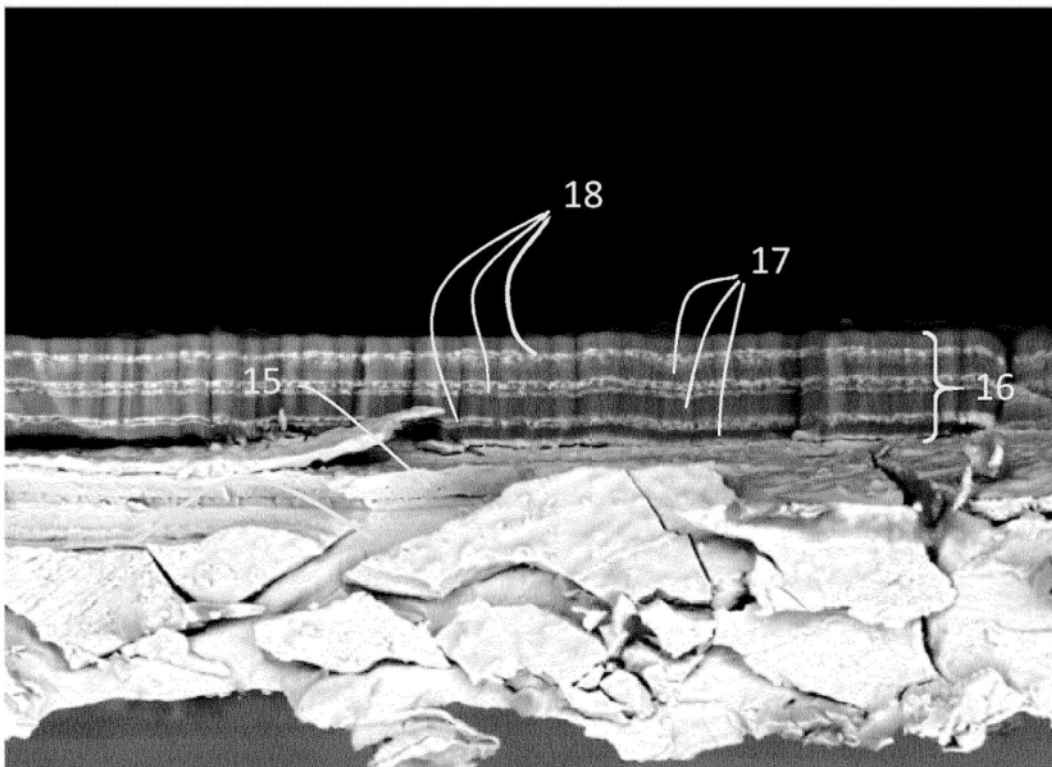
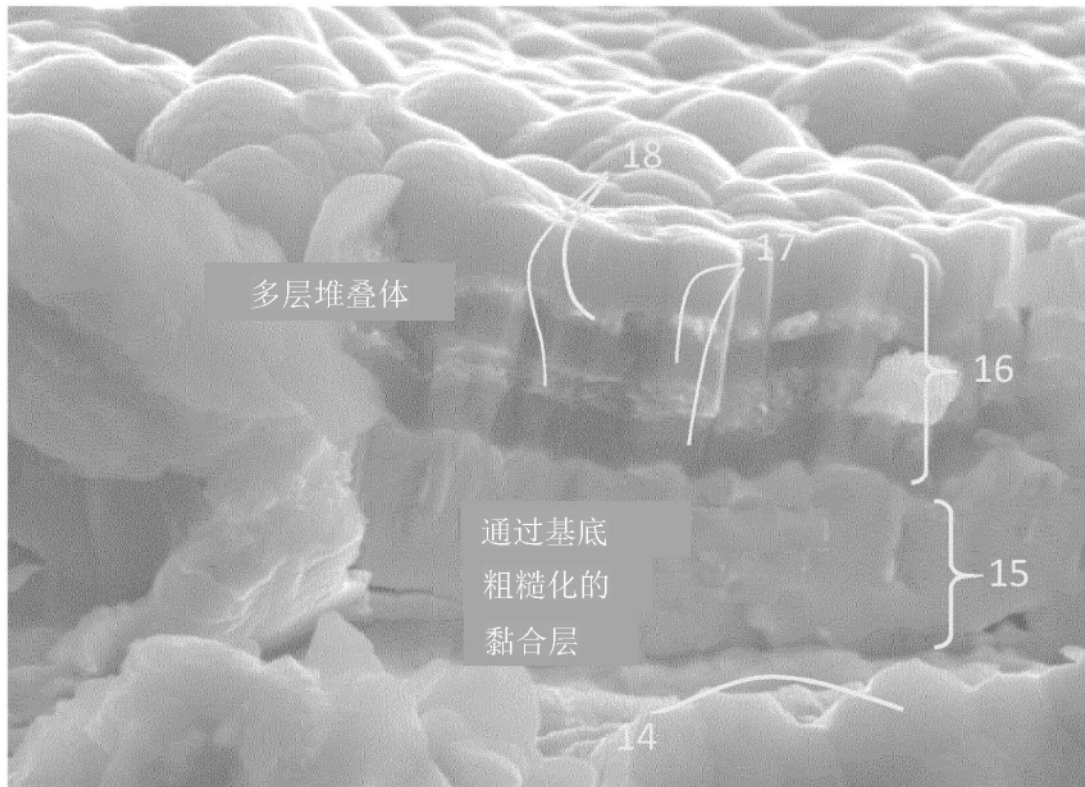


图3

(a) 电池运行之前的多层堆叠体



(b) 电池运行200个循环之后的多层堆叠体

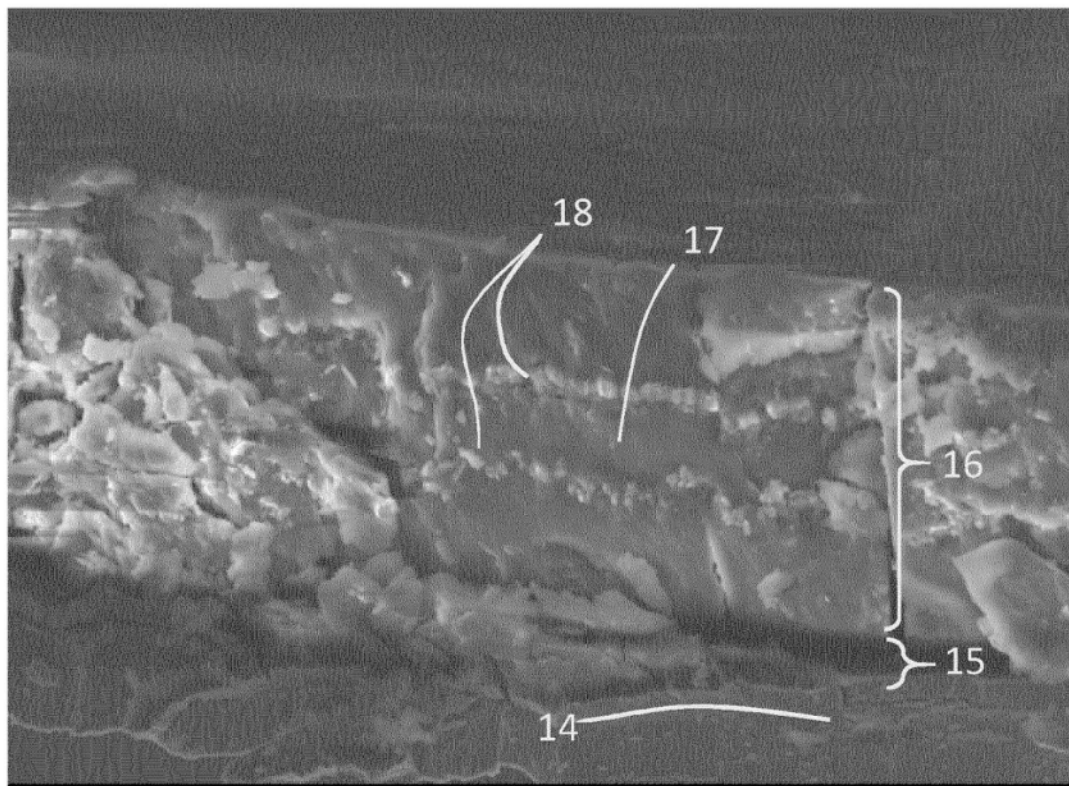


图4

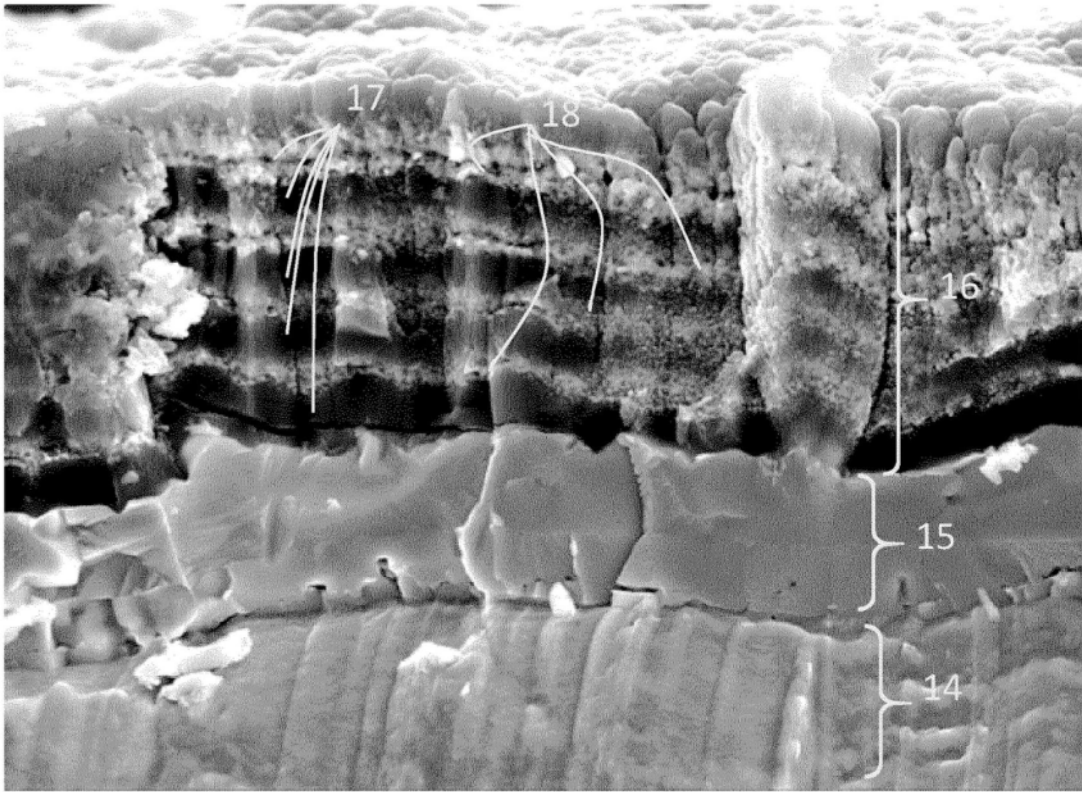


图5