



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201400410 A

(43) 公開日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：102107227

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 01 日

(51) Int. Cl. : C01B33/00 (2006.01)

H01M4/38 (2006.01)

H01M4/134 (2010.01)

(30) 優先權：2012/02/28 英國

1203447.6

(71) 申請人：尼克席恩公司 (英國) NEXEON LIMITED (GB)

英國

(72) 發明人：麥克琳 威廉 詹姆士 MACKLIN, WILLIAM JAMES (GB) ; 史考特 菲歐娜

SCOTT, FIONA (GB) ; 佛林德 克里斯多夫 麥可 FRIEND, CHRISTOPHER

MICHAEL (GB)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：41 項 圖式數：5 共 40 頁

(54) 名稱

結構性矽顆粒

STRUCTURED SILICON PARTICLES

(57) 摘要

提供一種複合顆粒。該顆粒包含第一顆粒成分及第二顆粒成分，其中：(a)該第一顆粒成分包含本體部分及表面部分，該表面部分包含一或多個結構特徵及一或多個空隙，其中該表面部分及本體部分共同定義結構性顆粒；及(b)該第二成分包含可移除填充劑；其特徵在於(i)本體部分及表面部分中之一者或兩者包含活性材料；及(ii)該填充劑包含在第一成分之表面部分內所包含之一或多個空隙內。揭示該顆粒在以下應用中之用途：諸如電化學電池、金屬離子電池組(諸如二次電池組應用、鋰空氣電池組、液流電池)、燃料電池、太陽電池、過濾器、感測器、電力電容器及熱力電容器、微流裝置(micro-fluidic devices)、氣體或蒸氣感測器、絕熱或介電絕緣裝置、用於控制或修改光或其他形式電磁輻射之透射、吸收或反射的裝置、層析或傷口塗劑。

- 1：柱狀顆粒
- 2：顆粒核心
- 3：柱
- 4：填充劑
- 5：空隙空間

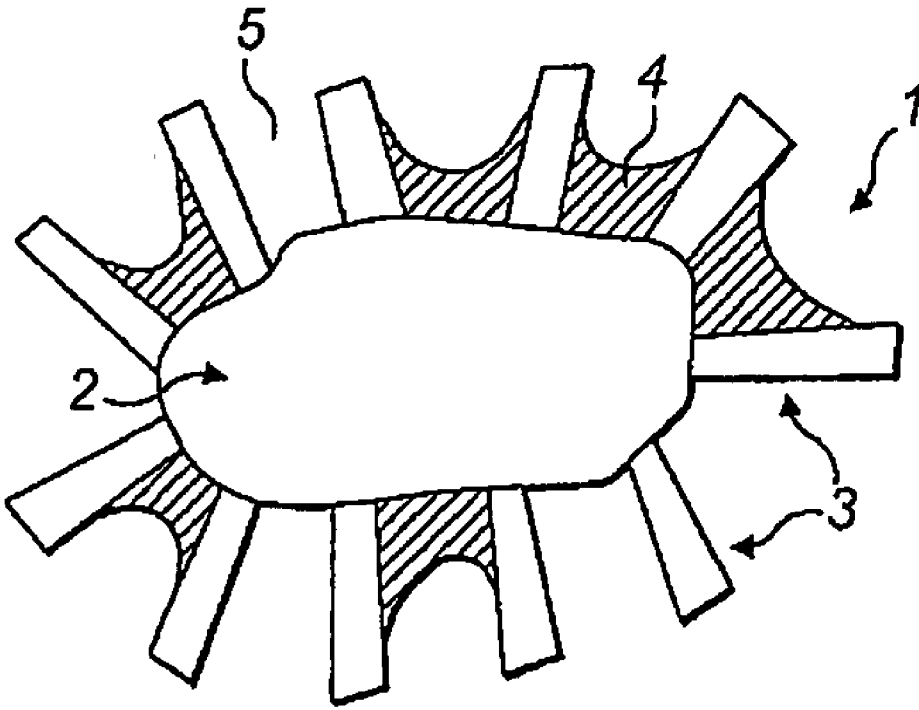


圖1



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201400410 A

(43) 公開日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：102107227

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 01 日

(51) Int. Cl. : C01B33/00 (2006.01)

H01M4/38 (2006.01)

H01M4/134 (2010.01)

(30) 優先權：2012/02/28 英國

1203447.6

(71) 申請人：尼克席恩公司 (英國) NEXEON LIMITED (GB)

英國

(72) 發明人：麥克琳 威廉 詹姆士 MACKLIN, WILLIAM JAMES (GB) ; 史考特 菲歐娜

SCOTT, FIONA (GB) ; 佛林德 克里斯多夫 麥可 FRIEND, CHRISTOPHER

MICHAEL (GB)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：41 項 圖式數：5 共 40 頁

(54) 名稱

結構性矽顆粒

STRUCTURED SILICON PARTICLES

(57) 摘要

提供一種複合顆粒。該顆粒包含第一顆粒成分及第二顆粒成分，其中：(a)該第一顆粒成分包含本體部分及表面部分，該表面部分包含一或多個結構特徵及一或多個空隙，其中該表面部分及本體部分共同定義結構性顆粒；及(b)該第二成分包含可移除填充劑；其特徵在於(i)本體部分及表面部分中之一者或兩者包含活性材料；及(ii)該填充劑包含在第一成分之表面部分內所包含之一或多個空隙內。揭示該顆粒在以下應用中之用途：諸如電化學電池、金屬離子電池組(諸如二次電池組應用、鋰空氣電池組、液流電池)、燃料電池、太陽電池、過濾器、感測器、電力電容器及熱力電容器、微流裝置(micro-fluidic devices)、氣體或蒸氣感測器、絕熱或介電絕緣裝置、用於控制或修改光或其他形式電磁輻射之透射、吸收或反射的裝置、層析或傷口塗劑。

發明摘要

※ 申請案號：102107227

※ 申請日：

102.3.01

※IPC 分類：

C01B33/00 (2006.01)
H01M4/38 (2006.01)
H01M4/34 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

結構性矽顆粒

STRUCTURED SILICON PARTICLES

【中文】

提供一種複合顆粒。該顆粒包含第一顆粒成分及第二顆粒成分，其中：

(a) 該第一顆粒成分包含本體部分及表面部分，該表面部分包含一或多個結構特徵及一或多個空隙，其中該表面部分及本體部分共同定義結構性顆粒；及

(b) 該第二成分包含可移除填充劑；其特徵在於 (i) 本體部分及表面部分中之一者或兩者包含活性材料；及 (ii) 該填充劑包含在第一成分之表面部分內所包含之一或多個空隙內。揭示該顆粒在以下應用中之用途：諸如電化學電池、金屬離子電池組（諸如二次電池組應用、鋰空氣電池組、液流電池）、燃料電池、太陽電池、過濾器、感測器、電力電容器及熱力電容器、微流裝置(micro-fluidic devices)、氣體或蒸氣感測器、絕熱或介電絕緣裝置、用於控制或修改光或其他形式電磁輻射之透射、吸收或反射的裝置、層析或傷口塗劑。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：柱狀顆粒

2：顆粒核心

3：柱

4：填充劑

5：空隙空間

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

結構性矽顆粒

STRUCTURED SILICON PARTICLES

【技術領域】

【0001】 本發明係關於結構性活性顆粒，尤其（但非排他地）關於用於一系列應用之結構性矽顆粒，諸如電化學電池、金屬離子電池組（諸如二次電池組應用：鋰空氣電池組、液流電池）、燃料電池、太陽電池、過濾器、感測器、電力電容器及熱力電容器、微流裝置、氣體或蒸氣感測器、絕熱或介電絕緣裝置、用於控制或修改光或其他形式電磁輻射之透射、吸收或反射的裝置、層析或傷口塗劑。更特定言之，本發明係關於包含結構性活性顆粒及填充劑的複合顆粒，尤其關於包括可移除填充劑之結構性活性矽顆粒；製備其之方法及其用於製備電極之用途。更特定言之，本發明係關於結構性活性顆粒，尤其結構性活性矽顆粒及其在電池組應用，尤其鋰離子電池組應用中之用途。

【背景】

【0002】 應瞭解，如本文所用之術語「結構性顆粒（structured particle）」在其定義範圍內包括多孔顆粒，實質上如 WO 2010/128310 中所述；多孔顆粒片段，實質上如英國專利申請案第 GB 1115262.6 號中所述；包括自顆粒核心延伸之分支及未分支柱的顆粒（下文稱為柱狀顆粒），實質上如 US 2011/0067228、US 2011/0269019、US 2011/0250498 中所述，或使用 US 7402829、JP 2004281317、US 2010/0285358、US 2010/0297502、US 2008/0261112

或 WO 2011/117436 中所述之技術製備的顆粒；實質上如 US 8101298 中所述之纖維，該等纖維包括遍及其表面分佈之孔或空隙；實質上如 US 2010/0190061 中所述之薄片及條帶（亦具有遍及其表面分佈之孔或空隙）以及實質上如 GB 1115262.6 中所述之碎片。

【0003】 本文所揭示之所有顆粒根據其大小及形狀適當地定義。並非所有顆粒將呈真正球形且一般將藉由主要或較大尺寸（或直徑）及次要（或最小）尺寸或直徑來特性化。對於球形或實質上球形顆粒，主要及次要尺寸一般將相同或類似。然而對於諸如纖維之細長顆粒，主要尺寸一般將根據纖維長度定義且次要尺寸一般將根據纖維厚度定義。該等顆粒亦可根據其縱橫比來定義，縱橫比為主要尺寸之大小與次要尺寸之大小的比率；對於實質上球形顆粒，縱橫比將約為 1。細長顆粒之縱橫比一般將大於 1，例如大於 2、大於 3、大於 5 或大於 10。

【0004】 可藉由掃描電子顯微術或穿透電子顯微術量測顆粒之尺寸。可藉由量測微粒材料之樣品的長度及厚度獲得平均長度及厚度。

【0005】 組成物或粉末包含具有粒度分佈之複數個顆粒。

【0006】 粉末內之粒度分佈可例如使用購自 Malvern Instruments 有限公司之 Mastersizer™ 粒度分析儀藉由雷射繞射量測，其中典型地假定所量測之顆粒呈球形，且其中粒度用球形等效體積直徑表示。球形等效體積直徑為體積與所量測顆粒相同之球體的直徑。若粉末中所量測之所有顆粒具有相同密度，則球形等效體積直徑等於球形等效質量直徑，其為質量與所量測顆粒之質量相同的球體之直徑。為了量測，將粉末典型地分散在折射率不同於粉末材料之折射率的介質中。本發明粉末之適合分散劑為水。對於

具有不同大小尺寸之粉末，此類粒度分析儀提供球形等效體積直徑分佈曲線。

【0007】 以此方式量測之粉末中之顆粒的粒度分佈可以直徑值 D_n 表示，其中該粉末體積之至少 $n\%$ 由所量測之球形等效體積直徑等於或小於 D 之顆粒形成。本文中所引述之所有尺寸稱為 D_{50} 值，其為粉末體積之至少 50% 由所量測之球形等效直徑等於或小於 D_{50} 值的顆粒所形成的直徑。

【0008】 此外，如本文所用之術語「活性顆粒 (active particle)」應理解為意謂包含具有固有性質 (inherent property) (例如電學、電子、電化學或光學性質) 之材料的顆粒，因此包括包含彼材料之顆粒的產品的操作視其固有性質而定。舉例而言，若該顆粒包含固有電活性之材料，則彼電活性可形成包括彼顆粒之二次電池組的基礎。應瞭解，術語「電活性 (electroactive)」意謂某一材料，當其用於電池組應用時，在各別電池組充電階段及放電階段期間，能夠讓諸如鋰、鈉、鉀、鈣或鎂之金屬離子嵌入其結構中且由其釋放。較佳地，該材料能夠讓鋰嵌入且釋放。若該顆粒包含展現光電活性之材料，則包括此類光電材料之顆粒可用於例如形成太陽電池。此外，若將材料置放在自然腐蝕之環境中，則可控制所產生之腐蝕電流且該材料可作為電池組用於向外部裝置供電；此類型之裝置通常稱為「燃料電池 (fuel cell)」，其中該腐蝕材料提供燃料。諸如感測器 (尤其矽感測器) 之裝置的操作視由於所感測污染物之存在而誘發之電阻率或電導率變化而定，例如該等裝置之固有性質為感測器材料之電阻率或電導率。

【0009】 因此如本文所用之術語「結構性活性顆粒 (structured active particle)」應理解為意謂如上文所定義之結構性顆粒，其包含具有固有性質

的材料，此固有性質形成由此材料作為一部分形成之裝置之操作基礎。

【0010】 如本文所用之術語「複合材料 (composite material)」應理解為意謂包含結構性活性顆粒及一或多種選自包含以下之群的其他成分的材料：黏合劑、導電材料、填充劑、輔助電活性材料或其混合物。複合材料一般藉由乾燥包括上文所述之成分的漿料以移除漿料溶劑所形成。

【0011】 如本文所用之術語「電極材料 (electrode material)」應理解為意謂結構性活性顆粒包含電活性材料的複合材料。

【0012】 如本文所用之術語「複合混合物 (composite mix)」應理解為意謂包含複合材料於液體載劑中之漿料的組成物。

【0013】 如本文所用之術語「電極混合物 (electrode mix)」應理解為意謂結構性活性顆粒包含電活性材料的複合混合物。

【0014】 如本文所用之術語「穩定懸浮液 (stable suspension)」應理解為意謂顆粒在液體載劑中之分散液，其中該等顆粒不會或不傾向於形成凝聚體。

【0015】 諸如上文所述之結構性活性顆粒可用於以下應用中，包括電化學電池、金屬離子電池組（諸如鋰離子電池組、鋰空氣電池組、液流電池）、其他能量儲存裝置（諸如燃料電池、熱電池組）、光電裝置（諸如太陽電池）、過濾器、感測器、電力電容器及熱力電容器、微流裝置、氣體/蒸氣感測器、絕熱或介電絕緣裝置、用於控制或修改光或其他形式電磁輻射之透射、吸收或反射的裝置、層析或傷口塗劑。US 5,914,183 揭示一種發光裝置，其包含晶圓，包括形成於晶圓表面處之量子線(quantum wires)。

【0016】 多孔矽顆粒亦可用於消費者護理產品、營養產品或醫療產

品中之成分或活性劑的儲存、受控傳遞或定時釋放。此類型多孔矽顆粒之實例揭示於 US 2010/0278931、US 2011/0236493、US 7,332,339、US 2004/0052867、US 2007/0255198 及 WO 2010/139987 中。此等顆粒傾向於在體內生理環境中降解或吸收。可降解或可吸收顆粒本身不適合用於以下應用中：諸如電化學電池、金屬離子電池組（諸如鋰離子電池組、鋰空氣電池組、液流電池）、其他能量儲存裝置（諸如燃料電池、熱電池組）、光電裝置（諸如太陽電池）、過濾器、感測器、電力電容器及熱力電容器、微流裝置、氣體/蒸氣感測器、絕熱或介電絕緣裝置、用於控制或修改光或其他形式電磁輻射之透射、吸收或反射的裝置、層析或傷口塗劑。

【0017】 包括在集電器上包含一層結構性矽顆粒之複合電極的二次電池組已知且描述於例如：US20100112475、US4002541、US4363708、US7851086、US 2004/0214085、US 2009/0186267、US 2011/0067228、WO 2010/130975、WO 2010/1309766 及 WO 2010/128310 中。

【0018】 咸信正需要二次電池組具有不斷增大之容量及週期壽命，此可藉由使用高固體含量漿料製造複合電極達成。用於形成此等電池組之電極材料的特徵在於高均勻性及緊密連接性。

【0019】 已知包括包含結構性矽顆粒之陽極的電池組相比於包含天然或非結構性矽顆粒的電池組展現更佳容量及壽命週期特性，因為結構性矽顆粒具有降低之破裂傾向且更能夠容納在電池組之充電及放電階段期間累積的應力。另外，結構性矽顆粒傾向於具有高多孔度（或可經工程改造成高多孔度）且其特徵在於大表面積；雖然由此得到可供金屬離子嵌入並釋放之大表面積且可改良充電/放電比率，但該等結構可具有固有易碎性。

在此情況下，該等結構之儲存及大宗運輸或包含結構性矽顆粒之電極材料的製備可為有問題的：雖然已發現結構性電活性材料中之空隙或通道有利於使電極材料內之應力累積降到最低，但其對於電極材料內之電荷通道而言代表物理障壁，其意謂著結構性材料之嵌入及釋放特性未必總能達到充分最佳化且電極材料之內部電導率降低。另外，若孔小，則液態電解質可能無法有效濕潤電活性材料，此亦降低其中電荷轉移之效率；凝膠電解質滲透幾乎不可能。另外，在加工結構性矽顆粒（諸如矽柱狀顆粒、高多孔度顆粒、纖維或多孔纖維）期間，由於柱損失而有時發生顆粒之完全或部分崩解。此柱損失可能由於各顆粒因與漿料中之其他顆粒的碰撞所受到的摩擦力或可能僅為高多孔度顆粒之固有易碎性質的結果。固有易碎性意謂該等材料難以加工、儲存及輸送。

【0020】 此外需要改良活性顆粒在複合材料內之分散性，此藉由在併入複合物內（例如同時混合至漿料中）期間減少或消除活性顆粒結塊或凝聚來達成。可由於活性顆粒之特定尺寸及形狀及/或其表面狀態（例如表面反應性、表面粗糙度及/或孔之存在）而發生凝聚。

【0021】 因此需要結構性活性顆粒能夠使鋰及其他電荷載子之嵌入及釋放達到最佳（尤其當結構性顆粒用於電池組應用中時）。此外需要結構性活性顆粒在電池組及其他相關應用中能夠使其作為一部分形成之材料內的電導率達到最佳；另外，需要結構性活性顆粒在電池組及其他應用中可促進其作為一部分形成之材料的活性濕潤。另外，需要結構性活性顆粒能夠抗降解且在複合電極製造期間避免凝聚。此外需要一種製備結構性活性材料之方法。本發明解決此等需要。

【0022】 本發明之第一態樣提供一種包含第一顆粒成分及第二顆粒成分的複合顆粒，其中：

(a) 該第一顆粒成分包含本體部分及表面部分，該表面部分包含一或多個結構特徵及一或多個空隙，其中該表面部分及本體部分共同限定結構性顆粒；及

(b) 該第二成分包含可移除填充劑；

其特徵在於(i)本體部分及表面部分中之一者或兩者包含活性材料；(ii)該填充劑包含在第一成分之表面部分內所包含之一或多個空隙內及(iii)該填充劑具有至少 50°C 之昇華或崩解溫度及/或可溶於離子液體或電解質溶液中。

【0023】 本發明第一態樣之複合顆粒不降解至顯著程度且適用於諸如以下之應用：電化學電池、金屬離子電池組（諸如鋰離子電池組、鋰空氣電池組、液流電池）、其他能量儲存裝置（諸如燃料電池、熱電池組）、光電裝置（諸如太陽電池）、過濾器、感測器、電力電容器及熱力電容器、微流裝置、氣體/蒸氣感測器、絕熱或介電絕緣裝置、用於控制或修改光或其他形式電磁輻射之透射、吸收或反射的裝置、或層析或傷口塗劑應用。該等複合顆粒另外可藉由減少或消除凝聚使活性材料較易均勻分散於整個複合材料中。舉例而言，可有助於分散。此外，藉由使第二成分可移除，將不會妨礙應用內之活性材料在製造之後的功能。該等複合顆粒尤其適用於二次電池組應用。該等複合顆粒不適用於將物質傳遞至人體，因為其在生理流體中不易崩解。

【0024】 第一顆粒成分

【0025】 第一顆粒成分之表面部分可定義為顆粒體積內含有結構特徵或最大數目結構特徵之顆粒的彼部分。表面部分內空隙之存在賦予第一顆粒成分固有孔隙率。

【0026】 表面部分之結構特徵及一或多個空隙在本體部分與顆粒邊界（表面部分之外表面）之間適當延伸。此等特徵延伸之距離限定表面部分之厚度。該等結構特徵可包含分支柱或未分支柱。較佳地，該等結構特徵包含未分支柱，更佳為實質上直的未分支柱。各結構特徵可藉由一或多個空隙與相鄰特徵隔開。具有自本體部分延伸之實質上直柱的顆粒揭示在 US 2011/0067228 中且典型地稱為柱狀顆粒。或者，可將結構特徵沿其整個長度（當結構特徵為實質上直的未分支柱時）或在表面上各點處（當結構特徵為分支時）熔合至相鄰結構特徵。包含在柱表面上具有熔合點之分支柱的顆粒實際上定義在其表面上分佈有複數個孔或空隙的顆粒；該等顆粒在 WO 2010/128310 中稱為多孔顆粒。該等結構特徵及一或多個空隙分佈的面積宜為表面部分所佔面積之至少 20%，較佳至少 30% 且尤其至少 50%。

【0027】 表面部分中之一或多個空隙宜呈孔或通道形式。孔宜分佈在第一顆粒成分之表面部分上且與顆粒邊界直接或間接（例如經由其他孔）連通。通道宜自本體部分延伸至顆粒邊界。通道可為直的或捲曲的，但較佳為實質上直的。孔及通道均提供填充劑可藉此滲入之路徑且佔據第一顆粒成分之表面部分內所含的空隙空間。包含具有以下之柱狀顆粒作為第一顆粒成分的複合顆粒較佳：固體核心及實質上直柱及延伸通過表面部分之通道。

【0028】 第一顆粒成分之結構質量分數及結構體積分數

【0029】 可根據由以下方程式得到之結構性顆粒的結構質量分數 (SMF) 定義第一顆粒成分表面上之結構特徵：

$$\text{SMF} = [(\text{附著於顆粒核心且自其延伸之結構的質量}) / (\text{結構性顆粒之總質量})] \times 100\%$$

【0030】 因此，在活性矽結構性顆粒材料之情況下，應瞭解，SMF 為矽結構之質量除以全部顆粒之質量。

【0031】 SMF 可藉由多種方法測定。若該等結構在顆粒核心上生長、沈積於或附著於顆粒核心，則 SMF 可如下計算：量測在生長或附著之前複數個顆粒核心之質量及在生長或附著之後結構性顆粒之質量且自結構性顆粒之質量減去顆粒核心之質量來計算上述方程式中之結構質量。

【0032】 若結構性顆粒係藉由蝕刻矽顆粒以在顆粒核心表面上形成矽結構而製得，則 SMF 可藉由氧化技術測定。此包括首先量測一定數量結構性顆粒之質量，及隨後量測該數量結構性顆粒在氧化期間之質量隨時間之變化，例如藉由在含氧氣氛圍中加熱結構性顆粒，例如藉由在空氣中加熱至 1040°C。首先充分氧化該等結構，且以相對較快之速率（顯示為質量增加速率相對較快地增加）氧化。當觀測到質量增加速率減小且與時間成線性關係時，認為該等結構之氧化完全。自此刻起，質量增加速率應使得矽僅穩定氧化至顆粒核心。直至此時所觀測到之質量增加大部分係由於該等結構之氧化且使用矽與氧化矽之間的密度差可測定該等結構在氧化之前的質量且從而測定 PMF。對於具有寬粒度分佈之粉末樣品，可將較小結構性顆粒之顆粒核心再氧化且考慮到核心氧化可需要應用校正因子。校正因

子可藉由量測包含結構缺乏或經移除之顆粒核心的樣品來估算。此方法尤其適於具有矽柱之結構性顆粒。

【0033】 SMF 亦可如下測定：量測一定數量結構性顆粒之質量，自顆粒核心移除該等結構（例如藉由機械攪拌（諸如超音波處理）、刮削或化學蝕刻），將所拆離結構與顆粒核心分離且量測該數量顆粒核心之質量及/或所拆離結構的質量。此方法較佳，因為其可適用於任何材料之柱狀顆粒。

【0034】 SMF 可受例如結構之平均尺寸、其孔隙率及顆粒核心經該等結構覆蓋之百分比（結構密度）的影響。

【0035】 SMF 較佳大於或等於 5%，更佳至少 10%，最佳至少 20%。SMF 較佳不大於 95%，更佳不大於 80%。最佳地，SMF 為 20-60%，尤其為 25-50%。較高 SMF 值意謂高容量活性結構為其作為一部分形成之裝置（諸如電極）之活性質量中的主要部分，且每單位質量可獲得較高總容量。然而，若 SMF 值過高，則會增加該等結構性顆粒之製造成本，以致電極材料的成本與效能比變得無競爭力，結構堆積過於緻密及/或柱與核心連接之機械/電子完整性會減弱。

【0036】 若顆粒核心材料之密度顯著不同於形成結構之材料的密度，則可量測結構體積分數（SVF）替代 SMF，但應瞭解，SVF 適用於核心密度與結構密度實質上相同的情況（在此情況下，SVF 值將與 SMF 值實質上相同）及核心密度與結構密度顯著不同的情況。藉由以下方程式給出 SVF：

$$SVF = [(自顆粒核心延伸之結構的總體積) / (結構性顆粒之總體積)] \times 100\%$$

【0037】 可使用與用於量測 SMF 之方法類似的方法來量測 SVF。另

外，SVF 可使用核心材料與結構材料之密度比、利用 SMF 量測獲得。結構及結構性顆粒之體積為不包括開放孔體積之體積。包括核心或結構堆積內完全封閉之閉合孔或空隙的體積。因此，若結構或核心為多孔的，則可需要量測孔隙率。可用於量測孔隙率之例示性技術包括壓汞式孔隙儀法（mercury porosimetry）及巴瑞特-喬伊納-哈倫達（Barret-Joyner-Halenda；BJH）分析。

【0038】 孔隙度與第一顆粒成分內所含空隙空間之量成比例且一般反映表面部分中所存在之空隙空間量，且宜為表面部分總體積之至少 20%，較佳小於 80%，例如 30 體積%至 70 體積%。因此應瞭解，當複合顆粒形成時，塗料或填充劑將佔據第一顆粒成分表面部分中所存在之空隙空間之一些或全部。

【0039】 結構及結構性顆粒之體積及尺寸可如上所述使用 MasterSizer 系統或其他類似雷射繞射測定裝置來量測。在例示性方法中，量測結構性顆粒之體積；藉由諸如超音波處理之機械方法將結構自結構性顆粒拆離；且量測結構之體積。在多孔結構或核心之情況下，測定孔隙率且調整所量測的體積。舉例而言，若孔隙率為 5%，則用 0.95 調整所量測的體積以得到固體體積。如上所述亦可使用諸如 Morphologi 之 2D 數位成像系統量測體積，但其典型地不能解析尺寸低於 0.5 μm 之顆粒。

【0040】 SVF 可受例如結構之平均尺寸及顆粒核心經結構覆蓋之百分比（結構密度）及顆粒核心與結構材料之密度的影響。SVF 較佳大於或等於 5%，更佳至少 10%，最佳至少 20%。SVF 較佳不大於 95%，更佳不大於 80%。最佳地，SVF 為 20-60%，尤其為 25-50%。較高「SVF 值」意謂高

容量活性結構為電極活性質量之主要部分且每單位體積可獲得較高總容量。然而，若 SVF 值過高則會增加結構性顆粒之製造成本，以致電極材料的成本與效能比變得無競爭力，結構堆積過於緻密及/或結構與核心連接之機械/電子完整性會減弱。

【0041】 顆粒亦可藉由其比表面積來特性化，比表面積可用多種技術量測，包括 BET (布魯諾爾 (Brunauer)、艾米特 (Emmett) 及泰勒 (Teller)) 及雷射繞射測定法。

【0042】 第一顆粒成分之表面部分可包含開口朝向表面的孔或空隙，其主要尺寸在 1 nm 至 5 μm 範圍內。孔可為至少 2 nm 或至少 5 nm。孔可具有不大於 2 μm 之大小。

【0043】 由複數個第一顆粒成分形成之粉末的比表面積、每單位質量之面積或 BET 值較佳藉由施加可移除填充劑減小，使得第一顆粒成分可較易混合至複合材料中。

【0044】 較佳地，複數種具有暫時性填充劑之第一顆粒成分的 BET 不大於 200 m^2/g ，更佳地，其不大於 100 m^2/g 或不大於 80 m^2/g 。最佳地，其不大於 50 m^2/g 或小於 30 m^2/g 。較佳地，施加填充劑後之 BET 值與不施加填充劑之 BET 值之比的百分率不大於 90%，較佳不大於 80%，更佳不大於 60%。第一顆粒成分之活性材料宜包含電活性材料。較佳地，第一顆粒成分包含選自包含以下之群的電活性材料：矽、錫、鍺、鎵、鉛、鋅及鋁及其電活性合金及化合物。尤其較佳地，第一顆粒成分包含矽、電活性合金或含有矽與氧之化合物、含有矽與氮之化合物、含有矽與氟之化合物、錫、錫合金、含有錫與氧之化合物、含有錫與氮之化合物及含有錫與氟之化合

物。包含第一顆粒成分之結構性顆粒的實例包括（但不限於）如本文所定義之柱狀顆粒、多孔顆粒、多孔顆粒片段及纖維。尤其較佳地，第一顆粒成分包含選自包含以下之群的結構性顆粒：包含矽之柱狀顆粒、多孔顆粒、多孔顆粒片段及包含矽之纖維或其混合物。包含矽柱狀顆粒之第一顆粒成分尤其較佳。

【0045】 應瞭解，第一顆粒成分之本體部分可缺乏結構特徵，包含比表面部分少之結構特徵或具有與表面部分之結構不同的結構。本體部分宜限定核心，其支撐表面部分之結構特徵。本體部分之主要尺寸或直徑宜在 $0.1 \mu\text{m}$ 至 $40 \mu\text{m}$ 範圍內，較佳 $1 \mu\text{m}$ 至 $35 \mu\text{m}$ ，更佳 $5 \mu\text{m}$ 至 $30 \mu\text{m}$ 且尤其 $5 \mu\text{m}$ 至 $20 \mu\text{m}$ 。本體部分之大小可根據置放複合顆粒之應用而變化。當複合顆粒包括在複合電極中時，本體部分之主要尺寸或直徑宜在 $0.1 \mu\text{m}$ 至 $40 \mu\text{m}$ 範圍內，較佳 $1 \mu\text{m}$ 至 $35 \mu\text{m}$ ，更佳 $5 \mu\text{m}$ 至 $30 \mu\text{m}$ 且尤其 $5 \mu\text{m}$ 至 $20 \mu\text{m}$ 。

【0046】 填充劑

【0047】 可移除填充劑可完全或部分佔據表面部分中之一或多個空隙。完全佔據空隙應理解為意謂包括填充劑之空隙已滿或填充劑之彎月面在空隙開口上方凸出。部分空隙佔據應理解為包括填充劑在一些空隙壁上產生薄塗層的情況；填充劑在空隙壁上僅產生薄塗層的情況；填充劑在空隙內佔據顯著體積，但填充劑之彎月面沿空隙壁向上延伸的情況及填充劑具有實質上扁平彎月面且在空隙內佔據顯著體積的情況。當複合顆粒用於電池組應用時，可移除填充劑宜保留在原位置直至其已用於形成複合電極或直至完全形成電池組電池。

【0048】 可移除填充劑可包含在用於乾燥包括複合顆粒之複合材料之溫度下或在該溫度以上時昇華或崩解的材料。典型地，可移除填充劑在 50°C 或 50°C 以上昇華或崩解，較佳介於 70°C 與 200°C 之間，較佳 80°C 至 110°C，更佳 90°C 至 100°C。或者或另外，可移除填充劑可溶於用於洗滌包括複合顆粒電極之複合材料的液體中或可溶於支撐包括複合材料之裝置的液體中。較佳地，填充劑可溶之液體係選自包含電解質、電解質溶劑或離子液體之群。應瞭解，術語「離子液體 (ionic liquid)」意謂鹽，其為低於 100°C 之液體。應瞭解，術語「電解質 (electrolyte)」意謂鹽於極性溶劑中之溶液。應瞭解，術語「電解質溶劑 (electrolyte solvent)」意謂極性溶劑，其能夠溶解有機或無機鹽。電解質溶劑之實例包括極性溶劑，諸如水、醇及有機碳酸酯。非水電解質溶劑較佳。可使用之非水電解質溶劑的實例包括非質子性有機溶劑，諸如 N-甲基吡咯啉酮、碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁內酯、1,2-二甲氧基乙烷、2-甲基四氫呋喃、二甲亞砜、1,3-二氧雜環戊烷、甲醯胺、二甲基甲醯胺、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、環丁砜、甲基環丁砜及 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。

【0049】 填充劑可溶於電解質中為其宜溶於鹽濃度為至少 0.7 M 之電解質中，較佳鹽濃度在 0.7 M 至 2 M 範圍內。電解質鹽之實例包括（但不限於）LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀C₂₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li 及 CF₃SO₃Li。

【0050】 保留在原位置直至複合電極之最終製造階段之可移除填充劑的實例包括有機或無機材料，其熔點高於且沸點或昇華點類似於漿料溶

劑，且其亦不溶於其中。可移除填充劑在包括複合顆粒之複合材料的製造期間宜保留在原位置。填充劑隨後可在乾燥步驟期間與漿料溶劑一起移除。或者，可移除填充劑可包含有機或無機材料，其僅在複合顆粒置放於其作為一部分形成之裝置中時經歷溶解。較佳地，複合顆粒用於製造電池組電池且在形成電池組電池時，填充劑溶解在電解質或電解質溶劑中。

【0051】 可用於完全或部分塗佈第一顆粒成分且可在已形成複合電極時移除之材料的實例包括鄰甲酚及對甲酚、3-壬醇、1-甲基環己醇、對甲苯腈、2-甲氧基苯酚、2-苯酚-2-丙醇、2,3-二甲基苯甲醚、苯酚、2,4-二甲基苯酚、3,4,4-三甲基戊醇、羧酸（諸如草酸）及丁二醇。此等塗佈或填充材料宜具有介於 20°C 與 30°C 之間的熔點及 150°C 至 200°C 之沸點。塗佈材料宜在電極製造之乾燥階段期間，與移除漿料溶劑同時或在其之後，藉由昇華、蒸發或降解移除。較佳使用較高沸點固體，因為此將額外多孔性引入最終電極結構中。

【0052】 可用於完全或部分塗佈第一顆粒成分且可藉由溶解於包含在裝置中之溶劑（諸如電解質溶劑）中移除之材料的實例包括蠟及界面活性劑。此等塗料必須可溶於溶劑中且在裝置之操作條件下必須穩定。當複合顆粒用於製造鋰離子電池組時，蠟或界面活性劑在循環電池組之電壓範圍內必須穩定。

【0053】 適合之蠟之實例包括天然蠟，諸如 12-羥基硬脂酸；合成蠟，諸如低分子量聚乙烯蠟、石油蠟（諸如石蠟）及微晶蠟。

【0054】 界面活性劑之實例包括羧酸酯、羧酸醯胺、磺酸酯、磺酸醯胺，尤其脂肪酸酯及脂肪酸醯胺以及磺酸烷基酯及磺酸醯胺。界面活性

劑可包含氟化化合物。較佳地，界面活性劑包含全氟化化合物。

【0055】 如上所述之蠟、蠟混合物或界面活性劑宜與其他無機化合物（諸如 Li_2CO_3 、 LiF 、 Li_3PO_4 、 SiO_2 、 Li_4SiO_4 、 LiAlO_2 、 Li_2TiO_3 、 LiNbO_3 及其類似物）組合以改良空氣穩定性及極性溶劑穩定性。此意謂包括蠟填充劑之複合顆粒較易處理。此外，包含無機成分使得使用常用極性溶劑溶解常用於製造複合材料之聚合物黏合劑成爲可能。蠟典型地在 120°C 至 200°C 範圍內之溫度下沸騰。

【0056】 在本發明第一態樣之尤其較佳具體實例中，暫時性塗料可溶於有機碳酸酯或其混合物之溶液中，但不溶或部分可溶於水及/或乙醇中。較佳地，暫時性填充劑或塗料可溶於鹽於有機碳酸酯中之 0.5 M 至 2.5 M 溶液中；可溶解塗料或填充劑之適合鹽溶液的實例包括選自（但不限於）包含以下之群之一或多種鹽溶液： LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{C}_{20}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 及 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 或其有有機碳酸酯中之混合物。

【0057】 本發明第一態樣之複合顆粒可使用熟習此項技術者已熟知之技術來製備。該等技術包括微封裝技術，諸如盤式塗佈(pan coating)、離心擠壓、噴霧乾燥、原位聚合及寡聚合技術、浸漬塗佈及溶膠-凝膠塗佈。

【0058】 較佳地，第一顆粒成分爲柱狀顆粒，其包含顆粒核心及自核心延伸之柱。本體部分基本上包含顆粒核心且表面部分係由包含矽之柱及一或多個空隙延伸通過之體積限定。較佳地，柱與顆粒核心整體地形成。可移除填充劑宜完全或部分佔據圍繞柱之空隙。在複合電極形成時移除填充劑的情況下，已發現，填充劑之蒸發具有將電極材料之其他成分拉至第

一顆粒成分之空隙中或鄰近處的作用，從而增強電極材料之內部連接性。在填充劑僅可溶於電池組之電解質溶液中的情況下，已發現，填充劑之溶解使得活性材料之潤濕優於未如此塗佈之材料，從而提高包括結構性活性顆粒之電池組的電導率。另外，已發現，填充劑存在於第一顆粒成分之空隙中防止柱在複合電極及電池組製造期間自核心分離。

【0059】 柱狀顆粒所含之柱的直徑及長度將視柱狀顆粒待置放之應用而定。舉例而言，在柱狀顆粒待包括在用於包含在鋰離子二次電池組中之複合電極中時，柱之直徑將典型地大於 10 nm，直徑宜在 30 nm 至 500 nm 範圍內，較佳為 40 nm 至 400 nm，更佳為 40 nm 至 150 nm。柱長度宜在 0.5 μm 至 10 μm 範圍內，較佳 1 μm 至 5 μm 。已發現總直徑（核心加柱長度）在以下範圍內之柱狀顆粒適於二次電池組應用：0.5 μm 至 40 μm ，較佳 1 μm 至 25 μm ，更佳 2 μm 至 15 μm ，尤其 3 μm 至 5 μm 。

【0060】 當第一顆粒成分為包含分佈在表面上及視情況分佈在顆粒體積中之空隙的多孔顆粒時，表面部分基本上包含塗料或填充劑滲透之顆粒區域（或體積）；當顆粒為球體時，此典型地由球體之外體積限定。因此，本體部分將由尚未經填充劑或塗料滲透之顆粒體積（典型地為內體積或核心體積）限定。當填充劑或塗料滲透顆粒之整個體積時，應瞭解，本體部分包含的體積相比於由表面部分佔據之體積可忽略。因此，應瞭解，當結構性顆粒為多孔顆粒時，結構特徵包含完全或部分延伸至顆粒體積中之孔、空隙或通道且塗料或填充劑部分或完全分佈在空隙內。

【0061】 如上所指出，暫時性填充劑促進諸如柱狀顆粒或多孔顆粒之成分與作為一部分形成材料之其他成分之間的緊密連接性。暫時性填充

劑亦藉由防止凝聚改良複合材料之均勻性。

【0062】 第一顆粒成分可（如上文所述）呈細長元件形式，諸如如本文所定義之具有分佈在其表面上之結構特徵及空隙的纖維、線、絲、管、薄片或條帶。如上文所述，細長顆粒可藉由較小尺寸、較大尺寸及縱橫比（較大尺寸與較小尺寸之比）來特性化。細長元件之次要（最小）尺寸（由其直徑或厚度給定）宜為至少 10 nm，較佳為至少 30 nm。細長元件之縱橫比宜為至少 2:1，較佳為至少 3:1，更佳為至少 5:1。細長元件較佳以纖維形式，更佳以多孔纖維形式提供。本發明第一態樣之細長元件將典型地包含本體部分及表面部分。當第一顆粒成分為多孔纖維時，本體部分包含缺乏孔、空隙或通道之核心的內體積。表面部分包含纖維之外體積，其由孔或空隙所延伸之深度來部分地限定。

【0063】 應瞭解，分佈在第一顆粒成分表面上之孔、空隙或通道的平均數目及直徑將視複合顆粒待使用之應用而定。當複合顆粒待包括在用於製造二次電池組之複合材料中時，提供分佈在第一顆粒成分表面上之孔、空隙或通道的直徑較佳在 1 nm 至 1500 nm 範圍內，較佳 3.5 nm 至 750 nm 且尤其 50 nm 至 500 nm。第一顆粒成分表面部分之孔隙率宜在 10%至 70% 範圍內，較佳 20%至 50%，且孔、空隙及通道之數目及直徑足以反映此孔隙率。

【0064】 如上文所指出，形成本體部分之材料可與表面部分之材料相同或不同。當複合顆粒或第一顆粒成分待用於電池組應用中時，第一顆粒成分之表面部分宜包含電活性材料。較佳地，表面部分係由選自包含以下之群的電活性材料形成：矽、鎳、鍺、鋁、鉛、錫、硒、碲、硼及鋅或

其（尤其矽）電活性氧化物、氮化物、氫化物、氟化物、合金、化合物及混合物。本體部分可包含電活性或非電活性材料。當本體部分包含電活性材料時，此材料可與表面部分之電活性材料相同或不同。藉由蝕刻結構特徵至起始顆粒之表面部分中或藉由在本體部分上生長結構特徵，可使第一顆粒成分之本體部分及表面部分整體地形成。在本發明第一態樣之第一較佳具體實例中，本體部分及表面部分包含矽或矽之電活性合金或化合物。在第二較佳具體實例中，本體部分包含第一電活性材料且表面部分包含第二電活性材料，第二電活性材料之組成不同於本體部分第一電活性材料之組成。

【0065】 根據本發明第一態樣，第一顆粒成分之表面及/或本體部分亦可或者包含如本文所指出之電活性材料的化合物或混合物，其本身具有電活性。適合電活性化合物或混合物之實例包括（但不限於）BC、BSi、Si-C、SiGe、SiSn、GeSn、WC、SiO_x、SnO_x、氧化鋰鈦、TiO₂、二元金屬氧化物、BN、BAs、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、BeSe、BeTe、GeS、GeSe、GeTe、SnS、SnSe、SnTe、PbO、PbSe、PbTe、AgF、AgCl、AgBr、AgI、BeSiN₂、ZnGeP₂、CdSnAs₂、ZnSnSb₂、CuGeP₃、CuSi₂P₃、Si₃N₄、Ge₃N₄、Al₂O₃ 或 Al₂CO。

【0066】 第一顆粒成分之縱橫比（最大尺寸與最小尺寸之比）可在1:1 至 1:1000 範圍內，較佳 1:1 至 1:100，更佳 1:1 至 1:50。因此，應瞭解，本發明第一態樣之複合顆粒的形狀及縱橫比亦將與其所包含之第一顆粒成分的形狀及縱橫比相同或實質上類似。

【0067】 本發明第一態樣之複合顆粒可視情況與一或多種其他成分

組合且形成複合電活性材料，其在形成電極（較佳陽極）時作為複合層包含。第一顆粒成分之主要直徑或厚度亦將典型地在 100 nm 至 100 μ m 範圍內。

【0068】 根據本發明第一態樣之複合顆粒可易於製備且本發明第二態樣提供製造根據本發明第一態樣之複合顆粒的方法，該方法包含使如上文所定義之第一顆粒成分與可移除填充劑接觸從而形成複合顆粒的步驟，其中填充劑完全或部分填充該等空隙。適用於使第一顆粒成分與填充劑接觸之技術包括微封裝技術，諸如盤式塗佈、空氣懸浮塗佈、離心擠壓、噴霧乾燥、原位聚合或寡聚合技術、浸漬塗佈及溶膠-凝膠塗佈。

【0069】 當可移除填充劑在室溫下為液體時，該液體填充劑可與第一顆粒成分直接混合。或者，當可移除填充劑在室溫下為固體時，該填充劑可以溶液形式提供以注入第一顆粒成分之空隙中。較佳地，將填充劑或塗料注入第一顆粒成分之孔、通道或空隙中。當塗料或填充劑在室溫下為液體時，所塗顆粒係在低溫下乾燥且儲存。當塗料或填充劑材料在室溫下為固體且不溶於用於形成漿料之溶劑中時，該複合顆粒可如下形成：加熱塗料以形成可流動之液體或在填充劑與第一顆粒成分接觸之前，將填充劑材料溶解在適合溶劑（較佳有機溶劑）中。用於確保填充劑有效注入結構特徵中及其周圍之條件將部分視第一顆粒成分結構特徵之尺寸及填充劑溶液之黏度而定，且將易於由熟習此項技術者測定。當孔尺寸或柱間隔特別小時或當填充劑由於顆粒大小而難以顯著滲透時，可適當地加熱填充劑溶液以降低其黏度至足以確保其儘可能完全地注入表面部分之空隙中。在本發明第二態樣之較佳具體實例中，將柱狀顆粒與可移除填充劑混合以形成

複合顆粒。

【0070】 在複合電極形成時可移除填充劑的情況下，該填充劑宜由在形成複合電極之溫度下不溶於用於形成漿料之溶劑中的材料形成；填充劑之沸點或昇華點宜大於電極形成溫度，較佳為類似於或大於漿料溶劑之沸點的溫度。可在複合電極形成時移除的材料實例為草酸。將第一顆粒成分與草酸溶液混合，過濾且乾燥。可使用濃度在 0.001 wt% 至 10 wt%（較佳 0.05 wt% 至 5 wt%，更佳 0.05 wt% 至 0.5 wt%）範圍內之草酸水溶液。

【0071】 可在裝置形成時移除之填充劑實例包括界面活性劑，諸如羧酸或磺酸全氟烷基酯，諸如磺酸全氟辛烷酯。將第一顆粒成分與如上所述之界面活性劑水溶液混合且形成複合電極。可使用濃度在 0.001 wt% 至 10 wt%（較佳 0.05 wt% 至 5 wt%，更佳 0.05 wt% 至 0.5 wt%）範圍內之界面活性劑水溶液。

【0072】 應瞭解，用於使填充劑與第一顆粒成分接觸之方法將部分視填充劑材料之性質而定。

【0073】 當填充劑可在乾燥複合電極時移除或經由溶解於由第一顆粒成分作為一部分形成之電池組的電解質溶劑中移除時，使填充劑與第一顆粒成分適當接觸，此係藉由形成第一顆粒成分於填充劑溶液中之漿料且緩和地攪拌漿料以形成包括複合顆粒之漿料來達成。藉由在溶液與第一顆粒成分接觸之前緩和地加熱填充劑/溶劑混合物，可易於製備填充劑材料溶液，其中填充劑材料之熔點不低於室溫以上 15°C，較佳不低於室溫以上 10°C。較佳地，在類似於填充劑之溫度下，將第一顆粒成分與填充劑或填充劑溶液混合，以便促進填充劑有效注入第一顆粒成分表面部分之空隙

中。若需要，可在混合時升高溫度。宜乾燥包括複合顆粒之所得液體漿料以移除或實質上移除漿料溶劑，得到呈個別顆粒、聚集物或分散體形式之複合顆粒。填充劑在溶劑中之濃度可部分視填充劑分子之大小而定；相比於包含低分子量成分之塗料，大分子量填充劑宜以較低濃度溶液提供，因為此舉改良分子注入第一顆粒成分中之程度。

【0074】 如上文所提到，本文所提及之複合顆粒由於其彈性性質而可用於製造以下裝置：諸如電化學電池、金屬離子電池組（諸如鋰離子電池組、鋰空氣電池組、液流電池）、其他能量儲存裝置（諸如燃料電池、熱電池組）、光電裝置（諸如太陽電池）、過濾器、感測器、電力電容器及熱力電容器、微流裝置、氣體/蒸氣感測器、絕熱或介電絕緣裝置、用於控制或修改光或其他形式電磁輻射之透射、吸收或反射的裝置、層析或傷口塗劑；且本發明第三態樣提供根據本發明第一態樣之複合顆粒用於製造任一此等裝置之用途。

【0075】 如上文所提到，本文所提及之複合顆粒可用於製造複合材料且本發明第四態樣提供製造複合材料之方法，該方法包含形成包含根據本發明第一態樣之複合顆粒之複合混合物且將該複合混合物施加至基板的步驟。該複合材料較佳為電極材料。該複合混合物較佳為電極混合物。該基板較佳為集電器。宜乾燥所塗佈之集電器。乾燥步驟可實現暫時性填充劑之移除。本發明第五態樣提供包含集電器之複合電極，該集電器上塗有一層電極材料，其中該電極材料包含根據本發明第一態樣之複合顆粒。

【0076】 本發明第一態樣之複合顆粒可用於製造電池組電池，較佳製造二次電池組電池且本發明第六態樣提供包含陽極、陰極、分隔器及電

解質之電池組，其中陽極包含其上提供有電極材料的集電器，該電極材料包含根據本發明第一態樣之複合顆粒。

【0077】 本發明第六態樣之電池組容易製造且本發明第七態樣提供製造電池組電池之方法，該方法包含提供電池外殼、包含含有根據本發明第一態樣之複合顆粒之電極材料的陽極、陰極、分隔器及電解質；將分隔器置於陽極與陰極之間；將陽極、陰極及分隔器置放在電池外殼中及用電解質填充電池外殼。

【0078】 本發明亦提供包含根據本發明第一態樣之複合顆粒及視情況選用之一或多種成分的電極材料。適用於包含在電極材料中之成分包括（但不限於）黏合劑及導電成分。黏合劑較佳選自（但不限於）包含以下之群：聚偏二氟乙烯（PVDF）、羧甲基纖維素鈉（NaCMC）、聚丙烯酸（PAA）、聚丙烯酸鈉（NaPAA）、苯乙烯丁二烯橡膠（SBR）、聚丙烯酸鋰（LiPAA）及聚醯亞胺。在另一具體實例中，本發明亦提供製造電極材料之方法，該方法包含以下步驟：提供根據本發明第一態樣之複合顆粒且將該複合顆粒與選自（但不限於）黏合劑及導電成分之一或多種所選成分組合。

【0079】 此外，在本發明第八態樣中，本發明提供一種組成物，其包含根據本發明第一態樣之複合顆粒或根據本發明第四態樣之複合材料於填充劑不降解或溶解之載體液體中的穩定懸浮液。根據本發明第八態樣之組成物可用於儲存或輸送如本發明第一態樣中所定義之複合顆粒，尤其結構性顆粒。當根據本發明第八態樣之組成物用於儲存或輸送如本發明第一態樣中所定義之複合顆粒或結構性顆粒時，填充劑宜包括界面活性劑，其有助於維持複合顆粒長期懸浮。用於支持懸浮之溶劑可為極性或非極性溶

劑。此外，該溶劑宜包含可膠凝成分，其有助於形成凝膠懸浮液，從而更進一步提高根據本發明第八態樣之組成物的穩定性。

【0080】

現將參考附圖及實施例描述本發明，其中：

圖 1 為包含具有顆粒核心 (2) 及自其延伸之複數個柱 (3) 之柱狀顆粒 (1) 作為第一顆粒成分的複合顆粒。填充劑 (4) 佔據相鄰柱之間的空隙空間 (5)。雖然未示出，但空隙之部分填充可涉及在空隙壁上形成填充劑之薄塗層。

圖 2 為包含具有複數個空隙或孔 (7、7a) 之多孔顆粒 (6) 或多孔顆粒片段 (6a) 作為第一顆粒成分的複合顆粒。填充劑 (8、8a) 佔據顆粒 (6) 或顆粒片段 (6a) 內之空隙空間的一些或全部。填充劑 (自顆粒表面) 滲透之深度定義為表面區域。

圖 3 為包含為多孔顆粒片段之碎片 (9) 作為第一顆粒成分的複合顆粒，該碎片包含本體部分 (10) 及自其延伸之複數個尖峰 (11)。空隙空間 (12) 將尖峰 (11) 間隔開且由填充劑 (13) 完全或部分佔據。

圖 4 為包含表面上形成有孔 (15) 之纖維核心 (14) 作為第一顆粒成分的複合顆粒，各孔限定表面結構中之空隙。空隙由填充劑 (16) 完全或部分佔據。

圖 5 為包含包括複數個界定空隙空間 (19) 之細長結構 (18) 的架構結構 (17) 作為第一顆粒成分的複合顆粒。空隙空間 (19) 由填充劑 (20) 佔據。

【0081】 實施例

【0082】 實施例 1 - 形成聚丙烯酸聚乙二醇酯

【0083】 實施例 1 a

【0084】 將聚丙烯酸與聚乙二醇之酯 (MW = 4000) 溶解於去離子水中。最終溶液含有 0.05 wt% 聚丙烯酸/聚乙二醇酯。

【0085】 實施例 2 - 形成全氟辛烷磺酸酯溶液

【0086】 將全氟辛烷磺酸酯溶解於水溶液中，得到含有 0.05 wt% 全氟辛烷磺酸酯之最終溶液。

【0087】 適合界面活性劑由 3M 以 FC4330 出售，其含有氟脂族聚合物酯。

【0088】 實施例 3a - 形成經塗佈之顆粒

【0089】 將平均 D50 值在 3 μ m 至 10 μ m 範圍內之矽柱狀顆粒添加至如實施例 1 或 2 中所述之溶液中且攪拌 2 至 3 小時。藉由過濾將濕顆粒自塊狀混合物分離。隨後在空氣流中乾燥經塗佈之顆粒直至乾燥。所得顆粒藉由草酸或全氟辛烷磺酸酯之存在來特性化。

【0090】 實施例 3b - 電極混合物

【0091】 藉由使用 T25 IKA High Shear Mixer®15，使 85 重量份合成的球形石墨 (d50 = 27 μ m)、3 重量份 VGCF、9.2 重量份複合矽顆粒 (9 份如實施例 1 中所指定之矽顆粒及 0.005 份草酸) 及 2.8 重量份 PVdF (9200) 黏合劑在作為載體液體之 NMP 中剪切混合而形成漿料。漿料之最終固體含量在 30% 至 50% 範圍內。漿料之黏度在 1000 mPa · s 至 4500 mPa · s 範圍內。

將所得漿料澆鑄於銅箔上至厚度為 60 g/cm^2 。

【0092】 實施例 3c

【0093】 使用全氟辛烷磺酸酯重複該程序，得到具有經全氟辛烷磺酸塗佈之矽顆粒的複合物。

【0094】 實施例 4 - 製備電池

【0095】 電極及電池製造

【0096】 陽極製備

【0097】 將所需量之複合顆粒添加至已在如上文所指定之去離子水中珠磨的碳混合物中。隨後使用 T25 IKA High Shear®頂置式混合器在 1200 rpm 下處理所得混合物約 3 小時。向此混合物中添加存於溶劑或水中之所需量之黏合劑。最後使用 Thinky™ 混合機處理總混合物約 15 分鐘，得到以上實施例 3a 及 3b 中所述之複合材料。

【0098】 使用刮刀技術將陽極混合物 (3a 或 3b) 施加至 $10 \mu\text{m}$ 厚銅箔 (集電器)，得到 $20\text{-}35 \mu\text{m}$ 厚塗層。隨後乾燥所得電極。包含草酸之複合材料在乾燥製程期間釋放 CO_2 氣體。

【0099】 陰極製備

【0100】 用於測試電池之陰極材料為不鏽鋼集電器上之市購鋰 MMO 電極材料 (例如 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)。

【0101】 電解質

【0102】 用於所有電池之電解質為六氟磷酸鋰溶解於溶劑中之 1.2 M 溶液，此溶劑包含碳酸仲乙酯及碳酸乙基甲基酯混合物 (體積比為 3:7) (82%)、FEC (15 wt%) 及 VC (3 wt%)。在置放於電池中之前，亦用溶解

CO₂氣體使電解質飽和。

【0103】 電池構築

【0104】 如下製造「Swagelok」測試電池：

- 製備直徑 12 mm 之陽極盤及陰極盤且真空乾燥隔夜。
- 將陽極盤置放在由 Swagelok®配件製得之 2-電極電池中。
- 將直徑 12.8 mm 及厚度 16 μ m 之兩片 Tonen 分隔器置放在陽極盤上。
- 添加 40 μ l 電解質至電池中。
- 將陰極盤置放在經潤濕之分隔器上以完成電池。
- 隨後將含有彈簧之直徑 12 mm 的柱塞置放在陰極上且最後在密閉條件下密封電池。彈簧壓力維持電極與電解質之間的緊密界面。
- 使電解質滲入電極中持續 30 分鐘。
- 觀察到包括全氟苯磺酸酯塗層的結構性矽顆粒在形成電池時已損失其塗料。

申請專利範圍

1. 一種複合顆粒，其包含第一顆粒成分及第二顆粒成分，其中：
 - (a) 該第一顆粒成分包含本體部分及表面部分，該表面部分包含一或多個結構特徵及一或多個空隙，其中該表面部分及本體部分共同限定結構性顆粒；及
 - (b) 該第二成分包含可移除填充劑；
其特徵在於 (i) 該本體部分及該表面部分中之一者或兩者包含活性材料；(ii) 該填充劑包含在該第一成分之表面部分內所包含之一或多個空隙內及 (iii) 該填充劑具有至少 50°C 之昇華或崩解溫度及/或可溶於離子液體或電解質溶液中。
2. 如申請專利範圍第 1 項之複合顆粒，其中該填充劑可溶於鹽濃度為至少 0.7 M 之電解質溶液中。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之複合顆粒，其中該填充劑可溶於鹽濃度在 0.7 M 至 2 M 範圍內之電解質溶液中。
4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之複合顆粒，其中該填充劑可溶於選自包含以下之群的溶液：N-甲基吡咯啉酮、碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、碳酸伸丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁內酯、1,2-二甲氧基乙烷、2-甲基四氫呋喃、二甲亞砜、1,3-二草酸酯、甲醯胺、二甲基甲醯胺、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、環丁砜、甲基環丁砜及 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。
5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之複合顆粒，其中該填充劑在 70°C 至 200°C 範圍內之溫度下昇華或降解。

6. 如申請專利範圍第 5 項之複合顆粒，其中該填充劑在 70°C 至 110°C 範圍內之溫度下昇華或降解。
7. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之複合顆粒，其中該暫時性填充劑係選自包含以下之群：鄰甲酚及對甲酚、3-壬醇、1-甲基環己醇、對甲苯腈、2-甲氧基苯酚、2-苯酚-2-丙醇、2,3-二甲基苯甲醚、苯酚、2,4-二甲基苯酚、3,4,4-三甲基戊醇、丁二醇、草酸、界面活性劑及選自包含以下之群的天然蠟或合成蠟：12-羥基硬脂酸、低分子量聚乙烯、諸如石蠟之石油蠟及微晶蠟。
8. 如申請專利範圍中前述任一項之複合顆粒，其中該第一顆粒成分為柱狀顆粒。
9. 如申請專利範圍第 8 項之複合顆粒，其中該表面部分包含一或多個分佈在本體部分上的柱。
10. 如申請專利範圍第 8 項或第 9 項之複合顆粒，其中該表面部分之空隙包含自該本體部分延伸至該顆粒邊界的通道。
11. 如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項之複合顆粒，其中該第一顆粒成分為多孔顆粒，該多孔顆粒具有貫穿於其中分佈之空隙。
12. 如申請專利範圍第 11 項之複合顆粒，其中該多孔顆粒為纖維、線、絲、管、薄片或條帶，其次要尺寸為至少 10 nm。
13. 如申請專利範圍第 11 項或第 12 項之複合顆粒，其中該等空隙係分佈在該顆粒之表面處。
14. 如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項之複合顆粒，其中該第一顆粒成分為多孔顆粒片段或碎片。

15. 如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項之複合顆粒，其中該第一顆粒成分為架構結構。
16. 如申請專利範圍中前述任一項之複合顆粒，其中該顆粒之主要直徑在 0.5 μm 至 10 μm 範圍內。
17. 如申請專利範圍中前述任一項之複合顆粒，其中該本體部分與該表面部分係整體形成且包含該本體部分之活性材料與該表面部分之活性材料相同或類似。
18. 如申請專利範圍第 1 項至第 16 項中任一項之複合顆粒，其中該本體部分之活性材料與該表面部分之活性材料不同。
19. 如申請專利範圍中前述任一項之複合顆粒，其中該活性材料為電活性材料。
20. 如申請專利範圍中前述任一項之複合顆粒，其中該本體部分包括貫穿於其中延伸之一或多個空隙。
21. 如申請專利範圍中前述任一項之複合顆粒，其中該活性材料為選自包含以下之群的電活性材料：矽、鍺、鎵、鉛、鋁、錫、Se、Te、B、P、二元金屬氧化物、BC、BSi、Si-C、SiGe、SiSn、GeSn、WC、SiO_x、氧化鋰、鈦、TiO₂、BN、BAs、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、BeSe、BeTe、GeS、GeSe、GeTe、SnS、SnSe、SnTe、PbO、PbSe、PbTe、AgF、AgCl、AgBr、AgI、BeSiN₂、ZnGeP₂、CdSnAs₂、ZnSnSb₂、CuGeP₃、CuSi₂P₃、Si₃N₄、Ge₃N₄、Al₂O₃、Al₂CO 或其氧化物、氮化物、氫化物、氟化物、混合物或合金。

22. 如申請專利範圍第 19 項至第 21 項中任一項之複合顆粒，其中該電活性元素係選自矽、鍺、鎳、錫、鉛、鋁、其氧化物、氮化物、氫化物、氟化物、合金及混合物。
23. 如申請專利範圍第 22 項之複合顆粒，其中該電活性材料為矽、矽合金或電活性矽化合物。
24. 一種形成如申請專利範圍第 1 項至第 23 項中任一項之複合顆粒的方法，該方法包含將第一顆粒成分與呈液體形式之填充劑混合的步驟。
25. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中該填充劑係以溶液形式提供。
26. 如申請專利範圍第 23 項或第 25 項之方法，其中該填充劑係以溶液形式提供，從而促進該填充劑注入該等空隙中且可控制地移除該溶劑。
27. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其中該溶劑係藉由蒸發移除。
28. 一種複合材料，其包含如申請專利範圍第 1 項至第 23 項中任一項之複合顆粒及黏合劑。
29. 如申請專利範圍第 28 項之複合材料，除如申請專利範圍第 1 項至第 23 項中任一項之複合顆粒外，該複合材料進一步包含一或多種選自以下之成分：電活性碳、導電碳及電活性成分。
30. 如申請專利範圍第 28 項或第 29 項之複合材料，其為電極組成物。
31. 一種製造如申請專利範圍第 28 項至第 30 項中任一項之複合材料的方法，其包含以下步驟：形成如申請專利範圍第 1 項至第 23 項中任一項之複合顆粒或如申請專利範圍第 28 項至第 30 項中之複合材料於適合溶劑中之漿料且將該漿料塗佈於基板上並移除該溶劑。
32. 一種電極，其包含如申請專利範圍第 1 項至第 23 項中任一項之複合顆粒

或如申請專利範圍第 28 項至第 30 項之複合材料及集電器。

33. 如申請專利範圍第 29 項之電極，其為陽極。
34. 一種製造如申請專利範圍第 32 項或第 33 項之電極的方法，其包含以下步驟：形成如申請專利範圍第 1 項至第 23 項中任一項之複合顆粒或如申請專利範圍第 28 項至第 30 項中任一項之複合材料於適合溶劑中之漿料，將該漿料塗佈於集電器上且移除該溶劑。
35. 一種電化學電池，其包含如申請專利範圍第 29 項或第 30 項之電極及陰極。
36. 一種裝置，其包含如申請專利範圍第 35 項之電化學電池。
37. 一種組成物，其包含如申請專利範圍第 1 項至第 23 項中任一項之複合顆粒或如申請專利範圍第 28 項至第 30 項之複合材料於液體載劑中之穩定懸浮液。
38. 如申請專利範圍第 37 項之組成物，其中該填充劑包括界面活性劑以維持該等複合顆粒之穩定懸浮。
39. 一種儲存如申請專利範圍第 1 項至第 22 項中任一項之複合顆粒或如申請專利範圍第 28 項至第 30 項之複合材料的方法，該方法包含形成該等複合顆粒或複合材料於液體載劑中之穩定懸浮液的步驟。
40. 如申請專利範圍第 37 項之方法，其亦為輸送方法。
41. 一種如申請專利範圍第 1 項至第 23 項中任一項之複合顆粒或如申請專利範圍第 28 項至第 30 項中任一項之複合材料的用途，其用於製造選自包含以下之群的一或多種裝置：電化學電池、金屬離子電池組、燃料電池、熱電池組、光電裝置、太陽電池、過濾器、感測器、電力電容器、熱力

電容器、氣體/蒸氣感測器、絕熱或介電絕緣裝置、用於控制或修改光或其他形式電磁輻射之透射、吸收或反射的裝置、層析或傷口塗劑。

圖式

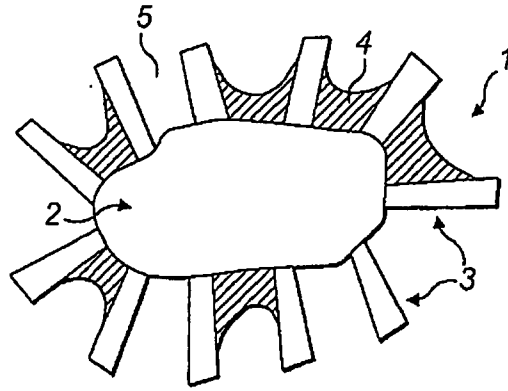


圖1

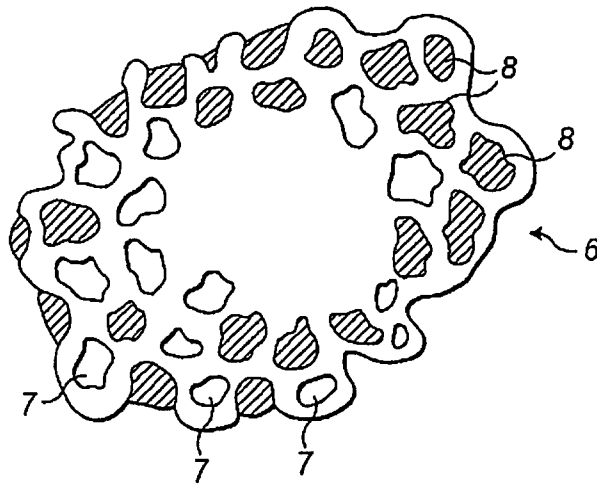


圖2

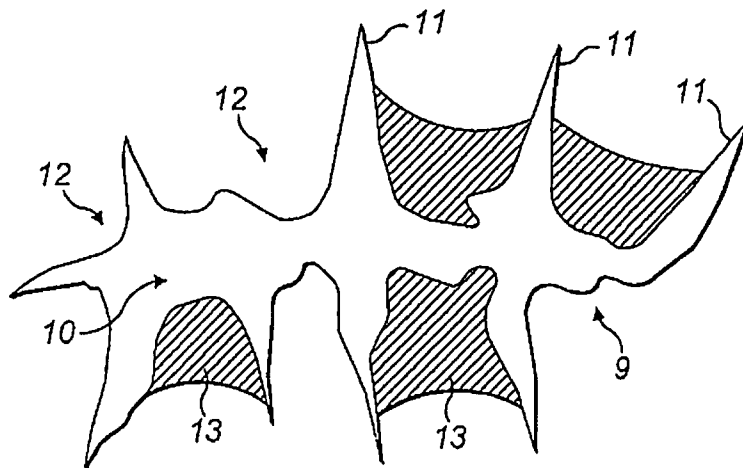


圖3

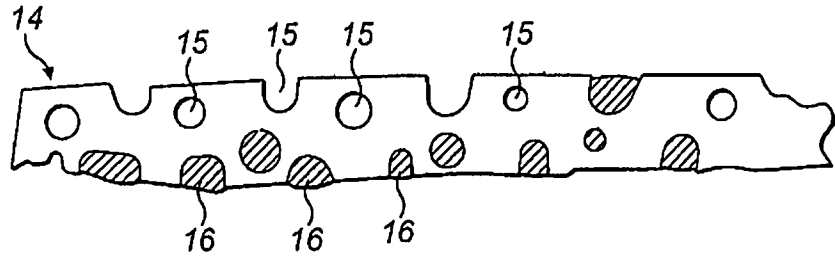


圖4

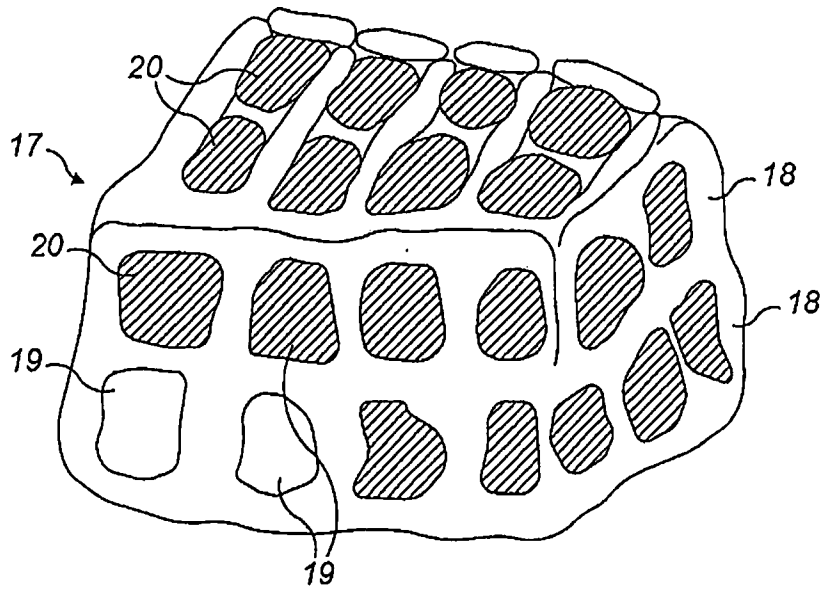


圖5

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

結構性矽顆粒

STRUCTURED SILICON PARTICLES

【中文】

提供一種複合顆粒。該顆粒包含第一顆粒成分及第二顆粒成分，其中：

(a) 該第一顆粒成分包含本體部分及表面部分，該表面部分包含一或多個結構特徵及一或多個空隙，其中該表面部分及本體部分共同定義結構性顆粒；及

(b) 該第二成分包含可移除填充劑；其特徵在於 (i) 本體部分及表面部分中之一者或兩者包含活性材料；及 (ii) 該填充劑包含在第一成分之表面部分內所包含之一或多個空隙內。揭示該顆粒在以下應用中之用途：諸如電化學電池、金屬離子電池組（諸如二次電池組應用、鋰空氣電池組、液流電池）、燃料電池、太陽電池、過濾器、感測器、電力電容器及熱力電容器、微流裝置(micro-fluidic devices)、氣體或蒸氣感測器、絕熱或介電絕緣裝置、用於控制或修改光或其他形式電磁輻射之透射、吸收或反射的裝置、層析或傷口塗劑。

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

結構性矽顆粒

STRUCTURED SILICON PARTICLES

【中文】

提供一種複合顆粒。該顆粒包含第一顆粒成分及第二顆粒成分，其中：

(a) 該第一顆粒成分包含本體部分及表面部分，該表面部分包含一或多個結構特徵及一或多個空隙，其中該表面部分及本體部分共同定義結構性顆粒；及

(b) 該第二成分包含可移除填充劑；其特徵在於 (i) 本體部分及表面部分中之一者或兩者包含活性材料；及 (ii) 該填充劑包含在第一成分之表面部分內所包含之一或多個空隙內。揭示該顆粒在以下應用中之用途：諸如電化學電池、金屬離子電池組（諸如二次電池組應用、鋰空氣電池組、液流電池）、燃料電池、太陽電池、過濾器、感測器、電力電容器及熱力電容器、微流裝置(micro-fluidic devices)、氣體或蒸氣感測器、絕熱或介電絕緣裝置、用於控制或修改光或其他形式電磁輻射之透射、吸收或反射的裝置、層析或傷口塗劑。

【英文】

A composite particle is provided. The particle comprises a first particle component and a second particle component in which:

(a) the first particle component comprises a body portion and a surface portion, the surface portion comprising one or more structural features and one or more voids, whereby the surface portion and body portion define together a structured particle; and

(b) the second component comprises a removable filler; characterised in that (i) one or both of the body portion and the surface portion comprise an active material; and (ii) the filler is contained within one or more voids comprised within the surface portion of the first component. The use of the particle in applications such as electrochemical cells, metal-ion batteries such as secondary battery applications, lithium air batteries, flow cell batteries, fuel cells, solar cells, filters, sensors, electrical and thermal capacitors, micro-fluidic devices, gas or vapour sensors, thermal or dielectric insulating devices, devices for controlling or modifying the transmission, absorption or reflectance of light or other forms of electromagnetic radiation, chromatography or wound dressings is disclosed.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：柱狀顆粒

2：顆粒核心

3：柱

4：填充劑

5：空隙空間

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

102107227

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

結構性矽顆粒

STRUCTURED SILICON PARTICLES

【技術領域】

【0001】 本發明係關於結構性活性顆粒，尤其（但非排他地）關於用於一系列應用之結構性矽顆粒，諸如電化學電池、金屬離子電池組（諸如二次電池組應用：鋰空氣電池組、液流電池）、燃料電池、太陽電池、過濾器、感測器、電力電容器及熱力電容器、微流裝置、氣體或蒸氣感測器、絕熱或介電絕緣裝置、用於控制或修改光或其他形式電磁輻射之透射、吸收或反射的裝置、層析或傷口塗劑。更特定言之，本發明係關於包含結構性活性顆粒及填充劑的複合顆粒，尤其關於包括可移除填充劑之結構性活性矽顆粒；製備其之方法及其用於製備電極之用途。更特定言之，本發明係關於結構性活性顆粒，尤其結構性活性矽顆粒及其在電池組應用，尤其鋰離子電池組應用中之用途。

【先前技術】

【0002】 應瞭解，如本文所用之術語「結構性顆粒（structured particle）」在其定義範圍內包括多孔顆粒，實質上如 WO 2010/128310 中所述；多孔顆粒片段，實質上如英國專利申請案第 GB 1115262.6 號中所述；包括自顆粒核心延伸之分支及未分支柱的顆粒（下文稱為柱狀顆粒），實質上如 US 2011/0067228、US 2011/0269019、US 2011/0250498 中所述，或使用 US 7402829、JP 2004281317、US 2010/0285358、US 2010/0297502、US 2008/0261112

或 WO 2011/117436 中所述之技術製備的顆粒；實質上如 US 8101298 中所述之纖維，該等纖維包括遍及其表面分佈之孔或空隙；實質上如 US 2010/0190061 中所述之薄片及條帶（亦具有遍及其表面分佈之孔或空隙）以及實質上如 GB 1115262.6 中所述之碎片。

【0003】 本文所揭示之所有顆粒根據其大小及形狀適當地定義。並非所有顆粒將呈真正球形且一般將藉由主要或較大尺寸（或直徑）及次要（或最小）尺寸或直徑來特性化。對於球形或實質上球形顆粒，主要及次要尺寸一般將相同或類似。然而對於諸如纖維之細長顆粒，主要尺寸一般將根據纖維長度定義且次要尺寸一般將根據纖維厚度定義。該等顆粒亦可根據其縱橫比來定義，縱橫比為主要尺寸之大小與次要尺寸之大小的比率；對於實質上球形顆粒，縱橫比將約為 1。細長顆粒之縱橫比一般將大於 1，例如大於 2、大於 3、大於 5 或大於 10。

【0004】 可藉由掃描電子顯微術或穿透電子顯微術量測顆粒之尺寸。可藉由量測微粒材料之樣品的長度及厚度獲得平均長度及厚度。

【0005】 組成物或粉末包含具有粒度分佈之複數個顆粒。

【0006】 粉末內之粒度分佈可例如使用購自 Malvern Instruments 有限公司之 Mastersizer™ 粒度分析儀藉由雷射繞射量測，其中典型地假定所量測之顆粒呈球形，且其中粒度用球形等效體積直徑表示。球形等效體積直徑為體積與所量測顆粒相同之球體的直徑。若粉末中所量測之所有顆粒具有相同密度，則球形等效體積直徑等於球形等效質量直徑，其為質量與所量測顆粒之質量相同的球體之直徑。為了量測，將粉末典型地分散在折射率不同於粉末材料之折射率的介質中。本發明粉末之適合分散劑為水。對於

【發明內容】

【0022】 本發明之第一態樣提供一種包含第一顆粒成分及第二顆粒成分的複合顆粒，其中：

(a) 該第一顆粒成分包含本體部分及表面部分，該表面部分包含一或多個結構特徵及一或多個空隙，其中該表面部分及本體部分共同限定結構性顆粒；及

(b) 該第二成分包含可移除填充劑；

其特徵在於(i)本體部分及表面部分中之一者或兩者包含活性材料；(ii)該填充劑包含在第一成分之表面部分內所包含之一或多個空隙內及(iii)該填充劑具有至少 50°C 之昇華或崩解溫度及/或可溶於離子液體或電解質溶液中。

【0023】 本發明第一態樣之複合顆粒不降解至顯著程度且適用於諸如以下之應用：電化學電池、金屬離子電池組（諸如鋰離子電池組、鋰空氣電池組、液流電池）、其他能量儲存裝置（諸如燃料電池、熱電池組）、光電裝置（諸如太陽電池）、過濾器、感測器、電力電容器及熱力電容器、微流裝置、氣體/蒸氣感測器、絕熱或介電絕緣裝置、用於控制或修改光或其他形式電磁輻射之透射、吸收或反射的裝置、或層析或傷口塗劑應用。該等複合顆粒另外可藉由減少或消除凝聚使活性材料較易均勻分散於整個複合材料中。舉例而言，可有助於分散。此外，藉由使第二成分可移除，將不會妨礙應用內之活性材料在製造之後的功能。該等複合顆粒尤其適用於二次電池組應用。該等複合顆粒不適用於將物質傳遞至人體，因為其在生理流體中不易崩解。

【0024】 第一顆粒成分

【0025】 第一顆粒成分之表面部分可定義為顆粒體積內含有結構特徵或最大數目結構特徵之顆粒的彼部分。表面部分內空隙之存在賦予第一顆粒成分固有孔隙率。

【0026】 表面部分之結構特徵及一或多個空隙在本體部分與顆粒邊界（表面部分之外表面）之間適當延伸。此等特徵延伸之距離限定表面部分之厚度。該等結構特徵可包含分支柱或未分支柱。較佳地，該等結構特徵包含未分支柱，更佳為實質上直的未分支柱。各結構特徵可藉由一或多個空隙與相鄰特徵隔開。具有自本體部分延伸之實質上直柱的顆粒揭示在 US 2011/0067228 中且典型地稱為柱狀顆粒。或者，可將結構特徵沿其整個長度（當結構特徵為實質上直的未分支柱時）或在表面上各點處（當結構特徵為分支時）熔合至相鄰結構特徵。包含在柱表面上具有熔合點之分支柱的顆粒實際上定義在其表面上分佈有複數個孔或空隙的顆粒；該等顆粒在 WO 2010/128310 中稱為多孔顆粒。該等結構特徵及一或多個空隙分佈的面積宜為表面部分所佔面積之至少 20%，較佳至少 30% 且尤其至少 50%。

【0027】 表面部分中之一或多個空隙宜呈孔或通道形式。孔宜分佈在第一顆粒成分之表面部分上且與顆粒邊界直接或間接（例如經由其他孔）連通。通道宜自本體部分延伸至顆粒邊界。通道可為直的或捲曲的，但較佳為實質上直的。孔及通道均提供填充劑可藉此滲入之路徑且佔據第一顆粒成分之表面部分內所含的空隙空間。包含具有以下之柱狀顆粒作為第一顆粒成分的複合顆粒較佳：固體核心及實質上直柱及延伸通過表面部分之通道。

解質之電池組，其中陽極包含其上提供有電極材料的集電器，該電極材料包含根據本發明第一態樣之複合顆粒。

【0077】 本發明第六態樣之電池組容易製造且本發明第七態樣提供製造電池組電池之方法，該方法包含提供電池外殼、包含含有根據本發明第一態樣之複合顆粒之電極材料的陽極、陰極、分隔器及電解質；將分隔器置於陽極與陰極之間；將陽極、陰極及分隔器置放在電池外殼中及用電解質填充電池外殼。

○ 【0078】 本發明亦提供包含根據本發明第一態樣之複合顆粒及視情況選用之一或多種成分的電極材料。適用於包含在電極材料中之成分包括（但不限於）黏合劑及導電成分。黏合劑較佳選自（但不限於）包含以下之群：聚偏二氟乙烯（PVDF）、羧甲基纖維素鈉（NaCMC）、聚丙烯酸（PAA）、聚丙烯酸鈉（NaPAA）、苯乙烯丁二烯橡膠（SBR）、聚丙烯酸鋰（LiPAA）及聚醯亞胺。在另一具體實例中，本發明亦提供製造電極材料之方法，該方法包含以下步驟：提供根據本發明第一態樣之複合顆粒且將該複合顆粒與選自（但不限於）黏合劑及導電碳之一或多種所選成分組合。

○ 【0079】 此外，在本發明第八態樣中，本發明提供一種組成物，其包含根據本發明第一態樣之複合顆粒或根據本發明第四態樣之複合材料於填充劑不降解或溶解之載體液體中的穩定懸浮液。根據本發明第八態樣之組成物可用於儲存或輸送如本發明第一態樣中所定義之複合顆粒，尤其結構性顆粒。當根據本發明第八態樣之組成物用於儲存或輸送如本發明第一態樣中所定義之複合顆粒或結構性顆粒時，填充劑宜包括界面活性劑，其有助於維持複合顆粒長期懸浮。用於支持懸浮之溶劑可為極性或非極性溶

劑。此外，該溶劑宜包含可膠凝成分，其有助於形成凝膠懸浮液，從而更進一步提高根據本發明第八態樣之組成物的穩定性。

【圖式簡單說明】

【0080】

現將參考附圖及實施例描述本發明，其中：

圖 1 為包含具有顆粒核心 (2) 及自其延伸之複數個柱 (3) 之柱狀顆粒 (1) 作為第一顆粒成分的複合顆粒。填充劑 (4) 佔據相鄰柱之間的空隙空間 (5)。雖然未示出，但空隙之部分填充可涉及在空隙壁上形成填充劑之薄塗層。

圖 2 為包含具有複數個空隙或孔 (7、7a) 之多孔顆粒 (6) 或多孔顆粒片段 (6a) 作為第一顆粒成分的複合顆粒。填充劑 (8、8a) 佔據顆粒 (6) 或顆粒片段 (6a) 內之空隙空間的一些或全部。填充劑 (自顆粒表面) 滲透之深度定義為表面區域。

圖 3 為包含為多孔顆粒片段之碎片 (9) 作為第一顆粒成分的複合顆粒，該碎片包含本體部分 (10) 及自其延伸之複數個尖峰 (11)。空隙空間 (12) 將尖峰 (11) 間隔開且由填充劑 (13) 完全或部分佔據。

圖 4 為包含表面上形成有孔 (15) 之纖維核心 (14) 作為第一顆粒成分的複合顆粒，各孔限定表面結構中之空隙。空隙由填充劑 (16) 完全或部分佔據。

圖 5 為包含包括複數個界定空隙空間 (19) 之細長結構 (18) 的架構結構 (17) 作為第一顆粒成分的複合顆粒。空隙空間 (19) 由填充劑 (20) 佔據。

【實施方式】**【0081】 實施例****【0082】 實施例 1 - 形成聚丙烯酸聚乙二醇酯****【0083】 實施例 1 a**

【0084】 將聚丙烯酸與聚乙二醇之酯 (MW = 4000) 溶解於去離子水中。最終溶液含有 0.05 wt% 聚丙烯酸/聚乙二醇酯。

【0085】 實施例 2 - 形成全氟辛烷磺酸酯溶液

【0086】 將全氟辛烷磺酸酯溶解於水溶液中，得到含有 0.05 wt% 全氟辛烷磺酸酯之最終溶液。

【0087】 適合界面活性劑由 3M 以 FC4330 出售，其含有氟脂族聚合物酯。

【0088】 實施例 3a - 形成經塗佈之顆粒

【0089】 將平均 D50 值在 3 μm 至 10 μm 範圍內之矽柱狀顆粒添加至如實施例 1 或 2 中所述之溶液中且攪拌 2 至 3 小時。藉由過濾將濕顆粒自塊狀混合物分離。隨後在空氣流中乾燥經塗佈之顆粒直至乾燥。所得顆粒藉由草酸或全氟辛烷磺酸酯之存在來特性化。

【0090】 實施例 3b - 電極混合物

【0091】 藉由使用 T25 IKA High Shear Mixer®15，使 85 重量份合成的球形石墨 (d50 = 27 μm)、3 重量份 VGCF、9.2 重量份複合矽顆粒 (9 份如實施例 1 中所指定之矽顆粒及 0.005 份草酸) 及 2.8 重量份 PVdF (9200) 黏合劑在作為載體液體之 NMP 中剪切混合而形成漿料。漿料之最終固體含量在 30% 至 50% 範圍內。漿料之黏度在 1000 mPa · s 至 4500 mPa · s 範圍內。

將所得漿料澆鑄於銅箔上至厚度為 60 g/cm^2 。

【0092】 實施例 3c

【0093】 使用全氟辛烷磺酸酯重複該程序，得到具有經全氟辛烷磺酸塗佈之矽顆粒的複合物。

【0094】 實施例 4 - 製備電池

【0095】 電極及電池製造

【0096】 陽極製備

【0097】 將所需量之複合顆粒添加至已在如上文所指定之去離子水中珠磨的碳混合物中。隨後使用 T25 IKA High Shear®頂置式混合器在 1200 rpm 下處理所得混合物約 3 小時。向此混合物中添加存於溶劑或水中之所需量之黏合劑。最後使用 Thinky™ 混合機處理總混合物約 15 分鐘，得到以上實施例 3a 及 3b 中所述之複合材料。

【0098】 使用刮刀技術將陽極混合物 (3a 或 3b) 施加至 $10 \mu\text{m}$ 厚銅箔 (集電器)，得到 $20\text{-}35 \mu\text{m}$ 厚塗層。隨後乾燥所得電極。包含草酸之複合材料在乾燥製程期間釋放 CO_2 氣體。

【0099】 陰極製備

【0100】 用於測試電池之陰極材料為不鏽鋼集電器上之市購鋰 MMO 電極材料 (例如 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)。

【0101】 電解質

【0102】 用於所有電池之電解質為六氟磷酸鋰溶解於溶劑中之 1.2 M 溶液，此溶劑包含碳酸仲乙酯及碳酸乙基甲基酯混合物 (體積比為 3:7) (82%)、FEC (15 wt%) 及 VC (3 wt%)。在置放於電池中之前，亦用溶解

CO₂氣體使電解質飽和。

【0103】 電池構築

【0104】 如下製造「Swagelok」測試電池：

- 製備直徑 12 mm 之陽極盤及陰極盤且真空乾燥隔夜。
- 將陽極盤置放在由 Swagelok®配件製得之 2-電極電池中。
- 將直徑 12.8 mm 及厚度 16 μ m 之兩片 Tonen 分隔器置放在陽極盤上。
- 添加 40 μ l 電解質至電池中。
- 將陰極盤置放在經潤濕之分隔器上以完成電池。
- 隨後將含有彈簧之直徑 12 mm 的柱塞置放在陰極上且最後在密閉條件下密封電池。彈簧壓力維持電極與電解質之間的緊密界面。
- 使電解質滲入電極中持續 30 分鐘。
- 觀察到包括全氟苯磺酸酯塗層的結構性矽顆粒在形成電池時已損失其塗料。

【符號說明】

【0105】

- 1：柱狀顆粒
- 2：顆粒核心
- 3：柱
- 4：填充劑
- 5：空隙空間
- 6：多孔顆粒
- 7：空隙或孔

8：填充劑

9：多孔顆粒片段之碎片

10：本體部分

11：尖峰

12：空隙空間

13：填充劑

14：纖維核心

15：孔

16：填充劑

17：架構結構

18：細長結構

19：空隙空間

20：填充劑