



(21)申請案號：108102136 (22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 01 月 19 日
 (51)Int. Cl. : *H01M10/0525(2010.01)* *H01M10/0568(2010.01)*
H01M10/0569(2010.01)
 (30)優先權：2018/01/19 美國 62/619,711
 2019/01/17 美國 16/250,635
 (71)申請人：美商安普雷斯公司(美國) AMPRIUS INC. (US)
 美國
 (72)發明人：剡剡 YAN, KAI (CN)；黃虹瑞 HUANG, HONGDUAN (CN)
 (74)代理人：陳長文
 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：9 共 35 頁

(54)名稱

用於鋰離子電池陽極之經穩定之預鋰化氧化矽粒子

(57)摘要

儘管基於氧化矽之粒子作為陽極活性材料具有穩定的容量及高循環效率，但已知其在第一電池組循環期間經歷顯著的容量損失。添加矽酸鋰可有助於減輕初始容量損失，但一直以來難以產生此類陽極。在電池製造期間，電池組件曝露於水，且矽酸鋰為水溶性的。隨著矽酸鋰溶解，該水之 pH 增加，其可蝕刻矽，從而降解該陽極活性材料。此類降解可在水加工之前藉由用多價元素摻雜矽酸鋰或藉由將一些矽轉化成金屬矽化物來減輕。摻雜矽酸鋰使得其較不溶於水中。且金屬矽化物不如矽一般容易被蝕刻。在保持基於氧化矽之材料之極佳容量及穩定性的同時，已顯示此等方法及其產生之結構藉由補償該等第一循環中之容量損失來增加採用此類結構之電池的有效能量密度。

Although silicon-oxide based particles have stable capacity and high cycling efficiency as anode active material, they are known to suffer significant capacity loss during the first battery cycles. The addition of lithium silicate may help to mitigate the initial capacity loss, but it has been difficult to produce such anodes. During battery manufacture cell components are exposed to water, and lithium silicate is water soluble. As lithium silicate dissolves, the pH of the water increases, which can etch silicon, degrading the anode active material. Such degradation can be mitigated by doping lithium silicate with multivalent elements or by converting some silicon to metal silicide before water processing. Doping of lithium silicate makes it less soluble in water. And metal silicide is not as easily etched as silicon. While retaining the excellent capacity and stability of silicon-oxide based material, these methods and the structures they produce have been shown to increase the effective energy density of batteries that employ such structures by offsetting capacity loss in the first cycles.

指定代表圖：

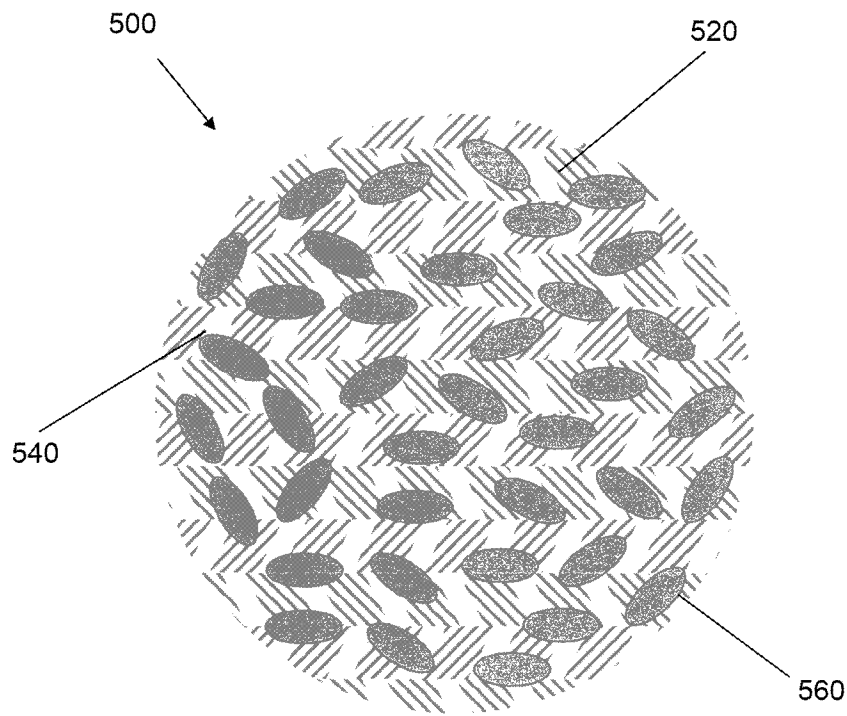
符號簡單說明：

500 . . . 複合矽酸
鹽-矽化物粒子

520 . . . 矽酸鋰疇

540 . . . 矽疇

560 . . . 金屬矽化物
疇



【圖5】

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於鋰離子電池陽極之經穩定之預鋰化氧化矽粒子

【英文發明名稱】

STABILIZED, PRELITHIATED SILICON OXIDE PARTICLES
FOR LITHIUM ION BATTERY ANODES

【技術領域】

【0001】 本發明大體上係關於用於鋰基電池組電池之陽極活性材料，且更特定言之，關於在用於鋰離子電池組電池中時具有極小容量之氧化矽活性材料。

【先前技術】

【0002】 含有矽及氧化矽兩者之基於氧化矽之粒子由於其高容量及良好的循環穩定性而提供作為高能陽極材料之許多前景。但此類材料具有一個主要缺點；其在第一電池循環中具有大容量損失。在此類基於氧化矽之粒子在電池組電池中之第一鋰化期間，大量氧化矽不可逆地反應形成矽酸鋰，從而導致第一電池循環中之低庫倫效率(Coulombic efficiency)及電池之總體容量降低。

【0003】 已顯示，可在用於電池陽極中之前藉由與鋰物種退火此類粒子來使基於氧化矽之粒子中之一些氧化矽轉化為矽酸鋰。然而，此類轉化通常引起矽之至少一些結晶，從而顯著減少其循環壽命。更重要地，在電池陽極製造期間廣泛用於漿料加工及電極鑄造中之水可自矽酸鋰浸出鋰離子。因此，在加工期間，引入至基於氧化矽之粒子中之鋰(尤其接近此類粒子之表面的鋰)中之許多自矽酸鋰相浸出至水中，且甚至在可組裝電

池之前不屬於陽極所有。此外，鋰離子浸出至水中升高漿料之pH，此繼而蝕刻矽且減少陽極之比容量。隨著矽被蝕刻掉，曝露較多矽酸鋰且較多浸出發生，從而導致更多的矽蝕刻。此現象在具有奈米級晶粒，尤其適用作具有長循環壽命之陽極材料之基於氧化矽之粒子中較為顯著。

【0004】 所需要的係修改基於氧化矽之粒子同時保持其非晶態之方式，以便在其被用於電池組電池陽極中時最小化初始容量損失且維持長循環壽命。若任何此類修飾與標準電池組電池加工及組裝技術相容，則將係尤其適用的。

【發明內容】

【0005】 在本發明之一個實施例中，揭示了一種用於鋰離子電池中之陽極之活性材料。該活性材料包括含有包含矽之晶疇；包含金屬矽化物之晶疇；及包含矽酸鋰之晶疇的粒子。在一種配置中，金屬矽化物疇包括矽及選自由以下組成之群的金屬：鉻、鈷、銅、鐵、鎳、錳、鈦、鈇及其組合。在一些實施例中，粒子包括摻雜物。摻雜物可為以下之一者：鎂、鈣、鋇、鋇、硼、鋁、鎳、銻、銻、磷、砷、銻、鉍、鈦、銻、鉛及其組合。在一種配置中，矽酸鋰疇中之至少一些包括一或多種摻雜物。粒子之表面處的矽酸鋰疇中之至少一些可具有比在粒子內部較深之矽酸鋰疇高的摻雜濃度。在一種配置中，在粒子之外表面之至少一部分上存在金屬矽化物疇。在一種配置中，外表面不含矽疇。

【0006】 在本發明之另一個實施例中，一種產生陽極活性材料之方法包括以下步驟：提供包含 SiO_x 之粒子；將金屬鹽及還原劑添加至粒子中；在惰性氛圍中在 500°C 與 1000°C 之間的溫度下進行第一退火0.1至20小時；將含有鋰物種之有機液體添加至粒子中；及在惰性氛圍中在 500°C

與1200°C之間的溫度下進行第二混合物之第二退火0.1至48小時，以形成含有矽疇、矽酸鋰疇及金屬矽化物疇之粒子。金屬鹽可含有以下中之任一者：鉻、鈷、銅、鐵、鎳、錳、鈦、鈇及其組合。鋰物種可含有以下中之任一者：氫氧化鋰、硝酸鋰、乙酸鋰、草酸鋰、碳酸鋰及烷氧化鋰。在一種配置中，鋰物種為鋰金屬粒子。在一種配置中，鋰物種為鋰金屬於四氫呋喃及多環芳族烴中之溶液。

【0007】 在本發明之另一個實施例中，產生陽極活性材料之方法包括以下步驟：提供包含Si及SiO_x之第一粒子；將粒子與一或多種摻雜物及水一起混合；退火以形成經摻雜之第一粒子；提供一或多個Li物種；將含有鋰物種之有機液體添加至第一粒子中；及在惰性氛圍中在500°C與1200°C之間的溫度下退火0.1至48小時，以形成包含矽疇及矽酸鋰疇之摻雜粒子。摻雜物可含有以下中之任一者：鎂、鈣、鋇、鋇、硼、鋁、鎵、銮、鉈、銻、磷、砷、銻、鉍、鈦、鋳、鉛及其組合。

【0008】 在一種配置中，第一退火涉及在空氣或惰性氣體中在500°C與1000°C之間的溫度下退火0.1至20小時。在一種配置中，鋰物種為以下中之任一者：氫氧化鋰、硝酸鋰、乙酸鋰、草酸鋰、碳酸鋰及烷氧化鋰，且第一退火涉及在空氣或惰性氣體中在500°C與1200°C之間的溫度下退火0.1至48小時。在一種配置中，鋰物種包括鋰金屬粒子，且第一退火包含在惰性氣體中在500°C與1200°C之間的溫度下退火0.1至48小時。在一種配置中，鋰物種為鋰金屬於四氫呋喃及多環芳族烴中之溶液，且第一退火涉及在惰性氣體中在500°C與1200°C之間的溫度下退火0.1至48小時。

【0009】 在本發明之另一個實施例中，提供負電極膜。負電極膜包

括本文所述之活性材料、石墨粒子及黏合劑中之任一者。在一些配置中，負電極膜亦包括導電粒子。在一種配置中，存在與負電極膜電連通之集電體。

【0010】 在本發明之另一個實施例中，提供電池組電池。電池組電池包括如上文所描述之負電極膜、包括正電極活性材料粒子、導電粒子及視情況選用之集電體的正電極、及正電極與負電極之間的分隔區。亦存在包括於負電極膜、正電極及隔板中之電解質。

【0011】 電解質可為溶解於碳酸伸丙酯(PC)、碳酸伸乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、丙酸乙酯(EP)、丙酸丙酯(PP)、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,4-二噁烷(DOL)、四氫呋喃(THF)、氫氟醚(HFE)及其組合中之 LiPF_6 、 LiBF_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 等。

【0012】 正電極活性材料粒子可為以下之任一者：氧化鋰鈷(LCO)、氧化鋰鎳(LNO)、氧化鋰錳(LMO)、氧化鋰鎳錳鈷(NMC)、氧化鋰鎳鈷鋁(NCA)、磷酸鋰鐵(LFP)、磷酸鋰鈷(LCP)、磷酸鋰鈣(LVP)。

【圖式簡單說明】

【0013】 當與附圖一起閱讀時，熟習此項技術者將自以下說明性實施例之描述容易地瞭解前述態樣及其他。

【0014】 圖1為根據本發明之實施例之基於氧化矽之粒子的示意性橫截面說明。

【0015】 圖2為顯示形成根據本發明之實施例之矽酸鋰粒子的步驟的流程圖。

【0016】 圖3為根據本發明之實施例之具有矽疇及矽酸鋰疇的複合

矽酸鋰粒子的示意性橫截面說明。

【0017】 圖4為顯示形成根據本發明之實施例之複合矽酸鹽-矽化物粒子的步驟的流程圖。

【0018】 圖5為根據本發明之實施例之複合矽酸鹽-矽化物粒子的示意性橫截面說明。

【0019】 圖6為根據本發明之實施例之負電極的示意性橫截面說明。

【0020】 圖7為根據本發明之實施例之電池組電池的示意性橫截面說明。

【0021】 圖8為顯示電池組電池容量作為循環之函數的曲線圖。

【0022】 圖9為顯示所產生之氣體作為粒子中之銅及鋁之百分比函數的曲線圖。

【實施方式】

【0023】 在鋰離子電池組電池之上下文中說明本發明之實施例。前述需要係藉由如本文中所描述之本發明之實施例中的材料及方法滿足。

【0024】 除非另外特定陳述，否則本文中所揭示之所有範圍均意欲包括包含於其中之所有範圍。如本文中所使用，「包含於其中之任何範圍」意謂在陳述範圍內之任何範圍。

【0025】 如本文中所使用，術語「矽酸鋰」可由式 $\text{Li}_2\text{O} \cdot z\text{SiO}_2$ 描述，其中 z 可為 $1/4$ 、 $1/3$ 、 $1/2$ 、 $2/3$ 、 1 、 2 及 3 。應理解矽酸鋰通常含有具有不同 x 值之多種物種。

【0026】 下標「 x 」、「 y 」、「 a 」及「 b 」為大於 0 之數目，其表示化合物之構成部分的莫耳比。

表I
對用於本發明中之術語的描述

術語	含有以下之晶疇：	式
基於氧化矽之 粒子	矽 氧化矽	Si SiO _x
矽化之基於氧 化矽之粒子	矽 氧化矽 金屬矽化物	Si SiO _x M _a Si _b
複合矽酸鹽- 矽粒子	矽 矽酸鋰	Si Li ₂ O · zSiO ₂
複合矽酸鹽- 矽化物粒子	矽 金屬矽化物 矽酸鋰	Si M _a Si _b Li ₂ O · zSiO ₂

【0027】 如本文中所描述，基於氧化矽之粒子為含有矽疇及氧化矽疇兩者之粒子。可藉由用多個鋰物種中之任一者加工來預鋰化此類基於氧化矽之粒子，以形成含有矽疇及矽酸鋰疇兩者之複合矽酸鹽-矽粒子。亦可用其他金屬加工基於氧化矽之粒子，以形成其中存在矽、氧化矽及金屬矽化物疇之複合矽化之基於氧化矽之粒子。亦可加工基於氧化矽之粒子以形成含有矽、金屬矽化物及矽酸鋰疇之複合矽酸鹽-矽化物粒子。在下文中更詳細地描述此等粒子。

【0028】 在本發明之一個實施例中，基於氧化矽之粒子摻雜有多價摻雜元素且接著藉由用多個鋰物種中之任一者加工來加以預鋰化以形成經摻雜之複合矽酸鋰粒子。已顯示此類加工確保矽酸鋰相在水性介質中之穩定性(防止鋰浸出)，同時在用作鋰離子電池組電池中之陽極中的活性材料時維持材料之高容量及良好的循環效率且補償第一循環中之容量損失。

【0029】 在本發明之一個實施例中，基於氧化矽之粒子經金屬加熱以使粒子之表面上之矽的至少一部分轉化成金屬矽化物且接著藉由用多個鋰物種中之任一者加工來加以預鋰化以形成複合矽酸鹽-矽化物粒子。可用以形成矽化物之金屬包括但不限於鉻、鈷、銅、鐵、鎳、錳、鈦、鈇及

其組合。

【0030】 圖1為根據本發明之實施例之基於氧化矽之粒子100的示意性橫截面說明。粒子100具有氧化矽(SiO_x)疇120 (點區)及矽疇140 (條紋區)。儘管粒子100在圖1中顯示為球形，但其可具有其他形狀。儘管粒子100顯示為具有明確定義的晶疇120、140，但應理解晶疇可具有任何任意形狀。在一種配置中，氧化矽(SiO_x)疇120及矽疇140未完全明確定義，且可將粒子100描述為固溶體或氧化矽及矽之精細混合物。在本發明之一個實施例中，粒子100大致與0.1 μm 至100 μm 範圍內之平均直徑等軸。在一種配置中，氧化矽疇120構成1 wt%與99 wt%之間的粒子，且矽疇140構成剩餘99 wt%至1 wt%之粒子。視用於製備基於氧化矽之粒子100之條件而定，氧化矽疇120及矽疇140之尺寸可在小於1 nm (非晶)至多達100 nm (高度結晶)之範圍內。

【0031】 在本發明之一個實施例中，一種用於使基於氧化矽之粒子轉化成複合矽酸鹽-矽粒子之方法顯示於圖2中之流程圖中。在步驟210中，提供基於氧化矽之粒子，諸如圖1中所描述之基於氧化矽之粒子。在步驟220中，在惰性氛圍中將含有鋰之溶液添加至基於氧化矽之粒子中。溶液可充當將鋰自鋰源傳導至基於氧化矽之粒子之介質。溶液中之鋰物種可為以下中之任一者：氫化鋰、氫氧化鋰、硝酸鋰、乙酸鋰、草酸鋰、碳酸鋰、烷氧化鋰或鋰金屬。溶液可含有於醚(諸如四氫呋喃(THF))中之多環芳族烴。適用的多環芳香烴之實例包括(但不限於)萘、聯二苯、蔥、菲、并四苯及芘。可用於溶液中之其他有機溶劑包括但不限於二乙醚(DEE)、1,4-二噁烷、二甲氧乙烷及甲基第三丁基醚。在步驟230中，自溶液移除有機溶劑。在步驟240中，使基於氧化矽之粒子於在400°C與1000

°C之間的溫度下退火0.1至48小時以形成複合矽酸鹽-矽粒子。對於諸如鋰金屬及氫化鋰之鋰物種，步驟240中之退火係在諸如氬氣之惰性氣體中進行。

【0032】 不希望受任何特定理論束縛，一旦將鋰引入至基於氧化矽之粒子中，粒子內部之原子配置可能不再係均質的。鋰與氧化矽組合以形成矽酸鋰且自反應殘留之任何元素Si可用於在複合矽酸鹽-矽粒子中形成額外矽疇。複合矽酸鹽-矽粒子中之晶疇的尺寸可與基於氧化矽之粒子中之晶疇尺寸類似。可在較高加工溫度下形成具有較高結晶度之矽與矽酸鋰二者之較大晶疇，該等較高加工溫度可不利地影響電池循環壽命。

【0033】 圖3為根據本發明之實施例之複合矽酸鹽-矽粒子300的示意性橫截面說明。粒子300具有矽酸鋰疇320及矽疇340。儘管粒子300在圖3中顯示為球形，但其可具有其他形狀。儘管粒子300經顯示為具有明確定義的晶疇320、340，但應理解晶疇可具有任何任意形狀。在本發明之一個實施例中，粒子300大致與0.1 μm 至300 μm 範圍內之平均直徑等軸。在一種配置中，矽酸鋰疇320構成1 wt%與99 wt%之間的粒子，且矽疇340構成剩餘99 wt%至1 wt%之粒子。視用於製備複合矽酸鹽-矽粒子300之條件而定，矽酸鋰疇320及矽疇340之尺寸可在小於1 nm (非晶)至多達100 nm (高度結晶)之範圍內。

【0034】 如上文所描述，當矽酸鋰曝露於水時，鋰離子自矽酸鋰浸出，且鋰離子與水中之質子轉換，從而增加水之pH。此類鋰離子自矽酸鋰疇浸出可在如上文所描述之複合矽酸鹽-矽粒子與水混合時發生。水之升高之pH促進矽疇的蝕刻，從而減少粒子中之矽活性材料的量。此外，隨著矽疇被蝕刻，額外的矽酸鋰疇曝露於水，且水之pH增加得更多，從

種配置中，存在與矽疇完全混合之金屬矽化物疇及遍及複合矽酸鹽-矽化物粒子之矽酸鋰疇。當此類複合矽酸鹽-矽化物粒子曝露於水時，可仍自矽酸鋰疇浸出鋰離子且升高水之pH。但不同於矽，許多金屬矽化物對蝕刻極具抗性。在複合矽酸鹽-矽化物粒子之表面之至少一部分上的金屬矽化物之情況下，此類複合矽酸鹽-矽化物粒子僅輕度分解，即使有的話，在水中加工期間，且可被用作電池組電池中之陽極活性材料。

【0039】 在本發明之一個實施例中，一種用於將基於氧化矽之粒子轉化成複合矽酸鹽-矽化物粒子之方法顯示於圖4中之流程圖中。在步驟410中，提供基於氧化矽之粒子，諸如圖1中所描述之基於氧化矽之粒子。在步驟420中，將金屬鹽及碳前驅體與基於氧化矽之粒子均勻混合。可使用之金屬鹽之實例包括但不限於鉻、鈷、銅、鐵、鎳、錳、鈦、鈮、及其組合之硝酸根鹽、乙酸根鹽、乳酸根鹽、檸檬酸根鹽、抗壞血酸根鹽或碳酸根鹽。在步驟430中，在諸如氬氣或氮氣之惰性氣體中在500°C與1000°C之間的溫度下退火基於氧化矽之粒子、金屬鹽及碳前驅體(糖)0.1至48小時以形成矽化之基於氧化矽之粒子，亦即具有金屬矽化物疇、矽疇及氧化矽疇之粒子。在步驟440中，在惰性氛圍中將如上文所描述之含有鋰之溶液添加至矽化之基於氧化矽之粒子中。參看圖2，關於溶液之細節包括於上文中。在步驟450中，移除有機溶劑。在步驟460中，使基於氧化矽之粒子在在400°C與1000°C之間的溫度下退火0.1至48小時以形成複合矽酸鹽-矽化物粒子。對於諸如鋰金屬及氫化鋰之鋰物種，步驟460中之退火係在諸如氬氣之惰性氣體中進行。

【0040】 可如下表達圖4中之反應：



藻酸鈉(未圖示))固持在一起，且電解質填充負電極活性材料粒子615與黏合劑之間的空間。負電極集電體可為金屬膜。

【0048】圖7為根據本發明之實施例之具有新穎負電極710的電池組電池700的示意性橫截面說明。用於負電極710之可能結構及材料已描述於上文圖6中。電池700亦具有正電極760。在負電極710與正電極760之間存在分隔區770。在一些配置中，存在接近正電極760之集電體780及/或接近負電極710之集電體720。

【0049】如本領域中已知，正電極760一般包括正電極活性材料粒子、黏合劑及電解質且亦可含有小型導電粒子，諸如碳黑。在一種配置中，正電極活性材料粒子係藉由諸如PVDF之黏合劑固持在一起，且電解質填充正電極活性材料粒子與黏合劑之間的空間。正電極活性材料之實例包括但不限於氧化鋰鈷、氧化鎳鈷鋁、氧化鎳鈷錳及為一般熟習此項技術者已知之其他。

【0050】可將多個含鋰化合物中之任一者用作本發明之實施例中的正電極活性材料。在一個實施例中，正電極活性材料可呈 LiMO_2 形式，其中M為金屬，例如， LiCoO_2 、 LiNiO_2 及 LiMnO_2 。氧化鋰鈷(LiCoO_2)為用於小型電池之常用材料，但其亦為最昂貴中之一者。 LiCoO_2 中之鈷可部分地經Sn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn或Cu取代。氧化鋰鎳(LiNiO_2)比 LiCoO_2 較不傾向於熱失控，但亦係昂貴的。氧化鋰錳(LiMnO_2)係習知材料之群組中最廉價的且具有相對高的能量，因為其三維結晶結構提供較多的表面積，藉此在電極之間允許較多的離子流。磷酸鋰鐵(LiFePO_4)目前亦在商業上用作正電極活性材料。

【0051】正電極活性材料之其他實例包括： $\text{Li}(\text{M}'_x\text{M}''_y)\text{O}_2$ ，其中

M'及M''為不同金屬(例如， $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y)\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_2$)； $\text{Li}(\text{Co}_x\text{M}_{1-x})\text{O}_2$ ，其中M為金屬(例如， $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_2$ 及 $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_2$)； $\text{Li}_{1-w}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (例如， $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{(1-x-y)})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mg}_x)\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.8})\text{O}_2$)； $\text{Li}_{1-w}(\text{Mn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x})\text{O}_2$ ； $\text{Li}_{1-w}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{CoAl}_w)\text{O}_2$ ； $\text{Li}_{1-w}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ (例如， $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$)； $\text{Li}_{1-w}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ ，其中M為金屬； $\text{Li}_{1-w}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ ，其中M為金屬； $\text{Li}(\text{Ni}_{x-y}\text{Mn}_y\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$ ； $\text{LiM}'\text{M}''_2\text{O}_4$ ，其中M'及M''為不同金屬(例如， $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{Ni}_y\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{Ni}_y\text{Li}_z\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 LiNiCuO_4 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 、 Li_2MnO_3)； $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_z$ ，例如， LiV_3O_8 、 LiV_2O_5 及 $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ 。可將正電極活性材料之一個群組描述為 LiMPO_4 ，其中M為金屬。磷酸鋰鐵(LiFePO_4)為此群組中之一個實例。其他實例包括 $\text{LiM}_x\text{M}''_{1-x}\text{PO}_4$ ，其中M'及M''為不同金屬； $\text{LiFe}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$ ，其中M為金屬(例如， $\text{LiVOPO}_4\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)； LiMPO_4 ，其中M為金屬，諸如鐵或鈮。此外，正電極可包括改良充電及放電容量之二級活性材料，諸如 V_6O_{13} 、 V_2O_5 、 V_3O_8 、 MoO_3 、 TiS_2 、 WO_2 、 MoO_2 及 RuO_2 。在一些配置中，正電極活性材料包括 LiNiVO_2 。

【0052】 分隔區770可含有在正電極760與負電極710之間提供離子通信的任何電解質。在各種配置中，分隔區770含有與負電極710及正電極760中相同的電解質。

【0053】 適用於一些鋰離子電池之非水性溶劑的一些實例包括以下：環狀碳酸酯(例如，碳酸仲乙酯(EC)、碳酸仲丙酯(PC)、碳酸仲丁酯

(BC)及乙烯基乙烯碳酸鹽(VEC))、內酯(例如， γ -丁內酯(GBL)、 γ -戊內酯(GVL)及 α -白芷內酯(AGL))、直鏈碳酸酯(例如，碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(MEC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丁酯(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、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,2-二乙氧基乙烷及1,2-二丁氧基乙烷)、亞硝酸酯(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)及含有S=O基團之有機化合物(例如，二甲磺及二乙烯基磺)及其組合。在一些實施例中，使用具有式R-O-R'之氟化醚溶劑，其中R及R'獨立地為 $C_xH_{2x+1-y}F_y$ ，其中x及y為整數。

【0054】 可組合地採用非水性液體溶劑。組合之實例包括環狀碳酸酯-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-直鏈酯之組合。在一個實施例中，可將環狀碳酸酯與直鏈酯組合。此外，可將環狀碳酸酯與內酯及直鏈酯組合。在一特定實施例中，環狀碳酸酯與直鏈酯之比率以體積計在約1:9至10:0、較佳2:8至7:3之間。

【0055】 用於液體電解液之鹽可包括以下各者中之一或多者：
 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCl_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、
 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiPF_4(CF_3)_2$ 、 $LiPF_3(C_2F_5)_3$ 、 $LiPF_3(CF_3)_3$ 、
 $LiPF_3(iso-C_3F_1)_3$ 、 $LiPF_3(iso-C_3F_1)$ 、具有環烷基之鋰鹽(例如，
 $(CF_2)_2(SO_2)_{2x}Li$ 及 $(CF_2)_3(SO_2)_{2x}Li$)及其組合。常見組合包括 $LiPF_6$ 與
 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 與 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiBF_4$ 與 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 。

實例

【0056】 以下實例提供與根據本發明之嵌段共聚物電解液的組成、製造及效能特徵相關之細節。應理解以下僅為代表性的，且本發明不受此等實例中所闡述之細節限制。

【0057】 將Si:O比率為1:1且平均尺寸為5 μm 之基於氧化矽之粒子(50公克)與等於10% wt之Cu及5% wt之蔗糖的乙酸銅在500 mL去離子水中混合。將懸浮液分散且經由噴霧乾燥器乾燥以形成前驅體。將Cu及蔗糖均一分佈之產物收集且在氬氣中退火4小時以形成基本的銅矽化物晶粒。然後，將材料分散於300 mL無水四氫呋喃中。將聯二苯(2公克)添加至溶液中且接著將5公克之經拋光鋰金屬箔添加至溶液中。在密封容器中攪拌溶液24小時直至材料吸收所有鋰金屬。在濾出溶劑之後，將材料乾燥且在氬氣下在600°C下退火2小時以形成待用作電池組電池陽極中之活性材料的複合矽酸鹽-矽化物粒子。

【0058】 將複合矽酸鹽-矽化物粒子以9%之濃度混合於基於水之漿料中且用以形成陽極。漿料亦含有1% SBR及0.8% CMC，以及0.1%碳奈米管，其剩餘部分為石墨。在將漿料塗佈至銅箔上之後，將陽極乾燥且壓至1.65 g/cc以用於電池組電池總成。電池含有陽極、基於聚乙烯之分隔物及鋰鈷(LCO)陰極。將含有1.2M LiPF_6 於3:7 EC:DMC中之溶液之電解質添加至電池組電池中，隨後測試。

【0059】 為進行比較，使用尚未轉化為複合矽酸鹽-矽化物粒子之基於氧化矽之粒子作為陽極活性材料來製備第二電池組電池。基於氧化矽之粒子具有1:1之Si:O比率且用以與如上文所描述之製造複合矽酸鹽-矽化物粒子所用的方式相同之方式製造電池組電池。

【0060】電池測試程式包括充電至4.4 V之0.5 C速率、至0.05 C之恆定電壓及以0.5 C速率放電至3 V。將每陰極重量輸送之比容量(比容量)相對循環指數用作電池效能之基準。圖8顯示用複合矽酸鹽-矽化物粒子製造之陽極(A)及用基於氧化矽之粒子製造之陽極(B)的測試結果。儘管兩個陽極皆具有類似之衰減斜率，但陽極A具有較高容量。

【0061】使用如上文所描述之各種濃度之金屬(Cu)及摻雜物(Al)來形成複合矽酸鹽-矽化物粒子。特定言之，使用以下濃度以形成粒子：

僅Cu：2、10、15、5

Cu/Al：1/2.5、10/1、10、5、2/1、2/2、2/2.5、3/1.5、5/2、5/2.5

【0062】濃度以莫耳百分比給出，在起始SiO + Cu + Al混合物中其餘為SiO。將1 g之各粉末浸泡於去離子水中60 h。量測浸泡後在1 atm下量測之氣體的總體積且繪製於圖9中。可如所見，Al之存在顯著減少氣體產生。此係顯著的；若材料在水曝露之後產生氣體，則用於涉及此材料之陽極的含水漿料可含有許多氣泡或甚至變為泡沫。此情況可防止集電體上活性材料之均一包覆。

【0063】已在本文中相當詳細地描述本發明以向熟習此項技術者提供與應用新穎原理及建構及使用所需特殊化組件相關之資訊。然而，應理解，可藉由不同設備、材料及裝置進行本發明，且可在不背離本發明自身之範疇之情況下實現對設備與操作程序的各種修改。

【符號說明】

100	基於氧化矽之粒子
120	氧化矽疇
140	矽疇

300	複合矽酸鹽-矽粒子
320	矽酸鋰疇
340	矽疇
500	複合矽酸鹽-矽化物粒子
520	矽酸鋰疇
540	矽疇
560	金屬矽化物疇
600	負電極總成
615	負電極活性材料粒子
620	集電體
630	電解質
700	電池組電池
710	負電極
720	接近負電極之集電體
760	正電極
770	分隔區
780	接近正電極之集電體



201937799

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

用於鋰離子電池陽極之經穩定之預鋰化氧化矽粒子

【英文發明名稱】

STABILIZED, PRELITHIATED SILICON OXIDE PARTICLES
FOR LITHIUM ION BATTERY ANODES

【中文】

儘管基於氧化矽之粒子作為陽極活性材料具有穩定的容量及高循環效率，但已知其在第一電池組循環期間經歷顯著的容量損失。添加矽酸鋰可有助於減輕初始容量損失，但一直以來難以產生此類陽極。在電池製造期間，電池組件曝露於水，且矽酸鋰為水溶性的。隨著矽酸鋰溶解，該水之pH增加，其可蝕刻矽，從而降解該陽極活性材料。此類降解可在水加工之前藉由用多價元素摻雜矽酸鋰或藉由將一些矽轉化成金屬矽化物來減輕。摻雜矽酸鋰使得其較不溶於水中。且金屬矽化物不如矽一般容易被蝕刻。在保持基於氧化矽之材料之極佳容量及穩定性的同時，已顯示此等方法及其產生之結構藉由補償該等第一循環中之容量損失來增加採用此類結構之電池的有效能量密度。

【英文】

Although silicon-oxide based particles have stable capacity and high cycling efficiency as anode active material, they are known to suffer significant capacity loss during the first battery cycles. The addition of lithium silicate may help to mitigate the initial capacity loss, but it has been difficult to produce such anodes. During battery

manufacture cell components are exposed to water, and lithium silicate is water soluble. As lithium silicate dissolves, the pH of the water increases, which can etch silicon, degrading the anode active material. Such degradation can be mitigated by doping lithium silicate with multivalent elements or by converting some silicon to metal silicide before water processing. Doping of lithium silicate makes it less soluble in water. And metal silicide is not as easily etched as silicon. While retaining the excellent capacity and stability of silicon-oxide based material, these methods and the structures they produce have been shown to increase the effective energy density of batteries that employ such structures by offsetting capacity loss in the first cycles.

【指定代表圖】

圖5

【代表圖之符號簡單說明】

500	複合矽酸鹽-矽化物粒子
520	矽酸鋰疇
540	矽疇
560	金屬矽化物疇

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種用於鋰離子電池組電池中之陽極之活性材料，其包含：

包含以下之粒子：

包含矽之晶疇；

包含金屬矽化物之晶疇；及

包含矽酸鋰之晶疇；

其中各粒子均具有外表面。

【第2項】

如請求項1之活性材料，其中金屬矽化物包含矽及選自由以下組成之群的金屬：鉻、鈷、銅、鐵、鎳、錳、鈦、鈇及其組合。

【第3項】

如請求項1之活性材料，其中該等矽酸鋰疇中之至少一些包含一或多種摻雜物。

【第4項】

如請求項3之活性材料，其中該外表面包含至少一些矽酸鋰疇，且在該表面處之該等矽酸鋰疇中之至少一些具有比不在該表面處之該等矽酸鋰疇高的摻雜濃度。

【第5項】

如請求項4之活性材料，其中該等摻雜物選自由以下組成之群：鎂、鈣、鋇、鋇、硼、鋁、鎳、銻、銻、磷、砷、銻、鉍、鈦、鋳、鉛及其組合。

【第6項】

如請求項1之活性材料，其中該外表面之至少一部分包含金屬矽化物疇。

【第7項】

如請求項1之活性材料，其中該等粒子進一步包含一或多種選自由以下組成之群的摻雜物：鉻、鈷、銅、鐵、鎳、錳、鈦、釩及其組合。

【第8項】

如請求項1之活性材料，其中該等粒子之特徵在於具有10:1至25:1之氧:金屬的莫耳比。

【第9項】

一種產生陽極活性材料之方法，其包含：

- a) 提供包含 SiO_x 之粒子；
- b) 將金屬鹽及還原劑添加至該等粒子中以形成第一混合物；
- c) 在惰性氛圍中退火該第一混合物；
- d) 將含有鋰物種之有機液體添加至該等粒子中以形成第二混合物；及
- e) 在惰性氛圍中退火該等粒子以形成含有矽疇、矽酸鋰疇及金屬矽化物疇之粒子。

【第10項】

如請求項9之方法，其中該第一混合物在 500°C 與 1000°C 之間的溫度下退火0.1小時至20小時。

【第11項】

如請求項9之方法，其中該第二混合物在 500°C 與 1200°C 之間的溫度下退火0.1小時至48小時。

【第12項】

如請求項9之方法，其中該等金屬鹽包含選自由以下組成之群的金屬：鉻、鈷、銅、鐵、鎳、錳、鈦、鈇及其組合。

【第13項】

如請求項11之方法，其中，在步驟d)中，該鋰物種選自由以下組成之群：氫氧化鋰、硝酸鋰、乙酸鋰、草酸鋰、碳酸鋰及烷氧化鋰。

【第14項】

如請求項9之方法，其中，在步驟d)中，該鋰物種為鋰金屬粒子。

【第15項】

如請求項9之方法，其中，在步驟d)中，該鋰物種為鋰金屬於四氫呋喃及多環芳族烴中之溶液。

【第16項】

如請求項9之方法，其進一步包含將摻雜物添加至該第一混合物中，其中該摻雜物選自由以下組成之群：鉻、鈷、銅、鐵、鎳、錳、鈦、鈇及其組合。

【第17項】

一種產生陽極活性材料之方法，其包含：

- a) 提供包含Si及SiO_x之第一粒子；
- b) 將該等粒子與一或多種摻雜物及水一起混合以形成第一混合物；
- c) 退火該第一混合物以形成經摻雜之第一粒子；
- d) 將含有鋰物種之有機液體添加至該等第一粒子中以形成第二混合物；及
- e) 退火以形成包含矽疇及矽酸鋰疇之經摻雜之粒子。

【第18項】

黏合劑。

【第24項】

如請求項23之負電極膜，其中該負電極膜進一步包含導電粒子。

【第25項】

如請求項23之負電極膜，其進一步包含與該負電極膜電連通之集電體。

【第26項】

一種電池組電池，其包含：

包含如請求項1之活性材料之粒子、石墨粒子、黏合劑、視情況選用之集電體及電解質之混合物的負電極；

包含正電極活性材料粒子、導電粒子、視情況選用之集電體及該電解質之正電極；

該正電極與該負電極之間的分隔區，該分隔區包含該電解質。

【第27項】

如請求項26之電池組電池，其中該電解質選自由以下組成之群：溶解於碳酸仲丙酯(PC)、碳酸仲乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸乙甲酯(EMC)、丙酸乙酯(EP)、丙酸丙酯(PP)、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,4-二噁烷(DOL)、氫氟醚(HFE)及四氫呋喃(THF)中之 LiPF_6 、 LiBF_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 等。

【第28項】

如請求項26之電池組電池，其中該等正電極活性材料粒子選自由以下組成之群：氧化鋰鈷(LCO)、氧化鋰鎳(LNO)、氧化鋰錳(LMO)、氧化

鋰鎳-錳-鈷(NMC)、氧化鋰鎳-鈷-鋁(NCA)、磷酸鋰鐵(LFP)、磷酸鋰鈷(LCP)及磷酸鋰鈎(LVP)。

