



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104471752 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 25

---

(21) 申请号 201380037342. 4 *H01M 4/134*(2006. 01)  
(22) 申请日 2013. 05. 24 *H01M 4/1395*(2006. 01)  
(30) 优先权数据 *H01M 4/36*(2006. 01)  
1209250. 8 2012. 05. 25 GB *H01M 4/38*(2006. 01)  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *H01M 4/62*(2006. 01)  
2015. 01. 13 *H01M 10/052*(2006. 01)  
(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/GB2013/051391 2013. 05. 24  
(87) PCT国际申请的公布数据  
W02013/175241 EN 2013. 11. 28  
(71) 申请人 耐克森有限公司  
地址 英国牛津郡  
(72) 发明人 S. 布朗 W. J. 麦克林 F. 库沃  
M. E. 阿布德尔萨拉姆  
(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105  
代理人 金拟黎  
(51) Int. Cl.  
*H01M 4/04*(2006. 01)

权利要求书3页 说明书16页 附图1页

---

(54) 发明名称

复合颗粒

(57) 摘要

提供用于包括在用在如下中的种类的复合材料中的复合颗粒:电化学电池、金属离子电池例如锂离子电池、锂空气电池、流通池型电池、其它储能器件例如燃料电池、热电池、光伏器件例如太阳能电池、过滤器等。所述复合颗粒包括颗粒核和施加至其的聚合物涂层。本发明提供包括复合颗粒的复合材料、制造复合颗粒和复合材料两者的方法以及包括这样的材料和颗粒的器件。

1. 用于锂离子电池的电极,所述电极包括集流体和施加至所述集流体的表面的复合材料,其中所述复合材料包括电活性的复合颗粒,所述电活性的复合颗粒包括:

a. 第一颗粒组分,其选自包括如下的组:硅、锡、锗、镓、铅、锌、铝和铋、以及其合金和氧化物;和

b. 第一聚合物涂层

特征在于所述第一聚合物涂层粘附至所述第一颗粒组分的表面,不溶于N-甲基吡咯烷酮(NMP),包括一个或多个选自羧酸和磺酸官能团的官能团且覆盖所述第一颗粒组分的表面积的至少70%。

2. 根据权利要求1的电极,其中所述第一聚合物涂层包括羧酸官能团。

3. 根据权利要求1或权利要求2的电极,其中所述第一聚合物涂层选自包括如下的聚合物的组:聚丙烯酸、羧甲基纤维素、海藻酸、聚乙烯马来酸酐和乙烯基磺酸聚合物。

4. 根据前述权利要求任一项的电极,其中所述第一聚合物涂层为所述官能团的选自包括如下的组的金属离子盐:钠、钾、锂、钙和镁。

5. 根据前述权利要求任一项的电极,其中所述第一颗粒组分为硅或其氧化物。

6. 根据前述权利要求任一项的电极,其中所述第一颗粒组分具有在范围100nm-100 μm内的主要直径。

7. 根据前述权利要求任一项的电极,其中所述第一颗粒组分具有至少10nm的次要直径。

8. 根据前述权利要求任一项的电极,其中所述第一颗粒组分具有在范围1:1-100:1内的纵横比(主要直径对次要直径的比率)。

9. 根据前述权利要求任一项的电极,其中所述第一颗粒组分选自包括如下的组:原生颗粒、有柱颗粒、多孔颗粒、多孔颗粒碎片、分形体、纤维、片、带、管、纤维束、基底颗粒和支架结构体。

10. 根据前述权利要求任一项的电极,其中所述第一颗粒组分选自掺杂的和未掺杂的硅。

11. 根据前述权利要求任一项的电极,其中所述第一聚合物涂层是多孔的。

12. 根据前述权利要求任一项的电极,其中所述第一聚合物涂层包括具有在范围100,000-3,000,000内的分子量的聚合物。

13. 根据权利要求4-12任一项的电极,其中所述第一聚合物涂层具有在范围60-100%内的盐形成程度。

14. 根据前述权利要求任一项的电极,其中所述第一聚合物涂层的厚度在范围5-40nm内。

15. 根据前述权利要求任一项的电极,其中所述复合材料进一步包括第二活性颗粒组分和聚合物粘合剂。

16. 根据权利要求15的电极,其中所述第二活性颗粒组分包括电活性材料。

17. 根据权利要求15或权利要求16的电极,其中所述第二活性颗粒包括第二聚合物涂层。

18. 根据前述权利要求任一项的电极,其中所述复合材料包括至少50重量%的包括第一复合颗粒的电活性材料。

19. 根据权利要求 1-18 任一项的电极,其中所述复合颗粒包括至少 0.5 重量%的硅。
20. 根据权利要求 15-19 任一项的电极,其中所述复合材料包括至少 5 重量%的电活性的碳。
21. 根据权利要求 15-20 任一项的电极,其中所述复合材料进一步包括第三导电组分。
22. 根据权利要求 15-21 任一项的电极,其中所述复合材料包括具有第一聚合物涂层的第一颗粒组分、第二颗粒组分和聚合物粘合剂,其中所述第一颗粒组分、第一聚合物涂层、第二颗粒组分和聚合物粘合剂以在范围 9.0:0.05:88:2.95-9.0:0.5:88:2.5 内的重量比存在。
23. 根据权利要求 21 的电极,其中所述复合材料进一步包括第三导电组分,其中所述第一颗粒组分、第一聚合物涂层、第二颗粒组分、聚合物粘合剂和第三导电组分以在范围 9.0:0.05:85:2.95:3-9.0:0.5:85:2.5:3 内的重量比存在。
24. 根据权利要求 17 的电极,其中所述第二涂覆聚合物具有在范围 100,000-3,000,000 内的分子量。
25. 根据权利要求 17-24 任一项的电极,其中所述第二涂覆聚合物包括一个或多个选自包括如下的组的官能团:羧酸和磺酸官能团或其钠盐。
26. 根据权利要求 17-25 任一项的电极,其中所述第二涂覆聚合物选自包括如下的组:聚丙烯酸、聚乙烯马来酸酐、海藻酸、羧甲基纤维素、乙烯基磺酸聚合物、以及其钠盐。
27. 根据权利要求 15-26 任一项的电极,其中所述聚合物粘合剂具有在范围 100,000-3,000,000 内的分子量。
28. 根据权利要求 15-27 任一项的电极,其中所述聚合物粘合剂具有 700,000 的分子量。
29. 根据权利要求 15-28 任一项的电极,其中所述聚合物粘合剂为离子传导聚合物或导电聚合物。
30. 根据权利要求 15-29 任一项的电极,其中所述聚合物粘合剂具有至少 0.3GPa 的杨氏模量。
31. 根据权利要求 15-30 任一项的电极,其中所述聚合物粘合剂为聚偏氟乙烯 (PVdF) 或其共聚物。
32. 根据权利要求 31 的电极,其中所述 PVdF 在其结构中包括 0.7-1.0 重量%的官能性共聚单体基团。
33. 根据权利要求 32 的电极,其中所述官能性共聚单体基团包括羧酸单体基团。
34. 根据权利要求 21-33 任一项的电极,其中所述第三导电组分选自包括如下的组:炭黑、灯黑、乙炔黑、科琴黑、金属纤维、以及其混合物。
35. 根据权利要求 15-34 任一项的电极,其中所述第二活性颗粒组分包括石墨、硬碳、石墨烯、碳纤维、碳纳米管、以及其混合物。
36. 根据权利要求 35 的电极,其中石墨选自包括如下的组:天然石墨、人造石墨和中间相碳微球、以及其混合物。
37. 根据权利要求 1-36 任一项的电极,其中所述复合颗粒包括:包括硅的第一颗粒组分,和选自包括聚丙烯酸钠、羧甲基纤维素钠、聚乙烯马来酸酐钠和海藻酸钠的组的第一聚合物涂层。

38. 根据权利要求 15-37 任一项的电极,其中所述第二颗粒组分包括石墨和所述粘合剂包括 PVdF。

39. 根据权利要求 38 的电极,其中所述 PVdF 在其结构中包括 0.7-1.0 重量%的官能性共聚单体基团。

40. 形成根据权利要求 1-39 任一项的电极的方法,其包括如下步骤:形成复合颗粒并将所述复合颗粒沉积到集流体的表面上,其中所述复合颗粒的形成包括使第一颗粒组分暴露于第一涂覆聚合物和分离经涂覆的颗粒的步骤。

41. 根据权利要求 40 的方法,其中所述第一涂覆聚合物是以溶液形式提供的。

42. 根据权利要求 40 或 41 的方法,其进一步包括对所分离的经涂覆的颗粒进行干燥的步骤。

43. 根据权利要求 41 或 42 任一项的方法,其中所述第一涂覆聚合物溶液具有在范围 5-25 重量%内的浓度。

44. 根据权利要求 41-43 任一项的方法,其中所述第一涂覆聚合物溶液包括具有在范围 100,000-3,000,000 内的分子量的聚合物。

45. 根据权利要求 41-44 任一项的方法,其中所述第一涂覆聚合物溶液具有在范围 40-60mPa. s 内的粘度。

46. 根据权利要求 41-45 任一项的方法,其中所述第一涂覆聚合物溶液包括第一和第二溶剂组分,其中:

- a. 所述第一溶剂组分对所述第二溶剂组分的体积比在范围 19:2-1:1 内;
- b. 所述第一涂覆聚合物能溶于所述第一溶剂组分;
- c. 所述第一涂覆聚合物不溶于所述第二溶剂组分;
- d. 所述第二溶剂组分具有比所述第一溶剂组分高的沸点。

47. 根据权利要求 46 的方法,其中除去所述第二溶剂组分,从而形成包括多孔涂层的复合颗粒。

48. 根据权利要求 40-47 任一项的方法,其中所述经涂覆的颗粒使用选自如下的一种或多种技术干燥:盘式干燥、喷雾干燥、烘箱干燥、流化床干燥和辊式干燥。

49. 根据权利要求 40-48 任一项的方法,其进一步包括如下步骤:形成包括在液体载体中的所述复合颗粒、第二活性颗粒组分和聚合物粘合剂的浆料,将所述浆料流延到集流体上和对所流延的浆料进行干燥。

50. 根据权利要求 49 的方法,其中所述液体载体包括所述聚合物粘合剂的溶液。

51. 单元电池,其包括根据权利要求 1-39 任一项的电极。

52. 电池,其包括一个或多个根据权利要求 51 的单元电池。

53. 器件,其包括根据权利要求 51 的单元电池或者根据权利要求 52 的电池。

## 复合颗粒

[0001] 本发明提供用于包括在用在如下中的种类的复合材料中的复合颗粒：电化学电池 (cell)、金属离子电池 (battery) 例如锂离子电池、锂空气电池、流通池型电池 (flow cell battery)、其它储能器件例如燃料电池、热电池、光伏器件例如太阳能电池、过滤器、传感器、电容器和热容器 (热电容器, thermal capacitor)、微流体器件、气体 / 蒸气传感器、热或电介质绝缘器件、用于控制或改变光或其它形式的电磁辐射的透射、吸收或反射的器件、色谱法或伤口敷料。因此, 本发明提供包括复合颗粒的复合材料、制造复合颗粒和复合材料两者的方法以及包括这样的材料和颗粒的器件。

### 背景技术

[0002] 应领会, 如本文中使用的术语“颗粒”在其定义内包括: 多孔颗粒, 充分地如 W0 2010/128310 中描述的; 多孔颗粒碎片, 充分地如英国专利申请号 GB 1115262.6 中描述的; 包括从颗粒核延伸的枝状和非枝状柱两者的颗粒 (下文中称作有柱颗粒 (pillared particle)), 充分地如 US 2011/0067228、US2011/0269019、US 2011/0250498 中描述的或者使用 US 7402829、JP2004281317、US 2010/0285358、US 2010/0297502、US 2008/0261112 或 W02011/117436 中描述的技术制备的; 纤维, 充分地如 US 8101298 中描述的, 其中所述纤维可为基本上实心的或者可包括分布在其表面上的孔或空隙; 片 (薄片, flake) 和带, 充分地如 US 2010/0190061 中描述的 (其也可为基本上实心的或者具有分布在其表面上的孔或空隙); 分形体 (fractal), 充分地如 GB1115262.6 中描述的; 基底颗粒 (substrate particle) 和支架 (脚手架, scaffold) 结构体, 充分地如 US 2010/0297502 中描述的; 纤维束, 如 PCT/GB2011/000856 中描述的; 和原生颗粒 (native particles) 或粒子 (granule), 其通过例如对块状的冶金、太阳能或电子级硅进行球磨而制备。

[0003] 以上在本文中公开的颗粒适宜按照它们的大小和形状进行定义。不是所有的颗粒均是真正球形的并且通常通过主要 (本性, principle) 或较大尺寸 (或直径) 和次要 (或最小) 尺寸或直径来表征。对于球形的或者基本上球形的颗粒, 所述主要和次要尺寸通常是相同或类似的。然而, 对于伸长颗粒例如纤维, 所述主要尺寸通常按照纤维长度定义和所述次要尺寸通常按照纤维厚度定义。颗粒也可按照它们的纵横比定义, 纵横比为所述主要尺寸的大小对所述次要尺寸的大小的比率。

[0004] 此外, 如本文中使用的术语“活性颗粒”应被理解为指的是包括如下材料的颗粒: 其具有固有性质 (例如电、电子、电化学或光学性质), 由此包括该颗粒的器件的运行取决于其固有性质。例如, 如果所述颗粒包括固有地电活性的材料, 则该电活性可形成包括该颗粒的二次电池的基础。术语“电活性 (的)”应被理解为指的是在用于电池应用时能够在分别的电池充电阶段和放电阶段期间将例如如下的金属离子插入到其结构中和从其释放的材料: 锂、钠、钾、钙或镁的离子。优选地, 所述材料能够插入和释放锂。如果所述颗粒包括固有地呈现出光伏活性的材料, 则可将包括这样的光伏材料的颗粒用于例如太阳能电池的形成中。进一步地, 如果将所述材料置于其中其自然腐蚀的环境中, 则所得腐蚀电流可被用来产生动力并且所述材料可作为电池使用以驱动外部器件; 该类型的器件通常是作为其中

腐蚀性材料提供燃料的“燃料电池”知晓的。器件例如传感器、特别是硅传感器的运行取决于由所检测到的污染物的存在引起的在电阻率或电导率方面的感应变化,例如,这样的器件的固有性质为传感器材料的电阻率或电导率。对于本发明而言,术语“活性颗粒”应被理解为指的是呈现出电活性、光伏和化学方法产生电流(迦伐尼)性质的颗粒。

[0005] 如本文中使用的术语“复合颗粒”应被理解为指的是其中在颗粒核上提供涂覆(包覆)材料的如本文中描述的颗粒。

[0006] 术语“复合材料”应被理解为指的是包括复合颗粒和一种或多种选自包括如下的组的另外的组分的材料:粘合剂、导电材料、填料、第二活性材料或其混合物。所述第二活性材料可为电活性材料。复合材料通常通过将包括上述组分的浆料干燥以除去浆料溶剂而形成。

[0007] 术语“电极材料”应被理解为指的是这样的复合材料:其中所述复合颗粒和/或所述复合材料的其它组分包括电活性材料。

[0008] 术语“复合混合物”应被理解为指的是包括复合颗粒和一种或多种选自包括粘合剂、导电材料、填料、第二活性材料、或其混合物的组的另外的组分在液体载体中的浆料的组合物。所述第二活性材料可为电活性材料。

[0009] 术语“电极混合物”应被理解为指的是这样的复合混合物:其中所述复合颗粒和/或所述复合材料的其它组分包括电活性材料。

[0010] 术语“稳定悬浮液”应被理解为指的是颗粒在液体载体中的分散体,其中所述颗粒不形成或者不倾向于形成聚集体。

[0011] 术语“涂覆聚合物(包覆聚合物, coating polymer)”和“聚合物涂层(聚合物包覆层, polymer coating)”在整个本申请中可互换使用。

[0012] 活性颗粒,例如上述的那些,可用于包括如下的应用中:电化学电池、金属离子电池例如锂离子电池、锂空气电池、流通池型电池、其它储能器件例如燃料电池、热电池、光伏器件例如太阳能电池、过滤器、传感器、电容器和热容器、微流体器件、气体/蒸气传感器、热或电介质绝缘器件、用于控制或改变光或其它形式的电磁辐射的透射、吸收或反射的器件、色谱法或伤口敷料。US 5,914,183 公开了包括如下的发光器件:包括形成于其表面处的量子线的晶片。

[0013] 多孔硅颗粒也可用于消费者护理、营养或医疗产品中的成分或活性剂的存储、受控递送或定时释放(延时释放)。US 2010/0278931、US 2011/0236493、US 7,332,339、US 2004/0052867、US 2007/0255198 和 WO 2010/139987 中公开了该类型的多孔硅颗粒的实例。这些颗粒倾向于在身体的生理环境中退化(降解, degrade)或吸收。可退化的或者可吸收的颗粒固有地不适合用于上述应用。

[0014] 包括包含在集流体上的结构化硅颗粒的层的复合电极的二次电池是已知的并且描述于例如如下中:US20100112475、US4002541、US4363708、US7851086、US 2004/0214085、US 2009/0186267、US 2011/0067228、WO2010/130975、WO 2010/1309766 和 WO 2010/128310。

[0015] 此处所涉及的类型的复合材料的制备不总是容易的,尤其是当所述复合材料包括两种或更多种活性颗粒类型时。包括粘合剂的复合颗粒材料的凝聚性(内聚性, cohesiveness)强烈地取决于该材料中粘合剂与颗粒的相容性。术语“凝聚力(内聚力,

cohesion) ”应被理解为指的是基质内的一个颗粒粘着或粘附（且保持粘着）至相邻颗粒的能力,且术语“凝聚性的（内聚性的, cohesive) ”应相应地理解。为了避免疑问,如果粘合剂能够与颗粒形成凝聚性材料,则粘合剂理解为是与该类型的颗粒相容的,并且术语“相容（的）”应相应地理解;换言之,如果粘合剂能够粘着或粘附至颗粒并且在使用中基本上保持这样,则粘合剂是与该颗粒相容的。

[0016] 可用于使用第一类型的活性颗粒制备高度凝聚性材料的粘合剂可不与第二类型的颗粒相容,并且包括该粘合剂和所述第二类型的颗粒的复合材料可为差凝聚性的并且在使用中容易退化。对于包括具有不同程度的与粘合剂的相容性的第一和第二类型的活性颗粒的复合材料的复合材料而言,这是特别的问题。虽然该颗粒组合具有使材料的容量提高而高于包括仅一种类型的活性颗粒的材料潜能,但是如果所述粘合剂是与第一类型的活性颗粒相容的并且是与第二类型的活性颗粒不相容的,则由于第二类型的活性颗粒与所述粘合剂的不相容性,所得复合材料典型地特征在于差的凝聚力。这意味着,与第一类型的活性颗粒相容并且可成功地与其一起形成凝聚性材料的粘合剂可不一定与包括两种颗粒类型的复合材料中存在的第二活性颗粒相容,并且虽然所述复合材料可具有更好的潜在容量,其倾向于是差凝聚性的并且可在使用中退化。对于可用于制备例如锂离子电池电极的包括金属或半金属添加剂例如硅的基于碳的复合材料,已经特别地观察到该问题。虽然可使用不具有另外的官能团的 PVDF 作为粘合剂制备高度凝聚性的包含石墨的复合材料,但是该类型的 PVDF 最多呈现出对金属或半金属颗粒例如硅颗粒的表面仅最低限度的粘附,和包括金属或半金属例如硅的颗粒的基于石墨的复合材料特征在于降低的凝聚力以及在使用中遭受退化（结构上或者其性能特性的）的倾向。

[0017] 因此,需要这样的复合材料,其包括粘合剂、以及两种或更多种不同的活性材料的颗粒,该复合材料是高度凝聚性的并且在使用中不退化。术语“不同（的）”理解为,包括一种类型的颗粒的材料是与用于粘合复合材料中的第二或后续颗粒类型的颗粒的粘合剂基本上不相容的。例如,需要高度凝聚性的基于石墨的复合材料,其除了石墨的颗粒之外,还包括不同材料（例如金属或半金属）的颗粒。特别需要包括石墨的颗粒和硅的颗粒的高度凝聚性的复合材料。本发明解决该需要。

[0018] 本发明人已经惊讶地发现,高度凝聚性的包括两种或更多种类型的活性颗粒的复合材料可通过如下而制备:以包括颗粒核和第一聚合物涂层的复合颗粒的形式提供一种类型的颗粒。所述复合颗粒优选地,但是非排他地,包含包括两种或更多种类型的活性颗粒的复合材料的较少组分。所述第一聚合物涂层包括与所述颗粒核的材料相容的聚合物。已经惊讶地发现,此处定义类型的复合颗粒是与用于粘合所述复合材料的第二和后续活性颗粒组分的聚合物粘合剂高度相容的并且促进高度凝聚性的复合材料的形成。本发明的第一方面提供用于锂离子电池的电极,所述电极包括集流体和施加至所述集流体的表面的复合材料,其中所述复合材料包括包含如下的活性的复合颗粒:

[0019] a. 第一颗粒组分,其选自包括如下的组:硅、锡、锗、镓、铅、锌、铝和铋、以及其合金和氧化物;和

[0020] b. 第一聚合物涂层

[0021] 特征在于所述第一聚合物涂层粘附至所述第一颗粒组分的表面,不溶于 N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 包括一个或多个选自羧酸和磺酸官能团的官能团且覆盖所述第一颗粒组

分的表面积（表面区域）的至少 70%。

[0022] 任选地，所述第一聚合物涂层包括羧酸官能团。

[0023] 任选地，所述第一聚合物涂层选自包括如下的聚合物的组：聚丙烯酸、羧甲基纤维素、海藻酸、聚乙烯马来酸酐和乙烯基磺酸聚合物。

[0024] 任选地，所述第一聚合物涂层为所述官能团的碱盐（碱金属盐），优选为钠、钾、锂、钙或镁、尤其是钠的盐。

[0025] 任选地，所述第一颗粒组分为硅或其氧化物。

[0026] 任选地，所述第一颗粒组分具有在 100nm-100 μm 范围内的主要直径。

[0027] 任选地，所述第一颗粒组分具有至少 10nm 的次要直径。

[0028] 任选地，所述第一颗粒组分具有在范围 1:1-100:1 内的纵横比（主要直径对次要直径的比率）。

[0029] 任选地，所述第一颗粒组分选自包括如下的组：原生颗粒、有柱颗粒、多孔颗粒、多孔颗粒碎片、分形体、纤维、片、带、管、纤维束、基底颗粒和支架结构体。

[0030] 任选地，所述第一颗粒组分选自掺杂的和未掺杂的硅。

[0031] 任选地，所述第一聚合物涂层为多孔的。

[0032] 任选地，所述第一聚合物涂层包括具有在范围 100,000-3,000,000 内的分子量的聚合物。

[0033] 任选地，所述第一聚合物涂层具有至少 60%、优选地在范围 60-100% 内的盐形成程度。

[0034] 任选地，所述第一聚合物涂层的厚度在范围 5-40nm 内。

[0035] 任选地，所述复合材料进一步包括第二活性颗粒组分和聚合物粘合剂。任选地，所述第二活性颗粒组分包括电活性材料。任选地，所述第二活性颗粒包括第二聚合物涂层。

[0036] 任选地，所述电极的所述复合材料包括至少 50 重量%的包括第一复合颗粒的电活性材料。任选地，所述复合颗粒包括至少 0.5 重量%的硅。

[0037] 任选地，所述复合材料包括至少 5 重量%的电活性的碳。

[0038] 任选地，所述复合材料进一步包括第三导电组分。

[0039] 任选地，所述复合材料包括：具有第一聚合物涂层的第一颗粒组分，第二颗粒组分和聚合物粘合剂，其中所述第一颗粒组分、第一聚合物涂层、第二颗粒组分和聚合物粘合剂以在范围 9.0:0.05:88:2.95-9.0:0.5:88:2.5 内的重量比存在。

[0040] 任选地，所述复合材料进一步包括第三导电组分，其中所述第一颗粒组分、第一聚合物涂层、第二颗粒组分、聚合物粘合剂和第三导电组分以在范围 9.0:0.05:85:2.95:3-9.0:0.5:85:2.5:3 内的重量比存在。

[0041] 任选地，所述第二涂覆聚合物具有在范围 100,000-3,000,000 内的分子量。

[0042] 任选地，所述第二涂覆聚合物包括一个或多个选自包括如下的组的官能团：羧酸和磺酸官能团或者其钠盐。

[0043] 任选地，所述第二涂覆聚合物选自包括如下的组：聚丙烯酸、聚乙烯马来酸酐、海藻酸、羧甲基纤维素、乙烯基磺酸聚合物、和其钠盐。

[0044] 任选地，所述聚合物粘合剂具有在范围 100,000-3,000,000 内的分子量。

[0045] 任选地，所述聚合物粘合剂具有 700,000 的分子量。

[0046] 任选地,所述聚合物粘合剂为离子传导聚合物或者导电(电子传导)聚合物。

[0047] 任选地,所述聚合物粘合剂具有至少 0.3GPa 的杨氏模量。

[0048] 任选地,所述聚合物粘合剂为聚偏氟乙烯(PVdF)或其共聚物。任选地,所述 PVdF 在其结构中包括 0.7-1.0 重量%官能性共聚单体基团。任选地,所述官能性共聚单体基团包括羧酸单体基团。

[0049] 任选地,所述电极包括选自包括如下的组的第三导电组分:炭黑、灯黑、乙炔黑、科琴黑、金属纤维、以及其混合物。

[0050] 任选地,所述第二活性颗粒组分包括石墨、硬碳、石墨烯、碳纤维、碳纳米管、以及其混合物。任选地,石墨选自包括如下的组:天然石墨、人造石墨、和中间相碳微球、以及其混合物。

[0051] 任选地,所述复合颗粒包括包含硅的第一颗粒组分和选自包括如下的组的第一聚合物涂层:聚丙烯酸钠、羧甲基纤维素钠、聚乙烯马来酸酐钠(sodium polyethylene maleic anhydride)和海藻酸钠。

[0052] 任选地,所述第二颗粒组分包括石墨和所述粘合剂包括 PVdF。任选地,所述 PVdF 在其结构中包括 0.7-1.0 重量%的官能性共聚单体基团。

[0053] 所述第一颗粒组分适宜地为电活性的。优选地,电活性的第一颗粒组分包括硅、硅合金、或其氧化物。

[0054] 此处涉及的颗粒适宜按照它们的直径定义。所述第一颗粒组分和所述复合颗粒两者将各自是以包含包括粒度分布的多个颗粒的样品(样本)的形式提供的。所述粒度分布可通过例如如下的技术测量:激光衍射,其中典型地假定所测量的颗粒是球形的,且其中粒度是作为球形等效体积直径表示的。使用激光衍射的粒度分析仪的实例为可得自 Malvern Instruments Ltd 的 Mastersizer™。球形等效体积直径为具有与所测量颗粒的体积相同体积的球的直径。如果所测量粉末中的所有颗粒具有相同的密度,则球形等效体积直径等于球形等效质量直径,其为具有与所测量颗粒的质量相同质量的球的直径。为了测量,将所述粉末典型地分散在具有与粉末材料的折射率不同的折射率的介质中。用于本发明的粉末的合适分散剂为水。对于具有不同大小尺寸的粉末,这样的粒度分析仪提供球形等效体积直径分布曲线。

[0055] 以此方式测量的粉末中的颗粒的大小分布可表示为直径值  $D_n$ ,其中所述粉末的体积的至少  $n\%$  由具有等于或小于  $D$  的测得的球形等效体积直径的颗粒形成。例如, $D_{10}$ 值(例如  $4\ \mu\text{m}$ )指的是,样品中的颗粒的  $10\%$  具有该值(例如  $4\ \mu\text{m}$ )或更小的球形等效体积直径。类似地,术语  $D_{50}$ 指的是,样品中的颗粒的  $50\%$  具有该  $D_{50}$ 值或更小的球形等效体积直径。最后,术语  $D_{90}$ 指的是,样品中的颗粒的  $90\%$  具有该  $D_{90}$ 值或更小的球形等效体积直径。当在本文中列出颗粒直径时,所列出的值应被理解为指的是  $D_{50}$ 值,除非另有说明。所述第一颗粒组分适宜地具有在范围  $100\text{nm}-100\ \mu\text{m}$  内的主要直径。进一步地,所述第一颗粒组分具有至少  $10\text{nm}$  的次要尺寸。此外,所述第一颗粒组分典型地特征在于在范围  $1:1-100:1$  内、例如  $2:1$  的纵横比。

[0056] 所述第一颗粒组分可包括如上定义的结构化颗粒或者原生活性颗粒。结构化颗粒包括,但不限于,有柱颗粒、多孔颗粒、多孔颗粒碎片(包括分形体)、纤维(包括丝、线、纳米线、柱)、片、带、支架结构体、纤维束、基底颗粒(在较大碳颗粒基底上的金属或半金属例

如硅的纳米颗粒)、管和纳米管。US 2013/0069601 中对这些结构体进行了定义,将其内容引入本文作为参考。优选地,所述第一颗粒组分包括硅。所述包括硅的第一颗粒组分可包括掺杂的或者未掺杂的硅材料。掺杂的硅材料包括其中硅分别用例如磷或硼的元素掺杂的 n-型和 p-型掺杂材料。所述硅材料优选地具有在范围 90.00 重量% -99.995 重量%、优选 95-99.99 重量%和尤其是 98.00% -99.95 重量%内的硅纯度。优选地,所述硅材料包括冶金级硅。

[0057] 在本发明第一方面的第一实施方式中,所述电极包含包括具有在范围 10-1000nm 内的直径的硅纤维的第一颗粒组分。所述纤维适宜地具有在范围 0.5-100  $\mu\text{m}$  内的长度。优选地,所述纤维具有在范围 5:1-1000:1 内的纵横比。在本发明的第一方面的第二实施方式中,所述第一颗粒组分包括具有 4  $\mu\text{m}$ -5  $\mu\text{m}$  的  $d_{50}$ 值、2-3  $\mu\text{m}$  的  $d_{10}$ 值和 7-8  $\mu\text{m}$  的  $d_{90}$ 值的硅有柱颗粒。

[0058] 在本发明的第一方面的第三实施方式中,所述电极包含包括具有 4.4-4.8  $\mu\text{m}$  的  $d_{50}$ 值、2.2-2.3  $\mu\text{m}$  的  $d_{10}$ 值和 8-9  $\mu\text{m}$  的  $d_{90}$ 值的硅原生颗粒的第一颗粒组分。

[0059] 所述涂覆聚合物优选地在它们的结构中包括官能团,所述官能团与所述第一颗粒组分的金属或半金属的表面上的互补官能团反应。优选地,所述第一颗粒组分包括硅颗粒。优选地,所述第一涂覆聚合物包括与所述硅颗粒的表面上的羟基 (OH) 基团反应的官能团。与金属或半金属颗粒 (例如硅颗粒) 的表面上的互补 (通常 OH) 官能团反应的基于聚合物的官能团的实例包括羧酸和磺酸基团。优选羧酸基团。

[0060] 所述第一聚合物涂层可任选地包括导电组分例如金属或导电碳。基于碳的导电组分的实例包括炭黑、乙炔黑、科琴黑、灯黑、气相生长碳纤维 (VGCF)、碳纳米管 (CNT)、石墨烯和硬碳。优选地,所述第一聚合物涂层包括碳纳米管作为其导电碳。

[0061] 所述第一聚合物涂层适宜地能溶于用于支持涂覆硅颗粒的过程的溶剂中。适宜地,所述聚合物涂层在其选择的溶剂中的溶解度大于 0.1 重量%、优选地大于 0.5 重量%。优选地,所述第一聚合物涂层能溶于水并且不溶于 NMP 或用于制备复合材料的其它溶剂。

[0062] 当涂覆聚合物在其结构中包括基于羧酸或磺酸的官能团时,这些官能团可适宜地通过与钠反应而完全地或部分地中和以形成相应酸官能化聚合物的钠盐。优选地,所述聚合物包括一个或多个羧酸基团作为官能团。所述基于酸的聚合物与钠碱盐 (基盐) 的反应导致形成羧酸的钠盐,其也称作羧酸钠。聚丙烯酸中的羧酸基团的至少 40%和优选地 50-100%可通过与钠的反应而被中和,并且所得聚合物盐可因此按照其中和程度或者盐形成程度定义。适宜地,将所述官能化聚合物使用氢氧化钠或碳酸钠中和。期望的中和程度将取决于所得聚合物钠盐能溶于 NMP 的程度。优选地,中和的或者部分中和的聚合物钠盐应不溶于 NMP。优选地,经中和的或者部分中和的聚合物钠盐应能溶于水。例如,已经发现,具有大于 40%或者在范围 50-100%内的中和程度的聚合物羧酸钠盐能溶于水且不溶于 NMP。

[0063] 术语能溶 (的) 在用于本发明的上下文中时指的是,所述涂覆聚合物在所选择的溶剂中具有至少 0.1%的溶解度。优选地,所述涂覆聚合物在所选择的溶剂中具有 0.1-40%的溶解度。优选地,所选择的溶剂为水。优选地,所述第一涂覆聚合物为具有至少 40%、更优选至少 50%且尤其是 60-100%的中和程度的聚丙烯酸钠并且所述溶剂为水。聚丙烯酸钠聚合物的溶解度取决于所述聚合物的分子量。例如,可制备包括 15 重量%的具有 450K 分子量的聚丙烯酸钠聚合物的溶液。然而,不可能制备包括超过 2 重量%的具有

3,000,000 分子量的聚丙烯酸钠聚合物的溶液。术语不溶于 NMP 在用于本发明的上下文中时指的是,不可能制备包括超过 0.1 重量%的所述涂覆聚合物的溶液,优选地不超过 0.01 重量%。

[0064] 合适的第一涂覆聚合物的实例包括如下的均聚物和共聚物:聚丙烯酸(PAA)、聚乙烯马来酸酐(PEMA)、羧甲基纤维素(CMC)、海藻酸、直链淀粉、支链淀粉、聚- $\gamma$ -谷氨酸乙基磺酸、和其钠盐。

[0065] 优选地,所述涂覆聚合物包括具有至少 40%、更优选至少 50% 且尤其是在范围 60-100% 内的中和程度的聚丙烯酸钠。

[0066] 所述第一涂覆聚合物适宜地具有在范围 100,000-3,000,000、优选 250,000-2,000,000、更优选 450,000-1,000,000 内的分子量(重均分子量)。已经制得包含包括具有 3,000,000 的分子量的涂层的本发明的第一方面的复合颗粒的复合材料并且已经发现其在包括于锂离子电池的电极中时呈现出良好的稳定性。

[0067] 所述第一聚合物涂层可施加至所述第一颗粒组分到至少 5nm 的厚度。所述第一聚合物涂层的厚度可为 5-40nm、优选 10-30nm、更优选 15-25nm 且尤其是 20nm。所述涂层可为多孔的或无孔的。优选地,所述第一聚合物涂层为多孔的,具有至少 5% 孔隙率。

[0068] 所述第一涂覆聚合物粘着或粘附至所述第一颗粒组分的表面,并且该粘附在所述复合颗粒包括于复合材料时以及在所述复合材料在例如电池应用中的后续使用期间均被基本上(充分地)保持。优选地,所述第一颗粒组分为以上涉及类型的金属或半金属。更优选地,所述第一颗粒组分为硅或包括硅的材料。优选地,所述包括硅的颗粒选自包括如下的组:包括硅的纤维、包括硅的原生颗粒、包括硅的多孔颗粒和包括硅的有柱颗粒。多孔颗粒、多孔颗粒碎片、带、片和管均可被使用。所述第一涂覆聚合物与能溶于 NMP 的粘合剂、优选基于 PVDF 的粘合剂相容,并且还能够形成包括第二活性颗粒组分、根据本发明的第一方面的复合颗粒以及能溶于 NMP 的粘合剂例如 PVDF 粘合剂的凝聚性的复合材料。优选地,所述第二活性颗粒组分为基于碳的材料例如石墨。优选地,所述复合颗粒包括作为第一颗粒组分的硅和聚丙烯酸钠涂层。优选地,所述复合颗粒包括选自包括如下的组的结构化硅颗粒:包括硅的纤维、包括硅的原生颗粒、包括硅的多孔颗粒、硅多孔颗粒碎片、硅片、硅管、硅带和包括硅的有柱颗粒;和聚丙烯酸钠涂层。所述复合颗粒的聚合物涂层还可在其结构中包括导电材料。用于包括在所述第一聚合物涂层中的合适的导电材料的实例包括炭黑、乙炔黑、科琴黑、灯黑、气相生长碳纤维(VGCF)、碳纳米管(CNT)、石墨烯和硬碳。不希望受理论制约,认为,正是所述第一涂覆聚合物和所述复合材料的粘合剂、优选 PVDF 粘合剂之间的该凝聚性令人惊讶地促进了包括金属或半金属添加剂作为添加剂的高度凝聚性的复合材料的制备。优选地,所述复合材料为基于碳的复合材料。优选地,所述金属或半金属添加剂包括硅。

[0069] 术语“粘附性的”理解为指的是涂层粘着至基底的能力。这在微观尺度上涵盖了涂覆聚合物粘着至包括第一颗粒组分的基底的能力。在宏观水平上,该术语涵盖了所述复合材料粘着至下面的基底例如铜集流体的能力。粘附强度将被理解为指的是需要施加至所述涂层以将其从下面的基底除去的力的量度。粘附性或粘附强度可在宏观尺度上使用本领域技术人员已知的剥离测试方法测量。

[0070] 已经观察到本发明的电极的复合材料中包括的基于硅的复合颗粒与基于石墨的

复合材料的制备中使用的 PVDF 粘合剂的颗粒凝聚以得到基于涂覆（包覆）的硅 - 石墨的复合材料，其特征在于当用于例如锂离子电池应用中时与未涂覆的硅 - 石墨复合材料相比改善的循环寿命。包括包含未涂覆的硅物质的基于石墨的负极的半单元电池 (half cell) 呈现出经 30 次循环几乎 100% 的容量损失。包括包含聚丙烯酸钠涂覆的硅颗粒（其中涂层具有 450,000 或 3,000,000 的分子量）的基于石墨的负极的半单元电池呈现出经 80 次循环约 75% -80% 的容量保持力。

[0071] 除了以上在本文中描述的复合颗粒之外，本发明的第一方面的电极的复合材料适宜地进一步包括第二活性颗粒组分和聚合物粘合剂，其中所述聚合物粘合剂：

[0072] i. 与所述第二活性颗粒组分以及所述复合颗粒形成凝聚性材料；

[0073] ii. 与所述第一颗粒组分形成非凝聚性材料；和

[0074] iii. 能溶于 N- 甲基吡咯烷酮并且不溶于水。

[0075] 所述第二活性颗粒适宜地包括电活性材料，优选电活性的碳，其选自包括如下的组：石墨、硬碳、石墨烯、碳纳米管、碳纤维、以及其混合物。石墨的实例包括天然和人造石墨的颗粒和片，其包括但不限于中间相碳微球，和块状人造石墨。碳纤维的实例包括气相生长碳纤维和基于中间相沥青的碳纤维。碳片的实例包括由 TIMCAL™ 以产品名 SFG6 出售的那些。

[0076] 所述第二颗粒组分可包括第二聚合物涂层。所述第二聚合物涂层粘附至所述第二颗粒组分的表面。所述第二聚合物涂层可与施加至所述第一颗粒组分的第一聚合物涂层相同或不同。所述第二聚合物涂覆材料适宜为离子传导聚合物或者导电（电子传导）聚合物。所述第二聚合物涂覆材料适宜地不溶于 N- 甲基吡咯烷酮。适宜地，所述第二聚合物涂覆材料具有在范围 100,000-3,000,000、优选 450,000-2,500,000、尤其是 450,000-1,000,000 的重均分子量。所述第二聚合物涂覆材料可包括（作为其结构的一部分的）与所述第二颗粒组分的表面上的官能团或者与所述第一聚合物涂覆材料的结构中存在的官能团反应的官能团。mPa. s。所述第二聚合物涂覆材料可施加至所述第二颗粒组分的表面至在范围 2-40nm、优选 5-30nm、尤其是 10-20nm 内的厚度。优选地，所述第一涂覆材料不同于所述第二涂覆材料。

[0077] 所述聚合物粘合剂适宜地能溶于 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP)。所述聚合物粘合剂还可包括导电（电子传导）组分或者离子传导组分。所述聚合物粘合剂粘附至所述第二颗粒组分，或者当所述第二颗粒组分还包括第二聚合物涂层时，所述聚合物粘合剂粘附至所述第二聚合物涂层。所述聚合物粘合剂还粘附至本发明的第一方面的复合颗粒。所述聚合物粘合剂具有至少 0.3GPa 的杨氏模量。适宜地，所述聚合物粘合剂具有在范围 100,000-3,000,000、优选 250,000-2,500,000 且尤其是 450,000-1,500,000 内的重均分子量。适合用作聚合物粘合剂的聚合物材料的实例包括聚偏氟乙烯 (PVdF) 以及 PVdF 的接枝共聚物。特别优选使用 PVDF 9400；其包括 0.7-1.0 重量% 的羧酸官能化共聚单体。这些聚合物由日本的 Kureha 或比利时的 Solvay 作为 KF 聚合物出售。

[0078] 也可使用离子传导聚合物或导电（电子导电）聚合物作为聚合物粘合剂。这些包括聚吡咯和聚酰亚胺。

[0079] 本发明的第一方面的电极中包括的复合材料可任选地包括导电组分。导电组分的实例包括导电碳材料、金属颗粒、金属纤维和颗粒以及导电陶瓷的纤维。优选地，所述导电

组分包括导电碳材料。合适的导电碳的实例包括,但不限于,炭黑、灯黑、乙炔黑、科琴黑、super-P、槽法炭黑、碳纤维、碳纳米管、以及其混合物。

[0080] 根据本发明的第一方面的电极适宜地包括包含至少 50 重量%、优选至少 60 重量%且尤其是至少 80 重量%的电活性材料的复合材料。优选地,所述复合材料包括 50-98 重量%的电活性材料。优选地,所述复合材料的电活性材料包括至少 0.5 重量%的硅。优选地,所述电活性材料包括至少 5 重量%的以上在本文中规定的类型的电活性的碳。

[0081] 已经发现第一颗粒组分、第二颗粒组分、第一聚合物涂层、聚合物粘合剂和任选的导电材料的相对量影响包括根据本发明的第一方面的电极、特别是用于电池的电极的器件的容量和循环寿命两者。当所述电极包括基于碳的复合材料时,所述第一颗粒组分通常以添加剂的形式存在。在本发明的第一方面的优选实施方式中,所述复合材料包括包含碳和作为添加剂的硅的电活性材料,其中所述硅添加剂占所述电活性材料的至少 1 重量%、优选地至少 2 重量%,更优选地至少 5 重量%且尤其是至少 10 重量%。当硅作为添加剂存在时,所述电活性材料适宜地包括不大于 50 重量%硅、优选地不大于 40 重量%硅和优选地不大于 20 重量%硅。当所述复合材料包括硅作为添加剂时,硅对电活性的碳的比率在范围 1:99-1:1、优选 2:98-4:6、尤其是 10:90-20:80 内。在本发明的第一方面的尤其优选的实施方式中,所述复合材料以比率 88:9:0.05:2.95-88:9:0.5:2.5 包括第二颗粒组分、第一颗粒组分、第一聚合物涂层和聚合物粘合剂。当所述电极的复合材料包括导电材料时,第二颗粒组分、第一颗粒组分、第一聚合物涂层、聚合物粘合剂和导电材料适宜地以 85:9:0.05:2.9:3-85:9:0.5:2.5:3 的比率存在。如上所示,所述第二颗粒组分优选为以上在本文中涉及的类型的电活性的碳。所述导电材料可仅被包括在所述复合颗粒内作为所述第一聚合物涂层的一部分、被包括作为所述复合材料的一部分,或者既被包括在所述复合颗粒内又被包括作为所述复合材料的一部分。优选地,所述第二颗粒组分包括天然或人造石墨的颗粒或片,优选地,以中间相碳微球形式的球形的合成石墨。优选地,所述复合颗粒包括具有拥有在范围 60-100%内的中和程度的聚丙烯酸钠涂层的硅颗粒。优选地,所述硅颗粒为包括硅的纤维或包括硅的有柱颗粒。所述复合材料适宜地包括 2-15 重量%、优选 2-10 重量%的所述聚合物粘合剂。优选地,所述聚合物粘合剂为 PVdF,尤其是 PVDF 9400。所述复合材料适宜地包括最高达 10 重量%、优选 4-8 重量%的所述复合颗粒。优选地,所述复合材料包括作为导电材料的气相生长碳纤维 (VGCF) 和 / 或碳纳米管。在本发明的第一方面的最优选实施方式中,所述电极包括包含 85-88 重量%的天然或人造石墨、9 重量%的硅颗粒、0.05-0.5 重量%的具有在范围 60-100%内的中和程度的聚丙烯酸钠、2.5-2.95 重量%的 PVdF 聚合物粘合剂和 0-3%的 VGCF 导电碳的复合材料。

[0082] 在本发明的第一方面的替代实施方式中,所述电极包括包含如下的复合材料:至少 50 重量%的根据本发明的第一方面的复合颗粒、最高达 40 重量%的电活性的碳和最高达 10 重量%的粘合剂。

[0083] 本发明的第一方面的电极中包括的复合材料为凝聚性材料,其良好地粘附至它们形成于其上的集流体。本发明的第一方面的电极可简单地制备并且本发明的第二方面提供制造包括复合材料的电极的方法,所述方法包括如下步骤:制备包括复合颗粒、第二颗粒组分、聚合物粘合剂和载体溶剂的浆料,和将所述浆料流延到集流体上。使用已知技术例如浸涂、旋涂、喷涂和流化床涂覆将所述浆料流延到集流体上。优选地将所流延的浆料干燥以除

去所述载体液体。所述聚合物粘合剂可以在所述载体液体中的溶液的形式或者以悬浮在其中的颗粒的形式提供。优选地,所述聚合物粘合剂能溶于液体载体。更优选地,所述液体载体包括所述聚合物粘合剂的 0.1-5 重量%溶液。这些复合颗粒可通过改编本领域技术人员已知的方法而容易地制造。本发明的第二方面提供制造根据本发明的第一方面的电极的方法,所述方法包括如下步骤:形成复合颗粒,和将所述复合颗粒沉积到集流体的表面上,其中所述复合颗粒的形成包括使第一颗粒组分暴露于第一涂覆聚合物和分离经涂覆的颗粒的步骤。

[0084] 任选地,所述第一涂覆聚合物是以溶液形式提供的。

[0085] 任选地,本发明的第二方面的方法进一步包括对所分离的经涂覆的颗粒进行干燥的步骤。

[0086] 任选地,本发明的第二方面的方法中使用的所述第一涂覆聚合物溶液具有在范围 5-25 重量%内的浓度。任选地,所述第一涂覆聚合物溶液包括具有在范围 100,000-3,000,000 内的重均分子量的聚合物。任选地,所述第一涂覆聚合物溶液具有在范围 40-60mPa.s 内的粘度。

[0087] 任选地,本发明的第二方面的方法中使用的所述第一涂覆聚合物溶液包括第一和第二溶剂组分,其中:

[0088] a. 第一溶剂组分对第二溶剂组分的体积比在范围 19:2-1:1 内;

[0089] b. 所述第一涂覆聚合物能溶于所述第一溶剂组分;

[0090] c. 所述第一涂覆聚合物不溶于所述第二溶剂组分;

[0091] d. 所述第二溶剂组分具有比所述第一溶剂组分高的沸点。

[0092] 任选地,将根据本发明的第二方面的方法中使用的第二溶剂组分除去,从而形成包括多孔涂层的复合颗粒,该多孔涂层覆盖所述第一颗粒组分的表面积的至少 70%。任选地,将经涂覆的颗粒使用选自盘式干燥、喷雾干燥、烘箱干燥、流化床干燥和辊式(滚筒)干燥的一种或多种技术干燥。

[0093] 任选地,根据本发明的第二方面的方法进一步包括如下步骤:形成包括在液体载体中的所述复合颗粒、第二活性颗粒组分和聚合物粘合剂的浆料,将所述浆料流延到集流体上,和将所流延的浆料干燥。任选地,所述液体载体包括所述聚合物粘合剂的溶液。

[0094] 当复合颗粒根据本发明的第二方面的方法制备时,这些适宜地具有小于 20ppm 的水分含量。

[0095] 所述第一涂覆聚合物适宜地能溶于水并且不溶于 NMP。优选地,所述第一涂覆聚合物是以钠盐的形式提供的,因为这使其在水中的溶解度改善。将领会,聚合物盐形成程度影响其水溶解度并且必须足以提供 10-400g/l、优选 20-250g/l、尤其是 50-150g/l 的水溶解度。实现在该范围内的水溶解度所必需的盐形成程度将取决于例如聚合物结构和其分子量的因素。典型地,所述第一聚合物涂层具有至少 60%、优选地在范围 60-100%内的盐形成程度以实现在水中足够的溶解度。

[0096] 所述第一涂覆聚合物适宜地通过将官能化的母体聚合物在使用之前中和而制备:这适宜地通过将官能化聚合物与氢氧化钠或碳酸钠的水溶液混合而实现。中和程度可通过改变聚合物和碱的化学计量量而容易地控制。这样的方法是本领域技术人员已知的。优选地,所述官能化聚合物包含羧酸作为官能团,将其使用氢氧化钠或碳酸钠中和以得到具有

在范围 60-100% 内的中和程度的聚丙烯酸钠。具有 100% 中和程度的聚丙烯酸钠可通过将聚丙烯酸和氢氧化钠以 1:1 摩尔比混合而制备。具有大于 100% 的中和程度的聚丙烯酸钠可以类似方式形成。

[0097] 适宜使用所述第一涂覆聚合物在水中的溶液来涂覆所述第一颗粒组分的表面。所述第一涂覆聚合物溶液的浓度（强度，strength）将部分地取决于在涂覆程序期间所需要的硅负载、粒度以及所述第一涂覆聚合物在水中的溶解度。适宜地，可使用具有 0.1-40 重量%、优选 0.1-25 重量%、更优选 0.1-15 重量% 的浓度的第一涂覆聚合物溶液来涂覆所述第一颗粒组分。优选地，所述聚合物溶液的浓度小于 2 重量%、更优选小于 1 重量% 且尤其是小于 0.5 重量%。所述第一涂覆聚合物溶液适宜地具有不大于 60mPa. s、优选不大于 50mPa. s 的粘度。优选地，将硅添加至所述第一涂覆聚合物的溶液以得到在范围 2-20 重量% 内、优选 10 重量% 的硅负载。

[0098] 所述第一颗粒组分的表面可在暴露于涂覆溶液之前进行处理以改善所述涂覆聚合物对颗粒表面的粘附性。硅表面可用碱处理以在所述第一颗粒组分的表面上形成羟基。这些羟基与所述第一涂覆聚合物上的官能团反应以将它们结合至所述第一颗粒组分的表面。当所述第一颗粒组分包括硅时，将这适宜地用碱的溶液洗涤以提高酸官能化的第一涂覆聚合物与其反应的表面基团的数量。在涂覆硅颗粒之前硅表面用酸例如草酸或者无机酸处理也可为可能的。

[0099] 可用于使所述第一颗粒组分暴露于所述第一涂覆聚合物的溶液的合适方法包括浸涂、喷涂、化学气相沉积和流化床涂覆方法。优选地，本发明的第一方面的复合颗粒是使用浸涂技术制备的，并且在第一优选实施方式中，所述复合颗粒是使用包括如下步骤的浸涂方法制备的：使第一颗粒组分的颗粒暴露于第一涂覆聚合物的水溶液 10 分钟-2 小时、优选 30 分钟-1 小时、更优选 45 分钟-1 小时且尤其是 1 小时的时间，将经涂覆的颗粒从所述溶液移出和对经涂覆的颗粒进行干燥。可调节所述第一涂覆聚合物溶液的温度以提供合适粘度的涂覆溶液。然而，优选地，硅颗粒的涂覆在室温下进行。

[0100] 优选地，涂覆程序在室温下进行。可使用任何合适的方法来干燥所得复合颗粒。优选地，使用动态真空干燥所述颗粒。每单位体积（的溶液）待涂覆的硅的质量（硅负载）取决于待涂覆的颗粒的大小以及所述涂覆聚合物溶液的浓度。优选地，调节颗粒负载和所述涂覆溶液的浓度以得到在范围 9:0.5-9:0.05、优选 9:0.3-9:0.1 内的颗粒：涂覆聚合物比率。涂覆程序适宜在室温下进行。所述第一颗粒组分可如以上在本文中描述的在涂覆程序之前进行表面处理以增强所述涂覆聚合物和颗粒表面之间的粘附强度。

[0101] 在第二优选实施方式中，所述方法包括使硅颗粒在室温下暴露于具有 100% 中和程度的聚丙烯酸钠的溶液 1 小时，将经涂覆的颗粒从所述溶液移出和将所述颗粒在动态真空下干燥，其中硅颗粒：聚丙烯酸钠的比率在范围 9:0.5 内。

[0102] 如上所示，可将包括多孔涂层的复合颗粒包括在本发明的第一方面的电极中。这些可使用相反转技术制备，并且本发明的第二方面的第三优选实施方式提供其中通过使硅颗粒暴露于包括第一和第二溶剂组分的涂覆聚合物溶液而制备所述复合颗粒的方法，其中：

[0103] i. 所述第一溶剂组分对所述第二溶剂组分的体积比在范围 19:2-1:1 内；

[0104] ii. 所述涂覆聚合物能溶于所述第一溶剂组分；

[0105] iii. 所述涂覆聚合物不溶于所述第二溶剂组分 ;和

[0106] iv. 所述第二溶剂组分具有高于所述第一溶剂组分的沸点。

[0107] 所述第一溶剂组分从经涂覆的颗粒混合物的除去导致包括所述第二溶剂组分的聚合物涂层的形成。这可通过将经涂覆的产物在如下温度下干燥而实现 :该温度在所述第一溶剂组分的沸点处或者高于所述第一溶剂组分的沸点但是低于所述第二溶剂组分的沸点。所述第二溶剂组分可通过将干燥温度升高至如下温度而从所述聚合物涂层除去以得到多孔聚合物涂层 :所述温度在所述第二溶剂组分的沸点处或高于所述第二溶剂组分的沸点。两阶段干燥过程可使用本领域技术人员公知的技术进行。这样的技术包括烘箱或盘式干燥、喷雾干燥、流化床干燥和辊式干燥。

[0108] 适宜地,所述浆料具有在范围 30-60 重量%内的固体含量(包括聚合物粘合剂)。优选地,所述浆料具有在  $20\text{s}^{-1}$  剪切速率下测量的在范围 1000-4000mPa. s 内的粘度。所述浆料适宜地在室温下制备。优选地,所述浆料进行剪切混合以将解附聚的固体分散在所述液体载体中。

[0109] 所述浆料适宜地流延到集流体上至 30-60  $\mu\text{m}$ 、优选 35-50  $\mu\text{m}$ 、更优选 25-40  $\mu\text{m}$ 、尤其是 37  $\mu\text{m}$  的厚度,并且干燥以得到具有在范围 30-70gsm、优选 40-60gsm 内、尤其是 60gsm 的涂覆重量的涂层。

[0110] 一旦流延,将电极涂层典型地在动态真空条件下在 130-170 $^{\circ}\text{C}$ 、优选 150 $^{\circ}\text{C}$  的温度下干燥 6-15 小时、优选 10 小时以得到具有不大于 20ppm 的残留液体载体含量的复合材料。

[0111] 可在所述浆料的形成之前对所述第二颗粒组分进行处理以增强所述聚合物粘合剂对其的粘附。合适的处理包括在所述第二颗粒组分的表面上形成酸、碱或其它官能团,其与所述聚合物粘合剂中包括的官能团反应以在所述聚合物粘合剂和所述第二颗粒组分的表面之间形成强的键。当所述第二颗粒组分包括第二聚合物涂层时,所述第二聚合物涂层可在其结构中包括与所述聚合物粘合剂的结构中包括的官能团反应的官能团。

[0112] 所述浆料流延到其上的基底在性质上可为导电的(电子传导的)或者不导电的(非电子传导的)。优选地,所述基底为导电的。所述导电的基底适宜地为选自包括如下的组的集流体:铜、钢和铝箔。优选地,所述基底为铜箔。优选地,所述铜箔具有 10-15  $\mu\text{m}$ 、优选 10  $\mu\text{m}$  的厚度。可将铜箔集流体用二氧化锆进行处理以提高所述基底的拉伸强度。替代地或者另外,可将铜箔集流体变粗糙以提高复合材料对其的粘附。

[0113] 除了其作为单元电池或者电池电极的用途之外,所述电极的复合材料还可被作为组分包括在许多器件中,所述器件包括电池例如锂离子电池或锂空气电池、电容器、化学或生物传感器和太阳能器件。本发明的第三方面提供包括根据本发明的第一方面的电极的单元电池或电池。优选地,所述电极为用于锂离子电池的电极、优选负极。本发明的第四方面提供包括根据本发明的第一方面的电极的器件。包括本发明的第一方面的电极的器件的实例包括电池(包括二次电池和锂空气电池)、电容器、传感器和太阳能电池。

[0114] 在本发明的第四方面的优选实施方式中,提供锂离子电池,其包括负极、正极和电解质,其中所述负极包括本文中所公开的复合颗粒或复合材料。优选地,锂离子电池负极包括包含如下的负极复合材料:包括具有聚丙烯酸钠涂层的包括硅的第一颗粒组分的复合颗粒、石墨、PVdF 粘合剂和以 5:5:2 比率包括气相生长碳纤维(VGCF)、碳纳米管(CNT)和科琴黑 EC600 的碳混合物。优选地,所述复合颗粒、石墨、PVdF 和导电碳以 9.5:85:2.5:3 的比率

存在。优选地,所述包括硅的第一颗粒组分占所述负极复合材料的 9 重量份。优选地,所述包括硅的第一颗粒组分包括硅纤维或硅有柱颗粒。优选地,所述聚丙烯酸钠涂层包括 100% 中和的聚丙烯酸钠。将所述复合材料形成为浆料并且作为层流延到 10  $\mu\text{m}$  厚铜箔上以得到 1.5g/cc 涂层。

[0115] 可与本发明的负极活性材料一起使用的正极活性材料的实例包括,但不限于,层状化合物例如锂钴氧化物、锂镍氧化物或者用一种或多种过渡金属取代的化合物例如锂锰氧化物、锂铜氧化物和锂钒氧化物。合适的正极材料的实例包括  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.82}\text{Ni}_{0.18}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、S 和  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ 。正极集流体通常为 3-500  $\mu\text{m}$  厚度。可用作正极集流体的材料的实例包括铝、不锈钢、镍、钛和烧结碳。

[0116] 所述电解质适宜地为包含锂盐的非水电解质并且可没有限制地包括非水电解质溶液、固体电解质和无机固体电解质。可使用的非水电解质溶液的实例包括非质子有机溶剂例如 N-甲基吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 $\gamma$ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、二甲亚砜、1,3-二氧戊环、甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三甲酯(三酯, trimester)、三甲氧基甲烷、环丁砜、甲基环丁砜和 1,3-二甲基-2-咪唑烷酮。

[0117] 有机固体电解质的实例包括聚乙烯衍生物、聚氧乙烯衍生物、聚氧丙烯衍生物、磷酸酯聚合物、聚酯硫化物、聚乙烯醇、聚偏氟乙烯和包含离子解离基团的聚合物。

[0118] 无机固体电解质的实例包括锂的氮化物、卤化物和硫化物盐例如  $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiOH}$  和  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 。

[0119] 所述锂盐适宜地能溶于所选溶剂或者溶剂混合物中。合适锂盐的实例包括  $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{C}_{20}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$  和  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 。

[0120] 当所述电解质为非水有机溶液时,所述电池具有介于负极和正极之间的隔板。所述隔板典型地由具有高的离子透过性和高的机械强度的绝缘材料形成。所述隔板典型地具有 0.01-100  $\mu\text{m}$  的孔径和 5-300  $\mu\text{m}$  的厚度。合适的电极隔板的实例包括微孔聚乙烯膜。

[0121] 根据本发明的第四方面的电池可用于驱动这样的器件:其依赖于电池动力用于其运行。这样的器件包括移动电话、膝上型计算机、GPS 器件、机动车等。本发明的第五方面因此包括包含本发明的第四方面的电池的器件。

[0122] 还将领会,本发明可用于制造太阳能电池、燃料电池等。

[0123] 在形成本发明的第一方面的电极中使用的复合颗粒时,所述第一颗粒组分的表面的反应性相对于例如其在空气中的反应性显著降低。因此,将领会,通过复合颗粒的形成,所述第一颗粒组分在空气中的长期稳定性显著增强。如以上在本文中定义金属和半金属因此可通过复合颗粒的形成而容易存储。本发明的第六方面提供存储包括选自但不限于包括硅、锡、锗、镓、铅、锌、铝和铋的组的金属或半金属的第一颗粒组分的方法,所述方法包括形成根据本发明的第一方面的复合颗粒。

[0124] 现在将参照以下在本文中阐述的下列非限制性附图和非限制实例描述本发明。落在权利要求范围内的关于实施例的变型对于本领域技术人员来说将是明晰的。

## 附图说明

[0125] 图 1 为说明包含包括石墨和硅原生颗粒 ( $d_{50} = 4.7 \mu\text{m}$ , 由挪威 Elkem 作为 **Silgrain**<sup>®</sup> 出售) 的混合物的复合负极的 **Swagelock**<sup>®</sup> 半单元电池的容量 (mAh/g) 随着循环次数如何变化的图。在形成时, 将该单元电池在 1.0 和 0.005V 之间以 C/25 充电 1 个循环并且放电。之后, 将其在恒定电压条件下以 C/5 充电 2 小时或者在恒定电流充电速率下以 C/20 充电。将其以 C/5 放电。单元电池 1 的负极包括硅原生颗粒 (9 份)、石墨 (MCMB) (85 份)、VGCF 导电碳 (3 份) 和作为粘合剂的 PVDF (9400) (3 份)。单元电池 2 的负极包括硅原生颗粒 (9 份)、石墨 (MCMB) (85 份)、具有 100% 中和程度的聚丙烯酸钠 (MW = 450,000) (0.2 份)、PVDF (9400) 粘合剂 (2.8 份) 和 VGCF 导电碳 (3 份)。单元电池 3 的负极包括硅原生颗粒 (9 份)、石墨 (MCMB) (85 份)、具有 100% 中和程度的聚丙烯酸钠 (MW = 3,000,000) (0.2 份)、VGCF 导电碳 (3 份) 和作为粘合剂的 PVDF (9400) (2.8 份)。所有的单元电池包括锂正极、**Tonen**<sup>®</sup> 聚乙烯隔板和包含在包括如下的溶液中的  $\text{LiPF}_6$  (1.2M) 的溶液的电解质: 碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯的 1:3 混合物 82%, 碳酸氟代亚乙酯 15% 和碳酸乙烯基酯 3 重量%。

## 实施例

[0126] 实施例 1 - 硅 - 聚丙烯酸钠复合原生颗粒的形成

[0127] 实施例 1a

[0128] 将聚丙烯酸 (2.22g, MW = 3,000,000) 与氢氧化钠在 1 升水中混合。在水中的氢氧化钠溶液的浓度为在 1 升中 1.23g。聚丙烯酸对氢氧化钠的摩尔比为 1:1。将所得混合物搅拌直至获得清澈的溶液。最终溶液包含 0.22 重量% 的其中 100% 的羧酸基团已经被中和的聚丙烯酸钠, 该溶液具有约 50mPa·s 的粘度。

[0129] 将 50g 原生硅颗粒 (来自挪威 **Elkem**<sup>®</sup> 的 **Silgrain HQ**<sup>®</sup>,  $d_{50} = 4.7 \mu\text{m}$  (使用 Malvern Master **Sizer**<sup>®</sup> 测量), 具有在范围 99.7-99.9 重量% 内、最典型地约 99.8 重量% 的硅纯度。杂质包括 Al、Ca、Fe 和 Ti。铝杂质意味着其是 p- 型掺杂的) 使用 IKA **Eurostar**<sup>®</sup> 高架式混合器在 (500g) 所述聚丙烯酸钠溶液中分散 1 小时。使用热板在 150°C 蒸发水以产生 NaPAA 涂覆的硅。最后, 将该经涂覆的硅在动态真空条件下在 80°C 干燥 5 小时以得到具有聚丙烯酸钠涂层的硅颗粒。

[0130] 实施例 1b

[0131] 按照与以上实施例 1a 中相同的程序, 但是使用聚丙烯酸钠 (MW = 450,000) 代替聚丙烯酸钠 (MW = 3,000,000)。

[0132] 实施例 2a - 包括导电碳的硅原生颗粒 - 石墨复合材料的制备

[0133] 通过使用 T25 IKA High Shear **Mixer**<sup>®</sup> 将 85 重量份球形的合成石墨 ( $d_{50} = 27 \mu\text{m}$ )、3 重量份 VGCF、9 重量份硅原生颗粒 ( $d_{50} = 4.7 \mu\text{m}$ , 未经涂覆, 如实施例 1 中具体说明的) 和 3 重量份 PVdF (9200) 粘合剂在作为载体液体的 NMP 中进行剪切混合而形成浆料。该浆料的最终固体含量在范围 30-50% 内。该浆料的粘度在范围 1000 到 4500mPa·s 内。将

所得浆料流延到铜箔上至  $60\text{g}/\text{cm}^2$  的厚度。

[0134] 实施例 3- 包括导电碳的硅原生颗粒 - 石墨复合材料的制备

[0135] 实施例 3a

[0136] 通过使用 T25IKA High Shear Mixer<sup>®</sup> 将 85 重量份球形的合成石墨 ( $d_{50} = 27\ \mu\text{m}$ )、3 重量份 VGCF、9.2 重量份复合硅原生颗粒 (9 份如实施例 1 中具体说明的硅颗粒和 0.2 份聚丙烯酸钠  $\text{MW} = 3,000,000$ )、和 2.8 重量份 PVdF (9200) 粘合剂在作为载体液体的 NMP 中进行剪切混合而形成浆料。该浆料的最终固体含量在范围 30-50% 内。该浆料的粘度在范围 1000-4500mPa.s 内。将所得浆料流延到铜箔上至  $60\text{g}/\text{cm}^2$  的厚度。

[0137] 实施例 3b

[0138] 使用具有  $\text{MW} = 450,000$  而不是  $\text{MW} = 3,000,000$  的分子量的聚丙烯酸钠重复该程序以得到具有聚丙烯酸钠 ( $\text{MW} = 450,000$ ) 涂覆的硅颗粒的复合材料。

[0139] 实施例 4 - 单元电池的制备

[0140] 电极和单元电池制造

[0141] 负极制备

[0142] 将所需量的复合颗粒添加至已经在去离子水中进行珠磨的如以上具体说明的碳混合物。然后将所得混合物使用 T25IKA High Shear<sup>®</sup> 高架式混合器在 1200rpm 下加工约 3 小时。向该混合物添加在溶剂或水中的所需量的粘合剂。最后将整个混合物使用 Thinky<sup>™</sup> 混合器加工约 15 分钟,以得到以上实施例 3a 和 3b 中描述的复合材料。

[0143] 使用刮刀技术将负极混合物 (3a 或 3b) 施加至  $10\ \mu\text{m}$  厚铜箔 (集流体) 以得到  $20\text{-}35\ \mu\text{m}$  厚的涂覆层。然后容许所得电极干燥。

[0144] 正极制备

[0145] 测试单元电池中使用的正极材料为在不锈钢集流体上的市售锂 MMO 电极材料 (例如  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ )。

[0146] 电解质

[0147] 所有单元电池中使用的电解质为溶解在包括碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯 (以 3:7 体积比) 的混合物 (82%)、FEC (15 重量%) 和 VC (3 重量%) 的溶剂中的六氟磷酸锂的 1.2M 溶液。另外,该电解质在置于所述单元电池中之前用溶解的  $\text{CO}_2$  气体饱和。

[0148] 单元电池构造

[0149] “Swagelok”测试单元电池如下制造:

[0150] • 制备 12mm 直径的负极和正极圆片并且将其在真空下干燥过夜。

[0151] • 将所述负极圆片置于由 Swagelok<sup>®</sup> 配件制造的 2 电极单元电池中。

[0152] • 将两片直径 12.8mm 且 16um 厚的 Tonen 隔板置于所述负极圆片上。

[0153] • 向该单元电池加入  $40\ \mu\text{l}$  电解质。

[0154] • 将所述正极圆片放置在经浸润的隔板上以完成所述单元电池。

[0155] • 然后将包含弹簧的 12mm 直径的柱塞置于所述正极上并且最后对所述单元电池进行气密密封。弹簧压力使电极和电解质之间的紧密界面保持。

[0156] • 容许电解质浸到电极中 30 分钟。

[0157] 实施例 5 - 单元电池的循环

[0158] 一旦装配好,则将所述单元电池连接至 Arbin 电池循环试验台,并且在连续充电和放电循环上进行测试。恒定电流;恒定电压 (CC-CV) 测试方案在充电时利用容量界限和电压上限,并且在放电时利用电压下限。电压界限分别为 4.3V 和 3V。该测试方案保证,活性负极材料未被充电至低于 25mV 的负极电势以避免结晶相  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  合金的形成。

[0159] 单元电池通过如下进行循环:在 1.0 和 0.005V 之间以 C/25 充电 1 个循环并且放电。对于第二个和后续循环,将所述单元电池以 C/5 充电。然后施加 5mV 的恒定电压 2 小时或者直至电流下降至 C/20。最后,将所述单元电池以 C/5 放电。

[0160] 实施例 6 - 聚丙烯酸钠涂覆的硅原生颗粒的 EDX 分析。

[0161] 进行硅有柱颗粒的 EDX 分析。结果在以下阐述。数据是在以 20KV 的加速电压和 8mm 的工作距离运行的来自 Oxford Instrument 的 X-max 80 上采集的。

[0162] 结果和讨论

[0163] 包括实施例 3a 和 3b 的复合材料的单元电池的充电 / 放电容量示于图 1 中。线 1 说明包括未经涂覆的硅颗粒的基于石墨的复合电极的容量随着循环次数如何变化。线 2 说明包括用 100% 中和的具有 3,000,000 分子量的聚丙烯酸钠涂覆的硅颗粒的基于石墨的复合电极的容量随着充电放电循环的次数如何变化。线 3 说明包括用 100% 中和的具有 450,000 分子量的聚丙烯酸钠涂覆的硅颗粒的基于石墨的复合电极的容量随着充电放电循环的次数如何变化。从该结果可以看出,与包括包含未经涂覆的硅颗粒的基于石墨的复合电极的单元电池相比,包括包含 100% 中和的聚丙烯酸钠涂覆的硅颗粒的基于石墨的复合电极的单元电池呈现出优越的容量保持力。

[0164] 经涂覆的原生颗粒的 EDX 分析显示出下表 1 中阐述的组成:

[0165]

元素	重量%	原子%
CK	8.09	16.66
OK	3.49	5.4
NaK	0.23	0.25
SiK	88.19	77.69
总计	100	

[0166] 表 1

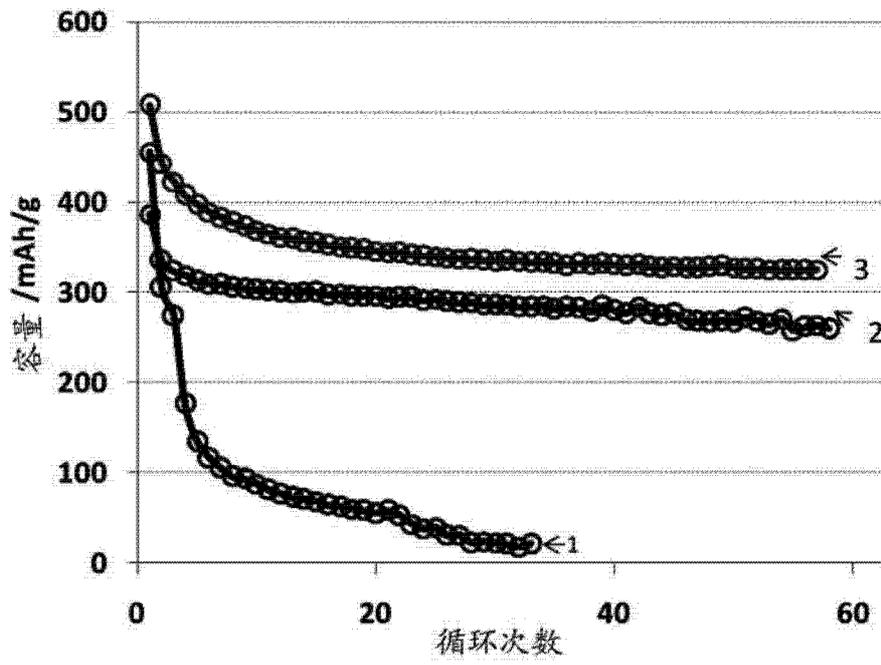


图 1