



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104718646 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 17

(21) 申请号 201380040813. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 06. 03

H01M 4/38(2006. 01)

(30) 优先权数据

C01B 33/023(2006. 01)

1209843. 0 2012. 06. 01 GB

H01M 10/0525(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 01. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2013/051472 2013. 06. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/179068 EN 2013. 12. 05

(71) 申请人 奈克松有限公司

地址 英国牛津郡

(72) 发明人 利·坎汉

克里斯托弗·迈克尔·弗兰德

威廉·詹姆斯·麦克林

斯科特·布朗

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 柳春琦

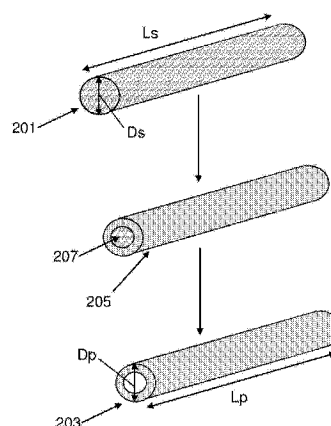
权利要求书4页 说明书20页 附图13页

(54) 发明名称

形成硅的方法

(57) 摘要

一种形成包含硅的粒状材料的方法,所述方法包括下列步骤:还原包含长径比为至少3:1并且最小尺寸小于15微米的含二氧化硅粒子的粒状起始材料,或者还原包含含有多个细长结构构件的含二氧化硅粒子的粒状起始材料,每个细长结构构件具有至少3:1的长径比和小于15微米的最小尺寸。



1. 一种形成包含硅的粒状材料的方法,所述方法包括下列步骤:还原包含长径比为至少 3 : 1 并且最小尺寸小于 15 微米的含二氧化硅粒子的粒状起始材料,或者还原包含含有多个细长结构构件的含二氧化硅粒子的粒状起始材料,每个细长结构构件具有至少 3 : 1 的长径比和小于 15 微米的最小尺寸。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述含二氧化硅粒子或所述细长结构构件的长径比为至少 5 : 1。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述含二氧化硅粒子或所述细长结构构件的最小尺寸小于 10 微米。

4. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的方法,其中所述含二氧化硅粒子或所述细长结构构件的最小尺寸小于 3 微米。

5. 根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述起始材料的基本上所有二氧化硅都被还原。

6. 根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述硅材料的几何表面积与所述起始材料的几何表面积基本相同。

7. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中在所述起始材料粒子表面处的二氧化硅被还原并且在所述起始材料粒子核心处的二氧化硅未被还原。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中在所述核心处的所述二氧化硅被选择性地移除。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中在所述核心处的所述二氧化硅通过暴露于 HF 而被选择性地移除。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的方法,其中在选择性地移除二氧化硅之后形成的所述包含硅的粒状材料是具有中空核心的薄片,或者是管。

11. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述包含硅的材料几何表面积大于所述起始材料的几何表面积。

12. 根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述包含硅的材料的粒子的形状与所述起始材料粒子的形状基本相同。

13. 根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述起始材料是 n 型或 p 型掺杂的。

14. 根据权利要求 1-12 中任一项所述的方法,其中所述起始材料是未掺杂的。

15. 根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述起始材料粒子具有开放架状结构。

16. 根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述起始材料在不大于 750°C、任选不大于 650°C 的反应温度下被还原。

17. 根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述起始材料通过暴露于液态金属或金属蒸气而被还原。

18. 根据权利要求 17 所述的方法,其中所述金属是镁或钙。

19. 根据权利要求 17 或 18 所述的方法,其中所述还原在任选是盐的热缓和剂的存在下发生。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中将所述热缓和剂与所述起始材料和还原剂混合。

21. 根据权利要求 19 或 20 所述的方法,其中使热缓和剂层与所述起始材料接触。

22. 根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述二氧化硅通过暴露于还原组合物

而被还原,所述还原组合物引起所述二氧化硅的还原和所述硅的掺杂两者。

23. 根据任一项前述权利要求所述的方法,所述方法包括涂布所述包含硅的材料的表面的至少一部分的进一步步骤。

24. 根据权利要求 23 所述的方法,其中用氧化硅或碳涂布所述包含硅的材料的表面的至少一部分。

25. 根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述起始材料通过将二氧化硅静电纺纱而形成。

26. 根据权利要求 25 所述的方法,其中所述起始材料通过将二氧化硅静电纺纱至限定所述起始材料的形状的图案化的收集器上而形成。

27. 根据权利要求 25 或 26 所述的方法,其中将二氧化硅与聚合物一起静电纺纱。

28. 根据权利要求 25 或 26 所述的方法,其中仅将二氧化硅静电纺纱。

29. 根据权利要求 1-24 中任一项所述的方法,其中所述起始材料是生物源二氧化硅。

30. 根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述起始材料具有基本上封闭的空隙体积并且最小尺寸是封闭所述空隙体积的所述起始材料的壁的厚度。

31. 根据权利要求 1-29 中任一项所述的方法,其中所述起始材料的最小尺寸是所述起始材料的外部厚度。

32. 根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述包含硅的材料的 BET 值等于或小于所述起始材料的 BET 值。

33. 根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述包含硅的材料具有小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 值。

34. 根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述起始材料不大于 95 重量%的二氧化硅。

35. 根据权利要求 34 所述的方法,其中所述起始材料不大于 90 重量%的二氧化硅。

36. 根据任一项前述权利要求所述的方法,其中处理所述包含硅的粒状材料以移除反应副产物。

37. 根据权利要求 36 所述的方法,其中通过 HCl 处理来移除反应副产物。

38. 根据任一项前述权利要求所述的方法,其中蚀刻所述包含硅的粒状材料以形成从所述粒状材料的硅核心延伸的硅柱状物。

39. 根据权利要求 38 所述的方法,其中通过金属辅助的化学蚀刻来蚀刻所述包含硅的粒状材料。

40. 一种包含硅的粒状材料,所述包含硅的粒状材料可以通过根据任一项前述权利要求所述的方法获得。

41. 一种电极,所述电极包含根据权利要求 40 所述的包含硅的材料的活性材料。

42. 根据权利要求 41 所述的电极,其中所述电极还包含与所述活性材料电接触的导电集流体。

43. 一种浆料,所述浆料包含根据权利要求 40 所述的包含硅的粒状材料和至少一种溶剂。

44. 一种形成根据权利要求 42 所述的电极的方法,所述方法包括下列步骤:将根据权利要求 43 所述的浆料沉积至所述导电集流体上,以及将所述溶剂蒸发。

45. 一种可再充电金属离子电池,所述可再充电金属离子电池包括:阳极,所述阳极包括能够插入和释放金属离子的根据权利要求41或42所述的电极;阴极,所述阴极由能够释放和再吸收所述金属离子的含金属化合物形成;和所述阳极和所述阴极之间的电解质。

46. 根据权利要求45所述的可再充电金属离子电池,其中所述金属离子电池是锂离子电池。

47. 一种形成包含硅的材料的方法,所述方法包括下列步骤:将包含二氧化硅的材料静电纺纱并且将所述静电纺纱的包含二氧化硅的材料还原。

48. 根据权利要求47所述的方法,其中待还原的所述静电纺纱的包含二氧化硅的材料包含长径比为至少3:1、任选至少5:1并且最小尺寸小于15微米、任选小于3微米的含二氧化硅粒子,或者还原包含含有多个细长结构构件的含二氧化硅粒子的粒状起始材料,每个细长结构构件具有至少3:1、任选至少5:1的长径比和小于15微米、任选小于3微米的最小尺寸。

49. 一种形成硅的方法,所述方法包括将生物源二氧化硅还原的步骤。

50. 根据权利要求49所述的方法,其中待还原的所述静电纺纱的二氧化硅包含长径比为至少3:1、任选至少5:1并且最小尺寸小于15微米、任选小于3微米的含二氧化硅粒子,或者还原包含含有多个细长结构构件的含二氧化硅粒子的粒状起始材料,每个细长结构构件具有至少3:1、任选至少5:1的长径比和小于15微米、任选小于3微米的最小尺寸。

51. 一种形成包含硅的粒状材料的方法,所述方法包括还原包含含二氧化硅粒子的粒状起始材料的步骤,其中所述粒状起始材料不大于95重量%的二氧化硅。

52. 根据权利要求51所述的方法,其中所述粒状起始材料不大于90重量%的二氧化硅。

53. 一种形成包含硅的粒状材料的方法,所述方法包括还原包含含二氧化硅粒子的粒状起始材料的步骤,其中所述包含硅的粒状材料具有小于100m²/g的每单位重量的表面积。

54. 根据权利要求53所述的方法,其中所述包含硅的粒状材料具有小于50m²/g的每单位重量的表面积。

55. 根据权利要求53或54所述的方法,其中所述粒状起始材料包含非晶态或纳米晶二氧化硅并且所述包含硅的粒状材料包含微晶或纳米晶硅。

56. 根据权利要求53至55中任一项所述的方法,其中所述粒状起始材料包含二氧化硅,所述二氧化硅的软化温度低于还原所述起始材料所处的反应温度。

57. 一种形成包含硅的粒状材料的方法,所述方法包括还原包含含二氧化硅粒子的粒状起始材料的步骤,其中使所述粒状起始材料与热缓和剂层接触。

58. 一种形成包含硅的粒状材料的方法,所述方法包括下列步骤:部分还原包含含二氧化硅粒子的粒状起始材料的二氧化硅,以及处理所述部分还原的二氧化硅以移除剩余的起始材料。

59. 根据权利要求58所述的方法,其中使用HF移除所述剩余的起始材料。

60. 根据权利要求58或59所述的方法,其中移除所述剩余的起始材料以在所述包含硅的粒状材料中形成中空核心。

61. 根据权利要求 60 所述的方法,其中所述包含硅的粒状材料是具有中空核心的薄片,或者是管。

形成硅的方法

[0001] 背景

[0002] 可再充电金属离子电池,例如锂离子电池,广泛地用于便携式电子设备如移动电话和笔记本电脑,并且在电动车和混合电动车中正在发现越来越多的应用。

[0003] 可再充电金属离子电池具有阳极层;能够释放和再插入金属离子的阴极层;以及在阳极层和阴极层之间的电解质。当电池组电池完全充电时,金属离子已经被从含有金属离子的阴极层经由电解质输送至阳极层中。在锂离子电池的石墨基阳极层的情况中,锂与石墨反应以产生化合物 Li_xC_6 ($0 \leq x \leq 1$)。作为复合材料阳极层中的电化学活性材料,石墨具有 372mAh/g 的最大容量。

[0004] 可以具有比石墨更高容量的硅基活性阳极材料的使用也是已知的。硅可以以纤维的形式提供。

[0005] W02009010758 公开了通过下列方式形成硅纤维的方法:第一步骤:将硅粒子各向异性蚀刻以形成硅核心的粒子,其具有从核心延伸的硅柱状物;以及第二步骤:通过柱状粒子的刮擦、搅动或化学蚀刻将柱状物从柱状粒子核心分离。

[0006] 应该理解的是,因为在第一蚀刻步骤中蚀刻掉的起始材料中的硅不能对硅纤维产物的质量做出贡献,通过这种方法制造的硅纤维的作为起始材料的质量的百分比的收率是有限的。也可能是这样的情况:不是所有的剩余硅核心都能够被回收以制造更多的纤维,从而这也不能对纤维产物的质量做出贡献。此外,形成起始材料的硅粒子不是可天然获得的,并且必须使用增加了成本和碳足迹(carbon footprint)的工业过程制造。

[0007] Jia 等人,“Novel Three-Dimensional Mesoporous Silicon for High Power Lithium-Ion Battery Anode Material(用于高功率锂离子电池阳极材料的新型三维中孔硅)”,Adv. Energy Mater. 2011,1,1036-1039 以及 Chen 等人,“Mesoporous Silicon Anodes Prepared by Magnesiothermic Reduction for Lithium Ion Batteries(通过镁热还原制备的用于锂离子电池的中孔硅阳极)”,Journal of The Electrochemical Society,158(9) A1055-A1059(2011) 公开了借助二氧化硅模板的镁热还原的中孔硅的形成。

[0008] Yu 等人,“Reversible Storage of Lithium in Silver-Coated Three-Dimensional Macroporous Silicon(锂在涂布有银的三维大孔硅中的可逆储存)”,Adv. Mater., 2010, 22, 2247-2250 公开了二氧化硅粉末的镁热还原。

[0009] Richman 等人,“Ordered Mesoporous Silicon through Magnesium Reduction of Polymer Templated Silica Thin Films(通过聚合物模板化的二氧化硅薄膜的镁还原的有序中孔硅)”,Nano Lett., 第 8 卷,第 9 号,2008,3075-3079,一种使用溶胶-凝胶二氧化硅前体连同二嵌段共聚物模板经由蒸发诱导的自组装(EISA)、接着通过镁蒸汽将二氧化硅还原为硅来制造中孔二氧化硅(SiO_2)薄膜的方法。

[0010] 本发明的目的是提供一种形成细长含硅结构体的方法。

[0011] 本发明的另一个目的是提供一种高产率的形成含有细长含硅结构体作为结构化的粒子的构件的结构化的粒子的方法。

[0012] 本发明的另一个目的是提供一种可持续的大规模形成细长含硅结构体的方法。

[0013] 本发明的另一个目的是提供一种形成细长含硅结构体的方法,所述细长含硅结构体具有在其应用方面提供性能改善而且否则不容易通过其他方法大批制造的某些形状、形式和尺寸特性。

[0014] 发明概述

[0015] 在第一方面中,本发明提供一种形成包含硅的粒状材料的方法,所述方法包括下列步骤:还原包含长径比为至少 3 : 1 并且最小尺寸小于 15 微米的含二氧化硅粒子的粒状起始材料,或者还原包含含有多个细长结构构件的含二氧化硅粒子的粒状起始材料,每个细长结构构件具有至少 3 : 1 的长径比和小于 15 微米的最小尺寸。

[0016] 任选地,所述含二氧化硅粒子或所述细长结构构件的长径比为至少 5 : 1。

[0017] 任选地,所述含二氧化硅粒子或所述细长结构构件的最小尺寸小于 10 微米。

[0018] 任选地,所述含二氧化硅粒子或所述细长结构构件的最小尺寸小于 3 微米。

[0019] 任选地,所述起始材料的基本上所有二氧化硅都被还原。

[0020] 任选地,所述硅材料的几何表面积与所述起始材料的几何表面积基本相同。

[0021] 任选地,在所述起始材料粒子表面处的二氧化硅被还原并且在所述起始材料粒子核心处的二氧化硅未被还原。

[0022] 任选地,在所述核心处的所述二氧化硅被选择性地移除。

[0023] 任选地,在所述核心处的所述二氧化硅通过暴露于 HF 而被选择性地移除。

[0024] 任选地,在选择性地移除二氧化硅之后形成的所述包含硅的粒状材料是具有中空核心的薄片,或者是管。

[0025] 任选地,所述包含硅的材料的几何表面积大于所述起始材料的几何表面积。

[0026] 任选地,所述包含硅的材料的粒子的形状与所述起始材料粒子的形状基本相同。

[0027] 任选地,所述起始材料是 n 型或 p 型掺杂的。

[0028] 任选地,所述起始材料是未掺杂的。

[0029] 任选地,所述起始材料粒子具有开放架状结构。

[0030] 任选地,所述起始材料在不大于 750℃、任选不大于 650℃ 的反应温度下被还原。

[0031] 任选地,所述起始材料通过暴露于液态金属或金属蒸气而被还原。

[0032] 任选地,所述金属是镁或钙。

[0033] 任选地,所述还原在任选是盐的热缓和剂的存在下发生。

[0034] 任选地,将所述热缓和剂与所述起始材料和还原剂混合。

[0035] 任选地,使热缓和剂层与所述起始材料接触。

[0036] 任选地,所述二氧化硅通过暴露于还原组合物而被还原,所述还原组合物引起所述二氧化硅的还原和所述硅的掺杂两者。

[0037] 任选地,所述方法包括涂布所述包含硅的材料的表面的至少一部分的进一步步骤。

[0038] 任选地,用氧化硅或碳涂布所述包含硅的材料的表面的至少一部分。

[0039] 任选地,所述起始材料通过将二氧化硅静电纺纱而形成。

[0040] 任选地,所述起始材料通过将二氧化硅静电纺纱至限定所述起始材料的形状的方案化的收集器上而形成。

[0041] 任选地,将二氧化硅与聚合物一起静电纺纱。

- [0042] 任选地, 仅将二氧化硅静电纺纱。
- [0043] 任选地, 所述起始材料是生物源二氧化硅。
- [0044] 任选地, 所述起始材料具有基本上封闭的空隙体积并且最小尺寸是封闭所述空隙体积的所述起始材料的壁的厚度。
- [0045] 任选地, 所述起始材料的最小尺寸是所述起始材料的外部厚度。
- [0046] 任选地, 所述包含硅的材料的 BET 值等于或小于所述起始材料的 BET 值。
- [0047] 任选地, 所述包含硅的材料具有小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 值。
- [0048] 任选地, 所述起始材料不大于 95 重量%的二氧化硅。
- [0049] 任选地, 所述起始材料不大于 90 重量%的二氧化硅。
- [0050] 任选地, 处理所述包含硅的粒状材料以移除反应副产物。
- [0051] 任选地, 通过 HCl 处理来移除反应副产物。
- [0052] 任选地, 蚀刻所述包含硅的粒状材料以形成从所述粒状材料的硅核心延伸的硅柱状物。
- [0053] 任选地, 通过金属辅助的化学蚀刻来蚀刻所述包含硅的粒状材料。
- [0054] 在第二方面中, 本发明提供一种包含硅的粒状材料, 所述包含硅的粒状材料可以通过根据任一项前述权利要求所述的方法获得。
- [0055] 在第三方面中, 本发明提供一种电极, 所述电极包含根据第二方面所述的包含硅的材料的活性材料。
- [0056] 任选地, 根据第三方面, 所述电极还包含与所述活性材料电接触的导电集流体。
- [0057] 在第四方面中, 本发明提供一种浆料, 所述浆料包含根据第二方面所述的包含硅的粒状材料和至少一种溶剂。
- [0058] 在第五方面中, 本发明提供一种形成根据第三方面所述的电极的方法, 所述方法包括下列步骤: 将根据第四方面所述的浆料沉积至所述导电集流体上, 以及将所述溶剂蒸发。
- [0059] 在第六方面中, 本发明提供一种可再充电金属离子电池, 所述可再充电金属离子电池包括: 阳极, 所述阳极包括能够插入和释放金属离子的根据第三方面所述的电极; 阴极, 所述阴极由能够释放和再吸收所述金属离子的含金属化合物形成; 和所述阳极和所述阴极之间的电解质。
- [0060] 任选地, 根据第六方面, 所述金属离子电池是锂离子电池。
- [0061] 在第七方面中, 本发明提供一种形成包含硅的材料的方法, 所述方法包括下列步骤: 将包含二氧化硅的材料静电纺纱并且将所述静电纺纱的包含二氧化硅的材料还原。
- [0062] 任选地, 根据第七方面, 待还原的所述静电纺纱的包含二氧化硅的材料包含长径比为至少 3 : 1、任选至少 5 : 1 并且最小尺寸小于 15 微米、任选小于 3 微米的含二氧化硅粒子, 或者还原包含含有多个细长结构构件的含二氧化硅粒子的粒状起始材料, 每个细长结构构件具有至少 3 : 1、任选至少 5 : 1 的长径比和小于 15 微米、任选小于 3 微米的最小尺寸。
- [0063] 在第八方面中, 本发明提供一种形成硅的方法, 所述方法包括将生物源二氧化硅还原的步骤。
- [0064] 任选地, 根据第八方面, 待还原的所述静电纺纱的二氧化硅包含长径比为至少

3 : 1、任选至少 5 : 1 并且最小尺寸小于 15 微米、任选小于 3 微米的含二氧化硅粒子,或者还原包含含有多个细长结构构件的含二氧化硅粒子的粒状起始材料,每个细长结构构件具有至少 3 : 1、任选至少 5 : 1 的长径比和小于 15 微米、任选小于 3 微米的最小尺寸。

[0065] 在第九方面中,本发明提供一种形成包含硅的粒状材料的方法,所述方法包括还原包含含二氧化硅粒子的粒状起始材料的步骤,其中所述粒状起始材料不大于 95 重量%的二氧化硅。

[0066] 任选地,根据第九方面,所述粒状起始材料不大于 90 重量%的二氧化硅。

[0067] 在第十方面中,本发明提供一种形成包含硅的粒状材料的方法,所述方法包括还原包含含二氧化硅粒子的粒状起始材料的步骤,其中所述包含硅的粒状材料具有小于 100m²/g 的每单位重量的比表面积。

[0068] 任选地,根据第十方面,所述包含硅的粒状材料具有小于 50m²/g 的每单位重量的比表面积。

[0069] 在第十一方面中,本发明提供一种形成包含硅的粒状材料的方法,所述方法包括还原包含含二氧化硅粒子的粒状起始材料的步骤,其中使所述粒状起始材料与热缓和剂层接触。

[0070] 在第十二方面中,本发明提供一种形成包含硅的粒状材料的方法,所述方法包括下列步骤:部分还原包含含二氧化硅粒子的粒状起始材料的二氧化硅,并且处理所述部分还原的二氧化硅以移除剩余的起始材料。

[0071] 任选地,根据第十二方面,使用 HF 移除所述剩余的起始材料。

[0072] 任选地,根据第十二方面,移除所述剩余的起始材料以在所述包含硅的粒状材料中形成中空核心。

[0073] 任选地,根据第十二方面,所述包含硅的粒状材料是具有中空核心的薄片,或者是管。

[0074] 应理解的是,可以将第一方面的方法的任选的特征和步骤应用于第七、第八、第九、第十、第十一或第十二方面中任一项的方法,包括但不限于,处理含二氧化硅材料以形成起始材料;在还原之后处理含硅产物;还原过程的任选的特征;起始材料的和含硅产物的组成;以及起始材料的和含硅产物的尺寸。在如第三、第四、第五和第六方面中描述的电极、浆液和金属离子电池中,可以使用可以通过第七、第八、第九、第十、第十一或第十二方面中任一项中任一项获得的含硅产物代替可以通过第一方面获得的产物。

[0075] 附图描述

[0076] 图 1 是说明根据本发明的实施方案的方法的流程图;

[0077] 图 2A 说明了根据本发明的实施方案的方法;

[0078] 图 2B 说明了根据本发明的另一个实施方案的方法;

[0079] 图 3 说明了根据本发明的实施方案的弹簧状和螺旋开槽的起始材料;

[0080] 图 4 说明了根据本发明的实施方案的由多个细长含二氧化硅构件形成的示例性起始材料;

[0081] 图 5 说明了根据本发明的实施方案的具有核心和从其延伸的细长含二氧化硅构件的示例性起始材料;

[0082] 图 6 说明了金属离子电池;

- [0083] 图 7A 是石英毛 (quartz wool) 起始材料 S1-1 的 SEM 图像；
- [0084] 图 7B 是完全还原和 HCl 处理之后的石英毛起始材料 S1-1 的单根纤维的 SEM 图像；
- [0085] 图 7C 是部分还原和 HCl 处理之后的石英毛起始材料 S1-1 的单根纤维的 SEM 图像；
- [0086] 图 7D 是还原、HCl 处理和移除剩余的二氧化硅之后的石英毛起始材料 S1-1 的单根纤维的 SEM 图像；
- [0087] 图 8 是还原和 HCl 处理之后的团簇 (mat) 起始材料 S1-2 的单根纤维的 SEM 图像；
- [0088] 图 9A 是玻璃薄片起始材料 S3 的 SEM 图像；
- [0089] 图 9B 是还原和 HCl 处理之后的玻璃薄片起始材料 S3 的 SEM 图像；
- [0090] 图 9C 是还原和 HCl 处理之后的玻璃薄片起始材料 S3 的单个薄片的 SEM 图像；
- [0091] 图 9D 是还原以及 HCl 和 HF 处理之后的玻璃薄片起始材料 S3 的单个薄片的 SEM 图像；以及
- [0092] 图 9E 是还原以及 HCl 和 HF 处理之后的玻璃薄片起始材料 S3 的单个薄片的边缘的 SEM 图像。
- [0093] 发明详述
- [0094] 图 1 是说明根据本发明的实施方案的方法的流程图。
- [0095] 在第一阶段 101, 从二氧化硅源获得二氧化硅。在一种布置中, 可以在步骤 103 改进所得到的二氧化硅, 例如改进以改变其形状, 从而提供结构化的起始材料如含有二氧化硅的起始材料的细长粒子, 或包含多个这样的细长粒子的结构体, 其在步骤 105 中被还原为硅以形成含硅产物, 优选清洁所述含硅产物以移除来自还原反应的副产物。其他改进可以是下列各项中的一种或多种: 改变源材料的形态以及在源材料中包含添加剂, 如掺杂剂。在另一种布置中, 如果其处于适合的结构化的形式, 可以在不作任何改进的情况下使用得到的二氧化硅作为用于二氧化硅还原的起始二氧化硅。
- [0096] 结构化的起始材料可以基本上由二氧化硅组成, 或者其可以含有一种或多种另外的材料。同样地, 通过结构化的起始材料的还原形成的含硅产物可以基本上由硅组成, 或者可以含有一种或多种另外的材料。任选地, 结构化的起始材料可以含有大于 50 重量% 的二氧化硅。另外的材料可以设置在结构化的起始材料的表面处或者可以被结构化的起始材料的二氧化硅表面基本封闭。
- [0097] 可以直接使用、优选在移除所有或大多数反应副产物之后使用从步骤 105 中得到的含硅产物, 例如作为金属离子电池的活性阳极材料, 或者可以任选地在使用前在步骤 107 中对其进行进一步处理。进一步处理的实例可以包括用于改变被还原了的材料的组成和 / 或形状的处理, 如掺杂, 剩余的二氧化硅或其他杂质的移除, 利用涂层的硅的表面改进, 以及结构改进如金属辅助的蚀刻以在硅表面上形成细长结构体。
- [0098] 被还原了的材料可以与一种或多种其他电活性或导电性材料结合以形成含有被还原了的材料的复合材料。示例性的电活性和导电性材料包括电活性和 / 或导电性碳材料, 例如石墨、石墨烯、炭黑、碳纳米管和碳纳米纤维。
- [0099] 图 2A 说明了根据本发明的实施方案的还原方法。根据该方法, 还原含有二氧化硅的结构化的起始材料 201 以形成结构化的含硅产物 203。在这个实施方案中, 基本上全部二

氧化硅被还原。

[0100] 图 2B 说明了根据本发明的实施方案的另一种方法。起始二氧化硅 201 的表面被还原,然而在起始材料的核心 207 处的二氧化硅未被还原,以形成中间产物 205。该中间产物可以经历另外的处理以形成沿着其长度的至少一部分中空的最终含硅产物 203。这可以通过选择性移除在中间产物的核心 207 处的二氧化硅以形成至少部分中空的最终含硅产物 203 而形成。优选地,移除全部二氧化硅以形成沿着其长度中空的硅管 203。用于选择性移除二氧化硅的适合的方法包括用 HF 蚀刻或用金属氢氧化物(例如氢氧化钠)水溶液处理。使用氢氧化物还可以移除硅表面上的不规则物。取决于起始材料的长度和硅外壳的孔隙率,可以将部分还原的二氧化硅断裂为较短的长度以允许更容易接触到二氧化硅核心。如果硅外壳的孔隙率足够高,二氧化硅蚀刻剂(如 HF)可以接触全部二氧化硅核心而不需要将被还原了的材料断裂为较短的长度。在移除二氧化硅核心期间,硅产物的比表面积(例如 BET 值)可能增加。在其它实施方案中,产物 205 不是中间产物,而是在不移除二氧化硅的情况下被使用,例如作为金属离子电池的活性阳极材料。

[0101] 该方法的还原步骤可以达到距离起始材料的表面的 1000nm、2000nm、3000nm、5000nm 或 8000nm 的深度。可以选择反应参数如加热廓线和反应混合物的组分的比率以控制还原的深度。

[0102] 在图 2A 和图 2B 的两个实施方案中,结构化的含硅产物 203 的外部形状与结构化的起始二氧化硅材料 201 的外部形状是相同的。在其它实施方案中,产物和起始材料的单个粒子可以具有相同的形状,但是起始材料的离散粒子可以变得在最终产品中的一个或多个点处彼此融合而同时仍然维持它们的各自的形状和形式。例如,起始材料的离散细长粒子,如纤维,可以在还原之后形成多孔毡或团簇,其由具有与起始材料粒子基本相同的形状和尺寸但是以随机或非随机方式排列而形成互相连接的网络的多个细长粒子构成,其中每个细长粒子已经变得在一个或多个点与一个或多个其他粒子融合。可以在使用前将这种毡或团簇破碎以形成产物粉末。

[0103] 在图 2A 的实施方案中,因为起始材料和产物的几何形状基本上没有变化,所以含硅产物的几何形状的几何表面积与起始材料的几何形状的几何表面积基本相同。在图 2B 的实施方案中,将二氧化硅核心从中间产物 205 中移除引起与起始二氧化硅相比的含硅产物的几何形状的变化,以及产物的几何表面积的变化。(与例如通过 BET 测量给出的考虑了孔或空隙对表面积的影响的比表面积不同,如在本文中所使用的“几何表面积”是起始材料或产物的主体表面积(bulk surface area),其归因于起始材料或产物的几何形状,并且假定起始材料或产物表面光滑)。

[0104] 在图 2A 和 2B 中说明的结构化的起始材料 201 是圆柱,其被还原以形成图 2A 的情况下的硅圆柱,以及图 2B 的情况下的至少部分中空的硅圆柱,任选地是管。然而,应该理解的是,起始材料可以采取其他形状,例如薄片。

[0105] 结构化的起始材料和最终结构化的含硅产物可以是具有高长径比,例如至少 3 : 1 或至少 5 : 1 的长径比,以及小于 15 微米、小于 10 微米、小于 3 微米、小于 2 微米或小于 1 微米的最小尺寸的细长粒子的形式。

[0106] 结构化的起始材料可以包括多个结构构件,每个结构构件具有高长径比,例如至少 3 : 1 或至少 5 : 1 的长径比,以及小于 15 微米、小于 10 微米、3 微米、小于 2 微米或小

于 1 微米的最小尺寸。

[0107] 如在本文中所描述的长径比是起始材料的长度与最小外部尺寸（例如最小厚度）的比率。在图 2A 和 2B 的圆柱起始材料的情况下，长径比是起始材料的长度 L_s 比直径 D_s 。在图 2A 和 2B 的实施方案中，起始材料的长径比与产物的长径比（产物长度 L_p 与直径 D_p 的比率）基本相同。应理解的是，在图 2B 的中空产物的情况下，产物的长径比是长度 L_p 与直径 D_p 的比率；其不是长度 L_p 与产物的管壁厚度的比率。

[0108] 如在本文中所描述的最小尺寸可以是产物的外部厚度，例如图 2A 或 2B 的起始材料或产品的直径，或者在中空材料的情况下其可以是壁厚度。例如，图 2B 的产物 203 的最小尺寸是产物的壁厚度，而不是最小外部尺寸即直径 D_p 。

[0109] 在优选的实施方案中，起始材料不包括基本上封闭的空隙体积并且起始材料的最小尺寸是起始材料的外部厚度。

[0110] 当使用含硅产物作为金属离子电池阳极如锂离子电池的活性组分时，将起始材料还原至达 15 微米、达 10 微米、达 3 微米、达 2 微米或达 1 微米的深度允许金属离子向硅中的有效插入。

[0111] 任选地，至少 10% 的起始材料的粒子或至少 10% 的含硅产物的粒子具有如上所述的长径比和最小尺寸。任选地，至少 20%、30%、40% 或至少 50% 的粒子具有这些尺寸。

[0112] 可以通过扫描电子显微法或 TEM 测量粒状起始材料或粒状含硅产物材料的尺寸。可以将粒状材料的样品的图像分为多个网格区域，并且可以在随机选择的网格区域中进行测量以便确定网格区域的具有上述尺寸的粒子的百分比，并且因此确定较大样品的具有上述尺寸的粒子的百分比。可以对粒状材料的一个、两个或更多个样品进行这种测量过程以确定前述百分比。

[0113] 具有高长径比的起始材料和产品包括薄片，以及细长结构体如丝、纤维、棒、管和螺旋。图 3 说明了弹簧状细长起始材料 301 和具有螺旋沟槽 311 的棒的形式的细长起始材料 301。细长结构体还可以包括在外表面具有沿着丝 / 棒的长度行进并且与丝 / 棒轴平行的一个或多个沟槽或缺口的丝或棒。

[0114] 具有多个如上所述的高长径比结构构件的起始材料和产品包括开放框架如笼和团簇。这些起始材料和产品可以仅由高长径比构件组成，或者可以包含一种或多种另外的构件，例如非高长径比结构构件。

[0115] 图 4 说明了示例性的包含多个高长径比结构构件 401 的起始二氧化硅开放架状结构。在另一个实施方案中，起始材料可以是具有丛聚在一起的多个薄片状结构构件的粒子，其中所述结构构件具有至少 3 : 1 或至少 5 : 1 的长径比以及优选小于 3 微米、更优选小于 1 微米的最小尺寸。

[0116] 除了具有前述高长径比和最小尺寸的构件之外，起始材料可以包含不具有如上所述的高长径比和 / 或最小尺寸的结构构件。图 5 说明了一种示例性的有结构的二氧化硅粒子，其包含不具有高长径比的二氧化硅核心 509 和从该核心延伸的高长径比二氧化硅构件 501 的。

[0117] 二氧化硅源

[0118] 起始二氧化硅可以以合成方式得到的或者可以是生物源的二氧化硅。生物源二氧化硅的实例来源包括陆地植物、海洋和淡水海绵、硅藻或软体动物中的特定物种，它们从

土壤或海水中提取硅酸,形成复杂的二氧化硅结构体,其可以为原纤维的、从中心核心向外延伸的细长构件的或含有细长构件的其他结构化的形式的开放网络的形式。此类物种的实例包括:海洋海绵,例如阿氏偕老同穴(*euplectella aspergillum*);金丝雀草(*canary grass*);维纳斯花植物(*Venus flower plant*)的二氧化硅笼;和丝状嗜热细菌。优选地,生物源二氧化硅来源于可以提供最可持续的二氧化硅纤维制造方法的陆地植物。

[0119] 还可以由含有大量不处于有结构的形式二氧化硅的植物来源合成二氧化硅纤维。例如,由Pukird等人在 *J. Metals, Materials and Minerals*, 第 19 卷,第 33-37 页, 2009 中描述了由稻灰壳制备的二氧化硅纳米线的制造。直径为 40-200nm 并且长度为数微米的二氧化硅纳米线通过稻壳灰和椰子壳在 1350℃ 在氮气氛中的热蒸发而合成。

[0120] 一种示例性的用于合成二氧化硅的方法是借助溶胶-凝胶方法。

[0121] 结构化的二氧化硅形成

[0122] 优选地,将待还原的起始材料结构化以具有含硅产物所需的相同的形状。

[0123] 起始二氧化硅可以是具有高长径比的细长粒子或包含多种具有高长径比的细长构件的粒子的粉末的形式。

[0124] 形成结构化的起始材料的一种方法是静电纺纱(*electro spinning*)。静电纺纱描述于,例如,Choi 等人, *J. Mater. Sci. Letters* 22, 2003, 891-893, “Silica nanofibres from electrospinning/sol-gel process (来自静电纺纱/溶胶-凝胶方法的二氧化硅纳米纤维)”和 Krissanasaerane 等人, “Preparation of Ultra-Fine Silica Fibers Using Electrospun Poly(Vinyl Alcohol)/Silatrane Composite Fibers as Precursor (使用静电纺纱的聚(乙烯醇)/毒鼠硅复合材料纤维作为前体的超细二氧化硅纤维的制备)” *J. Am. Ceram. Soc.*, 91[9] 2830-2835 (2008), 其内容通过引用结合在本文中。

[0125] Ma 等人, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* 387 (2011) 57-64, “Silver nanoparticles decorated, flexible SiO₂ nanofibers with long-term antibacterial effect as reusable wound cover (作为可重复使用的伤口覆盖物的具有长期抗菌作用的银纳米粒子装饰的柔性 SiO₂ 纳米纤维)”, 其内容通过引用结合在本文中,公开了使用通过溶胶-凝胶方法制造的 SiO₂ 形成不具有聚合物的柔性 SiO₂ 纳米纤维的方法。

[0126] 在静电纺纱方法中,材料的细长纤维可以从含有该材料的液体中拉拔。该液体可以是二氧化硅在一种或多种溶剂、溶胶-凝胶或熔体中的溶液或悬浮液。

[0127] 静电纺纱装置包括连接至含有液体的分配器和接地的收集器的电源。分配器可以是注射器。

[0128] 在操作中,静电斥力导致液体流向收集器的喷出。该流干燥或凝固以形成静电纺纱的二氧化硅。静电纺纱可以用于制造具有微米级或纳米级直径的细长纤维。

[0129] 可以通过静电纺纱装置和方法的参数如所施加的电压和从分配器到收集器的距离控制通过静电纺纱形成的结构化的二氧化硅的行之,如形态和厚度。可以将收集器成形为提供用于将到达收集器的液体成型的模板。例如,收集器可以设置有助于在二氧化硅表面形成所需纹理的沟槽或其他图案。

[0130] 静电纺纱材料可以由二氧化硅组成,或者可以含有一种或多种其他材料,例如碳。静电纺纱材料可以包含适用于通过二氧化硅的还原所形成的硅的 n 型或 p 型掺杂的掺杂

剂。形成结构化的二氧化硅的另一种方法是二氧化硅的气-液-固 (VLS) 生长。

[0131] 形成结构化的二氧化硅的又一种方法是气体诱导的固-液-固生长,其中细长非晶态二氧化硅丝在氧的存在下由硅粉末生长,例如使用在 Zhang 等人,“Vapor-induced solid-liquid-solid process for silicon-based nanowire growth(用于硅系纳米线生长的气体诱导的固-液-固方法)”, Journal of Power Sources 195(2010)1691-1697 中描述的方法,其内容通过引用结合在本文中。

[0132] 形成细长起始材料的又一种方法是通过模口拉拔二氧化硅熔体。模口可以垂直布置,并且设置在模的顶部的二氧化硅熔体可以通过模口在重力下拉拔。用于形成所需形状的二氧化硅的其他方法是溶胶-凝胶组装、模板化沉积、微纤维拉拔、和化学气相沉积 (CVD)。细长二氧化硅丝可以是扭曲的或螺旋的,如由 GoNano Technologies Inc. 使用 CVD 方法在管式流动炉中制备并且具有大约 85-200nm 的直径的 Silica Nanosprings™。二氧化硅纤维可以作为竖直排列在基板上的互相连接的多孔团簇或毡提供,或者作为多个离散的细长构件提供。

[0133] 可以通过任何已知方法,例如研磨,来粉碎含有二氧化硅的非粒状材料,以形成粒状起始材料。例如,可以研磨由熔体或通过已知沉积方法形成的基于二氧化硅的膜 (film) 或薄膜 (membrane) 以形成基于二氧化硅的薄片。

[0134] 前述方法允许形成具有硅所需形状的结构化的二氧化硅。通过使用保持二氧化硅的形状的方法还原起始材料,可以在很少或没有起始材料的浪费的情况下得到所需的结构化的硅形状。

[0135] 起始材料的二氧化硅可以是晶体的、多晶的、微晶的、纳米晶的或非晶态的。优选地,起始二氧化硅是微晶的、纳米晶的、或非晶态的,因为其比晶体的或多晶的二氧化硅生物相容性更好并且因此处理起来更安全。就此而言,微晶或纳米晶二氧化硅意指二氧化硅包含可以存在于非晶态相内的小于 100nm 的晶粒。应该认为多晶意指二氧化硅包含大于 100nm、例如大于 500nm、或大于 1 μ m 的晶体二氧化硅颗粒。可以改进二氧化硅源材料的形态以提供所需的起始材料的形态。硅产物可以是晶体的、多晶的、纳米晶的、微晶的或非晶态的。晶体、多晶、纳米晶、微晶和非晶态二氧化硅起始材料中的任何一种可以制造晶体、多晶、纳米晶、微晶和非晶态硅产物中的任何一种。应用于硅的术语纳米晶、微晶和多晶应该选取与针对二氧化硅类似的含义,即多晶应该意指大于 100nm 的晶粒尺寸并且纳米晶或微晶应该是指小于 100nm 的晶粒尺寸。

[0136] 起始二氧化硅可以是多孔的,任选中孔的(小于 50nm 的孔尺寸)或大孔的(大于 50nm 的孔尺寸),或者基本上无孔的。

[0137] 起始材料可以基本上由二氧化硅组成,或者可以含有一种或多种另外的材料,并且一种或多种另外的材料可以保留在终产物中。例如,起始材料可以含有碳,或者其可以含有金属离子如碱离子,例如锂离子如氧化锂或钠离子如氧化钠,或者其可以含有其他金属氧化物。这些另外的材料的存在可以有利于被还原的产物的使用。例如,锂离子的存在可以提高通过还原含有锂离子的二氧化硅制造的含有硅的金属离子电池的性能。

[0138] 不纯净的二氧化硅的还原可以是制造适用于金属离子电池的硅的低成本方法。任选地,二氧化硅起始材料的纯度不大于 95 重量%,任选纯度不大于 90 重量%或 80 重量%。任选地,二氧化硅起始材料具有至少 55 重量%、任选至少 60 重量%的纯度。

[0139] 其他的一种材料或多种材料可以在还原之前与起始材料混合,或者可以是起始二氧化硅中的杂质。杂质可以是自然存在的,或者可以作为用于形成起始二氧化硅的方法的结果而存在。

[0140] 二氧化硅起始材料中存在的杂质可以包括下列各项中的一种或多种:

[0141] (1) 碳,例如至多 10 重量%,包括碳化硅形式的碳;

[0142] (2) 一种或多种金属或金属氧化物,例如选自 Li、Na、Mg、Zn、Al、Ti、Ca、B 或它们的氧化物,其中每种金属氧化物以不大于 20 重量%、或不大于 10 重量%或不大于 5 重量%的量存在,并且所有金属氧化物的总量不大于 45 重量%。

[0143] 起始材料可以含有能够 n 型或 p 型掺杂通过起始材料的还原所形成的含硅产物的掺杂剂。例如,可以使用磷掺杂的二氧化硅如磷硅酸盐玻璃以形成起始粒状二氧化硅。以重量计,起始材料的大于 50%、大于 80%、大于 90%、大于 95%或大于 99%可以是二氧化硅。

[0144] 如在本文中所描述的,硅产物可以含有来自反应过程的杂质,例如镁或钙或来自起始材料的剩余的杂质。在使用产物之前,可以移除或可以不移除这些杂质。可以选择起始材料和反应产物,使得可以在最终硅产物中留下一些量或相当大量的杂质而不明显影响产物在使用中的性能,例如作为金属离子电池的电极中的活性材料。这允许使制造成本最小化。然而,如果最终产品中硅的量太低,则可能会降低其作为电极中的活性材料的性能容量(performance capacity)。优选地,硅产物包含至少 30 重量%,或至少 50 重量%,且任选至少 75 重量%的硅。硅产物可以包含至少 95 重量%的硅。优选的起始材料的杂质含量可以取决于:杂质的特性,在还原前移除杂质的难度,以及杂质对含硅产物在其最终用途中的功效的正面或负面影响(如果存在的话)。

[0145] 发明人已经发现,制造在本文中所描述的结构化的高长径比粒子形式的二氧化硅起始材料并且还原为基本相同形状和尺寸的硅粒子的成本通常将会比直接制造这样的硅粒子的成本小得多。此外,其他制造高长径比硅结构的方法,如使用 CVD 或固-液-固生长技术的硅纳米线的生长很难按扩大规模到所需的数吨所需材料的制造。在本文中所描述的二氧化硅还原方法提供了用于制造在本文中所描述的用作电化学电池如锂离子可再充电电池中活性材料的具有小于 15 微米、或小于 10、3 或 1 微米的最小尺寸的高长径比硅粒子的可扩大规模的、成本上有效的解决方案。

[0146] 二氧化硅还原

[0147] 用于二氧化硅还原为硅的示例性方法是通过金属还原,例如如在方程式(1)中所示的镁热还原:

[0148] $\text{Mg} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{MgO} + \text{Si}$ 方程式 1

[0149] 在镁热还原中使用的镁可以处于其液态或气态,并且可以相应地选择反应温度。优选将反应温度维持在二氧化硅的熔点以下以便避免由熔融导致的二氧化硅结构体的实质性变化。如在本文中所使用的术语反应温度意指如由炉或其他加热装置设定并控制的反应室的温度。因为还原过程是放热过程,则在反应期间反应物所经历的局部温度可能会高于设定的反应温度。优选地,反应温度不高于二氧化硅起始材料的熔化温度以下 50°C,尤其不高于熔化温度以下 100°C。任选地,反应在至多约 750°C、任选至多 725°C 的反应温度下发生。优选地,反应在 450°C - 750°C 或 450°C - 650°C 的范围内选择的反应温度下发生。在该

反应温度下的反应时间可以在 10-150 分钟的范围内。起始材料和反应物可以在一个以上小时的时间段内加热至反应温度,并且可以在反应已经完成之后在一个以上小时的时间段内从反应温度冷却。

[0150] 镁热还原是强烈放热的。可以在反应混合物中提供热缓和剂,例如盐如氯化钠,以便将反应混合物的局部温度维持在等于或低于优选的最大温度,例如,如在 US 2009/010833 中所描述的,其内容通过引用结合在本文中。如前面所描述的,反应期间反应混合物所经历的局部温度可以高于炉的设定的反应温度。还可以将二氧化硅的量维持在等于或低于一个极限,以限制最大温度。

[0151] 除了包含混合至反应混合物中的热缓和剂之外,或作为其备选方案,可以提供热缓和剂与反应混合物接触。可以在反应混合物上提供热缓和剂层。可以在热缓和剂层上,例如涂布反应容器内部的热缓和剂层上,提供反应混合物。热缓和剂可以包围反应混合物。

[0152] 可以控制反应物的反应温度和比率以确保将二氧化硅材料还原为硅达到所需的量,并且还避免热力学上变得更有利于例如由反应材料重新形成二氧化硅的备选化学反应。

[0153] 镁热还原优选在惰性或还原气氛,即防止氧化的气氛中进行。镁热还原可以按照例如 US 7615206 中描述的进行,其内容通过引用结合在本文中。

[0154] 在还原之后,可以用例如水和 / 或酸如盐酸处理反应混合物,以移除氧化镁和热缓和剂(如果存在的话)。

[0155] 在还原中可以使用钙代替镁。

[0156] 可以在还原过程期间使二氧化硅暴露于掺杂剂以便形成掺杂的硅。例如,可以在还原期间使二氧化硅暴露于硼酸以形成 p 型掺杂的硅。如果起始二氧化硅不含有用于对通过起始二氧化硅的还原所制造的硅进行掺杂的材料,在还原过程期间的掺杂可以是特别优选的。掺杂剂可以包括 Al、B、P、Ga、As、Sb、Cu、Au、Ni 和 Ag。

[0157] 未掺杂的二氧化硅可以在还原过程期间掺杂,例如如以上对于硼酸所描述的,或者可以在还原过程之后的步骤中掺杂。在还原过程期间或在还原过程之后的步骤中,可以增加掺杂的起始材料的掺杂程度。

[0158] 还原过程的功效可以部分地取决于还原剂穿透起始二氧化硅的表面的能力,并且因此取决于起始二氧化硅的孔隙率。基本无孔的二氧化硅可能会花费更长时间还原至与多孔二氧化硅相同的程度。

[0159] 如果将要还原起始二氧化硅材料中的一些但并非全部,例如如在图 2B 中说明的,则还原的程度可以通过下列各项中的一个或多个控制:反应时间、反应温度、起始材料厚度、起始二氧化硅材料孔隙率、任何热缓和剂的量和还原金属的量。

[0160] 所制造的硅可以具有与起始二氧化硅基本相同的孔隙率,或者不同的孔隙率。还原过程可以导致含硅产物的与起始材料相比更高的孔隙率。

[0161] 二氧化硅起始材料和硅产物可以都具有在至少 3 : 1 或至少 5 : 1 的范围内的长径比,和 / 或小于 15 微米或小于 10 微米的最小尺寸。

[0162] 二氧化硅起始材料和硅产物可以都具有长径比在至少 3 : 1 或至少 5 : 1 的范围内的结构构件。

[0163] 可以选择反应参数以便控制硅产物的 BET (Brunauer Emmett Teller) 值,其度量

材料的比表面积。例如,对于在金属离子电池中的用途来说,可以选择反应参数以提供可以具有小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、任选小于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 并且任选小于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 值的硅产物。产物的 BET 值可以等于、低于或高于起始材料的 BET 值。可能会影响产物的 BET 值的参数包括:

[0164] - 含二氧化硅起始材料的尺寸和表面积。

[0165] - 起始材料的结晶度。在优选的实施方案中,为了制造所需的含二氧化硅产物并且出于安全性原因,起始材料是非晶态的,因为处理粒状晶体二氧化硅通常承担更高的健康和安全性风险。

[0166] - 二氧化硅起始材料中杂质的特性和水平,其例如可能影响二氧化硅的软化和熔融温度。

[0167] - 还原期间的热处理廓线。例如,可以将反应物以每分钟 $5\text{--}15^\circ\text{C}$ 的加热速率加热至 $650\text{--}725^\circ\text{C}$ 的反应温度,维持在反应温度下 30-150 分钟并且以每分钟 $5\text{--}15^\circ\text{C}$ 的速率冷却至室温。

[0168] - 起始材料与还原金属的比率。例如,还原金属:起始材料摩尔比可以在 1.5 : 1 至 5 : 1 的范围内。

[0169] - 起始材料与热缓和剂(如果存在的话)的比率。反应混合物中起始材料:热缓和剂的摩尔比可以是 1 : 0 至 1 : 5,优选该摩尔比不大于 1 : 2。在反应混合物中不存在热缓和剂的情况下,优选的是,反应混合物至少与热缓和剂接触,例如混合物置于热缓和剂层上或者具有封盖层(capping layer)。

[0170] - 基于二氧化硅的起始材料的软化温度。例如,软化温度可以在 $650\text{--}725^\circ\text{C}$ 之间,例如等于或小于所选择的反应温度。例如,发明人相信,使二氧化硅的软化温度小于反应温度,例如比反应温度低至少 5°C 或至少低 10°C ,而同时二氧化硅熔化温度高于反应温度,可以有助于降低硅产物的 BET。

[0171] - 硅产物中剩余的二氧化硅的量。

[0172] - 在热处理之后的清洁步骤期间未被移除的剩余的反应物产物或起始材料杂质的量。例如,如果过量的还原金属残留在硅产物中,这可能降低 BET 值。

[0173] 如在本文中任何位置叙述时的材料的摩尔比是考虑材料的纯度计算的。例如,以重量计 70% 纯度的二氧化硅材料的质量 M 的摩尔数基于 $M \times 0.7$ 的二氧化硅质量计算。

[0174] 优选地,由于处理(因为完全非晶态的硅在空气中是高度反应性的并且容易被氧化,这使得储存和处理更成问题)以及控制 BET 的原因,硅产物是微晶的或纳米晶的。

[0175] 可以通过以下各项中的一个或多个来控制硅的导电性:起始二氧化硅材料的掺杂程度,和还原过程期间掺杂剂(如如上所述的硼酸)的使用。

[0176] 硅的处理

[0177] 根据本申请,通过二氧化硅的还原形成的硅可以直接使用或者可以在使用前进行处理。

[0178] 一种示例性的处理是涂布硅的一些或全部表面,例如使用碳涂料;将硅的表面氧化以形成二氧化硅表面;以及例如用含氧或含氮基团如 COOH 、 OH 、 CO 和 NH_2 基团使硅的表面官能化。这种官能化的表面可以改善硅对表面的粘附性,或者在硅与其他材料在组合物中使用的环境下,改善与其他组分的连接。

[0179] 另一种示例性的处理是硅的掺杂,其可以是未掺杂的含硅产物的掺杂或已掺杂的

含硅产物的增加的掺杂。

[0180] 可以将通过还原形成的硅产物用作前体材料,其可以经历额外的改进步骤以使其更适用于应用。这可以包括,例如,在酸或碱溶液中洗涤硅产物以移除未通过稍早的 HCl 或 H₂O 清洗步骤移除的剩余的二氧化硅或其他杂质。这可以使硅产物粒子中空,例如,如参照图 2B 描述的。

[0181] 一种任选的对通过还原二氧化硅薄片状粒子制造的硅产物的处理是:使用湿法化学蚀刻工艺如金属辅助的蚀刻来蚀刻硅粒子以在硅粒子表面上制造细长结构体或柱状物。这提供了制造具有高长径比核心的柱状粒子的备选方法,所述柱状粒子例如在金属离子电化学电池中使用,如在 W02012/175998 中所描述的。

[0182] 组合物

[0183] 由本发明的方法形成的硅粉末可以与一种或多种另外的材料如一种或多种另外的粉末和 / 或一种或多种聚合物粘合剂混合,以形成组合物。可以将单独的硅粉末或含有硅粉末的组合物分散在一种或多种溶剂中以形成浆料。

[0184] 应用

[0185] 由本发明的方法形成的硅可以用于一系列应用,包括但不限于,金属离子电池,例如锂离子电池;电化学电池;锂空气电池;液流电池(flow cell battery);其他能量储存装置如燃料电池和热电池;光伏装置如太阳能电池;过滤器;传感器;电容器和热容器;微流体装置;气体/蒸气传感器;热或介电绝缘装置;用于控制或改变光或其他形式的电磁辐射的透射、吸收或反射的装置;层析;以及伤口敷料。

[0186] 凭借具有较高的表面积与体积的比率、为使用期间材料的体积膨胀提供缓冲空间(即使得结构完整性得以维持)和 / 或使多孔涂层或复合材料内的多个粒子之间具有良好的物理或电子连接性,由本发明的方法形成的硅在应用中提供多种益处。

[0187] 图 6 示出了可再充电金属离子电池组电池的结构,其并不按任何比例尺绘制。电池组电池包括单一电池,但是也可以包括多于一个电池。电池优选为锂离子电池,但是可以是另一种金属离子例如钠离子和镁离子的电池。

[0188] 电池组电池包括用于阳极 10 例如铜的集流体,以及用于阴极 12 例如铝的集流体,二者均可以适当地外部连接至负载或再充电源。含有活性硅粒子的复合材料阳极层 14 覆盖集流体 10,并且基于含锂金属氧化物的复合材料阴极层 16 覆盖集流体 12(为了避免任何疑义,如在本文中所使用的术语“阳极”和“阴极”以这样的含义使用:电池横跨负载放置,在此含义中,负极被称为阳极并且正极被称为阴极。如在本文中所使用的“活性材料”和“电活性材料”意指分别在电池的充电期和放电期能够将金属离子如锂、钠、钾、钙或镁插入至其结构中和从其中释放的材料。优选地,所述材料能够插入和释放锂。

[0189] 在其中由本发明的方法形成的含硅材料处于粉末的形式,的情况下,可以在阳极集流体上方沉积包含粉末和一种或多种溶剂的浆料以形成阳极层。浆料还可以包含粘合剂材料,例如聚酰亚胺、聚丙烯酸(PAA)及其碱金属盐、聚乙烯醇(PVA)和聚偏二氟乙烯(PVDF)、羧甲基纤维素钠(Na-CMC)以及任选的非活性导电添加剂,例如炭黑、碳纤维、克特曼黑(ketjen black)或碳纳米管。除了提供硅粉末以充当电池中的活性材料之外,还可以在浆料中提供一种或多种另外的活性材料。示例性的另外的活性材料包括碳的活性形式,如石墨或石墨烯。活性石墨可以提供比活性硅更高的充电/放电循环次数而没有明显的容量损

失,而硅可以提供比石墨更高的容量。因此,包含含硅活性材料和石墨活性材料的电极组合物可以提供同时具有高容量和高充电/放电循环次数两种优点的锂离子电池。浆料可以沉积在集流体上,其可以是如上所述的。可以根据需要进行进一步处理,例如将硅粒子彼此直接结合或者结合至集流体。还可以在初始形成后将粘合剂材料或其他涂料涂覆至复合材料电极层的表面。由本发明的方法形成的硅可以占阳极组合物的 1-100 重量%。

[0190] 适合的阴极材料的实例包括 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.82}\text{Ni}_{0.18}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ 。阴极集流体通常具有 3 至 500 μm 之间的厚度。可以被用作阴极集流体的材料的实例包括铝、不锈钢、镍、钛和烧结碳。

[0191] 电解质适合为含有锂盐的非水性电解质并且可以包括,但不限于,非水性电解液、固体电解质和无机固体电解质。可以使用的非水性电解液的实例包括非质子有机溶剂如碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ 丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、二甲亚砜、1,3-二噁烷、甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、环丁砜、甲基环丁砜和 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。

[0192] 有机固体电解质的实例包括聚乙烯衍生物、聚环氧乙烷衍生物、聚环氧丙烷衍生物、磷酸酯聚合物、聚酯硫醚、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯和含有离子解离基团的聚合物。

[0193] 无机固体电解质的实例包括锂盐的氮化物、卤化物和硫化物,如 Li_5NI_2 、 Li_3N 、 LiI 、 LiSiO_4 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 LiOH 和 Li_3PO_4 。

[0194] 锂盐可以合适地溶解在所选择的溶剂或溶剂的混合物中。适合的锂盐的实例包括 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiBCl_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 和 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 。

[0195] 在电解质是非水性有机溶液的情况下,电池设置有插入在阳极和阴极之间的隔离体。隔离体通常由具有高离子渗透性和高机械强度的绝缘材料形成。隔离体通常具有在 0.01 至 100 μm 之间的孔径和在 5 至 300 μm 之间的厚度。适合的电极隔离体的实例包括微孔聚乙烯膜。

[0196] 可以在阳极和阴极之间设置液体电解质。在图 6 的实例中,在阳极层 14 和含锂阴极层 16 之间设置多孔塑料间隔体或隔离体 20,并且将液体电解质材料分散在多孔塑料间隔体或隔离体 20、复合材料阳极层 14 和复合材料阴极层 16 内。多孔塑料间隔体或隔离体 20 可以被聚合物电解质材料代替,并且在这种情况下,聚合物电解质材料存在于复合材料阳极层 14 和复合材料阴极层 16 二者中。聚合物电解质材料可以是固体聚合物电解质或凝胶型聚合物电解质。

[0197] 当电池组电池完全充电时,锂已经被从含锂金属氧化物阴极层 16 经由电解质输送至阳极层 14 中。

实施例

[0198] 二氧化硅起始材料

[0199] 将如在表 1 中描述的二氧化硅起始材料 S1-1、S1-2、S2 和 S3 还原。

[0200] 表 1

[0201]

参考编号	原料说明	BET (m ² /g)	二氧化硅 纯度(重量%)
S1-1	由 H. Baumbach & Co Ltd (UK)提供的超细石英毛。纤维的标称直径 = 2-10 μm	-	纯石英
S1-2	针团簇(needle mat)(Isotherm S Silica Glass, 700 gsm, 6 mm 厚), 由 Sewglass Products Ltd. UK 提供。纤维直径>5 μm	-	>94%
S2	由 Asahi Chemical Glass, Japan 提供的“Sunlovely”。(包含厚度 100nm 的团聚的二氧化硅薄片的粒子)。D50 = 4-6 μm	65	>98 重量%
S3	由 Glass Flake Ltd.(UK)提供的 Milled Glass Flake GF750M-C, Flake 厚度 = 3-10μm	0.24	64-70%

[0202] 材料 S3 中的杂质如下：

[0203] K₂O = 0-3 重量%；[0204] B₂O₃ = 3-8 重量%；

[0205] ZnO = 0-5 重量%；

[0206] Na₂O = 11-18 重量%；

[0207] MgO = 1-4 重量%；

[0208] CaO = 3-7 重量%；

[0209] Al₂O₃ = 0-5 重量%；[0210] TiO₂ = 0-3 重量%；

[0211] 其中所有杂质的总量是 30-36 重量%。

[0212] 材料 S3 的粒子由非晶态玻璃熔体形成。杂质影响材料的熔融、流动和凝固性质。S3 具有 688℃ 的软化温度和 930-1020℃ 的熔化温度，然而应该理解的是，这些值可以因不同的杂质和 / 或不同的杂质浓度而改变。也被称为软化点的软化温度是无支撑的二氧化硅材料的纤维将开始下垂时的温度。其可以使用由 ASTM C338-93 (2008) 定义的标准测试方法测定。

[0213] S1-1 是缠绕的、疏松的晶体二氧化硅纤维团。

[0214] S1-2 是由二氧化硅玻璃纤维制成的并且形成为可以容易用例如剪子剪切的片材的扁平纤维团簇。

[0215] 一般还原方法

[0216] 根据以下一般方法还原表 1 的材料：

[0217] 1. 将二氧化硅起始材料与镁粉末和任选的粉末状热缓和剂（例如盐，即 NaCl）混合。对于具有至少 90 重量%的纯度的二氧化硅来说，Mg : SiO₂ 的摩尔比优选为 1.5 : 1

至 2.5 : 1, 或者对于具有小于 90 重量%的纯度的二氧化硅来说, 为 1.5 : 1 至 5 : 1。对于具有至少 90 重量%的纯度的二氧化硅来说, 反应混合物中 SiO_2 : 热缓和剂的摩尔比优选为 1 : 0 至 1 : 1.5, 或者对于具有小于 90 重量%的纯度的二氧化硅来说, 为 1 : 0 至 1 : 5。反应混合物中的盐不包括形成如以下所述的衬里层或封盖层的盐。

[0218] 2. 将反应混合物置于炉中, 例如石英容器中。容器可以衬有热缓和剂层, 从而反应混合物不与容器底部和 / 或侧壁直接接触。可以在反应混合物的顶部上沉积热缓和剂的封盖层。所有组分优选是干燥的。

[0219] 3. 将反应混合物缓慢加热至反应温度, 例如经过至少一小时, 以移除任何剩余的水。将反应混合物维持在反应温度下约 30 分钟至 2 小时, 并且之后使其冷却至室温。

[0220] 使用在未加热的起始区与结束区之间具有含六个相邻的加热区的细长反应室的带式炉 (belt furnace) 进行反应。起始区 / 和结束区不被直接加热, 但是仍然在炉结构内, 因此将沿着它们具有温度梯度。每个区的温度由位于每个区中间的热电偶设定。由因科内尔 (inconel) 网制成的传送带以预定的速度通过反应室。将反应混合物置于放置在所述带上的浅石英托盘 (总高度为 11.5mm) 中。所述带的速度决定每个托盘在加热区内花费多长时间。

[0221] 炉具有注射至炉的两端和中间的总流量为 100 l/min 的氩气的还原 (无氧) 气氛。还在三个位置提取废气和反应气。

[0222] 使反应混合物经历如表 2 中给出的热处理廓线 HT1 或 HT2。

[0223] 表 2

[0224]

区域	区域长度(mm)	HT1 的温度(°C)	HT2 的温度(°C)
起始	405	>20	>20
Z1	356	350	350
Z2	355	470	490
Z3	355	700	700
Z4	356	700	703
Z5	356	705	717
Z6	355	500	704
结束	1130	>20	>20
带速度(mm/min)	-	11.85	17.8
在反应温度(700°C)下的取样时间(小时)	-	1	1

[0225] 实施例 1-1- 石英毛纤维的还原

[0226] 将 2.5g 的石英毛纤维 (原料 S1-1) 与 2g 的镁粉末 (99.8 重量%纯, 325 目, 来

自 Alfa Aesar) 和 4.5g NaCl (GPR Rectapur, > 99 % 纯度) 混合以提供 2 : 1 : 2 的 Mg : SiO₂ : 盐的比率。

[0227] 将 50g 的盐分散在石英托盘的床和侧面上成薄层。将反应混合物分散在该层的顶部上并且之后用 50g 的盐层覆盖。

[0228] 之后将托盘置于带式炉中并且进行如表 2 中给出的热处理 #1 (HT1)。

[0229] 在热处理之后, 使反应材料冷却, 之后略微破碎, 在 1 升的去离子水中漂洗并且通过大号布氏漏斗干燥。之后在 2 小时内缓慢加入 20ml 的 37% HCl, 直到任何可见的与酸的反应已经停止。之后加入另外的多至 100ml 的 HCl。在去离子水中再次漂洗最终产物并且干燥过夜。

[0230] 实施例 1-2- 针团簇玻璃纤维的还原

[0231] 使用剪子将 7.7g 的针团簇块 (原料 S1-2) 剪切为反应托盘的尺寸并且用 6.2g 的镁粉末 (99.8 重量% 纯, 325 目, 来自 Alfa Aesar) 而不用盐浸渍以提供 2 : 1 : 0 的 Mg : SiO₂ : 盐的比率。

[0232] 将 40g 的盐分散在石英托盘的床和侧面上成薄层。将二氧化硅反应混合物分散在顶部上并且之后用 25g 的盐层覆盖。

[0233] 之后将托盘置于带式炉中并且进行如表 2 中给出的热处理 #2 (HT2)。

[0234] 在热处理之后, 使反应材料冷却, 之后略微破碎, 在 1 升的去离子水中漂洗并且通过大号布氏漏斗干燥。之后在 2 小时内缓慢加入 20ml 的 37% HCl, 直到任何可见的与酸的反应已经停止。之后加入另外的多至 100ml 的 HCl。在去离子水中再次漂洗最终产物并且干燥过夜。

[0235] 实施例 2- 二氧化硅薄片团聚物的还原

[0236] 将 14.4g 的二氧化硅薄片团聚物 (原料 S2) 与 11.5g 的镁粉末和 26g NaCl 混合以提供 2 : 1 : 2 的 Mg : SiO₂ : 盐的比率。

[0237] 将 50g 的盐分散在石英托盘的床和侧面上成薄层。将二氧化硅反应混合物分散在顶部上并且之后用 37g 的盐层覆盖。

[0238] 之后将托盘置于带式炉中并且进行如以上表中所定义的热处理 #2 (HT2) ——即 700°C 的峰温度一小时, 但是与 HT1 相比具有更快的加热和冷却廓线。

[0239] 在热处理之后, 使反应材料冷却, 之后经历如实施例 1-1 中描述的反应后处理。

[0240] 实施例 3-1- 玻璃薄片的还原

[0241] 将 22.2g 的玻璃薄片团聚物 (原料 S3) 与 17.8g 的镁粉末而无 NaCl 混合以提供 3.1 : 1 : 0 的 Mg : 二氧化硅 : 盐的比率 (为玻璃薄片假定 64 重量% 的纯度)。

[0242] 将 38g 的盐分散在石英托盘的床和侧面上成薄层。将二氧化硅反应混合物分散在顶部上并且之后用 41g 的盐层覆盖。

[0243] 之后将托盘置于带式炉中并且进行如表 2 中给出的热处理 #2 (HT2)。

[0244] 在热处理之后, 使反应材料冷却, 在 1 升的去离子水中漂洗并且通过大号布氏漏斗干燥。之后在 15 分钟内加入多至 100ml 的 37% HCl。在去离子水中再次漂洗最终产物并且干燥过夜。

[0245] 实施例 3-2- 玻璃薄片的还原

[0246] 按照例如 3-1 所描述的, 将玻璃薄片二氧化硅还原, 但是取而代之地, 将更多的盐

用于衬里层和封盖层（分别为 50g 和 62g）并且使用热处理 HT1（到达反应温度的加热速率慢）。

[0247] 实施例 3-3- 玻璃薄片的还原

[0248] 除了将盐加入至反应混合物以提供相当于 14.4g 的玻璃薄片、11.5g Mg 和 26g NaCl 的 3 : 1 : 3 的 Mg : 二氧化硅 : 盐比率（为玻璃薄片假定 64 重量%的纯度）之外，按照例如 3-2 所描述的，将玻璃薄片二氧化硅还原。

[0249] 实施例 3-4- 玻璃薄片的还原

[0250] 除了将更多的 Mg 加入至混合物以提供相当于 14.4g 的玻璃薄片、14.4g Mg 和 26g NaCl 的 4 : 1 : 3 的 Mg : 二氧化硅 : 盐比率（为玻璃薄片假定 64 重量%的纯度）之外，按照例如 3-3 所描述的，将玻璃薄片二氧化硅还原。

[0251] HF 洗涤 / 氧分析

[0252] 为了估算在经反应和 HCl 清洗的产物材料中剩余的二氧化硅的量，对产物进行 LECO 氧分析（实施例 1 材料）或用 HF 洗涤处理（实施例 2 和 3 材料）。根据来自 LECO 分析的重量% O₂值，通过假定所有氧都与二氧化硅有关并且没有其他污染物或剩余的杂质，来估算剩余的二氧化硅的量——这种计算因此提供了二氧化硅的量的上估值（upper estimate）。对于用于移除剩余的二氧化硅的 HF 洗涤来说，用每 0.5g 经还原的材料 200ml 40% HF 溶液的溶液处理样品，并且在通过布氏漏斗漂洗和干燥之前使其静置 10 分钟。测量剩余的经 HF 洗涤的材料的质量并且与洗涤前的初始质量比较。得到的百分数质量损失为样品中剩余的二氧化硅的近似的量提供了上估值。然而同时将损失少量的硅。为了评估潜在的归因于硅损失的质量损失，用相同的 HF 洗涤剂处理包含 99.999 重量%纯度固体硅微粒的对照样品，导致 10%的质量减少。

[0253] 表 3 列出了原料、经还原的和经 HF 洗涤的材料的 BET 数据。

[0254] 表 3

[0255]

实 施 例	原料 BET (m ² /g)	热处 理	还原混合物中 的 Mg:二氧化 硅:NaCl 比率*	还原和 HCl 清洗后的 BET (m ² /g)	HF 洗涤 后的 BET (m ² /g)	源自 HF 洗涤的质 量损失 (%)	得自 LECO O ₂ 分析的最大二 氧化硅含量(重 量%)
1-1	-	HT1	2:1:2	164.8	-	-	74%
1-2	-	HT2	2:1:0	-	-	-	-
2	65	HT2	2:1:2	-	37.5	20%	-
3-1	0.24	HT2	3:1:1:0	29.2	42	17%	-
3-2	0.24	HT1	3:1:1:0	119.2	-	80%	74%
3-3	0.24	HT1	3:1:3	264.8	-	78%	47%
3-4	0.24	HT1	4:1:3	-	-	91%	-

[0256] * 在这些摩尔比的计算中,对于低纯度材料 S3,考虑起始材料的二氧化硅纯度,但是对于材料 S1-1、S1-2 和 S2 则不考虑,假定它们是 100%纯度的(各自具有大于至少 94 重量%的纯度)。

[0257] 参照表 3,应该理解的是,可以用于控制硅产物的 BET 值的因素包括热处理条件的选择(如由 3-1 和 3-2 的比较示出的)以及盐的存在、不存在或浓度(如由 3-2 和 3-3 的比较示出的)。比较实施例 3-2 至 3-4 与实施例 3-1,可以看到减少热缓和剂的量和增加镁粉末的量已经导致最终产品中更少的二氧化硅向硅的转化和更高的 BET 值。

[0258] 图 7A 是显示起始材料的纤维的石英毛起始材料 S1-1 的 SEM 图像。

[0259] 图 7B 是还原和 HCl 洗涤之后的石英毛起始材料 S1-1 的直径为 4 微米的单根纤维的 SEM 图像。用于形成这种产物的反应条件导致起始材料在整个纤维范围内的还原,未留下可观察到的二氧化硅核心。

[0260] 图 7C 是还原和 HCl 洗涤之后的石英毛起始材料 S1-1 的单根纤维的 SEM 图像。纤维具有未反应二氧化硅的无孔核心,和在起始材料的表面的通过二氧化硅的还原形成的多孔表面。图 7C 的纤维的直径是 11 微米,并且用于形成这种产物的反应条件引起起始材料还原至约 3-4 微米的深度。如在图 7D 中所示,在 HF 处理时二氧化硅的未反应核心被移除,从而留下硅管。

[0261] 图 8 是还原之后的针团簇起始材料 S1-2 的直径为 13 微米的单根纤维的 SEM 图像。纤维被完全还原;不存在未反应的核心,证明用于形成这种产物的反应条件足以将起始材料还原至至少约 6-7 微米的深度。

[0262] 图 9A 和 9B 分别是还原前后的来自实施例 3-1 的玻璃薄片起始材料 S3 的 SEM 图像(图 9B 示出了 HCl 处理后的还原薄片)。可以看出还原后维持了薄片的形状。

[0263] 图 9C 是还原和 HCl 处理之后的来自实施例 3-1 的玻璃薄片起始材料 S3 的单个薄片的 SEM 图像,显示在薄片表面处的多孔结构。

[0264] 图 9D 是还原和 HCl 和 HF 处理之后的来自实施例 3-1 的玻璃薄片起始材料 S3 的具有约 5 微米的厚度的单个薄片的 SEM 图像。通过还原、HCl 处理和残留氧化物相的 HF 移除,已经保持了初始的二氧化硅薄片形态。

[0265] 图 9E 是还原以及 HCl 和 HF 处理之后的来自实施例 3-2 的厚度为约 15 微米的玻璃薄片起始材料 S3 的单个薄片的边缘的 SEM 图像。中空区是明显的,表明在薄片的核心处的二氧化硅在反应条件下保持未反应并且在 HF 处理期间被移除。

[0266] 在附装在 SEM 上并且以 20KV 的加速电压和 8mm 的工作距离运行的得自 Oxford Instruments 的 X-max 80 装置上,收集在还原、HCl 处理和 HF 处理之后的来自实施例 3-1 的硅薄片粒子的 EDX 测量。在移除碳(来自样品底座)、氟(来自 HF 处理)和氧(其受样品室内气氛的强烈影响)的光谱信号之后,所检测的元素的质量百分数是:

[0267] 硅 -88.5 重量%

[0268] 镁 -9 重量%

[0269] 铝 -2.5 重量%

[0270] 实施例 4- 由静电纺纱二氧化硅的还原得到的硅

[0271] 如在“Preparation of ultrafine silica fibers using electrospun PVA/silatrane composite fibers as precursor(使用静电纺纱 PVA/ 毒鼠硅复合材料纤维

作为前体的超细二氧化硅纤维的制备)”M. Krissanasaeranee 等人, J. Am. Ceram. Soc. 91, 2830-5 (2008) 中描述的, 通过静电纺纱制备直径 100-200nm 的二氧化硅纳米纤维。之后将所得到的二氧化硅网转子研磨以产生 d50 纤维长度在 1-20 微米范围内的纳米纤维粉末。之后将二氧化硅粉末与镁粉末以摩尔比 1 : 2 (SiO_2 : Mg) 共混。之后以例如按重量计 1 : 1 的 NaCl 与二氧化硅 / 镁共混物的比率, 即等于 2 : 1 : 1 的 Mg : SiO_2 : NaCl 摩尔比, 将二氧化硅 / 镁共混物与研磨的氯化钠粉末混合。使用带式炉, 将共混物干燥, 并且之后在氩中在 500-800℃ 的范围内的温度下, 根据所需的还原程度和坯料尺寸进行热处理。反应物批料的温度将取决于许多因素并且优选被监测用于过程控制。根据所需的硅纯度, 将还原粉末在 20% -40% HCl 中在 50-80℃ 下浸提 1-5 小时, 并且之后在水中漂洗 1-5 小时。

[0272] 实施例 5- 由生物源二氧化硅的还原得到的硅

[0273] 将海洋海绵如阿氏偕老同穴 (*euplectella aspergillum*) 的样品转子研磨至 20-50 微米的 d50 粒径。对粉末进行 HCl、水漂洗、干燥和煅烧处理 (例如, 500℃, 在空气中 2 小时) 以移除残留的有机相。之后与在以上实施方案中一样处理生物源二氧化硅原料粉末, 以转化为网状互相连接硅纤维的粉末。

[0274] 发明人已经发现, 在本文中所描述的方法可以在与用于制造此类硅粉末的现有方法相比成本上更有效并且可扩大为大规模制造量的过程中制造包含具有高长径比 (例如至少 3 : 1) 和小的较小尺寸 (例如, 小于 10 微米或甚至小于 1 微米的最小尺寸) 的结构构件的粒状硅材料。此外, 他们已经发现, 通过二氧化硅原料的部分还原和剩余的二氧化硅核心的移除, 可以控制该过程以制造中空结构如管或中空薄片。另外, 他们已经发现, 可以使用在本文中所描述的方法制造具有适中至低的比表面积的硅产物, 所述比表面积由测得的 BET 值, 例如小于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 值所表征。此类硅材料可以用于各种不同的用途, 但是它们尤其适合作为电化学电池中电极的活性组分, 尤其是作为可再充电金属离子电池的阳极如锂离子电池阳极中的活性组分。低的 BET 值使在此类电池中由 SEI 层的形成导致的第一循环容量损失保持最小, 并且结构硅构件的尺寸和形状使充电和再充电期间的循环性能提高并且有助于维持电极组分之间的电子连接性。具有中空核心的粒子还可以通过提供内部空隙空间进一步提高此类电池中的性能, 硅材料可以在充电期间膨胀至所述空隙空间中以降低电极复合材料的厚度的总膨胀。如果合适地将粒子进一步处理以封闭中空核心从而在使用期间其不与电池电解质的有机溶剂接触, 则可以进一步降低第一循环损失。

[0275] 尽管已经通过具体的示例性实施方案描述了本发明, 应理解的是, 在不背离如下列权利要求中给出的本发明的范围的情况下, 在本文中所公开的特征的各种修改、变更和 / 或组合对本领域技术人员来说将会是显而易见的。

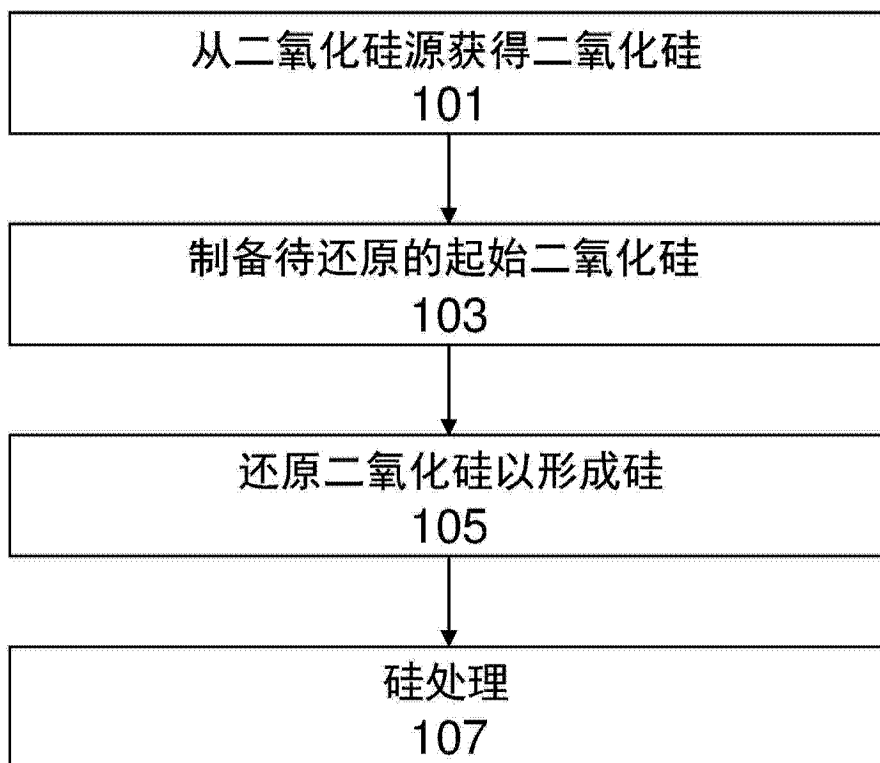


图 1

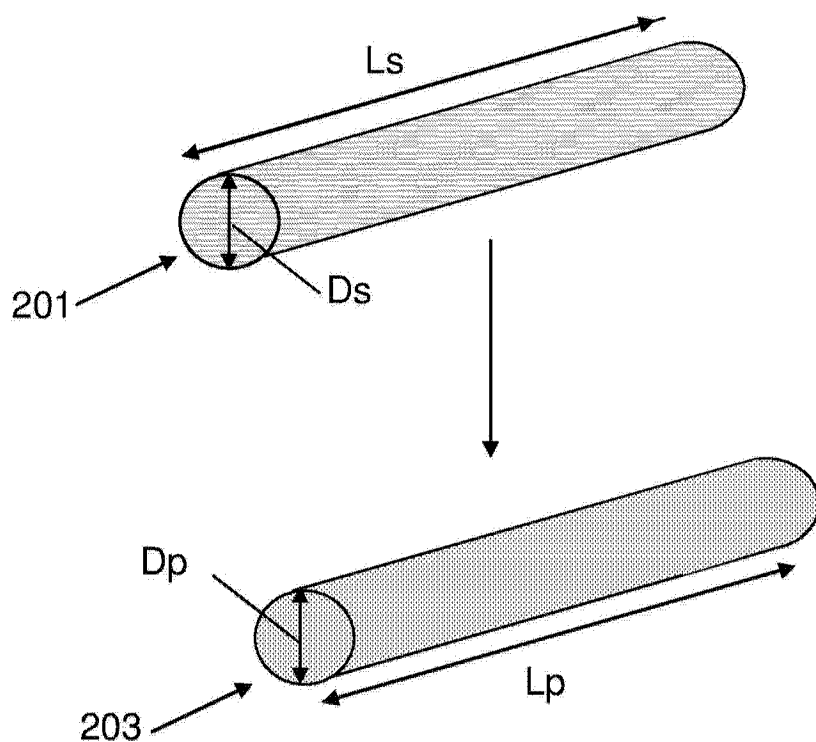


图 2A

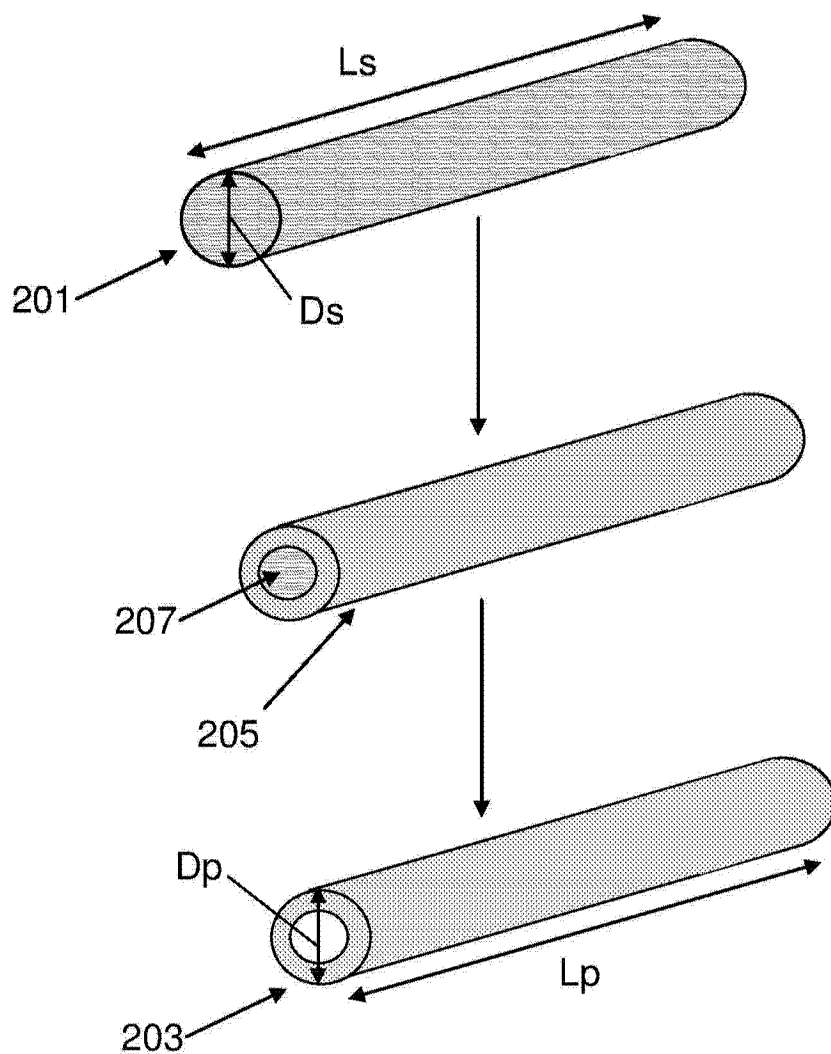


图 2B

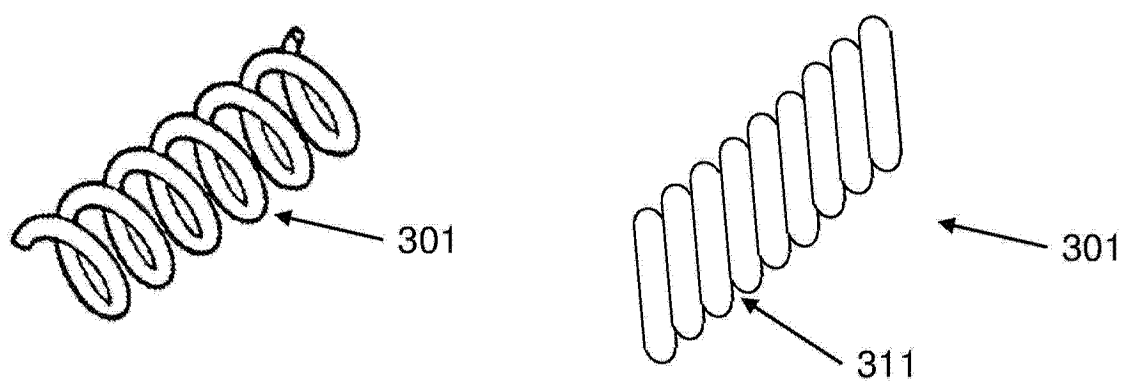


图 3

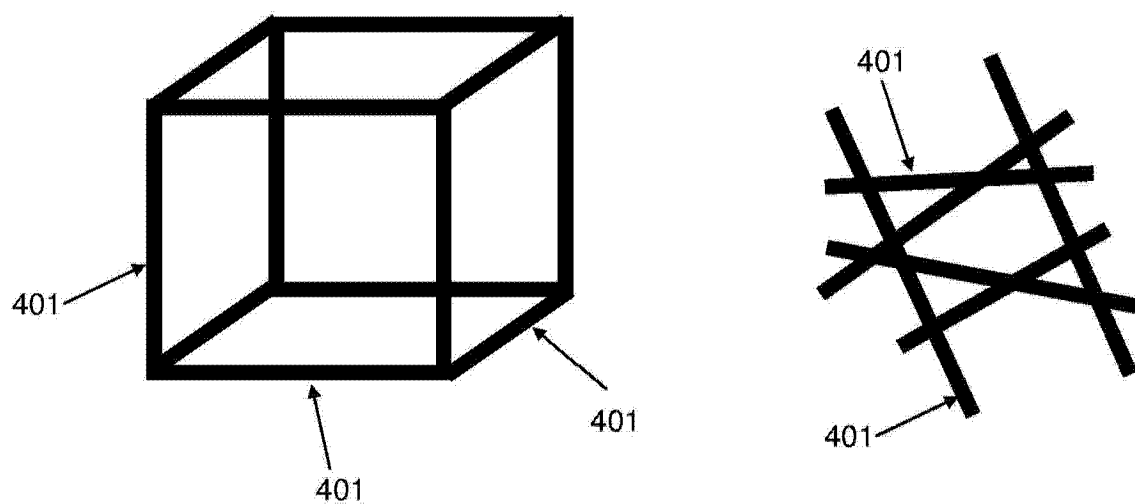


图 4

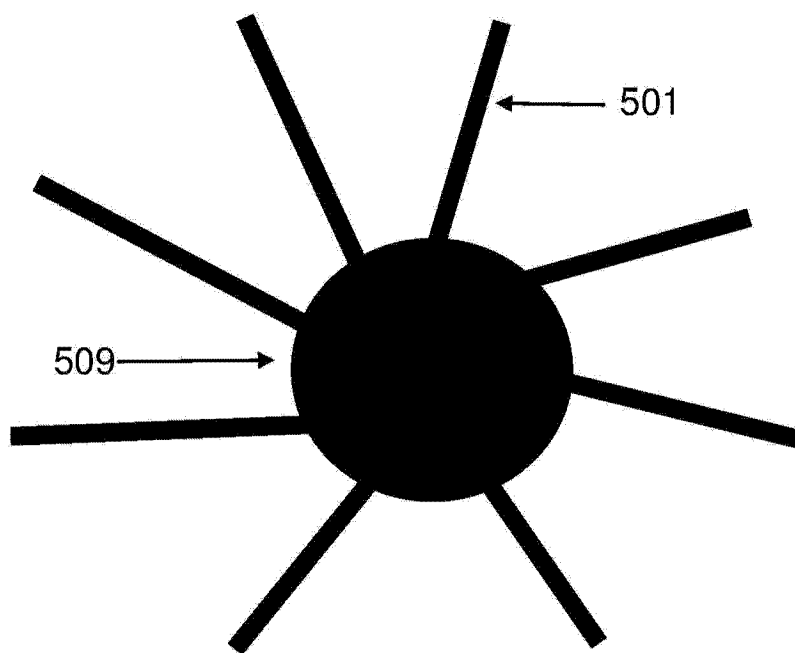


图 5

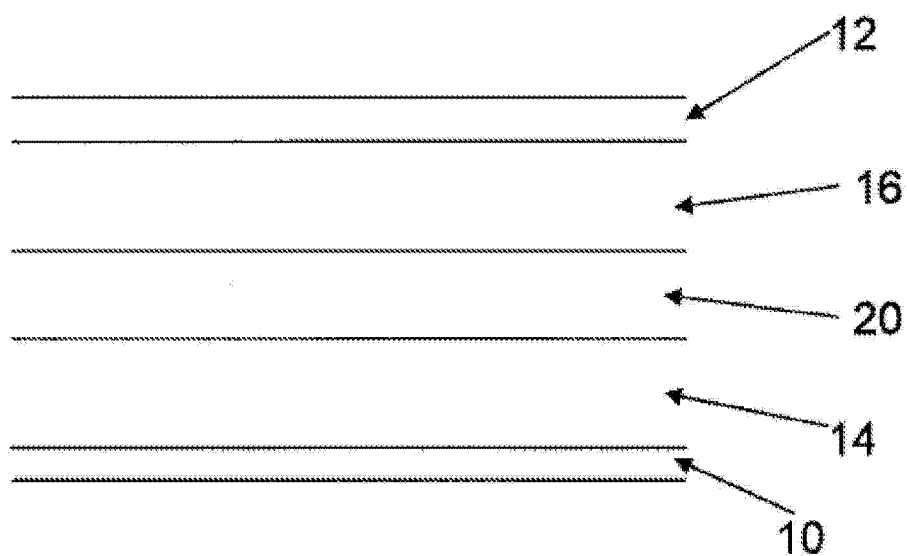


图 6

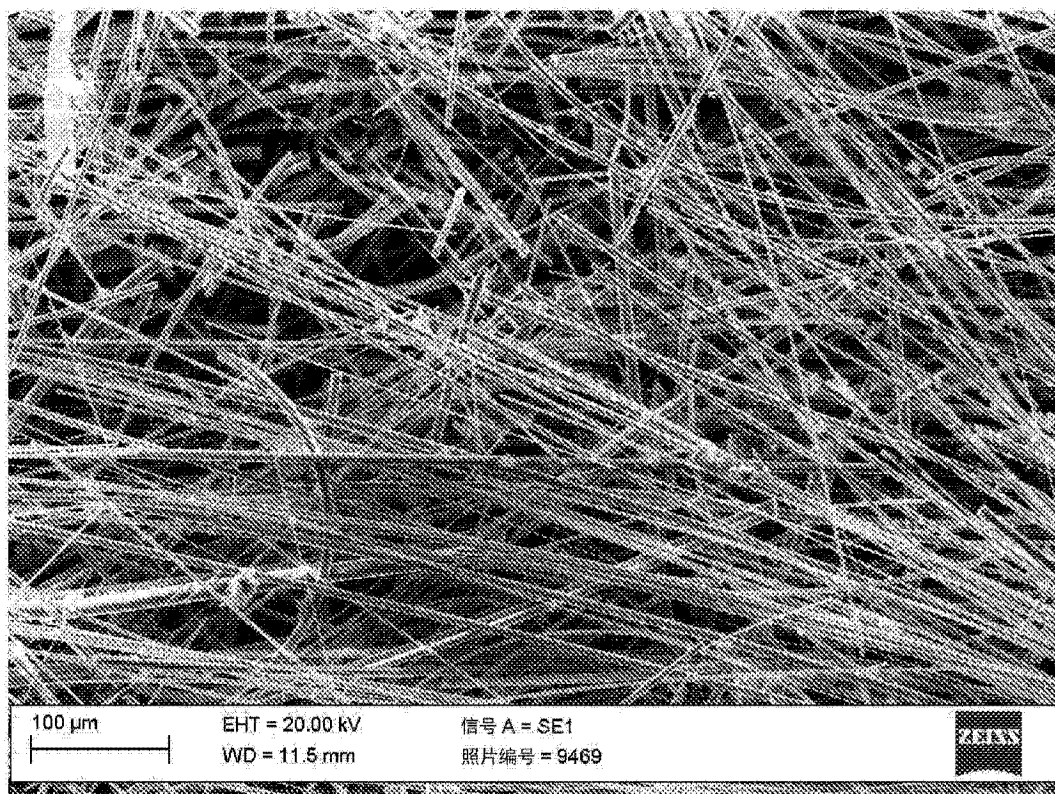


图 7A

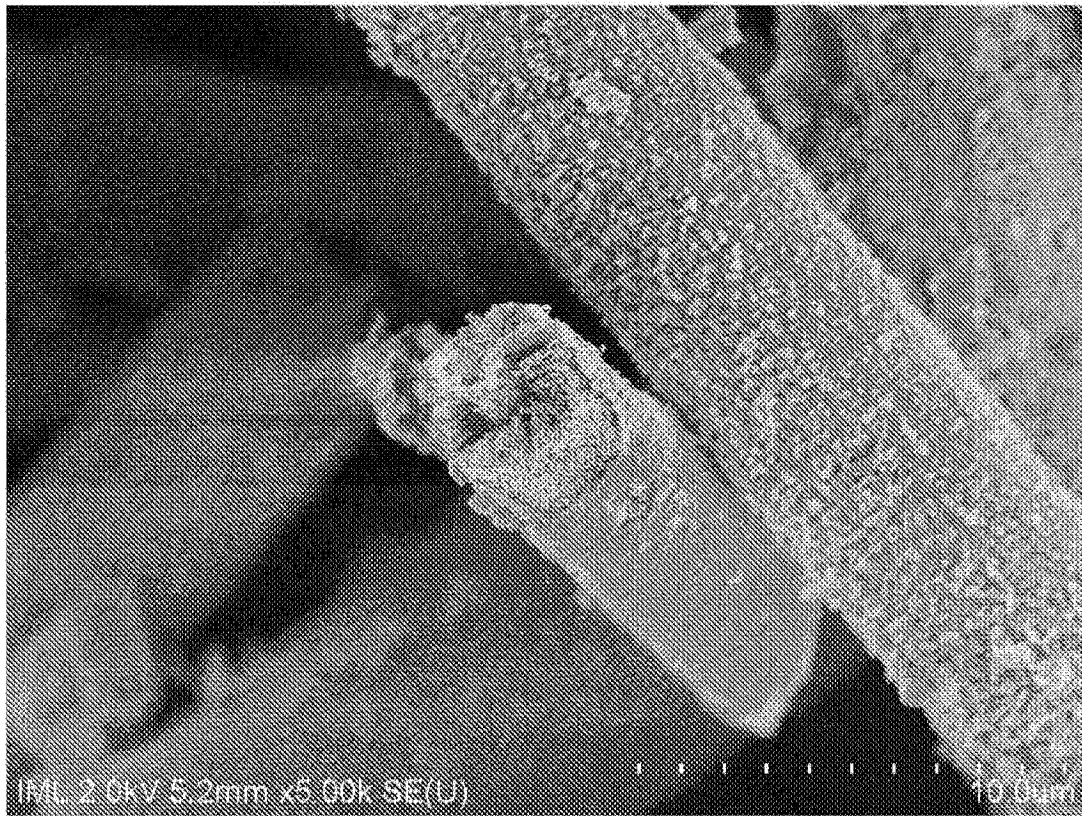


图 7B

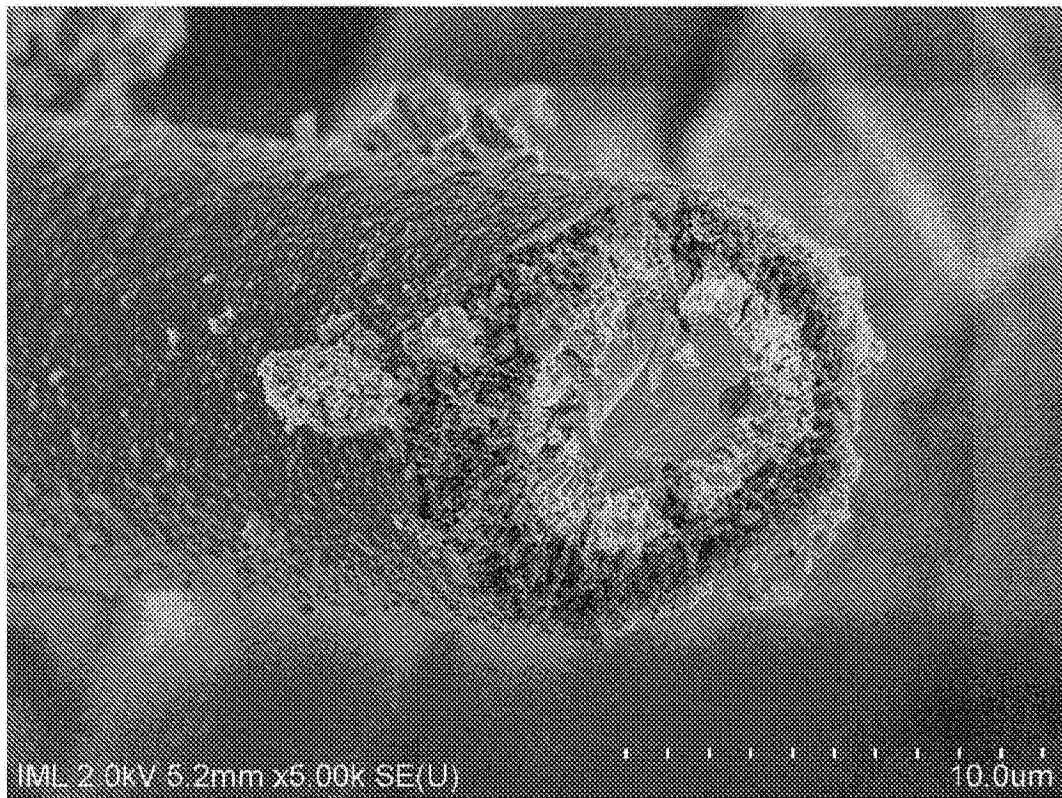


图 7C

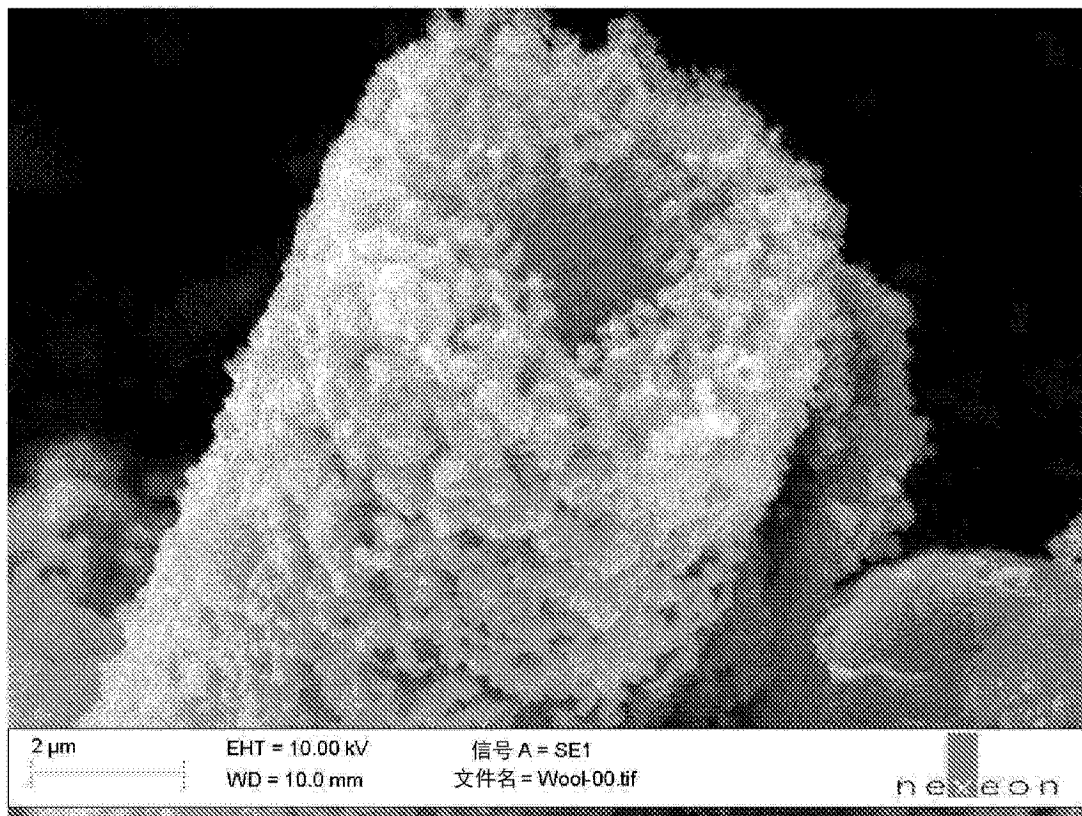


图 7D

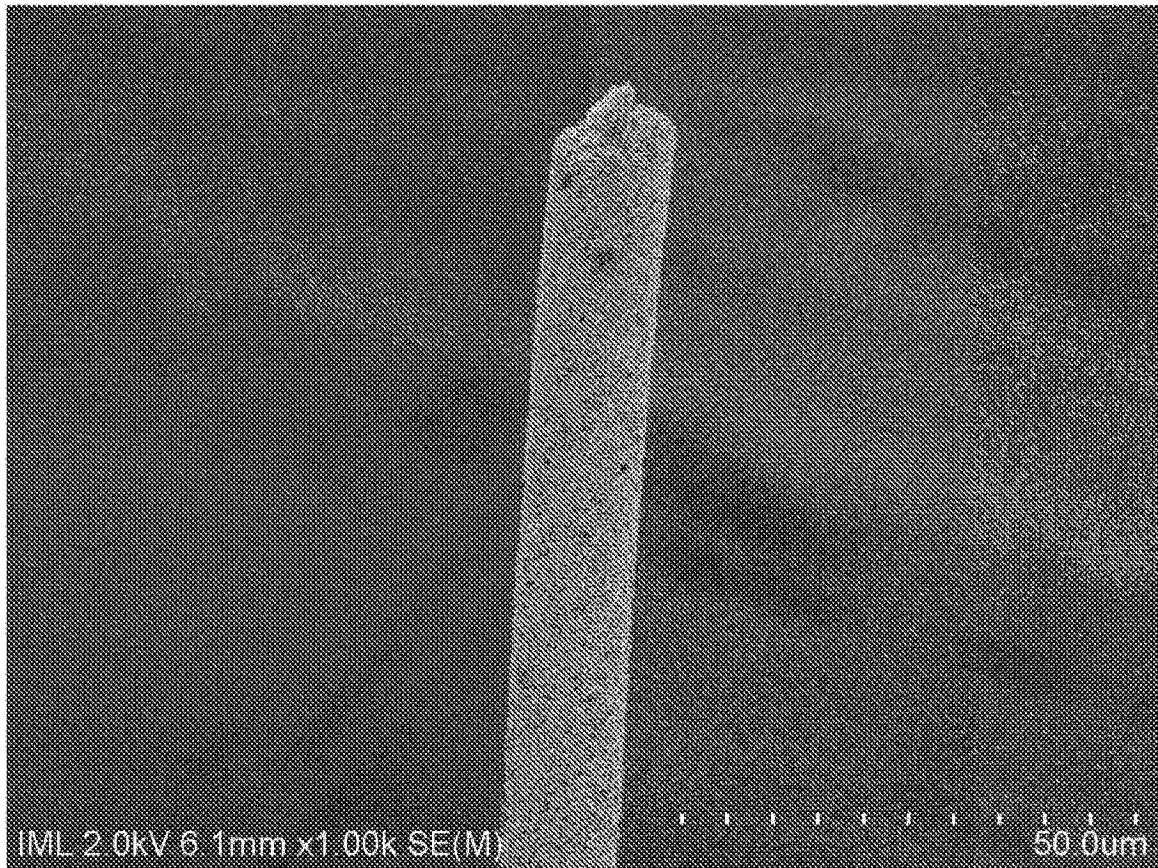


图 8

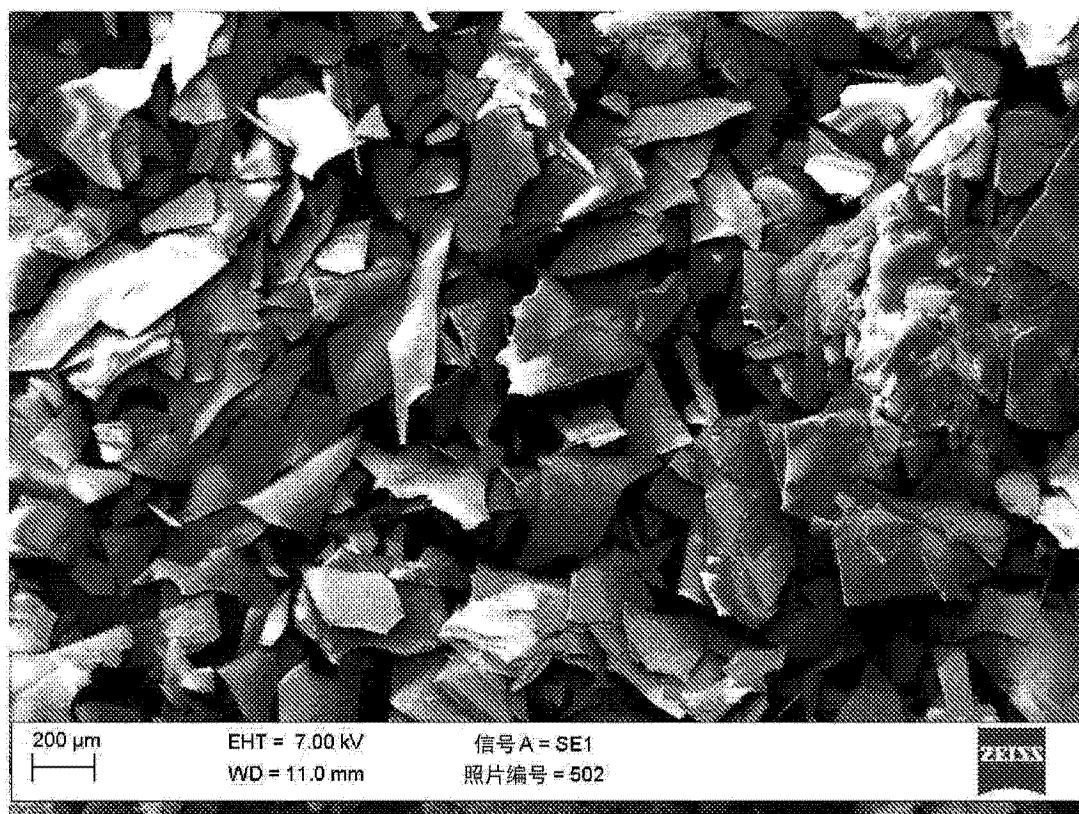


图 9A

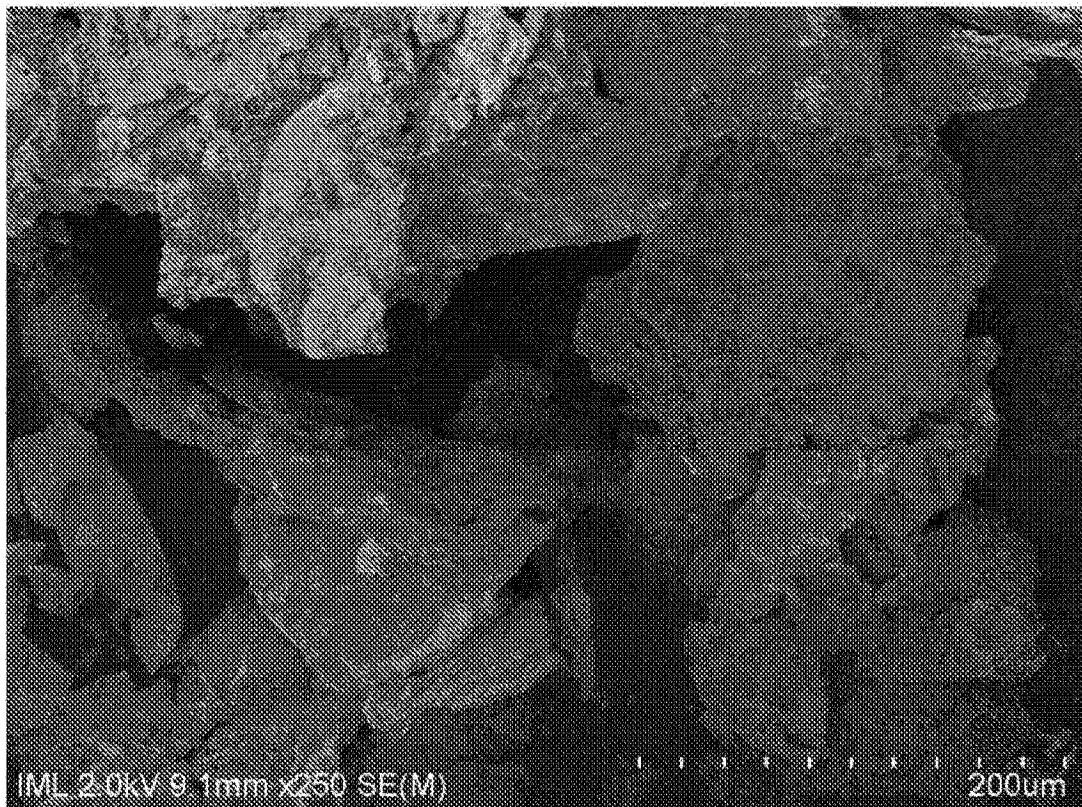


图 9B

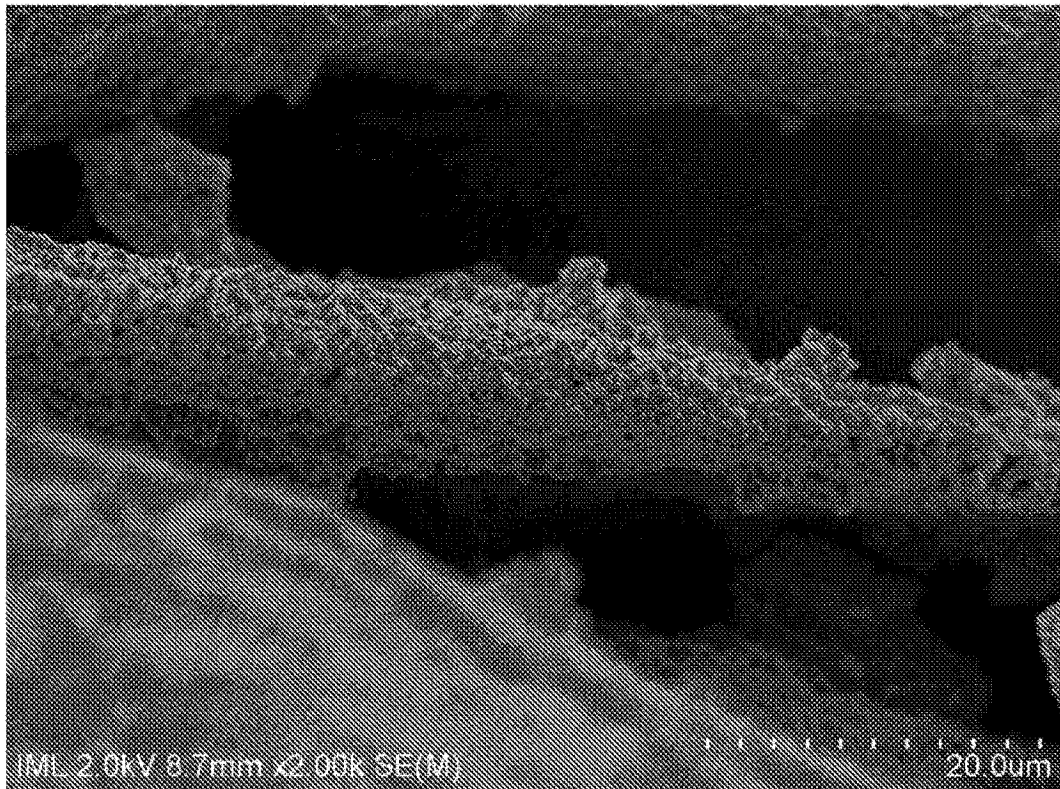


图 9C

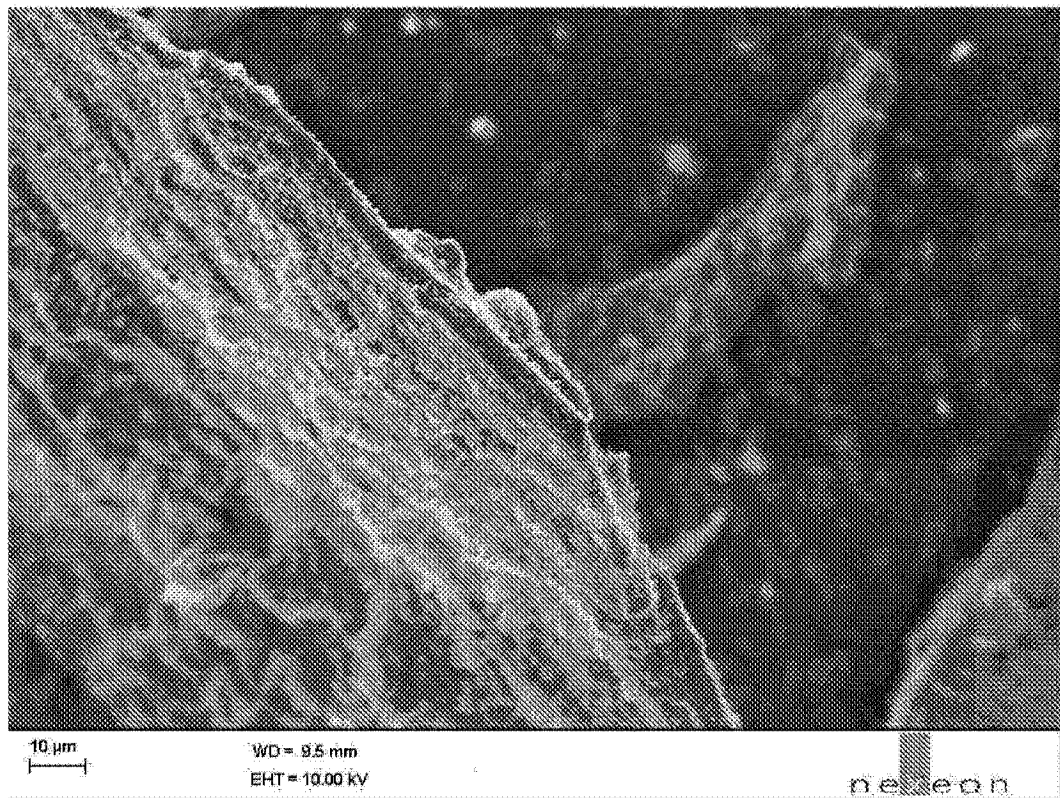


图 9D

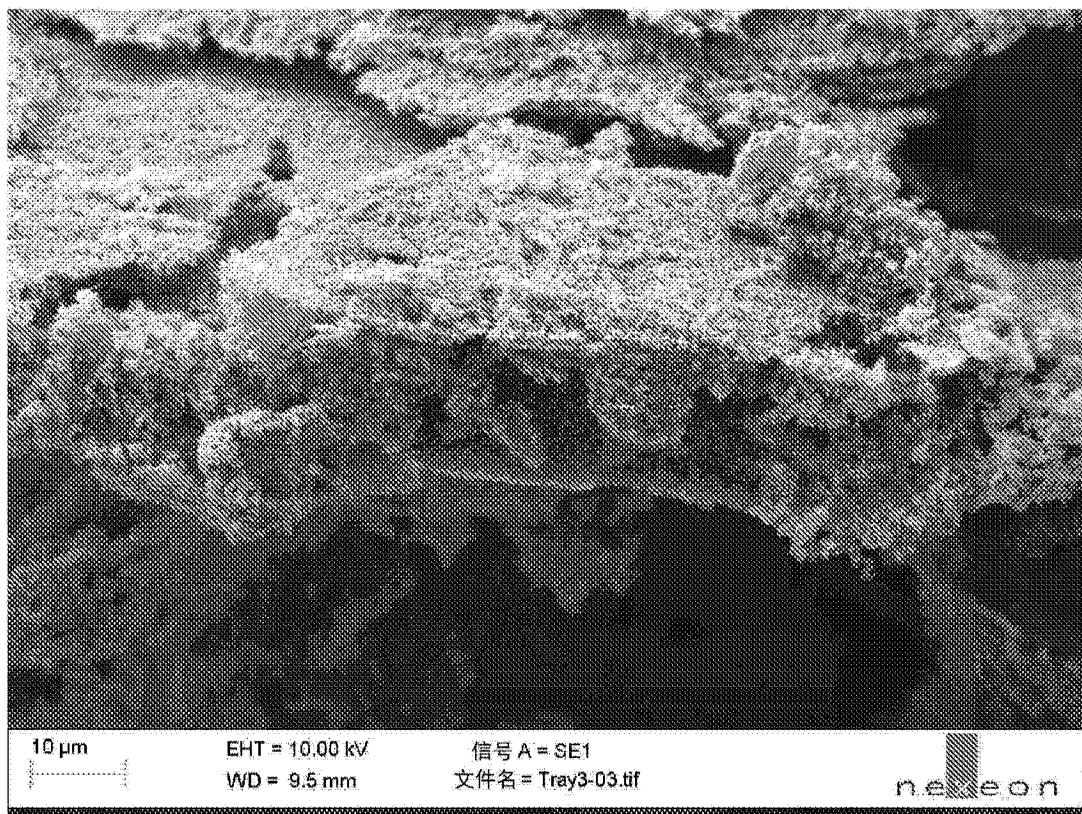


图 9E