



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117203157 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 08

(21) 申请号 202280028731.X

(22) 申请日 2022.04.14

(30) 优先权数据

2027980 2021.04.15 NL

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/NL2022/050210 2022.04.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/220685 EN 2022.10.20

(71) 申请人 易玛吉公司

地址 荷兰朗德克

(72) 发明人 阿克塞尔·格奥尔格·施耐克

马尔科·阿尔贝托·斯普雷亚菲科

皮埃尔·伊夫·比雄

皮埃尔·艾默里克·费尔南·贝尔纳龙

阿德里亚努斯·玛丽亚·格罗恩兰伯纳德·杨·克拉伊维尔德

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理有限公司 11204

专利代理师 王达佐 孙健生

(51) Int.Cl.

C01B 33/02 (2006.01)

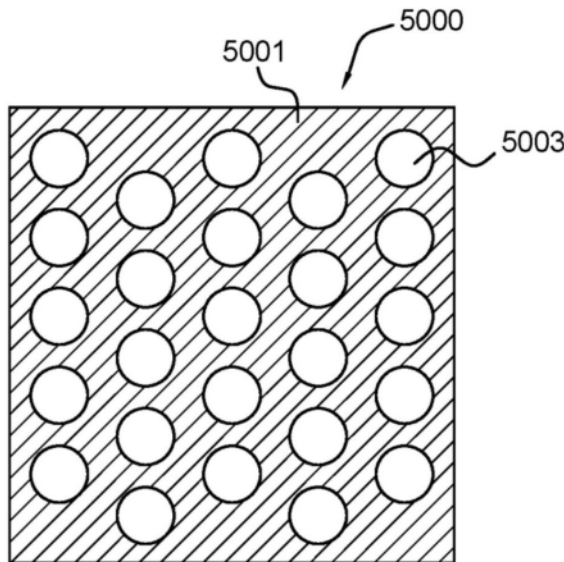
权利要求书2页 说明书6页 附图6页

(54) 发明名称

用在锂离子基二次电池中的纳米结构化硅材料及制造方法

(57) 摘要

本发明涉及由至少硅颗粒组成的硅基材料,其中所述硅颗粒是纳米结构化的且是微米尺寸的,其中颗粒的纳米多孔结构包括完全穿透所述硅颗粒并连接所述颗粒的两个相对表面的定向通道,并且本发明涉及用于制造由至少如上所述的硅颗粒组成的硅基材料的方法,包括通过低共熔金属硅熔体的受控的定向固化过程产生由金属硅化物相和硅相组成的固化的低共熔金属硅化物硅结构,以及通过化学刻蚀过程溶出固化的低共熔金属硅化物硅结构中的金属硅化物相来形成纳米多孔结构化硅。



1. 用于制造硅基颗粒的方法,包括:
 - 由作为成分的金属和硅产生低共熔金属-硅熔体;
 - 使所述低共熔金属-硅熔体与过冷衬底接触,同时控制所述衬底与所述熔体接触的时间,以通过所述低共熔金属硅熔体的受控定向固化过程产生由金属硅化物相和硅相组成的固化的低共熔金属硅化物硅板或片,其中形成在垂直于所述衬底的方向上所述硅相的片层或棒和所述金属硅化物相的片层或棒彼此平行的层状或棒状低共熔铸造结构;
 - 通过将所述固化的低共熔金属硅化物硅板或薄片暴露于研磨步骤和蚀刻步骤来产生纳米结构化的和微米尺寸的硅基颗粒,其中所述蚀刻步骤包括暴露于选择性化学蚀刻过程,所述选择性化学蚀刻过程被配置为溶解定向固化的层状或棒状低共熔铸造结构中的所述金属硅化物相的片层或棒,以及在所述硅相中在所述金属硅化物相的溶解的片层或棒的位置处形成平行定向的通道,使得所述硅基颗粒各自在所述金属硅化物相的每个溶解的片层或棒的位置处配置有完全穿透所述硅基颗粒并连接所述硅基颗粒的至少两个表面的通道。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述硅基颗粒具有在所述至少两个表面之间彼此平行定向的多个通道。
3. 根据前述权利要求1或2中任一项所述的方法,还包括在所述蚀刻步骤之后研磨所述固化的低共熔金属硅化物硅板或片的步骤。
4. 根据前述权利要求1或2中任一项所述的方法,还包括在所述蚀刻步骤之前研磨所述固化的低共熔金属硅化物硅板或片的步骤。
5. 根据前述权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述研磨过程选自球磨、鼓磨、喷射研磨。
6. 根据权利要求3所述的方法,还包括,当所述研磨步骤在所述蚀刻步骤之后时:
 - 在所述研磨过程期间通过添加含碳材料来提供碳基团聚物在所述硅基颗粒的外表面上的化学键合,所述含碳材料包含选自炭黑、石墨、硬碳、碳纳米管、石墨烯、乙炔黑和碳纤维中的至少一种。
7. 根据权利要求6所述的方法,包括在所述硅基颗粒的外表面上产生碳基团聚物或碳基颗粒。
8. 根据权利要求7所述的方法,包括在所述硅基颗粒和所述碳基团聚物或碳基颗粒的外表面之间形成碳化硅层。
9. 根据前述权利要求1至8中任一项所述的方法,其中所述金属硅熔体中的金属是铬,并且在所述受控定向固化期间所述低共熔金属硅化物硅结构的结晶速度等于或大于0.1mm/s。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述硅基颗粒中的所述平行定向的通道的直径为100nm至1000nm。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述硅基颗粒中的两个平行定向的通道之间的壁的最小厚度为100nm至1000nm。
12. 由至少硅基颗粒的纳米结构化的且微米尺寸的粉末产生二次电池的阳极的方法,所述硅基颗粒是通过根据前述权利要求1至11中任一项所述的方法制造的。
13. 通过根据前述权利要求1至11中任一项所述的方法制造的硅基颗粒的粉末。

14. 根据权利要求13所述的粉末,其中所述硅基颗粒是微米尺寸的,并且各自具有纳米多孔结构,所述纳米多孔结构包括至少一个完全穿透所述硅基颗粒并连接所述硅基颗粒的至少两个表面的通道。

15. 根据权利要求13所述的粉末,其中所述硅基颗粒是微米尺寸的,并且各自具有纳米多孔结构,所述纳米多孔结构包括完全穿透所述硅基颗粒并且在所述硅基颗粒的至少两个表面之间彼此平行定向的多个通道。

16. 根据权利要求15所述的粉末,其中所述平行定向的通道的直径为100nm至1000nm。

17. 根据权利要求13至16中任一项所述的粉末,其中所述平行定向的通道之间的壁的最小厚度为100nm至1000nm。

18. 根据权利要求13至17中任一项所述的粉末,其中在所述硅基颗粒的外表面上存在碳基团聚物或碳基颗粒。

19. 根据权利要求18所述的粉末,其中所述硅基颗粒包括设置在所述硅基颗粒的外表面和所述碳基团聚物或碳基颗粒之间的碳化硅层。

20. 用于二次电池的阳极,包括由至少硅基颗粒组成的硅基材料,其中所述硅基颗粒是微米尺寸的,并且具有纳米多孔结构,所述纳米多孔结构包括完全穿透所述硅基颗粒并连接所述颗粒的两个相对表面的平行定向的通道,所述硅基颗粒是根据前述权利要求1至11中任一项制造的。

21. 锂基二次电池,其具有根据权利要求20所述的阳极与阴极层的组合,其中选择所述阴极的容量,使得所述阳极被充电至最大容量,在所述最大容量下,硅基颗粒仅部分地合金化成非晶 $\text{Li}_{3.4}\text{Si}$ 相,并且其中每个硅基颗粒的剩余部分由与所述非晶 $\text{Li}_{3.4}\text{Si}$ 相相邻的结晶硅相组成。

22. 根据权利要求21所述的锂基二次电池,其中所述非晶 $\text{Li}_{3.4}\text{Si}$ 相形成为在所述硅基颗粒中的所述平行定向的通道的壁上的层,并且形成的非晶 $\text{Li}_{3.4}\text{Si}$ 相被所述结晶硅相包围在所述硅基颗粒中。

23. 根据权利要求21或22所述的锂基二次电池,其中选择所述阴极的容量,使得所述阳极被充电至小于2500mAh/g硅的容量。

用在锂离子基二次电池中的纳米结构化硅材料及制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制造硅基颗粒的方法。本发明还涉及这样的颗粒,其中所述颗粒具有纳米多孔结构。

[0002] 此外,本发明涉及包含所述硅材料的锂基电池的阳极和具有这种阳极的锂基电池。

背景技术

[0003] 硅是一种非常高容量的锂主体材料。与石墨相比,它具有十倍的储存锂离子的容量。因此,硅可用作高能量密度锂离子基二次电池中的阳极材料。然而,硅的应用的主要障碍是与锂-硅合金化过程相关的高体积变化。这种体积变化引起含硅阳极中的机械失效,例如颗粒的断裂或硅颗粒与阳极或金属电极中的其它材料的断开。为了克服这种失效,还必须很好地设计这种阳极中的阳极组成和硅的结构。

[0004] 已知,当粒径大于约 $0.5\mu\text{m}$ 的硅粉在电池循环下被转变成锂硅合金时,硅粉将断裂和破裂。还已知纳米尺寸的硅结构可以防止在循环期间形成裂纹。因此,一旦纳米尺寸的硅粉的粒径低于约 150nm - 200nm 的稳定性极限,则纳米尺寸的硅粉可以以稳定的方式循环。然而,纳米尺寸的硅粉在工业过程中非常难于处理,并且工业大规模生产成本昂贵。

[0005] 克服处理二次电池中纳米尺寸硅粉的困难的一种方法是将纳米尺寸硅颗粒团聚在微米尺寸碳颗粒(支架颗粒、石榴颗粒)中。这种方法的缺点是需要额外的复杂且昂贵的材料处理步骤,从而导致高成本的材料。

[0006] 在锂离子基二次电池中应用硅的另一种策略是将硅制造成为具有内部纳米结构的微米尺寸粉末以克服破裂问题。这种方法可以解决诸如锂化期间的裂纹形成和硅在阳极基体中断开的机械问题。在微米尺寸颗粒的形式中,这种硅材料与现有的阳极制造工艺非常兼容。

[0007] 在锂离子电池阳极中的这种亚微米结构化多孔硅的示例描述于:

[0008] US2018069234(A1)Nexeon;用于金属离子电池的电话性材料;

[0009] US2015072240(A1)LG Chem;多孔硅基颗粒、其制备方法以及包含多孔硅基颗粒的锂二次电池。

[0010] 这些参考文献公开了基于应用在微米尺寸的硅颗粒上的金属(Ag、Cu)辅助蚀刻的方法(US2018069234(A1)和US2015072240(A1))。这种方法允许将这种硅材料部分转变成纳米结构化的颗粒。由于蚀刻工艺的性质,结构化硅颗粒由防止蚀刻的硅的结构化部分崩解所需的“非结构化硅”核组成。

[0011] 制造包含这种硅颗粒的阳极的的下一步骤是形成浆料,然后使用例如刮刀或槽模涂覆工艺将浆料涂覆到金属箔上。

[0012] 更详细地,阳极涂覆工艺包括将纳米尺寸的结构化硅材料与粘合剂材料(例如聚丙烯酸)和导电碳(例如炭黑、碳纳米管或碳纤维)在溶剂(例如水)中混合。它还可以包括添加合成或天然石墨粉末。将材料与溶剂混合以获得可涂覆到金属电极(例如铜箔)上的液体

浆料。在干燥过程之后,可以将这种涂覆的金属箔成形为一定尺寸,并与其它部件(例如二次电池中的隔离膜层和阴极)结合。

[0013] 这些工艺是公知的,并且也描述在例如Junying Zhang等人的文献中:High-Coulombic-Efficiency Lithium Battery Based on Silicon Particle Materials, Nanoscale research letters, Issue:1, Volume:10, Pages:395-395. Oct 8, 2015。

[0014] 虽然这种工艺将产生合理性能的阳极,但是硅颗粒和导电碳之间的电阻常常很高。为了改善这种阳极的性能,可以应用额外的硅表面涂覆步骤。在氩气下在高温碳化工艺中生产的无定形碳涂层的示例描述于例如以下文献中:

[0015] US9559355B2, HydroQuebec, 颗粒阳极材料及其制备方法。

[0016] 涂覆硅的阳极在电池寿命和充电速率方面显示出优异的性能。一个缺点是附加的经常性高温涂覆步骤增加了这种阳极的制造成本。

[0017] 本发明的目的是克服或缓解现有技术的一个或多个缺点。

发明内容

[0018] 目的是通过根据权利要求1的用于制造硅基颗粒的方法来实现的。本发明公开了由微米尺寸颗粒组成的硅材料及制造这种硅材料的方法,其中每个颗粒具有纳米结构。与现有技术相比,该制造方法允许颗粒被完全结构化,这克服了颗粒内非结构化体积的限制以防止崩解。这种颗粒中的纳米结构具有延伸穿过颗粒并连接颗粒的两个表面的通孔或通道的形式。任选地,如果通道在颗粒内分支,通道可以连接两个或更多个表面。与其中公开了在一个表面上具有单个开口的孔的现有技术相比,所述通道在将液体电解质传输到硅中更有效。与现有技术相比,改进的电解质传输性能与颗粒的完全结构化相结合产生更好的电池性能、更高的容量和改善的充电和放电速率。

[0019] 该制造方法还公开了不需要额外的工艺步骤而施加到硅上的碳涂层。在现有技术中,使用高温碳化或诸如化学气相沉积工艺的涂覆步骤来施加碳涂层。这样的附加处理步骤被所公开的方法淘汰。

[0020] 此外,本发明涉及根据权利要求13的硅基颗粒的粉末。本发明还涉及用于二次电池的阳极和锂基二次电池。

附图说明

[0021] 下面将参考附图更详细地解释本发明,在附图中示出了本发明的示例性实施方案。附图仅仅是为了说明的目的,而不是对本发明构思的限制。本发明的范围仅受所附权利要求中给出的定义的限制。

[0022] 图1示出了具有不同的部件的锂离子基二次电池的层状结构;

[0023] 图2示出了由金属电极上的结构化硅、导电碳和粘合剂构成的阳极的组成;

[0024] 图3示出了包括这种结构化硅材料的阳极的横截面的表面扫描电子显微镜照片;

[0025] 图4示出了亚微米结构硅粉末颗粒的表面扫描电子显微镜照片;

[0026] 图5示出了中值(D50)粒径为7.9 μm 的微米尺寸的纳米多孔硅颗粒样品的粒径分布测量的示例;

[0027] 图6A、图6B是亚微米结构化硅颗粒的示意图,其展示了在二次电池的首次充电期

间的相变几何形状；

[0028] 图7A、图7B是处于带电(左)状态和放电(右)状态的亚微米结构化硅颗粒的示意图；

[0029] 图8示出了这种微米尺寸的硅粉末在接近碳C1s峰的能量下的X射线光子发射光谱；以及

[0030] 图9示出了与非结构化硅材料阳极相比的纳米尺寸的结构化硅材料阳极的充电放电效率-库仑效率。

具体实施方式

[0031] 图1示出了具有不同部件的锂离子基二次电池的层状结构。

[0032] 如图1示意所示,锂离子基二次电池由包括阳极、隔离膜和阴极的层状堆叠体构成。1002是电池1000的阳极,其在本发明的情况下主要包括纳米尺寸的结构化硅材料,并组合有粘合剂材料以改善机械稳定性和导电添加剂以改善导电性。1003是由电绝缘材料制成的隔离膜层,其允许电解质渗透(例如多孔聚丙烯箔或玻璃纤维布)。隔离膜层1003防止阳极1002和阴极1004之间的短路,该短路将导致二次电池的灾难性失效。1004表示活性阴极层,其包含含锂的金属氧化物或金属磷化物,并具有用于改善导电性的导电添加剂和用于机械稳定性的粘合剂。二次电池堆用含锂离子的电解质1005填充。

[0033] 在电池1000的充电期间,锂离子从阴极1004中引出,并被传输和存储在阳极1002中。在电池1000放电期间,阳极1002释放存储的锂离子,释放的锂离子被传输回阴极1004。显然,具有堆叠的阳极层1004和阴极层1002的电池1000的总能量密度主要由阳极和阴极中材料的比锂存储容量(specific lithium storage capacity)以及它们对于Li/Li⁺转变的化学势提供。因此,优选使用对锂离子具有高比容量且具有大电势差的阴极材料和阳极材料。

[0034] 先进阳极材料的实例是与石墨相比具有增加了约10倍的比容量的硅。该硅材料可以转变成比容量为3590mAh/g的Li_{3.75}Si合金。

[0035] 然而,将硅转变成Li_{3.75}Si的过程和相反过程在每个电池循环期间引起硅材料的大体积膨胀和收缩。体积变化引起硅材料本身和周围阳极结构中的机械应力,并因此导致电池的快速容量衰减。

[0036] 为了克服这种失效,硅材料以及与阳极中的其它部件的相互作用必须设计成在循环期间可以缓解硅材料的体积膨胀。这种措施的结果将会是稳定了阳极并因此稳定了电池。

[0037] 本发明的第一实施方案描述了制造硅材料的方法,所述硅材料包括硅的有利的碳表面涂层及其在高能量密度锂离子二次电池系统中的应用。

[0038] 下面详细描述的方法包括三个处理步骤:

[0039] 步骤1:将为低共熔比的金属-硅体系的熔体组成或接近低共熔比的金属-硅体系的熔体组成的金属-硅熔体快速定向固化成由金属硅化物相和硅相组成的固态二元相材料

[0040] 步骤2:使用湿法化学蚀刻步骤溶解固化材料中的金属硅化物相,然后

[0041] 步骤3:将与含碳材料接触的经蚀刻的固化材料进行材料研磨。

[0042] 这三个步骤的细节描述如下:

[0043] 硅材料制造方法中的第一个步骤涉及液态含硅-金属的熔体的快速定向固化步骤。作为实施方案的示例,该过程以液态硅-铬熔体的形式描述,然而硅与例如钛或钒等的其它金属的组合可以用作替代物。

[0044] 当组成为低共熔比的铬和硅或接近低共熔比的铬和硅的液态熔体快速固化时,发生相分离,并且两相结构以二硅化铬和硅相的层状结构的形式固化。Jackson和Hunt (Jackson K.A., Hunt J.D., Lamellar and rod eutectic growth[J]. Trans Met Soc AIME, 1966, 236:1129-1142.) 公开了一种描述依赖于结晶速度的结构几何形状的模式。

[0045] 层状或棒状形成的硅化物相和硅相在结晶前移的方向上延伸,并且具有取决于结晶速度的典型尺寸(定义为二硅化铬相和连续硅相之间的距离)。因此,允许接近恒定结晶速度的良好控制的结晶过程可用作制造这种均匀间隔的二硅化铬-硅材料的方法。

[0046] 用于所述方法的优选结晶过程例如在DE3419137(A1)中描述,用于半导体箔,其中过冷衬底在填充有低共熔组成熔体的铸造框架下方传输。当过冷衬底与铸造框架中的熔体接触时,结晶过程开始,并且在与熔体接触的衬底的传输时间期间继续。由于结晶方向垂直于衬底表面平面,层状或棒状结构也垂直于衬底表面取向。由于该过程允许高的良好控制的晶体生长速度,低共熔铬-硅熔体将以良好限定取向的低共熔两相结构结晶。铸造过程的可控结晶速度与铬-硅低共熔熔体组合产生结构化的两相材料,其中结构尺寸(即一对平行硅片层之间的特征距离)可以通过改变与衬底的热接触以及衬底与熔体之间的温度差而调节在100nm至1500nm的在技术相关范围内。

[0047] 所述方法的第二步包括金属硅化物的选择性蚀刻(和去除)。大多数金属硅化物可以在稀释的氟化氢溶液中蚀刻。由于氟化氢不与硅反应,实现选择性蚀刻过程。作为这种过程的结果,获得了其中去除了金属硅化物相并获得了纳米多孔硅结构的材料片。

[0048] 蚀刻过程可以在室温下进行,然而,较高的温度可用于提高化学反应性。可以调节氟化氢溶液的浓度以提高产率和缩短处理时间,并优化过程中蚀刻剂的使用。还已知的是,大部分反应组分可以按金属氧化物、氧化硅和氟化氢的形式再循环。因此,蚀刻过程非常适于以副产物浪费最小的循环过程来生产纳米多孔结构化硅材料。

[0049] 作为蚀刻过程的最后步骤,将蚀刻后的硅材料从蚀刻剂中移除并在水中冲洗。

[0050] 最后步骤是对经蚀刻的纳米结构化硅材料进行研磨,以得到微米尺寸的硅粉。球磨或鼓磨是可以根据预期的生产体积在该过程中应用的方法,然而,具有选择性粒径过滤的连续研磨过程(例如喷射研磨)对于较大规模生产可能是优选的。

[0051] 尽管研磨将产生具有所需纳米结构孔隙率的微米尺寸的硅粉末材料,但是当研磨的硅材料包含在阳极涂层中时,其将不会产生最佳的导电性。

[0052] 图4示出了在微米尺寸硅粉末中的亚微米结构硅粉末颗粒的表面扫描电子显微镜照片。典型的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ 。颗粒的纳米尺寸结构示出了延伸穿过颗粒并连接颗粒的两个表面的定向通道,在该示例中典型的通道尺寸为100nm至500nm。通道的定向可以以表面4001上的孔(分别是表面4002处的通道)的形式看到,取决于图中颗粒取向。

[0053] 图5示出了这种微米尺寸的硅粉末的粒径分布的示例。在该示例中,平均粒径(D50)为 $7.9\mu\text{m}$,而 $D_{10}=2.7\mu\text{m}$, $D_{90}=17.5\mu\text{m}$ 。应当理解,可以在研磨过程中调节粒径分布。由于电池制造过程中的实际原因,优选具有 $1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的平均粒径。

[0054] 根据本发明的实施方案,硅材料的研磨与含碳材料接触进行。这种含碳材料可以

包括炭黑、石墨、硬碳、碳纳米管、石墨烯、乙炔黑、碳纤维中的至少一种,但不限于此。

[0055] 在研磨过程中,硅片材料连续断裂,产生具有反应性悬挂键的硅表面。悬挂键可以与研磨过程中包含的含碳材料或含碳研磨设备部件反应,以与含碳团聚物或颗粒形成碳化硅键。因此,含碳团聚物或颗粒由与硅颗粒表面化学键合的含碳材料组成。可能地,含碳团聚物或颗粒形成部分或完全覆盖硅颗粒外表面的涂层。

[0056] 作为示例,在研磨步骤期间添加1重量%至10重量%的炭黑显示出改善了硅颗粒和阳极结构之间的导电性并增加了用这种阳极生产的电池的循环寿命。

[0057] 优选以干研磨过程进行研磨步骤,以允许新断裂的硅中的悬挂键与含碳材料之间的接触。在湿研磨过程中,硅表面的悬挂键具有与湿环境反应的高可能性,而在干研磨过程中,更可能与导电碳颗粒化学键合。

[0058] 另一改进是在保护气氛下,例如在诸如氩气的气体下执行研磨步骤。保护气氛将阻碍硅悬挂键与大气氧气的竞争反应。

[0059] 图8示出了根据本发明生产的并且与炭黑粉末接触研磨的亚微米结构化硅粉末在接近碳C1s峰7001的能量下的X射线光子发射光谱。在光谱7002中的较高能量部分显示C-O键的存在,较低能量部分7003显示Si-C键的存在。在该示例中,炭黑颗粒以碳涂层的形式与硅表面化学键合。

[0060] 研磨硅材料和暴露于碳材料的组合产生纳米结构化的、微米尺寸的涂覆碳的硅材料,当与锂离子二次电池的阳极中的其它组分组合时,显示出改善的性能。阳极中硅材料的导电性的极大改善增加了阳极的性能,而硅的纳米结构允许稳定的电循环并防止裂纹形成或阳极分层,这将在下面的应用示例中示出。

[0061] 在另一个实施方案中,蚀刻和研磨步骤顺序是相反的。可以首先对固化的两相材料进行研磨步骤以产生由具有金属硅化物-硅两相结构的颗粒组成的粉末。以类似于上述实施方案中的描述的方式,可以实现碳-硅键合。在研磨步骤之后,以如上所述的过程中选择性地蚀刻粉末。这溶解了金属硅化物相并产生根据本发明的纳米多孔结构硅材料。

[0062] 根据实施方案,在固化步骤之后增加额外的机械压裂步骤以由固化材料的铸件生产金属硅化物-硅件。该附加步骤可有利地提供可在后续化学处理中更有效地处理的材料件。

[0063] 根据实施方案,可以省略在研磨步骤中与含碳材料的反应,以产生纳米结构化的硅颗粒。在这种情况下,纳米结构化的硅颗粒通常形成天然的氧化硅表面。具有天然氧化硅表面的纳米结构化硅颗粒可用于例如与依赖于氧化硅表面的存在的涂覆工艺组合以与有机分子反应。

[0064] 实施例(图3):

[0065] 图3中示出了这种含硅材料的阳极的实施例。示出了包含在铜箔3001上的结构化硅材料3002、炭黑3003和粘合剂的阳极的表面扫描电子显微镜横截面。

[0066] 本实施例中的阳极组合物含有80%重量的纳米多孔结构化硅,所述纳米多孔结构化硅已经与5%重量的炭黑接触研磨。在浆料制备期间,在聚丙烯酸溶液中加入5重量%的石墨粉末。最终的阳极组合物由80重量%的硅、5重量%的炭黑、5重量%的石墨和10重量%的聚丙烯酸组成。

[0067] 如果该组合物的含硅阳极与例如锂镍锰钴氧化物阴极(NMC)结合,则优选以如下

方式匹配阳极和阴极的容量:将含硅阳极充电至比容量为1000mAh/g至2000mAh/g,远低于3590mAh/g的硅的最大容量。

[0068] 因此,这种匹配将使本实施例的含硅阳极与面积容量为3mAh/cm²的锂镍锰钴氧化物阴极(NMC)相结合。如果将硅的面积负载调整为例如1.5mg/cm²或3mg/cm²,则硅材料将分别以2000mAh/g(1.5mg/cm²负载)的比容量和1000mAh/g(3mg/cm²负载)的比容量运行。包含硅材料的阳极的这种应用在循环寿命和稳定的电池性能方面具有很大的优势。

[0069] 观察到:当硅与锂合金化时,硅经历两个相变。硅在转变成结晶Li_{3.75}Si之前首先转变成非晶Li_{3.4}Si相。如果锂化被限制在低于Li_{3.4}Si比率(约3200mAh/g),存在两相材料,其中一部分硅材料转变成Li_{3.4}Si,而另一部分硅保持其结晶状态。

[0070] 这种硅的使用(即,容量受限的负载(如上所述的限制的锂化))的优点在于,剩余的结晶硅相将机械地稳定硅颗粒并迫使硅膨胀到颗粒的内部孔隙中。这种效果显著降低了阳极成分上的机械负载并提高了电池循环稳定性。它还防止包含硅阳极的电池的外部膨胀,这是应用硅主导阳极的主要障碍之一。

[0071] 参考图6A、图6B和图7A、图7B更详细地解释容量受限负载的影响。图6A、图6B示出了在首次充电期间亚微米结构化硅颗粒的示意图。原始硅颗粒5000(图6A)由纯结晶硅相5001组成。在首次充电循环期间,结晶硅被转变成非晶Li_{3.4}Si相5002。在首次充电期间,结晶硅(硅相)5001和非晶Li_{3.4}Si相5002一起共存(图6B)。根据锂化的量,材料可以完全转变成非晶Li_{3.4}Si相。在甚至更高的锂化下,将存在具有Li_{3.75}Si组成的硅合金。在容量受限的循环远低于完全转变成Li_{3.4}Si相的容量的情况下,材料中的两相将继续共存。

[0072] 图7A、图7B示出了在容量受限的电池循环下在连续充电(图7A)和放电(图7B)状态期间的亚微米结构化硅颗粒6000的示意图。含锂(带电)硅颗粒由两相即结晶硅6001和非晶Li_{3.4}Si 6006组成。放电后,非晶Li_{3.4}Si相转变成非晶硅6003。在相同或更低容量的连续电池循环期间,仅非晶硅Li_{3.4}Si体积处于活动状态。其余的晶体硅6001没有显著变化并且将机械稳定(多孔)颗粒。

[0073] 图9示出了硅材料阳极的充放电效率-库仑效率。附图标记8001表示包含根据本发明的纳米结构化硅材料的两个样品的库仑效率与循环的关系。附图标记8002表示微米尺寸的非结构化硅的库仑效率与循环发展的关系。两种材料具有相同的粒径分布和阳极组成。使用80重量%的硅与10重量%的导电碳和作为粘合剂的10重量%的聚丙烯酸制备阳极。对锂金属盘进行循环,硅容量限制为1000mAh/g。对所有样品使用具有两个小时充电时间和两个小时放电时间的测试循环。

[0074] 该实施例展示了用根据本发明的实施方案的方法生产的纳米结构微米尺寸的涂覆碳的颗粒的应用。

[0075] 已经参考优选实施方案描述了本发明。在阅读和理解前面的详细描述后,其他人将会想到明显的修改和变化。本发明旨在被解释为包括所有这样的修改和变化,只要它们落入所附权利要求的范围内。

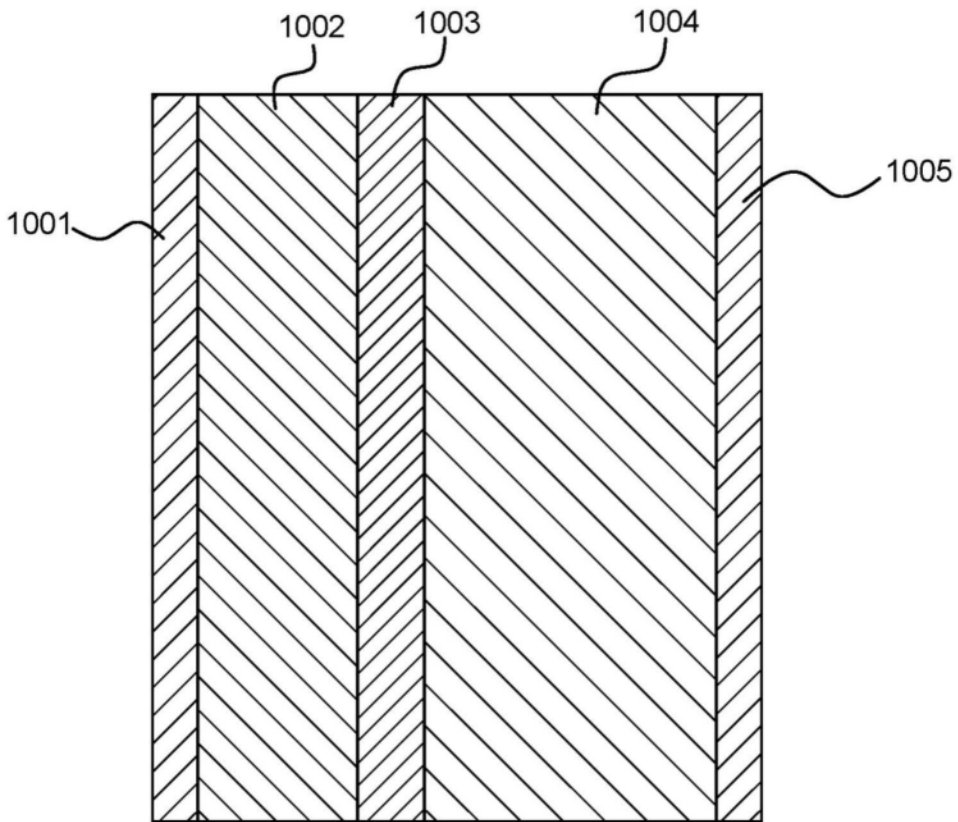


图1

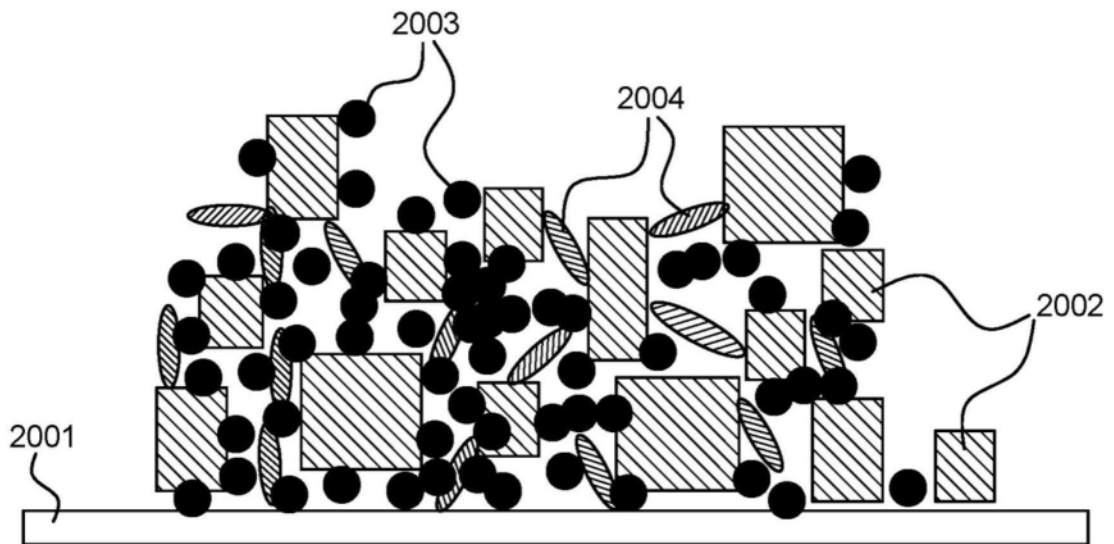


图2

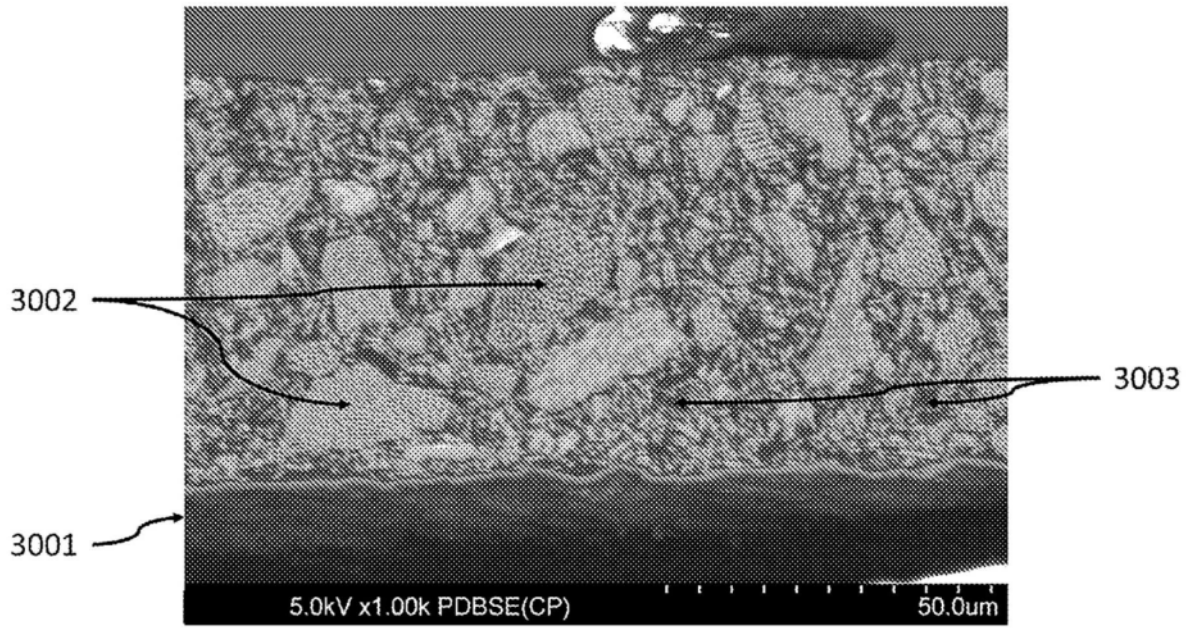


图3

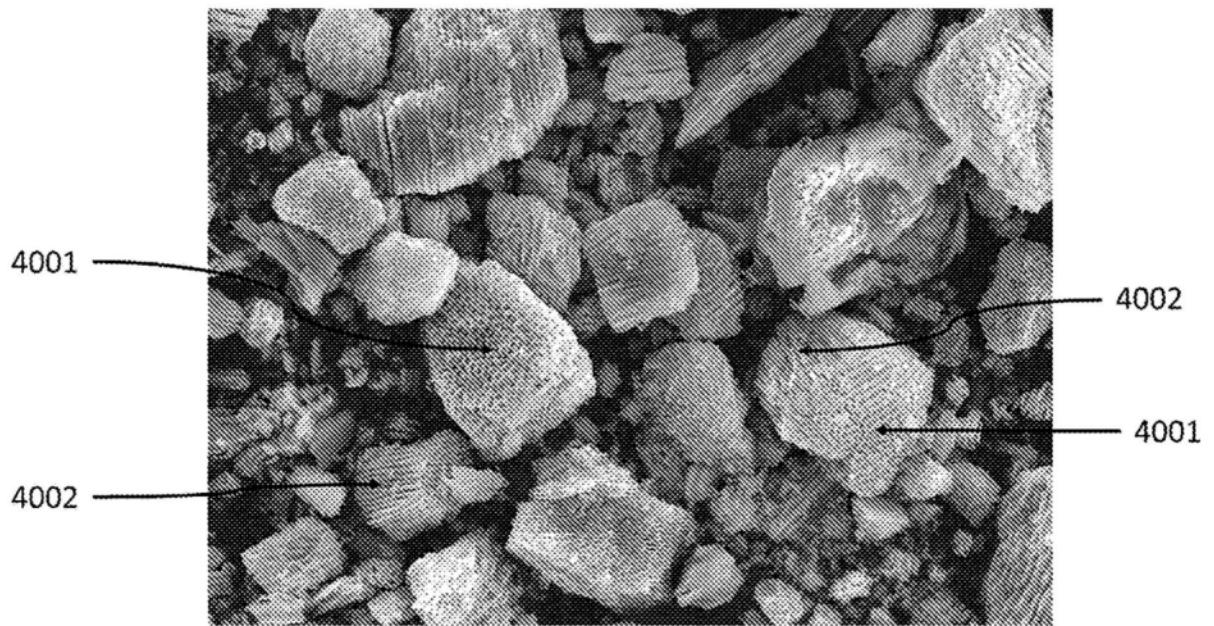


图4

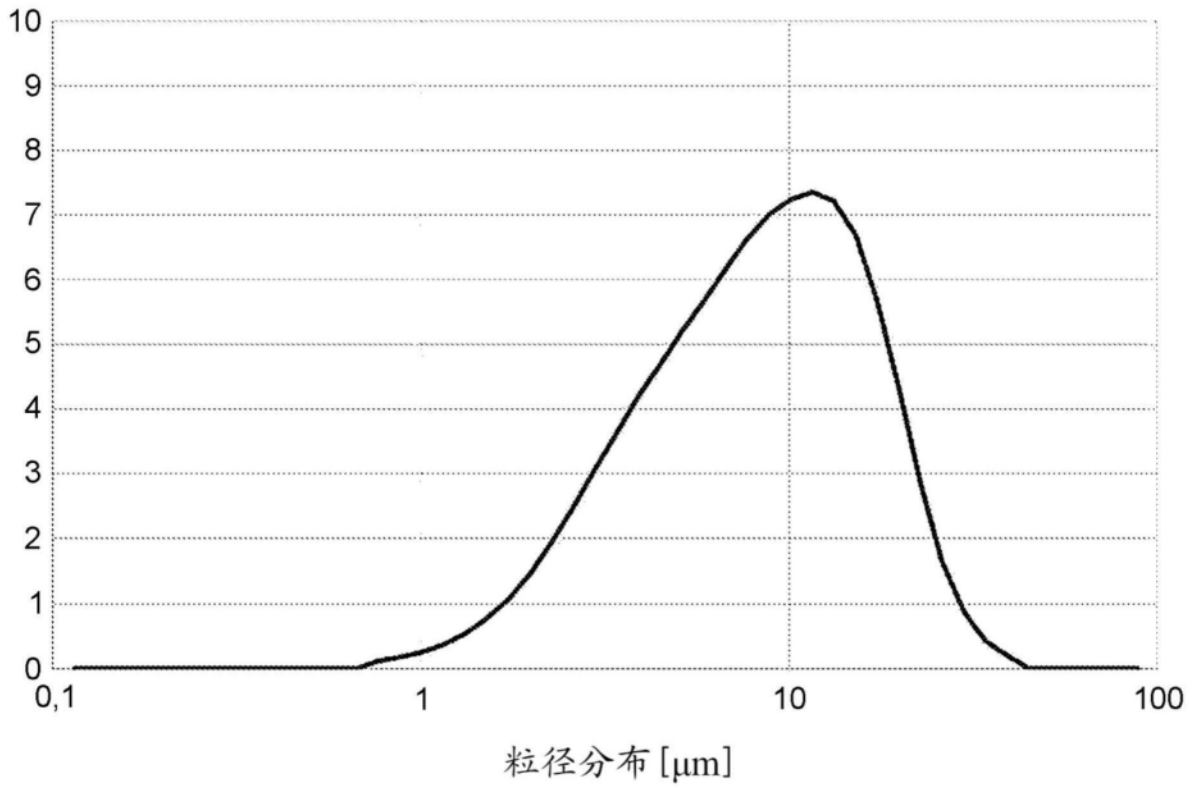


图5

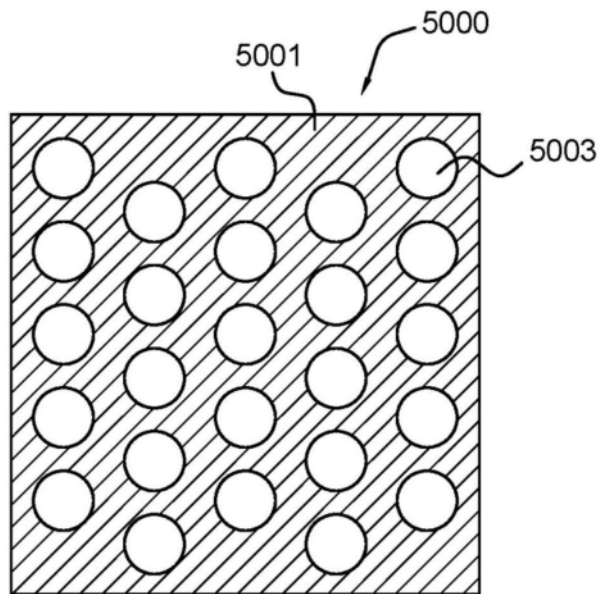


图6A

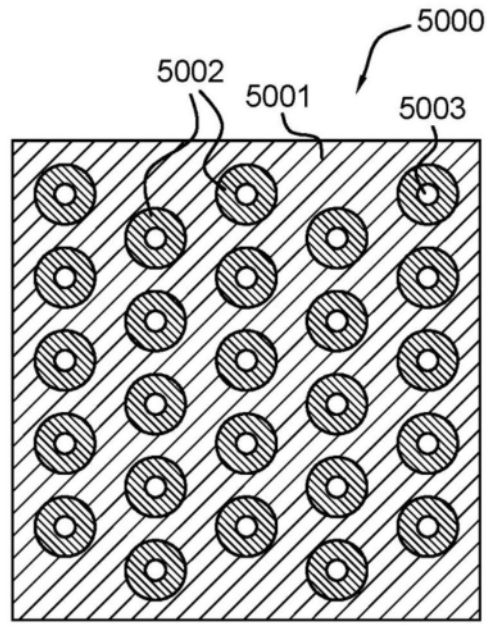


图6B

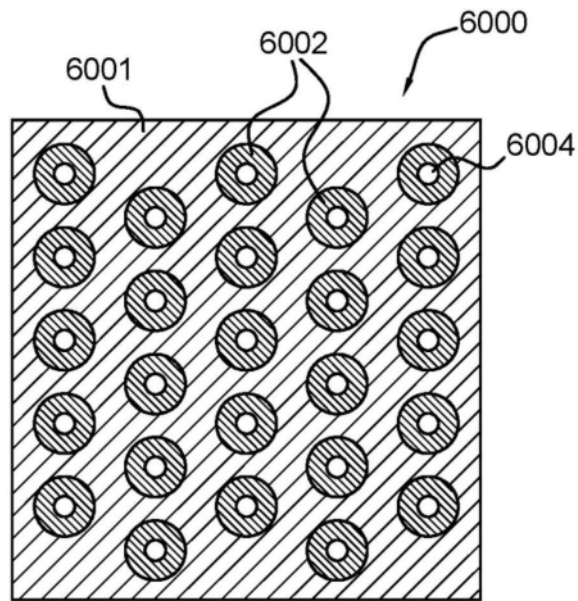


图7A

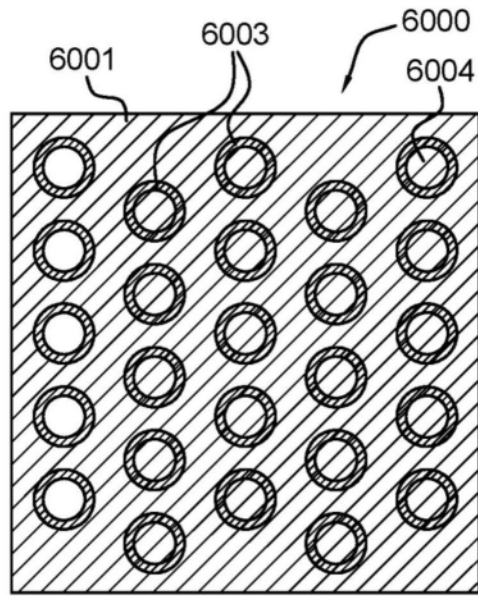


图7B

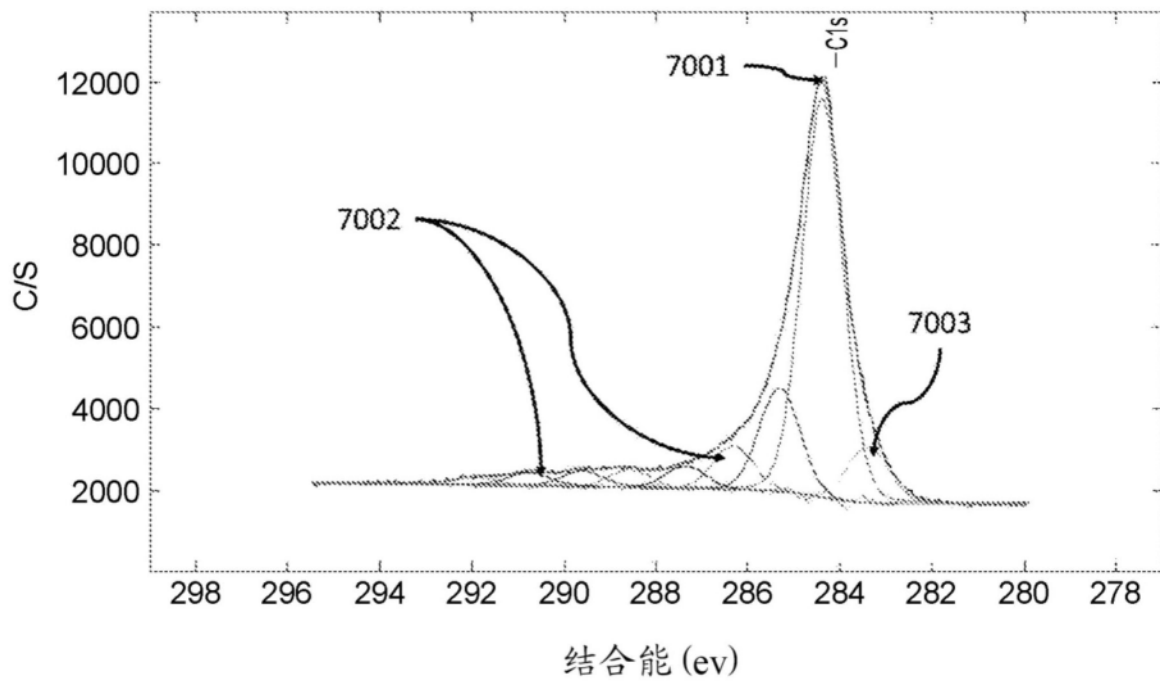


图8

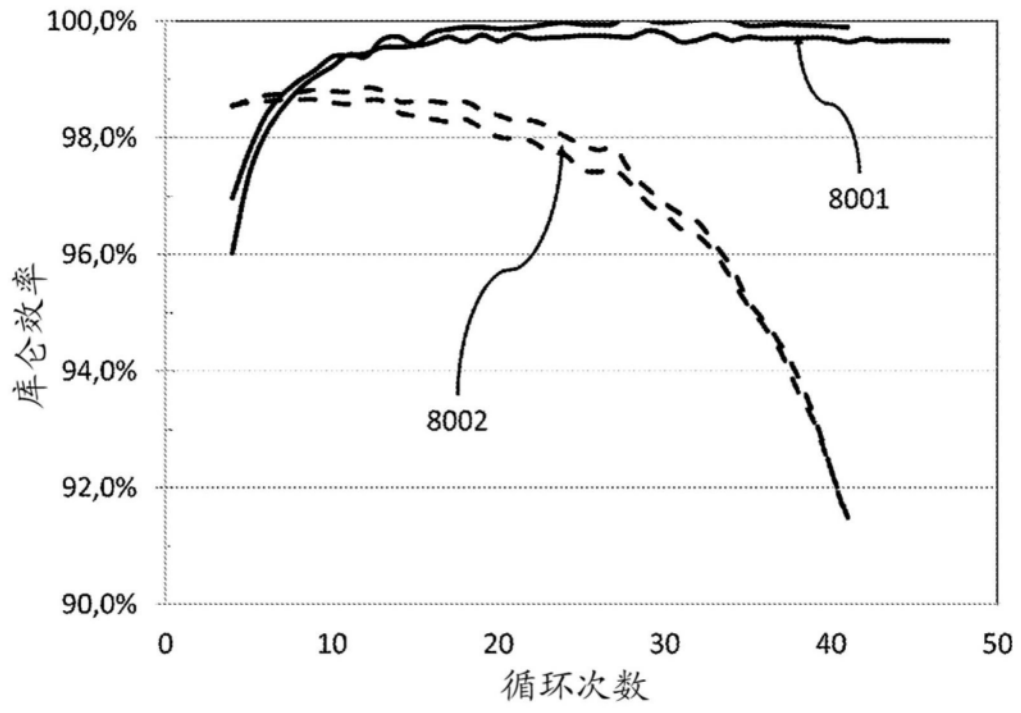


图9