

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7049004号

(P7049004)

(45)発行日 令和4年4月6日(2022.4.6)

(24)登録日 令和4年3月29日(2022.3.29)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/587(2010.01)

H 0 1 M 4/587

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/36

C

H 0 1 M 4/133(2010.01)

H 0 1 M 4/36

A

H 0 1 M 4/62 (2006.01)

H 0 1 M 4/133

H 0 1 M 4/525(2010.01)

H 0 1 M 4/62

Z

請求項の数 24 (全60頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-538087(P2020-538087)

(86)(22)出願日 平成31年1月9日(2019.1.9)

(65)公表番号 特表2021-510229(P2021-510229
A)

(43)公表日 令和3年4月15日(2021.4.15)

(86)国際出願番号 PCT/US2019/012852

(87)国際公開番号 WO2019/139952

(87)国際公開日 令和1年7月18日(2019.7.18)

審査請求日 令和4年1月7日(2022.1.7)

(31)優先権主張番号 62/615,240

(32)優先日 平成30年1月9日(2018.1.9)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

早期審査対象出願

(73)特許権者 515015241

サウス ダコタ ボード オブ リージェンツ
アメリカ合衆国 5 7 5 0 1 サウスダコ
タ州, ピア, スイート 2 0 0, イースト
キャピトル アベニュー 3 0 6

(74)代理人 100099759

弁理士 青木 篤

(74)代理人 100123582

弁理士 三橋 真二

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 層状高容量電極

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

アノード組成物を調製する方法であって、前記方法は、

(a) 第1の界面活性剤を含む第1の液状媒質中の少なくとも一方向に約400nm～
約60μmの平均直径を有するグラファイト粒子の懸濁液と、(b) 第2の界面活性剤を
含む第2の液状媒質中の電気化学的活性粒子の懸濁液とを組み合わせることと、

(a) と (b) を混合してアノード組成物を含む液体懸濁液を形成することと、

前記液体懸濁液を、(c) 第3の界面活性剤を含む液状媒質中のグラフェン粒子の懸濁
液と組み合わせ、混合することと、

前記アノード組成物を約200℃～約500℃の温度で熱処理することと

を含み、

第1の界面活性剤はアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性イオン界面活
性剤またはそれらの混合物を含み、第2の界面活性剤はアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性イオン界面活
性剤またはそれらの混合物を含み、第3の界面活性剤はアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性イオン界面活
性剤またはそれらの混合物を含み、

第1の界面活性剤と第2の界面活性剤は異なり、

前記グラファイト粒子および前記電気化学的活性粒子は、反対の極性のそれぞれのゼー
タ電位を有する、方法。

【請求項 2】

前記第 1 の界面活性剤がカチオン性界面活性剤を含み、前記第 2 の界面活性剤がアニオン性界面活性剤を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記第 1 の界面活性剤がアニオン性界面活性剤を含み、前記第 2 の界面活性剤がカチオン性界面活性剤を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記第 3 の界面活性剤が、前記第 1 の界面活性剤と同じである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記方法が、前記アノード組成物を乾燥させる、濾過する、および／またはすすぐステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 6】

熱処理は、少なくとも約 10 分の間、行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

アノード組成物を調製する方法であって、前記方法は、

(a) 第 1 の界面活性剤を含む第 1 の液状媒質中の少なくとも一方向に約 400 nm～約 60 μ m の平均直径を有するシリコン粒子の懸濁液と、(b) 第 2 の界面活性剤を含む第 2 の液状媒質中のグラフェン粒子の懸濁液とを組み合わせることと、

(a) と (b) を混合してアノード組成物を含む液体懸濁液を形成することと、
前記液体懸濁液を、(c) 第 3 の界面活性剤を含む液状媒質中の電気化学的活性粒子および／または電子伝導性粒子の懸濁液と組み合わせ、混合することと、

20

前記アノード組成物を約 200℃～約 500℃の温度で熱処理することとを含む、

第 1 の界面活性剤はアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性イオン界面活性剤またはそれらの混合物を含み、

第 2 の界面活性剤はアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性イオン界面活性剤またはそれらの混合物を含み、

第 3 の界面活性剤はアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性イオン界面活性剤またはそれらの混合物を含み、

第 1 の界面活性剤と第 2 の界面活性剤は異なり、

30

前記シリコン粒子および前記グラフェン粒子は、反対の極性のそれぞれのゼータ電位を有する方法。

【請求項 8】

前記第 1 の界面活性剤がアニオン性界面活性剤を含み、前記第 2 の界面活性剤がカチオン性界面活性剤を含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記第 1 の界面活性剤がカチオン性界面活性剤を含み、前記第 2 の界面活性剤がアニオン性界面活性剤を含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記第 3 の界面活性剤が前記第 1 の界面活性剤と同じである、請求項 7 に記載の方法。

40

【請求項 11】

前記アノード組成物を乾燥させる、濾過する、および／またはすすぐステップをさらに含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

熱処理は、少なくとも約 10 分の間、行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記電気化学的活性粒子が、電気化学的に活性な金属、半金属、金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属窒化物、遷移金属リン化物、遷移金属フッ化物、またはそれらの混合物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

50

前記電気化学的活性粒子が、シリコン粒子、スズ粒子、またはそれらの混合物を含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記グラフェン粒子が、グラフェン、酸化グラフェン、還元型酸化グラフェン、または官能化グラフェンの単層、二層または多層のシートまたは小板である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前記グラファイト粒子が、不規則な形状、2次元構造、球形、棒形、円柱形、楕円形、または卵形を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

熱処理するステップの後に、前記アノード組成物に結合剤を添加することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

前記結合剤は、ポリフッ化ビニリデンと、ポリアクリル酸と、完全または部分的に中和されたポリアクリル酸と、架橋ポリアクリル酸と、リチウム化ポリアクリル酸と、カルボキシメチルセルロースと、ポリアルギン酸塩と、ポリビニルアルコールと、ポリフルオレンと、パーフルオロスルホン酸ポリマーと、ポリエチレンイミンと、ポリ（アクリロニトリル-*c o*-アクリルアミド）と、ポリスチレンブタジエンゴムと、ポリ-1,3-ブタジエンと、それらの組み合わせとを含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記電気化学的活性粒子が、電気化学的に活性な金属、半金属、金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属窒化物、遷移金属リン化物、遷移金属フッ化物、またはそれらの混合物を含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 20】

前記電気化学的活性粒子が、グラファイト粒子、シリコン粒子、スズ粒子、およびそれらの混合物を含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記 1 つまたは複数の電子伝導性粒子が、カーボンナノ粒子、グラファイトナノ粒子、スズナノ粒子、銅ナノ粒子、銀ナノ粒子、またはそれらの混合物を含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 22】

前記シリコン粒子が、不規則な形状、2次元構造、球形、棒形、円柱形、楕円形、または卵形を有する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 23】

熱処理するステップの後に、前記アノード組成物に結合剤を添加することをさらに含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 24】

前記結合剤は、ポリフッ化ビニリデンと、ポリアクリル酸と、完全または部分的に中和されたポリアクリル酸と、架橋ポリアクリル酸と、リチウム化ポリアクリル酸と、カルボキシメチルセルロースと、ポリアルギン酸塩と、ポリビニルアルコールと、ポリフルオレンと、パーフルオロスルホン酸ポリマーと、ポリエチレンイミンと、ポリ（アクリロニトリル-*c o*-アクリルアミド）と、ポリスチレンブタジエンゴムと、ポリ-1,3-ブタジエンと、それらの組み合わせとを含む、請求項 23 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願への相互参照

本出願は、35 U. S. C § 119 に基づく 2018 年 1 月 9 日に出願された仮出願番号 62/615,240 の優先権を主張し、参照により全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

10

20

30

40

50

本発明は、層状のアノード組成物、層状のアノード組成物を調製する方法、および層状のアノード組成物を含む電池に関する。好ましくは、層状のアノード組成物は、高容量であり、リチウムイオン電池またはナトリウムイオン電池での使用に適している。

【背景技術】

【0003】

リチウムイオン電池は、高エネルギー密度、比較的高いセル電圧、および低い重量と体積の比率から、現在最も人気のある充電式電池である。ただし、リチウムイオン電池の電圧、充電容量、電池の寿命、および再充電性は、過去10年間で比較的小さな増分で増加している。

【0004】

グラファイトは、市販のリチウムイオン電池アノードの主要な活性材料であり、これらの材料の理論的な最大重量エネルギー容量 (372 mAh/g) は、現在市場に出ているほとんどのリチウムイオン電池アノードで使用されている。アノードの製造方法は、特にリチウムイオン電池において、グラファイトを効果的に処理して電池に組み込むように設計されている。加えて、グラファイトには、例えば、高いクーロン効率や、アノード配合物に保持するのに役立つ高いサイクルレートの許容度など、多くの価値ある特徴がある。一方、より高容量の材料を利用する試みは、リチウムイオン電池アノードにおいて、多くの場合、サブミクロン粒子またはナノ粒子の形で、粒子の激しい凝集、電子伝導性粒子との不安定な接続、リチウム化中の高容積膨張、および電解質との副反応と不利な固体電解質界面 (SEI) 形成によるクーロン効率の低下に関連する多くの問題に遭遇する。これらの問題を克服するために、シリコンナノ粒子上の炭素の化学蒸着 (CVD) や、シリコン粒子を含む炭素「ザクロ」構造の設計など、さまざまな高価なプロセスが設計されている。しかしながら、これらのプロセスは一般に、費用がかかりすぎる、および／または商業的使用のためにスケールアップするのが難しくてできない。

【0005】

セルの性能を向上させるために、より高い理論的容量を持つ他の電極材料が、将来のリチウムイオン電池アノードの代替品として検討されている。シリコンは、理論容量が約 3600 mAh/g ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) で、グラファイトのほぼ10倍高いため、推奨される選択肢の1つである。ただし、シリコンは電気化学的に活性であるが、電子伝導性が低く、堅牢でよく分散したネットワークで電子伝導性粒子と接続する必要がある。他の電気化学的に活性な種も、導電性も有するものを含め、同様に考慮されるかもしれない。1つの課題は、充放電サイクル中に電気化学的活性粒子にしばしば見られる大きな体積変化の際に、電気化学的活性コンポーネントと電子伝導性粒子の間のネットワークの完全性を保持するアノードを提供することである。例えば、電気化学プロセスでリチウムの挿入と抽出が行われた結果、充電と放電の繰り返しサイクル中にスズとシリコンの両方が300%を超える膨潤を示す。この開示に含まれる他の電気化学的に活性な材料は、電気化学的に活性な材料からのイオンの挿入および除去の結果として同様に大きな体積変化を受ける。スズとシリコン以外の例には、ゲルマニウムと酸化鉄が含まれる。

【0006】

商業的に出現し始めた1つの戦略は、アノードグレードのグラファイトマイクロ粒子（代表直径が $10 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲）を有するシリコンナノ粒子（またはサブミクロン粒子）の物理的混合を含むが、シリコン含有量が約5重量%に達するか超えると、アノードの性能は、シリコン粒子の凝集と、サイクル中のグラファイト-シリコンの接続の破壊により、急速に低下する。さらに、凝集により、シリコン粒子がグラファイト材料から分離し、それによって電気的接続性が失われることがあり得る。さらに、凝集した粒子は、アノードに深刻な体積変化を引き起こし、シリコンの追加から予想される容積エネルギー密度の増加を制限それともパフォーマンスの低下につながる。これらの問題はシリコンに限ったことではなく、高濃度で凝集する傾向とサイクリング中に発生する膨潤を考えると、他の電気化学的に活性な種にとって問題である。したがって、現在の技術を使用して電気化学的に活性なナノ粒子（シリコンなど）をグラファイトマイクロ粒子に追加することの実際

10

20

30

40

50

的な制限は約5%である。その充填レベルを超えると、アノードの性能が著しく低下する。従来のアプローチで実際に使用できるシリコン含有量が低いため、追加の電池容量は厳しく制限される。

【0007】

したがって、シリコン粒子が凝集しないように少なくとも約5重量%のシリコン含有量を有するアノード組成物を作成することは、依然として深刻な技術的課題である。

【発明の概要】

【0008】

本明細書に開示される層状のアノード組成物およびそれらの製造方法は、既存のアノード材料よりも多くの利点を有する。例えば、層状のアノード組成物の利点は、それらが多く
10
の既存のアノード材料よりも高いシリコン充填量を有することである。アノード組成物のさらなる利点は、それらの構造が複数のサイクルにわたって構造的に安定していることである。アノード組成物が改善された比容量を有することは、さらなる利点である。

【0009】

好ましい実施形態は、表面を有するグラファイトコアであって、少なくとも一方向に約400nm～約60μmの平均直径を有するグラファイト粒子を含む、グラファイトコアと、グラファイトコアの表面に付着した電気化学的活性粒子を含む第1の層とを含む、アノード組成物に関する。好ましくは、アノード組成物は、第2の層をさらに含むことができ、第2の層は、第1の層に付着し、および第1の層を部分的または完全に覆うグラフェン
20
粒子を含み、第2の層は、第1の層に付着する。好ましい実施形態では、グラファイトコアの表面および第1の層は、反対の極性のゼータ電位を有する。好ましくは、アノード組成物は、0.1Cの充電／放電サイクルレートで少なくとも約500mAh/gの重量比容量を有する。

【0010】

好ましい実施形態は、表面を有するシリコンコアであって、少なくとも一方向に約400nm～約60μmの平均直径を有するシリコン粒子を含む、シリコンコアと、シリコンコアの表面に付着したグラフェンを含む第1の層であって、シリコンコアの表面に付着した第1の層とを含む、アノード組成物に関する。好ましくは、アノード組成物は、第1の層に付着し、および第1の層を部分的に覆う電気化学的活性粒子および／または電子伝導性
30
粒子を含む第2の層をさらに含むことができ、第2の層は第1の層に付着する。好ましい実施形態では、シリコンコアの表面および第1の層は、反対の極性のゼータ電位を有する。好ましくは、アノード組成物は、0.1Cの充電／放電サイクルレートで少なくとも約500mAh/gの重量比容量を有する。

【0011】

好ましい実施形態は、(a) カチオン性界面活性剤を含む液状媒質中のグラファイト粒子の懸濁液と、(b) アニオン性界面活性剤を含む液状媒質中の電気化学的活性粒子の懸濁液とを組み合わせることと、混合して液体懸濁液を形成することを含む、アノード組成物を調製方法に関する。好ましくは、グラファイト粒子および電気化学的活性粒子は、反対の極性のゼータ電位を有する。好ましい実施形態では、液体懸濁液は、カチオン性界面活性剤を含む液状媒質中でグラフェン粒子の液体懸濁液と組み合わせられ、混合される。好ま
40
しくは、グラフェン粒子および電気化学的活性粒子は、反対の極性のゼータ電位を有する。好ましくは、液体懸濁液は、すすがれ、濾過され、乾燥され、および／または熱処理される。

【0012】

好ましい実施形態は、(a) アニオン性界面活性剤を含む液状媒質中のシリコン粒子の懸濁液と、(b) カチオン性界面活性剤を含む液状媒質中のグラフェン粒子の懸濁液とを組み合わせることと、混合して液体懸濁液を形成することを含む、アノード組成物を調製する方法に関する。好ましくは、シリコン粒子およびグラフェン粒子は、反対の極性のゼータ電位を有する。好ましい実施形態において、液体懸濁液は、カチオン性界面活性剤を含む液状媒質中で電気化学的活性粒子および／または電子伝導性粒子の懸濁液と組み合わせ
50

れ、混合される。好ましくは、グラフェン粒子は、電気化学的活性粒子および／または電子伝導性粒子と反対の極性のゼータ電位を有する。好ましくは、液体懸濁液は、すすがれ、濾過され、乾燥され、および／または熱処理される。

【0013】

複数の実施形態が開示されているが、層状のアノード組成物のさらに他の実施形態は、層状のアノード組成物、それを含むアノードおよび電池、ならびに層状のアノード組成物の調製方法の例示的な実施形態を示し、説明している以下の詳細な説明から当業者には明らかであろう。したがって、図および詳細な説明は、本質的に例示とみなされるべきであり、限定とみなされるべきではない。

【図面の簡単な説明】

10

【0014】

【図1】図1は、グラファイトーグラフェン層とグラフェンーグラフェン層との間の例示的な電気化学的活性コンポーネントとしてシリコンを有するグラファイトコアを有する、本明細書に記載される層状のアノード組成物の好ましい実施形態の例示的な図面である。

【0015】

【図2】図2は、例示的な電気化学的活性粒子と例示的な電子伝導性粒子の混合物を層の間に組み込んだグラフェンーグラフェン層を有するシリコンコアを有する、本明細書に記載の層状のアノード組成物の好ましい実施形態の例示的な図面である。

【0016】

【図3A】図3Aは、グラファイトコア、続いてシリコン層、グラフェン層、第2のシリコン層、および第2のグラフェン層を含むアノード組成物の層化の好ましい実施形態の例示的な図面である。シリコンは、例示の目的で、電気化学的活性粒子種の単なる例示である。

20

【0017】

【図3B】図3Bは、電気化学的活性粒子の層をグラフェン粒子であらかじめ組み立てた後、これらの組み立てられた層をグラファイトコアに取り付けることを含むアノード組成物の層化の好ましい実施形態の例示的な図面である。

【0018】

【図3C】図3Cは、シリコンコア、続いて、グラフェン層、電気化学的活性粒子、または電気化学的活性粒子と電子伝導性粒子の混合物を含む電気化学的活性粒子層、続いて、電子伝導性グラフェン層を含むアノード組成物の層化の好ましい実施形態の例示的な図面である。

30

【0019】

【図4A】図4Aは、例示的な市販のグラファイトーシリコン複合アノード、Nanotek GCA-1200の実施例1からの走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【0020】

【図4B】図4Bは、例示的な市販のグラファイトー酸化シリコン複合アノード、Zichen SC-450の実施例1からのSEM画像である。

【0021】

【図5A】図5A～5Cは、本明細書に開示される層化プロセスの第1段階によって、グラファイトマイクロ粒子の表面に付着された十分に分散された非凝集シリコンナノ粒子の実施例1からの異なる倍率でのSEM画像である。

40

【図5B】同上。

【図5C】同上。

【0022】

【図5D】図5Dは、シリコン懸濁液中にアニオン性界面活性剤のみを含み、グラファイト懸濁液中にカチオン性界面活性剤を含まない、Si／グラファイト複合材料の実施例1からのSEM画像である。

【0023】

【図6A】図6Aは、約9重量%のグラフェン、約77重量%のグラファイト、および約

50

1 4 重量%のシリコンを含む、本明細書に記載の方法にしたがって調製されたグラファイトコア、シリコン層、およびグラフェン層を有する例示的なアノード組成物の実施例 1 からの SEM 画像である。

【0024】

【図 6 B】図 6 B は、実施例 1 からの図 6 A に示される SEM の拡大図である。

【0025】

【図 6 C】図 6 C および 6 D は、約 8 5 重量%のグラファイトおよび約 1 5 重量%のスズを含む、本明細書に記載の方法にしたがって調製されたスズナノ粒子が付着したグラファイトコアを有する例示的なアノード組成物の実施例 1 からの SEM 画像である。

【図 6 D】同上。

【0026】

【図 6 E】図 6 E および 6 F は、約 8 0 重量%のグラファイト、約 1 0 重量%のシリコン、および約 1 0 重量%のスズを含む、本明細書に記載の方法にしたがって調製されたグラファイトにスズおよびシリコンナノ粒子が付着したグラファイトコアを有する例示的なアノード組成物の実施例 1 からの SEM 画像である。

【図 6 F】同上。

【0027】

【図 7 A】図 7 A ~ 7 C は、約 8 5 重量%のグラファイトおよび約 1 5 重量%のシリコンを含む、従来の混合によって調製されたグラファイト-シリコン複合アノード材料の実施例 1 からの SEM 画像である。

【図 7 B】同上。

【図 7 C】同上。

【0028】

【図 8】図 8 は、本明細書に記載の層化方法にしたがって調製された例示的な層状のアノードの比容量 (mAh/g) を、ハーフセルにおいて重量パーセントで同じ成分を従来の方法で混合することによって調製された対照アノードと比較している実施例 2 からのグラフである。

【0029】

【図 9 A】図 9 A は、同じカソード、電解質、およびセパレーターを有するフルセル電池の容積エネルギー密度 (Wh/L) を比較する実施例 2 からのグラフである。本明細書に記載される層化方法にしたがって調製された例示的な層状のアノード組成物が、市販のグラファイトアノード (Z i C h e n Y F - 3) と比較された。

【0030】

【図 9 B】図 9 B は、同じカソード、電解質、およびセパレーターを有するフルセル電池の重量エネルギー密度 (Wh/kg) を比較する実施例 2 からのグラフである。本明細書に記載される層化方法にしたがって調製された例示的な層状のアノード組成物が、市販のグラファイトアノード (Z i C h e n Y F - 3) と比較された。

【0031】

【図 1 0 A】図 1 0 A は、本明細書に記載される層化方法によって調製された例示的な層状のアノード組成物を含むアノードのハーフセルにおける 5 5 0 サイクルにわたる比容量 (mAh/g) を示す実施例 3 からのグラフである。

【0032】

【図 1 0 B】図 1 0 B は、本明細書に記載される層化方法によって調製された例示的な層状のアノード組成物を含むアノードのハーフセルにおける 5 5 0 サイクルにわたるクーロン効率 (%) を示す実施例 3 からのグラフである。

【0033】

【図 1 0 C】図 1 0 C は、本明細書に記載される層化方法によって調製された例示的な層状のアノード組成物を含むアノードのスキャンレート 0.2 mV/s でのサイクリックボルタンメトリー曲線を示す実施例 3 からのグラフである。

【0034】

10

20

30

40

50

【図10D】図10Dは、本明細書に記載の層化方法によって調製された例示的な層状のアノード組成物を含むアノードの形成サイクル充放電曲線を示す実施例3からのグラフである。

【0035】

【図11】図11は、100サイクルを超える、市販のグラファイト-シリコン複合アノード（Nanotek GCA-1200）の比容量（mA h/g）の変化を示す実施例4からのグラフである。

【0036】

【図12】図12は、120サイクルにわたる市販の酸化シリコン-グラファイト複合アノード（Zichen SC-450）の比容量（mA h/g）の変化を示す実施例5からのグラフである。

10

【0037】

【図13】図13は、100サイクルにわたって約15：85のシリコン対グラファイトの比率で従来の混合により調製されたシリコン-グラファイトアノードの比容量（mA h/g）の変化を示す実施例6からのグラフである。

【0038】

【図14A】図14Aは、40サイクルのハーフセル試験後、約15：85のシリコン対グラファイトの比率で従来の混合により調製された分解されたシリコン-グラファイトアノード材料の実施例7からのSEM画像を示す。

【0039】

【図14B】図14Bは、100サイクルのハーフセル試験後、約15：85のシリコン対グラファイトの比率で、図3Aのステップ1と2にしたがって層状化法によって調製された、分解されたシリコン-グラファイトアノード材料の実施例7のSEM画像を示している。

20

【0040】

【図15A】図15Aは、同じサイクル条件下で繰り返されるサイクルにわたるさまざまなアノード材料の比容量（mA h/g）の変化を示す実施例8からのグラフである。曲線（a）は、グラファイトコアおよび2層のシリコンおよび1層のグラフェンを有する本明細書に記載される方法にしたがって調製された例示的な層状のアノード組成物である。曲線（b）は、グラファイトコアおよびシリコンの単一層を有する、本明細書に記載される方法にしたがって調製された例示的な層状のアノード組成物である。曲線（c）は、グラファイト、伝導性炭素粒子、および2つの例示的な層状のアノード材料で使用されるのと同じ結合剤で調製された対照アノード材料である。

30

【0041】

【図15B】図15Bは、試験した3つのアノード組成物の実際の放電速度を示す実施例8からのグラフである。

【0042】

【図16A】図16Aは、グラファイトコア、2層のシリコンおよび1層のグラフェンを有する、本明細書に記載の方法にしたがって調製された例示的な層状のアノード組成物の190サイクルを超える比容量（mA h/g）の変化を示す実施例9のグラフである。

40

【0043】

【図16B】図16Bは、グラファイトコア、2層のシリコンおよび1層のグラフェンを有する、本明細書に記載の方法にしたがって調製された例示的な層状のアノード組成物の190サイクルを超えるクーロン効率（%）を示す実施例9のグラフである。

【0044】

【図17】図17は、カチオン性界面活性剤臭化セチルピリジニウム水和物（CBH）中に分散したグラファイト粒子のゼータ電位（mV）に対するカチオン性界面活性剤濃度（mg/mLおよび重量%）の影響を示す実施例10からのグラフである。

【0045】

【図18】図18は、アニオン性界面活性剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（N

50

a D D B S) 中に分散したシリコン粒子のゼータ電位 (mV) に対するアニオン性界面活性剤濃度 (mg/mL および重量%) の影響を示す実施例 10 からのグラフである。

【0046】

【図19】図19は、カチオン性界面活性剤臭化セチルピリジニウム水和物 (C B H) 中に分散したグラフェンのゼータ電位に対するカチオン性界面活性剤濃度 (mg/mL および重量%) の影響を示す実施例 10 からのグラフである。

【0047】

【図20】図20は、カチオン性界面活性剤臭化セチルピリジニウム水和物 (C B H) 中に分散した2次元グラファイトのゼータ電位 (mV) に対するカチオン性界面活性剤濃度 (mg/mL および重量%) の影響を示す実施例 10 からのグラフである。

10

【0048】

【図21】図21は、グラファイト粒子上のゼータ電位 (mV) に対する pH の影響、およびカチオン性界面活性剤ベンジルジメチルドデシルアンモニウムブロミド (B d d a B r) の存在を示す実施例 10 からのグラフである。

【0049】

【図22】図22は、脱イオン水中に懸濁されたシリコン粒子のゼータ電位 (mV) に対する pH の影響およびアニオン性界面活性剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (N a D D B S) の存在を示す実施例 10 からのグラフである。

【0050】

【図23】図23は、変化する pH にわたってエタノール中に懸濁されたシリコン粒子に対するゼータ電位 (mV) に対する懸濁液媒体の影響を示す実施例 10 からのグラフである。

20

【0051】

【図24A】図24Aは、従来の方法で混合されたシリコンマイクロ粒子およびグラファイト粒子を示す SEM である。

【0052】

【図24B】図24Bおよび24Cは、本明細書に記載されるものの例示的な層化プロセスによってグラファイト粒子に付着されたシリコンマイクロ粒子4の SEM 画像を示す。

【図24C】同上。

【0053】

本発明のさまざまな実施形態は、図を参照して詳細に説明され、同様の参照番号は、いくつかの図を通して同様の部分を表す。さまざまな実施形態への言及は、本発明の範囲を限定しない。本明細書で表される図は、本発明によるさまざまな実施形態に対する限定ではなく、本発明の例示的な説明のために提示されている。

30

【発明を実施するための形態】

【0054】

この特許出願は、層状のアノード組成物 (アノード組成物と呼ばれる)、層状のアノード組成物を調製する方法、および層状のアノード組成物を含む電池に関する。好ましくは、層状のアノード組成物は、高容量であり、電池の中でとりわけ、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、およびリチウム硫黄電池での使用に適している。層状化方法は、電子伝導性および電気化学的活性成分を相互に層状化する能力を提供して、構造的完全性を維持しながら、より高い比容量、より高い電気伝導性およびより高いエネルギー密度、ならびに層状複合材料の安定性の向上を提供する。この構造により、構造的完全性が高まり、容量が向上し、複数のサイクルにわたる容量消失を減少させる。

40

【0055】

高性能電池のために、アノードの完全性と機能性が高容量の電気化学的活性粒子の体積変化の影響を受けないように、グラファイトよりも高いイオン貯蔵容量を有する他の電気化学的活性粒子を組み込んだグラファイトアノードを開発する新規な方法が必要である。これにより、エネルギー貯蔵システムの容量、性能、寿命が大幅に向上するであろう。また、現在アノード材料で使用されている市販のグラファイト粒子とサイズが類似している、

50

マイクロメートルサイズの粒子を含むパウダーの形態の、より高容量のアノード組成物も必要とされている。これらのマイクロパウダーは、既存のグラファイトパウダーから市販のアノードを製造するために現在使用されているプロセスと同様のプロセスを使用して、アノードに加工できる。これにより、アノード製造プロセスにおける既存のグラファイトパウダーの「ドロップイン」代替が提供される。これにより、新しい材料組成を持つ代替パウダーは、標準的な商用処理テクノロジーに適用できつつ、既存のグラファイトパウダーよりも高い充電容量を提供する。

【0056】

したがって、少なくとも約5重量%の濃度を有する電気化学的に活性な種を用いてアノード組成物およびそれを作製する方法を提供することが目的である。複数のサイクルにわたってより高い容量および低減された容量消失を有するアノードおよびその製造方法を提供することは、なおさらなる目的である。

【0057】

本明細書に記載されるアノード組成物は、1つまたは複数の層が追加されるコアを有する。コアは、電気化学的に活性なグラファイトコア粒子またはシリコン粒子のような1つまたは複数の他の電気化学的に活性なコア粒子であり得る。コア構造のタイプとそれぞれの層化は、ここで説明され、添付の図に示されている。図面および説明は、例示的であることが意図されており、本発明から逸脱することなく変更され得る可能な層の配置を網羅するものではない。

【0058】

本明細書に記載されているアノード組成物およびそれを作製する方法の利点は、高容量の電気化学的活性粒子が電子伝導性粒子への強固な付着を維持しながら、十分に分散され、凝集しないことである。

【0059】

アノード組成物およびそれを作製する方法のさらなる利点は、アノードが、高性能電池用の電気化学的活性粒子の完全性と機能性が、電気化学的に活性な（イオン吸収）コンポーネントの体積変化の影響に対応できる構造を含むことである。このように、コンパクトなアーキテクチャーは、電気化学的活性粒子の高充填とともに、堅牢な構造と分解性副反応の低減により、数百回の充電／放電サイクルにわたって優れた容量保持を実現できつつ、アノードとフルセル電池に高い容積容量と重量容量を提供できる。

【0060】

用語の定義

【0061】

本発明がより容易に理解され得るように、特定の用語が最初に定義される。他に定義されない限り、本明細書で使用される全ての技術用語および科学用語は、本発明の実施形態が関係する当業者によって一般に理解されるのと同じ意味を有する。本明細書に記載されているものと類似、改変、または同等の多くの方法および材料は、不当な実験なしに本発明の実施形態の実施に使用できるが、好ましい材料および方法は本明細書に記載されている。本発明の実施形態の説明および主張において、以下の用語は、以下に示される定義にしたがって使用される。

【0062】

本明細書で使用される全ての用語は、特定の実施形態を説明することのみを目的とし、いかなる方法または範囲でも限定することを意図するものではない。例えば、本明細書および添付の特許請求の範囲で使用される場合、単数形「a」、「an」、および「the」は、内容が明確に他を示さない限り、複数の指示対象を含み得る。さらに、全ての単位、接頭辞、および記号は、そのSIで受け入れられる形式で表すことができる。

【0063】

本明細書内に記載された数値範囲は、範囲を定義する数を含み、定義された範囲内の各整数を含む。この開示全体を通して、本発明のさまざまな態様が範囲形式で提示されている。範囲形式での説明は、単に便宜および簡潔さのためであり、本発明の範囲に対する柔軟

10

20

30

40

50

性のない限定として解釈されるべきではないことを理解されたい。したがって、範囲の説明は、全ての可能な部分範囲、分数、およびその範囲内の個々の数値を具体的に開示しているとみなされるべきである。例えば、1～6などの範囲の説明は、1～3、1～4、1～5、2～4、2～6、3～6などの部分的な範囲、例えば、1、2、3、4、5、6などのその範囲内の個々の数値、および例えば、1、2、3、8、1と1/2、4と3/4などの小数と分数を具体的に開示しているとみなされる。これは、範囲の幅に関係なく適用される。

【0064】

本明細書における元素への言及は、それらの酸化状態および同位体のいずれかまたは全てを包含することが意図されている。例えば、シリコンの説明には、Si-4、Si-3、Si-2、Si-1、Si1、Si2、Si3、またはSi4、およびその同位体のいずれか、例えば²⁸Si、²⁹Si、および³⁰Siを含めることができる。

10

【0065】

本明細書で使用される「約」という用語は、質量、体積、時間、距離、電圧、電流を含むがこれらに限定されない任意の定量可能な変数に関して、例えば、典型的な測定技術および機器を通じて起こり得る数値の変動を指す。さらに、現実世界で使用される固体および液体の取り扱い手順を考えると、組成物を作成したり、方法などを実行したりするために使用される成分の製造、供給元、または純度の違いによる可能性が高い、特定の不注意による誤差や変動がある。「約」という用語は、これらのバリエーションも包含する。「約」という用語によって修飾されているかどうかにかかわらず、請求項は量と同等のものを含む。

20

【0066】

本明細書で使用される場合、「アルキル」または「アルキル基」という用語は、直鎖アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルなど）、環状アルキル基（または「シクロアルキル」または「脂環式」または「炭素環式」基）（例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルなど）、分岐鎖アルキル基（例えば、イソプロピル、tert-ブチル、sec-ブチル、イソブチルなど）、およびアルキル置換アルキル基（例えば、アルキル置換シクロアルキル基およびシクロアルキル置換アルキル基）を含む、1つまたは複数の炭素原子を有する飽和炭化水素を指す。

30

【0067】

特に明記しない限り、「アルキル」という用語は、「非置換アルキル」および「置換アルキル」の両方を含む。本明細書で使用する場合、「置換アルキル」という用語は、炭化水素骨格の1つまたは複数の炭素上の1つまたは複数の水素を置換する置換基を有するアルキル基を指す。そのような置換基には、例えば、アルケニル、アルキニル、ハロゲノ、ヒドロキシ、アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、アルコキシカルボニルオキシ、アリールオキシ、アリールオキシカルボニルオキシ、カルボキシレート、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、アルキルチオカルボニル、アルコキシ、リン酸塩、ホスホナト、ホスフィナト、シアノ、アミノ（アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、およびアルキルアリールアミノを含む）、アシルアミノ（アルキルカルボニルアミノ、アリールカルボニルアミノ、カルバモイルおよびウレイドを含む）、イミノ、スルフヒドリル、アルキルチオ、アリールチオ、チオカルボキシレート、硫酸塩、アルキルスルフィニル、スルホン酸塩、スルファモイル、スルホンアミド、ニトロ、トリフルオロメチル、シアノ、アジド、複素環式、アルキルアリール、または芳香族（ヘテロ芳香族を含む）基を含む。

40

【0068】

一部の実施形態では、置換アルキルは、複素環基を含むことができる。本明細書で使用する場合、「複素環基」という用語は、環内の炭素原子の1つまたは複数が炭素以外の元素、例えば、窒素、硫黄または酸素である炭素環式基に類似した閉環構造を含む。複素環基

50

は飽和または不飽和であり得る。例示的な複素環基には、アジリジン、エチレンオキシド（エポキシド、オキシラン）、チラン（エピスルフィド）、ジオキシラン、アゼチジン、オキセタン、チエタン、ジオキセタン、ジチエタン、ジチエテ、アゾリジン、ピロリジン、ピロリン、オキソラン、ジヒドロフラン、およびフラン含まれるが、これらに限定されない。

【0069】

本明細書で使用する場合、「アノード」という用語は、アノード組成物（以下でより詳細に説明する）、結合剤、および集電体フォイルを含む負極を指す。本明細書で使用する場合、それは、追加の構成要素も含むことができる。

【0070】

本明細書で使用する場合、「アノード材料」という用語は、アノード組成物（以下でより詳細に説明する）、結合剤、および任意の成分を指すが、集電体フォイル、ハウジング、セパレーターまたは電解質を含まない。

【0071】

本明細書で使用する場合、「エネルギー密度」という用語は、電池テスターで読まれ得る各サイクルの充電／放電中に供給される容積エネルギー（しばしばWh/Lで表される）または重量（しばしばWh/kgで表される）エネルギー（WhまたはmWh）を指す。好ましくは、エネルギー密度は、フルセル電池の標準的な形成サイクルプロトコルの後に測定される。重量エネルギー密度または容積エネルギー密度は、エネルギーを対応する質量または容積で割ることによって計算できる。場合によっては、電極材料の質量または容積のみが、エネルギー密度の材料依存特性をより直接的に測定するエネルギー密度計算で考慮される。場合によっては、フルセル電池の他のコンポーネントの質量または容積もエネルギー密度の計算に含まれる。フルセル電池では、他のコンポーネントには、集電体（アノード用銅フォイル、カソード用アルミニウムフォイル）、セパレーター、電解質、電極リード（多くの場合、アノード用ニッケルとカソード用アルミニウム）、絶縁テープ、アルミラミネートケースまたはコインセルケースを含むことができる。これらの他のコンポーネントは、セルを機能させるのに役立つが、エネルギー貯蔵には寄与しない。つまり、これらは非活性なセルコンポーネントとみなされる。セル内の全てのコンポーネントを考慮した場合に得られるエネルギー密度は、最終アプリケーションでのセルの真の性能により近くなる。セル内のこれらのコンポーネントの質量または容積の寄与を最小化すると、最終的なセルのエネルギー密度が向上する。したがって、本出願全体を通して、容積エネルギーおよび／または重量エネルギー密度の引用は、電池（不活性セル構成要素を含む）を指す。

【0072】

本明細書で使用される場合、「層」という用語は、電気化学的活性粒子、電子伝導性粒子、またはグラフェン粒子の層を指す。混合物が使用されるならば、実施形態では、層は電気化学的活性粒子と電子伝導性粒子の両方を含むことができることを理解されたい。その好ましい例は、図2に示すように、スズとグラファイト粒子の混合物である。層という用語の使用をさらに明確にするために、層を示す図3A～3Cを参照できる。例えば、図3Aには、グラファイトコアに付着した電気化学的活性粒子を含む第1の層、グラフェン粒子を含む第2の層、電気化学的活性粒子を含む第3の層、グラフェン粒子を含む第4の層がある。同様に、図3Cは、シリコンコアを覆うグラフェン粒子を含む第1の層、電気化学的活性粒子と電子伝導性粒子の混合物を含む第2の層、グラフェン粒子を含む第3の層の例を示している。

【0073】

本明細書で使用する場合、「重量比容量」という用語は、その質量に基づく材料の比容量を指す。重量比容量は、多くの場合、mAh/gまたはAh/gで表される。設計されたテストプロトコルの下で電池ガルバノメーターテスターを使用してサイクリングしているとき、充電／放電中に蓄積／放出された総電荷量をテスターからmAh単位で読み取ることができる。重量比容量は、各サイクル中の放電容量の総電荷を電極材料の質量充填量で

10

20

30

40

50

割ることによって計算できる。例えば、セルに1 mgのアノード材料が充填され、1 mAhの容量を示す場合、この電極材料の比容量は $1 \text{ mAh} / 1 \text{ mg} = 1000 \text{ mAh} / \text{g}$ になる。フルセル試験では、重量比容量は、アノード、カソード、または合計の充填量に基づいて計算できる。

【0074】

本明細書で使用する場合、「ポリマー」という用語は、10を超えるモノマー単位で構成される分子複合体を指し、一般的には、ホモポリマー、例えば、ブロック、グラフト、ランダムおよび交互コポリマーなどのコポリマー、ターポリマー、およびそれらの類似体、誘導体、組み合わせ、およびブレンドをさらに含むより高い「x」マーを含むが、これらに限定されない。さらに、他に特に限定されない限り、用語「ポリマー」は、アイソタクチック、シンジオタクチックおよびランダム対称性、ならびにそれらの組み合わせを含むがこれらに限定されない、分子の全ての可能な異性体配置を含む。さらに、他に特に限定されない限り、用語「ポリマー」は、分子の全ての可能な幾何学的構成を含むものとする。

【0075】

本明細書で使用される用語「重量パーセント」、「wt. %」、「wt-%」、「重量のパーセント」、「重量の%」、およびそれらの変形は、物質の濃度をその物質を組成物の総重量で割り、100を掛けた重量として表す。

【0076】

アノード組成物

一実施形態では、アノード組成物は、コアを形成する市販のアノードグレードのグラファイト粒子などの、グラファイト粒子を含む二重または多層複合構造を含むか、またはそれからなる。コアグラファイト粒子のそれぞれは、シリコン粒子層（実施例1について図5A-Cを参照）、を形成する分散および付着したシリコン粒子で覆われ、任意選択で、シリコン粒子層を覆う、取り付けられたグラフェンの層が続く（実施例1について図6Aおよび6Bを参照）、任意選択で、グラフェン層に付着した分散シリコン粒子の第2の層が続く、任意選択で、第2のシリコン層を覆う第2のグラフェン層が続く、任意選択で、第2のグラフェン層に付着した分散したシリコン粒子の第3の層などが続く。

【0077】

グラファイト粒子は、典型的には、100 nm～約50 μm、約1 μm～約47 μm、約3 μm～約45 μm、約5 μm～43 μm、または約10～約40 μmの少なくとも一方向の平均直径を有し、したがって、表面積が制限される。グラフェン粒子によって提供される追加の表面積により、コンパクトな複合構造でシリコン粒子の充填を増やすことができる。これにより、シリコン粒子の膨張と収縮のための1つまたは複数の層状緩衝ゾーンが提供され、堅牢な電子伝導ネットワークが実現する。

【0078】

各電気化学的活性層は、コア粒子の表面積に応じて、約20重量%までの分散および十分に分離された電気化学的活性ナノ粒子を収容できる。したがって、グラフェンによって提供される余分な表面積により、シリコン粒子などの電気化学的に活性なナノ粒子の高充填は、それらをしっかりと固定するのを助けながら電気化学的活性粒子の膨張と収縮のための層状緩衝ゾーンを提供するコンパクトな複合構造で達成できる。

【0079】

組成物の態様において、グラフェン層は、電気化学的活性粒子、例えばシリコン粒子間の電子伝導性および結合性を向上させ、および電気化学的活性粒子、例えば容量消失の一因となるシリコン粒子からの副反応を抑制する。この層状のアノード組成物は、以下でより詳細に説明する界面活性剤調整アセンブリ戦略を使用して構築される。このアーキテクチャーは、最初は各グラフェン層が互いに電子的に絶縁されていることを暗示しているように見えるかもしれないが、実際には、グラフェン層は互いに柔軟に、または表面がシリコンのような電気化学的活性粒子で覆われていないか、まばらに覆われている、小さな領域でグラファイトコアと接続するよう十分に柔軟であり得、3次元の伝導性ネットワークを効果的に作成する。さらに、電子伝導性ナノ粒子をシリコン層に含めて、電子伝導層の

間の追加の接続を提供することができる。

【0080】

一実施形態では、アノード組成物は、電気化学的活性粒子から構成される二重または多層複合構造を含み、コアを形成する。各コア粒子は、電気化学的活性粒子コアを覆う分散および付着したグラフェン粒子で覆われ、任意選択で、グラフェン層に付着した分散した電気化学的活性粒子の第2の層が続く、任意選択で、第2の電気化学的活性粒子層を覆う第2のグラフェン層が続く、任意選択で、第2のグラフェン層に付着した分散した電気化学的活性粒子の第3の層などが続く。

【0081】

好ましい実施形態の非限定的な例は、（マイクロ粒子、ナノ粒子、またはその組み合わせであり得る）例示的な電気化学的活性粒子4としてシリコンを有する電気化学的に活性なグラファイトコア2を有する図1に示され、電気化学的活性粒子は、グラフェン6の層によって覆われている。したがって、電気化学的活性粒子4は、グラファイトーグラフェン層とグラフェンーグラフェン層の間にある。さらに、電子伝導性粒子は、グラファイトーグラフェン層間および／またはグラフェンーグラフェン層間の電気伝導性接合点を提供するため、カーボンナノ粒子、カーボンナノチューブ、スズナノ粒子、銅ナノ粒子、銀ナノ粒子、鉄ナノ粒子、アルミニウム、ナノ粒子、亜鉛ナノ粒子、タングステンナノ粒子、シリコン粒子（または他の電気化学的活性粒子）と一緒に分散させることができる同じものからなる組み合わせおよび合金を含むが、これに限定されない。

【0082】

図1に示されているように、コンパクトなアーキテクチャーは、高いシリコン充填量とともに、堅牢な構造と分解性副反応の低減により、数百回の充電／放電サイクルにわたって優れた容量保持を実現できつつ、アノードとフルセル電池に高い容積と重量の容量を提供できる。

【0083】

本発明によるアノード組成物の好ましい実施形態の別の非限定的な例は、グラフェン層6が、それらの層の間に電気化学的活性粒子と電子伝導性粒子の混合物を組み込んだシリコンコア8を有する図2に示される。この例示的な図では、電気化学的に活性でありかつ電子伝導性であり、マイクロ粒子、ナノ粒子、またはそれらの組み合わせであり得るスズ12およびグラファイト10が示されている。これは非限定的な例として示され、他の電気化学的活性粒子および／または電子伝導性粒子も、グラファイトおよびスズのいずれかの代わりに使用することができる。さらに、グラフェンーグラフェン層間の電気伝導性接合点を提供するために、他の電子伝導性ナノ粒子（一部は電気化学的に活性であり得る）が、カーボンナノ粒子、カーボンナノチューブ、スズナノ粒子、銅ナノ粒子、銀ナノ粒子、鉄ナノ粒子、アルミニウム、ナノ粒子、亜鉛ナノ粒子、タングステンナノ粒子、同じもので構成される組み合わせおよび合金を含むが、これらに限定されない、グラフェン層間に分散させることができる。電子的に非伝導性、弱伝導性、または半導体（シリコンなど）である電気化学的に活性なナノ粒子が、コンパクトなフォーマットのアノードの充電容量を増大させるために、それ自体で、または導電性ナノ粒子と組み合わせて、グラフェン層間に分散し得る。

【0084】

図2に示されているように、シリコンコアを備えたコンパクトなアーキテクチャーは、堅牢な構造と分解性副反応の低減により、数百回の充電／放電サイクルにわたって優れた容量保持を実現できつつ、アノードとフルセル電池に高い容積と重量の容量を提供できる。

【0085】

好ましくは、アノード組成物、およびアノード組成物を用いて調製されたアノードは、少なくとも約500mAh/g、より好ましくは、少なくとも約600mAh/g、さらにより好ましくは、少なくとも約700mAh/g、さらにより好ましくは、少なくとも約800mAh/g、さらにより好ましくは、少なくとも約900mAh/g、および最も好ましくは、少なくとも約1000mAh/gの重量比容量を有することができる。

【0086】

アノード組成物は、多くの異なる特性を有する多くの多様な形態で、および多くの意図された用途のために調製することができる。例えば、本組成物のいくつかは、改善された充電／放電容量、レート能力、導電率、改善されたサイクル寿命数、再充電性、および可逆性を備えた電極を形成することができる。

【0087】

好ましい実施形態では、アノード組成物、およびアノード組成物を用いて調製されたアノードは、（例えば、実施例2で説明されている）適切な形成サイクルプロトコルを実行した後、 $550\text{mAh/g} \sim 2000\text{mAh/g}$ 、好ましくは少なくとも約 600mAh/g 、より好ましくは、少なくとも約 650mAh/g の間、さらにより好ましくは、少なくとも約 700mAh/g 、さらにより好ましくは、少なくとも約 800mAh/g 、さらにより好ましくは、少なくとも約 900mAh/g 、および最も好ましくは少なくとも約 1000mAh/g の範囲において0.1Cの充電／放電サイクルレートで重量比容量を有することができ、および500サイクルにわたって、比容量の80%超、85%超、または90%超、または95%超を保持することができる。

【0088】

本明細書に開示されるように、アノード組成物およびそれを調製する方法は、多数の利点を有する。例えば、シリコン粒子を完全に分散させ、グラファイト粒子に均一に付着させることにより、方法は凝集の問題を防ぐことができる。さらに、グラフェン-グラフェン粒子層の間に挟まれたシリコン層を追加することにより、アノード組成物中のシリコン濃度を大幅に高めることができる。例えば、グラファイト表面に付着した電気化学的活性粒子の量は、グラファイト粒子の表面積、電気化学的活性粒子のサイズ、およびリチウム化中に粒子が膨張する程度に応じて、アノード組成物の最大6重量%、最大8重量%、最大10重量%、最大12重量%、または最大約15重量%またはそれ以上であることができる。したがって、グラファイト粒子の表面積が比較的小さい（多くの場合、約 $1 \sim 5\text{m}^2/\text{g}$ ）ことから生じる、シリコンなどの電気化学的活性粒子の充填量の制限は、電気化学的活性粒子を炭素粒子層間に積層することにより、ナノ粒子の十分に分離された分布を損なうことなく増加させることができる。

【0089】

本電極組成物中の成分は、それらの安定性、溶解度、熱物理的、電気的、機械的、サイズ、およびゼータ電位（例えば、表面電荷）の特性に基づいて選択することができる。

【0090】

コア

【0091】

アノード組成物は、上記のコアを含む。コアは少なくとも電気化学的に活性であり、電子伝導性であり得る。したがって、それは、好ましくは、1つまたは複数の電気化学的活性粒子を含む。これらの粒子はまた、グラファイトまたはスズなどの電気化学的に活性でありかつ電子伝導性でもあり得る。好ましいコア粒子は、グラファイトまたはシリコンを含む。好ましくは、コアは、約 $100\text{nm} \sim 50\mu\text{m}$ 、約 $1\mu\text{m} \sim 47\mu\text{m}$ 、約 $3\mu\text{m} \sim 45\mu\text{m}$ 、約 $5\mu\text{m} \sim 43\mu\text{m}$ 、または約 $10\text{nm} \sim 40\mu\text{m}$ の少なくとも一方向の平均直径を有する。好ましくは、コアは、アノード組成物の約50重量%～約95重量%、より好ましくはアノード組成物の約60重量%～約90重量%、最も好ましくはアノード組成物の約70重量%～約90重量%である。

【0092】

伝導性粒子

【0093】

アノード組成物は、電子伝導性である（電子を伝導する）伝導性粒子を含む。好ましい伝導性粒子には、炭素粒子が含まれる。他の伝導性粒子を、炭素粒子の有無にかかわらず含めることができる。場合によっては、伝導性粒子は電気化学的に活性な機能も含む。

【0094】

本発明の実施形態では、マイクロスケール炭素粒子は、組成物のコア、好ましくはグラファイトマイクロ粒子（電気化学的に活性である）を形成することができる。いくつかの実施形態では、電子伝導性ナノ粒子を層の間に含めて、電気伝導性を促進することができる。そのようなナノ粒子は、カーボンナノ粒子を含むことができるが、これに限定されない。さらに、好ましい実施形態では、伝導性粒子を結合剤に組み込んで、典型的には電子的に絶縁性である結合剤材料の電気伝導率を高めることができる。

【0095】

コアを形成しない場合、伝導性粒子はナノ粒子またはサブミクロン粒子であることが好ましい。電気化学的に活性な中間層構成要素としてシリコン粒子を含む実施形態では、伝導性粒子は、シリコン粒子と同じか、それよりもやや大きい直径を有することが好ましい。組成物に含まれる場合、伝導性粒子は、好ましくはシリコン層とともに加えられる。好ましい伝導性粒子には、金属性の伝導性を有する材料が含まれるが、これに限定されない。好ましい実施形態では、伝導性粒子はナノスケールであり得る。最も好ましくは、それらは、シリコンまたは他の電気化学的に活性な粒子の直径と同様の直径を有する。

【0096】

カーボンナノ粒子の多くの形態は、カーボンブラック、活性カーボンナノ粒子、カーボンフォーム粒子、多孔質カーボンナノ粒子、カーボンナノチューブ、フラーレン、グラファイト、グラフェン粒子、ナノファイバー、およびそれらの組み合わせを含むが、これらに限定されない本組成物で使用するための伝導性粒子として適している。好ましい炭素粒子には、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン粒子、グラファイト粒子、およびそれらの組み合わせが含まれるが、これらに限定されない。これらの炭素粒子は、シリコン（または他の電気化学的に活性な）粒子とともに、一緒にまたは連続して分散され、グラファイトに付着して、グラファイトーグラフェンおよび／またはグラフェンーグラフェン層間の電子伝導接続の数を増やすことができる。いくつかの実施形態では、炭素粒子は、コーティングおよび／または機能化することができる。

【0097】

アノード組成物およびその調製方法の一態様では、グラファイト粒子は、アノード組成物のコアを形成することができる。グラファイト粒子は任意の形状、例えば、球形、「ジャガイモの形」、および／または不規則であり得る。好ましくは、グラファイト粒子はマイクロ粒子である。最も好ましくは、グラファイト粒子は、約 $1\ \mu\text{m}$ ～ 約 $50\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは約 $5\ \mu\text{m}$ ～ 約 $40\ \mu\text{m}$ の直径を有するマイクロ粒子を含む。好ましくは、グラファイト粒子は、 $300\ \text{mAh/g}$ より大きい重量比容量および 80% 、 85% 、 90% または 95% を超える第1サイクルのクーロン効率を有する。

【0098】

アノード組成物およびそれを調製する方法の一態様では、グラフェン粒子は、アノード組成物中に1つまたは複数の層を形成することができる。好ましくは、グラフェン粒子は、単層、二層および／または多層グラフェンとして剥離される。グラフェン粒子は、単層、二層または多層グラフェン、酸化グラフェン、還元型酸化グラフェン、および／または他の官能化グラフェンであることができる。多層グラフェンは、ナノグラファイトの形態であることがある。グラフェン粒子は、本質的に2Dのシート状またはプレート状の形状にすることができる。好ましくは、グラフェン粒子は、平面方向（x、y軸）にマイクロメートルの寸法および厚さ方向（z軸）にナノメートルの寸法を有する。最も好ましくは、グラフェン粒子は、少なくとも1つの寸法が約 $1\sim 10\ \text{nm}$ であり、他の2つの方向が約 $1\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ であるナノ粒子を含む。

【0099】

アノード組成物中のカーボンナノチューブ粒子はまた、それらの囲まれた管状構造内に他の元素および／または分子を封入することができる。そのような元素には、銀、銅、金、アルミニウム、ベリリウム亜鉛、モリブデン、リチウム、タングステン、ニッケル、鉄パラジウム、プラチナ、スズが含まれる。そのような分子には、コバルトとS、Br、Ph、Pt、Y、Cu、B、およびMgとの合金などのこれらの元素の合金、ならびにTiC

10

20

30

40

50

およびM o Cなどの炭化物などの化合物が含まれる。ナノチューブのコア構造内にこれらの元素、合金、および化合物が存在すると、熱伝導率や電気伝導率などのさまざまな特性が向上することができる。

【0100】

好ましい金属粒子には、ランタニド（例えば、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム）、銀、銅、アルミニウム、コバルト、マグネシウム、亜鉛、バナジウム、マンガン、ニオブ、鉄、ニッケル、チタン、ジルコニウム、スズ、スカンジウムやイットリウムなどの他の希土類金属、前述の金属の相互の組み合わせおよび合金および／または電子伝導性が 10^{-3} S/m を超える金属酸化物を含むが、これらに限定されない。いくつかの実施形態では、好ましい金属粒子は、Nd、B、Fe、Nd、Sn、およびそれらの組み合わせを含むが、これらに限定されない。

10

【0101】

組成物に組み込むとき、伝導性粒子は好ましくは、アノード組成物の約0.05重量%～25重量%、より好ましくは、アノード組成物の約0.05重量%～15重量%、さらにより好ましくは、約0.1重量%～約10重量%、および最も好ましくは、アノード組成物の約0.5重量%～5重量%である。

【0102】

電気化学的活性粒子

20

【0103】

アノード組成物は、電気化学的活性粒子を含む。本明細書で使用する場合、「電気化学的活性粒子」という用語またはその任意の変形は、充電および放電中に、典型的にはインターカレーションまたは変換メカニズムを介して、可逆的にイオンを取り込んで伝導できる構造を有する粒子を指す。電気化学的活性粒子はまた、電子伝導性であり得る、すなわち、それらは、電子だけでなくイオンも伝導し得る。例えば、スズ(Sn)は、イオンを取り込み、電子を伝導することができる。電気化学的活性粒子は、マイクロ粒子および／またはナノ粒子であり得る。層として使用される場合、電気化学的活性粒子は、ナノ粒子（サブミクロン粒子を含むことができる）であることが好ましい。好ましい電気化学的活性粒子は、電気化学的に活性な金属、半金属、金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属窒化物、遷移金属リン化物、遷移金属フッ化物、酸水素化物、グラファイト粒子、シリコン粒子、スズ粒子、およびそれらの混合物を含むが、これらに限定されない。最も好ましい電気化学的活性粒子には、グラファイト粒子、シリコン粒子、スズ粒子またはそれらの混合物が含まれる。コアがグラファイトである好ましい実施形態では、電気化学的活性粒子はシリコンを含む。コアがシリコンである好ましい実施形態では、電気化学的活性粒子はグラファイトを含む。

30

【0104】

シリコン半金属粒子は、アモルファス構造、結晶構造、および／または金属および／または他の半金属との錯体を含む多くの形態であり得る。好ましい半金属には、シリコン、ゲルマニウム、およびそれらの組み合わせまたは合金が含まれる。好ましいシリコン粒子には、シリコン、ケイ酸塩、ケイ化物、酸化シリコン、およびシリコン合金が含まれるが、これらに限定されない。好ましいシリコン合金には、鉄、亜鉛、マグネシウム、スズ、アルミニウム、カルシウム、コバルト、ニッケル、マンガン、銅、およびホウ素を含むシリコン合金が含まれるが、これらに限定されない。そのような合金の非限定的な例には、 Mg_2Si 、 $\text{Si}_6\text{Sn}_3\text{Al}_4$ 、 $\text{Si}_7\text{Al}_2\text{Si}_5$ 、 FeSi_2 、 CaSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 SiB_3 、 SiMn_x が含まれるが、これらに限定されない。シリコン合金は2元素合金に限定されず、複数の元素を含むことができる。そのような合金の非限定的な例には、 Si-Ti-NC 、 Si-Zn-C 、 Si-Al-Sn 、 Si-Al-Mn 、 Si-Sn-C 、 Ni-Sn-Si-Al-C 、またはさらに多くの元素を含む合金を含むことができる。好ましいシリコン複合体は、リチウム-シリコン複合体である。本発

40

50

明のいくつかの実施形態では、リチウムシリコン複合体は、電気化学サイクル中に形成される。好ましいリチウム化シリコンは、 x が7から22の間の任意の数であり、 y が3から16の間の任意の数である Li_xSi_y を含むが、これらに限定されない。好ましいリチウム化シリコンは、 $Li_{12}Si_7$ 、 $Li_{14}Si_{16}$ 、 $Li_{14}Si_6$ 、 $Li_{15}Si_4$ 、 $Li_{22}Si_5$ 、 $Li_{14}Si_4$ 、 $Li_{13}Si_4$ 、 Li_7Si_3 、およびそれらの組み合わせを含むが、これらに限定されない。リチウム化シリコンは、化学的リチウム化および／または電気化学的リチウム化によるプレリチウム化シリコンであり得る。

【0105】

適切な電気化学的に活性な金属には、マグネシウム、銀、亜鉛、アルミニウム、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、ならびにそれらの合金および組み合わせが含まれるが、これらに限定されない。より好ましくは、電気化学的に活性な金属には、マグネシウム、銀、スズ、亜鉛、アルミニウム、それらの合金および組み合わせが含まれるが、これらに限定されない。

10

【0106】

適切な電気化学的に活性な金属酸化物は、酸化鉄(Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO を含む)、酸化マンガン(Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnO_2 、および MnO を含む)、酸化コバルト(CoO および Co_3O_4 を含む)、酸化銅(CuO および Cu_2O を含む)、酸化ニッケル(NiO を含む)、酸化モリブデン(MoO_3 および MoO_2 を含む)、酸化亜鉛(ZnO を含む)、酸化ルテニウム(RuO_2 を含む)、酸化クロム(Cr_2O_3 を含む)、酸化タングステン(WO_3 を含む)、および混合遷移金属酸化物を含むが、これらに限定されない。好ましい混合遷移金属酸化物には、式 $A_xB_{3-x}O_4$ を有するスピネル構造の酸化物が含まれるが、これに限定されない。好ましいスピネル構造の酸化物には、フェライト(A が Mn 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Mg および／または Ca である AFe_2O_4)、マンガナイト(A が Co 、 Ni および／または Zn である AMn_2O_4)、およびコバルタイト(A が Fe 、 Mn 、 Cu 、 Ni 、および／または Zn である ACo_2O_4)が含まれるが、これらに限定されない。

20

【0107】

適切な電気化学的に活性な遷移金属硫化物には、 CrS 、 MnS 、 FeS_2 、 FeS 、 CoS_2 、 NiS_2 、 NiS 、 Ni_3S_2 、 CuS 、 Cu_2S 、 MoS_2 、 WS_2 、およびそれらの混合物が含まれるが、これらに限定されない。

30

【0108】

適切な電気化学的に活性な遷移金属窒化物には、 CrN 、 Fe_3N 、 CoN 、 Co_3N 、 Ni_3N 、 Cu_3N 、およびそれらの混合物が含まれるが、これらに限定されない。

【0109】

適切な電気化学的に活性な遷移金属リン化物には、 MnP_4 、 FeP_2 、 FeP 、 CoP_3 、 NiP_3 、 NiP_2 、 CuP_2 、 Cu_3P 、およびそれらの混合物が含まれるが、これらに限定されない。

【0110】

適切な電気化学的に活性な遷移金属フッ化物には、 TiF_3 、 VF_3 、 CrF_3 、 FeF_3 、 CoF_2 、 NiF_2 、 CuF_2 、およびそれらの混合物が含まれるが、これらに限定されない。

40

【0111】

適切な電気化学的に活性な酸水素化物には、 $FeOOH$ を含むが、これらに限定されない。

【0112】

いくつかの実施形態では、電気化学的活性粒子は、コーティングおよび／または機能化することができる。

【0113】

コーティングおよび／または機能化による電気化学的活性粒子の修飾は、層化プロセスを助けることができる。例えば、シリコン粒子の表面電荷(ゼータ電位)は、適切な表面修飾によってさらに負にすることができ、炭素表面への付着をさらに促進する。さらに、修

50

飾された電気化学的活性粒子は、電解質と安定化された固体電解質界面（SEI）との副反応を減らすことにより、電池性能を改善し得る。例えば、新鮮なシリコン表面はSi-H官能基で終了し得るが、これを使用して末端不飽和炭素-炭素結合を含む有機化合物と反応し、Si-C結合単分子層を形成できる（ヒドロシリル化プロセス）。しかしながら、大部分のシリコン粒子は、それらの空気への曝露時間に応じて、ヒドロキシル末端表面を有する本来のSiO_x層を有し得る。SiO_x表面を修飾するために一般的に使用される方法の1つは、3-アミノプロピルトリエトキシシラン（APTES）、（3-アミノプロピル）-ジメチルエトキシシラン（APDMES）、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン（AEAPS）、3-アルデヒドプロピルトリメトキシシラン（APMS）、メルカプトプロピルトリメトキシシラン（MPTMS）、メルカプトプロピルトリエトキシシラン（MPTES）、ビオチン4-ニトロフェニルエステル（BNPE）、11-ヒドロキシウンデシルホスホネート（HUP）などを含む、さまざまな化学物質によるシラン化である。シリコン上のSiO_x表面の負に帯電した性質は、正に帯電したポリマー（ポリカチオン）で静電的に修飾することもできる。

【0114】

アノード組成物の好ましい実施形態では、電気化学的活性粒子はアノード組成物の約1重量%～90重量%、好ましくは、アノード組成物の約5重量%～約85重量%、より好ましくは、アノード組成物の約10重量%～75重量%、さらにより好ましくは、アノード組成物の約10重量%～約65重量%、および最も好ましくは、アノード組成物の約12重量%～50重量%である。

【0115】

界面活性剤

【0116】

本明細書に開示される方法および組成物は、界面活性剤を含み得る。好ましい界面活性剤には、両性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤、およびそれらの混合物が含まれる。界面活性剤は、組成物のさまざまな構成要素の分散を助ける分散効果のために組成物に含まれ得る。さらに、本発明のいくつかの実施形態では、界面活性剤は、帯電したヘッド領域および／または疎水性テール領域を有する構成要素を引き付けることによって、さまざまな構成要素を付着および配向させることができる。

【0117】

いくつかの実施形態では、界面活性剤分子の集団のヘッド領域に正味の正または負の電荷がある限り、界面活性剤の組み合わせは、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性イオン性、両性、および両性界面活性剤を含み得る。多くの例において、単一の負に帯電したまたは正に帯電した界面活性剤が、本電極組成物の調製において使用される。

【0118】

他の実施形態では、弱く帯電したまたは非イオン界面活性剤は、それらが分散効果を提供する限り、使用することができる。

【0119】

好ましい実施形態では、界面活性剤分子は、グラファイトコアを形成するグラファイト粒子の表面に付着する。理論に束縛されることを望まないが、この付着は疎水性相互作用によって起こり、正味の正または負の電荷をグラファイト粒子に提供すると考えられている。好ましくは、界面活性剤は、それらに付着する粒子が正味の負の電荷を有する場合、正に帯電した表面を炭素粒子に提供する。好ましくは、カチオン性界面活性剤を含有する溶液が調製され、グラファイト粒子と混合される。

【0120】

界面活性剤を使用して、電気化学的活性粒子および／または伝導性粒子の分散を助けることができる。そのような実施形態では、界面活性剤を電気化学的活性粒子および／または伝導性粒子に加え、混合して懸濁液を形成することができる。したがって、電気化学的活性粒子および／または伝導性粒子への界面活性剤の会合により、粒子間に分散効果が生じ

、シリコン粒子、半金属粒子、および／または伝導性粒子の十分に分散した懸濁液が得られる。そして、それにより、粒子の凝集を低減、またはより好ましくは防止する。界面活性剤はまた、粒子の電荷極性および／または電荷の大きさを変化させて、コア材料または先行する層（例えば、グラフェン）の表面への静電引力を可能にするかまたは促進するために使用され得る。

【0121】

界面活性剤を使用して、グラフェン層の分散を助けることもできる。そのような実施形態では、界面活性剤を界面活性剤溶液に加えて混合することができる。会合したがって、界面活性剤のグラフェン粒子への会合により、粒子間に分散効果が生じ、グラフェン粒子の十分に分散した溶液が得られ、それにより、粒子の凝集が低減、またはより好ましくは防止される。界面活性剤はまた、コア材料の表面または単層もしくは多層複合材料（例えば、1つまたは複数の電気化学的活性および／または伝導性ナノ粒子層を有するコア粒子）の表面への静電引力を可能にするかまたは容易にするために、グラフェン粒子の電荷の極性および／または電荷の大きさを変更するために使用され得る。本発明の一態様では、界面活性剤によるさまざまな成分の会合、分散、および付着は、成分のゼータ電位を調整するためにpHを変更することによって、影響または制御され得る。

【0122】

両性界面活性剤

【0123】

アノード組成物の調製に使用される界面活性剤は、両性であり得る。適切な両性界面活性剤の例には、アンモニウム、またはアルキルアンホカルボキシグリシネートおよびアルキルアンホカルボキシプロピオネート、アンフォジプロピオン酸アルキル、アンフォニ酢酸アルキル、両性アルキルグリコ酸、両性プロピオン酸アルキル、イミノプロピオン酸アルキル、イミノジプロピオン酸アルキル、アンホプロピルスルホン酸アルキルの置換アンモニウム塩が含まれる。具体的な例は、ココアンホアセテート、ココアンホプロピオネート、ココアンホジアセテート、ラウロアンホアセテート、ラウロアンホジアセテート、ラウロアンホジプロピオネート、ラウロアンホジアセテート、ココアンホプロピルスルホナート、カプロアンホジアセテート、カプロアンホアセテート、カプロアンホジアンホアセテートおよびステアロアセテートである。

【0124】

アニオン性界面活性剤

【0125】

好ましいアニオン性界面活性剤には、アルキルスルホナート、アルキルベンゼンスルホナート、アルファオレフィンスルホナート、パラフィンスルホナート、およびアルキルエステルスルホナートなどのスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルアルコキシ硫酸塩、アルキルアルコキシ化硫酸塩などの硫酸塩、リン酸モノアルキルおよびリン酸ジアルキルなどのリン酸塩、ホスホン酸塩、脂肪酸、アルキルアルコキシカルボキシレート、サルコシネート、イセチオネート、タウレートなどのカルボン酸塩が含まれるが、これらに限定されない。カルボン酸塩の具体例は、オレイン酸ナトリウム、ココイルイセチオン酸ナトリウム、ナトリウムメチルオレイルタウレート、ラウレスカルボン酸ナトリウム、トリデセスカルボン酸ナトリウム、ラウリルサルコシン酸ナトリウム、ラウロイルサルコシン、およびココイルサルコシンである。硫酸塩の具体例としては、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウレス硫酸ナトリウム、トリデセス硫酸ナトリウム、トリデシル硫酸ナトリウム、コシル硫酸ナトリウム、ラウリン酸モノグリセリド硫酸ナトリウムが挙げられる。

【0126】

適切なスルホン酸塩界面活性剤は、アルキルスルホナート、アリールスルホナート、モノアルキルおよびジアルキルスルホスクシナート、およびモノアルキルおよびジアルキルスルホスクシナメートを含むが、これらに限定されない。各アルキル基は独立して約2～20個の炭素を含み、各アルキル基あたり、エチレンオキシドの最大約8単位、好ましくは

10

20

30

40

50

最大約 6 単位、平均で例えば 2、3、または 4 単位でエトキシ化することができる。アルキルおよびアリアルスルホナートの実例は、トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (STBS) およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS) である。

【0127】

スルホスクシナートの例示的な例は、ジメチコンコポリオールスルホスクシナート、ジアミルスルホスクシナート、ジカプリルスルホスクシナート、ジシクロヘキシルスルホスクシナート、ジヘプチルスルホスクシナート、ジヘキシルスルホスクシナート、ジイソブチルスルホスクシナート、ジオクチルスルホスクシナート、C12-15パレススルホスクシナート、セテアリルスルホスクシナート、ココポリグルコーススルホスクシナート、ココイルブチルグルセト-10スルホスクシナート、デセス-5スルホスクシナート、デセス-6スルホスクシナート、ジヒドロキシエチルスルホスクシニルウンデシレネート、水素化綿実グリセリドスルホスクシナート、イソデシルスルホスクシナート、イソステアリルスルホスクシナート、ラネス-5スルホスクシナート、ラウレススルホスクシナート、ラウレス-12スルホスクシナート、ラウレス-6スルホスクシナート、ラウレス-9スルホスクシナート、ラウリルスルホスクシナート、ノノキシノール-10スルホスクシナート、オレス-3スルホスクシナート、オレイルスルホスクシナート、PEG-10ラウリルシトレートスルホスクシナート、シトセレス-14スルホスクシナート、ステアリルスルホスクシナート、獣脂、トリデシルスルホスクシナート、ジトリデシルスルホスクシナート、ビスグリコールリシノスルホスクシナート、ジ(1,3-ジメチルブチル)スルホスクシナート、およびシリコンコポリオールスルホスクシナートを含むが、これらに限定されない。

【0128】

スルホスクシナメートの例は、ラウラミドMEAスルホスクシナート、オレアミドPEG-2スルホスクシナート、コカミドMIPA-スルホスクシナート、コカミドPEG-3スルホスクシナート、イソステアラミドMEA-スルホスクシナート、イソステアラミドMIPA-スルホスクシナート、ラウラミドMEA-スルホスクシナート、ラウラミドPEG-2スルホスクシナート、ラウラミドPEG-5スルホスクシナート、ミリスタミドMEA-スルホスクシナート、オレアミドMEA-スルホスクシナート、オレアミドPIPA-スルホスクシナート、オレアミドPEG-2スルホスクシナート、パルミタミドPEG-2スルホスクシナート、パルミトレイミドPEG-2スルホスクシナート、PEG-4コカミドMIPA-スルホスクシナート、リシノールアミドMEA-スルホスクシナート、ステアラミドMEA-スルホスクシナート、ステアリルスルホスクシナメート、タラミドMEA-スルホスクシナート、獣脂スルホスクシナメート、タロウアミドMEA-スルホスクシナート、ウンデシルアミドMEA-スルホスクシナート、ウンデシルアミドPEG-2スルホスクシナート、小麦ゲルマミドMEA-スルホスクシナート、および小麦ゲルマミドPEG-2スルホスクシナートを含むが、これらに限定されない。

【0129】

市販のスルホン酸塩のいくつかの例は、AEROSOL (登録商標) OT-S、AEROSOL (登録商標) OT-MSO、AEROSOL (登録商標) TR70% (Cytec Inc.、ウエストパターソン、ニュージャージー州)、NaSulCA-HT3 (King Industries、ノーウォーク、コネチカット州)、およびC500 (Crompton Co.、ウエストヒル、オンタリオ州、カナダ) である。AEROSOL (登録商標) OT-Sは、石油留分中のジオクチルスルホスクシナートナトリウムである。AEROSOL (登録商標) OT-MSOには、ジオクチルスルホスクシナートナトリウムも含まれている。AEROSOL (登録商標) TR70%は、エタノールと水を混合したビストリデシルスルホスクシナートナトリウムである。NaSulCA-HT3は、カルシウムジニルナフタレンスルホナート/カルボキシレート複合体である。C500は、油溶性のスルホン酸カルシウムである。

【0130】

アルキルまたはアルキル基は、直鎖アルキル基 (例えば、メチル、エチル、プロピル、ブ

10

20

30

40

50

チル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルなど)、環状アルキル基(またはシクロアルキルまたは脂環式または炭素環式基)(例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルなど)、分岐鎖アルキル基(例えば、イソプロピル、*tert*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチルなど)、およびアルキル置換アルキル基(例えば、アルキル置換シクロアルキル基およびシクロアルキル置換アルキル基)を含む、1つまたは複数の炭素原子を有する飽和炭化水素を指す。

【0131】

アルキルは、非置換アルキルおよび置換アルキルの両方を含み得る。置換アルキルは、炭化水素骨格の1つまたは複数の炭素上の1つまたは複数の水素を置換する置換基を有するアルキル基を指す。そのような置換基には、アルケニル、アルキニル、ハロゲノ、ヒドロキシル、アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、アルコキシカルボニルオキシ、アリールオキシ、アリールオキシカルボニルオキシ、カルボキシレート、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、アルキルチオカルボニル、アルコキシシル、リン酸塩、ホスホナト、ホスフィナト、シアノ、アミノ(アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノおよびアルキルアリールアミノを含む)、アシルアミノ(アルキルカルボニルアミノ、アリールカルボニルアミノ、カルバモイルおよびウレイドを含む)、イミノ、スルフヒドリル、アルキルチオ、アリールチオ、チオカルボキシレート、硫酸塩、アルキルスルフィニル、スルホン酸塩、スルファモイル、スルホンアミド、ニトロ、トリフルオロメチル、シアノ、アジド、複素環式、アルキルアリールまたは芳香族(ヘテロ芳香族を含む)基が含まれる。

【0132】

一部の実施形態では、置換アルキルは、複素環基を含むことができる。複素環基には、環内の1つまたは複数の炭素原子が、炭素以外の元素、例えば、窒素、硫黄または酸素である炭素環式基に類似した閉環構造が含まれる。複素環基は、飽和または不飽和であり得る。例示的な複素環基には、アジリジン、エチレンオキシド(エポキシド、オキシラン)、チラン(エピスルフィド)、ジオキシラン、アゼチジン、オキセタン、チエタン、ジオキセタン、ジチエタン、ジチエト、アゾリジン、ピロリジン、ピロリン、オキサラン、ジヒドロフランおよびフランが含まれる。

【0133】

アニオン性界面活性剤の場合、対イオンは通常ナトリウムであるが、代わりに、カリウム、リチウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、アミン(第一級、第二級、第三級または第四級)または他の有機塩基であり得る。例示的なアミンには、イソプロピルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、およびトリエタノールアミンが含まれる。上記のカチオンの混合物も使用できる。

【0134】

カチオン性界面活性剤

【0135】

好ましいカチオン性界面活性剤には、ピリジニウム含有化合物、および第一級、第二級、第三級または第四級の有機アミンが含まれるが、これらに限定されない。カチオン性界面活性剤の場合、対イオンは、例えば、塩化物、臭化物、メトサルフェート、エトサルフェート、乳酸塩、サッカリン酸塩、酢酸塩およびリン酸塩であり得る。カチオン性アミンの例には、ポリエトキシ化オレイル/ステアリルアミン、エトキシ化獣脂アミン、ココアルキルアミン、オレイルアミンおよび獣脂アルキルアミン、ならびにそれらの混合物が含まれる。

【0136】

単一の長いアルキル基を持つ第四級アミンの例は、臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)、臭化ベンジルドデシルジメチルアンモニウム(Bddabr)、塩化ベンジルドデシルヘキサデシルアンモニウム(Bdhac1)、臭化ドデシルトリメチルアンモ

10

20

30

40

50

ニウム、ミリスチルトリメチルアンモニウムブロミド、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、オレイルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェート（別名ココトリモニウムメトサルフェート）、セチルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムリン酸二水素、塩化バススアミドプロピルコニウム、塩化ココトリモニウム、塩化ジステアリルジモニウム、小麦胚芽－アミドプロパルコニウム塩化物、ステアリルオクチジモニウムメトサルフェート、イソステアラミノプロパルコニウムクロリド、ジヒドロキシプロピル PEG－5 リノールアンモニウムクロリド、PEG－2 塩化ステアリン酸アンモニウム、塩化ベントリモニウム、ジセチルジモニウムクロリド、獣脂トリモニウムクロリド、およびベヘナミドプロピルエチルジモニウムエトサルフェートである。

10

【0137】

2つの長いアルキル基を持つ第四級アミンの例は、臭化ジドデシルジメチルアンモニウム（DDAB）、ジステアリルジモニウムクロリド、ジセチルジモニウムクロリド、ステアリルオクチルジモニウムメトサルフェート、二水素化パルモイルエチルヒドロキシエチルモニウムメトサルフェート、ジパルミトイルエチルヒドロキシエチルモニウムメトサルフェート、ジオレオイルエチルヒドロキシエチルモニウムメトサルフェート、およびヒドロキシプロピルビスステアリルジモニウムクロリドである。

【0138】

イミダゾリン誘導体の第四級アンモニウム化合物としては、例えば、塩化イソステアリルベンジルイミドニウム、塩化ココイルベンジルヒドロキシエチルイミダゾリニウム、ココイルヒドロキシエチルイミダゾリニウム PG－クロリドホスフェート、およびステアリルヒドロキシエチルイミドニウムクロライドが挙げられる。塩化ドデシルピリジニウム、塩酸アンプロリウム（AH）、および塩酸ベンゼトニウム（BH）などの他の複素環式第四級アンモニウム化合物も使用できる。

20

【0139】

両性イオン界面活性剤

【0140】

アノード組成物の調製に使用される界面活性剤は、両性イオン性であり得、同じ分子上に形式的な正電荷および負電荷の両方を有する。正電荷基は、第四級アンモニウム、ホスホニウム、またはスルホニウムであり得、一方、負電荷基は、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸塩、リン酸塩、またはホスホン酸塩であり得る。他の種類の界面活性剤と同様に、疎水性部分は、約8～18炭素原子の1つまたは複数の長い、直線、環状、または分岐の脂肪族鎖を含むことができる。両性イオン界面活性剤の具体例には、ココジメチルカルボキシメチルベタイン、ラウリルジメチルカルボキシメチルベタイン、ラウリルジメチルアルファ－カルボキシエチルベタイン、セチルジメチルカルボキシメチルベタイン、ラウリルビス－（2－ヒドロキシエチル）カルボキシメチルベタイン、ステアリルビス－（2－ヒドロキシプロピル）カルボキシメチルベタイン、オレイルジメチルγ－カルボキシプロピルベタイン、およびラウリルビス－（2－ヒドロキシプロピル）アルファカルボキシエチルベタイン、アミドプロピルベタインのようなアルキルベタイン、およびココジメチルスルホプロピルベタイン、ステアリジメチルスルホプロピルベタイン、ラウリルジメチルスルホエチルベタイン、ラウリルビス－（2－ヒドロキシエチル）スルホプロピルベタイン、およびアルキルアミドプロピルヒドロキシルタインのようなアルキルスルタインが含まれる。

30

【0141】

方法および組成物において、界面活性剤は、懸濁液中の固形分の重量パーセントとして組成物に添加される。一実施形態では、界面活性剤は、界面活性剤によって分散および付着される粒子の重量の約0.01重量%～10重量%の量で存在する。別の実施形態では、界面活性剤は、粒子の重量の約0.1重量%～5重量%の量で存在する。さらに別の実施形態では、界面活性剤は、粒子の重量の約0.5重量%～3重量%の量で加えられる。方法の一態様では、過剰な界面活性剤は、存在する場合、粒子を付着させるのに必要な最小

40

50

限の量だけがアノード組成物中にあり、好ましくは1つまたは複数の粒子の表面にしっかりと付着する界面活性剤分子のみが残るように、ほとんどが洗浄および／またはすすぎ洗いされる。したがって、アノード組成物では、過剰な界面活性剤をすすぎ、場合によりアノード組成物を乾燥させた後、アノード組成物は、界面活性剤の約1重量%未満、好ましくは約0.5重量%未満、より好ましくは約0.1重量%未満、最も好ましくは約0.05重量%未満を含む。

【0142】

すすぎおよび濾過に加えて、またはその代わりとして、界面活性剤は、粒子層を組み立てた後、高温の不活性雰囲気下で熱処理を適用することによって分解または炭化することができる。温度範囲は、そのほとんどが、約200℃～約500℃の範囲になる複合材料中の界面活性剤の分解温度によって決まる。より高い温度を適用して、炭素のグラファイト化の程度を改善することができる。アノード組成物が熱処理される実施形態では、それは、好ましくは、少なくとも約1分、10分、15分、20分、30分、45分、60分、90分、2時間、3時間、6時間、12時間、または約24時間熱処理される。好ましい実施形態では、アノード組成物は、約1分～約2時間、より好ましくは約10分～約90分間、さらにより好ましくは約15分～約60分間熱処理される。有利なことに、電極材料の上に結果として得られる炭素層は、電極の伝導性を改善し、取り付けられた材料の結合強度を高め、シリコン、グラファイト、および／または他の電気化学的活性粒子上のSEI層の品質を高めることもできる。粒子上の炭素層の厚さは、界面活性剤の量によって制御できる。クエン酸、ピッチ、グルコースおよび他の糖を含むがこれらに限定されない他のタイプの炭素前駆体を添加して、炭素含有量をさらに増加させることもできる。

【0143】

pH

【0144】

例えばゼータ電位によって測定される粒子表面の電荷特性は、pH値に大きく依存することができる。したがって、pHの調整は、ゼータ電位に影響を及ぼし、それにより、電気化学的活性粒子および／または電子伝導性粒子の分散および付着、ならびに界面活性剤特性を促進または可能にすることができる。一実施形態では、界面活性剤が正味の負の電荷を持っている場合、粒子懸濁液流体（例えば、グラフェン懸濁液、グラファイト懸濁液、シリコン懸濁液）のいずれかのpHは、約2.0、2.1、2.2、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4.0、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、5.0、5.1、5.2、5.3、5.4、5.5、5.6、5.7、5.8、5.9、6.0、6.1、6.2、6.3、6.4、または6.5より大きい。別の実施形態では、界面活性剤が正味の正電荷を持つ場合、粒子懸濁液流体のpHは約10、9.9、9.8、9.7、9.6、9.5、9.4、9.3、9.2、9.1、9.0、8.9、8.8、8.7、8.6、8.5、8.4、8.3、8.2、8.1、8.0、7.9、7.8、7.7、7.6、7.5、7.4、7.3、7.2、7.1、7.0、6.9、6.8、6.7、6.6、6.5、6.4、6.3、6.2、6.1、6.0、5.9、または5.8未満である。グラファイトを含む好ましい実施形態では、pHは6未満である。シリコンを含む好ましい実施形態では、pHは約4より大きく、約7より小さい。

【0145】

いくつかの実施形態では、界面活性剤ならびに電気化学的活性粒子および／または電子伝導性粒子を含む懸濁液、およびそれを調製する方法、電気化学的活性粒子および伝導性粒子は、電気化学的活性粒子および／または伝導性粒子が中性の表面電荷を示す、電気化学的活性粒子および／または伝導性粒子を含む流体のpH値を指す、等電点（ $i e p$ ）を有する。したがって、使用する成分に応じて、アルカリ性または酸性のバッファーを使用して、電荷がゼロになるまで、または電荷の強度を高めるために、または電荷の極性を変更するために、pHを操作できる。好ましい方法によれば、pHに基づく成分のこの操作お

よび／または選択は、界面活性剤の存在の有無にかかわらず、懸濁液中の電気化学的活性粒子および／または伝導性粒子の正または負の電荷を増加させるように行われる。したがって、pHを使用して、各層で使用される懸濁液成分の電荷特性を操作することができる。同様に、成分（例えば、界面活性剤、電気化学的活性粒子種、および／または電子伝導性粒子種）は、特定のpHに基づいて選択して、各層の成分の所望の電荷特性を提供することができる。

【0146】

添加される成分または所望のpHに基づいて、本発明の範囲から逸脱することなく、本発明のさまざまな実施形態について、pH範囲および i_{ep} を変えることができる。例えば、シリコン粒子およびナノ粒子は、粒子表面の化学的性質および懸濁液媒体の詳細によって影響を受ける、少なくとも1～5のpH範囲で i_{ep} を有することがあり得る。 i_{ep} が、例えば、約3.5であるシリコンが採用されている実施形態において、負のゼータ電位が必要な場合、pHは3.5よりも大幅に高く、好ましくは少なくともシリコンを正に帯電した表面へ積層することを含むステップに対して4から7の範囲にあるべきである。

【0147】

高い正の表面電荷が望まれる場合、グラファイトを含む好ましい実施形態では、図21（実施例10）に示すように、脱イオン水中のグラファイト含有量あたりの3.5重量%のカチオン性界面活性剤である、臭化ベンジルドデシルジメチルアンモニウム（BddaBr）を有するグラファイトコア粒子（YF3）の正電荷は、より高いpH値で減少するので、pHは6未満であり得る。また、BddaBr界面活性剤がない場合、このグラファイト懸濁液のゼータ電位は、pH3でわずかに正になり、より高いpH値ですぐに強く負になることも観察できる。高い負の電荷が望ましいシリコンを含む好ましい実施形態では、pHは約4より大きく約7より小さい。図22（実施例10）に見られるように、脱イオン水中のSi懸濁液の負の電荷の大きさは、pH範囲3から4.5で急速に減少し、シリコン含有量あたり、20重量%のアニオン性界面活性剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（NaDDBS）を含む懸濁液は、このpH領域でさらに高い負の電荷を持つ傾向がある。懸濁液媒体が100%エタノールである図23（実施例10）に見られるように、懸濁液媒体の変更は、pHの関数としてのゼータ電位の変化に影響を与えることができる。後者の場合、負のゼータ電位を最大にするために、 $pH > 6$ が好ましいことは明らかである。

【0148】

特定の混合ステップの間、組み合わされた粒子を有するアノード組成物を形成する混合懸濁液は、約2～約11、好ましくは約2～約9、より好ましくは約3～約8、最も好ましくは約4～約7のpHを有することができる。

【0149】

オプションの成分

【0150】

アノード組成物、アノード組成物を調製する方法、およびアノード組成物を含む電池は、他の所望の化学的および物理的特性および特徴を提供するために1つまたは複数の他の任意の成分を含み得る。以下で別々に議論される任意の成分に加えて、染料および空気放出剤などの多くの他の既知のタイプの任意の成分もまた、本組成物に含まれ得る。一般に、任意の成分は、組成物の性能特性および特性を向上させるのに十分な少量で組成物中に使用される。したがって、量は、組成物の意図される用途および特性に応じて変動する。いくつかの実施形態では、成分は配合物に含まれていてもよいが、最終組成物にほとんどまたはまったく残っていない状態で、製造プロセスで本質的に洗い落とされる。

【0151】

適切な任意成分には、接着促進剤、酸化防止剤、緩衝剤、腐食防止剤、染料、顔料、電解質、電解質、伝導助剤、ホスト材料、スケール防止剤、シール膨潤剤、溶剤、安定剤、および増粘剤が含まれるが、これらに限定されない。

【0152】

接着促進剤および硬化促進剤

【0153】

アノード組成物、アノード組成物を調製する方法、およびアノード組成物を含む電池は、1つまたは複数の接着促進剤および硬化促進剤を含むことができる。接着促進剤および硬化促進剤は、ガラス、金属、シリコンウェーハ、アモルファスシリコン、プラスチックなどの基板への硬度と接着力を高める。接着促進剤の例には、Pd、Mg、W、Ni、Cr、Bi、B、Sn、In、およびPtの金属錯体が含まれる。

【0154】

酸化防止剤

【0155】

アノード組成物、アノード組成物を調製する方法、およびアノード組成物を含む電池は、1つまたは複数の酸化防止剤を含むことができる。酸化防止剤の例には、フェノール系酸化防止剤、芳香族アミン酸化防止剤、硫化フェノール系酸化防止剤、および有機リン酸塩が含まれる。例としては、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、第三級ブチル化フェノールの液体混合物、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、混合メチレン架橋ポリアルキルフェノール、4,4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、4-イソプロピルアミノジフェニルアミン、フェニル-アルファ-ナフチルアミン、およびフェニル-ベータ-ナフチルアミンを含む。

【0156】

結合剤

【0157】

アノード組成物、アノード組成物を調製する方法、およびアノード組成物を含む電池は、それらを、独立していても、銅フォイルなどの集電体に堆積されていてもよいフィルムおよび／または膜に形成することを可能にするかまたは容易にするために電極に組み込むのに適した1つまたは複数の結合剤を任意に含むことができる。後者の場合、結合剤は、好ましくは、集電体にいくらかの有意な接着を提供する。膜は、選択的なバリア特性または選択的な輸送特性を提供するが、フィルムは、多孔性および／または可撓性である場合もない場合もある、単に薄い連続した基板である。本電極組成物は、電解質の取り込みを促進するように設計されているため、フィルムまたは膜として調製することができる。好ましくは、結合剤は電気化学的に安定であり、イオンの輸送を促進する。

【0158】

結合剤は、電子伝導性または電子的に非伝導性であり得る。例は、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリアクリル酸(PAA)、完全または部分的に中和されたPAA、他のポリマーとの架橋PAA(PVA、CMC、ジアリルエーテル、カテコール、アラビアゴムなど)、リチウム化PAA、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリアルギン酸塩、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリフルオレン、パーフルオロスルホン酸ポリマー、ポリエチレンイミン、ポリ(アクリロニトリル-co-アクリルアミド)、ポリスチレンブタジエンゴム(SBR)およびポリ-1,3-ブタジエン、およびそれらの組み合わせを含むが、これらに限定されない。

【0159】

上記のように、いくつかの実施形態では、例えばカーボンナノ粒子を含む電子伝導性ナノ粒子を結合剤に組み込んで、典型的には電子絶縁性である結合剤材料の電気伝導率を高めることができる。

【0160】

いくつかの実施形態では、ポリマー結合剤は、不活性雰囲気中(N₂やArガス雰囲気など)で部分的／完全に炭化され、電極に特定の種類の炭素を形成することができ得る。これにより、電極の電子伝導性が向上し、活性材料が電極と直接接触するのを防ぐ。

10

20

30

40

50

【0161】

アノード組成物のいくつかの実施形態では、結合剤は、アノード材料（集電体フォイル、ハウジング、セパレーター、電解質を含まない）の約0.5重量%～35重量%を構成する。アノード組成物のいくつかの実施形態では、結合剤は、アノードの約0.5重量%～30重量%を構成する。さらに別の実施形態では、結合剤は、アノードの約1重量%～25重量%、さらにより好ましくは約1.5重量%～約20重量%、さらにより好ましくは約1.75重量%～約15重量%、最も好ましくは約2重量%および約10重量%を構成する。

【0162】

緩衝剤

【0163】

アノード組成物、アノード組成物を調製する方法、およびアノード組成物を含む電池は、1つまたは複数の緩衝剤を含むことができる。緩衝剤は、既知のまたは通常使用されている緩衝剤から選択できる。選択された緩衝剤は、耐食性と緩衝特性の両方を示すことができる。安息香酸塩、ホウ酸塩、およびリン酸塩などの特定の製剤は、緩衝および防食の両方の利点を提供することができる。さらに、塩基を使用して、組成物のpH値を調整することができる。塩基の例示的な例には、一般に知られており、使用されている塩基、例えば、KOH、NaOH、NaHCO₃、K₂CO₃、およびNa₂CO₃などの無機塩基が含まれる。さらに、酸を使用して、組成物のpH値を調整することができる。使用することができる酸の例示的な例には、一般に知られ、使用されている酸、例えば、リンゴ酸、クエン酸、乳酸、グリコール酸、およびそれらの混合物などの α -ヒドロキシ酸を含むがこれに限定されない有機酸、およびホウ酸、臭化水素酸、塩酸、フッ化水素酸、硝酸、過塩素酸、リン酸、硫酸などの鉱酸を含むがこれに限定されない無機酸、が含まれる。

【0164】

伝導助剤

【0165】

アノード組成物、アノード組成物を調製する方法、およびアノード組成物を含む電池はまた、伝導助剤を含むことができる。電気伝導性をさらに高めるための追加の薬剤を配合物に含めることができ、例えば、結合剤とともに導入することができる。これらの伝導助剤は、アセチレンカーボンプラック粒子、多層および／または単層カーボンナノチューブ、多孔質炭素、グラファイト粒子、および／または単層または多層グラフェン粒子／小板／シートを含み得るが、これらに限定されない。

【0166】

腐食防止剤

【0167】

アノード組成物、アノード組成物を調製する方法、およびアノード組成物を含む電池は、有機または無機添加剤のいずれかであり得る1つまたは複数の腐食防止剤を含み得る。有機腐食防止剤の例には、マレイン酸などの短い脂肪族ジカルボン酸、コハク酸、およびアジピン酸、ベンゾトリアゾール、トリトリアゾールなどのトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾールなどのチアゾール、2-メルカプト-5-ヒドロカルビルチオ-1,3,4-チアジアゾール、2-メルカプト-5-ヒドロカルビルジチオ-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス（ヒドロカルビルチオ）-1,3,4-などのチアジアゾールチアジアゾール、および2,5-（ビス）ヒドロカルビルジチオ-1,3,4-チアジアゾールなどのチアジアゾール、スルホン酸塩、およびイミダゾリンが含まれる。有機腐食防止剤のさらなる例には、トール油脂肪酸、オレイン酸、またはリノール酸から生成されるものなどの二量体および三量体の酸、テトラプロペニルコハク酸、テトラプロペニルコハク酸、テトラデセニルコハク酸、テトラデセニルコハク酸、ヘキサデセニルコハク酸、ヘキサデセニルコハク酸などのアルケニルコハク酸およびアルケニルコハク酸無水物腐食防止剤、ポリグリコールなどのアルコールを有するアルケニル基に8～24個の炭素原子を有するアルケニルコハク酸の半エステルが含まれる。他の腐食防止剤にはエーテルアミン

10

20

30

40

50

、酸性リン酸塩、アミン、エトキシ化アミン、エトキシ化フェノール、エトキシ化アルコールなどのポリエトキシ化化合物、イミダゾリン、アミノコハク酸、またはその誘導体が含まれる。無機添加剤には、ホウ酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、およびモリブデン酸塩が含まれる。

【0168】

銅腐食防止剤

【0169】

アノード組成物、アノード組成物を調製する方法、およびアノード組成物を含む電池は、場合により、銅腐食防止剤を含むことができる。本組成物に含めることができる銅腐食防止剤の例には、2-メルカプトベンゾチアゾールなどのチアゾール、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、オクチルトリアゾール、デシルトリアゾール、ドデシルトリアゾールなどのトリアゾール類、2-メルカプト-5-ヒドロカルビルチオ-1,3,4-チアジアゾール、2-メルカプト-5-ヒドロカルビルジチオ-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(ヒドロカルビルチオ)-1,3,4-チアジアゾール、および2,5-(ビス(ヒドロカルビルジチオ)-1,3,4-チアジアゾールなどのチアジアゾールが含まれる。

【0170】

電解質

【0171】

アノード、アノード組成物、アノード組成物の調製方法、およびアノード組成物を含む電池は、電解質を含むことができる。電解質は、機能する電池に一般的に必要な4つの主要コンポーネント(カソード、アノード、セパレーター、電解質)の1つである。市販または現在使用されている液体電解質は、電極との使用に適している。好ましい電解質としては、リチウムイオン電解質、ナトリウムイオン電解質、およびカリウムイオン電解質が挙げられるが、これらに限定されない。非水性電解質、水溶液、イオン液体、ポリマー電解質(固体状態およびゲル状態)、およびハイブリッド電解質を含む、異なるクラスの電解質を使用することができる。一実施形態では、電解質はさらに伝導助剤を含むことができる。

【0172】

電池の性能と安全性の問題は、使用する電解質の特性によって影響を受けることがあり得る。好ましい電解質は、液体電解質、固体電解質、イオン液体ベースの電極、またはそれらの混合物であり得る。好ましい実施形態では、電解質は、電解質添加剤をさらに含むことができる。電解質添加剤は、いくつかの実施形態において、電解質の性能を改善することができる。

【0173】

好ましい電解質は、伝導性リチウム塩を含む。好ましいリチウム塩には、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)、リチウムビス(パーフルオロエタンスルホニル)イミド(LiBETI)、テトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF₄)、ヘキサフルオロヒ酸リチウム(LiAsF₆)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiSO₃CF₃)、リチウムジフルオロ(スルファト)ボレート(LiBF₂SO₄)、リチウムジシアナミド(LDCA)、テトラシアノホウ酸リチウム(LiB(CN)₄)が含まれるが、これらに限定されない。

【0174】

好ましい実施形態では、電解質は溶媒を含む。好ましい溶媒は、炭酸エチレン(EC)、炭酸ジエチル(DEC)、炭酸エチルメチル(EMC)、炭酸ジメチル(DMC)、炭酸プロピレン(PC)、エチルメチルスルホン(EMS)、テトラメチレンスルホン(TMS)、ブチルスルホン(BS)、エチルビニルスルホン(EVS)、1-フルオロ-2-(メチルスルホニル)ベンゼン(FS)、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテ

10

20

30

40

50

トラヒドロフラン（Me-THF）、γ-ブチロラクトン（GBL）を含むが、これらに限定されない。

【0175】

液体電解質を含む電池の実施形態では、液体電解質は、好ましくは、単一の非水性溶媒または非水性溶媒の混合物に溶解された1つまたは複数のリチウム塩を含む。このような塩には、上記のリチウム塩が含まれ得るが、これらに限定されない。さらに、液体電解質に適した液体には、上記の溶媒が含まれ得るが、これらに限定されない。

【0176】

好ましい電解質は、アジポニトリル、アリルメチルスルホン、tert-アミルベンゼン、酢酸カドミウム（II）無水物、1,4-ジ-tert-ブチル-2,5-ビス（2-メトキシエトキシ）ベンゼン、炭酸ジエチル、亜硫酸ジエチル、炭酸ジメチル、炭酸エチレン、亜硫酸エチレン、炭酸エチルメチル、炭酸フルオロエチレン、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、リチウムアルミニウムチタンリン酸、リチウムビス（オキサラト）ボレート、ヘキサフルオロヒ酸リチウム（V）、六フッ化リン酸リチウム（電池グレード）、炭酸エチルメチル中の六フッ化リン酸リチウム溶液（電池グレード）、炭酸ジメチル中のヘキサフルオロリン酸リチウム溶液（電池グレード）、炭酸プロピレン中の六フッ化リン酸リチウム溶液（電池グレード）、過塩素酸リチウム（電池グレード）、リン酸リチウム-塩基性（溶液中）、テトラクロロアルミン酸リチウム無水物（溶液中）、テトラクロロガレートリチウム無水物（溶液中）、テトラフルオロホウ酸リチウム（溶液中）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、3-メチルスルホニル-1-プロピン、フェニルシクロヘキサン、リン酸、ポリリン酸、1,3-プロパンスルトン、プロピレンカーボネート、1,2-プロピレングリコールサルファイト、プロピレンサルファイト、1,3-プロピレンサルファイト、2-プロピニルメタンスルホナート、炭酸ビニレン、またはそれらの組み合わせまたは混合物を含むが、これらに限定されない。

【0177】

電解質添加剤

【0178】

好ましい実施形態では、電解質は、1つまたは複数の電解質添加剤を含む。好ましい電解質添加剤は、ビニレンカーボネート（VC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、亜硫酸エチレン（ES）、炭酸メチレンエチレン（MEC）、ビニルエチレンカーボネート（VEC）、マレイミド（MI）、2,2-ジメトキシプロパン（DMP）、酢酸ビニル（VA）、アジピン酸ジビニル（DVA）、亜硫酸プロピレン（PyS）、1,3-プロパンスルトン（PS）、ブチルスルトン（BS）、ビニルエチレンサルファイト（VES）、プロブ-1-エン-1,3-スルトン（PES）、メチレンメタンジスルホナート（MMDS）、グルタル酸無水物（GA）、N-（トリフェニルホスホラニリデン）-アニリン（TPPA）、1,3,2-ジオキサチオラン-2,2-ジオキソ（DTD）、フェニルボロン酸エチレングリコールエステル（PBE）、2,4,6-トリビニルシクロトリボロキサン（tVCBO）、3,3,3-トリフルオロプロパン酸エチル（TFPE）、p-トルエンスルホニルイソシアネート（PSTI）、ホウ酸トリエチル（TEB）、トリス（トリメチルシリル）ボレート（TMSB）、トリス（トリメチルシリル）ホスファイト（TMSPi）、トリス（2,2,2-トリフルオロエチル）ホスファイト（TTFPi）、トリス（トリメチルシリル）ホスファイト（TTSPi）、亜リン酸トリエチル（TEPi）、亜リン酸トリフェニル（TPPi）、フェニルビニルスルホン（PVS）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、1,1'-スルホニルジイミダゾール（SDM）、p-トルエンスルホニルイソシアネート（PTSI）、1,3-プロパンスルトン（PSu）、1,3-プロパンジオール環状硫酸塩（PCS）、3,3,3-トリフルオロプロパン酸エチル（TFPE）、ターチオフェン（3THP）、パーフルオロカプリル酸アンモニウム（APC）、リチウムビス（シュウ酸塩）ボレート（LiBOB）、リチウムジフルオロ（オキサラト）-ボレート（LiDFOB）、リチウムテトラフルオ

10

20

30

40

50

ロ（オキサラト）リン酸塩（LTFOP）、リチウムトリス（オキサラト）リン酸塩（LTOP）、金属硝酸塩（例えば、 LiNO_3 、 KNO_3 、 CsNO_3 、 LaNO_3 ）、ジメチルメチルホスホン酸（DMMP）、ジエチルエチルホスホン酸（DEEP）、リン酸トリフェニル（TPP）、リン酸トリ（4-メトキシフェニル）（TMPP）、リン酸クレシルジフェニル（CDP）、リン酸ジフェニルオクチル（DPOF）を含むが、これらに限定されない。

【0179】

スケール防止剤

【0180】

アノード組成物、アノード組成物を調製する方法、およびアノード組成物を含む電池の特定の実施形態は、スケール防止剤を含むことができる。適切なスケール防止剤は、リン酸エステル、ホスフィノカルボキシレート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、スチレン-無水マレイン酸、スルホン酸塩、無水マレイン酸コポリマー、およびアクリレート-スルホン酸コポリマーなどの成分を含む。基本的な構成は、選択的な用途に合わせて調整できる。例えば、硝酸塩とケイ酸塩はアルミニウムを保護する。ホウ酸塩と亜硝酸塩を追加して鉄金属を保護し、ベンゾトリアゾールとトリトリアゾールを追加して銅と真鍮を保護することができる。

10

【0181】

増粘剤

【0182】

アノード組成物、アノード組成物を調製する方法、およびアノード組成物を含む電池の特定の実施形態は、増粘剤を含むことができる。増粘剤の例としては、リチウム、カルシウム、ストロンチウム、ナトリウム、アルミニウム、およびバリウムのシリカゲルおよび脂肪酸石鹸が挙げられ得るが、これらに限定されない。

20

【0183】

アノード組成物を調製する方法

アノード組成物は、電気化学的に活性な特性を有するコアを形成し、シートおよび／または小板の形態のグラフェンナノ粒子の1つまたは複数の層の間に電気化学的に活性なおよび／または伝導性粒子の層を加えることによって調製できる。好ましい実施形態では、コアは、マイクロスケールのグラファイト粒子によって形成される。別の好ましい実施形態では、コアはシリコンである。

30

【0184】

好ましくは、コア粒子は、少なくとも一方向において約400nm～約60μmの平均直径を有する。好ましくは、コア粒子は、少なくとも約500nm、700nm、800nm、900nm、1μm、5μm、10μm、または15μmの平均直径を有する。好ましくは、コアは、約50μm、45μm、40μm、35μmまたは30μm以下の直径を有する。コアは、不規則な形状、2次元構造、または球、棒、円柱、楕円、卵を含むがこれらに限定されない任意の規則的な形状など、任意の特定の形状であることができる。いくつかの実施形態では、コアは、コアを形成するためのより小さな粒子の凝集体であり得る。しかしながら、コアは単一のマイクロスケール粒子であることが好ましい。

40

【0185】

コア粒子は、流体媒体中の懸濁液で調製される。電気化学的活性粒子は、電気化学的活性粒子の懸濁液を形成するために、別個の流体媒体中の懸濁液中で調製される。電子伝導性粒子はまた、別個の流体媒体中の懸濁液中で調製されて、電子伝導性粒子懸濁液を形成する。

【0186】

電気化学的活性粒子または電子伝導性粒子をコア粒子に分散および付着させるには、懸濁液中の電気化学的活性粒子または電子伝導性粒子は、静電引力を提供するために、コア粒子懸濁液中のマイクロ粒子の正味の電荷の極性と反対の極性を有する正味の電荷を持つ、および／または疎水性付着のための電位を持つ、および／または粒子を駆動して所望の組

50

み合わせで集合させることができる他の非共有相互作用を含む、および／または組み合わせられた粒子間の付着を提供するべきである。理論に束縛されることを望まないが、そのような相互作用は、ファンデルワールス相互作用、双極子－双極子相互作用、水素結合、ハロゲン結合、 π 相互作用、およびそれらの組み合わせを含み得るがこれらに限定されないと考えられている。静電引力を提供または強化する場合、組み合わせる懸濁液の電荷極性が逆になるようにするため、および／またはコア粒子と、組み合わせる電気化学的活性粒子または電子伝導性粒子との間の電荷差の大きさを増加させるため、および粒子の分散を助けるため、界面活性剤が、電気化学的に活性なコア粒子懸濁液および／または電子伝導性粒子懸濁液中および／または層状化する電気化学的活性粒子懸濁液において選択され、および混合される。

10

【0187】

好ましくは、界面活性剤および電気化学的活性粒子および／または伝導性粒子が混合される。混合は、任意の適切な方法で行うことができる。混合の好ましい方法は、手動、自動攪拌機、パドルミキサー、超音波処理、攪拌棒、またはそれらの組み合わせを含むが、これらに限定されない。混合は、バッチまたは連続プロセスで行うことができる。混合は、粒子を分散させるために、任意の適切な時間行われ得る。好ましくは、混合は、約2時間未満、より好ましくは約1.5時間未満、さらにより好ましくは約1時間未満、最も好ましくは約30分未満行われる。

【0188】

正または負の電荷を運ぶ電気化学的活性粒子および／または伝導性粒子を含む懸濁液は、反対の電荷を運ぶコア粒子を含む懸濁液と混合することができる。先に示したように、これらの懸濁液の一方または両方は、層化ステップを可能にするかまたは改善するために、正味の負または正味の正電荷を有する界面活性剤を含み得る。任意の界面活性剤（または界面活性剤混合物またはブレンド）を使用して、粒子を流体中および表面上に分散させることができる。好ましくは、界面活性剤（または界面活性剤混合物またはブレンド）は、コアの表面への粒子の分散および引力を改善することができる正味の負または正味の正電荷を有する。好ましい実施形態では、界面活性剤はイオン種を含む。層状化方法にはイオン種が好ましいが、非イオン種を含む他の界面活性剤が、グラフェンを剥離するのに有用であり得る。

20

【0189】

混合は、任意の適切な方法で行うことができる。混合の好ましい方法は、手動、自動攪拌機、パドルミキサー、超音波処理、攪拌棒、またはそれらの組み合わせを含むが、これらに限定されない。混合は、バッチまたは連続プロセスで行うことができる。混合は、粒子を分散させるために、任意の適切な時間行われ得る。コア粒子への電気化学的活性粒子または電子伝導性粒子の付着が成功すると、混合が停止した後も持続する明確な色の変化を伴う場合があり時間の経過とともに、組み合わせられた粒子が容器の底に沈殿する場合がある。付着が起こらなかった場合、混合を停止すると、時間の経過とともに色がはっきりと分離することがある。

30

【0190】

コア粒子の表面への第1のナノ粒子の層の付着は、正味電荷を有する「複合粒子」を生成し、正味電荷は、好ましくは第1のナノ粒子層と同じ極性である。第2のナノ粒子の組成物を複合粒子に付着させて、コア粒子の上に第2の層を作成できる。第2のナノ粒子組成物は、第2のナノ粒子層の正味の電荷が複合粒子の正味の電荷の極性と反対の極性である液体懸濁液中で調製することができる。第2のナノ粒子懸濁液は、第2のナノ粒子懸濁液がコア粒子懸濁液と混合されたのと同様の方法で、複合粒子懸濁液と混合される。同様に、第3のナノ粒子層を、2つのナノ粒子層を含む複合粒子に追加できる。

40

【0191】

1つの好ましい懸濁液は、シートおよび／または小板の形態の界面活性剤と電子伝導性グラフェンナノ粒子との混合物である。グラフェン層の場合、懸濁液は主に界面活性剤とグラフェン粒子を含むことが好ましい。最も好ましい実施形態では、懸濁液は、界面活性剤

50

およびグラフェンナノ粒子から本質的になるか、またはそれらからなる。理論に拘束されることを望まないが、界面活性剤分子は、疎水性相互作用によってグラフェン粒子に付着すると考えられている。この付着は、グラフェン粒子表面に電荷を提供することができる（例えば、使用される界面活性剤に応じてカチオン性またはアニオン性電荷）。グラフェン表面に付着する電気化学的活性粒子が負に帯電している場合、シリコンの場合のように、界面活性剤はグラフェン粒子の表面を正に帯電させるはずである。

【0192】

別の好ましい懸濁液は、電気化学的活性粒子（例えば、これに限定されないが、シリコンを含む）および界面活性剤を含む。いくつかの実施形態では、この懸濁液は、カーボンナノ粒子などの他の伝導性ナノ粒子も含むことができる。好ましいカーボンナノ粒子には、グラファイトナノ粒子またはカーボンプラックナノ粒子が含まれるが、これに限定されない。

10

【0193】

コアおよび／または粒子層の表面の電荷は、ゼータ電位を測定することによって定量化できる。コアと粒子の第1の層は、反対の極性のゼータ電位測定値を有する。つまり、一方は正で、もう一方は負である。ゼータ電位は、動的光散乱と電気泳動で測定できる。ゼータ電位を測定するための好ましい機器は、Malvernから市販されているZetasizer Nanoである。コアと第1の層の逆に帯電したゼータ電位の間に有意差を設計することが好ましい。好ましくは、ゼータ電位差の大きさは、少なくとも6、より好ましくは>12、さらにより好ましくは>25、最も好ましくは>40である。

20

【0194】

最終的なナノ粒子層が追加された後、組成物を濾過して乾燥させることができる。過剰な界面活性剤があれば、それとともに液体を除去するために濾過が行われる。濾過は常に必要わけではないが、推奨される。

【0195】

任意に、組成物は、再懸濁され、次の層を形成するナノ粒子懸濁液と混合される前に、任意の層化ステップの後に濾過および／または乾燥され得る。

【0196】

アノード組成物の条件および初期層は、どのコアが選択されるかによって異なり得る。例えば、グラファイトコアが選択される場合、次の層はグラファイトコアよりも著しく高い充電容量を有する電気化学的活性粒子であることが好ましい。これにより、グラファイトの電子伝導特性を利用しながらアノードの容量を増加させる。しかしながら、コアが、十分な電子伝導性を欠く、高い充電容量の電気化学的活性粒子（例えば、シリコンコア）によって形成される場合、第1の層は好ましくはグラフェンなどの電子伝導性材料を含む。好ましくは、グラフェン層は、電気化学的活性粒子のコアまたは粒子層を覆う。上述のように、電気化学的に活性な大容量粒子の層は、伝導性ナノ粒子を含むこともできる。グラフェン層の上には、電気化学的活性粒子の別の層、その後にグラフェンの別の層などが続き得る。コアが、電子伝導性で電気化学的に活性であるか、電子伝導性が低く電気化学的に活性であるかによって定義されるこれらの2つのアプローチは、図示され、網羅的ではない図3Aから3Cの非限定的な例に示されている。

30

40

【0197】

図3Aは、グラファイトコア、続いてシリコン層、グラフェン層、第2のシリコン層、および第2のグラフェン層を含むアノード組成物の層状化の例示的な概略図を提供する。さらに、シリコンは、例示の目的で、電気化学的活性粒子種の単なる例示である。さらに、電気化学的に伝導性のナノ粒子が、非限定的な例として、ここではシリコンとして表される電気化学的活性粒子に追加することもできる。留意すべきは、そのようなアノード組成物中の粒子の形状は変化し得る。図3Aは単なる例である。

【0198】

開示された方法によるグラファイト上のシリコンの層化による、サイクル安定性ととも高い比容量の実施例が、実施例2について図8、9Aおよび9B、実施例3について図1

50

0A～10D、および実施例8と9について図15Aおよび16Aに示されている。市販のシリコン／グラファイトアノード材料の比較実施例は、実施例4および5について図11～12に提供され、グラファイトのみのベースラインアノードの比較性能は、実施例8について図15Aの曲線(c)に示されている。従来の混合方法によるシリコン／グラファイトアノード材料の比較実施例を、実施例2および6について図8、9A、9Bおよび13に示す。グラフェンとシリコンの追加の層を取り付けることによる（安定したサイクリングの維持とともに）比容量のさらなる増加を、実施例8について図15Aの曲線(a)と実施例9について図16Aと16Bに示す。

【0199】

コアとしてグラファイトを使用して、図1に例示されているような層状構造を実現するための組立てシーケンスは、図3Aに示されている手順に限定されない。別の例示的な積層シーケンスは、それらの組み立てられた層をグラファイトコアに取り付ける前に、シリコン－グラフェン層を事前に組み立てることを含み得る。この積層方法の概略例を図3Bに示す。図3Bに示されているように、組み立てられたシリコン－グラフェン層が正味の負の電荷を持つように、グラフェン（界面活性剤の付着により正電荷を帯びている）を負に帯電したシリコンと組み合わせることができる。次に、シリコン－グラフェン構造を正に帯電したグラファイトと混合して、グラファイトコアを持つ多層シリコン－グラフェン構造を作成できる。次に、図3Bのステップ3に示すように、グラフェンの追加の層を取り付けることができる。さらなる層は、シリコンおよびグラフェンの逐次的な追加によって、および／または事前に組み立てられたシリコン－グラフェン層の取り付けによって構築され得る。留意すべきは、そのようなアノード組成物の形状は変化し得る。図3Bは単なる例である。

【0200】

図3Cは、シリコンコア、続いて電子伝導性グラフェン層、電気化学的活性粒子、または電気化学的活性粒子と電子伝導性粒子の混合物を含む電気化学的活性粒子層を含むアノード組成物の層状化の例示的な概略図を提供する。電気化学的活性粒子は、電気化学的に活性なコアと同じであっても異なってもよく、例えば、この非限定的な例に示されるように、グラファイトとスズのナノ粒子の混合物であり得る。次に、図3Bにも示されているように、第2の電子伝導性グラフェン層を追加し得る。留意すべきは、そのようなアノード組成物中の粒子の形状は変化することができ、図3Bは単なる例示である。

【0201】

シリコンコアを備えた実施形態では、図2の層状構造を実現するための組立てシーケンスは、図3Cに示されているシーケンスに限定されない。例えば、積層シーケンスには、それらの組み立てられた層を図3Bに示した事前組み立てプロセスと同様のシリコンコアに取り付ける前に、外層（例示的な概略図または図3Cではグラフェン、グラファイト、スズ）を事前組み立てすることが含まれる。

【0202】

図3Aに示されるタイプのアノード組成物を形成する方法の好ましい実施形態によれば、シリコンナノ粒子の層は、マイクロサイズのグラファイト粒子の表面に付着することになる。界面活性剤を含まないグラファイト粒子は、カチオン性界面活性剤を含めると、正にシフトさせることができる負のゼータ電位を有することができる。これについては、後の実施例で説明する。実施例10について図17を参照のこと。シリコンナノ粒子のゼータ電位の測定は、これらの粒子に強い負の電荷があることを示している。シリコン粒子のグラファイト表面への引力と付着を可能にするために、ゼータ電位測定によって決定されるように、グラファイトに正味の正電荷を生成するのに十分な量で、水などの液状媒質中で、カチオン性界面活性剤をグラファイト粒子と混合して、グラファイト表面を最初に正にする。好ましくは、測定されたゼータ電位は少なくとも+15mVである。別の容器で、シリコンナノ粒子の懸濁液を調製する。界面活性剤を含まないシリコン粒子は、約-15mVの負のゼータ電位を持つことができる。シリコン粒子の分散をさらに強化し、付着していない粒子の割合を最小化または排除するために、アニオン性界面活性剤を一般的にゼ

10

20

30

40

50

ータ電位の負の値を増加させるシリコン懸濁液に追加することが有益である。シリコンのゼータ電位は、懸濁液のpHを変更したり、分散媒体を変更したりすることで、より負にすることができる。これについては、後の実施例で説明する。例えば、実施例10について図18および22を参照のこと。

【0203】

正に帯電したグラファイト懸濁液は、2つの混合物を組み合わせ攪拌することにより、負に帯電したシリコン懸濁液と混合される。懸濁液中の高度に分散したグラファイトとシリコン粒子の間に強い静電相互作用があるため、シリコンナノ粒子はグラファイト粒子の表面に付着し、ほとんどまたは全てのグラファイト粒子の表面を部分的に覆う。

【0204】

シリコン-グラファイト複合粒子の懸濁液を、濾過および乾燥して、必要に応じて熱処理して、適切な結合剤と混合して集電体に堆積させると、電池の高容量電極材料として使用するのに適する乾燥パウダーを形成することができる。あるいは、シリコン-グラファイト複合粒子の表面を覆う、または部分的に覆うためにグラフェン層を追加する別の層化ステップを可能にすることができるために、シリコン-グラファイト複合粒子を懸濁液状態に保つか、または乾燥させてから液体に再懸濁し得る。さらに別の実施形態では、アノード組成物を濾過した後、すすぎ工程を必要としない熱処理を行うことができる。

【0205】

適切なシリコン充填（好ましくは約6重量%～約15重量%の範囲）でのグラファイトへのシリコン付着の結果、グラファイト-シリコン複合粒子は、液体懸濁液中で正味の負の電荷を持ち、正味の負の電荷は、好ましくは約-5mVより大きく、より好ましくは約-15mVより大きい。

【0206】

グラフェン層を形成するには、グラフェンナノ粒子懸濁液を、カチオン性界面活性剤を含めると、正にシフトし得る強い負のゼータ電位電荷を多くの場合に持ち得る、液状媒質で調製する。これについては、後の実施例で説明する。例えば、実施例10について図19および20を参照のこと。負に帯電したシリコン-グラファイト複合表面へのグラフェン粒子の引力と付着を可能にするために、ゼータ電位測定によって決定されるように、グラフェンに正味の正電荷を生成するために、グラフェン表面は、カチオン性界面活性剤を、グラフェン粒子と水などの液状媒質中で十分な量で混合することによって最初に正になる。

【0207】

正に帯電したグラフェン懸濁液は、2つの混合物を組み合わせ攪拌することにより、負に帯電したシリコン-グラファイト懸濁液と混合される。懸濁液中に高度に分散したシリコン-グラファイト粒子間に強い静電相互作用があるため、グラフェンナノ粒子はシリコン-グラファイト粒子の表面に付着し、シリコン-グラファイト粒子のほとんどまたは全ての表面を部分的に覆い、グラファイト-シリコン-グラフェン複合材料を形成する。

【0208】

次に、電気化学的活性粒子（説明を簡単にするためにこの非限定的な例ではシリコン）の別の層をグラフェン層に追加できる。いくつかの実施形態では、この電気化学的活性粒子の層は、電子伝導性粒子を含み得る。シリコン粒子および任意の電子伝導性粒子は、シリコン懸濁液とそれが混合されるグラファイト-シリコン-グラフェン複合材料懸濁液の間のゼータ電位差を増加させるように選択された界面活性剤を含む流体媒体に懸濁される。混合中、シリコン粒子は分散し、グラファイト-シリコン-グラフェン複合材料に付着する。

【0209】

同様の方法で、第2のグラフェン層をグラファイト-シリコン-グラフェン-シリコン複合材料などに追加することができる。

【0210】

この例示的なアノード組成物を調製する方法によれば、pHは、使用されるpH条件下で電気化学的活性粒子および／または伝導性粒子に高い正味の負の電荷を与えるように制御

10

20

30

40

50

され得る。選択された pH 範囲は、粒子表面の化学的性質と懸濁液媒体に依存するが、脱イオン水中のシリコン粒子の場合、pH は、好ましくは約 3 ～ 約 9、より好ましくは約 3 ～ 約 8、さらに好ましくは約 4 ～ 約 6.5 の範囲である。

【0211】

分散は、分散液を界面活性剤と適切に混合することによっても支援することができる。好ましくは、電気化学的活性粒子および／または伝導性粒子は、それらが炭素粒子コアまたはグラフェン層に導入されると、電気化学的活性粒子および／または伝導性が十分に分散され、凝集されていない方法で表面の多くを覆うように、それらが、炭素粒子コアまたはグラフェン層の表面に引き付けられ、コアまたはグラフェン粒子の表面に付着し、グラフェン層を形成するように、十分に分散される。好ましくは、層を形成する粒子間に十分な空間があり充電および放電サイクルの一部として起こる体積変化中に、隣接する粒子の衝突が最小限に抑えられる。したがって、電気化学的活性粒子および／または伝導性粒子の層は、グラファイトコアの上に、またはグラフェン粒子の層の上に積層することができる。

10

【0212】

一実施形態では、電気化学的活性粒子層はシリコンを含み、炭素粒子コアに接触する前に、シリコン粒子懸濁液にアニオン性界面活性剤を添加することにより、シリコン粒子分散と、炭素粒子コア表面またはグラフェン層表面への引力をさらに増加させることが好ましい。

【0213】

グラフェン層は、界面活性剤を含む流体媒体中にグラフェン粒子の懸濁液を調製することによって適用することができる。グラフェンが好ましいが、グラフェン懸濁液は追加の成分を含むこともできる。再び、界面活性剤は、分散を助けることができる懸濁液中のグラフェン粒子の表面に電荷を提供することができる。その電荷は、第 1 の電気化学的活性粒子層（すなわち、シリコン粒子、金属酸化物粒子、および任意選択で、コアに付着する電子伝導性粒子を含む層）の電荷と反対であるべきである。シリコンまたは他の負に帯電した電気化学的に活性なナノ粒子が使用される場合、第 2 の炭素粒子懸濁液中の界面活性剤は、好ましくはカチオン性界面活性剤を含む。次に、第 2 の電子伝導性粒子懸濁液を、炭素粒子コアおよび第 1 の電気化学的活性粒子層を含む懸濁液に加えることができる。電気化学的に活性なコアと第 1 の電気化学的活性粒子層を含む複合粒子の正味の電荷と反対に帯電し、好ましくはよく分散し、第 2 の電子伝導性粒子懸濁液中の電子伝導性粒子の表面に付着した界面活性剤分子の結果として、電子伝導性粒子は複合粒子に引き付けられ、その上に堆積して電子伝導性粒子層である第 3 の層を形成する。この電子伝導性粒子層は、好ましくは 2 D グラフェン単層、二層、および／または多層シートの形で、コアとこの第 1 の電子伝導性粒子層の間に挟まれているシリコン粒子、半金属酸化物粒子、および／または伝導性粒子のための緩衝ゾーンを作成する。

20

30

【0214】

好ましくは、第 1 の電子伝導性粒子層は、コア材料の表面上に電気化学的に活性なナノ粒子またはサブミクロン粒子の層を完全にまたは部分的に覆うことができるグラフェンシートを含む。好ましくは、グラフェン層は、電気化学的に活性なコアおよび電気化学的に活性な層を含む 2 層複合材料の表面の少なくとも約 20%、または少なくとも約 25%、または少なくとも約 30%、または少なくとも約 35%、または少なくとも約 40%、または少なくとも約 45%、または少なくとも約 50%、または少なくとも約 55%、または少なくとも約 60%、または少なくとも約 65%、または少なくとも約 70%、または少なくとも約 75%、または少なくとも約 80%、または少なくとも約 85%、または少なくとも約 90%、または少なくとも約 95% を覆う。コアまたは層を形成する電気化学的活性粒子は、充電および放電サイクル中に膨潤する傾向があるので、これらの測定は、比較のために充電状態または放電状態で一貫して行われるべきであることを理解されたい。

40

【0215】

アノード組成物に追加の層を追加することが望ましい場合、さらなる電気化学的に活性な層を伝導性粒子層に追加することができる。このような追加の層は必要ない。ただし、層

50

を追加すると、シリコン、スズ、ゲルマニウムなどの電気化学的活性粒子の充填量を増やすことができる。第2の電気化学的活性粒子層は、第1の電気化学的活性粒子層と同じ構成要素を有することができ、または異なってもよい。第2の電気化学的活性粒子層は、電気化学的活性コア上に第1の電気化学的活性粒子層を形成するために使用された第1の電気化学的活性粒子懸濁液と同一の、または異なり得る懸濁液を調製することによって形成できる。第2の電気化学的活性粒子懸濁液が調製される場合、それは、グラファイトコア、第1の電気化学的活性粒子層、および第1の電子伝導性粒子層がすでに組み立てられている懸濁液に導入され得る。この懸濁液は、グラファイトコア、第1の電気化学的活性粒子層、および第1の電子伝導性粒子層を含む複合粒子の正味電荷とは逆の電荷を持っている必要がある。これは、界面活性剤を使用して達成することができる。複合粒子は、正に帯電したグラフェン外層の追加の結果として正の電荷を持つことがあり得る。その場合、第2の電気化学的活性層を構成する粒子の電荷は（アニオン性界面活性剤の助けで）負の電荷を持つ必要がある。第2の電気化学的活性粒子懸濁液の電荷は、外層が、グラフェン、酸化グラフェン、還元型酸化グラフェン、または同様の2D材料の全体または一部の被覆を含み（第1の電子伝導性粒子層）、第1の電子伝導性粒子層の上に第2の電気化学的活性粒子層を形成する、複合粒子の表面に引き付けられる。好ましくは、第2の電気化学的活性粒子層の構成要素は十分に分散されている。第2の電気化学的活性粒子層の構成要素は、層間の電子伝導性を促進するために、電子伝導性粒子の一部と任意に組み合わせたシリコン粒子、半金属酸化物粒子を含むことができる。

【0216】

第2の電気化学的活性粒子層が追加される場合、第2の電子伝導性粒子層を追加することが好ましい。第2の電子伝導性粒子層は、第1の電子伝導性粒子層と同じ構成要素を有することができ、または異なってもよい。グラファイトコア、第1の電気化学的活性粒子層、第1の電子伝導性粒子層、および第2の電気化学的活性粒子層が組み立てられた懸濁液に懸濁液を調製して加えることができる。この懸濁液は、グラファイトコア、第1の電気化学的活性粒子層、第1の電子伝導性粒子層、および第2の電気化学的活性粒子層を含む複合粒子の正味電荷と反対の電荷を持っている必要がある。複合粒子は、主にシリコン粒子を含む負に帯電した外層を追加した結果、正味の負の電荷を持つことがあり得る。この場合、第2の電子伝導層を含む粒子の電荷は正の電荷でなければならない。これは、カチオン性界面活性剤を使用して達成することができる。第2の電子伝導性粒子懸濁液の電荷は、反対に帯電した複合粒子の表面に引き付けられ、第2の電気化学的活性粒子層の上に第2の電子伝導性粒子層を形成する。好ましくは、第2の電子伝導性粒子層の構成要素は十分に分散されている。第2の電子伝導性粒子層の構成要素は、本明細書に記載されるような炭素粒子であり得る。好ましくは、第2の電子伝導性粒子層は、グラフェンまたは還元型酸化グラフェンを含む。この第2の電子伝導性粒子層は、2つの電子伝導性粒子層の間に挟まれた電気化学的活性粒子のための第2の緩衝ゾーンを作り出す。

【0217】

この組立てシーケンスを繰り返して、所望の数の電気化学的活性粒子層を作成することができる。好ましくは、この組立てシーケンスを繰り返すことにより、（リチウム挿入後の拡張に対応できる十分なスペースを有する）所定の層に堆積できる十分に分散した粒子の量がそれらが堆積する表面の領域によって制限されるので、凝集の危険を冒すことなく、アノード組成物中のシリコンおよび／または他の所望の成分の量を制御および増加させることができる。

【0218】

一実施形態では、アノード組成物を作製するために使用される複合粒子は、任意の層化ステップの後に、濾過、すすぎ、乾燥および再分散され得る。例えば、第1の電気化学的活性粒子層を有するグラファイト粒子コアを含むアノード組成物は、第1の電子伝導性炭素層を堆積する前に、濾過、すすぎ、および乾燥され、次いで再分散され得る。同様に、グラファイト粒子コア、第1の電気化学的活性粒子層、および第1の電子伝導性炭素層を含むアノード組成物は、第2の電気化学的活性粒子層を追加する前に、濾過、すすぎ、乾燥

、および再分散できる。アノード組成物粒子の乾燥および再分散は、組み立てプロセスのいずれかまたは全ての段階で行うことができる。

【0219】

好ましい実施形態では、電気化学的活性粒子層はシリコンを含み、グラフェン層間の電気伝導性を高めるために、グラファイトナノ粒子、カーボンブラックおよび／またはカーボンナノチューブなどの伝導性ナノ粒子の十分に分散した部分を任意に含む。

【0220】

複数のすすぎステップを含む場合がある濾過後、最終的な複合粒子を乾燥させ、得られたパウダーを結合剤または結合剤の組み合わせと混合して、銅フォイル集電体に堆積させてスラリーまたは懸濁液を形成しアノードを作ることができる。標準のアノード配合物と同様に、カーボンブラックなどの伝導性粒子を結合剤溶液に添加して、電極の導電率を高めることができる。

【0221】

複合体を形成するための非共有相互作用による粒子の引力と付着の後、化学処理、熱処理またはそれらの組み合わせを介して、複合材料において、組み合わされた粒子（例えば、電気化学的活性粒子とグラファイト、または電気化学的活性粒子とグラフェン）の1つまたは複数の間に共有結合を誘導することが望ましい場合がある。そのような共有結合は、組み合わされた粒子が懸濁している間、それらがもはや懸濁していないが湿っている間に、および／またはそれらが乾燥してパウダーを形成したまたはスラリーを作成した後に行うことができる。前の段落で説明したように、異なる粒子の少なくとも一部が共有結合している層状粒子複合材料を結合剤または結合剤の組み合わせと混合して、銅フォイル集電体に堆積できるスラリーまたは懸濁液を形成し、アノードを作成することができる。標準のアノード配合物と同様に、カーボンブラックなどの伝導性粒子を結合剤溶液に添加して、結合ポリマーの導電率を高めることができる。

【0222】

電池

本明細書に記載されるアノード組成物を含む電池を調製することができる。典型的には、そのような電池は、カソード、本明細書に記載のアノード組成物を含むアノード、アノードとカソードの間のセパレーター、および電解質を含む。好ましくは、電池は集電体を含む。

【0223】

好ましいカソードには、ナトリウムイオンカソード、リチウムイオンカソードが含まれるが、これらに限定されない。好ましいリチウムイオンカソードは、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) などのリチウムニッケルアルミニウム酸化物、および $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、および $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ のような高ニッケル含有量のリチウムニッケルマンガンコバルト酸化物を含むが、これらに限定されない。

【0224】

好ましくは、アノード組成物を組み込んだ電池は、従来のグラファイトアノードを含む電池よりも、少なくとも約 100Wh/L 、より好ましくは少なくとも約 300Wh/L 、最も好ましくは少なくとも約 400Wh/L の容積エネルギー密度の増加を有することができる。好ましくは、アノード組成物を組み込んだ電池は、従来のグラファイトアノードを含む電池よりも、少なくとも約 50Wh/kg 、より好ましくは少なくとも約 100Wh/kg 、最も好ましくは少なくとも約 200Wh/kg の重量エネルギー密度の増加を有することができる。

【0225】

10

20

30

40

50

本明細書で説明する電池は、さまざまなデバイスに電力を供給するために使用でき、特定のデバイスまたはエネルギー貯蔵システムに限定されない。好ましいデバイスには、例えば、ラップトップコンピューター、タブレットコンピューター、スマートフォン、ハイブリッドおよび／または電気自動車、グリッド貯蔵ユニット、住宅用エネルギー貯蔵ユニット、および／または他の電子デバイスが含まれるが、これらに限定されない。電池は、例えば、電源として直接接続することができ、および／または電池アセンブリーの一部として含めることができる。

【0226】

本発明の特定の要素、実施形態、および用途を示し、説明してきたが、前述の教示に照らして、本開示の範囲から逸脱することなく当業者が変更を加えることができるため、本発明はそれに限定されないことが理解されよう。

【実施例】

【0227】

本発明の好ましい実施形態は、以下の非限定的な実施例においてさらに定義される。これらの実施例は、本発明の特定の実施形態を示しているが、例証としてのみ与えられていることを理解されたい。上記の議論およびこれらの実施例から、当業者は本発明の本質的な特徴を確認することができ、その精神および範囲から逸脱することなく、本発明の実施形態のさまざまな変更および修正を行って、さまざまな用途と条件に適合させることができる。したがって、本明細書に示され説明されたものに加えて、本発明の実施形態のさまざまな修正は、前述の説明から当業者には明らかであろう。そのような修正もまた、添付の特許請求の範囲内に含まれることが意図されている。

【0228】

実施例 1

Nanotek から市販されているグラファイト-シリコン複合アノードである GCA-1200 を入手し、走査型電子顕微鏡で調べた。図 4A は、Nanotek GCA-1200 グラファイト-シリコン複合アノードを示している。図 4A からわかるように、シリコンナノ粒子は著しく凝集し（白の注釈付き円で示されている）、不規則な形状のグラファイトマイクロ粒子 2 とほぼ同じ大きさのボール形状の凝集を形成している。さらに、グラファイト粒子に接続されている、またはグラファイト粒子と密接に接触しているシリコン粒子の最小の割合がある。

【0229】

また、市販の酸化シリコン-グラファイト複合アノード、Zichen SC-450 を、Jiangxi Zichen Technology Co から入手し、走査型電子顕微鏡で調査した。図 4B は、Zichen 酸化シリコン-グラファイト複合アノードを示している。図 4B からわかるように、酸化シリコンナノ粒子は著しく凝集しており（白い注釈付きの円で示されている）、不規則な形状のグラファイトマイクロ粒子 2 よりも大きな粗い凝集体を形成している。この場合も、グラファイト粒子に接続されている、またはグラファイト粒子と密接に接触しているシリコン粒子の最小の割合がある。

【0230】

対照的に、シリコンナノ粒子が、本明細書に開示される層化組立方法の第 1 のステップにしたがって、グラファイト粒子の表面に層化された。約 85 重量%のグラファイト（Zichen YF-3）と約 15 重量%のシリコン（平均直径 50 nm）を含む 2 つの組成物を調製した。グラファイト水性懸濁液は、カチオン性界面活性剤、臭化ベンジルドデシルジメチルアンモニウム（BddaBr）を用いて調製された。異なるアニオン性界面活性剤、1 つはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（NaDDBS）、もう 1 つはドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を含む 2 つの異なるシリコン懸濁液を調製した。このプロセス全体の pH は約 6 であった。次に、混合物の一部を、合成に使用した DI 水の体積の 6 倍で圧力支援濾過ですすいだ。次に、濾過したパウダーを真空オーブンで 110 °C で 12 時間乾燥させた。結果は、走査型電子顕微鏡下で乾燥パウダーを調べることによって検討され、図 5A ~ 5C に示されている。シリコンナノ粒子は、図 5A ~ 5C のグラファイ

トマイクロ粒子の全ての側面を覆う明るい色のダストとして表示される。図 5 A および 5 B は、シリコン懸濁液の界面活性剤として NaDDBS を用いて調製された。図 5 A は、本明細書に開示される層化プロセスの第 1 段階によって、グラファイトマイクロ粒子の表面に付着した、よく分散された非凝集のシリコンナノ粒子を示す。図 5 B は、グラファイトマイクロ粒子の表面に付着した、よく分散された非凝集のシリコンナノ粒子をより詳細に示す高倍率画像である。図 5 C は、方法が単一のアニオン性界面活性剤種に限定されないことを実証するためにアニオン性界面活性剤として SDS を用いて調製された。図 5 C に見られるように、シリコン粒子は、図 5 A に見られるものと一致して、十分に分散し、凝集しない方法で付着している。

【0231】

別の比較例として、異なる粒子タイプ、例えばグラファイト粒子とシリコンナノ粒子間に十分な引力を作成することの重要性を示すために、我々は、カチオン性界面活性剤をグラファイトに添加せずに、だがシリコン懸濁液にアニオン性界面活性剤を加えながら、（わずかに負のゼータ電位を有した）グラファイトの表面にシリコンを付けようとした。組成物は、約 85 重量%のグラファイト（ZiChen YF-3）および約 15 重量%のシリコン（US Research Nanomaterials, Inc.、平均直径 50 nm）を用いて調製された。アニオン性界面活性剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（NaDDBS）を含むシリコン水性懸濁液を、界面活性剤を含まないグラファイト水性懸濁液と混合した。次に、混合物を、合成に使用した DI 水の体積の 6 倍で圧力支援濾過ですすいだ。次に、濾過したパウダーを真空オーブンで 110℃で 12 時間乾燥させた。

【0232】

結果は、走査型電子顕微鏡下で乾燥パウダーを調べることによって検討され、図 5 D に示されている。複合材料のシリコン含有量は、図 5 A および図 5 C に示されているサンプルと同じであるが、図 5 D ではグラファイト表面にシリコンがはるかに少ないことがわかる。さらに、図 7 A ~ C の高出力超音波処理による Si / グラファイトの従来の混合の場合とは異なり、これらのサンプルでは巨大なシリコンの凝集は観察されない。理論に縛られることを望まないが、これは、シリコン懸濁液中のアニオン性界面活性剤 NaDDBS の分散効果によって説明できると考えられている。一方、グラファイト粒子の表面への分散シリコンの付着の欠如は、グラファイト粒子上にカチオン性界面活性剤が存在しないことから生じると考えられている。これは、付着する粒子の反対のゼータ電位の電荷が必要であることを示している。グラファイトに正の電荷がない場合、比較的よく分散した（負に帯電した）シリコンの一部が偶然の衝突によってグラファイト粒子の一部の上面に着地し、一方、シリコンの大部分は、フィルターを通過するか、濾過プロセス中に濾紙に付着する。

【0233】

グラフェン層は、本明細書に記載された層化組立方法にしたがって、グラファイトーシリコン複合材料上に堆積された。グラフェンは、約 9 重量%のグラフェン、77 重量%のグラファイトおよび 14 重量%のシリコンを提供する量で加えられた。この乾燥パウダーを（図 6 A および 6 B に示すように）走査型電子顕微鏡でも調べたところ、グラフェンがシリコン層の上に被覆層を形成していることがわかった。グラフェン層は、不規則な形状のグラファイトマイクロ粒子と明るい色のシリコンナノ粒子の上に透明なベールを形成する。図 6 B は、図 6 A の一部の拡大図である。

【0234】

シリコン粒子の代わりに、シリコン粒子に加えてまたはその代わりに、他の電気化学的活性粒子を加えることができる。これを実証するために、本明細書に開示されている層化組立方法の第 1 のステップにしたがって、グラファイトマイクロ粒子の表面にスズナノ粒子を付着させた。組成物は、約 85 重量%のグラファイト（ZiChen YF-3）および約 15 重量%のスズ（SkySpring Nanomaterials, Inc.、平均粒子サイズ < 100 nm）を用いて調製された。グラファイトの水性懸濁液が、カチ

10

20

30

40

50

オン性界面活性剤、臭化ベンジルドデシルジメチルアンモニウム (B d d a B r) を含み、この懸濁液が、アニオン性界面活性剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (N a D D B S) を含むシリコン水性懸濁液と混合された。次に、混合物を、合成に使用した D I 水の体積の 6 倍で圧力支援濾過ですすいだ。次に、濾過したパウダーを真空オーブンで約 110℃ で約 12 時間乾燥させた。結果は、走査型電子顕微鏡下で乾燥パウダーを調べるにより検討され、図 6 C および 6 D に示されている。図 6 C および 6 D は、本明細書に開示される層化プロセスの第 1 段階によって、グラファイトマイクロ粒子 2 の表面に付着した、よく分散された非凝集のスズナノ粒子 12 を示す。グラファイト表面のスズナノ粒子の被覆率は、複合物において同じ重量パーセントであるが、シリコンの被覆率よりも低くなる (図 5 に示すように)。主な理由は、スズ粒子の粒子サイズが大きく密度が高いためである。スズ粒子の密度は約 7.26 g/cm^3 で、シリコンの約 3 倍である。

【0235】

図 5 - 6 D に示すように、シリコンとスズの両方がグラファイト表面にしっかりと付着できるため、グラファイト表面へのシリコンとスズの両方の粒子の付着が評価された。組成物が、約 80 重量%のグラファイト (Z i C h e n Y F - 3)、約 10 重量%のスズ (S k y S p r i n g N a n o m a t e r i a l s , I n c . 、平均粒子サイズ < 100 nm)、約 10 重量%のシリコン (U S R e s e a r c h N a n o m a t e r i a l s , I n c . 、平均粒子サイズ ~ 50 nm) を用いて調製された。グラファイトの水性懸濁液は、カチオン性界面活性剤、臭化ベンジルドデシルジメチルアンモニウム (B d d a B r) を含み、この懸濁液を、アニオン性界面活性剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (N a D D B S) を含むシリコン水性懸濁液、アニオン性界面活性剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (N a D D B S) を含むスズの水性懸濁液と混合した。次に、混合物を、合成に使用した D I 水の体積の 6 倍で圧力支援濾過ですすいだ。次に、濾過したパウダーを真空オーブンで約 110℃ で約 12 時間乾燥させた。結果は、走査型電子顕微鏡下で乾燥パウダーを調べるにより検討され、図 6 E および 6 F に示されている。スズ粒子 12 は、図 6 E および 6 F において、比較的暗く、サイズが小さく見えるシリコン粒子 4 よりも明るく、サイズが大きい。図 6 E および 6 F に見られるように、両方のタイプの粒子は、有意な凝集なしにグラファイト表面 2 に付着している。

【0236】

グラファイト-シリコン複合アノード材料は、高出力超音波処理によって合成され、走査型電子顕微鏡の下で検討された。グラファイト-シリコン複合アノード材料は、約 85 重量%のグラファイト (Z i C h e n Y F - 3) および約 15 重量%のシリコン (平均直径 50 nm) を用いて調製された。混合方法は、シリコン懸濁液を 2 時間高出力超音波処理した後、グラファイト懸濁液と 2 時間攪拌棒で混合した (この方法は「従来の混合」と呼ばれる)。得られた懸濁液を濾過し、乾燥させて、S E M 検査のためにパウダーを収集した。グラファイト-シリコン複合アノード材料の S E M 画像が図 7 A ~ 7 C に示されている。図 7 A ~ 7 C に見られるように、シリコンナノ粒子は著しく凝集しており、図では円で示されているマイクロサイズの凝集を形成しており、グラファイト表面にシリコンはほとんど付着していなかった。

【0237】

図 5 A、5 B、5 C、6 A および 6 B に示されるアノード組成物は、本明細書に記載される例示的な層化方法にしたがって調製され、例示的な市販のアノード組成物 (図 4 A および 4 B に示す)、および従来の混合 (図 7 A ~ 7 C に示されている) によって調製されるものよりも構造が著しく優れている。図 5 A ~ C、6 A ~ B に示される例示的な層状のアノード組成物は、グラファイト粒子に付着した十分に分散された非凝集シリコンおよび/またはスズを有する。対照的に、図 7 A ~ 7 C に示す従来の混合によって調製されたアノード組成物は、シリコン粒子の大きな凝集があり、その例は、S E M 画像の注釈付きの円で強調されている。理論に拘束されることを望まないが、この違いは、本明細書に記載される層化方法論における 2 つの界面活性剤の役割によって説明できると考えられている。特に、アニオン性界面活性剤はシリコン懸濁液に分散効果をもたらし、グラファイト粒子

を有するカチオン性界面活性剤は、シリコン粒子とグラファイト粒子との間の静電引力を可能にするものと考えられている。従来の混合では、静電引力による付着を可能にするグラファイト粒子上のカチオン性界面活性剤の存在がないために生じると考えられているグラファイト粒子の表面への分散シリコンの付着がない。グラファイトに正の電荷がない場合、負に帯電したシリコンが界面活性剤によって比較的よく分散されていても、静電付着は行われず、シリコンの凝集と全体的な分散不良を引き起こす。

【0238】

市販のアノード材料（図4Aおよび4B）、従来のシリコンとグラファイトの混合材料（図7A～7C）、および本明細書に記載される積層方法にしたがって調製される積層電極組成物（図5A～5C、6F）のさまざまな実施形態を比較するこのデータは、本明細書に記載されている積層方法によって調製されたアノード組成物の改善された構造を示している。例えば、層状のアノードは、グラファイト粒子に付着し（図5Aから5Cに示す）、グラフェンの層によって覆われている（図6Aおよび6Bに示す）シリコン粒子の凝集が大幅に減少した状態で、よく分散されたシリコン粒子を有する。さらに、この実施例は、スズ粒子が十分に分散した非凝集方法で付着したため（図6C～F）、付着方法がグラファイト、シリコン、グラフェンに限定されないことを示している。したがって、層状のアノード組成物は優れた構造を有し、実施例2で実証されるように改善された電気的特性をもたらす。

【0239】

実施例2

例示的なグラファイトーシリコンアノード組成物は、本明細書に記載される層化組立方法にしたがって調製され、実施例1に記載されるような従来の混合によって調製されるグラファイトーシリコン（85：15）複合アノードに対して試験された。一方、例示的な層状のアノードは、実施例1の段落【0232】に記載されている層状化方法にしたがって調製された。例示的な層状のアノードは、層状化によって追加された電気化学的活性粒子としてシリコンを有する電気化学的活性グラファイトコアを有した。シリコンは、活性組成物の約15重量%で装填され、十分に分散し、コアを形成するグラファイト粒子上に付着した。例示的な層状のアノードを、カルボキシルメチルセルロースナトリウム（CMC）、スチレンブタジエンゴム（SBR）および伝導性炭素粒子（C65）と約85：10：2.5：2.5の重量比で混合して、スラリーを形成した。次に、スラリーを銅集電体上にキャストし、110℃で一晩真空乾燥した。例示的な層状のアノード組成物を含む得られたアノードは、ハーフセル試験で使用するために1.77cm²の円を打ち抜くことによって調製された。得られた例示的な層状のアノードは、同量のグラファイト、シリコン、カーボンブラック、結合剤を有する従来の混合によって調製されたアノードと比較された。両方のアノードを同じ方法でハーフセルに組み立て、同じ条件下でテストした。

【0240】

ハーフセルは、これらの異なる方法にしたがって調製されたアノード組成物を比較するための比容量についてテストされた。対電極は、直径15.6mm、厚さ0.45mmのMTI社製のリチウムチップであった。セパレーター（Celgard 2325）を使用して、作用電極と対電極を分離した。制御された量（100μL）または電解質が使用された。電解質は、EC：EMC（3：7wt/wt）中の1.0M LiPF₆であり、添加剤としてFECおよびVCを含む添加剤が含まれていた。セルはサイクリングの前に24時間休止した。組み立てられたハーフセルは、検流計電池テスターに搭載され、次のプロトコルで充電／放電された。セルテストプロトコルは、～C／20の充電／放電速度での1つの定電流（CC）形成サイクルと、それに続く、C／10を定電圧カットオフ電流として～C／2レートでの定電流／定電圧（CC-CV）放電、およびC／2定電流充電サイクルで構成されていた。各充電と放電の間の休止時間は5分であった。電圧ウィンドウは0.01Vと1Vの間であった。放電容量と活性材料の充填を使用して、比容量を計算した。使用した検流計はNeware電池テスターであった。

【0241】

結果は図8に示され、本明細書に記載されている層化組立方法にしたがって調製されたアノード組成物の優位性を示している。図8に見られるように、例示的な層状のアノード組成物を含むアノードは、従来の混合によって調製された対照アノードよりも約200mAh/g高い容量を提供した。さらに、例示的な層状のアノード組成物を含むアノードは、最初の充電/放電サイクル後に観察可能な容量消失を示さなかったが、対照アノードは、容量消失を示し続けた。

【0242】

ポーチ形式のフルセル電池が、市販のグラファイトアノードを備えたフルセルコントロールに対してテストされた。両方のフルセル電池のカソードは、BASFから入手可能なNCM-111（93重量%）であり、4重量%の伝導性添加剤（1.5重量%TIMICAL SUPER C65および2.5重量%SGF-6L）、3重量%のKynar HSV900 PVDF結合剤、および溶剤としてのN-メチルピロリドンを含んだ。対照アノードは、Zichen YF-3グラファイトアノード（90重量%）であり、2.5重量%の伝導性添加剤（TIMICAL SUPER C65）、7.5重量%ポリ（アクリル酸）結合剤（MW~100,000、水中25重量%）、および溶媒として水を含んだ。対照アノードは、90重量%のアノード組成物、2.5重量%の伝導性添加剤（TIMICAL SUPER C65）、7.5重量%のポリ（アクリル酸）結合剤（MW~100,000、水中25重量%）、および溶媒として水を含む例示的な層状のアノード組成物を含むアノードでテストされた。両方のフルセル電池の電解質は、ミシガン州ノースビルのSoulBrain MIから入手可能なPurIEL（EC/EMC3/7wt/wtで1.0M LiPF₆、添加剤FECおよびVC）であった。

【0243】

両方のフルセル電池には、次の非活性構成要素を含んだ。Celgard 2320セパレーター（0.0010g/cm²、厚さ20μm、0.48g/cm³）、アルミラミネートポーチ（0.0185g/cm²、厚さ115μm、1.61g/cm³）、カソード用のアルミニウムコレクターフォイル（厚さ10μm、2.94g/cm³）、アノード用の銅コレクターフォイル（厚さ6μm、8.91g/cm³）、およびPurIEL電解質（~1.19g/cm³）。

【0244】

組み立てられたフルセルは、Newareから入手可能な検流計電池テスターに搭載され、次のプロトコルで充電/放電された。C/2レートでのCC充電、それに続くC/20電流カットオフでのCV充電、1CレートでのCC放電。テスト電圧ウィンドウは3.0から~4.3Vに設定された。各充電と放電の間の休止時間は5分であった。

【0245】

フルセルの体積および重量エネルギー密度計算が実行された。放電エネルギーは、重量および容積エネルギー密度を計算するために使用された。結果を図9Aおよび9Bに示す。図9Aは、Wh/L単位の容積エネルギー密度の比較結果を示している。図9Bは、Wh/kg単位の重量エネルギー密度の比較を示している。図9Aおよび9Bでわかるように、例示的な層状のアノード組成物を有する電池は、グラファイト対照アノードよりもはるかに高いエネルギー密度（体積および重量の両方）を提供した。さらに、例示的な層状のアノードは、対照アノードよりも観察可能な容量消失を示さなかった。

【0246】

フルセルは片面コーティングされた電極として調製されたが、商用アプリケーションではおそらく両面になる。このため、エネルギー密度の計算には、集電体の厚さの半分と質量の半分を使用した。また、フルセル試験では一対の電極を使用した。商用セルでは通常、セルの容量を増やすために複数のペアを組み込んでいる。図9Aと9Bの計算では、セル容量は、このような電極を50ペア必要とする3000mAhであると想定された。したがって、エネルギー密度計算では、アルミラミネートポーチの体積と質量の1/50を使用した。

【0247】

例示的な層状のアノード組成物を含むフルセルにおける実際のNCM-111比容量は、 $\sim 125 \text{ mAh/g}$ であったが、その 155 mAh/g の理論容量と比較して妥当な値である。フルセルエネルギー密度は、リチウムニッケルアルミニウム酸化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)、高ニッケル含有量リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NMC-442: $\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$ 、NMC-532: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、NMC-622: $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、NMC-811: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$)などの比容量がより高い(最大 240 mAh/g)他のカソード材料を組み込むことにより、さらに強化できる。さらに、より高いカットオフ電圧ウィンドウで安定する適切な電解質と添加剤を選択することにより、フルセル動作電圧を上げることができる。 200 mAh/g の比容量を持つ高性能カソードとペアになっている例示的な層状のアノード組成物(単一のシリコン層のみ)を含むフルセルの容積エネルギー密度および重量エネルギー密度は、それぞれ、 850 Wh/L および 400 Wh/kg よりも高くなり得る。

【0248】

実施例3

例示的なアノード組成物は、85:15の重量比で、実施例1の段落【0232】で説明されているように、YF-3グラファイト(Jiangxi Zichenから入手可能)、 50 nm シリコン(US Research Nanomaterials, Inc.から入手可能)を用いて図3Aのステップ1および2にしたがって調製された単一のシリコン層を用いて調製された。アノード組成物はパウダーの形態であり、懸濁液の圧力支援濾過によって収集され、合成で使用されたのと同じ体積のDI水で洗浄された。次に、パウダーを管状炉内でアルゴン雰囲気中 500°C で2時間熱処理した。熱処理したパウダーを電極製造プロセスの活性材料として使用した。この活性材料は、この実施例を通じて、例示的な層状のアノード組成物と呼ばれる。

【0249】

例示的な層状のアノード組成物、ポリ(アクリル酸)結合剤(MV-450, 000, Sigma-Aldrich)、および伝導性炭素粒子(C65, Timcal corp.)を約90:7.5:2.5の重量比で混合して、電極スラリーを調製した。次に、スラリーを銅集電体上にキャストし、 110°C で一晩真空乾燥した。得られた電極を 1.77 cm^2 の円に打ち抜き、セパレーター(Celgard 2325)で分離されたリチウムホイルとペアリングしたCR-2032コインセルでテストした。制御された量($100 \mu\text{L}$)の電解質を使用した。電解質は、添加剤としてFECおよびVCを含む、EC:EMC(3:7wt./wt)中の 1.0 M LiPF_6 であった。セルはサイクリングの前に24時間休止した。

【0250】

セルテストプロトコルは、 $\sim C/20$ の充電/放電速度での定電流(CC)形成サイクル、続いて、 $C/20$ を低電圧カットオフ電流(CC-CV-1)として、 $C/2$ レートでの定電流/定電圧(CC-CV)サイクル、次に $C/10$ を定電圧カットオフ電流(CC-CV-2)として $1C$ 定電流の3つであった。電圧ウィンドウは 0.01 V と 1 V の間であった。全てのサイクルテストは室温で行われた。電気化学的性能は、図10A(比容量対サイクル数)、図10B(クーロン効率対サイクル数)、図10C(0.2 mV/s のスキャンレートでのサイクリックボルタンメトリー(CV)曲線)および図10D(形成サイクル充放電曲線)に示されている。図10Cでは、 $\sim 0.10 \text{ V}$ を中心とする広いカソードピークが、グラファイトへのリチウムのインターカレーションプロセスとシリコンとの合金化プロセスに対応している。 0.35 V と 0.53 V のアノードピークは、グラファイトからのリチウムの脱インターカレーションとシリコンとの脱合金を表している。カソードおよびアノードピークの強度の増加は、より良い電解質浸透と、活性材料と伝導性添加剤との新しい接触に起因していることがあり得る電極の活性化プロセスを示す。図10Dは、例示的な層状のアノード組成物アノードの3つの形成サイクルの充放電曲線

10

20

30

40

50

である。第2から第3のサイクルの多く重なり合った充放電曲線は、良好な電気化学的可逆性を示している。

【0251】

実施例4

段落【0230】および図4Aに記載されている市販のグラファイト-シリコン複合材料、Nanotek、GCA-1200の電気化学的性能を比較例としてテストした。Nanotek、GCA-1200を活性材料として使用したスラリーの調製、アノードの調製、およびアノードの電気化学的試験は全て、実施例3に記載されているものと同じプロトコルにしたがって行われた。Nanotek GCA-1200アノードの電気化学的性能を、100サイクル以上の比容量を示している図11に示す。製品の説明で規定されている1200mAh/gの比容量の近くで始まるが、比容量はサイクル数とともに急速に低下し、約30サイクルまでに、グラファイトアノードに期待される容量と同様の容量になる。

10

【0252】

実施例5

段落【0231】および図4Bに記載されている市販の酸化シリコン-グラファイトアノード複合材Zichen SC-450の電気化学的性能を比較例としてテストした。活性材料としてZichen SC-450を使用したスラリーの調製、アノードの調製、およびアノードの電気化学的試験は全て、実施例3に記載されたものと同じプロトコルにしたがって行われた。Zichen SC-450の電気化学的性能を、120サイクルにわたる比容量を示している図12に示す。製品の説明で指定されている450mAh/gの比容量の近く始まるが、比容量はサイクル数とともに急速に低下し、約50サイクルまでにわずかに約100mAh/gの比容量を有する。

20

【0253】

実施例6

グラファイト-シリコンアノード材料は、グラファイトとシリコンの懸濁液を約85:15のグラファイト対シリコン比で単純に混合することにより調製した。混合方法は、シリコン懸濁液の高出力超音波処理を約30分間行った後、グラファイトとシリコン懸濁液を約2時間攪拌棒で混合した。これに続いて、実施例3に記載されたものと同じプロトコルによる同じ電極調製および電気化学試験が行われた。次に、このアノード材料を比較例として試験した。シリコン-グラファイト混合電極の電気化学的性能を、100サイクルにわたる比容量を示している図13に示す。実施例3の例示的な層状のアノードの比容量に近いところから始まるが、図13は、比容量がサイクル数とともに急速に低下し、約30サイクルまでに、それが、わずか約300mAh/gの比容量を有し、その後大幅に減少することを示している。

30

【0254】

実施例7

例示的な層状電極と、シリコンとグラファイトの従来の混合によって調製された電極の両方の電極形態の変化を、それらを分解した後のサイクル後のセルを走査型電子顕微鏡分析によって調べた。例示的な層状のアノードならびに従来のシリコンとグラファイトの混合によって調製されたアノードについて、それぞれ実施例3および実施例6の説明にしたがってハーフセルを組み立てた。図14Aは、~C/3レートのCC-CVテストモードでの40サイクルのハーフセル試験の後に、従来の混合によって調製されたSi/グラファイトアノードのSEM画像を示している。図14Aは、アノード材料が、サイクル後のアノード全体にわたって深刻なマイクロサイズの亀裂を受けたことを示している。この亀裂は主に、サイクリング中に不均一に分布したひずみ/応力が原因である。これらの亀裂は、上記で観察された比容量の急速な低下の理由の1つである。図14Bは、~C/3レートのCC-CVテストモードでの100サイクルのハーフセル試験の後の例示的な層状のアノードのSEM画像を示す。図14Bは、例示的な層状のアノードが明らかな亀裂を被っていないことを示している。これは、100サイクル後でもシリコンとグラファイト

40

50

ト粒子間の良好な電氣的接触を示している。

【0255】

したがって、図14Aおよび14Bの比較は、本明細書に記載の層化方法にしたがって調製された例示的な層状のアノードが、繰り返されたサイクリング後に同じ重量比で同じ成分で調製されたアノード材料より優れた構造および構造安定性を提供することを示す。これは、本明細書に記載の層化方法にしたがって調製された層状のアノード組成物が、サイクル中のシリコンの膨潤および収縮から生じる問題を克服することを示している。サイクル中のシリコンの膨潤および収縮により、従来の混合によって調製されたアノード組成物に亀裂が生じ、その結果、シリコンとグラファイト粒子の間の電気接点が生じる。サイクルにわたり、容量消失をもたらす。したがって、図14Aと14Bの分解されたアノード材料で観察された構造の違いは、従来の混合によって調製されたアノード材料対本明細書に記載の層化方法にしたがって調製された例示的な層状のアノードにおける比容量消失の減少を示す以前のデータと一致している。

【0256】

実施例8

例示的な層状のアノード組成物が、グラファイトコア上の第1のシリコン層、それに続く1つのグラフェン層、それに続く、YF-3グラファイト(Jiangxi Zichen)、50nmシリコン(US Research Nanomaterials, Inc.)、グラフェン(XG Science, GNP-M-15)を、約66.7:28.6:4.7の重量比で、図3Aのステップ1、2、3に示されている方法に従う、第2のシリコン層(すなわち、グラファイト-Si-グラフェン-Si)を用いて調製された。ステップ1と3で追加されたシリコンの量は同じであった(複合材料の合計シリコン充填量の半分)。グラファイトの水性懸濁液およびグラフェンの水性懸濁液に使用されたカチオン性界面活性剤は、臭化ベンジルドデシルジメチルアンモニウム(BddaBr)であった。シリコンの水性懸濁液に使用されたアニオン性界面活性剤は、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(NaDDBS)であった。合成されたパウダーは、懸濁液の圧力支援濾過によって収集され、合成で使用されたのと同じ体積のDI水で洗浄された。次に、パウダーを管状炉でアルゴン雰囲気中約500℃で約2時間熱処理した。熱処理したパウダーを電極製造プロセスの活性材料として使用した。

【0257】

例示的な層状のアノード組成物、ポリ(アクリル酸)結合剤(MV~450, 000, Sigma-Aldrich)、および伝導性炭素粒子(C65, Timcal corp.)を約90:7.5:2.5の重量比で混合して、電極スラリーを調製した。次に、スラリーを銅集電体上にキャストし、110℃で一晩真空乾燥した。得られたアノードを1.77cm²の円に打ち抜き、セパレーター(Celgard 2325)で分離されたリチウムホイルとペアリングしたCR-2032コインセルでテストした。制御された量100μLの電解質を使用した。電解質は、添加剤としてFECおよびVCを含む、EC:EMC(3:7w/w)中の1.0M LiPF₆であった。セルはサイクリングの前に24時間休止していた。

【0258】

セルテストプロトコルは、~C/20の充電/放電速度での定電流(CC)形成サイクルと、それに続く、C/10を定電圧カットオフ電流として~C/4レートでの定電流/定電圧(CC-CV)サイクルで構成されていた。電圧ウィンドウは0.01Vと1Vの間であった。全てのサイクルテストは室温で行われた。(グラファイト-Si-グラフェン-Si)層状のアノードの電気化学的性能は、繰り返しのサイクルにわたる比容量の変化を示している図15Aの曲線(a)に示されている。

【0259】

比較の目的で、図3Aのステップ1および2に示す方法にしたがって、グラファイトとシリコンの比率が約85:15のグラファイトコア上の単一シリコン層を使用して、例示的な層状のアノード組成物を調製した。YF-3グラファイト(Jiangxi Zich

10

20

30

40

50

en) と 50 nm シリコン (US Research Nanomaterials, Inc.) を使用した。グラファイトの水性懸濁液に使用されたカチオン性界面活性剤は、BddaBr であった。シリコンの水性懸濁液に使用されたアニオン性界面活性剤は NaDDBS であった。段落 [0232] で説明されているように、合成されたパウダーは、懸濁液の圧力支援濾過によって収集され、合成で使用されたのと同じ体積の DI 水で洗浄された。次に、パウダーを管状炉でアルゴン雰囲気中約 500 °C で約 2 時間熱処理した。熱処理したパウダーを電極製造プロセスの活性材料として使用した。段落 [0239] に記載された方法にしたがってスラリーを調製した。ハーフセルの組み立てと試験は、段落 [0240] に記述されているように行われた。このグラファイト-シリコン層状のアノードの電気化学的性能を、繰り返しサイクルにわたる比容量の変化を示している図 15A の曲線 (b) に示す。

10

【0260】

ベースライン比較を提供する目的で、YF-3 グラファイト (Jiangxi Zichen) を使用してグラファイトアノードを調製した。電極スラリーは、YF-3 グラファイト、ポリ (アクリル酸) 結合剤 (M_v ~ 450, 000, Sigma-Aldrich)、および伝導性炭素粒子 (C65, Timcal corp.) を約 90 : 7.5 : 2.5 の重量比で混合して調製した。ハーフセルの組み立てと試験は、段落 [0239] および [0240] とで説明されているように実行された。このグラファイトアノードの電気化学的性能は、繰り返されるサイクリングにわたる比容量の変化を示している図 15A の曲線 (c) に示されている。

20

【0261】

実際の放電速度は、各アノード組成物 (すなわち、グラファイトコントロール、単一のシリコン層を有する層状のアノード組成物、および 2 つのシリコン層を有する層状のアノード組成物) について評価された。図 15B の結果は、選択したサイクルレートでのサイクリング中の実際の速度変化を評価するために、3 つ全てのアノードのサイクリング中の実際の放電時間を示している。実際の放電速度は、3 つのアノード全てがテスト全体を通して同じ速度でサイクルしたことを示している。

【0262】

実施例 9

実施例 8 に記載されるグラファイト-Si-グラフェン-Si 多層の例示的なアノードは、実施例 8 に詳述される条件下でさらにサイクルされた。このアノードの長期間のサイクルデータを、約 190 サイクルのデータを提供する図 16A に示す。この図からわかるように、最初のサイクルフェードの後、アノードの比容量は約 700 mAh/g で平準化された。アノードのクーロン効率も、サイクル数の関数として評価された。このデータを図 16B に示す。図 16B でわかるように、例示的な層状のアノードは、一貫して約 100 % のクーロン効率を有していた。

30

【0263】

実施例 10

さまざまな好ましい成分のゼータ電位に対する pH および / または界面活性剤濃度の影響を評価するためにテストが行われた。試験された好ましい成分は、例示の目的で、グラファイトマイクロ粒子、シリコン粒子、グラフェン、および 2 次元グラファイト粒子を含んだ。テストを実行するために、さまざまな粒子の懸濁液をさまざまな界面活性剤で界面活性剤の濃度を上げて調製し、ゼータ電位を Malvern Zetasizer Nano ZS 装置で測定した。同様に、さまざまな界面活性剤でさまざまな粒子を調製して懸濁液を形成し、ゼータ電位に対する pH の影響を評価するために pH を調整した。結果を図 17 ~ 23 に示す。

40

【0264】

図 17 に示されているテストは、カチオン性界面活性剤臭化セチルピリジニウム水和物 (CBH) に分散されたグラファイト粒子 (YF3 として販売) を使用して行われた。図 17 からわかるように、界面活性剤濃度の増加は、グラファイトのゼータ電位の増加傾向を

50

もたらした。したがって、カチオン性界面活性剤の存在下で、グラファイト上の正電荷をより強くすることができた。

【0265】

シリコンは、アニオン性界面活性剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（NaDDS）の存在下でテストされた。結果を図18に示す。図18からわかるように、アニオン性界面活性剤の濃度を上げると、シリコンのゼータ電位がさらに低下する傾向があった。したがって、シリコンの負の電荷は、アニオン性界面活性剤の存在下でより強くすることができた。

【0266】

本明細書に記載の方法にしたがって2つの異なるグラファイトマイクロ粒子コアの表面にシリコンを付着させた後、ゼータ電位を評価し、グラファイト-シリコン複合パウダー上にグラフェンをさらに積層するための最適条件を決定した。グラファイトマイクロ粒子は、どちらも市販されているZichen YF-3およびZichen G9であった。水性懸濁液中のこれらのグラファイト-シリコン複合組成物のpHおよびゼータ電位の両方が測定された。表1は、グラファイト-シリコン複合粒子が正味の負の電荷を有していたことを示すデータを提供する。

【表1】

表1

粒子組成物	pH	ゼータ (mV)
YF-3 グラファイト/Si 複合材料	5.42	-7.86
G9 グラファイト/Si 複合材料	5.2	-33.7
G9 グラファイト/Si 複合材料	6.6	-16.7

【0267】

その結果、カチオン性界面活性剤がグラフェン懸濁液に添加されて、正味の正電荷をグラフェンに提供した。

【0268】

2次元グラフェン（XG Science xGnP M15として販売）のサンプルをさまざまな濃度でカチオン性界面活性剤CBHに分散させ、ゼータ電位を測定した。データを図19に示す。

【0269】

図19でわかるように、約0.0015 mg/mlの界面活性剤濃度に達した後、2次元グラフェンのゼータ電位は、約0.0015 mg/mlで若干の増加がある状態でかなり一定である。

【0270】

2次元ナノグラファイト粒子（SFG 6Lとして販売）もカチオン性界面活性剤CBHでテストされた。ゼータ電位は、異なる界面活性剤濃度と重量パーセントで再び測定された。結果を以下の図20に示す。

【0271】

図20からわかるように、約0.0005 mg/mlの初期界面活性剤濃度では、2次元グラファイトのゼータ電位は約50 mVであり、界面活性剤濃度が~0.005 mg/mlまで次第に増加するにつれ、ゼータ電位の有意な変動は観察されなかった。

【0272】

2次元グラフェンを、静電引力を介して、シリコン層（グラファイト-シリコン複合粒子）を有するグラファイトマイクロ粒子コアを有するアノード組成物の表面に付着させて、グラファイト-シリコン-グラフェン複合粒子を形成した。pHは5.46で一定に保たれた。

【0273】

懸濁液中のグラファイト粒子（YF-3）のゼータ電位に対するpHの影響とカチオン性

界面活性剤の有無を評価するためにテストが行われた。グラファイト粒子は、界面活性剤なしで、そして比較目的のために約3.5重量%の界面活性剤臭化ベンジルジメチルドデシルアンモニウムブロミド (B d d a B r) とともに、懸濁された。懸濁液のpHを、HClまたはNH₄OHを加えることにより徐々に調整した。図21に結果を示す。図21のデータは、高い正のゼータ電位を達成するために、カチオン性界面活性剤を含める必要があり、pHは約6未満である必要があることを示している。

【0274】

シリコン粒子のゼータ電位に対するpHとアニオン性界面活性剤の有無の影響もテストされた。シリコン粒子を、界面活性剤を含まず、約20重量%のアニオン性界面活性剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (N a D D B S) を含む脱イオン水の溶液に懸濁した。HClまたはNH₄OHを加えることにより、pHを徐々に調整した。結果を図22に示す。図22に見られるように、脱イオン水中のシリコン粒子懸濁液の負の電荷の大きさは、約3から約4.5のpH範囲で急速に減少し、アニオン性界面活性剤 (N a D D B S) を含む懸濁液は、このpH領域でさらに負の電荷が高くなる傾向がある。

【0275】

ゼータ電位に対する懸濁液媒体の影響も評価された。懸濁液媒体を変更すると、pHの関数としてゼータ電位に影響を与えることがあり得ることがわかった。例えば、シリコン粒子が、約100重量%のエタノールの溶液に懸濁された。溶液のpHをHClまたはNH₄OHのいずれかで徐々に調整し、シリコン粒子のゼータ電位を測定した。結果を図23に示す。シリコン粒子と粒子濃度は図22に示すものと同じである。図22と図23を比較すると、図23に示すように、懸濁液流体として100%エタノールを使用すると、さらに大きな挙動の変化が見られる。したがって、懸濁液媒体は、懸濁中の粒子のゼータ電位に影響を与えることがあり得ることが判明した。

【0276】

実施例11

グラファイトにマイクロサイズの粒子を付着させる能力を評価するためのテストも行われた。以前のテストでは、ナノサイズの粒子を付着させる能力が確立された。例えば、実施例1 (約50nm~約100nmの平均粒子直径を有するスズ粒子とシリコン粒子の両方を付着させる) を参照されたい。対照サンプルとして、図24Aは、実施例6で説明したように、高出力超音波処理によってグラファイト (P y r o t e k グラファイト、G C C - 7 A) と混合された15重量%のマイクロサイズのシリコン (F e r r o P e m、D 5 0 < 1.5 μm) のSEM画像を示している。図24Aは、単純な衝突の結果としてシリコンマイクロ粒子のごく一部がグラファイトの上面に着弾したことを示しているが、有意なシリコン付着の形跡はない。実施例1に記載された層化プロセスを適用することにより、グラファイト表面へのマイクロサイズのシリコンの付着が達成された。これらの結果は、グラファイト表面上に付着したシリコンマイクロ粒子4の均一なシリコン分布を示している図24Bおよび24Cに描かれている。(ナノ粒子シリコンと比較して) グラファイト上のマイクロ粒子シリコンの低い表面被覆率は、より大きなサイズのシリコンの低い集積密度から生じる。これは、ナノサイズの粒子とマイクロサイズの粒子の両方が、本明細書に記載されている層化方法にしたがってコア粒子に付着できることを示している。

【0277】

特定の形式で、または開示された機能を実行する手段、または開示された結果を達成する方法またはプロセスの観点から表現した、前述の説明、以下の特許請求の範囲、または添付の図面に開示された特徴を、適宜、別個に、またはそのような特徴の任意の組み合わせで、本発明をその多様な形態で実現するために利用することができる。

【0278】

このように本発明を説明したが、同じことが多くの方法で変更できることは明らかであろう。そのような変形は、本発明の精神および範囲からの逸脱とみなされるべきではなく、全てのそのような変形は、以下の特許請求の範囲内に含まれることが意図されている。上記の明細書は、開示された組成物および方法の製造および使用の説明を提供する。本発明

の精神および範囲から逸脱することなく、多くの実施形態を行うことができるので、本発明は、特許請求の範囲に存在する。

【図面】

【図 1】

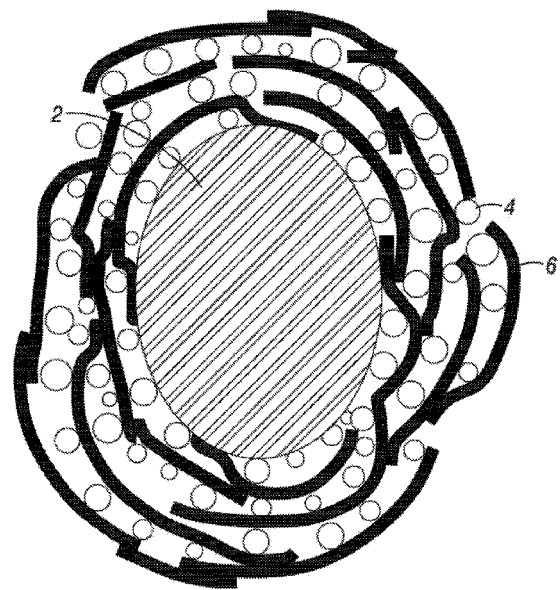


FIG. 1

【図 2】

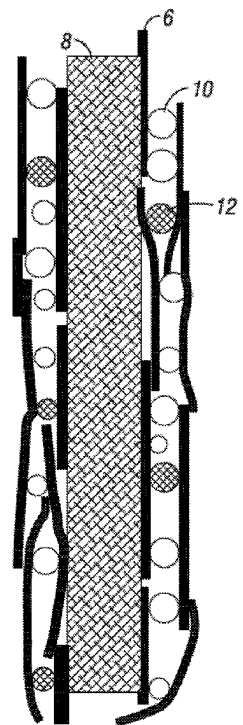


FIG. 2

10

20

30

40

50

【図 3 A】

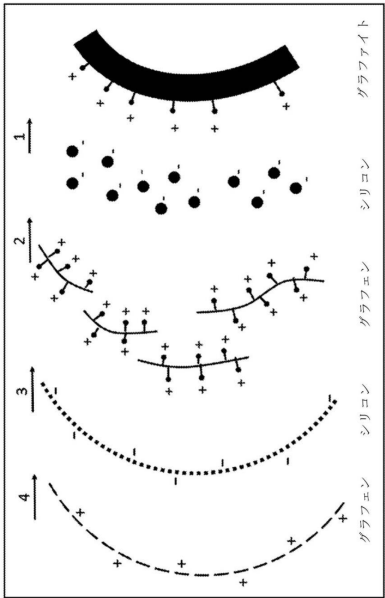


図 3 A

【図 3 B】

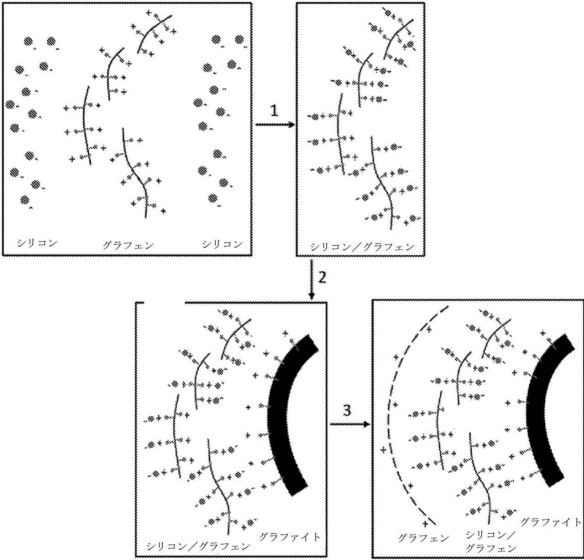


図 3 B

【図 3 C】

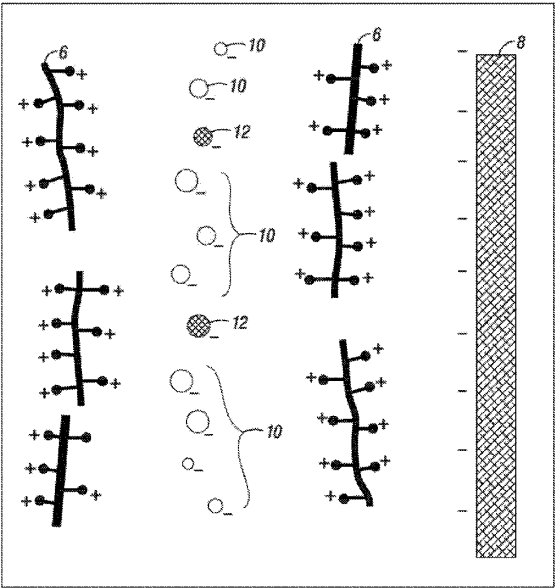


FIG. 3C

【図 4 A】

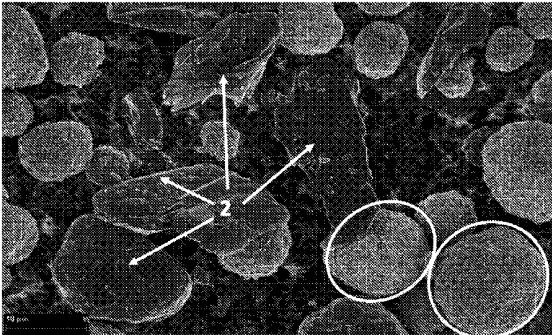


FIG. 4A

10

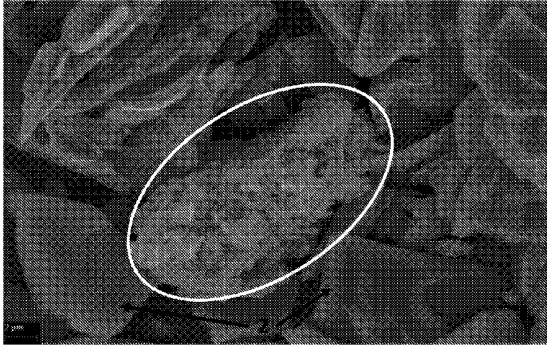
20

30

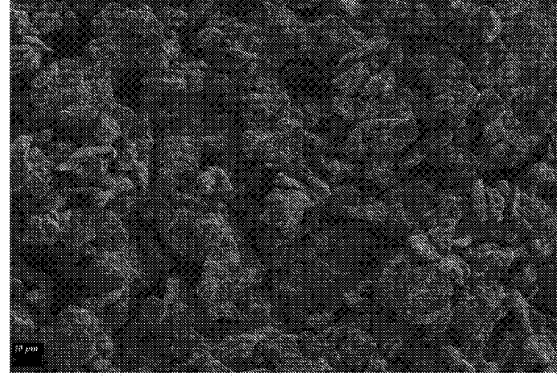
40

50

【図 4 B】

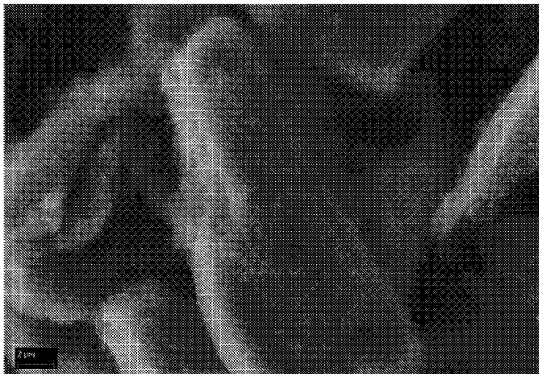
*FIG. 4B*

【図 5 A】

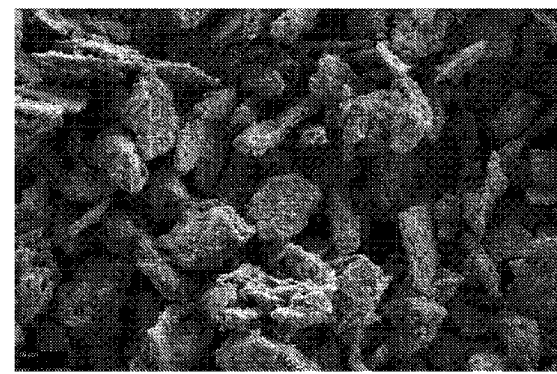
*FIG. 5A*

10

【図 5 B】

*FIG. 5B*

【図 5 C】

*FIG. 5C*

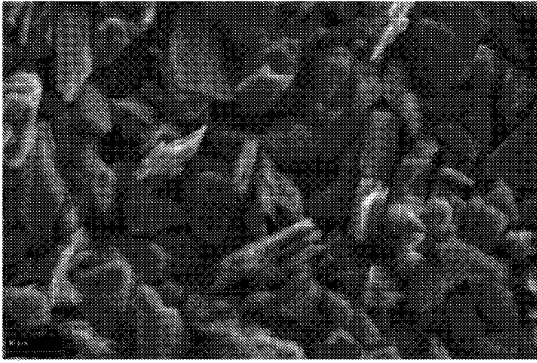
20

30

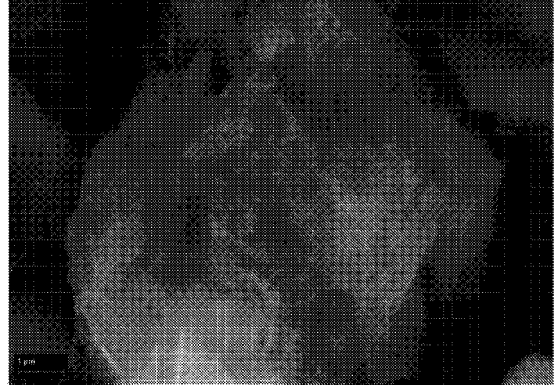
40

50

【図 5 D】

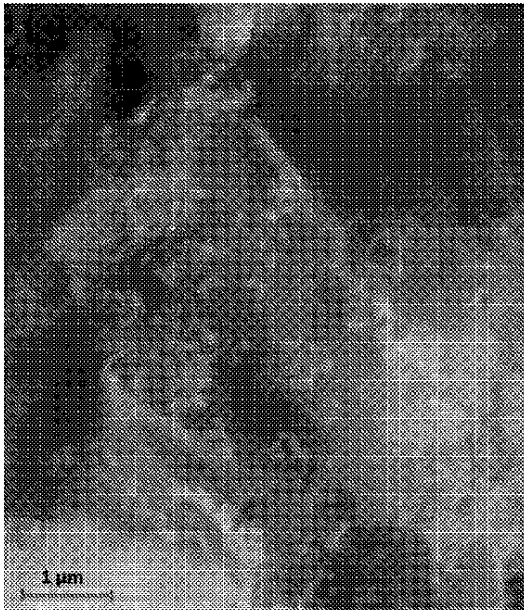
*FIG. 5D*

【図 6 A】

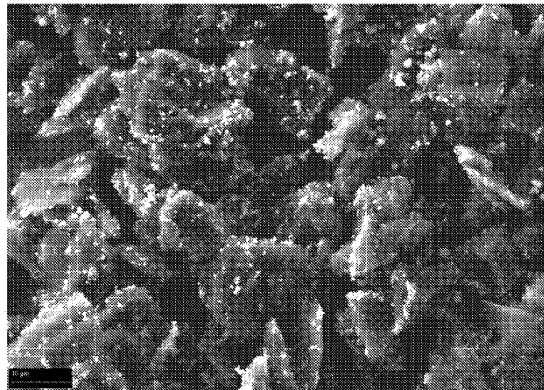
*FIG. 6A*

10

【図 6 B】

*FIG. 6B*

【図 6 C】

*FIG. 6C*

20

30

40

50

【図 6 D】

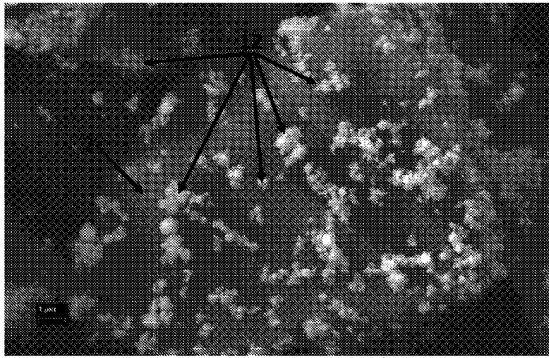


FIG. 6D

【図 6 E】

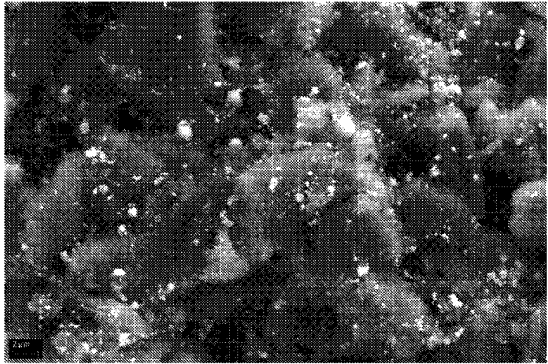


FIG. 6E

【図 6 F】

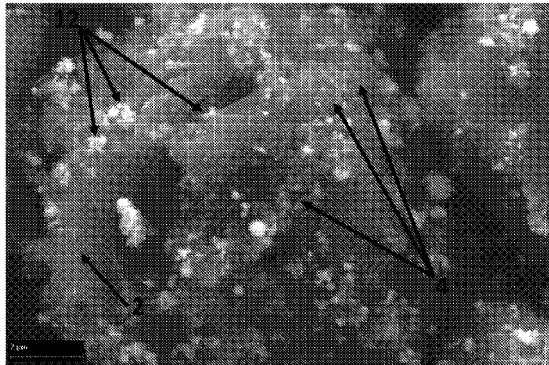


FIG. 6F

【図 7 A】

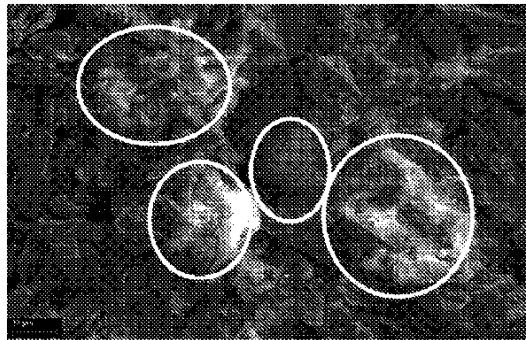


FIG. 7A

10

20

30

40

50

【図 7 B】

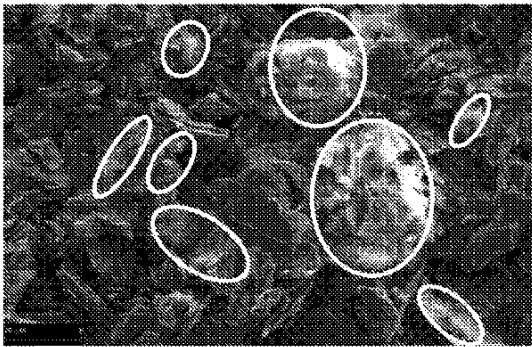


FIG. 7B

【図 7 C】

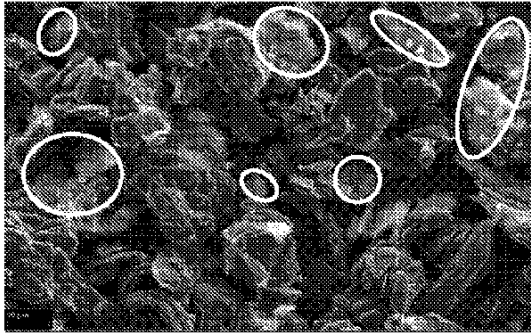
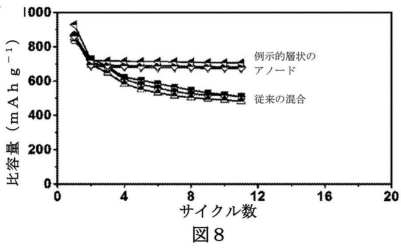


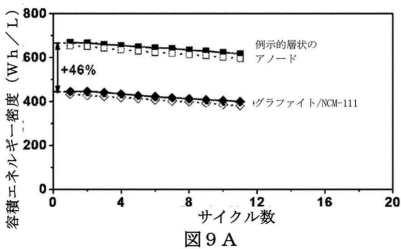
FIG. 7C

10

【図 8】

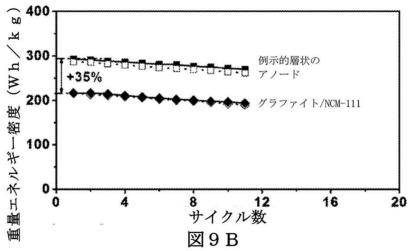


【図 9 A】

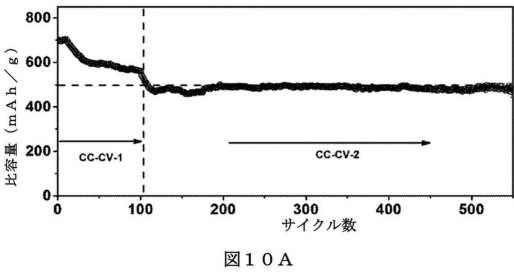


20

【図 9 B】



【図 10 A】



30

40

50

【図 1 0 B】

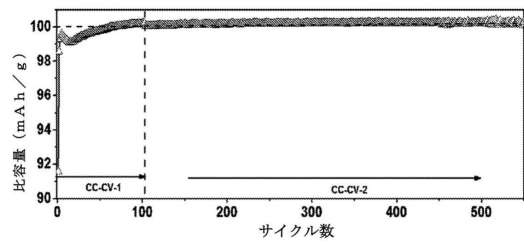


図 1 0 B

【図 1 0 C】

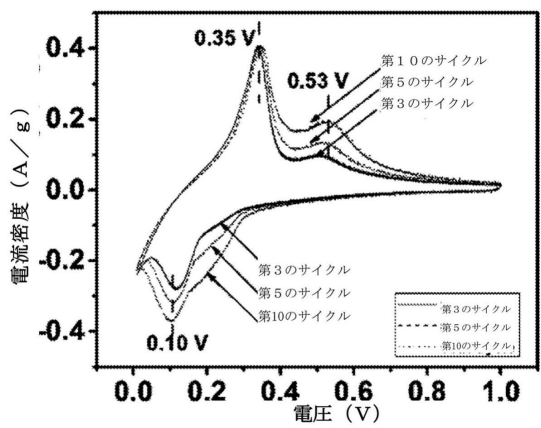


図 1 0 C

【図 1 0 D】

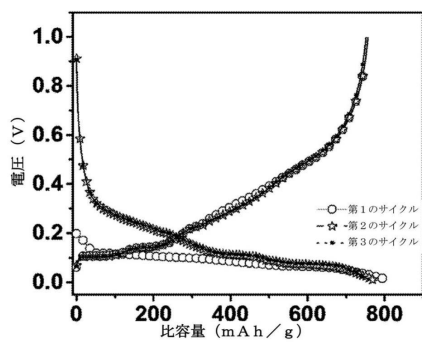


図 1 0 D

【図 1 1】

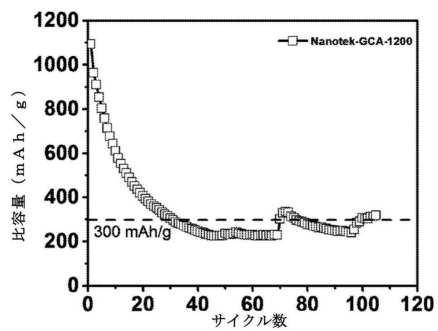


図 1 1

10

20

30

40

50

【図 1 2】

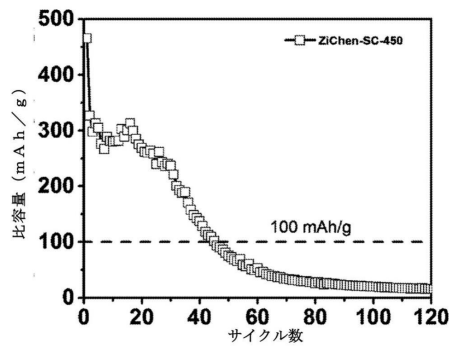


図 1 2

【図 1 3】

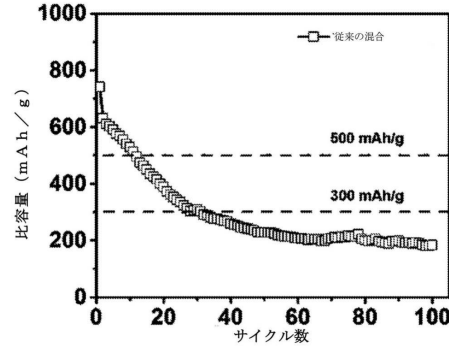


図 1 3

10

【図 1 4 A】

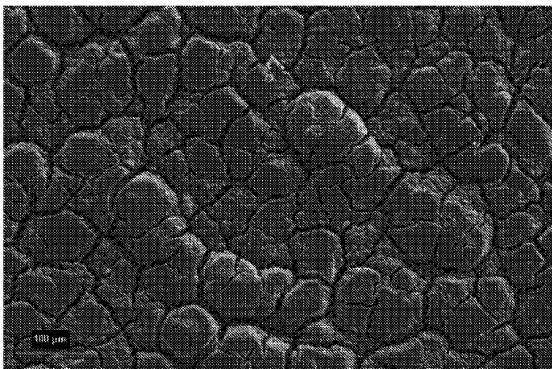


FIG. 14A

【図 1 4 B】

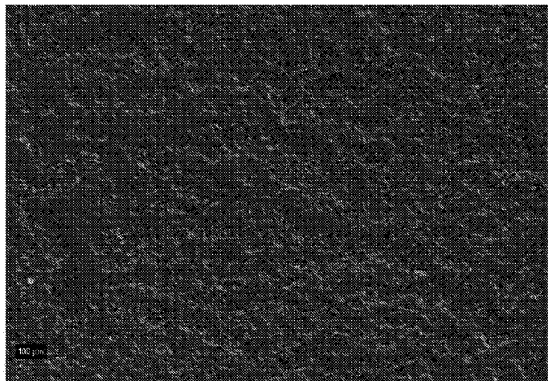


FIG. 14B

20

【図 1 5 A】

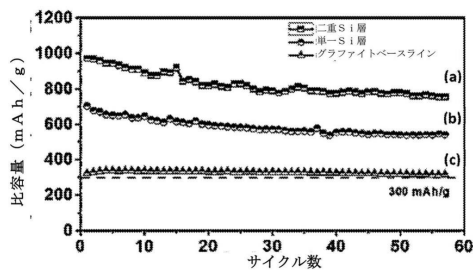


図 1 5 A

【図 1 5 B】

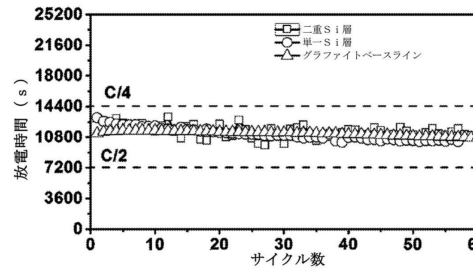


図 1 5 B

30

40

50

【図 16 A】

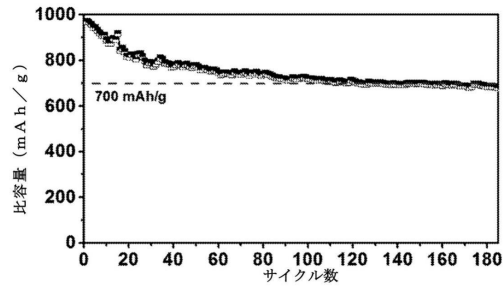


図 16 A

【図 16 B】

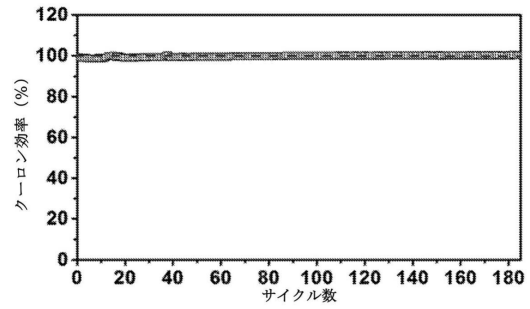


図 16 B

【図 17】

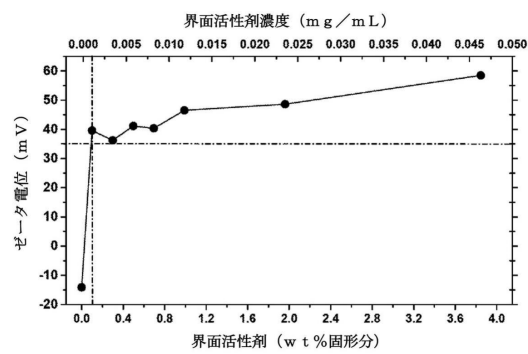


図 17

【図 18】

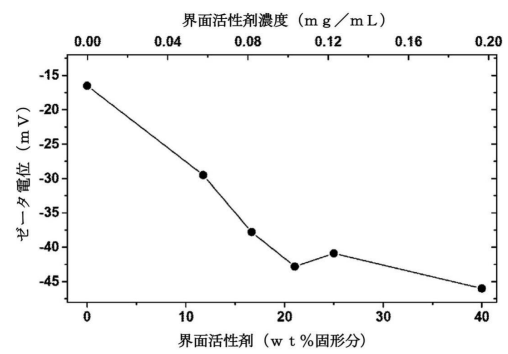


図 18

【図 19】

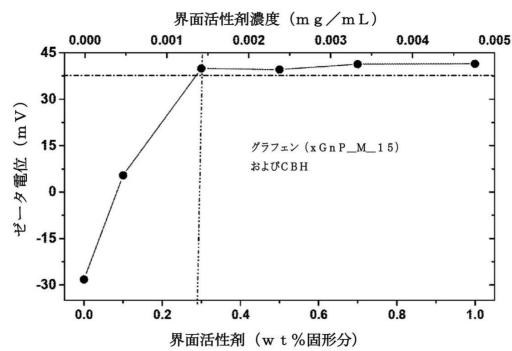


図 19

【図 20】

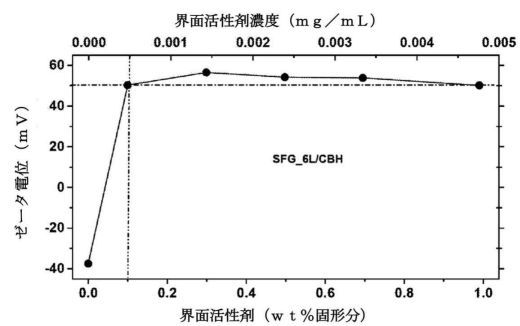


図 20

10

20

30

40

50

【図 2 1】

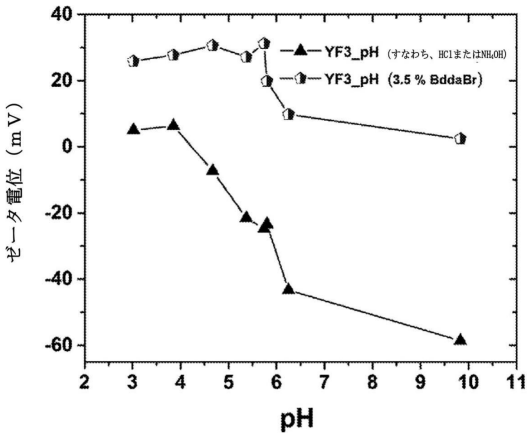


図 2 1

【図 2 2】

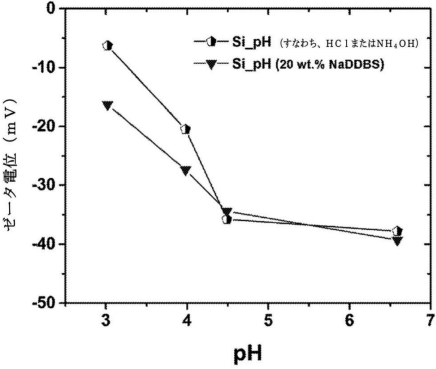


図 2 2

【図 2 3】

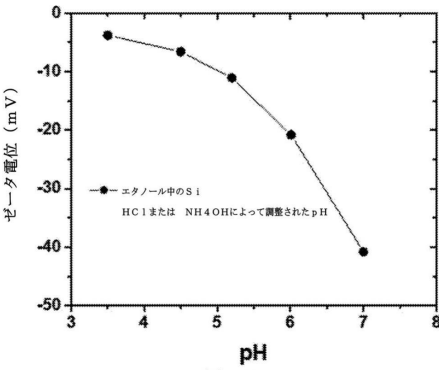


図 2 3

【図 2 4 A】



FIG. 24A

10

20

30

40

50

【図 24 B】

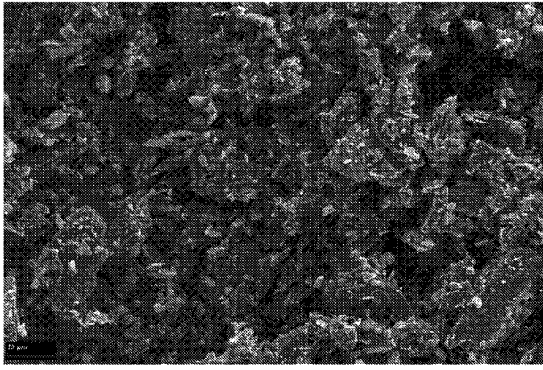


FIG. 24B

【図 24 C】

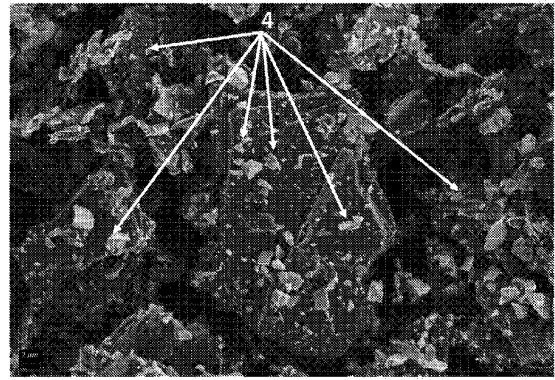


FIG. 24C

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/525	
H 0 1 M	4/58 (2010.01)	H 0 1 M	4/505	
H 0 1 M	4/1393(2010.01)	H 0 1 M	4/58	
H 0 1 M	4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/1393	
H 0 1 M	4/134(2010.01)	H 0 1 M	4/38	Z
		H 0 1 M	4/134	

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 デイビッド アール・サレム

アメリカ合衆国, サウスダコタ 57501, ピア, イースト キャピトル アベニュー 306, ス
イート 200, シー／オー サウス ダコタ ボード オブ リージェンツ

(72)発明者 チェン チュンホイ

アメリカ合衆国, サウスダコタ 57501, ピア, イースト キャピトル アベニュー 306, ス
イート 200, シー／オー サウス ダコタ ボード オブ リージェンツ

(72)発明者 アブドゥルメナン フセイン

アメリカ合衆国, サウスダコタ 57501, ピア, イースト キャピトル アベニュー 306, ス
イート 200, シー／オー サウス ダコタ ボード オブ リージェンツ

審査官 松岡 徹

(56)参考文献 特開2016-025077 (JP, A)

国際公開第2017/175230 (WO, A1)

国際公開第2018/076098 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4/00- 4/62

H 0 1 M 10/00- 10/39