



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201345028 A

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：102103465

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 30 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/38 (2006.01)*

(30)優先權：2012/01/30 英國 1201541.8

2012/01/30 英國 1201540.0

(71)申請人：尼克席恩公司 (英國) NEXEON LIMITED (GB)

英國

(72)發明人：阿德撒拉 曼督 伊耳賽德 ABDELSALAM, MAMDOUH ELSAYED (EG) ; 庫瓦
法茲里 COOWAR, FAZLIL (FR)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：10 共 48 頁

(54)名稱

組成物

COMPOSITION

(57)摘要

一種組成物，其包含至少 50 重量%之第一微粒電活性材料及 3-15 重量%之包含延長碳奈米結構及碳黑之碳添加劑混合物，其中：該延長碳奈米結構包含至少一種第一延長碳奈米結構材料及一種不同之第二延長碳奈米結構材料，且該延長碳奈米結構：碳黑之重量比係在 3：1 至 20：1 的範圍內。

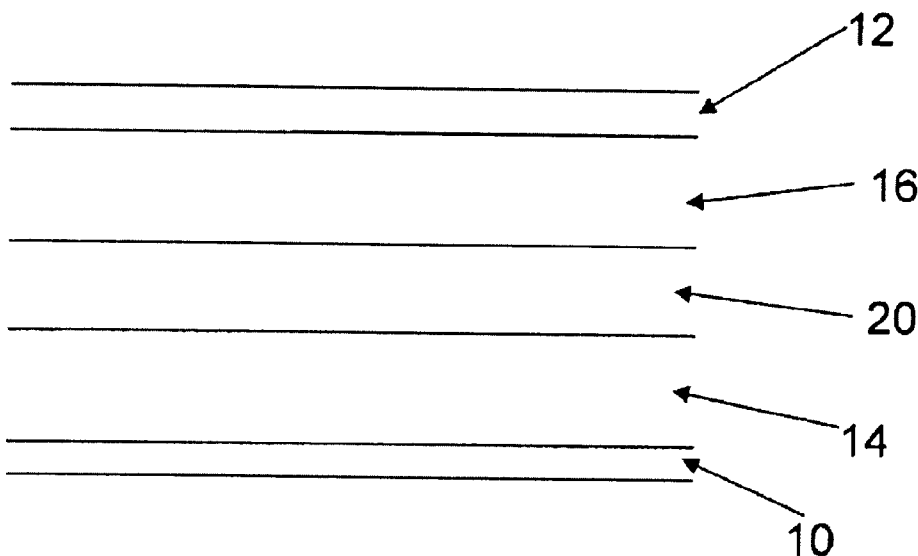


圖1



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201345028 A

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：102103465

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 30 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/38 (2006.01)*

(30)優先權：2012/01/30 英國 1201541.8

2012/01/30 英國 1201540.0

(71)申請人：尼克席恩公司 (英國) NEXEON LIMITED (GB)

英國

(72)發明人：阿德撒拉 曼督 伊耳賽德 ABDELSALAM, MAMDOUH ELSAYED (EG) ; 庫瓦
法茲里 COOWAR, FAZLIL (FR)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：10 共 48 頁

(54)名稱

組成物

COMPOSITION

(57)摘要

一種組成物，其包含至少 50 重量%之第一微粒電活性材料及 3-15 重量%之包含延長碳奈米結構及碳黑之碳添加劑混合物，其中：該延長碳奈米結構包含至少一種第一延長碳奈米結構材料及一種不同之第二延長碳奈米結構材料，且該延長碳奈米結構：碳黑之重量比係在 3：1 至 20：1 的範圍內。

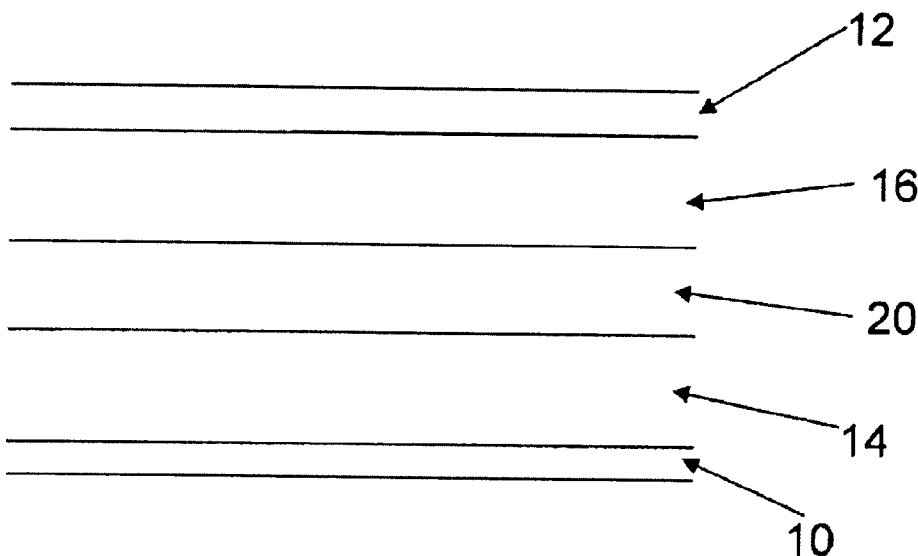


圖1

發明摘要

※ 申請案號： 102103465

※ 申請日： 102.1.30

※IPC 分類： H01M 4/38 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

組成物

Composition

【中文】

組成物

一種組成物，其包含至少 50 重量%之第一微粒電活性材料及 3-15 重量%之包含延長碳奈米結構及碳黑之碳添加劑混合物，其中：

該延長碳奈米結構包含至少一種第一延長碳奈米結構材料及一種不同之第二延長碳奈米結構材料，且該延長碳奈米結構：碳黑之重量比係在 3：1 至 20：1 的範圍內。

【英文】

Composition

A composition comprising at least 50 weight % of a first particulate electroactive material and 3-15 weight % of a carbon additives mixture comprising elongate carbon nanostructures and carbon black, wherein:

the elongate carbon nanostructures comprise at least a first elongate carbon nanostructure material and a different second elongate carbon nanostructure material; and

the elongate carbon nanostructures : carbon black weight ratio is in the range 3 : 1 to 20 : 1.

201345028

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

組成物

Composition

【技術領域】

【0001】 本發明係關於包含電活性材料之粒子及添加劑之組成物，及該組成物在包括燃料電池及可充電金屬離子電池等裝置中的用途。

【先前技術】

【0002】 可充電金屬-離子電池，例如鋰離子電池，係廣泛地使用在攜帶型電子裝置，諸如行動電話和膝上型電腦，且在電動車或油電混合車上發展出更多的應用。

【0003】 可充電金屬離子電池具有可釋放和再注入金屬離子的陽極層和陰極層，及在該陽極和陰極層間的電解質。當電池槽完全充電時，金屬離子係藉由電解質從含有金屬離子的陰極層傳輸到陽極層。在鋰離子電池的石墨基的陽極層之例子中，鋰係與石墨反應以製造化合物 Li_xC_6 ($0 \leq x \leq 1$)。作為複合陽極層中的電化學活性材料，石墨係具有 372 mAh/g 之最大容量。

【0004】 亦已知可具有比石墨大的容量之矽基活性陽極材料的用途。

【0005】 WO2009/010758 揭示矽粉末的蝕刻以製造用於鋰離子電池的矽材料。

【0006】 Xiao 等人在 J. Electrochem. Soc., Volume 157, Issue 10, pp. A1047-A1051 (2010)，「用於鋰離子電池的矽陽極之穩定化(Stabilization of Silicon Anode for Li-ion Batteries)」中揭示包含矽粒子及碳黑(Ketjenblack carbon)之陽極。

【0007】 Lestriez 等人在 *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol.12, Issue 4, pp. A76-A80 (2009) ,「用於高能量 Si 負電極之橋接碳奈米管及奈米纖維之分層且有彈力的導電網絡(Hierarchical and Resilient Conductive Network of Bridged Carbon Nanotubes and Nanofibers for High-Energy Si Negative Electrodes)」中揭示包含多壁碳奈米管及氣相生長奈米纖維的複合電極。

【0008】 US2011/163274 揭示矽的電極複合物、碳奈米管及碳奈米纖維。

【0009】 本發明的一個目標係提供用於可維持高容量之金屬離子電池的陽極組成物。

【0010】 本發明的另一個目標係提供用來自漿液形成金屬離子電池之陽極的組成物。

【發明內容】

【0011】 在第一態樣中，本發明提供一種組成物，其包含至少 50 重量%之第一微粒電活性材料及至少 3-15 重量%之包含延長碳奈米結構及碳黑之碳添加劑，其中，該延長碳奈米結構包含至少一種第一延長碳奈米結構材料及一種第二延長碳奈米結構材料，且該延長碳奈米結構：碳黑之重量比係在 3：1 至 20：1 的範圍內。

【0012】 視需要，該第一微粒電活性材料為含矽材料。

【0013】 視需要，該組成物包含至多 80 wt%，視需要 60-80 wt%之第一微粒電活性材料。

【0014】 視需要，該第一微粒電活性材料包含具有粒子核心及自粒子核心延伸之電活性柱狀物之粒子。

【0015】 視需要，該含矽粒子的柱狀物為矽柱狀物。

【0016】 視需要，該含矽粒子的核心包含矽。

【0017】 視需要，該含矽粒子基本上由 n-或 p-摻雜矽組成且其中該

柱狀物與核心係構成整體。

【0018】 視需要，該第一延長奈米結構具有至少 100 nm 的中數平均直徑(mean average diameter)。

【0019】 視需要，該第二延長碳奈米結構材料具有不超過 90 nm 的中數平均直徑，視需要為範圍在 40-90 nm 內的中數平均直徑。

【0020】 視需要，該第一延長奈米結構：第二延長奈米結構的重量比係在 2.5：1 至 20：1 的範圍內。

【0021】 視需要，該等至少第一及第二延長碳奈米結構各自獨立地具有至少為 50 的縱橫比。

【0022】 視需要，該等第一及第二碳延長奈米結構材料係各自獨立地選自碳奈米管及碳奈米纖維。

【0023】 視需要，該第一碳延長奈米結構材料為奈米纖維且該第二延長碳奈米結構材料為奈米管。

【0024】 視需要，該等至少第一及第二延長碳奈米結構材料係以總量在該組成物的 0.1-15 重量%的範圍內提供。

【0025】 視需要，一或多種該等延長碳奈米結構材料具有官能化之表面，視需要為以含氮基團或含氧基團官能化之表面。

【0026】 視需要，該組成物另外包含石墨。

【0027】 視需要，該石墨係以 1-30wt%，視需要 1-20wt%，視需要 1-15wt%，視需要 1-12wt%，視需要 1-6wt%之量提供於該組成物中。

【0028】 視需要，該組成物包含 3-12 重量%之碳添加劑混合物。

【0029】 視需要，該石墨之微晶長度 L_c 視需要為至少 50 nm，視需要為至少 100 nm。

【0030】 視需要，該碳黑係以該組成物的至少 0.5 wt%，及視需要以該組成物的小於 10 wt%，視需要以該組成物的小於 4 wt%的量提供。

【0031】 在第二態樣中，本發明提供一種金屬-離子電池，其包含陽極、陰極及在該陽極和該陰極間的電解質，其中該陽極包含根據第一態樣之組成物。

【0032】 在第三態樣中，本發明提供一種漿液，其包含根據第一態樣之組成物及至少一種溶劑。

【0033】 在第四態樣中，本發明提供一種形成根據第二態樣之金屬-離子電池之方法，該方法包含藉由將根據第三態樣之漿液沉積於導電材料且蒸發該至少一種溶劑以形成陽極之步驟。

【0034】 在第五態樣中，本發明提供一種組成物，其包含微粒電活性材料、第一延長碳奈米結構材料及第二延長碳奈米結構材料，其中該第一延長碳奈米結構材料具有至少 100 nm 的中數平均直徑，該第二延長碳奈米結構材料具有小於 90 nm 的中數平均直徑，且其中該第一微粒電活性材料包含具有粒子核心及自粒子核心延伸之電活性材料之柱狀物的粒子。

【0035】 該第五態樣之組成物的第一微粒電活性材料、第一延長碳奈米結構材料及第二延長碳奈米結構材料可選自本文描述之材料，包括第一態樣中所描述者，且可以本文描述之重量百分比及/或比例提供，包括第一態樣中所描述者。第五態樣的組成物可包含一或多種其他組分，例如黏結劑、碳黑及/或石墨，且該一或多種其他組分可以本文描述之重量百分比及/或比例提供，包括第一態樣中所描述者。

【0036】 在第六態樣中，本發明提供一種組成物，其包含第一微粒電活性材料、第一延長碳奈米結構材料及第二延長碳奈米結構材料，其中該第一延長碳奈米結構材料具有至少 100 nm 的中數平均直徑，且該第二延長碳奈米結構材料具有範圍在 40-90 nm 內的中數平均直徑。

【0037】 該第六態樣之組成物的第一微粒電活性材料、第一延長碳奈米結構材料及第二延長碳奈米結構材料可選自根據第一態樣描述之材料，

且可以本文描述之重量百分比及/或比例提供，包括第一態樣中所描述者。第六態樣的組成物可包含一或多種其他組分，例如本文描述之黏結劑、碳黑及/或石墨，包括第一態樣中所描述者，且該一或多種其他組分可以本文描述之重量百分比及/或比例提供，包括第一態樣中所描述者。

【0038】 在第七態樣中，本發明提供一種組成物，其包含黏結劑、第一微粒電活性材料及碳添加劑，該碳添加劑包含第一延長碳奈米結構材料、第二延長碳奈米結構材料、石墨及碳黑。

【0039】 該第七態樣之組成物的第一微粒電活性材料、第一延長碳奈米結構材料、第二延長碳奈米結構材料、黏結劑、碳黑及石墨可選自本文描述任何地方之材料，包括根據第一態樣描述之材料，且可以本文描述之重量百分比及/或比例提供，包括第一態樣中所描述者。

【0040】 在第八態樣中，本發明提供一種組成物，其包含黏結劑、第一微粒電活性材料及碳奈米結構添加劑，該碳奈米結構添加劑包含第一延長碳奈米結構材料、第二延長碳奈米結構材料及視需要碳黑，其中該碳奈米結構添加劑形成不多於 10 重量%之該組成物。

【0041】 該第八態樣之組成物的黏結劑、第一微粒電活性材料、第一延長碳奈米結構材料、第二延長碳奈米結構材料及碳黑可選自本文描述的材料，包括第一態樣中所描述者，且可以本文描述之重量百分比及/或比例提供，包括第一態樣中所描述者，其限制條件為該碳奈米結構添加劑形成不多於 10 重量%之該組成物。第八態樣的組成物可包含一或多種其他組分，例如本文描述之石墨，包括第一態樣中所描述者，且該一或多種其他組分可以本文描述之重量百分比及/或比例提供，包括第一態樣中所描述者。

【0042】 在第九態樣中，本發明提供一種組成物，其包含黏結劑、第一微粒電活性材料及至少一種延長碳奈米結構材料，其中該延長碳奈米結構材料具有官能化之表面。

【0043】 視需要根據第九態樣，該組成物包含至少兩種延長碳奈米結構材料。該第九態樣中之延長碳奈米結構材料中的一者可為奈米管，且另一者可為奈米纖維。

【0044】 該第九態樣之組成物的黏結劑、第一微粒電活性材料及至少一種或至少兩種延長碳奈米結構材料可選自本文描述的材料，包括第一態樣中所描述者，且可以本文描述之重量百分比及/或比例提供，包括第一態樣中所描述者。第九態樣的組成物可包含一或多種其他組分，例如本文描述之碳黑及/或石墨，包括第一態樣中所描述者，且該一或多種其他組分可以本文描述之重量百分比及/或比例提供，包括第一態樣中所描述者。

【0045】 該第五至第九態樣的組成物可呈漿液提供，且可用於形成能量儲存裝置，例如本文描述的可充電金屬離子電池，包括第一態樣中所描述者。

【0046】 本文描述的組成物中組分的重量百分比係該等組分在含有所有該組成物的該等組分之多孔或非多孔固體組成物中的重量百分比。在包含組成物的漿液的例子中，應了解該漿液的一或多種溶劑的重量並不形成本文描述的該組成物重量的一部分。

【圖式簡單說明】

【0047】 關於該等圖式，本發明將更仔細描述，其中：

【0048】 圖 1 圖形例示根據本發明一個具體實例的金屬離子電池；

【0049】 圖 2 圖形例示根據本發明一個具體實例的複合電極；

【0050】 圖 3A 圖形例示藉由蝕刻製程形成柱狀粒子的方法；

【0051】 圖 3B 圖形例示藉由在核心生長柱狀物形成柱狀粒子的方法；

【0052】 圖 4A 係根據本發明一個具體實例的組成物的掃描式電子顯微鏡圖像；

【0053】 圖 4B 係圖 4A 圖像一個區域的放大圖；

【0054】 圖 4C 係圖 4B 圖像一個區域的放大圖；

【0055】 圖 5 例示對於根據本發明具體實例的電池及比較裝置之特定放電容量作為循環數及電池電極容量密度 mAh/cm^2 產物的函數的變化；

【0056】 圖 6A 例示對於根據本發明具體實例的電池之電極容量密度隨循環數的變化；

【0057】 圖 6B 例示對於圖 6A 的電池之充電終止電壓隨循環數的變化；

【0058】 圖 7A 例示對於根據本發明具體實例的電池之電極容量密度隨循環數的變化；

【0059】 圖 7B 例示對於圖 7A 的電池之充電終止電壓隨循環數的變化；

【0060】 圖 8-10 例示對於根據本發明其他具體實例的電池之電極容量密度 mAh/cm^2 隨循環數的變化。

【實施方式】

【0061】 可充電金屬離子電池槽的結構係顯示於圖 1，其並沒有敘明比例尺。電池槽包括單一電池，但亦包括多於一個電池。該電池較佳係鋰離子電池，但也可以是另一金屬離子電池，例如鈉離子及鎂離子。

【0062】 電池槽包括陽極之電流收集器 10，例如銅，及陰極之電流收集器 12，例如鋁，其皆適當地外部連接至負載或再充電源。包含活性矽粒子 14 之複合陽極層覆蓋該電流收集器 10 且含金屬氧化物基的複合陰極層 16 覆蓋該電流收集器 12(為避免任何疑義，本說明書中使用之術語「陽極」及「陰極」如同在將電池槽跨越負載安置之情形下所使用之術語，亦即負極表示陽極且正極表示陰極。本說明書中使用之術語「活性材料」或「電活性材料」應理解為意謂在電池槽充電階段及放電階段期間能夠在結構中

併入並實質上自其中釋放諸如鋰、鈉、鉀、鈣或鎂之金屬離子電荷載流子的材料。該材料較佳能夠併入並釋放鋰。較佳活性材料係在其表面包括具有矽表面之材料，例如矽粒子或具有非矽核心及部分或全部為矽表面之表面的材料之複合物)。

【0063】 該陰極 12 包含可釋放及再吸收鋰離子的材料，該鋰離子為例如鋰基金屬氧化物或磷酸鹽、 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 LiFePO_4 。

【0064】 液體電解質可在陽極和陰極間提供。在圖 1 之實例中，多孔塑膠間隔器或分離器 20 係提供於陽極層 14 與含鋰陰極層 16 之間，且液體電解質材料分散於多孔塑膠間隔器或分離器 20、複合陽極層 14 及複合陰極層 16 內。多孔塑膠間隔器或分離器 20 可用聚合物電解質材料替換，且在此等情況下，聚合物電解質材料存在於複合陽極層 14 及複合陰極層 16 兩者內。該聚合物電解質材料可為固體聚合物電解質或凝膠型聚合物電解質。

【0065】 當將電池槽電池充滿時，鋰已經由電解質自含鋰金屬氧化物陰極層 16 傳輸至陽極層 14 中。

【0066】 根據本發明一具體實例之組成物包含含矽粒子、黏結劑及一或多種添加劑。各添加劑較佳係導電材料。各添加劑可為或不為活性材料。

【0067】 含矽粒子可為結構化粒子。結構化粒子的一種形式為具有核心的粒子，其可包含或不包含矽，該含矽之柱狀物自該核心延伸。結構化粒子的另一種形式係多孔矽，特別是大孔矽，如下列所進一步描述。

【0068】 添加劑可選自：第一延長碳奈米結構、一或多種其他延長碳奈米結構、碳黑粒子，包括乙炔碳及碳黑(ketjen black)粒子，及包含石墨或石墨烯粒子的材料。各延長碳奈米結構較佳係選自奈米管及奈米纖維。本文所用之「奈米結構」材料可意指包含具有至少小於 1 微米，較佳小於 500nm，更佳小於 200nm 的尺寸之材料。

【0069】 關於圖 2，其並沒有敘明比例尺，本發明一個具體實例之組成物包含含矽粒子 201、第一延長奈米結構 203、第二延長奈米結構 205、碳黑粒子 207、石墨粒子 209 及黏結劑 211。圖 2 所例示之該含矽粒子 201 為柱狀粒子，其具有自粒子核心延伸之柱狀物，然而，該等含矽粒子可帶有或不帶有柱狀物。

【0070】 第二延長奈米結構材料會捲入該等柱狀矽粒子的柱狀物中，且各奈米結構會繞著一些或全部一或多種柱狀矽粒子核心的周圍纏繞，且因此可延伸導電性超出柱狀粒子表面及/或降低柱狀粒子表面和其他導電物種的導電屏障，包括黏結劑和其他陽極添加劑。該第二延長奈米結構亦可捲入其他組成物的組分中，例如石墨(若存在的話)。

【0071】 該等含矽粒子 201 的柱狀物或其他結構元素可提供第二延長奈米結構材料 205 的奈米纖維或奈米管的支撐物。

【0072】 第一延長奈米結構材料 203 更大的直徑可使其比第二延長奈米結構材料 205 更剛硬。該第一延長奈米結構材料 203 可在組成物內提供沿著各奈米結構長度延伸之導電途徑。該等導電途徑可形成用於介於含矽粒子 201 間的導電橋聯及介於含矽粒子 201 和其他複合物中的組分，例如石墨粒子 209，的網絡或支撐。

【0073】 本發明之組成物可包括僅兩種不同之延長奈米結構材料，例如圖 2 所例示，或可包括三種或更多不同延長奈米結構材料。

【0074】 含矽粒子

【0075】 該等含矽粒子可為結構化粒子。結構化粒子包括具有核心和延伸自該核心的柱狀物之粒子，及在粒子表面上具有孔或在整個粒子體積具有孔的粒子。大孔粒子的表面可在粒子表面，其在該材料內可具有至少 50 nm 尺寸的間隔、空隙或通道，具有該粒子材料實質上連續的網絡，該等空隙可存在粒子體積整體或可限制在粒子的區塊。一個粒子可具有柱狀物

的區塊及孔隙的區塊。該等柱狀物本身可為微孔或中孔的。

【0076】 本發明組成物中的含矽粒子可實質上由 n-或 p-摻雜矽組成或可包含一或多種其他材料。例如，在柱狀粒子的例子中，該粒子可選自下列之一者：

- 具有矽核心之粒子，該矽核心具有延伸自且與該矽核心構成整體的柱狀物；

- 具有導電材料非矽核心之粒子，例如石墨核心，其具有延伸自該核心的柱狀物；

- 具有導電材料非矽核心之粒子，例如石墨核心，其係以係殼層塗布且具有延伸自且與該矽殼層構成整體的矽柱狀物。

【0077】 該等柱狀物可為核殼結構，內層核心係與外層殼層材料不同之材料，且該核心及/或殼層包含矽。在核心及柱狀物為不同材料的例子中，核心可為或不為電活性材料。

【0078】 圖 3A 例示形成柱狀粒子的第一方法，其中起始材料係經蝕刻已形成柱狀粒子，其中起始材料 301 係暴露於蝕刻調配物以在該起始材料的表面上進行選擇性蝕刻以製造具有核心 305 及柱狀物 307 的柱狀粒子 303。

【0079】 可查覺到該以此方法形成的柱狀粒子之粒子核心的體積係小於起始材料的體積，且該核心的表面係與該等柱狀物構成整體。該柱狀粒子的大小可與起始材料相同或小於起始材料。

【0080】 蝕刻在其表面上具有矽的材料之合適方法係為金屬輔助的化學蝕刻(或稱作電交換腐蝕(galvanic exchange etching)或電腐蝕)，其包含以氟化氫、金屬離子源(例如銀或銅)處理該起始材料，該金屬離子源非電鍍沉積在該矽的表面及氧化物上，例如硝酸鹽離子源。更詳細的合適蝕刻方法可在例如 Huang et al., Adv. Mater. 23, pp 285-308 (2011)中找到。

【0081】 蝕刻方法可包含兩步驟，包括其中金屬係在起始材料的矽表面上形成的步驟及蝕刻步驟。需要可還原的離子的存在來進行蝕刻步驟。例示性的適合此目的之陽離子包括銀的硝酸鹽、鐵(III)、鹼金屬及銨。柱狀物的形成被認為是選擇性地發生在非電鍍沉積金屬下的區塊的蝕刻的結果。

【0082】 金屬沉積及蝕刻步驟可發生在單一溶液中或可發生在兩個個別的溶液中。

【0083】 在蝕刻方法中所用的金屬可從該反應混合物中回收再使用，特別是如果是貴的金屬，如銀。

【0084】 例示性的適合用來形成柱狀粒子的蝕刻方法係揭露於 WO2009/010758 及 WO2010/040985 中。

【0085】 可引入的其他蝕刻方法包括反應性離子蝕刻及其他或學或電化學蝕刻技術，視需要使用蝕刻術來界定該柱狀配置。

【0086】 若該柱狀粒子在其核心包含第一材料，即從第二材料形成的殼層，例如以矽塗布之碳，然後該粒子可藉由蝕刻該矽塗布碳至一小於該矽殼層厚度的深度而形成，以形成具有複合碳/矽核心的柱狀粒子。

【0087】 蝕刻可至小於 2-10 微米，視需要至少 0.5 微米的深度，以形成具有高至 10 微米高度的柱狀物。該等柱狀物可具有任何形狀。例如，該等柱狀物可為分枝或未分枝、實質上直的或彎曲的，且有實質上不變的厚度或切斜面。

【0088】 該等柱狀物可利用例如生長、吸附或融合柱狀物至核心上或在核心外生長柱狀物的方法形成於粒子核心上或連接至粒子核心。圖 3B 例示形成柱狀粒子的第二方法，其中柱狀物 307、較佳矽柱狀物，例如矽奈米線，係生長在起始材料 301 上或連接至起始材料 301，例如矽或碳(例如，石墨或石墨烯)起始材料。所得到的柱狀粒子 303 的粒子核心 305 的體積實質

上可與起始材料 301 的體積相同。換句話說，起始材料的表面可提供粒子核心 305 的表面，柱狀物 307 係自該粒子核心延伸。

【0089】 例示性的用來生長柱狀物的方法包括化學氣相沉積(CVD)及流化床反應器利用氣體-液體-固體(VLS)方法。該 VLS 方法包括在起始材料表面形成液體合金的步驟，其中在表面上生長線，接著以氣體形式引入物質以形成柱狀物，該柱狀物擴散進入液體。在液體/固體介面的過飽合及成核導致垂直晶體生長。用於形成液體合金微滴的催化劑材料可例如包括 Au、Ni 或 Sn。

【0090】 奈米線可在起始材料的一或多個表面上生長。

【0091】 柱狀物亦可在起始材料的表面上製造，其係利用熱漿或雷射消融方法。

【0092】 該等柱狀物亦可利用例如固體-液體-固體生長技術之方法藉由在起始材料外的奈米線生長而形成。在一個實例中，矽或矽基起始材料小粒係以催化劑粒子(例如 Ni)塗布且加熱使得液體合金微滴在表面形成，而氣體係含其他元素引入。氣體誘發含該起始材料及其他來自該氣體的元素之產物的縮合，在該起始材料外製造奈米線的生長。此方法係在所有起始材料被納入奈米線之前終止以製造柱狀粒子。在此方法中，該柱狀粒子的核心將小於起始材料。

【0093】 在起始材料上或在其外生長的矽柱狀物可以未摻雜矽生長，或其可藉由在奈米線生長期間或在後生長製程步驟期間引入摻雜物來摻雜。

【0094】 該等柱狀物係在該核心的表面間隔開來。在一配置中，所有柱狀物實質上可間隔開。在另一配置中，一些柱狀物可簇擁在一起。

【0095】 粒子核心的起始材料較佳係呈微粒形式，例如粉末，且該起始材料的粒子可具有任何形狀。例如，起始材料粒子可為立方形(cuboid)、

類立方形(cuboidal)、實質上為球形(spherical)或類球形(spheroid)、像薄片的形狀。粒子表面可為光滑的、粗糙的或有角的且該等粒子可為多面(multi-faceted)或具有單一連續的曲線表面。該等粒子可為多孔或非多孔的。

【0096】 可藉由研磨前驅物材料，例如下述的摻雜或未摻雜矽，且然後篩分或分級該經研磨前驅物材料而得到類立方形的、多面的、像薄片的、實質上球形或類球形的起始材料。例示性的研磨方法包括粉末研磨、噴射研磨(jet milling)或球研磨。根據大小、形狀及前驅物材料的形式，不同的研磨方法可製造不同大小、形狀及表面光滑度的粒子。像薄片的粒子亦可由將前驅物材料的薄片折斷/研磨而製造。或者起始材料可由各種沉積、熱漿或雷射消融技術製造，其係藉由將薄膜或微粒層沉積於基板上且藉由將該薄膜或微粒層從該基板移除且需要的話將其研磨至更小的粒子。

【0097】 起始材料可包含實質上相同大小的粒子。或者，該起始材料可具有粒度的分布。在兩種情況下，篩子及/或分級器可用來移除一些或所有具有在所欲大小界限之外的最大或最小大小之起始材料。

【0098】 在柱狀粒子係藉由蝕刻含矽材料形成的情況下，該起始材料可為 p-或 n-型或混合物之未摻雜矽或摻雜矽，例如以鍺、磷、鋁、銀、硼及/或鋅摻雜的矽。該矽較佳具有一些摻雜，因為其提升矽在蝕刻製程間相較於未摻雜矽的導電性。該起始材料視需要為具有 10^{19} 至 10^{20} 載體/cc.的 p-摻雜矽。

【0099】 用來形成該柱狀粒子的矽小粒可具有 90.00 質量%或超過，例如 95.0%至 99.99%，視需要為 98%至 99.98%的矽純度。

【0100】 起始材料可為用在半導體工業中形成小粒之相對高純度矽晶圓。或者，該等小粒可為相對低純度冶金級的矽，其係商業可得且可具有至少 98%的矽純度。冶金級的矽特別適合，因為相對低的成本及相對高的缺陷密度(相較於用在半導體工業中的矽晶圓)。此係導致低阻抗且因此高

的導電性，其當該等柱狀粒子或纖維在可充電電池中用作陽極材料時係有利地。冶金級的矽中所存在的不純物可包括鐵、鋁、鎳、硼、鈣、銅、鈦及鈾、氧、碳、錳及磷。某些不純物諸如 Al、C、Cu、P 及 B 可藉由提供摻雜元素進一步提升該起始材料的導電性。該矽可經如上述之研磨及分級。該矽的一個實例係來自 Elkem of Norway「Silgrain™」，其可經研磨及篩分(若需要)以製造可能為類立方形及/或類球形的矽小粒。

【0101】 用來蝕刻的小粒可為晶體，例如具有晶體大小等於或大於所欲柱狀物高度的單晶或多晶。多晶小粒可包含任何數量的晶體，例如二個或更多。

【0102】 雖然柱狀粒子係如上述之矽柱狀物生長製造，起始材料可包含電活性材料且可包含金屬或碳基粒子。碳基起始材料可包含軟碳、硬碳、天然及合成石墨、石墨氧化物、氟化石墨、氟間生石墨、石墨烯。

【0103】 石墨烯基起始材料可包含含有複數個堆疊石墨烯奈米板片(GNS)及/或氧化石墨烯奈米板片(ox-GNS)，有時稱作石墨奈米小板(GNP)或者奈米石墨烯小板(NGP)的粒子。NGP(或 GNP)可具有至少幾奈米(例如至少 2 nm)的厚度及更大的高至 100 μm 的尺寸，較佳小於 40 μm 。包含複數個堆疊石墨烯板片的材料為石墨材料。製造石墨烯基粒子的方法包括剝蝕(exfoliation)技術(物理、化學或機械)、解聚合(unzipping)MWCNT 或 CNT、藉由 CVD 的晶膜生長及糖的還原。

【0104】 圖 3 例示的含矽粒子的核心實質上為球形，然而該粒子核心可具有任何形狀，包括實質上球形、類球形(扁圓及長球)，及不規則或規則多面形(包括實質上立方形及類立方形)。從該粒子核心表面延伸之該等柱狀物可為光滑的、粗糙的或有角的，且可為多面或具有單一連續的曲線表面。該粒子核心可為多孔或非多孔的。類立方形核心可為片狀，具有實質上小於其長度或寬度的厚度，使得該核心僅具有兩個主要表面。

【0105】 具有長度 L 、寬度 W 及厚度 T 的尺寸之柱狀粒子核心的縱橫比係核心的長度 L 與厚度 T 的比例($L:T$)或寬度 W 與厚度 T 的比例($W:T$)，其中該厚度 T 係作為該粒子核心的三種尺寸中最小者。在完美球形核心的例子中，縱橫比為 1:1。長球或扁圓類球形、類立方形或不規則形核心較佳具有至少 1.2:1，更佳至少 1.5:1 且最佳至少 2:1 的縱橫比。像片狀的核心可具有至少 3:1 的縱橫比。

【0106】 在實質上為球形核心的例子中，可在核心的一或兩個半圓上提供柱狀物。在多面核心的例子中，可在核心的一或多個(包括全部)表面上提供柱狀物。例如，在片狀核心的例子中，只在該片的主要表面之一者上提供柱狀物或在兩個主要表面上皆提供柱狀物。

【0107】 該核心材料可選為相對高導電性材料，例如相較於柱狀物具有更高導電性的材料，且該核心材料的至少一個表面可維持不以柱狀物覆蓋。該導電性核心材料的至少一個暴露的表面可提供包含柱狀粒子的複合陽極層相較於所有表面都以柱狀物覆蓋的粒子更高的導電性。

【0108】 該等矽粒子可具有小於 1 微米的至少一個最小尺寸。該最小尺寸較佳小於 500 nm，更佳小於 300 nm。該最小尺寸可大於 0.5 nm。該粒子的最小尺寸係定義為該粒子的一個元素的最小尺寸的大小，諸如桿、纖維或線的直徑、類立方形或類球形的最小直徑，或條帶、薄片或板片的最小平均厚度，其中該粒子可由桿、纖維、線、類立方形、類球形、條帶、薄片或板片本身組成，或可包含桿、纖維、線、類立方形、類球形、條帶、薄片或板片作為該粒子的結構元素。

【0109】 該等粒子較佳具有不超過 100 μm ，更佳不超過 50 μm 且特別不超過 30 μm 的最大尺寸。

【0110】 可利用光學方法，例如掃描電子顯微法測量粒度。

【0111】 較佳至少 20%，更佳至少 50%的矽粒子具有本文界定的最小

尺寸。粒度分布可利用雷射繞射方法測量，例如利用下列詳述的 MasterSizer^{RTM}，或光學數位成像方法。

【0112】 延長碳奈米結構材料

【0113】 本發明的組成物包括至少兩個延長碳奈米結構材料。第一延長碳奈米結構材料可具有大於第二延長碳奈米結構的直徑(或最小尺寸)。第二奈米結構材料可具有相較於第一奈米結構材料更高的每單位質量的表面區塊。第一延長奈米結構材料可具有夠大的直徑使得該奈米結構係相對直且剛硬的，而第二延長奈米結構材料可具有夠小的直徑使得其在複合物內係彈性且可彎曲或彎折。該第一延長碳奈米結構的直徑(或最小尺寸)較佳係至少 100 nm。該第二延長碳奈米結構的直徑(或最小尺寸)較佳係小於 100 nm，更佳小於 90 nm，更佳小於 80 nm。該第一及第二延長碳奈米結構各自的平均厚度及平均寬度兩者較佳係小於 500 nm。

【0114】 各延長碳奈米結構材料可具有大的縱橫比，該縱橫比係最大及最小材料尺寸的縱橫比。

【0115】 該第一延長碳奈米結構的縱橫比較佳係在約 40 至 180 的範圍內。該第二延長碳奈米結構的縱橫比較佳在 200 至 500 的範圍內。

【0116】 延長奈米結構可選自奈米纖維及/或奈米管及薄條帶。

【0117】 奈米管可為單壁或多壁。用在本發明組成物的碳奈米管較佳為多壁的。奈米管的壁可為石墨烯板片。

【0118】 奈米纖維可為固體碳纖維或可具有狹窄的中空核心，且可從堆疊石墨烯板片形成。適合的奈米纖維材料的一個實例係由 Showa Denko KK.提供的 VGCF^{RTM}。

【0119】 視需要，延長奈米結構具有範圍在 3-50 μm 之間的中值平均長度。該第一延長奈米結構材料的長度較佳在 5-30 μm 的範圍內。

【0120】 各延長碳奈米結構材料的表面區塊較佳不超過 100 m^2/g 且

為至少 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0121】 第一延長奈米結構可為具有範圍在 $10\text{-}20 \text{ m}^2/\text{g}$ 之間之表面區塊之奈米纖維。

【0122】 第二延長奈米結構可為具有範圍在 $40\text{-}80 \text{ m}^2/\text{g}$ 之間之表面區塊之奈米管。

【0123】 碳奈米結構可經官能化以提升組成物內至其他組分的黏著或連接，特別是含矽粒子。例如，碳奈米管可經含氧基團(例如 COOH 、 OH 、 CO)及含氮基團(例如 NH_2)官能化。第二延長奈米結構可為經 COOH 基團官能化的碳奈米管，其可促進至含矽粒子或其他電活性粒子表面的連接性。

【0124】 包括黏結劑、含矽粒子、兩種或兩種以上不同延長碳奈米結構材料及任何其他添加劑的組成物可包括量在 $0.25\text{-}20$ 重量%，視需要在 $0.25\text{-}10\text{wt}\%$ 的範圍內之延長奈米結構材料之每一者。組成物中該兩種或兩種以上不同的延長奈米結構材料的總量可在 $2\text{-}25$ 重量%，視需要 $3\text{-}13$ 重量%的範圍內。

【0125】 碳黑

【0126】 組成物可包含碳黑，其可以高導電微粒碳、特性為類石墨、由具有錯合組態(包括但不限於似鏈黏聚物)且具有膠體尺寸的聚合體組成為特徵。碳黑典型地係經由熱分解及部分烴的燃燒而製作。各種類型的碳黑係可得的，包括乙炔碳。商業產物的實例包括由 AkzoNobel 供應的 Ketjen Black^{RTM} EC600JD 或 EC300J、由 Cabot Corp 製作的 Vulcan^{RTM} XC72R、由 Tokai Carbon Co., LTD.製作的 TokaBlack^{RTM} 5500、4500、4400 或 4300 及由 Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha 製作的 DenkaBlack^{RTM} FX-35 或 HS-100。該組成物可包含單一類型的碳黑或一或多種碳黑類型的摻合物。該等碳黑粒子可具有範圍在 $10\text{-}100 \text{ nm}$ 內的尺寸及超過 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的表面區塊。

【0127】 包括黏結劑、含矽粒子、第一延長碳奈米結構及第二延長碳

奈米結構、碳黑添加劑及任何及他添加劑的組成物可包括量為該組成物的至少 0.25 重量%，及視需要小於該組成物的 10wt%之碳黑(單一類型或多種類型的摻合)。該碳黑較佳係以量在總組成物的 0.5wt%至 4wt%的範圍內存在。具有 20-40 nm 的平均粒度及 $>1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 的表面區塊之 Ketjen Black EC600JD 作為添加劑係特別較佳。

【0128】 石墨

【0129】 除了上述延長碳奈米結構及碳黑粒子外，組成物可包含石墨粒子，例如石墨薄片。視需要，該石墨係合成石墨。

【0130】 該石墨粒子的結晶長度 L_c 視需要為至少 50 nm，視需要至少 100 nm。具有更大結晶長度 L_c 的石墨為較佳，因為其可提供更高的導電性及該複合物更高的總導電性。適合的石墨粒子之商業產物可包括由 Timcal Ltd 製作的 imrexTM SFG6, SFG10, SFG15, KS4 或 KS6。

【0131】 金屬離子電池的陽極中存在的石墨可作用為活性材料。活性石墨可提供更大的充電/放電循環數而不嚴重喪失相較於活性矽的容量，其中矽可提供相較於石墨更高的容量。因此，具有含矽活性粒子及石墨活性材料兩者的電極組成物可提供金屬離子電池，例如鋰離子電池，其具有高容量及大量充電/放電循環數的優點。依據石墨材料的類型及充電/放電的情況，矽基組成物中的石墨添加劑在充電過程中可不完全鋰化且在矽基材料之上可具有可忽略或為零的電極容量貢獻度。其可優先使用來提升組成物的總導電性。

【0132】 組成物中存在石墨，相較於其中缺乏石墨的組成物，亦可提升該組成物的漿液之塗布性質。

【0133】 可以利用雷射繞射儀測量具有 D_{50} 大小為小於 50 微米，視需要小於 25 微米的粉末提供石墨粒子。

【0134】 本文所使用的 D_n (例如 D_{50} 或 D_{90})意指至少 $n\%$ 體積的材料係

從粒子形成，其具有測量類球形當量體積直徑與認證直徑相等或小於認證直徑。

【0135】 像片狀的粒子可具有長度、高度及厚度，其中粒子的長度和寬度各自獨立地皆平均至少為該等粒子的厚度的五倍，視需要至少十倍。石墨薄片的平均厚度可在 75-300 nm 的範圍內。平均尺寸可從粒子樣品的 SEM 影像測量。

【0136】 含有黏結劑、含矽粒子、石墨及任何其他添加劑的組成物可包括量在 2-30 wt%，視需要 2-15 wt%之間的石墨。

【0137】 本案發明人令人驚訝地發現到具有含有含矽粒子及石墨粒子的複合陽極之金屬離子電池可受該含矽粒子對該石墨粒子的大小比例影響。

【0138】 本文所描述的石墨可為包含複數個堆疊石墨烯板片的石墨烯基粒子。石墨烯基粒子可包含複數個堆疊石墨烯奈米板片(GNS)及/或氧化石墨烯奈米板片(ox-GNS)，有時稱作石墨奈米小板(GNP)或者奈米石墨烯小板(NGP)。NGP(或 GNP)可具有至少幾奈米(例如至少 2 nm)的厚度及更大的高至 100 μm 的尺寸，較佳小於 40 μm 。製造石墨烯基粒子的方法包括剝蝕(exfoliation)技術(物理、化學或機械)、解聚合(unzipping)MWCNT 或 CNT、藉由 CVD 的晶膜生長及糖的還原。

【0139】 黏結劑

【0140】 可提供黏結劑以提供粒子的黏著，且在使用於金屬離子電池的例子中，用於組成物黏著於陽極電流收集器。

【0141】 黏結劑材料可為聚合材料，例如聚醯亞胺、聚丙烯酸(PAA)及其鹼金屬鹽，聚乙烯醇(PVA)、聚偏二氟乙烯(PVDF)及羧甲基纖維素鈉(Na-CMC)或橡膠基黏結劑，諸如 SBR。可使用不同黏結劑材料的混合物。

【0142】 該黏結劑可以範圍在 5-30 wt%的該組成物的量提供。

【0143】 組成物

【0144】 矽粒子及碳添加劑及任何其他添加劑可以粉末或漿液的形式提供以易於混合及摻合。例如，可藉由混合矽粒子或碳添加劑與適合量的水性(例如水)及/或非水性(例如 NMP)溶劑製造漿液。包含矽粒子、碳添加劑及任何其他添加劑的組成物的漿液可藉由混合所有元素與溶劑來製造，或可藉由先製造多於一種漿液，各漿液在溶液中包含一或多個別該組成物的元素，然後將個別的漿液結合在一起以製造含所有該組成物元素的漿液。個別起始材料的溶劑可相同或不同，只要當結合時其可互溶。含或不含溶劑的黏結劑材料亦可被添加且摻合至該組成物或漿液中。所得到的漿液可沉積於基板上且乾燥以移除溶劑而形成用於金屬離子電池電極的組成物。

【0145】 本案發明人已認知到若包含含有含矽電活性材料的負電極係以超過 100-300 充電/放電循環的高容量(例如，每公克活性材料超過 500 mAh)循環，則電極複合結構應為一致地多孔且電連接及設計來在循環期間容納活性材料體積改變而沒有自該複合結構機械或電去連接該活性材料。

【0146】 為達成此目的，複合物內的組分可具有每單位質量適中的表面區塊值。大的表面區塊可提供該活性材料更高的反應性或提升自添加劑的導電性，然而，若該等組分的表面區塊太大，固體電解質介面(SEI)層的過度形成會增加金屬離子的損失，造成週期壽命的降低及造成多孔性的降低。此外，添加劑的過度表面區塊會需要在組成物中更高的黏結劑成分以有效地結合該複合物的該等組分且將其黏結至電流收集器-期可降低總電壓容量且使在組成物中提供適合水平的多孔性係困難的。

【0147】 當組成物與溶劑混合以形成用來沉積該組成物至電流收集器上的漿液，具有不同形狀及變化的體積之組分的混合較佳係該漿液包含

一致的具有所有組分平均分散且具有足夠低的黏度使薄的、一致的塗層被製造。

【0148】 本案發明人發現包含具有下列性質之組成物的負電極可提供如上所述之提升的循環表現：

【0149】 (a) 至少 50 wt% 且不超過 80 wt% 的活性材料，該活性材料較佳包含結構化矽粒子；

【0150】 (b) 範圍在 5-30 wt%，較佳在 10-20 wt% 之間的黏結劑；

【0151】 (c) 量在 0.25 至 20 wt%，較佳在 3-7 wt% 之間的包含具有不超過 100 nm 的最小尺寸的奈米結構之第一延長碳奈米結構材料；

【0152】 (d) 量在 0.25 至 20 wt%，更佳在 2-8 wt% 之間的包含具有小於 100 nm，較佳在 30-80 nm 之間，的最小尺寸的奈米結構之第二延長碳奈米結構材料；

【0153】 (e) 範圍在 0.25 至 10 wt% 之間，較佳 0.5 至 4 wt% 之間的碳黑；

【0154】 (f) 範圍在 2-30 wt% 之間的石墨粒子及/或其他添加劑、填料及間隔器；

【0155】 (g) 至少為 10-80%，較佳為 20-60% 的多孔性。

【0156】 其中上述組分總百分比總和為 100 wt%。組成物中第一及第二延長碳奈米結構(c 及 d)的總量較佳係在 2-25 wt%，特別是在 3-13 wt% 的範圍內。第一延長碳奈米結構材料的質量對第二延長碳奈米結構材料的質量的比例較佳不超過 5:1，最佳該比例係在 0.1:1 至 5:1 的範圍內，且特別是 0.5:1 至 2:1 的範圍內。

【0157】 該組成物較佳包含上述結構化矽粒子。本案發明人發現所有三種碳組分 c、d 及 e 在上述的重量範圍內可製造具有優異循環穩定性的負電極。在不意欲被理論限制下，咸信藉由利用延長碳奈米結構例如直徑範

圍在 30-80 nm 之間且量如上述之 MWCNT，該 MWCNT 可與矽結構化粒子之結構特徵纏繞以形成小範圍導電性網絡而不過度填充介於該需要用來提供矽擴充的間隔之結構特徵與電解質的途徑之空隙及間隔。該更大直徑、剛性的第一延長碳奈米結構，諸如 VGCF，為更長範圍的電連接提供導電性橋且在該組成物內幫助提供強的機械架構以抵擋體積的擴充及活性材料在循環期間的收縮。威信高度分散的碳黑可在組成物中剩下的位置提供足夠的導電性。然而，若使用任何過量碳添加劑，則黏結劑的效能可能會降低且該組成物的一致性可能降低。

【0158】 可藉由混合該組成物的該等組分、溶劑及視需要一或多種表面活性劑、分散劑或成孔劑，且攪拌該混合物以形該組成物。可在添加至其他組分以進行最終混合階段前，先在溶劑中混合兩種或兩種以上的組分。然後，該組成物可沉積在基板上且乾燥使溶劑蒸發以形成多孔複合薄膜。

【0159】 實施例

【0160】 材料

【0161】 組成物係以選自下列材料的組分所製備：

【0162】 藉由蝕刻起始矽粒子(其係從 Elkem of Norway 「Silgrain™」可得)形成柱狀矽粒子，其中該起始矽粒子具有 11.5-12.5 微米或 24.5-25.5 微米的 D_{50} 粒度，其係利用從 Malvern Instruments Ltd. 可得的 Mastersizer™ 粒度分析儀測量。應了解所得到的柱狀粒子可具有小於起始材料的 D_{50} ，例如高至 2 或 4 微米，其各別更小。

【0163】 從 Showa Denko 可得的 VGCF 碳奈米纖維，其具有 150 nm 的平均直徑、10-20 微米的平均長度及 13 m²/g 的表面區塊。

【0164】 來自 CheapTubes Inc 的多壁碳奈米管，其具有 50-80 nm 的平均直徑、15-20 微米的平均長度及 55-75 m²/g 的表面區塊(下指“MWCNT”)。

【0165】 從 AzkoNobel 可得的碳黑材料(亦即 Ketjenblack®)

EC600-JD)，其具有 $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ 的表面區塊及 20-40 nm 的平均粒度。

【0166】 從 Denka 可得的碳黑材料(亦即 Denka black)，其具有 $69 \text{ m}^2/\text{g}$ 的表面區塊及 35 nm 的平均粒度。

【0167】 可得自 TIMCAL TIMREX® KS4, KS6, SFG6 and SFG10 的石墨，其具有如表 2 所給的 D_{10} 、 D_{50} 及 D_{90} 值(利用 Mastersizer™ 粒度分析儀測量)及 BET 值。

【0168】 聚丙烯酸鈉黏結劑，下指“NaPAA”，係藉由利用碳酸鈉或氫氧化鈉部分中和商業可得聚丙烯酸 PAA450K 至 70% 的中和程度而形成。用於形成柱狀粒子的起始材料粒子之粒度分佈可藉由雷射繞射測量，其中所測量的粒子係典型地假設為球形，且其中粒度係以球形當量體積直徑(spherical equivalent volume diameter)表示，例如利用從 Malvern Instruments Ltd. 可得的 Mastersizer™ 粒度分析儀測量。球形當量體積直徑係具有與所測量的粒子相同體積的球的直徑。若所有測量的粉末中的粒子具有相同的密度，則球形當量體積直徑等於球形當量質量直徑(spherical equivalent mass diameter)，其係具有與所測量的粒子之質量相同的質量之球的直徑。關於測量，粉末係典型地分散在具有與該粉末材料的折射率不同之折射率的介質中。本發明粉末的合適分散劑係水。關於具有不同大小尺寸的粉末，該粒度分析儀提供球形當量體積直徑分布曲線。

【0169】 圖 4A 係包括前述組分各者之組成物的 SEM 圖像，其在該組成物的漿液形成後、沉積至銅電流收集器且蒸發該漿液溶劑形成陽極層。

【0170】 第二延長奈米結構 205(其在此例子中係多壁碳奈米管)係與含矽粒子 201(其在此例子中係柱狀矽粒子)纏繞。第一延長奈米結構 203(在此例子中係奈米纖維)提供相對長範圍的導電性，如註記的橋接兩種矽粒子之奈米纖維 203。

【0171】 奈米管提供中範圍的導電率。關於圖 4B 及 4C，可看到奈米

管 205 形成延伸跨越兩種矽粒子 201 的橋。該等奈米管及奈米粒子亦提供介於該組成物的矽粒子及石墨薄片 209 提升的導電率。

【0172】 一般裝置方法 1

【0173】 Swagelok™-類型的測試電池係利用包含含矽柱狀粒子作為活性材料之組成物的陽極，其係以塗層重 13.5-15.5 克矽/m² 沉積至 10 μm 厚的銅箔上、在鋁箔上的 NCA 陰極(Li_{1+x}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂)及在該兩個電極間的 Tonen 分離器。該等電極及分離器係以包含 VC(伸乙烯碳酸鹽，3 wt%)、FEC(氟乙烯碳酸鹽，10 wt%)及 CO₂(0.2 wt%)作為添加劑的 1M 之 LiPF₆ 在 EC/EMC 中的電解質溶液濕潤。NCA 陰極的容量係比指定在 1200 mAh/g 操作的複合電極中的 ppSi 之容量大三倍。該等矽柱狀粒子係利用金屬輔助蝕刻冶金等級矽粒子(具有 99.7-99.95 wt%的矽純度)以形成長度為 1.5-2.5 μm 且厚度為 40-150 nm 的不規則形狀柱狀物，使得該等柱狀物的平均質量係總矽質量的 20-40%。該等電池係以 ppSi 充電至 1200 mAh/g 且放電至 2.5V 的中斷電壓的方式循環。充電及放電的循環速率係 C/2。電極區塊係 1.13cm²。

【0174】 裝置實施例 1-2

【0175】 製備呈下列重量比之材料的組成物：

【0176】 70 wt%柱狀矽粒子(柱狀粒子 D50=11.1 微米)

【0177】 14 wt%黏結劑 NaPAA

【0178】 4 wt%石墨 SFG6

【0179】 12 wt%由延長奈米結構、VGCF 及 EC600 組成，如表 1 所示。

【0180】

實施例 (電池號碼)	奈米管 MWCNT (wt %)	VGCF (wt %)	碳黑 EC600 (wt %)	第一、第二及第三循 環效能 (%)
1 (NG415)	5	5	2	36, 70, 100
2 (NG598)	8	1	3	73, 100, 79
比較實施例 1 (NG469)	0	11	1	79, 76, 100
比較實施例 2 (NG629)	11	0	1	73, 99, 80
比較實施例 3 (NG418)	7	1	4	72, 72, 100

表 1

【0181】 該等組成物係用來製備根據一般裝置方法的鋰離子電池。該等裝置具有如表 2 所示之第一、第二及第三循環效能。第 n 次循環效能係放電容量對先前充電容量的比例，且提供在第 n 次充電/放電循環時，鋰在陽極或其他電池組分中損失或保留的量的指示，例如由於 SEI 層的形成。

【0182】 關於圖 5，比較實施例 1(不包含 VGCF)及比較實施例 2(不包含 MWCNT)中的常態化容量相較於包含 MWCNT 及 VGCF 的實施例 1 及 2 係在較低循環數開始降低。

【0183】 比較實施例 3 顯示在實施例 1 或 2 之前的容量降低。在不意欲被任何理論限制下，咸信此實施例中碳黑的高水平可由於碳黑的高表面區塊得到高水平的黏結劑吸收。延長碳奈米結構的結合質量對碳黑粒子的質量所給出的重量比較佳係在 3:1 至 20:1 的範圍內。

【0184】 裝置實施例 3-6

【0185】 製備呈下列重量比之材料的組成物：

【0186】 70 wt%柱狀矽粒子(柱狀粒子 D10= 11 μm, D50 = 21 微米,

D90=39 μm)

【0187】 12 wt%黏結劑 NaPAA

【0188】 6 wt%石墨 SFG6

【0189】 12 wt%由 VGCF: 多壁碳奈米管: EC600: Ketjenblack®

EC600-JD: Denka black 以 4:1:1:2 的比例組成。石墨係如表 2 所示變化。

【0190】

實施例	石墨類型	石墨 D ₁₀ (微米)	石墨 D ₅₀ (微米)	石墨 D ₉₀ (微米)	石墨 BET 表面區塊 (m ² /g)	第一、第二及第 三循環效能 (%)
3	KS4	1.2	2.4	4.7	26	57, 85, 100
4	KS6	1.6	3.4	6.5	20	63, 87, 100
5	SFG6	1.7	3.5	6.5	17	63, 87, 100
6	SFG10	2.8	6.6	12.8	12.5	64, 86, 100

表 2

【0191】 不同大小的石墨在效能的相似處意指石墨大小對第一及後續循環效能僅具有很小或沒有影響。

【0192】 該等組成物係用來製備根據一般裝置方法的鋰離子電池。該等裝置具有如表 2 所示的第一、第二及第三循環效能。

【0193】 圖 6A 描繪實施例 3-6 容量密度的進展，且圖 6B 顯示該等電池之終止電壓隨循環數的進展。終止電壓係限定為 4.3V。

【0194】 圖 6B 顯示包含 SFG6 的實施例 5 之陽極電阻增加最快。特別地，實施例 6 的電阻相較於包含 KS4 的實施例 3 增加較快。

【0195】 實施例 6 將最高容量密度帶至超過 350 循環。

【0196】 裝置實施例 7-9

【0197】 該等裝置係如裝置實施例 3-6 所描述者製備，除了柱狀矽粒

子具有 11 μm 的 D_{50} ，20 μm 的 D_{90} 及 6 μm 的 D_{10} ，且石墨係如表 3 所示變化。

【0198】

實施例	石墨	石墨 D_{50} (微米)	石墨 D_{90} (微米)	組成物塗層 重量 (g-Si/ m^2)	石墨 BET 表 面區塊 (m^2/g)	第一、第二及 第三循環效 能(%)
7	KS4	2.4	4.7	13.8	26	69, 80, 100
8	KS4	2.4	4.7	13.6	26	81, 81, 100
9	SFG6	3.5	6.5	14	17	77, 81, 100

表 3

【0199】 表 3 所測量的循環效能意指實施例 9 表現的提升不僅是在導致在最初的幾個循環中形成較少 SEI 層的 SFG6 的較低表面區塊。

【0200】 與關於實施例 3 及 5 相對的表現相反地，圖 7A 顯示包含具有 11 微米的 D_{50} 之柱狀矽粒子 SFG6 的實施例 9，相較於包含 KS4 的實施例 7 或 8，在更大循環數下維持其容量，且圖 7B 顯示實施例 7 及 8 的陽極之電阻增加最快，其意指在矽粒子大小及石墨大小間的關係提供最佳表現。矽:石墨 D_{50} 比例較佳係至少 2:1，視需要不超過 4.5:1，視需要不超過 4:1，最佳係在 3:1 至 4:1 的範圍內。

【0201】 一般裝置方法 2

【0202】 Swagelok™-類型的測試電池係利用包含含 70 wt%之矽柱狀粒子作為活性材料之組成物的陽極，其係以塗層重 30 g/m^2 且具有 5%變化的矽沉積至 10 μm 厚的銅箔、在鋁箔上的 NCA 陰極($\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)及在該兩個電極間的 Tonen 分離器。該等電極及分離器係以 1M 之重量比為 95:5 之 LiPF_6 與 LiBOB 的電解質溶液濕潤，其係在包含體積比為 1:1 的 FEC(氟乙烯碳酸鹽)與 EMC 以及 3 wt%的 VC(伸乙烯碳酸鹽)作為添加劑的溶劑中。該等矽柱狀粒子係利用金屬輔助蝕刻冶金等級矽粒子(具有 99.7-99.95 wt%

的矽純度)來製備。該柱狀矽粒子具有 11.5 μm 的 D50 及 19.9 m²/g 的 BET。該陽極組成物亦包含 14 wt%的黏結劑，其中該黏結劑係 70%中和的 Na-PAA，其具有分子量為 450k 及如表 4 所示的各種量的石墨添加劑 SFG6。

【0203】 除非另有特別限定，在導電性碳添加劑混合物(Cmix)中的碳添加劑的比例係 CB:MWCNT:VGCF = 2:5:5，其中 CB 係碳黑材料 EC600。Cmix 的量係如表 4 變化。

【0204】 裝置實施例 11、12 及比較實施例 4-8 之陽極組成物的調配物係顯示於表 4。該等組成物係用來製備根據一般裝置方法 2 的鋰離子電池。

【0205】

實施例 (電池號碼)	陽極調配物 Si:黏結劑:石墨:Cmix	陽極導電 率 (S/cm)	陽極剝離強度 (mN/cm)	第一循環 損失 (%)
比較實 施例4	70:14:14:2	0.15	112	14.6
實施例11	70:14:4:12	1.31	196	17.7
實施例12	70:14:1:15	3.05	138	18.7
比較實 施例5	70:14:0:16	2.00	216	18.7
比較實 施例6	70:14:12:4 其中Cmix係 VGCF:MWCNT呈1:1比 例，無碳黑	0.20	60	15.7
比較實 施例7	70:14:16:0	0.04	62	17.3
比較實 施例8	70:14:4:12 其中Cmix係 VGCF:MWCNT呈1:1比 例，無碳黑	0.85	170	15.7

表 4

【0206】 該等電池係以固定電流及固定電壓充電至 1000 mAh/g。第一循環係介於 4.2 及 3V 在 C/25。後續的循環係介於 4.1 及 3V 在 C/3。

【0207】 利用在半測試電池對上鋰金屬箔的陽極塗層之不同區域來測量第一循環的損失，以排除因為陰極的損失。根據一般裝置方法 2 所製備的裝置具有如表 4 顯示的陽極導電性、陽極剝離強度及第一循環損失。

【0208】 1. 碳黑的效果

【0209】 關於圖 8，包含含有碳黑的 12 wt% Cmix 之實施例 11 顯示相較於比較實施例 8 提升的導電性及循環壽命，其中比較實施例 8 具有相同的陽極調配物，但以相等量的 MWCNT 及 VGCF 取代碳黑的存在。

【0210】 比較實施例 6，其不具有碳黑且與比較實施例 8 不同處係在於各別量的石墨及延長碳材料係互換，亦顯示相較於其中存在碳黑的實施例 11 較差的表現。

【0211】 2. 導電性碳添加劑的重量範圍

【0212】 增加導電性添加劑的量會增加第一循環的鋰損失(因為該等添加劑的高表面區塊)，但亦可提升剝離強度，亦即複合陽極黏著至電流收集器。

【0213】 降低導電性碳的量會降低複合物的電導電性，導致更高的運轉損失，因為活性粒子在循環期間變得隔離。

【0214】 關於圖 9，僅包含 2 wt% 的 Cmix 的實施例 4 顯示相較於個別包含 12 wt% 至 15 wt% 的 Cmix 之實施例 11 及 12 較差的表現。

【0215】 圖 10 顯示包含 16 wt% 的 Cmix 的比較實施例 5 相較於包含 12 wt% 的 Cmix 的實施例 11 隨降低的容量較差的表現。

【0216】 數據已常態化為在第二循環上的放電容量的值。

【0217】 其中缺乏一或多種延長碳奈米結構及碳黑的比較實施例之 SEM 圖像係被發現相較於根據本發明具體實施例的裝置更多孔且更鬆弛地連接。

【0218】 3. 導電性碳的效果

【0219】 圖 10 顯示當 Cmix(比較實施例 7)的量設定為零，其循環表現相較於包含 4 wt%石墨及 12 wt%Cmix 的實施例 11 之電池係更差。

【0220】 石墨的量較佳係在 1-12 wt%的範圍內(當 Si 為 70 wt%)。大量的石墨可能會降低剝離強度。

【0221】 本發明已描述關於電活性矽為第一微粒電活性材料，然而，應了解本發明可應用至其他當完全鋰化時具有超過 10%大體積膨脹或可具有大於 300 mAh/g 的特定容量、或可為可與鋰可逆地形成合金之金屬或半金屬的其他電活性材料中。其它例示性的電活性材料係錫、鋁、電活性化合物，包括氧化物、氮化物、氟化物、碳化物及氫化物，例如錫、鋁及矽的化合物，及其合金。

【0222】 本發明已描述關於可充電鋰離子電池，然而，應了解本發明可應用至除了鋰之外的其他金屬離子的金屬離子電池中，且更甚者，本發明可應用至其他能量儲存裝置，例如燃料電池。

【0223】 雖然本發明已用特定例示性具體實例來描述，可認知本文所揭露的特徵的各種修飾、改變及/或組合對於此項技術領域中具有通常知識者係可顯見的且不背離如下列申請專利範圍所記載的本發明之範疇。

【符號說明】

【0224】

無

申請專利範圍

1. 一種組成物，其包含至少 50 重量%之第一微粒電活性材料及 3-15 重量%之包含延長碳奈米結構及碳黑之碳添加劑混合物，其中，該延長碳奈米結構包含至少一種第一延長碳奈米結構材料及一種不同之第二延長碳奈米結構材料，且該延長碳奈米結構：碳黑之重量比係在 3：1 至 20：1 的範圍內。
2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該第一微粒電活性材料為含矽材料。
3. 如前述申請專利範圍任一項之組成物，其中該第一微粒電活性材料包含具有粒子核心及自該粒子核心延伸之電活性柱狀物之粒子。
4. 如申請專利範圍第 2 項及第 3 項之組成物，其中該含矽粒子的該等柱狀物為矽柱狀物。
5. 如申請專利範圍第 4 項之組成物，其中該含矽粒子的核心包含矽。
6. 如申請專利範圍第 2 至 5 項中任一項之組成物，其中該含矽粒子基本上由 n-或 p-摻雜矽組成且其中該等柱狀物與核心係構成整體。
7. 如前述申請專利範圍任一項之組成物，其中該第一延長奈米結構具有至少 100 nm 的中數平均直徑(mean average diameter)。
8. 如前述申請專利範圍任一項之組成物，其中該第二延長碳奈米結構材料具有不超過 90 nm 的中數平均直徑，視需要為範圍在 40-90 nm 內的中數平均直徑。
9. 如前述申請專利範圍任一項之組成物，其中該第一延長奈米結構：第二延長奈米結構的重量比係在 2.5：1 至 20：1 的範圍內。
10. 如前述申請專利範圍任一項之組成物，其中該等至少第一及第二延長碳奈米結構各自獨立地具有至少為 50 的縱橫比。
11. 如前述申請專利範圍任一項之組成物，其中該等第一及第二碳延長

奈米結構材料係各自獨立地選自碳奈米管及碳奈米纖維。

12. 如申請專利範圍第 11 項之組成物，其中該第一碳延長奈米結構材料為奈米纖維且該第二延長碳奈米結構材料為奈米管。

13. 如前述申請專利範圍任一項之組成物，其中該等至少第一及第二延長碳奈米結構材料係以總量在該組成物的 0.1-15 重量%的範圍內提供。

14. 如前述申請專利範圍任一項之組成物，其中一或多種該等延長碳奈米結構材料具有官能化之表面，視需要為以含氮基團或含氧基團官能化之表面。

15. 如前述申請專利範圍任一項之組成物，其中該組成物另外包含石墨。

16. 如申請專利範圍第 15 項之組成物，其中該石墨係以 1-30 wt%，視需要 1-20 wt%，視需要 1-15 wt%，視需要 1-12 wt%，視需要 1-6 wt% 的量提供於該組成物中。

17. 如前述申請專利範圍任一項之組成物，其中組成物包含 3-12 重量%之碳添加劑混合物。

18. 如申請專利範圍第 16 或第 17 項之組成物，其中該石墨之微晶長度 L_c 視需要為至少 50 nm，視需要為至少 100 nm。

19. 如前述申請專利範圍任一項之組成物，其中該碳黑係以該組成物的至少 0.5 wt%，及視需要以該組成物的小於 10 wt%，視需要以該組成物的小於 4 wt% 的量提供。

20. 一種金屬-離子電池，其包含陽極、陰極及介於該陽極和該陰極間的電解質，其中該陽極包含如前述申請專利範圍任一項之組成物。

21. 一種漿液，其包含如申請專利範圍第 1-19 項中任一項之組成物及至少一種溶劑。

22. 一種形成如申請專利範圍第 20 項之金屬-離子電池之方法，該方法

包含藉由將如申請專利範圍第 21 項之漿液沉積於導電材料且蒸發該至少一種溶劑以形成陽極之步驟。

23. 一種組成物，其包含第一微粒電活性材料、第一延長碳奈米結構材料及第二延長碳奈米結構材料，其中該第一延長碳奈米結構材料具有至少 100 nm 的中數平均直徑，該第二延長碳奈米結構材料具有小於 90 nm 的中數平均直徑，且其中該第一微粒電活性材料包含具有粒子核心及自該粒子核心延伸之電活性材料之柱狀物的粒子。

24. 一種組成物，其包含第一微粒電活性材料、第一延長碳奈米結構材料及第二延長碳奈米結構材料，其中該第一延長碳奈米結構材料具有至少 100 nm 的中數平均直徑，且該第二延長碳奈米結構材料具有範圍在 40-90 nm 內的中數平均直徑。

25. 一種組成物，其包含黏結劑、第一微粒電活性材料及碳添加劑，該等碳添加劑包含第一延長碳奈米結構材料、第二延長碳奈米結構材料、石墨及碳黑。

26. 一種組成物，其包含黏結劑、第一微粒電活性材料及碳奈米結構添加劑，該等碳奈米結構添加劑包含第一延長碳奈米結構材料、第二延長碳奈米結構材料及視需要碳黑，其中該碳奈米結構添加劑形成不多於 10 重量 % 之該組成物。

27. 一種組成物，其包含黏結劑、第一微粒電活性材料及至少一種延長碳奈米結構材料，其中該延長碳奈米結構材料具有官能化之表面。

28. 如申請專利範圍第 27 項之組成物，其中該組成物包含至少兩種延長碳奈米結構材料。

圖式

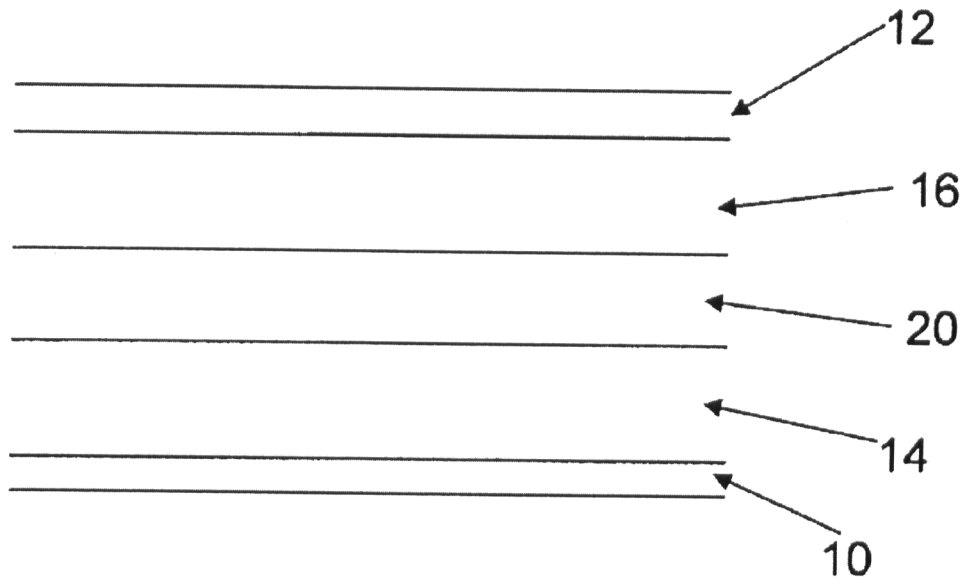


圖1

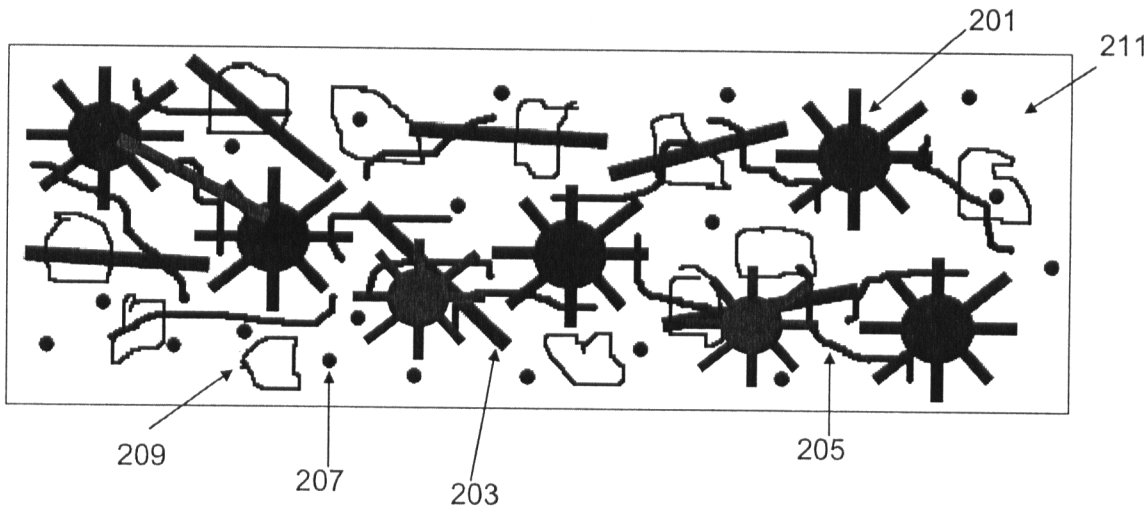


圖2

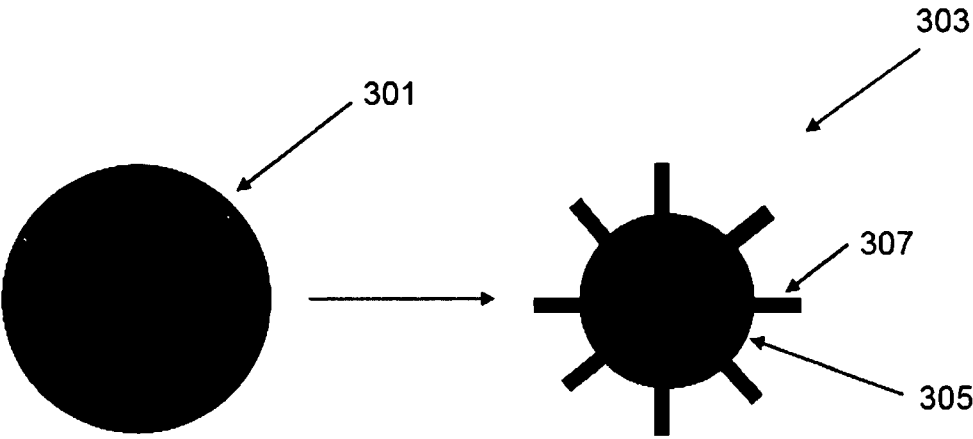


圖3A

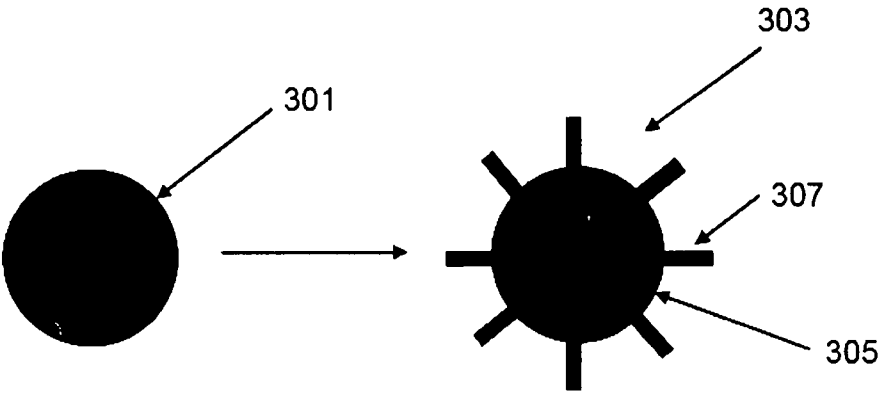


圖3B

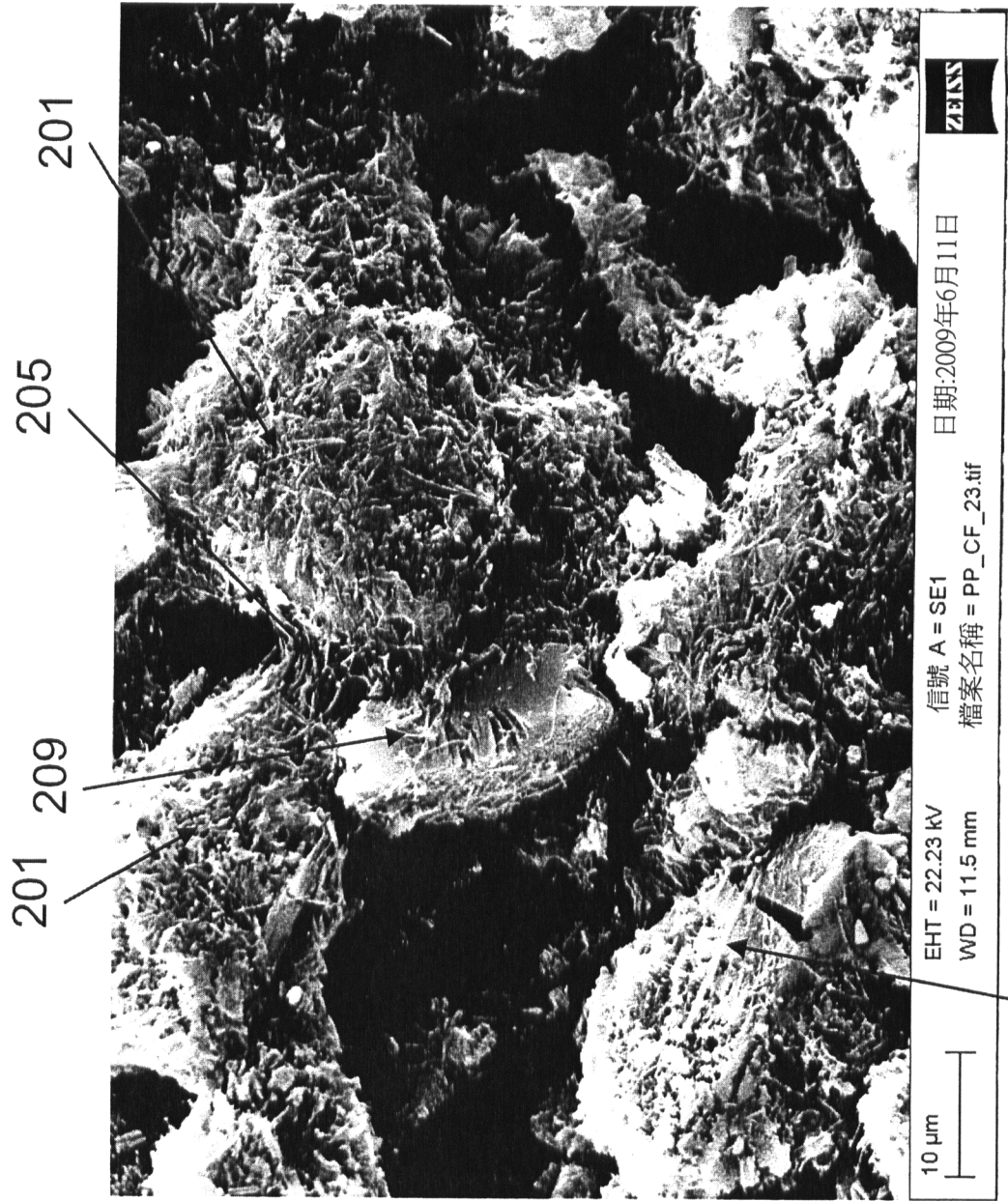


圖4A

203

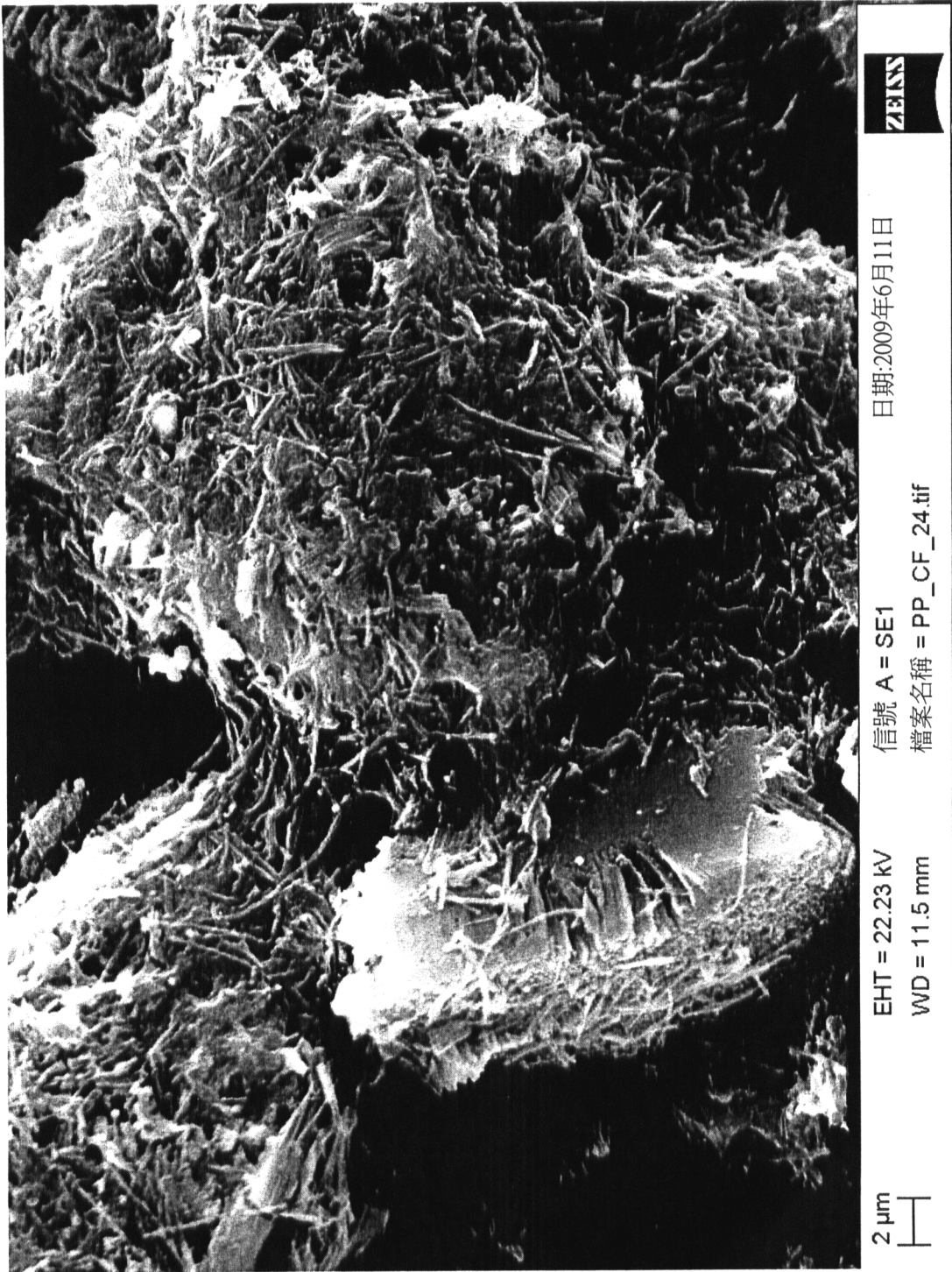


圖4B

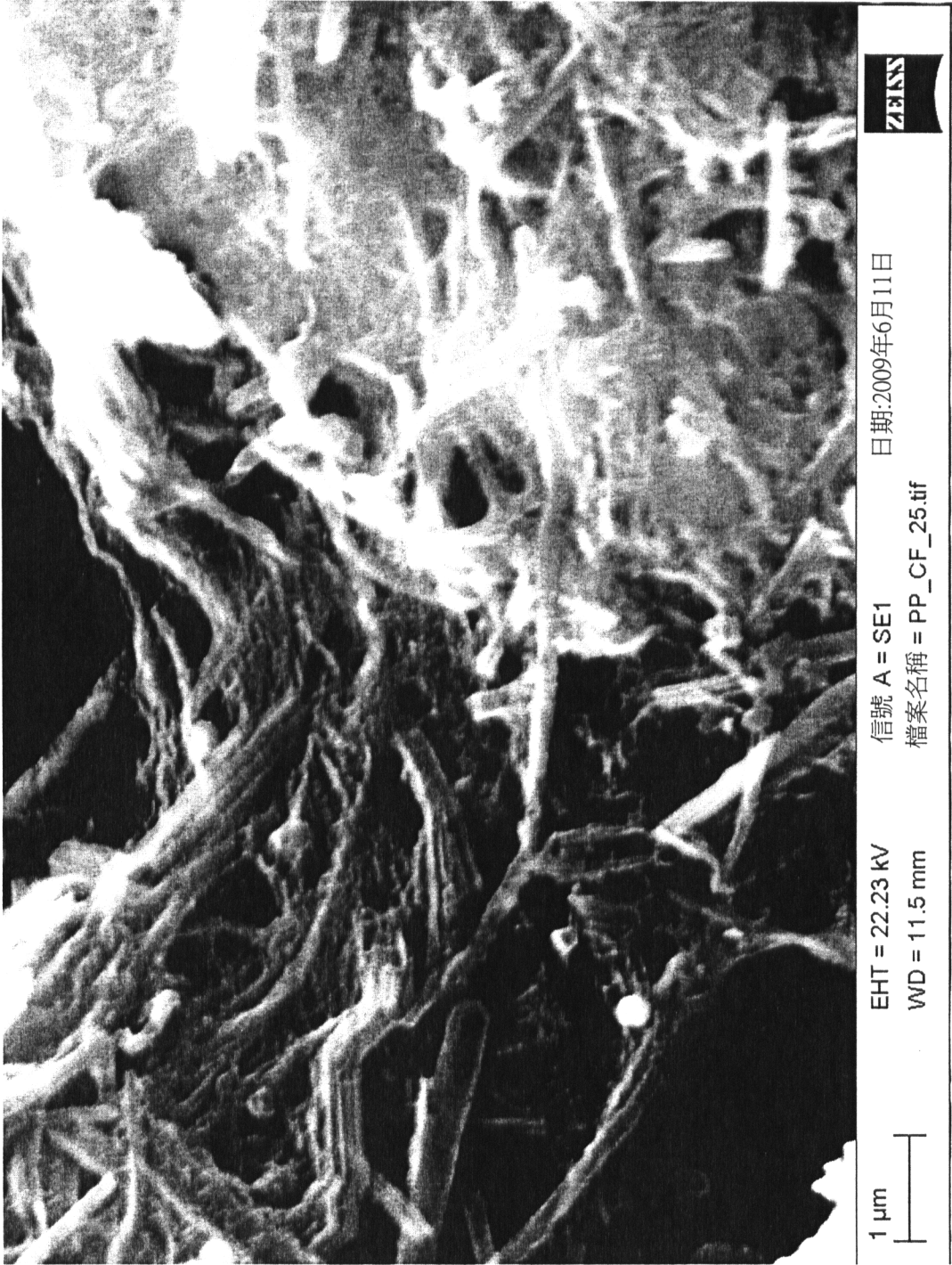


圖4C

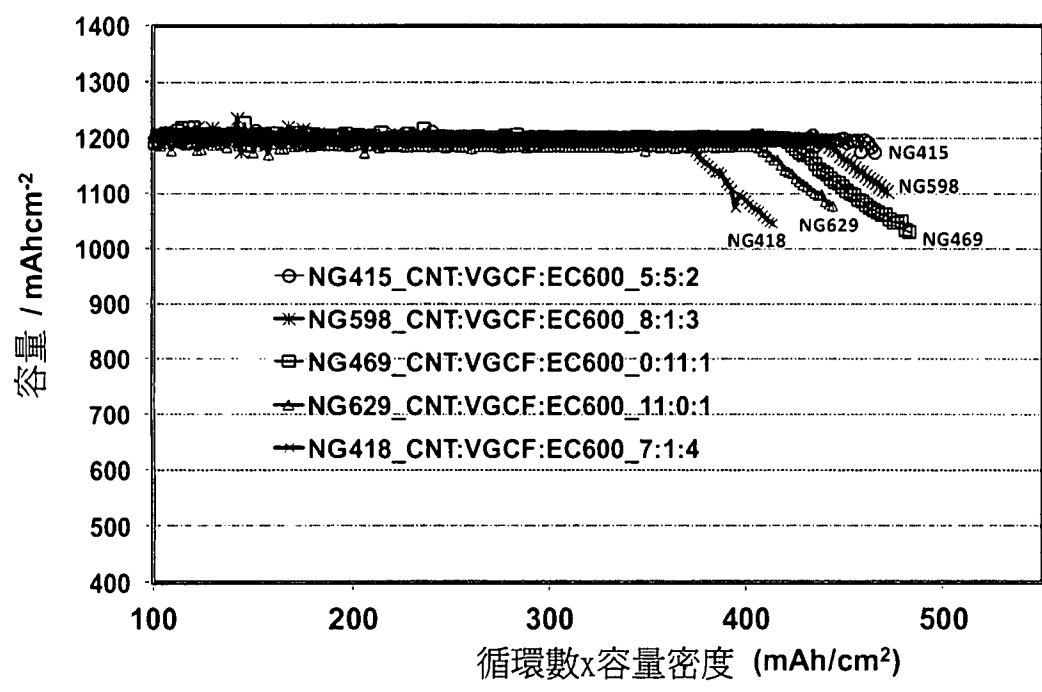


圖5

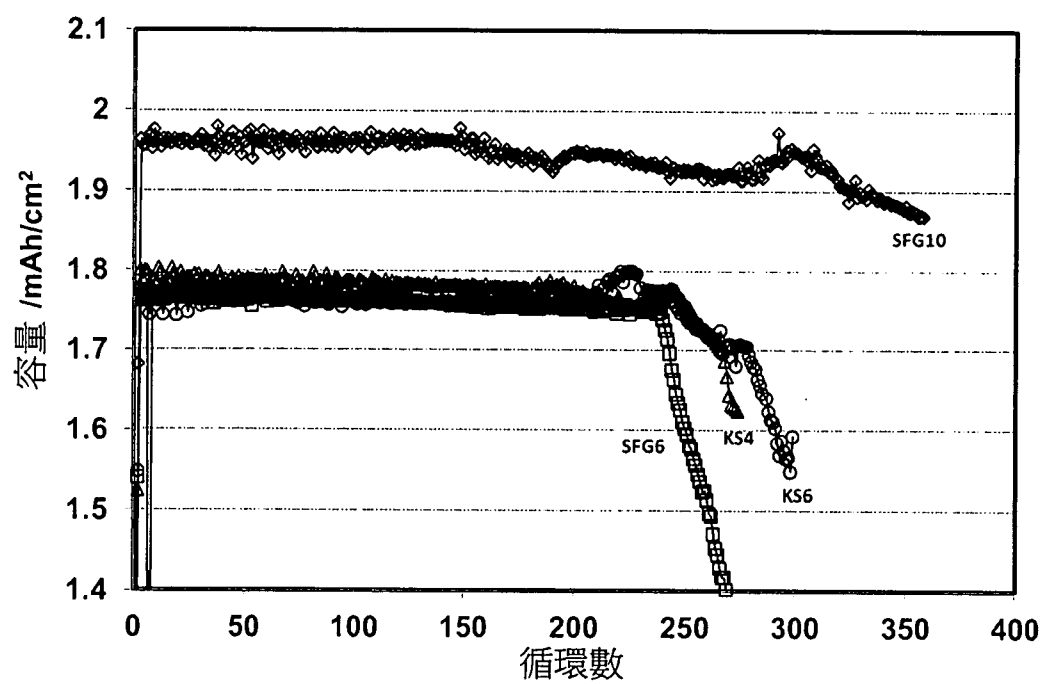


圖6A

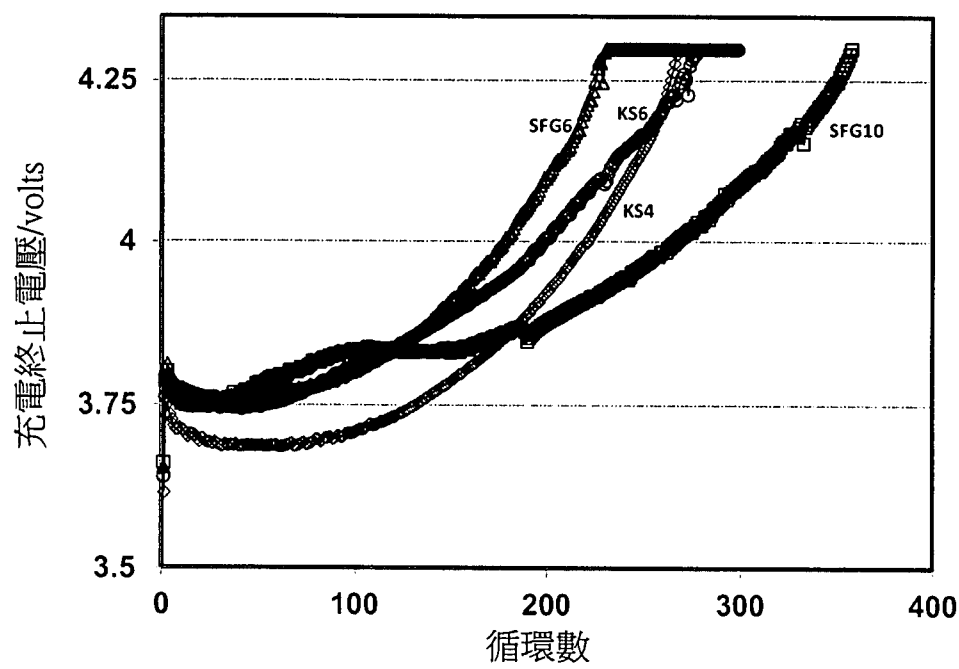


圖6B

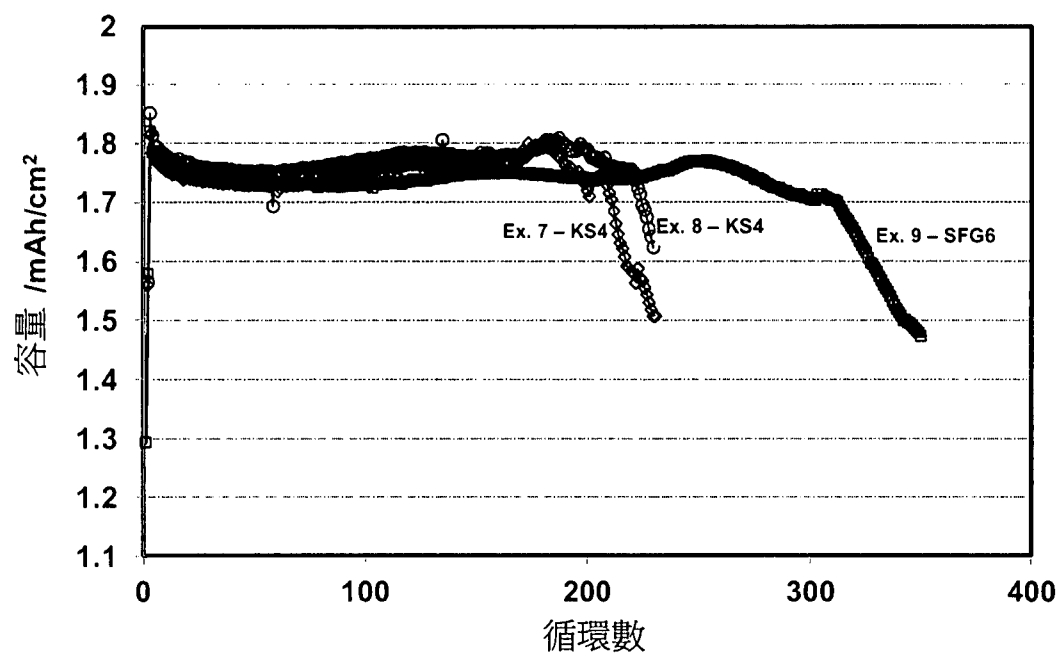


圖7A

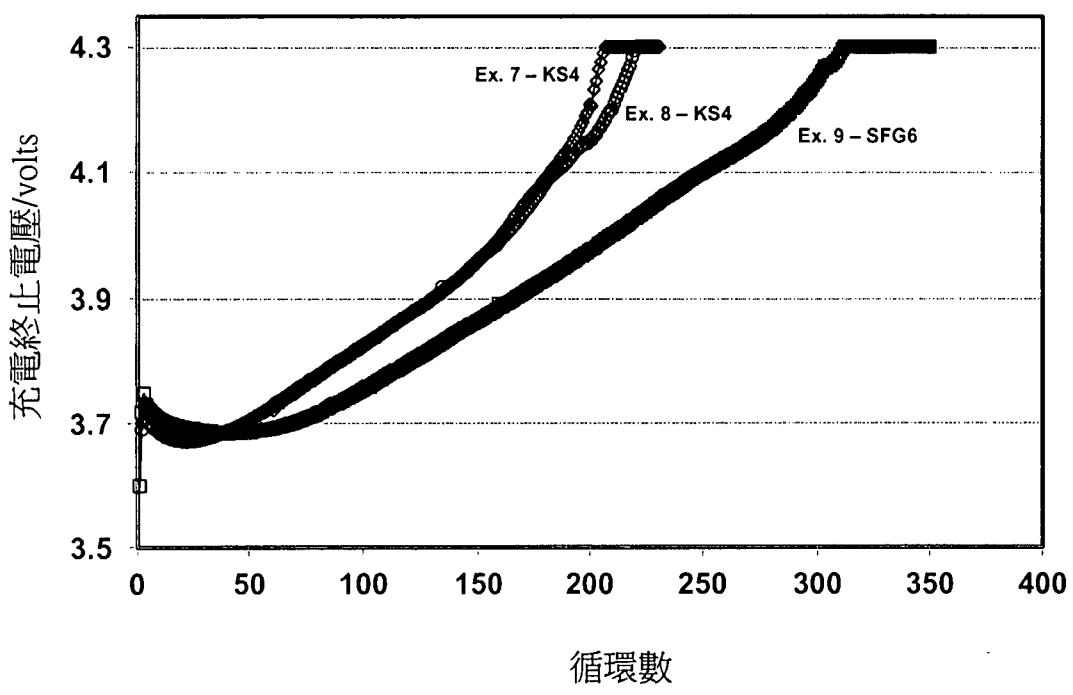


圖7B

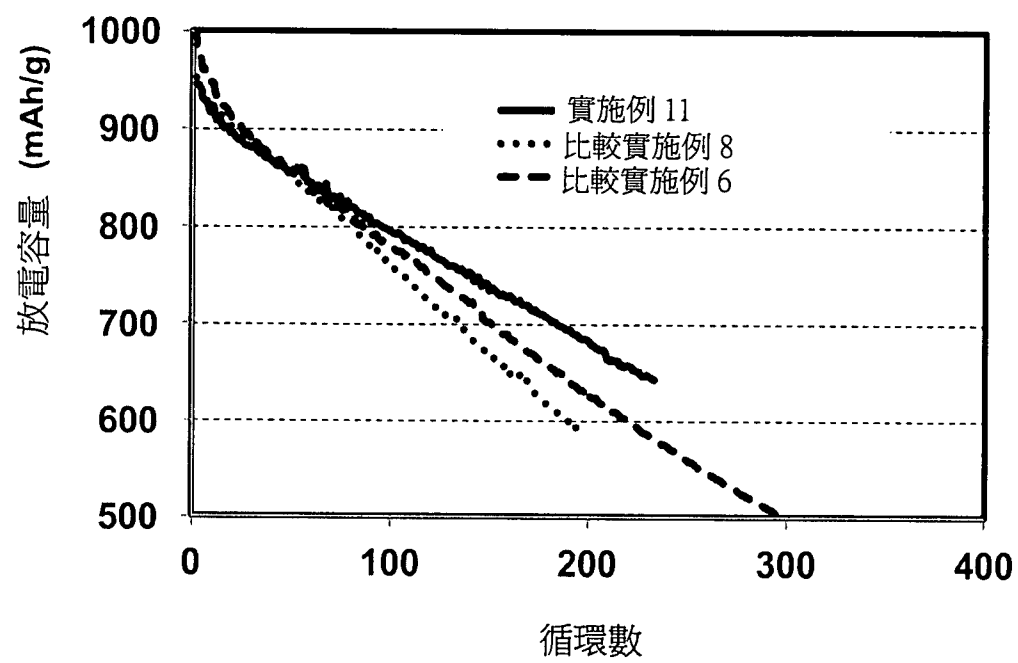


圖8

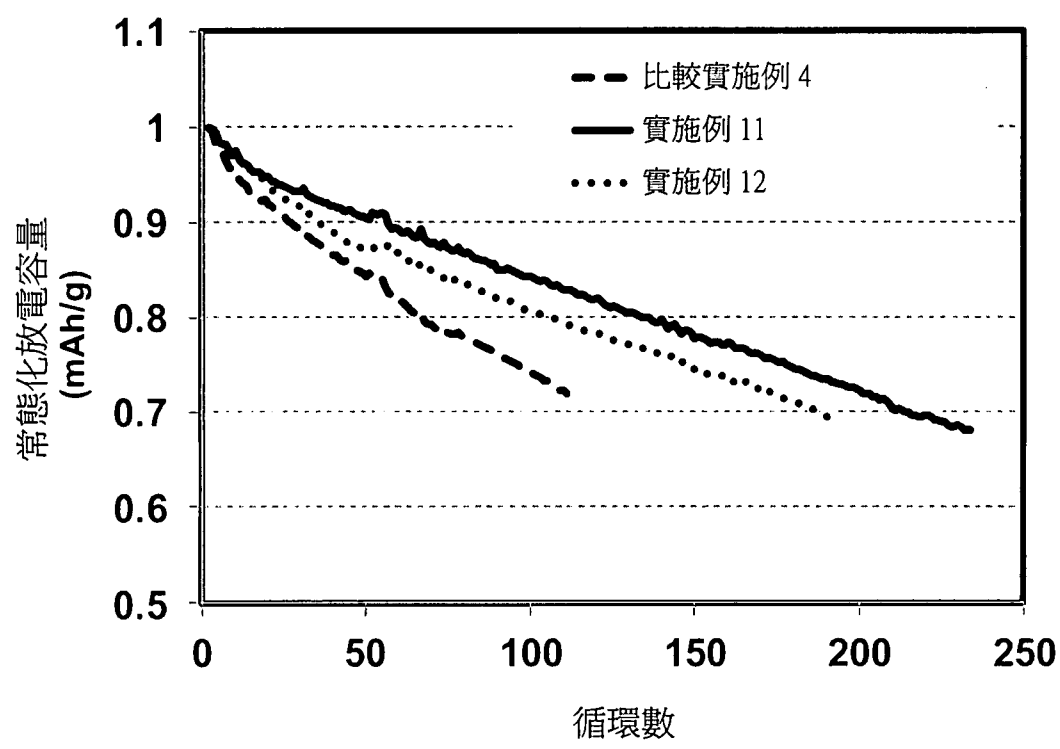


圖9

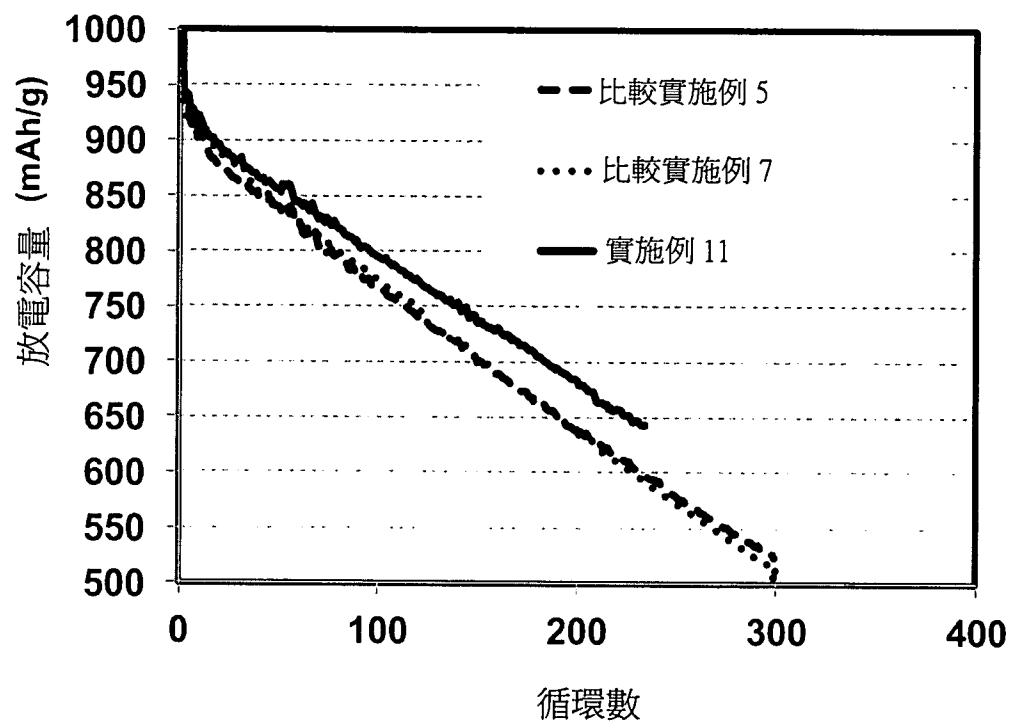


圖10

【0207】 利用在半測試電池對上鋰金屬箔的陽極塗層之不同區域來測量第一循環的損失，以排除因為陰極的損失。根據一般裝置方法 2 所製備的裝置具有如表 4 顯示的陽極導電性、陽極剝離強度及第一循環損失。

【0208】 1. 碳黑的效果

【0209】 關於圖 8，包含含有碳黑的 12 wt% Cmix 之實施例 11 顯示相較於比較實施例 8 提升的導電性及循環壽命，其中比較實施例 8 具有相同的陽極調配物，但以相等量的 MWCNT 及 VGCF 取代碳黑的存在。

【0210】 比較實施例 6，其不具有碳黑且與比較實施例 8 不同處係在於各別量的石墨及延長碳材料係互換，亦顯示相較於其中存在碳黑的實施例 11 較差的表現。

【0211】 2. 導電性碳添加劑的重量範圍

【0212】 增加導電性添加劑的量會增加第一循環的鋰損失(因為該等添加劑的高表面區塊)，但亦可提升剝離強度，亦即複合陽極黏著至電流收集器。

【0213】 降低導電性碳的量會降低複合物的電導電性，導致更高的運轉損失，因為活性粒子在循環期間變得隔離。

【0214】 關於圖 9，僅包含 2 wt% 的 Cmix 的實施例 4 顯示相較於個別包含 12 wt% 至 15 wt% 的 Cmix 之實施例 11 及 12 較差的表現。

【0215】 圖 10 顯示包含 16 wt% 的 Cmix 的比較實施例 5 相較於包含 12 wt% 的 Cmix 的實施例 11 隨降低的容量較差的表現。

【0216】 數據已常態化為在第二循環上的放電容量的值。

【0217】 其中缺乏一或多種延長碳奈米結構及碳黑的比較實施例之 SEM 圖像係被發現相較於根據本發明具體實施例的裝置更多孔且更鬆弛地連接。

【0218】 3. 導電性碳的效果

【0219】 圖 10 顯示當 Cmix(比較實施例 7)的量設定為零，其循環表現相較於包含 4 wt%石墨及 12 wt%Cmix 的實施例 11 之電池係更差。

【0220】 石墨的量較佳係在 1-12 wt%的範圍內(當 Si 為 70 wt%)。大量的石墨可能會降低剝離強度。

【0221】 本發明已描述關於電活性矽為第一微粒電活性材料，然而，應了解本發明可應用至其他當完全鋰化時具有超過 10%大體積膨脹或可具有大於 300 mAh/g 的特定容量、或可為可與鋰可逆地形成合金之金屬或半金屬的其他電活性材料中。其它例示性的電活性材料係錫、鋁、電活性化合物，包括氧化物、氮化物、氟化物、碳化物及氫化物，例如錫、鋁及矽的化合物，及其合金。

【0222】 本發明已描述關於可充電鋰離子電池，然而，應了解本發明可應用至除了鋰之外的其他金屬離子的金屬離子電池中，且更甚者，本發明可應用至其他能量儲存裝置，例如燃料電池。

【0223】 雖然本發明已用特定例示性具體實例來描述，可認知本文所揭露的特徵的各種修飾、改變及/或組合對於此項技術領域中具有通常知識者係可顯見的且不背離如下列申請專利範圍所記載的本發明之範疇。

【符號說明】

【0224】

10	電流收集器
12	電流收集器
14	陽極層
16	複合陰極層
20	多孔塑膠間隔器或分離器
201	含矽粒子
203	第一延長奈米結構
205	第二延長奈米結構
207	碳黑粒子
209	石墨粒子
211	黏結劑

301	起始材料
303	柱狀粒子
305	粒子核心
307	柱狀物