



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109196693 A

(43)申请公布日 2019.01.11

(21)申请号 201780033147.2

(74)专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713

(22)申请日 2017.03.29

代理人 康健 王思琪

(30)优先权数据

2016901140 2016.03.29 AU

2016901142 2016.03.29 AU

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.11.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/AU2017/050269 2017.03.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/165916 EN 2017.10.05

(71)申请人 安泰奥科技有限公司

地址 澳大利亚昆士兰州

(72)发明人 黄昌儀 诺布由熙·乔·梅吉

Q·宋

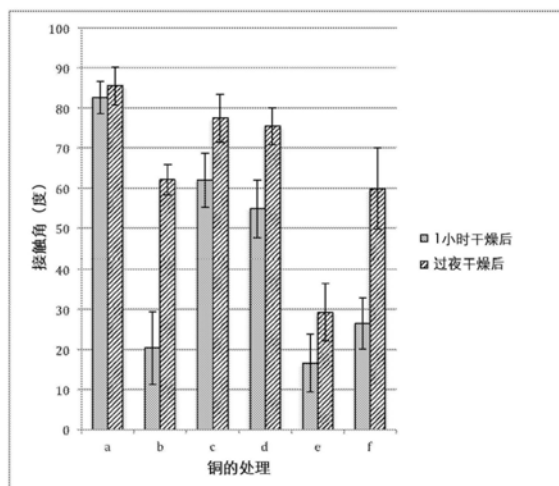
权利要求书2页 说明书22页 附图9页

(54)发明名称

导电的复合材料

(57)摘要

本发明涉及制剂,其包括:(i)第一活性材料;(ii)第二活性材料;和(iii)金属配位络合物,其中所述第一活性材料和所述第二活性材料具有至少一种彼此不同的表面性质。这种制剂比没有金属配位络合物形成的那些更均匀并且可用于形成复合材料,比如形成导电界面一部分的那些,具有有利的特性并且提供导电界面的功能的改善。



1. 一种复合材料前体制剂,其包括:(i) 第一活性材料;(ii) 第二活性材料;和(iii) 金属配位络合物,其中所述第一活性材料和所述第二活性材料具有至少一种彼此不同的表面性质。

2. 权利要求1所述的制剂,其中所述复合材料前体制剂进一步包括液体载体。

3. 权利要求2所述的制剂,其中所述液体载体为水性溶剂或有机溶剂,或其混合物,或所述液体载体可为另外的液体活性材料。

4. 前述权利要求中任一项所述的制剂,其中所述第一活性材料和所述第二活性材料独立地选自由下述组成的组:金属、金属氧化物、陶瓷、金属间化合物、准金属、粘土、碳以及合成的聚合物和生物聚合物二者。

5. 前述权利要求中任一项所述的制剂,其中所述第一活性材料和所述第二活性材料独立地选自硅,包括其氧化物、合金和复合材料;锡,包括其氧化物、合金和复合材料;硫,包括其复合材料;LiFePO<sub>4</sub> (LFP),混合金属氧化物和碳。

6. 权利要求5所述的制剂,其中所述碳为选自下述的形式:石墨、super-P碳、石墨烯、碳纳米管、碳纳米纤维、乙炔炭黑和科琴黑(KB)。

7. 权利要求5所述的制剂,其中所述混合金属氧化物包括钴、锂、镍、铁和锰中的一种或多种。

8. 前述权利要求中任一项所述的制剂,其中所述金属配位络合物的金属离子选自由下述组成的组:铬、钆、铁、钴、铝、锆和铈离子。

9. 权利要求8所述的制剂,其中所述金属离子为铬离子。

10. 权利要求9所述的制剂,其中所述铬离子为铬(III)离子。

11. 前述权利要求中任一项所述的制剂,其中所述金属配位络合物包括选自与所述金属离子形成配价键的氮、氧或硫的形成配价键的原子。

12. 前述权利要求中任一项所述的制剂,其中所述金属配位络合物为低聚金属配位络合物。

13. 一种生产复合材料前体制剂的方法,其包括下述步骤:(i) 提供第一活性材料和第二活性材料,其中所述第一活性材料和所述第二活性材料具有至少一种彼此不同的表面性质;(ii) 提供金属配位络合物;和(iii) 将所述第一活性材料和所述第二活性材料以及所述金属配位络合物组合,从而形成所述复合材料前体制剂。

14. 权利要求13所述的方法,其进一步包括搅动所述第一活性材料和所述第二活性材料以及所述金属配位络合物的组合的混合物的步骤。

15. 一种复合材料,其包括:(i) 第一活性材料;(ii) 第二活性材料;和(iii) 金属配位络合物,其与所述第一活性材料和所述第二活性材料粘合或以其他方式结合,其中所述第一活性材料和所述第二活性材料,在形成所述复合材料之前,具有至少一种彼此不同的表面性质。

16. 权利要求15所述的复合材料,其由权利要求1至权利要求12中任一项所述的复合材料前体制剂形成。

17. 一种在两种或更多种活性材料之间、或至少一种活性材料和基板之间形成导电界面的方法,其包括下述步骤:(i) 使至少一种活性材料和/或基板接触金属配位络合物;和(ii) 混合所述活性材料或混合所述基板与至少一种所述活性材料或用至少一种活性材料

涂布所述基板,从而形成导电界面,并且其中至少两种所述活性材料或一种所述活性材料和所述基板具有至少一种彼此不同的表面性质。

18. 一种导电界面,其包括(i)包括至少两种活性材料和与所述活性材料接触的金属配位络合物的活性材料复合材料;或(ii)与基板混合或涂布在所述基板上的活性材料和与所述活性材料和/或所述基板接触的金属配位络合物。

19. 权利要求17所述的方法或权利要求18所述的导电界面,其中所述导电界面为通过其提供电子流和/或离子流的导电界面。

20. 权利要求17所述的方法或权利要求18所述的导电界面,其中所述导电界面为电极、电极-隔板界面或半导体的一部分。

21. 权利要求17所述的方法或权利要求18所述的导电界面,其中所述基板选自由下述组成的组:铝、铜、银、铂、金、硅、聚乙炔、聚吡咯、聚苯胺、聚(对亚苯基亚乙烯基)、聚(烷基噻吩)、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)、聚呋唑、聚吡啶、聚氮杂、聚芴、聚亚苯、聚茈、聚萸、聚萘和它们的共聚物、聚乙烯和聚丙烯。

22. 一种制备包括导电界面的电极的方法,所述方法包括下述步骤:(i)提供电极基板和活性材料;(ii)使所述电极基板和所述活性材料之一或二者接触金属配位络合物;和(iii)用所述活性材料涂布所述电极基板,从而形成电极。

23. 权利要求17所述的方法、权利要求18所述的导电界面或权利要求22所述的方法,其根据权利要求1至权利要求16中任一项进行或形成。

## 导电的复合材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及复合材料制剂和由其形成的复合制品的领域。尤其，本发明涉及形成导电的连续结构、制备其的方法，和它们用于制备、维持和控制导电界面的用途。

### 背景技术

[0002] 说明书中提及任何现有技术在任何管辖范围内并不承认或提示该现有技术形成公知常识的一部分，或该现有技术可被本领域技术人员合理地预期理解、视为相关的，和/或与其他现有技术结合。

[0003] 不同材料之间的电子和/或离子流是任何能量储存和转换系统的基础。为了符合用于更高能力和功率密度的需要并且提供其他权益，包括更长的循环寿命，开发新的阳极和阴极材料视为是必要的。新材料组合物和掺杂方法、不同的微结构/形状和纳米结构/形状，以及使用表面涂层都是活跃的研究领域，期望提供这种能量储存和转换系统中使用的活性材料的改善性能。但是，当生产，例如，更高性能的电池组时，这不是考虑的唯一问题。由于横跨不同材料形成的界面的电子流和离子流，电池组发挥作用，所以在每个界面，促进该流并且维持良好的导电性是关键。维持集流体，比如铝（阴极）和铜（阳极）以及它们各自的活性材料涂层之间的这种功能有效的界面，对于性能和改善的运行寿命是关键。

[0004] 类似地，维持构成活性材料涂层的不同组分之间的功能有效的界面对于性能和改善的运行寿命也是关键的。当两个“相”形成边界时，出现界面，并且这两个相混合在一起的方式将取决于它们的表面化学性质和每单位体积该界面存在的程度。在涉及纳米颗粒和微颗粒的情况下，颗粒大小和分布、形状和形态以及总的表面积和孔隙率是混合的核心决定因素。另外，颗粒的表面化学性质包括存在或缺少表面电荷、密度和分布以及总体疏水与亲水平衡是另一组核心参数。这些因素一起决定了不同的颗粒将形成均匀分散或差的分散系统的程度。所以，在不同的溶剂（有机的以及水性的）中，形成不同的纳米尺寸和微米尺寸颗粒的均匀混合物远不是一个微不足道的工艺。

[0005] 利用更小的颗粒，表面积/体积之比增加，使得表面性质变得很关键，其影响界面特性和聚集行为。在涉及具有独特不同的表面性质的两种或更多种不同颗粒的情况下，形成均匀的复合材料非常具有挑战性。破碎聚集的类似颗粒和使得均匀性最大化需要高的剪切力，这又进一步使得工艺复杂化并且增加了再生产产生具有期望特性的复合材料制剂的成本。

[0006] 在可提供独特的或以其他方式难以获得的特性的纳米复合材料或多相材料领域，复合材料颗粒、条带、管、板材和其他结构组分之间或之内，获得良好的均匀性是关键。这种复合材料的一个例子见于开发用于电池组或电容器和超级电容器、以及其他能量储存和转换系统的电子材料。下一代阳极需要包括以预定比例的硅和碳纳米颗粒与粘合剂（比如聚丙烯酸）的混合物的材料。正在开发不同的硅材料，比如合金、核壳结构、多孔结构和纳米结构，其各自具有不同的表面化学性质。另外，以石墨、super-P碳、石墨烯、碳纳米管、碳纳米纤维、乙炔炭黑和科琴黑（KB）形式的不同碳材料根据需要可并入某些复合材料。所有这

些材料可最终呈现出宽范围的疏水性与亲水性特征,并且常规上不存在从这些不同的材料可靠地和可预见地产生均匀的混合物的简单方法。这种材料的一个例子是在普遍的用于各种工业应用的导电纳米复合材料领域。导电复合材料可用于电光设备、静电放电、导电漆和雷击保护等。本发明解决了上述的现有技术的至少一些缺陷。

## 发明内容

[0007] 本发明至少部分基于发现在存在某些金属配位络合物的情况下,不同表面、电荷、尺寸、疏水性和其他特性的颗粒可有利地混合,而形成更可靠的均匀复合材料前体制剂,其在随后形成的复合材料中产生改善的特性。一种这样的关键应用是导电复合材料活性材料界面中存在金属配位络合物,其相对于使用未涂布的活性材料、集流体或其他材料界面,具有许多益处。在由这种复合材料形成的导电界面处使用金属配位络合物作为粘合剂或涂料,提供了改进的粘合层(从强度和稳定性角度),并且提供了更有效的导电界面。不希望被理论限制,发明人认为金属配位络合物可用于使纳米尺寸和微米尺寸的活性材料的聚集最小化,从而改善了包括具有不同表面性质的不同活性材料的混合物中的分散度和相互作用,并且因此形成了更分散和良好分布的复合材料前体制剂以及由其形成的复合材料。

[0008] 在第一方面中,尽管不必为最宽的方面,但是本发明涉及复合材料前体制剂,其包括:(i) 第一活性材料;(ii) 第二活性材料;和(iii) 金属配位络合物,其中第一活性材料和第二活性材料具有至少一种彼此不同的表面性质。

[0009] 在一个实施方式中,复合材料前体制剂可进一步包括液体载体。

[0010] 液体载体可为水性溶剂或有机溶剂,或其混合物,或液体载体可为另外的液体活性材料。

[0011] 在第二方面中,本发明涉及生产复合材料前体制剂的方法,其包括下述步骤:(i) 提供第一活性材料和第二活性材料,其中第一活性材料和第二活性材料具有至少一种彼此不同的表面性质;(ii) 提供金属配位络合物;和(iii) 将第一活性材料和第二活性材料以及金属配位络合物组合,从而形成复合材料前体制剂。

[0012] 在一个实施方式中,方法可进一步包括搅动第一活性材料和第二活性材料以及金属配位络合物的组合的混合物的步骤。

[0013] 在第三方面中,本发明涉及复合材料,包括:(i) 第一活性材料;(ii) 第二活性材料;和(iii) 金属配位络合物,其与第一活性材料和第二活性材料粘合或以其他方式结合,其中第一活性材料和第二活性材料,在形成复合材料之前,具有至少一种彼此不同的表面性质。

[0014] 在上述方面的一个实施方式中,金属配位络合物经媒介剂与第一活性材料和第二活性材料结合,该媒介剂比如,例如,粘合剂。

[0015] 在其中复合材料前体制剂包括液体载体的一些实施方式中,则方法可进一步包括去除液体载体的步骤。

[0016] 在第四方面中,本发明涉及在两种或更多种活性材料之间、或至少一种活性材料和基板之间形成导电界面的方法,其包括下述步骤:(i) 使至少一种活性材料和/或基板接触金属配位络合物;和(ii) 混合活性材料或混合基板与至少一种活性材料,或用至少一种活性材料涂布基板,从而形成导电界面,并且其中至少两种活性材料或一种活性材料和基

板具有至少一种彼此不同的表面性质。

[0017] 导电界面可至少部分由第一方面的复合材料前体制剂或第三方面的复合材料形成。

[0018] 在第五方面中,本发明涉及导电界面,其包括(i)包括至少两种活性材料和与活性材料接触的金属配位络合物的活性材料复合材料;或(ii)与基板混合或涂布在基板上的活性材料和与活性材料和/或基板接触的金属配位络合物。

[0019] 在第四和第五方面的任何实施方式中,导电界面为通过其提供电子流和/或离子流的导电界面。

[0020] 在第四和第五方面的一个实施方式中,导电界面是电极或半导体的一部分。

[0021] 在形成导电界面之前,至少两种活性材料,具有至少一种彼此不同的表面性质。

[0022] 在一个实施方式中,基板可为隔板。

[0023] 优选地,第五方面的导电界面由第四方面的方法形成。

[0024] 在第六方面中,本发明涉及制备包括导电界面的电极的方法,方法包括下述步骤:(i)提供电极基板和活性材料;(ii)使电极基板和活性材料之一或二者接触金属配位络合物;和(iii)用活性材料涂布电极基板,从而形成电极。

[0025] 电极的导电界面可至少部分由第一方面的复合材料前体制剂或第三方面的复合材料或第四方面的方法形成。

[0026] 上面各个章节中提到的本发明的各种特征和实施方式,加以必要的变更,适当地适用于其他章节,从而在一个章节中指出的特征可适当地与在其他章节中指出的特征结合。

[0027] 本发明的进一步特征和优势将从下述详细描述中变得显而易见。

## 附图说明

[0028] 图1为一组如下在铜集流体上进行的接触角( $\theta$ )测量,a.对照1(用水而不是金属配位络合物处理),b.用金属配位络合物在pH 4.5处理,c.用金属配位络合物在pH 5.0处理,d.对照2(用水而不是金属配位络合物和聚丙烯酸(PAA)处理),e.在pH 4.5用金属配位络合物和PAA处理,f.在pH 5.0用金属配位络合物和PAA处理;

[0029] 图2为一组如下在铝集流体上进行的接触角( $\theta$ )测量,a.对照1(用水而不是金属配位络合物处理),b.用金属配位络合物在pH 4.5处理,c.用金属配位络合物在pH 5.0处理,d.对照2(用水而不是金属配位络合物和聚丙烯酸(PAA)处理),e.在pH 4.5用金属配位络合物和PAA处理,f.在pH 5.0用金属配位络合物和PAA处理;

[0030] 图3a-d为一组SEM图像,硅(1-3 $\mu\text{m}$ )和碳颗粒复合材料前体制剂与金属配位络合物(a)COMP0 x100、(c)COMP0 x250放大,以及硅(1-3 $\mu\text{m}$ )和碳颗粒复合材料前体制剂而无金属配位络合物(b)COMP0 x100、(d)COMP0 x250放大;

[0031] 图4a-d为一组SEM图像,高容量的LiNiCoMnO<sub>2</sub>和碳复合材料前体制剂与金属配位络合物(a)COMP0 x100、(c)COMP0 x250放大,以及高容量的LiNiCoMnO<sub>2</sub>和碳复合材料前体制剂而无金属配位络合物,(b)COMP0 x100、(d)COMP0 x250放大;

[0032] 图5显示了在pH 3.7用金属配位络合物制剂处理的硅纳米颗粒的 $\zeta$ 电势数据。在该pH,金属配位络合物不形成稳定的涂层并且在冲洗之后导致部分涂布的颗粒具有差的配位

电势；

[0033] 图6显示了在pH 5.0用金属配位络合物制剂处理的硅纳米颗粒的 $\zeta$ 电势数据。如会从带负电的Si-OH基团的存在预期到的，Si颗粒具有负的 $\zeta$ 电势。金属配位络合物为带正电的并且有效涂布带负电的颗粒可形成带净正电的颗粒。调整至pH 5.0的金属配位络合物产生更稳定的带正电的Si纳米颗粒，具有更大的电势而与其他颗粒或粘合剂配位；

[0034] 图7a-d为一系列SEM图像，硅(100nm)和碳复合材料前体制剂与金属配位络合物(a) SEI x1000、(c) COMPO x250放大，以及硅(100nm)和碳复合材料前体制剂而无金属配位络合物(b) SEI x1000、(d) COMPO x250放大；

[0035] 图8a-d为显示有(c和d)和没有(a和b)金属-配位络合物的Si(100nm)电极样品(样品还未经历充电/放电循环)的表面形态和电极结构的区别的一系列SEM图像；

[0036] 图9a-d为显示有(c和d)和没有(a和b)金属-配位络合物的Si(100nm)电极样品在数百次深度充电/放电循环之后，表面形态和电极结构的区别的一系列SEM图像；

[0037] 图10(a)和(b)为(a)没有金属配位络合物形成的铜箔和活性材料界面和(b)以类似的方式但是包括金属配位络合物形成的铜箔和活性材料界面的横截面SEM图像，SEM图像是从以0.5C(1C=4,200mAh/g)，1000次深度充电和放电循环之后，拆卸的半块纽扣电池所取的；

[0038] 图11(a)和(b)为(a)没有金属配位络合物形成的拆卸的电极和(b)以类似的方式但是包括金属配位络合物形成的拆卸的电极的照片，照片是从以0.5C(1C=4,200mAh/g)，1000次深度充电和放电循环之后，拆卸的半块纽扣电池的那些组分所取的；

[0039] 图12(a)、(b)、(c)和(d)为(a)有金属配位络合物形成的拆卸的电极的100x、SEI模式的SEM图像，(c)有金属配位络合物形成的拆卸的电极的250x、SEI模式的SEM图像，和(b)以类似的方式形成的但是没有金属配位络合物的拆卸的电极的100x、SEI模式的SEM图像，(d)以类似的方式形成的但是没有金属配位络合物的拆卸的电极的250x、SEI模式的SEM图像，图像是从以0.5C,1C=4,200mAh/g,1000次深度充电和放电循环之后，拆卸的半块纽扣电池的电极所取的。有金属配位络合物的样品的图像显示出对应于由聚丙烯/聚乙烯的纤维制备的电池组隔板的毛发状结构。相反，当不使用金属配位络合物时，几乎没有观察到隔板纤维；

[0040] 图13(a)和(b)为来自在1000次深度充电和放电循环(以0.5C,1C=150mAh/g)之后拆卸的半块纽扣电池的有金属配位络合物的LiNiCoMnO<sub>2</sub>材料(a)和对照样品(b)的照片；和

[0041] 图14(a)和(b)为(a)有金属配位络合物而形成的和(b)没有金属配位络合物而形成的拆卸的电极的LiNiCoMnO<sub>2</sub>材料以100x SEI模式的SEM图像。

[0042] 前述段落中描述的本发明的进一步方面和方面的进一步实施方式将从下述作为例子给出并且参考附图的描述中变得显而易见。

### 具体实施方式

[0043] 在第一方面中，本发明涉及复合材料前体制剂，其包括：(i)第一活性材料；(ii)第二活性材料；和(iii)金属配位络合物，其中第一活性材料和第二活性材料具有至少一种彼此不同的表面性质。

[0044] 术语复合材料或纳米复合材料旨在包括金属、金属间化合物、准金属、碳、陶瓷和/

或聚合材料的任何混合物。在形成最终的复合制品或材料之前,当初始混合而形成均匀分散的悬液、料浆或掺混物时,本文将干燥或液体基混合物称为复合材料前体制剂。当这些制剂转化成最终的制品或材料时,它们在本文称为复合材料或使用这种复合材料形成的制品或导电界面。

[0045] 如本文使用的术语“活性材料”可意味着但不必须意味着针对包括其的最终的材料和/或导电界面中的导电性的活性功能作用。另外或进一步,活性材料可有助于复合材料的强度、弹性或分配特性。可选地,在形成复合材料之前,活性材料的活性作用可仅仅在复合材料前体制剂中。优选地,至少一种活性材料将明显有助于导电性。在一个非限制性实施例中,活性材料可为比如硅和/或石墨的材料,或为导电界面的组分(比如电极)的其他碳颗粒。所以,在一个实施方式中,活性材料(第一、第二或其他)可为微粒。

[0046] 术语均匀的一般旨在描述良好分散的和良好分布的形成复合材料前体制剂的第一活性材料和第二活性材料。

[0047] 术语“导电界面”旨在包括其中一种材料紧邻另一种材料的活性材料(第一和/或第二)和/或基板的任何排列。在一些实施方式中,界面存在一种连续材料,其紧邻可为连续的或不连续的另一材料。活性材料或基板可为连续的或不连续的材料。在某些实施方式中,导电界面将为允许或促进离子流和/或电子流的导电界面。这种导电界面的一个非限制性实施例为活性材料比如硅、碳、粘合剂或混合金属氧化物之间的界面,或这种活性材料和在其上涂布他们的下层集流体(比如铜或铝)之间的界面。另一实施例是在半导体材料和适当的基板之间形成半导电界面。

[0048] 在一个实施方式中,第一活性材料和第二活性材料彼此不同,在于一种活性材料的至少一种表面性质与另一活性材料的该相同表面性质基本上不同。活性材料之间可不同的表面性质可以总体表面电荷、密度和分布以及尺寸和分布、疏水性/亲水性、 $\zeta$ 电势等的形式呈现,使得第一活性材料和第二活性材料不容易彼此分散开。一个非限制性实施例是其中一种活性材料的表面性质产生明显的或基本上疏水的表面,而另一种呈现明显的或基本上亲水的表面。

[0049] 在一个实施方式中,复合材料前体制剂的第一活性材料和/或第二活性材料选自由下述组成的组:金属、金属氧化物、陶瓷、金属间化合物、准金属、粘土、碳以及合成的聚合物和生物的聚合物二者。在某些实施方式中,硅为优选的准金属。

[0050] 在一个非限制性实施方式中,其中由复合材料前体制剂形成的复合材料形成电极、或其他导电界面、且特别是阳极的一部分,第一活性材料和/或第二活性材料选自硅、锡和碳中的一种或多种。硅可为纯硅、其各种氧化物( $\text{SiO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 等)、其合金( $\text{Si-Al}$ 、 $\text{Si-Sn}$ 等)和复合材料( $\text{Si-C}$ 、 $\text{Si-石墨烯}$ 等)的形式。类似地,锡也可为其各种适当形式的任何一种或多种。优选地,碳为选自下述的一种或多种碳颗粒的形式:一种或多种石墨、super-P碳、石墨烯、碳纳米管、碳纳米纤维、乙炔炭黑和科琴黑(KB)。优选地,碳为石墨的形式。

[0051] 优选地,当电极为阴极时,第一活性材料和/或第二活性材料选自下述的一种或多种:硫、 $\text{LiFePO}_4$ (LFP)、包含钴、锂、镍、铁和/或锰、以及碳的混合的金属氧化物。优选地,碳为选自下述的一种或多种碳颗粒的形式:一种或多种石墨、super-P碳、石墨烯、碳纳米管、碳纳米纤维、乙炔炭黑和科琴黑(KB)。优选地,碳为石墨的形式。

[0052] 复合材料前体制剂可根据形成复合材料的需要,包括一种或多种另外的活性材

料,并且每种其另外的活性材料可选自为第一活性材料和第二活性材料所描述的相同组和材料。例如,复合材料前体制剂可进一步包括第三活性材料、第四活性材料、第五活性材料等。

[0053] 第一活性材料和第二活性材料,和任何另外的活性材料,可为包括下述的任何形状:颗粒、管、线、纳米笼、纳米复合材料、纳米织物、纳米纤维、纳米片、纳米花、纳米泡沫、纳米网、盒形、纳米颗粒、纳米柱、纳米针孔膜、片状纳米颗粒、纳米带、纳米环、纳米棒、纳米板、纳米壳、纳米尖、量子点、量子异质结构和雕刻的薄膜。无论第一和第二、或另外的活性材料的形状或形态如何,其中至少两种将具有至少一种彼此不同的表面性质,使得各自通常且尤其在无金属配位络合物的情况下,倾向于本身反向聚集,以形成均匀的复合材料。

[0054] 在一个实施方式中,另外的活性材料可选自极性或非极性聚合物。

[0055] 这种极性和非极性聚合物可在水性溶剂或有机溶剂环境中混合。将认识到的是,利用这些聚合物,如果分子量增加高于阈值,则聚合物将为固体,并且在这种实施方式中,复合材料前体制剂可为干燥混合物,即可没有液体载体。

[0056] 所以,将认识到,第一活性材料和第二活性材料、以及任何另外的活性材料,可在存在金属配位络合物的情况下,在干燥的混合环境、流体环境、水性溶剂环境以及有机溶剂环境,或其混合物中混合。

[0057] 在一个实施方式中,当高分子量聚合物作为制剂的第一或第二活性材料或另外的组分中的一种出现时,可出现干燥混合环境。可选地,随着第一或第二活性材料中的一种可在液体环境中接触金属配位络合物并且这随后干燥,可出现干燥混合环境中的混合。用金属配位络合物涂布的第一或第二活性材料可接着与未涂布的第一或第二活性材料干燥混合。所以,尽管金属配位络合物本身应在液体载体提供的液体环境中施加,但是第一活性材料和第二活性材料可能在存在金属配位络合物的情况下干燥混合,该金属配位络合物之前已经在液体环境中涂布于一种或两种那些活性材料上。这种方法视为在本权利要求书的范围内。

[0058] 在一个实施方式中,当加热的液体聚合物作为制剂的第一或第二活性材料或另外的材料存在时,可出现流体环境。可选地,在一个实施方式中,通过在制剂中包括液体载体,可出现流体环境。当液体聚合物为第一或第二活性材料中的一种时,则另一活性材料将显示至少一种与液体聚合物不同的表面性质,并且在不添加金属配位络合物的情况下,将容易在其中聚集。

[0059] 在该方面,金属配位络合物在形成复合材料前体制剂和由其形成的复合材料中的作用可视为混合增强子的作用,其改善了混合物或料浆的均匀性,并且另外,可改善需要使用复合材料或由其形成的纳米复合材料的设备的期望特性。尤其,导电复合材料或纳米复合材料。这种复合材料的例子为在导电界面中使用的活性材料的混合物,比如在电极(例如电池组)和超级电容器中使用的活性材料的混合物。需要均匀的料浆,例如,包括硅和碳颗粒,与其他活性材料(比如一种或多种粘合剂),来制备对于改善阳极的性能必要的复合材料,所述性能包括更高的能量密度、更快的充电和放电循环,并且提供更长的操作循环寿命。显然,料浆差的均匀性将导致差的活性复合材料和/或差的导电界面,并且从而,小于该类型阳极的最佳性能,并且因此降低了电池组的总体性能。

[0060] 在一个实施方式中,与第一活性材料和/或第二活性材料颗粒的表面粘合的金属

配位络合物的层用于使颗粒之间的聚集和/或团聚最小化,并且利于制剂中的均匀性。复合材料或纳米复合材料中不同活性材料之间的桥连可源自下述金属配位络合物,所述金属配位络合物粘合至或直接结合不同的颗粒,或通过金属配位络合物与制剂的进一步组分(比如大体积的基质)之间的相互作用间接结合不同的颗粒。

[0061] 就此而言,在活性材料颗粒和大体积的基质之间经金属配位络合物,可出现桥连相互作用。在一个实施方式中,基质可为作为连续相存在的金属、陶瓷或聚合物,其中嵌入第一活性材料和第二活性材料颗粒或填充剂。这种基质可具有可在本文称为媒介剂的单个组分。在某些实施方式中,这种基质和媒介剂可为粘合剂。因此,在某些实施方式中,粘合或结合第一或第二活性材料的金属配位络合物也包括与媒介剂比如粘合剂部分的配价键。优选的粘合剂部分可选自碳烯、含氮的基团、含氧的基团和含硫的基团。更优选地,粘合剂部分为含氧的基团。最优选地,粘合剂部分选自羧基、羟基和羰基中的至少一种。金属配位络合物可存在于表面,以与任何邻近的颗粒、填料、基质或粘合剂材料和第一或第二活性材料形成配价键,并且将任何一种这样的材料与任何一种或多种其他材料桥连。

[0062] 在一种实施方式中,当包括粘合剂时,粘合剂可为聚合物。在期望在金属配位络合物和粘合剂之间形成配价键的实施方式中,优选的聚合物为包括选自丙烯酸酯、羧基、羟基和羰基部分的氧种类(oxygen species)的那些。这些基团能够与金属离子形成配价键。但是,取决于具体标准,也可使用没有这些基团的其他聚合物,例如适当的聚合物可为聚偏二氟乙烯(PVDF)或苯乙烯丁二烯橡胶。无论如何,在金属配位络合物和粘合剂之间期望配价键的情况下,甚至更优选的是,粘合剂选自聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素、聚丙烯酸(PAA)、聚(甲基丙烯酸)、包括聚(乙烯和马来酸酐)共聚物的马来酸酐共聚物、聚乙烯醇、羧甲基壳聚糖、天然多糖、黄原酸胶、藻酸盐和聚酰亚胺。最优选地,粘合剂为PAA。在可选的实施方式中,在期望粘合剂部分包含氮原子的情况下,适当的聚合物为聚丙烯腈。

[0063] 相关技术人员清楚,复合材料的不同组分的比例不是形成均匀的复合材料前体制剂的限制。在一个极端情况,相对低百分数的作为纳米颗粒/纳米填料的第一活性材料和/或第二活性材料可添加至大体积的基质。在另一个极端情况,一种、两种、三种或更多种不同类型的活性材料可包括大体积的复合材料前体制剂。在后一种情况下,补充的粘合剂可为相对低百分数的复合材料。在一个实施方式中,在形成金属-配位络合物介导复合材料时,不需要粘合剂。

[0064] 术语‘颗粒’或‘微粒’通常旨在包括一系列不同形状的材料。颗粒可为任何形状,比如但不限于球形、圆柱体、棒、线、管。颗粒可为多孔的或非多孔的。

[0065] 优选地,第一活性材料和/或第二活性材料的颗粒为纳米尺寸的或微米尺寸的。术语“纳米尺寸的”旨在包括约1nm至约1000nm的数均粒径。术语“微米尺寸的”旨在包括约1m(1000nm)至约50m(50,000nm)的数均粒径。在“纳米尺寸的”颗粒的情况下,第一活性材料和/或第二活性材料的颗粒为纳米形状的微粒材料比如纳米颗粒、碳、硅或其他纳米管、石墨烯板材、硅、碳和其他纳米复合材料、纳米棒、纳米丝、纳米阵列、纳米核壳结构和其他中空纳米结构。通常优选地,颗粒基本上为球形的形状,但是从形状的角度,可认识到,考虑到一些恒定的混合条件,这种纳米尺寸材料在复合材料和前体制剂中的分布将不同。利用越来越小的颗粒,表面/体积之比增加,其影响了界面特性和聚集行为。

[0066] 优选地,第一活性材料和/或第二活性材料的颗粒具有的数均粒径为至少10nm。更

优选地,颗粒具有的数均粒径为至少30nm。甚至更优选地,颗粒具有的数均粒径为至少50nm。最优选地,颗粒具有的数均粒径为至少70nm。

[0067] 优选地,第一活性材料和/或第二活性材料的颗粒具有的数均粒径为高达50,000nm。更优选地,颗粒具有的数均粒径高达10,000nm。甚至更优选地,颗粒具有的数均粒径高达5000nm。最优选地,颗粒具有的数均粒径高达3000nm。

[0068] 应当理解,颗粒具有的数均直径的下限选自约1nm、10nm、30nm、50nm或70nm中的任何一个;并且上限选自约50,000nm、10,000nm、5000nm或3000nm中的任何一个。最优选地,根据期望的改善,数均直径在100nm至5,000nm的范围内。

[0069] 也将理解,考虑到那些其中第一活性材料和/或第二活性材料提供为固体微粒之外的复合材料前体制剂和复合材料。例如,活性材料可具有多孔结构或纤维结构。在该实施方式中,活性材料的表面至少部分被金属配位络合物涂布。

[0070] 在仍其他实施方式中,第一活性材料和/或第二活性材料的表面展示纳米结构化的或纳米图案化的特征。术语‘纳米图案化的’旨在包括尺寸范围为1至1000nm的特征。在这些实施方式中,这些纳米结构的表面或纳米图案化的特征至少部分涂布金属配位络合物。

[0071] 在一个实施方式中,复合材料前体制剂可进一步包括液体载体。

[0072] 液体载体可为水性溶剂或有机溶剂,或其混合物,或液体载体可为另外的液体活性材料。

[0073] 在一个实施方式中,液体载体为水性溶剂或有机溶剂类的液体载体。本发明的范围不具体限制液体载体的性质,因为各种各样的液体溶剂将适合不同的活性材料。在某些实施方式中,液体(在室温)酮类、醇类、醛、卤化的溶剂和醚可为合适的。在一个优选的实施方式中,优选醇或水性/醇液体载体。这种醇类可适当地包括甲醇、乙醇和异丙醇。

[0074] 认为在第一活性材料和/或第二活性材料上或周围形成的金属配位络合物的层,作用于改善复合材料前体制剂的各种材料和任选的其他组分在混合期间的分散和分布。在一个实施方式中,该混合与官能团形成配价键,该官能团可用作第一活性材料和/或第二活性材料的表面上的配体。金属配位络合物涂料改变了第一活性材料和/或第二活性材料的表面化学性质,比如存在或缺少表面电荷、密度和分布、以及总体的疏水和亲水性平衡,从而使两者之间的任何界面区别最小化。

[0075] 改善复合材料前体制剂中和从而由其形成的复合材料中第一活性材料和/或第二活性材料的分散和分布,在本文显示为,在一个实施方式中,改善了电池组性能,比如提供更高的能量密度、更快的充电和放电循环、和提供了更长的循环寿命。但是,应认识到本发明不仅仅限于在形成用于电极的复合材料中的用途,而且在促进形成包括宽范围的第一活性材料和/或第二活性材料(其具有不同的性质,使得它们以其他方式天然不能形成均匀的混合物)的均匀导电复合材料前体制剂中具有更普遍的应用。

[0076] 在第一活性材料和/或第二活性材料的表面化学性质需要转化成更疏水的情况下,配位配体可出现在金属配位络合物上,其可为导电的疏水配体(R-X),其中X与金属离子配位并且从而X可为任何供电子的基团,其能够与金属离子形成配位键。为了有助于形成更疏水的表面化学性质,需要“R”为疏水基团,其优选地也潜在地导电并且为任何缀合的聚合物、短链形式的这种聚合物、或多缀合的小分子,其可用于作用于将金属配位络合物结合至疏水表面的疏水配体,其中疏水的/导电配体通过非共价和非配位相互作用与疏水表面结合,

并且残留的金属配位位点可用于呈递配位层以结合导电材料。可选地,这些短链形式的这种聚合物或小分子可用作金属配位络合物和导电材料之间的导电界面。

[0077] 这种聚合物的例子为聚乙炔、聚吡咯、聚苯胺、聚(对亚苯基亚乙烯基)、聚(烷基噻吩)、聚(3,4-乙炔二氧噻吩)、聚咪唑、聚吡啶、聚氮杂、聚芴、聚亚苯、聚茈、聚萘、聚萘和它们的共聚物。优选这些聚合物和共聚物的小分子前体、和更短的低聚单元(二聚体、三聚体、四聚体、五聚体、六聚体、七聚体、八聚体等)。

[0078] 从第一方面的上述描述应理解到,尽管不是如此限制,但是优选地,第一活性材料和第二活性材料为可组合而形成导电复合材料的材料,比如适于形成导电界面(比如,例如,电极)的材料。

[0079] 在第二方面中,本发明涉及生产复合材料前体制剂的方法,其包括下述步骤:(i) 提供第一活性材料和第二活性材料,其中第一活性材料和第二活性材料具有至少一种彼此不同的表面性质;(ii) 提供金属配位络合物;和(iii) 将第一活性材料和第二活性材料以及金属配位络合物组合,从而形成复合材料前体制剂。

[0080] 第一活性材料和第二活性材料和金属配位络合物可如先前描述干燥混合。

[0081] 在一个可选的实施方式中,方法包括将第一活性材料和第二活性材料和金属配位络合物在液体载体中组合的步骤。

[0082] 液体载体可如先前为第一方面所描述。

[0083] 在一个实施方式中,方法可进一步包括搅动第一活性材料和第二活性材料以及金属配位络合物的组合的混合物的步骤。

[0084] 搅动可为振动、机械混合、旋转、搅拌、离心等。

[0085] 认识到,可以任何顺序将第一活性材料和第二活性材料添加至液体载体,并且当向其添加金属配位络合物时,液体载体中可不存在活性材料、存在一种或两种活性材料。即,只要在液体载体中,第一活性材料和第二活性材料接触金属配位络合物,则无论添加的顺序如何,可产生适当的均匀复合材料前体制剂。

[0086] 在某些实施方式中,金属配位络合物在任何聚集之前,施加至第一活性材料和/或第二活性材料的颗粒,在该情况下,第一活性材料和/或第二活性材料的颗粒的至少一部分表面涂布金属配位络合物。优选地,颗粒被金属配位络合物封装。

[0087] 在可选的实施方式中,可在第一活性材料和/或第二活性材料之一的至少一些颗粒混合和聚集之后,引入金属配位络合物。在该情况下,第一活性材料和/或第二活性材料的其他颗粒的至少一部分表面涂布金属配位络合物。优选地,其他颗粒被金属配位络合物封装。

[0088] 在第三方面中,本发明涉及复合材料,其包括:(i) 第一活性材料;(ii) 第二活性材料;和(iii) 金属配位络合物,其与第一活性材料和第二活性材料粘合或以其他方式结合,其中第一活性材料和第二活性材料,在形成复合材料之前,具有至少一种彼此不同的表面性质。

[0089] 在上述方面的一个实施方式中,金属配位络合物经媒介剂,比如,例如,粘合剂,与第一活性材料和第二活性材料结合。

[0090] 第三方面的复合材料可至少部分由第一方面的复合材料前体制剂形成。

[0091] 相关技术人员认识到,这种复合材料或纳米复合材料可在一个非限制性实施方式

中,用于形成导电界面的至少一部分。在一个实施方式中,复合材料前体制剂可用于形成阳极或阴极电极之一或二者,并且可由一种或多种活性材料,比如先前为第一方面所描述的、通常用于任一个的那些形成。所以,在该实施方式中,复合材料将为电极的组分,比如电荷收集基板上的涂料。无论阳极或阴极,使用金属配位络合物改善了电极材料的均匀性,其认为导致使用这种纳米复合材料的电池组和其他能量储存设备的改善的性能和批量再生生产力。

[0092] 金属配位络合物赋予其粘合的活性材料的弹力以及金属配位络合物固有的导电性为其在导电界面中提供了特定的效力。

[0093] 在第四方面中,本发明涉及在两种或更多种活性材料之间、或至少一种活性材料和基板之间形成导电界面的方法,其包括下述步骤:(i)使至少一种活性材料和/或基板接触金属配位络合物;和(ii)混合活性材料或将基板与至少一种活性材料混合或用至少一种活性材料涂布基板,从而形成导电界面,并且其中至少两种活性材料或一种活性材料和基板具有至少一种彼此不同的表面性质。

[0094] 在第五方面中,本发明涉及导电界面,其包括(i)包括至少两种活性材料和与活性材料接触的金属配位络合物的活性材料复合材料;或(ii)与基板混合或涂布在基板上的活性材料和与活性材料和/或基板接触的金属配位络合物。

[0095] 下面的叙述同样适用于第四和第五方面。

[0096] 认识到,第四方面的方法可源自使用第一方面的复合材料前体制剂。即,当方法由至少两种活性材料形成导电界面时,那些活性材料将具有彼此不同的表面性质,如为第一方面所描述的。当第四方面的方法采用一种活性材料和基板时,活性材料将优选地具有与基板不同的至少一种表面性质(所以,在该方面,基板可视为特定类型的活性材料)。

[0097] 此外,当导电界面通过第四方面的方法形成时,其可由第三方面的复合材料形成或包括第三方面的复合材料。即,导电界面可包括第一活性材料和第二活性材料(在该方面中,其中之一为基板),其与金属配位络合物形成复合材料。在该实施方式中,复合材料是导电的,从而形成导电界面。

[0098] 在第四和第五方面的任何实施方式中,导电界面为通过其提供电子流和/或离子流的导电界面。

[0099] 在第四和第五方面的一个实施方式中,导电界面是电极或半导体的一部分。

[0100] 优选地,第五方面的导电界面由第四方面的方法形成。

[0101] 相比于没有包括金属配位络合物而形成的相同界面,无论将金属配位络合物的涂料施加至活性材料或基板的哪一个,或即使在与活性材料或基板之一接触之前其应施加至一些补充的粘合剂材料,所形成的导电界面使用时更强和/或维持卓越的导电性。

[0102] 就上述方面的任何,大体上,金属配位络合物包括金属离子,其具有被配体占据的一个或多个配位位点,和可用于结合到导电界面的活性材料和/或基板的一个或多个配位位点。

[0103] 优选地,金属配位络合物涂布在活性材料上,使得金属配位络合物包括与络合物的金属离子配价键合的至少一个配体,并且金属离子具有与活性材料的表面配价键。

[0104] 在一个实施方式中,金属配位络合物可与导电界面的另外组分形成配价键。这种另外组分可包括集流体,另外的活性材料或粘合剂材料。无论组分的性质,金属配位络合物

将能够与这种材料表面形成配价键,以形成导电粘合界面。尽管认为一些材料(比如金属和塑料)不具有形成配价键的潜能,但是因为处在含氧的气氛中,它们通常在它们的表面具有氧种类。

[0105] 在一个实施方式中,基板可为隔板。隔板可由聚丙烯或其他材料构建,其他材料比如通常用于分隔电极的材料。

[0106] 在进一步的实施方式中,可存在另外的基板,并且,在一个实施方式中,可为另外的隔板,比如当前电池组中已知的。

[0107] 隔板可包括无纺布纤维、聚合物、聚合物膜和天然存在的物质。在一个实施方式中,隔板可选自由下述组成的组:棉花、尼龙、聚酯、玻璃、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、PVC、橡胶、石棉和木材。

[0108] 有利地,就第四和第五方面而言,当涂布在电荷收集器电极基板上而形成电极时,尽管,由于循环嵌入电解质(比如,例如,小的携带电荷的离子,包括通常用于电化学电池中的锂)而施加在系统上的张力,活性材料的颗粒周围的金属配位络合物的涂料作用于维持导电界面。即,通过有效地将材料的表面与集流体桥连,金属配位络合物涂料作用于消除与活性材料的膨胀和收缩相关的应力和张力,并且使材料之间的接触的劣化和断裂最小化或防止材料之间的接触的劣化和断裂。该出乎意料的效果可为具有更高能量密度、更快的充电和放电循环的活性材料提供长的循环寿命。

[0109] 当形成导电界面时,活性材料的这种涂层先前还未用于在它们与其他材料的界面处形成更强的粘合层,如果活性材料可能出现物理尺寸的改变,比如循环膨胀和收缩,这是非常期望的要求。此外,导电金属比如铝、铜和银可容易在它们的表面氧化并且氧化层将导致更差的导电性。此外,导电聚合物(比如聚乙炔、聚吡咯、聚苯胺等)不容易形成结合相互作用,原因是缺少适当的官能度。与被动结合相反,当采用可始终维持导电性的金属配位络合物时,形成的强结合界面在需要预定的电子流和/或离子流的许多应用中是合乎期望的。

[0110] 在一个实施方式中,基板可与活性材料混合。金属配位络合物可已经施加至或接触基板和活性材料之一或二者。例如,基板可为形成隔板的聚丙烯纤维。这些可接触金属配位络合物,然后混合或以其他方式接触活性材料。

[0111] 在一个实施方式中,活性材料的颗粒至少部分被金属配位络合物涂布。但是,在可选的实施方式中,活性材料的颗粒基本上完全涂布金属配位络合物。形成导电界面的一种或另一种活性材料或基板是否初始涂布有金属配位络合物,或是否形成界面然后施加金属配位络合物,不是关键的。如先前所讨论的,金属配位络合物的配价键增强了界面的稳定性,并且这可以许多方式形成。

[0112] 在第四方面的一个实施方式中,活性材料和/或基板接触金属配位络合物,然后混合活性材料或将活性材料涂布在基板上。尽管在将活性材料涂布在基板上之后,金属配位络合物可接触活性材料和/或基板,但是优选地,活性材料和/或基板,尤其活性材料,在将活性材料涂布在基板上之前,接触金属配位络合物。

[0113] 在某些实施方式中,导电界面可包括导电材料和非导电材料,包括多孔结构或纤维结构,从而允许离子或电子在电解质中转移。活性材料或基板之一可由这种导电材料或非导电材料形成。

[0114] 尽管本文的大部分讨论涉及与不同活性材料混合或涂布在基板上的一种活性材

料,但是相关技术人员清楚,这些实施方式是示例性的并且不旨在限制本发明的范围。应当理解,也可包括多个界面,其包括,例如,第一活性材料和第二活性材料以及基板、第二和第三活性材料以及基板、第三和第四活性材料以及基板等。尽管第一活性材料或基板涂布有金属配位络合物,但是将认识到,第二、第三和第四活性材料和/或基板可作为导电界面的一部分以经涂布的或未经涂布的任何组合存在。包括1、2、3或更多层的活性材料和基板可根据应用的需要为任何形状(膜、条等)和厚度,只要至少一个界面被金属配位络合物的配价键以上述方式稳定。

[0115] 金属配位络合物可被涂布或施加在活性材料上,以在该活性材料的表面上形成薄膜。膜可作为单层形成。但是,如果需要,也可制备较厚的膜。取决于使用的制剂,可增加这些涂层的厚度。这可通过形成较厚的金属配位络合物层来实现,比如在活性材料的表面上形成金属配位络合物的晶格,和/或通过施加另外的涂覆层,比如另外的金属配位络合物、聚合物或粘合剂,而在活性材料的表面上形成多层层压板结构。另外的涂覆层可用于改变总体涂布特性。因此,活性材料和包括导电界面的结构的特性可通过控制金属配位络合物的层的厚度来调整。

[0116] 在一个实施方式中,在活性材料或基板上形成的金属配位络合物的层的厚度小于约250nm,优选小于约100nm,更优选小于约50nm,甚至更优选小于约20nm,仍甚至更优选小于约10nm,和最优选小于约5nm。

[0117] 金属配位络合物可与,优选地,活性材料的表面上任何提供电子的基团配位,以使金属配位络合物与活性材料结合。因此,至少一种活性材料包括具有提供电子的基团的表面,并且金属配位络合物层的金属离子经配价键与活性材料的这些提供电子的基团粘合,如本文所将叙述的。

[0118] 在某些实施方式中,活性材料为颗粒群体的形式。该群体可被处理为形成料浆,其可包括粘合剂,并且其随后被施加至连续基板表面,比如铜、铝或另一导电基板或半导体基板。如讨论的,活性材料或基板可为非导电的,但是其结构(例如,其孔隙率)允许电子和/或离子扩散。金属配位络合物可与活性材料料浆和粘合剂混合,并且从而利用与其可用的键以及另外与粘合剂可用的键,围绕活性材料颗粒形成涂层或层,并且接着涂布在基板、基板表面上。

[0119] 相关技术人员认识到,当导电界面是电极的一部分时,则电极可为阳极或阴极,并且可由通常针对其之一使用的材料(形成活性材料和基板)形成。在每种情况下,活性材料包括表面,通常表面由其颗粒呈现,并且金属配位络合物的金属离子能够与该表面形成配价键。优选地,活性材料的表面包括氮、氧、硫、羟基或羧酸种类,其具有用于形成配价键的孤对电子。最优选地,表面包括氧种类。一般而言,氧种类优选地作为活性材料的表面,如果需要的话,可容易被氧化以包括氧化物层,或功能上可视为氧化物。因此,在优选的实施方式中,活性材料的表面为氧化物或部分氧化表面。

[0120] 在一个实施方式中,基板可选自由下述组成的组:金属、金属间化合物、准金属、多孔聚合物和导电聚合物。优选地,基板选自由下述组成的组:铝、铜、银、金、铂、铁、锌、镍和它们的合金或导电聚合物或任何其他导电材料。适当的导电聚合物可包括聚乙炔、聚吡咯、聚苯胺、聚(对亚苯基亚乙烯基)、聚(烷基噻吩)、聚(3,4-乙炔二氧噻吩)、聚呋唑、聚吡啶、聚氮杂、聚茚、聚亚苯、聚茈、聚萘、聚萘和它们的共聚物。优选地,当导电界面为电极的一部

分,电极为阳极时,基板为铜,并且当电极为阴极时,基板为铝。

[0121] 当导电界面为半导体排列的一部分时,则活性材料可由包括两种或更多种元素的任何适当的半导体材料形成。在一个实施方式中,至少一种元素为选自由镉、铝和镓组成的组的III族元素,并且另一元素可为选自由氮、磷、砷和锑组成的组的V族元素。在某些实施方式中,活性材料为III族氮化物、III族砷化物、III族砷化物氮化物或III族砷化物-磷化物。在某些实施方式中,每种活性材料选自由下述组成的组:氮化镓、氮化镉镓、氮化铝镉镓、氮化镉铝、氮化铝镓、砷化镉镓、镉镓砷化物氮化物、铝镉镓砷化物氮化物、镉镓磷化物、镉镓砷化物磷化物、镉砷化物磷化物、镉铝砷化物、镉铝镓砷化物、氮化钛、氮化钽、氧化钛、氧化钽、氮化硅、二氧化硅、掺杂硼、磷和砷的晶体和无定形硅,以及铜、铝、金、银及其合金。

[0122] 适于半导体排列的基板可包括蓝宝石、锌、玻璃和其他硅类基板。在数个半导体芯片堆叠在一起而形成一个组合系统的情况下,基板上的活性材料转而可成为用于随后到来的活性材料的基板。

[0123] 包括如先前描述的金属-配体络合物、本发明的导电(该术语明确包括半导体界面)界面在半导体应用中的潜在用途和优势可包括但不限于(i)用作芯片背侧(例如材料比如铝、铜、铝铜、金或裸晶硅和无定形硅、GaN、GaAs)和PVC箔之间的粘合层;(ii)作为两种活性物质(例如两个或更多个半导体芯片,即芯片配件上的芯片)之间的导电材料;和(iii)作为陶瓷或铜基板和半导体背侧之间的粘合促进剂。

[0124] 在本文所述的任何一个或多个方面的一个实施方式中,当活性材料包括硅纳米粉末和导电炭黑二者时,则基板可任选地不为铜箔。

[0125] 在进一步的实施方式中,当活性材料进一步包括粘合剂时,则当活性材料包括硅纳米粉末和导电炭黑二者并且基板为铜箔时,粘合剂可任选地不为聚(丙烯酸)(PAA)。

[0126] 在本发明的一个实施方式中,任选地第一活性材料和第二活性材料都不为准金属。

[0127] 将认识到,用作例如在电极中或包括电极-隔板界面的导电界面的组分的金属配位络合物,提供了操作中的某些优势,并且尤其改善了活性材料或界面与下层基板的粘合。在各种实施方式中,根据第四方面形成的导电界面可:(i)改善活性材料彼此和与下层基板的物理粘合或结合;(ii)改善或增加了导电界面处的离子传导率和导电率;(iii)改善或维持了活性材料的稳定性;(iv)降低了某些电极材料的溶解度;(v)增加了电池组的循环寿命,和(vi)减少了总体电池组浪费。

[0128] 现将具体参考形成硅阳极中的导电界面,描述第四和第五方面。但是,将认识到,下述概念适用于、但不限于其中支持和维持界面处的导电性是重要的各种应用中使用的结构的任何其他导电界面。

[0129] 可以各种方式产生包括金属配位络合物的硅阳极。作为例子,在用于硅阳极料浆的一种生产方法中,采用三种组分:(i)硅颗粒、(ii)碳/石墨颗粒,和(iii)粘合剂,比如聚丙烯酸(PAA)。接着,料浆与集流体粘合。金属配位络合物可添加至硅颗粒,以形成活化的硅材料,其可然后结合碳颗粒和PAA。可选地,或另外,碳颗粒可被金属配位络合物涂布,并且然后结合硅颗粒和PAA。可选地,金属配位络合物可被添加至粘合剂,以形成金属-配体-粘合剂络合物,其接着结合硅和碳颗粒。可选地,金属配位络合物可被直接添加至之前存在的硅颗粒、碳颗粒和PAA的混合物并且与之混合。可选地,硅颗粒和碳颗粒和/或粘合剂可都被

用金属配位络合物涂布,并且,任选地,根据要被涂布的具体活性材料,可使用不同性质的金属配位络合物。

[0130] 类似地,在将金属配位络合物相关的料浆与集流体粘合时,集流体本身可用一种或多种金属配位络合物预先活化。

[0131] 在硅基阳极的情况下,金属配位络合物与相邻原子形成配价键的能力产生了稳定的结构,能够在动态化学环境中形成和再形成那些键。阳极和阴极电极允许锂离子进入构成那些电极的活性颗粒的内部或从该内部出来。在插入(或嵌入)期间,离子进入电极。在反向过程,提取(或脱嵌)期间,离子从电极出来。当锂离子类电池放电时,正锂离子从负电极(在该情况下为硅类电极)移动并且进入正极(包含锂的化合物)。当电池充电时,则相反。

[0132] 那么,清楚地,当积累电荷时,硅必须膨胀以存储锂离子。当设计高容量锂-离子阳极材料时,伴随锂吸收的膨胀总是一种挑战。在锂-离子储存材料当中,硅具有最高的容量,但是当完全充电时,其体积膨胀至3-4倍。该膨胀使与阳极的电接触快速断裂。如本文所描述的金属配位络合物在硅阳极材料的各种组分之间形成配位力。据认为,该组合的粘合可抵抗活性材料中的膨胀和收缩。此外,即使在膨胀期间,这些配位键存在一些断裂,配位键可在收缩之后再形成。另外,相同的好处适用于活性材料和集流体导电界面,以防止活性材料与集流体的分层。从而,第四方面提供了可用于形成更高稳定性和更长寿命的电极的导电界面。此外,金属配位络合物有利于电子自由移动。

[0133] 金属配位络合物涂层的好处不限于阳极。阴极也面临围绕维持良好导电界面的同样挑战,并且上述使用金属配位络合物的好处也允许阴极更有效的性能。

[0134] 下述关于金属配位络合物、相关配体和其粘合的评述,适用于所有的第一至第六方面。

[0135] 在一个实施方式中,金属配位络合物的金属离子选自由下述组成的组:铬、钪、铁、钴、铝、锆和铈。

[0136] 优选地,金属离子为铬。

[0137] 金属离子可以任何可用的氧化态存在。例如,铬已知具有下述氧化态:I、II、III、IV、V或VI。

[0138] 在其中金属离子为铬离子的实施方式中,优选地铬具有III的氧化态。

[0139] 金属离子可结合抗衡离子,比如选自由下述组成的组的阴离子:氯化物、乙酸根、溴化物、硝酸根、高氯酸根、明矾、氟化物、甲酸根、四氟硼酸根、六氟磷酸根和硫酸根,其可为配位的或非配位的(弱配位的)。在一个实施方式中,抗衡离子为非配位阴离子。在另一实施方式中,抗衡离子为配位阴离子。

[0140] 在某些实施方式中,可使用不同金属离子的混合物,例如,形成多种不同的金属配位络合物。在这种情况下,优选地至少一种金属离子为铬。

[0141] 金属已知形成一系列的金属配位络合物。用于形成金属配位络合物的优选的配体为包括氮、氧或硫作为形成配价键的基团的那些。更优选地,形成配价键的基团为氧或氮。甚至更优选地,形成配价键的基团为含氧的基团。仍甚至更优选地,含氧的基团选自由下述组成的组:氧化物、氢氧化物、水、硫酸盐、磷酸盐或羧酸盐。

[0142] 金属配位络合物也可通过将个体络合物的金属离子彼此交联,以形成更大的低聚金属配位络合物,而被进一步稳定。因此,在一个实施方式中,金属配位络合物为低聚金属

配位络合物。优选地,低聚金属配位络合物为铬(III)低聚金属配位络合物。

[0143] 在一个实施方式中,金属配位络合物包括,作为配体的桥连化合物,其与至少两个金属离子配价键合。优选地,这使得形成低聚金属配位络合物。

[0144] 在某些实施方式中,不同配体的混合物可用于形成金属配位络合物或多种络合物。不同的配体可具有不同的功能,例如,形成多种不同的金属配位络合物、在金属配位络合物之间桥连、交联金属离子、或提供表面用于与复合材料的各种组分形成配价键。

[0145] 在一个示例性实施方式中,金属配位络合物为氧桥连的铬(III)络合物。该络合物可任选地进一步用一个或多个桥连耦合(比如羧酸、硫酸盐、磷酸盐和其他多配位基配体)来低聚。

[0146] 下面将从合成方法可用变型以及由此在最终产物中实现的差异的可能性的角度,讨论金属配位络合物。

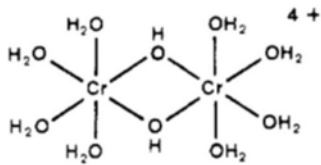
[0147] 可通过提供下述条件形成金属配位络合物:所述条件用于形成用于桥连或以其他方式连接或键合两个或更多个金属离子的供电子基团。这可通过为由金属配位络合物接触活性材料的表面形成的组合物提供小于pH 7的pH实现,该pH是比如小于pH 6或小于pH 5、优选地在约1.5至7之间、或约2至7之间、或约3至7之间或约4至7之间、或约1.5至6之间、或约2至6之间、或约3至6之间或约4至6之间的pH。

[0148] 各种铬盐比如氯化铬、硝酸铬、硫酸铬、高氯酸铬,可用于形成金属配位络合物。这些盐与碱溶液(比如氢氧化钾、氢氧化锂、碳酸氢钠、亚硫酸钠和氨)混合,而形成不同金属配位络合物。也可使用可用作碱的有机试剂,比如乙烯二胺、双(3-氨基丙基)二乙胺、吡啶、咪唑类。金属配位络合物的尺寸和结构可随着pH、温度、溶剂和其他条件而不同。

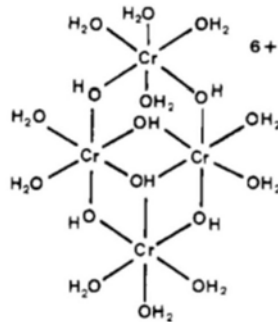
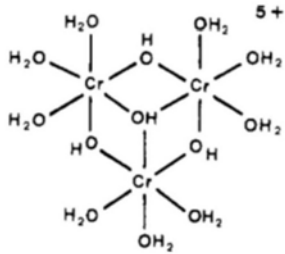
[0149] 尤其,通过改变金属盐和反应环境,可能调节金属配位络合物与氧化物(比如二氧化硅)和其他固体基板的结合,并且呈现配位层,以粘合制剂中否则不能均匀分散的不同活性材料。尽管金属配位络合物和给定的活性材料之间的单个配位相互作用相对较弱,但是大量的配位力产生非常强的相互作用。单独地,每个配位相互作用可能由于局部应力源而在一些点断裂。但是,局部应力源非常不可能使所有或甚至大部分多个配位键断裂。所以,一旦松弛或移除应力源,已断裂的键可再形成。

[0150] 低聚金属配位络合物可被预形成并且施加至液体载体,或在存在活性材料的情况下原位形成。在该实施方式中,配体能够与多个金属离子形成多个配价键,以有效桥连或交联金属离子。即,配体可与两个或更多个金属离子形成配价键,从而将一个金属离子与另一金属离子连接。

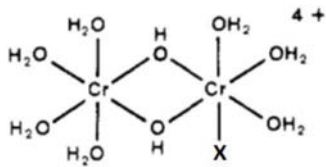
[0151] 下面提供示例性氧桥连的铬结构:



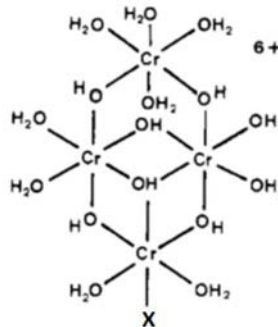
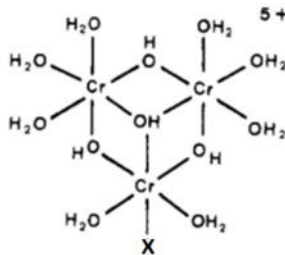
[0152]



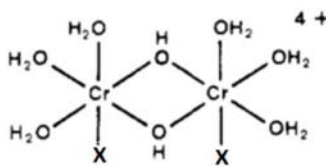
[0153] 当在存在第一或第二活性材料和/或基板的至少一种的情况下施加至液体载体时,各自金属配位络合物上的水或羟基的至少一种被与活性材料的表面的配价键替换。这阐释在下方,其中“X”表示与活性材料的表面的配价键。



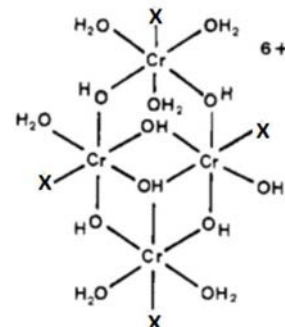
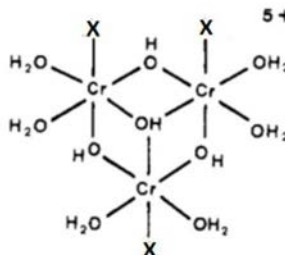
[0154]



[0155] 也将认识到,多个水或羟基基团可被与第一或第二活性材料之一或基板的表面的配价键替换,例如各自铬离子可与活性材料或基板的表面形成配价键。



[0156]



[0157] 另外,水和/或羟基基团可被与制剂的另外组分,比如另外的活性材料或粘合剂的配价键替换。

[0158] 在第六方面中,本发明涉及制备包括导电界面的电极的方法,方法包括下述步骤:(i)提供电极基板和活性材料;(ii)使电极基板和活性材料之一或二者接触金属配位络合物;和(iii)用活性材料涂布电极基板,从而形成电极。

[0159] 在一个实施方式中,制备电极的步骤包括由包括活性材料和金属配位络合物的复合材料前体制剂浇铸电极。包括活性材料的前体制剂可如在第一和第二方面的任何一个或多个实施方式中所描述的形成。

[0160] 电极的导电界面可至少部分由第一方面的复合材料前体制剂或第三方面的复合材料或第四方面的方法形成。材料和方法可如先前为那些方面的任何一个所描述。

[0161] 应当理解,在本说明书中,本发明公开和限定了文本或附图中提到的或从中显而易见的两个或更多个单个特征的所有可选的组合范围。所有这些不同的组合构成了本发明的各种可选的方面。

[0162] 实施例

[0163] 实施例1:金属配位络合物涂布的硅纳米颗粒

[0164] 使用不同的盐和碱组合制备金属配位络合物溶液。

[0165] 溶液1

[0166] 在该实施例中,将高氯酸铬六水合物(45.9g)溶于480ml的纯化水中,并且充分混合直到溶解了所有的固体。类似地,将8ml的乙烯二胺溶液添加至490ml的纯化水中。将溶液组合并且在室温下搅拌过夜,并且然后静置使pH平衡至约4.5。

[0167] 溶液2

[0168] 与上述类似地,不同比例的高氯酸铬和乙烯二胺溶液可用于产生具有不同pH比如pH 4.0、pH 5.0或一些其他pH的溶液。

[0169] 溶液3

[0170] 在该实施例中,将氯化铬六水合物(26.6gm)溶于500mL的纯化水中,并且充分混合直到溶解了所有的固体。用1M的NaOH或LiOH,缓慢调整pH至pH 4.5(或一些其他目标pH)。

[0171] 溶液4

[0172] 在该实施例中,将氯化铬六水合物(26.6g)溶于480ml的纯化水中,并且充分混合直到溶解了所有的固体。类似地,将8ml的乙烯二胺溶液(或其他量)添加至490ml的纯化水中。将溶液组合并且在室温下搅拌过夜,并且然后静置使pH平衡至约3.8(或如果期望,可选择其他pH)。

[0173] 溶液5

[0174] 在该实施例中,将高氯酸铬(45.8g)溶于150ml的异丙醇中,并且充分混合直到溶解了所有的固体。类似地,将2-萘甲酸(5.6g)悬浮在100ml的异丙醇中,并且最终强烈搅拌下缓慢添加粉状的氢氧化钾(6.17g)。在形成悬液之后,搅拌下逐滴添加高氯酸铬溶液,并且然后使得所得混合物逆流并且维持至少60分钟。当冷却时,反应形成铬盐与2-萘甲酸的深绿色配位络合物。类似地,具有导电潜能的其他缀合的酸可通过上述方法并入金属配位络合物。

[0175] 实施例2:金属配位络合物活化的集流体

[0176] 在铜和铝集流体上制备金属配位络合物

[0177] 在用丙酮和乙醇预冲洗之后,用5mM金属配位络合物溶液(比如实施例1中所描述

的那些)处理铜和铝集流体。为了获得需要的工作浓度,将使用溶液1至3的金属配位络合物实例稀释在水中,同时将比如溶液4中的实例溶于异丙醇/水(1:1)中。将集流体在各种金属配位络合物溶液中静置1小时,用水或异丙醇/水(1:1)冲洗,并且在干燥箱中干燥1小时或过夜,然后进一步处理。

[0178] 然后,将金属配位络合物涂布的集流体在包括活性材料的聚合物、颗粒或其他组分中静置。作为例子,在聚合物比如聚丙烯酸(PAA)的情况下,制备1%的PAA水溶液并且将集流体浸渍在溶液中1小时。在用水充分冲洗之后,将这些修饰的集流体在空气中干燥至少1小时,并且与未用金属配位络合物粘合剂处理的那些比较。

[0179] 金属配位络合物处理的和非金属配位络合物处理的集流体的接触角分析。

[0180] 在Dataphysics工具上使用20 $\mu$ L的milliQ水滴在金属配位络合物处理的和未处理的集流体的表面上进行接触角分析。进行9至12次重复的接触角测量。如图1和2中显示,金属配位络合物处理的铜和铝集流体的湿润性和聚丙烯酸(PAA)粘合产生显著的区别,如接触角( $\theta$ )改变所显示。未处理的铜集流体是相对疏水的,如其高接触角( $\theta = >80^\circ$ )显示,但是金属配位络合物处理时,接触角明显下降。有趣地,注意到,湿润性和聚丙烯酸与铜表面的粘合受到其中形成金属配位络合物的pH(其影响金属配位络合物溶液中的低聚物群体)以及,在某些程度上,干燥工艺的影响。用铝集流体可见类似的特征(图2)。

[0181] 实施例3:硅和碳颗粒的复合材料

[0182] 制备金属配位络合物硅颗粒(1-3 $\mu$ m)

[0183] 在该实施例中,使用50mM(终浓度)金属配位络合物溶液。硅(Si)粉末(尺寸为1-3 $\mu$ m)购买自US Research Nanomaterials,USA。通过在氧化铝罐中球磨研磨1-3 $\mu$ m硅粉末与金属配位络合物溶液而制备20%w/w硅料浆。

[0184] 制备硅颗粒(没有金属配位络合物)

[0185] 通过在氧化铝罐中用球磨研磨1-3 $\mu$ m硅粉末和ddH<sub>2</sub>O而制备20%w/w硅料浆。

[0186] 有和没有金属配位络合物的情况下制备硅和碳颗粒的复合材料

[0187] 将如上制备的金属配位络合物涂布的和未涂布的硅纳米颗粒与购买自MTI Corporation,USA的TIMCAL石墨和Super P导电炭黑和购买自Sigma-Aldrich,USA的平均M<sub>w</sub> 450,000D的聚(丙烯酸)(PAA)混合。硅纳米颗粒(有或没有金属配位络合物)与等于硅纳米颗粒干重的大量Super P碳混合。通过添加ddH<sub>2</sub>O,将料浆稀释至12.5%w/w的固体含量。将氧化铝罐放置在球磨中并且于450rpm运行56小时。将ddH<sub>2</sub>O中的平均M<sub>w</sub> 450,000D的足够的5%w/v聚(丙烯酸)(PAA)溶液添加至料浆,以实现等于Super P碳一半质量并且固体含量为10%w/w的大量聚(丙烯酸)。以200rpm将料浆球磨研磨过夜。这产生Si:Super-P:PAA比例为40:40:20(wt%)的料浆。可调整Si、Super-P和PAA的量,以产生包括不同比例的料浆。在90 $^\circ$ C的炉中将料浆稠化,直到达到最终约25%w/w的固体含量。

[0188] 有和没有金属配位络合物的硅和碳颗粒复合材料的SEM分析。

[0189] 使用JEOL 7001F进行扫描电子显微镜(SEM)成像和能量分散X射线光谱(EDS)分析。收集二次电子图像(SEI)、背反射图像(COMPO)和EDS数据。

[0190] 有金属配位络合物制备的料浆清楚地显示出颗粒更均匀的分布(在背反射图像上,由于其更高的原子量,硅显得比碳更亮),白色硅以可重复的图案均匀地分布(图3a和图3c),在没有金属配位络合物而制备的料浆中没有可重复的图案(图3b和图3d)。

[0191] 实施例4:高容量LiNiCoMnO<sub>2</sub>颗粒和碳颗粒的复合材料

[0192] 制备金属配位络合物锂金属氧化物颗粒

[0193] 在该实施例中,使用50mM(终浓度)的铬金属配位络合物溶液。高容量锂金属氧化物(LiNiCoMnO<sub>2</sub>)颗粒购买自MTI Corporation,USA。通过将100mM金属配位络合物溶液添加至干燥锂金属氧化物颗粒,制备10%w/w的LiNiCoMnO<sub>2</sub>料浆。使用磁力搅拌器,将料浆在550rpm混合过夜。将过夜料浆转移至离心机管并且在4,000g离心10分钟,以从溶液分离固体。从开始体积去除90%的上清液并且在pH 4.5用ddH<sub>2</sub>O替换。使用物理搅动将沉淀物重悬浮并且高水平超声浴10分钟。重复该冲洗步骤并且接着第二次离心步骤,从溶液去除上清液并且被10%v/v的异丙醇ddH<sub>2</sub>O溶液替换,以实现10%w/w的固体含量料浆。将料浆浴超声另外10分钟,以使颗粒充分分散。

[0194] 在有和没有金属配位络合物的情况下,制备锂金属氧化物和碳颗粒的复合材料

[0195] 将如上述制备的金属配位络合物涂布的锂金属氧化物颗粒,以及未处理的锂金属氧化物颗粒与购买自MTI Corporation,USA的TIMCAL Super C45导电炭黑和购买自Sigma-Aldrich,USA的平均M<sub>w</sub>为450,000D的聚(丙烯酸)(PAA)混合。将锂金属氧化物颗粒(有或没有金属配位络合物)用磁力搅拌棒转移至250mL的锥形烧瓶。以与锂金属氧化物的干重7:85的比例添加Super C45碳,以实现10%w/w的固体含量料浆。将料浆烧瓶放置在磁力搅拌器上并且于550rpm混合过夜。以与Super C45碳8:7的比例,将5%w/v的平均M<sub>w</sub>为450,000D的聚(丙烯酸)(PAA)的ddH<sub>2</sub>O溶液添加至料浆并且产生8.5%w/w的固体含量。使得料浆于550rpm混合过夜。料浆具有85:7:8(wt%)的LiNiCoMnO<sub>2</sub>:Super-C45:PAA的比例。可调整Si、Super-C45和PAA的量,以产生包括不同比例的料浆。使料浆在90℃的炉中增稠,直到达到约15%w/w的固体含量。

[0196] 在有和没有金属配位络合物的情况下,锂金属氧化物和碳颗粒复合材料的SEM分析。

[0197] 使用JEOL 7001F进行扫描电子显微镜(SEM)成像和能量分散X射线光谱(EDS)分析。收集二次电子图像(SEI)、背反射图像(COMPO)和EDS数据。

[0198] 可见,有金属配位络合物制备的料浆显示出颗粒更均匀的分布(由于其更高的原子量,在背反射图像上,LiNiCoMnO<sub>2</sub>显得比碳更亮),白色LiNiCoMnO<sub>2</sub>以可重复的图案均匀地分布(图4a和图4c),在没有金属配位络合物制备的料浆中没有可重复的图案(图4b和图4d)。

[0199] 实施例5:硅(100nm)和碳颗粒的复合材料

[0200] 制备金属配位络合物硅颗粒。

[0201] 在该实施例中,如上述,使用50mM(终浓度)的金属配位络合物溶液1。硅(Si)纳米粉末(尺寸为100nm)购买自MTI Corporation,USA。通过混合干燥硅纳米粉末与pH 4.3的7.5%的异丙醇ddH<sub>2</sub>O溶液,制备20%w/v的硅纳米颗粒料浆。将料浆放置在在真空下5分钟,然后添加100mM的金属配位络合物溶液。将烧瓶加热至40℃并且通过机械架空混合器,于400rpm将料浆混合5分钟。混合之后,将溶液抽真空另外10分钟。使料浆进一步在40℃、400rpm混合过夜。将料浆在10,000g离心10分钟,以从溶液分离固体。从开始体积去除70%的上清液,并且用pH 4.3的ddH<sub>2</sub>O替换。使用物理搅拌,将沉淀物重悬浮,并且浴超声10分钟。重复该冲洗步骤,并且然后第三次离心步骤,从溶液去除上清液。将pH 4.3的ddH<sub>2</sub>O添加

至料浆,直到达到20%w/v的固体含量。使料浆浴超声另外10分钟,以使颗粒充分分散。结合没有冲洗步骤或不同数量的冲洗步骤的各种浓度的金属配位络合物溶液可用于涂布Si纳米颗粒。

[0202] 通过 $\zeta$ -分选器评估Si纳米颗粒的电荷和表面改变。

[0203] 使用Malvern® $\zeta$ -分选器评估硅颗粒的尺寸和表面电荷。如上述的硅纳米颗粒被涂布金属配位络合物或使用探针超声法用ddH<sub>2</sub>O处理(对照)。在10000rpm离心10分钟之后,去除上清液,并且使用探针超声法,用ddH<sub>2</sub>O使颗粒再分散。重复该冲洗步骤总共3次,并且使用 $\zeta$ 分选器测量活化的金属配位络合物和非活化颗粒的尺寸以及 $\zeta$ 电势。

[0204] 图5和图6显示了用分别在pH 3.7和pH 5.0形成的两种金属配位络合物制剂处理的硅纳米颗粒的 $\zeta$ 电势数据。如会从存在带负电的Si-OH基团所预期的,Si颗粒具有负的 $\zeta$ 电势。金属配位络合物为带正电的并且有效涂布带负电的颗粒可形成带净正电的颗粒。这些颗粒在强力冲洗下的稳定性可在图5和6之间看到。调整至pH 5.0的金属配位络合物产生稳定的带正电的Si纳米颗粒,能够与其他颗粒或粘合剂配位。在pH 3.7时,在硅纳米颗粒上仍存在金属配位络合物,如由硅纳米颗粒下降的电负性所显示。通过控制金属络合物的类型,如通过pH的改变所例证的,可能改变硅纳米颗粒的表面性质从带负电的,至中性和至带正电的颗粒。

[0205] 有和没有金属配位络合物的情况下,制备硅和碳颗粒的复合材料。

[0206] 如上述制备的金属配位络合物涂布的硅纳米颗粒以及未处理的硅纳米颗粒与购买自MTI Corporation,USA的TIMCAL石墨和Super P导电炭黑以及购买自Sigma-Aldrich,USA的平均M<sub>w</sub>为450,000D的聚(丙烯酸)(PAA)混合。将硅纳米颗粒(有或没有金属配位络合物)用磁力搅拌棒转移至侧臂烧瓶。将质量等于硅纳米颗粒的干重的Super P碳也转移至相同的烧瓶。通过添加ddH<sub>2</sub>O中15%的异丙醇溶液,将料浆稀释至15%w/v的固体含量。将料浆烧瓶放置在加热的搅拌器上并且在40°C、400rpm混合5分钟。将烧瓶置于真空下,并且继续混合另外5分钟。移除真空装置并且使料浆混合另外1小时。称重等于Super P碳一半质量的450kDa聚(丙烯酸)并且添加至料浆。使料浆在40°C、400rpm混合过夜。这产生Si:Super-P:PAA比例为40:40:20(wt%)的料浆。可调整Si、Super-P和PAA的量,以产生包括不同比例的料浆。

[0207] 有和没有金属配位络合物的情况下,硅(100nm)和碳颗粒复合材料的SEM分析。

[0208] 如之前描述,进行扫描电子显微镜(SEM)成像。可见,在SEI成像上,有金属配位络合物制备的料浆(图7a)比没有金属配位络合物制备的料浆(图7b)显示出更光滑、更规则的表面。背反射图像确认了该观察(由于其更高的原子量,背反射图像上,硅显得比碳更亮),有金属配位络合物制备的料浆(图7c)比没有金属配位络合物制备的料浆(图7d)中,白色硅更均匀地分布并且较少聚簇。

[0209] 实施例6:有和没有金属-络合物的情况下,纽扣电池中Si阳极的制造和测试

[0210] 电池组料浆的制备

[0211] 如实施例5中阐释,制备金属配位络合物涂布的硅纳米颗粒(100nm),和电池组料浆,Si:Super-P:PAA的比例为40:40:20(wt%)。可调整Si、Super-P和PAA的量,以产生不同制剂的料浆

[0212] 制造纽扣电池电池组中金属配位络合物涂布的Si阳极

[0213] 将Si料浆浇铸在用作集流体的铜(Cu)箔上,以形成Si电极。接着,使Si电极在真空下干燥,抛光并且切割用于纽扣电池装配。也制备未涂布的Si作为活性材料的类似Si电极,并且用作对照,其具有与金属配位络合物涂布的Si电极类似的质量载荷(2.22-2.37mg/cm<sup>2</sup>)。锂(Li)金属用作反电极,并且1M的LiPF<sub>6</sub>/EC:DEC:DMC=1:1:1,10%的FEC用作用于纽扣电池装配的电解质。对于充电/放电循环测试,以0.01C(1C=4,200mAh/g)活化纽扣电池2个循环,并且然后以0.5C(1C=4,200mAh/g)循环,用于长期稳定性测试。C比率是基于电极中Si颗粒的质量。对于Li,用于充电/放电测试的电压范围为0.005-1.50V。在由计算机控制的Neware多通道电池组测试仪上进行充电/放电测试。制备三个副本电池并且针对每个条件测试。

[0214] 有和没有金属配位络合物的情况下,循环之前和循环之后,硅(100nm)电极的SEM分析和照片。

[0215] 图8显示了在将料浆浇铸在Cu-箔基板上之后,针对有(c和d)和没有(a和b)金属-配体络合物的Si(100nm)电极条带的各自二次电子图像(SEI)和背反射图像(COMPO)。在这些电极上没有进行循环研究。再次,从混合料浆的均匀性和分散角度,可见到明显的区别,其中金属配位络合物料浆显示出更好的均匀性和分散度,而对照料浆包含Si颗粒差的分散团聚(具有较浅的颜色)。因为所有的料浆经历相同的球磨研磨加工,认为区别是由于Si颗粒上的金属配位络合物涂层。

[0216] 图9显示了对于在数百次深度充电/放电循环之后的电极样品,有(c和d)和没有(a和b)金属配位络合物的表面形态和电极结构的区别。可见,金属配位络合物样品的电极结构被更好地保持,而对照样品显示了更多的颗粒的碎片和粉碎。这显示了源于复合材料前体制剂改善的均匀性和源于由此形成的最终复合材料中包括金属配位络合物的优势。

[0217] 图10显示了各自充电/放电循环之后,金属配位络合物(b)和对照样品(a)的横截面。金属配位络合物样品的电极结构和完整性被明显地更好的保持。如显示,对照样品中,铜箔(顶部)已经与硅活性材料分层,而并入金属配位络合物的电极具有仍与硅活性材料粘合的铜箔。图11显示了1000次深度充电和放电循环(at 0.5C,1C=4,200mAh/g)之后,来自拆卸的半块纽扣电池的具有金属配位络合物(b)和没有金属配位络合物、即对照样品(a)的硅活性材料的照片。并入金属配位络合物的电池(b)仍是完整的,而没有金属配位络合物的那些(a)显示出明显的裂化并且容易从铜箔移除。

[0218] 图12(a)、(b)、(c)和(d)为以下的SEM图像:有金属配位络合物形成的拆卸的电极的(a)100x、(c)250x SEI模式的SEM图像和以类似的方式形成的但是没有金属配位络合物的拆卸电极(b)100x、(d)250x SEI模式的SEM图像。如之前,SEM图像是从以0.5C、1C=4,200mAh/g,1000次深度充电和放电循环之后,拆卸的半块纽扣电池所取的。有金属配位络合物的样品上的图像显示出对应由聚丙烯/聚乙烯的纤维制备的电池组隔板的毛发状结构。相反,当没有使用金属配位络合物时,几乎没有观察到隔板纤维。这显示在存在金属配位络合物的情况下,活性材料和隔板之间存在强的结合。

[0219] 实施例7:有和没有金属-络合物的情况下,纽扣电池中LiNiCoMnO<sub>2</sub>阴极的制造和测试

[0220] 制造纽扣电池中金属配位络合物涂布的锂金属氧化物阴极

[0221] 如实施例4中阐释制备金属配位络合物涂布的锂金属氧化物料浆,并且派其用于

电极制造和纽扣电池装配。以 $13\text{mg}/\text{cm}^2$ 的质量载荷将料浆浇铸在用作集流体的铝(Al)箔上,以形成 $\text{LiNiCoMnO}_2$ 电极。然后,每个 $\text{LiNiCoMnO}_2$ 电极在真空下干燥、研光并且切割用于纽扣电池装配。锂(Li)金属用作反电极,1M的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}:\text{DMC}=1:1:1$ 以及10%的FEC用作电解质,并且聚丙烯/聚乙烯隔板用于纽扣电池装配。对于充电/放电循环测试,以0.02C( $1\text{C}=150\text{mAh}/\text{g}$ )活化纽扣电池3次循环,并且然后以0.1C( $1\text{C}=150\text{mAh}/\text{g}$ )循环,用于长期稳定性测试(1000次循环)。C比率是基于电极中Si颗粒的质量。对于Li,用于充电/放电测试的电压范围为2.5-4.2V。在由计算机控制的Neware多通道电池组测试仪上进行充电/放电测试。制备三个副本电池并且测试每个条件。

[0222] 循环之前和之后,有和没有金属配位络合物的锂金属氧化物电极的SEM分析和照片。

[0223] 在1000次深度循环之后,拆卸纽扣电池。去除 $\text{LiNiCoMnO}_2$ 阴极电极并且如实施例6中所描述的,使用扫描电子显微镜(SEM)成像和能量分散X射线光谱(EDS)分析。

[0224] 图13(a)和(b)为来自1000次深度充电和放电循环(以0.5C, $1\text{C}=150\text{mAh}/\text{g}$ )之后拆卸的半块纽扣电池的、有配位络合物的 $\text{LiNiCoMnO}_2$ 材料(a)和对照样品(b)的照片。并入金属配位络合物的电池(a)仍是完整的,伴随残留的隔板材料(白色斑点),而没有金属配位络合物的对照(b)破裂并且大部分材料简单地从铝箔脱落。图14(a)和(b)为有金属配位络合物(a)和没有(b)金属配位络合物形成的拆卸电极在100x SEI模式的 $\text{LiNiCoMnO}_2$ 材料的SEM图像。如之前在照片(图13)中所显示的,在有金属配位络合物的那些例子中存在隔板(聚丙烯/聚乙烯纤维)的毛发状结构的斑点。在没有金属配位络合物的例子中,仅仅存在少量的这种纤维。

[0225] 实施例8:形成GaN/蓝宝石界面

[0226] 将获得自BlueGlass Ltd,NSW,澳大利亚的镓氮化物/蓝宝石膜片分解为小的片段并且将一部分片段浸入5mM的金属配位络合物溶液中1小时,用ddH<sub>2</sub>O冲洗30秒,并且然后在真空干燥器中干燥1小时。将金属配位络合物涂布的片段和未涂布的片段(用水在类似的条件下处理)放置在完整膜片的顶部,以在上部GaN(在底部膜片上)和底部蓝宝石(在顶部膜片片段上)之间形成界面。将这些堆叠的膜片在700°C静置15分钟。

[0227] 在使膜片冷却至室温之后,使它们倾斜,于是观察到未涂布的片段立即从底部膜片滑落,即单独温度处理不能导致任何界面结合。金属配体涂布的片段直到底部膜片倾斜至几乎90°才滑落。考虑金属配位络合物仅仅形成纳米薄膜,与未涂布的对照相比,保持这些膜片的结合强度的区别是显著的,并且认为,可利用将金属配位络合物更紧密(intimate)并入膜和界面而改善。

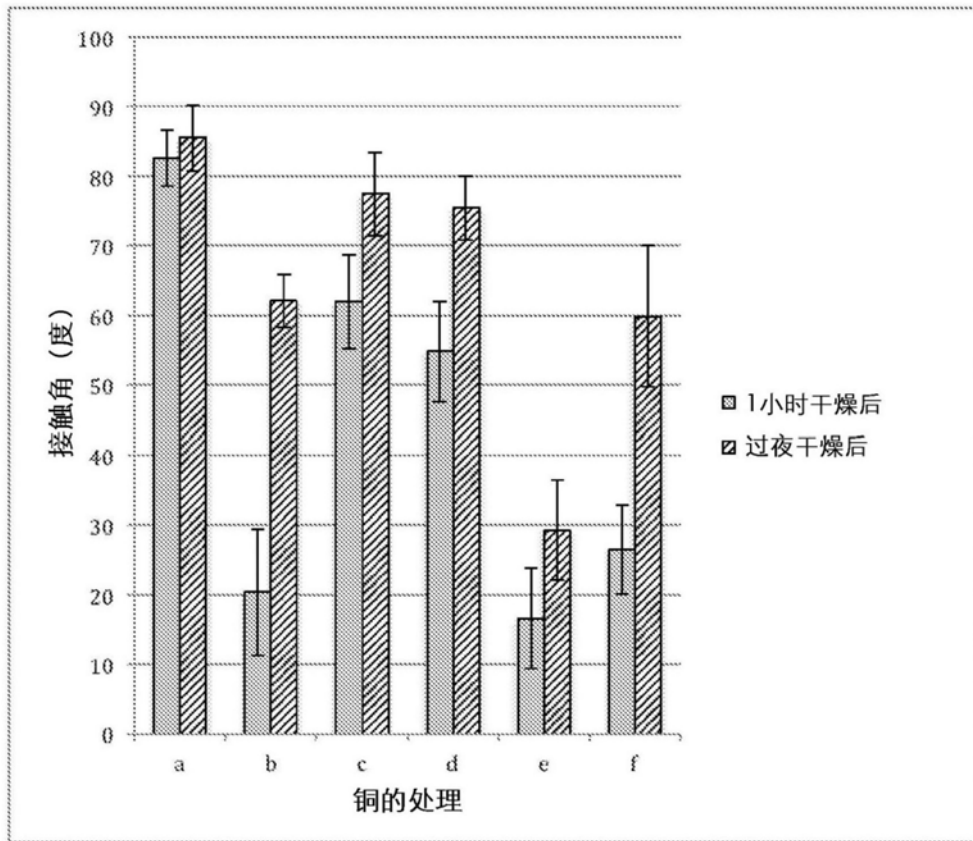


图1

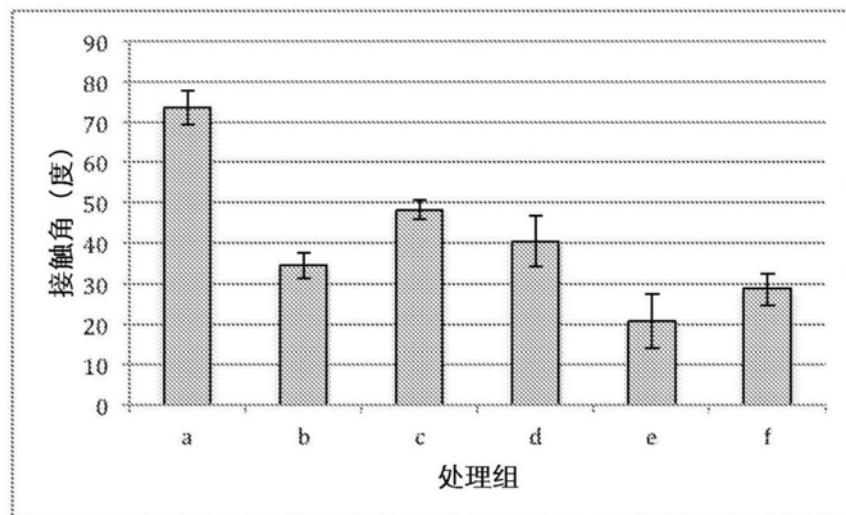


图2

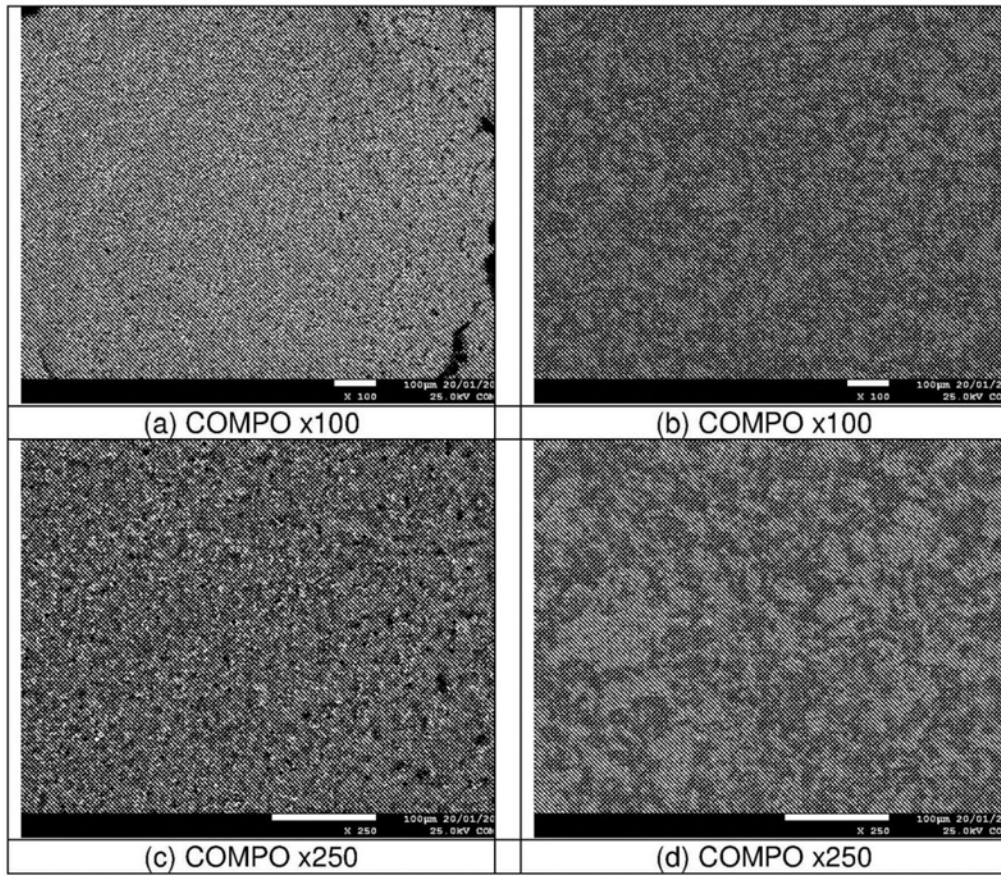


图3 (a-d)

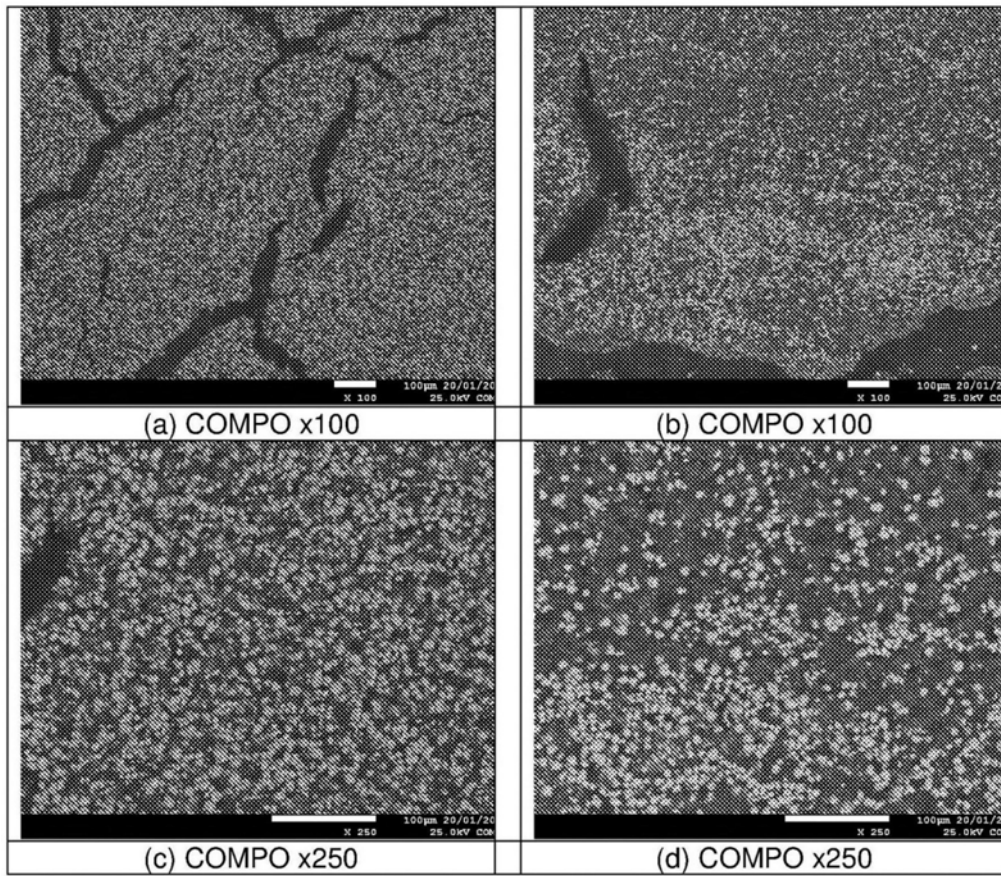


图4 (a-d)

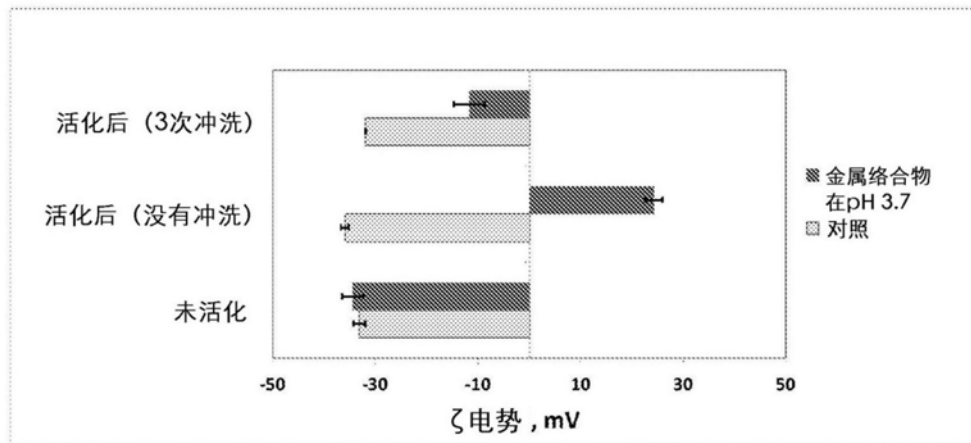


图5

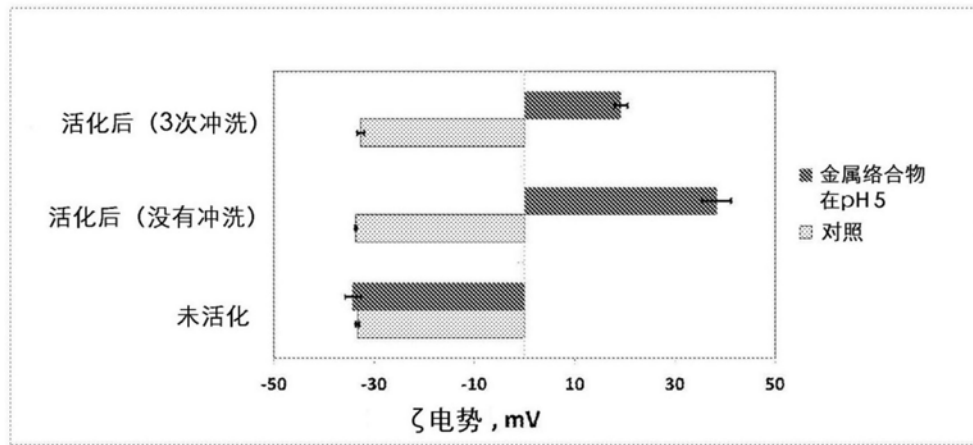


图6

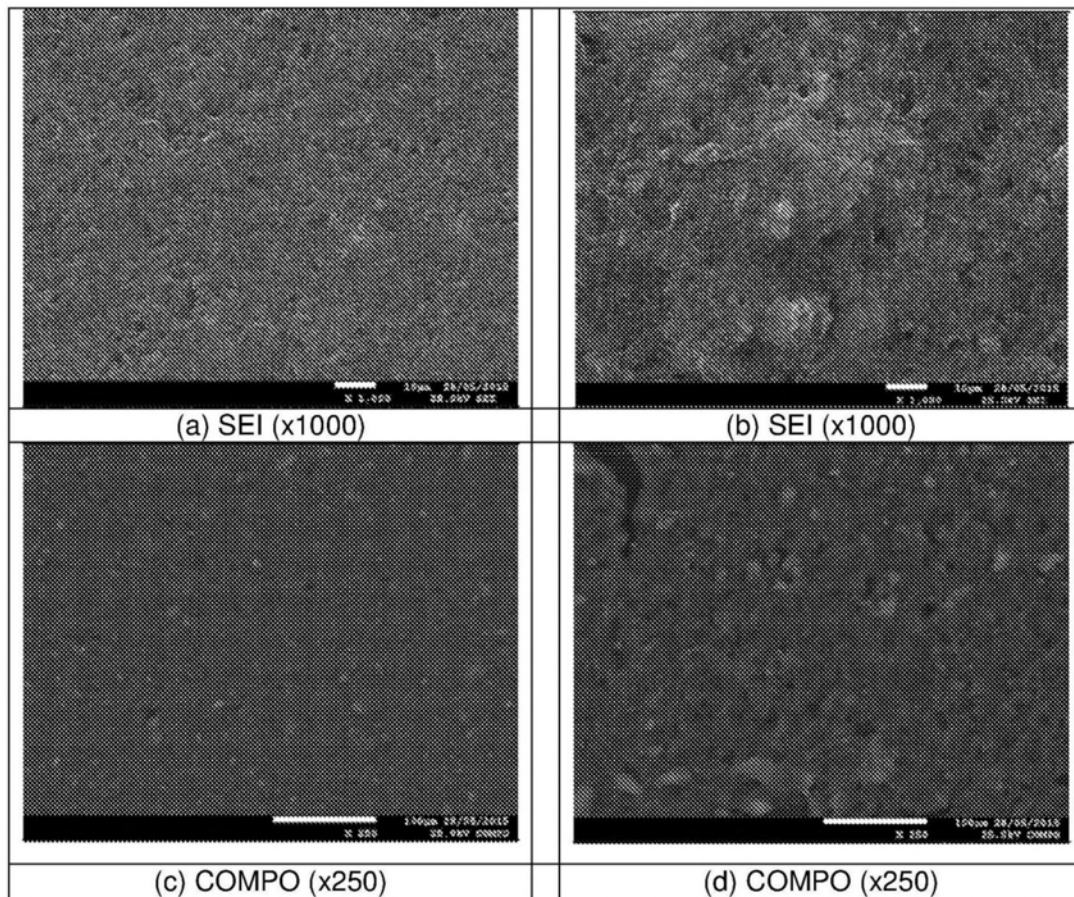
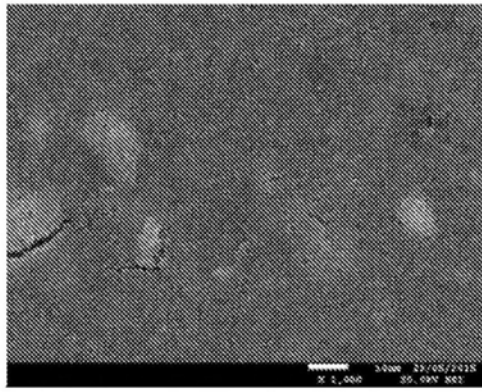
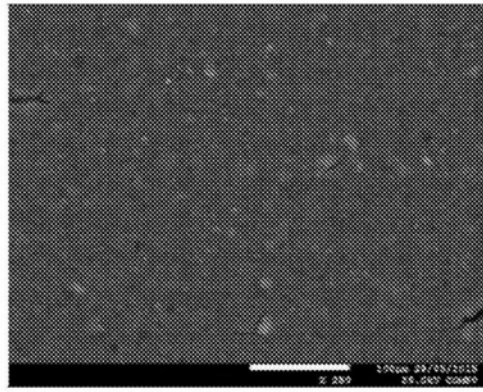


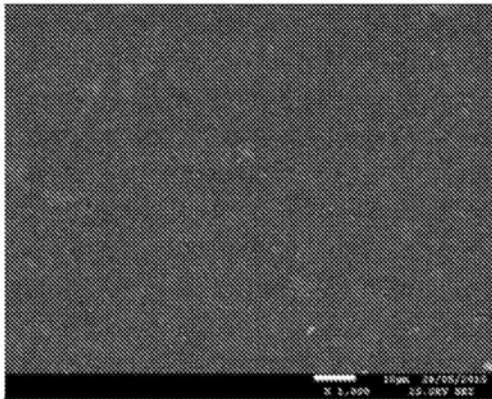
图7 (a-d)



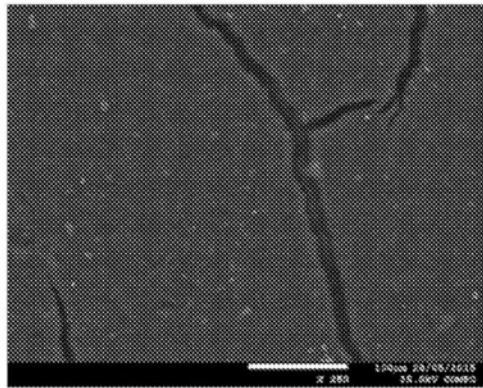
(a)



(b)

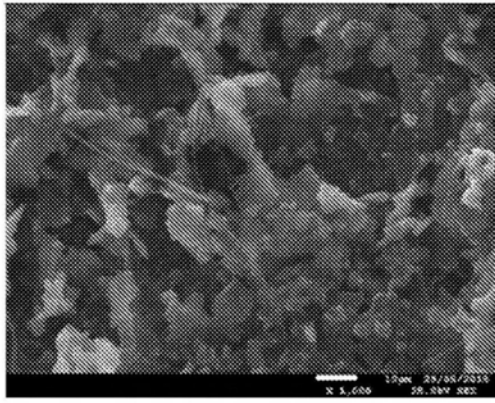


(c)

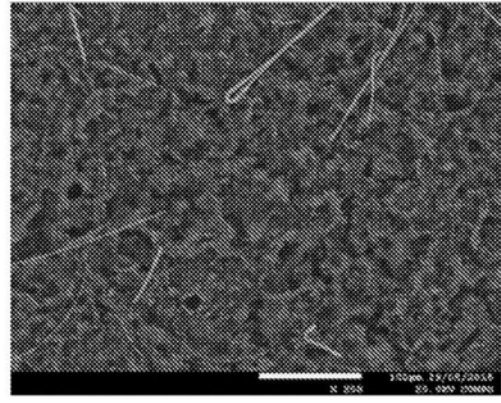


(d)

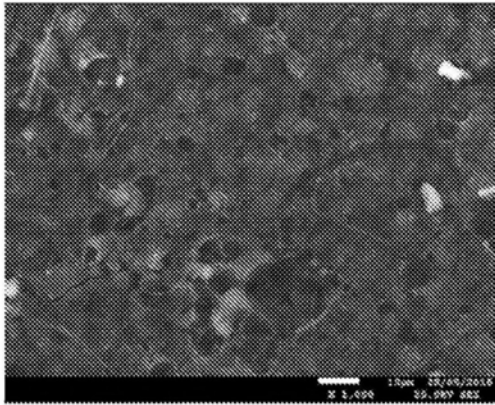
图8 (a-d)



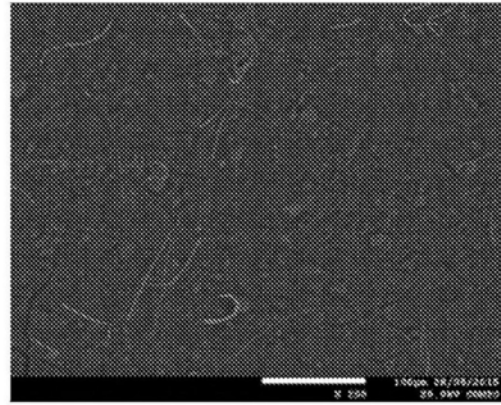
(a)



(b)

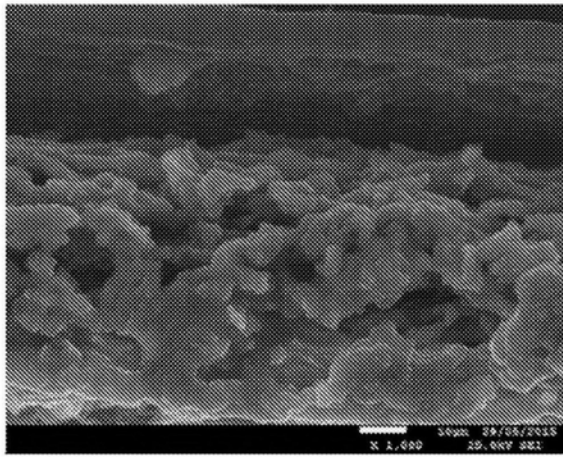


(c)

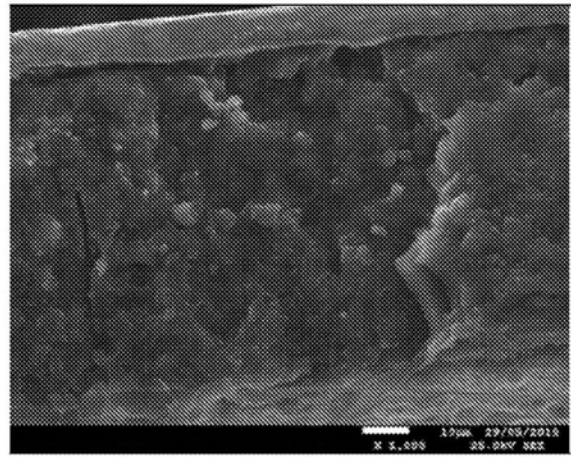


(d)

图9(a-d)

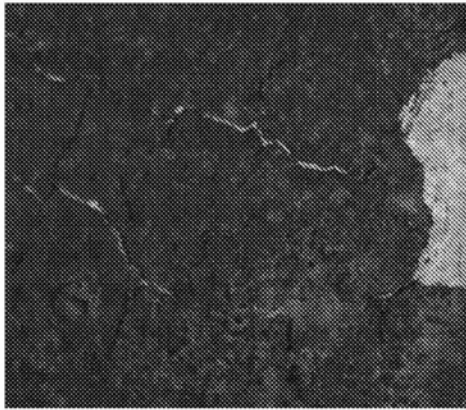


(a)

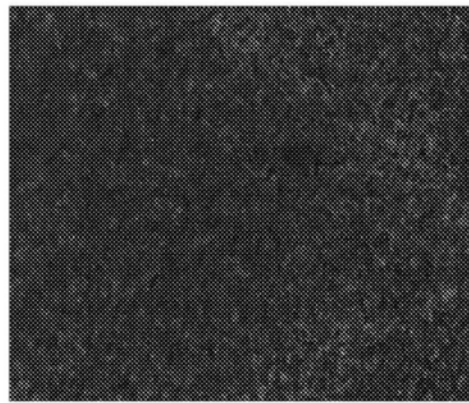


(b)

图10 (a) 和 (b)

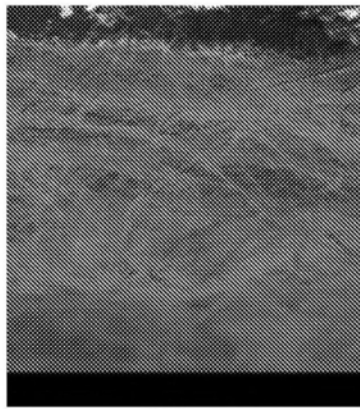


(a)

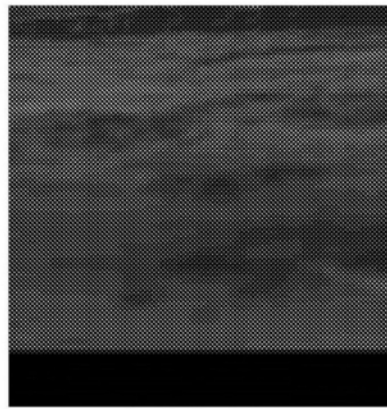


(b)

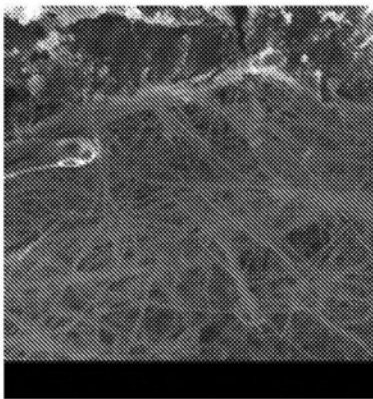
图11 (a) 和 (b)



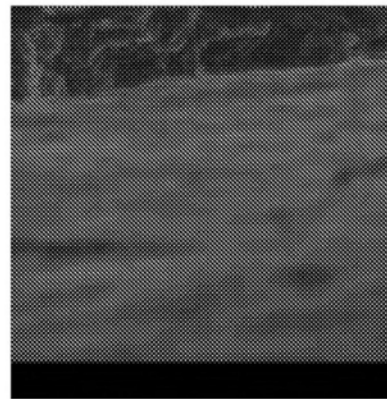
a. SEI x100



b. SEI x100



c. SEI x250

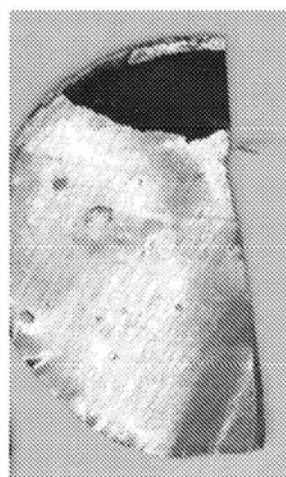


d. SEI x 250

图12 (a-d)

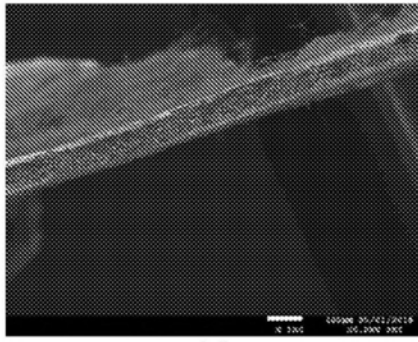


(a)

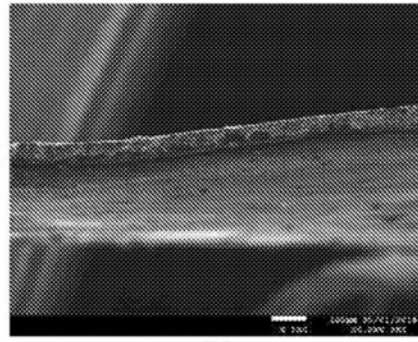


(b)

图13 (a) 和 (b)



(a)



(b)

图14 (a) 和 (b)