



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109923706 B

(45) 授权公告日 2022.01.04

(21) 申请号 201780054191.1

(22) 申请日 2017.08.31

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109923706 A

(43) 申请公布日 2019.06.21

(30) 优先权数据  
62/383,372 2016.09.02 US  
62/478,535 2017.03.29 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.03.26

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/IB2017/055236 2017.08.31

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/042361 EN 2018.03.08

(73) 专利权人 香港商 E O 细胞有限公司  
地址 中国香港中环砵典乍街6-8号立辉大厦804室

(72) 发明人 友里·马特斯 永博·韩  
麦克·帕克

(74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202  
代理人 郝传鑫 熊永强

(51) Int.Cl.  
H01M 4/36 (2006.01)  
C01B 33/02 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 2003129494 A1, 2003.07.10  
CN 101005130 A, 2007.07.25  
US 2014291575 A1, 2014.10.02  
CN 101047234 A, 2007.10.03  
US 5395811 A, 1995.03.07  
JP 2007294423 A, 2007.11.08  
US 2016164073 A1, 2016.06.09

审查员 付佳

权利要求书2页 说明书22页 附图6页

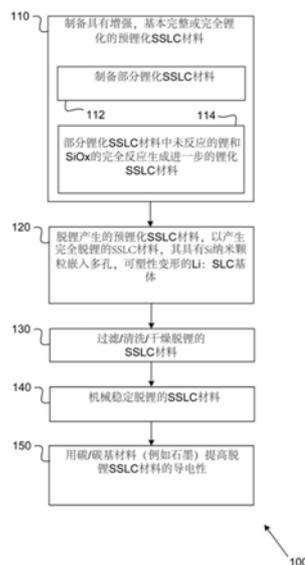
(54) 发明名称

一种体积变化补偿的硅-氧化硅-锂复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本申请公开了一种制备体积变化补偿硅:氧化硅:锂复合 (SSLC) 材料的方法。该方法包括:制备初始预锂化的 SSLC 材料;将所述初始预锂化的 SSLC 材料脱锂以产生脱锂的 SSLC 材料;和执行体积变化补偿工艺的至少一次重复,包括:(a) 再预锂化所述脱锂的 SSLC 材料,以产生再预锂化的 SSLC 材料,以及 (b) 将 (a) 中制备的所述再预锂化的 SSLC 材料脱锂,其中满足以下至少一项:(i) 在执行所述体积变化补偿工艺的至少一次重复之前,所述初始预锂化的 SSLC 材料已经完全被锂化,并且 (ii) 所述体积变化补偿工艺的至少一次重复产生完全预锂化的所述再预锂化的 SSLC 材料,其中,在所述体积变化补偿工艺的最后一次重复中,对 (a) 中产生的所述再预锂化的 SSLC 材料进行脱锂,包括完全脱锂所述再预锂化的 SSLC

材料,以产生体积变化补偿的 SSLC 材料。述方法在制造包含所产生的体积变化补偿的 SSLC 材料的阳极之前或非原位进行。



CN 109923706 B

1. 一种制备体积变化补偿的硅-氧化硅-锂复合 (SSLC) 材料的方法, 该方法包括:  
制备初始预锂化的SSLC材料;  
将所述初始预锂化的SSLC材料脱锂以产生脱锂的SSLC材料; 和  
执行体积变化补偿工艺的至少一次重复, 包括:
  - (a) 再预锂化所述脱锂的SSLC材料, 以产生再预锂化的SSLC材料, 以及
  - (b) 将 (a) 中制备的所述再预锂化的SSLC材料脱锂,其中满足以下至少一项:
  - (i) 在执行所述体积变化补偿工艺的至少一次重复之前, 所述初始预锂化的SSLC材料已经完全被锂化, 并且
  - (ii) 所述体积变化补偿工艺的至少一次重复产生完全预锂化的所述再预锂化的SSLC材料,其中, 在所述体积变化补偿工艺的最后一次重复中, 对 (a) 中产生的所述再预锂化的SSLC材料进行脱锂, 包括完全脱锂所述再预锂化的SSLC材料, 以产生体积变化补偿的SSLC材料,  
其中所述体积变化补偿的SSLC材料相较于制造含有产生的所述体积变化补偿的SSLC材料的阳极非原位产生。
2. 如权利要求1所述的方法, 其中所述体积变化补偿的SSLC材料包括具有纳米硅颗粒嵌入其中的多孔可塑性变形的Si:硅酸锂复合 (Si:LSC) 基体。
3. 如权利要求1所述的方法, 其中所述体积变化补偿工艺的各重复期间产生的所述初始预锂化的SSLC材料和所述再预锂化的材料以浆体形式产生。
4. 如权利要求1所述的方法, 其中所述体积变化补偿工艺重复3至12次。
5. 如权利要求1所述的方法, 其中所述体积变化补偿工艺的各重复中, 所述再预锂化的SSLC材料完全预锂化。
6. 如权利要求1所述的方法, 其中在所述体积变化补偿工艺的给定选择的重复中, 所述再预锂化的SSLC材料具有比所述体积变化补偿工艺的另一重复中更高的锂含量。
7. 如权利要求1所述的方法, 其中所述再预锂化的SSLC材料的每次脱锂使所述再预锂化的SSLC材料完全脱锂。
8. 如权利要求1所述的方法, 其中使所述初始预锂化的SSLC材料脱锂和使所述再预锂化的SSLC材料脱锂包括将所述初始预锂化的SSLC材料和所述再预锂化的SSLC材料分别暴露于包括羧酸、磺酸以及醇的至少一种的脱锂剂中。
9. 如权利要求8所述的方法, 其中该脱锂剂包括以下中的至少一种:  
蚁酸 (甲酸),  $\text{HCOOH}$  ( $\text{pKa} = 3.8$ ); 醋酸 (乙酸),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{pKa} = 4.7$ ); 甲基乙酸 (丙酸),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $\text{pKa} = 4.9$ ); 酪酸 (丁酸),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $\text{pKa} = 4.8$ ); 缬草酸 (戊酸),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $\text{pKa} = 4.8$ ); 羊油酸 (己酸),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $\text{pKa} = 4.9$ ); 草酸 (乙二酸),  $(\text{COOH})(\text{COOH})$  ( $\text{pKa} = 1.2$ ); 乳酸 (2-羟基丙酸),  $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$  ( $\text{pKa} = 3.9$ ); 苹果酸 (2-羟基丁二酸),  $(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CHOH}(\text{COOH})$  ( $\text{pKa} = 3.4$ ); 柠檬酸 (2-羟基丙烷-1, 2, 3-三羧酸),  $\text{CH}_2(\text{COOH})\text{COH}(\text{COOH})$ ; 苯甲酸 (安息香酸 [IUPAC] 或苯基甲酸, 非IUPAC),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  ( $\text{pKa} = 4.2$ ); 碳酸 (羟基甲酸, 非IUPAC名称),  $\text{OHC(O)OH}$  或  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{pKa} = 3.6$ ); 苯酚 (石碳酸或羟基苯, 非IUPAC名称),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  ( $\text{pKa} = 9.9$ ); 尿酸 (7, 9-二氢-1H-嘌呤-2, 6, 8(3H)-三酮),  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$  ( $\text{pKa} = -$

1.1) ; 牛磺酸(2-氨基乙烷磺酸),  $C_2H_7NO_3S$  ( $pK_a=9.0$ ) ; 对甲苯磺酸(4-甲基苯磺酸),  $CH_3C_6H_4SO_3H$  ( $pK_a=-2.8$ ) ; 以及三氟甲磺酸,  $CF_3SO_3H$  ( $pK_a=-12$ ) 。

10. 如权利要求8所述的方法, 其中该脱锂剂包括以下中的至少一种:

(a) 一元醇: 甲醇,  $CH_3OH$ ; 乙醇,  $C_2H_5OH$ ; 丙-2-醇,  $C_3H_7OH$ ; 丁-1-醇,  $C_4H_9OH$ ; 戊-1-醇,  $C_5H_{11}OH$ ; 以及十六烷-1-醇,  $C_{16}H_{33}OH$ ;

(b) 多元醇: 乙烷-1,2-乙醇,  $C_2H_4(OH)_2$ ; 丙烷-1,2-乙醇,  $C_3H_6(OH)_2$ ; 丙烷-1,2,3-丙醇,  $C_3H_5(OH)_3$ ; 丁烷-1,2,3,4-丁醇,  $C_4H_6(OH)_4$ ; 戊烷-1,2,3,4,5-戊醇,  $C_5H_7(OH)_5$ ; 己烷-1,2,3,4,5,6-己醇,  $C_6H_8(OH)_6$ ; 和庚烷-1,2,3,4,5,6,7-庚醇,  $C_7H_9(OH)_7$ ;

(c) 不饱和脂肪醇, 从以下各者中选择: 丙-2-炔-1-醇,  $C_3H_5OH$ ; 3,7-二甲基辛-2,6-二烯-1-醇,  $C_{10}H_{17}OH$ ; 以及丙-2-炔-1-醇,  $C_3H_3OH$ ;

(d) 脂环族醇, 从以下各者中选择: 环己烷-1,2,3,4,5,6-六醇,  $C_6H_6(OH)_6$ ; 以及2-(2-丙基)-5-甲基-环己烷-1-醇,  $C_{10}H_{19}OH$ ;

(e) 聚合物醇: 聚乙烯醇(PVA)  $[CH_2CH(OH)]_n$ 。

11. 一种用于制造用于锂离子电池阳极的方法, 包括:

制备体积变化补偿的硅: 氧化硅: 锂复合(SSLC)材料, 通过:

制备初始预锂化的SSLC材料;

使所述初始预锂化的SSLC材料脱锂, 以产生脱锂的SSLC材料;

以及执行体积变化补偿工艺的至少一次重复, 其包括:

(a) 再预锂化所述脱锂的SSLC材料, 以产生再预锂化的SSLC材料, 以及

(b) 使(a)中产生所述再预锂化的SSLC材料脱锂; 其中满足下述中的至少一个: (i) 执行所述体积变化补偿工艺的至少一次重复之前, 所述初始预锂化的SSLC材料被完全锂化, 以及

(ii) 所述体积变化补偿工艺的至少一次重复产生完全预锂化的所述再预锂化的SSLC材料,

其中所述体积变化补偿工艺的最后重复中, 使(a)中产生的所述再预锂化SSLC材料脱锂包括使所述再预锂化SSLC材料完全脱锂以产生体积变化补偿的SSLC材料, 以及在产生所述体积变化补偿的SSLC材料之后, 制造含有所述体积变化补偿的SSLC材料的阳极结构。

## 一种体积变化补偿的硅-氧化硅-锂复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 相关申请案的交叉引用

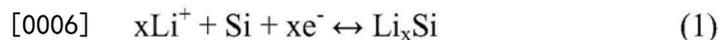
[0002] 本申请案主张于2006年9月2日申请的美国临时申请案第62/383,372号的优先权,名称为“具有嵌入硅-硅酸锂复合基体的纳米硅颗粒的硅-氧化硅-锂复合材料及相关制造方法(Silicon-Silicon Oxide-Lithium Composite Material Having Nano Silicon Particles Embedded In A Silicon-Silicon Lithium Silicate Composite Matrix,And Related Manufacturing Processes)”,及于2017年3月29日申请的美国临时申请案第62/478,535号,名称为“具有嵌入硅:硅酸锂复合材料基体的纳米硅颗粒的硅-氧化硅-锂复合材料及相关制造方法(Silicon-Silicon Oxide-Lithium Composite Material Having Nano Silicon Particles Embedded In A Silicon:-Silicon Silicate Composite Matrix,And Related Manufacturing Processes)”的优先权。

[0003] 本公开的方面涉及基于硅氧化硅-锂复合物(SSLC)的材料,其具有嵌入硅:硅酸锂复合物(Si:LSC)基体中的纳米硅颗粒,该材料的制备方法,和与的相关的制造方法,包括周期性非原位制造方法。对于非水电解质电池单元,例如锂离子电池单元,基于SSLC的材料可用作其负电极活性材料(其中负电极通常对应于电池放电期间的电池或电池单元的负极)。

### 背景技术

[0004] 移动设备和电动车的快速发展和市场增长已经导致对低成本、小尺寸、轻量、高能量密度的二次电池(例如,锂离子电池)的强烈需求。在高能量密度二次电池的开发中,阴极材料技术是公认的瓶颈,因为阴极材料比阳极材料具有更低的容量。例如,阴极材料的改进已经增加,而阴极材料的容量已经提高了数倍。特别地,通过从常规石墨转变为非碳基阳极材料,促进了阴极材料的改进。因此,已经进行了大量的开发工作来生产高容量阳极材料,因为当使用特定类型的市售阴极材料技术制造电池时,更高容量的阳极可以显著提高商业二次电池的能量密度,例如高达25%。

[0005] 已经研究了硅(Si)作为锂离子(Li<sup>+</sup>)电池的阳极材料,因为它作为电池单元阳极材料表现出高理论比容量或容量(例如,比容量高达3750至4200mAh/g),而且硅是一种在半导体行业中广泛应用且可容易获得的丰富且廉价的元素。硅的电化学锂化和脱锂通常可表示为:



[0007] 关于使用硅作为阳极材料,与石墨阳极材料相比,这种高理论容量导致电池的能量密度和比能量的显著的理论上的增加。

[0008] 当纳米薄Si膜涂覆在导电石墨/碳上时,或当纳米尺寸的Si与具有纳米特征的金属集电器形成复合物时,纯硅阳极显示出优异的循环性能。硅纳米线和硅纳米颗粒也表现出良好的循环性能,这取决于与其一起使用的各种聚合物黏合剂的性质。然而,这些具有纳米结构阳极只能在非常低的负载密度下才能运作良好。为了增加电池单元的能量密度,阳

极的负载密度增加。这意味着在锂离子电池中,阳极浸渍有更高比例的活性材料重量与锂离子电池中的非活性组分。然而,随着负载密度增加,电极在初始循环后失去稳定性(collapse),而且循环性能恶化。

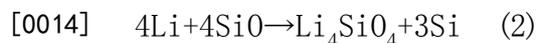
[0009] 不幸的是,硅阳极亦表现出大量的第一循环容量损失,循环期间的副反应以及在电池单元-充电-放电或锂化-脱锂循环期间非常大的体积变化(例如,高达300至400%)。关于该体积变化,在锂离子电池循环期间,Si阳极通过每个Si原子插入(即,可逆插入)4.4个Li原子而锂化。体积变化很大会导致机械故障和容量衰减。此外,对于制造的具有硅阳极的电池,电池包装结构或容器必须足够大,以容纳其中硅阳极材料所展示的最大体积膨胀,这导致相对于目标或可实现的电池容量大于期望的电池封装结构或容器。

[0010] 还研究了氧化硅( $\text{SiO}_x$ )用作锂离子电池的阳极材料,特别是因为与纯硅阳极材料相比,该材料在第一次循环后显示明显较少的体积变化。 $\text{SiO}_x$ 被视为是在原始 $\text{SiO}_x$ 材料的能量处理时形成纳米尺寸的Si和 $\text{SiO}_2$ 相的均匀混合物,如K.Schulmeister和W.Mader在“Madinvestigation on the structure of amorphous silicon monoxide,”Journal of Non-Chrystalline Solids320(2003),pp.143-150中所述。当Si与 $\text{SiO}_2$ 的莫耳比为1时,其体积比为0.5。这表示在 $\text{SiO}_x$ 材料结构中,纳米硅颗粒嵌入 $\text{SiO}_2$ 的基体中。

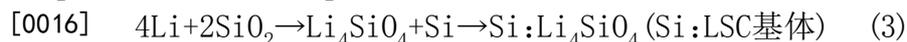
[0011]  $\text{SiO}_x$ 的电导率低,并且当 $\text{SiO}_x$ 被锂化时,其电导率降低。这种差的导电性有助于降低循环过程中 $\text{SiO}_x$ 的利用率。如美国专利第6,638,662号(US 6638662)中所述,通过使用高能量机械研磨石墨机械研磨 $\text{SiO}_x$ ( $0.8 < x < 1.5$ ),可以改善 $\text{SiO}_x$ 的导电性;或者如日本专利公开案JP-A2002-042806中所述,使用热化学气相沉积法(CVD)以均匀的碳层涂有 $\text{SiO}_x$ 颗粒。这些技术成功地增加了充电-放电容量,但却无法提供充足的循环性能,因此无法满足高能量密度电池的市场需求。因此,这种技术尚未成功应用于市场的商业产品,因为循环性能的进一步改进是必要的。

[0012] 如在美国专利5,395,811(US 5395811)中所描述,基于 $\text{SiO}_x$ 阳极的另一个有问题的电化学性质是在第一次充电/放电循环中的高不可逆容量损失低于实际水平。如美国专利第7,776,473号(US 7776472)中所述, $\text{SiO}_x$ 阳极材料的不可逆容量损失可以通过预锂化 $\text{SiO}_x$ 材料的方式而减少(即,在从 $\text{SiO}_x$ 基阳极材料制造阳极之前,将锂引入先前未进行锂化的源 $\text{SiO}_x$ 材料中,以产生可以制造阳极的负载锂的 $\text{SiO}_x$ 基阳极材料)。

[0013] US 7776473和美国专利第8,231,810号(US 8231810)分别表示锂与SiO之间的以下反应:



[0015] 化学反应主要是形成硅酸锂( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ )和硅。鉴于上述 $\text{SiO}_x$ 中的纳米尺寸Si和基体 $\text{SiO}_2$ 的混合物,锂与 $\text{SiO}_2$ 基体之间的反应可表示如下:



[0017] 根据反应条件,一些研究小组已经指出硅酸锂由 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 组成。其主要成分是 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 。Li和 $\text{SiO}_x$ 结构中 $\text{SiO}_2$ 基体的不可逆化学反应也形成了硅酸锂和硅化锂( $\text{Li}_y\text{Si}$ )混合物的基体。

[0018] 在两者都是微尺寸的情况下,与第一个循环之后的纯Si基阳极相比, $\text{SiO}_x$ 基阳极通常显示出更好的循环性能。另外,在锂化-脱锂循环期间,与硅阳极材料相比,基于 $\text{SiO}_x$ 的阳极材料表现出小的多的体积变化。更具体地,在SiO的第一次锂化期间,当 $\text{SiO}_2$ 相基体不

可逆地变成 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 和 $\text{Li}_y\text{Si}$ 的混合物时,该体积增加了两倍。在脱锂期间, $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 保持相同, $\text{Li}_y\text{Si}$ 变为硅。结果, $\text{Si}:\text{LSC}(\text{Si}:\text{Li}_4\text{SiO}_4)$ 基体变成多孔的,并且由于 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 基体的塑性变形,可将 $\text{Li}_y\text{Si}:\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 到 $\text{Si}:\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 的体积变化最小化。因此,在第一次循环后, $\text{SiO}_x$ 基阳极颗粒的体积变化远小于纯硅阳极颗粒的体积变化。尽管如此,在具有基于 $\text{SiO}_x$ 的阳极制造的锂离子电池中,期望进一步降低由锂化-脱锂或电池单元充电-放电循环引起的阳极体积变化(例如,进一步减少体积膨胀)。

[0019] US 7776473教导了通过高能量球研磨方法研磨 $\text{SiO}_x$ 粉末和活性锂粉末来进行 $\text{SiO}_x$ 的预锂化。该预锂化成功地将不可逆容量损失从35%降至15%。然而,US 7776473也表示由于这种预锂化方法,可逆容量仅为800至900mAh/g,明显小于大多数涂有石墨的 $\text{SiO}_x$ 阳极,其可逆容量为1400至1700mAh/g。遗憾的是,通过US 7776473的方法获得的结果不足以满足商业阳极材料所需的特性。仍然需要降低第一次循环的不可逆容量损失和改善的循环性能。

[0020] 除了上述的外,虽然阳极材料预锂化可降低不可逆容量损失的同时,但由于其中存在高反应性、化学不稳定的锂,预锂化阳极材料具有不期望的高化学反应性。这种高化学反应性可能导致在常规电池制造过程中处理和加工预锂化阳极材料的困难,或使预锂化阳极材料与常规电池制造方法不兼容。例如,预锂化阳极材料可能与电池制造方法中常见的溶剂、黏合剂、热加工条件和/或周围环境不兼容。还需要克服这个问题。

## 发明内容

[0021] 根据本发明的一个方面,制备体积变化补偿的硅-氧化硅-锂复合(SSLC)材料的方法包括:制备初始预锂化的SSLC材料;脱锂初始预锂化的材料,以产生脱锂的SSLC材料;以及至少重复一次体积变化补偿工艺,该体积补偿方法包括:(a)再预锂化脱锂的SSLC材料,以产生再预锂化的SSLC材料;(b)脱锂(a)中制备的再预锂化SSLC材料,其中满足下列中的至少一个:(i)进行体积变化补偿工艺的至少一次重复之前,初始预锂化的SSLC材料基本上完全锂化;以及(ii)体积变化补偿工艺的至少一次重复产生基本上完全预锂化的再预锂化SSLC材料,其中该体积变化补偿工艺的最终重复中,脱锂(a)中产生的再预锂化SSLC材料,包括完全脱锂再预锂化的SSLC材料,以产生体积变化补偿的SSLC材料,及其中该体积变化补偿的SSLC材料是在制造含有所产生体积变化补偿的SSLC材料的阳极之前产生,或相较于该制造非原位产生。

[0022] 在各种具体实施例中,体积变化补偿的SSLC材料包括或是具有嵌入其中的纳米硅颗粒多孔可塑性变形的 $\text{Si}:\text{硅酸锂复合}(\text{Si}:\text{LSC})$ 基体。初始预锂化SSLC材料和在体积变化补偿工艺的各重复期间所产生的再预锂化材料可以是以浆料形式产生。

[0023] 在多个具体实施例中,体积变化补偿工艺重复3至12次,但在某些具体实施例中可以重复少于3次或超过12次。

[0024] 在一些具体实施例中,在体积变化补偿工艺的各重复中,再预锂化的SSLC材料为基本上完全预锂化。

[0025] 在某些具体实施例中,在体积变化补偿工艺的选定重复中,再预锂化的SSLC材料具有比体积变化补偿工艺的另一次重复更高的锂含量。

[0026] 在多个具体实施例中,各脱锂的再预锂化SSLC材料基本上完全脱锂再预锂化的

SSL材料。

[0027] 在各具体实施例中,脱锂初始预锂化的SSL材料和脱锂再预锂化的SSL材料包括分别暴露初始预锂化的SSL材料和再预锂化SSL材料于包括羧酸、磺酸和醇的至少一种脱锂剂中。

[0028] 例如,在一些具体实施例中,脱锂剂可以包括下列中的至少一种:蚁酸(甲酸),  $\text{HCOOH}$  ( $\text{pKa}=3.8$ );醋酸(乙酸),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{pKa}=4.7$ );甲基乙酸(丙酸),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $\text{pKa}=4.9$ );酪酸(丁酸),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $\text{pKa}=4.8$ );缬草酸(戊酸),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $\text{pKa}=4.8$ );羊油酸(己酸),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $\text{pKa}=4.9$ );草酸(乙二酸),  $(\text{COOH})_2$  ( $\text{pKa}=1.2$ );乳酸(2-羟基丙酸),  $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$  ( $\text{pKa}=3.9$ );苹果酸(2-羟基丁二酸),  $(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CHOH}$  ( $\text{pKa}=3.4$ );柠檬酸(2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸),  $\text{CH}_2(\text{COOH})\text{COH}(\text{COOH})$ ;苯甲酸(安息香酸[IUPAC]或苯基甲酸,非IUPAC),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  ( $\text{pKa}=4.2$ );碳酸(羟基甲酸,非IUPAC名称),  $\text{OHC(O)OH}$ 或 $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{pKa}=3.6$ );苯酚(石碳酸或羟基苯,非IUPAC名称),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  ( $\text{pKa}=9.9$ );尿酸(7,9-二氢-1H-嘌呤-2,6,8(3H)-三酮),  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$  ( $\text{pKa}=-1.1$ );牛磺酸(2-胺基乙烷磺酸),  $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$  ( $\text{pKa}=9.0$ );对甲苯磺酸(4-甲基苯磺酸),  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  ( $\text{pKa}=-2.8$ );以及三氟甲磺酸,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  ( $\text{pKa}=-12$ )。

[0029] 在一些具体实施例中,脱锂剂可以包括下列中的至少一种:(a)一元醇,从以下各者中选择:甲醇,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ;乙醇,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;丙-2-醇,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ;丁-1-醇,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ;戊-1-醇,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ ;以及十六烷-1-醇,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ ;(b)多元醇,从以下各者中选择:乙烷-1,2-二醇,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ;丙烷-1,2-二醇,  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$ ;丙烷-1,2,3-丙醇,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ ;丁烷-1,2,3,4-丁醇,  $\text{C}_4\text{H}_6(\text{OH})_4$ ;戊烷-1,2,3,4,5-戊醇,  $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$ ;己烷-1,2,3,4,5,6-己醇,  $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$ ;和庚烷-1,2,3,4,5,6,7-庚醇,  $\text{C}_7\text{H}_9(\text{OH})_7$ ;(c)不饱和脂肪醇,从以下各者中选择:丙-2-炔-1-醇,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$ ;3,7-二甲基辛-2,6-二烯-1-醇,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$ ;以及丙-2-炔-1-醇,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{OH}$ ;(d)脂环族醇,从以下各者中选择:环己烷-1,2,3,4,5,6-六醇,  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_6$ ;以及2-(2-丙基)-5-甲基-环己烷-1-醇,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$ ;以及(e)聚乙烯醇(PVA)  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$ 。

[0030] 根据本发明的另一个方面,制造用于锂离子电池的阳极或阳极结构的方法包括:通过以下方式产生体积变化补偿的硅:氧化硅:锂复合(SSL)材料:制备初始预锂化的SSL材料;脱锂初始预锂化的材料以制备脱锂的SSL材料;以及进行体积变化补偿工艺的至少一次重复,该体积变化补偿工艺包括:(a)再锂化脱锂的SSL材料以制备再预锂化的SSL材料;以及(b)脱锂(a)中所制备的再预锂化的SSL材料,其中满足下列中的至少一个:(i)在进行体积变化补偿工艺的至少一次重复之前,初始预锂化的SSL材料是基本上完全锂化的;以及(ii)体积变化补偿工艺的至少一次重复产生基本完全预锂化的再预锂化的SSL材料,其中该体积变化补偿工艺的最后一次重复中,脱锂(a)中所产生的再预锂化的SSL材料包括完全脱锂该再预锂化的SSL材料以产生体积变化补偿的SSL材料;以及在产生该体积变化补偿SSL材料之后,制造含有产生的体积变化补偿的SSL材料的阳极结构。

## 具体实施例

[0031] 在本公开中,在特定图中描述的特定组件或考虑或使用特定组件符号,或者在相应的描述性材料中对其的引用可以包括在另一图中标识的相同、相等或类似的组件或与其相关的描述性材料。除非另有说明,否则在图或相关的文字中所使用的“/”应理解为“和/

或”。本文中特定数值或数值范围的叙述应理解为包括或作为近似数值或数值范围的叙述，例如，在所考虑的特定数值或数值范围的 $\pm 10\%$ 、 $\pm 5\%$ 、 $\pm 2.5\%$ 或 $\pm 1\%$ 以内。

[0032] 如上所述，与纯硅基阳极相比，大容量氧化硅基阳极在较高负载密度下提供优异的循环性能，但氧化硅基阳极具有较低的初始效率。尽管可以以US7776473所述的方式减少不可逆的容量损失，但是本申请的发明人已经发现，根据US7776473的教导， $\text{SiO}_x$ 的预锂化（即，在将其用于阳极制备或作为阳极材料使用之前将锂导入 $\text{SiO}_x$ 中）通过球研磨固体材料而进行（即，固体氧化硅粉末和金属锂粉末），导致不完全和非均匀的锂化。也就是说，难以实现以US 7776473所公开的方式通过球研磨固态材料而完全、均匀地预锂化 $\text{SiO}_x$ 。

[0033] US 7776473公开了金属锂向固体 $\text{SiO}_x$ 中扩散的速率低，使得金属锂难以均匀地渗透到 $\text{SiO}_x$ 中。此外，考虑到由于锂的高反应性所带来安全性问题以及在球研磨过程中除去分解产物的需求，在球研磨期间使用更大量的金属锂粉末以潜在地提供可用于扩散到 $\text{SiO}_x$ 中的更高浓度的锂是不可行的。US 7776473教导了使用少量受控量的锂粉末，使得所添加的锂量使锂与氧的原子比小于或等于2（即 $\text{Li}/\text{O} \leq 2$ ）。US 7776473进一步教导了通过球研磨将 $\text{SiO}_x$ 与金属锂反应后，可以加入有机锂化合物（例如烷基锂或芳基锂）以补偿或补充锂短缺。尽管如此，即使通过添加有机锂化合物（丁基锂），与具有可逆容量为1400至1700mAh/g的传统的碳涂覆 $\text{SiO}_x$ 阳极相比，US 7776473教导的预锂化方法导致800至900mAh/g的低可逆容量。

[0034] US 7776473中公开的预锂化方法不能避免形成硅化锂。在通过US 7776473的方法所获得的800至900mAh/g的低可逆容量表明，在该方法进行之后，当颗粒暴露于空气中时，硅化锂中的锂可以在颗粒的表面氧化成二氧化硅，因此降低导电性。另外，硅化锂将通过与聚合物黏合剂或N-甲基-吡咯烷酮（NMP）反应而引起电极浆料混合物的凝胶化。

[0035] 如上所述，当预锂化的阳极材料用于常规电池制造方法时，预锂化的阳极材料由于其中含有锂而具有不希望的高化学反应性，会导致操作困难或不兼容问题。

[0036] 除了前述内容，US 7776473没有考虑到任何进一步减少或最小化由于电池充电-放电循环而导致的 $\text{SiO}_x$ 基阳极在制造的电池中经历的体积膨胀。

[0037] 根据本公开的具体实施例，涉及完全脱锂的硅-氧化硅-锂复合（SSLC）颗粒材料或基于SSLC的颗粒材料，其具有非晶型和/或结晶纳米硅颗粒，该颗粒嵌入一种或多种材料多孔基体，包括多孔可塑性变形硅：硅酸锂复合（Si:LSC）基体。在各个具体实施例中，SSLC/SSLC基材料的平均颗粒尺寸约为1至10 $\mu\text{m}$ ；Si:LSC基体具有10至200nm的硅颗粒或晶粒尺寸；以及嵌入其中的纳米硅颗粒具有大约0.5至150nm（例如，0.5至80nm或0.5至50nm）的颗粒或晶粒尺寸。

[0038] 根据本公开的具体实施例，相应地涉及用于制备或制造这种SSLC/SSLC基材料的方法，其中该方法包括在使用SSLC/SSLC基材料制造阳极之前，使用源材料（诸如， $\text{SiO}_x$ 材料和/或基于中间或所生产的SSLC/SSLC基材料）进行预锂化-脱锂序列。因此，对于由SSLC/SSLC基材料制造的制成阳极或电池单元，在使用SSLC/SSLC基材料制造阳极之前非原位进行预锂化-脱锂序列，因此该预锂化-脱锂序列与在使用SSLC/SSLC基材料制造的阳极上进行的原位电池单元锂化-脱锂循环或电池单元的放电-充电循环分开或不作为其一部分。此外，根据本公开的具体实施例，与所考虑的特定SSLC/SSLC基材料的产生相关联，本文中所使用的术语“预锂化（prelithiation）”或“预锂化（prelithiated）”中之前缀“预（pre）”对

应于,表示,或暗示现场环境或情况,其在SSLC/SSLc基材料作为非水电解质二次电池负极(阳极)材料使用前已建立或存在,例如,在制造阳极或电池单元之前,其包括所考虑生产的SSLc/SSLc基材料,因此是在其中已使用所生产的SSLc/SSLc基材料形成阳极或电池单元的原位环境或情况之前建立或存在的环境或情况。本领域技术人员鉴于本领域基础知识和本文的描述将认识到,预锂化的SSLc/SSLc基材料是其中含有至少一些锂的特定的SSLc/SSLc基材料,但其不完整或完全脱锂,并且在其完整或全脱锂之前,不推荐或打算用作直接制造阳极或电池单元的源材料。

[0039] 在各个具体实施例中,非原位锂化-脱锂序列包括至少一个方法部分(例如,第一方法部分或第一预锂化方法部分),其涉及 $\text{SiO}_x$ 的完全或基本上完全且均匀的预锂化以及产生SSLc/SSLc基材料,其中均匀分布有硅化锂;接着是涉及SSLc/SSLc基材料的完全脱锂的对应方法部分(例如,第二方法部分或最终脱锂方法部分)。

[0040] 根据本公开的若干具体实施例,涉及SSLc/SSLc基材料的循环性非原位预锂化-脱锂,由此产生体积变化补偿或体积变化稳定的SSLc/SSLc基材料。在这样的具体实施例中,循环性非原位锂化-脱锂序列包括涉及多个预锂化方法部分,其涉及 $\text{SiO}_x$ 和/或至少部分脱锂的SSLc/SSLc基材料的至少部分预锂化的,其中至少一个预锂化方法部分涉及 $\text{SiO}_x$ 和/或脱锂的SSLc/SSLc基材料的完全或基本上完全的预锂化;以及对应各预锂化方法部分且涉及SSLc/SSLc基材料脱锂的对应脱锂方法部分,其中至少最终的脱锂方法部分涉及SSLc/SSLc基材料的完全脱锂。

[0041] 根据有关循环非原位预锂化-脱锂序列的这些具体实施例,将 $\text{SiO}_x$ 和/或SSLc/SSLc基源材料(a)进行一次或多次的至少部分预锂化,从而产生至少部分预锂化的SSLc/SSLc基材料,并且进行一次或多次完全或基本上完全的预锂化,从而产生完全或基本上完全预锂化的SSLc/SSLc基材料;(b)对于SSLc/SSLc基材料已进行的每个这样的预锂化(无论是部分还是完全/基本上完全),该SSLc/SSLc基材料进一步进行脱锂,包括至少一次最终的完全脱锂。

[0042] 由于多次进行非原位锂化和脱锂(例如,通过多次对应的预锂化-脱锂循环),根据本公开的特定具体实施例,包括至少一次完全预锂化和至少一次完全脱锂,完整或完全脱锂的体积变化补偿或体积变化稳定的SSLc/SSLc基材料将在电池单元中的原位锂化期间表现出进一步减少的、更小的或最小的体积膨胀,例如,以与“大容量 $\text{SiO}$ 阳极充电和放电期间电极厚度变化的原位测量”Takuhiko Miyuki等人,Electrochemistry (Electrochemical Society of Japan),第80卷405期,405-408页;及“用于锂离子电池的纳米多孔 $\text{SiO}$ /碳复合材料”Wi-Ren Liu等人,Journal of Applied Electrochemistry,第39卷,第9期,1643-1649页中所描述的通常相关、类似或相似的方式进行。

[0043] 根据本公开的具体实施例,完整或完全脱锂的SSLc/SSLc基材料产品(例如,SSLc/SSLc基材料产品通过多次根据本公开具体实施例的非原位锂化-脱锂循环)由于其中缺乏锂而适用于电池制造方法(如传统电池制造方法)。根据本公开的具体实施例,还涉及在电池单元或电池的生产或制造中使用脱锂的SSLc/SSLc基材料;以及用脱锂的SSLc/SSLc基材料制成的电池单元阳极。

[0044] 当用作非水性电解质电池单元的负极活性材料时,这种SSLc/SSLc基材料具有许多优点。其中SSLc或SSLc基材料所在的多孔材料基体包括多孔且已塑性变形的 $\text{Si}:\text{LSC}$ 基

体,大大减少或最小化与SSLC/SSLC基材料在电池充电和放电过程中的锂化/脱锂相关的任何体积变化。当在锂离子电池单元中用作负极活性材料时,根据本公开具体实施例的SSLC/SSLC基材料可以在锂化(放电)和脱锂(充电)之间表现出小于或等于约7至35%的体积变化(例如,平均小于或等于约15至35%,或小于或等于约10至20%)。这相较于Si 早期在SiO<sub>2</sub>中用作阳极(其中在锂化期间,阳极经历不可接受的大体积变化,例如高达200%)已经非常有利。

[0045] 鉴于上述情况,当根据本公开具体实施例制备基本完全或完全预锂化的SSLC/SSLC 基材料时,这种预锂化的SSLC/SSLC基材料将以非原位形式表现出或占据最大化的、基本上最大的、或最大的体积(或对应地,最大程度的体积膨胀)。当这种基本上完全或完全预锂化的SSLC/SSLC基材料是接着基本上完全或完全脱锂(其在用于锂离子电池、电池单元或阳极制造方法之前发生)时,它将表现出或占据最小化的、基本上最小的、或最小的体积(或对应地,最大程度的体积收缩)。

[0046] 当随后在电池单元中原位使用这种基本上全部或完全脱锂的SSLC/SSLC基材料作为阳极活性材料(该阳极活性材料与分别通过阳极活性材料锂化和脱锂而进行的电池单元(再) 充电和放电相关)时,SSLC/SSLC基阳极活性材料的体积变化大约在上述体积极值之间的范围内或在该极值之间转变,例如预锂化的SSLC/SSLC基材料的最大体积和脱锂的SSLC/SSLC 基材料的最小体积。此外,这种体积极值之间体积变化的大小(即,当预锂化的SSLC/SSLC 基材料对应于完全充电的电池单元状态时的最大体积和当脱锂的SSLC/SSLC基材料对应于完全放电的电池单元状态时的最小体积之间的差异)是可预测的且保持稳定,通常稳定,或随时间最小限度的改变,从初始的电池单元充电-放电状态过渡到连续的电池单元(重新) 充电-放电状态过渡,变化或跨越时间的循环。

[0047] 由于锂离子电池单元中SSLC/SSLC基活性阳极材料的体积变化、转变、偏移或摆动的最大程度被限制在小于或等于10至35%,而非更大或显著更大的体积变化,例如200%,这意味着(a)对于特定、目标或预定尺寸的阳极,在电池单元制造中使用SSLC/SSLC基材料可导致电池单元具有显著或更大的能量密度/容量;或(b)在电池单元制造方法中可以使用显著或更少量的SSLC/SSLC基材料来产生具有特定能量密度/容量的阳极,从而产生更小或更薄的阳极,因此显著或更小或更薄的电池单元具有较高的能量密度/容量。例如,根据本公开具体实施例的SSLC/SSLC基材料可以表现出比传统石墨材料大约300%的能量密度。因此,在锂离子电池单元中使用SSLC/SSLC基材料作为阳极活性材料意味着(i)对于特定、目标或预定尺寸的电池单元阳极,电池单元可以增加约25至30%的体积能量密度;或(ii)对于特定、目标或预定容量的电池单元,电池单元阳极的尺寸可以是使用传统石墨材料作为活性阳极材料的电池单元阳极尺寸的大致或大约1/3。

[0048] 除此之外,本领域技术人员将认知到,由于(再) 充电和放电,电池单元的总变化程度或范围将小于电池单元阳极的体积变化的程度。更具体地,电池单元的总变化程度取决于电池单元阳极的厚度相对于电池单元阴极的厚度;阳极通常或典型明显地比阴极薄得多(例如,阳极可能只有阴极的大约1/3厚)。此外,阴极活性材料通常表现出与电池单元(再) 充电和放电相关的更小或明显更小的体积变化。因此,使用根据本公开具体实施例的SSLC/SSLC基材料作为活性阳极材料的电池单元的体积变化或体积膨胀和收缩的整体程度范围可以为约3至10%(例如约5%至8%)。

[0049] 另外,根据本公开的具体实施例,包括SSLC/SSL基阳极材料的锂离子电池单元可以表现出小于15%的不可逆容量损失(例如,小于12%,或小于10%,或在约8%至12%的范围内),与现有技术相比,其具有显著降低的不可逆容量损失,并符合商业要求。此外,这种锂离子电池单元可以表现出大于约1100mAh/g(例如,1200mAh/g或更高)的可逆容量。

[0050] 最后,为了便于其在阳极制造方法中的使用,根据本公开的具体实施例,通过非原位方法获得的SSLC/SSL基材料在非原位方法期间脱锂,以及因此在其作为阳极制造方法的源材料使用之前,所获得的SSLC/SSL基材料将不在其中含有活性锂,因此不会引起电池制造方法相关的处理或不兼容的问题。换句话说,对于根据本公开通过非原位生产方法获得的最终SSLC/SSL基材料,最终SSLC/SSL基材料会在非原位生产方法中脱锂。因此,在阳极制造方法中使用最终SSLC/SSL基材料作为源材料之前,来自活性硅化锂的锂会从通过非原位SSLC/SSL基材料生产方法获得的最终材料中移除。

[0051] 在本公开中,SSL基材料可以定义为SSL材料,其中 $\text{SiO}_x$ 在预锂化之前或与之相关的情况下已经增强导电性。例如,SSL基材料可以是硅-氧化硅-碳或硅-氧化硅-锂-碳基复合(SSLCC)材料,其中在预锂化之前或与之相关, $\text{SiO}_x$ 的导电性基通过将 $\text{SiO}_x$ 以碳基材料(如石墨和/或一种或多种类型的碳或碳基纳米颗粒/纳米结构)处理或与其合并而增强,如后续进一步详述。为了简洁起见,在后续的描述中,术语“SSL材料”涵盖或包括诸如SSLCC材料的SSL基材料。

[0052] 根据本公开的一个方面,用于产生硅-氧化硅-锂复合(SSL)材料的方法包括进行预锂化方法和脱锂方法。预锂化方法导致产生预锂化材料,并包括通过机械混合方法制备部分预锂化的SSL材料,该机械混合方法包括研磨氧化硅粉末和锂粉末;以及通过自发锂化方法产生进一步预锂化的SSL材料,该方法包括:压制部分预锂化的SSL材料基体材料;以及将压制的部分预锂化SSL材料暴露于锂基电解质中,其中该自发锂化方法完成部分预锂化的SSL材料中未反应的锂与 $\text{SiO}_x$ 的反应,直到未反应的锂消失且通过锂扩散在SSL材料中获得均匀的硅化锂组合物。预锂化方法后进行脱锂方法,并导致产生脱锂的SSL材料。脱锂方法包括将压制的进一步预锂化的SSL材料分散于液体载体中,从而产生分散的预锂化SSL材料;以及将分散的预锂化SSL材料暴露于一种或多种化学物质或化合物(例如,一种或多种有机酸和/或醇)中,其可以在分散的预锂化SSL材料中与硅化锂反应,并从分散的预锂化SSL材料中提取锂,直到分散的预锂化SSL材料内的硅化锂与一种或多种化学物质或化合物的反应停止或已经有效地达到最终水平,其中一种或多种化学物质或化合物的体积充当相关的储库在分散的预锂化SSL材料中与硅化锂反应,其中该脱锂的SSL材料包括多孔可塑性变形的Si:硅酸锂复合(Si:LSC)基体,其中嵌入有纳米硅颗粒。为了简洁起见,在下面的公开内容中,可以在分散的预锂化SSL材料内的硅化锂反应且可以从中提取锂的化学物质或化合物,该化学物质或化合物被称为脱锂剂。

[0053] 脱锂的SSL材料可以具有小于0.5%重量的硅化锂含量。脱锂的SSL材料可以具有1至10 $\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸,Si:LSC基体可以表现出10至200nm的晶粒尺寸,以及纳米硅颗粒可以具有5至150nm(例如5至80nm或5至50nm)的颗粒尺寸。在各个具体实施例中,脱锂的SSL材料具有30%至60%重量的硅含量、25%至40%重量的氧含量,以及10%至20%重量的锂含量。脱锂的SSL材料可以具有约37%重量的硅、约18%重量的锂,以及约43%重量的氧的组成。

[0054] 液体载体包括非质子溶剂,例如己烷。它不与硅化锂反应,但有助于分散锂化的 SSLC 粉末,从而可以控制脱锂率。特别地,烷化合物,诸如  $C_nH_{n+2}$ , 其中  $n$  通常大于 3, 比其它非质子溶剂更为理想。一种或多种脱锂剂可以包括或可为酸和/或醇,例如有机酸(例如羧酸、磺酸、或另一种酸)和/或短链、中链或长链醇(例如,其中短链醇可以定义为具有 1 至 3 个碳原子的烷基链的醇,中链醇可以定义为具有 4 至 7 个碳原子的烷基链的醇,以及长链醇可以定义为具有大于 7 个碳原子的烷基链的醇)。选择脱锂剂以提供与锂的有受控或可控的反应性,以便在充分驱动脱锂反应的同时减少或最小化反应挥发性。非限制性脱锂剂包括以下:

[0055] 适合作为脱锂剂的代表性酸的非穷尽列表

[0056] 蚁酸(甲酸),  $HCOOH$  ( $pK_a = 3.8$ ); 醋酸(乙酸),  $CH_3COOH$  ( $pK_a = 4.7$ ); 甲基乙酸(丙酸),  $CH_3CH_2COOH$  ( $pK_a = 4.9$ ); 酪酸(丁酸),  $CH_3CH_2CH_2COOH$  ( $pK_a = 4.8$ ); 缬草酸(戊酸),  $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$  ( $pK_a = 4.8$ ); 羊油酸(己酸),  $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$  ( $pK_a = 4.9$ ); 草酸(乙二酸),  $(COOH)(COOH)$  ( $pK_a = 1.2$ ); 乳酸(2-羟基丙酸),  $CH_3CHOHCOOH$  ( $pK_a = 3.9$ ); 苹果酸(2-羟基丁二酸),  $(COOH)CH_2CHOH(COOH)$  ( $pK_a = 3.4$ ); 柠檬酸(2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸),  $CH_2(COOH)COH(COOH)$ ; 苯甲酸(安息香酸[IUPAC]或苯基甲酸,非IUPAC),  $C_6H_5COOH$  ( $pK_a = 4.2$ ); 碳酸(羟基甲酸,非IUPAC名称),  $OHCOOH$ 或  $H_2CO_3$  ( $pK_a = 3.6$ ); 苯酚(石碳酸或羟基苯,非IUPAC名称),  $C_6H_5OH$  ( $pK_a = 9.9$ ); 尿酸(7,9-二氢-1H-嘌呤-2,6,8(3H)-三酮),  $C_5H_4N_4O_3$  ( $pK_a = -1.1$ ); 牛磺酸(2-氨基乙烷磺酸),  $C_2H_7NO_3S$  ( $pK_a = 9.0$ ); 对甲苯磺酸(4-甲基苯磺酸),  $CH_3C_6H_4SO_3H$  ( $pK_a = -2.8$ ); 以及三氟甲磺酸,  $CF_3SO_3H$  ( $pK_a = -12$ )。

[0057] 适合作为脱锂剂的代表性醇的非穷尽列表

[0058] (a) 一元醇: 甲醇,  $CH_3OH$ ; 乙醇,  $C_2H_5OH$ ; 丙-2-醇,  $C_3H_7OH$ ; 丁-1-醇,  $C_4H_9OH$ ; 戊-1-醇,  $C_5H_{11}OH$ ; 以及十六烷-1-醇,  $C_{16}H_{33}OH$ ;

[0059] (b) 多元醇: 乙烷-1,2-乙醇,  $C_2H_4(OH)_2$ ; 丙烷-1,2-乙醇,  $C_3H_6(OH)_2$ ; 丙烷-1,2,3-丙醇,  $C_3H_5(OH)_3$ ; 丁烷-1,2,3,4-丁醇,  $C_4H_6(OH)_4$ ; 戊烷-1,2,3,4,5-戊醇,  $C_5H_7(OH)_5$ ; 己烷-1,2,3,4,5,6-己醇,  $C_6H_8(OH)_6$ ; 和庚烷-1,2,3,4,5,6,7-庚醇,  $C_7H_9(OH)_7$ ;

[0060] (c) 不饱和脂肪醇,从以下各者中选择: 丙-2-炔-1-醇,  $C_3H_5OH$ ; 3,7-二甲基辛-2,6-二烯-1-醇,  $C_{10}H_{17}OH$ ; 以及丙-2-炔-1-醇,  $C_3H_3OH$ ;

[0061] (d) 脂环族醇,从以下各者中选择: 环己烷-1,2,3,4,5,6-六醇,  $C_6H_6(OH)_6$ ; 以及 2-(2-丙基)-5-甲基-环己烷-1-醇,  $C_{10}H_{19}OH$ ;

[0062] (e) 聚合物醇: 聚乙烯醇(PVA)  $[CH_2CH(OH)]_n$ 。

[0063] 氧化硅粉末可以表征为  $SiO_x$  ( $0.8 < x < 1.6$ ), 并且机械混合方法可以包括用锂粉末球研磨氧化硅粉末, 而且锂粉末可以包括或是 SLMP®。

[0064] 该方法可以包括在预锂化方法之前进行第一导电增强方法, 其中该第一导电增强方法包括用导电材料(例如碳基材料)球磨氧化硅粉末, 和/或用导电材料(诸如碳基材料)涂覆氧化硅粉末中的至少一种。附加地或替代地, 该方法可以包括在脱锂方法后进行第二导电增强方法, 其中该第二导电增强方法包括以导电材料(诸如碳基材料)球研磨氧化硅粉末, 和/或用导电材料(诸如碳基材料)涂覆氧化硅粉末的至少一种。取决于具体实施例的细节, 该碳基材料可以包括石墨、碳黑、巴克球、碳纳米管、碳兆管(megatube)以及碳纳米芽的至少一种。

[0065] 根据本公开的一个方面, 通过上述方法产生脱锂的 SSLC 材料, 并且该脱锂的 SSLC

材料具有小于0.5%重量的硅化锂含量。

[0066] 根据本公开的一个方面,在电池单元负极制造方法中使用由上述方法产生且具有小于0.5%重量的硅化锂含量的脱锂SSLC材料。

[0067] 根据本公开的一个方面,锂离子电池单元具有SSLC材料作为其负电极活性材料,并且表现出出于15%(例如,小于12%,或小于10%)的不可逆容量损失。SSLC活性材料可以通过上述方法制备。与锂离子电池单元充电和放电相关的锂离子电池单元的阳极可以表现出体积变化为10至35%(例如,平均体积变化为15至25%,或平均体积变化为20%)。

[0068] 根据本公开具体实施例的SSLC材料生产方法提供了一种简单、稳健、商业上可扩展且符合成本效益的方法,通过该方法可以产生满足市场要求的可用作负极材料的SSLC材料。可以使用根据本公开的具体实施例通过SSLC材料生产方法获得的SSLC材料作为负极材料,以制备表现出均匀性或改善的均匀性的锂离子电池阳极,并且大幅减少或最小化锂化和脱锂造成的体积变化,而且该锂离子电池阳极与以前的 $\text{SiO}_x$ 基阳极相比,具有显著或大幅降低或最小化的不可逆容量损失。为了便于在电池单元或电池制造方法中使用,SSLC材料在其用于电池单元或电池制造方法之前是完全脱锂,因此该SSLC材料与典型的电池制造方法相关的溶剂、黏合剂、热加工条件和/或环境环境兼容。另外,即使当使用相对大量的锂来使 $\text{SiO}_x$ 颗粒预锂化时,含有根据本公开的具体实施例产生的SSLC材料的电极浆料形成良好的层压电极结构,但不形成有害凝胶。

## 附图说明

[0069] 图1是根据本公开具体实施例的用于产生或制备硅-氧化硅-锂复合(SSLC)材料结构或组成的代表性方法流程图。

[0070] 图2是根据本公开具体实施例的代表性脱锂反应器的示意图。

[0071] 图3A至3C分别是 $\text{SiO}_x$  ( $x=1$ )的代表性微结构特征;根据本公开的具体实施例产生的预锂化的SSLC的代表性微观结构特征;以及根据本公开的具体实施例产生的脱锂的SSLC的代表性微结构特征的示意图。

[0072] 图4是用于根据本公开的具体实施例,通过循环性非原位预锂化-脱锂序列产生或制备SSLC材料、材料结构或组成的代表性方法的流程图。

[0073] 图5A至5B是在产生或制备根据本公开具体实施例的体积变化补偿或体积变化稳定的SSLC材料、材料结构或组成期间,减少、补偿或稳定体积变化或膨胀的代表性可能或预期机制的图。

[0074] 具体实施例

[0075] 鉴于上述内容,在一些具体实施例中,非原位预锂化-脱锂序列涉及单个预锂化方法,其导致产生完全或基本上完全预锂化的SSLC/SSLC基材料,以及单个相应或对应的脱锂过程。在其他具体实施例中,循环性非原位预锂化-脱锂序列涉及多个预锂化方法和多个对应的脱锂方法,包括至少一个完整的预锂化方法和最终完整的脱锂方法。

[0076] 出于简化和帮助理解的目的,在详细描述中详细阐述了根据本公开的代表性实施方案的方面,其包括单个完整/完全预锂化过程,随后是单个对应的完全/完全脱锂过程。接着,描述了循环非原位预锂化-脱锂序列的代表性实施方案的各方面。

[0077] 代表性SSLC材料生产方法的方面

[0078] 代表性非循环性非原位预锂化-脱锂序列的方面

[0079] 图1是根据本公开的具体实施例,通过非循环性非原位锂化-脱锂序列产生或制造 SSLC材料、材料结构或组成的代表性方法100的流程图。在各个代表性具体实施例中,这种 SSLC材料制造方法100包括产生预锂化的 SSLC材料的第一方法部分110;将这种预锂化 SSLC材料脱锂的第二方法部分120;过滤、洗涤和干燥脱锂 SSLC材料的第三方法部分130;可能的第四方法部分140,通过该第四方法部分140,用一种或多种材料涂覆脱锂的 SSLC材料,以增强机械或结构的完整性或稳定性;以及典型地,脱锂的 SSLC材料或机械稳定的 SSLC 材料以碳或碳基材料涂覆或与其组合以增强导电性的第五方法部分150。后文中详述 SSLC 材料生产方法100的各方面。

[0080] 第一方法部分110通过第一或初始预锂化方法112产生预锂化的 SSLC材料,随后是第二或后续的预锂化方法114。第一预锂化方法112产生部分预锂化的 SSLC材料,与现有技术相比,第二预锂化方法114产生显著增强的、基本完整或完全的预锂化程度的 SSLC材料。更具体而言,在第一预锂化方法中,粉末形式的 $\text{SiO}_x$ 和/或增强导电性的 $\text{SiO}_x$ 可与金属锂混合、合并和/或反应,例如稳定的锂粉末(例如,来自 FMC Corporation, Charlotte, NC USA 的 SLMP®, www.fmclithium.com),以粉末形式产生部分预锂化的 SSLC材料。第一或初始的预锂化方法112可以与通过引用并入本文的 US 7776473 中公开的相似、通常类似、相似、基本上相同。以本领域技术人员容易理解的常规方式,通过将 $\text{SiO}_x$ 与一种或多种导电材料处理,涂覆或组合,可以生产电导率增强的 $\text{SiO}_x$ 以用于第一预锂化过程112或作为其一部分,导电材料例如是碳或碳基材料如石墨、碳黑、石墨烯、巴克球、碳纳米管,碳兆管,碳纳米环和/或碳纳米芽。在一些具体实施例中,通过球研磨一种或多种碳或碳基材料和 $\text{SiO}_x$ 产生导电性增强的 $\text{SiO}_x$ ,这可以导致碳或碳基颗粒进入或成为球研磨过程中所产生的附聚 $\text{SiO}_x$ 颗粒的一部分。这种球研磨可以通过与 US 6638662 中描述的球研磨石墨和 $\text{SiO}_x$ 粉末相似、通常类似、类似、实质上相同、基本上相同或相同的方法进行,其也通过引用方式并入本文。附加或替代地,可以通过另一种技术产生导电性增强的 $\text{SiO}_x$ 以用于第一预锂化方法112,例如通过热化学气相沉积法,通过该热化学气相沉积法,诸如碳或碳基材料的导电材料在与锂粉末反应之前沉积在 $\text{SiO}_x$ 粉末上。

[0081] 可以使用在惰性气体气氛(例如氩气或含有氩的大气)中施加高剪切应力的温度控制混合/反应装置来进行 $\text{SiO}_x$ 和/或导电性增强的 $\text{SiO}_x$ 粉末与稳定的锂粉末的反应,并且有效消散反应期间产生的热量。此反应装置可以是球研磨机,例如,如 US 7776473 中所述的行星式球研磨机,其具有热调节或导热反应容器,容器或罐,其中 $\text{SiO}_x$ 和/或导电性增强的 $\text{SiO}_x$ 粉末与稳定的锂粉末混合。可以影响或确定部分锂化 SSLC材料特性的混合/反应装置相关参数包括反应期间的热释放,传热以及剪切应力,以及部分预锂化 SSLC材料的特性可随电荷、旋转速度和/或研磨时间改变,以本领域技术人员容易理解的方式进行。

[0082] 当在第一方法部分110中使用导电性增强的 $\text{SiO}_x$ 时,导电性增强可以导致 $\text{SiO}_x$ 具有显著改善的导热性(例如,当导电性增强的 $\text{SiO}_x$ 包括或是与石墨反应或经其涂覆的 $\text{SiO}_x$ ),可以帮助球研磨过程中的热消散和热调节,如下文进一步详述。

[0083] 第一方法部分110还包括使部分预锂化 SSLC材料经受第二预锂化方法114,其中部分预锂化 SSLC材料被压制(例如,压制成颗粒或以常规方式造粒,例如通过常规造粒设备(即造料机)或压机或直接压片设备),并浸入锂基电解质溶液(例如,锂盐基电解质溶液或

其等同物)中以完成部分预锂化的SSLC材料中未反应的锂和 $\text{SiO}_x$ 的反应,直到所有未反应的锂消失,并通过锂扩散在SSLC材料中实现增强的均匀性或均匀硅化锂组成。附加或替代地,部分预锂化的SSLC材料可以以本领域技术人员所理解的方式浸入另一种化学溶液中,例如在Li离子电池电解质溶剂中使用的酯、碳酸酯或溶剂。

[0084] 第二预锂化方法114产生或导致比第一预锂化方法112更完全预锂化的SSLC材料。也就是说,作为第二预锂化方法的结果,通过在第一预锂化方法112中获得的部分预锂化SSLC材料中的锂化程度得以增强、显著增强或大幅增强,从而产生基本上完整/完全或完整/完全预锂化的SSLC材料。作为第二预锂化方法114的结果,SSLC材料表现出更均匀或均匀的预锂化,例如在较短或显著或大幅减少的时间内(例如,与单独的球研磨相比),以及大于、显著大于或明显大于US 7776473中所教导达成的预锂化程度。在多个具体实施例中,第一方法部分110(即,第一预锂化方法112与第二预锂化方法114组合)导致SSLC材料实质上完全或完全预锂化,其包括均匀地或大致均匀地分布在其中的硅化锂。

[0085] 因此,第二预锂化方法114以均匀或高度均匀的方式,进一步且可能完全预锂化SSLC材料,这使得SSLC材料能够实现最大体积塑性变形,使得大部分游离Si纳米颗粒在SSLC中形成硅化锂。若没有进行第二预锂化方法114,则当脱锂的SSLC材料在实际用作阳极活性物质期间充电时,SSLC材料可能进一步或大幅膨胀,这将导致不必要的体积膨胀。此外,若SSLC材料通过第二预锂化方法114更充分或完全地预锂化,则可以增强或最大化/优化SSLC材料的能量密度和容量,使得在随后的无晶型脱锂SSLC材料中的Si纳米颗粒具有更大的接收锂离子的能力,但不会过度增加SSLC材料的体积。在各个具体实施例中,在第一方法部分110(即,第一和第二预锂化方法112,114完成后)中,SSLC材料的预锂化程度可以在约25%至75%,或约25%至100%的范围内。

[0086] 在第一方法部分110(即,在已进行第一和第二预锂化方法112,114之后)之后,在各个具体实施例中,SSLC材料生产方法100进一步包括第二方法部分120,其涉及存在至少一种脱锂剂的情况下,在脱锂反应器中脱锂预锂化的SSLC材料,从而产生一种脱锂SSLC材料,其中无晶型和/或微晶硅纳米颗粒嵌入Si:LSC基体中,且任何未反应的锂和活性硅化锂都不会残留在该基体中。第二方法部分120涉及将预锂化的SSLC材料分散在有机溶剂或有机溶剂混合物中,并可控制地使分散的锂化SSLC材料与脱锂剂如酸和/或醇以可控的方式与硅化锂反应,使得预锂化的SSLC材料失去锂,从而成为基本上完整或完整(完全)脱锂的SSLC材料。

[0087] 脱锂剂可以包括或可以是酸和/或醇,例如有机酸和/或短链、中链或长链醇。选择脱锂剂和脱锂反应温度范围或温度以提供与锂的受控或可控反应性的脱锂反应,同时控制、减少或最小化反应挥发性。在各个具体实施例中,合适的脱锂剂可以包括或可以是羧酸或磺酸,或有机醇。适用于本公开的特定具体实施例的非限制性代表性脱锂剂包括以下内容:

[0088] 适合作为脱锂剂的代表性酸的非穷尽列表

[0089] 蚁酸(甲酸), $\text{HCOOH}$  ( $\text{pKa} = 3.8$ );醋酸(乙酸), $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{pKa} = 4.7$ );甲基乙酸(丙酸), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $\text{pKa} = 4.9$ );酪酸(丁酸), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $\text{pKa} = 4.8$ );缬草酸(戊酸), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $\text{pKa} = 4.8$ );羊油酸(己酸), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $\text{pKa} = 4.9$ );草酸(乙二酸), $(\text{COOH})_2$  ( $\text{pKa} = 1.2$ );乳酸(2-羟基丙酸), $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$  ( $\text{pKa} = 3.9$ );苹果酸(2-

羟基丁二酸), (COOH)CH<sub>2</sub>CHOH(COOH) (pKa=3.4); 柠檬酸(2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸), CH<sub>2</sub>(COOH)COH(COOH); 苯甲酸(安息香酸[IUPAC]或苯基甲酸, 非IUPAC), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH (pKa=4.2); 碳酸(羟基甲酸, 非IUPAC名称), OHCOOH或 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pKa=3.6); 苯酚(石碳酸或羟基苯, 非IUPAC名称), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH (pKa=9.9); 尿酸(7,9-二氢-1H-嘌呤-2,6,8(3H)-三酮), C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (pKa=-1.1); 牛磺酸(2-氨基乙烷磺酸), C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>S (pKa=9.0); 对甲苯磺酸(4-甲基苯磺酸), CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H (pKa=-2.8); 以及三氟甲磺酸, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (pKa=-12)。

[0090] 适合作为脱锂剂的代表性醇的非穷尽列表

[0091] (a) 一元醇: 甲醇, CH<sub>3</sub>OH; 乙醇, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; 丙-2-醇, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH; 丁-1-醇, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH; 戊-1-醇, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH; 以及十六烷-1-醇, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>OH;

[0092] (b) 多元醇: 乙烷-1,2-乙醇, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>; 丙烷-1,2-乙醇, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>; 丙烷-1,2,3-丙醇, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>; 丁烷-1,2,3,4-丁醇, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>; 戊烷-1,2,3,4,5-戊醇, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>(OH)<sub>5</sub>; 己烷-1,2,3,4,5,6-己醇, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>; 和庚烷-1,2,3,4,5,6,7-庚醇, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>(OH)<sub>7</sub>;

[0093] (c) 不饱和脂肪醇, 从以下各者中选择: 丙-2-炔-1-醇, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OH; 3,7-二甲基辛-2,6-二烯-1-醇, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>OH; 以及丙-2-炔-1-醇, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>OH;

[0094] (d) 脂环族醇, 从以下各者中选择: 环己烷-1,2,3,4,5,6-六醇, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>; 以及2-(2-丙基)-5-甲基-环己烷-1-醇, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>OH;

[0095] (e) 聚合物醇: 聚乙烯醇(PVA) [CH<sub>2</sub>CH(OH)]<sub>n</sub>。

[0096] 在第二方法部分120之后, 脱锂的SSLC材料可以具有小于约0.5%重量的硅化锂含量。在各个具体实施例中, 第二方法部分120在惰性环境气氛(例如氩气和/或氮气)下发生, 并且涉及以本领域技术人员容易理解的方式搅拌以促进脱锂。

[0097] 图2是根据本公开的具体实施例的代表性脱锂反应器200的示意图。在具体实施例中, 脱锂反应器200包括反应容器210; 至少一种脱锂剂源或供应212, 其具有进入反应容器210的导管或进料管线; 惰性气体供应源(例如氩气源)214, 具有进入反应容器210的导管或进料管线; 排气口215, 具有来自反应容器210的导管或排气管线; 以及第一温度探测器216, 其具有设置于反应容器210中的温度传感装置(例如, 热电偶)。反应容器210设置在冷却槽220中, 冷却槽220与具有设置于其中的温度传感装置(例如, 热电偶)的第二温度探针226相关联或包括第二温度探针226。

[0098] 图3A至3C分别为SiO<sub>x</sub> (x=1)的代表性微结构特征的图式; 根据本公开的具体实施例产生的预锂化SSLC材料的代表性微结构特征(例如, 基本上完全或完整预锂化的SSLC材料); 以及根据本公开的具体实施例产生的脱锂SSLC材料的代表性微结构特征(例如, 基本上完全或完整脱锂的SSLC材料)。鉴于图1和图3A至3C所示, 第一方法部分110将 SiO<sub>x</sub>粉末与锂粉末反应, 使SiO<sub>x</sub>粉末不可逆地转化或塑性变形成为显著地、实质上完全或完全预锂化的SSLC材料; 之后, 预锂化的SSLC材料经完全脱锂以产生多孔塑性变形的Si:LSC基体, 其携带无晶型和/或晶状纳米硅颗粒的, 其可随后以本领域技术人员容易理解的方式可逆地锂化和脱锂。因此, 当依据本公开的具体实施例的方式以非原位SSLC材料生产方法产生脱锂的SSLC材料随后原位用作锂离子电池阳极材料时, 这些由Si:LSC基体携带的纳米硅颗粒可在阳极材料锂化和脱锂期间作为锂嵌入位点(或类似地, 分别为锂“受体位点”和“供体位点”)。

[0099] 在根据本公开的具体实施例制备的脱锂SSLC材料中, 携带硅纳米颗粒的硅酸锂的

基体以与输送锂离子(入)至硅纳米颗粒的固体电解质相似或类似的方式表现,同时大幅或明显减少或最小化SSLIC材料的体积变化。这通过本文所述的预锂化和脱锂方法达成,并且在阳极材料制造方法期间严格控制硅纳米颗粒的均匀分布和Si:LSC基体的孔隙率。

[0100] 再次参考图1。如图1所示,第三方法部分130涉及以常规方式过滤、洗涤和干燥脱锂的SSLIC材料,例如在空气中干燥并且可能在负压或真空下干燥,其中这种干燥可以在100至120°C之间的温度发生(例如,在烘箱中)。在第四方法部分140中,可以以常规方式,通过涂覆一种或多种类型的材料(诸如 $\text{LiAlO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ 以及 $\text{LiF}$ 中的一种或多种)来机械稳定或结构增强脱锂的SSLIC材料。最后,在第五方法部分150中,以常规方式,脱锂的SSLIC材料或机械稳定的脱锂SSLIC材料经处理,涂覆或与一种或多种碳和/或碳基材料组合,如石墨、碳黑、石墨烯、巴克球、碳纳米管、碳纳米管、碳纳米环和/或碳纳米芽。在几个具体实施例中,第五方法部分150涉及通过CVD将碳基材料(例如石墨)涂覆在脱锂SSLIC材料或机械稳定的脱锂SSLIC材料上,该CVD将碳基材料与脱锂SSLIC材料部分融合。本领域技术人员将认识到,取决于具体实施例的详细说明,第二方法部分150可以在第四方法部分140之前和/或之后发生。

[0101] 在第五方法部分150之后,脱锂的SSLIC材料可以用作非水性电解质二次电池负极(阳极)材料。

[0102] 代表性SSLIC材料生产方法的其他方面

[0103] 鉴于前述内容,根据本公开具体实施例的颗粒脱锂SSLIC材料可以以粉末形式产生,其具有微观结构,其中原子层上的非晶型和/或晶硅以纳米硅晶粒分散在Si:LSC基体中。纳米硅晶粒的尺寸通常在0.5至80nm的范围内,而Si:LSC基体通常具有10至200nm的晶粒尺寸。SSLIC材料颗粒,即SSLIC粉末颗粒通常具有1至10 $\mu\text{m}$ 的平均颗粒尺寸。在各个具体实施例中,脱锂的SSLIC材料,即其中不具有或基本上不含未反应的锂或硅化锂的SSLIC材料具有30%至60%重量的硅含量,25%至40%的氧含量以及10%至20%重量的锂含量。

[0104] 在多个具体实施例中,完全预锂化的SSLIC材料由约31%重量的硅,约32%重量的锂和约35%重量的氧的组成;以及完全脱锂的SSLIC材料可以具有约37%重量的硅,约18%重量的锂以及约43%重量的氧。

[0105] 可以通过使通常特征化为 $\text{SiO}_x$  ( $0.8 < x < 1.6$ )的氧化硅粉末与的金属锂粉末于控制温度反应来制备脱锂的SSLIC材料。在没有导电性增强的情况下,SSLIC材料具有低导电性。因此,建议 $\text{SiO}_x$ 和/或脱锂SSLIC材料的表面经受处理或与一种或多种导电材料如碳或碳基材料进行反应,以提高其导电性。碳涂层可以通过热CVD容易地形成,例如石墨的热CVD,其将导电性提高到高水平。附加地或替代地,通过用导电材料如石墨粉末或碳黑粉末预先粉碎 $\text{SiO}_x$ 粉末,可以获得高导电性表面。基于SSLIC材料粉末的重量,存在于或涂覆在SSLIC粉末上的碳量通常为3%至20%重量。碳涂层与SSLIC材料的表面保持化学键,并且即使在大体积膨胀之后也能保持在表面上。

[0106] 实施例1

[0107] 在保护性氩气氛下,在高能球磨机中使用己烷作为分散介质,用锂粉末研磨氧化硅粉末( $\text{SiO}_x$ ,  $0.8 < x < 1.6$ , Sigma Aldrich)和/或氧化硅粉末。将氧化硅和/或氧化硅基粉末和稳定的锂粉末SLMP® (FMC Corporation)在惰性气体(氩气)气氛下,在密闭容器或小瓶中,以本领域技术人员所理解的方式,以5%、10%、15%以及20%重量增量预混合(例如,

6g  $\text{SiO}_x$  与 3.8g SLMP<sup>®</sup> 预混合)。虽然金属锂通常以粉末、箔或块状形式提供,通常较优选使用稳定的锂粉末 SLMP<sup>®</sup> (FMC Corporation)。

[0108] 将与金属锂预混的氧化硅和/或氧化硅基材料转移到球研磨容器、容器或罐(例如, 50ml 或更大的容器中);然后球研磨,即在具有有效的散热性能的球磨机中机械混合以与锂反应。反应容器应在设计用于冷却控制的惰性气氛下用橡胶圈紧密密封,并能在高剪切应力下混合。行星式高能球磨机是用于这种研磨方法的良好代表性例的示球磨机。例如,可以使用由 Retsch GmbH 生产的行星式球磨机,其具有预定数量的不锈钢或氧化锆研磨球。该研磨机具有紧密的封闭,球的潜在散热和高剪切应力。在代表性的具体实施例中,球研磨容器在保持内部控制温度(例如 40 至 150°C)的同时,往前和往后方向旋转各 10 分钟。

[0109] 球研磨后,使容器冷却至例如室温,然后从容器中移除部分预锂化的硅-氧化硅-锂复合物(即,部分锂化的 SSLC 材料)。为了提高预锂化的程度和均匀性或使其最大化,随后将这部分预锂化的 SSLC 材料以常规方式压制成粒状物,通过过滤或蒸发除去己烷。然后将粒状物置于罐或容器中,并浸入电解质或电解质混合物中以完成未反应的锂与  $\text{SiO}_x$  粉末的反应,从而产生进一步、实质上完整或完全预锂的 SSLC 材料,其表现出增强的均匀性或均匀预锂化。控制温度以防止未反应的锂与  $\text{SiO}_x$  的剧烈反应。

[0110] 更具体地,在固体硅质材料如  $\text{SiO}_x$  粉末和金属锂之间的固态反应中,锂扩散到固体硅质材料的速率通常较低。金属锂难以与固体  $\text{SiO}_x$  粉末均匀反应,结果,可以产生各种化学组成如未反应的锂、未反应的  $\text{SiO}_2$  以及各种硅化锂和硅酸锂。补充这种锂短缺的一种有效方法是将预锂化的粉末压制成粒状物,并将压制的粒状物浸入电解质或电解质混合物中。为了避免剧烈的反应,将温度控制在 5°C 至室温的温度之间。

[0111] 随后将过滤后的增强对、实质上完整或完全且均匀预锂化的 SSLC 材料的粒状物在研钵中研磨,并在脱锂反应器 200 中分散己烷,该反应器 200 用惰性气氛吹扫并保持(例如,氩气)。在脱锂反应器 200 中新制备的浆料中,在搅拌浆料(例如通过脱锂反应器 200 中提供的自动搅拌器)的同时,缓慢加入脱锂剂,其在实施例 1 中为乙醇。硅化锂与乙醇反应,并且预锂化的 SSLC 材料因此失去锂。添加乙醇,直到停止形成气泡,这表示已产生完全脱锂的 SSLC 材料。随后将完全脱锂的 SSLC 材料过滤并以常规方式洗涤。过滤和洗涤后,可以用  $\text{LiAlO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{LiF}$  和/或用于机械稳定的其它材料(例如,涂层厚度为约 20 至 50nm,或约 30nm) 涂覆粉末,和/或干燥并通过 CVD 涂覆碳(例如石墨)。

[0112] 再次参考预锂化 SSLC 材料的制备,通过高能球磨研磨源氧化硅 ( $\text{SiO}_x$ ,  $0.8 < x < 1.6$ ) 和/或氧化硅基材料,直至达到预定的或期望的尺寸分布。因此,它在惰性气氛中通过球研磨方法与金属锂粉末反应。由于反应强烈放热,所以可以容易点燃并导致 Si 和  $\text{SiO}_2$  显著的颗粒生长和不成比例的电化学活性丧失。为了控制未反应的  $\text{SiO}_2$  相的生长,反应容器的温度应控制在 150°C 下。

[0113]  $\text{SiO}_x$  ( $x \approx 1$ ) 是纳米级 (scale) 的 Si 和  $\text{SiO}_2$  的混合物。由于其中晶硅的体积为 33%,  $\text{SiO}_x$  具有纳米晶 Si 颗粒嵌入  $\text{SiO}_2$  基体的结构。

[0114] 当  $2\text{SiO}_2$  与  $(4+y)\text{Li}$  反应时,形成  $\text{Li}_y\text{Si}:\text{Li}_4\text{SiO}_4$  复合物,如下:

[0115] 锂化期间  $4\text{SiO}_2 + (4+3y)\text{Li} \rightarrow 2\text{Li}_y\text{Si} + \text{Li}_y\text{Si}:\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (4)

[0116] 其中  $\text{Li}_y\text{Si}$  为纳米颗粒的形式,  $\text{Li}_y\text{Si}:\text{Li}_4\text{SiO}_4$  为携带  $\text{Li}_y\text{Si}$  纳米颗粒的基体形式。

当发生脱锂时，

[0117] 脱锂期间  $2\text{Li}_y\text{Si} + \text{Li}_y\text{Si}:\text{Li}_4\text{SiO}_4 \rightarrow 2\text{Si} + \text{Si}:\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (5)

[0118] 其中Si为纳米颗粒的形式， $\text{Si}:\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 为带有Si纳米颗粒的基体形式。

[0119] 在锂化/脱锂化过程中， $\text{Li}_y\text{Si}:\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 和 $\text{Si}:\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 可以在一定的锂化水平下(例如高达约50%的限值)作为基体存在。如果反应过程处于灼热状态，则可以将来自基体的锂硅化物( $\text{Li}_y\text{Si}$ )聚集到纳米锂硅化物颗粒中。结果，锂硅化物颗粒可以成长，因为 $\text{Li}_y\text{Si}:\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 的基体将硅化锂流失到硅化锂颗粒中。这将导致在锂化和脱锂期间由于大的硅颗粒导致大的体积变化并且恶化循环性能。因此，重要的是在不超过150°C的温度下进行锂与 $\text{SiO}_x$ 的反应。

[0120] 在使用SLMP®球研磨之前，已经使用增强其传热性的材料预处理或预涂覆的 $\text{SiO}_x$ 的使用可以在球研磨过程中改善球研磨容器内的散热和温度控制。例如， $\text{SiO}_x$ 可以用碳或碳基材料如石墨预处理或预涂覆(例如，通过如上所述的球研磨和/或CVD)，同时增加 $\text{SiO}_x$ 的导电性和传热性。此外，由于改进的散热和更好的温度控制，可以用给定量的这种预处理/预涂覆的 $\text{SiO}_x$ 球研磨出更大量的锂粉末，而不会受无法控制的加热和 $\text{SiO}$ 粉末集聚的有害影响。例如，当 $\text{SiO}_x$ 用碳或碳基材料如石墨预处理或预涂覆时，SLMP®的增量添加量大约为25%，而不是增加10%的SLMP。

[0121] 在 $\text{SiO}_x$ 阳极的锂化期间， $\text{Li}_y\text{Si}$ 相的体积增加使 $\text{Li}_y\text{Si}:\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 的基体中的 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 相塑性变形。由于基体中 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 与 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 的体积比为1，当y接近4.4时， $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 相可能不作为基体存在。在脱锂期间， $\text{Li}_y\text{Si}$ 失去锂，且其体积迅速下降。然而，塑性变形的 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 实质上或基本上未改变或保持在一定水平，并变得非常多孔。这可以解释如何通过 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 相的塑性变形使锂化之前和之后的体积变化最小化。以上反应(4)表示 $2\text{Li}_y\text{Si}$ 纳米颗粒嵌入 $\text{Li}_y\text{Si}:\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 的基体中。随着y接近4.4且 $2\text{Li}_y\text{Si}$ 与 $\text{Li}_y\text{Si}:\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 的体积比为1， $2\text{Li}_y\text{Si}$ 的体积增加也有助于 $\text{Li}_y\text{Si}:\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 相的大的塑性变形，并在基体中留下更大的永久性缺陷。该机制表示锂化的 $\text{SiO}_x$ 阳极的体积变化在锂化/脱锂化中可以显著降低或最小化。结果，当两者都充分涂覆导电碳时，微尺寸的 $\text{SiO}_x$ 阳极通常显示出比微尺寸的硅阳极明显更佳的循环性能。

[0122] 塑性变形的 $\text{Li}_y\text{Si}:\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 可能是脆性的，并且可能由于在多个循环中的锂化/脱锂循环的结果而破裂。为了提高循环过程中基体的机械性能，可以将 $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{SiO}_2$ 和/或一种或多种其他类型的金属氧化物等纳米薄膜在 $\text{Li}_y\text{Si}$ 脱锂后涂覆在脱锂的SSLC粉末上。涂层可以填充脱锂的SSLC阳极表面上的缺陷，并支持其机械稳定性。此外，涂层可以有助于形成并且可能增强在锂离子电池单元中的阳极-电解质界面处形成的固体电极界面(SEI)层的稳定性。此外，涂层可以使根据本公开的具体实施例使用脱锂的SSLC材料制备的锂离子电池单元阳极在随着时间进行的多次充电/放电或锂化/脱锂循环(或相应地，膨胀/收缩循环)中仍维持充足的导电性。

[0123] 为了改善或进一步提高脱锂的SSLC材料的导电性，可以通过热CVD将碳和/或碳基材料施加到脱锂的SSLC材料颗粒上，特别是通过加热其中脱锂的SSLC材料的CVD室，材料的温度保持在600至900°C，并将有机物气体或蒸汽送入该CVD室。导体在800°C以下的复合颗粒表面上的熔合不充分。然而，在一定温度以上，嵌入 $\text{SiO}_x$ 结构的 $\text{SiO}_2$ 基体中的晶状Si颗粒可以与来自 $\text{Si}:\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 基体的硅相聚集，然后晶硅可以成长。这会使循环性能恶化。结果，

CVD室温度应保持在800至950℃的范围内。

[0124] 用于通过CVD涂覆碳的有机材料可以选自能够在惰性气氛下在上述温度范围内通过热解形成碳(石墨)的材料。可以形成这种碳的烃的实例包括,但不限于甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丁烷、丁烯、戊烷、异丁烷和己烷或其混合物;醇和单环至三环芳香族烃,如苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、乙基苯、二苯基甲烷、萘、苯酚、甲酚、硝基苯、氯苯、茛、香豆酮、吡啶、蒽以及菲或其混合物,煤焦油或其副产物,蔗糖、淀粉或其衍生物。有机聚合物或具有大烃侧链的聚合性或低聚性硅氧烷可替代地用作碳源。

[0125] 脱锂的SSLC材料粉末可以用作负极材料,以便建构第一次循环后具有高容量、良好的循环性能和低不可逆容量的非水性电解质二次电池,尤其是锂离子二次电池。正极活性材料可以选自市售阴极,诸如 $\text{LiCoO}_2$ 、锂镍钴锰氧化物(NCM)、富含锂的NCM,掺杂铝的锂镍钴氧化物和尖晶石氧化锂锰。这里所用的电解质可以是非水溶液形式的锂盐,例如过氯酸锂、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_6$ 以及LITFSI(锂双(三氟甲磺酰基)酰亚胺)中的一种或多者。非水性溶剂的实例包括单独的碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯、二甲氧基乙烷、 $\gamma$ -丁内酯和2-甲基四氢呋喃或其混合物。

#### [0126] 实施例2

[0127] 以下描述第二个实施例,其以与以上实施例一中所述类似或实质上相同的方式,以本领域技术人员根据本公开的叙述所能容易理解的方式进行。

[0128] 在乙醇溶剂中将 $\text{SiO}_x$ 粉末( $\text{SiO}_x$ ,  $0.8 < x < 1.6$ , Sigma Aldrich)球研磨高达5小时。在发生 $\text{SiO}_x$ 颗粒尺寸降至 $\sim 6\mu\text{m}$ 之后,蒸发乙醇,加入平均颗粒尺寸(D50)为 $23\mu\text{m}$ 的 $\text{Mega}_3$ 石墨粉末(D50)(Hitachi Chemical Co.Ltd., Tokyo, Japan)。将 $\text{SiO}_x$ 颗粒和石墨粉末球研磨另外的2小时,从而产生根据本公开具体实施例的用于预锂化的 $\text{SiO}_x$ 基粉末,即 $\text{SiO}_x$ /石墨粉末。接下来,将SLMP®粉末(FMC Corporation)加入到球研磨容器中,并球研磨另外的二十分钟,导致部分预锂化原始 $\text{SiO}_x$ /石墨粉末,以及产生部分预锂化的SSLC材料。部分预锂化的 $\text{SiO}_x$ /石墨粉接着以常规方式压制成粒状物,通过过滤或蒸发去除己烷。然后,将粒状物浸入容器中的电解质或电解质混合物中,以完成未反应的锂与 $\text{SiO}_x$ 粉末的反应,从而产生增强的、实质上完整或完全预锂化的SSLC材料,其中硅化锂均匀、基本上均匀、或实质上均匀分布。

[0129] 在脱锂反应器200中以上述方式进行脱锂,以产生完全脱锂的SSLC材料粉末。首先使用离心机干燥乙醇/粉末浆料,随后以环境空气流动干燥。干燥且脱锂的SSLC材料粉末与碳黑和黏结剂在NMP溶剂中混合,并在Cu箔上铸造,随后在 $250^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中干燥,以用作Li离子电池的负极。

#### [0130] 代表性循环性非原位预锂化-脱锂序列的方面

[0131] 图4是根据本公开具体实施例的用于通过循环性非原位预锂化-脱锂序列产生或制造体积变化补偿或体积变化稳定的SSLC材料、材料结构或组成的代表性方法101的流程图。涉及相同、类似或相似的材料,相较于图1,以本领域技术人员容易理解的方式,图4中的相同组件符号表示相同、类似或相似的方法部分/方法,图1与图4中相应的方法部分/方法和/或材料之间的特别差异将在下面列出。

[0132] 在各个代表性具体实施例中,循环性非原位SSLC材料生产方法101包括产生预锂化的SSLC材料的第一方法部分110;将预锂化的SSLC材料脱锂的第二方法部分120;选择性

地或可选地和可控制地重复SSLC材料预锂化和脱锂的循环性重复(通过第一方法部分110和第二方法部分120的方式)的循环性控制部分170;过滤、洗涤以及干燥脱锂的SSLC材料的第三方法部分130;可能地,脱锂的SSLC材料用一种或多种材料涂覆,以增强机械或结构完整性或稳定性的第四方法部分140;以及典型地,第五方法部分150,脱锂的SSLC材料或机械稳定的SSLC材料被一种或多种导电材料(例如一种或多种碳或碳基材料)涂覆或与其合并,以加强导电性。

[0133] 第一方法部分110通过第一或初始预锂化方法112产生预锂化的SSLC材料,可能地、选择性地或典型地后面是第二次或随后的预锂化方法114。第一预锂化方法112产生部分预锂化的SSLC材料。中间方法113确定是否进一步或完全/完整预锂化在第一预锂化方法112中产生的部分预锂化的SSLC材料。取决于具体实施例的细节,中间方法113可以是自动化、半自动化,或手动的。在自动或半自动化的具体实施例中,可以例如以本领域技术人员容易理解的方式,通过存储在诸如内存的计算机可读取介质中的程序指令来定义或控制中间方法113,并由具有处理单元(例如,微处理器或微控制器,或其等同物或类似物)的计算机或控制器执行。在第一预锂化方法112中产生的SSLC材料要进一步/完全预锂化的情况下,与现有技术相比,第二预锂化方法114产生表现出更大、显著增强、实质上完整或完全预锂化程度的SSLC材料。否则,可以跳过第二预锂化方法114,只要它已经作为循环性非原位锂化-脱锂序列的一部分执行了至少一次,如下面进一步详述的。

[0134] 在第一预锂化方法112中,可以将 $\text{SiO}_x$ 、粉末形式的导电性增强的 $\text{SiO}_x$ 和/或先前产生的脱锂SSLC材料与金属锂例如稳定的锂粉末(例如,来自FMC Corporation的SLMP®, Charlotte, NC USA, [www.fmcithium.com](http://www.fmcithium.com))混合、合并和/或反应,以产生粉末形式的部分预锂化的SSLC材料。第一预锂化方法112可以与上述相似、通常类似、类似、实质上相同、基本上相同或相同。导电性增强的 $\text{SiO}_x$ 、导电性增强的SSLC材料和/或其他导电性增强的SSLC材料可以以本领域技术人员容易理解的方式,通过常规方式使用一种或多种导电材料如碳或碳基材料,例如石墨、碳黑、石墨烯、巴克球、碳纳米管,碳兆管、碳纳米环和/或碳纳米芽,处理、涂覆或合并 $\text{SiO}_x$ 粉末和/或SSLC材料而产生,以用于第一预锂化方法112 或作为其一部分。在一些具体实施例中,通过用一种或多种碳或碳基材料球研磨 $\text{SiO}_x$ 和/或 SSLC材料来产生导电性增强的 $\text{SiO}_x$ 和/或导电性增强或进一步导电性增强的SSLC材料,其可导致碳或碳基颗粒进入或成为球研磨过程中产生的聚集 $\text{SiO}_x$ 颗粒和/或SSLC材料的一部分。这种球研磨可以通过与上述球研磨相似、通常类似、类似、实质上相同、基本上相同或相同的方法进行。附加地或替代地,导电性增强的 $\text{SiO}_x$ 和/或导电性增强的SSLC材料或进一步导电性增强的SSLC材料可以通过另一种技术产生以用于第一预锂化方法112,例如热CVD,在与锂粉末反应之前,将碳或碳基材料沉积在 $\text{SiO}_x$ 粉末和/或SSLC材料粉末上。

[0135] 可以使用在惰性气体气氛(例如,氩气氛或含有氦气的气氛)中施加的高剪切应力的温控的混合/反应装置来进行 $\text{SiO}_x$ 、导电性增强的 $\text{SiO}_x$ 粉末、SSLC材料、导电性增强的SSLC材料和/或进一步的导电性增强的SSLC材料与稳定的锂粉末的反应,该装置提供在反应期间产生的热量的有效消散。此反应装置可以是如上所述的球磨机,其具有热调节或传热反应箱(container)、容器或罐,其中一种或多种粉末形式的材料(例如 $\text{SiO}_x$ 和/或SSLC基材料)与稳定的锂粉混合。可影响或确定部分锂化SSLC材料特征的混合/反应装置相关的参数包括反应期间的热释放、热传送以及剪切应力,以及部分锂化的SSLC材料的特征可能

以本领域技术人员容易理解的方式,随着电荷、旋转速度和/或研磨时间改变。

[0136] 当在第一方法部分110中使用导电性增强的 $\text{SiO}_x$ 和/或导电性增强的SSLC材料时,导电性增强可导致这种材料具有显著改善的传热性,这可有助于散热和散热球磨过程中的调节,其方式基本上与上述相同或类似。

[0137] 在第二预锂化方法114中,压制部分预锂化的SSLC材料(例如,压制成粒状物或以常规方式造粒,例如通过常规造粒设备(即,造粒机)或压制或直接压制制备设备),并浸入锂基电解液(例如,锂盐基电解质溶液或其等同物)中,以完成部分锂化的SSLC材料中未反应的锂和 $\text{SiO}_x$ 的反应,直到所有未反应的锂消失,并通过锂扩散在SSLC材料中以实现硅化锂的均匀性或均匀组成。以本领域技术人员容易理解的方式,部分预锂化的SSLC材料可以另外地浸入另一种化学溶液中,例如在Li离子电池电解质溶剂中使用的酯、碳酸酯或溶剂。

[0138] 相较于US7776473所教导的内容,在第二预锂化方法114之后,所得到的SSLC材料在例如较短或大幅或显著减少的时间内(例如,与单独的球研磨相比)表现出更均匀或均匀的预锂化,以及更高、显著更高或明显更高的预锂化程度。在多个具体实施例中,完整的第一方法部分110(即,第一预锂化方法112与第二预锂化方法114的结合)导致SSLC材料的实质上完全、基本上完全或完全的预锂化,其包括均匀或大致均匀分布在其中的硅化锂。

[0139] 第二预锂化方法114进一步且可能地以均匀或高度均匀的方式完全预锂化SSLC材料,这使得SSLC能达到SSLC材料的最大体积塑性变形,使得在SSLC中的大部分游离Si 纳米颗粒形成硅化锂。若在循环性非原位锂化-脱锂序列期间没有执行至少一次第二预锂化方法114,则当在实际使用期间作为阳极活性物质对脱锂的SSLC材料充电时,SSLC材料有可能进一步或大幅膨胀,这将导致不必要的体积膨胀。此外,若SSLC材料通过第二预锂化方法114更充分或完全地锂化,可以增强或最大化/优化SSLC材料的能量密度和容量,使得在无晶型脱锂SSLC材料中的Si纳米颗粒具有更大的接收锂离子的能力,而不会过度增加SSLC材料的体积。在各个具体实施例中,在第一方法部分110(即,第一和第二预锂化方法112, 114 完成时)中,SSLC材料的预锂化程度可以在约25%至75%,或约25%至100%的范围内。

[0140] SSLC材料生产方法101进一步包括第二方法部分120,其涉及在脱锂反应器200 中脱锂预锂化的SSLC材料,从而产生脱锂的SSLC材料的,其中无晶型和/或微晶硅纳米颗粒嵌入Si:LSC基体,而且不会残留任何未反应的锂和活性硅化锂。在各个具体实施例中,第二方法部分120涉及在有机溶剂或有机溶剂混合物中分散锂化的SSLC材料,并将分散的锂化的、SSLC材料与至少一种脱锂剂(例如,酸和/或醇,如上所述)与硅化锂反应,使得预锂化的SSLC材料失去锂,从而变成基本上完全、完整或完全脱锂的SSLC材料。例如,在第二方法部分120之后,脱锂的SSLC材料可以具有少于约0.5%重量的硅化锂含量。在各个具体实施例中,第二方法部分120在惰性气氛(例如氩气)下脱锂预锂化的SSLC材料,且在加入脱锂剂的同时搅拌分散的SSLC材料。

[0141] 第二方法部分120(即,在第一和第二预锂化方法112,114已经进行,并且SSLC材料已经脱锂之后)后,循环性控制部分170确定是否重复最近或以前产生的SSLC材料的预锂化和脱锂,即,执行另一SSLC材料预锂化-脱锂重复(通过第一和第二方法部分的 110, 120),可能与进一步添加的 $\text{SiO}_x$ 粉末相结合或合并。更具体地,第一控制方法172可以确定是否要重复第一方法部分110。如果是,则方法101返回到第一方法部分110(例如,到第一预锂化方法112)。否则,第二控制方法174确定是否已经产生至少一次完整/完全或基本上完

整/完全锂化的SSLC材料,例如,第二控制方法174确定第二预锂化方法114是否已在第一预锂化方法112后进行至少一次。如果不是,方法101返回到第一方法部分110(例如,到第一预锂化方法112),使得第二预锂化方法114可以发生;否则,方法101可以继续到第三方法部分130。取决于具体实施例的细节,循环性控制部分170可以是自动化、半自动化或手动的。以本领域技术人员容易理解的方式,循环性控制部分170的自动化可以通过存储在诸如存储器的计算机可读介质中的方法指令集来定义或建立,并且可由具有处理单元(例如,微处理器或微控制器,或其等同物或其类似物)的计算机或控制器执行/执行。

[0142] 根据具体实施例的细节,根据循环性非原位SSLC材料生产方法101,通过循环性预锂化-脱锂或SSLC材料产生体积变化补偿或体积变化稳定的SSLC材料的可以涉及由于一次循环重复或每次循环重复而形成完全或基本上完全预锂化的SSLC材料,或由于一次或多次循环重复而仅产生部分预锂化的SSLC材料,只要整体方法101至少一次循环重复产生完全或基本上完全锂化的SSLC材料。此外,在某些具体实施例中,SSLC材料的循环性预锂化-脱锂可以根据循环性非原位SSLC材料生产方法101产生(例如,连续或逐次)具有从一次循环重复到下一个重复逐渐增加的预锂化SSLC材料。一般来说,根据本公开的循环性非原位SSLC材料生产方法101的具体实施例可以产生具有从一次循环重复到下一次重复的相同或不同预锂化程度的SSLC材料。例如,逐次产生的预锂化的SSLC材料可以从循环性非原位锂化-脱锂方法的一次重复到后续或连续的重复表现出逐次更高的预锂化。

[0143] 根据本公开的具体实施例将SSLC材料重复或循环性非原位预锂化-脱锂可导致经受这种预锂化-脱锂(例如,以各种重复的渐进式方式)的SSLC材料的多孔或含孔隙部分的整体体积减小或体积收缩,使得当体积变化补偿或体积变化稳定的SSLC材料并入制造的阳极中时,制造的阳极与使用非体积变化补偿或非体积变化稳定的SSLC材料或尚未经受非原位预锂化-脱锂多次重复的其他材料制造的阳极相比,在早期或初始电池单元充电-放电期间可以表现出减小的或最小第/最小化的体积变化。

[0144] 因此,根据本公开的具体实施例制造的具有体积变化补偿或体积变化稳定的SSLC材料的阳极,可以在阳极制造之前经历过多次重复的非原位锂化-脱锂,可以表现出相对于预期或目标容量减小或最小的尺寸或体积,或表现出相对于预期或目标制造的阳极尺寸增强的容量。相应地,其中具有由体积变化补偿或体积变化稳定的SSLC材料(其已经历根据本公开具体实施例的多次重复非原位预锂化-脱锂)制成阳极的电池单元或电池可相对于预期或目标容量表现出减小或最小的包装尺寸或体积,或相对于预期或目标电池包装或容器尺寸或容积表现出增强的容量。

[0145] 在代表性的具体实施例中,体积变化补偿或体积变化稳定的SSLC材料生产方法101可以包括3至12次(例如,3至10次,或4至8次)预锂化-脱锂重复。

[0146] 与根据本公开具体实施例产生的非体积变化补偿或非体积变化稳定的SSLC材料相比,根据本实施例公开产生的体积变化补偿或体积变化稳定的SSLC材料可以表现出5%至50%或更多,例如15%至45%,或20%至40%,或25%至35%之间的体积变化减少。在一些具体实施例中,当在锂离子电池单元中原位用作负极活性材料时,根据本公开具体实施例产生的体积变化补偿或体积变化稳定的SSLC材料可以在锂化(充电)和脱锂(放电)之间,表现出小于或等于约3.5%至30%(例如,平均值小于或等于约10%至25%,或小于或等于约7.5%至20%)的体积变化。

[0147] 第三方法部分130包括以常规方式过滤、洗涤以及可能地干燥脱锂的SSLC材料,例如在空气中干燥并且可能在负压或真空下干燥,其中这种干燥可以在100°C至120°C之间的温度下(例如,在烘箱中)发生。在第四方法部分140中,脱锂的SSLC材料可以通过常规方式,用一种或多种类型的材料(例如 $\text{LiAlO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ 以及 $\text{LiF}$ 中的一种或多种)涂覆来稳定机械或增强结构。最后,在第五方法部分150中,脱锂的SSLC材料或机械稳定的脱锂SSLC材料用一种或多种碳和/或碳基材料如石墨、碳黑、石墨烯、巴克球、碳纳米管、碳兆管、碳纳米环和/或碳纳米芽处理、涂覆或与其合并。在几个具体实施例中,第五方法部分150涉及通过CVD将碳基材料(例如石墨)涂覆在脱锂的SSLC材料或机械稳定的脱锂的SSLC材料上,该CVD部分熔合碳基材料和脱锂的SSLC材料。本领域技术人员将认识到,根据具体实施例的细节,第五方法部分150可以在第四方法部分140之前和/或之后进行。在第五方法部分150之后,脱锂的SSLC材料可以用作例如与阳极制造或制造方法相关联的非水性电解质二次电池负极(阳极)材料。

[0148] 鉴于上述内容,在若干具体实施例中,根据本公开若干具体实施例的非原位循环性锂化-脱锂重复方法涉及:从 $\text{SiO}_x$ 源料提供或产生初始预锂化的SSLC材料,例如,通过使 $\text{SiO}_x$ 源料与稳定的金属锂粉末反应;然后脱锂这种初始预锂化的SSLC材料;接着再预锂化这种最近脱锂的SSLC材料(即,将锂重新导入该最近脱锂的SSLC材料,或至少部分预锂化该最近脱锂的SSLC材料),可能存在或存在与预先附加的 $\text{SiO}_x$ 源材料组合和/或重新预锂化其他先前脱锂的SSLC材料;接着脱锂该最近产生的再预锂化的SSLC材料和任何新的预锂化SSLC材料;可能进一步接着一次或多次重复前述锂化-脱锂重复方法。在非原位循环性锂化-脱锂重复方法期间,该方法完整、全、或基本上完全(a)预锂化所有正在考虑的SSLC材料至少一次;以及(b)在该方法的最终脱锂部分期间,脱锂所有正在考虑的SSLC材料,以产生可能进一步增强导电性的最终体积稳定或体积补偿的SSLC材料;可能在物理或结构上机械加强或稳定;以及随后用于在阳极制造方法期间形成阳极的一部分。

[0149] 图5A-5B是根据本公开的实施例的代表性的可能或预期机制的图示,通过该机制,在生产或制造体积变化补偿或体积变化稳定的SSLC材料期间减小,补偿或稳定体积变化或膨胀。图5A-5B和在此相关文本中的描述是为了说明和帮助理解的目的而提供,并且不应被解释为关于本公开的限定或约束。

[0150] 如图5A中所示,通过多次预锂化-脱锂重复,多孔硅酸锂基体的孔隙率增加,而且多孔基体中的预锂化和脱锂颗粒的平均尺寸比率或平均尺寸差异减少。此外,为了说明的目的,在相同或基本相同的总孔隙率条件下,多孔基体中的孔隙率分布可以以例如图5B中的代表性方式改变。(较)小的孔可以成核,并且为了减少表面积,可以消耗或凝聚一些较小的孔以产生更大的孔。由于硅化锂是“软性”的且在锂化时被压制,材料应力得以缓解,因此与较小的孔隙相比,多孔基体中较大孔隙的百分比或数目可以被 $\text{LiSi}$ 颗粒占据(例如, $\text{LiSi}$ 优选地将在更大的孔内自发地移动,从而减轻施加在多孔基体上的压力)。

[0151] 进一步根据上述描述,根据本公开的具体实施例,通过非原位SSLC材料制造方法(例如,图4的方法101),SSLC材料体积塑性变形的程度、大小或度量可以在多次预锂化-脱锂方法中逐渐减小,从最大程度的SSLC材料体积塑性变形到较小/减少或最小/最小可实现程度的SSLC材料体积塑性变形。

[0152] 因此,与包含通过单个完整的预锂化方法部分和单个完整的脱锂方法部分(即,根

据图1的方法100)非原位制成的常规SSLIC材料和SSLIC材料的阳极结构或阳极(即,在其结合或用于阳极结构或阳极之前)相比,通过涉及多次预锂化-脱锂方法部分重复的循环性预锂化-脱锂(即,根据第4图的方法101)非原位产生的SSLIC材料(即,在其结合或用于阳极结构或阳极之前)可以展表出更稳定、更小、更少的变动,或较不明显的体积变形(例如体积膨胀和收缩),该体积变形由与阳极或电池充电和放电循环相关的锂化和脱锂引起。

[0153] 本公开具体实施例的方面阐述了与现有的 $\text{SiO}_x$ 基阳极材料、组成或结构相关的至少一个方面、问题、限制和/或缺点;用于制备 $\text{SiO}_x$ 基阳极材料、组成或结构的方法;以及 $\text{SiO}_x$ 基阳极。虽然在本公开中已经描述了与某些具体实施例相关的特征、方面和/或优点,其他具体实施例也可以表现出这种特征、方面和/或优点,而不是所有具体实施例都必须表现出落入本公开及以下提出的权利要求范围中的特征、方面和/或优点。本领域技术人员应当理解,上述系统、组件、方法或其替代方案中的几个可以期望地并入其他不同的系统、组件、方法和/或应用方法。此外,本领域技术人员可以对本公开的多个具体实施例进行多项修改、变化和/或改善,但仍维持在本公开和以下提出的权利要求范围内。

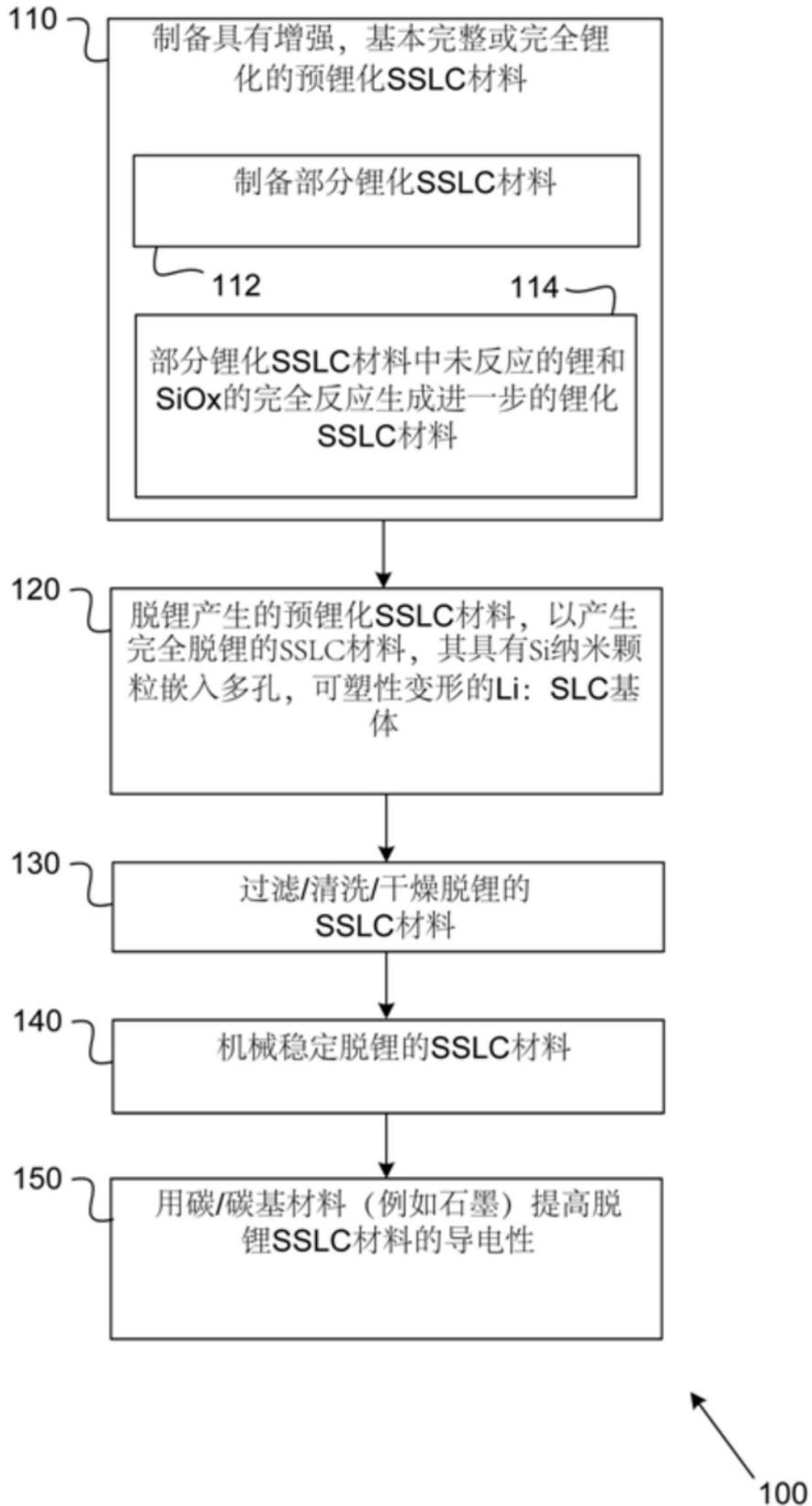


图1

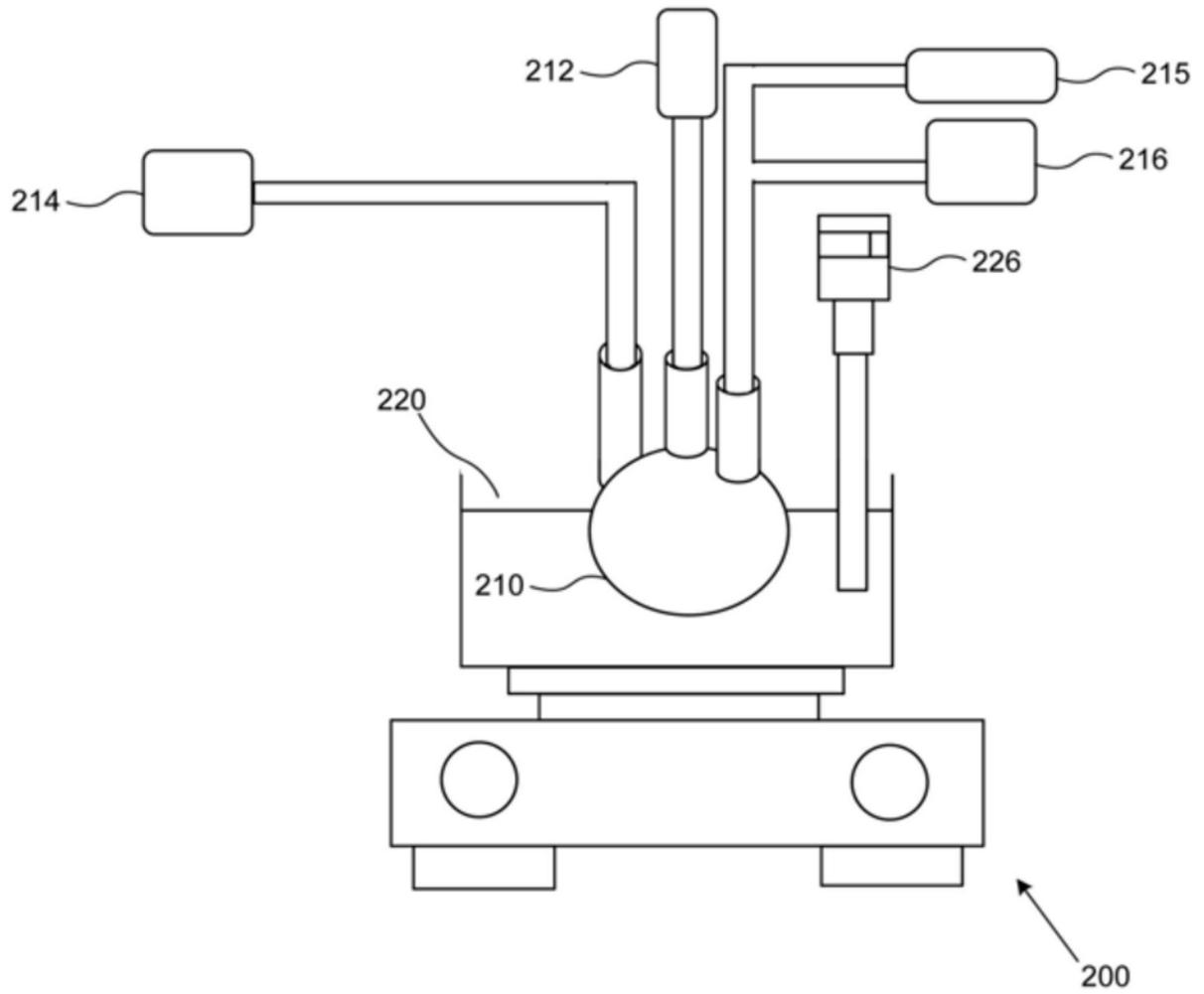


图2

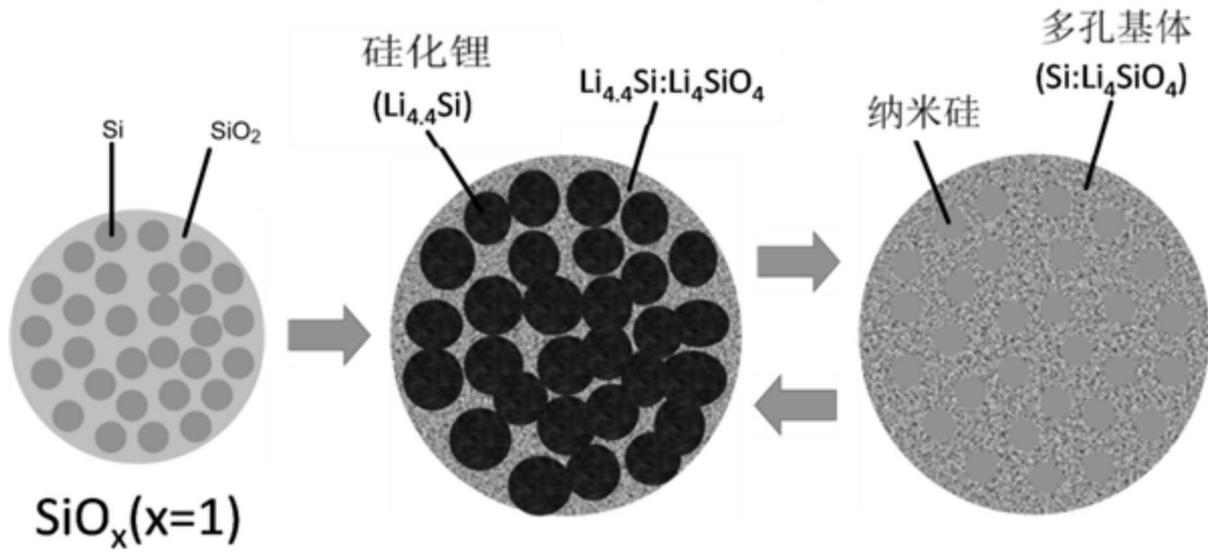


图 3A

图 3B

图 3C

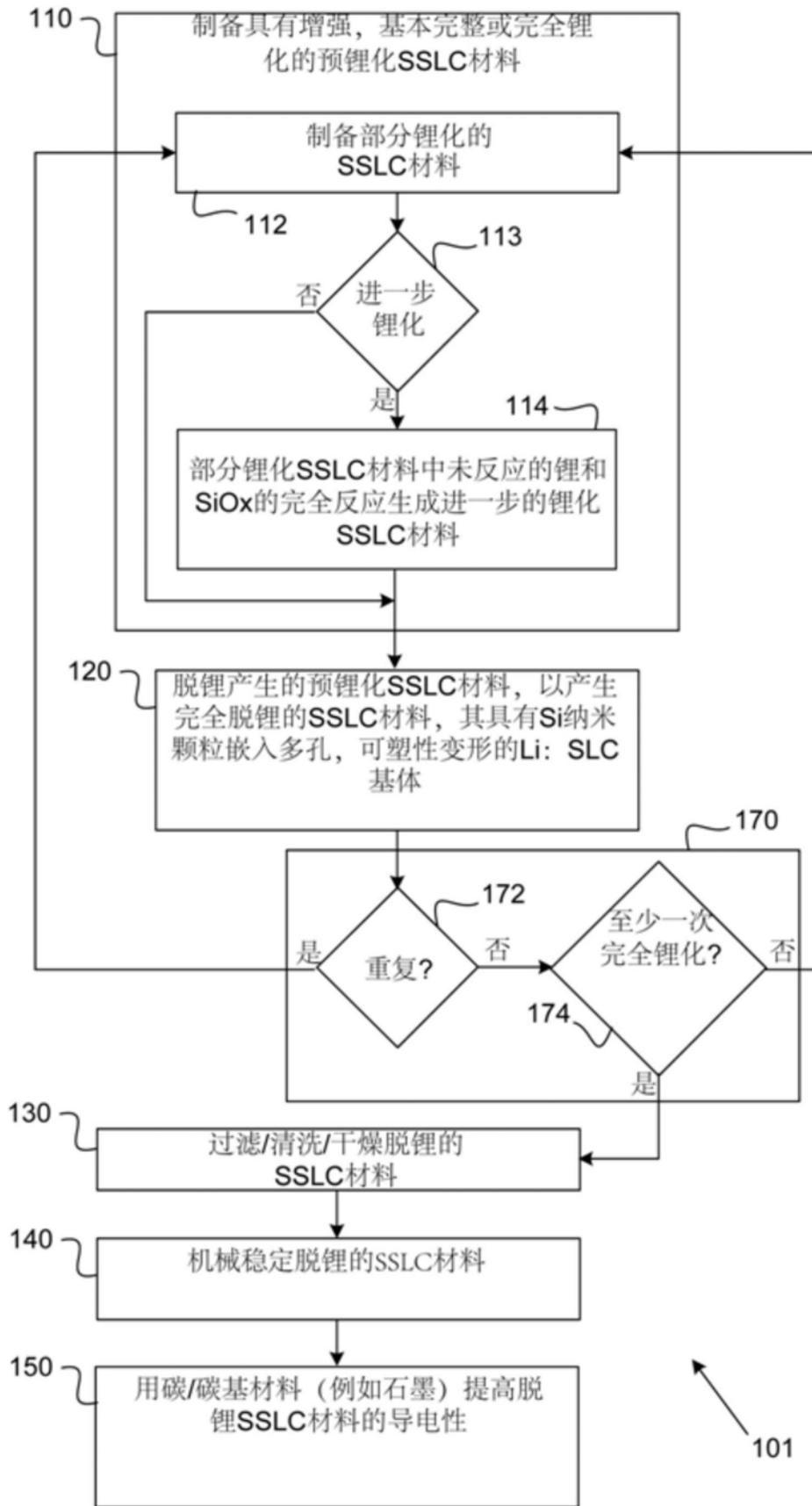


图4

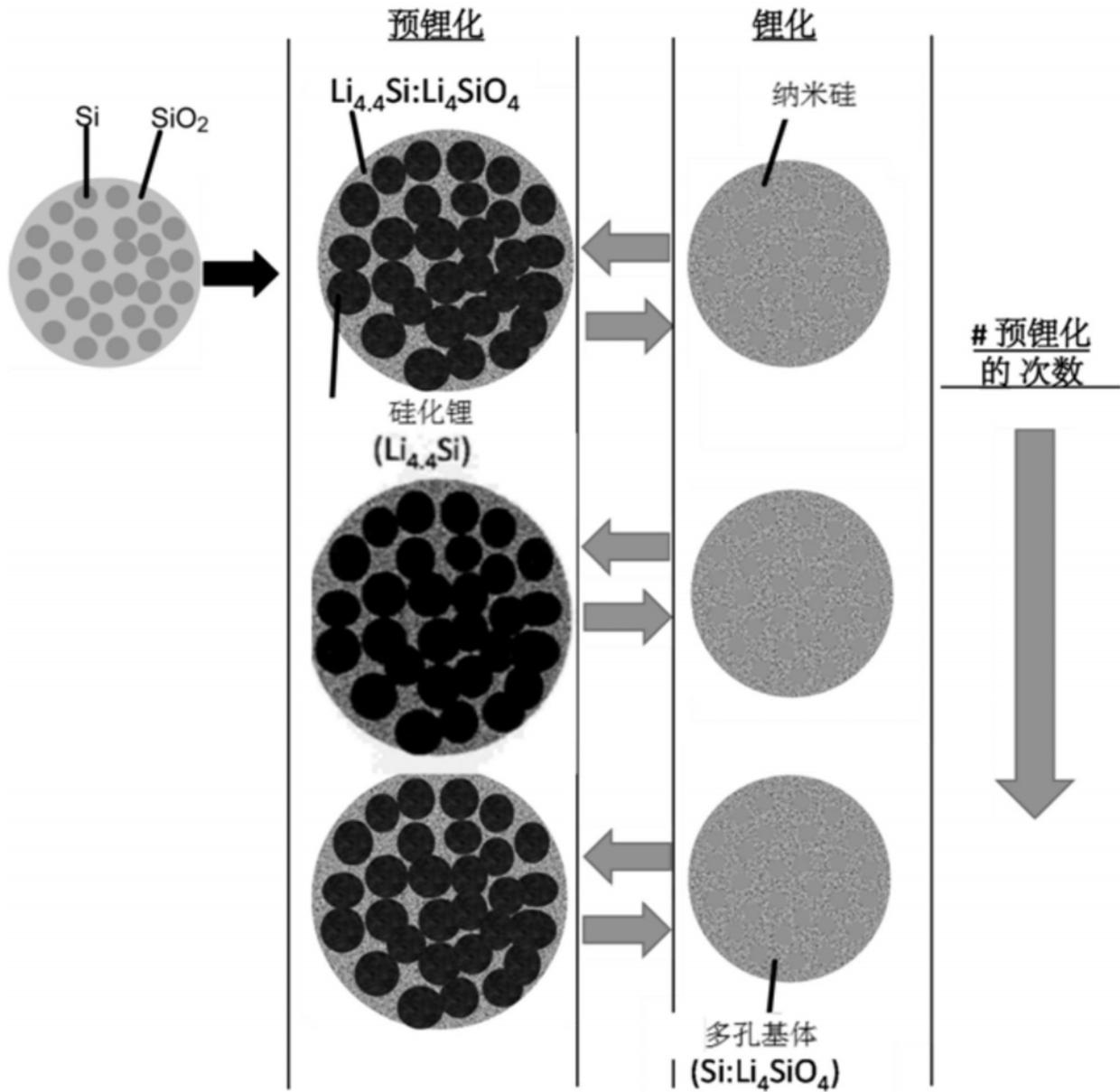


图5A

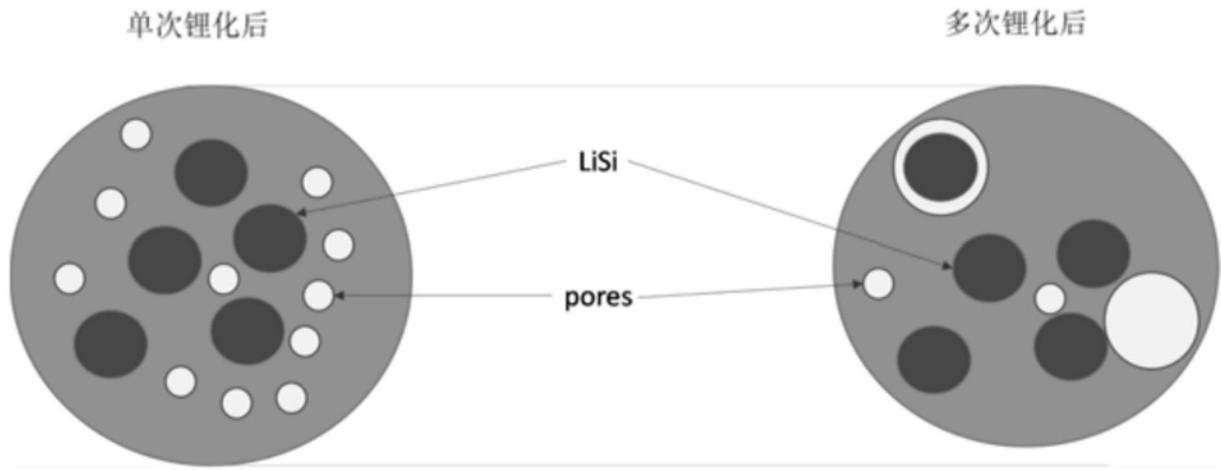


图5B