



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201611392 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：104115079

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 12 日

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

H01M4/1395 (2010.01)

(30)優先權：2014/05/12 美國

61/992,121

(71)申請人：安普雷斯公司 (美國) AMPRIUS INC. (US)

美國

(72)發明人：王維潔 WANG, WEIJIE (CN)；劉祖琴 LIU, ZUQIN (CN)；韓松 HAN, SONG

(CN)；波恩斯坦 強納森 BORNSTEIN, JONATHAN (US)；史堤夫 康斯坦堤尼

伊歐尼爾 STEFAN, CONSTANTIN IONEL (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：12 共 39 頁

(54)名稱

經結構控制之矽沈積至奈米線上

STRUCTURALLY CONTROLLED DEPOSITION OF SILICON ONTO NANOWIRES

(57)摘要

本發明提供用於鋰離子電池組電極之奈米結構及製造方法。在一些實施例中，提供一經塗佈奈米結構模板，該模板塗佈有一矽塗層。該矽塗層包含一非保形較多孔層及在該非保形較多孔層上之一保形較緻密層。在一些實施例中，使用兩個不同沈積程序，例如使用一 PECVD 程序以沈積該非保形層且使用一熱 CVD 程序以沈積該保形層。與僅使用一 PECVD 或熱 CVD 方法製造之陽極相比，包含該等奈米結構之陽極具有更長循環壽命。

Provided herein are nanostructures for lithium ion battery electrodes and methods of fabrication. In some embodiments, a coated nanostructure template is provided, the template coated with a silicon coating. The silicon coating includes a non-conformal, more porous layer and a conformal, denser layer on the non-conformal, more porous layer. In some embodiments, two different deposition processes, for example a PECVD process to deposit the non-conformal layer and a thermal CVD process to deposit the conformal layer, are used. Anodes including the nanostructures have longer cycle lifetimes than anodes made using either a PECVD or thermal CVD method alone.

指定代表圖：

符號簡單說明：

310 . . . 奈米線模板

320 . . . 基板

330 . . . 第二矽層

340 . . . 第一矽層

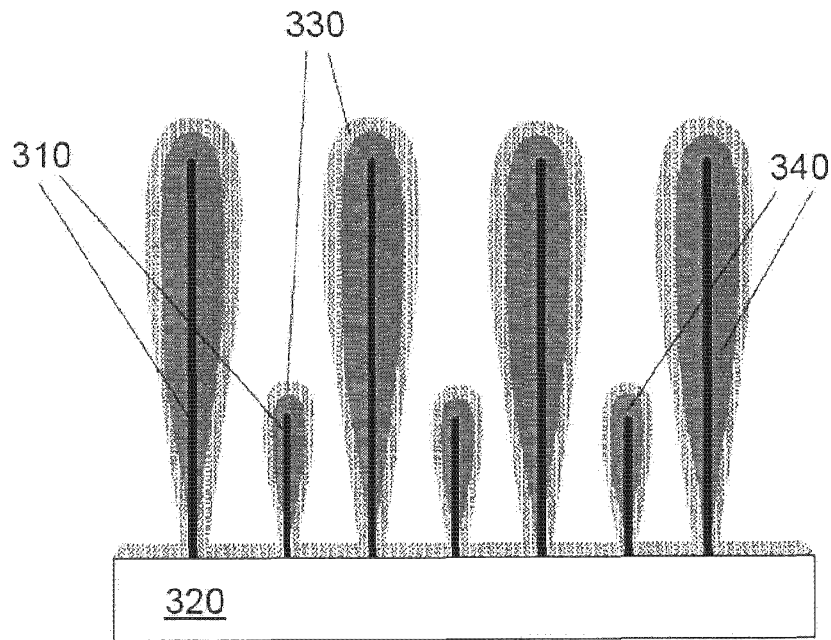


圖 3

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

經結構控制之矽沈積至奈米線上

STRUCTURALLY CONTROLLED DEPOSITION OF SILICON
ONTO NANOWIRES

[政府支持之聲明]

本文中描述且主張之本發明係部分利用由美國能源部供應之資金根據合同第DE-EE0005474號進行。政府對本發明中享有某些權力。

【技術領域】

本發明大體上係關於奈米結構，且更特定言之係關於可用於電池組陽極中之多層矽奈米線結構。

【先前技術】

已做了大量工作以尋找在鋰電池組陽極中使用矽之一方法。矽持有許大希望，因為其具有十倍於當前使用之石墨之鋰容量。但不幸地，吸收如此多之鋰之後，矽膨脹400%，此通常導致矽破碎及一短電池組壽命。

【發明內容】

在一態樣中提供一種用於一鋰電池組之陽極，該陽極包含：一基板；一奈米線模板，其根固至該基板；一第一矽層，其實質上塗佈該奈米線模板，該第一矽層具有一第一密度；及一第二矽層，其在該第一矽層及任何經曝露奈米線模板上方，該第二矽層具有比該第一矽層之該密度高之一密度。根據多種實施例，該第一密度可小於2.2 g/cm³、2.1 g/cm³、2.0 g/cm³、1.9 g/cm³、1.8 g/cm³或1.7 g/cm³。在一

些實施例中，該第二矽層可具有大於 2.25 g/cm^3 之一密度。在一些實施例中，該第二矽層具有比該第一矽層之該密度大至少 0.05 g/cm^3 或 0.15 g/cm^3 之一密度。

該第一矽層可非保形於該奈米線模板。在一些實施例中，該第二矽層保形於該下伏表面。在一些實施例中，該第一矽層之氫含量係至少10%。在相同或其他實施例中，該第二矽層之氫含量可不大於5%。根據多種實施例，該奈米線模板可係導電的且可包含矽化物奈米線。一實例係矽化鎳奈米線模板。

在一些實施例中，該第一矽層之厚度在其最大直徑處係在約5微米與20微米之間。在一些實施例中，該第二矽層之厚度係在約5奈米與500奈米之間(例如，5奈米與100奈米之間)。

本發明之另一態樣係關於一種鋰電池組，其包含如上文所描述之一陽極、一含有鋰之陰極及與該陽極及該陰極兩者離子連通之一電解質。

本發明之另一態樣係關於一種奈米結構，其包含具有一第一密度之一第一矽層；及在該第一矽層上方之一第二矽層，該第二矽層具有比該第一矽層之該密度高之一密度。根據多種實施例，該第一密度可小於 2.2 g/cm^3 、 2.1 g/cm^3 、 2.0 g/cm^3 、 1.9 g/cm^3 、 1.8 g/cm^3 或 1.7 g/cm^3 。在一些實施例中，該第二矽層可具有大於 2.25 g/cm^3 之一密度。在一些實施例中，該第二矽層具有比該第一矽層之該密度大至少 0.05 g/cm^3 或 0.15 g/cm^3 之一密度。

在一些實施例中，該奈米結構包含第一矽線內之一奈米線。該奈米線可經生長根固至該基板。

本發明之又一態樣係關於製造用於一鋰電池組之一陽極之方法，其包含：提供一基板；自該基板生長奈米線；使用一PECVD方法在該等奈米線上方沈積一第一矽層；及使用一熱CVD方法在該第一、

矽層、該等奈米線及該基板上方沈積一第二矽層。在一些實施例中，該等奈米線係矽化物奈米線。

參考圖在下文進一步描述此等及其他態樣。

【圖式簡單說明】

當結合隨附圖式閱讀時，熟習此項技術者自闡釋性實施例之以下描述將容易瞭解前述態樣及其他態樣。

圖1係在其等上方已使用熱CVD (化學氣相沈積)沈積一矽層之奈米線之一示意性圖解。

圖2係在其等上方已使用PECVD (電漿增強型化學氣相沈積)沈積一矽層之奈米線之一示意性圖解。

圖3係根據本發明之一實施例之在其等上方已使用PECVD沈積一第一矽層且接著使用熱CVD沈積一第二矽層之奈米線之一示意性圖解。

圖4A係在其等上方已使用PECVD沈積一矽層之奈米線之一SEM (掃描電子顯微鏡)俯視圖影像。

圖4B係在其等上方已使用PECVD沈積一矽層之奈米線之一SEM側視圖影像。

圖5A係根據本發明之一實施例之在其等上方已使用PECVD沈積一第一矽層且接著使用熱CVD沈積一第二矽層之奈米線之一SEM俯視圖影像。

圖5B係根據本發明之一實施例之在其等上方已使用PECVD沈積一第一矽層且接著使用熱CVD沈積一第二矽層之奈米線之一SEM側視圖影像。

圖6係根據本發明之一實施例之具有PECVD矽之一內核及熱CVD矽之一外層之一奈米結構之一SEM橫截面圖影像。

圖7展示一模板奈米線上之一非保形矽塗層之一表示之一示意性

描繪。

圖8A及圖8B係展示具有模板化PECVD+熱CVD (TCVD) Si層、僅模板化PECVD Si層及僅模板化TCVD層之電極之容量對循環數目及容量保持對循環數目之圖表。

圖9A係根據某些實施例之使用本文中所描述之電極之一部分組裝之電化學電池之一平面圖之示意性表示。

圖9B係根據某些實施例之使用本文中所描述之電極之一部分組裝之電化學電池之一電極堆疊之一橫截面圖之示意性表示。

圖10A至圖10C係根據某些實施例之與兩個分離器薄片捲繞在一起以形成一電池之電極之多種視圖之示意性表示。

圖11A及圖11B係根據某些實施例之包含複數個電池之一經堆疊電池之橫截面圖及透視圖之示意性表示。

圖12係根據某些實施例之一捲繞式圓柱形電池之橫截面圖之示意性表示。

【實施方式】

在矽沈積至矽化物奈米線上之背景內容中繪示某些實施例。然而，熟習此項技術者將容易瞭解，本文中揭示之材料及方法將具有在其中調整沈積以產生具有特定特性之層係有用的之若干其他背景內容中之應用。舉例而言，在本文中參考奈米線描述多種實施例。然而，應瞭解，除非另外陳述，否則在本文中對奈米線之引用包含如美國專利第8,257,866號(該案以引用的方式併入本文中)中所描述之其他類型之奈米結構，諸如奈米管、奈米粒子、奈米球、奈米柱、奈米鬚及類似者。

一般言之，術語「奈米結構」係指具有小於約1微米之至少一尺寸之結構。此尺寸可係(例如)奈米結構之一直徑(例如，矽化物模板奈米線)、形成於一模板上方之殼之一厚度(例如，非晶矽層之一厚度)或

一些其他奈米結構尺寸。應瞭解，最終經塗佈結構之總尺寸(長度及直徑)之任何者不必處在一奈米級。舉例而言，一最終結構可包含在其最大直徑處厚度為約10微米且塗佈於直徑為約100奈米且長度為20微米之一模板上方之一層。雖然此總體結構在其最大直徑處厚度為約10.1微米且長度為20微米，但由於模板之尺寸，其通常可被稱為一「奈米結構」。在特定實施例中，術語「奈米線」係指具有定位於長形模板結構上方之奈米級殼之結構。

奈米線(作為奈米結構之一特定情況)具有大於1，通常至少約2且更頻繁至少約4之一縱橫比。在特定實施例中，奈米線具有至少約10且甚至至少約100之一縱橫比。奈米線可使用其等之一較大尺寸以連接至其他電極組件(例如，一導電基板、其他活性材料結構或導電添加劑)。舉例而言，奈米線可經基板根固使得大多數奈米線之一末端(或某個其他部分)與基板接觸。因為兩個其他尺寸小且存在可用於膨脹之一鄰近空隙體積，在鋰化期間累積在奈米線中之內部應力(例如，定位於矽化物模板上方之奈米殼之膨脹)亦係小且不使奈米線裂開(如較大結構所發生)。使奈米線之某些尺寸(例如，一總直徑及/或一殼厚度)保持低於所使用之活性材料之對應斷裂位準。歸因於奈米線對應於模板結構之高度之長形結構，奈米線亦允許每電極表面之單位面積之一相對較高容量。此起因於其等之相對較高縱橫比及至基板之終端連接。

可藉由首先生長非純矽之一奈米線模板結構且接著使用矽塗佈模板而製造矽奈米結構。可使用熱CVD(化學氣相沈積)、HWCVD(熱線CVD)及/或PECVD(電漿增強型化學氣相沈積)以沈積矽。

當沈積矽至奈米線上時，多種沈積程序產生不同輪廓。舉例而言，熱CVD產生一保形非晶Si塗層。HWCVD(亦稱為催化CVD)製造在奈米線之尖端處較厚且在基板附近之奈米線之根部處較薄之一高密

度非保形非晶Si塗層。PECVD亦產生在奈米線之末端處較厚且在基板附近之奈米線之根部處較薄之非保形非晶Si塗層，但該塗層具有具備許多小空隙之一低密度。

圖1係在其等上方已使用熱CVD沈積一保形矽層之奈米線之一示意性圖解。自一基板120生長一奈米線模板110。於奈米線模板110上沈積一矽層130。注意，矽層130塗佈奈米線110及基板120兩者，且塗層在各處具有大約相同厚度。

圖1中所展示之結構之一優點係其結構非常緻密。當使用此一結構製造之一陽極在一電池組中循環時，形成於矽上之固體電解質界面(SEI)層非常薄，因為由熱CVD形成之矽非常緻密。圖1中所展示之結構之缺點之一者係在奈米線之根部處之厚矽層。當使用此一結構製造之一陽極在一電池組中循環時，在矽層中存在大的膨脹及收縮。根部區域中之膨脹可引發Si層之起皺及奈米線之分層，從而導致電池組故障。因為模板中之奈米線並不如圖1中所展示般確切平行，所以發生另一缺點。代替性地，其等依不同角度生長且經常以叢集生長。奈米線並非皆具有相同長度。當藉由熱CVD塗佈時，叢集之根部區域與一些短奈米線一起可形成一連續矽層，此亦可導致分層。

圖2係在其等上方已使用PECVD沈積一矽層之奈米線之一示意性圖解。最初，PECVD可將一非常薄矽層(小於1微米且通常遠小於1微米，諸如0.1微米至0.4微米)沈積於基板上及奈米線之根部處。然而，此等區域由奈米線之尖端處之後續沈積快速地遮蔽。基板上之非常薄層並非連續。舉例而言，在基板-奈米線界面處，可存在一間斷。

在圖2中，自一基板220生長一奈米線模板210。於奈米線模板210上沈積一矽層240。注意，矽層240在奈米線210之尖端處最厚且漸縮直到在奈米線210之根部處基本上不存在矽。在基板220上基本上亦不存在矽。

圖2中所展示之結構之一優點係奈米線之根部區域僅塗佈有僅此非常薄矽層。當使用此一結構製造之一陽極在一電池組中循環時，極大地減小由奈米線根部區域處之膨脹導致之故障之可能性。另一優點係PECVD塗層並不如熱CVD塗層般緻密，PECVD塗層可含有大量空隙及孔。此等缺陷可非常有助於提供在矽吸收鋰時矽可膨脹至其中之空間。

圖2中所展示之結構之缺點之一者係未有效塗佈奈米線之根部區域。當使用此一結構製造之一陽極在一電池組中循環時，在根部周圍之區域不可電化學參與，因此導致電池組之體積能量密度之一減小。若將更多矽沈積於奈米線上，則在奈米線之尖端處之矽層將太厚，從而導致矽在循環期間斷裂及後續陽極故障。另一缺點係空隙之存在可導致層內或表面處之水吸收。在循環電池組時，可形成非常厚SEI層，因此減小庫侖效率且縮短電池組之循環壽命。

在本發明之一實施例中，組合上文所論述之沈積方法以提供如圖3中所展示之最佳Si塗層，圖3係在其等上方已沈積兩個矽層之奈米線之一示意性圖解。自一基板320生長一奈米線模板310。使用PECVD將具有一錐狀輪廓之一第一矽層340沈積至奈米線模板310上。第一矽層340之厚度在奈米線之頂端處可在約(例如)0.5微米與10微米之間。在一些實施例中，第一矽層可更厚，(例如)在約10微米至50微米之間或在10微米至20微米之間。使用熱CVD將具有一保形輪廓之一第二矽層330沈積至第一矽層340之頂部上。第二矽層330之厚度可(例如)在約10 nm與500 nm之間。所得結構在奈米線之尖端處具有之矽多於在根部末端處具有之矽。在更特定實施例中，第二矽層之厚度可在5 nm與200 nm之間，或在10 nm至90 nm之間。該第二矽層330保形於包含第一矽層340、基板320及奈米線模板310之任何曝露部分之下伏表面。如上文所述，其具有大約均勻厚度。

圖4A係在其等上方已使用PECVD沈積一矽層之奈米線之一SEM(掃描電子顯微鏡)俯視圖影像。圖4B係在其等上方已使用PECVD沈積一矽層之奈米線之一SEM側視圖影像。

圖5A係在其等上方已使用PECVD沈積一第一矽層且接著使用熱CVD沈積一第二矽層之奈米線之一SEM俯視圖影像。圖5B係在其等上方已使用PECVD沈積一第一矽層且接著使用熱CVD沈積一第二矽層之奈米線之一SEM側視圖影像。

本文中所描述之新穎結構具有許多優點。在一些實施例中，在奈米線之尖端附近比在根部處存在更多矽，但在根部處仍存在一些矽。在根部處具有此一薄矽層確保在循環期間不發生分層。在一些實施例中，在奈米線之整個長度亦可存在電化學參與。此外，可穩定SEI層形成。

在一些實施例中，經沈積之第一矽層係非晶系且具有一低密度(諸如約 1.70g/cm^3 或更小、或 2.10g/cm^3 或更小、或 2.2g/cm^3 或更小、或小於 2.25g/cm^3 之一密度)且可包含許多小空隙。經沈積之第二矽層係非晶系且具有一高密度(諸如約 2.25g/cm^3 或更大之一密度)。各個層之密度小於結晶矽之密度。

根據多種實施例，奈米結構可藉由在一第一矽層上方之一第二矽層特性化，該第二矽層具有比該第一矽層之密度高之一密度。如上文所論述，在一些實施例中，第一矽層提供在矽吸收鋰時矽可膨脹至其中之空間，而第二矽層減小SEI層形成。因而，可取決於電解質、電池組容量、奈米線模板密度等而調整各個層之密度。因此，在一些實施例中，可根據層之密度之間之差異而非藉由絕對密度特性化密度或除了藉由絕對密度之外，亦可根據層之密度之間之差異特性化密度。在一些實施例中，第二矽層可具有比第一矽層大至少 0.05g/cm^3 或比第一矽層大至少 0.1g/cm^3 或比第一矽層大至少 0.2g/cm^3 或比第一

矽層大至少 0.3 g/cm^3 之一密度。

圖6係根據本發明之一實施例之具有PECVD矽640之一內核及熱CVD矽630之一外層之一奈米結構之一SEM橫截面圖影像。PECVD矽640之多孔形態如熱CVD矽630之非多孔形態般清晰可見。

除了矽之外或代替矽，可使用其他高容量活性材料實施本文中揭示之方法及結構之態樣。一電化學活性材料可具有至少約 500 mAh/g 或更特定言之至少約 1000 mAh/g 之一理論鋰化容量。具有此等容量之活性材料可稱為「高容量活性材料」。

在某些實施例中，高容量活性材料或模板經形成為基板根固奈米結構。此等奈米結構可實體且導電附接至可充當此電極之一集電器之一導電基板。實體附接可超出一簡單機械接觸，其可(例如)起因於將具有離散奈米結構之一黏結劑塗佈至基板上。在一些實施例中，實體附接起因於奈米結構至基板之熔合或(例如)使用CVD技術或甚至更特定言之使用汽-液-固CVD生長將奈米結構或奈米結構之某個部分直接沈積至基板上。在又另一實例中，實體附接起因於使奈米結構彈道刺穿至基板上。在某些實施例中，實體附接包含冶金結合之特定形式，諸如兩個經結合材料之合金之一形成(例如，矽化物)。

在許多實施例中，奈米線模板係一導電材料，其中導電模板之實例包含金屬模板及金屬矽化物模板。如本文中所使用，術語「導電」廣義上係指電導體，相異於半導體及絕緣體。奈米線模板可具有至少約 10^3 S/m 、或更特定言之至少約 10^6 S/m 或甚至至少約 10^7 S/m 之導電率。導電模板可用於提供自矽電化學活性材料至一集電器之一輸送路徑以及機械支撐矽層。然而，在一些實施例中，奈米線模板可係對矽提供機械支撐之一半導體或絕緣體。

奈米線模板之奈米線可係非支鏈直鏈奈米線或支鏈奈米線。一電極可包含非支鏈或支鏈奈米線之一組合，或僅包含此等類型之僅一

者。雖然模板通常可係長形模板結構，但如上文所描述，可採用奈米球、奈米柱、奈米鬚、奈米粒子及類似者。一奈米線模板可係一多維結構之部分或包含一多維結構。此一結構之一實例係多個奈米線所附接至之一中心核，從而形成「毛球狀」或「雪球狀」結構。此一結構之一實例展示於美國專利申請案第13/277,821中，該案以引用的方式併入本文中。

在某些實施例中，一奈米線模板中之奈米線之直徑係在約10奈米與100奈米之間且長度係在10微米與100微米之間。在一實例中，一結構可包含在自5微米至40微米之範圍內之奈米線。然而，可使用具有其它尺寸之奈米線。

奈米線密度可取決於奈米線之長度、所要容量、活性材料之膨脹率及特定應用。若模板結構之間之距離小於塗層厚度，則其可導致活性材料層之顯著互連。在根部附近之互連可產生凝聚或連續膜狀結構，此阻礙良好循環效能。奈米線可經隨機分佈，其等具有多種長度且經隨機定向。然而，在一些實施方案中，可使用產生均勻密度及/或定向之生長之模板化或導引方法。在一實例中，可將一模板結構之奈米線分組成多種大小分格(bin)，例如，短、中等及長大小。長奈米線可經識別為在如上文所描繪之一俯視SEM影像中可見。例示性密度可係每100平方微米0.5至20個長奈米線及每100平方微米2至400個總奈米線。在一些實施例中，可針對一特定質量負載判定一奈米線密度。舉例而言，對於在 2.5 mg/cm^2 與 2.9 mg/cm^2 之間之一質量負載，4微米至6微米之Si塗層之一頂部直徑及0.2微米至0.3微米之一底部直徑，一頂部奈米線密度可係每平方釐米 2×10^6 至 6×10^6 個長奈米線。

尤其在奈米線模板根固至基板且可用作電池組中之一集電器之情況下，基板通常係具有至少約 10^3 S/m ，或更特定言之至少約 10^6 S/m 或甚至至少約 10^7 S/m 之一導電率之一導電材料。此在基板根固結

構採用為用於一電池組或燃料電池之一完全製造電極時係所要的。導電基板材料之實例包含銅、塗佈有金屬氧化物之銅、不鏽鋼、鈦、鋁、鎳、鉻、鎢、其他金屬、金屬矽化物及其他導電金屬化合物、碳、碳纖維、石墨、石墨烯、碳網目、導電聚合物、摻雜矽或包含多層結構之上述之組合。基板可形成為箔、膜、網目、發泡體、積層、線、管、粒子、多層結構或任何其他適當組態。在某些實施例中，一基板係具有在約1微米與50微米之間或更特定言之在約5微米與30微米之間之一厚度之一金屬箔。

根據多種實施例，矽塗層可藉由形狀(亦稱為形態)、密度及塊體及表面組合物之一或多者特性化。在形態方面，第一矽層一般可特性化為非保形，具有在垂直於基板之方向上可變之一厚度。

在一些實施例中，矽層具有一大致圓形對稱。參見(例如)圖4A中之俯視圖SEM影像。應注意，具有大致圓形對稱之一奈米線陣列包含其中可歸因於兩個奈米線足夠靠近使得其等之塗層彼此毗連而引入不對稱之陣列。

圖7展示作為一水滴或一圓錐平截頭體之一塗層之一表示之一示意性描繪。已標記尺寸 d_1 、 d_2 及 h ，其中 d_1 係塗層之最大直徑， d_2 係塗層之底部直徑且 h 係塗佈之後陽極之高度。在一些實施例中，非保形塗層(僅多孔非保形塗層或保形塗佈有緻密塗層之多孔非保形塗層)可藉由以下比率特性化： $1/4$ 至 $1/9$ 之 d_1/h 、 $1/170$ 至 $1/70$ 之 d_2/h 及 $50:1$ 至 $1.5:1$ 之一 d_1/d_2 比率。

在一實例中， d_1 可在4微米與15微米或4微米與12微米之間， d_2 可在約0.2微米與2微米之間，且高度可在約20微米與50微米之間(例如，約30微米與40微米之間)。非保形層實質上塗佈奈米線，其中非保形塗層延伸奈米線之至少大部分長度，且在一些實施例中塗佈整個模板。如上文所描述，在奈米線模板附近或根部處可存在間斷。

在一些實施例中，一非保形層可藉由至少10%之氫(H)含量特性化。在一些實施例中，一保形緻密層可藉由不大於7%或不大於5%之一塊體H含量特性化。

代替PECVD或除了PECVD之外，亦可藉由諸如蒸鍍或其他物理氣相沈積(PVD)方法或HWCVD之一方法沈積非保形多孔矽層。

在PECVD程序中，根據多種實施方案，可在其中安置基板之一腔室中或在該腔室之上游產生一電漿且將電漿饋送至該腔室中。可使用任何類型之電漿，包含電容耦合電漿、感應耦合電漿及導電耦合電漿。可使用任何適當電漿源，包含可使用DC、AC、RF及微波源。

PECVD程序條件可根據經使用之特定程序及工具而改變。可使用一相當廣範圍之溫度，例如180°C至600°C。壓力對於電漿程序通常係低的，例如取決於程序在自50毫托至400托或200毫托至10托之範圍內。

代替熱CVD或除了熱CVD之外，亦可藉由如原子層沈積(ALD)之一方法沈積緻密矽層。可使用任何適當熱CVD程序，諸如低壓CVD(LPCVD)。在一些實施例中，溫度可升高至熱預算所容許之溫度。

對於非保形及保形矽層可使用任何適當矽源以形成矽層，包含矽烷(SiH_4)、二氯矽烷(H_2SiCl_2)、一氯甲矽烷(H_3SiCl)、三氯矽烷(HSiCl_3)及四氯化矽(SiCl_4)。取決於經使用之氣體，藉由分解或與另一化合物之一反應(諸如藉由氫還原)形成非晶矽層。根據多種實施例，對於該等層之各者可使用相同或一不同矽源。

根據多種實施例，歸因於矽前驅體之氣相自由基產生及在模板之表面上之氣相成核及凝結，PECVD程序導致非保形塗層。相比之下，在導致表面反應之條件下運行熱CVD反應。在表面處之高能量及遷移率導致一保形層。在一些實施例中，使熱CVD程序期間之腔室壓

力保持低(例如，100毫托至2托)以防止氣相反應及非保形沈積。較高壓力(例如，高於2托或5托)可導致非保形沈積。

如上文所指示，奈米結構可藉由一第一矽層上方之一第二矽層特性化，該第二矽層具有高於該第一矽層之密度之一密度。在一些實施例中，第一矽層可直接沈積於奈米線模板上，其中第二矽層係經塗佈模板之最外殼。然而，在一些實施例中，可存在其他層。舉例而言，可於一奈米線模板上沈積一薄緻密矽層，接著沈積一較厚多孔層及一第二薄緻密層。

此外，在一些實施例中，一非Si層可係奈米結構之最外殼。層之實例包含諸如氧化鋁、氧化鈦、氧化鈷及氧化鋯之金屬氧化物、金屬氮化物及氮化矽。在一些實施例中，除了上文所描述之緻密Si層之外或代替上文所描述之緻密Si層，可沈積此等層之任何者之一薄層。

根據多種實施例，第一矽層及第二矽層之各者可具有一均勻密度。然而，在一些實施例中，可在沈積期間調諧沈積條件以提供在一個或兩個層中之一密度梯度。舉例而言，任一層可朝向層之外部變得更緻密。在此等實施例中，可使用層之一平均密度以特性化如上文所描述之層之密度。

在一些實施例中，可藉由HWCVD沈積矽。在一些此等實施方案中，可沈積具有在通常由PECVD沈積之密度與通常由TCVD沈積之密度之間之一密度之一單一Si層。

實驗

來自如本文中所描述之具有兩個Si層之奈米線之循環資料展示此等結構具有超過僅使用PECVD或熱CVD製造之結構之經增加循環壽命。圖8A及圖8B係展示具有模板化PECVD+熱CVD (TCVD) Si層、僅模板化PECVD Si層及僅模板TCVD層之電極之容量對循環數目及容量保持對循環數目之圖表。容量及容量保持對於PECVD+TCVD Si層係

最高的。如上文所描述，PECVD層係一較多孔、較不緻密內部層且TCVD層係一較緻密外部層。

總成

圖9A係根據某些實施例之使用本文中所描述之電極之一部分組裝之電化學電池之一平面圖。電池具有經展示覆蓋一正集電器903之一主要部分之一正電極活性層902。電池亦具有經展示覆蓋一負集電器905之一主要部分之一負電極活性層904。分離器906在正電極活性層902與負電極活性層904之間。

在一實施例中，負電極活性層904稍微大於正電極活性層902以確保自正電極活性層902釋放之鋰離子由負電極活性層904之活性材料截獲。在一實施例中，負電極活性層904在一或多個方向上延伸超過正電極活性層902至少約0.25毫米與7毫米之間。在一更特定實施例中，負電極活性層904在一或多個方向上延伸超過正電極活性層902達約1毫米與2毫米之間。在某些實施例中，分離器906之邊緣延伸超過至少負電極活性層904之外部邊緣以提供負電極與其他電池組組件之完全電子絕緣。

圖9B係根據某些實施例之使用本文中所描述之電極之部分組裝之電化學電池之一電極堆疊900之一橫截面圖。存在在一側上具有一正電極活性層902a且在相對側上具有一正電極活性層902b之一正集電器903。存在在一側上具有一負電極活性層904a且在相對側上具有一負電極活性層904b之一負集電器905。在正電極活性層902a與負電極活性層904a之間存在一分離器906a。分離器薄片906a及906b用於維持正電極活性層902a與負電極活性層904a之間之機械分離且充當一海綿以吸收隨後將添加之液體電解質(未展示)。其上不存在活性材料之集電器903、905之末端可用於連接至一電池之適當終端(未展示)。

電極層902a、904a、集電器903、905及分離器906a一起可被認為

形成一電化學電池單元。圖9B中所展示之完整堆疊900包含電極層902b、904b及額外分離器906b。可在鄰近電池之間共用集電器903、905。當重複此等堆疊時，結果係具有比一單一電池單元之容量大之容量之一電池或電池組。

製造具有大容量之一電池組或電池之另一方法係製造一非常大的電池單元且將其捲進自身之上以製造多個堆疊。圖10A中之橫截面示意性圖解展示可將電極與兩個分離器薄片捲繞在一起以形成一電池組或電池(有時稱為一卷式電池(jellyroll)1000)之長度及窄度。卷式電池經塑形且經定大小以適合於一彎曲(通常圓柱形)罩1002之內部尺寸。卷式電池1000具有一正電極1006及一負電極1004。電極之間之空白空間係分離器薄片。卷式電池可插入至罩1002中。在一些實施例中，卷式電池1000在中心可具有一心軸1008，其建立一初始捲繞直徑且防止內部卷圈佔用中心軸向區域。心軸1008可由導電材料製成，且在一些實施例中，其可係一電池終端之一部分。圖10B展示具有分別自正集電器(未展示)及負集電器(未展示)延伸之一正突片1012及一負突片1014之卷式電池1000之一透視圖。突片可焊接至集電器。

電極之長度及寬度取決於電池之總尺寸及活性層及集電器之厚度。舉例而言，具有18 mm直徑及85 mm長度之一習知18650型電池可具有長度在約300 mm與1000 mm之間之電極。對應於較低速率/較高容量應用之較短電極較厚且具有較少卷圈。

尤其當電極可在循環期間膨脹且因此對外殼施加壓力時，圓柱形設計可用於一些鋰離子電池。使用儘可能薄但仍能夠維持電池上之足夠壓力(具有良好安全裕度)之一圓柱形外殼係有用的。可類似地捲繞稜柱形(平坦)電池，但其等之罩可係可撓性使得其等可沿著較長側彎曲以適應內部壓力。此外，壓力在電池之不同部分內可不相同，且可使稜柱形電池之角隅為空。可避免鋰離子電池內之空凹穴，此係因

為在電極膨脹期間電極傾向於被不均勻地推動至此等凹穴中。此外，電解質可聚集在空凹穴中且在電極之間留下乾燥區域，從而負面影響電極之間之鋰離子輸送。然而，對於某些應用(諸如由矩形外觀尺寸指示之該等應用)，稜柱形電池係適當的。在一些實施例中，稜柱形電池採用矩形電極及分離器薄片之堆疊以避免捲繞式稜柱形電池遭遇一些困難。

圖10C繪示一捲繞式稜柱形卷式電池1020之一俯視圖。卷式電池1020包含一正電極1024及一負電極1026。電極之間之空白空間係分離器薄片。卷式電池1020圍封於一矩形稜柱形罩1022中。不同於圖12中所展示之圓柱形卷式電池，稜柱形卷式電池之捲繞開始於卷式電池之中間的平坦延伸區段。在一實施例中，卷式電池可在卷式電池之中間包含一心軸(未展示)，電極及分離器捲繞在該心軸上。

圖11A繪示包含複數個電池(1101a、1101b、1101c、1101d及1101e)之一堆疊電池之一橫截面，每一電池具有一正電極(例如，1103a、1103b)、一正集電器(例如，1102)、一負電極(例如，1105a、1105b)、一負集電器(例如，1104)及在該等電極之間之一分離器(例如，1106a、1106b)。每一集電器由鄰近電池共用。一堆疊電池可以幾乎任何形狀製造，此特別適合於稜柱形電池組。集電器突片通常自堆疊延伸且引至一電池組終端。圖11B展示包含複數個電池之一堆疊電池之一透視圖。

一旦如上文所描述配置電極，便使用電解質填充電池。鋰離子電池中之電解質可係液體、固體或凝膠。具有固體電解質之鋰離子電池稱為鋰聚合物電池。

一典型液體電解質包括一或多個溶劑及一或多個鹽，其等之至少一者包含鋰。在第一充電循環(有時稱為形成循環)期間，電解質中之有機溶劑可在負電極表面上部分分解以形成一SEI層。相界通常電

絕緣但可離子導電，藉此容許鋰離子通過。相界亦防止在隨後充電子循環中電解質之分解。

適合於一些鋰離子電池之非水溶劑之一些實例包含以下者：環狀碳酸酯(例如，碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯(BC)及碳酸丁二酯(VEC))、碳酸伸乙烯酯(VC)、內酯(例如， γ -丁內酯(GBL)、 γ -戊內酯(GVL)及 α -當歸內酯(AGL))、直鏈碳酸酯(例如，碳酸二甲酯(DMC)、甲基乙基碳酸酯(MEC)、碳酸二乙酯(DEC)、甲基丙基碳酸酯(MPC)、碳酸二丙酯(DPC)、甲基丁基碳酸酯(NBC)及碳酸二丁酯(DBC))、醚(例如，四氫呋喃(THF)、2-甲基四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧乙烷(DME)、1,2-二乙氧乙烷及1,2-二丁氧乙烷)、硝酸酯(例如，乙腈及己二腈)、直鏈酯(例如，丙酸甲酯、特戊酸甲酯、特戊酸丁酯及特戊酸辛酯)、醯胺(例如，二甲基甲醯胺)、有機磷酸酯(例如，磷酸三甲酯及磷酸三辛酯)、含有S=O基團之有機化合物(例如，二甲砜及二乙烯砜)及其等之組合。

可以組合採用非水液體溶劑。此等組合之實例包含以下組合：環狀碳酸酯-直鏈碳酸酯、環狀碳酸酯-內酯、環狀碳酸酯-內酯-直鏈碳酸酯、環狀碳酸酯-直鏈碳酸酯-內酯、環狀碳酸酯-直鏈碳酸酯-醚及環狀碳酸酯-直鏈碳酸酯-直鏈酯。在一實施例中，環狀碳酸酯可與直鏈酯組合。此外，環狀碳酸酯可與內酯及直鏈酯組合。在一特定實施例中，環狀碳酸酯對直鏈酯之比率係在按體積計約1:9至10:0之間，較佳2:8至7:3之間。

用於液體電解質之鹽可包含以下之一或多者： LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ 、具有環烷基基團之鋰鹽(例如， $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{xLi}$ 及 $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{xLi}$)及其等之組合。常見組合包含 LiPF_6

與 LiBF_4 、 LiPF_6 與 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_4 與 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 。

在一實施例中，在液體非水溶劑(或溶劑之組合)中的鹽之總濃度係至少約0.3 M；在一更特定實施例中，鹽濃度係至少約0.7 M。濃度上限可由一溶解度限制驅動或可不大於約2.5 M；在一更特定實施例中，其可不大於約1.5 M。

在無分離器之情況下通常使用固體電解質，此係因為其充當分離器自身。其係電絕緣、離子導電且電化學穩定。在固體電解質組態中，採用含有鋰之鹽(其可與對於上文所描述之液體電解質電池相同)，但將其固持於固體聚合物複合物中而非溶解於有機溶劑中。固體聚合物電解質之實例可係離子導電聚合物，該等離子導電聚合物自含有具有可用於供電解質鹽之鋰離子在導電期間附接至且在其間移動的未共用電子對之原子之單體製備，諸如聚偏二氟乙烯(PVDF)或其等之衍生物之氯化物或共聚物、聚(氯三氟乙烯)、聚(乙烯-氯三氟-乙烯)或聚(氟化乙烯-丙烯)、聚氧化乙烯(PEO)及甲醛連結之PEO、與三官能胺基甲酸酯交聯之PEO-PPO-PEO、聚(雙(甲氧基-乙氧基-乙氧化物))-磷腈(MEEP)、與雙官能胺基甲酸酯交聯之三醇型PEO、聚((寡聚)氧化乙烯)甲基丙烯酸酯-共-鹼金屬甲基丙烯酸酯、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PNMA)、聚甲基丙烯腈(PMAN)、聚矽氧烷及其等之共聚物及衍生物、基於丙烯酸酯之聚合物、其他類似無溶劑聚合物、經縮合或交聯以形成不同聚合物之前述聚合物之組合及前述聚合物之任何者之物理混合物。可與上文聚合物組合使用以改良薄積層之強度之其他導電性較差聚合物包含：聚酯(PET)、聚丙烯(PP)、聚苯二甲酸乙二酯(PEN)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚碳酸酯(PC)、聚苯硫醚(PPS)及聚四氟乙烯(PTFE)。

圖12繪示根據一實施例之一捲繞式圓柱形電池之一橫截面圖。卷式電池包括一螺旋捲繞式正電極1202、一負電極1204及分離器1206

之兩個薄片。將卷式電池插入至一電池罩1216中，且使用一蓋1218及墊片1220來密封電池。應注意，在某些實施例中，直到在後續操作之後才密封一電池。在一些情況中，蓋1218或電池罩1216包含一安全裝置。舉例而言，可採用一完全通氣孔或爆破閥以在過多壓力累積於電池組中之情況下打開。在某些實施例中，包含一單向氣體釋放閥以釋放在正極材料之活化期間釋放之氧氣。又，正熱係數(PTC)裝置可併入至蓋1218之導電路徑中以減小在電池遭受短路之情況下可導致之損害。蓋1218之外部表面可用作正終端，而電池罩1216之外部表面可充當負終端。在一替代實施例中，使電池組之極性反轉且蓋1218之外部表面用作負終端，而電池罩1216之外部表面充當正終端。突片1208及1210可用於建立正電極及負電極與對應終端之間之一連接。可插入適當絕緣墊片1214及1212以防止內部短路之可能性。舉例而言，可將Kapton™膜用於內部絕緣。在製造期間，可將蓋1218壓接至電池罩1216以密封電池。然而，在此操作之前，添加電解質(未展示)以填充卷式電池之多孔空間。

對於鋰離子電池，通常使用一剛性罩，而可將鋰聚合物電池裝填至可撓性、箔型(聚合物積層)之罩中。可針對罩選擇多種材料。對於鋰離子電池組，Ti-6-4、其他Ti合金、Al、Al合金及300系列不鏽鋼可適合於正導電罩部分及端蓋，且商用純Ti、Ti合金、Cu、Al、Al合金、Ni、Pb及不鏽鋼可適合於負導電罩部分及端蓋。

除了上文所描述之電池組應用之外，奈米結構可用於燃料電池(例如，用於陽極、陰極及電解質)、異質接面太陽能電池活性材料、多種形式之集電器及/或吸收塗層中。

非常詳細地描述此發明以對熟習此項技術者提供與應用新穎原理相關且視需要建構及使用此等專門組件相關之資訊。然而，應瞭解，可由不同設備、材料及裝置實施本發明且可完成關於設備及操作

程序之多種修改而不脫離本發明自身之範疇。

【符號說明】

110	奈米線模板
120	基板
130	矽層
210	奈米線模板
220	基板
240	矽層
310	奈米線模板
320	基板
330	第二矽層
340	第一矽層
630	熱化學氣相沈積(CVD)矽
640	電漿增強型化學氣相沈積(PECVD)矽
900	電極堆疊
902	正電極活性層
902a	正電極活性層/電極層
902b	正電極活性層/電極層
903	正集電器/集電器
904	負電極活性層
904a	負電極活性層/電極層
904b	負電極活性層/電極層
905	負集電器/集電器
906	分離器
906a	分離器/分離器薄片
906b	分離器/分離器薄片

1000	卷式電池
1002	罩
1004	負電極
1006	正電極
1008	心軸
1012	正突片
1014	負突片
1020	捲繞式稜柱形卷式電池
1022	矩形稜柱形罩
1024	正電極
1026	負電極
1101a	電池
1101b	電池
1101c	電池
1101d	電池
1101e	電池
1102	正集電器
1103a	正電極
1103b	正電極
1104	負集電器
1105a	負電極
1105b	負電極
1106a	分離器
1106b	分離器
1202	螺旋捲繞式正電極
1204	負電極

1206	分離器
1208	突片
1210	突片
1212	絕緣墊片
1214	絕緣墊片
1216	電池罩
1218	蓋
1220	墊片
d1	塗層之最大直徑
d2	塗層之底部直徑
h	塗佈之後陽極之高度

發明摘要

※ 申請案號： 104115079

※ 申請日： 104.5.12

※IPC 分類： H01m 4/134 (2010.01)
H01m 4/1395 (2010.01)

【發明名稱】

經結構控制之矽沈積至奈米線上

STRUCTURALLY CONTROLLED DEPOSITION OF SILICON
ONTO NANOWIRES

● 【中文】

本發明提供用於鋰離子電池組電極之奈米結構及製造方法。在一些實施例中，提供一經塗佈奈米結構模板，該模板塗佈有一矽塗層。該矽塗層包含一非保形較多孔層及在該非保形較多孔層上之一保形較緻密層。在一些實施例中，使用兩個不同沈積程序，例如使用一PECVD程序以沈積該非保形層且使用一熱CVD程序以沈積該保形層。與僅使用一PECVD或熱CVD方法製造之陽極相比，包含該等奈米結構之陽極具有更長循環壽命。

【英文】

Provided herein are nanostructures for lithium ion battery electrodes and methods of fabrication. In some embodiments, a coated nanostructure template is provided, the template coated with a silicon coating. The silicon coating includes a non-conformal, more porous layer and a conformal, denser layer on the non-conformal, more porous layer. In some embodiments, two different deposition processes, for example a PECVD process to deposit the non-conformal layer and a thermal CVD process to deposit the conformal layer, are used. Anodes including the nanostructures have longer cycle lifetimes than anodes made using either a PECVD or thermal CVD method alone.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（3）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

310 奈米線模板

320 基板

330 第二矽層

340 第一矽層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種用於一鋰電池組之陽極，其包括：
 - a)一基板；
 - b)一奈米線模板，其根固至該基板；
 - c)一第一矽層，其實質上塗佈該奈米線模板，該第一矽層具有一第一密度；及
 - d)一第二矽層，其在該第一矽層及任何曝露奈米線模板上方，該第二矽層具有高於該第一矽層之該密度之一密度。
2. 如請求項1之陽極，其中該第一密度小於 2.2 g/cm^3 。
3. 如請求項1之陽極，其中該第一密度小於 2.1 g/cm^3 。
4. 如請求項1之陽極，其中該第二矽層具有大於 2.25 g/cm^3 之一密度。
5. 如請求項1之陽極，其中該第二矽層具有比該第一矽層之密度大至少 0.05 g/cm^3 之一密度。
6. 如請求項1之陽極，其中該第二矽層具有比該第一矽層之密度大至少 0.15 g/cm^3 之一密度。
7. 如請求項1之陽極，其中該第一矽層非保形於該奈米線模板。
8. 如請求項1之陽極，其中該第二矽層保形於下伏表面。
9. 如請求項1之陽極，其中該第一矽層之氫含量係至少10%。
10. 如請求項1之陽極，其中該第二矽層之該氫含量係不大於5%。
11. 如請求項1之陽極，其中該奈米線模板包括矽化物奈米線。
12. 如請求項1之陽極，其中該第一矽層之厚度在其最大直徑處係在約5微米與20微米之間。
13. 如請求項1之陽極，其中該第二矽層之厚度係在約5奈米與500奈米之間。

14. 如請求項1之陽極，其中該第二矽層之厚度係在約5奈米與100奈米之間。
15. 一種鋰電池組，其包括：
 - 一如請求項1之陽極；
 - 一含有鋰之陰極；
 - 一電解質，其與該陽極及該陰極兩者離子連通。
16. 一種製造一鋰電池組之一陽極之方法，其包括以下步驟：
 - 提供一基板；
 - 自該基板生長奈米線；
 - 使用一PECVD方法在該等奈米線上方沈積一第一矽層；
 - 使用一熱CVD方法在該第一矽層、該等奈米線及該基板上方沈積一第二矽層。

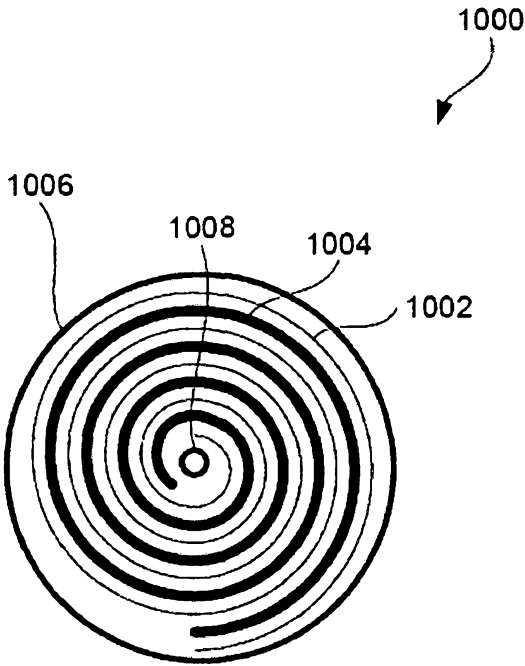


圖 10A

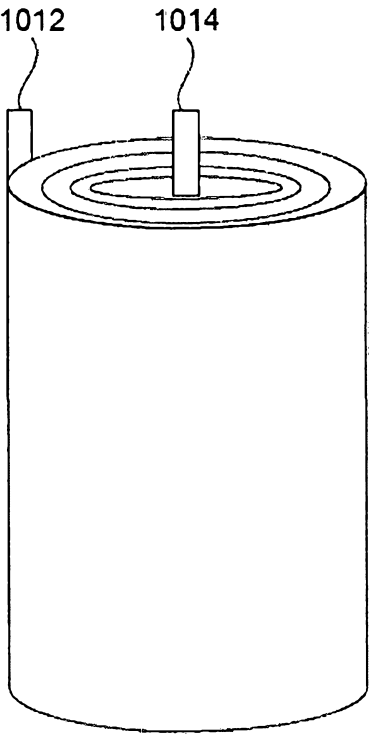


圖 10B

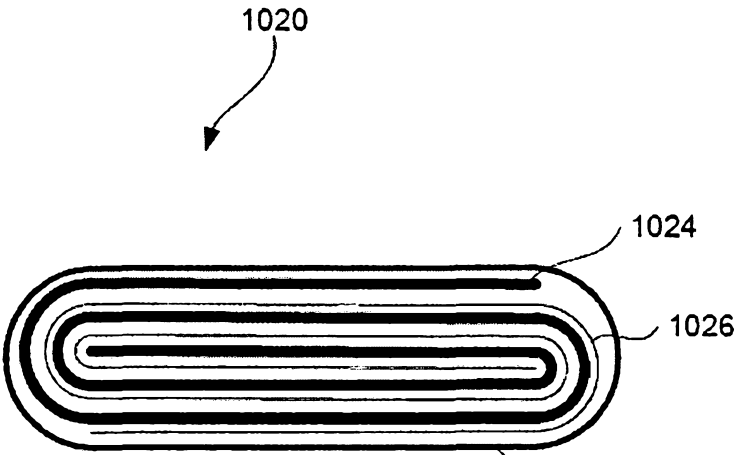


圖 10C

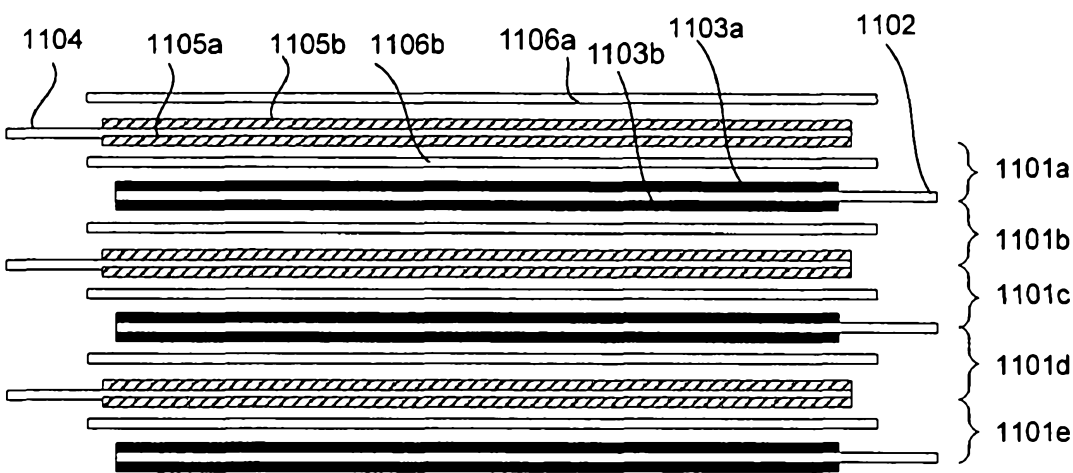


圖 11A

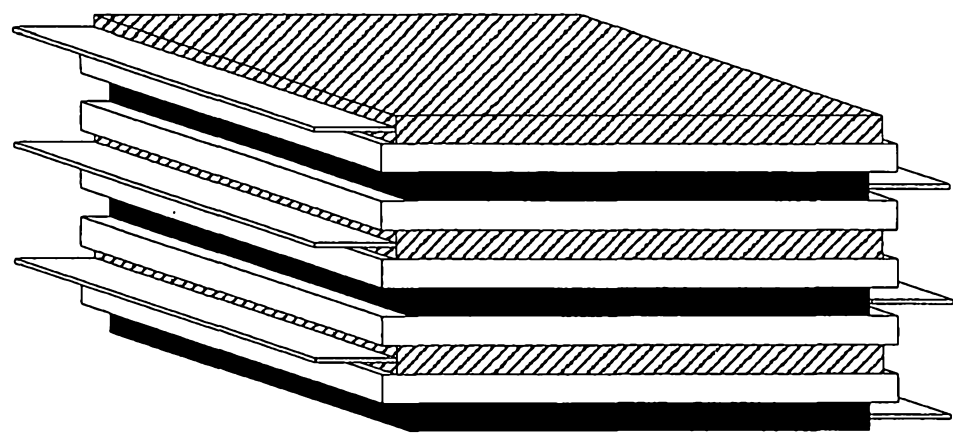


圖 11B

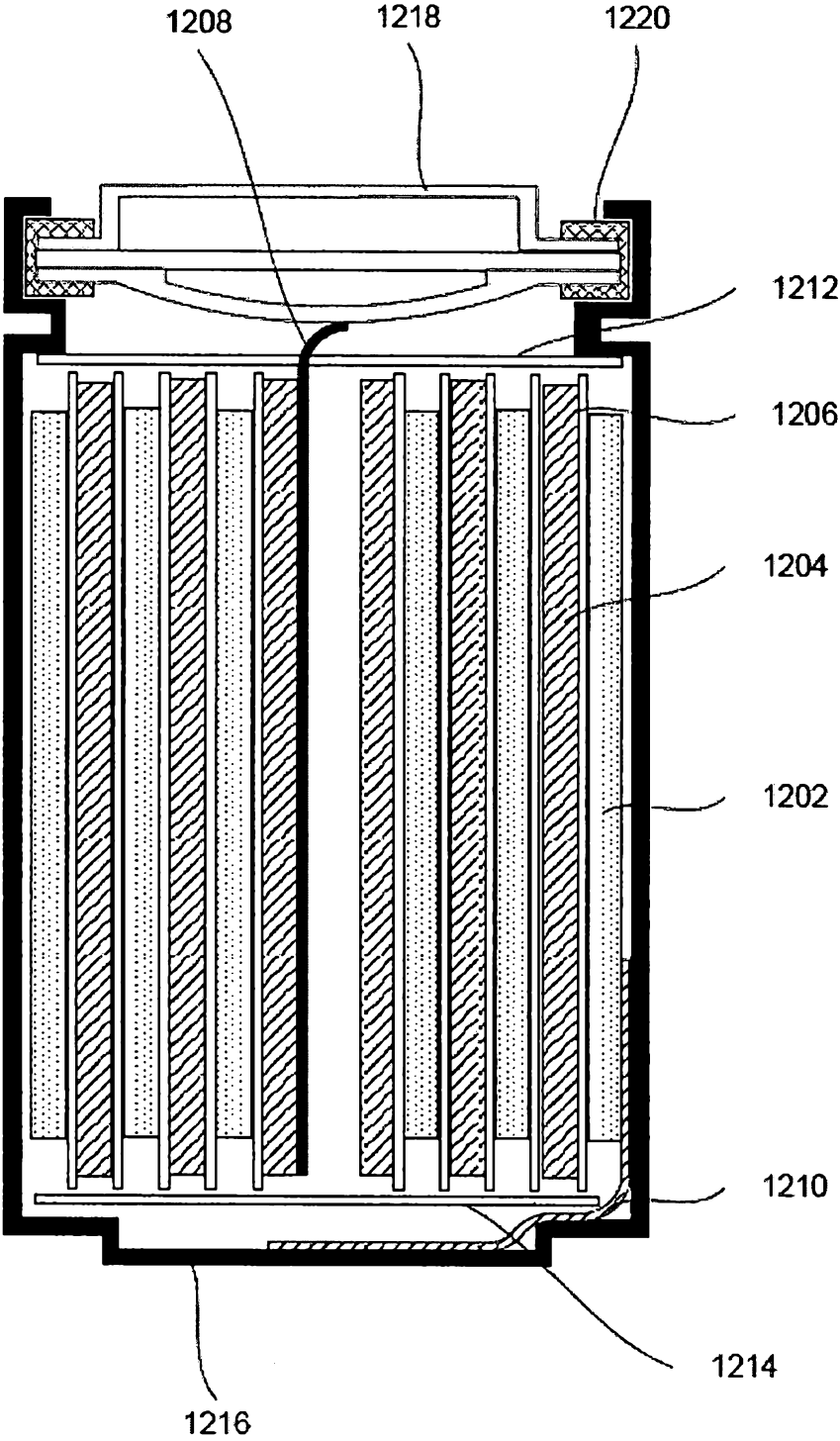


圖 12