



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106935795 B

(45)授权公告日 2019.09.24

(21)申请号 201710219056.X

(22)申请日 2012.06.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106935795 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(30)优先权数据

1110785.1 2011.06.24 GB

(62)分案原申请数据

201280031212.5 2012.06.22

(73)专利权人 奈克松有限公司

地址 英国牛津郡

(72)发明人 克里斯·弗兰德

威廉·詹姆斯·麦克林 姜宇雄

马姆杜·埃塞伊德·阿卜杜勒萨拉姆

刘丰明 菲尔·雷纳

(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 李新红

(51)Int.Cl.

H01M 4/04(2006.01)

H01M 4/133(2010.01)

H01M 4/134(2010.01)

H01M 4/1393(2010.01)

H01M 4/1395(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/587(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

WO 2010040985 A1,2010.04.15,

WO 2010040985 A1,2010.04.15,

US 2010297502 A1,2010.11.25,

CN 101682023 A,2010.03.24,

CN 101790805 A,2010.07.28,

CN 101496199 A,2009.07.29,

CN 1862850 A,2006.11.15,

CN 100495769 C,2009.06.03,

US 2008261112 A1,2008.10.23,

US 2008166474 A1,2008.07.10,

CN 101569074 A,2009.10.28,

CN 101371381 A,2009.02.18,

JP 2007335198 A,2007.12.27,

审查员 焦玉娜

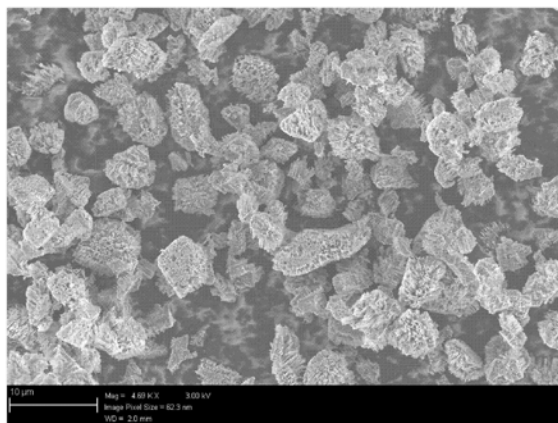
权利要求书2页 说明书32页 附图20页

(54)发明名称

结构化的粒子

(57)摘要

一种粉末,所述粉末包含带柱状物的粒子,所述带柱状物的粒子用作金属离子电池组的活性组分,所述带柱状物的粒子包括粒子核和多个从所述粒子核延伸出的柱状物,其中,所述带柱状物的粒子由原材料粉末形成,其中,所述原材料粉末的总体积的至少10%由具有不大于10微米的粒径的原材料粒子构成。



1. 一种粉末, 所述粉末包含带柱状物的粒子, 所述带柱状物的粒子用作金属离子电池组的活性组分, 所述带柱状物的粒子包括粒子核和多个从所述粒子核延伸出的间隔开的柱状物, 其中, 所述粉末的总体积的至少10%由具有不大于10微米的粒径的粒子构成, 其中柱状物质量分数PMF大于或等于5重量%, 其中:

$$\text{PMF} = [(\text{从所述粒子核延伸出的柱状物的总质量}) / (\text{带柱状物的粒子的总质量})] \times 100\%,$$

其中所述带柱状物的粒子的BET/PMF比率小于3, 其中BET是以 $\text{m}^2/\text{g}$ 计的, 并且

其中在所述粒子核上的所述柱状物的平均柱状物密度为至少1%。

2. 根据权利要求1所述的粉末, 其中, 所述带柱状物的粒子包含电活性材料, 所述电活性材料选自石墨、石墨烯、硬质碳、硅、锗、镓、锡、铝、铅、铟、铋、它们的氧化物、氮化物或氢化物、或含有硅、锗、镓、锡、铝、铅、铟、铋或铋的复合材料合金。

3. 根据权利要求1所述的粉末, 其中, 所述柱状物由这样的材料形成: 在使用中在所述金属离子电池组的金属离子完全插入材料后经历至少10%的体积膨胀的材料。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的粉末, 其中, 所述柱状物包含硅或锡。

5. 根据权利要求1-3中任一项所述的粉末, 其中, 所述核包含硅或碳。

6. 根据权利要求5所述的粉末, 其中, 所述核包含硬质碳、石墨或石墨烯。

7. 根据权利要求1-3中任一项所述的粉末, 其中, 所述柱状物的体积为大于或等于多个粒子的总体积的5%。

8. 根据权利要求1-3中任一项所述的粉末, 其中, 所述带柱状物的粒子的BET值小于 $200\text{m}^2/\text{g}$ 。

9. 根据权利要求8所述的粉末, 其中, 所述带柱状物的粒子的BET值小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

10. 根据权利要求9所述的粉末, 其中, 所述带柱状物的粒子的BET值小于 $35\text{m}^2/\text{g}$ 。

11. 根据权利要求1-3中任一项所述的粉末, 其中, 所述粒子核的纵横比为至少2:1。

12. 根据权利要求1-3中任一项所述的粉末, 其中, 在所述粒子核上的所述柱状物的平均柱状物密度为至少5%。

13. 根据权利要求12所述的粉末, 其中, 在所述粒子核上的所述柱状物的平均柱状物密度在10-80%的范围内。

14. 根据权利要求1-3中任一项所述的粉末, 其中, 中值平均柱状物直径小于80nm。

15. 根据权利要求1-3中任一项所述的粉末, 其中, 所述粒子的相反的表面携带柱状物。

16. 根据权利要求15所述的粉末, 其中, 所述柱状物的平均长度小于5微米。

17. 根据权利要求1-3中任一项所述的粉末, 其中, 所述粒子的两个相反表面中的仅一个携带柱状物。

18. 根据权利要求17所述的粉末, 其中, 所述柱状物的平均长度小于10微米。

19. 根据权利要求1-3中任一项所述的粉末, 其中, 所述粒子基本上是彼此离散的。

20. 根据权利要求1至3中任一项所述的粉末, 其中, 所述粉末的总体积的至少90%由具有小于25微米的粒径的粒子构成。

21. 根据权利要求1至3中任一项所述的粉末, 其中, 柱状物质量分数PMF为至少10%。

22. 根据权利要求21所述的粉末, 其中, 柱状物质量分数PMF为至少20%。

23. 根据权利要求1至3中任一项所述的粉末, 其中, 柱状物质量分数PMF不大于80%。

24. 根据权利要求23所述的粉末,其中,柱状物质量分数PMF在20-60重量%的范围内。
25. 根据权利要求1所述的粉末,其中BET/PMF比率小于2。
26. 根据权利要求25所述的粉末,其中BET/PMF比率小于1。
27. 一种组合物,所述组合物包含根据权利要求1-26中任一项所述的粉末和至少一种另外的组分。
28. 根据权利要求27所述的组合物,其中,所述至少一种另外的组分包括:至少一种另外的活性组分。
29. 根据权利要求28所述的组合物,其中,所述另外的活性组分为活性碳。
30. 根据权利要求28所述的组合物,其中,所述另外的活性组分为石墨。
31. 根据权利要求27至30中任一项所述的组合物,其中,所述至少一种另外的组分包括:至少一种导电的非活性组分。
32. 根据权利要求27至30中任一项所述的组合物,其中,所述至少一种另外的组分包括粘结剂。
33. 根据权利要求27至30中任一项所述的组合物,其中,所述组合物具有复合材料孔隙率,所述复合材料孔隙率至少为由柱状物的体积乘以2与粒子核的体积乘以1.2之和相对于该复合材料的总体积的百分数。
34. 根据权利要求27至30中任一项所述的组合物,其中,所述至少一种另外的组分包括溶剂。
35. 一种金属离子电池组,所述金属离子电池组包括负极、正极和在所述负极与正极之间的电解质,其中,所述负极包含根据权利要求1-26中任一项所述的粉末或根据权利要求27至34中任一项所述的组合物。
36. 一种形成根据权利要求35所述的金属离子电池组的方法,所述方法包括通过沉积根据权利要求34所述的组合物并蒸发所述溶剂而形成所述负极的步骤。
37. 一种形成根据权利要求1-26中任一项所述的粉末的方法,所述方法包括侵蚀原材料粉末的粒子以形成所述带柱状物的粒子的步骤,其中所述原材料粉末的总体积的至少10%由具有不大于10微米的粒径的原材料粒子构成。
38. 一种形成根据权利要求1-26中任一项所述的粉末的方法,所述方法包括在原材料粉末的粒子上生长柱状物或将柱状物附着到原材料粉末的粒子上的步骤。
39. 根据权利要求38所述的方法,其中,所述柱状物包括硅或锡,并且生长在包含碳的原材料粉末的粒子上。
40. 根据权利要求38或权利要求39所述的方法,其中,所述柱状物通过化学气相沉积、气-液-固方法、热等离子体或激光烧蚀而形成。

## 结构化的粒子

[0001] 本申请是PCT国际申请日为2012年6月22日, PCT国际申请号为PCT/GB2012/051475, 中国国家申请号为201280031212.5并且发明名称为“结构化的粒子”的申请的分案申请。

### 发明领域

[0002] 本发明涉及包含核和从该核延伸的柱状物的粒子、制备所述粒子的方法和所述粒子在可再充电的金属离子电池组中的应用。

### [0003] 发明背景

[0004] 可再充电的锂-离子电池组广泛地应用于便携式电子装置如移动电话和笔记本中, 并且正在发现在电动汽车或混合动力汽车中日益增加的用途。然而, 对于提供每单位质量和/或每单位体积存储更多能量的电池组, 存在着正在发展的需要。

[0005] 传统锂-离子可再充电的电池组电池的结构示于图1中。电池组电池包括单一的电池, 但是也可以包括多于一个电池。其他金属离子的电池组也是已知的, 例如钠离子和镁离子电池组, 并且具有基本上相同的电池结构。

[0006] 电池组电池包含用于负极的集流体10, 例如铜, 和用于正极的集流体12, 例如铝, 它们两者都是合适时可外部连接到负载或再充电电源的。复合材料负极层14覆盖集流体10, 且含锂的金属氧化物基复合材料正极层16覆盖集流体12 (为避免任何疑问, 在将电池组跨越负载放置的意义上使用如本文所使用的术语“负极”和“正极”——在此意义上, 负电极被称为负极且正电极被称为正极)。

[0007] 正极包含能够释放和再吸收锂离子的材料, 例如锂基金属氧化物或磷酸盐、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$ 或 $\text{LiFePO}_4$ 。

[0008] 在石墨基复合材料负极层14和含锂的金属氧化物基复合材料正极层16之间, 设置多孔的塑料隔离片或隔板20。将液体电解质材料分散在多孔的塑料隔离片或隔板20、复合材料负极层14和复合材料正极层16内部。在一些情况下, 可以用聚合物电解质材料替换多孔的塑料隔离片或隔板20, 并且在这样的情况下, 聚合物电解质材料在复合材料负极层14和复合材料正极层16两者内部存在。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, 并且可以将隔板并入。

[0009] 当电池组电池充满电时, 锂已经被从含锂的金属氧化物正极层16经由电解质输送到了负极层14中。在石墨基负极层的情况下, 锂与石墨反应而形成化合物 $\text{LiC}_6$ 。石墨, 作为在复合材料负极层中的电化学活性材料, 具有372mAh/g的最大容量。(如本文所使用的“活性材料”或“电活性材料”表示一种这样的材料, 其在电池组的分别的充电阶段和放电阶段, 能够将金属离子如锂、钠、钾、钙或镁插入其结构中和从其中释放。优选地, 该材料能够插入并且释放锂)。

[0010] 硅基活性负极材料的应用在本领域也是已知的。硅具有比石墨显著更高的最大容量。然而, 不像在金属离子的插入和释放过程中保持基本上不被改变的活性石墨, 向硅中插入金属离子的过程导致实质的结构改变, 伴有显著的膨胀。例如, 锂离子向硅中的插入导致



Si-Li合金的形成。在例如“用于可再充电的锂电池组的插入电极材料(Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries)”, Winter等, Adv.Mater.1988,10,第10期,725-763页中,描述了Li离子插入对负极材料的影响。

[0011] WO2009/010758公开了为了使硅材料用于锂离子电池组中,侵蚀硅粉末。所得的已侵蚀的粒子在它们的表面上含柱状物。可以通过侵蚀初始尺寸为10至1000微米的粒子,制备带柱状物的粒子。

[0012] WO 2010/040985公开了侵蚀平均粒径在5-500微米范围内的粒子的方法。

[0013] US 7402829公开了侵蚀硅基板以形成从硅基板延伸出的硅柱状物的阵列。

[0014] JP 2004281317公开了通过在基板上气相沉积生长硅纳米线,用于锂离子电池组负极中。

[0015] US 2010/0285358公开了在基板上生长的硅纳米线,用于锂离子蓄电池中。

[0016] US 2010/0297502公开了在碳粒子上生长的硅纳米线,用于锂离子蓄电池中。

[0017] US 2008/0261112公开了连接硅粒子的缠绕的硅纳米线的网络,用于锂离子电池组负极中。

[0018] WO 2011/117436公开了碳纳米纤维,其包括许多从碳纳米纤维的表面延伸出的晶须。

## 发明内容

[0019] 在本发明的第一方面中提供了一种粉末,所述粉末包含带柱状物的粒子,所述带柱状物的粒子用作金属离子电池组的活性组分,所述带柱状物的粒子包括粒子核和多个从所述粒子核延伸出的柱状物,其中,所述带柱状物的粒子由原材料粉末形成,其中,所述原材料粉末的总体积的至少10%由具有不大于10微米的粒径的原材料粒子构成。

[0020] 任选地,所述柱状物由在使用中在所述金属离子电池组的金属离子完全插入该材料后经历至少10%的体积膨胀的材料形成。

[0021] 任选地,所述柱状物包含硅。

[0022] 任选地,所述核包含硅或碳。

[0023] 任选地,所述柱状物的体积为所述多个粒子的总体积的至少20%,任选地至少40%。

[0024] 任选地,所述带柱状物的粒子的BET值小于 $200\text{m}^2/\text{g}$ ,任选地小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ ,任选地小于 $60\text{m}^2/\text{g}$ ,任选地小于 $35\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0025] 任选地,所述粒子核的纵横比为至少2:1。

[0026] 任选地,在所述粒子核上所述柱状物的平均柱状物密度在10-80%的范围内。

[0027] 任选地,中值平均柱状物直径小于80nm。

[0028] 任选地,所述粒子的相反的表面携带柱状物。

[0029] 任选地,所述柱状物的平均长度小于5微米,任选地小于4微米。

[0030] 任选地,所述粒子的两个相反表面中的仅一个携带柱状物。

[0031] 任选地,所述柱状物的平均长度小于10微米,任选地小于8微米。

[0032] 任选地,所述粒子是基本上彼此离散的。

[0033] 任选地,所述原材料粉末的总体积的至少50%由具有小于15微米的粒径的原材料

粒子构成。

[0034] 任选地,所述原材料粉末的总体积的至少90%由具有小于25微米的粒径的原材料粒子构成。

[0035] 任选地,所述粒径是通过激光衍射方法测量的,在所述激光衍射方法中,被测量的粒子被假设为球形,且在所述激光衍射方法中,粒径表示为球形等效体积直径。

[0036] 所述粉末可以基本上由所述带柱状物的粒子组成,或者,它可以是包含一种或多种另外的组分的组合物的一部分。

[0037] 因此,在本发明的第二方面中,提供一种组合物,所述组合物包含根据第一方面所述的粉末和至少一种另外的组分。

[0038] 任选地,根据第二方面,所述至少一种另外的组分包含至少一种另外的活性组分,任选地为活性碳,任选地为石墨。

[0039] 任选地,根据第二方面,所述至少一种另外的组分包含至少一种导电的非活性的组分,任选地为导电的非活性的碳。

[0040] 任选地,根据第二方面,所述至少一种另外的组分包含粘结剂。

[0041] 任选地,根据第二方面,所述组合物具有复合材料孔隙率,所述复合材料孔隙率至少为由柱状物的体积乘以2与粒子核的体积乘以1.2之和以该复合材料的总体积的百分数的形式所给出的值。

[0042] 任选地,根据第二方面,所述至少一种另外的组分包含溶剂。

[0043] 在本发明的第三方面中,提供了一种金属离子电池组,所述金属离子电池组包含负极、正极和在所述负极与正极之间的电解质,其中,所述负极包含根据第一方面所述的粉末或根据第二方面所述的组合物。

[0044] 任选地根据第三方面,所述金属离子电池组是锂离子电池组。

[0045] 在本发明的第四方面中,提供了一种形成根据第三方面所述的金属离子电池组的方法,所述方法包括通过沉积根据第二方面所述的组合物并蒸发所述溶剂形成所述负极的步骤。

[0046] 在本发明的第五方面中,提供了一种形成根据第一方面所述的粉末的方法,所述方法包括侵蚀所述原材料粉末的粒子以形成所述带柱状物的粒子的步骤。

[0047] 任选地根据第五方面,柱状物的中值平均长度小于5微米。

[0048] 在本发明的第六方面中,提供了一种形成根据第一方面所述的粉末的方法,所述方法包括在所述原材料粉末的粒子上生长柱状物的步骤。

[0049] 任选地根据第六方面,所述柱状物生长在所述原材料粉末的所述粒子的仅一个表面上。

[0050] 在本发明的第七方面中,提供了一种粉末,所述粉末包含带柱状物的粒子,所述带柱状物的粒子用作金属离子电池组的活性组分,所述带柱状物的粒子包括粒子核和多个从所述粒子核延伸出的柱状物,其中,所述粉末的总体积的至少10%由具有不大于10微米的粒径的粒子构成。

[0051] 第七方面的带柱状物的粒子的粉末可以具有任何关于第一方面的包含带柱状物的粒子的粉末所描述的任选特征,包括但不限于:柱状物和粒子核的材料;柱状物的体积百分数;粉末的BET值;粒子的纵横比;平均柱状物密度;带柱状物的粒子的尺寸分布。

[0052] 第七方面的带柱状物的粒子的粉末可以形成所述粉末和至少一种另外的组分的组合物的一部分。所述一种或多种另外的组分可以如在第二方面中所述。

[0053] 第七方面的粉末,或含有所述粉末的组合物,可以被包含在如在第三方面中任何地方所述的金属离子电池组(任选地,锂离子电池组)的负极中。可以如在第四方面中任何地方所述,形成此金属离子电池组。可以如在本发明的第五或第六方面中任何地方所述,形成第七方面的粉末。

[0054] 在本发明的第八方面中,提供了一种用作金属离子电池组的活性组分的粒子,所述粒子包括粒子核和从所述粒子核延伸出的柱状物,其中,所述粒子核的纵横比为至少2:1。

[0055] 第八方面的粒子可以单独地或组合地包含任何关于本发明的第一方面所述的任选特征。

[0056] 本发明的第八方面的粒子可以形成由原材料粉末形成的带柱状物的粒子的粉末,其中,所述原材料粉末的总体积的至少10%由具有不大于10微米的粒径的原材料粒子构成。在这种情况下,任选地,所述原材料粉末的总体积的至少50%由具有小于15微米的粒径的原材料粒子构成。任选地,所述原材料粉末的总体积的至少90%由具有小于25微米的粒径的原材料粒子构成。任选地,所述粒径是通过激光衍射方法所测量的,在所述激光衍射方法中,被测量的所述粒子被假设为是球形的,且在所述激光衍射方法中,粒径表示为球形等效体积直径。此粉末可以基本上由所述带柱状物的粒子组成,或者,它可以包含一种或多种另外的组分。

[0057] 第八方面的粒子可以形成由如在第七方面中任何地方所述的粉末。

[0058] 第八方面的粒子可以形成如关于第二方面所述的包含一种或多种另外的组分的组合物的一部分。

[0059] 金属离子(任选地,锂离子)电池组的负极可以包含含有第八方面的粒子的粉末或组合物。可以通过在溶剂中沉积所述组合物并蒸发所述溶剂,形成此金属离子电池组的负极。

[0060] 可以如关于第五方面或第六方面所述,形成第八方面的粒子。

[0061] 在本发明的第九方面中,提供了一种用作金属离子电池组的活性组分的粒子,所述粒子包括粒子核和从所述粒子核延伸出的柱状物,其中,所述粒子的至少一维小于10微米。

[0062] 第九方面的粒子可以单独地或组合地包含任何关于本发明的第一方面所述的任选特征。

[0063] 本发明的第九方面的粒子可以形成由原材料粉末形成的带柱状物的粒子的粉末,其中,所述原材料粉末的总体积的至少10%由具有不大于10微米的粒径的原材料粒子构成。在这种情况下,任选地,所述原材料粉末的总体积的至少50%由具有小于15微米的粒径的原材料粒子构成。任选地,所述原材料粉末的总体积的至少90%由具有小于25微米的粒径的原材料粒子构成。任选地,所述粒径是通过激光衍射方法所测量的,在所述激光衍射方法中,被测量的所述粒子被假设为是球形的,且在所述激光衍射方法中,粒径表示为球形等效体积直径。此粉末可以基本上由所述带柱状物的粒子组成,或者,它可以包含一种或多种另外的组分。

[0064] 第九方面的粒子可以形成由如在第七方面中任何地方所述的粉末。

[0065] 第九方面的粒子可以形成如关于第二方面所述的包含一种或多种另外的组分的组合物的一部分。

[0066] 金属离子(任选地,锂离子)电池组的负极可以包含含有第九方面的粒子的粉末或组合物。可以通过在溶剂中沉积所述组合物并蒸发所述溶剂,形成此金属离子电池组的负极。

[0067] 可以如关于第五方面或第六方面所述,形成第九方面的粒子。

[0068] 在第十方面中,本发明提供一种粉末,所述粉末包含用作金属离子电池组的活性组分的具有粒子核和多个从所述粒子核延伸出的柱状物的粒子,其中,所述粒子的BET值小于 $200\text{m}^2/\text{g}$ ,任选地小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ ,任选地小于 $60\text{m}^2/\text{g}$ ,任选地小于 $35\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0069] 第十方面的粒子可以单独地或组合地包含任何关于本发明的第一方面所述的任选特征。

[0070] 本发明的第十方面的粒子可以形成由原材料粉末形成的带柱状物的粒子的粉末,其中,所述原材料粉末的总体积的至少10%由具有不大于10微米的粒径的原材料粒子构成。在这种情况下,任选地,所述原材料粉末的总体积的至少50%由具有小于15微米的粒径的原材料粒子构成。任选地,所述原材料粉末的总体积的至少90%由具有小于25微米的粒径的原材料粒子构成。任选地,所述粒径是通过激光衍射方法所测量的,在所述激光衍射方法中,被测量的所述粒子被假设为是球形的,且在所述激光衍射方法中,粒径表示为球形等效体积直径。此粉末可以基本上由所述带柱状物的粒子组成,或者,它可以包含一种或多种另外的组分。

[0071] 第十方面的粒子可以形成由如在第七方面中任何地方所述的粉末。

[0072] 任选地根据第十方面,带柱状物的粒子的柱状物质量分数PMF在10-60%的范围内,优选为20-60%,其中:

[0073] 
$$\text{PMF} = [(\text{从所述粒子核延伸出的柱状物的总质量}) / (\text{带柱状物的粒子的总质量})] \times 100。$$

[0074] 任选地根据第十方面,BET/PMF比率小于3,任选地小于2,任选地小于1.5,任选地小于1,其中,BET是以 $\text{m}^2/\text{g}$ 计的。

[0075] 任选地根据第十方面,所述BET/PMF比率小于1.75。

[0076] 任选地根据第十方面,所述粒子核和柱状物具有基本上相同的密度,且 $\text{PVF} = \text{PMF}$ ,其中:

[0077] 
$$\text{PVF} = [(\text{从所述粒子核延伸出的柱状物的总体积}) / (\text{带柱状物的粒子的总体积})] \times 100。$$

[0078] 第十方面的粒子可以形成如关于第二方面所述的包含一种或多种另外的组分的组合物的一部分。

[0079] 金属离子(任选地,锂离子)电池组的负极可以包含含有第十方面的粒子的粉末或组合物。可以通过在溶剂中沉积所述组合物并蒸发所述溶剂,形成此金属离子电池组的负极。

[0080] 可以如关于第五方面或第六方面所述,形成第十方面的粉末。

[0081] 在第十一方面中,本发明提供了一种用作金属离子电池组的活性组分的粒子,所

述粒子包括粒子核和从所述粒子核延伸出的柱状物,其中,所述柱状物的体积是所述粒子的总体积的至少20%,任选地为至少40%。

[0082] 第十一方面的粒子可以单独地或组合地包含任何关于本发明的第一方面所述的任选特征。

[0083] 本发明的第十一方面的粒子可以形成由原材料粉末形成的带柱状物的粒子的粉末,其中,所述原材料粉末的总体积的至少10%由具有不大于10微米的粒径的原材料粒子构成。在这种情况下,任选地,所述原材料粉末的总体积的至少50%由具有小于15微米的粒径的原材料粒子构成。任选地,所述原材料粉末的总体积的至少90%由具有小于25微米的粒径的原材料粒子构成。任选地,所述粒径是通过激光衍射方法所测量的,在所述激光衍射方法中,被测量的所述粒子被假设为是球形的,且在所述激光衍射方法中,粒径表示为球形等效体积直径。此粉末可以基本上由所述带柱状物的粒子组成,或者,它可以包含一种或多种另外的组分。

[0084] 第十一方面的粒子可以形成由如在第七方面中任何地方所述的粉末。

[0085] 第十一方面的粒子可以形成如关于第二方面所述的包含一种或多种另外的组分的组合物的一部分。

[0086] 金属离子(任选地,锂离子)电池组的负极可以包含含有第十一方面的粒子的粉末或组合物。可以通过在溶剂中沉积所述组合物并蒸发所述溶剂,形成此金属离子电池组的负极。

[0087] 可以如关于第五方面或第六方面所述,形成第十一方面的粒子。

[0088] 在第十二方面中,本发明提供了一种粉末,所述粉末包含用作金属离子电池组的活性组分的带柱状物的粒子,其中:

[0089] 所述带柱状物的粒子包括粒子核和多个从所述粒子核延伸出的柱状物;且所述带柱状物的粒子的BET/PMF比率小于3,任选地小于2,任选地小于1.5,任选地小于1,其中:

[0090] BET是以 $\text{m}^2/\text{g}$ 计的,且

[0091]  $\text{PMF} = [(\text{从所述粒子核延伸出的柱状物的总质量}) / (\text{带柱状物的粒子的总质量})] \times 100$ 。

[0092] 任选地根据第十二方面,多个所述粒子的粉末的BET值小于 $200\text{m}^2/\text{g}$ ,任选地小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ ,任选地小于 $60\text{m}^2/\text{g}$ ,任选地小于 $35\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0093] 任选地根据第十二方面,柱状物质量分数PMF在10-60%的范围内,优选为20-60%。

[0094] 任选地根据第十二方面,所述BET/PMF比率小于1.75。

[0095] 第十二方面的粉末可以单独地或组合地包含任何关于本发明的第一方面所述的任选特征。

[0096] 本发明的第十二方面的粒子可以形成由原材料粉末形成的带柱状物的粒子的粉末,其中,所述原材料粉末的总体积的至少10%由具有不大于10微米的粒径的原材料粒子构成。在这种情况下,任选地,所述原材料粉末的总体积的至少50%由具有小于15微米的粒径的原材料粒子构成。任选地,所述原材料粉末的总体积的至少90%由具有小于25微米的粒径的原材料粒子构成。任选地,所述粒径是通过激光衍射方法所测量的,在所述激光衍射方法中,被测量的所述粒子被假设为是球形的,且在所述激光衍射方法中,粒径表示为球形

等效体积直径。此粉末可以基本上由所述带柱状物的粒子组成,或者,它可以包含一种或多种另外的组分。

[0097] 第十二方面的粒子可以形成由如在第七方面中任何地方所述的粉末。

[0098] 第十二方面的粒子可以形成如关于第二方面所述的包含一种或多种另外的组分的组合物的一部分。

[0099] 金属离子(任选地,锂离子)电池组的负极可以包含含有第十二方面的粒子的粉末或组合物。可以通过在溶剂中沉积所述组合物并蒸发所述溶剂,形成此金属离子电池组的负极。

[0100] 可以如关于第五方面或第六方面所述,形成第十二方面的粒子。

[0101] 在第十三方面中,本发明提供了一种复合材料电极层,所述复合材料电极层包含电话性的带柱状物的粒子,所述带柱状物的粒子包括粒子核和多个从所述粒子核延伸出的柱状物,其中,所述复合材料电极在第一次被充电至3,000mAh/g时膨胀小于150%,优选小于125%,所述容量是按所述复合材料电极中的每克电话性材料计的。

[0102] 任选地根据第十三方面,在第一次充电至2,000mAh/g后的电极厚度膨胀小于60%,更优选小于50%。

[0103] 任选地根据第十三方面,在第一次充电至1,500mAh/g后的电极厚度膨胀小于35%,更优选小于30%。

[0104] 任选地根据第十三方面,所述电话性的带柱状物的粒子是硅电话性的带柱状物的粒子。

[0105] 任选地根据第十三方面,所述复合材料电极还包含一种或多种选自粘结剂、另外的电话性材料和非电话性导电材料中的材料。

[0106] 任选地根据第十三方面,所述带柱状物的粒子是在所述组合物中唯一的电话性材料。

[0107] 第十三方面的复合材料电极的粒子可以单独地或组合地包含任何关于本发明的第一或第二方面所述的任选特征。

[0108] 本发明的第十三方面的粒子可以形成由原材料粉末形成的带柱状物的粒子的粉末,其中,所述原材料粉末的总体积的至少10%由具有不大于10微米的粒径的原材料粒子构成。在这种情况下,任选地,所述原材料粉末的总体积的至少50%由具有小于15微米的粒径的原材料粒子构成。任选地,所述原材料粉末的总体积的至少90%由具有小于25微米的粒径的原材料粒子构成。任选地,所述粒径是通过激光衍射方法所测量的,在所述激光衍射方法中,被测量的所述粒子被假设为是球形的,且在所述激光衍射方法中,粒径表示为球形等效体积直径。此粉末可以基本上由所述带柱状物的粒子组成,或者,它可以包含一种或多种另外的组分。

[0109] 第十三方面的粒子可以形成由如在第七方面中任何地方所述的粉末。

[0110] 第十三方面的粒子可以形成如关于第二方面所述的包含一种或多种另外的组分的组合物的一部分。

[0111] 金属离子(任选地,锂离子)电池组的负极可以包含含有第十三方面的粒子的粉末或组合物。可以通过在溶剂中沉积所述组合物并蒸发所述溶剂,形成此金属离子电池组的负极。

[0112] 可以如关于第五方面或第六方面所述,形成第十三方面的粒子。

[0113] 在根据前述方面中任何一个所述的一个实施方案中,核可以是活性石墨核。核可以是活性石墨烯(graphene),例如,如在本发明的第八、第九、第十、第十一、第十二或第十三方面中任何一个所述的带柱状物的粒子的石墨烯核。

[0114] 附图描述

[0115] 现在将参照附图更详细地描述本发明,其中:

[0116] 图1是一个锂离子电池组的示意图;

[0117] 图2A示意性地图示了根据本发明的一个实施方案的带柱状物的粒子的柱状物;

[0118] 图2B示意性地图示了根据本发明的一个实施方案的带柱状物的粒子的柱状物;

[0119] 图2C示意性地图示了根据本发明的一个实施方案的带柱状物的粒子的柱状物;

[0120] 图2D示意性地图示了根据本发明的一个实施方案的带柱状物的粒子的柱状物;

[0121] 图2E示意性地图示了根据本发明的一个实施方案的带柱状物的粒子的柱状物;

[0122] 图2F示意性地图示了根据本发明的一个实施方案的带柱状物的粒子的柱状物;

[0123] 图2G示意性地图示了根据本发明的一个实施方案的带柱状物的粒子的柱状物;

[0124] 图3A示意性地图示了根据本发明的一个实施方案通过侵蚀过程的带柱状物的粒子的形成;

[0125] 图3B示意性地图示了根据本发明的一个实施方案通过生长过程的带柱状物的粒子的形成;

[0126] 图4A示意性地图示了通过侵蚀过程形成的并具有第一平均长度的柱状物的根据本发明的一个实施方案的带柱状物的粒子;

[0127] 图4B示意性地图示了通过侵蚀过程形成的并具有第一平均长度的柱状物的根据本发明的一个实施方案的带柱状物的粒子;

[0128] 图5A示意性地图示了根据本发明的一个实施方案的带柱状物的粒子;

[0129] 图5B示意性地图示了根据本发明的一个实施方案的带柱状物的粒子;

[0130] 图5C示意性地图示了根据本发明的一个实施方案的带柱状物的粒子;

[0131] 图5D示意性地图示了根据本发明的一个实施方案的带柱状物的粒子;

[0132] 图5E示意性地图示了根据本发明的一个实施方案的带柱状物的粒子;

[0133] 图6是根据本发明的一个实施方案的原材料粉末的尺寸分布的图;

[0134] 图7是根据本发明的一个实施方案的粉末的第一SEM图像;

[0135] 图8是图7的粉末的第二SEM照片;

[0136] 图9是根据本发明的一个实施方案的带柱状物的粒子粉末的尺寸分布的图;

[0137] 图10是对于两个含有相对小的粒子的锂离子电池和一个含有相对大的粒子的锂离子电池的放电容量对放电循环次数的图;

[0138] 图11是带柱状物的粒子的柱状物的SEM图像;

[0139] 图12是对于一个含有相对小的带柱状物的粒子的锂离子电池在一个放电速率范围的电池电压对放电容量/充电容量的图;

[0140] 图13是对于一个含有相对大的带柱状物的粒子的锂离子电池在一个放电速率范围的电池电压对放电容量/充电容量的图;

[0141] 图14是小带柱状物的粒子的柱状物的SEM图像;



[0142] 图15是对于含有一定范围的带柱状物的粒子直径的锂离子电池和对于含有不携带柱状物的粒子的电池的充电容量对电池电极厚度改变的图；

[0143] 图16A是具有高纵横比核的第一带柱状物的粒子的SEM图像；

[0144] 图16B是具有高纵横比核的第二带柱状物的粒子的SEM图像；

[0145] 图17是不携带柱状物的含有侵蚀的硅的粉末的SEM图像；

[0146] 图18是对于侵蚀的硅带柱状物的粒子的BET对平均第一循环损耗的图；

[0147] 且

[0148] 图19是含有带柱状物的的硅粒子的粉末的SEM图像。

[0149] 发明详述

[0150] 本文参照锂离子电池组和锂离子的插入和脱附来描述本发明，然而，应当理解，本发明可以适用于其他金属离子电池组，例如钠、钾或镁离子电池组。

[0151] 带柱状物的粒子结构

[0152] 如本文所使用的“带柱状物的粒子”表示包括粒子核和多个从其上延伸出的多个间隔开的柱状物的粒子。也应当理解，所述柱状物可以是线、纳米线、棒、柱、长丝、丝线、管、锥形物或任何其他从粒子核延伸出的细长的结构体。

[0153] 带柱状物的粒子包含电活性材料如石墨、石墨烯、硬质碳、硅、锗、镓、锡、铝、铅、铟、铋、铌、其氧化物、氮化物或氢化物、这些的混合物、含有这些元素的混合物或复合材料合金以及电化学活性的硫属化物和陶瓷。一种示例性活性材料是可以插入和释放锂离子的硅。锂离子向硅或另一种电活性材料中的插入可以被描述为锂化，且锂的移除可以被描述为脱锂化。在带柱状物的粒子中的多个柱状物中的至少一些包含电活性材料。核和柱状物的组成可以相同或不同。当柱状物和核具有不同的组成时，柱状物和核都可以包含电活性材料。备选地，仅柱状物可以包含电活性材料。当仅柱状物包含电活性材料且核由非电活性材料形成时，核优选包含导电材料。

[0154] 活性材料可以是在金属离子的插入期间经历膨胀的材料。膨胀可以是因为通过活性材料和金属离子的合金（例如通过硅插入锂离子形成的Si-Li合金）的形成所引起的负极的结构变化。锡是在金属离子插入时膨胀的活性材料的另一个实例。在金属化例如锂化至其最大容量后，活性材料的体积可以比当它基本上未金属化时的体积大至少10%。经历至少10%膨胀的示例性材料包括硅和锡。在金属化至其最大容量后活性材料的体积改变可以通过计算机建模确定。

[0155] 核可以是一种单一的掺杂或未掺杂的材料，例如p-掺杂、n-掺杂或未掺杂的硅，或可以包含多于一种材料。例如，核可以包含在核中心可以是或可以不是电活性的第一材料，其被由不同的第二材料形成的电活性的壳所覆盖。例如，核可以包含碳中心，其被硅壳所覆盖。所述覆盖可以提供在核中心部分或完全覆盖材料的核表面。在核材料是碳的情况下，示例性的核包括硬质碳、石墨和石墨烯。

[0156] 柱状物可以是与形成核或核表面的材料相同的材料或不同的材料。在柱状物和核是相同的材料的情况下，柱状物可以与核表面是整体的。在一个或多个粒子核表面上，可以以规则或不规则的、有序或无序的阵列或以无规分散的分布，形成或制备或附着多个柱状物。

[0157] 参照图2A，柱状物205可以一端被附着至核207的表面，并且基本上垂直于表面向

外延伸,或可以如图2B中所示以基本上小于90度的角度 $\theta$ 延伸。

[0158] 优选的角度 $\theta$ 为15-90度,更优选40-90度。

[0159] 每个柱状物可以携带一个或多个从柱状物分支出的分支,如在图2C中所示。

[0160] 柱状物可以包括一个或多个弯曲处或方向上的改变,如在图2D中所示。

[0161] 多个柱状物可以携带过梁209,如在图2E中所示。此过梁可以是多孔结构体,如在下文更详细地描述的,其是作为为了形成带柱状物的粒子而已被侵蚀的原材料的人工产物残存的。柱状物可以是实心的或多孔的或可以包含具有多孔外表面的实心核。柱状物的表面可以是光滑的或粗糙的。

[0162] 柱状物可以具有基本上圆形的横截面或者可以形成其他基本上规则或不规则形状。规则形状的横截面的实例包括正方形、矩形、菱形或星形、或这样的形状的变型,其中柱状物的侧面具有凸出或凹下的表面而不是直的侧面。不规则的横截面形状可以例如包括由上文所述的基本上规则的横截面形状的组合所形成的形状。

[0163] 柱状物的一端可以远离核表面。

[0164] 一个或多个柱状物的端部可以连接在一起。端部的这种连接可以是一种形成带柱状物的粒子的方法的人工产物,其中,在溶液中形成了柱状物和/或在制备之后将柱状物洗涤和干燥,使得毛细作用和表面张力导致相邻的柱状物彼此粘附。

[0165] 柱状物的宽度可以是沿着柱状物的长度的至少一部分是基本上恒定的,或者柱状物的宽度可以沿着它们的长度变化。例如,柱状物可以是锥形的结构,在其底部具有W1的宽度,比远离底部的宽度W2大,如在图2F中所示。

[0166] 柱状物可以在粒子上被间隔开。在锂离子电池组的负极操作中(即在电池组的充电和/或放电期间)中,锂离子在充电期间插入带柱状物的粒子的电活性的柱状物中(也称为锂化),且在电池组的放电期间被释放(也称为脱锂化)。在充电期间,由于锂离子的结合,电活性的柱状物的体积有显著的膨胀,且在放电期间,存在来自脱锂化的相应的柱状物体积收缩。已经观察到,在充电期间电活性的柱状物的体积膨胀是基本上在径向到横向方向的,例如,它导致直径增加而高度相对不变或经历相对小改变的柱状物。将柱状物间隔开提供了电活性的柱状物可以向其中膨胀和收缩的空间,而彼此互不干扰,这降低柱状物承受的机械应力,否则该应力可能导致由于锂的反复插入和脱附的柱状物的开裂、脱离和/或崩解。在充电期间,柱状物向在它们之间的空间中的径向膨胀的量可以取决于柱状物中所含的电活性材料的类型、插入柱状物中的金属离子的最大量、柱状物的孔隙率、它们的形状、以及其他因素。

[0167] 优选地,当第一次(即没有预先锂化的)充电至3,000mAh/g(容量按每克负极中的硅计)时,如本文所述的含有带柱状物的粒子的复合材料电极层的厚度(排除任何基板或集流体)膨胀了小于150%,优选小于125%。

[0168] 如果在复合材料电极中存在其他活性材料,例如活性炭,容量可以按每克活性材料计。优选地,活性材料的至少5重量%,至少10重量%,至少20重量%或至少50重量%是硅活性材料(以基本上由硅组成的材料的形式或作为在其表面具有硅的复合材料)。

[0169] 如本文所使用的“复合材料电极”表示至少一种活性材料和一种或多种其他材料的组合物。所述一种或多种其他材料可以选自但不限于粘结剂、其他活性材料如活性碳、和非活性导电材料例如炭黑。复合材料电极不包括复合材料电极可以在使用中接触的电池部

件,如集流体或电解质。复合材料电极是固体组合物。固体复合材料电极的成分可以分散在一种或多种溶剂中,以形成可以沉积在表面尤其是集流体层上的浆料,随后通过蒸发一种或多种溶剂以形成复合材料电极层。

[0170] 任选地,带柱状物的粒子占复合材料电极的至少5重量%,至少10重量%,至少20重量%,至少50重量%或至少60重量%。

[0171] 优选地,当充电至2,000mAh/g后,所述电极厚度膨胀小于60%,更优选小于50%。

[0172] 优选地,当充电至1,500mAh/g后,所述电极厚度膨胀小于35%,更优选小于30%。

[0173] 可以当将电池充电(第一循环)时,用放置在20℃的温度受控室中的 **El-Cell®** Electrochemical Dilatometer ECD-nano,测量电化学电池中的电极的厚度改变。

[0174] 此外,多个间隔的柱状物增加了可以与电池组中的电解质接触的带柱状物的粒子中的电活性材料的表面积。这增加了锂(或其他金属离子)能够插入电活性材料中的速率,并且有助于金属离子在整个活性材料上的均匀的插入密度。此外,在具有液体电解质的电池中,通过提供在柱状物之间的足以使它们完全膨胀的空间,在它们周围保留了使得电解质可以保持与柱状物和核表面接触而不被挤出的空间,则在循环期间的锂损失可以被降低。例如,如果在柱状物之间的空间不足以容纳在充电期间的柱状物的完全膨胀,则液体电解质将被迫离开粒子表面并不再与柱状物或核的表面接触。在这种情况下,在放电期间,可能更难以使所有锂释放,且一些可能保持被捕获在柱状物和/或粒子核中。而且,如果金属离子的释放速率在整个粒子上变化,在收缩时的峰值机械应力可能增加,导致电活性材料的碎裂。

[0175] 在一种配置中,基本上所带柱状物彼此间隔开。在另一种配置中,带柱状物的粒子可以包含至少一些如在图2G中所示的柱状物簇。带柱状物的粒子可以包含柱状物簇和间隔开的柱状物两者。柱状物和/或柱状物簇之间的间隔可以是规则或不规则的。优选地,柱状物或柱状物簇与相邻的柱状物或柱状物簇之间的平均距离至少为柱状物或柱状物簇的一半宽度。更优选地,相邻柱状物或柱状物簇之间的平均距离至少为柱状物或柱状物簇的宽度。在基本上圆柱状的柱状物的情况下,柱状物的宽度为柱状物直径。

[0176] 在一种优选的配置中,带柱状物的粒子的柱状物的至少一些基本上垂直于粒子核的一个或多个表面;是未分支的且是基本上直的。

[0177] 在粒子核上柱状物的平均柱状物密度可以在约0.1-80%的范围内,任选地为10-80%。这些范围可以提供在能够用于锂插入的最大数量的电活性的柱状物和用于避免带柱状物的粒子开裂并提供用于避免电解质被迫从粒子表面离开的空间的减少数量的柱状物之间的平衡。

[0178] 覆盖率可以被定义为由式 $A/(A+B) \times 100\%$ 给出的平均柱状物密度,其中A是被柱状物占据的粒子核的表面的面积,且B是未被柱状物占据的同一表面的面积。可以对粒子核的一个表面、几个表面或全部表面,计算平均柱状物密度。通常,应当理解,除非另外说明,本文所引用的平均柱状物密度是使用被柱状物占据的表面的面积计算的,且不含有任何柱状物的粒子核的各个表面未被包括在计算中。

[0179] 为了在带柱状物的粒子中获得合适质量的电活性的柱状物,平均柱状物密度可以为至少0.1%,优选至少1%,更优选至少5%且最优选至少10%。由于较早给出的理由,如果平均柱状物密度过高,可能是不利的,优选它不大于80%,更优选它不大于60%且最优选它

不大于50%。

[0180] 柱状物可以具有在0.2或1微米到最多约4微米,任选地最多约2微米的范围内的长度。柱状物长度优选小于10微米。

[0181] 柱状物的中值平均厚度可以为至少10nm,任选地至少20nm,且可以小于1 $\mu$ m。中值平均厚度可以是当柱状物具有基本上圆形的横截面的情况下的柱状物直径,在带柱状物的粒子包括具有基本上非圆形的或不规则的横截面形式的柱状物的情况下,应当理解,中值平均柱状物厚度涉及横截面形状的最小尺寸。

[0182] 中值平均柱状物厚度可以在约10–250nm的范围内,任选地约30–150nm。柱状物可以具有小于80nm的中值平均柱状物厚度。在带柱状物的粒子包括在一起成簇的柱状物的情况下,应当理解,中值平均柱状物厚度涉及各个柱状物的厚度,而不是柱状物簇的厚度。具有这些直径的细长的结构体或柱状物理想上适合于耐受在充电和放电期间的膨胀和收缩,而不发生开裂、碎裂或崩解。如果直径变得太小,例如小于10nm,则由于在硅表面上形成表面电解质界面(SEI)层,柱状物的高的表面积比体积的比率对在电池操作期间过高的锂损失有贡献且降低电池的寿命。

[0183] 带柱状物的粒子可以具有至少一个小于10 $\mu$ m的第一维(如在尺寸测量中沿着一个横跨包括核和柱状物的带柱状物的粒子的单一方向测得的)。可以垂直于第一维的带柱状物的粒子的另一维可以较长,但优选不大于50 $\mu$ m且优选不大于25 $\mu$ m,最优选不大于20 $\mu$ m。

[0184] 带柱状物的粒子的维度,包括柱状物的长度和厚度可以通过扫描电子显微法或透射电子显微法测量。中值平均长度和厚度可以通过对在带柱状物的粒子材料的样品中的多个柱状物测量长度和厚度而获得。

[0185] 包含多个带柱状物的粒子的组合物或粉末用于形成锂离子电池组的负极。多个带柱状物的粒子可以具有尺寸分布。在组合物中的基本上全部带柱状物的粒子可以具有至少一个10 $\mu$ m以下的维度。备选地,组合物可以包括不具有至少一个10 $\mu$ m以下的维度的带柱状物的粒子。

[0186] 用于形成带柱状物的粒子的原材料粒子的粉末的粒径分布可以例如,使用可得自Malvern Instruments Ltd.的Mastersizer<sup>TM</sup>粒径分析仪通过激光衍射测量,在所述激光衍射中,被测量的所述粒子被假设为是球形的,且在所述激光衍射中,粒径表示为球形等效体积直径。球形等效体积直径是具有与被测粒子的体积相同的体积的球的直径。如果在被测粉末中的全部粒子具有相同的密度,则球形等效体积直径等于球形等效质量直径,球形等效质量直径是具有与被测粒子的质量相同的质量的球的直径。为了测量,粉末典型地分散在具有与粉末材料的折射率不同的折射率的介质中。合适的用于本发明的粉末的分散剂是水。对于具有不同的尺寸大小的粉末,这种粒径分析仪提供球形等效体积直径分布曲线。

[0187] 以这种方式测得的粉末中的粒子的尺寸分布可以表示为直径值D<sub>n</sub>,在D<sub>n</sub>中,粉末的体积的至少n%由具有等于或小于D的测得的球形等效体积直径的粒子形成。

[0188] 对于原材料粒子的粉末,优选的尺寸分布包括以下各项中的一项或多项:

[0189] D<sub>10</sub> ≤ 10 $\mu$ m

[0190] D<sub>50</sub> ≤ 25 $\mu$ m,任选地 ≤ 15 $\mu$ m,任选地 ≤ 10 $\mu$ m

[0191] D<sub>90</sub> ≤ 25 $\mu$ m,任选地 ≤ 15 $\mu$ m

[0192] D<sub>10</sub> ≥ 0.5 $\mu$ m,任选地 ≥ 1 $\mu$ m

[0193] 如果带柱状物的粒子是通过侵蚀原材料粒子形成的(例如,如参照以下图3A所述),或通过从原材料粒子生长出柱状物形成的,则应当理解,所得的带柱状物的粒子的粒子核将小于所述原材料粒子。

[0194] 如果带柱状物的粒子是通过将柱状物生长或附着到原材料粉末的粒子上形成的,例如,如参照图3B所述,则应当理解,所得的带柱状物的粒子的粒子核将是基本上与所述原材料粒子相同的尺寸。

[0195] 因此,如果原材料粉末具有 $\leq 10\mu\text{m}$ 的D10值,则应当理解,使用此原材料粉末形成的产物粉末中的带柱状物的粒子的粒子核肯定也具有 $\leq 10\mu\text{m}$ 的D10值,不管带柱状物的粒子是通过侵蚀原材料粉末的粒子形成的还是通过将柱状物生长或附着到原材料粉末的粒子上形成的。

[0196] 作为使用原材料的尺寸分布确定产物的最大可能尺寸分布的备选,带柱状物的粒子的Dn尺寸分布值可以被直接测量。带柱状物的粒子的Dn值,在带柱状物的粒子具有刚性柱状物(例如,具有通过侵蚀原材料的硅形成的柱状物)的情况下,可以涉及具有包围核和柱状物的表面的球的直径,或者在带柱状物的粒子具有挠性柱状物的情况下,可以基本上涉及具有仅包围核的表面的球的直径。对于带柱状物的粒子产物,优选的尺寸分布是如上对于原材料所述的。

[0197] 使用带有数字图像处理的光学显微镜或SEM测量带柱状物的粒子的粉末或原材料粒子的粉末中的粒子的形状和维度的实例测量系统是也可得自Malvern Instruments Ltd.的Morphologi™。在此技术中,拍摄每个粒子的面积的2D投影,并且可以测量粒子维度和形状并对其分级。

[0198] 由于本文所述的原因,具有至少一个小于 $10\mu\text{m}$ 的维度的带柱状物的粒子可以更简单地分散和合并到用于高容量负极的复合材料层中。此外,如果粒子核包含在操作期间经历大的体积膨胀和收缩的电活性材料,较小的核尺寸可以使粒子核能够插入和释放更多的锂(或其他金属离子),而没有如果使用较大带柱状物的粒子时可能发生的核的开裂或碎裂。使用这些带柱状物的粒子作为活性材料的电池组可以比包含较大带柱状物的粒子的电池组被充电至更高的每单位质量或每单位体积容量,具有很小的稳定性损失或没有稳定性损失。

[0199] 具有至少一个小于 $10\mu\text{m}$ 的维度的带柱状物的粒子或者其中粒子核的D10值小于 $10\mu\text{m}$ 的带柱状物的粒子的粉末也可以使得比由不具有至少一个小于 $10\mu\text{m}$ 的维度的带柱状物的粒子形成的负极更薄的负极层能够形成。

[0200] 发明人已经发现,使用此尺寸的带柱状物的粒子,更容易制备具有均匀的厚度和均匀分布的组分的薄复合材料负极涂层,例如具有小于 $60\mu\text{m}$ 的平均厚度的涂层。可能需要薄的负极涂层(或层),以平衡电池中的正极,所述正极典型地具有比包含电活性材料如硅的负极低得多的体积充电容量。可以通过观察使用切片机制备的负极涂层的横截面,测量厚度。如果在负极涂层中的组分的密度和质量比以及涂层孔隙率是已知的,也可以通过测量每单位面积负极涂层的质量,计算平均厚度。

[0201] 如果通过在原材料上生长纳米线而形成柱状物,如下文更详细地描述的,则纳米线核和柱状物可以具有上述的维度,然而,纳米线柱状物可以具有不大于10倍于核的中值平均尺寸的中值长度。

[0202] 可以通过各种技术,包括BET和激光衍射法,测量每单位质量带柱状物的粒子的表面积。使用BET (Brunauer、Emmett和Teller) 技术测得的比表面积可以小于 $200\text{m}^2/\text{g}$ 。优选它小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选它小于 $60\text{m}^2/\text{g}$ 或小于 $50\text{m}^2/\text{g}$ ,最优选它小于 $35\text{m}^2/\text{g}$ 。使用BET技术测得的比表面积可以大于 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ ,优选它大于 $1\text{m}^2/\text{g}$ 且更优选它大于 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。较高的比表面积促进金属离子与活性材料的相互作用,有助于金属离子在整个活性材料中的均匀的插入密度和更快的充电/放电速率。然而,如果比表面积过大,则每单位质量的充电容量和/或循环寿命可能通过在活性材料表面上氧化物和/或SEI层的过量形成而降低。比表面积可以取决于,例如,柱状物的尺寸和密度、柱状物的孔隙率或表面粗糙度以及粒子核的尺寸。

[0203] 优选地,在用于形成复合材料的粉末中,多个带柱状物的粒子是基本上彼此离散的。如本文所述的“离散的带柱状物的粒子”表示不与另一个带柱状物的粒子结合或连接的带柱状物的粒子。在包含多个带柱状物的粒子的复合材料负极中,优选地,在充电/放电期间,来自每个带柱状物的粒子的活性材料的膨胀和收缩的相对运动基本上与来自其他附近带柱状物的粒子的膨胀和收缩的运动无关。优选地,不同的带柱状物的粒子的柱状物是基本上不缠绕或纠缠的。因为它们的短的产度,并且因为作为它们的短的长度的结果,柱状物是相对不易弯曲的,所以带有具有上述优选维度的柱状物的带柱状物的粒子可以避免缠绕。使用含有保持基本上彼此离散和/或在充电/放电期间经历基本上彼此无关的相对运动的带柱状物的粒子的组合物,可以降低或消除“提升”或“隆起”现象,所述现象是由活性材料的单块或互连的团块形成的负极的膨胀所导致的。此外,在负极中使用离散的粒子可以提供在带柱状物的粒子和电解质之间的优良接触。对于电解质来说,润湿纠缠的团块中的活性的柱状物的表面可能是更困难的。如果带柱状物的粒子不是基本上离散的或者由于纠缠的粒子的结块而变得纠缠,将活性粒子均匀地分布在电极浆料或复合材料中也可能是更困难的。应当理解,粉末或组合物的离散的带柱状物的粒子可以含有可以变成与彼此之间和/或与另外的组分例如粘结剂或电解质物理接触的离散的带柱状物的粒子,并且离散的带柱状物的粒子可以被包含在由粘结剂或其他基体材料限定的基体中。在涂层或复合材料形成之后,可以将带柱状物的粒子彼此结合,例如,可以进行带柱状物的粒子层的烧结以提供自支持的烧结的复合材料。

[0204] 柱状物质量分数和柱状物体积分数

[0205] 通过以下等式提供带柱状物的粒子的柱状物质量分数 (PMF) :

[0206] 
$$\text{PMF} = [(\text{附着到粒子核和从粒子核延伸出的柱状物的质量}) / (\text{带柱状物的粒子的总质量})] \times 100\%$$

[0207] 因此,在硅活性带柱状物的粒子材料的情况下,应当理解,PMF是硅柱状物质量除以整个粒子的质量。可以通过各种方法测定PMF。如果柱状物是生长在、沉积在或附着到粒子核上,则可以通过测量在生长或附着之前的多个粒子核质量以及在生长或附着后的带柱状物的粒子质量并且将一个从另一个中减去以计算在上述等式中的柱状物的质量,来计算PMF。

[0208] 如果带柱状物的粒子是通过侵蚀硅粒子以在粒子核的表面上形成硅柱状物而制得的,则可以通过氧化技术测定PMF。这包括首先测量一定数量带柱状物的粒子的质量,并随后测量在氧化期间这些一定数量带柱状物的粒子质量随时间的改变,所述氧化是例如在含氧气氛中加热带柱状物的粒子,例如通过在空气中加热至 $1040^\circ\text{C}$ 而导致的。柱状物首先

至少被氧化,并以相对快速的速率氧化(表现为在质量增加速率方面的相对快速的增加)。当观察到质量增加速率随时间降低并变成直线时,认为柱状物的氧化完成。从此时起,质量增加速率仅由于硅向粒子核中的稳定氧化引起。到这时为止观察到的质量增加主要是由于柱状物的氧化引起的,并且利用硅和氧化硅之间的密度差,可以测定氧化前柱状物的质量并因此可以测定PMF。对于具有宽尺寸分布的粉末样品,较小带柱状物的粒子的粒子核可以额外地被氧化,并且可能需要使用修正因子以考虑核的氧化。可以通过对包含不具带柱状物的或柱状物已被除去的粒子核的样品进行测量,估算修正因子。此方法特别适用于具有硅柱状物的带柱状物的粒子。

[0209] 也可以通过以下步骤测定PMF:测量一定量带柱状物的粒子的质量;例如通过机械搅拌(如超声)、刮削或化学侵蚀,从粒子核除去柱状物;将脱离的柱状物从粒子核分离;并且测量这一定量粒子核的质量和/或脱离的柱状物的质量。此方法是优选的,因为它可以用于任何材料的带柱状物的粒子。

[0210] PMF可以被例如柱状物的平均长度、它们孔隙率和粒子核被柱状物的百分比覆盖率(柱状物密度)所影响。

[0211] PMF优选大于或等于5%,更优选至少10%,最优选至少20%。PMF优选不大于95%,更优选不大于80%。最优选地,PMF为20-60%,特别是25-50%。较高的PMF值表示高容量活性柱状物对电极的活性质量做出了更大的贡献,并且可以获得更高的总体的每单位质量容量。然而,如果PMF值过大,则制备带柱状物的粒子的成本可能增加,使得电极材料的成本与性能比变得没有竞争力,柱状物可能变得过于密集地堆积和/或柱状物与核的连接机械/电子的完整性可能被弱化。

[0212] 如果粒子核的材料密度明显不同于形成柱状物的材料的密度,则可以测量柱状物体积分数(PVF)以取代PMF,尽管应当理解,PVF适用于其中核和柱状物密度基本上相同的情况(在此情况中,PVF值将基本上与PMF值相同),并且适用于核和柱状物密度明显不同的情况。PVF由以下等式给出:

[0213] 
$$PVF = [( \text{从所述粒子核延伸出的柱状物的总体积} ) / ( \text{带柱状物的粒子的总体积} )] \times 100\%$$

[0214] 可以使用与用于测量PMF的那些方法类似的方法,测量PVF。此外,可以使用核材料和柱状物材料的密度比,由PMF测量值得出PVF。柱状物和带柱状物的粒子的体积是不包括开放孔的体积。完全被封闭在核或柱状物主体中的封闭的孔或孔隙被包括在该体积中。因此,如果柱状物或核是多孔的,可能需要测量孔隙率。可以用于测量孔隙率的实例技术包括汞孔隙率测量法和Barret-Joyner-Halenda (BJH) 分析。

[0215] 可以如上所述,使用MasterSizer系统或其它类似的激光衍射法装置,测量柱状物的体积和带柱状物的粒子的体积。在示例性的方法中,测量带柱状物的粒子的体积;通过机械处理如超声将柱状物从带柱状物的粒子脱离;并测量柱状物的体积。在多孔的柱状物或核的情况下,测定孔隙率,并且调节测得的体积。例如,如果孔隙率是5%,则将测得的体积调节为0.95,以给出实心体积。也可以如上所述使用如Morphologi的2D数字成像系统测量体积,尽管它们典型地不能够分辨具有小于0.5 $\mu\text{m}$ 的维度的粒子。

[0216] PVF可以被例如柱状物的平均长度和粒子核被柱状物的百分比覆盖率(柱状物密度)以及粒子核与柱状物材料的密度所影响。PVF优选大于或等于5%,更优选至少10%,最



优选至少20%。PVF优选不大于95%，更优选不大于80%。最优选地，PVF为20-60%，特别是25-50%。较高的PVF值表示高容量活性柱状物对电极的活性质量做出了更大的贡献，并且可以获得更高的总体的每单位体积容量。然而，如果PVF值过高，则制备带柱状物的粒子的成本可能增加，使得电极材料的成本与性能比变得没有竞争力，柱状物可能变得过于密集地堆积和/或柱状物与核的连接机械/电子的完整性可能被弱化。

[0217] 优选地，带柱状物的粒子的粉末的BET/PMF比率为优选小于3，小于2，小于1.5或小于1，其中，BET是带柱状物的粒子的以 $\text{m}^2/\text{g}$ 计的比表面积，且PMF根据以上等式以百分数表示。

[0218] 优选地，BET/PMF比率大于0.1。

[0219] 应当理解，BET/PMF比率是对于在带柱状物的粒子粉末中的带柱状物的粒子的平均值。

[0220] 尽管PMF的增加可以增加BET，但在PMF和BET之间的关系不是线性的（且它可以例如被柱状物和核的表面粗糙度或孔隙率影响）。本发明的发明人发现了，上述BET/PMF比率可以排除其中PMF和BET中之一过高或过低的材料，所述材料导致如上所述过低的或过高的PMF或BET值的缺点。

[0221] 带柱状物的粒子的比充电容量

[0222] 带柱状物的粒子优选具有按每克带柱状物的粒子质量计至少为500mAh/g的比可逆充电容量。可逆充电容量是在完整的充电循环之后通过电池的负极的带柱状物的粒子的放电提供的电荷。更优选地，带柱状物的粒子具有至少800mAh/g，最优选至少1,000mAh/g且特别地至少1,800mAh/g的可逆充电容量。优选地，这些可逆充电容量保持至少50次充电/放电循环，更优选至少100次充电/放电循环，最优选至少200次充电/放电循环且特别是至少300次充电/放电循环。

[0223] 用于粒子核的原材料

[0224] 用于粒子核的原材料优选为粒子形式，例如粉末，且原材料的粒子可以具有任何形状。例如，原材料粒子可以为长方体的(cuboid)、立方形的、基本上是球形的或椭球的或片状的形状。粒子表面可以是光滑的、粗糙的或有角的，并且粒子可以是多面体的或具有单一连续弯曲表面。粒子可以是多孔的或无孔的。

[0225] 可以通过研磨前体材料，例如如下文所述的掺杂或未掺杂的硅，并随后将磨成的前体材料过筛或分级，获得长方体的、多面体的、片状的、基本上是球形的或椭球的原材料。示例性研磨方法包括粉末研磨、气流磨或球磨。取决于前体材料的尺寸、形状和形式，不同的研磨方法可以制备不同尺寸、形状和表面光滑度的粒子。也可以通过破碎/研磨前体材料的扁平片，制备片状粒子。备选地，可以用各种沉积、热等离子体或激光烧蚀技术，通过向基板上沉积膜或粒子层，并通过将膜或粒子层从基板移除且根据需要将其研磨成较小的粒子，制备原材料。

[0226] 原材料粒子的样品或粉末可以具有如上所述的D90、D50和/或D10值。

[0227] 在通过侵蚀具有至少一个小于10微米的维度的颗粒状原材料形成带柱状物的粒子的情况下，应理解，制得的带柱状物的粒子的至少一维将同样不大于10微米。取决于侵蚀的程度和类型，带柱状物的粒子的一个或多个维度可以小于相应的原材料的维度。在通过侵蚀形成带柱状物的粒子的情况下，原材料包含如上所述的电活性材料。优选地，它包含在

被金属离子电池组的金属离子的材料完全插入后经历至少10%的体积膨胀的电活性材料。

[0228] 原材料可以包含基本上相同尺寸的粒子。备选地,原材料可以具有粒径的分布。在任一情况下,可以使用筛和分级机,以除去一些或全部具有在想要的尺寸极限之外的最大或最小尺寸的原材料。

[0229] 在通过侵蚀包含硅的材料形成带柱状物的粒子的情况下,原材料可以是未掺杂的硅或者p型或n型的掺杂的硅或混合物,如被锗、磷、铝、银、硼和/或锌掺杂的硅。硅具有一些掺杂是优选的,因为与未掺杂的硅相比这提高了硅在侵蚀过程期间的硅的导电性。任选地,原材料是具有 $10^{19}$ 至 $10^{20}$ 个载流子/cc的p掺杂的硅。

[0230] 用于形成带柱状物的粒子的硅颗粒可以具有按质量计90.00%以上的硅纯度,例如95.0%至99.99%,任选地98%至99.98%。

[0231] 原材料可以是在形成为颗粒的半导体工业中使用的相对高纯度的硅晶片。备选地,颗粒可以是相对低纯度的冶金级硅,其是可以商购的并且其可以具有至少98%的硅纯度;因为相对低的成本和相对高的缺陷密度(相对于在半导体工业中使用的硅晶片),冶金级硅是特别合适的。这导致低电阻并因此导致高电导率,当柱状物粒子或纤维在可再充电的电池中用作负极材料时,这是有利的。在冶金级硅中存在的杂质可以包括铁、铝、镍、硼、钙、铜、钛、以及钒、氧、碳、锰和磷。某些杂质如Al、C、Cu、P和B还可以通过提供掺杂元素提高原材料的电导率。可以将这种硅如上文所述研磨并分级。这种硅的实例是得自挪威的Elkem的“Silgrain<sup>TM</sup>”,其可以被研磨并过筛(如果需要),以制备可以是立方形的和/或椭球形的硅颗粒。

[0232] 用于侵蚀的颗粒可以是晶体,例如,具有等于或大于所需的柱状物高度的微晶尺寸的单晶或多晶。多晶颗粒可以包含任何数量的晶体,例如两个或多个。

[0233] 当如下文所述通过生长技术制备带柱状物的粒子时,原材料可以包含如上所述的电活性材料。在这种情况下,原材料可以还包含金属或碳基粒子。碳基原材料可以包括软质碳、硬质碳、天然和合成石墨、氧化石墨、氟化石墨、氟插层石墨、石墨烯、碳纳米管(CNT)、碳纤维和多壁碳纳米管(MWCNT)。

[0234] 石墨烯基原材料可以包含含有多个石墨烯纳米片(GNS)和/或氧化石墨烯纳米片(ox-GNS)或纳米石墨烯小片(NGP)的粒子。制备石墨烯粒子的方法包括剥离技术(物理的、化学的或机械的)、拉开MWCNT或CNT、通过CVD外延生长和糖类的还原。作为用于带柱状物的粒子的核的原材料使用的石墨烯基粒子优选具有按每克石墨烯粒子计至少400mAh的初始可逆充电容量(在第一次满充电循环),更优选至少500mAh/g,最优选至少800mAh/g,且特别是至少1,000mAh/g。

[0235] 带柱状物的粒子的形成方法

[0236] 图3A图示了形成带柱状物的粒子的第一种方法,其中,侵蚀原材料以形成带柱状物的粒子,其中,将原材料301暴露在侵蚀制剂中,用于在原材料表面选择性侵蚀,以制备具有核305和柱状物307的带柱状物的粒子303。

[0237] 应当理解,通过这种方法形成的带柱状物的粒子的粒子核的体积小于原材料的体积,并且核的表面与柱状物是整体的。带柱状物的粒子的尺寸可以与原材料的尺寸一样或小于原材料的尺寸。

[0238] 用于侵蚀在其表面具有硅的材料合适的方法是金属辅助化学侵蚀(备选地称为

流电交换侵蚀或流电侵蚀),其包括用氟化氢、无电沉积到硅表面上的银离子的源和氧化剂例如硝酸根离子的源处理原材料。关于合适的侵蚀方法的更多细节可以在例如Huang等, Adv.Mater. 23,第285-308页(2011)中找到。

[0239] 侵蚀方法可以包括两个步骤,包括成核步骤,其中在原材料的硅表面上形成银纳米簇,和侵蚀步骤。对于侵蚀步骤,需要可以被还原的离子的存在。适用于此目的示例性的阳离子包括银、铁(III)、碱金属和铵的硝酸盐。柱状物的形成被认为是在银纳米簇下的区域中发生的选择性侵蚀的结果。还已知的是,硅的金属辅助侵蚀可以制备具有多孔壁的柱状物(例如,如在C.Chartier等,Electrochimica Acta 2008,53,第5509页所述的),孔隙率的水平取决于掺杂剂水平和在侵蚀溶液中的组分的比率。

[0240] 成核和侵蚀步骤可以发生在单一溶液中,或者可以发生在两种单独的溶液中。

[0241] 可以从反应混合物回收银用于再利用。

[0242] 适用于形成带柱状物的粒子的示例性侵蚀方法公开于W0 2009/010758和W0 2010/040985中。

[0243] 其他可以使用的侵蚀方法包括反应性离子侵蚀和其他化学或电化学侵蚀技术,任选地,使用平版印刷术以限定柱状物的阵列。

[0244] 如果带柱状物的粒子包含在其核中心处的第一材料与由第二材料形成的壳,例如如上所述用硅覆盖的碳,则可以通过将硅覆盖的碳侵蚀到小于硅壳的厚度的深度以形成具有复合碳/硅核的带柱状物的粒子,来形成此粒子。

[0245] 也可以使用如将柱状物生长、粘附或熔合到核上或从核生长出柱状物的方法,将柱状物形成或附着到粒子核上。图3B图示了形成带柱状物的粒子的第二种方法,其中,柱状物307,例如纳米线,生长或附着到原材料301如硅或碳(例如石墨或石墨烯)原材料上。所得的带柱状物的粒子303的粒子核305的体积可以基本上与原材料301的体积相同。换言之,原材料的表面可以提供柱状物307从其上延伸的粒子核305的表面。

[0246] 用于生长柱状物的示例性方法包括化学气相沉积(CVD)和使用气-液-固(VLS)方法的流化床反应器。VLS方法包括以下步骤:在将要生长线处的原材料表面上形成液体合金液滴,随后引入处于气相形式的形成柱状物的物质,其扩散进入液体。在液/固界面的过饱和和成核导致轴向晶体生长。用于形成液体合金液滴的催化剂材料可以例如包括Au、Ni或Sn。

[0247] 可以在原材料的一个或多个表面生长上纳米线。

[0248] 可以使用热等离子体或激光烧蚀技术,在原材料的表面上制备柱状物。

[0249] 还可以使用如固-液-固生长技术的方法,通过从原材料生长出纳米线,来形成柱状物。在一个实例中,硅或硅基原材料颗粒覆有催化剂粒子(例如Ni)并且被加热,使得在表面上形成液体合金液滴,同时引入含有另一种元素的蒸气。蒸气诱使含有原材料和来自蒸气的所述另一种元素的产物的冷凝,导致纳米线从原材料生长出来。在全部原材料被包含到纳米线中之前,停止所述过程,以制备带柱状物的粒子。在此方法中,带柱状物的粒子的核将小于原材料。

[0250] 生长在原材料上的或从原材料生长出的硅柱状物可以作为未掺杂的硅生长,或者可以通过在纳米线生长期间或在后生长处理步骤期间引入掺杂剂来掺杂它们。

[0251] 粒子核

[0252] 在图3和4中图示的粒子核基本上是球形的,然而,粒子核可以具有任何形状,包括基本上是球形的、椭球形的(扁圆的和扁长的)、以及不规则或规则的多面体的形状(包括基本上是立方的和立方形的形状)。柱状物由其上延伸的粒子核表面可以是光滑的、粗糙的或有角的,并且可以是多面体的或具有单一连续弯曲表面。粒子核可以是多孔的或无孔的。立方形的核可以处于薄片的形式,具有基本上小于其长度或宽度的厚度,使得核仅具有两个主要表面。

[0253] 具有长度L、宽度W和厚度T的维度的带柱状物的粒子核的纵横比是核的长度L比厚度T(L:T)的比率或宽度W比厚度T(W:T)的比率,其中所取厚度T为粒子核的3个维度中最小的。在完美球形核的情况下,纵横比为1:1。扁长或扁圆的椭球、立方形的或不规则形状的核优选具有至少1.2:1的纵横比,更优选至少1.5:1且最优选至少2:1。薄片状的核可以具有至少3:1的纵横比。

[0254] 在基本上是球形的核的情况下,可以将柱状物设置在核的一个或两个半球上。在多面体的核的情况下,可以将柱状物设置在核的一个或多个(包括全部)表面上。例如,在薄片核的情况下,可以将柱状物设置在薄片的主要表面的仅一个上或在两个主要表面上。

[0255] 可以将核材料选择为相对高电导率的材料,例如具有比柱状物更高的电导率的材料,并且核材料的至少一个表面可以保持不被柱状物覆盖。与其中全部表面都被柱状物覆盖的粒子相比,导电核材料的至少一个暴露表面可以提供包含带柱状物的粒子的复合材料负极层的更高的电导率。

[0256] 图5A图示了一个实施方案,其中由相对高电导率的材料,例如石墨粒子、石墨烯片或包含多于一个石墨烯片的石墨烯粒子,形成核505,且硅纳米线507生长在所述核的一个表面上。备选地,核可以包含掺杂的硅材料。横纵比,即长度L比厚度T的比率,在此实例中大于3:1。

[0257] 图5B图示了一个实施方案,其中,在核如石墨烯核或硅薄片的相反表面上设置柱状物。

[0258] 图5C图示了一个实施方案,其中,核是扁圆形的椭球。

[0259] 图5D图示了一个实施方案,其中,核是多面体的并且具有不规则的形状。仅在一些小平面上设置柱状物。

[0260] 图5E图示了一个实施方案,其中,柱状物是挠性的。柱状物的挠性可以取决于柱状物长度、柱状物直径、柱状物材料和制造柱状物的方式中的一种或多种。在图5E的实施方案中,核是多面体的具有不规则的形状的核,尽管应当理解,携带挠性柱状物的核可以具有任何如本文所述的粒子核形状。

[0261] 具有较高纵横比的粒子核可以提高带柱状物的粒子与在复合材料电极层和/或集流体中的其他元件的连接次数,并由此提高电极导电率。如在核的一个或多个表面或一个表面的一部分在它们上没有柱状物,此导电率可以进一步提高。

[0262] 具有高纵横比的粒子核可以使得能够在提供具有至少一个小于10微米的维度的带柱状物的粒子的同时获得更高的PMF或PVF值。

[0263] 如果通过侵蚀硅原材料制备带柱状物的粒子,则相比于用椭球形原材料的收率,更高的纵横比的核可以增加按所制备的带柱状物的粒子的质量相对于原材料质量之比计的带柱状物的粒子的制备收率。当使用侵蚀方法时,收率的增加涉及PMF或PVF值的降低,但

是如果将粒子核制备得足够薄使得它能够不用粉碎便被锂化到更高的程度,可以弥补带柱状物的粒子的最大锂化容量的这一潜在的减少。

[0264] 优选地,粒子核具有一个至少为 $0.2\mu\text{m}$ 的最小维度,更优选至少 $0.5\mu\text{m}$ 。

[0265] 如果粒子核包含电活性材料,例如核是含硅的,则核优选具有至少一个小于 $6\mu\text{m}$ 的维度,更优选小于 $5\mu\text{m}$ ,最优选小于 $4\mu\text{m}$ ,且特别是小于 $3\mu\text{m}$ 。

[0266] 核的较小的维度使得在核中的活性材料的锂化能够更高,而没有核开裂的危险,增加了带柱状物的粒子的潜在容量。对于高容量负极,它还可以增加可达到的充电速率,因为对于金属离子而言扩散长度降低了。

[0267] 优选的是,带柱状物的粒子具有低电阻率——这增加了含有它们的复合材料的电导率,并且提高了金属离子电池组的循环性能和充电速率。一些高容量电活性材料如硅,相比于低容量电活性材料如石墨或非活性金属材料如铜的电阻率,具有相对高的电阻率,但是在良好的电极设计的情况下,可以使用具有中等范围电阻率值的带柱状物的粒子。优选地,带柱状物的粒子具有不大于 $1000\ \Omega\ \text{cm}$ 的电阻率,更优选不大于 $100\ \Omega\ \text{cm}$ ,最优选不大于 $10\ \Omega\ \text{cm}$ ,特别是不大于 $1\ \Omega\ \text{cm}$ 。带柱状物的粒子可以具有至少 $1\times 10^{-5}\ \Omega\ \text{cm}$ 的电阻率,例如至少 $1\times 10^{-4}\ \Omega\ \text{cm}$ 或至少 $5\times 10^{-4}\ \Omega\ \text{cm}$ 。

[0268] 柱状物优选具有不大于 $100\ \Omega\ \text{cm}$ 的电阻率,更优选不大于 $10\ \Omega\ \text{cm}$ ,尤其是不大于 $1\ \Omega\ \text{cm}$ 。柱状物可以具有至少 $1\times 10^{-4}\ \Omega\ \text{cm}$ 的电阻率,例如至少 $1\times 10^{-3}\ \Omega\ \text{cm}$ 或至少 $1\times 10^{-2}\ \Omega\ \text{cm}$ 。

[0269] 当粒子核包含电活性材料时,它优选具有不大于 $100\ \Omega\ \text{cm}$ 的电阻率,更优选不大于 $10\ \Omega\ \text{cm}$ ,特别是不大于 $1\ \Omega\ \text{cm}$ 。包含电活性材料的粒子核可以具有至少 $1\times 10^{-4}\ \Omega\ \text{cm}$ 的电阻率,例如至少 $1\times 10^{-3}\ \Omega\ \text{cm}$ 或至少 $1\times 10^{-2}\ \Omega\ \text{cm}$ 。

[0270] 当粒子核不包含电活性材料时,它优选具有不大于 $10\ \Omega\ \text{cm}$ 的电阻率,更优选不大于 $1\ \Omega\ \text{cm}$ ,最优选不大于 $0.1\ \Omega\ \text{cm}$ ,特别是不大于 $0.01\ \Omega\ \text{cm}$ 。当粒子核不是电活性的时,特别优选的是它具有小于 $5\times 10^{-3}\ \Omega\ \text{cm}$ 的电阻率。

#### [0271] 柱状物长度

[0272] 图4A和4B图示了原材料被侵蚀以制备带柱状物的粒子。在此实例中,为了表示的容易性,原材料401和带柱状物的粒子核405都是基本上球形的。然而应当理解,原材料和带柱状物的粒子核都可以具有任意形状。

[0273] 在图4A中,侵蚀原材料以制备长度为 $L_1$ 的柱状物407。在图4B中,侵蚀原材料401以制备长度为 $L_2$ 的较短的柱状物407。图4A的较长的柱状物导致带柱状物的粒子具有较高的PMF并可以提供与图4B的较短的柱状物相比按每单位质量的用于插入锂的活性材料计的较高容量。图4A的较长的柱状物还提供具有较大比表面积的带柱状物的粒子,这促进电解质与活性材料的表面的接触。然而,在侵蚀方法中,当柱状物长度增加时,按制得的带柱状物的粒子质量相对于原材料质量之比计的收率将降低,并且可能增加制备电极材料的成本。此外,在图4A中的带柱状物的粒子的较高的比表面积可以增加电极中形成的SEI层的量,并可能降低潜在的可达到的充电/放电循环次数。

[0274] 提供其中所有维度均小于10微米的带柱状物的粒子可以限制柱状物的最大长度,然而,更容易形成具有在复合材料中的带柱状物的粒子的均匀厚度和均匀分布的复合材料电极层;并更容易获得合适的复合材料密度。

[0275] 此外,因为硅材料的充电容量比石墨材料大得多,当电池包含其中显著比例的活

性材料是带柱状物的粒子(例如,至少20重量%的活性材料是带柱状物的粒子)的复合材料负极层时,则平衡电池中负极对正极的容量可能表示负极层必须被做得薄,例如,小于30 $\mu\text{m}$ 厚。在这点上,使用具有至少一个小于10 $\mu\text{m}$ 的维度的带柱状物的粒子使得更容易制备具有最小的厚度变化这样的薄层。

[0276] 此外,如果粒子核包含电活性材料,使更高体积分数的小的带柱状物的粒子的更小的核稳定地锂化和脱锂化的能力可以至少部分地弥补任何来自较短柱状物的在容量方面的减少。

[0277] 平均柱状物长度优选小于5微米,并且可以在0.5–5微米的范围内。然而,如果仅在带柱状物的粒子的两个相反表面的仅一个上设置柱状物,则平均长度可以较长,任选地,小于8微米。

[0278] 用途

[0279] 如本文所述的带柱状物的粒子可以用作金属离子电池组,优选具有参照图1所述的结构锂离子电池组的电极,优选负极或负电极的活性组分。

[0280] 带柱状物的粒子的柱状物可以脱离,以形成可以同样用作锂离子电池组的负极的组分的纤维。可以通过利用刮削、搅拌(特别是超声振动)或化学侵蚀中的一种或多种从带柱状物的粒子脱离柱状物,来制备硅纤维。

[0281] 可以例如通过前文所述的任何方法,提供基本由带柱状物的粒子组成的粉末。此粉末可以与其他材料混合,以形成适用于形成金属离子电池组的负极的组合物。

[0282] 此组合物的其他材料可以包括但不限于以下各项中的一种或多种:用于形成含有带柱状物的粒子的浆料的溶剂或溶剂混合物(正如本领域技术人员应当理解的,溶剂或溶剂混合物不溶解带柱状物的粒子,且应当相应地解释如本文所使用的术语“溶剂”);其他活性材料;导电的、非活性材料,例如导电的、非活性碳纤维;粘结剂;粘度调节剂;填料;交联促进剂;偶联剂和粘附促进剂。

[0283] 带柱状物的粒子可以作为负极的唯一活性组分使用,或者可以与一种或多种其他活性组分组合使用。在一个实施方案中,带柱状物的粒子的柱状物,和任选地核,是硅,且带柱状物的粒子与由另一种材料例如石墨形成的活性组分混合。

[0284] 可以活性石墨电极提供比活性硅电极更大的充电/放电循环次数,而没有明显容量损失,而硅电极可以提供比石墨电极更高的容量。因此,含有硅的活性材料和石墨活性材料的组合物可以提供既具有高容量又具有大的充电/放电循环次数的优点的锂离子电池组。考虑到如本文所述的具有至少一个小于10微米的维度的带柱状物的粒子相比于较大的带柱状物的粒子而言较大的单位体积容量或单位质量容量,使用这种带柱状物的粒子可以是特别有利的。

[0285] 石墨和包含硅的带柱状物的粒子的组合物可以含有至少5重量%的硅,任选地至少10重量%的硅。

[0286] 为了形成电池组的负极,可以将溶剂或溶剂混合物中含有带柱状物的粒子的浆料沉积在由导电材料例如铜形成的负极集流体上,随后蒸发一种或多种溶剂。所述浆料可以含有粘结剂材料和任何用于负极中的其他活性材料。示例性的粘结剂包括聚合物粘结剂如聚丙烯酸(PAA)、聚酰亚胺(PI)、聚乙烯醇(PVA)和聚偏氟乙烯(PVDF)、羧甲基纤维素(CMC)、(苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)和它们的金属离子盐。粘结剂也可以是一种或多种聚合

物的混合物。可以被提供在浆料中的其他材料包括但不限于：粘度调节剂、填料、交联促进剂、偶联剂和粘附促进剂。复合材料的组分材料适当地混合在一起以形成均匀的电极组合物，其可以作为涂料被涂敷在基板或集流体上，以形成粘附到所述集流体的基板上的复合材料电极层。

[0287] 含有带柱状物的粒子的复合材料电极可以是多孔的，以使得活性材料被电解质润湿，并提供在充电期间容纳活性材料膨胀和防止电极的胀大的空间。复合材料孔隙率可以定义为在任何电解质被加入或与复合电极材料接触之前，在未充电状态的复合材料电极中孔、空隙和空的空间的总体积，作为被复合材料层占据的总体积的百分数。可以通过水银或氮孔隙率测定法测量它。

[0288] 然而，如果孔隙率过高，电极的机械完整性可能受到影响，并且每单位体积(或质量)的充电容量可能被降低。合适的孔隙率水平可以取决于若干因素，包括但不限于组成、粒径、电解质/粘结剂的类型、层厚度、电池类型/设计。至少一些孔隙率将由在带柱状物的粒子的柱状物之间的空隙空间提供。优选地，在未充电状态的复合材料的孔隙率为至少10%，更优选至少20%，且特别是30%。优选在未充电状态的复合材料的孔隙率不大于80%，更优选不大于60%。

[0289] 优选地，作为被复合材料层占据的总体积的百分数，复合材料的孔隙率是在复合材料中所含的带柱状物的粒子的柱状物体积的比率的至少两倍。尤其在核的表面不是活性材料，或者在完全锂化后核膨胀了不大于10%的情况下，这是适用的，在此情况下，最小孔体积优选为2x柱状物体积。优选地，在这种情况下，最大孔体积为4x柱状物体积+1.1x核体积。

[0290] 如果复合材料含有具有粒子核的带柱状物的粒子，所述粒子核包含电活性材料，优选地，包含在完全锂化时膨胀了大于10%的电活性材料，则孔隙率可以更高以当粒子核被锂化时进一步容纳它们的膨胀。在这种情况下，合适的最小复合材料孔隙率可以由柱状物体积乘以2与粒子核体积乘以1.2的和以复合材料层的总体积的百分数的形式给出。

[0291] 优选地，由带柱状物的粒子提供的最大孔体积=4x(柱状物体积+核体积)=4x带柱状物的粒子体积。

[0292] 由前文所述的孔体积，通过将孔体积除以复合材料层总体积x100%，来计算合适的的最小或最大复合材料孔隙率。

[0293] 孔隙率是作为整体的复合材料的孔隙率，其可以包括但不限于，通过柱状物之间的空间和复合材料电极的粒子之间的空间所提供的孔隙率。

[0294] 在电池组中所用的孔隙率是在以下两者之间的平衡：允许在电活性材料和电解质之间的良好表面接触，并提供缓冲空间以使在充电期间电极的总膨胀最小化的高孔隙率；和低得足以提供复合材料电极的良好内聚和对负极集流体的良好粘附，以及影响电池组的总体积容量/额定值的合适的每单位体积电极计的电活性材料密度的孔隙率。如本文所述的带柱状物的粒子提供了以最佳的孔隙率水平向复合材料电极中引入孔隙的有效方式，由于硅的高比容量和相关的在充电后硅的高度膨胀，其对于含硅负极是特别有利的。

[0295] 负极复合材料层可以为任何合适的厚度。本发明的带柱状物的粒子对于制备具有小于60μm或甚至小于30μm的平均厚度(不包括集流体的厚度)的复合材料层是特别有利的。优选地，复合材料层厚度至少为10μm厚，更优选至少12μm厚。负极可以包含沉积/附着到集



流体的一侧或两侧上的复合材料层。

[0296] 合适的正极材料的实例包括 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.82}\text{Ni}_{0.18}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiVPO}_4\text{F}$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (1-x)  $\text{LiMO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{FeS}_2$ 、钒的氧化物和巯基化合物。正极集流体通常厚度为3至500 $\mu\text{m}$ 之间。可以用作正极集流体的材料的实例包括铝、不锈钢、镍、钛和烧结的碳。

[0297] 电解质适合地是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性有机溶剂,如N-甲基吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸氟亚乙酯、碳酸二氟亚乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙基亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 $\gamma$  丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、二甲基亚砷、1,3-二氧戊环、甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三甲酯(phosphoric acid trimer)、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。

[0298] 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(polyester sulphide)、聚乙烯醇、聚偏氟乙烯和含有离子解离基团的聚合物。

[0299] 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 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiOH}$ 和 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 。

[0300] 锂盐(或盐的混合物)合适地可溶于选择的溶剂或溶剂混合物中。合适的锂盐的实例包括 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{C}_{20}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、双(草酸基(oxalto))硼酸锂( $\text{LiBOB}$ )和 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 。

[0301] 当电解质是非水性有机溶液时,电池组设置有插入负极和正极之间的隔板。隔板典型地由具有高离子渗透率和高机械强度的绝缘材料形成。隔板典型地具有在0.01至100 $\mu\text{m}$ 之间的孔径和在5至300 $\mu\text{m}$ 之间的厚度。合适的电极隔板包括微孔聚乙烯膜。

[0302] 除了锂离子电池组,本文所述的带柱状物的粒子还可以用于太阳能电池(包括太阳能电容器(solar capacitor))、电容器、过滤器、燃料电池、检测器和传感器。

## 实施例

### [0303] 带柱状物的粒子的形成

[0304] 通过侵蚀具有列在表1中的D10、D50和D90尺寸分布值的硅颗粒原材料,制备命名为A、B和C的三种带柱状物的粒子的粉末样品。使用利用水分散剂的5.60版的MasterSizer™ 2000,测量粒径。如在W0 2010/040985中所述的,进行侵蚀以制备硅带柱状物的粒子。表1列出了各带柱状物的粒子样品的BET、PMF和平均柱状物长度。所有三种样品的平均柱状物直径在50-150nm的范围内。可以通过多个柱状物长度的SEM测量值确定中值平均柱状物长度。典型的柱状物密度为25-40%。

[0305] 表1

[0306]

|                                | 粉末 A     | 粉末 B     | 粉末 C      |
|--------------------------------|----------|----------|-----------|
| Si 纯度                          | 99.8 重量% | 99.8 重量% | 99.95 重量% |
| 原材料的<br>BET(m <sup>2</sup> /g) | 0.34     | 0.67     | 0.98      |
| Mastersizer                    | 14.7 μm  | 8.2 μm   | 6.0 μm    |

[0307]

|                                     |         |          |            |
|-------------------------------------|---------|----------|------------|
| D10(原材料)                            |         |          |            |
| Mastersizer<br>D50(原材料)             | 23.7 μm | 13.5 μm  | 9.9 μm     |
| Mastersizer<br>D90(原材料)             | 37.6 μm | 21.9 μm  | 15.9 μm    |
| 带柱状物的粒子的<br>BET(m <sup>2</sup> /g)  | 45      | 32.9     | 4.5        |
| 平均 PMF(=PVF)                        | 30-35%  | 34%      | 24%        |
| 平均柱状物长度<br>(μm)                     | 2-3 μm  | 1.8-2 μm | 1.6-1.8 μm |
| 在衰减到 90%之<br>前在 1200 mAh/g<br>的循环次数 | 250     | 330      | >390       |

[0308] 图6示出了对于粉末C的原材料粒子的球形等效体积直径的尺寸分布。D50值为9.9微米,表明原材料粒子的体积的50%(和质量的50%)具有小于或等于9.9微米的球形等效体积直径。

[0309] 图7是粉末C的带柱状物的粒子的SEM照片(实施例2)。可以看到,粉末包括具有至少一个小于10微米的维度的粒子,以及具有10微米以上的维度的粒子,尽管粒子的尺寸分布是粒子的至少50%具有小于10微米的尺寸分布。

[0310] 图8是另一张粉末C的带柱状物的粒子的SEM照片(实施例2)。带柱状物的粒子包括具有约为2微米的长度的柱状物。

[0311] 原材料和产物的D<sub>n</sub>尺寸分布可以基本上相同。使用如在上文“带柱状物的粒子的形成”所述的金属辅助侵蚀,侵蚀可得自Elkem的冶金级硅初始粉末(Silgrain HQ)。原材料具有分别为2.8微米、4.6微米和7.9微米的D10、D50和D90值。称为粉末产物D的产物具有分别为2.8微米、4.6微米和7.6微米的D10、D50和D90值,两种均是使用Malvern MasterSizer测得的,表明具有包括带柱状物的粒子的核和柱状物的球的有效球形直径的粒子的体积分

布可以与包括原材料的球的有效球形直径的体积分布保持得基本相同。

[0312] 带柱状物的粒子产物的体积分布图示于图9中。

[0313] 电极和电池的制备

[0314] 负极的制备

[0315] 向已经在去离子水中珠磨过的导电碳混合物中,加入所需量的带柱状物的粒子组合。随后,使用IKA架空搅拌器 (overhead stirrer) 以1200rpm处理所得的混合物3小时左右。向此混合物中,加入所需量的在溶剂或水中的粘结剂。最后使用Thinky混合器处理总混合物15分钟左右。混合物的粘度在20rpm时典型地为500-3000mPas。

[0316] 产物粉末A包含由具有15-25 $\mu\text{m}$ 的平均尺寸和14.7 $\mu\text{m}$ 的D10值的硅粒子的原材料制得的带柱状物的粒子。由此种原材料制得的带柱状物的粒子具有30-35%的柱状物体积分数、45 $\text{m}^2/\text{g}$ 的BET值、平均长度为2-3 $\mu\text{m}$ 且直径为50-150nm的柱状物。使用70质量%的这些带柱状物的粒子、按质量计15%的Na-PAA粘结剂和15%的导电碳,制备复合材料负极D。

[0317] 产物粉末B(实施例1)包含由硅粒子的原料制得的带柱状物的粒子,所述硅粒子包括具有至少一个小于10 $\mu\text{m}$ 的维度和8.2 $\mu\text{m}$ 的D10值的粒子。由此种原材料制得的带柱状物的粒子具有34%的柱状物体积分数、32.9 $\text{m}^2/\text{g}$ 的BET值、平均长度为1.8-2 $\mu\text{m}$ 且直径为50-150nm的柱状物。使用70质量%的这些带柱状物的粒子、按质量计15%的Na-PAA粘结剂和15%的导电碳,制备复合材料负极E。

[0318] 产物粉末C(实施例2)包含由硅粒子的原料制得的带柱状物的粒子,所述硅粒子包括具有至少一个小于10 $\mu\text{m}$ 的维度和6 $\mu\text{m}$ 的D10值的粒子。由此种原材料制得的带柱状物的粒子具有24%的柱状物体积分数、4.5 $\text{m}^2/\text{g}$ 的BET值、平均长度为1.6-1.8 $\mu\text{m}$ 且直径为50-150nm的柱状物。使用70质量%的这些带柱状物的粒子、按质量计15%的Na-PAA粘结剂和15%的导电碳,制备复合材料负极F。

[0319] 使用刮刀技术,将复合材料负极混合物涂敷到10 $\mu\text{m}$ 厚的铜箔(集流体)上,以给出20-35 $\mu\text{m}$ 厚的涂层(14-15gsm的涂层重量)。随后允许所得的电极干燥。

[0320] 正极的制备

[0321] 用于测试电池中的正极材料是可商购的在不锈钢集流体上的锂混合金属氧化物(MMO)电极材料(例如 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ )。

[0322] 电解质

[0323] 在所有电池中使用的电解质都是溶解在碳酸乙二酯和碳酸乙·甲酯的混合物(体积比3:7)中的六氟磷酸锂,且其含有15重量%的碳酸氟亚乙酯(FEC)和3重量%的碳酸亚乙烯酯(VC)添加剂。电解质还在被置于电池中之前用溶解的 $\text{CO}_2$ 气体饱和。

[0324] 电池结构和测试

[0325] 使用复合材料负极D、E和F,如下制备测试电池:

[0326] • 制备12mm直径的负极和正极盘并在真空下干燥过夜。

[0327] • 将负极盘置于由Swagelok®配件装配的2-电极电池中。

[0328] • 将两片直径为12.8mm且16 $\mu\text{m}$ 厚的Tonen<sup>RTM</sup>隔板放在负极盘上。

[0329] • 向电池添加40 $\mu\text{l}$ 的电解质。

[0330] • 将正极盘放在润湿的隔板上以完成电池。

[0331] • 随后将含有弹簧的12mm直径的柱塞放在正极上,并将最终气密密封电池。弹簧

压力保持在电极和电解质之间的密切的界面。

[0332] • 允许电解质浸入电极中达30分钟。

[0333] 一旦装配好,将各电池连接到Arbin™电池组循环装置上,并且在如下的连续CC充电和放电循环中对其测试。对于初始循环,将电池充电至每克硅2000mAh的最大容量或直到电压降低至0.005V,无论哪个先发生。放置五分钟后,将电池放电至相对锂的电压为1.0V。随后放置电池30分钟。随后以C/5速率通过以下步骤对电池充电/放电:将电池充电至每克硅1200mAh(或对于具有复合材料负极E的电池约1300mAh/g)或0.005V,无论哪个先发生,放置5分钟,随后恒定电流放电至相对锂1.0V,并在开始下一次充电前放置30分钟。

[0334] 图10画出了对于含有复合材料负极D(含有相对大粒子的粉末)、E和F的电池的比放电容量对充电/放电循环次数。可以看到,包含具有至少一个小于10 $\mu$ m的维度且D10值小于10 $\mu$ m的带柱状物的粒子的复合材料负极E和F提供了比包含较大带柱状物的粒子的复合材料负极D更多的充电/放电循环。

[0335] 实施例2

[0336] 使用在上文“带柱状物的粒子的形成”中所述的方法,侵蚀可得自Elkem的作为Silgrain HQ的具有不同尺寸分布的冶金级硅粉末,以形成带柱状物的粒子。基本上如上文在“电极和电池的制备”中所述的,形成电池。材料和电池的细节陈述于表2中。

[0337] 表2

[0338]

| 粉末<br>产物 | 产物的<br>D10/50/<br>90(微米) | BET<br>(m <sup>2</sup> /g) | PMF<br>(%) | BET/PMF | 2C 时的放电<br>容量,作为 C/5<br>时容量的% |
|----------|--------------------------|----------------------------|------------|---------|-------------------------------|
| E        | 13/20.6/32.1             | 32                         | 20         | 1.6     | 75%                           |
| F        | 6.6/11.4/19.6            | 10                         | 24         | 0.42    | 86.3%                         |

[0339] 粉末E具有大于10微米的D10值,而粉末F具有低于10微米的D10值。

[0340] 图11是通过侵蚀用于形成粉末F的原材料而形成的带柱状物的粒子的柱状物的SEM图像。

[0341] 2C(30分钟内完全放电)时的放电容量,作为C/5(经5小时的时间段完全放电)时放电容量的%,对于粉末E的更小的粒子比对于粉末E的更高。

[0342] 由粉末E和F形成的电池各自以C/2的速率充电至满容量,并以C/5、C/2、C和2C的速率放电,其中C是其在60分钟的时间内达到完全充电或放电容量的速率。参照图12(粉末F电池)和图13(粉末E电池),对于含有较小粉末F的电池,放电容量/充电容量之比较高,尤其是在较高的放电速率下。这说明,包含具有小于1.5的BET/PMF比率的较小带柱状物的粒子的电池比包含较大粒子的电池具有更好的速率性能。

[0343] 实施例3

[0344] 为了评估硅粒径对电池膨胀的影响,制备半电池,其具有含有硅粉末、作为对电极的锂箔和液体电解质的复合材料电极。如上所述,制备含有硅的复合材料电极。电解质是如在实施例1中所述的。当用放置在20℃的温度受控室中的 El-Cell® Electrochemical

Dilatometer ECD-nano对电池充电(第一循环)时,测量含有硅的复合材料电极层(排除集流体)的厚度的增加。

[0345] 电池含有70重量%:14重量%:16重量%的硅粒子:NaPAA粘结剂:碳添加剂。碳添加剂是石墨薄片和导电碳如炭黑的混合物。各电极含有如下表3中所述的不同的硅材料:粉末产物G和H分别是通过侵蚀如用于粉末A和B的硅原材料粉末制得的带柱状物的粒子。粉末产物J是通过侵蚀如用于粉末产物D的相同原材料制得的带柱状物的粒子。粉末Hb和Jb是无柱状物粒子,分别是如用于粉末产物H和J的相同的原材料的样品,但保持不被侵蚀。

[0346] 结果示于表3中。容量是按每克硅计的。

[0347] 表3

[0348]

| 粉末产物 | 产物的<br>D10/50/90   | BET<br>(m <sup>2</sup> /g) | PMF<br>(%) | BET/<br>PMF | 电极涂<br>层孔隙<br>率 | 电极厚度的膨胀%        |                  |                  |
|------|--------------------|----------------------------|------------|-------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
|      |                    |                            |            |             |                 | 在 1500<br>mAh/g | 在 2,000<br>mAh/g | 在 3,000<br>mAh/g |
| G    | 14.5/23.4/<br>37.6 | 20.2                       | 15%        | 1.35        | 61%             | 39              | 66               | 183              |
| H    | 5.9/10.5/18.2      | 49.9                       | 33%        | 1.5         | 64%             | 32              | 52               | 136              |
| J    | 2.8/4.6/7.6        | 36.7                       | 27%        | 1.4         | 57%             | 25              | 41               | 108              |
| Hb   | 8.2/13.5/21.9      | 0.67                       | 0          |             | 43%             | 125             | 208              | 420              |
| Jb   | 2.8/4.6/7.1        | 5.0                        | 0          |             | 44%             | 66              | 122              | 310              |

[0349] 图14是通过侵蚀用于形成粉末J的原材料形成的带柱状物的粒子粉末的SEM图像,示出了此特别小的带柱状物的粒子材料。

[0350] 如在图14中可以看到,不是所有的粒子核的所有面都携带柱状物,并且应当理解,如本文所述的带柱状物的粒子可以各自具有多个面的表面,且这些面中的全部、一些或仅一个可以携带柱状物。应当进一步理解,粉末可以含有其上没有形成柱状物的粒子,尽管优选地,带柱状物的粒子的粉末的粒子的至少50%,至少75%或至少90%(如通过SEM观察到的)携带柱状物。

[0351] 参照图15和表3,含有原材料的电极的厚度比含有由原材料形成的带柱状物的产物的那些膨胀至大得多的程度。此外,都具有低于10微米的D10值的粉末H和J膨胀小于具有高于10微米的D10值的粉末G。

[0352] 实施例4

[0353] 原材料是由冶金级硅或掺杂的硅晶片制成的平均厚度为5μm且宽度/长度维度约为10μm的硅薄片。侵蚀薄片以在各薄片的两个主要表面上制备硅柱状物(纳米线),所述柱状物具有80nm的平均直径,1.5-2μm的长度和10至40%或20至40%的平均柱状物密度。剩余的粒子核具有1-2μm的厚度。

[0354] 这样制得的带柱状物的粒子具有25-70%的PVF(=PMF)值、5-30m<sup>2</sup>/g的BET值和10-40%的侵蚀收率。低的粒子核厚度值使得在不发生碎裂的情况下核可以基本上锂化,这

增强了粒子的总比充电容量,且高的纵横比形状能够获得在柱状物体积分数和收率之间的良好平衡。尤其是,对于具有40%的平均柱状物密度和长度 $1.5\mu\text{m}$ 的柱状物,获得与 $>30\%$ 的PVF (和PMF) 组合的 $>30\%$ 的收率。多个这种带柱状物的粒子可以占复合材料负极的60-80重量%,聚合物粘结剂为8-20重量%、石墨粒子为0-20重量%和导电的(非活性的)碳添加剂为5-20重量%,使得组分的百分数加起来总和达100%。因为这种复合材料具有非常高的容量,则例如小于 $25\mu\text{m}$ 的薄复合材料层,可能是必须的,以将负极与正极匹配(例如,可以确定正极层的厚度,使得它具有超过负极层放电容量10-25%的放电容量,以增加可以达到的循环次数)。具有至少一个小于 $10\mu\text{m}$ 的维度的带柱状物的粒子的小尺寸使得更容易将这种薄负极层涂覆在集流体上。

[0355] 为了进一步说明当通过侵蚀硅薄片制备带柱状物的粒子时所获得的收率的益处,下表4给出了当侵蚀 $5\mu\text{m}$ 厚的不同纵横比(正方形的边长除以 $5\mu\text{m}$ )的方形硅薄片,从而制备在顶表面和底表面上以足以产生25%的PMF的密度包含高度为 $1.5\mu\text{m}$ 且直径为80nm的柱状物的粒子时的最大收率。BET值将不被纵横比强烈地影响(例如,对于具有光滑表面的实心柱状物,实施例2a至2d的BET值为5.9至6.4,给出0.24-0.27的BET/PMF比率。粗糙或多孔的柱状物表面将相应增加BET)。然而,当纵横比增加时,收率明显增加。优选地,纵横比为至少1.5:1,而柱状物密度为至少10%。

[0356] 表4

[0357]

| 实施例 | 纵横比 | 柱状物密度(%) | 收率(%) |
|-----|-----|----------|-------|
| 2a  | 1.5 | 12       | 19    |
| 2b  | 2   | 14       | 26    |
| 2c  | 3   | 17       | 34    |
| 2d  | 1   | 7        | 8.5   |

[0358] 图16A示出了一种硅带柱状物的粒子,其具有薄的、高纵横比的核, $56\text{m}^2/\text{g}$ 的BET值,33%的PMF和1.7的BET/PMF比率。

[0359] 图16B示出了一种硅带柱状物的粒子,其具有薄的、高纵横比的核, $13\text{m}^2/\text{g}$ 的BET值,21%的PMF和0.62的BET/PMF比率。柱状物长度为约1.5微米。

[0360] 实施例5

[0361] 在实施例2中描述的带柱状物的粒子也可以用作石墨基负极复合材料中的高容量活性添加剂。尽管这种电池的每单位体积充电容量可以比其中主要的负极活性材料是含硅的电池更小,但是对于某些电池设计,它可以使得电极的匹配更容易,因为较厚的涂层可以被用于复合材料负极。当含硅粒子用作其中主要活性材料是石墨的复合材料中的添加剂时,因为石墨和硅的不同的电势,含硅的粒子可以在石墨开始被锂化之前完全被锂化,因此,如果带柱状物的粒子的核和柱状物都能够许多个循环期间基本上被完全锂化而没有劣化,则这是有利的。在实施例2中描述的多个带柱状物的粒子可以占复合材料负极的5-25重量%,聚合物粘结剂为8-20重量%、石墨和/或石墨烯粒子为50-80重量%以及导电(非活性)碳添加剂为5-20重量%,使得组分的百分数加起来总和达100%。

[0362] 实施例6

[0363] 原材料是石墨和/或导电碳粒子,其具有至少一个小于 $8\mu\text{m}$ ,优选 $5\mu\text{m}$ 左右的较小的

维度,且垂直于该较小维度的维度不大于 $20\mu\text{m}$ 。当对分散在水中的粉末样品用Malvern Mastersizer系统测量时,原材料具有小于 $10\mu\text{m}$ 的D10值。

[0364] 将石墨粒子置于基板上并用Au、Ni或Sn催化剂粒子被覆。经由CVD辅助VLS法(例如可以使用PECVD、LPCVD或PPCVD),硅纳米线在石墨的暴露表面上催化剂所在的位置的点生长。硅纳米线具有30-60nm的直径和至少 $4\mu\text{m}$ 的长度,例如在 $4\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 之间的长度。石墨/碳粒子与基板接触的表面可以不被柱状物覆盖。备选地,可以用来自溶液的催化剂粒子被覆原材料,并且在流化床反应器中生长纳米线以在粒子核的所有表面上形成柱状物。将带柱状物的粒子从基板(或反应器)移除以用于测试或者添加到用于制备复合材料负极层的浆料中。带柱状物的粒子具有5-15%的PVF值且BET值小于 $30\text{m}^2/\text{g}$ ,平均柱状物密度为0.5-5%。复合材料负极材料包含带柱状物的粒子、粘结剂和附加的导电添加剂(例如碳)的混合物,其中质量百分数分别为65-85重量%带柱状物的粒子、8-15重量%粘结剂和5-20重量%导电添加剂,使得组分的百分数加起来总和达100%。这种混合物包含3-13重量%的活性硅材料和55-80重量%活性石墨材料。备选地,带柱状物的粒子中的一些可以被裸露的石墨粒子所替代,同时仍然将硅和石墨的质量百分数保持在这些范围内。

#### [0365] 实施例7

[0366] 如在实施例5中所述,制备带柱状物的粒子,除了一些或全部石墨粒子被包含至少4片石墨烯片的石墨烯粒子所替代。石墨烯粒子具有高纵横比,其中厚度小于 $1\mu\text{m}$ 且长度/宽度维度小于 $15\mu\text{m}$ 。优选地,石墨烯粒子的BET值小于 $200\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。如提供明显较高的电导率(较低电阻率)一样,较薄的核意味着可以生长较长的柱状物同时保持D10值小于 $10\mu\text{m}$ 以及增加PVF值(即增加比充电容量),例如超过40%。然而,石墨烯核带柱状物的粒子的较高的BET值可能增加第一循环损失,并且优选的是将石墨核带柱状物的粒子与石墨烯核带柱状物的粒子以9:1至7:3的比率混合。复合材料负极混合物包括8-15重量%的粘结剂、5-20重量%的导电添加剂、5-20重量%的硅和50-80重量%的石墨和/或石墨烯,使得组分的百分数加起来总和达100%。

#### [0367] 实施例8

[0368] 如在上文“带柱状物的粒子的形成”中所述,使用可得自挪威的Elkem的粉末,制备带柱状物的粒子。如在上文“电池结构和测试”中所述,制备电池。

[0369] 带柱状物的粒子的性质在表5A和5B中陈述。

[0370] 表5A



[0371]

| 产物            | 带柱状物的粒子 D10/50/90 | BET (m <sup>2</sup> /g) | PMF (%) | BET/PMF | 到 80%容量的循环次数 |
|---------------|-------------------|-------------------------|---------|---------|--------------|
| 粉末 K          | 2.6/4.5/8.2       | 25.2                    | 30      | 0.84    | 319          |
| 粉末 L          | 2.8/4.6/7.6       | 36.7                    | 30      | 1.22    | 361          |
| 粉末 M          | 6.5/10.7/17.5     | 26.9                    | 28      | 0.96    | 279          |
| 粉末 N          | 6.3/10.9/18.7     | 14.6                    | 21      | 0.7     | 289          |
| 粉末 O<br>(比较例) | 2.5/4.7/9.6       | 40.3                    | 0       | ∞       | 184          |

[0372] 表5B

[0373]

| 产物   | 带柱状物的粒子 D10/50/90 | BET (m <sup>2</sup> /g) | PMF (%) | BET /PMF | 到充电电压最终 4.3V 的循环数 | FCL (%) | 平均效率(第 3 次循环结束) |
|------|-------------------|-------------------------|---------|----------|-------------------|---------|-----------------|
| 粉末 P | 6.3/10.9/18.9     | 30                      | 22      | 1.4      | 256               | 25      | 99.47           |
| 粉末 Q | 6.2/11.1/19.9     | 51                      | 14      | 3.6      | 127               | 41      | 99.37           |

[0374] 在上表中, FCL是第一循环损失, 其表示锂在第一次充电/放电循环期间作为在第一循环中充电容量的百分数的不可逆损失。一些锂损失可以归因于正极(正电极), 而其余由在第一充电循环期间在负电极中的电活性材料的表面上的SEI层的形成而导致。

[0375] 含有粉末K-O的电池在对应于大约900mAh/g硅的充电容量的固定的电池电压上限和下限之间循环。

[0376] 粉末K和L比粉末M和N小, 并且比更大的粉末M和N保持高于初始容量的80%更多个循环。

[0377] 为了比较的目的, 制备粉末M, 其中控制银成核的密度, 以形成互连的孔, 其延伸进入硅原材料的表面, 而不是从硅的被侵蚀表面延伸出的柱状物。图17是粉末M的SEM图像, 显示了孔, 其延伸进入硅表面, 而不是在大部分核表面上从硅核表面延伸出的离散的柱状物。

[0378] 可以看到, 粉末M的性能明显劣于含有带柱状物的粒子的粉末K-N中的任何一个。

[0379] 含有粉末P和Q的电池以1200mAh/g硅的恒定容量循环, 直至放电电压最终值达到4.3V, 在这点, 不再能够保持1200mAh/g的容量。关于粉末P和Q, 可以看到, 具有为1.4的BET/PMF比率的粉末P可以在1200mAh/g的容量被循环, 循环次数为粉末Q(具有高于3的BET/PMF比率)的两倍。

[0380] 参照图18,本发明的发明人发现了侵蚀的硅带柱状物的粒子的第一循环损失和BET之间的线性关系。不希望受拘于任何理论,据信如果每单位质量的表面积过大,则每单位质量的充电容量和/或循环寿命可能由于在活性材料表面上氧化物和/或SEI层的过量形成而降低。本发明的发明人发现了,在BET和PMF之间的非线性关系,使得优选的BET/PMF比率低于3。

#### [0381] 实施例9

[0382] 如在实施例8中制备并测试带柱状物的粒子、含有该粒子的复合材料电极和含有该电极的电池,除了电池在每个循环被锂化和脱锂至最大充电/放电容量,而不是在固定的电压上下限之间或在固定的充电容量(如在之前的实施例中的),以使当核和柱状物都完全锂化时活性硅的机械应力最大化。

[0383] 在表6中提供结果。

[0384] 表6

[0385]

| 柱状<br>物产<br>物 | D10/<br>50/90 | BET<br>(m <sup>2</sup> /g) | PMF<br>(%) | BET/<br>PMF | 到 60%初<br>始电 容<br>(第 2 次循<br>环) 的 循<br>环次数 | 到 70%初<br>始电 容(第<br>2 次循环)<br>的 循 环 次<br>数 | 初 始 电<br>容 (第 2<br>次循环)<br>mAh/g | FCL<br>(%) | 从第 3 次<br>循环到结<br>束的平均<br>效率 |
|---------------|---------------|----------------------------|------------|-------------|--|--|----------------------------------|------------|------------------------------|
| O<br>(比较例)    | 2.5/4.7/9.6   | 40.3                       | 0          | $\infty$    | 60   | 43   | 3660                             | 14         | 99.06                        |
| S             | 2.8/4.6/7.8   | 14                         | 37         | 0.64        | 215  | 133  | 3706                             | 13         | 99.40                        |
| T             | 2.8/4.6/7.4   | 18.9                       | 42         | 0.7         | >250                                       | 84   | 3341                             | 12         | 99.17                        |
| U             | 2.6/4.6/7.3   | 23                         | 41         | 0.88        | 272  | 163  | 2263                             | 17         | 98.65                        |
| V             | 2.6/4.3/6.9   | 16.9                       | 29         | 0.83        | 226  | 118  | 2968                             | 13         | 99.19                        |
| W             | 6.9/11.3/18.4 | 19.3                       | 33         | 0.92        | 130  | 38   | 2919                             | 10         | 99.36                        |

[0386] 为了比较的目的,使用粉末O。如上所述,控制银成核的密度,以形成含有互连的孔的粒子的粉末O,所述孔延伸进入硅原材料表面,而不是从硅的被侵蚀表面延伸出的柱状物。

[0387] 图19是粉末S的SEM图像,显示了从粒子核延伸出的柱状物。

[0388] 如实施例6,多孔的无柱状物粒子(粉末O)提供比带柱状物的粒子显著更差的性能。

[0389] 尽管粉末W降低到70%初始容量的循环次数小于无柱状物粉末O的循环次数,但带柱状物的粉末W降低到60%容量的循环次数高得多。不希望受拘于任何理论,据信此相对短的降至70%容量的循环次数是由于粉末W的相对大的粒子的核的锂化导致的。

[0390] 实施例10

[0391] 如在实施例8中,制备带柱状物的粒子且制备并测试装置,其中电池在固定的1200mAh/g硅的容量循环。从与用于粉末B的相同的原材料,制备具有不同BET/PMF比率的带柱状物的粒子。

[0392] 如在表7中所示,对于具有低于3的BET/PMF比率的带柱状物的粉末Y和Z,相对于具有高于3的BET/PMF比率的粉末X,在第三次至第五十次充电-放电循环期间的平均效率更高,且第一循环容量损失更低。

[0393] 表7

[0394]

| 带柱状物<br>的产物 | BET<br>(m <sup>2</sup> /g) | 修正的<br>PMF(%) | BET/<br>PMF | FCL<br>(%) | 在 3-50 次循<br>环期间的平<br>均效率 |
|-------------|----------------------------|---------------|-------------|------------|---------------------------|
| X           | 75                         | 24            | 3.125       | 21%        | 99.63%                    |
| Y           | 38.4                       | 22            | 1.74        | 17%        | 99.76%                    |
| Z           | 9.3                        | 23            | 0.4         | 11.5%      | 99.87%                    |

[0395] 尽管已经根据具体的示例性实施方案描述了本发明,应当理解,在不隔离在以下权利要求书中所述的本发明范围的情况下,本文公开的特征的各种修改、变更和/或组合对本领域技术人员是显然的。

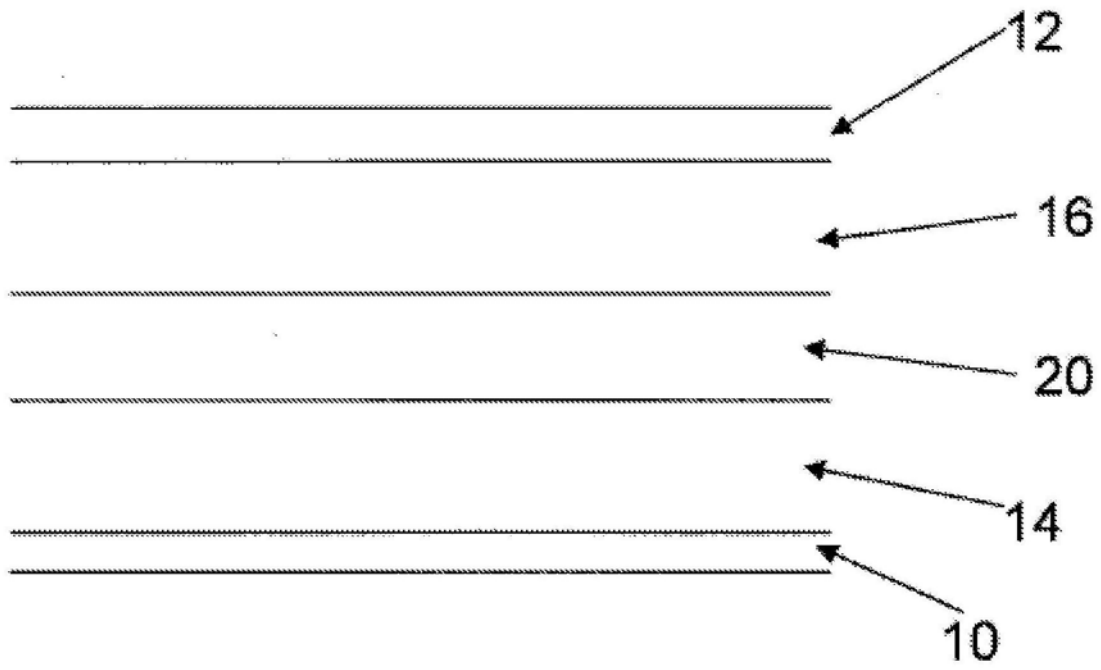


图1

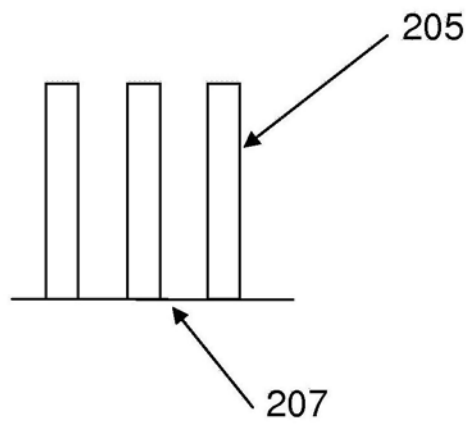


图2A

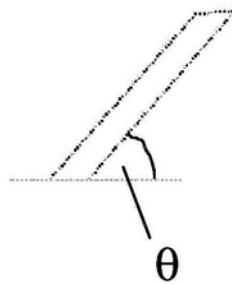


图2B

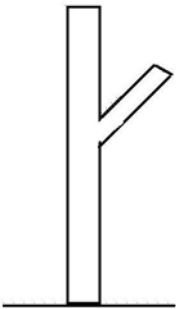


图2C

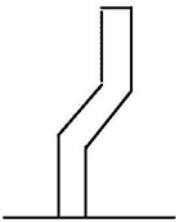


图2D

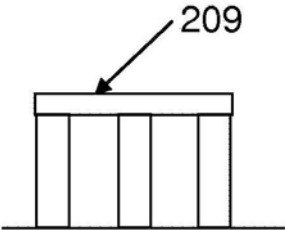


图2E

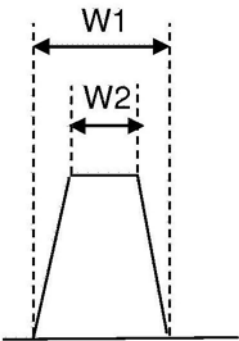


图2F

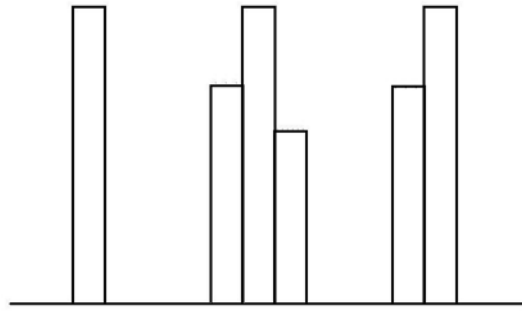


图2G

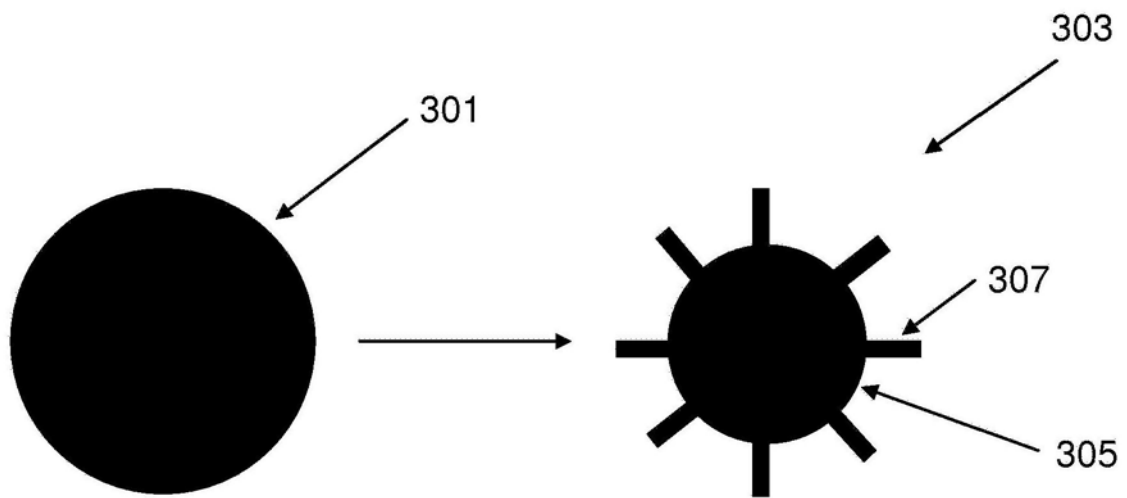


图3A

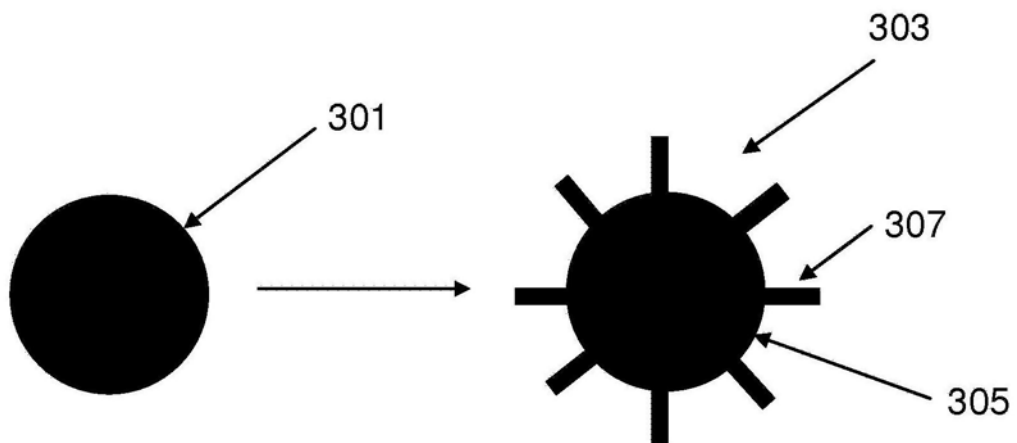


图3B

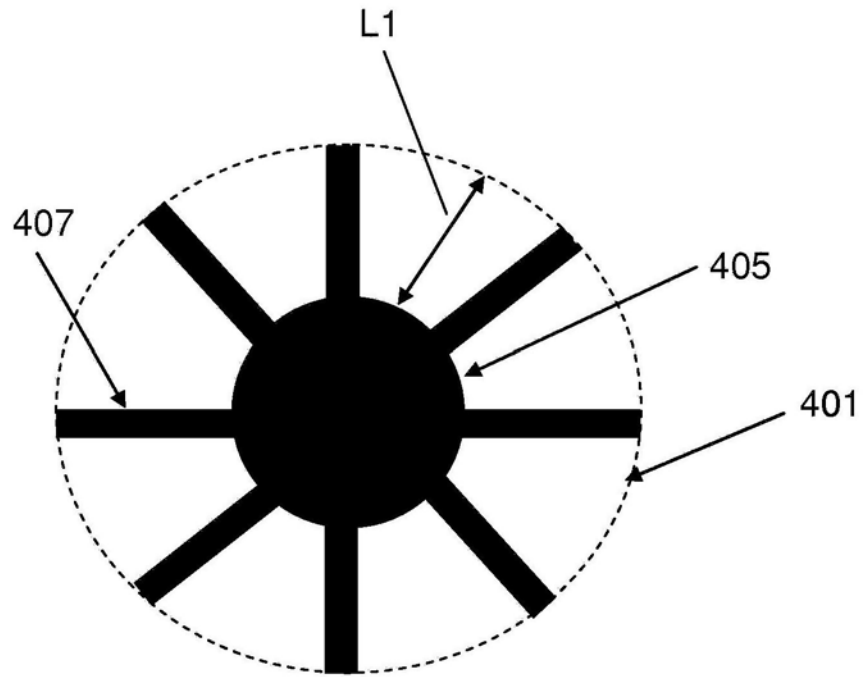


图4A

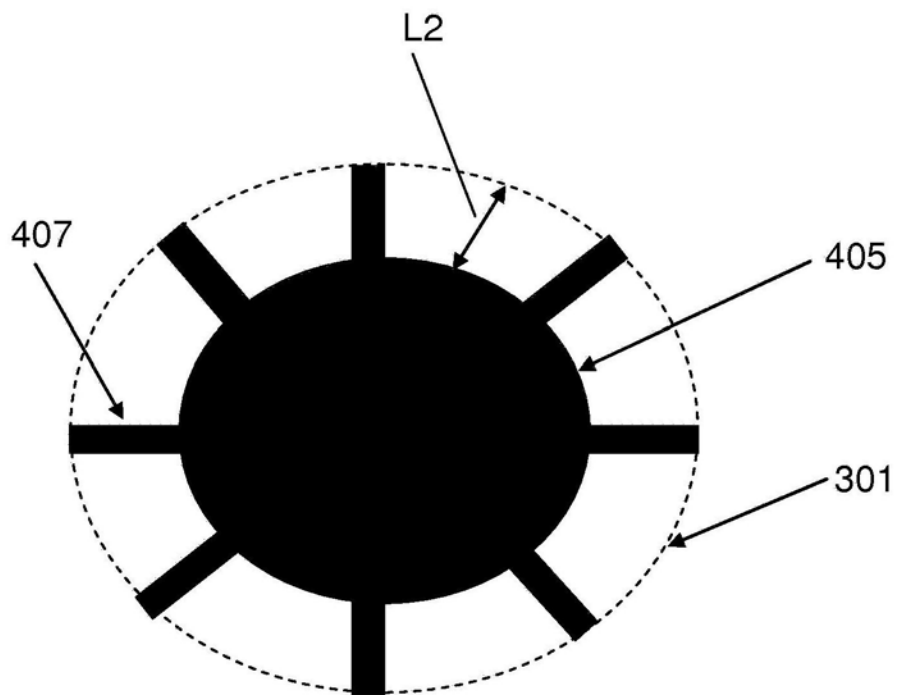


图4B

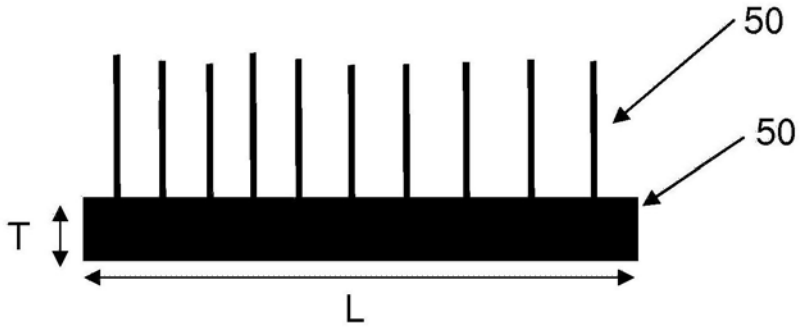


图5A

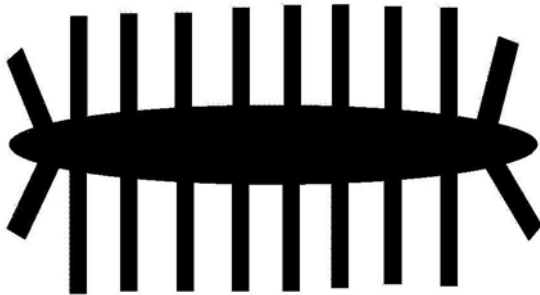


图5B

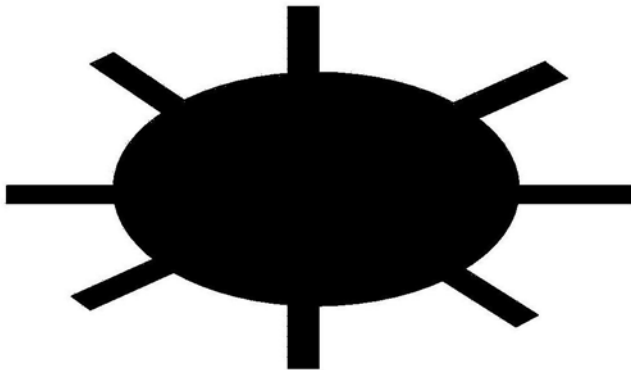


图5C



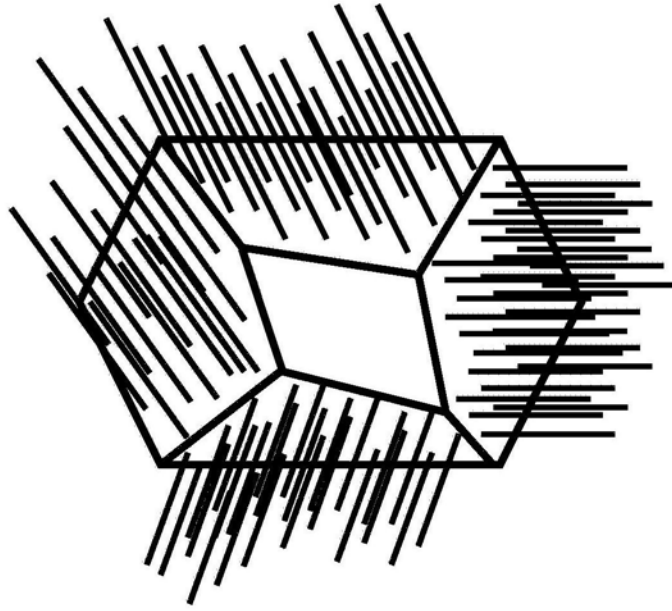


图5D

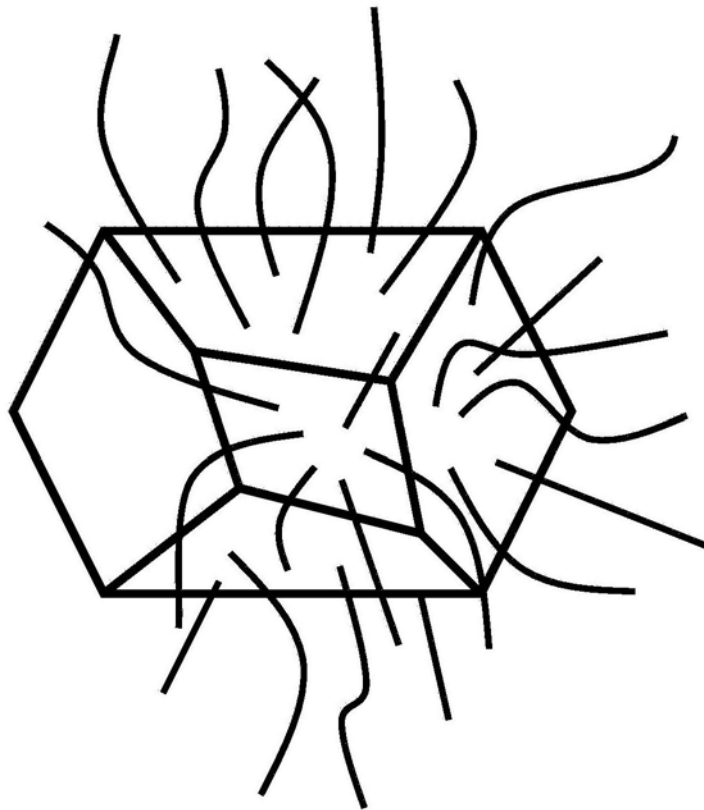


图5E

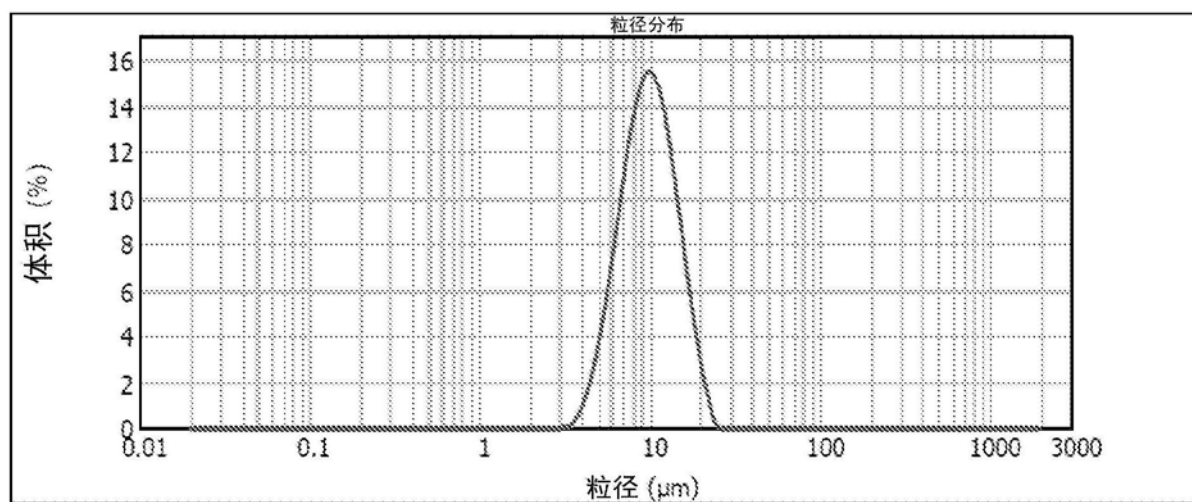


图6

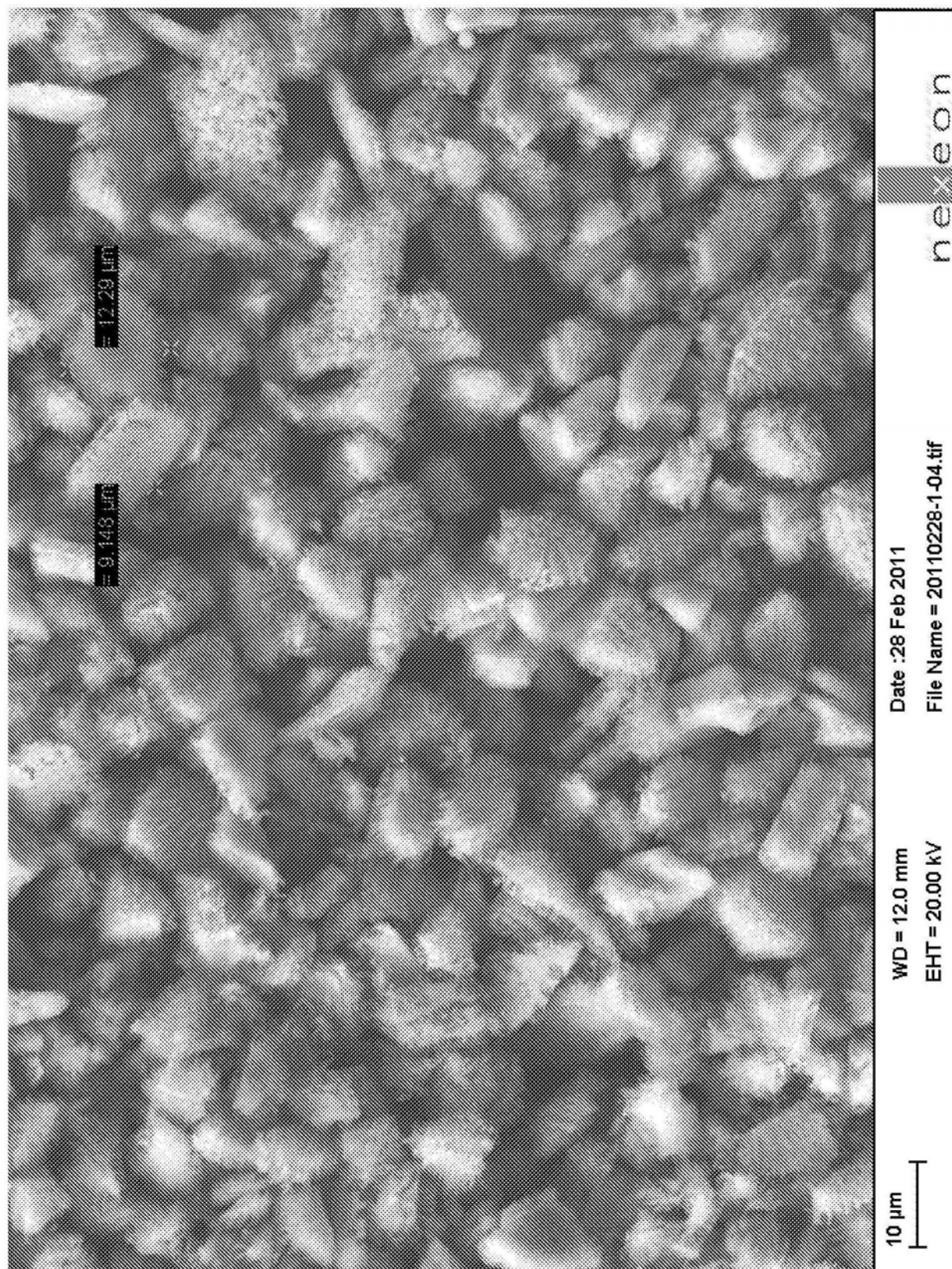


图7

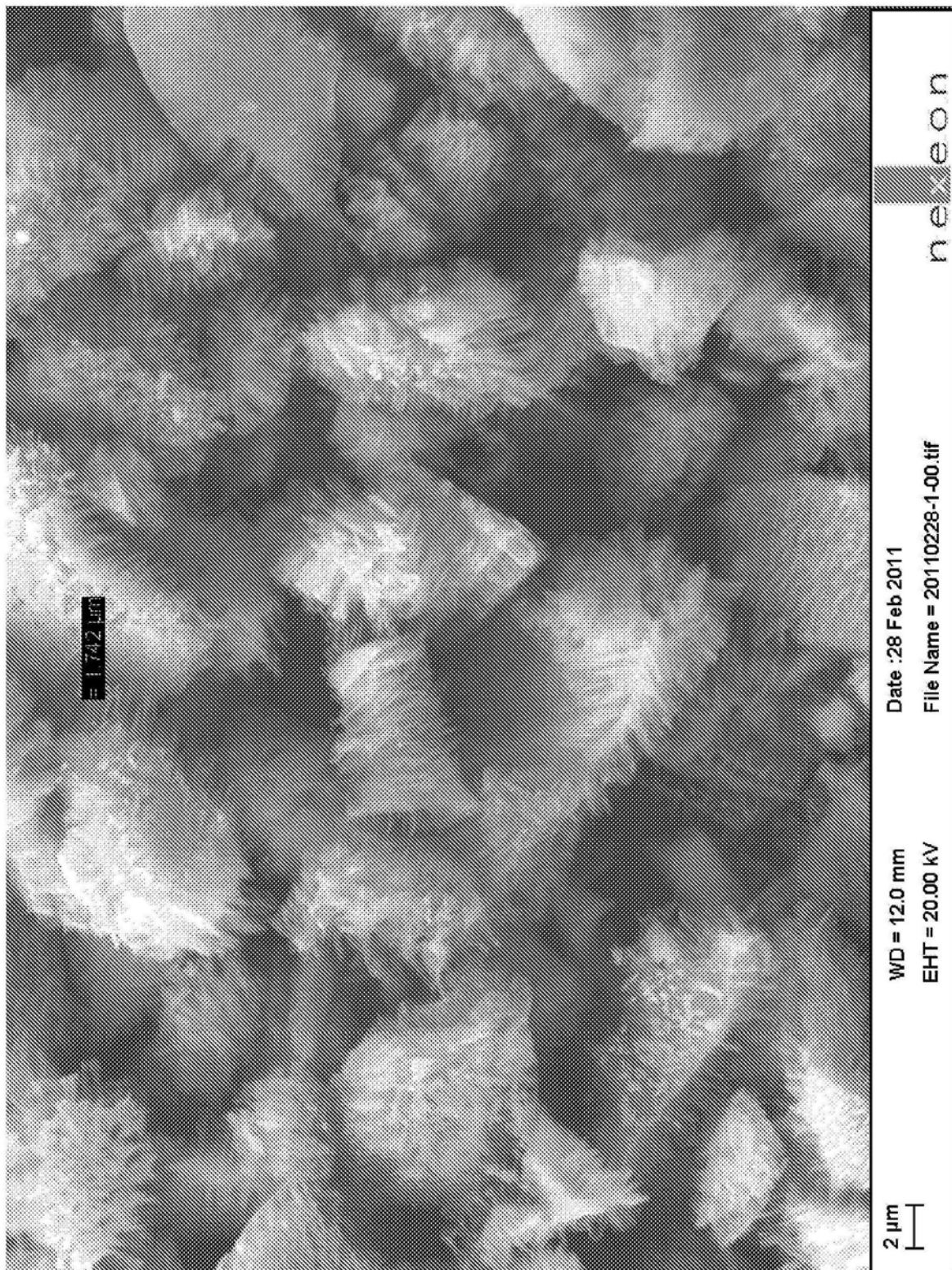


图8

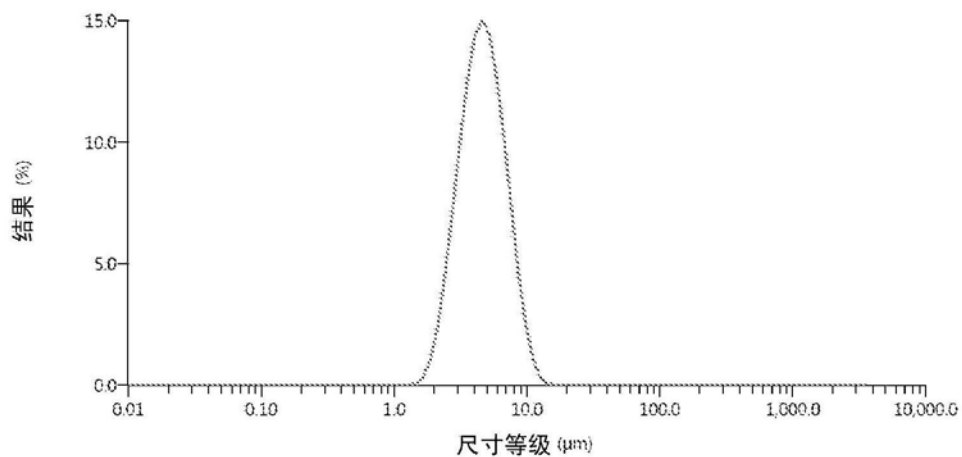


图9

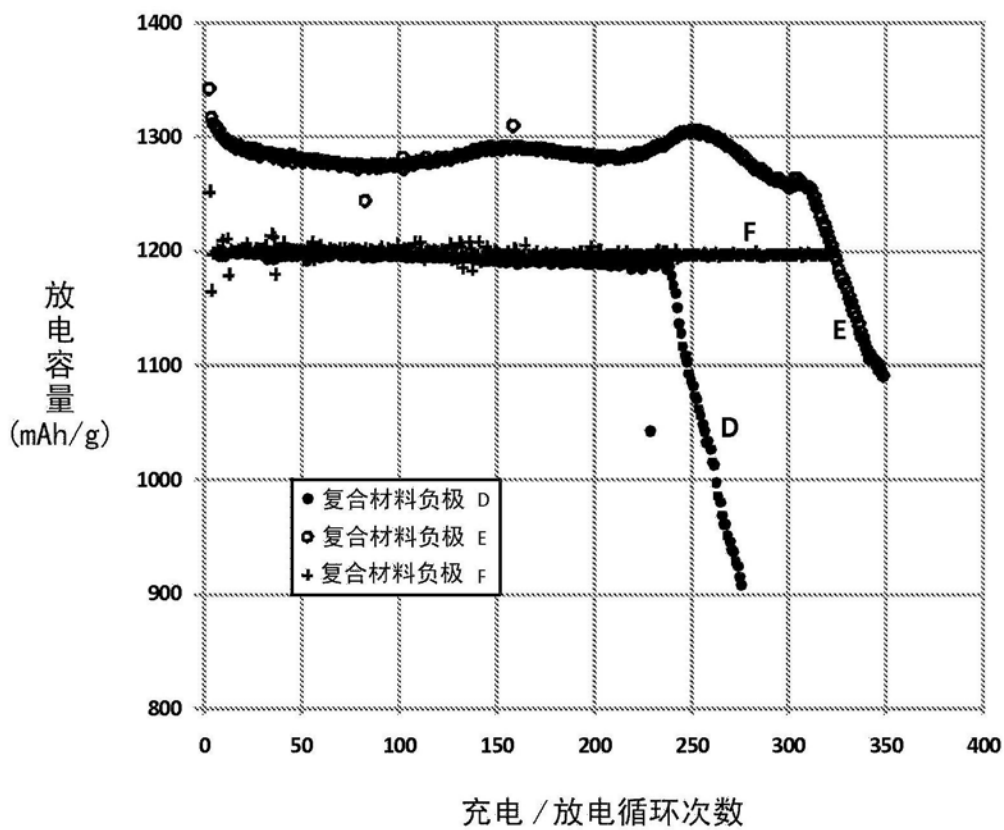


图10



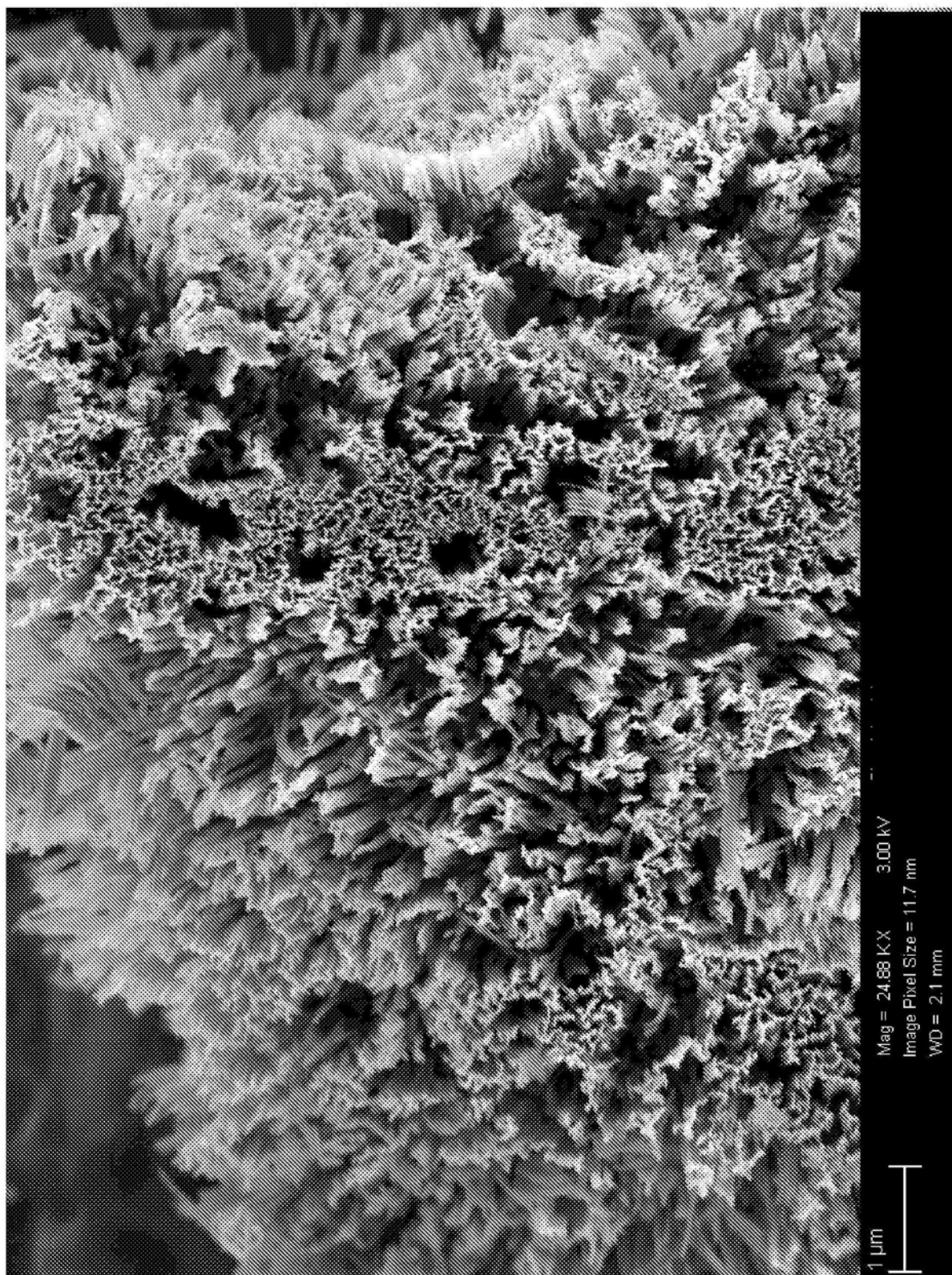


图11

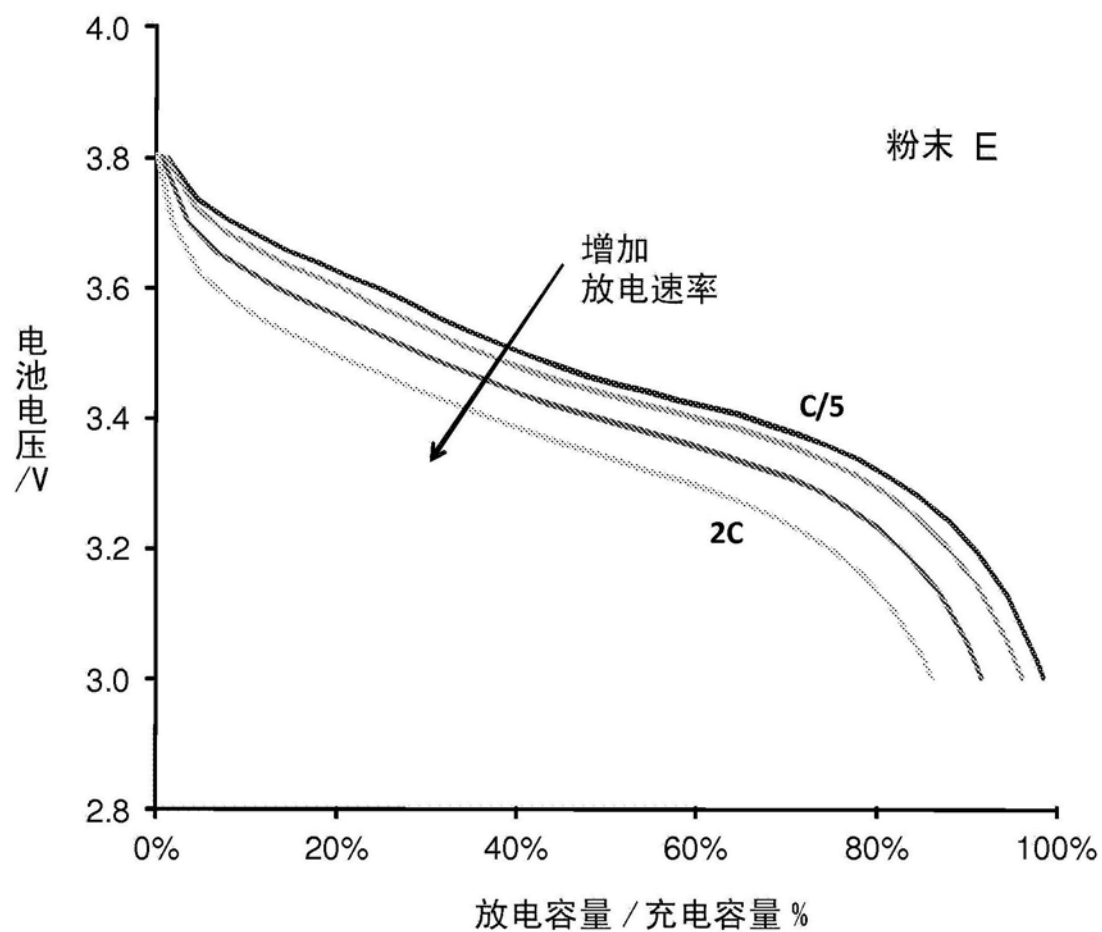


图12

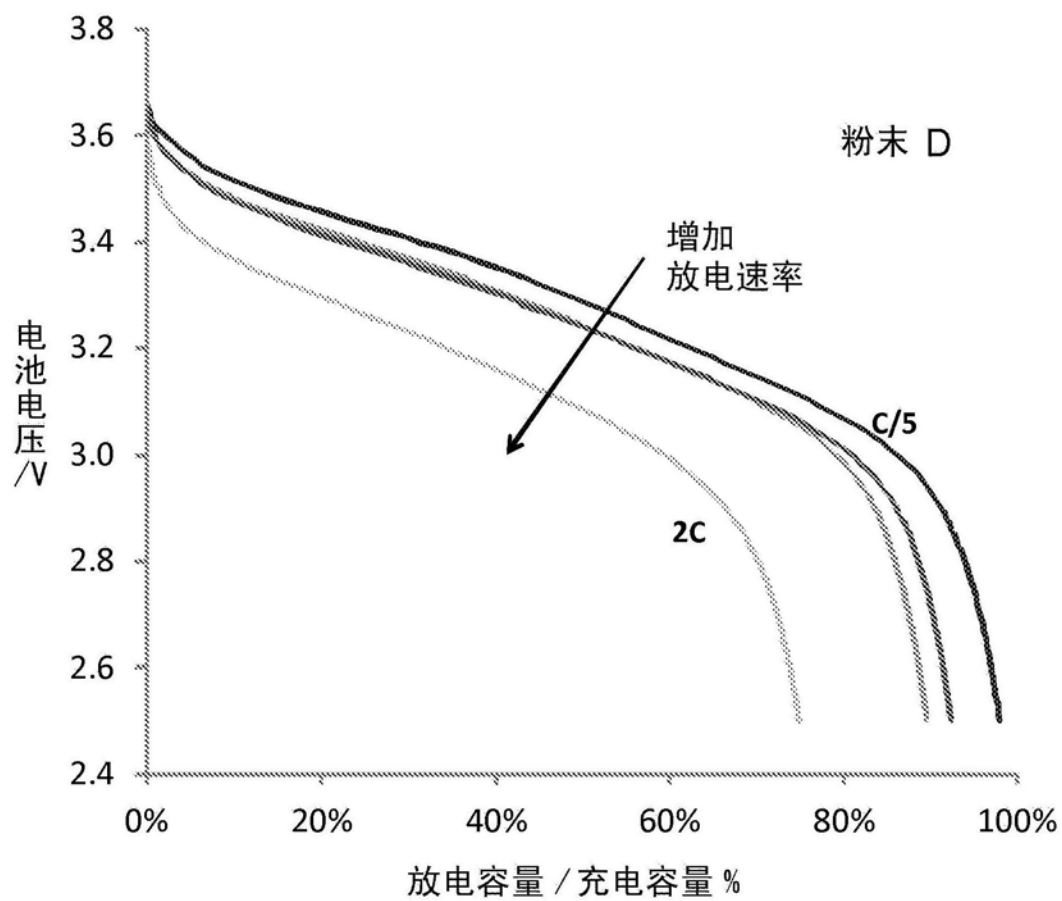


图13



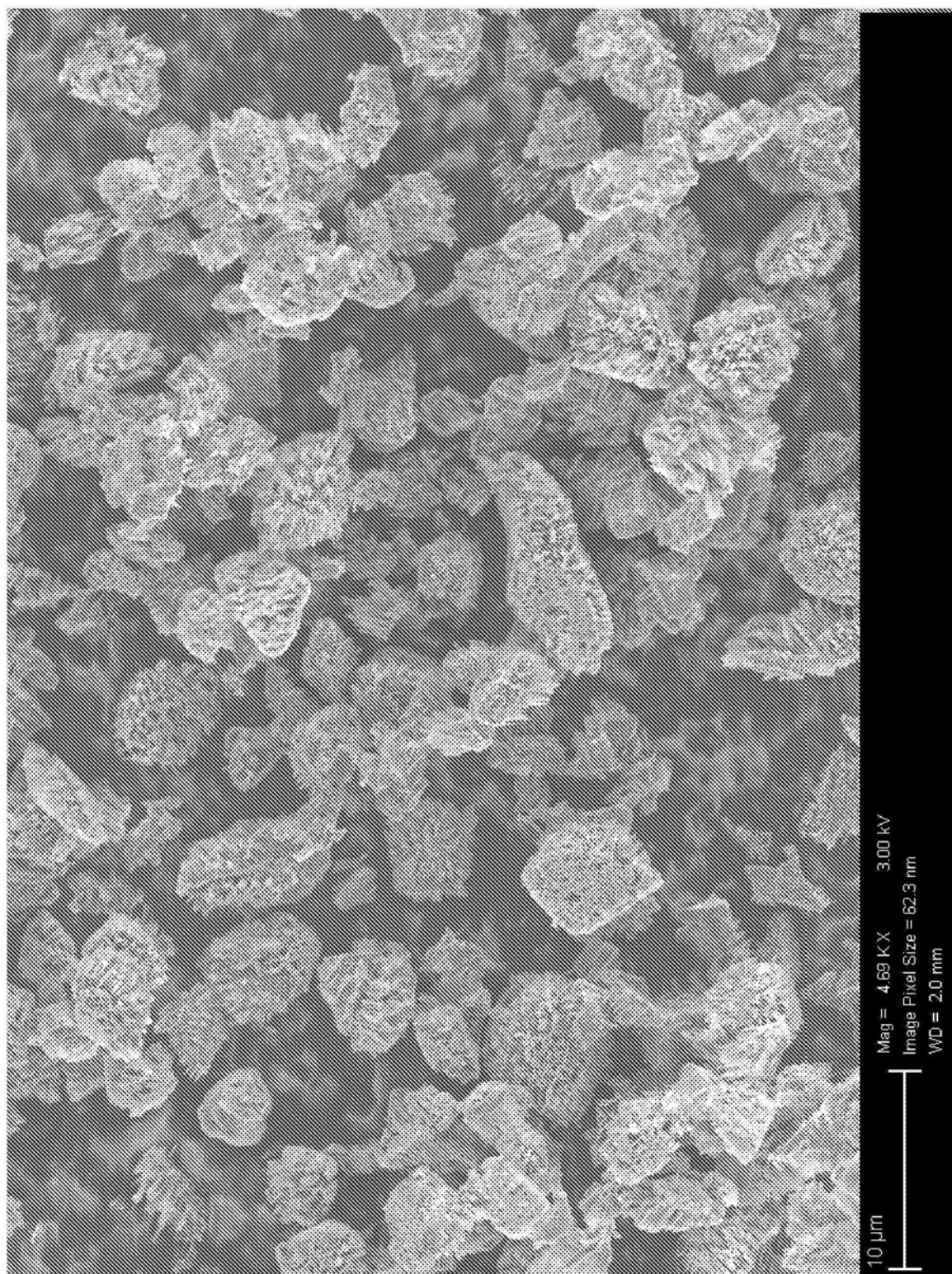


图14

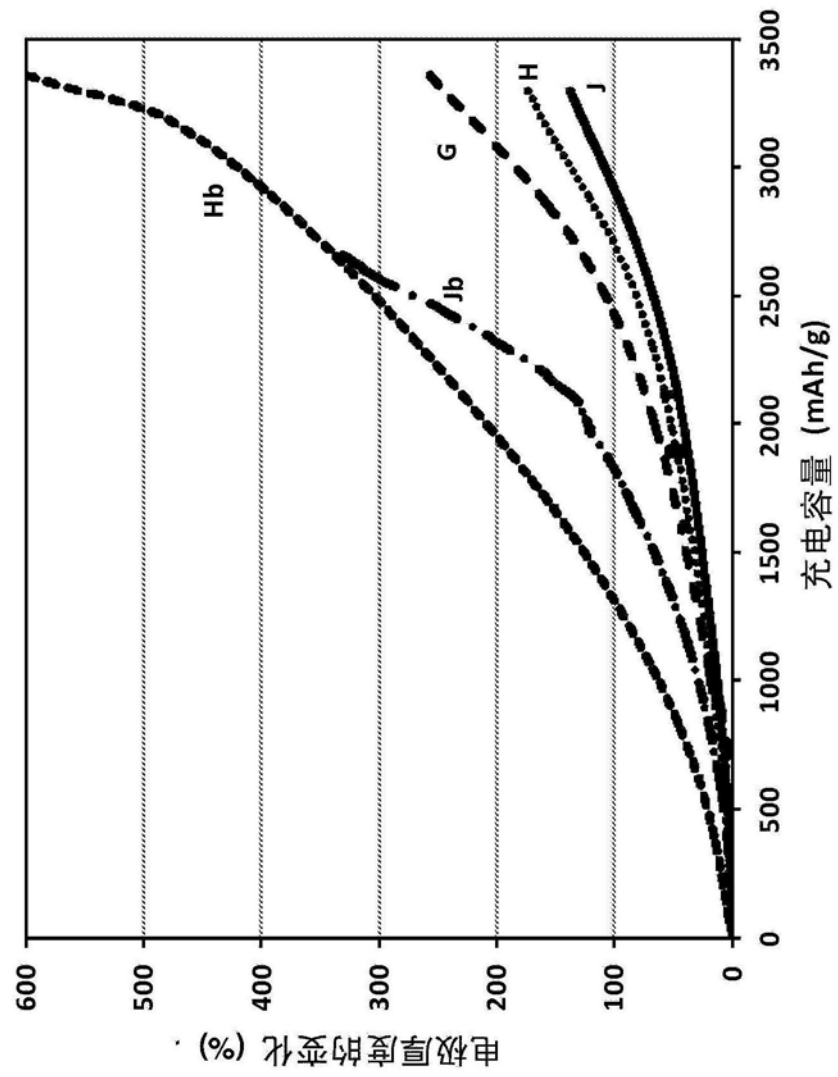


图15

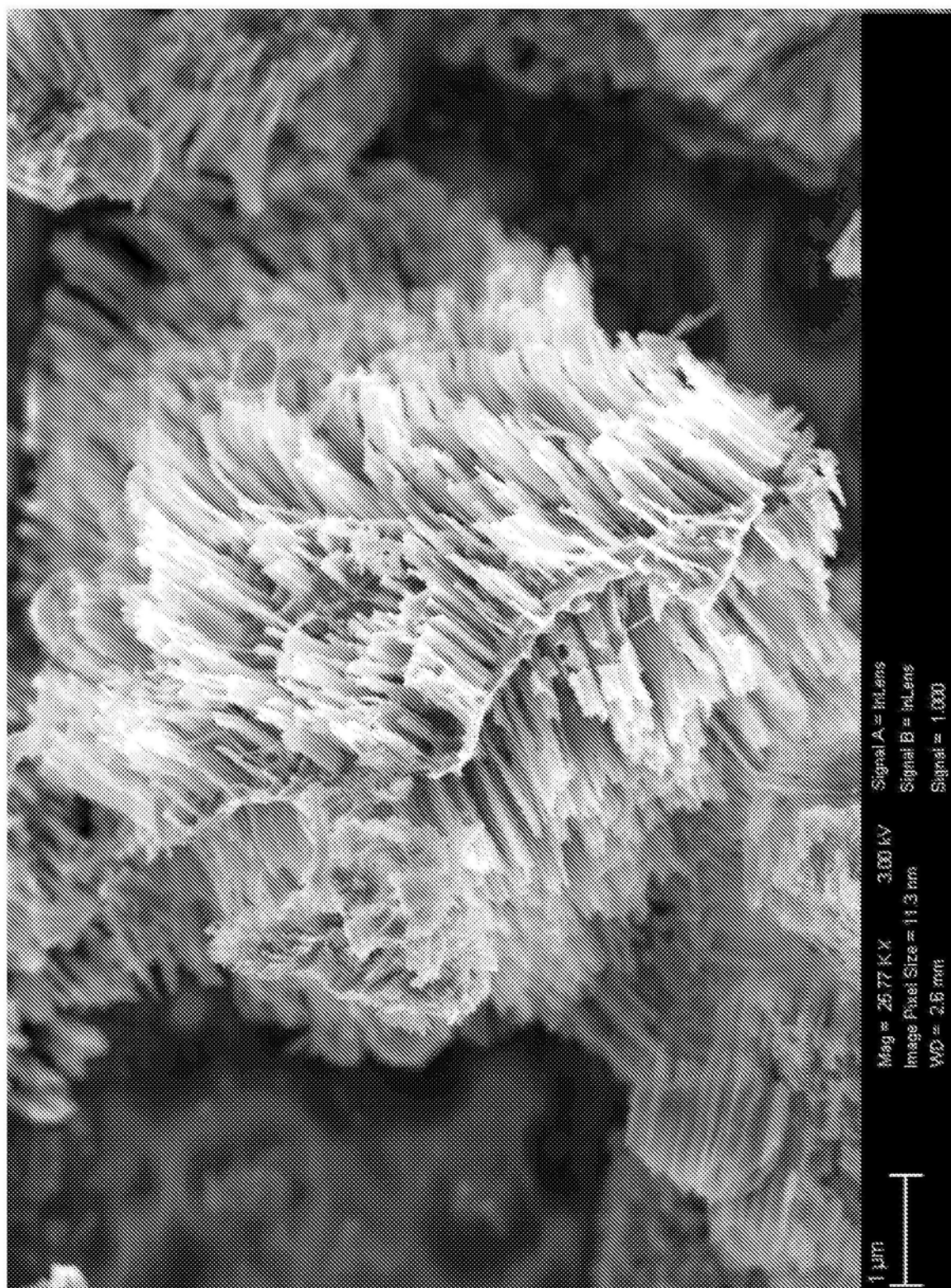


图16A

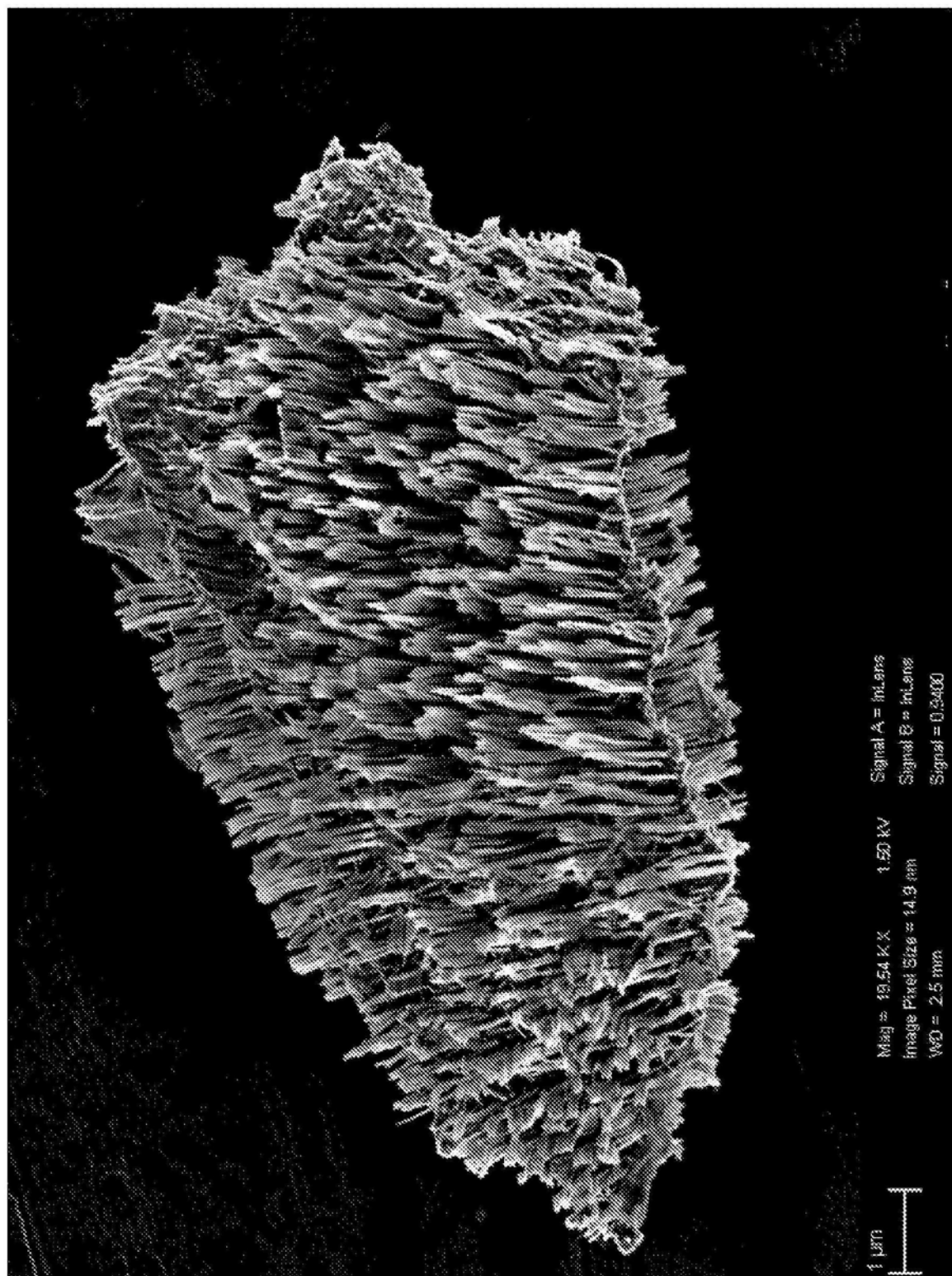


图16B



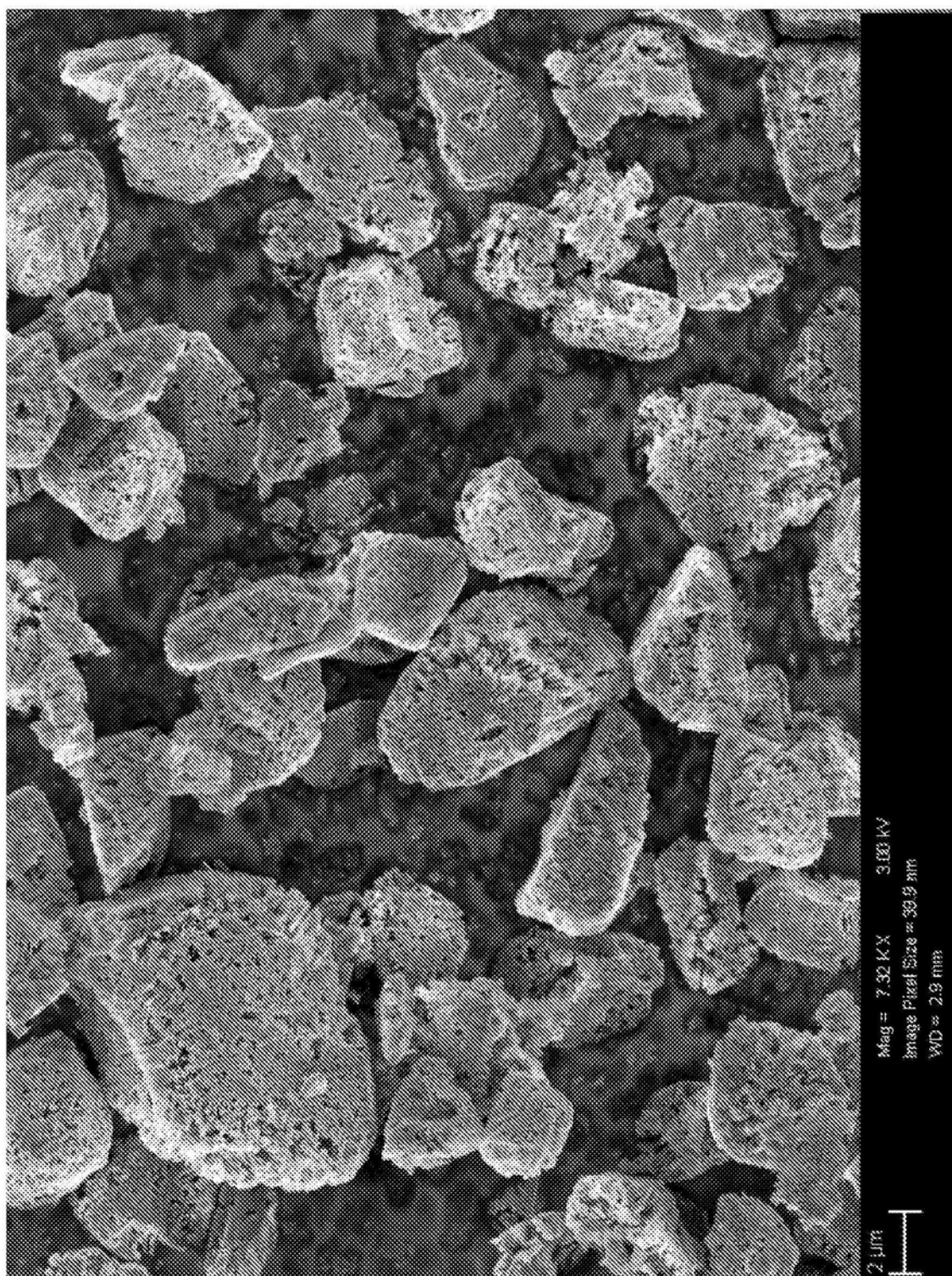


图17

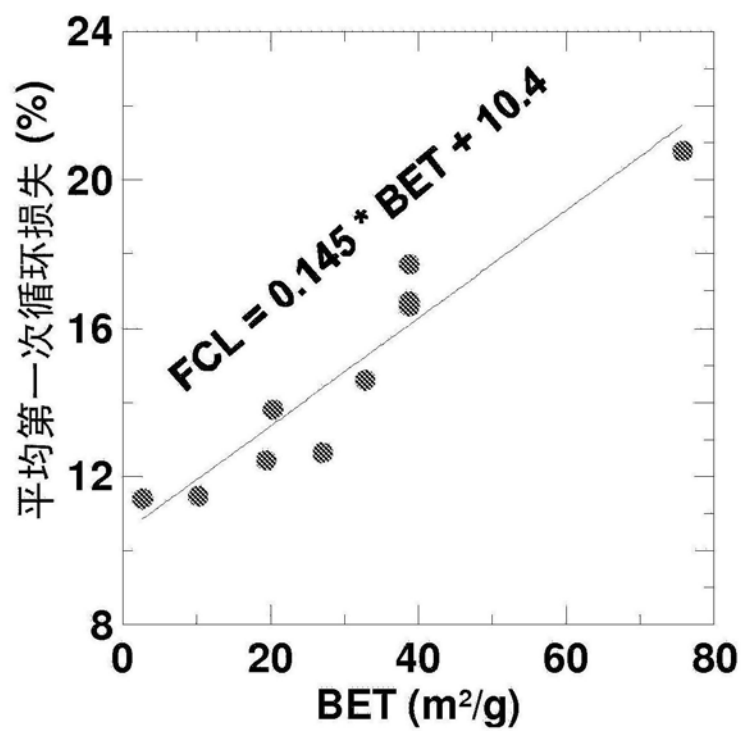


图18

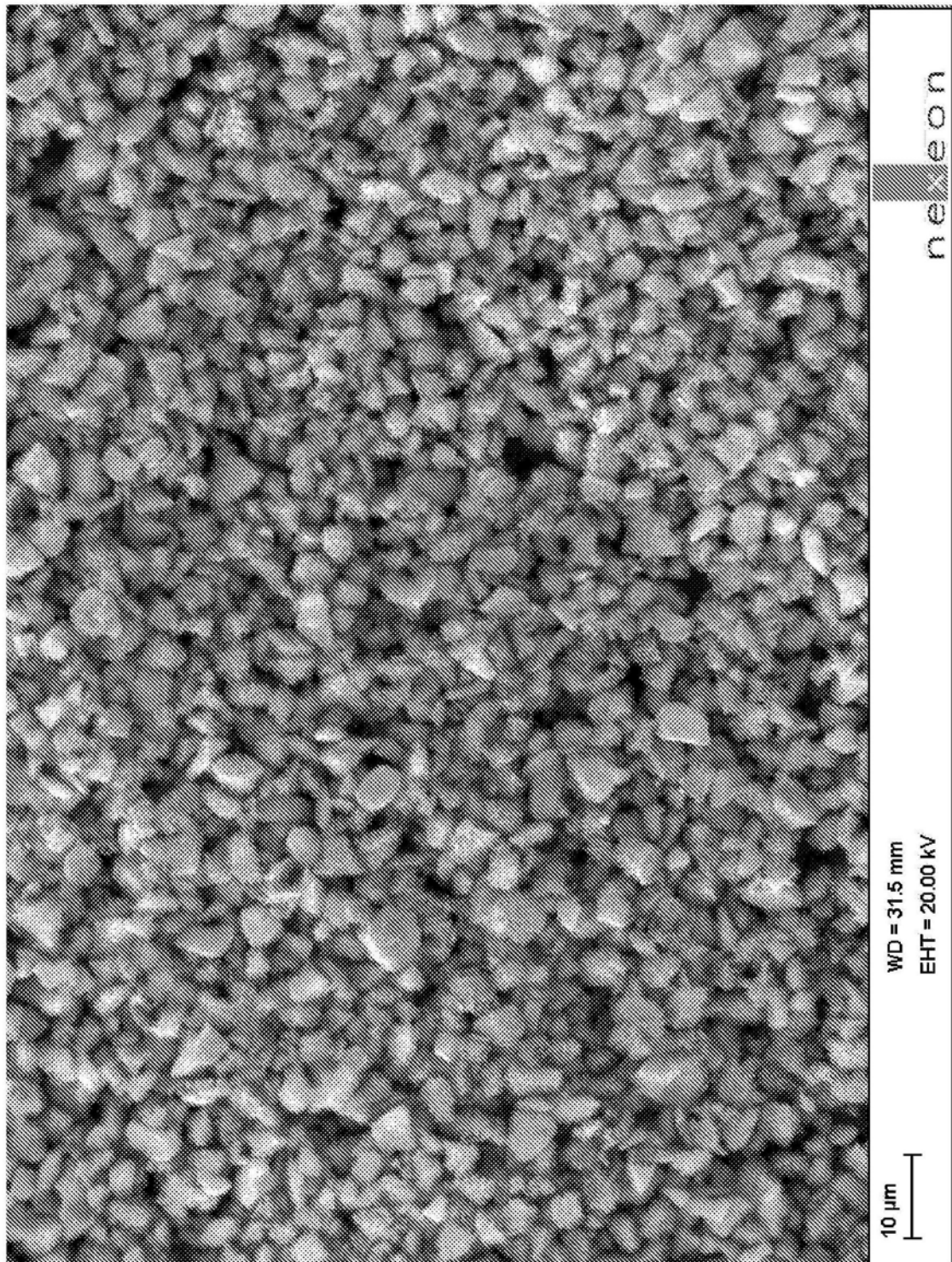


图19