



(22) **Date de dépôt/Filing Date:** 2013/11/28
(41) **Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.:** 2015/05/28

(51) **Cl.Int./Int.Cl. C01B 33/113** (2006.01),
H01M 4/58 (2010.01)

(71) **Demandeur/Applicant:**
HYDRO-QUEBEC, CA

(72) **Inventeurs/Inventors:**
LEBLANC, DOMINIC, CA;
GUERFI, ABDELBAST, CA;
ZAGHIB, KARIM, CA;
HOVINGTON, PIERRE, CA;
TROTTIER, JULIE, CA

(74) **Agent:** GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) **Titre : METHODE DE PREPARATION DE SiO_x NANO-STRUCTURE, ET SON UTILISATION COMME ANODE DE BATTERIE LITHIUM-ION**

(54) **Title: PREPARATION METHOD FOR AN SiO_x NANO-STRUCTURE AND ITS USE AS ANODE FOR A LITHIUM-ION BATTERY**

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention se rapporte à un procédé de préparation de particules nano-structurées de SiO_x et l'utilisation de ces particules comme matériau d'électrode. L'invention se rapporte également à une batterie comprenant une électrode fabriquée en utilisant ces particules nano-structurées.



ABRÉGÉ

L'invention se rapporte à un procédé de préparation de particules nano-structurées de SiO_x et l'utilisation de ces particules comme matériau d'électrode.

- 5 L'invention se rapporte également à une batterie comprenant une électrode fabriquée en utilisant ces particules nano-structurées.

MÉTHODE DE PRÉPARATION DE SiO_x NANO-STRUCTURÉ, ET SON UTILISATION COMME ANODE DE BATTERIE LITHIUM-ION

Domaine de l'invention

5 L'invention est relative à un procédé de préparation de particules nano-structurées de SiO_x et leur utilisation comme matériau d'électrode dans le domaine des piles lithium-ion.

État de l'art

10 Les batteries lithium-ion ont obtenu un succès technique phénoménal et une importante croissance commerciale depuis les premiers travaux par Sony au début des années 90. La technologie était basée sur les matériaux d'insertion du lithium comme électrodes, consistant essentiellement à l'oxyde de cobalt comme cathode (inventé par J. B. Goodenough) et de matériaux de carbone (coke ou carbone graphitisé) comme anode.

15 Depuis lors, les batteries lithium-ion ont progressivement remplacé les technologies de batteries Ni-Cd et Ni-MH, à cause de leurs performances supérieures dans la plupart des applications électroniques. Cependant, à cause de leur coût et leur stabilité intrinsèque sous condition abusive, spécialement à l'état de charge complète, seulement les petits formats de pile furent commercialisés avec succès.

20 Présentement, la technologie de batteries lithium-ion repose sur l'utilisation d'anodes composées de graphite. L'anode utilisant un matériau carboné possède cependant une limite théorique de 372 mAh/g de capacité spécifique, ceci limitant le potentiel futur d'augmentation de la capacité spécifique. L'utilisation du lithium métallique est étudiée comme matériau d'anode. Le lithium métallique possède une haute densité d'énergie et peut mener à une capacité spécifique élevée, cependant, il souffre de problèmes liés à la sécurité, à cause de la croissance de dendrites, et à une durée de vie limitée par les cycles répétés de charge/décharge. À cause de ces désavantages, plusieurs études ont désigné l'emploi du silicium, de l'étain ou de leurs alliages comme matériaux potentiels d'anode à haute capacité. Par exemple, le

30

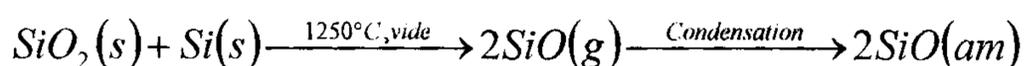
silicium (Si) intercale et désintercale réversiblement les ions lithium par une réaction entre le silicium et le lithium ($5\text{Si}+22\text{Li}\rightarrow\text{Si}_5\text{Li}_{22}$), correspondant à une capacité théorique de 4200 mAh/g. Cette capacité est significativement plus élevée que pour les matériaux carbonés mais les anodes composées de silicium ne sont pas stables en cyclage à cause de l'expansion volumique élevée du silicium (~320%).

Une façon d'améliorer les performances du silicium en cyclage est de réduire la taille des particules utilisées dans l'anode (des particules nanométriques). L'utilisation de nanoparticules aide à relaxer les contraintes mécaniques internes associées à l'important changement volumique [réf 5]. Une technique consiste à employer une structure filamentaire nanométrique (ou nanofilaments) pour accommoder les déformations dans le sens radial des fibres qui est non contraint, évitant la pulvérisation du silicium et la perte des contacts électriques [réf 4,5].

Une autre méthode afin de diminuer l'expansion volumique est de former un mélange intime de silicium et d'une composante inerte pouvant accommoder la déformation. Le silicium est ainsi finement dispersé dans une matrice inactive servant à relaxer les contraintes mécaniques et assurant la continuité électrique [réf 1,5]. Un tel compromis peut être effectué en utilisant un mélange de Si/SiO₂ au dépend de la perte d'une partie de la capacité du silicium. Ainsi, l'utilisation de monoxyde silicium (SiO_x, avec $x \approx 1$) ayant subi un recuit permet une réaction de dismutation ($2\text{SiO}\rightarrow\text{SiO}_2+\text{Si}$). La phase SiO_x amorphe hors équilibre précipite ainsi le silicium dans une matrice de SiO₂ amorphe permettant la fabrication d'un matériau ayant une capacité théorique de 1338 mAh/g [réf. 2].

La première synthèse de SiO_x a été effectuée par Potter en 1907 (brevet US 1,104,384). Potter a observé qu'à une température supérieure à 1000°C une réaction rapide entre le silicium (Si) et le dioxyde de silicium (SiO₂). Il a démontré que si cette réaction était produite sous atmosphère inerte, on pouvait collecter le produit de la réaction sous forme d'une poudre de couleur brune, légère, très fine et volumineuse.

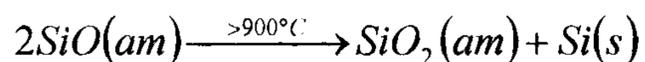
Le SiO_x est actuellement commercialement disponible. Il est produit à une température modérément élevée (~1250°C) et sous vide selon la réaction [réf 3]:



Ainsi, un mélange équimolaire de poudres de SiO₂ et de Si est chauffé dans un tube sous vide jusqu'à une température de 1250°C. Le SiO gazeux formé dans ses conditions est alors condensé dans une zone plus froide du tube. Le tube est refroidi, repressurisé et la masse de SiO_x solide est récupéré pour être broyé à la
5 granulométrie désirée.

La température relativement basse du procédé (environ 1250°C) permet l'emploi d'acier inoxydable pour la construction du tube à vide (four à cornue) mais, en contrepartie, fixe la pression partielle de SiO gazeux dans l'atmosphère du tube à un niveau très bas, et la productivité du procédé en est grandement affectée. Une
10 micrographie prise au microscope électronique à balayage montre l'aspect typique du matériau (Figure 1) avec son analyse de diffraction-X. L'analyse par diffraction des rayons-X montre la nature amorphe du matériau. En effet, on y observe aucun pic de diffraction. Ceci est typique du SiO(am) ayant été refroidi rapidement et n'ayant pas subi de réaction de dismutation.

15 Il est connu que le recuit d'un tel matériau à une température supérieure à 900°C sous atmosphère inerte active la réaction de dismutation du SiO, précipitant une phase de silicium extrêmement fine dans une matrice de silice amorphe [réf 1]:



Takami et al. [réf 1] ont préparé un composite de Si, SiO_x et C par dismutation
20 du monoxyde de silicium et polymérisation de l'alcool furfurylique à 1000°C. Ils ont rapporté une capacité réversible d'environ 700 mAh/g pour 200 cycles. Ce résultat a encouragé notre centre de recherche à investiguer de plus près l'utilisation du SiO_x comme matériau de batterie Li-ion. Le SiO_x et le SiO_x mélangé au graphite ont ainsi été étudiés par Hydro-Québec [réf 2] en vue d'une utilisation dans les batteries
25 lithium-ion comme matériau d'anode (Figure 2).

La capacité spécifique théorique des électrodes de SiO_x est intéressante avec 1338 mAh/g, mais l'efficacité coulombique du premier cycle de charge-décharge et la conductivité électronique du matériau est faible. L'ajout de graphite à l'électrode de SiO_x a donc été étudié afin de palier à ces déficiences (Figure 3).

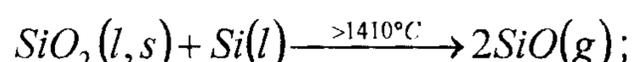
30 La présente invention offre une méthode simple pour la préparation d'un matériau de SiO_x nano-structuré, obtenu à partir de la condensation d'une

atmosphère à pression partielle élevée en monoxyde de silicium, pour la fabrication d'anode haute performance de pile Li-ion.

Sommaire

5 La présente invention propose une méthode pour la préparation de particules de SiO_x nano-structurées. La méthode comprend la synthèse des particules de SiO_x à partir de la condensation de SiO gazeux obtenue par un procédé métallurgique à haute température dans lequel :

- une étape de fusion sous atmosphère contrôlée pour faire réagir Si(l) avec SiO₂(l,s) et produire SiO(g) (ex.: fusion dans un four à induction, à plasma ou à arc électrique):



- un gaz (ou mélange de gaz) est utilisé comme vecteur pour déplacer le SiO(g) dans une zone froide de condensation afin de produire la nucléation et la croissance des particules solides de SiO_x nano-structurées;

Dans un autre aspect de l'invention, l'étape de fusion peut être remplacée par une étape de réduction carbothermique du SiO₂ (ex. : quartz, quartzite, silice) :



20 Différentes sources de carbone peuvent être utilisées, les plus fréquentes sont le charbon, le coke de pétrole, le charbon de bois ou le bois.

Le mélange gazeux utilisé en tant que vecteur de déplacement du SiO gazeux peut être composé de gaz inertes (ex.: N₂, Ar, He), oxydants (ex.: air, H₂O, O₂, CO₂) ou réducteurs (ex.: CO, H₂, hydrocarbures volatils).

25 Exemple 1

Dans un four à induction équipé d'un creuset de graphite, on fait fondre du silicium de grade métallurgique. Le montage expérimental est également composé d'un couvercle pour le creuset, d'un port d'injection d'argon ainsi que d'un condensateur (Figure 4).

La température du silicium liquide est portée à 1500°C. À ce moment, on ajoute le sable de silice (SiO_2) à la surface du liquide (Si) puis on place le couvert et démarre l'injection d'argon. Le champ magnétique produit par le four à induction provoque la rotation de la masse liquide sur elle-même, maintenant le $\text{SiO}_2(\text{s})$ bien dispersé dans le $\text{Si}(\text{l})$. Une fois que l'oxygène contenu initialement dans le système est complètement purgé, la réaction parasite de production de fumée de silice s'arrête ($2\text{SiO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SiO}_2(\text{s})$) et la réaction de production de particules de SiO_x démarre ($\text{SiO}(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}(\text{am})$). La couleur du produit passe donc de blanc (fumée de silice, SiO_2) à brun (SiO_x) (Figure 5).

Le matériau produit est observé à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) sous un fort grossissement. Le condensat de SiO_x produit selon l'invention présente des agglomérés sphériques de 2 à 10 μm de diamètre composés d'une structure fibreuse nanométrique. Les nanofilaments ont un diamètre approximatif de 50 nm et sont reliés ensemble par des sphères d'environ 100 à 150 nm de diamètre (Figure 6).

Selon l'analyse par diffraction-X (Figure 7), les particules sont composées de silice amorphe, de silicium cristallin et de carbure de silicium (forme β). Le SiO_x subit donc une réaction de dismutation menant à une dispersion nanométrique de Si cristallin dans une matrice de SiO_2 amorphe.

La quantité totale en oxygène, mesurée par LECO, montre un niveau en oxygène semblable pour le SiO_x commercial et celui préparé selon l'exemple 1.

Exemple 2

Une électrode composite est fabriquée en mélangeant le matériel actif (SiO_x) avec 25 %p/p de noir de carbone (Denka black) et 25 %p/p de liant (alginate de sodium, Aldrich) dans un solvant constitué d'eau dé-ionisée pour obtenir une dispersion homogène, puis la dispersion est déposée sur un collecteur de courant de cuivre. L'électrode est séchée à 110°C durant 20 heures sous vide. Une pile-bouton de format CR2032 est assemblée dans une boîte-à-gants remplie d'hélium. L'électrolyte utilisé est le LiPF_6 (1 M) dans un mélange 3:7 (v/v) de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diéthyle (DEC) avec 2 %p/p de carbonate de vinylène (VC) (Ube) et la contre-électrode est un film mince de lithium. Les tests électrochimiques sur la pile sont effectués par cyclage décharge-charge en mode

galvanostatique sur la plage de potentiel 0.005 à 2.5 V à une vitesse de C/24 (Figure 8). Une fois la capacité réversible mesurée, on effectue le cyclage de la pile afin de mesurer sa stabilité à une vitesse de C/6 (Figure 9).

5 Références

- [1] T. Morita, N. Takami, Nano Si Cluster-SiO-C Composite Material as High-Capacity Anode Material for Rechargeable Lithium, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (2) A425-A430 (2006).
- [2] A. Guerfi, P. Charest, M. Dontigny, J. Trottier, M. Lagacé, P. Hovington, A. Vijn, K. Zaghib; SiO_x-graphite as negative for high energy Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, Volume 196, Issue 13, 1 July 2011, Pages 5667-5673.
- [3] H.-D. Klein, F. König, Production, Properties and Application of Silicon Monoxide, in: R. Corriu, P. Jutzi (Eds.), *Tailor-made silicon-oxygen compounds-from molecules to materials*, Vieweg, Braunschweig, Weiesbaden, 1996, pp. 141-145.
- [4] Candace K. Chan, Hailin Peng, Gao Liu, Kevin McIlwrath, Xiao Feng Zhang, Robert A. Huggins and Yi Cui; High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires, *Nature Nanotechnology*, vol. 3, January 2008, pp. 31-35.
- [5] Uday Kasavajjula, Chunsheng Wang, A. John Appleby; Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells, *Journal of Power Sources* 163 (2007) 1003-1039.

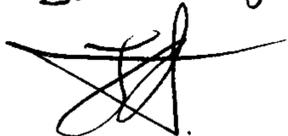
REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de particules nano-structurées de SiOx.
2. Procédé de préparation de particules nano-structurées de SiOx, comprenant une étape de réaction entre Si et SiO₂ afin de produire SiO.
3. Procédé de préparation de particules nano-structurées de SiOx, comprenant une étape consistant à déplacer SiO en utilisant un gaz vecteur.
4. Procédé de préparation de particules nano-structurées de SiOx, comprenant une étape où on utilise une source de carbone.
5. Particules nano-structurées obtenues par le procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 4.
6. Utilisation des particules nano-structurées telles que définies à la revendication 5, comme matériau d'électrode.
7. Électrode fabriquée en utilisant les nano-structurées obtenues par le procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 4.
8. Batterie comprenant une électrode telle que définie à la revendication 7.

Application number / Numéro de demande: 2835583

2013-12-13

Drawings



Figures: 1, 2, 4, 5, 6] 3 pages

Pages: _____

Unscannable items received with this application
(Request original documents in File Prep. Section on the 10th floor)

Documents reçu avec cette demande ne pouvant être balayés
(Commander les documents originaux dans la section de la préparation
des dossiers au 10^{ième} étage)

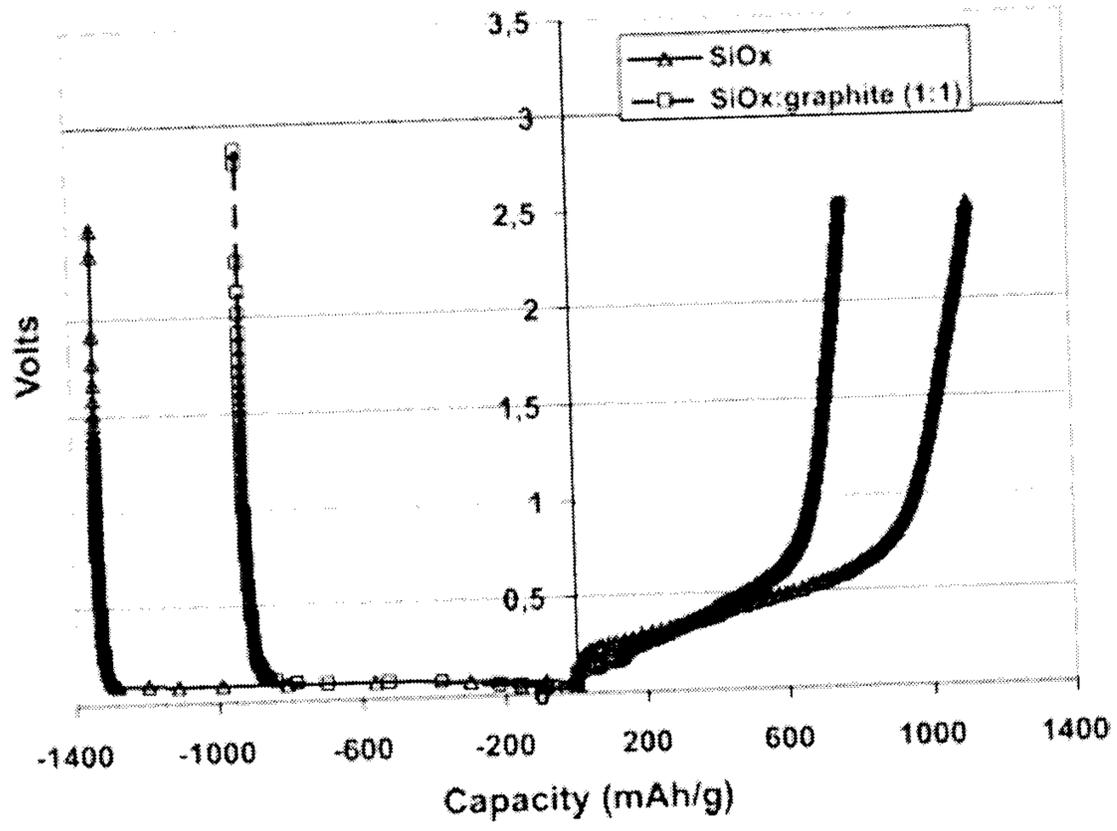


FIGURE 3

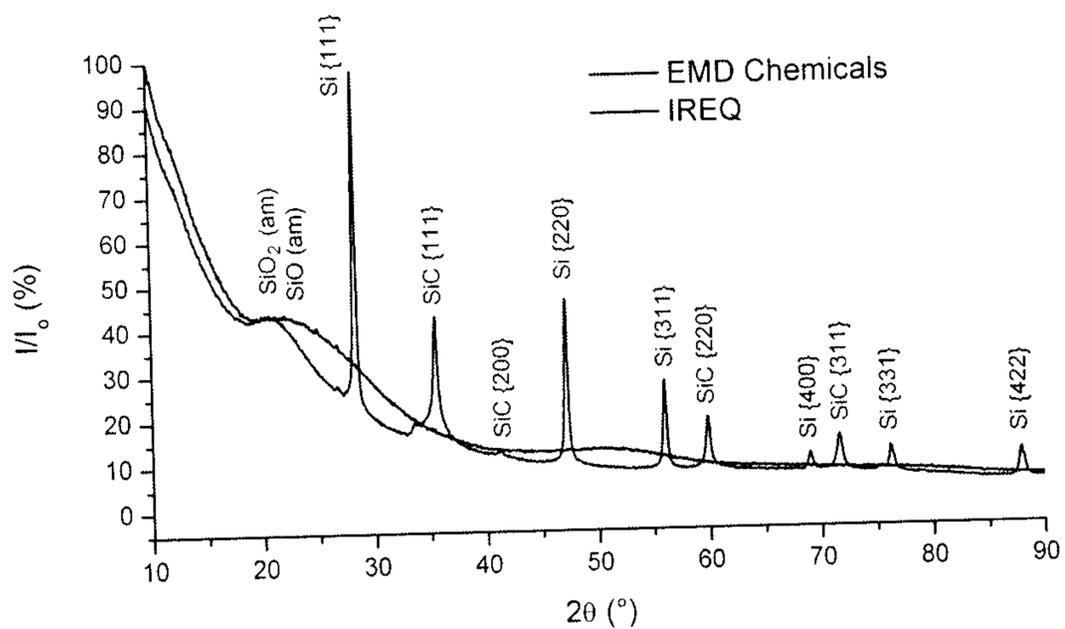


FIGURE 7

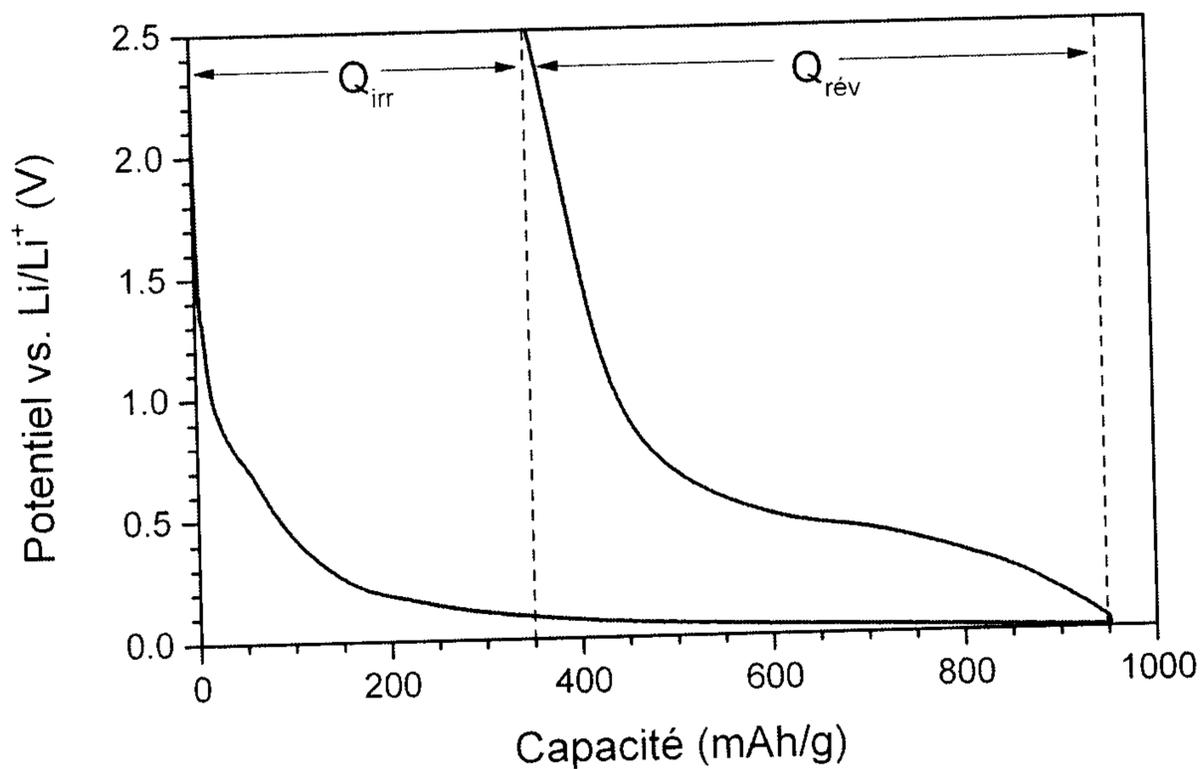


FIGURE 8

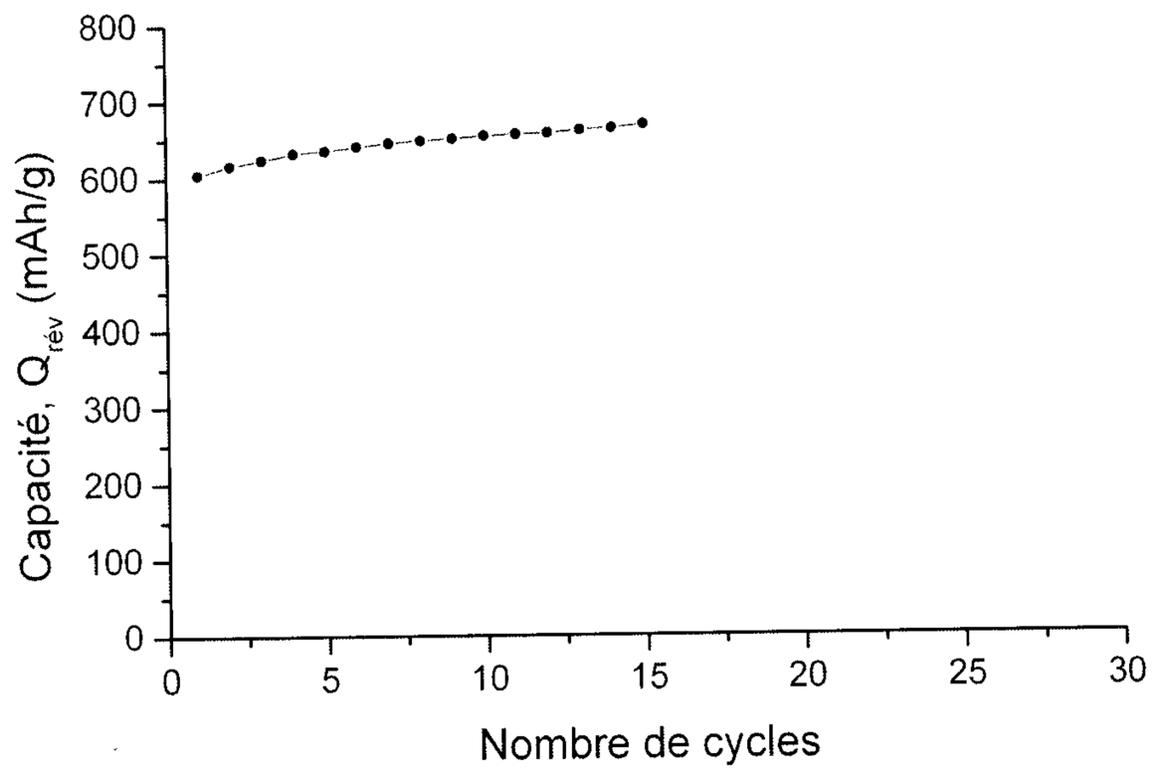


FIGURE 9