(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106663786 B
(45)授权公告日 2020.06.16

(21)申请号 201580032057.2

(22)申请日 2015.05.12

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106663786 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(30)优先权数据
61/992,121 2014.05.12 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.12.15

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/030336 2015.05.12

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/175509 EN 2015.11.19

(73)专利权人 安普瑞斯股份有限公司
地址 美国加利福尼亚

(72)发明人 王维洁 刘祖琴 韩松
J·博恩斯坦 C·I·斯蒂芬

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 李跃龙

(51)Int.Cl.
H01M 4/134(2006.01)
H01M 4/1395(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)

(56)对比文件
WO 2014008433 A1,2014.01.09,
US 2011027655 A1,2011.02.03,

审查员 于涛

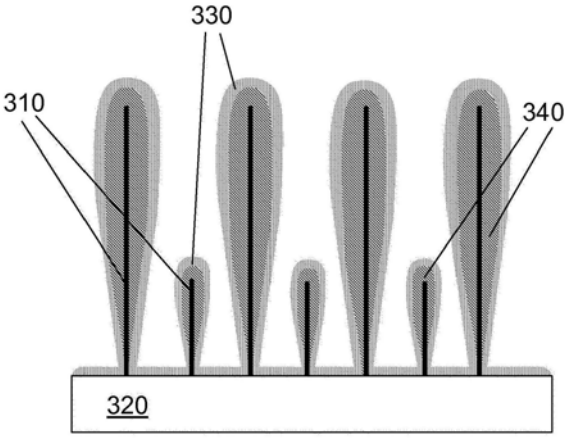
权利要求书1页 说明书11页 附图11页

(54)发明名称

硅在纳米线上的结构受控的沉积

(57)摘要

在本文中提供了用于锂离子蓄电池电极的纳米结构及制作方法。在一些实施方案中，提供了涂覆有硅涂层的纳米结构模板。该桂图层可包括非共形的更加多孔的层和该非共形的更加多孔的层上的共形的致密层。在一些实施方案中，使用了两种不同的沉积工艺，例如使用PECVD层来沉积该非共形的层并且使用热CVD工艺来沉积该共形的层。包括该纳米结构的阳极具有比使用单独PECVD工艺或热CVD方法制作的阳极长的循环寿命。



CN 106663786 B

1.用于锂蓄电池的阳极,其包含:

a)基材;

b)固着于该基材的纳米线模板;

c)基本上涂覆该纳米线模板的第一硅层,该第一硅层具有第一密度;和

d)该第一硅层和任何暴露的纳米线模板上方的第二硅层,该第二硅层具有的密度高于该第一硅层的密度,

其中该第二硅层与下面的表面是共形的。

2.权利要求1的阳极,其中该第一密度小于2.2g/cm^3。

3.权利要求1的阳极,其中该第一密度小于2.1g/cm^3。

4.权利要求1的阳极,其中该第二硅层具有大于2.25g/cm^3的密度。

5.用于锂蓄电池的阳极,其包含:

a)基材;

b)固着于该基材的纳米线模板;

c)基本上涂覆该纳米线模板的第一硅层,该第一硅层具有第一密度;和

d)该第一硅层和任何暴露的纳米线模板上方的第二硅层,该第二硅层具有的密度高于该第一硅层的密度,

其中该第二硅层具有的密度比该第一硅层的密度大至少0.05g/cm^3。

6.权利要求1的阳极,其中该第二硅层具有的密度比该第一硅层的密度大至少0.15g/cm^3。

7.权利要求1的阳极,其中该第一硅层与该纳米线模板是非共形的。

8.权利要求1的阳极,其中第一硅层和第二硅层是非晶态的。

9.权利要求1的阳极,其中该第一硅层的氢含量为至少10%。

10.权利要求1的阳极,其中该第二硅层的氢含量不大于5%。

11.权利要求1的阳极,其中该纳米线模板包含硅化物纳米线。

12.权利要求1的阳极,其中该第一硅层在其最大直径处为5至20微米厚。

13.权利要求1的阳极,其中该第二硅层为5至500纳米厚。

14.权利要求1的阳极,其中该第二硅层为5至100纳米厚。

15.锂蓄电池,其包含:

如权利要求1中的阳极;

含锂阴极;

与阳极和阴极两者离子连通的电解质。

16.制作用于锂蓄电池的阳极的方法,其包括以下步骤:

提供基材;

从该基材生长纳米线;

使用PECVD方法在该纳米线上方沉积第一硅层;

使用热CVD方法在该第一硅层、纳米线和基材上方沉积第二硅层。

17.权利要求16的方法,其中该PECVD方法是膨胀热等离子体(ETP)方法。

18.权利要求16的方法,其中该纳米线是硅化物纳米线。

19.权利要求16的方法,其中在热CVD方法期间的室压力小于2毛。

硅在纳米线上的结构受控的沉积

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2014年5月12日提交的美国临时专利申请号61/992121的优先权，通过引用将其以其全文并且出于所有目的并入本文。

[0003] 政府支持声明

[0004] 部分利用由美国能源部根据合同号DE－EE0005474提供的资金做出本文中所描述和要求保护的发明。政府在该发明中具有一定的权利。

[0005] 发明背景

发明领域

[0006] 该发明整体上涉及纳米结构，并且更具体地涉及在蓄电池阳极中有用的多层硅纳米线结构。

[0007] 完成了大量工作来寻找在锂蓄电池阳极中使用硅的方法。硅很有前景，因为其具有如目前使用的石墨的十倍的锂容量。然而，令人遗憾的是，在吸收如此大量的锂时，硅膨胀400％，这通常导致硅的破碎和短的蓄电池寿命。

[0008] 概述

[0009] 在一方面，提供了用于锂蓄电池的阳极，该阳极包括基材；固着于基材的纳米线模板；基本上涂覆该纳米线模板的第一硅层，该第一硅层具有第一密度；和该第一硅层和任何暴露的纳米线模板上方的第二硅层，该第二硅层具有的密度高于该第一硅层的密度。根据各种不同的实施方案，该第一密度可为小于2.2g/cm^3、2.1g/cm^3、2.0g/cm^3、1.9g/cm^3、1.8g/cm^{3}或1.7g/cm^3。在一些实施方案中，该第二密度可具有大于2.25g/cm^{3}的密度。在一些实施方案中，该第二硅层具有的密度比该第一硅层的密度大至少0.05g/cm^{3}或0.15g/cm^3。

[0010] 该第一硅层可与该纳米线模板为非共形的。在一些实施方案中，该第二硅层与下面的表面为共形的。在一些实施方案中，该第一硅层的氢含量为至少10％。在相同或其它的实施方案中，该第二硅层的氢含量可不大于5％。根据各种不同的实施方案，该纳米线模板可为传导性的并且可包括硅化物纳米线。一个实例是硅化镍纳米线模板。

[0011] 在一些实施方案中，该第一硅层在其最大直径处为在约5和20微米之间的厚度。在一些实施方案中，该第二硅层为在约5和500纳米之间的厚度，例如在约5和100纳米之间的厚度。

[0012] 本公开的另一方面涉及包括如上所述的阳极、含锂阴极和与该阳极和阴极离子连通的电解质的锂蓄电池。

[0013] 本公开的另一方面涉及纳米结构，该纳米结构包括具有第一密度的第一硅层；和该第一硅层上方的第二硅层，该第二硅层具有的密度高于该第一硅层的密度。根据各种不同的实施方案，该第一密度可为小于2.2g/cm^3、2.1g/cm^3、2.0g/cm^3、1.9g/cm^3、1.8g/cm^{3}或1.7g/cm^3。在一些实施方案中，该第二密度可具有大于2.25g/cm^{3}的密度。在一些实施方案中，该第二硅层具有的密度比该第一硅层的密度大至少0.05g/cm^{3}或0.15g/cm^3。在一些实施方案中，该纳米结构包括第一硅线内的纳米线。该纳米线可生长固着于基材。

[0014] 本公开的又一个方面涉及制作用于锂蓄电池的阳极的方法，包括提供基材；从基材生长纳米线，使用PECVD方法在该纳米线上方沉积第一硅层；和使用热CVD方法在该第一硅层、纳米线和基材上方沉积第二硅层。在一些实施方案中，该纳米线为硅化物纳米线。在一些实施方案中，该PECVD方法是膨胀热等离子体(ETP)方法。

[0015] 下面参考附图进一步描述这些和其它的方面。

[0016] 附图简要说明

[0017] 本领域技术人员在结合附图阅读时从说明性实施方案的以下描述将容易理解前述方面和其它。

[0018] 图1是纳米线的示意性说明，在该纳米线上方使用热CVD(化学气相沉积)沉积了硅层。

[0019] 图2是纳米线的示意性说明，在该纳米线上方使用PECVD(等离子体增强化学气相沉积)沉积了硅层。

[0020] 图3是根据本发明的实施方案的纳米线的示意性说明，在该纳米线上方使用PECVD沉积了第一硅层并且随后使用热CVD沉积了第二硅层。

[0021] 图4是纳米线的SEM(扫描电子显微镜)顶视图，在该纳米线上方使用PECVD沉积了硅层。

[0022] 图5是根据本发明的实施方案的纳米线的SEM顶视图，在该纳米线上方使用PECVD沉积了第一硅层并且随后使用热CVD沉积了第二硅层。

[0023] 图6是根据本发明的实施方案的具有PECVD硅内芯和热CVD硅外层的纳米结构的SEM横截面视图。

[0024] 图7显示了模板纳米线上的非共形的硅涂层的表示的示意性描述。

[0025] 图8A和8B是显示了对于具有模板化的PECVD和热CVD(TCVD)Si层、模板化的仅PECVD的硅层和模板化的仅TCVD的层的电极而言的容量对循环次数和容量保持率对循环次数的图。

[0026] 图9A是根据某些实施方案的使用本文中描述的电极的部分组装的电化学电池的平面视图的示意性表示。

[0027] 图9B是根据某些实施方案的使用本文中描述的电极的部分组装的电化学电池的电极堆叠体的横截面视图的示意性表示。

[0028] 图10A－10C是根据某些实施方案的电极与两个分隔体片材一起缠绕以形成电池的各种视图的示意性表示。

[0029] 图11A和11B是根据某些实施方案的包括多个电池的堆叠电池的横截面视图和透视图的示意性表示。

[0030] 图12是根据某些实施方案的缠绕的圆柱形电池的横截面视图的示意性表示。

[0031] 详细描述

[0032] 在硅化物纳米线上的硅沉积的上下文中说明某些实施方案。然而，本领域技术人员将容易理解本文中描述的材料和方法将具有在多个其它上下文中的应用，在所述其它上下文中其对于调整沉积以制备具有特定特性的层有用。例如，参考纳米线在本文中描述了各种不同的实施方案。然而，应该理解，除非另外说明，本文中提及的纳米线包括如美国专利号8257866(通过引用将其并入本文)中描述的其它类型的纳米结构，例如纳米管、纳米颗

粒、纳米球、纳米杆、纳米晶须等。

[0033] 通常，术语“纳米结构”意指具有至少一个小于约1微米的尺度的结构。这个尺度例如可以为纳米结构(例如硅化物模板纳米线)的直径，模板上方形成的壳的厚度(例如非晶态硅层的厚度)或一些其它的纳米结构尺度。应该理解最终的涂覆结构的任何总体尺度不必处于纳米级。例如，最终的结构可包括在其最大直径处厚度为约10微米并且涂覆在直径为约100纳米且长度为20微米的模板上方的层。虽然这种总体结构在其最大直径处为约10.1微米并且长度为20微米，但是由于模板的尺度，通常可将其称作“纳米结构”。在特定的实施方案中，术语“纳米线”意指具有位于狭长的模板结构上方的纳米级壳的结构。

[0034] 纳米线(作为纳米结构的特定情况)具有大于一、典型地至少约二并且更经常至少约四的纵横比。在特定的实施方案中，纳米线具有至少约10并且甚至至少约100或500的纵横比。纳米线可利用它们的一个较长尺度来连接其它电极部件(例如传导基材、其它活性材料结构或传导添加剂)。例如，纳米线可为固着于基材的，使得大部分纳米线的一端(或一些其它部分)与基材接触。因为两个其它尺度小并且存在对于膨胀可获得的邻近空隙体积，所以在锂化期间在纳米线中积累的内部应力(例如位于硅化物模板上方的纳米壳的膨胀)也小，并且不会使纳米线分裂(如较大结构所发生的)。纳米线的某些尺度(例如总体直径和/或壳厚度)保持低于所使用的活性材料的对应的断裂水平。由于其狭长结构(对应于模板结构的高度)，纳米线还允许每单位电极面积相对高的容量。这源自于它们相对高的纵横比和与基材的终端连接。

[0035] 可以通过首先生长不是纯硅的纳米线模板结构并且随后用硅涂覆该模板来制作硅纳米结构。可使用热CVD(化学气相沉积)、HWCVD(热线CVD)和/或PECVD(等离子体增强化学气相沉积)来沉积硅。

[0036] 当在纳米线上沉积硅时，各种不同的沉积工艺产生不同的分布。例如热CVD产生共形的非晶态Si涂层。HWCVD(也称作催化CVD)制作高密度、非共形的非晶态Si涂层，其在纳米线尖端处较厚并且在接近基材的纳米线根部(root)处较薄。PECVD也制备在纳米线端部处较厚并且在接近基材的纳米线的根部处较薄的非共形的非晶态Si涂层，但是该涂层具有低密度与许多小空隙。

[0037] 图1是纳米线的示意性说明，在该纳米线上方使用热CVD沉积了共形的硅层。从基材120生长纳米线模板110。在纳米线模板110上沉积硅层130。注意，硅层130涂覆纳米线110和基材120两者，并且该涂层在每处具有大致相同的厚度。

[0038] 图1所示的结构的一个优点在于其结构是非常致密的。当在蓄电池中使采用这样的结构制作的阳极循环时，在硅上形成的固体电解质界面(SEI)层非常薄，因为通过热CVD形成的硅非常致密。图1所示的结构的一个缺点是在纳米线的根部处的厚硅层。当在蓄电池中使采用这样的结构制作的阳极循环时，在硅层中存在大的膨胀和收缩。根部区域中的膨胀可诱发Si层的起皱和纳米线的脱层，从而引起蓄电池失效。因为模板中的纳米线可能不是如图1所示那样精确地平行的，所以出现另一个缺点。更确切地说，它们以不同的角度生长并且非常经常以簇生长。该纳米线不是完全具有相同的长度。当通过热CVD涂覆时，簇的根部区域连同一些短的纳米线一起可以形成连续的硅层，其也可导致脱层。

[0039] 图2是纳米线的示意性说明，在该纳米线上方使用PECVD沉积了硅层。初始，PECVD可在基材上和在纳米线的根部处沉积非常薄的硅层(小于1微米并且典型地比1微米小得

多，例如0.1－0.4微米)。然而，这些区域快速地被在纳米线的尖端处的随后沉积所遮蔽。取决于跨基材表面的纳米线均匀性，基材上的非常薄的层可以是或可以不是连续的。在理想的表面和沉积条件下，可预期均匀的薄层，但是在实际情况下，在基材－纳米线界面处，由于纳米线在表面上的不均匀分布，可存在不连续性。

[0040] 在图2中，从基材220生长纳米线模板210。在纳米线模板210上沉积硅层240。注意，硅层240在纳米线210的尖端处最厚并且逐渐变细直到在纳米线210的根部处基本上无硅。在基材220上也基本上无硅。

[0041] 图2所示的结构的一个优点在于仅采用仅这种非常薄的硅层涂覆纳米线的根部区域。当在蓄电池中使采用这样的结构制作的阳极循环时，极大地降低了由纳米线根部区域处的膨胀所引起的失效的可能性。另一个优点在于PECVD涂层不如热CVD涂层致密；它们可包含大量的空隙和孔隙。这样的缺陷在提供在硅吸收锂时硅可膨胀到其中的空间方面可为非常有帮助的。

[0042] 图2所示的结构的一个缺点在于纳米线的根部区域没有被有效地涂覆。当在蓄电池中使采用这样的结构制作的阳极循环时，根部周围的区域不能电化学地参与，从而引起蓄电池的体积能量密度的降低。如果在纳米线上沉积更多的硅，纳米线的尖端处的硅层会太厚，从而引起在循环期间硅的开裂和随后的阳极失效。另一个缺点在于孔隙的存在可导致涂覆纳米线的大表面积和层内或表面处的水吸收。在使蓄电池循环时，可形成非常厚的SEI层，因而降低库伦效率并且缩短蓄电池的循环寿命。

[0043] 在本发明的一个实施方案中，将如上所讨论的沉积方法组合以提供如图3所示的优化Si涂层，图3是在其上方沉积了两个硅层的纳米线的示意性表示。从基材320生长纳米线模板310。使用PECVD在纳米线模板310上沉积具有逐渐减小的分布(profile)的第一硅层340。第一硅层340在纳米线顶部处可以为大约例如0.5和10纳米之间的厚度。在一些实施方案中，第一硅层可以较厚，例如在约10至50微米之间，或10－20微米。使用热CVD在第一硅层340顶部上沉积具有共形分布的第二硅层330。第二硅层330可以为例如约10和500nm之间的厚度。所得的结构在纳米线的尖端处比在根部端处具有多得多的硅。在更特别的实施方案中，第二硅层可为在5和200nm之间的厚度，或10至90nm的厚度。第二硅层330与下面的表面共形，该下面的表面包括第一硅层340、基材320和纳米线模板340的任何暴露的部分。如上所述，其具有大致均匀的厚度。

[0044] 根据各种不同的实施方案，基材表面上的层可以是或可以不是连续的。可实现高性能，除非基材上的层太厚(例如大于2微米)并且连续。

[0045] 图4是纳米线的SEM(扫描电子显微镜)顶视图，在该纳米线上方使用PECVD沉积了硅层。

[0046] 图5是纳米线的SEM顶视图，在该纳米线上方使用PECVD沉积了第一硅层并且随后使用热CVD沉积了第二硅层。

[0047] 本文中描述的新颖结构具有许多优点。在一些实施方案中，在纳米线的尖端附近比在根部处存在更多的硅，但是在根部处仍然存在一些硅。在根部处具有这样的薄硅层确保了在循环期间不发生脱层。在一些实施方案中，遍及纳米线的整个长度还存在电化学参与。此外，还可以使SEI层的形成稳定化。

[0048] 在一些实施方案中，所沉积的第一硅层是非晶态的并且具有低密度，例如约

1.70g/cm^{3}或更少、或2.10g/cm^{3}或更少、或2.2g/cm^{3}或更少、或小于2.25g/cm^{3}的密度，并且可包括许多小孔隙。所沉积的第二硅层是非晶态的并且具有高密度，例如约2.25g/cm^{3}或更多的密度。每个层的密度小于晶态硅的密度。

[0049] 根据各种不同的实施方案，纳米结构可由第一硅层上方的第二硅层表征，该第二硅层具有的密度高于第一硅层的密度。如上所讨论的，在一些实施方案中，第一硅层提供在硅吸收锂时硅可膨胀到其中的空间，而第二硅层减少SEI层形成。因此，取决于电解质、蓄电池容量、纳米线密度等，可调节每个层的密度。因此，在一些实施方案中，不是通过绝对密度或者作为通过绝对密度的补充，可以以层的密度之间的差异表征密度。在一些实施方案中，第二硅层可具有的密度比第一硅层大至少0.05g/cm^3，或比第一硅层大至少0.1g/cm^3，或比第一硅层大至少0.2g/cm^3，或比第一硅层大至少0.3g/cm^3。

[0050] 图6是根据本发明的实施方案的具有PECVD硅内芯640和热CVD硅外层630的纳米结构的SEM横截面视图。可如同热CVD硅630的无孔形貌那样清楚地看见PECVD硅640的多孔形貌。

[0051] 作为硅的补充或者替代，可以其它高容量活性材料实施本文中公开的方法和结构的各个方面。电化学活性材料可具有至少约500mAh/g、或更特别地至少约1000mAh/g的理论锂化容量。具有这样的容量的活性材料可称作“高容量活性材料”。除了非晶态硅以外，高容量活性材料的实例还包括含硅化合物，锡和含锡化合物，锗和含锗化合物。例如，在一些实施方案中，电极可包括双密度锗层，其包括具有较低密度的第一内层和具有较高密度的第二外层。

[0052] 在某些实施方案中，将高容量活性材料或模板成形为固着于基材的纳米结构。这些纳米结构可物理和传导地附着于传导性基材，该传导性基材可充当用于该电极的集流体。该物理附着可多于简单的力学接触，其可能源自于例如将具有离散的纳米结构的粘合剂涂覆到基材上。在一些实施方案中，物理附着源自于纳米结构与基材的融合或纳米结构或一些部分的纳米结构直接在基材上的沉积，例如使用CVD技术或甚至更特别地使用气－液－固CVD生长。在又一个实例中，物理附着源自于纳米结构在基材上的弹道刺穿。在某些实施方案中，物理附着包括某些形式的冶金结合，例如两种结合的材料的合金(例如硅化物)的形成。

[0053] 在许多实施方案中，纳米线模板是传导性材料，传导性模板的实例包括金属模板和金属硅化物模板。在一些实施方案中，传导性模板可包括氧化物。如本文中所使用的，术语“传导性”广泛地意指电导体，与半导体和绝缘体不同。纳米线模板可具有至少约10^{3}S/m或更特别地至少10^{6}S/m或甚至至少约10^{7}S/m的传导率。传导性模板对于提供从硅电化学活性材料到集流体的输送路径和力学支撑硅层可为有用的。然而，在一些实施方案中，纳米线模板可为向硅提供力学支撑的半导体或绝缘体(例如氧化物)。硅纳米线还可用作模板，其具有如本文中所描述的沉积在硅纳米线上方的一个或多个a-Si涂层。在美国专利号7816031中描述了硅纳米线阳极，通过引用将其并入本文。

[0054] 纳米线模板的纳米线可为非分支的线性纳米线或分支的纳米线。电极可包括非分支的和分支的纳米线的组合，或仅包括这些类型中的一种。虽然如上所述模板可通常为狭长的模板结构，但是可以采用纳米球、纳米杆、纳米晶须、纳米颗粒等。纳米线模板可为多尺度结构的部分或包括多尺度结构。这样的结构的一个实例是中心芯，多个纳米线附着于该

中心芯，从而形成“毛球状”或“雪球状”结构。这样的结构的实例在美国专利申请号13/277821中示出，通过引用将其并入本文。

[0055] 在某些实施方案中，纳米线模板中的纳米线的直径为在约10纳米和100纳米之间并且长度为在约10微米和100微米之间。在一个实例中，结构可包括5至40微米的纳米线。然而，可使用具有其它尺度的纳米线。

[0056] 纳米线密度可取决于纳米线的长度、所需的容量、活性材料的膨胀比和特定的应用。如果模板结构之间的间隔小于涂层厚度，其可引起活性材料层的明显的互连。接近根部的互连可产生聚结的或连续膜状的结构，其阻碍良好的循环性能。纳米线可为随机分布的，且具有各种长度并随机取向。然而在一些实施方式中，可以使用产生均匀的密度和/或取向的生长的模板化或引导方法。在一个实例中，可将模板结构的纳米线聚集成各种尺寸的箱子(bin)，例如短、中等和长的尺寸。长纳米线可鉴定为在如上所描绘的自顶向下SEM图像中可见的。示例性的密度可为每100平方微米0.5－20个长纳米线并且每100平方微米2至400个总体纳米线。在一些实施方案中，对于特别的质量负载，可确定纳米线密度。例如，对于在2.5和2.9mg/cm^{2}之间的质量负载、4至6微米的Si涂层的顶部直径和0.2至0.3微米的底部直径，顶部纳米线密度可为每平方厘米2×10^6至6×10^6个长纳米线。

[0057] 基材通常是具有至少约10^3S/m、或更特别是至少约10^6S/m或甚至至少约10^7S/m的传导率的传导性材料，特别是如果纳米线模板固着于基材，并且可用作蓄电池中的集流体。当采用固着于基材的结构作为用于蓄电池或燃料电池的完整制造的电极时，这可为期望的。传导性基材材料的实例包括铜、涂覆有金属氧化物的铜、不锈钢、钛、铝、镍、铬、钨、其它金属、金属硅化物和其它传导性金属化合物、碳、碳纤维、石墨、石墨烯、碳网、传导性聚合物、掺杂的硅或上面的包括多层结构的组合。基材可成形为箔、膜、网、泡沫、层叠体、线、管、颗粒、多层结构或任何其它合适的构造。在某些实施方案中，基材是金属性箔，其具有在约1微米和50微米之间或更特别地在约5微米和30微米之间的厚度。

[0058] 根据各种不同的实施方案，硅涂层可由形状(还称作形貌)、密度、和块体(bulk)和表面组成中的一个或多个表征。就形貌而言，第一硅层可通常表征为非共形的，具有在与基材垂直的方向上为可变的厚度。

[0059] 在一些实施方案中，硅层具有整体上圆形的对称性。参见例如图4中的顶视图SEM图像。应该注意到，具有整体上圆形的对称性的纳米线阵列包括这样的阵列：其中由于两个纳米线足够靠近使得它们的涂层彼此邻接，可引入对称性。

[0060] 图7显示了作为水滴或锥形平截头体的涂层的表示的示意性描绘。标记了尺度d1、d2和h，其中d1为涂层的最大直径，d2为涂层的底部直径，并且h为在涂覆之后阳极的高度。在一些实施方案中，非共形涂层(单独的多孔非共形的涂层，或共形涂覆有致密涂层的多孔非共形的涂层)可由以下比率表征：1/2至1/9的d1/h，1/400至1/70的d2/h和50:1至1.5:1的d1/d2比率。

[0061] 在一个实例中，d1可在4和15微米之间、或在4和12微米之间，d2可在约0.2和2微米之间，并且高度可在约20和50微米之间，例如在约30和40微米之间。在一些实施方案中涂层可在纳米线的高度之上延伸10－20微米。非共形层基本上涂覆纳米线，非共形涂层延伸纳米线的至少大部分长度，并且在一些实施方案中，涂覆整个模板。如上所述，在纳米线模板的根部处或附近可存在不连续性。

[0062] 在一个实例中，用硅涂覆具有约10至50nm的直径和约10至25纳米之间的长度的纳米线，使得在涂覆之后在根部处纳米结构的直径是100至400nm，最大直径是2至20微米，并且阳极的总高度是20至40微米。

[0063] 在一些实施方案中，非共形层可由至少10％的氢(H)含量表征。在一些实施方案中，共形的致密层可由不大于7％或不大于5％的块体H含量表征。

[0064] 作为PECVD的替代或者补充，可通过方法例如蒸发或其它物理气相沉积(PVD)方法或HWCVD来沉积非共形的多孔硅层。

[0065] 在PECVD工艺中，根据各种实施方式，可在室(其中在该室的上游设置基材)内产生等离子体并且供给到该室内。可以使用任何类型的等离子体，包括电容耦合等离子体、电感耦合等离子体和电导耦合等离子体。可使用任何合适的等离子体来源，包括DC、AC、RF和微波来源。

[0066] PECVD工艺条件可根据特别的工艺和所使用的工具而变化。可使用非常宽范围的温度，例如180℃至600℃。对于等离子体工艺，压力通常低，例如从50毫毛至400毫毛，或200毫毛至10毛，这取决于工艺。

[0067] 在一些实施方式中，PECVD工艺是膨胀热等离子体化学气相沉积(ETP-CVD)工艺。在这样的工艺中，等离子体发生气体通过直流电弧等离子体发生器以产生等离子体，且包括纳米线模板的网状物或其它基材在邻近的真空室中。将硅源气体注入等离子体中，产生自由基。经由发散式喷嘴使等离子体扩展并且注入真空室中并且朝向基材，且在纳米线模板上形成非晶态硅的非共形层。等离子体发生气体的实例是氩(Ar)。在一些实施方案中，等离子体中的离子化氩物质与硅源分子碰撞以形成硅源的自由基物质，导致在纳米线模板上的沉积。对于用于DC等离子体来源的电压和电流的示例性范围分别是60至80伏特和50－70安培。

[0068] 作为热CVD的替代或者补充，可通过方法例如原子层沉积(ALD)来沉积致密的硅层。可使用任何合适的热CVD工艺，例如低压力CVD(LPCVD)。在一些实施方案中温度可达到热预算所允许的那样高，只要当使用金属基材时由于温度的升高而在纳米线－基材界面周围不形成金属硅化物。

[0069] 任何合适的硅源可用于非共形和共形的硅层，包括硅烷(SiH_4)、二氯硅烷(H_2SiCl_2)、一氯硅烷(H_3SiCl)和三氯硅烷($HSiCl_3$)和四氯硅烷($SiCl_4$)，以形成硅层。取决于所使用的气体，可通过分解或与另一种化合物的反应例如通过氢还原来形成非晶态硅层。根据各种不同的实施方案，可使用相同或不同的硅源用于每个层。

[0070] 根据各个不同的实施方案，由于硅前体的气相自由基产生和模板表面上的气相成核和冷凝，PECVD工艺导致非共形涂层。相比之下，热CVD反应在导致表面反应的条件下运行。表面处的高能量和移动性导致共形层。在一些实施方案中，在热CVD工艺期间的室压力保持低(例如100毫毛至2毛)以防止气相反应和非共形沉积。较高的压力例如高于2毛或500毛可导致非共形沉积。

[0071] 在美国专利申请号13/277821中可找到沉积具有受控密度的活性材料层的额外描述，通过引用将其并入本文。

[0072] 如上所述，纳米结构可由第一硅层上方的第二硅层表征，该第二硅层具有的密度高于第一硅层的密度。在一些实施方案中，可直接在该纳米线模板上沉积该第一硅层，且第

二硅层为涂覆模板的最外部的壳。然而，在一些实施方案中，可存在其它层。例如可在纳米线模板上沉积薄的致密硅层，然后是较厚的多孔层和第二薄的致密层。

[0073] 更进一步，在一些实施方案中非Si层可为纳米结构的最外部的壳。层的实例包括金属氧化物例如氧化铝、氧化钛、氧化钴和氧化锆、金属氮化物、和硅氮化物。在一些实施方案中，作为上述致密Si层的替代或者补充，可沉积任何这些的薄层。

[0074] 根据各种不同的实施方案，第一和第二硅层每个可具有均匀的密度。然而，在一些实施方案中，在沉积期间可调整沉积条件以在一个或两个层中提供密度梯度。例如，任一层朝向该层的外部可变得更致密。在这样的实施方案中，该层的平均密度可用于表征如上所述的层的密度。

[0075] 在一些实施方案中，可通过HWCVD沉积硅。在一些这样的实施方式中，可沉积具有介于典型地通过PECVD沉积的密度与典型地通过TCVD沉积的密度之间的密度的单一Si层。其还可用于通过调整沉积工艺来涂覆第一和第二Si涂层。

[0076] 实验

[0077] 来自具有如本文中描述的两个Si层的纳米线的循环数据显示了这样的结构比使用仅PECVD或仅热CVD制作的结构增加的循环寿命。图8A和8B是显示了对于具有模板化的PECVD和热CVD(TCVD)Si层、模板化的仅PECVD Si层和模板仅TCVD层的电极而言容量对循环次数和容量保持率对循环次数的图表。对于PECVD+TCVD Si层，容量和容量保持率最高。如上所述，PECVD层是较多孔、较不致密的内层并且TCVD层是较致密的外层。

[0078] 装配

[0079] 图9A是根据某些实施方案的使用本文中描述的电极的部分组装的电化学电池的平面视图。该电池具有正电极活性层902，显示该正电极活性层覆盖正集流体903的大部分。该电池还具有负电极活性层904，显示该负电极活性层覆盖负集流体905的大部分。分隔体906在正电极活性层902和负电极活性层904之间。

[0080] 在一个实施方案中，负电极活性层904略微大于正电极活性层902以确保通过负电极活性层904的活性材料捕获由正电极活性层902释放的锂离子。在一个实施方案中，负电极活性层904在一个或多个方向上延伸超出正电极活性层902至少约0.25毫米－7毫米。在一个更特定的实施方案中，负电极活性层904在一个或多个方向上延伸超出正电极活性层902约1毫米－2毫米。在某些实施方案中，分隔体906的边缘延伸超出至少负电极活性层904的外边缘以提供负电极与其它蓄电池部件的完全电子绝缘。

[0081] 图9B是根据某些实施方案的使用本文中描述的电极的部分组装的电化学电池的电池堆叠体900的横截面视图。存在正集流体903，其在一侧上具有正电极活性层902a并且在相对侧上具有正电极活性层902b。存在负集流体905，其在一侧上具有负电极活性层904a并且在相对侧上具有负电极活性层904b。在正电极活性层902a和负电极活性层904a之间存在分隔体906a。分隔体片材906a和906b起到维持正电极活性层902a和负电极活性层904a之间的力学分离的作用，并且充当吸收随后将添加的液体电解质(未示出)的海绵。集流体903、905的端部(在其上不存在活性材料)可用于连接电池的合适的终端(未示出)。

[0082] 可以说电极层902a、904a，集流体903、905和分隔体906a一起形成一个电化学电池单元。图9B所示的完整堆叠体900包括电极层902b、904b和额外的分隔体906b。可在邻近的电池之间共用集流体903、905。当重复这样的堆叠体时，结果是具有比单一电池单元大的容

量的电池或蓄电池。

[0083] 制作具有大容量的蓄电池或电池的另一种方法是制作一个非常大的电池单元并且将其自身缠绕以制作多个堆叠体。图10A中的横截面示意性说明显示了如何将长且窄的电极与两个分隔体片材一起缠绕以形成蓄电池或电池，有时称作卷绕体(jellyroll)1000。将卷绕体成型并且定尺寸以适合弯曲的(经常是圆柱的)壳体1002的内部尺度。卷绕体1000具有正电极1006和负电极1004。电极之间的白色空间是分隔体片材。可将卷绕体插入壳体1002中。在一些实施方案中，卷绕体1000可在中心具有芯轴1008，该芯轴确立了初始缠绕直径并且防止内缠绕占据中心轴区域。芯轴1008可由传导性材料制成，并且在一些实施方案中，其可为电池终端的一部分。图10B显示具有分别从正集流体(未示出)和负集流体(未示出)延伸的正接线片1012和负接线片1014的卷绕体1000的透视图。可将接线片焊接至集流体。

[0084] 电极的长度和宽度取决于电池的总体尺度以及活性层和集流体的厚度。例如，具有18mm直径和85mm长度的常规18650型电池可具有约300至1000mm长的电极。对应于较低倍率/较高容量应用的较短电极较厚并且具有较少的缠绕。

[0085] 圆柱形设计涉及可用于一些锂离子电池，尤其是当电极可在循环期间鼓胀并且因而在壳体上施加压力时。使用尽可能薄的圆柱形壳体同时仍然能够在电池上维持足够的压力(具有良好的安全裕度)是有用的。可类似地缠绕棱柱形(平板)电池，但是它们的壳体可为柔性的，使得它们可沿着较长侧弯曲以适应内部压力。此外，压力在电池的不同部分内可为不相同的，并且棱柱形电池的角可为空的。可避免锂离子电池内的空的带状部，因为在电池鼓胀期间电极倾向于被不均匀地推入这些袋状部中。此外，电解质可在空的袋状部中聚集并且在电极之间留下干燥区域，从而负面影响电极之间的锂离子输送。尽管如此，对于某些应用，例如通过矩形形式因子指定的那些，棱柱形电池是合适的。在一些实施方案中，棱柱形电池采用矩形电极和分隔体片材的堆叠体以避免采用缠绕的棱柱形电池所遭遇的一些困难。

[0086] 图10C说明了缠绕的棱柱形卷绕体1020的顶视图。卷绕体1020包括正电极1024和负电极1026。电极之间的白色空间是分隔体片材。在矩形棱柱形壳体1022中封闭卷绕体1020。与图12所示的柱形卷绕体不同，棱柱形卷绕体的缠绕始于卷绕体中间的平坦的延伸截面。在一个实施方案中，卷绕体可包括在卷绕体中间的芯轴(未示出)，在该芯轴上缠绕电极和分隔体。

[0087] 图11A说明了包括多个电池(1101a、1101b、1101c、1101d和1101e)的堆叠电池的横截面，每个电池具有正电极(例如1103a、1103b)、正集流体(例如1102)、负电极(例如1105a、1105b)、负集流体(例如1104)和电极之间的分隔体(例如1106a、1106b)。邻近的电池共用每个集流体。可以以几乎任何形状制作堆叠电池，其特别适合于棱柱形蓄电池。集流体接线片典型地从堆叠体延伸并且引向蓄电池终端。图11B显示了包括多个电池的堆叠电池的透视图。

[0088] 一旦如上所示布置电极，就用电解质填充电池。锂离子电池中的电解质可为液体、固体或凝胶。固体电解质内的锂离子电池称作锂聚合物电池。

[0089] 典型的液体电解质包含一种或多种溶剂和一种或多种盐，其中至少一种包括锂。在第一充电循环(有时称作化成循环)期间，电解质中的有机溶剂可在负电极表面上部分分

解以形成SEI层。界面相通常是电绝缘的但却是离子传导性的，由此允许锂离子通过。界面相还防止电解质在随后的充电子循环中分解。

[0090] 适用于一些锂离子电池的非水性溶剂的一些实例包括以下：环状碳酸酯(例如，碳酸亚乙酯(EC)，碳酸亚丙酯(PC)，碳酸亚丁酯(BC)和碳酸乙烯基亚乙酯(VEC))，碳酸亚乙烯酯(VC)，内酯(例如γ-丁内酯(GBL)，γ-戊内酯(GVL)和α-当归内酯(AGL))，直链碳酸酯(例如，碳酸二甲酯(DMC)，碳酸甲乙酯(MEC)，碳酸二乙酯(DEC)，碳酸甲丙酯(MPC)，碳酸二丙酯(DPC)，碳酸甲丁酯(NBC)和碳酸二丁酯(DBC))，醚(例如，四氢呋喃(THF)，2-甲基四氢呋喃，1,4-二噁烷，1,2-二甲氧基乙烷(DME)，1,2二乙氧基乙烷和1,2二丁氧基乙烷)，亚硝酸酯(例如，乙腈和己二腈)直链酯(例如，丙酸甲酯，新戊酸甲酯，新戊酸丁酯，和新戊酸辛酯)，酰胺类(例如，二甲基甲酰胺)，有机磷酸酯(例如，磷酸三甲酯和磷酸三辛酯)，含有S＝O基团的有机化合物(例如，二甲基砜和二乙烯基砜)，以及它们的组合。

[0091] 可组合使用非水性液体溶剂。这些组合的实例包括环状碳酸酯－直链碳酸酯、环状碳酸酯－内酯、环状碳酸酯－内酯－直链碳酸酯、环状碳酸酯－直链碳酸酯－内酯、环状碳酸酯－直链碳酸酯－醚、和环状碳酸酯－直链碳酸酯－直链酯的组合。在一个实施方案中，可将环状碳酸酯与直链酯组合。此外，可将环状碳酸酯与内酯和直链酯组合。在一个特定的实施方案中，环状碳酸酯与直链酯的比率在约1:9至10:0之间，优选2:8至7:3，按体积计。

[0092] 用于液体电解质的盐可包括以下的一种或多种：$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$ $LiAsF_6$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、$LiCF_3SO_3$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiPF_4(CF_3)_2$、$LiPF_3(C_2F_5)_3$、$LiPF_3(CF_3)_3$、$LiPF_3$(异-C_3F_7)$_3$、$LiPF_5$(异-C_3F_7)、具有环烷基基团的锂盐(例如$(CF_2)_2(SO_2)_{2x}Li$和$(CF_2)_3(SO_2)_{2x}Li$)，以及它们的组合。常见的组合包括$LiPF_6$和$LiBF_4$，$LiPF_6$和$LiN(CF_3SO_2)_2$，$LiBF_4$和$LiN(CF_3SO_2)_2$。

[0093] 在一个实施方案中，液体非水性溶剂(或溶剂组合)中盐的总浓度为至少约0.3M；在一个更特定的实施方案中，盐浓度为至少约0.7M。浓度上限可由溶解度限制所驱动或者可不大于约2.5M；在一个更特定的实施方案中，其可不大于约1.5M。

[0094] 典型地在没有分隔体的情况下使用固体电解质，因为其充当分隔体本身。其是电绝缘的、离子传导性的并且电化学上稳定的。在固体电解质构造中，采用含锂的盐，其可与用于上述的液体电解质电池的相同，但是不是溶解在有机溶剂中，而是将其保持在固体聚合物复合材料中。固体聚合物电解质的实例可为由单体制备的离子传导性聚合物，该单体包含具有对于电解质盐的锂离子在传导性期间附着和在其间移动而言可用的孤对电子的原子，例如聚偏二氟乙烯(PVDF)或者它们的衍生物的氯化物或共聚物，聚(氯三氟乙烯)，聚(乙烯-氯三氟－乙烯)，或聚(氟化乙烯-丙烯)，聚环氧乙烷(PEO)和甲醛链接的PEO，用三官能聚氨酯交联的PEO-PPO-PEO，聚(双(甲氧基-乙氧基-乙氧化物))-磷腈(MEEP)，用双官能聚氨酯交联的三醇型PEO，聚((低聚)氧化乙烯基)甲基丙烯酸酯-共-碱金属甲基丙烯酸酯，聚丙烯腈(PAN)，聚甲基丙烯酸甲酯(PNMA)，聚甲基丙烯腈(PMAN)，聚硅氧烷和它们的共聚物和衍生物，丙烯酸酯基聚合物，其他类似的无溶剂的聚合物，前述聚合物的组合(缩合或交联，以形成不同的聚合物)，和任何前述聚合物的物理混合物。可与上述聚合物组合使用以改进薄层叠体强度的其它传导性较小的聚合物包括：聚酯(PET)、聚丙烯(PP)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚碳酸酯(PC)、聚苯硫醚(PPS)和聚四氟乙烯

(PTFE)。

[0095] 图12说明了根据一个实施方案的缠绕的圆柱形电池的横截面视图。卷绕体包含螺旋缠绕的正电极1202、负电极1304和两个分隔体片材1306。将卷绕体插入电池壳体1316中，并且使用盖子1318和垫片1220来密封电池。应该注意，在某些实施方案中直到在随后的操作之后才密封电池。在一些情况下，盖子1218或电池壳体1216包括安全装置。例如，可采用安全通气口或爆发阀以在蓄电池中积累过量压力时打开。在某些实施方案中，包括单向气体释放阀以释放在正极材料的活化期间释放的氧。此外，可将正热系数(PTC)装置纳入盖子1218的传导性通路中以减少如果电池遭受短路可能导致的损坏。盖子1218的外表面可用作正终端，而电池壳体1216的外表面可充当负终端。在可替代的实施方案中，将蓄电池的极性反转并且盖子1218的外表面用作负终端，而电池壳体1216的外表面充当正终端。可使用接线片1208和1210来确立正电极和负电极以及相应的终端之间的连接。可插入合适的绝缘垫片1214和1212来防止内部短路的可能性。例如，Kapton™膜可用于内部绝缘。在制造期间，可将盖子1218卷边至电池壳体1216以便密封电池。然而，在该操作之前，添加电解质(未示出)以填充卷绕体的多孔空间。

[0096] 刚性壳体典型地用于锂离子电池，而可将锂聚合物电池包装至柔性、箔型(聚合物层叠体)壳体中。对于壳体，可以选择各种各样的材料。对于锂离子蓄电池，Ti-6-4、其它的Ti合金、Al、Al合金和300系列不锈钢可适用于正传导性壳体部分和端盖，并且工业纯的Ti、Ti合金、Cu、Al、Al合金、Ni、Pb和不锈钢可适用于负传导性壳体部分和端盖。

[0097] 除了上述的蓄电池应用以外，纳米结构还可在燃料电池(例如用于阳极、阴极和电解质)、异质结太阳能电池活性材料、各种形式的集流体和/或吸收涂层中使用。

[0098] 在本文中相当详细地描述了本发明以向本领域技术人员提供与应用新原则并且构造和使用如所需要的专门化的部件相关的信息。然而，要理解的是，可通过不同的设备、材料和装置进行本发明，并且可实现关于设备和操作工序两者的各种改变，而不脱离本发明自身的范围。

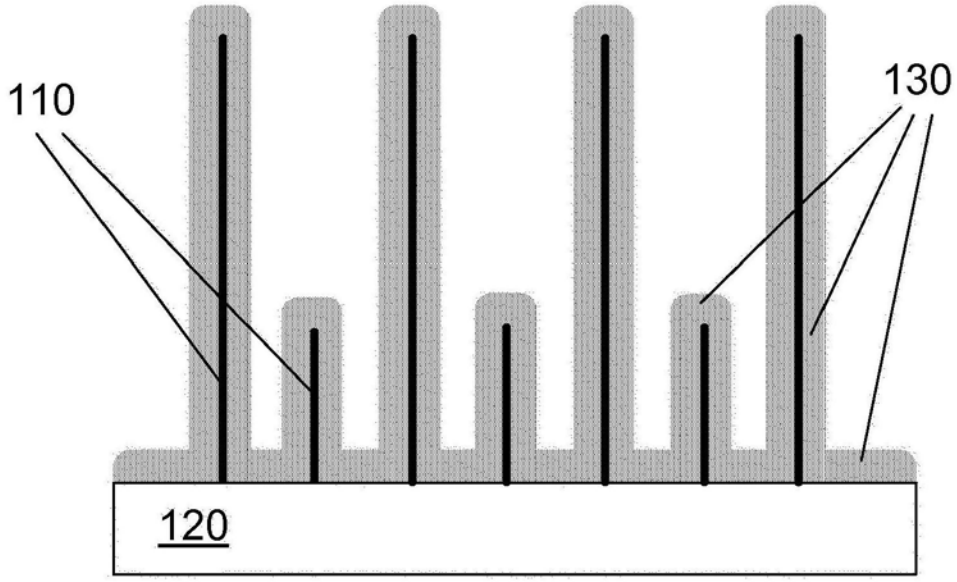


图1

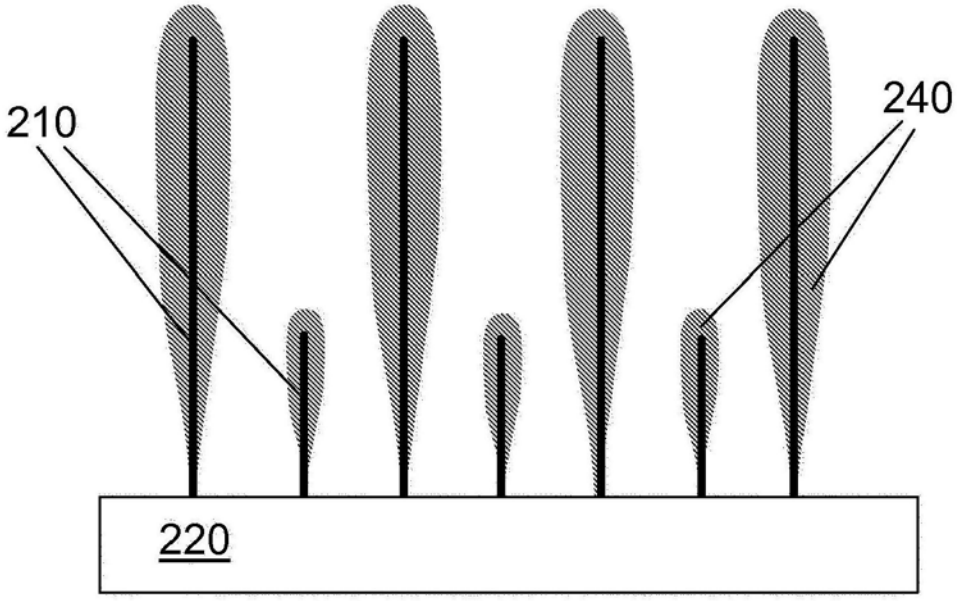


图2

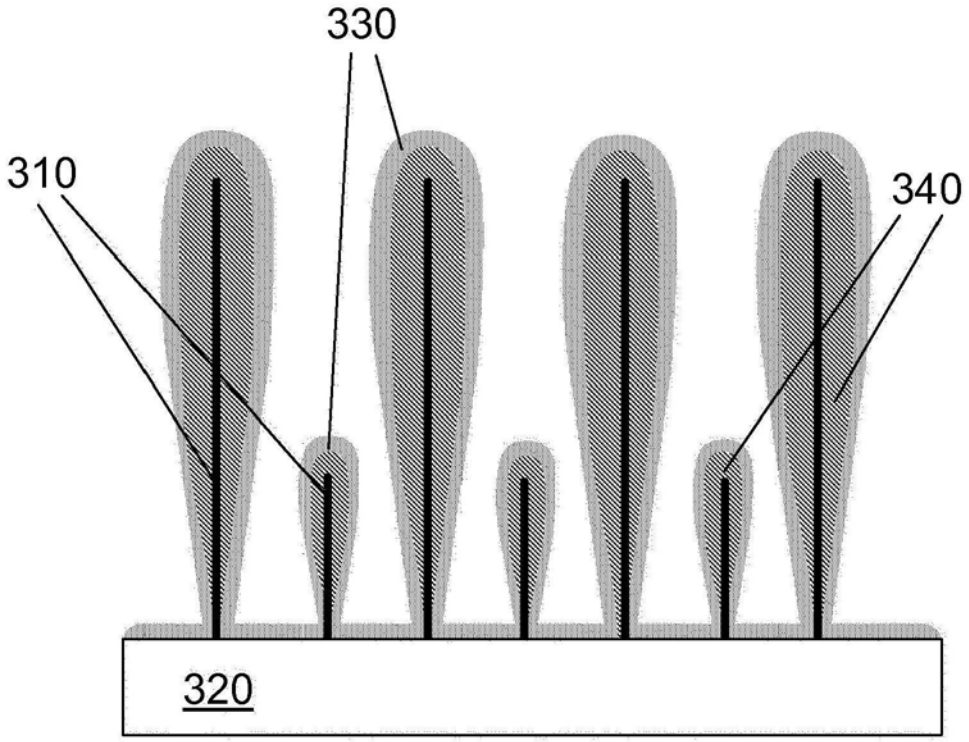


图3

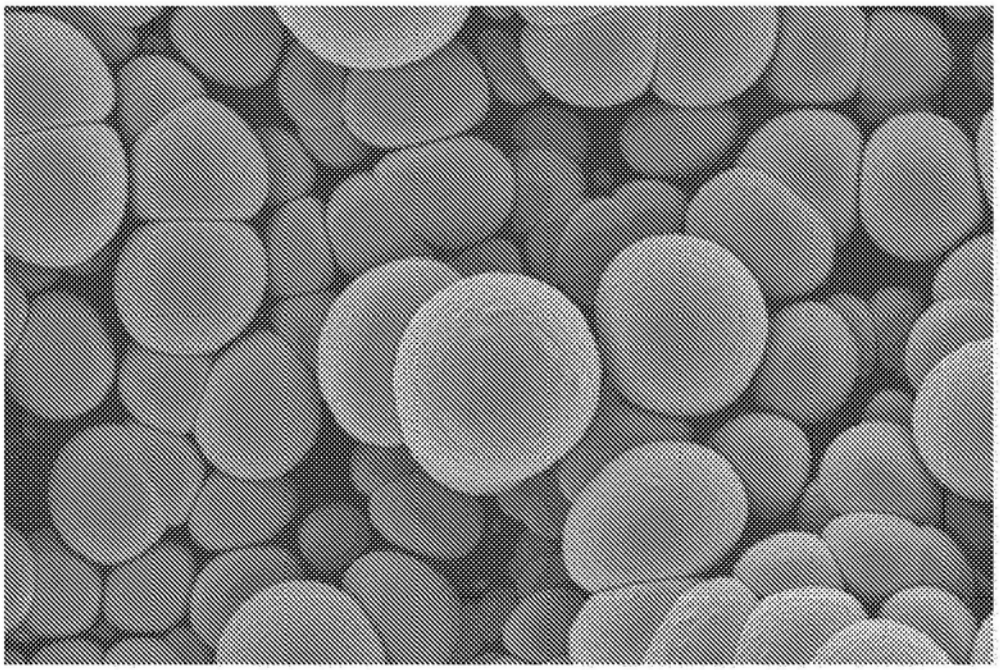


图4

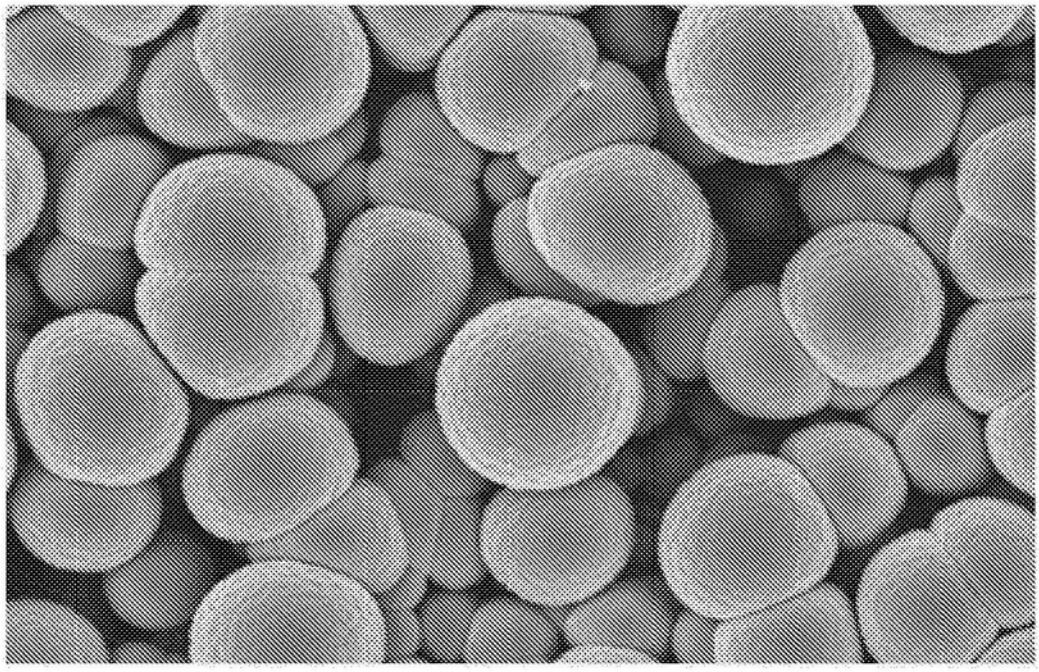


图5

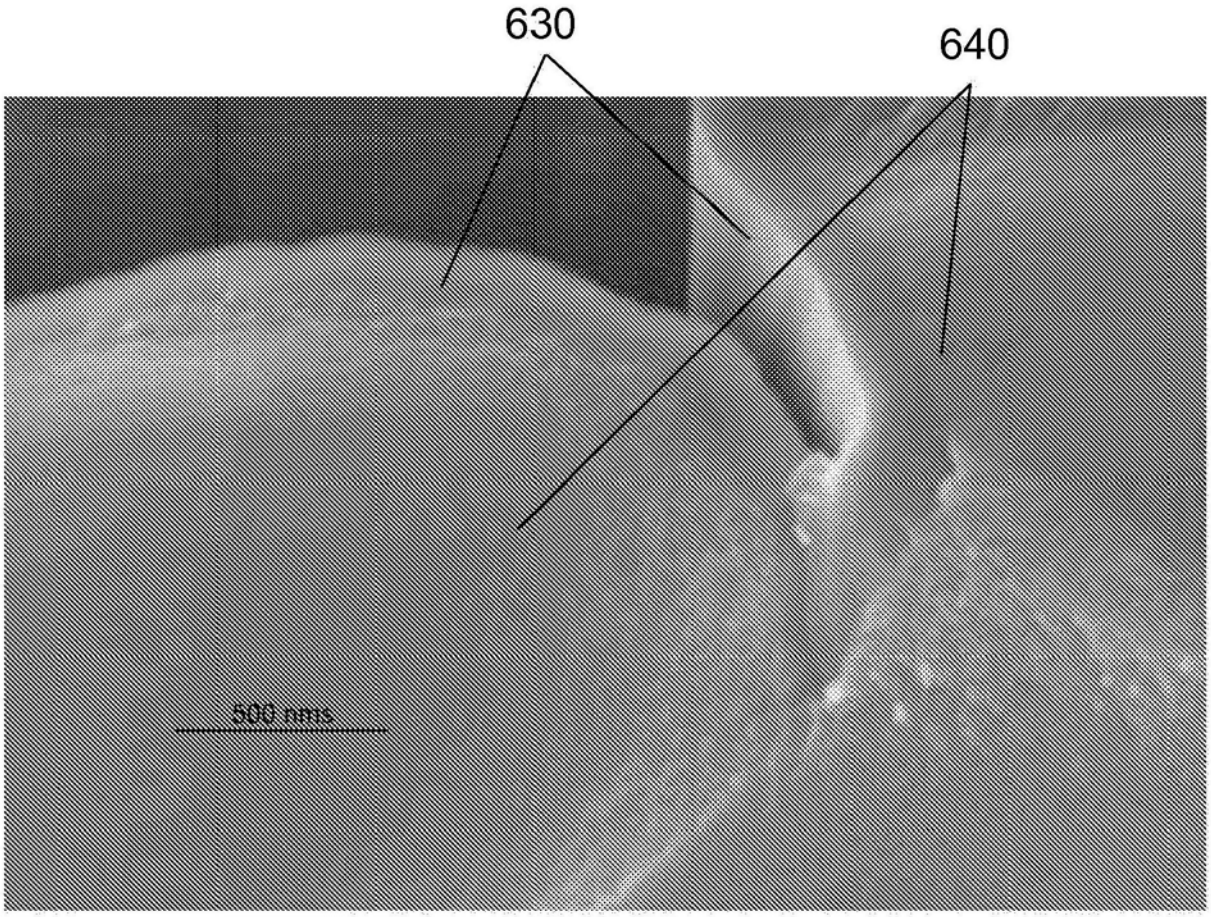


图6

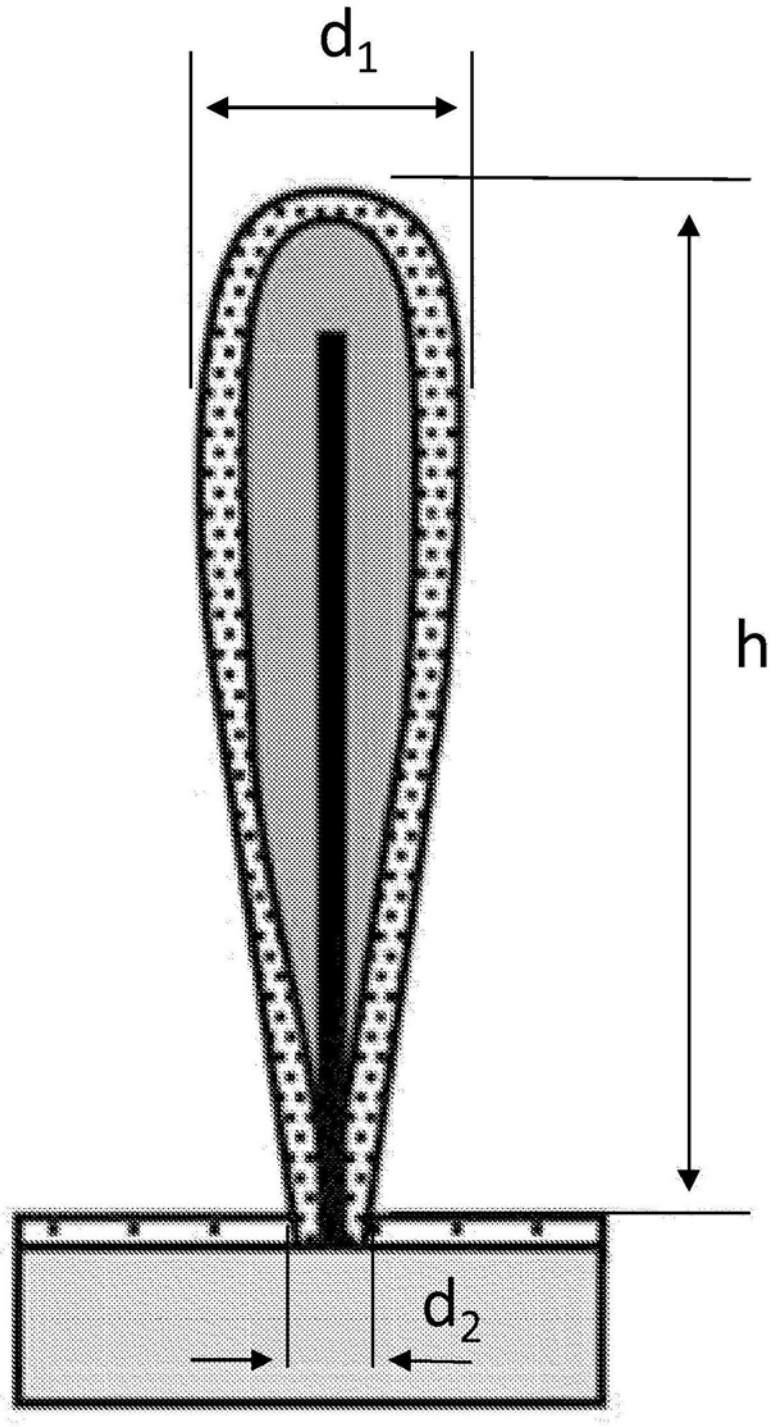


图7

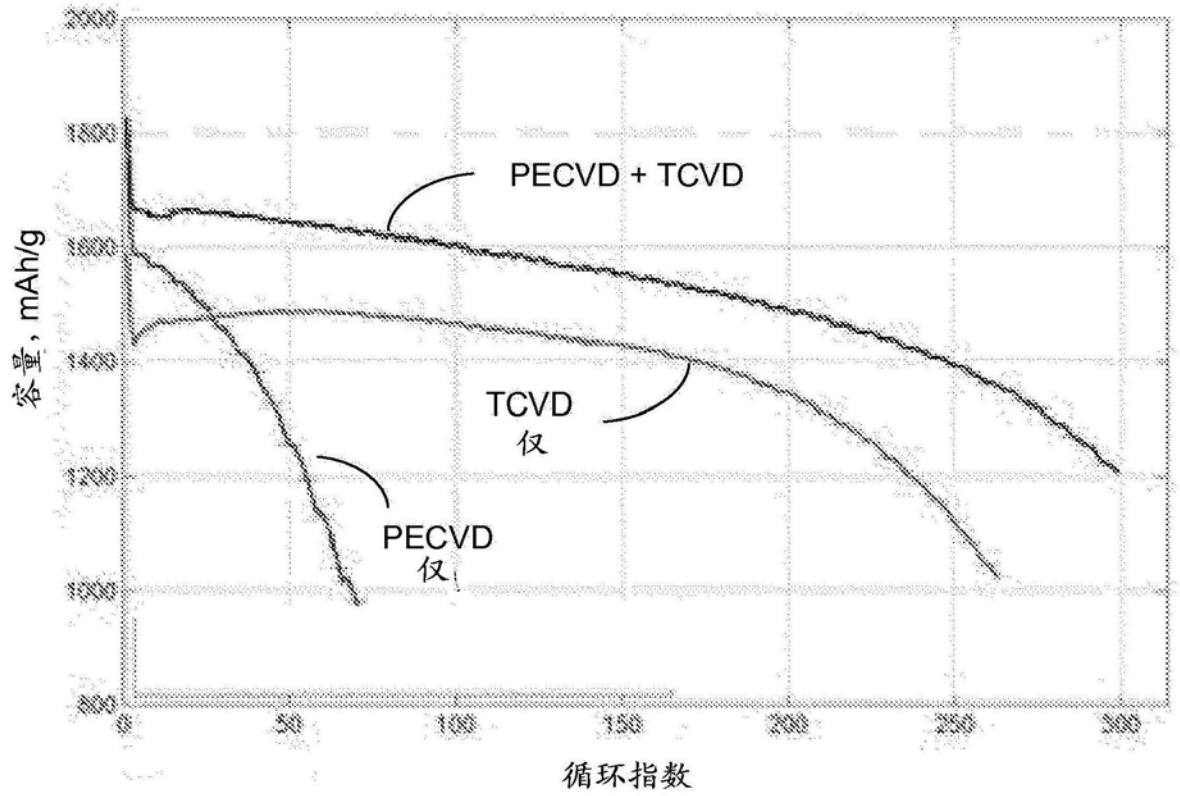

2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
容量，mAh/g
0
50
100
150
200
250
300
循环指数
PECVD + TCVD
TCVD
仅
PECVD
仅

图8A

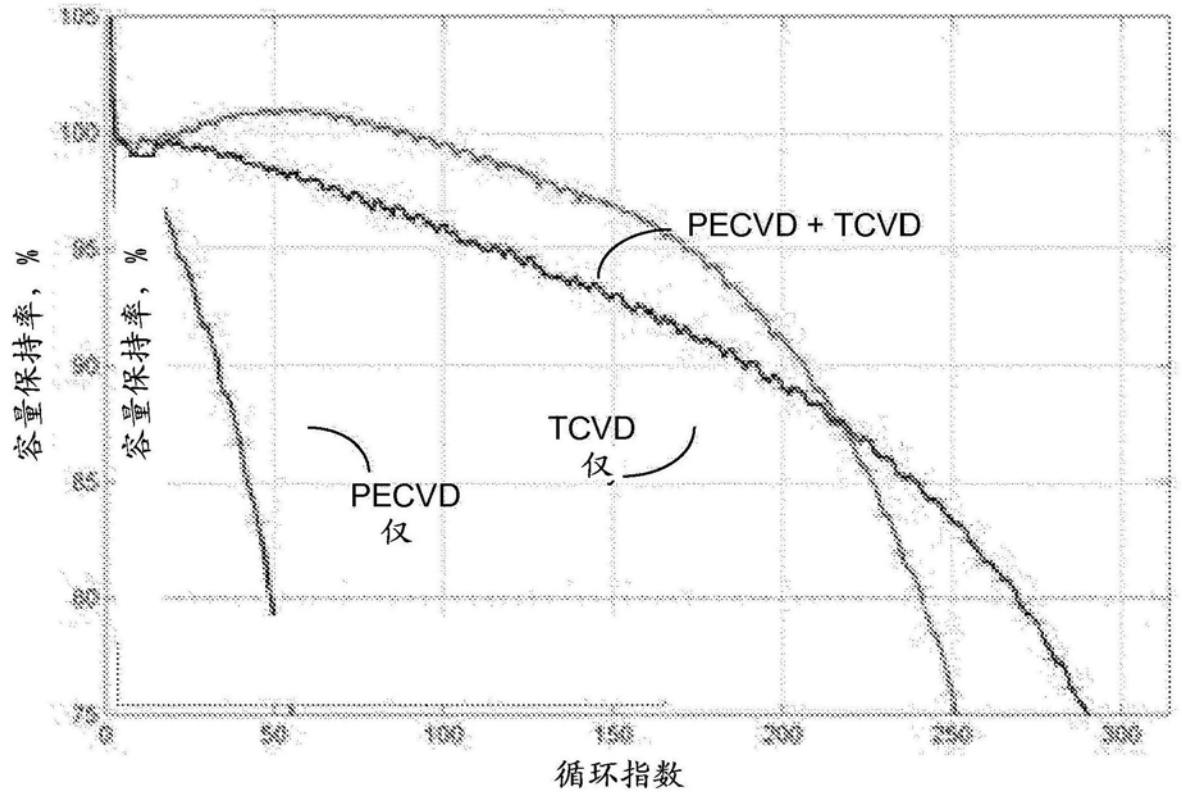

容量保持率，%
容量保持率，%
PECVD + TCVD
TCVD
仅
PECVD
仅
0
50
100
150
200
250
300
循环指数

图8B

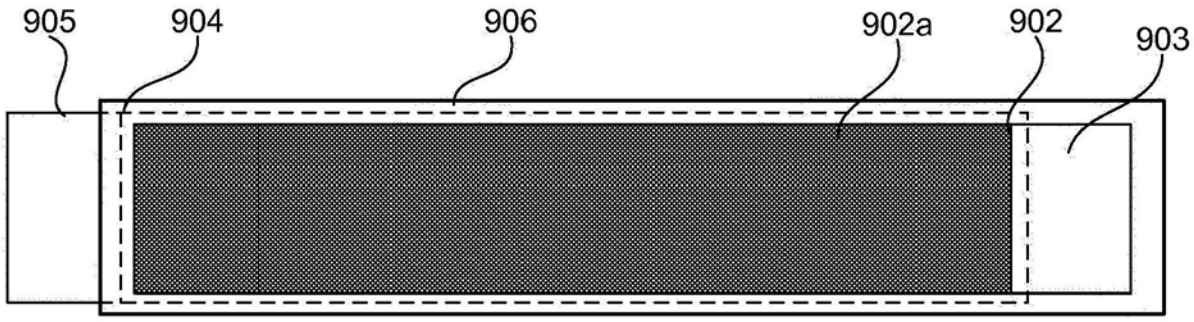

905
904
906
902a
902
903

图9A

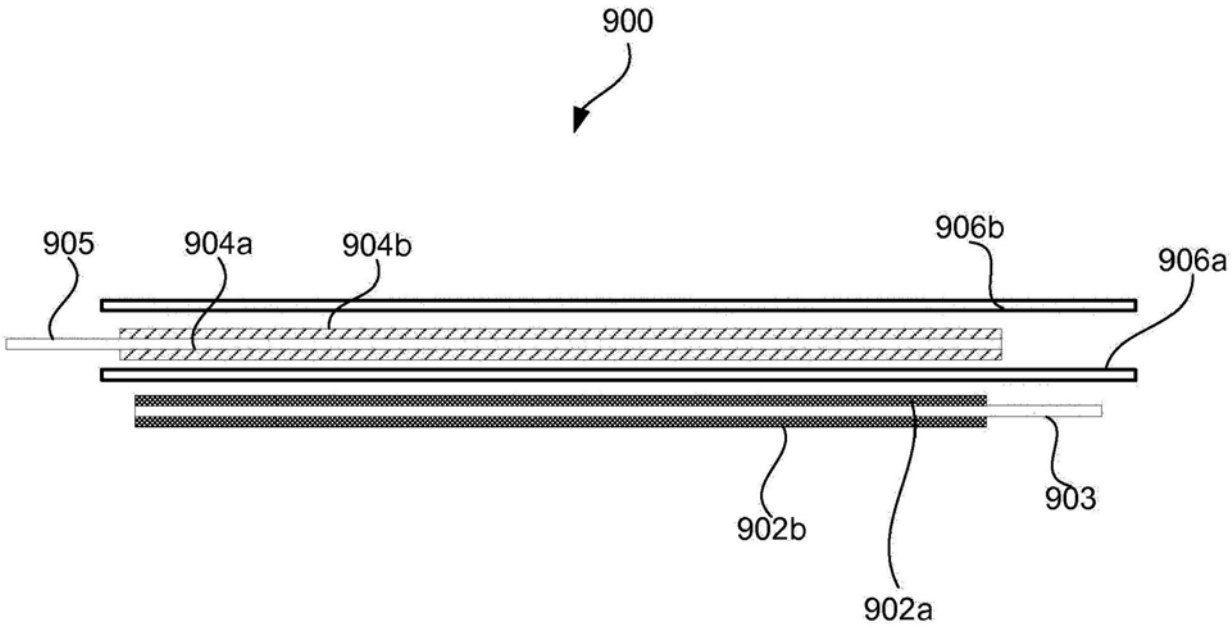

900
905
904a
904b
906b
906a
903
902b
902a

图9B

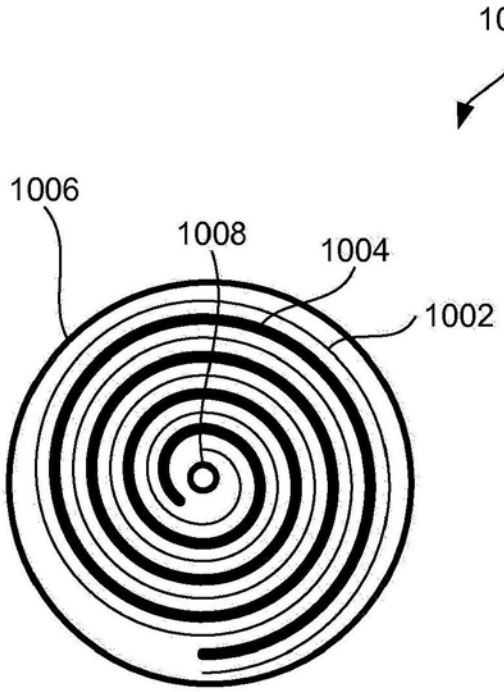

1000
1006
1008
1004
1002

图10A

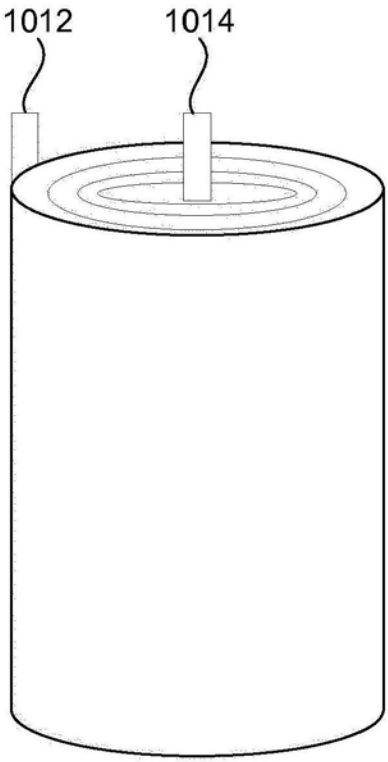


图10B

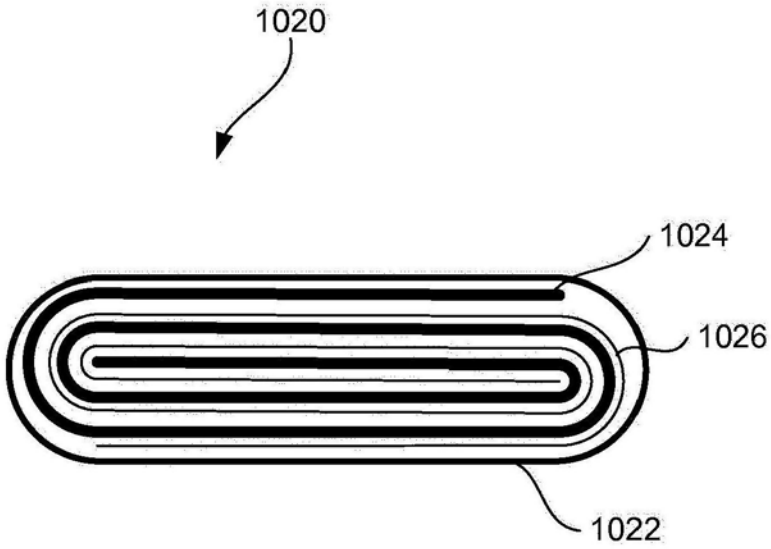


图10C

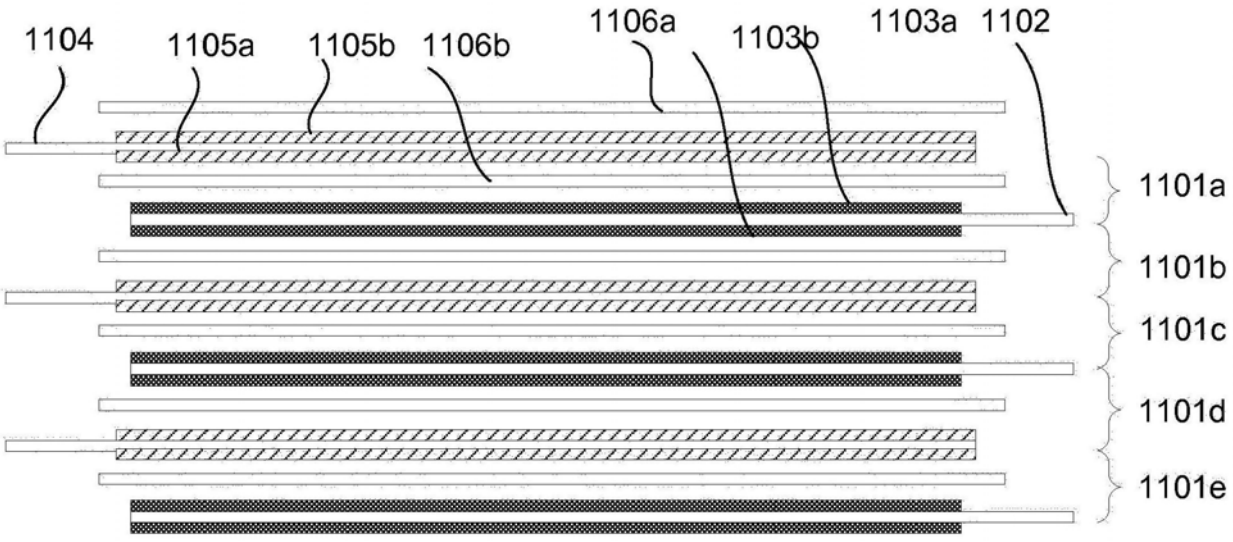

1104
1105a
1105b
1106b
1106a
1103b
1103a
1102
1101a
1101b
1101c
1101d
1101e

图11A

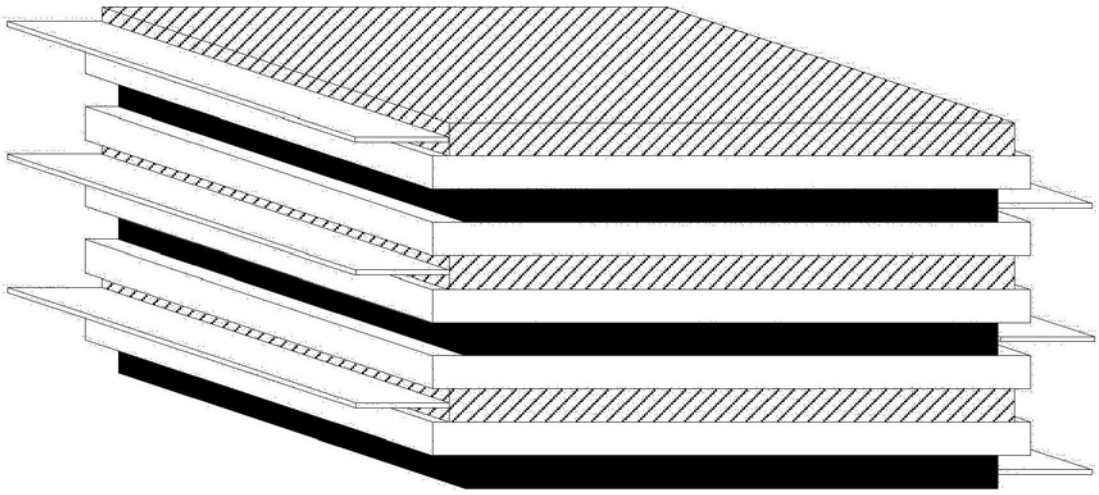


图11B

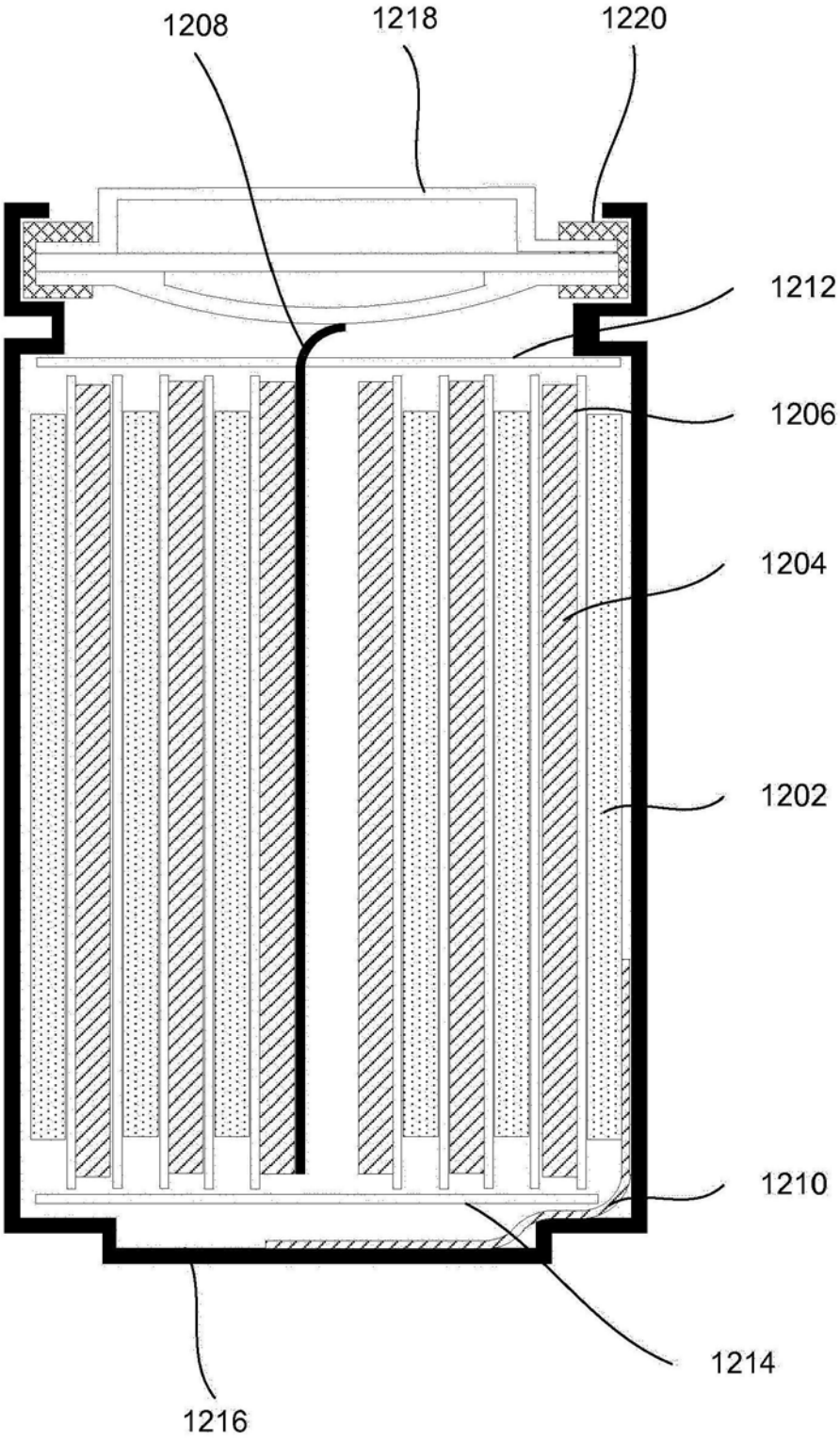


图12