



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(52) СПК  
*B29C 70/00 (2021.02); H01M 4/02 (2021.02)*

(21)(22) Заявка: **2020124761, 27.07.2020**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**27.07.2020**

Дата регистрации:  
**28.10.2021**

Приоритет(ы):  
(30) Конвенционный приоритет:  
**05.08.2019 TW 108127691**

(45) Опубликовано: **28.10.2021** Бюл. № 31

Адрес для переписки:  
**125008, Москва, проезд Черепановых,36,8,  
Ефимов Игорь Дмитриевич**

(72) Автор(ы):  
**Сзу-Нан Йанг (TW)**

(73) Патентообладатель(и):  
**ПРОЛОДЖИУМ ТЕКНОЛОДЖИ КО.,  
ЛТД. (TW),  
Пролоджиум Холдинг Инк. (KY)**

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: **US 20160006027 A1, 07.01.2016. US  
20170033357 A1, 02.02.2017. RU 2326468 C1,  
10.06.2008. RU 2672556 C2, 16.11.2018. RU  
2304324 C2, 10.08.2007.**

**(54) КОМПОЗИТНЫЙ СЛОЙ ШАРИКОВ ИЗ АКТИВНОГО МАТЕРИАЛА**

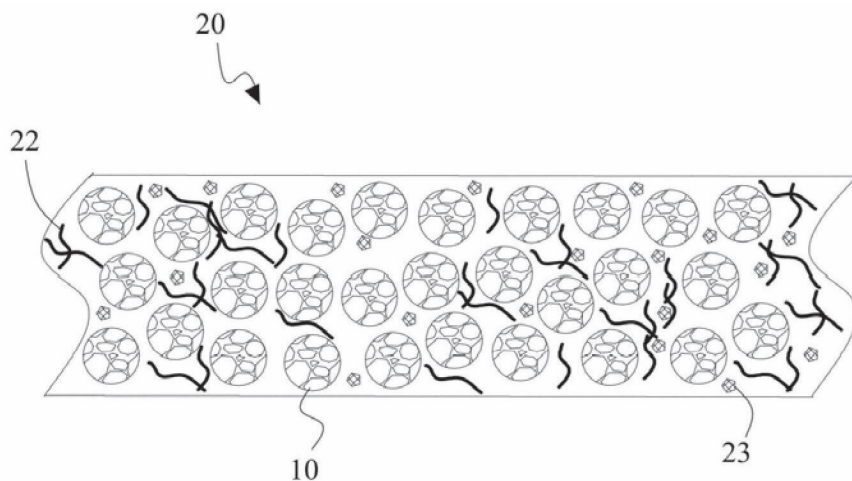
(57) Реферат:

Изобретение относится к композитному слою для электрохимического устройства, в частности к композитному слою с шариками из активного материала, которые сформированы из активных материалов с большим изменением объема во время электрохимических реакций. Композитный слой содержит множество шариков из активного материала, каждый из шариков активного материала включает в себя множество частиц первого активного материала, первый электропроводящий материал и внутреннее связующее вещество, причем частицы первого активного материала и первый электропроводящий материал склеены внутренним связующим веществом, где изменение объема частиц первого активного материала во время процессов зарядки и разрядки составляет от 15% до 400%; причем частицы первого активного материала являются частицами активного материала на основе кремния или литий-никель-марганцевого кобальта (NMC), и частицы активного материала на основе кремния включают в себя весь активный материал,

содержащий кремний, такой как элементарный кремний или оксид кремния (SiOx); второй электропроводящий материал, расположенный снаружи шариков из активного материала; и внешнее связующее вещество, склеивающее шарики из активного материала и второй электропроводящий материал. Причем эластичность внутреннего связующего вещества меньше, чем эластичность внешнего связующего вещества, внутреннее связующее вещество включает сшитый полимер, который выбирается из полиимида (PI), акриловой смолы, эпоксидной смолы или их сочетаний, и внешнее связующее вещество включает линейный полимер, который выбирается из поливинилиденфторида (PVDF), поливинилиденфторида гексафторпропилена (PVDF-HFP), стирол-бутадиена (SBR), натрий-карбоксиметилцеллюлозы (CMC) или их сочетаний. При этом объемное содержание первого электропроводящего материала в шариках из активного материала больше, чем объемное содержание второго электропроводящего материала в общем объеме

композитного слоя, кроме шариков из активного материала. Техническим результатом предлагаемого изобретения является то, что при условии сохранения соотношения электропроводящих материалов и связующего вещества, объемное расширение частиц активного

материала можно эффективно контролировать во время процессов зарядки и разрядки, а также решение проблем пустот и сохранение гибкости композитного слоя и улучшение удельной емкости, электропроводности и ионной проводимости. 11 з.п. ф-лы, 4 ил., 1 табл.



ФИГ. 1

RU 2758366 C1

RU 2758366 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*B29C 70/00* (2006.01)  
*H01M 4/02* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*B29C 70/00 (2021.02); H01M 4/02 (2021.02)*

(21)(22) Application: **2020124761, 27.07.2020**

(24) Effective date for property rights:  
**27.07.2020**

Registration date:  
**28.10.2021**

Priority:

(30) Convention priority:  
**05.08.2019 TW 108127691**

(45) Date of publication: **28.10.2021 Bull. № 31**

Mail address:  
**125008, Moskva, proezd Cherepanovykh,36,8,  
Efimov Igor Dmitrievich**

(72) Inventor(s):  
**Szu-Nan Yang (TW)**

(73) Proprietor(s):  
**PROLOGIUM TECHNOLOGY CO., LTD.  
(TW),  
Prologium Holding Inc. (KY)**

(54) **COMPOSITE LAYER OF BALLS MADE OF AN ACTIVE MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: composite materials.

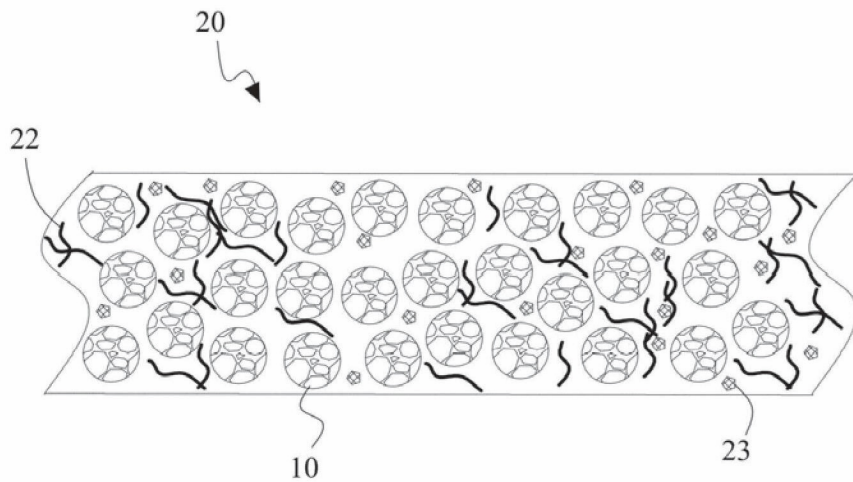
SUBSTANCE: invention relates to a composite layer for an electrochemical apparatus, in particular, to a composite layer with balls made of an active material, formed from active materials with a large change in the volume during electrochemical reactions. The composite layer comprises multiple balls made of an active material, each of the balls made of an active material includes multiple particles of a first active material, a first electrically conductive material and an internal binder, wherein the particles of the first active material and the first electrically conductive material are adhered by an internal binder, wherein the change in the volume of particles of the first active material during charging and discharging processes is in the range from 15% to 400%; wherein the particles of the first active material are particles of an active material based on silicon or lithium-nickel-manganese cobalt (NMC), and the particles of an active material based on silicon include the entire active material containing silicon, such as elemental silicon or silicon oxide (SiO<sub>x</sub>); a second electrically conductive material located outside of the balls made of an active material; and an external binder

adherein the balls made of an active material and the second electrically conductive material. The elasticity of the internal binder is therein less than the elasticity of the external binder, the internal binder includes a cross-linked polymer selected from polyimide (PI), acrylic resin, epoxy resin or combinations thereof, and the external binder includes a linear polymer selected from polyvinylidene fluoride (PVDF), polyvinylidene fluoride hexafluoropropylene (PVDF-HFP), styrene-butadiene (SBR), sodium- carboxymethylcellulose (CMC) or combinations thereof. The volume content of the first electrically conductive material in the balls made of an active material is therein greater than the volume content of the second electrically conductive material in the total volume of the composite layer, excluding the balls made of an active material.

EFFECT: provided that the ratio of the electrically conductive materials and the binder is maintained, the volume expansion of particles of the active material can be effectively controlled during charging and discharging processes, the problems of voids are solved, the flexibility of the composite layer is maintained and the specific capacitance, electrical conductivity and ion

conductivity are improved.

12 cl, 4 dwg, 1 tbl



ФИГ. 1

R U 2 7 5 8 3 6 6 C 1

R U 2 7 5 8 3 6 6 C 1

## ПЕРЕКРЕСТНЫЕ ССЫЛКИ НА СВЯЗАННЫЕ ЗАЯВКИ

Данная заявка испрашивает приоритет по заявке на патент Тайваня 108127691, поданной в Тайваньское патентное ведомство 5 августа 2019 г., полное содержание которой включено в настоящий документ посредством ссылки.

### 5 Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к композитному слою для электрохимического устройства, в частности к композитному слою с шариками из активного материала, которые сформированы из активных материалов с большим изменением объема во время электрохимических реакций.

### 10 Предшествующий уровень техники

Теоретическая емкость обычных графит-углеродных материалов отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов составляет всего 372 мАч/г, что ограничивает возможности улучшения плотности энергии таких аккумуляторов. Современные исследования сфокусированы на кремнии, имеющем емкость до 4200 мАч/г.

15 Однако, когда в качестве отрицательного электрода используется элементарный кремний, во время процессов зарядки и разрядки может происходить большое (до 300%) изменение объема, что может легко привести к образованию пустотной границы между электролитом и молекулярным кремнием, что вызовет постоянное снижение производительности электрода. Возможные проблемы, вызванные образованием

20 пустотной границы, могут включать:

а. Уменьшение электронной проводимости: расширение кремния разъединяет контакты электропроводящих материалов; и

б. Уменьшение ионной проводимости: независимо от того, является электролит твердым или жидким, из-за пустотной зоны, образованной расширением кремния, расстояние переноса ионов увеличивается или контактное сопротивление границы существенно возрастает.

25

В настоящее время наиболее распространенным способом реализации кремниевого отрицательного электрода является смешивание кремниевого материала и графитового материала (5-10% кремниевого материала плюс 95-90% графитового материала). Затем

30 добавляют электропроводящий материал и связующее вещество для формирования слоя отрицательного электрода из смешанного кремний-графитового покрытия толщиной около 80-85 микрон. Вышеупомянутое соотношение кремниевого материала можно изменять в соответствии с требуемой плотностью энергии, а толщину также можно менять в соответствии с процессом нанесения покрытия.

35 Теоретически, чтобы эффективно контролировать изменение объема кремниевых материалов и уменьшить образуемые этим изменением объема пустоты и связанные с этим проблемы, для создания сильной адгезии используется жесткое связующее вещество, такое как сшитый полимер. Следовательно, изменение объема кремниевых материалов во время процессов зарядки и разрядки будет контролироваться. Однако, чтобы

40 увеличить емкость, количество электропроводящего материала и связующего вещества не должно быть слишком большим, а пропорция активного материала может быть максимально увеличена. Кроме того, чтобы облегчить нанесение покрытия на большую площадь, доля жесткого связующего вещества не должна быть слишком высокой. Такие материалы сделают электродный слой хрупким и легко растрескивающимся, что

45 со временем приведет к короткому замыканию.

Кроме того, чем большее количество жесткого связующего вещества добавляется, тем больше увеличивается толщина электродного слоя. Он будет легче растрескиваться и труднее будет выполнить толстое покрытие. Следовательно, на практике сложно

эффективно контролировать возникающие проблемы, вызванные пустотами с жестким связующим веществом. Все это приводит к снижению электропроводности и ионной проводимости.

Патент США № 8,263,265 использует способ редукции, такой как уменьшение диоксида кремния с помощью металлического магния. Затем проводят подкисление для удаления оксида магния и образования пористого углерод-кремниевый композита, который служит активным материалом отрицательного электрода. Следовательно, достигается высокая емкость и отличная степень сохранения емкости. Однако в этом патенте в основном используются пористые композиты для поглощения объемного расширения кремниевый материал. Хотя они и могут частично справиться с проблемой пустот, они все равно не могут эффективно контролироваться и полностью преодолевать проблемы.

Следовательно, данное изобретение для преодоления обычных недостатков предлагает совершенно новый композитный слой шариков из активного материала.

### СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Задачей данного изобретения является создание композитного слоя шариков из активного материала для преодоления вышеуказанных недостатков. Более высокое соотношение жесткого связующего вещества используется для образования шариков из активного материала. Следовательно, большое изменение объема активного материала во время процессов зарядки и разрядки эффективно контролируется, и проблема пустот и связанные с ними проблемы могут быть решены.

Также еще одной целью данного изобретения является создание композитного слоя шариков из активного материала, который включает в себя внутреннее связующее вещество с высоким сопротивлением расширению внутри шариков из активного материала и внешнее связующее вещество с более высокой эластичностью снаружи шариков из активного материала. Следовательно, в случае регулирования объемного расширения частиц активного материала эластичность композитного слоя сохраняется, а такие показатели, как удельная емкость, электрическая проводимость и ионная проводимость – улучшаются. Для реализации вышеупомянутых преимуществ настоящее изобретение раскрывает композитный слой шариков из активного материала, который включает в себя множество шариков из активного материала, а также второй электропроводящий материал и внешнее связующее вещество, расположенные снаружи шариков из активного материала. Внешнее связующее вещество склеивает шарики активного материала и второй электропроводящий материал. Шарики из активного материала включают в себя множество частиц первого активного материала, первый электропроводящий материал и внутреннее связующее вещество. Эластичность внутреннего связующего вещества меньше, чем эластичность внешнего связующего вещества, и объемное содержание первого электропроводящего материала внутри шариков активного материала больше, чем объемное содержание второго электропроводящего материала в общем объеме, кроме шариков из активного материала. Существенное изменение объема частиц активного материала во время процессов зарядки и разрядки эффективно контролируется различной эластичностью внутреннего связующего вещества и внешнего связующего вещества в соответствии с настоящим изобретением. Проблема пустот и связанные с ними проблемы могут быть решены, а эластичность композитного слоя сохраняется. Кроме того, шарики из активного материала по данному изобретению включают в себя множество частиц второго активного материала с характеристикой материала, отличной от характеристики материала частиц первого активного материала. Кроме того, композитный слой шариков

из активного материала по настоящему изобретению дополнительно включает частицы третьего активного материала внутри шариков из активного материала. Частицы третьего активного материала имеют характеристики материала, отличные от характеристик материала частиц первого активного материала.

5 Дальнейший объем применимости настоящего изобретения станет очевидным из подробного описания, приведенного ниже. Однако следует понимать, что подробное описание и конкретные примеры, хотя и указывают предпочтительные варианты осуществления изобретения, даны только в качестве иллюстрации, поскольку различные изменения и модификации в пределах сущности и объема изобретения станут очевидными  
10 для специалистов в данной области техники из этого подробного описания.

#### **КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ**

Настоящее изобретение станет более понятным из подробного описания, приведенного ниже только для иллюстрации, и, таким образом, не ограничивающего  
15 настоящее изобретение, в котором:

На Фиг. 1 показана принципиальная схема композитного слоя шариков из активного  
материала по настоящему изобретению.

Фиг. 2 представляет собой принципиальную схему шарика из активного материала  
по данному изобретению.

Фиг. 3 - принципиальная схема другого варианта осуществления шарика из активного  
20 материала по данному изобретению.

Фиг. 4 - принципиальная схема другого варианта осуществления композитного слоя  
шариков из активного материала по данному изобретению.

#### **ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Пожалуйста, обратитесь к фигурам 1 и 2, которые являются принципиальной схемой  
25 композитного слоя шариков из активного материала в соответствии с данным изобретением и схемой шарика из активного материала в соответствии с данным изобретением, соответственно. Композитный слой шариков из активного материала  
20 по настоящему изобретению состоит из предварительно сформированных шариков из активного материала 10, внешнего связующего вещества 23 и второго  
30 электропроводящего материала 22.

Предварительно сформированный шарик из активного материала 10 включает в  
себя множество частиц первого активного материала 11, первый электропроводящий  
материал 12 и внутреннее связующее вещество 13. Средний диаметр частиц D50 частиц  
35 первого активного материала 11 не превышает 60% диаметра шарика из активного материала 10. Например, если диаметр шарика из активного материала 10 составляет 50-60 микрон, то средний диаметр частиц D50 частиц первого активного материала 11 будет составлять 30-36 микрон. Частицы первого активного материала 11 являются частицами активного материала с большим изменением объема во время  
реакций извлечения и введения. Изменение объема частиц первого активного материала  
40 11 во время процессов зарядки и разрядки составляет от 15% до 400%. Например, частицы первого активного материала 11 могут быть выбраны из частиц активного материала на основе кремния с изменением объема более чем на 200% или литий-никель-марганцевого кобальта (NMC). Частицы активного материала на основе кремния  
включают в себя весь активный материал, содержащий кремний, такой как элементарный  
45 кремний или оксид кремния (SiO<sub>x</sub>). Частицы первого активного материала 11, первый электропроводящий материал 12 и внутреннее связующее вещество 13 смешиваются для образования шарика из активного материала 10 со средним диаметром частиц D50, не превышающим 70% толщины слоя композитного электрода. Шарик из активного

материала 10 предварительно формируется таким образом, чтобы он имел сферическую форму. В последующем описании композитный слой шариков из активного материала может представлять собой электродный слой. Следует подчеркнуть, что шарики из активного материала 10 изготавливаются путем группировки или дробления и смешивания посредством обработки шаровой мельницей. Поэтому так называемые сферы являются только примерами и не ограничиваются строго сферической формой, и сферы могут иметь не только идеальное круглое сечение или правильную сферическую форму. Трехмерная форма любой сферы, приближенной сферы или другой несферы должна также быть включена в объем изобретения. Внутреннее связующее вещество 13 главным образом включает в себя сшитый полимер, то есть содержание сшитого полимера в объемном процентном соотношении внутреннего связующего вещества является самым высоким. Например, объемное содержание сшитого полимера в первом связующем веществе составляет более 70%. Кроме того, при более высокой пропорции первого электропроводящего материала 12 и внутреннего связующего вещества 13 он может обеспечить достаточно высокое усилие ограничения расширения и электропроводность. В обычном электродном слое (в примере, где кремний и/или оксид кремния (Si/SiO<sub>x</sub>) и графит непосредственно смешаны), объемное содержание электропроводящего материала составляет около 5%, связующего вещества – около 7%, а объемное содержание активных материалов, включая кремний и/или оксид кремния (Si/SiO<sub>x</sub>) и графит, составляет около 88%. Однако в этом изобретении объемное содержание первого электропроводящего материала 12 в шариках из активного материала 10 составляет от 7% до 10%, а объемное содержание внутреннего связующего вещества 13 в шариках из активного материала 10 составляет от 10% до 15%. Следовательно, с большим количеством внутреннего связующего вещества 13, основным компонентом которого является связующее вещество с меньшей эластичностью (также называемое жестким связующим веществом), такое как сшитый полимер, оно может значительно увеличить силу ограничения расширения для эффективного управления существенным изменением объема активных материалов в процессе зарядки и разрядки. С другой стороны, внутреннее связующее вещество 13 может также включать связующее вещество с большей эластичностью, такое как линейный полимер. Внутреннее связующее вещество 13 может иметь 10% линейного полимера и 90% сшитого полимера в объемном процентном соотношении. Это означает, что объемное содержание линейного полимера слоя внутреннего связующего вещества 13 меньше, чем объемное содержание сшитого полимера внутреннего связующего вещества 13.

Первый электропроводящий материал 12 может включать искусственный графит, технический углерод, ацетиленовую сажу, графен, углеродные нанотрубки, углеродное волокно, выращенное из паровой фазы (VGCF), или их комбинацию. Внутреннее связующее вещество 13 представляет собой в основном сшитый полимер с сильной физической или химической адгезией и с меньшей эластичностью. Например, внутреннее связующее вещество 13 может также иметь хорошего донора электронов с кислотным радикалом, включая полиимид (PI), акриловую смолу, эпоксидную смолу или их сочетания. При вышеупомянутом большем количестве связующего вещества внутреннее связующее вещество 13 с высокой жесткостью может быть использовано для ограничения частиц активного материала 11, чтобы контролировать масштаб расширения частиц активного материала после зарядки и разрядки. Следовательно, не подлежащую устранению пустую зону можно будет контролировать или же ее появления удастся избежать.

Пожалуйста, обратитесь к фигуре 3, на которой изображено множество частиц

второго активного материала 21, добавленных в шарики активного материала 10. Характеристики материала частиц второго активного материала 21 отличаются от характеристик материала частиц первого активного материала 11. Например, частицы второго активного материала 21

5 могут быть выбраны из активных материалов, которые также имеют хорошую электропроводность, таких как графит. Благодаря тому, что графит обладает более высокой электропроводностью, количество используемого первого электропроводящего материала 12 может быть уменьшено для повышения плотности энергии. Большее количество жесткого внутреннего связующего вещества 13, то есть связующего вещества с меньшей эластичностью, и первого электропроводящего материала 12 уменьшит способность композитного слоя к изгибу, а также ограничит уменьшение соотношения оставшихся активных материалов. Следовательно, удельная емкость будет уменьшена. Однако шарики из активного материала 10 по настоящему изобретению являются только частью активных материалов в структуре электродного слоя, и они не будут вызывать таких проблем, то есть эти дефекты не будут влиять на структуру электродного слоя по настоящему изобретению, которая будет подробно описана ниже.

Чтобы более четко описать вышеупомянутые шарики из активного материала 10, последующее описание иллюстрирует только один возможный процесс их изготовления.

Частицы активного материала 11, первый электропроводящий материал 12 и внутреннее связующее вещество 13 смешивают с растворителем и затем наносят на временную подложку. Временная подложка удаляется после последовательной сушки и удаления растворителя. И затем путем дробления и использования шаровой мельницы можно получить шарики из активного материала 10 со средним диаметром частиц D50, не превышающим 70% толщины слоя композитного электрода. В следующем описании композитный слой шариков из активного материала представляет собой электродный слой. Пожалуйста, обратитесь к фигуре 1. Вышеупомянутые шарики из активного материала 10 и внешнее связующее вещество 23 могут быть смешаны для образования композитного слоя шариков из активного материала 20, который служит в качестве слоя электрохимического электрода, такого как отрицательный электрод. Средний диаметр частиц D50 шариков из активного материала 10 не превышает 70% толщины электродного слоя. Например, когда толщина электродного слоя составляет 90 микрометров, средний диаметр частиц D50 шариков из активного материала 10 не превышает 72 микрометра. Кроме того, эластичность внутреннего связующего вещества 13 отличается от эластичности внешнего связующего вещества 23. Эластичность внешнего связующего вещества 23 выше, чем эластичность внутреннего связующего вещества 13. То есть доля линейного полимера с лучшей эластичностью во внешнем связующем веществе 23 выше, чем доля линейного полимера во внутреннем связующем веществе 13. Линейный полимер с лучшей эластичностью внешнего связующего вещества 23 выбирается из поливинилиденфторида (PVDF), поливинилиденфторида гексафторпропилена (PVDF-HFP), стирол-бутадиена (SBR), натрий-карбоксиметилцеллюлозы (СМС) или их сочетаний.

Кроме того, обратитесь, пожалуйста, к фигуре 4. Композитный слой из шариков активного материала 20 дополнительно включает в себя множество частиц третьего активного материала 24 и второго электропроводящего материала 22. Характеристики материала частиц третьего активного материала 24, который может представлять собой углеродный материал, такой как графит, отличаются от характеристик материала частиц первого активного материала 11. Второй электропроводящий материал 22 может включать в себя искусственный графит, технический углерод, ацетиленовую сажу,

графен, углеродные нанотрубки, углеродное волокно, выращенное из паровой фазы (VGCF) или их сочетания.

5 Состав первого электропроводящего материала 12 и второго электропроводящего материала 22 может быть одинаковым или различным. Например, объемный процент второго электропроводящего материала 22 составляет 1-1,5%, а объемный процент внешнего связующего вещества 23 - 2-4%. Частицы третьего активного материала 24 и частицы второго активного материала 21 могут быть выбраны из одинаковых или различных материалов.

10 Конечно, и внутреннее связующее вещество 13, и внешнее связующее вещество 23 могут содержать и жесткое связующее вещество (сшитый полимер) и линейный полимер с лучшей эластичностью, но в разной пропорции. Например, объемный процент сшитого полимера во внутреннем связующем веществе 13 больше, чем линейного полимера, а объемный процент линейного полимера во внешнем связующем веществе 23 больше, чем сшитого полимера. Сравнивая внутреннее связующее вещество 13 и внешнее  
15 связующее вещество 23, объемная доля линейного полимера во внешнем связующем веществе 23 больше, чем объемная доля линейного полимера во внутреннем связующем веществе 13.

Внешнее связующее вещество 23 в основном состоит из линейного полимера с лучшей эластичностью, так что общая структура электродного слоя все еще может иметь  
20 довольно хорошую гибкость. Хотя внутреннее связующее вещество 13 шариков активного материала 10 в основном состоит из жесткого связующего вещества, оно преимущественно используется для ограничения активных материалов, сформированных в сферу. Для всего электродного слоя это только внутренняя зернистая структура (средний диаметр частиц D50 шариков из активного материала 10 не превышает 70%  
25 толщины электродного слоя). Основная гибкость для всего электродного слоя все еще зависит от внешнего связующего вещества 23 (снаружи шариков из активного материала 10). Следовательно, общая структура электродного слоя все еще может иметь хорошую гибкость. Кроме того, частицы третьего активного материала 24 выбираются из графита. Из-за того, что графит обладает более высокой электропроводностью, количество  
30 используемого внешнего второго электропроводящего материала 22 может быть уменьшено для поддержания общей пропорции активных материалов. Другими словами, более высокая пропорция первого электропроводящего материала 12 сконцентрирована вблизи частиц первого активного материала 11. Для всего композитного слоя пропорция активных материалов не будет уменьшена из-за увеличения пропорции первого  
35 электропроводящего материала 12. Кроме того, в дополнение к вышеупомянутым компонентам, таким как шарики из активного материала, электропроводящие материалы, связующие вещества и т. д., оставшееся пространство в электродном слое заполнено электролитной системой. Эта электролитная система может быть твердым электролитом, жидким электролитом или их сочетанием. Соответственно, в данном  
40 изобретении композитный слой шариков из активного материала имеет разные характеристики внутри и снаружи шариков активного материала, например, различные типы внутреннего и внешнего активных материалов, различия в эластичности для внутреннего и внешнего связующих веществ, различия в пропорциях для внутренних и внешних электропроводящих материалов или даже концентрации ионов водорода во  
45 внутреннем связующем веществе отличаются от концентрации ионов водорода во внешнем связующем веществе. Например, когда частицы первого активного материала 11 в шариках активного материала 10 не являются нейтральными, то есть их рН не равен 7, можно выбрать подходящее связующее вещество на кислотной основе для его

корректировки или модификации. Например, когда частицы первого активного материала 11 являются щелочными, для внутреннего связующего вещества 13 может быть использовано кислотное связующее вещество, соответствующее этой щелочности, для получения лучшей адгезии. В то же время, для внешнего связующего вещества может быть использован нейтральный материал, чтобы избежать повреждения, такого как коррозия, на подложке, которая впоследствии наносится на композитный слой активного материала.

Следующая таблица 1 иллюстрирует отдельные данные.

	Обычный Si/SiO <sub>x</sub> , смешанный с графитом	Шарики из активного материала по данному изобретению смешанные с графитом		
		Общий композитный слой	Шарики из активного материала (100%)	Пространство снаружи шариков из активного материала (100%)
Электропроводящий материал	5%	5%	8%	2-3%
Связующее вещество	7%	7%	12%	4-5%
Активные материалы	Si/SiO <sub>x</sub> плюс графит 88%	88% Si/SiO <sub>x</sub>	80%	Графит 92%

Таблица 1

Следовательно, при условии сохранения соотношения электропроводящих материалов и связующего вещества, объемное расширение частиц активного материала можно эффективно контролировать во время процессов зарядки и разрядки. Кроме того, могут быть решены проблема пустот и связанные с ними проблемы. Также сохраняется гибкость композитного слоя, а также улучшаются удельная емкость, электропроводность и ионная проводимость.

Конечно, в приведенной выше Таблице 1 данные настоящего изобретения являются только схематической иллюстрацией и не предназначены для ограничения использования этим соотношением.

Таким образом, для описанного здесь изобретения будет очевидно, что его можно варьировать разными способами. Такие изменения не должны рассматриваться как отступление от сущности и объема изобретения, и все такие модификации, которые будут очевидны для специалиста в данной области техники, предназначены для включения в объем следующей формулы изобретения.

#### (57) Формула изобретения

1. Композитный слой шариков из активного материала для электрохимического устройства, содержащий:

множество шариков из активного материала, каждый из шариков активного материала включает в себя множество частиц первого активного материала, первый электропроводящий материал и внутреннее связующее вещество, причем частицы первого активного материала и первый электропроводящий материал склеены внутренним связующим веществом, где изменение объема частиц первого активного материала во время процессов зарядки и разрядки составляет от 15% до 400%;

причем частицы первого активного материала являются частицами активного материала на основе кремния или литий-никель-марганцевого кобальта (NMC), и частицы активного материала на основе кремния включают в себя весь активный материал, содержащий кремний, такой как элементарный кремний или оксид кремния (SiO<sub>x</sub>);

второй электропроводящий материал, расположенный снаружи шариков из активного

материала; и

внешнее связующее вещество, склеивающее шарики из активного материала и второй электропроводящий материал;

причем эластичность внутреннего связующего вещества меньше, чем эластичность внешнего связующего вещества, внутреннее связующее вещество включает сшитый полимер, который выбирается из полиимида (PI), акриловой смолы, эпоксидной смолы или их сочетаний, и внешнее связующее вещество включает линейный полимер, который выбирается из поливинилиденфторида (PVDF), поливинилиденфторида гексафторпропилена (PVDF-HFP), стирол-бутадиена (SBR), натрий-карбоксиметилцеллюлозы (СМС) или их сочетаний;

при этом объемное содержание первого электропроводящего материала в шариках из активного материала больше, чем объемное содержание второго электропроводящего материала в общем объеме композитного слоя, кроме шариков из активного материала.

2. Композитный слой шариков из активного материала для электрохимического устройства по п. 1, в котором средний диаметр частиц D50 частиц первого активного материала не превышает 60% диаметра шарика из активного материала.

3. Композитный слой шариков из активного материала для электрохимического устройства по п. 1, дополнительно включающий в себя множество частиц третьего активного материала с характеристиками материала, отличными от характеристик материала частиц первого активного материала, при этом частицы третьего активного материала расположены снаружи шариков активного материала и прикрепляются к шарикам активного материала внешним связующим веществом.

4. Композитный слой шариков из активного материала для электрохимического устройства по п. 3, в котором частицы третьего активного материала выбираются из углеродного материала.

5. Композитный слой шариков из активного материала для электрохимического устройства по п. 1, в котором композитный слой служит в качестве электрохимического электродного слоя.

6. Композитный слой шариков из активного материала для электрохимического устройства по п. 5, в котором средний диаметр частиц D50 шариков из активного материала составляет не более 70% толщины электродного слоя.

7. Композитный слой шариков из активного материала для электрохимического устройства по п. 1, в котором внутреннее связующее вещество дополнительно содержит линейный полимер, причем объемное содержание линейного полимера в слое внутреннего связующего вещества меньше объемного содержания сшитого полимера внутреннего связующего вещества.

8. Композитный слой шариков из активного материала для электрохимического устройства по п. 1, в котором внешнее связующее вещество содержит сшитый полимер, причем объемное содержание сшитого полимера в слое внешнего связующего вещества меньше объемного содержания сшитого полимера во внутреннем связующем веществе.

9. Композитный слой шариков из активного материала для электрохимического устройства по п. 1, в котором как внешнее связующее вещество, так и внутреннее связующее вещество включают линейный полимер, причем объемное содержание линейного полимера слоя внешнего связующего вещества превышает объемное содержание линейного полимера внутреннего связующего вещества.

10. Композитный слой шариков из активного материала для электрохимического устройства по п. 1, в котором концентрация ионов водорода во внутреннем связующем веществе отличается от концентрации ионов водорода во внешнем связующем веществе.

11. Композитный слой шариков из активного материала для электрохимического устройства по п. 1, в котором шарики из активного материала дополнительно включают множество частиц второго активного материала с характеристикой материала, отличающейся от характеристики материала частиц первого активного материала.

5 12. Композитный слой шариков из активного материала для электрохимического устройства по п. 11, в котором частицы второго активного материала выбираются из углерода.

10

15

20

25

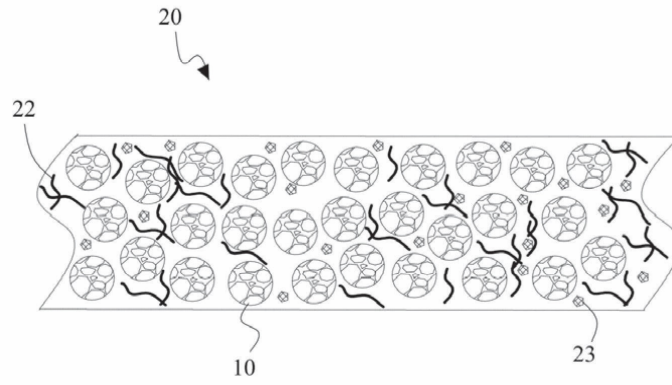
30

35

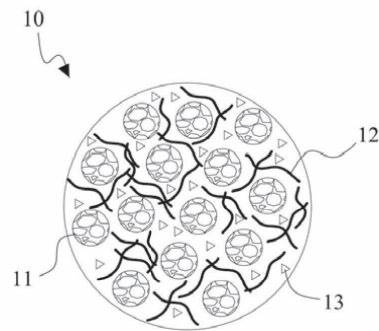
40

45

1

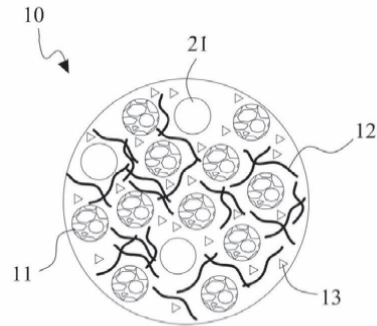


ФИГ. 1

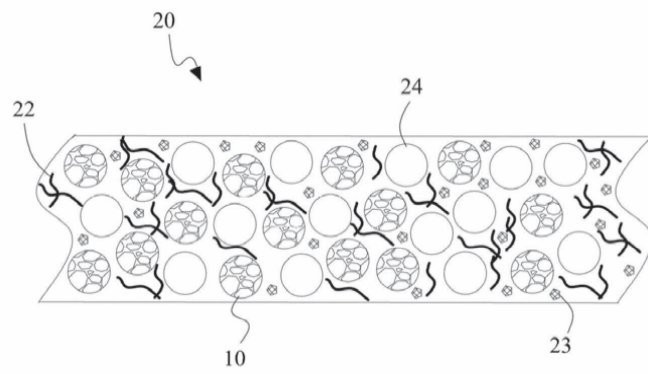


ФИГ. 2

2



ФИГ. 3



ФИГ. 4