



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101790804 A

(43) 申请公布日 2010.07.28

---

(21) 申请号 200880024833.4 *H01M 4/66* (2006.01)  
(22) 申请日 2008.07.17 *H01M 4/04* (2006.01)  
(30) 优先权数据 *H01M 10/40* (2006.01)  
0713895.1 2007.07.17 GB *H01M 4/48* (2006.01)  
(85) PCT申请进入国家阶段日  
2010.01.15  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/GB2008/002451 2008.07.17  
(87) PCT申请的公布数据  
W02009/010757 EN 2009.01.22  
(71) 申请人 奈克松有限公司  
地址 英国牛津郡  
(72) 发明人 M·格林  
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247  
代理人 杨晓光 于静  
(51) Int. Cl.  
*H01M 4/38* (2006.01)  
*H01M 4/62* (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

---

(54) 发明名称

制造

(57) 摘要

一种含有包括硅的纤维的充电前的材料,其特征 在于,两个或更多的所述纤维被接合到一起,以产生具有或不具有集电体的接合的毡阳极结构和具有集电体的复合阳极结构以及电极结构。所述结构克服了与充电/放电容量损失相关的问题。

1. 一种充电前的材料,其包含包括硅的纤维,其特征在于,两个或更多的所述纤维被接合到一起。
2. 根据权利要求 1 的材料,其中所述两个或更多的接合的纤维通过金属桥接元素接合。
3. 根据权利要求 2 的材料,其中所述金属桥接元素为选自铜、镍、铝、铁、铌、金、钛、铅、铋、锑、以及银中的一种或多种。
4. 根据权利要求 1 至 3 中的任一项的材料,其中基本上所有的所述纤维被接合到一起。
5. 根据权利要求 1 至 4 中的任一项的材料,其中所述纤维的横向尺寸在 0.08 到 0.5 微米范围内,优选 0.2 微米,并且所述纤维的长度在 20 到 300 微米范围内,优选 100 微米。
6. 根据权利要求 1 至 5 中的任一项的材料,其中所述纤维具有约 100 : 1 的纵横比。
7. 根据权利要求 1 至 6 中的任一项的材料,其中所述纤维具有基本上圆形的截面。
8. 根据权利要求 1 至 6 中的任一项的材料,其中所述纤维具有基本上非圆形的截面。
9. 一种制造根据权利要求 1 到 8 中的任一项的包含接合的包括硅的纤维的材料的方法,包括将两个或更多的包括硅的纤维接合到一起。
10. 根据权利要求 9 的方法,其中通过超压接合所述两个或更多的纤维。
11. 根据权利要求 9 或 10 的方法,其中通过升高的温度接合所述两个或更多的纤维。
12. 根据权利要求 9 至 11 中的任一项的方法,其中通过金属桥接元素接合所述两个或更多的纤维。
13. 根据权利要求 12 的方法,其中所述金属桥接元素为铜、镍、铝、铁、铌、金、钛、铅、铋、锑、以及银。
14. 根据权利要求 12 或 13 的方法,其中将所述两个或更多的硅纤维加热到硅与所述金属桥接元素的合金化温度。
15. 根据权利要求 12 至 14 中的任一项的方法,其中通过无电镀敷、分散小颗粒尺寸的粉末或气相沉积,将所述金属桥接元素添加到一个或多个所述包括硅的纤维上。
16. 根据权利要求 9 至 15 中的任一项的方法,其中通过蚀刻包括硅的衬底以形成纤维且从所述衬底分离所述纤维来制备所述纤维。
17. 根据权利要求 16 的方法,其中通过反应离子蚀刻、化学反应蚀刻或电化交换蚀刻产生所述柱。
18. 根据权利要求 16 或 17 的方法,其中通过刮、搅拌或化学蚀刻中的一种或多种来分离所述柱。
19. 根据上述任何一项的权利要求的方法,其中所述包括硅的材料包括未掺杂的硅、掺杂的硅、或硅锗混合物中的一种。
20. 根据上述任何一项的权利要求的方法,其中所述纤维为单晶硅、单晶或硅锗。
21. 一种产生电池电极的方法,包括沉积包含根据权利要求 1 到 8 中的任一项的材料的浆料以形成接合的包括硅的纤维的层。
22. 一种产生电池电极的方法,包括将包含包括硅的纤维的浆料沉积到集电体上并根据权利要求 9 到 20 中的任一项接合两个或更多的所述包括硅的纤维。
23. 根据权利要求 21 或 22 的方法,其中所述纤维为单晶纤维。
24. 根据权利要求 21 或 23 的方法,其中将所述纤维沉积为接合的毡或接合的复合物。

25. 根据权利要求 21 或权利要求 23 至 24 中的任一项的方法,包括在集电体上沉积所述接合的纤维。
26. 根据权利要求 21 至 25 中的任一项的方法,其中所述电极为阳极。
27. 根据权利要求 21 至 26 中的任一项的方法,其中所述材料具有约 10-30%的百分比孔隙容量。
28. 一种制造锂可再充电电池的方法,包括根据权利要求 21 至 27 中的任一项产生阳极的步骤以及添加阴极和电解质的步骤。
29. 根据权利要求 28 的方法,还包括在阴极与所述阳极之间增加分离物。
30. 根据权利要求 28 或 29 的方法,还包括提供围绕所述电池的壳体。
31. 一种复合电极,其包含根据上述权利要求中的任一项的接合的包括硅的纤维作为其活性材料之一。
32. 根据权利要求 31 的复合电极,其使用铜作为集电体。
33. 根据权利要求 31 或 32 的复合电极,其中所述电极为阳极。
34. 一种电化学电池,其包含根据权利要求 31 到 33 中的任一项的阳极。
35. 根据权利要求 34 的电化学电池,其中所述阴极包括含锂化合物作为其活性材料,所述含锂化合物能够释放和再吸收锂离子。
36. 根据权利要求 35 的电化学电池,其中所述阴极包括基于锂的金属氧化物、硫化物、或磷酸盐作为其活性材料。
37. 一种锂可再充电电池阳极,其含有包括硅的单晶纤维的接合的层。
38. 根据权利要求 37 的阳极,其中所述纤维为复合电极的活性成分。
39. 根据权利要求 37 至 38 中的任一项的阳极,包括在所述纤维的交叉处的非晶硅部分。
40. 一种电池,包括阴极以及根据权利要求 37 至 39 中的任一项的阳极。
41. 根据权利要求 40 的电池,其中所述阴极包括基于锂的材料。
42. 根据权利要求 41 的电池,其中所述阴极包括锂钴二氧化物。
43. 一种装置,其由根据权利要求 38 至 42 中的任一项的电池供电。
44. 一种基本上在这里参考一个或多个实例或附图所描述的充电前的材料。
45. 一种基本上在这里参考一个或多个实例或附图所描述的方法。
46. 一种基本上在这里参考一个或多个实例或附图所描述的复合电极。
47. 一种基本上在这里参考一个或多个实例或附图所描述的电化学电池。
48. 一种基本上在这里参考一个或多个实例或附图所描述的锂可再充电电池阳极。
49. 一种基本上在这里参考一个或多个实例或附图所描述的电池。
50. 一种基本上在这里参考一个或多个实例或附图所描述的装置。

## 制造

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种制造由硅或基于硅的材料构成的接合的纤维的方法以及在可再充电锂电池组 (battery) 电池中这些纤维作为活性阳极材料的应用。

### 背景技术

[0002] 最近对于诸如移动电话和笔记本电脑的便携式电子装置的使用的增加和在混合机动车辆中使用可再充电电池组的新兴趋势,已经产生了对用于向上述装置和其他电池组供电装置提供电力的更小、更轻、更长寿命的可再充电电池组的需求。在 20 世纪 90 年代期间,锂可再充电电池组(特别地,锂离子电池组)变得流行,就售出数量而言,现在其统治着便携式电子设备市场并被用来应用于新的、对成本敏感的应用。然而,由于越来越多的耗电功能(例如,移动电话中的照相机)被加入到上述装置中,因此需要每单位质量和每单位体积存储更多能量的改进的且成本更低的电池组。

[0003] 公知可以使用硅作为可再充电锂离子电化学电池 (cell) 的活性阳极材料(参见,例如,Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novak in Adv. Mater. 1998, 10, No. 10)。图 1 示出了常规锂离子可再充电电池组电池的基本构成,其包括基于石墨的阳极电极,该部件将被基于硅的阳极所取代。该电池组电池包括单个电池,还可包括多于一个的电池。

[0004] 电池组电池通常包括用于阳极的铜集电体 (current collector) 10 和用于阴极的铝集电体 12,集电体 10 和 12 可根据需要而被外部连接到负载或连接到再充电电源。基于石墨的复合阳极层 14 覆盖集电体 10,并且基于含锂金属氧化物的复合阴极层 16 覆盖集电体 12。在基于石墨的复合阳极层 14 与基于含锂金属氧化物的复合阴极层 16 之间设置多孔塑性间隔物或分离物 20,并且液体电解质材料被分散在多孔塑性间隔物或分离物 20、复合阳极层 14 以及复合阴极层 16 内。在一些情况下,可以用聚合物电解质材料取代多孔塑性间隔物或分离物 20,并且在这些情况下,聚合物电解质材料存在于复合阳极层 14 和复合阴极层 16 二者内。

[0005] 当电池组电池完全充满电时,锂经由电解质而从含锂金属氧化物运输到基于石墨的层中,在该处,锂与石墨反应生成化合物  $\text{LiC}_6$ 。作为复合阳极层中的电化学活性材料,石墨具有 372mAh/g 的最大容量。注意,在负载两端设置电池组的意义上使用术语“阳极”和“阴极”。

[0006] 通常认为,当将硅用作锂离子可再充电电池中的活性阳极材料时,硅提供的容量显著高于当前所使用的石墨。当通过在电化学电池中硅与锂反应而转变为化合物  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$  时,硅具有 4200mAh/g 的最大容量。

[0007] 在锂离子电化学电池中使用硅或基于硅的活性阳极材料的现有方法不能在经过了所需数目的充电/放电循环之后维持容量,因此在商业上是不可用的。

[0008] 一种方法使用粉末形式的硅,在某些实例中其被制造为复合物(可选地具有电子添加剂)并包含涂敷在铜集电体上的诸如聚偏氟乙烯的适宜的粘结剂。然而,该电极在经

受充电 / 放电循环时不能维持容量。认为该容量损失归因于硅粉末块 (mass) 的由与锂插入 / 抽离宿主硅相关联的体积膨胀 / 收缩导致的局部机械隔离。这反过来又引起硅基元 (element) 与铜集电体和其自身的电隔离。此外, 体积膨胀 / 收缩使球基元破裂, 从而导致在球基元本身内部的电接触的损失。

[0009] 为处理在连续循环期间的大体积变化的问题而设计的本领域中公知的另一方法为使构成硅粉末的硅基元的尺寸非常小, 即, 使用具有 1-10nm 范围的直径的球形颗粒。该方案假设纳米尺寸的基元可以经受与锂插入 / 抽离相关联的大体积膨胀 / 收缩, 而不会被破裂或损坏。然而, 该方法具有的问题在于, 其需要处理非常精细的纳米尺寸的粉末 (这造成健康和安全风险), 并且由于硅粉末要经受与锂插入 / 抽离相关联的体积膨胀 / 收缩, 因此不能防止球基元与铜集电体及其自身的电隔离。重要的是, 纳米尺寸的基元的大表面积会导致含锂表面膜的产生, 这会在锂离子电池组电池中引入大的不可逆容量。此外, 对于给定质量的硅, 大量的小尺寸的硅颗粒产生了大量的颗粒到颗粒接触, 并且每一接触都具有接触电阻, 由此导致硅块的电阻太高。上述问题由此使硅颗粒不能在商业上取代锂可再充电电池组以及具体的锂离子电池组中的石墨。

[0010] 在由 Ohara 等人在 Journal of Power Sources 136 (2004) 303-306 中的描述的另一方法中, 将硅蒸发到镍箔集电体上作为薄膜, 然后使用该结构形成锂离子电池的阳极。然而, 虽然该方法提供了良好的容量保持, 但这仅仅是使用非常薄的膜 (例如, ~ 50nm) 的情况, 并且由此这些电极结构不能提供可使用的量的每单位面积容量。增加膜厚度 (例如, > 250nm) 会导致良好容量保持的消除。本发明的发明人认为这些薄膜的良好容量保持归因于薄膜吸收与锂插入 / 抽离宿主硅相关联的体积膨胀 / 收缩而不会破裂或损坏膜的能力。并且, 该薄膜具有比相等质量的纳米尺寸的颗粒低得多的表面积, 由此减小了由含锂表面膜的形成而导致的不可逆容量的量。上述问题由此使在金属箔集电体上的硅薄膜不能在商业上取代锂可再充电电池组以及具体的锂离子电池组中的石墨。

[0011] 在 US2004/0126659 中描述的另一方法中, 将硅蒸发到镍纤维上, 然后使用该镍纤维形成锂电池组的阳极。然而, 发现该方法在镍纤维上提供了不均匀的硅分布, 由此显著影响了操作。此外, 这些结构具有镍集电体质量对活性硅质量的高比率, 由此不能提供可使用的量的每单位面积或每单位质量的容量。

[0012] 在 US 6, 887, 511 中描述的另一方法中, 将硅蒸发到粗糙的铜衬底上以产生最高为 10  $\mu$  m 的中等厚度膜。在初始锂离子插入过程期间, 硅膜破裂以形成硅柱。然后这些硅柱可逆地与锂离子反应, 由此获得良好的容量保持。然而, 该方法在膜较厚时效果不好, 并且中等厚度膜的产生是昂贵的工艺。此外, 由膜的破裂所产生的柱状结构不具有固有的多孔性, 从而会产生长期容量保持的问题。

[0013] Kasavajjula 等人 (J. Power Sources (2006), doi:10.1016/j.jpowsour. 2006. 09. 84) 提供了对用于锂离子二次电池的基于纳米和体硅的插入电极的回顾, 在此通过引用并入其内容。

[0014] 在英国专利申请 GB2395059A 中描述的另一方法使用包括在硅衬底上制造的硅柱的规则或不规则阵列的集成硅电极。这些结构化的硅电极在经受重复的充电 / 放电循环时呈现良好的容量保持, 本发明的发明人认为该良好的容量保持归因于硅柱吸收与锂插入 / 抽离宿主硅相关联的体积膨胀 / 收缩而不会破裂或损坏柱的能力。

[0015] 在又一方法中,在具有共同受让人且名称为“A method of fabricating fibres composed of silicon or a silicon-based material and their use in lithium rechargeable batteries”的PCT/GB2007/000211(在此通过引用并入其内容)描述了一种在衬底上产生硅柱以及收获(harvest)这些硅柱以产生硅纤维的方法。然后,使用这些纤维制造复合电极(例如,通过用硅纤维取代典型的基于石墨的复合阳极中的石墨粉末)或用于制造集电体上的毡(felt)或毡状结构。

### 发明内容

[0016] 本发明的第一方面涉及一种充电前的材料(pre-charged material),所述充电前的材料包含包括硅的纤维,其特征在于,两个或更多的所述纤维被接合到一起。为了本发明的目的,纤维被彼此直接接合,或通过金属桥接元素接合,其中所述金属桥接元素优选为选自铜、镍、铝、铁、铌、金、钛、铅、铋、铟以及银中的一种或多种。

[0017] 为了本发明的目的,基本上所有的材料纤维可被接合到一起。具体地,50%或更多的纤维可被接合到一起,优选地,75%或更多的纤维可被接合到一起,更优选地,90%或更多的纤维可被接合到一起。因此,该第一方面的材料可被提供为接合的毡。所述接合的材料可提供可以耐受与电池装配相关联的机械处理的机械稳定的结构,并在电池经历了重复的充电/放电循环之后保持初始电极结构。

[0018] 典型地,所述纤维具有约100:1的长度对直径比率,因此在诸如毡式阳极层的阳极层中,每一个纤维将沿其长度多次接触其他纤维,从而产生这样的配置,其中由毁坏的硅接触导致的机械隔离的可能性是可忽略的。因此,在所述包括硅的纤维之间的接合可发生在沿纤维的长度的每一个接触点处。每一个纤维由此可具有沿其长度的一个或多个接合点。纤维中的锂的插入和移除虽然引起体积膨胀和体积收缩,但不会使纤维损坏,由此保持了纤维内的导电性,因此该特征增强了在经历许多次充电/放电循环后电极的性能。

[0019] 本发明的纤维的横向尺寸(即,宽度和/或深度)在0.08到0.5微米范围内,优选0.2微米,并且该纤维的长度在20到300微米范围内,优选100微米。所述纤维具有约100:1的纵横比。所述纤维具有基本上圆形的截面或基本上非圆形的截面。第一方面的材料可具有约10-30%的百分比孔隙容量。

[0020] 为了形成电极而提供本发明的第一方面的材料。由此,将第一方面的材料描述为充电前的,因为其尚未被并入到电池组中和/或经历再充电循环。因此,两个或更多的纤维的接合不是再充电循环的结果。应该理解,本发明的材料可被并入到电极中并会最终并入到电池组中,其中其可以经历一个或多个再充电循环。

[0021] 本发明的第二方面涉及一种制造充电前的、接合的包括硅的纤维的方法,其包括将两个或更多的所述纤维接合到一起。可以通过蚀刻包括硅的衬底(例如,芯片或晶片)以形成柱,然后使这些柱从所述衬底分离以产生纤维,来获得所述纤维。应该理解,本发明可以使用将允许制造柱的任何衬底。因此,第二方面的方法包括以下步骤:蚀刻包括硅的衬底(例如,芯片或晶片)以形成柱,从所述衬底分离所述柱以产生纤维;以及将两个或更多的纤维接合到一起。

[0022] 通过超压(excess press)和/或升高的温度,接合两个或更多的纤维。通过金属桥接元素,特别地,通过选自铜、镍、铝、铁、铌、金、钛、铅、铋、铟以及银中的一种或多种金属

桥接元素,接合两个或更多的纤维。两个或更多的硅纤维可以与金属桥接元素形成化合物,或者将所述金属桥接元素无电镀敷到第一包括硅的纤维上,并在所述第一包括硅的纤维上的所述金属桥接元素与第二包括硅的纤维之间形成化合物。所述金属桥接元素能够与所述包括硅的纤维形成化合物。所形成的化合物应具有高导电性。应该理解,存在添加金属桥接元素的几种方法,例如,分散小颗粒尺寸的粉末、无电设置到纤维上或气相沉积到纤维上。

[0023] 在通过金属桥接元素接合两个或更多的纤维的情况下,可将所述纤维与金属桥接元素加热到或高于在所述金属桥接元素与所述硅纤维之间形成合金所需的温度。

[0024] 可以通过对衬底的反应离子蚀刻、化学反应蚀刻或电化交换蚀刻 (galvanic exchange etching) 以及通过刮、搅拌或化学蚀刻中的一种或多种实现的分离,来产生本发明的纤维。

[0025] 所述包括硅的材料包括未掺杂的硅、掺杂的硅、或硅锗混合物。所述纤维可以是单晶硅或单晶硅锗。

[0026] 本发明的第三方面提供一种产生电池电极的方法,包括沉积包含在本发明的第一方面中描述的材料浆料,以形成接合的包括硅的纤维(特别地,单晶纤维)的层。所述方法包括在集电体上沉积所述接合的纤维。具体而言,本发明的第三方面提供一种产生阳极的方法。

[0027] 在第三方面的优选的特征中,通过沉积纤维的浆料以形成未接合的包括硅的纤维的层,然后将两个或更多的纤维接合到一起,产生所述电池电极。使用在本发明的第二方面中阐述的方法中的任何一种来将所述两个或更多的纤维接合到一起。具体而言,可以在集电体上沉积纤维的浆料,并可以使用超压和/或升高的温度,或者通过添加金属桥接元素,将两个或更多的所述纤维接合到一起。

[0028] 本发明的第四方面提供一种制造锂可再充电电池的方法,包括以下步骤:产生如在本发明的第三方面中所述的阳极;以及添加阴极和电解质。该方法还包括在阴极与所述阳极之间添加分离物。该方法还包括围绕所述电池提供壳体。

[0029] 本发明的第五方面提供一种复合电极,其包含根据本发明的第二方面制造的接合的、包括硅的纤维作为其活性材料之一。本发明的第五方面的复合物使用铜作为集电体。具体而言,本发明的第五方面涉及其中所述电极是阳极的复合电极。

[0030] 本发明的第六方面提供一种电化学电池,其包含在本发明的第五方面中描述的阳极。具体而言,提供这样的电化学电池,其中阴极包括含锂化合物作为其活性材料,该含锂化合物能够释放和再次吸收锂离子。具体而言,第六方面提供一种电化学电池,其中所述阴极包括基于锂的金属氧化物或磷酸盐作为其活性材料,优选  $\text{LiCoO}_2$ 、或  $\text{LiMn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$  或  $\text{LiFePO}_4$ 。

[0031] 本发明的第七方面提供一种锂可再充电电池阳极,其包括包括硅的单晶纤维的接合层。具体而言,所述接合的纤维为复合物的一部分。

[0032] 还提供了一种包括阴极和上述阳极的电池,其中所述阴极可包括基于锂的材料,具体地,锂钴氧化物。

[0033] 还提供一种通过由上述电池供电的装置。

[0034] 因为所述阳极电极结构使用包括硅的纤维,克服了这些纤维与锂的可逆反应的问题。具体地,通过在接合的毡式结构中设置纤维,其中该毡式结构为纤维、聚合物粘结剂和

电子添加剂的混合物,充电 / 放电过程变为是可逆和可重复的,由此实现良好的容量保持。

[0035] 所述纤维可以被沉积为毡或毡状结构,其中,通过金属桥接元素依次将两个或更多的纤维接合到一起以产生接合的毡或毡状结构。

### 具体实施方式

[0036] 总体上,本发明允许产生硅或基于硅的材料的接合的纤维,并使用这些接合的纤维产生具有或不具有集电体的接合的毡式阳极结构和具有集电体的复合阳极结构以及电极结构。相信构成所述复合物的所述包括硅的部件的结构克服了充电 / 放电容量损失的问题。

[0037] 具体而言,通过在复合物或毡或毡状结构中敷设纤维,该纤维为交叉的多个狭长或细长纤维以提供多个交叉,例如,通过以随机或无序或实际有序的方式敷设这些纤维,可以减轻充电 / 放电容量损失的问题。将这些纤维接合到一起还允许在将接合的纤维并入到电极时保持毡的整体性,并且在制造处理期间防止与松散的纤维的损失有关的问题。

[0038] 锂在纤维中的插入和移出虽然会造成体积膨胀和体积收缩,但不会毁坏纤维,因此保持了纤维内的导电性。

[0039] 通过使柱从诸如硅晶片的衬底分离来制造纤维。此外,可以通过简单的可重复的化学处理来提供制造柱的方法。

[0040] 例如,在共同受让并在此通过引用并入其内容的美国申请 10/049736 中描述了一种方法,其中通过例如干法蚀刻(例如该类型的深反应离子蚀刻)制造柱。技术人员熟悉这样的处理,因此不需要在这里进行详细描述。然而,简言之,蚀刻并清洗包裹有自然氧化物的硅衬底,以提供亲水表面。在该表面上蒸发氯化铯(CsCl),并在干燥条件下将涂敷的衬底转移到固定水汽压力的腔。CsCl 的薄膜显影(develop)成其尺寸特征依赖于初始厚度、水汽压力以及显影时间的半球的岛阵列。该岛阵列提供有效的掩模,之后,例如,通过反应离子蚀刻进行蚀刻,留下对应于半球岛的柱的阵列。CsCl 抗蚀剂层在水中是高度可溶的,并可容易地清洗掉。

[0041] 可替代地,通过湿法蚀刻 / 使用例如在共同待审的具有共同受让人的名称为“Method of etching a silicon-based material”的申请 GB 0601318.9(在此通过引用并入其内容)中描述的化学电化交换方法,制造所述柱。还可以使用的相关方法已在 Peng K-Q, Yan, Y-J Gao, S-P, Zhu J., Adv. Materials, 14(2004), 1164-1167 (“Peng”); K. Peng 等, Angew. Chem. Int. Ed., 442737-2742; 以及 K. Peng 等, Adv. Funct. Mater., 16(2006), 387-394 中公开。

[0042] 在优选的实施例中,在硅衬底上且由硅衬底制造例如长度为 100 微米并且直径为 0.2 微米的柱。更一般地,使用长度范围为 20 到 300 微米并且直径或最大横向尺寸的范围为 0.08 到 0.5 微米的柱来提供纤维。根据该方法,硅衬底为 n 或 p 型,并且,根据化学方法,可以在任何暴露的(100)或(110)晶面上蚀刻。因为蚀刻沿晶面进行,产生的纤维为单晶。由于该结构特征,纤维将基本上是直的,有助于约为 100 : 1 的长度对直径比率,并且,当在复合阳极层中时,允许每一个纤维沿其长度多次接触其他纤维。还可以在超大规模集成(VLSI)电子级晶片或该晶片(单晶晶片)的不合格样品上实施该蚀刻工艺。作为更便宜的替代品,还可以使用用于太阳能电池板的光伏级多晶材料。



[0043] 为了分离柱以获得纤维,将附有柱的衬底置于烧杯或任何合适的容器中,使其覆盖在诸如乙醇的惰性液体中,并对其进行超声搅拌。发现在几分钟内,观察到液体是浑浊的,并且通过电子显微检测观察到在该阶段所述柱已经从其硅基底去除。

[0044] 应该理解,用于“收获”柱的可替代的方法包括刮衬底表面以分离柱或化学地分离柱。一种适用于 n 型硅材料的化学方法包括在存在对硅晶片的背侧照射的条件下在 HF 溶液中蚀刻衬底。

[0045] 一旦分离了包括硅的柱,就可将其用作锂离子电化学电池的复合阳极中的活性材料。为了制造复合电极,从溶液过滤出收获的硅,并将收获的硅与聚偏氟乙烯混合,制成具有浇注 (casting) 溶剂 (例如, n- 甲基吡咯烷二酮) 的浆料。然后,例如,用刮刀或以任何其他合适的方式物理地将该浆料施加到或涂敷到金属板或金属箔或其他导电衬底上,以获得所需厚度的涂敷的膜,然后使用合适的干燥系统使浇注溶剂从该膜蒸发,以留下没有或基本没有浇注溶剂的复合膜,其中该合适的干燥系统采用范围为 50 摄氏度到 140 摄氏度的升高的温度。产生的垫层 (mat) 或复合膜具有多孔和 / 或毡状结构,其中硅纤维的质量典型地在 70% 与 95% 之间。该复合膜的百分比孔隙容量为 10-30%, 优选约 20%。

[0046] 可替代地,毡或毡状结构可被制造为片材料 (不必在集电体上) 并作为其自身的集电体。

[0047] 此后,以任何合适的方式,例如,按照图 1 示出的常规结构,进行锂离子电池组电池的制造,但却使用包括硅的活性阳极材料而不是石墨活性阳极材料。例如,通过多孔隔离物 18 覆盖基于硅纤维的复合阳极层,将电解质添加到最终的结构中,浸透所有的可利用的孔隙容量。电解质添加在将电极置于合适的壳体中之后实施,且可包括阳极的真空填充,以确保用液体电解质填充孔隙容量。

[0048] 参考下面的一个或多个非限制性的实例示例根据本发明实现纤维接合的方式。

[0049] 实例

[0050] 通过在包括硅的衬底上制造柱来制造本申请的纤维。所述柱可以通过干法蚀刻 (例如,该类型的深反应离子蚀刻) 制造,例如在共同受让并通过引用并入到这里的美国申请 10/049736 中描述的。可替代地,可以通过湿法蚀刻 / 使用例如在共同待审的具有共同受让人的名称为 “Method of etching a silicon-based material” 的申请 GB 0601318.9 (在此通过引用并入其内容) 中描述的化学电化交换方法,制造所述柱。还可以使用的相关方法已在 Peng K-Q, Yan, Y-J Gao, S-P, Zhu J., *Adv. Materials*, 14(2004), 1164-1167 (“Peng”); K. Peng 等, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 2737-2742; 以及 K. Peng 等, *Adv. Funct. Mater.*, 16(2006), 387-394 中公开。

[0051] 可以通过在超声浴中搅拌来从衬底去除纤维。所产生的纤维悬浮在水中,并使用不同的各种过滤纸尺寸过滤所产生的纤维,从而收集不同尺寸的硅纤维。

[0052] 将上述获得的硅纤维与铜粉末混合,并使用超压对其加热,从而形成网状结构。

[0053] 可替代地,通过 Kim 等在 *Journal of Power Sources*, 147(2005) 227-233 中描述的电化交换机制将铜无电镀敷到硅纤维上。

[0054] 可替代地,使用高压 (如在 *Cold compaction of silicon powders without a binding agent*, *MATERIALS LETTERS* 61(2):485-487 JAN2007 中所述) 和或升高的温度,将硅纤维接合到一起。

[0055] 轻轻轧制 (roll) 接合的毡电极, 然后切割出具有 12mm 直径的电极盘。在充有氩气的手套箱中将这些电极盘装配到电化学电池中。反电极和参考电极都是锂金属。电解质是在有机碳酸盐的混合物中的  $\text{LiPF}_6$ 。在 VMP3 装置上测试该电池。在三十分钟的浸泡之后, 使该电池在  $-0.1\text{mA}$  下保持一个小时, 然后使其保持在  $-0.2\text{mA}$  下, 直到达到所需的锂化 (lithiation) 容量。然后在  $+0.2\text{mA}$  下脱锂化 (delithiation), 直到对  $\text{Li}/\text{Li}^+$  的  $1.0\text{V}$  的电压。

[0056] 这里描述的方法的具体优点在于, 与目前在锂离子电池组电池的基于石墨的阳极的情况一样地, 可以制造大的包括硅的阳极的片, 必要时对其进行轧制 (roll), 然后切开或者随后冲压成型, 意味着可以利用现有的制造能力改造这里描述的方法。

[0057] 这里描述的设置的又一优点在于, 原位 (in situ) 阳极电极的结构强度实际上随每一个再充电操作而增加。这是因为纤维在纤维结处彼此接合, 产生非晶结构。这反过来又减小了在多个循环期间的容量损失的缺点, 因为以上述方式连接纤维, 所以存在较少的使纤维机械隔离的危险。

[0058] 当然, 应该理解, 可以采用任何适宜的方法来获得上述的方法和装置。例如, 柱分离操作可以包括振动、刮、化学或其他操作中的任何一种, 只要可以从衬底去除柱, 从而产生纤维。适宜情况下, 提及的基于硅的材料包括硅。所述纤维可以具有任何适宜的尺寸并且可以为例如纯硅或掺杂的硅或其他基于硅的材料, 例如硅 - 锗混合物或任何其他合适的混合物。产生柱的衬底可以为 n 型或 p 型, 范围从 100 到  $0.001$  欧姆  $\cdot\text{cm}$ , 或为合适的硅合金, 例如,  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 。所述纤维可以用于任何合适的目的, 例如, 制造通常包括阴极的电极。阴极材料可以为任何适宜的材料, 典型地为基于锂的金属氧化物或磷酸盐材料, 例如,  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$  或  $\text{LiFePO}_4$ 。不同实施例的特征可以根据需要而互换或并列, 并且可以以任何适宜的次序实施方法步骤。

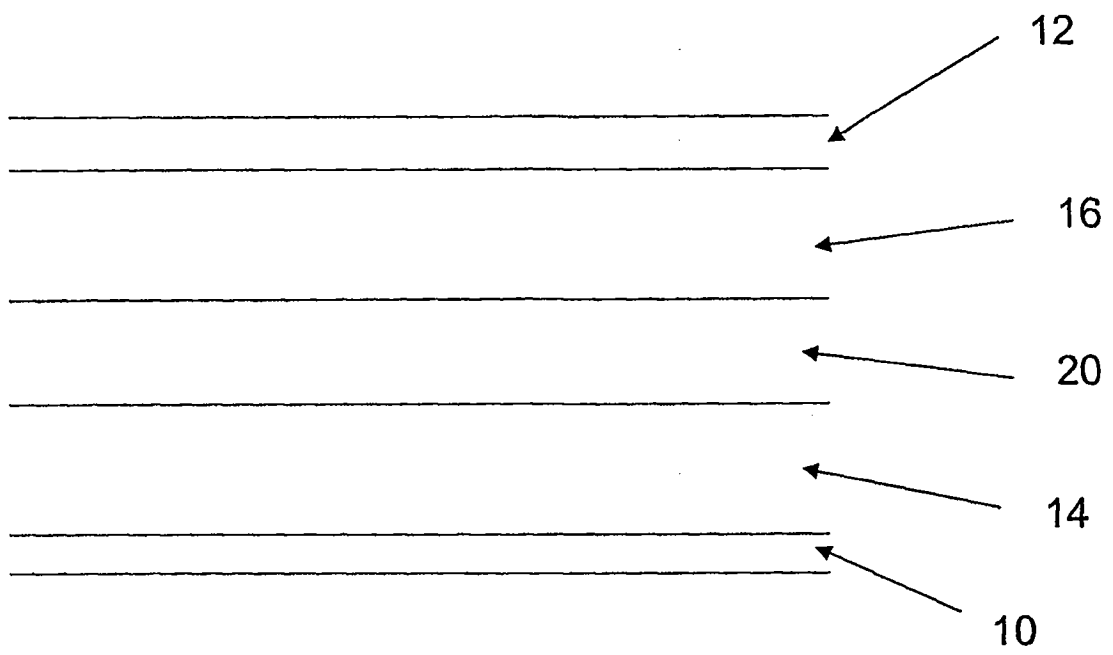


图 1