



(21)申請案號：109130512

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 04 日

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

H01M4/62 (2006.01)

H01M4/04 (2006.01)

H01M4/134 (2010.01)

H01M4/1395 (2010.01)

H05H1/30 (2006.01)

(30)優先權：2019/09/06 美國

62/897,071

(71)申請人：美商 6 K 有限公司 (美國) 6K INC. (US)

美國

(72)發明人：荷曼 理查 K HOLMAN, RICHARD K. (US)；納迅 李雅 NATION, LEAH (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：7 共 40 頁

(54)名稱

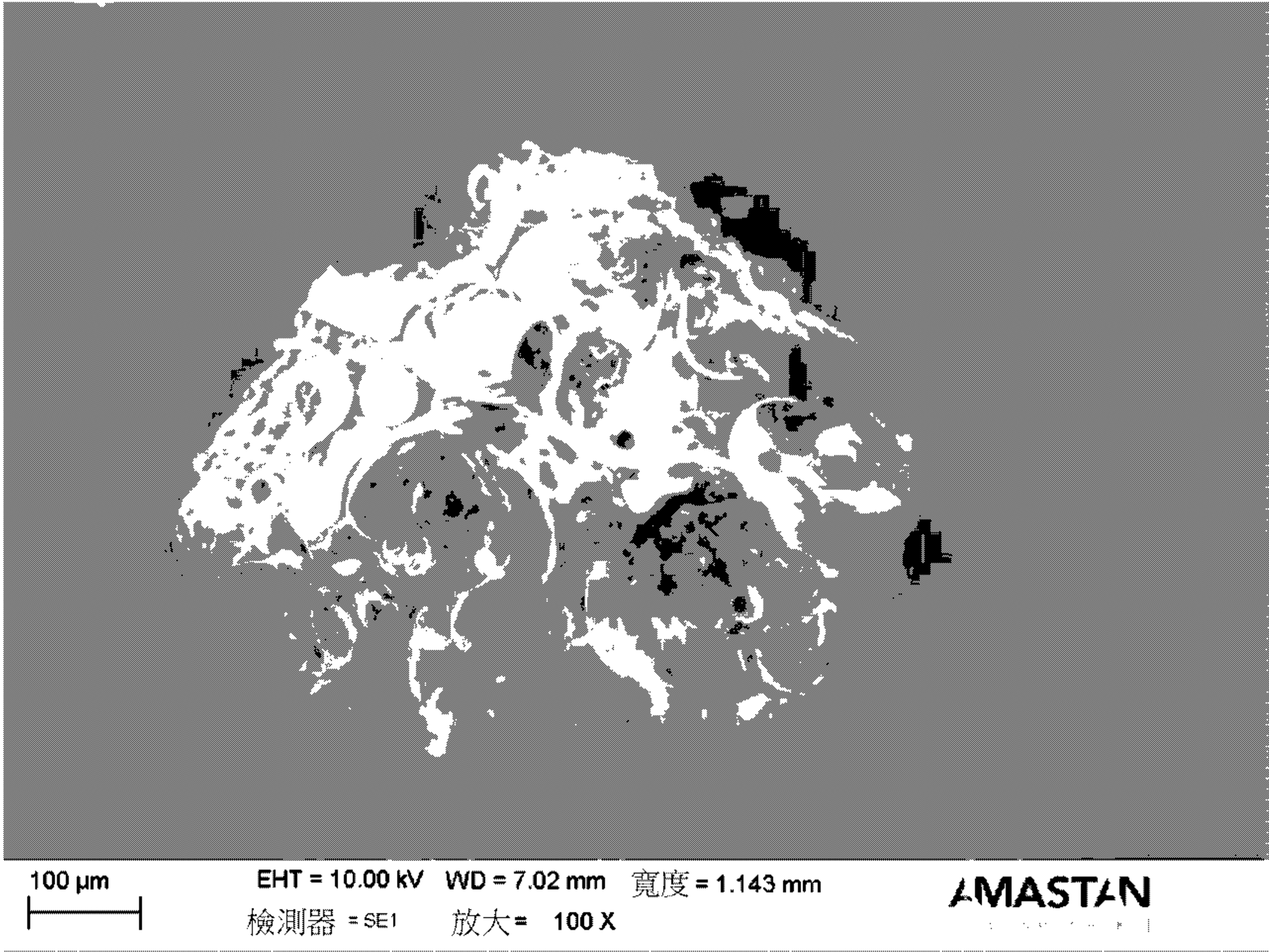
用於高能陽極材料的耐應變粒子結構及其合成方法

(57)摘要

本發明揭示耐應變粒子結構、製造此等結構之方法及形成該等結構之前驅體之實施例。於一些實施例中，該等結構可由奈米尺度壁之網路形成。可將該等結構併入粉末中，然後可將其用於許多應用，諸如微波電漿處理。

Disclosed herein are embodiments of strain tolerant particle structures, methods of manufacturing such structures, and precursors to form said structures. In some embodiments, the structures can be formed of a network of nano-scale walls. The structures can be incorporated into powders, which can then be used for any number of applications, such as microwave plasma processing.

指定代表圖：



【圖1B】



202125880

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於高能陽極材料的耐應變粒子結構及其合成方法

【英文發明名稱】

STRAIN TOLERANT PARTICLE STRUCTURES FOR HIGH ENERGY ANODE MATERIALS AND SYNTHESIS METHODS THEREOF

【中文】

本發明揭示耐應變粒子結構、製造此等結構之方法及形成該等結構之前驅體之實施例。於一些實施例中，該等結構可由奈米尺度壁之網路形成。可將該等結構併入粉末中，然後可將其用於許多應用，諸如微波電漿處理。

【英文】

Disclosed herein are embodiments of strain tolerant particle structures, methods of manufacturing such structures, and precursors to form said structures. In some embodiments, the structures can be formed of a network of nano-scale walls. The structures can be incorporated into powders, which can then be used for any number of applications, such as microwave plasma processing.

【指定代表圖】

圖1B

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於高能陽極材料的耐應變粒子結構及其合成方法

【英文發明名稱】

STRAIN TOLERANT PARTICLE STRUCTURES FOR HIGH ENERGY ANODE MATERIALS AND SYNTHESIS METHODS THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明於一些實施例中大體上係針對粉末、結構、前驅體及製造該等粉末及結構以形成耐應變材料之方法。

【先前技術】

【0002】 合金型陽極材料(包含Si、SiO及Sn合金)已成為認真研究之領域超過20年。此類材料之優點為鋰(Li)儲存容量之大的增加，或簡單地容量超過基於碳(主要石墨)之習知陽極材料，在Si之情況下相較於典型商業石墨陽極多至10x。然而，其採用作為石墨之完全替代已受極差循環壽命的阻礙。矽(Si)在完全鋰化後經歷300%體積增加，及在隨後去鋰化後經歷300%減少。此巨大體積循環導致對Si粒子之機械損傷，其導致材料斷開，與電解質反應及在鈍化時消耗鋰之新鮮表面，及因此容量損失及阻抗增長，在最壞情況下在少至幾個循環內。結果，合金陽極商業上受限於極細合金粒子與石墨之摻合物，一般在<10%之總活性材料下。有前景的循環壽命改善已藉由產生合金陽極之奈米結構(例如，Si奈米棒之陣列，其蝕刻第二相以留下奈米結構膜)所見，但是此等受限於薄膜結構及氣相沉積方法，其既不成本有效，亦不與現有鋰離子生產設備相容。

【發明內容】

【0003】 本文中揭示耐應變粒子之實施例，該粒子包含：包圍複數個空隙之複數個壁，該等壁在該粒子之總體積之10%至90%之間；及Si、Si單氧化物、Sn或Sn氧化物；其中該粒子經配置以在鋰化及去鋰化期間停留在50體積%內。

【0004】 於一些實施例中，該複數個空隙為閉孔。於一些實施例中，該複數個空隙為開孔。於一些實施例中，該複數個空隙為閉孔與開孔之混合物。於一些實施例中，該複數個壁係在該粒子之總體積之20%與50%之間。於一些實施例中，該複數個壁具有50 nm與150 nm之間之厚度。於一些實施例中，該粒子經碳塗覆。於一些實施例中，該粒子經配置以在鋰化及去鋰化期間停留在10體積%內。於一些實施例中，該粒子進一步包含過渡金屬。於一些實施例中，該粒子包含聚二甲基矽氧烷。於一些實施例中，該粒子包含二苯基矽氧烷。

【0005】 本文中亦揭示自複數個耐應變粒子形成之粉末之實施例。於一些實施例中，該粉末之D50介於0.2 μm 與100 μm 之間。

【0006】 本文中亦揭示自耐應變粒子形成之陽極之實施例。本文中亦揭示自陽極形成之電池。

【0007】 本文中亦揭示製造耐應變粉末之方法之實施例，該方法包括：製備包含Si、Si單氧化物、Sn或Sn氧化物材料及產生氣體之組分之前驅體材料；自該前驅體材料形成小滴；及使該等小滴於電漿或微波電漿炬之電漿排氣中相互作用以自該組分產生氣體及形成複數個粒子之粉末；其中該前驅體材料經配置以防止在合成期間形成之氣泡聚結及/或逃逸；及其中該粉末中之該等粒子經配置以在鋰化及去鋰化期間停留在50體積%

內。

【0008】 於一些實施例中，該前驅體材料之黏度係在3 cS與500 cS之間。於一些實施例中，該複數個粒子包含碳塗層。於一些實施例中，該複數個粒子包含 Al_2O_3 塗層。

【0009】 本文中亦揭示耐應變粒子之實施例，該耐應變粒子包含：組合物，該組合物包含：矽、錫或矽及錫之組合；過渡金屬；及二氧化矽；及包圍複數個空隙之複數個壁，該等壁係在該粒子之總體積之10%至90%之間；其中該粒子經配置以在鋰化及去鋰化期間停留在50體積%內。

【圖式簡單說明】

【0010】 圖1A至1D說明SiO粉末的實施例，該粉末具有使用50 cS聚二甲氧基矽烷(聚矽氧油)於富氧微波電漿中產生之「發泡體」粒子形態之整體孔隙度及精細SiO壁結構。

【0011】 圖2說明閉孔構型之實例。

【0012】 圖3說明開孔構型之實例。

【0013】 圖4說明圖1A之粉末之電化學結果，顯示超過1000 mAh/g第一次充電容量。

【0014】 圖5說明製備根據本發明之粉末之方法之示例性實施例。

【0015】 圖6說明根據本發明之實施例，可用於製備粉末之微波電漿炬之實施例。

【0016】 圖7A至7B說明根據本發明之側進料料斗實施例，可用於製備粉末之微波電漿炬之實施例。

【實施方式】

任何優先權申請案以引用的方式併入

【0017】 本申請案主張2019年9月6日申請之美國臨時專利申請案第62/897,071號根據35 U.S.C. § 119(c)之權益，該案全文根據37 C.F.R. § 1.57以引用的方式併入本文中。於與本申請案一起提交之申請資料單(Application Data Sheet)中識別外國或國內優先權主張之任何及所有申請案根據37 CFR 1.57以引用的方式併入本文中。

【0018】 本文中揭示用於形成多孔耐應變材料之方法、粉末/粒子、結構、及前驅體、及併入該等材料之裝置之實施例。該等材料可為耐應變合金類型之陽極之多孔粒子結構之粉末。如本文中所揭示，該粉末可藉由於電漿炬(諸如微波電漿炬)中處理某些前驅體或其他處理方法形成。該處理可包括將前驅體進料至微波電漿炬、微波電漿炬之電漿羽及/或微波電漿炬之排氣中。位置可取決於所用之原料類型變化。另外可基於不同要求選擇前驅體。要求之實例為縱橫比、粒度分佈(PSD)、化學、密度、直徑、球形度、氧合作用及孔徑。於一些實施例中，可使用以聚矽氧及二氧化矽為主的材料。於一些實施例中，可使用矽、過渡金屬及/或二氧化矽形成如本文中所討論之材料。

【0019】 具體而言，本文中揭示微米尺度粒子結構的實施例，該等結構由形成多孔「發泡體」粒子之基於合金陽極之儲存材料之奈米尺度「壁」之網路組成。此等粒子結構可形成粉末，可將該粉末併入諸如用於電池之陽極之形成中。

【0020】 圖1A至1D中顯示此結構之實例。如所示，粉末粒子係由粒子內包圍空隙之許多壁形成。組成此發泡體之該等空隙之壁或「氣泡」具有最窄尺寸(例如，「壁厚度」)在10至100奈米範圍內之特徵尺寸。因此，此等發泡體粒子可分成固相及氣相/空隙相之摻合物。固相可在粒子

之總體積之10%至90%之間，剩下其餘為空隙。

【0021】 所揭示之粒子可有利地具有尺度，該尺度可適應與鋰化/去鋰化相關之高應變。例如，結構內之空隙體積(例如，壁之間之空間)可適應壁之擴展而無顯著損壞，且無大的總體粒度改變。此為有利特徵以確保陽極電極中之粒子保持彼此接觸及集電器維持電氣連續性。另外，擴展適應允許電化學裝置不必適應電極中之巨大厚度改變，其針對裝置尺寸、複雜性、熱管理等有影響。此外，以粉末形態產生此等結構之能力意指材料不限於薄膜結構且可用作現有生產設備上之石墨粉末之置入替代。

【0022】 於一些實施例中，該發泡體結構主要為如圖2中所示之閉孔結構，意指空隙不暴露於各粒子之表面。於電化學裝置中，鈍化層可在陽極材料之所有暴露表面上形成以防止電解質與經鋰化儲存材料連續反應。為最小化與此必要鈍化相關聯之容量損失，宜將暴露之表面積之量最小化。閉孔發泡體結構防止電解質接近發泡體之內表面，從而將鈍化之不可逆容量損失最小化。

【0023】 於一些實施例中，該發泡體由如圖3中所示之開孔結構組成。該開孔結構可允許內表面利用碳或另一種導電添加劑(諸如導電聚合物)塗覆/填充以改善導電性，及若其塗覆表面及/或填充孔，則此可減少與鈍化相關聯之容量損失。亦可採用其他非導電表面層以減少鈍化反應(例如，經由原子層沉積施加、自漿液滲透之氧化鋁)。開孔亦可藉由允許電解質更好接近表面及因此更好接近用於輸送之鋰，以由於鈍化之容量損失為代價來提高功率。另一方面，該開孔結構可係不利的，因為其允許液體電解質接近發泡體之所有內表面區域，其中其必須反應以形成鈍化層，從而消耗容量。

【0024】 於一些實施例中，該發泡體具有混合開孔及閉孔結構。此可允許待調整之功率與容量損失之間之折衷，從而允許調諧。

前驅體

【0025】 本文中揭示可用於合成如所討論之耐應變高儲能材料結構的前驅體材料或前驅體材料之類別。該等結構可呈粉末形式，可應用於特定言之在充電及放電期間經歷大的循環體積變化之陽極化學，例如，Si基合金及Si-O、Sn基合金。如所提及，耐應變粉末可由「發泡體」組成，其中該發泡體之結構組分為儲存材料；該發泡體「孔」之壁在厚度方向具有奈米尺度維度，使其能承受大體積變化而無結構損傷，及空隙空間適應活性材料之體積變化(300%或更多)而無發泡體粒子之整體直徑的大變化，其可有利於設計利用此等高體積變化材料之任何裝置。否則，該孔、填充及/或系統設計將必須適應大的循環尺寸變化，從而增加成本、複雜性及空間效率低。雖然以上已描述某些化學元素，但是應瞭解，亦可利用其他元素。

【0026】 此種材料之實例前驅體將具有下列特徵：a.)含有儲存材料(例如，Si及/或Sn基材料)之來源；b.)具有在合成期間產生氣體以提供孔結構之組分(例如，OH基團、CH/CH₂/CH₃基團、N、NO基團、C或CO基團)；及c.)具有適宜性質組合(例如，黏度、表面張力)以防止在合成期間形成之氣泡聚結及/或逃逸，從而維持針對奈米孔微米尺度耐應變粒子所需之精細孔結構。藉由最佳化前驅體性質、前驅體化學、反應環境(例如，氧化、中和、還原、反應性物質等)、進料方法、及反應速率(溫度等)之組合，可撥入粒子之特定尺寸、空隙尺寸及複合發泡體結構粒子中之活性物之體積分率。雖然以上已描述某些前驅體元素，但是應瞭解，亦

可利用其他元素。

【0027】 於一些實施例中，在前驅體之分解期間產生氣體之組分(例如，以上之b)充當空隙前者。另外，使用稍微黏性液體作為前驅體可幫助保持空隙免於在反應期間進入表面或聚結，因此形成空隙發泡體結構。

【0028】 此外，可添加摻雜劑/修飾劑至所揭示之前驅體。此可包括(例如)硼、磷、氮及/或碳源。

【0029】 有利粒度可具有介於0.2 μm 與100 μm 之間(或約0.2 μm 至約100 μm)，更佳地2 μm 與30 μm 之間(或約2 μm 與約30 μm 之間)之D50。於一些實施例中，粒子可具有多至200、300、400、500、600、700、800、900或1000 μm (或約200、約300、約400、約500、約600、約700、約800、約900或約1000 μm)之D50。於一些實施例中，可使用研磨操作以將粒子帶至特定尺寸範圍。適應應變之有利孔隙度水平介於10%與90%之間(或約10%及約90%)空隙空間，較佳地在50%與80%之間(或約50%及約80%)。於一些實施例中，67%孔隙度可對應於擴展完全填充針對活性材料之300%體積擴展的可得孔空間之狀況。於一些實施例中，亦宜於前驅體中具有碳源以產生在儲存材料表面上原位形成之碳以提高導電性及降低暴露表面與所得電化學儲存裝置(「孔」)中之電解質之反應性。

【0030】 針對基於聚矽氧陽極之化學，許多材料類別可滿足用於形成空隙材料，包括(但不限於)矽烷(包括二矽烷、三矽烷、四矽烷、五環素、六矽烷、環矽烷、三乙氧基乙基矽烷、三乙氧基甲基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、二甲氧基矽烷/聚二甲氧基矽烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷、胺基矽烷)、矽醇(包括但不限於三甲基矽醇及二苯基矽二醇)、矽氧烷及聚矽氧烷(包括但不限於聚二甲基矽氧烷、六甲基二

矽氧烷、八甲基環四矽氧烷、十甲基環五矽氧烷、及十二甲基環六矽氧烷)、矽基醚(包括但不限於三甲基矽基醚(TMS)、三乙基矽基醚、第三丁基二苯基矽基(TBDPS)、第三丁基二甲基矽基(TBS/TBDMS)及三異丙基矽基(TIPS))、矽酸酯(包括原矽酸酯、間矽酸酯及焦矽酸酯，包括(但不限於)正矽酸四甲酯(TMOS)及正矽酸四乙酯(TEOS))、矽鹵化物(包括但不限於四氯化矽、四溴化矽)、有機矽基鹵化物(包括但不限於二甲基二氯矽烷、甲基三氯矽烷及三甲基矽基氯)、矽碳烯(silene)、矽烯、及原矽酸。雖然以上已描述某些化學，但是應瞭解，亦可利用其他化學。

【0031】 於一些實施例中，用於處理耐應變高能Si基陽極儲存材料粉末中之前驅體可為聚二甲基矽氧烷，例如，聚矽氧油、 $(C_2H_6OSi)_n$ 。亦可使用替代材料，諸如其他矽氧烷。例如，可使用二苯基矽氧烷。因此，應瞭解，亦可使用其他材料。聚矽氧油含有儲存材料(Si)及分解之氣體源(CH_3 、O)。取決於處理條件及製程環境(特定言之，電漿氣體組成及處理溫度)，所產生之儲存材料可自主要Si至主要SiO變化。Si及SiO可具有其自身優點，及變化之氣體組成及原料可允許在兩者之間變化。藉由改變聚二甲基矽氧烷分子之鏈長度，所得油之黏度可在極寬範圍內變化，其可用於定製空隙結構，例如，更高黏性液體將傾向於在完成轉化為儲存材料之轉化反應之前減慢氣泡聚結及爆發速率，從而有利於更大空隙尺寸及更高孔隙度。黏度可容易在幾厘沱(cS)與成百上千cS之間變化。於一些實施例中，該黏度將為3與500 (或約3與約500) cS之間。於一些實施例中，該黏度可為3與100 (或約3與約100) cS之間。於一些實施例中，該黏度可為5與50 (或約5與約50) Cs之間。於一些實施例中，該黏度可延伸上至1000 (或約1000) cS。在環境為不過度氧化之處理條件下，殘留碳可於該結構

中產生以提高導電性及降低與所得裝置中之電解質之表面反應性。

【0032】 於一些實施例中，具有約50 cS之黏度之聚矽氧油(聚二甲基矽氧烷)可破碎成小滴及進料至具有氧基電漿之微波電漿合成反應器(雖然可使用其他處理方法)。選擇小滴尺寸以產生所需最終粒度(例如，20 μm)。於一些實施例中，該等粒子可具有0.5至100 μm (或約0.5至約100 μm)之範圍。於一些實施例中，可形成大粒子，及其可經研磨或以其他方式減小尺寸，諸如通過球磨、噴射研磨等至最終靶尺寸。當小滴內之長鏈分子隨著其通過熱區時分解導致氣體(CO_2 、 H_2O 等)產生，當該氣體轉化及產生微米至亞微米尺度空隙時，其包含於小滴內，當其轉化成SiO時，該等空隙陷留於該結構中。結果為具有類發泡體結構之微米尺度粒子，其中該等氣泡「孔」之壁由Si基儲存材料(於此情況下，SiO)組成。應瞭解，亦可使用形成空隙發泡體結構之其他方法。作為一個其他實例，若矽及/或聚矽氧之漿液與如上所述之電漿反應，則可形成發泡體結構。

【0033】 於一些實施例中，電漿反應環境係更中性(例如，氬氣電漿)。此可導致形成Si優勢結構(而非在富氧電漿之情況下之SiO)。

【0034】 使用相關有機錫類別之材料，例如，錫氧烷($\text{R}_3\text{SnOSnR}_3$)，有機錫化合物/錫烷(包括但不限於三甲基-、乙基-及三丁基錫化合物，包括氧化物、氫化物及氮化物)；氫氧化三乙基錫、有機錫鹵化物、錫氧烷、乙酸三苯基錫、氫氧化三苯基錫、苯丁錫氧化物、偶氮環錫、環己錫、鹵化錫(包括氯化錫、氟化錫及有機錫鹵化物，諸如氯化三丁基錫、氯化三苯基錫)，可獲得針對Sn基合金儲存材料之相似結構。

【0035】 於一些實施例中，可使用最終尺寸減小方法(例如，介質研磨、噴射研磨等)達成靶尺寸分佈。此可或可不結合尺寸分類步驟進行。

於一些實施例中，塗覆步驟可用於密封任何開放孔，其可創建較少反應性表面。例如，可施覆碳塗層。於一些實施例中，可施覆 Al_2O_3 塗層。

【0036】 於一些實施例中，可選擇前驅體及處理條件使得碳層在粉末合成期間在合金型陽極儲存材料之表面上形成。於一些實施例中，該等前驅體可為有機或含碳化合物，及可選擇處理條件(諸如電漿氣體)以便減少碳之構成，諸如藉由控制氧含量。另外，該碳層可藉由引入含碳添加劑(諸如有機化合物或聚合物)形成。此碳層可提高導電性及可幫助維持循環下之電氣連續性，以及減少與電解質之反應。於一些實施例中，此碳層可完全封裝粒子之外表面及將不需要單獨塗覆步驟。於一些實施例中，該碳層可部分封裝粒子之外表面。於一些實施例中，可使用另外塗覆步驟以施覆該碳層。

最終材料

【0037】 於一些實施例中，最終材料(例如，處理後)可為具有內部空隙結構或「發泡體」結構之粉末，其中該發泡體中之孔之壁主要由儲能材料(例如Si基陽極材料)組成。該等孔之壁在厚度方向上係10至100 nm級別，使其耐受大體積變化(上至300%或更多，相較於標準石墨基陽極為約10%)，該大體積變化伴隨此類別之高儲能材料之鋰化及去鋰化而來。於一些實施例中，該等壁可為500 (或約500) nm或更少。於一些實施例中，該等壁可係小於200 (或約200) nm。於一些實施例中，該等壁可係小於100 (或約100) nm。於一些實施例中，該等壁可係大於50 (或約50) nm。於一些實施例中，該等壁可為50至200 (或約50至約200) nm範圍。於一些實施例中，該等壁可為50至150 (或約50至約150) nm範圍。

【0038】 該等孔之壁在鋰化後擴展至可得空隙空間及在去鋰化時收

縮回來，使得當於裝置中循環時總體粒度相對不改變。例如，於一些實施例中，體積可變化小於50%、25%、20%、15%、10%、5%、1%或0% (或小於約50%、約25%、約20%、約15%、約10%、約5%、約1%、或約0%)。此特徵對總體電化學單元設計可係有利的，因為陽極粒子之大體積變化將轉換為大的電極塗層厚度變化，其可列入最終電化學單元機械設計以及所得包之設計考慮，並且使封裝、熱管理等複雜化，以及需要降低封裝效率及增加裝置重量之應變適應特徵。不具有完整空隙及奈米尺度結構之習知經處理之Si、SiO、Sn等粉末將在循環時經歷快速機械損傷及降解，導致儲存裝置之快速失效。此外，在本發明下形成之粉末可於習知電化學單元設計中利用及在習知電池電極製造設備上處理，這是優於耐應變微觀結構之薄膜及氣相沉積方法之顯著優點，該等方法於儲能應用(諸如汽車電氣化、電網儲存等)中亦係成本過高。

【0039】 最終材料可具有以上所討論之性質，諸如關於孔隙度範圍。圖4說明本發明之粉末之電化學結果。

球形度

【0040】 於一些實施例中，藉由處理達成之最終粒子可係球形或球狀，可互換使用該等術語。

【0041】 本發明之實施例係針對製備實質上球形或球狀或已經歷顯著球化之粒子。於一些實施例中，球形、球狀或球化粒子係指具有較某個臨限值更大之球形度之粒子。粒子球形度可藉由以下計算得：利用匹配該粒子之體積之體積V，使用下列方程式，計算球體之表面積A_{s,理想}：

$$r_{理想} = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}$$
$$A_{s,理想} = 4\pi r_{理想}^2$$

及然後比較該理想化之表面積與該粒子之表面積測量值 $A_{s, 實際}$ ：

$$\text{球形度} = \frac{A_{s, 理想}}{A_{s, 實際}}。$$

【0042】 於一些實施例中，粒子可具有大於0.5、0.6、0.7、0.75、0.8、0.9、0.91、0.95或0.99（或大於約0.5、約0.6、約0.7、約0.75、約0.8、約0.9、約0.91、約0.95或約0.99）之球形度。於一些實施例中，粒子可具有0.75或更大或0.91或更大（或約0.75或更大或約0.91或更大）之球形度。於一些實施例中，粒子可具有小於0.5、0.6、0.7、0.75、0.8、0.9、0.91、0.95或0.99（或小於約0.5、約0.6、約0.7、約0.75、約0.8、約0.9、約0.91、約0.95或約0.99）之球形度。於一些實施例中，若粒子具有上述球形度值中之任一者或以上之球形度，則認為其係球形、球狀或球化，及於一些較佳實施例中，若粒子之球形度為或約0.75或更大或為或約0.91或更大，則認為其係球形。

【0043】 於一些實施例中，給定粉末內之所有粒子之中值球形度可係大於0.5、0.6、0.7、0.75、0.8、0.9、0.91、0.95或0.99（或大於約0.5、約0.6、約0.7、約0.75、約0.8、約0.9、約0.91、約0.95或約0.99）。於一些實施例中，給定粉末內之所有粒子之中值球形度可係小於0.5、0.6、0.7、0.75、0.8、0.9、0.91、0.95或0.99（或小於約0.5、約0.6、約0.7、約0.75、約0.8、約0.9、約0.91、約0.95或約0.99）。於一些實施例中，若針對給定粉末量測之粒子之所有或臨限值百分比（如由以下分率中之任一者所述）具有大於或等於上述球形度值中之任一者之中值球形度，則認為粉末係經球化，及於一些較佳實施例中，若粒子之所有或臨限值百分比具有為或約0.75或更大或為或約0.91或更大之中值球形度，則認為粉

末係經球化。

【0044】 於一些實施例中，可在給定球形度臨限值(諸如上述)以上之粉末內之粒子之分率可係大於50%、60%、70%、80%、90%、95%或99% (或大於約50%、約60%、約70%、約80%、約90%、約95%或約99%)。於一些實施例中，可在給定球形度臨限值(諸如上述)以上之粉末內之粒子之分率可係小於50%、60%、70%、80%、90%、95%或99% (或小於約50%、約60%、約70%、約80%、約90%、約95%或約99%)。

【0045】 粒度分佈及球形度可藉由任何適宜已知技術，諸如藉由SEM、光學顯微鏡、動態光散射、雷射繞射、使用影像分析軟體之人工量測尺寸(例如對相同材料部分或樣品之至少三個影像內約15至30次量測/影像)及任何其他技術測定。

【0046】 所揭示之方法之實施例可包括使用粉末進料器將粉末進料至微波產生之電漿中，其中功率密度、氣體流量及滯留時間經控制。處理參數(諸如功率密度、電漿中之粉末之流率及滯留時間)可取決於粉末材料之物理特性，諸如熔點及熱導率。該功率密度可為20 W/cm³至500 W/cm³ (或約20 W/cm³至約500 W/cm³)之範圍。總氣體流量可為0.1 cfm至50 cfm (或約0.1 cfm至約50 cfm)之範圍，及滯留時間可自1 ms至10 sec (或約1 ms至約10 sec)調整。處理參數之此範圍將覆蓋具有寬範圍之熔點及熱導率之材料之所需處理參數。

【0047】 不同環境氣體可用於不同應用。

電漿處理

【0048】 以上揭示之粒子/結構/粉末/前驅體可用於許多不同處理程序中。例如，噴霧/火焰熱解、射頻電漿處理及高溫噴霧乾燥器全部可使

用。下列揭示內容係關於微波電漿處理，但是本發明不如此限制。

【0049】 本文中所揭示之前驅體可經充分攪拌及然後通過過濾膜(諸如具有0.05 μm 至0.6 μm 之孔徑)過濾以產生無沉降物或不溶雜質之乾淨溶液。可將所得溶液前驅體轉移至容器中，其中將其進料至位於微波電漿炬之頂部之製造小滴之裝置中。前驅體容器之實施例包括槽、腔、注射器或料斗燒杯。自該前驅體容器，原料可朝向製造小滴之裝置進料。製造小滴之裝置之一些實施例包括噴霧器及霧化器。小滴製造器可產生具有範圍在約5 μm 至200 μm 之直徑之溶液前驅體小滴。可將該等小滴進料至微波電漿炬、微波電漿炬之電漿羽及/或微波電漿炬之排氣中。因為各小滴於藉由微波電漿炬創建之電漿熱區內加熱，前驅體熱解/處理可發生。電漿氣體可為氧氣、氫氣、氮氣、氬氣、氫氣或其混合物。

【0050】 於一些實施例中，該製造小滴之裝置可位於微波電漿炬之側面。原料材料可藉由製造小滴之裝置自微波電漿炬之側面進料。該等小滴可自任何方向進料至微波產生之電漿。

【0051】 非晶型材料可於前驅體經熱解/處理成所需材料後產生及然後在足以防止原子達到結晶狀態之速率下冷卻。冷卻速率可藉由於高速氣體物流中處理之0.05至2秒內淬火材料來達成。高速氣體物流溫度可係於-200°C至40°C之範圍內。

【0052】 或者，當電漿長度及反應器溫度足以提供具有原子擴散至其熱力學有利結晶位置必要之時間及溫度之粒子時，可產生結晶材料。電漿長度及反應器溫度可利用諸如功率(2至120kW)、炬參數(0.5至4")、反應器長度(0.5至30')、氣體流率(1至20 CFM)、氣體流動特性(層流或湍流)及炬類型(層流或湍流)之參數調整。在合適溫度下之更長時間導致更

多結晶度。關於溫度，對於給定材料其需要正好合適。太低溫度將不導致結晶(若 $t < \text{結晶溫度}$)。太高溫度將導致熔化或甚至可蒸發。

【0053】 可最佳化處理參數以獲得最大球化，這取決於原料初始條件。針對各原料特性，可針對特定結果將處理參數最佳化。美國專利公開案第2018/0297122號、US 8748785 B2及US 9932673 B2揭示可用於所揭示方法中之某些處理技術，尤其針對微波電漿處理。因此，美國專利公開案第2018/0297122號、US 8748785 B2及US 9932673 B2之全文以引用的方式併入及所述之技術應視為適用於本文中所述之原料。

【0054】 本發明之一個態樣涉及一種使用微波產生之電漿球化之方法。粉末原料於惰性及/或還原氣體環境中夾帶並注射至微波電漿環境中。在注入熱電漿(或電漿羽或排氣)中後，該原料經球化及釋放至填充有惰性氣體之室中及引導進入儲存其之密封轉筒中。此製程可在大氣壓下，於部分真空中，或在較大氣壓稍更高壓力下進行。於替代實施例中，該製程可於低、中等或高真空環境中進行。該製程可連續運行及當轉筒用球化粒子填滿時，更換該等轉筒。

【0055】 冷卻處理參數包括(但不限於)冷卻氣體流率、經球化粒子於熱區中之滯留時間、及冷卻氣體之組成或製備。例如，粒子之冷卻速率或淬火速率可藉由增加冷卻氣體之流率而增加。冷卻氣體越快流過退出電漿之球化粒子，淬火速率越高，從而允許鎖定某些所需微觀結構。亦可調整粒子在電漿之熱區內之滯留時間以提供對所得微觀結構之控制。即，粒子暴露於電漿中之時間長度決定粒子之熔化程度(即，熔化之粒子表面與粒子之內部大多數部分或核相比)。因此，熔化程度影響固化所需之冷卻程度及因此其為冷卻製程參數。微觀結構變化可在整個粒子中或僅其一部

分併入，這取決於粒子融化之程度。滯留時間可藉由調整熱區內之粒子注射速率及流率(及條件，諸如層流或湍流)之此等操作變數來調整。亦可使用設備變化來調整滯留時間。例如，滯留時間可藉由改變熱區之橫斷面面積來調整。

【0056】 可改變或控制之另一冷卻處理參數為冷卻氣體之組成。某些冷卻氣體較其他氣體更導熱。例如，認為氦氣為高度導熱氣體。冷卻氣體之導熱性越高，經球化粒子可更快地經冷卻/淬火。藉由控制冷卻氣體之組成(例如，控制高導熱氣體與較不導熱氣體之數量或比率)，可控制冷卻速率。

【0057】 於一個示例性實施例中，惰性氣體經連續淨化以移除粉末進料料斗內之氧氣。然後將連續體積之粉末進料於惰性氣體中夾帶及進料至微波產生之電漿中用於脫氫或用於組成/維持經球化粒子之純度。於一個實例中，該微波產生之電漿可使用微波電漿炬產生，如美國專利公開案第US 2013/0270261號及/或美國專利案第8,748,785號、第9,023,259號、第9,259,785號及第9,206,085號中所述，該等案各者之全文以引用的方式併入本文中。於一些實施例中，該等粒子暴露於微波產生之電漿內之介於4,000 K與8,000 K之間之均勻(或不均勻)溫度譜中。於一些實施例中，該等粒子暴露於微波產生之電漿內之介於3,000 K與8,000 K之間之均勻溫度譜中。於電漿炬內，粉末粒子經快速加熱及融化。當製程內之粒子夾帶於惰性氣體(諸如氬氣)中時，通常粒子之間之接觸係最小，極大降低粒子團聚之發生。因此，極大降低或消除製程後篩分的需求，及所得粒度分佈可實際上與輸入進料材料之粒度分佈相同。於示例性實施例中，進料材料之粒度分佈維持於最終產品中。

【0058】 於電漿、電漿羽或排氣內，由於液體表面張力，融化之材料經內在球化。當微波產生之電漿展示實質上均勻溫度譜時，可達成粒子之超過90%球化（例如，91%、93%、95%、97%、99%、100%）。於退出電漿後，在進入收集箱之前將粒子冷卻。當收集箱裝滿時，可將其移除及視需要用空箱替換而不停止製程。

【0059】 於一個示例性實施例中，包圍粉末化進料之惰性氣體經連續淨化以移除粉末進料料斗內之氧氣。然後將連續體積之粉末進料夾帶於惰性氣體內及進料至微波產生之電漿中用於組成/維持經球化粒子之純度。於一個實施例中，該微波產生之電漿可使用微波電漿炬產生，如美國專利公開案第US 2013/0270261號及/或美國專利案第8,748,785號中所述，該等案各者之全文係以引用的方式併入本文中。於一些實施例中，該等粒子暴露於微波產生之電漿內之介於4,000 K與8,000 K之間之均勻溫度譜中。於電漿炬內，粉末粒子經快速加熱及融化。當製程內之粒子夾帶於惰性氣體(諸如氬氣)中時，通常粒子之間之接觸係最小，極大降低粒子團聚之發生。因此，極大降低或消除製程後篩分的需求，及所得粒度分佈可實際上與輸入進料材料之粒度分佈相同。於示例性實施例中，進料材料之粒度分佈維持於最終產品中。

【0060】 於電漿內，由於液體表面張力，融化之材料經內在球化。當微波產生之電漿展示實質上均勻溫度譜時，可達成粒子之超過90%球化（例如，91%、93%、95%、97%、99%、100%）。於實施例中，藉由用微波產生之電漿處理，解決，或於一些實例中，部分控制球化及定製(例如，改變、操作、控制)微觀結構二者。於退出電漿後，在進入收集箱之前將粒子冷卻。當收集箱裝滿時，可將其移除及視需要用空箱替換而不停

止製程。

【0061】 圖5為說明根據本發明之一實施例，用於製備球形粉末之示例性方法(250)之流程圖。於此實施例中，方法(250)藉由將進料材料引入電漿炬(255)中開始。於一些實施例中，該電漿炬為微波產生之電漿炬或RF電漿炬。於電漿炬內，將進料材料暴露於電漿中，從而引起材料熔化，如上所述(260)。熔化之材料藉由表面張力球化，如上所討論(260b)。於退出電漿後，產品冷卻及固化，以球形鎖定及然後收集(265)。

【0062】 如上所討論，該電漿炬可為微波產生之電漿或RF電漿炬。於一個示例性實施例中，AT-1200旋轉粉末進料機(購自Thermach Inc.)允許粉末之進料速率之良好控制。於替代實施例中，可使用其他適宜裝置(諸如流化床進料機)將粉末進料至電漿中。可在恆定速率下引入進料材料，並且可調整速率使得粒子在隨後處理步驟期間不團聚。於另一示例性實施例中，首先將待處理之進料材料篩分及根據其直徑分類，其中最小直徑為1微米(μm)及最大直徑為22 μm ，或最小為5 μm 及最大為15 μm ，或最小為15 μm 及最大為45 μm ，或最小為22 μm 及最大為44 μm ，或最小20 μm 至最大63 μm ，或最小為44 μm 及最大為70 μm ，或最小為70 μm 及最大為106 μm ，或最小105 μm 至最大150 μm ，或最小為106 μm 及最大為300 μm 。應瞭解，此等上限值及下限值僅出於說明目的提供，及可於其他實施例中使用替代尺寸分佈值。此消除電漿之熱區以上之輕粒子之再循環及亦確保存在於電漿中之製程能量足以將粒子熔化而不蒸發。預篩選允許使粒子熔化而不蒸發材料所必需之微波功率之有效分配。

【0063】 於一些實施例中，箱之環境及/或密封要求經小心控制。

即，為防止粉末之污染或潛在氧化，箱之環境及/或密封係根據應用定製。於一個實施例中，該等箱係在真空下。於一個實施例中，該等箱於用根據本發明技術產生之粉末填充後密封。於一個實施例中，該等箱用惰性氣體(諸如例如，氬氣)填充。因為製程之連續性，一旦箱填滿，則可將其移除及視需要用空箱替換而不停止電漿製程。

【0064】 根據本發明之方法及製程可用於製備粉末，諸如球形粉末。

【0065】 於一些實施例中，可控制本文中所討論之處理(諸如微波電漿處理)以防止及/或最小化使原料在熔化期間逸出之某些要素，其可維持所需組成/微觀結構。

【0066】 圖6說明根據本發明之實施例，示例性微波電漿設備2，其包含可用於製備粉末之微波電漿炬3。如上所討論，可將進料材料9、10引入微波電漿炬3中，該微波電漿炬3維持微波產生之電漿11。於一個示例性實施例中，夾帶氣流及護套流(向下箭頭)可通過入口5注射以在經由微波輻射源1將電漿11點火之前於電漿炬內創建流動條件。於一些實施例中，夾帶流及護套流均係軸對稱及層流，而於其他實施例中，該等氣流係湍流。進料材料9經軸向引入微波電漿炬中，其中其藉由引導該等材料朝向電漿之氣流夾帶。如上所討論，該等氣流可由週期表之稀有氣體行，諸如氦氣、氖氣、氬氣等組成。於微波產生之電漿內，將進料材料熔化以將該等材料球化。入口5可用於引入處理氣體以夾帶及加速粒子9、10沿著軸線12朝向熱區6及電漿11。首先，粒子9藉由使用通過電漿炬內之環狀間隙創建之核心層流氣流(上箭頭組)夾帶而加速。第二層流(下箭頭組)可通過第二環狀間隙創建以提供介電炬3之內壁之層流護套以保護其免於由

於來自電漿11之熱輻射而熔化。於示例性實施例中，該等層流引導粒子9、10沿著儘可能接近軸線12之路徑朝向電漿11，使該等粒子暴露於電漿內之實質上均勻溫度下。於一些實施例中，存在適宜流動條件以防止粒子10到達電漿炬3之內壁，其中電漿附著可發生。藉由朝向微波電漿11之氣流引導之粒子9、10各經歷均勻熱處理。可調整微波產生之電漿之各種參數以及粒子參數以達成所需結果。此等參數可包括微波功率、進料材料尺寸、進料材料插入速率、氣體流率、電漿溫度、滯留時間及冷卻速率。於一些實施例中，在退出電漿11後，該冷卻或淬火速率不小於 10^{+3} °C/sec。如上所討論，於此特定實施例中，氣流係層流；然而，於替代實施例中，旋流或湍流可用於引導進料材料朝向電漿。

【0067】 圖7A至B說明示例性微波電漿炬，其包含側面進料料斗而非圖6之實施例中所示之頂部進料料斗，因此允許下游進料。因此，於此實施中，將原料於微波電漿炬施用器後注射以供於微波電漿炬之「羽」或「排氣」中處理用。因此，微波電漿炬之電漿在電漿炬之出口端處接合以允許原料之下游進料，與關於圖6所討論之頂部進料(或上游進料)相反。此下游進料可有利地延長炬之壽命，因為熱區經無限保護免於任何材料在熱區內襯之壁上沉積。此外，其允許在適於粉末之最佳熔化之溫度下通過溫度水平及滯留時間之精確定靶接合電漿羽下游。例如，存在於含有電漿羽之淬火容器中使用微波粉末、氣流及壓力來分度羽之長度的能力。

【0068】 一般而言，下游球化方法可利用兩個主要硬體配置以建立穩定電漿羽，其為以下：諸如美國專利公開案第2018/0297122號中所述之環形炬，或US 8748785 B2及US 9932673 B2中所述之渦流炬。圖7A及圖7B二者均顯示可利用環形炬或渦流炬實施之方法之實施例。在電漿炬

之出口處與電漿羽緊密耦接之進料系統係用於將粉末軸線對稱地進料以保留製程均勻性。其他進料配置可包含包圍電漿羽之一或若干個個別進料噴嘴。原料粉末可自任何方向進入電漿並且可以圍繞電漿以 360° 進料。原料粉末可在沿著電漿羽之長度在特定位置處進入電漿，其中針對粒子之充分熔化已量測特定溫度及預估滯留時間。熔化之粒子退出電漿進入密封室中，其中將粒子淬火，然後收集。

【0069】 可將進料材料314引入微波電漿炬302中。料斗306可用於在將進料材料314經由進料器308進料至微波電漿炬302、羽或排氣中之前，儲存該進料材料314。進料材料314可以與電漿炬302之縱向方向成任何角度注射。 5° 、 10° 、 15° 、 20° 、 25° 、 30° 、 35° 、 40° 、 45° 、 50° 或 55° 。於一些實施例中，原料可以大於 5° 、 10° 、 15° 、 20° 、 25° 、 30° 、 35° 、 40° 、 45° 、 50° 或 55° 之角度注射。於一些實施例中，原料可以小於 5° 、 10° 、 15° 、 20° 、 25° 、 30° 、 35° 、 40° 、 45° 、 50° 或 55° 之角度注射。於替代實施例中，原料可沿著電漿炬之縱向軸線注射。可將微波輻射通過波導304帶入電漿炬。將進料材料314進料至電漿室310且放置成與藉由電漿炬302產生之電漿接觸。當與電漿、電漿羽或電漿排氣接觸時，該進料材料熔化。雖然仍於電漿室310中，該進料材料314冷卻及固化，之後收集至容器312中。或者，該進料材料314可退出電漿室310，同時仍於熔化相中及在電漿室外冷卻並固化。於一些實施例中，可使用淬火室，其可使用或可不使用正壓。雖然與圖6分開描述，但是應瞭解，圖7A至7B之實施例使用與圖6之實施例相似特徵及條件。

【0070】 於一些實施例中，下游注射方法之實施可使用下游渦流、擴展之球化或淬火。下游渦流係指可自電漿炬下游引入之另外渦流組件以

保持粉末遠離管壁。擴展之球化係指為提供粉末更長滯留時間之擴展之電漿室。於一些實施中，其可不使用下游渦流、擴展之球化或淬火。於一些實施例中，其可使用下游渦流、擴展之球化或淬火中之一者。於一些實施例中，其可使用下游渦流、擴展之球化或淬火中之兩者。

【0071】 粉末自下注射可導致減少或消除微波區中之電漿管塗層。當塗層變得太實質時，微波能量被屏蔽進入電漿熱區及減少電漿耦合。有時，電漿甚至可熄滅及變得不穩定。電漿強度減少意味著粉末之球化程度減少。因此，藉由將原料在微波區下方進料及在電漿炬之出口處接合電漿羽，消除此區域中之塗層且至電漿耦合之微波粉末保持恆定通過製程，從而允許適當球化。

【0072】 因此，下游方法宜可允許長持續時間運行該方法，因為塗層問題減少。另外，下游方法允許注射更多粉末之能力，因為不必最小化塗層。

【0073】 應瞭解，自上述描述揭示本發明處理方法，前驅體、陽極及粉末。雖然已描述若干組分、技術及態樣具有一定程度之特殊性，但是顯示可在不背離本發明之精神及範圍下於本文中上述之特定設計、構造及方法中做出許多變化。

【0074】 本發明於分開實施之上下文中描述之某些特徵亦可與單一實施組合實施。相反地，於單一實施之上下文中描述之各種特徵亦可於多個實施中分開地或以任何適宜子組合實施。此外，雖然以上可將特徵描述為於某些組合中起作用，但是於一些情況下，可將來自主張之組合之一或多個特徵自該組合切離，及該組合可主張為任何子組合或任何子組合之變型。

【0075】此外，雖然可於繪圖中描繪或於本說明書中以特定順序描述方法，但是此等方法不必以所示特定順序或以依序進行，及不必進行所有方法以達成所需結果。未描繪或描述之其他方法可併入示例性方法及製程中。例如，可在所述方法中之任一者之前、之後、同時或之間進行一或多種另外方法。另外，該等方法可於其他實施中重新排列或重新定序。同樣，於上述實施中之各種系統組件之分離不應理解為所有實施中需要此分離，及應理解為所述組件及系統一般可於單一產品中整合在一起或封裝成多個產品。此外，其他實施係於本發明之範圍內。

【0076】除非另有明確指定，或如所用之上下文內原本理解，否則條件性語言，諸如「可(can/could/might/may)」一般旨在表示某些實施例包含或不包含某些特徵、要素及/或步驟。因此，此條件性語言一般不旨在暗示特徵、要素及/或步驟以任何方式為一或多個實施例所需。

【0077】除非另有明確指定，否則連接性語言，諸如短語「X、Y及Z中之至少一者」如所用之上下文內原本理解，一般表示條項、術語等可為X、Y或Z。因此，此連接性語言一般不旨在暗示某些實施例需要存在X中之至少一者、Y中之至少一者及Z中之至少一者。

【0078】如本文中所用，本文中所用之程度之語言，諸如術語「約(approximately/about)」、「一般」及「實質上」表示與仍執行所需功能或達成所需結果之與陳述值、量或特徵接近之值、量或特徵。例如，術語「約(approximately/about)」、「一般」及「實質上」可係指小於或等於陳述量之10%內，小於或等於陳述量之5%內，小於或等於陳述量之1%內，小於或等於陳述量之0.1%內，及小於或等於陳述量之0.01%內之量。若陳述量為0（例如，無，不具有），則以上詳述之範圍可為特定範圍，且

不於該值之特定%內。例如，小於或等於陳述量之10 wt./vol. %內，小於或等於陳述量之5 wt./vol. %內，小於或等於陳述量之1 wt./vol. %內，小於或等於陳述量之0.1 wt./vol. %，及小於或等於陳述量之0.01 wt./vol. %內。

【0079】 本文中揭示之結合各種實施例之任何特定特徵、態樣、方法、性質、特性、品質、屬性、要素或類似者可用於本文中所闡述之所有其他實施例中。此外，應知曉，可使用適用於進行所詳述之步驟之任何裝置實踐本文中所述之任何方法。

【0080】 雖然已詳細描述許多實施例及其變型，但是使用其之其他修改及方法將對熟習此項技術者顯然。因此，應瞭解，在不背離本文中獨特且發明性揭示內容或申請專利範圍之範圍下，各種應用、修改、材料及取代可由等效物構成。

【符號說明】

【0081】

- 1:微波輻射源
- 2:微波電漿設備
- 3:微波電漿炬
- 5:入口
- 6:熱區
- 9:進料材料
- 10:進料材料
- 11:電漿
- 12:軸線

- 250:方法
- 255:將進料材料引入電漿炬
- 260:將進料材料暴露於電漿
- 260b:使進料材料球化至電漿
- 265:收集球形粉末
- 302:微波電漿炬
- 304:波導
- 306:料斗
- 308:進料器
- 310:電漿室
- 312:容器
- 314:進料材料

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種耐應變粒子，其包含：

包圍複數個空隙之複數個壁，該等壁係在該粒子之總體積之10至90%之間；及

Si、Si單氧化物、Sn或Sn氧化物；

其中該粒子經配置以在鋰化及去鋰化期間停留在50體積%內。

【請求項2】

如請求項1之粒子，其中該複數個空隙為閉孔。

【請求項3】

如請求項1之粒子，其中該複數個空隙為開孔。

【請求項4】

如請求項1之粒子，其中該複數個空隙為閉孔及開孔之混合物。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之粒子，其中該複數個壁係在該粒子之總體積之20%與50%之間。

【請求項6】

如請求項1至5中任一項之粒子，其中該複數個壁具有50 nm與150 nm之間之厚度。

【請求項7】

如請求項1至6中任一項之粒子，其中該粒子經碳塗覆。

【請求項8】

如請求項1至7中任一項之粒子，其中該粒子經配置以在鋰化及去鋰

化期間停留在10體積%內。

【請求項9】

如請求項1至8中任一項之粒子，其中該粒子進一步包括過渡金屬。

【請求項10】

如請求項1至9之粒子，其中該粒子包括聚二甲基矽氧烷。

【請求項11】

如請求項1至9之粒子，其中該粒子包括二苯基矽氧烷。

【請求項12】

一種自複數個如請求項1至11中任一項之粒子形成的粉末。

【請求項13】

如請求項12之粉末，其中該粉末之D50介於0.2 μm 與100 μm 之間。

【請求項14】

一種自如請求項1至11中任一項之粒子形成的陽極。

【請求項15】

一種自如請求項14之陽極形成的電池。

【請求項16】

一種製造耐應變粉末之方法，該方法包括：

製備包含Si、Si單氧化物、Sn或Sn氧化物材料及產生氣體之組分之前驅體材料；

自該前驅體材料形成小滴；及

使該等小滴於電漿或微波電漿炬之電漿排氣中相互作用以自該組分產生氣體及形成複數個粒子之粉末；

其中該前驅體材料經配置以防止在合成期間形成之氣泡聚結及/或逃

逸；及

其中該粉末中之該等粒子經配置以在鋰化及去鋰化期間停留在50體積%內。

【請求項17】

如請求項16之方法，其中該前驅體材料之黏度係在3 cS與500 cS之間。

【請求項18】

如請求項16或17之方法，其中該複數個粒子包含碳塗層。

【請求項19】

如請求項16至18中任一項之方法，其中該複數個粒子包含 Al_2O_3 塗層。

【請求項20】

一種耐應變粒子，其包含：

組合物，該組合物包含以下：

矽、錫、或矽及錫之組合；

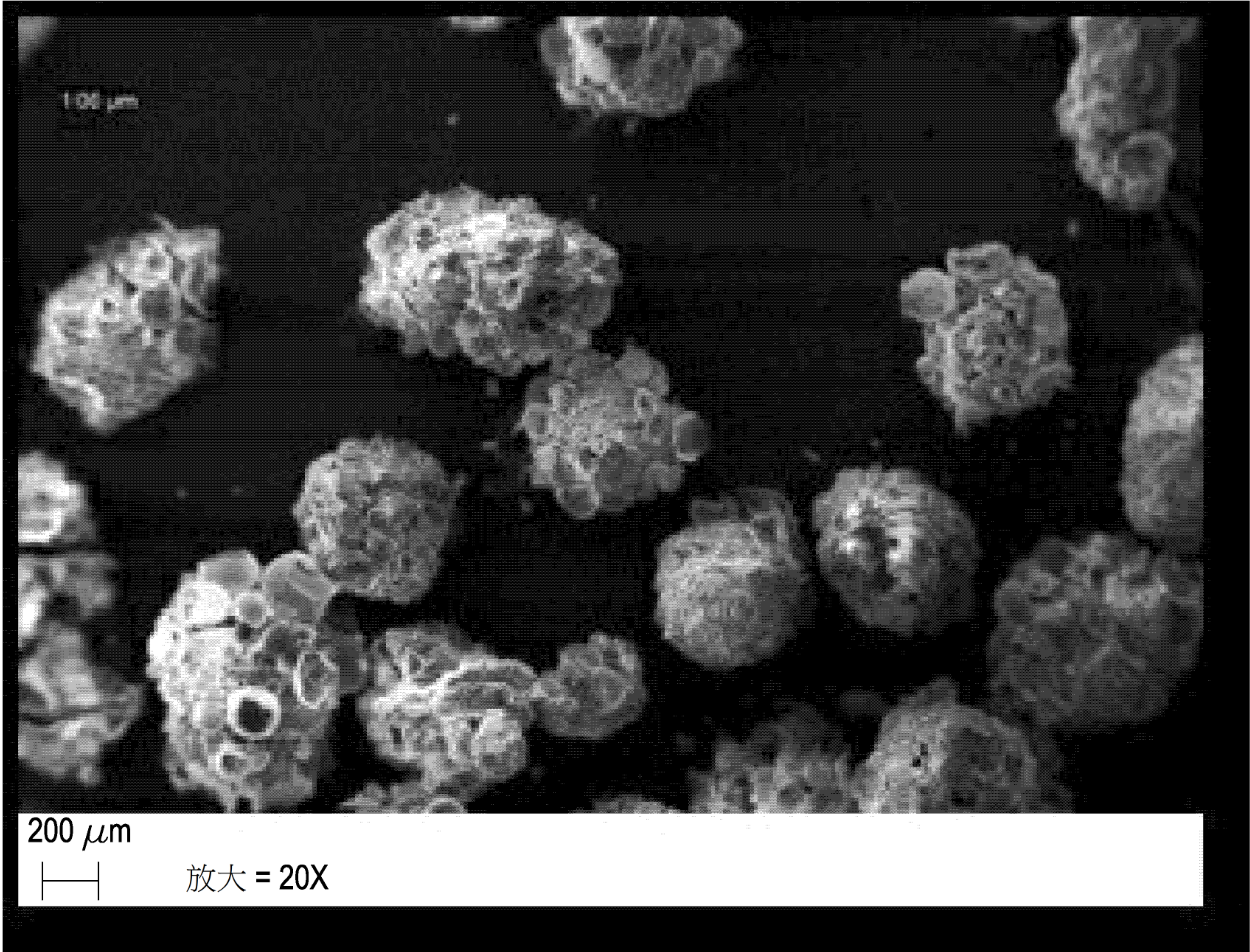
過渡金屬；及

二氧化矽；及

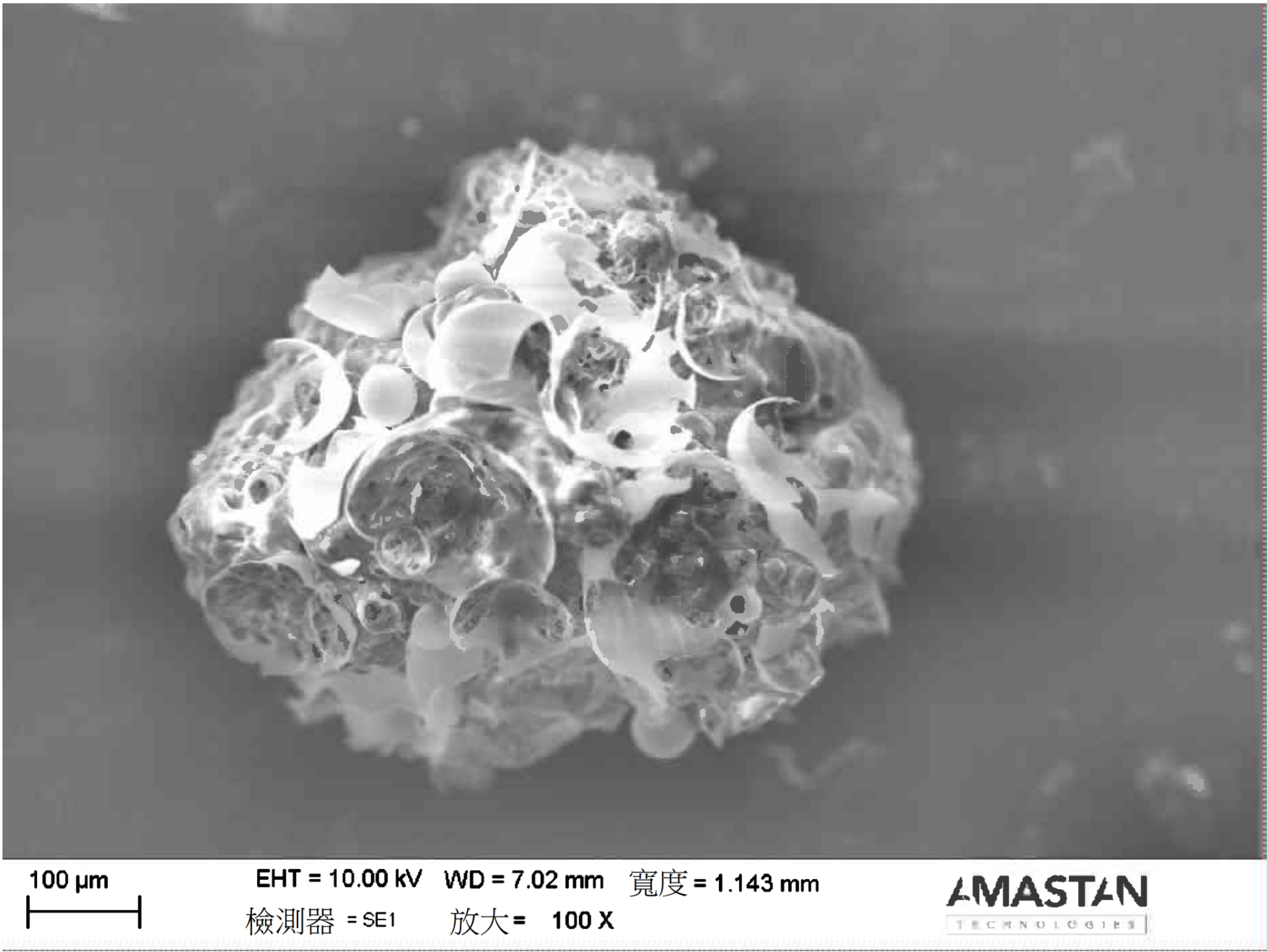
圍繞複數個空隙之複數個壁，該等壁係在該粒子之總體積之10%至90%之間；

其中該粒子經配置以在鋰化及去鋰化期間停留在50體積%內。

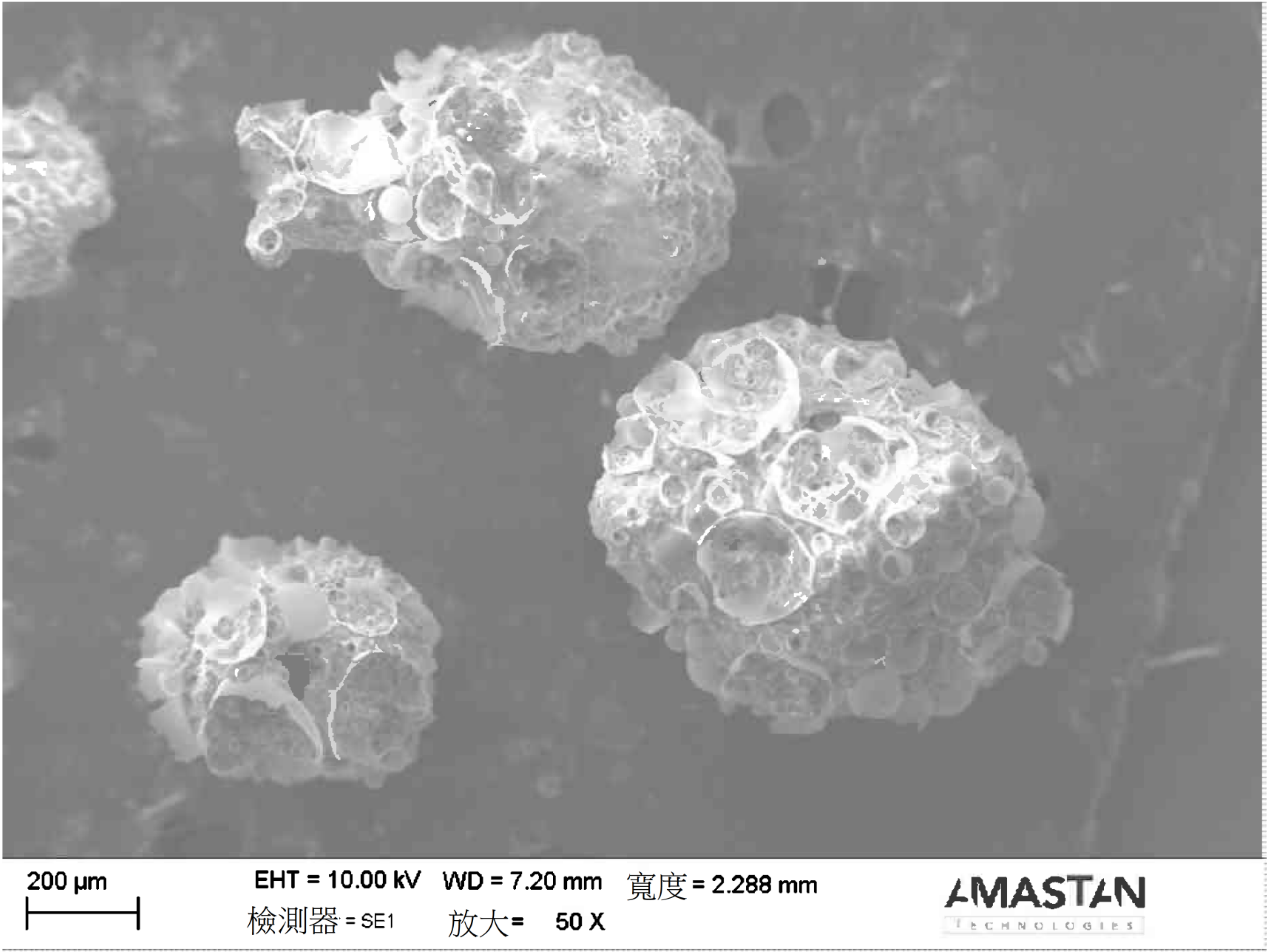
【發明圖式】



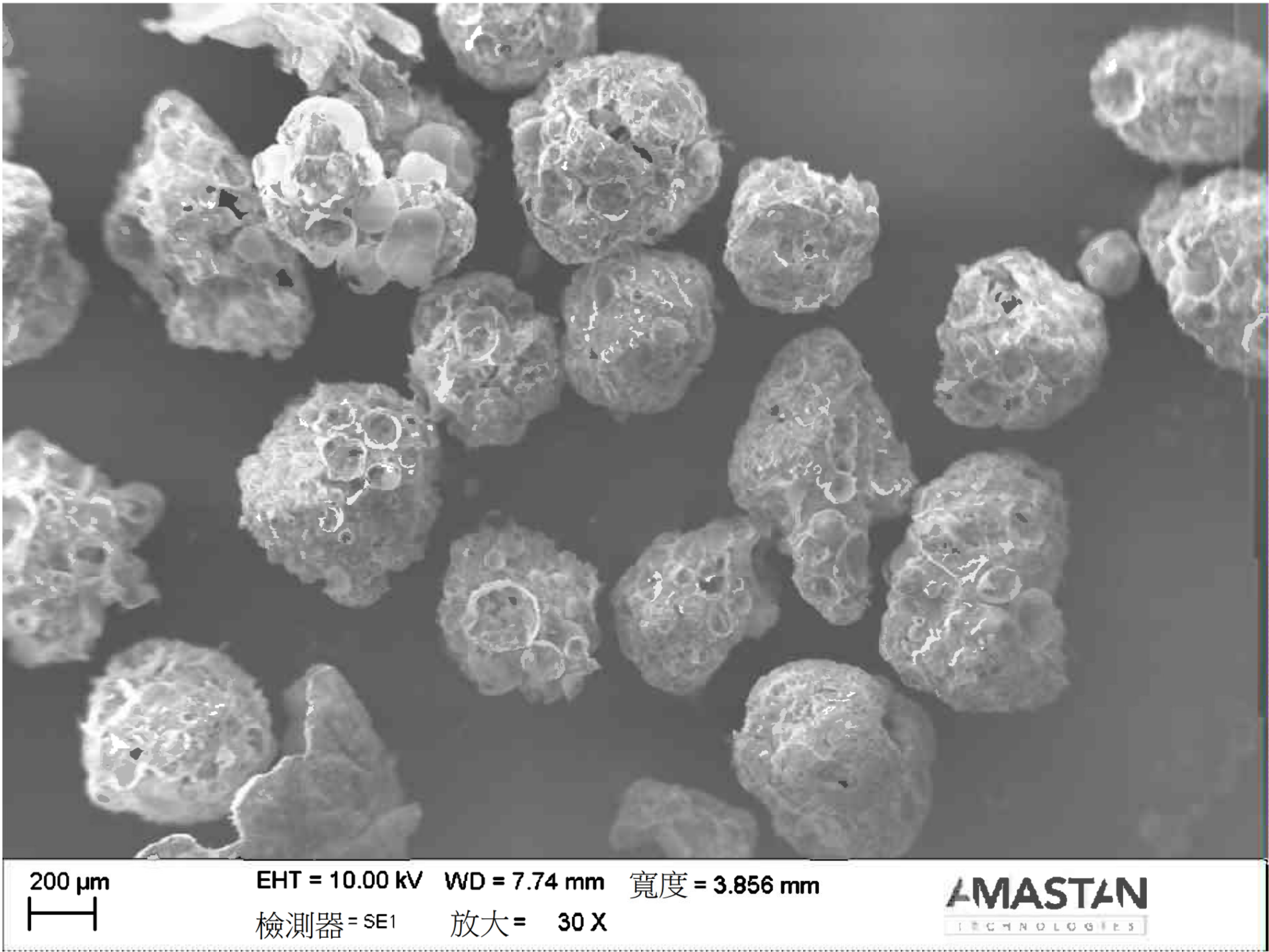
【圖1A】



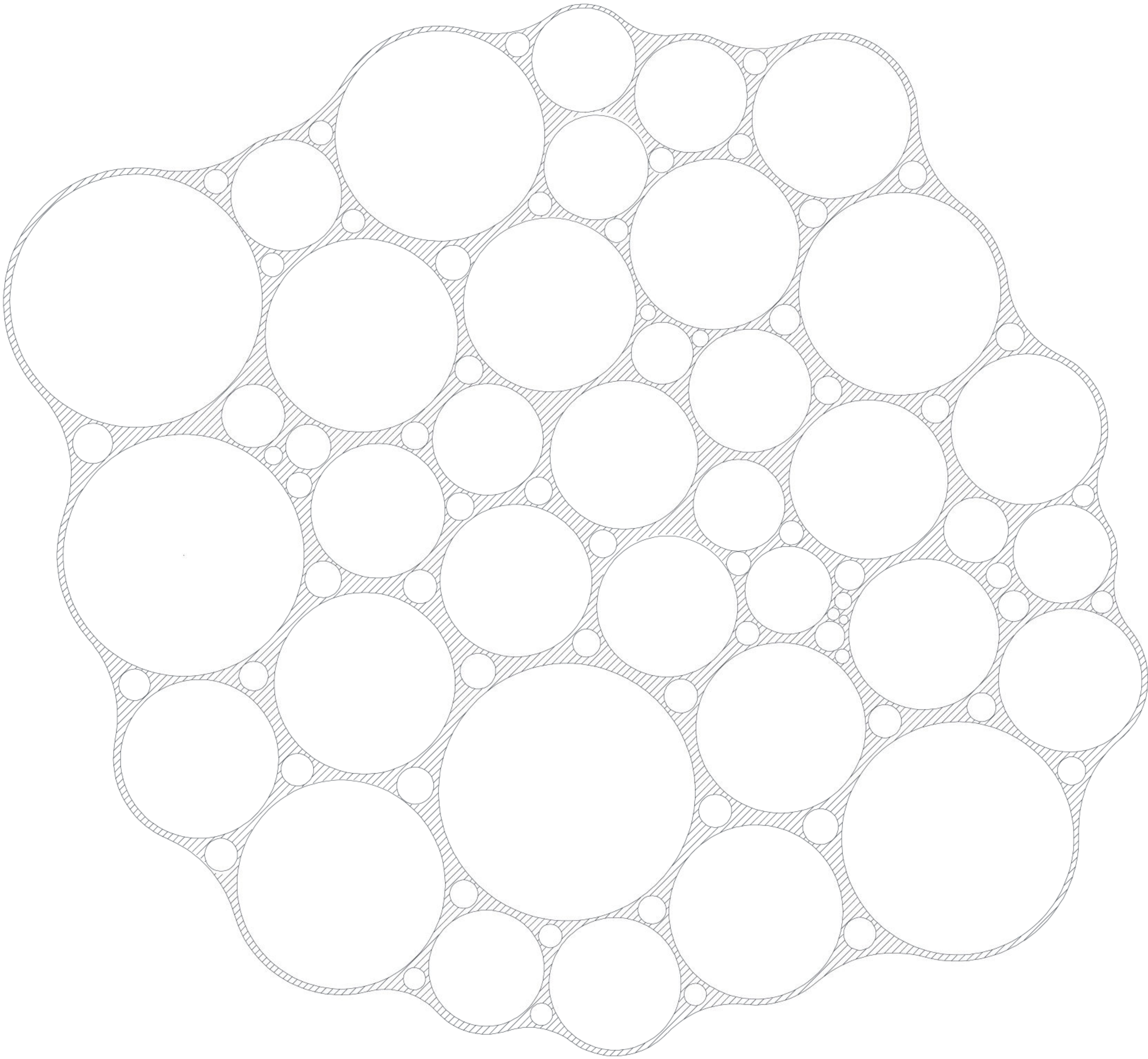
【圖1B】



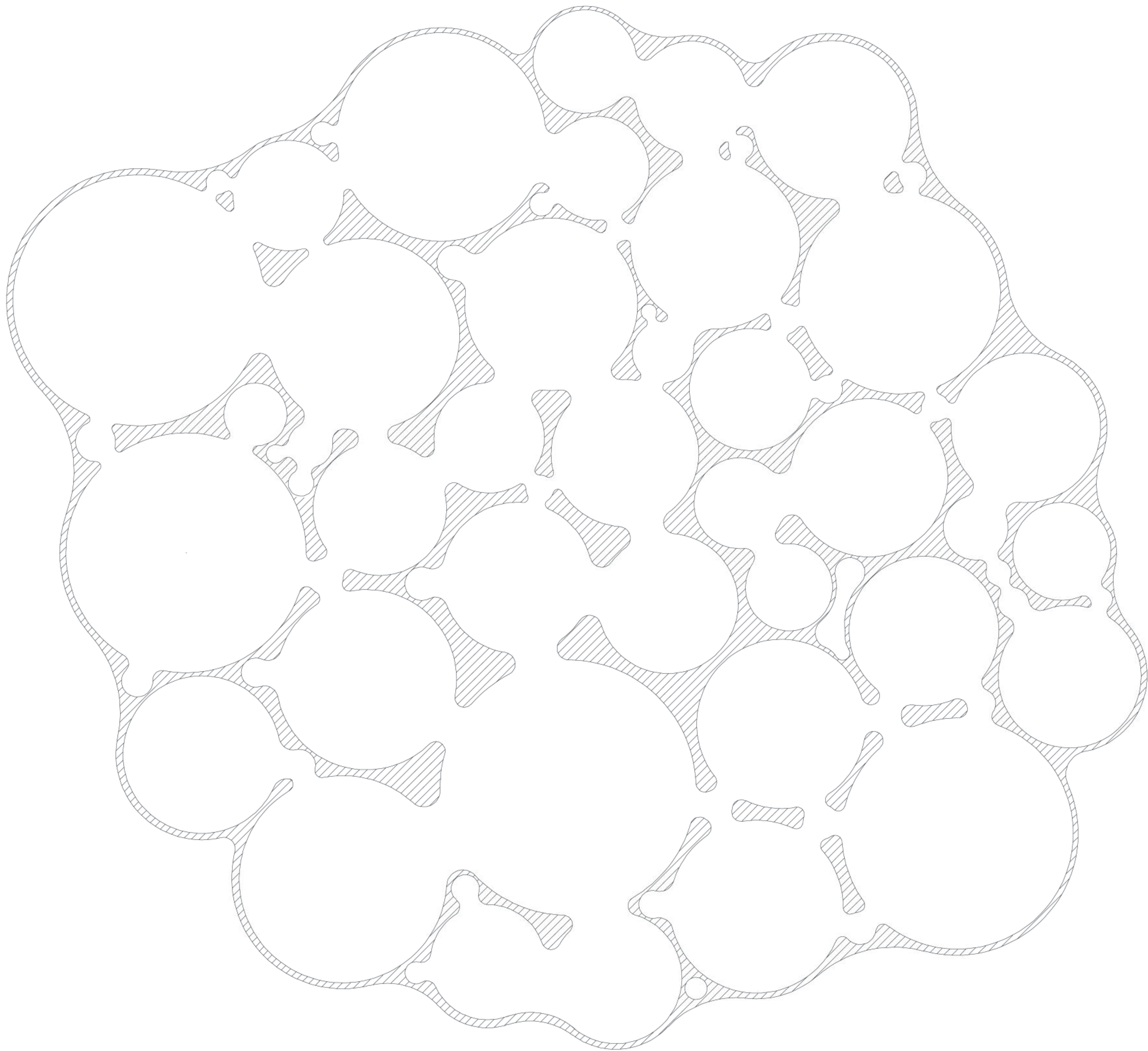
【圖1C】



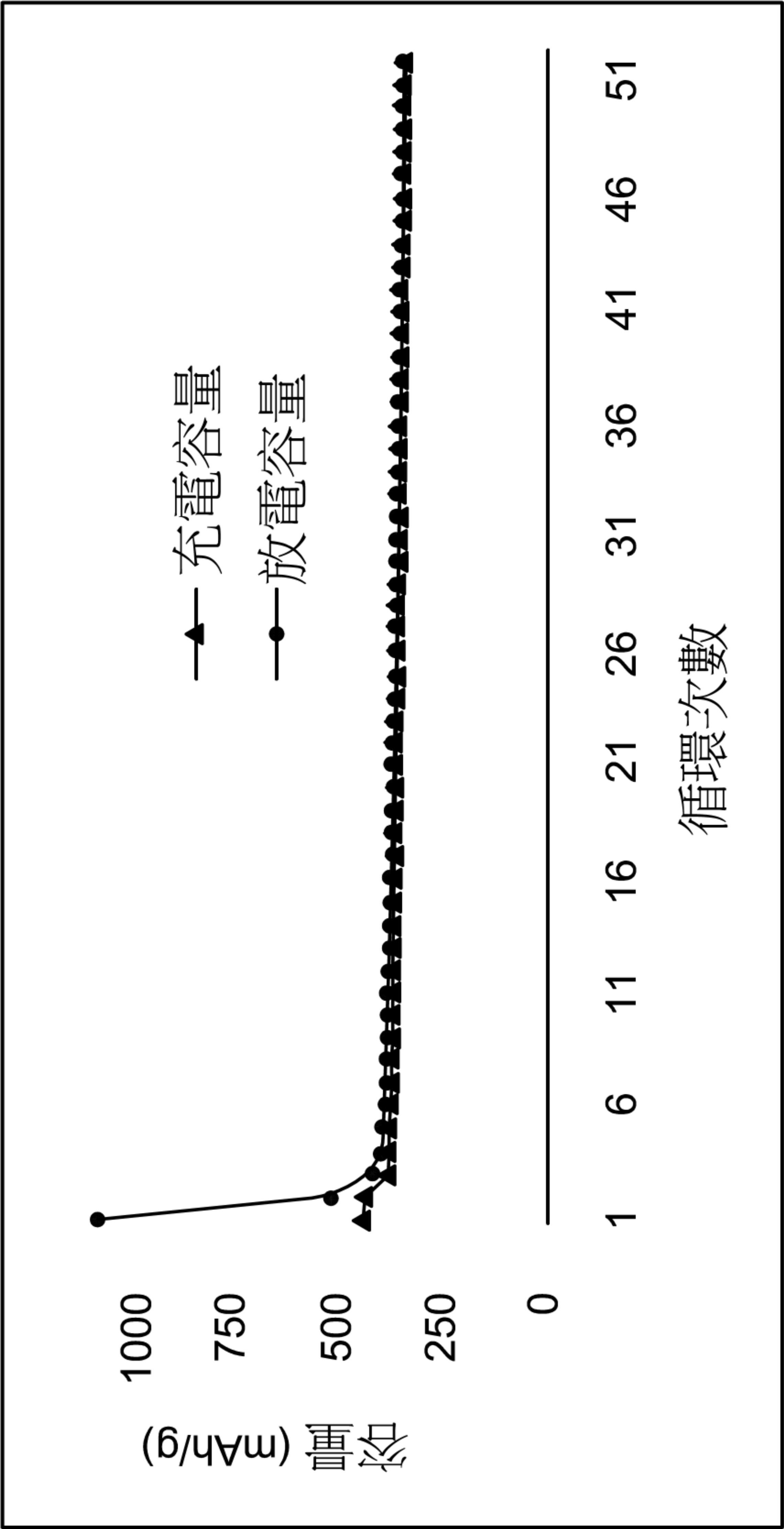
【圖1D】



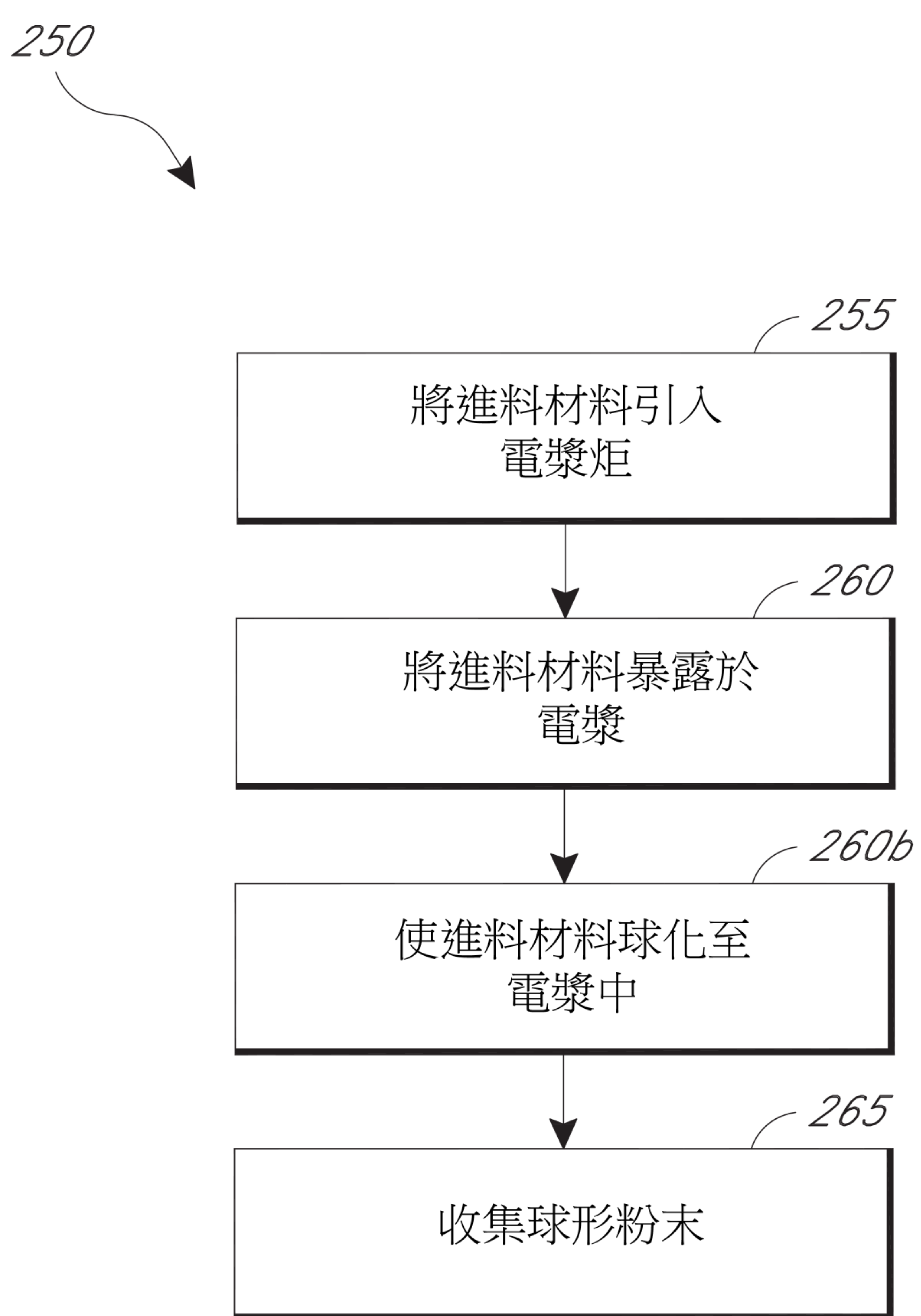
【圖2】



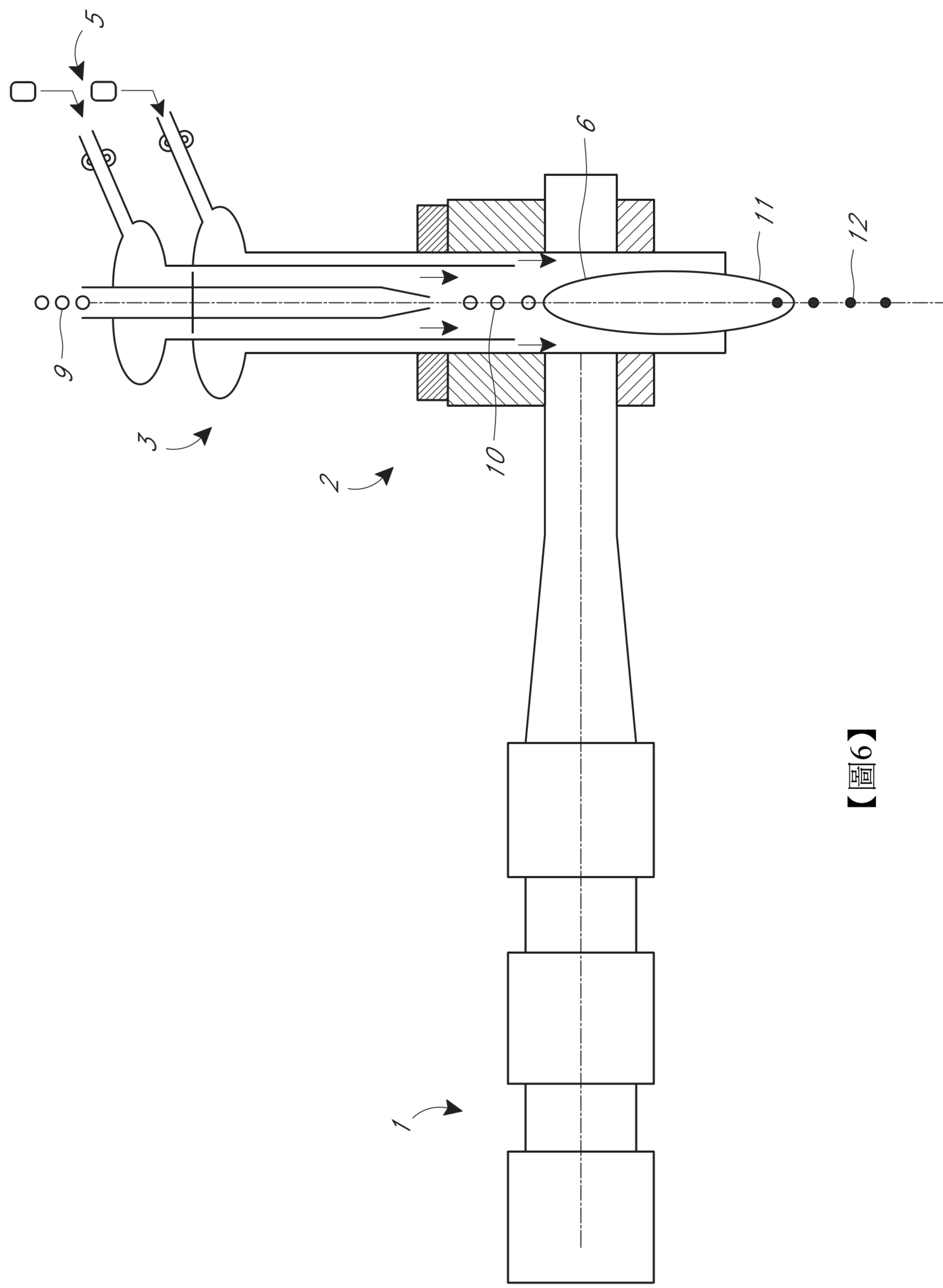
【圖3】



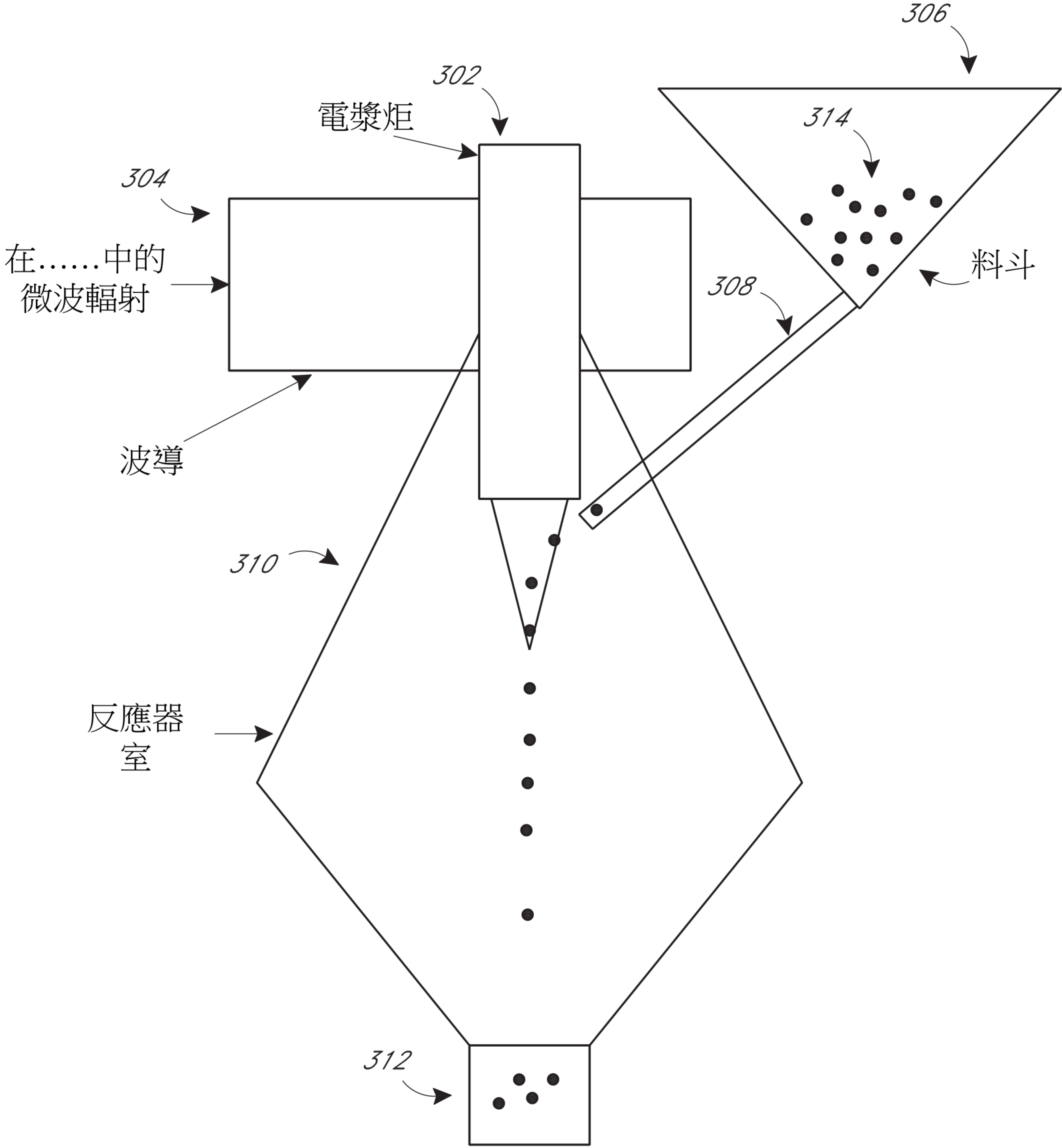
【圖4】



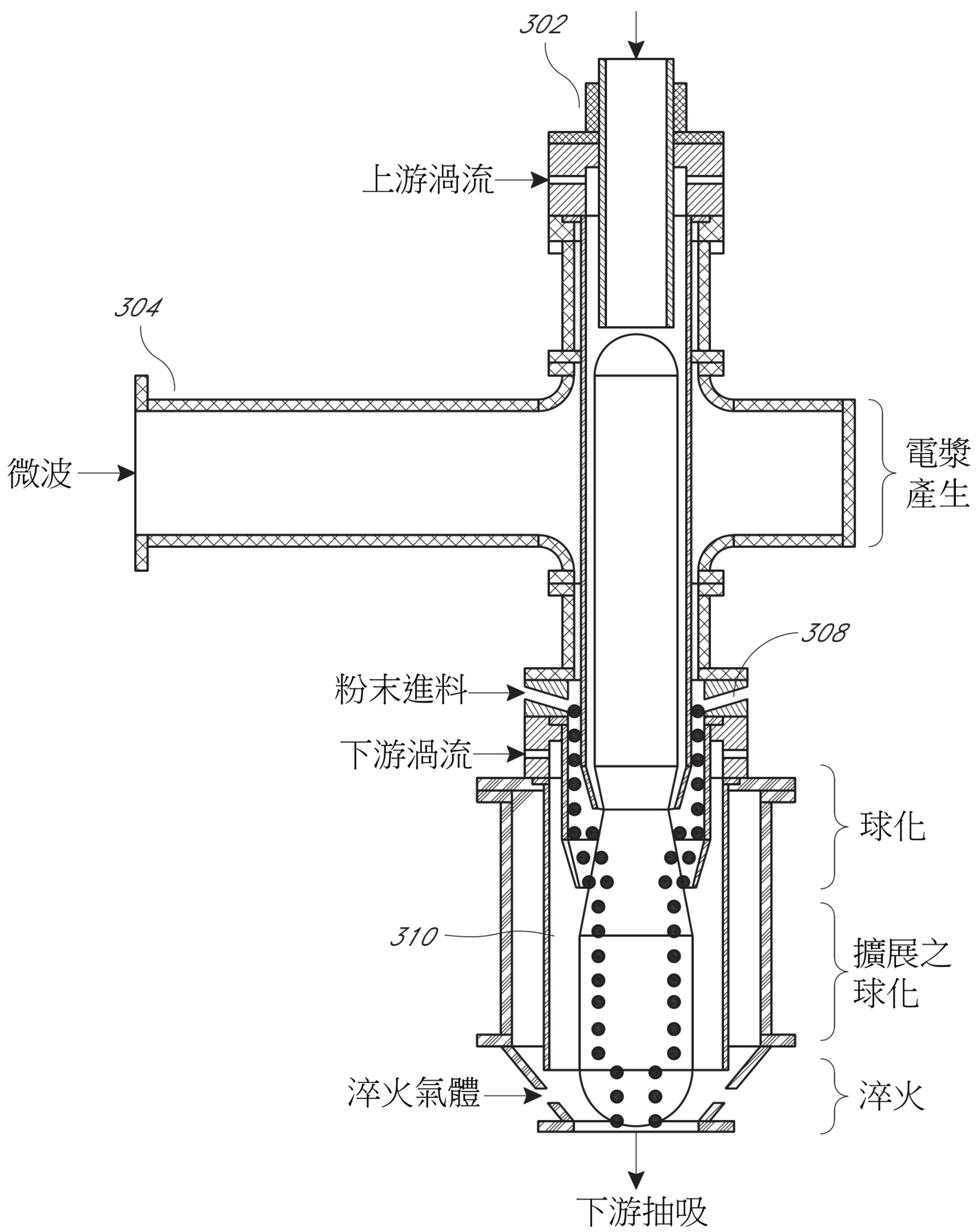
【圖5】



【圖6】



【圖7A】



【圖7B】