



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102569758 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 15

(21) 申请号 201110462713. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 04. 17

H01M 4/38(2006. 01)

H01M 4/134(2010. 01)

(30) 优先权数据

H01M 10/0525(2010. 01)

12/105, 090 2008. 04. 17 US

61/045, 886 2008. 04. 17 US

审查员 蒲俊红

(62) 分案原申请数据

200980113838. 9 2009. 04. 17

(73) 专利权人 易诺维公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 M·拉玛瑟伯拉曼尼

R·M·斯波特尼兹

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 项丹

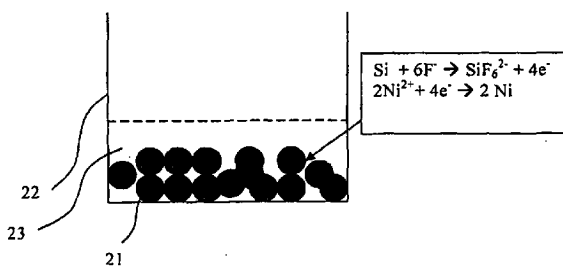
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

具有均匀的金属-半导体合金层的阳极材料

(57) 摘要

本发明涉及具有均匀的金属-半导体合金层的阳极材料,提供了制备用于非水性电解质二次电池的阳极材料的方法。在本发明中,通过使得所述阳极材料的一部分与包含金属离子以及溶解组分的溶液接触,在阳极材料上形成金属-半导体层。当所述阳极材料与所述溶液接触的时候,所述溶解组分溶解在所述阳极材料中的一部分半导体材料,在所述阳极材料上沉积金属。在沉积之后,对所述阳极材料和金属进行退火,形成均匀的金属-半导体合金层。本发明的阳极材料可以是整体型或颗粒形式。当所述阳极材料为颗粒形式的时候,可以对所述颗粒阳极材料进一步成形并烧结,使得颗粒阳极材料聚结。



1. 一种用来形成包括金属-半导体合金层的颗粒阳极的方法,所述方法包括:
制得包含半导体材料的颗粒阳极材料,其中,所述半导体材料是硅、或其合金;
使得所述阳极材料的一部分与包含金属离子的金属离子溶液以及包含溶解组分的置换溶液接触,其中,所述阳极材料的部分包含所述半导体材料;所述溶解组分是氟化物、氯化物、过氧化物、氢氧化物或高锰酸盐;

从所述阳极材料的部分溶解一部分所述半导体材料;

通过所述半导体材料的溶解产生的电子将所述金属离子还原成金属;

在所述阳极材料的部分上沉积所述金属,其中,沉积的金属的平均厚度为 100 纳米至 3 微米;

对所述阳极材料的部分和沉积的金属进行退火,以在所述颗粒阳极材料上形成金属-半导体合金层,所述金属-半导体合金是所述沉积的金属和半导体材料的合金;以及

对所述颗粒阳极材料进行成形,使用模具对所述颗粒阳极材料进行成形,或者将所述颗粒阳极材料涂覆在一定的结构上。

2. 一种用来形成包括金属-半导体合金层的阳极的方法,所述方法包括以下步骤:

制得包含半导体材料的颗粒阳极材料,其中,所述半导体材料是硅、或其合金;

使得所述颗粒阳极材料与包含金属离子的金属离子溶液以及包含溶解组分的置换溶液接触;所述溶解组分是氟化物、氯化物、过氧化物、氢氧化物或高锰酸盐;

从所述颗粒阳极材料溶解一部分所述半导体材料;

通过所述半导体材料的溶解产生的电子将所述金属离子还原成金属;

在所述颗粒阳极材料上沉积金属,其中,沉积的金属的平均厚度为 100 纳米至 3 微米;

对所述颗粒阳极材料进行成形,使用模具对所述颗粒阳极材料进行成形,或者将所述颗粒阳极材料涂覆在一定的结构上;以及

对所述成形的颗粒阳极材料进行烧结,使得颗粒阳极材料聚结,从而在烧结的阳极材料上形成具有金属-半导体合金层的阳极,所述金属-半导体合金是所述沉积的金属和半导体材料的合金。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述方法还包括以下步骤:在对所述颗粒阳极材料进行成形之前,对所述颗粒阳极材料和沉积的金属进行退火,形成金属-半导体合金层。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,在与所述阳极材料接触之前,将所述金属离子溶液和置换溶液预先混合。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述半导体是硅。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述金属是贵金属或贱金属。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述金属是镍或铜,所述半导体材料是硅。

8. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述预先混合的溶液包含 (a) 0.02-0.5M 的 Ni^{2+} , 以及 (b) 0.5-5M 的氟化物或 0.5-5M 的过氧化物。

9. 一种用来形成包括金属-半导体合金层的阳极材料的方法,所述方法包括以下步骤:

制得包含半导体材料的阳极材料,其中,所述半导体材料是硅、或其合金;

使得所述阳极材料的一部分与包含金属离子的金属离子溶液以及包含溶解组分的置换溶液接触,其中,所述阳极材料的部分包含所述半导体材料;所述溶解组分是氟化物、氯化物、过氧化物、氢氧化物或高锰酸盐;

从所述阳极材料的部分中溶解一部分所述半导体材料;

通过所述半导体材料的溶解产生的电子将所述金属离子还原成金属;

在所述阳极材料的部分上沉积金属,其中,沉积的金属的平均厚度为 100 纳米至 3 微米;

对所述阳极材料的部分和沉积的金属进行退火,以在所述阳极材料上形成金属-半导体合金层,所述金属-半导体合金是所述沉积的金属和半导体材料的合金;以及

对所述阳极材料进行成形,使用模具对所述阳极材料进行成形,或者将所述阳极材料涂覆在一定的结构上。

10. 如权利要求 9 所述的方法,其特征在于,所述阳极材料是整体型的。

11. 一种颗粒阳极,它是根据权利要求 1 所述的方法制造的。

12. 一种整体型阳极,它是根据权利要求 2 或 10 所述的方法制造的。

13. 一种非水性电解质二次电池,其包括权利要求 11 或 12 所述的阳极,阴极,以及非水性电解质。

具有均匀的金属 - 半导体合金层的阳极材料

[0001] 本发明专利申请是国际申请号为 PCT/US2009/041012, 国际申请日为 2009 年 4 月 17 日, 进入中国国家阶段的申请号为 200980113838.9, 发明名称为“具有均匀的金属 - 半导体合金层的阳极材料”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及具有均匀的金属 - 半导体合金层的阳极材料, 以及该阳极材料的制备方法。所述阳极材料可以用于非水性电解质二次电池。

背景技术

[0003] 非水性电解质二次电池是一种可再充电的电池, 其中离子通过非水性电解质在阳极和阴极之间移动。非水性电解质二次电池包括锂离子电池、钠离子电池和钾离子电池, 以及其它种类的电池。

[0004] 锂离子电池是一种普通种类的非水性电解质二次电池, 其中锂离子通过电解质在阳极和阴极之间移动。锂离子电池的益处和难题是其它的非水性电解质二次电池的益处和难题的示例; 以下实施例示例性地涉及锂离子电池, 但是不限于此。在锂离子电池中, 在放电过程中, 锂离子从阳极移动到阴极, 在充电时, 锂离子从阴极移动到阳极。由于锂离子电池具有高能量密度, 高功率以及长储藏寿命, 因此是人们非常需要的能源。锂离子电池常用于消费用的电子装置中, 由于其具有高能量 - 重量比, 无记忆效应, 以及在不使用的情况下充电损失缓慢, 因此它们是目前最普遍用于便携式电子装置的电池种类之一。由于这些优点, 锂离子电池日益广泛地用于各种应用, 包括汽车, 军用, 以及航天应用。

[0005] 图 1 是现有技术的锂离子电池的截面图。所述电池 15 具有阴极集电器 10, 在其上装有阴极 11。所述阴极集电器 10 上覆盖着隔离片 12, 在隔离片上设置有阳极集电器 13 和阳极 14 的组合件。所述隔离片 12 中填充了电解质, 所述电解质能够在阳极和阴极之间传输离子。所述集电器 10, 13 用来收集电池 15 产生的电能, 将其与外界装置相连, 这样外界装置能够获得电能, 以及在再充电过程中将电能传输给电池。

[0006] 非水性电解质二次电池的阳极可以由复合的或整体型的阳极材料制成。在复合阳极中, 实际上用粘合剂将颗粒状阳极材料结合在一起, 形成颗粒和粘合剂的基质。例如, 可以用聚合物粘合剂将碳颗粒结合在一起, 从而制成阳极。整体型阳极是并非通过加入物理粘合剂材料制造的阳极。例如, 可以使用任意制造硅阳极的方法, 其中在不使用外加粘合剂的情况下, 将硅分子互相连接, 形成整体型膜。整体型阳极材料的例子包括单晶硅, 多晶硅和无定形硅。也可以通过对阳极材料的颗粒进行熔融或烧结, 或者通过真空沉积和化学沉积, 形成整体型阳极。

[0007] 在对锂离子电池进行充电的过程中, 锂离子离开阴极, 以锂离子的形式通过隔离片中的电解质, 然后进入阳极。在放电过程中, 锂离子离开阳极材料, 移动通过隔离片中的电解质, 到达阴极。铝、硅、锆和锡之类的元素能够与锂离子反应, 用于高容量阳极中。能够与锂反应的阳极材料具有活性区域和非活性区域, 在活性区域中, 锂可以反应, 而在非活性区域

中,锂不会反应。阳极的活性区域与非活性区域之比会影响电池的效率。

[0008] 对于锂离子在锂活性材料中的反应,已反应状态和提取状态之间存在显著的体积差异;已反应状态 (reacted state) 的锂活性阳极材料占据的体积显著大于提取状态 (extracted state)。因此,在每个充-放电循环中,阳极体积有很大比例的变化。在锂活性阳极中,在循环的体积变化过程中,经常会在阳极材料中形成裂纹。随着重复的循环,这些裂纹会蔓延,使得一些部分的阳极材料从阳极上分离。因循环而造成一些阳极部分的分离被称为剥落。剥落导致与电池的集电器电连接的活性阳极材料的量减少,从而造成容量损失。

[0009] 由于硅对于锂来说具有高的容量,因此硅阳极是极佳的用于锂离子电池的备选材料,但是由于循环剥落,会使得硅阳极的容量发生显著的降低。通过减小锂离子电池中的硅阳极上施加的充-放电电压窗口范围,可以阻止由于循环造成的容量损失,这是因为膨胀和收缩会随着电荷状态变化。但是通过减小充-放电电压窗口范围也会降低电池的工作能力。而且,硅是一种不良导体,经常必须与导电性添加剂一起配制才能用作阳极材料。这些导电性添加剂减小了活性区域-非活性区域之比,从而降低了电池的能量密度。导电性添加剂是常规材料,例如炭黑,在粘合阳极颗粒之前,将其加入所述阳极颗粒中并进行混合。

[0010] 另一种提高阳极材料的导电性的方法是在阳极材料上沉积一层导电材料。沉积导电层的方法包括气相沉积、电沉积和无电沉积。当使用上述任意的方法在硅之类的电阻性基材上沉积材料的时候,在阳极上的沉积通常是不均匀的。例如,在对镍之类的金属进行化学镀和电镀的时候,在镍表面上的沉积速率显著高于在硅之类的非类似表面上的沉积速率。在不同的材料上的这些显著的动力学变化的沉积会使得沉积过程产生表面缺陷、孔,以及未沉积的区域。对于测视线沉积工艺,例如由靶进行真空沉积的情况,非平面型的表面中的一些未直接处于视线内的区域的沉积明显较少,或者没有沉积,从而降低厚度均匀性。另外,由于这些涂覆方法中沉积的金属与半导体材料的粘合强度较差,因此这些涂层无法良好地粘附。这些涂层较差的粘合强度、较差的均匀性以及较差的最小厚度会导致较差的循环寿命、功率、能量和可靠性。

发明内容

[0011] 本发明涉及非水性电解质二次电池,以及用于非水性电解质二次电池的耐久性阳极材料和阳极。本发明还涉及用来制造这些阳极材料的方法。在本发明中,通过以下方法在阳极材料上形成一层金属-半导体合金:使得所述阳极材料的一部分与一种溶液接触,所述溶液包含将要沉积的金属的离子,以及用来溶解所述阳极材料中的一部分半导体的溶解组分。当所述阳极材料与所述溶液接触的时候,所述溶解组分溶解了所述阳极材料中的一部分半导体,从而提供了电子,用来还原金属离子,并在阳极材料上沉积金属。在沉积之后,对所述阳极材料和金属进行退火,形成均匀的金属-半导体合金层。

附图说明

[0012] 图 1 是现有技术的锂离子电池的截面图;

[0013] 图 2 显示本发明的一个示例性实施方式的置换工艺。

[0014] 图 3 显示了涂覆有金属-半导体合金层的半导体颗粒。

[0015] 图 4 显示了在集电器上形成并浸没在电解质中的半导体颗粒。

[0016] 图 5 显示了阳极, 所述阳极包括半导体颗粒的柱, 所述半导体颗粒具有金属-半导体合金层。

[0017] 图 6A-6D 显示了很多种阳极结构。

具体实施方式

[0018] 本发明的发明人发现, 通过使用置换镀覆工艺在包含半导体的阳极材料上涂覆金属, 然后进行退火, 可以形成薄而均匀的金属-半导体合金涂层, 以改进导电性, 同时活性阳极材料的重量分数获得提高, 减少阳极膨胀, 而不会造成效率的显著损失。

[0019] 所述阳极材料上均匀的金属-半导体合金涂层提供的导电性显著优于阳极自身的半导体结构的导电性。例如, 常规的硅粉的电阻率为 $1-100 \Omega/\text{cm}$; 而具有 NiSi 组成的硅化镍层的电阻率为 $10-60 \mu \Omega/\text{cm}$ 。这在非水性电解质二次电池 (例如锂离子电池) 中的应用提供了很大的优点, 因为所述涂层还减少了制造工作阳极所需的导电性添加剂的量。因为硅化镍本身可以可逆地发生锂化, 因此硅上的纯硅化镍的组合形成同时具有极佳的导电性和极佳锂循环能力的阳极材料。通过在电极中加入较少的添加剂还能够改进电极的比能量密度, 这是因为电极中非活性材料的含量较少。

[0020] 阳极材料上均匀的金属-半导体合金涂层还提供了均匀的高导电性, 从而改进了阳极材料表面均匀锂化的能力, 这又使得阳极材料发生均匀的膨胀, 进而减小剥落造成的容量降低。根据本发明的实施方式进行的金属沉积以及金属-半导体合金形成并不取决于阳极材料的晶体取向。

[0021] 对于非水性电解质二次电池中的阳极, 本发明的方法由于具有选择性、均匀性, 并且制得的材料具有改进的导电性, 因此本发明的方法优于用来制造金属-半导体合金涂层的其它方法。与目前使用的阳极材料相比, 这些有益的性质使得制得的阳极材料在用于非水性电解质电池的时候能够提供改进的第一次充/放电循环效率, 较长的循环寿命, 更均匀的充/放电, 更高的速率能力, 以及更高的比能量密度。

[0022] 本发明涉及一种用来形成阳极材料的方法, 所述阳极材料包括金属-半导体合金层。所述方法包括: 制得包含半导体材料的阳极材料; 使所述阳极材料的一部分与包含金属离子的金属离子溶液以及包含溶解组分的置换溶液接触, 该溶解组分用来溶解阳极材料中的一部分半导体, 所述阳极材料的部分包含半导体材料; 从所述阳极材料的部分溶解一部分所述半导体材料; 通过所述半导体材料的溶解产生的电子将金属离子还原成金属; 将金属沉积在所述阳极材料的部分上; 对所述阳极材料的部分以及沉积的金属进行退火, 形成金属-半导体合金层。

[0023] 在本发明的方法中, 形成了包括均匀的金属-半导体合金层的阳极材料。使包含半导体材料的阳极材料的一部分与包含金属离子的金属离子溶液以及包含溶解组分的置换溶液接触。在与所述阳极材料的部分接触之前, 所述金属离子溶液和置换溶液任选地预先混合。术语“溶解组分”表示能够促进半导体材料溶解的组分。溶解组分包括氟化物、氯化物、过氧化物、氢氧化物、高锰酸盐等。优选的溶解组分是氟化物和氢氧化物。最优选的溶解组分是氟化物。与所述溶解组分接触的阳极材料的部分中的一些半导体材料溶解在所述溶液中。所述半导体的溶解将置换溶液中的金属离子还原成金属。所述金属从溶液中沉

积出来,沉积在阳极材料的部分上。然后对所述阳极材料的部分以及沉积的金属进行退火,将沉积的金属转化为金属-半导体合金。

[0024] 本发明中的阳极材料可以是粉末形式的微粒,具有各种形状,例如球体、薄片、纤维等。在本发明中,所述阳极材料可以是整体型的。在本发明中,所述阳极材料还可以是编织品的形式(纤维的集合)。

[0025] 以下实施方式中显示了镍和硅的一个具体实施例。但是,本发明的方法可以用来沉积很多其它的金属,例如铜或钴之类的其它贱金属,或银、金、铂、钯或铑之类的贵金属。优选所述金属离子溶液主要包含一种金属的离子,但是也可以包含多种金属的离子。可以用于本发明的半导体材料包括硅、锗,或者其合金,例如硅或锗与锡、锌和锰的合金。所述半导体材料还可以是以下的化合物,例如第 III-V 族化合物,如锑化铝 (AlSb),锑化铟 (InSb),砷化镓 (GaAs) 和磷化铟 (InP);或者第 II-VI 族化合物,例如碲化镉 (CdTe) 和硒化镉 (CdSe)。

[0026] 对于在含硅的阳极材料上沉积镍的实施例,可以通过加入含镍的盐(例如硫酸镍或氯化镍)为金属离子溶液提供镍离子;所述溶解组分可以是水解的氟离子,例如氟化铵或氢氟酸。对于硅的情况,基础材料溶解在溶液中,提供了用来沉积镍的电子。阳极材料表面上的硅溶解到溶液中。在含硅阳极材料表面上,镍离子发生还原,沉积形成金属镍膜,然后通过退火转化为硅化镍。因为该工艺需要溶解硅以便进行镍的沉积,因此仅在硅能够溶解的位置发生沉积。因此,在硅表面上沉积的膜极为均匀,这与无电沉积或电沉积工艺是不同的。因为该工艺还包括置换硅原子来沉积镍原子,因此通过此种工艺,金属涂层在硅上的粘合性优于无电沉积工艺。

[0027] 可以通过各种方式完成金属离子溶液、置换溶液和阳极材料的一部分之间的接触,包括部分浸没和完全浸没,涂覆和喷雾。图 2 是一种置换工艺的示意图,其中阳极材料 21 浸没在装有溶液 23 的容器 22 中,所述溶液是预先混合的金属离子溶液和置换溶液。如图所示,图 2 中的阳极材料 21 是颗粒形式。在图 2 中,将阳极材料浸没在溶液 23 中。然而,只有一部分阳极材料 21 可以与溶液 23 接触。溶液 23 包含所需量的待沉积的金属的盐,以及适当浓度的溶解组分。一般来说,与阳极材料接触的溶液包含约 0.01-1M,优选 0.02-0.5M 的金属离子;所述溶液还包含 0.02-8M,优选 0.5-5M 的溶解组分。所述接触溶液的 pH 值为 6-11,优选为 8-10;温度为 40-98°C,优选为 50-98°C。溶液 23 可以在容器 22 中,在设定温度范围内保持特定的时间长度,以便进行金属置换。当获得所需厚度的金属的时候,将阳极材料从溶液中取出,进行淋洗、干燥和退火。

[0028] 通过该方法在阳极材料上沉积的金属的平均厚度可以约为 100 纳米至 3 微米。更薄的涂层无法提供本发明的优点。涂层的厚度可以大于 3 微米,但是不利于节约成本。

[0029] 退火任选在惰性气氛中进行,以形成均匀的金属-半导体合金涂层。例如,如果在硅上沉积镍的实施例中,退火气氛包含过多的氧气,则在退火步骤中,沉积的镍会被转化为氧化镍,而不是转化为硅化镍。Waidmann 等在“微电子工程 (Microelectronic Engineering)”第 83 卷,第 11-12 期,第 2282-2286 页中揭示了一些用来获得具有良好导电性和良好合金均匀性的硅化镍层的退火条件。在一个实施例中,可以在大约 500°C 的温度下使用快速热退火工艺进行退火。不同的退火条件会由于形成不同的合金组成,因此会提供具有不同导电性的硅化物。可以通过改变退火的温度和时间,对退火条件进行调节,从而

得到特定的导电性。

[0030] 在某些情况下,例如当由于工艺时间的限制而需要退火循环较短的时候,可以对退火条件进行设计,使得并非所有的沉积的金属都转化为金属-半导体合金。过量的金属会阻碍金属-半导体合金以及半导体材料的锂化。在此情况下,可以使用能够选择性蚀刻金属而不会蚀刻金属-半导体合金的溶液,蚀刻除去未转化为金属-半导体合金的过量的金属。例如,过氧化氢中的硫酸溶液可以选择性地蚀刻镍而不蚀刻硅化镍。

[0031] 在本发明方法的一个实施方式中,与阳极材料接触的溶液包含约 0.02-0.5M 的硫酸镍形式的 Ni^{2+} , 约 0.5-5M 的 NH_4F 形式的氟化物, pH 值约为 8-10; 温度约为 50-98°C。

[0032] 在本发明方法的另一个实施方式中,与阳极材料接触的溶液包含约 0.02-0.5M 的硫酸镍形式的 Ni^{2+} , 约 0.5-5M 的 H_2O_2 形式的过氧化物, pH 值约为 8-10; 温度约为 50-98°C。

[0033] 本发明的方法用来制备具有均匀的金属-半导体合金层的阳极材料。通过本发明方法制备的阳极上的金属-半导体合金层优选是硅化镍。也可以在通过本发明方法制备的阳极上使用的其它金属包括铜和钴之类的其它贱金属,或银、金、铂、钯或铑之类的贵金属。较佳的是,本发明的方法制备的阳极上的金属-半导体合金的厚度约为 100 纳米至 3 微米。

[0034] 可以使用由本发明方法制备的阳极材料制造非水性电解质二次电池。通过将本发明的阳极与阴极和电解质按照本领域已知的平面结构或三维结构结合起来,形成电池。例如参见 Long 等的“三维电池结构 (Three-Dimensional Battery Architectures)”, *Chemical Reviews*, 2004, 104, 4463-4492。本发明的非水性电解质二次电池可以是锂离子电池, 钠离子电池, 钾离子电池或其它种类的非水性电解质二次电池。所述非水性电解质二次电池包括由具有金属-半导体合金层的阳极材料形成的阳极、阴极、以及非水性电解质。

[0035] 在另一个实施方式中,本发明涉及一种用来形成包括金属-半导体合金层的阳极的方法,所述方法包括以下步骤:制得包含半导体材料的颗粒阳极材料;使得所述颗粒阳极材料与包含金属离子的金属离子溶液以及包含溶解组分的置换溶液接触,所述溶解组分用来溶解所述颗粒阳极材料中的半导体材料的部分;从所述颗粒阳极材料溶解一部分所述半导体材料;通过所述半导体的溶解产生的电子将所述金属离子还原成金属;在所述颗粒阳极材料上沉积所述金属;对所述颗粒阳极材料进行成形;对所述颗粒阳极材料进行烧结,使得所述颗粒阳极材料聚结。所述半导体材料、金属、以及溶解组分与本申请前文所述的那些相同。所述方法任选地包括以下步骤:在对所述颗粒阳极材料进行成形之前,对所述颗粒阳极材料和沉积的金属进行退火,形成金属-半导体合金层。

[0036] 在另一个实施方式中,本发明涉及一种用来形成包括金属-半导体合金层的阳极的方法,所述方法包括以下步骤:制得包含半导体材料的颗粒阳极材料;对所述颗粒阳极材料进行成形;使得所述颗粒阳极材料与包含金属离子的金属离子溶液以及包含溶解组分的置换溶液接触,所述溶解组分用来溶解所述颗粒阳极材料中的半导体材料的部分;从所述颗粒阳极材料溶解一部分所述半导体材料;通过所述半导体的溶解产生的电子将所述金属离子还原成金属;在所述颗粒阳极材料上沉积所述金属;对所述颗粒阳极材料进行烧结,使得所述颗粒阳极材料聚结。所述半导体材料、金属、以及溶解组分与本申请前文所述的那些相同。

[0037] 在本发明中,对含半导体的阳极颗粒涂覆金属或金属-半导体合金,然后进行成形和烧结,形成阳极。通过该方法形成的阳极具有上文所述的金属-半导体合金层的优点,

而且具有足够的孔隙率,形成了提高的表面积,用于与来自非水性电解质二次电池的电解质的离子反应。所述增大的与电解质的接触面积使得活性半导体阳极材料具有极高的重量分数。对半导体阳极材料的涂覆颗粒进行烧结的步骤包括在远低于半导体材料熔点的温度下加热所述涂覆的材料,直至所述颗粒互相粘附。对所述颗粒进行烧结的操作可以在涂覆的颗粒被退火以形成金属-半导体合金的操作之后进行,或者退火与烧结步骤可以同时进行。

[0038] 图 3 显示了在涂覆的金属-半导体合金层 31 之内的半导体颗粒 30。图 4 显示了在集流器 40 上形成的烧结的半导体颗粒的层 41,其浸没在包含离子的电解质 43 中,作为电池的部件。由于半导体颗粒 45 上的金属-半导体合金涂层 44 是导电的,因此烧结的颗粒互相电连接,并且与集流器电连接。这为在烧结的半导体颗粒层 41 上电荷分布均匀创造条件。由于烧结的半导体颗粒的层 41 是多孔的,所述层 41 具有增大的表面积用来与电解质 43 接触。

[0039] 图 5 显示了使用具有金属-半导体层的烧结的半导体颗粒的柱 51 的阳极。所述柱 51 在集电器 50 上形成。图 6A 至 6D 显示了可以由具有金属-半导体合金层的烧结的半导体颗粒形成很多种其它的阳极结构 60。在图 6A-6D 中显示了可以与电池中的阳极结构 60 一起使用的阴极结构 61。

[0040] 可以使用模具对具有金属-半导体合金层的颗粒阳极材料进行成形,或者将其涂覆在一定的结构上。可以使用常规的方法,例如逆转辊,或者使用更高级的技术,例如电泳沉积完成涂覆。

[0041] 较佳的是,所述半导体阳极材料上的金属-半导体层厚到足以提供颗粒的粘合性和内聚力,但是又要薄到不控制电极的电化学性能。在一个实施方式中,所述金属-半导体合金涂层约占颗粒总体积的 0.1-5%,而所述颗粒的直径可以约为 0.001-100 微米。所述颗粒可以具有很多种形状,包括薄片状和棒状。由于颗粒形状可以是不规则的,所以颗粒的直径定义为从颗粒的一点到另一点的最长距离。

[0042] 本发明的一个实施方式包括涂覆有烧结的硅颗粒的镍箔或网。

[0043] 可以使用由本发明方法制备的阳极材料制造非水性电解质二次电池。本发明的非水性电解质二次电池可以是锂离子电池,钠离子电池,钾离子电池或其它种类的非水性电解质二次电池。所述非水性电解质二次电池包括具有金属-半导体合金层的阳极、阴极、以及非水性电解质。

[0044] 以下实施例进一步说明本发明。这些实施例仅仅用来举例说明本发明,而不会构成限制。

实施例

[0045] 实施例 1:在颗粒阳极材料上进行浸没镍沉积

[0046] 2 克粉末状的硅颗粒样品(-325 目)在包含 0.1M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 5M NH_4F 的 50 毫升溶液中浸渍 30 秒。所述溶液的 pH 值保持在 8.5,工作温度为 85°C。用置于布氏漏斗中的滤纸上的粉末进行沉积。在沉积的过程中观察到剧烈的气泡,表明发生了镍置换反应。通过在布氏漏斗上施加真空,排出溶液。样品用去离子水淋洗 10 分钟,以除去痕量的盐污染物。收集粉末,在空气中,在 80°C 下干燥 12 小时。然后,粉末在 H_2/N_2 气氛中,在 550°C 的最

高温下退火 2 小时（包括加热和冷却时间），形成硅化物。

[0047] 制得的阳极材料进行 100 次可逆的循环，硅的等效值 (silicon equivalent) 超过 1200mAh/克，该 100 次循环的平均库仑效率为 99.8%。这与仅仅使用硅粉的情况形成对比，在单独使用硅粉的情况下，在第 10 次充-放电循环时，硅容量已经降至小于 330mAh/克。

[0048] 实施例 2：在颗粒阳极材料上进行浸没镍沉积

[0049] 2 克粉末状的硅颗粒样品（-325 目）在包含 0.1M NiSO₄·6H₂O 和 5M NH₄F 的 50 毫升溶液中浸渍 30 秒。所述溶液的 pH 值保持在 8.5，工作温度为 85℃。用置于布氏漏斗中的滤纸上的粉末进行沉积。在沉积的过程中观察到剧烈的气泡，表明发生了镍置换反应。通过在布氏漏斗上施加真空，排出溶液。样品用去离子水淋洗 10 分钟，以除去痕量的盐污染物。收集粉末，在空气中，在 80℃ 下干燥 12 小时。然后，粉末在 H₂/N₂ 气氛中，在 550℃ 的最高温度下退火 2 小时（包括加热和冷却时间），形成硅化物。

[0050] 制得的粉末在 70℃ 下，在 10ml H₂SO₄+40 毫升 3% H₂O₂ 的溶液中浸渍 3 分钟，以除去任何过量的镍，留下硅化物。

[0051] 实施例 3：涂覆硅化镍的硅颗粒网的烧结

[0052] 将根据实施例 2 制备的由涂覆硅化镍的颗粒组成的粉末分散在包含羧甲基纤维素的水溶液中，涂覆在镍网上。涂覆的网进行干燥以除去水，然后在氩气气氛下加热至 1000℃，使得涂覆硅化镍的颗粒互相烧结，以及烧结在镍网上。制得的烧结的电极在锂离子电池中用作阳极。

[0053] 实施例 4：涂覆镍的硅颗粒网的烧结

[0054] 2 克粉末状的硅颗粒样品（-325 目）在包含 0.1M NiSO₄·6H₂O 和 5M NH₄F 的 50 毫升溶液中浸渍 30 秒。所述溶液的 pH 值保持在 8.5，工作温度为 85℃。用置于布氏漏斗中的滤纸上的粉末进行沉积。在沉积的过程中观察到剧烈的气泡，表明发生了镍置换反应。通过在布氏漏斗上施加真空，排出溶液。样品用去离子水淋洗 10 分钟，以除去痕量的盐污染物。所述粉末分散在包含羧甲基纤维素的水溶液中，涂覆在镍网上。涂覆的网进行干燥以除去水，然后在氩气气氛下加热至 1000℃，由此在硅颗粒上形成硅化镍涂层的同时使得涂覆了硅化镍的颗粒互相烧结，以及烧结在镍网上。制得的烧结的电极在锂离子电池中用作阳极。

[0055] 实施例 5：涂覆有硅颗粒、然后涂覆了镍的网的烧结

[0056] 将第一硅颗粒分散在包含羧甲基纤维素的水溶液中，涂覆在镍网上。采用浸渍置换涂覆工艺，对所得的包括硅颗粒的网涂覆镍。涂覆的网进行干燥以除去水，然后在氩气气氛下加热至 1000℃，由此在硅颗粒上形成硅化镍涂层的同时使得涂覆了硅化镍的颗粒互相烧结，以及烧结在镍网上。制得的烧结的电极在非水性电解质电池中用作阳极。

[0057] 尽管关于特别优选的实施方式描述了本发明，但应该理解在不偏离本发明的范围的情况下可作出各种改进。

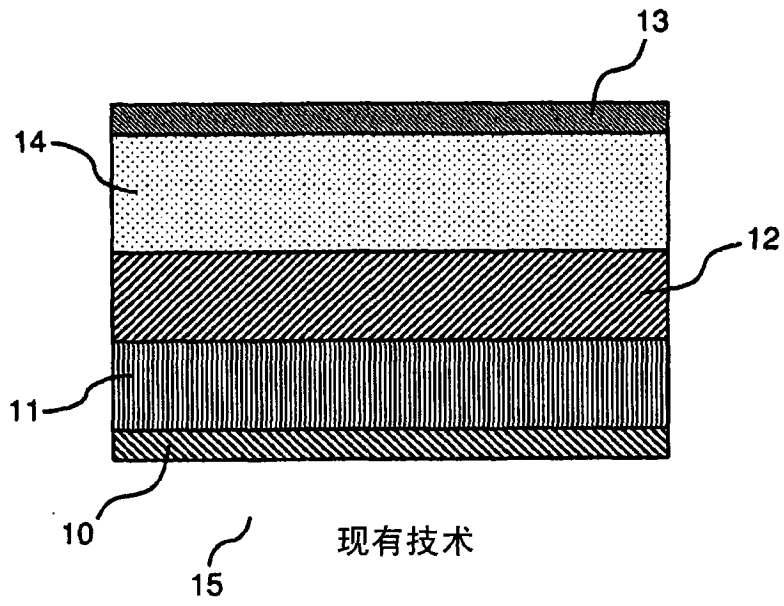


图 1

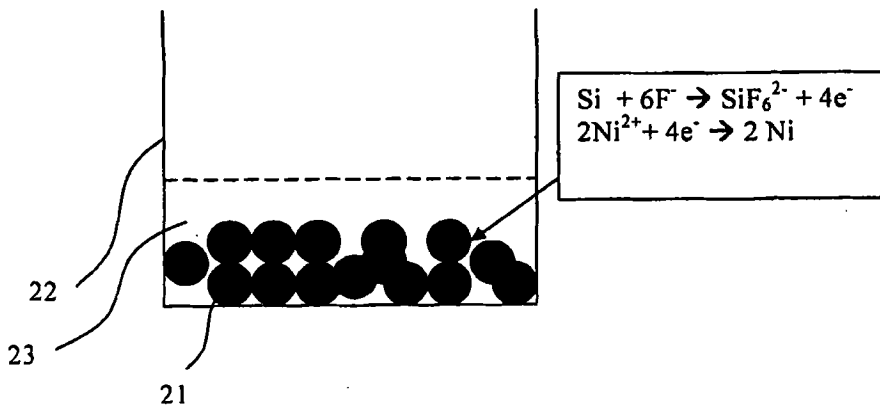


图 2

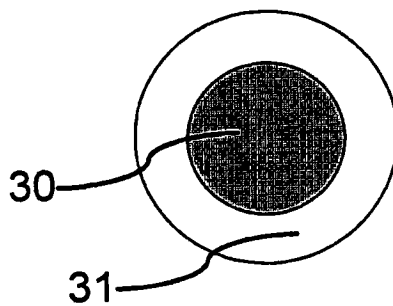


图 3

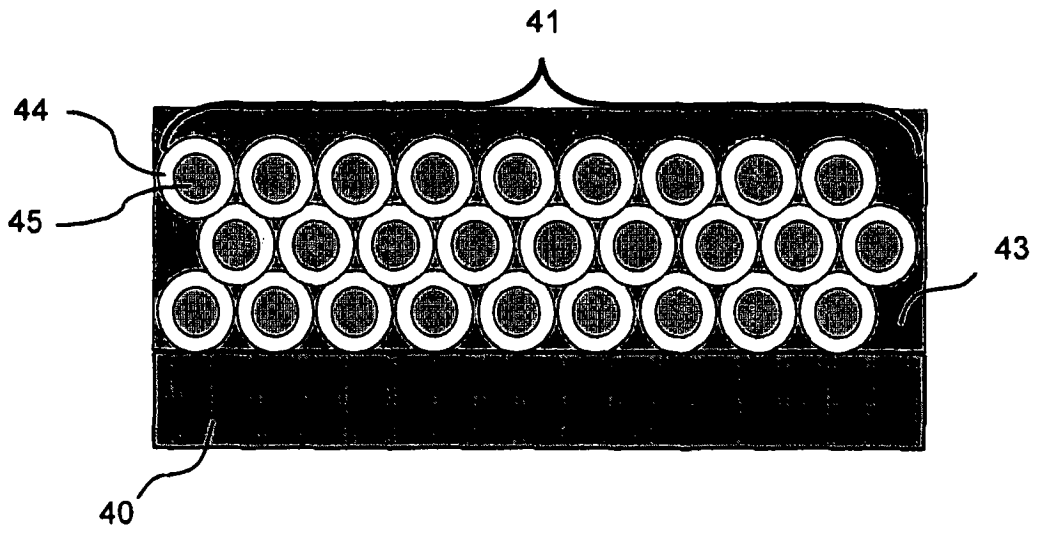


图 4

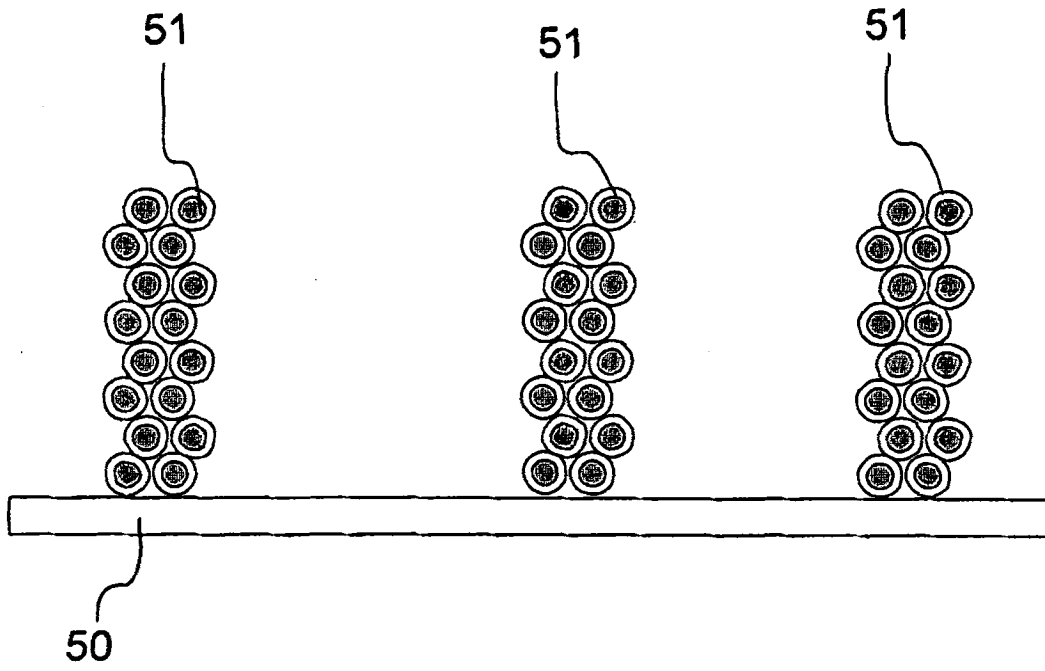


图 5

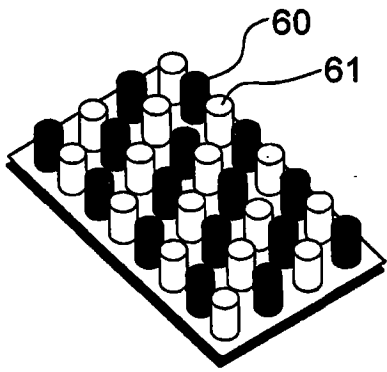


图 6A

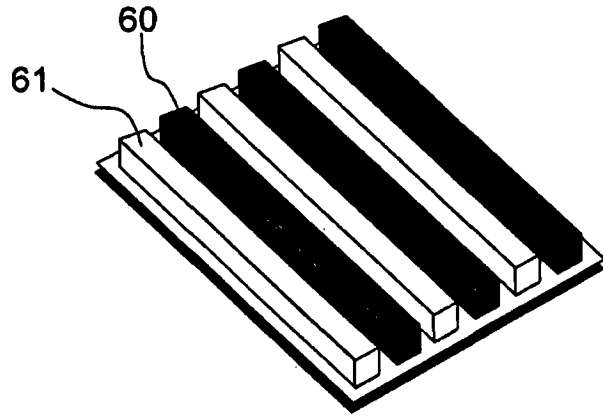


图 6B

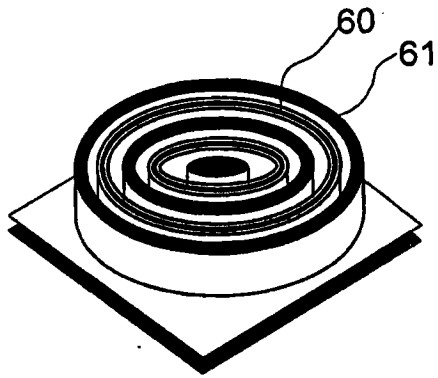


图 6C

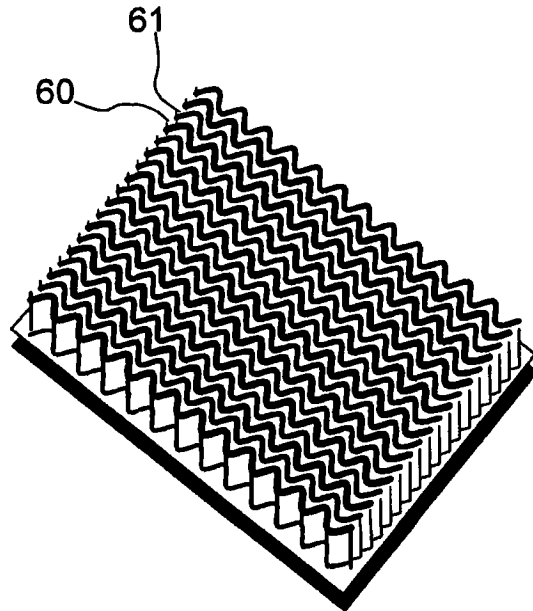


图 6D