

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-517121

(P2017-517121A)

(43) 公表日 平成29年6月22日(2017.6.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/38 (2006.01)	H01M 4/38	Z 5H050
H01M 4/36 (2006.01)	H01M 4/36	A
H01M 4/58 (2010.01)	H01M 4/58	
H01M 4/48 (2010.01)	H01M 4/48	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2016-569892 (P2016-569892)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成27年5月27日 (2015. 5. 27)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成29年1月24日 (2017. 1. 24)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/032526		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02015/183860		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成27年12月3日 (2015. 12. 3)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	62/004, 296		ム センター
(32) 優先日	平成26年5月29日 (2014. 5. 29)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100107456
			弁理士 池田 成人
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再充電可能電池用のアノード組成物及びその作製方法

(57) 【要約】

アノード組成物が、ケイ素を含有する電気化学的活性材料、及びセメントを含む。

【選択図】図2

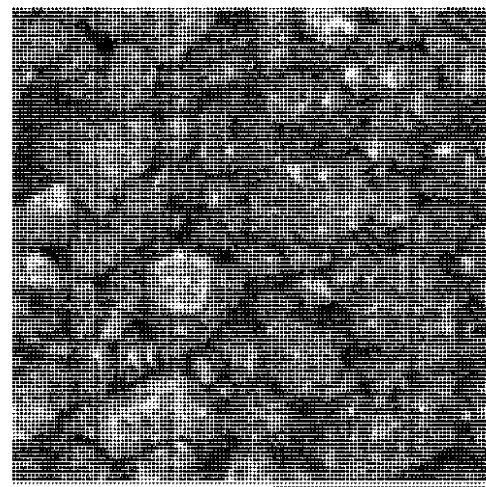


Fig. 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ケイ素を含有する電気化学的活性材料と、
セメントと、を含む、アノード組成物。

【請求項 2】

前記セメントが酸 - 塩基セメントを含む、請求項 1 に記載のアノード組成物。

【請求項 3】

前記電気化学的活性材料及び前記セメントが二次複合粒子を形成し、前記二次複合粒子が前記電気化学的活性材料及び前記セメントを含む、請求項 1 又は 2 に記載のアノード組成物。

10

【請求項 4】

前記電気化学的活性材料が絶縁相を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 5】

前記絶縁相が酸化物又は酸化物の組み合わせを含む、請求項 4 に記載のアノード組成物。

【請求項 6】

前記絶縁相が CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、又はこれらの組み合わせを含む、請求項 4 に記載のアノード組成物。

【請求項 7】

前記電気化学的活性材料が導電性相を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のアノード組成物。

20

【請求項 8】

前記導電性相がケイ化鉄である、請求項 7 に記載のアノード組成物。

【請求項 9】

前記ケイ素が、ケイ素元素、金属ケイ化物、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ホウ化ケイ素、酸化ケイ素、又はこれらの組み合わせから選択される形態で存在する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 10】

前記電気化学的活性材料がケイ素元素を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のアノード組成物。

30

【請求項 11】

前記電気化学的活性材料が式 (I) を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のアノード組成物。



[式中、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 及び g は原子百分率値を表し、(i) $a > 0$ 、(ii) $b > 0$ 、(iii) $c > 0$ 、(iv) $d > 0$ 、(v) $e > 0$ 、(vi) $f > 0$ 、(vii) $g > 0$ であり、(viii) M は、マンガン、モリブデン、ニオブ、タングステン、タantal、鉄、銅、チタン、バナジウム、クロム、ニッケル、コバルト、ジルコニウム、イットリウム、又はこれらの組み合わせからなる群から選択される 1 種以上の金属であり、(ix) Q は、ナトリウム、リチウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、チタン、ホウ素、アルミニウム、希土類金属、又はこれらの組み合わせからなる群から選択される 1 種以上の元素であり、(x) E は、ホウ素又は窒素からなる群から選択される 1 種以上の元素である。]

40

【請求項 12】

前記 Si 、 Sn 、 M 、 C 、 E 、及び O 元素が多相微細構造の形態で配置され、前記多相微細構造が、(i) ケイ素を含有する非晶質又はナノ結晶相と、(ii) 任意追加的に、導電性のナノ結晶相と、(iii) $d > 0$ の場合は、炭化ケイ素を含有する相と、(iv) 任意追加的に、絶縁性のナノ結晶又は非晶質相と、(v) $b > 0$ の場合は、 Sn を含有する非晶質又はナノ結晶相と、を含む、請求項 11 に記載のアノード組成物。

50

【請求項 13】

前記電気化学的活性材料が式 (I I) を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のアノード組成物。



[式中、 q 、 x 、 y 、及び z は原子百分率値を表し、 $(i)(q+x) > (2y+z)$ 、 $(i i)x > 0$ 、 $(i i i)q > 0$ 、 $(i v)z > 0$ であり、 $(v)M$ は、マンガン、モリブデン、ニオブ、タングステン、タンタル、鉄、銅、チタン、バナジウム、クロム、ニッケル、コバルト、ジルコニウム、イットリウム、又はこれらの組み合わせから選択される 1 種以上の金属である。]

【請求項 14】

10

前記 $S i$ 、 $S n$ 、 M 、及び C 元素が多相微細構造の形態で配置され、前記多相微細構造が、 (i) ケイ素を含有する非晶質相と、 $(i i)$ 金属ケイ化物を含有するナノ結晶相と、 $(i i i)z > 0$ の場合は、炭化ケイ素を含有する相と、 $(i v)q > 0$ の場合は、 $S n$ を含有する非晶質相と、を含む、請求項 13 に記載のアノード組成物。

【請求項 15】

前記電気化学的活性材料中に存在する相が非晶質又はナノ結晶である、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 16】

前記複合粒子が $5 \sim 50 \mu m$ の平均粒径を有する、請求項 2 ~ 15 のいずれか一項に記載のアノード組成物。

20

【請求項 17】

前記複合粒子が $0.1 \sim 10 m^2 / g$ の平均表面積を有する、請求項 2 ~ 16 のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 18】

前記粒子中の前記セメントの量が、前記複合粒子の総重量を基準として $5 \sim 40$ 重量% である、請求項 2 ~ 17 のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 19】

カソードと、

電解質と、

請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載のアノード組成物を含むアノードと、を含む、再充電可能電池。

30

【請求項 20】

請求項 19 に記載の再充電可能電池を含む電子デバイス。

【請求項 21】

(i) ケイ素を含有する電気化学的活性材料の前駆体材料、及び $(i i)$ 塩基源を組み合わせる混合物を形成する工程と、

前記混合物をミリングして、ミリングされた混合物を形成する工程と、

前記ミリングされた混合物及び酸源を組み合わせる第 2 の混合物を形成する工程と、

前記第 2 の混合物を熱処理に供して酸 - 塩基セメントモノリスを形成する工程と、を含む、アノード組成物の作製方法。

40

【請求項 22】

前記酸源がポリマー酸の水溶液を含む、請求項 21 に記載のアノード組成物の作製方法。

【請求項 23】

前記ポリマー酸がポリ(アクリル酸)を含む、請求項 22 に記載のアノード組成物の作製方法。

【請求項 24】

カソードを提供する工程と、

アノードを提供する工程であって、前記アノードが請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載のアノード組成物を含む、工程と、

50

前記カソード及びアノードを、電解質を含む電池に組み込む工程と、を含む、再充電可能電池の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[分野]

本開示は、再充電可能電池用のアノードとして有用な組成物並びにその調製及び使用のための方法に関する。

【0002】

10

[背景]

種々のアノード組成物が、二次電池における使用に導入されてきた。このような組成物は、例えば、米国特許第7,906,238号及び同第7,875,388号(両出願ともLe)、米国特許出願公開第2010/0288982号(Leら)、並びに米国特許出願公開第2011/0215280号(Obrovac及びFlodquist)に記載されている。

【0003】

[概要]

いくつかの実施形態では、アノード組成物が提供される。アノード組成物は、ケイ素を含有する電気化学的活性材料、及びセメントを含む。

20

【0004】

いくつかの実施形態では、アノード組成物の作製方法が提供される。方法は、(i)ケイ素を含有する電気化学的活性材料の前駆体材料及び(ii)塩基源を組み合わせて混合物を形成することを含む。方法は、この混合物をミリングしてミリングされた混合物を形成すること、ミリングされた混合物及び酸源を組み合わせて第2の混合物を形成すること、及び第2の混合物を熱処理に供して酸-塩基セメントモノリスを形成することを更に含む。

【0005】

いくつかの実施形態では、再充電可能電池が提供される。この電池は、カソードと、電解質と、ケイ素を含有する電気化学的活性材料、及びセメントを含むアノードと、を含む。いくつかの実施形態では、電子デバイスが提供される。この電子デバイスは、カソードと、電解質と、ケイ素を含有する電気化学的活性材料、及びセメントを含むアノードと、を含む、再充電可能電池を含む。

30

【0006】

本開示の上記概要は、本発明の各実施形態を述べることを目的としたものではない。また、本開示の1つ又は複数の実施形態の詳細を以下の説明に示す。本発明の他の特徴、目的、及び利点は、かかる説明文及び特許請求の範囲より明らかとなろう。

【図面の簡単な説明】

【0007】

以下の本開示の異なる実施形態の詳細な説明を添付図面と併せて考慮することで、本開示のより完全な理解が可能である。

40

【図1】実施例1の複合粒子のXRDパターンを示す。

【図2】実施例1の複合粒子のSEM画像を示す。

【図3】実施例1の複合粒子がアノード材料として含まれているコインセルの電圧曲線を示す。

【図4】実施例1の複合粒子がアノード材料として含まれているコインセルのサイクル特性を示す。

【図5】実施例2の複合粒子のSEM画像を示す。

【図6】実施例2の複合粒子がアノード材料として含まれているコインセルのサイクル特性を示す。

50

【図 7】比較例 1 の粒子の S E M 画像を示す。

【図 8】比較例 1 の粒子がアノード材料として含まれているコインセルのサイクル特性を示す。

【図 9】比較例 2 の粒子の S E M 画像を示す。

【図 10】比較例 2 の粒子がアノード材料として含まれているコインセルのサイクル特性を示す。

【図 11】実施例 3 の複合粒子の X R D パターンを示す。

【図 12】実施例 3 の複合粒子がアノード材料として含まれているコインセルのサイクル特性を示す。

【0008】

10

[詳細な説明]

リチウムイオン電池では、合金系材料（例えば、ケイ素系合金材料）が負極中の電気化学的活性粒子用として説明されてきた。ボールミリング又は他の類似の方法によって作製される場合、このような電気化学的活性粒子は、典型的には、直径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下の D 50 値の粒径分布を有する小さい粒子からなる。このような微粒子から作製された電極コーティングは、大きい表面積（例えば、 $> 3.6\text{ m}^2/\text{g}$ ）を有する。これにより、活性材料粒子と電池電解質との間の反応が増加し、結果として熱安定性の低下及びサイクル特性の低下につながる可能性がある。

【0009】

合金活性材料粒子の粒径を大きくする（及びそれによってこのような粒子から作製された電極コーティングの表面積を小さくする）従来の手法は、一群の粒子を焼結する（例えば、600 を超える温度に粒子を供する）工程を含む。しかし、このような温度において、粒子内の電気化学的活性相は結晶化する傾向を有しており、このことがサイクル特性及び熱安定性に悪影響を及ぼすことが示されている。したがって、負極組成物用の合金活性材料粒子の表面積を大きくする手法は、高温処理を必要とせず、合金活性材料のサイクル特性に悪影響を与えないことから、望ましい場合がある。この点に関し、本開示は、部分的には、酸 - 塩基セメントを組成物に含めることによって負極組成物用の合金活性材料粒子の表面積を小さくすることに関する。

20

【0010】

用語の定義

30

本明細書で使用する場合、「酸 - 塩基セメント」は、反応してセメント状材料を形成することができる酸源及び塩基源を含む任意のセメントを指す。

【0011】

本明細書で使用する場合、「非晶質相」は、長距離原子秩序を欠き、X 線回折パターンに鮮明な突出したピークが見られない相である。

【0012】

本明細書で使用する場合、「ナノ結晶相」は、長距離原子秩序を呈し、X 線回折パターンが明確なピークによって特徴付けられる、約 50 ナノメートル以下の結晶子を有する相である。

【0013】

40

本明細書で使用する場合、「電気化学的活性相」は、少なくとも 1 つの電気化学的活性金属を含み、フルセルの負極で使用したときに L i と可逆的に合金になる相又はドメインを指す。

【0014】

本明細書で使用する場合、「電気化学的不活性相」は、少なくとも 1 つの電気化学的不活性金属を含み、フルセルの負極で使用したときに L i と可逆的な合金にならない相又はドメインを指す。

【0015】

本明細書で使用する場合、「導電性相」は、実質的に高い導電率を有するドメインを指し、金属導体、半金属、及び半導体を含むが、実質的に電気化学的活性ではない。

50

【 0 0 1 6 】

本明細書で使用する場合、「絶縁相」は、実質的に電気を伝導せず、また実質的に電気化学的活性ではない相又はドメインを指す。

【 0 0 1 7 】

本明細書で使用する場合、「電気化学的活性」は、リチウム金属に対して 0 V ~ 2 V の電圧において、リチウムと電気化学的に反応することができる、又はこれと合金になることができる金属又は相を指す。

【 0 0 1 8 】

本明細書で使用する場合、「電気化学的活性材料」は、電気化学的に活性であり、少なくとも 1 つの電気化学的活性相を含み、更には導電性相及び絶縁相を含み得る物質を指す。

10

【 0 0 1 9 】

本明細書で使用する場合、「複合アノード粒子」は、酸 - 塩基セメントで結合された電気化学的活性材料一次粒子からなる二次粒子を指す。

【 0 0 2 0 】

本明細書で使用する場合、「電気化学的不活性」は、リチウム金属に対して 0 V ~ 2 V の電圧において、リチウムと電気化学的に反応しない、又はこれと合金にならない材料又は相を指す。

【 0 0 2 1 】

本明細書で使用する場合、「リチオ化する」及び「リチオ化」は、リチウムを電極材料又は電気化学的活性相に加えるためのプロセスを指す。

20

【 0 0 2 2 】

本明細書で使用する場合、「脱リチオ化する」及び「脱リチオ化」は、リチウムを電極材料又は電気化学的活性相から除去するためのプロセスを指す。

【 0 0 2 3 】

本明細書で使用する場合、「充電する」及び「充電」は、電気化学エネルギーをセルに供給するためのプロセスを指す。

【 0 0 2 4 】

本明細書で使用する場合、「放電する」及び「放電」は、例えば、セルを使用して所望の動作を実行するとき、電気化学エネルギーをセルから除去するためのプロセスを指す。

30

【 0 0 2 5 】

本明細書で使用する場合、「正極」は、フルセルにおける放電プロセス中に電気化学的還元及びリチオ化が生じる電極（多くの場合、カソードと呼ばれる）を指す。

【 0 0 2 6 】

本明細書で使用する場合、「負極」は、フルセルにおける放電プロセス中に電気化学的酸化及び脱リチオ化が生じる電極（多くの場合、アノードと呼ばれる）を指す。

【 0 0 2 7 】

本明細書で使用する場合、用語「粉末」は、粒子状形態で存在し、平均粒径が 2 0 0 マイクロメートル未満の複数の粒子を含む材料を指す。

【 0 0 2 8 】

本明細書で使用する場合、用語「一次粒子」は、実質的に非多孔質であり、通常は研削中に粒径が減少しない、単一の結晶子又は緊密に結合された結晶子の集合体からなる離散粒子を指す。

40

【 0 0 2 9 】

本明細書で使用する場合、用語「二次粒子」は、その形成が 2 つ以上の一次粒子の結合（例えば、一次粒子の物理結合、化学結合、イオン結合、又は共有結合）に由来する粒子を指す。二次粒子は、通常はいくらかの多孔性を有し、典型的には一次粒子より低密度である。

【 0 0 3 0 】

本明細書で使用する場合、単数形「a」、「an」及び「the」は、その内容につい

50

て特に明確な断りがない限り、複数の指示対象を包含するものとする。本明細書及び添付の実施形態において使用する場合、用語「又は」は、その内容が特に明確に指示しない限り、一般的に「及び／又は」を包含する意味で用いられる。

【0031】

本明細書で使用する場合、末端値による数値範囲での記述には、その範囲内に包含されるあらゆる数値が含まれる（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.8、4、及び5を含む）。

【0032】

特に指示がない限り、明細書及び実施形態に使用されている量又は成分、性質の測定値などを表す全ての数は、全ての例において、用語「約」により修飾されていることを理解されたい。したがって、特にそうではないことが示されない限り、前述の明細書及び添付の実施形態の一覧に記載される数値パラメータは、本開示の教示を利用して当業者により得ることが求められる所望の特性に応じて変動し得る。最低限でも、また特許請求される実施形態の範囲への均等物の原則の適用を限定する試行としてではなく、各数値パラメータは少なくとも、報告された有効数字の数を考慮して、また通常の概算方法を適用することによって解釈されるべきである。

【0033】

全般的には、本開示は、再充電可能電池用の電極において有用な電気化学的活性材料組成物の構成成分としてセメントを使用することに関する。

【0034】

いくつかの実施形態では、本開示は、再充電可能電池用のアノード組成物に関する。アノード組成物は、（例えば、複合アノード粒子の形態で）電気化学的活性材料及びセメントを含み得る。

【0035】

様々な実施形態では、アノード組成物は、ケイ素を含有する電気化学的活性材料を含み得る。例えば、ケイ素は、ケイ素元素、金属ケイ化物、炭化ケイ素、又は酸化ケイ素のうちの1つ以上の形態で存在し得る。いくつかの実施形態では、ケイ素は、少なくとも1つのケイ素元素として存在し得る。

【0036】

いくつかの実施形態では、電気化学的活性材料は多相粒子の形態で存在し得、この多相粒子には（i）ケイ素を含む電気化学的活性相、（ii）絶縁相、及び（iii）導電性相のそれぞれが含まれる。電気化学的活性相は、ケイ素元素から本質的に構成され得、又はアルミニウム、炭素、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、銀、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、金、水銀、鉛、ビスマス、若しくはこれらの組み合わせも含み得る。

【0037】

様々な実施形態では、絶縁相は、セラミック材料を含み得る。セラミック材料は、熱の反応、及び後に続く構成成分材料の冷却によって調製することができる無機非金属固体であり得る。セラミック材料は結晶性又は部分的に結晶構造を有することができ、又は非晶質（例えばガラス）であってもよい。絶縁層は、ホウ酸塩、リン酸塩、炭酸塩、酸化物、硫酸塩、シリケート、ハロゲン化物、及びこれらの組み合わせを含むことができる。提供される複合粒子に有用な絶縁層は、Li、Na、Mg、Ca、La、Ce、Ti、Zr、K、Al、Si、B、及びこれらの組み合わせの酸化物を含む。いくつかの実施形態では、提供される複合粒子は、 Al_2O_3 、CaO、MgO、 $MgAl_2O_3$ 、 $LiAlO_2$ 、 Li_2CO_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、LiF、及びこれらの組み合わせから選択される絶縁相を含む。絶縁相は、主にそれが結晶性である場合、化学量論的であってもよく、又は化学量論的でなくてもよい。「化学量論的」とは、相の構成成分の原子比率が整数比によって表すことができるということを意味する。典型的にこれらの構成成分は固形物であり、結晶性ドメイン又はグレインを含有する。「非化学量論的」とは、相の構成成分の原子比率が整数比によって表すことができないということを意味する。典型的に、非化学量論的相は、部分的に結晶性、又は部分的に非晶質のいずれかである。

10

20

30

40

50

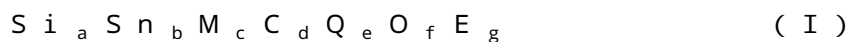
【0038】

いくつかの実施形態では、提供される複合粒子の導電性相は、金属、半金属、又は半導体を含み得る。複合粒子は、金属元素、合金、炭化物、アルミナイド、ケイ化物、ホウ化物、窒化物、又はこれらの組み合わせを含み得る。例示の導電性相としては、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、及びそれらの合金が挙げられる。例示の炭化物導電性相としてはTiC及びSiCが挙げられる。例示のケイ化物導電性相としては、FeSi、FeSi₂、CrSi₂、NiSi₂、CoSi₂、TiSi₂、Cu₃Si、ZrSi₂、並びにそれらの3元及び高次の金属間化合物が挙げられる。他の例示の導電性相としては、TiB₂、TiN、FeAl₃、及びTiAl₃が挙げられる。導電性相は、導電性相と同様な方式で化学量論的であってもよく、又は非化学量論的であってもよい。

10

【0039】

いくつかの実施形態では、アノード組成物は、式(I)の電気化学的活性材料を含み得る。



[式中、a、b、c、d、e及びfは原子百分率値を表し、(i) a > 0、(ii) b > 0、(iii) c > 0、(iv) d > 0、(v) e > 0、(vi) f > 0、(vii) g > 0であり、(viii) Mは、マンガン、モリブデン、ニオブ、タングステン、タンタル、鉄、銅、チタン、バナジウム、クロム、ニッケル、コバルト、ジルコニウム、イットリウム、又はこれらの組み合わせからなる群から選択される1種以上の金属であり、(ix) Qは、ナトリウム、リチウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、チタン、ホウ素、アルミニウム、希土類金属、又はこれらの組み合わせからなる群から選択される1種以上の元素であり、(x) Eは、ホウ素又は窒素からなる群から選択される1種以上の元素である。]

20

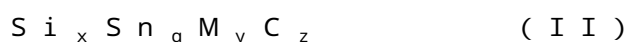
【0040】

Si、Sn、M、C、Q、E、及びO元素は、(i) ケイ素を含有する非晶質又はナノ結晶相、(ii) 任意追加的に、導電性のナノ結晶相、(iii) d > 0の場合は、炭化ケイ素を含有する相、(iv) 任意追加的に、絶縁性のナノ結晶又は非晶質相、及び(v) b > 0の場合は、Snを含有する非晶質又はナノ結晶相を含む多相微細構造の形態で配置され得る。様々な実施形態では、a > 60又は70、及びd > 0又は10若しくは15である。様々な実施形態では、a > 70、b < 4、3、又は2、c < 20又は15、d < 15、10、又は5、及びe < 20、15、10、又は5である。様々な実施形態では、f < 20、15、10、又は5である。様々な実施形態では、g < 20、15、10、又は5である。いくつかの実施形態では、Mは、鉄、チタン、ニッケル、コバルト、モリブデン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される1種以上の金属である。いくつかの実施形態では、f = 0である。いくつかの実施形態では、f = 0及びe = 0である。いくつかの実施形態では、d = 0、e = 0、f = 0及びg = 0である。いくつかの実施形態では、b = 0、d = 0、e = 0、f = 0及びg = 0である。

30

【0041】

いくつかの実施形態では、アノード組成物は、式(II)の電気化学的活性材料を含み得る。



[式中、q、x、y、及びzは原子百分率値を表し、(i) (q + x) > (2y + z)、(ii) x > 0、(iii) q > 0、(iv) y > 0、(v) z > 0であり、(vi) Mは、マンガン、モリブデン、ニオブ、タングステン、タンタル、鉄、銅、チタン、バナジウム、クロム、ニッケル、コバルト、ジルコニウム、イットリウム、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される1種以上の金属である。] Si、Sn、M、及びC元素は、(i) ケイ素を含有する非晶質相、(ii) 金属ケイ化物を含有するナノ結晶相、(iii) z > 0の場合は、炭化ケイ素を含有する相、及び(iv) q > 0の場合は、Snを含有する非晶質相を含む多相微細構造の形態で配置され得る。様々な実施形態では、x

40

50

60又は70、及び $z > 0$ 又は10若しくは15である。いくつかの実施形態では、Mは、鉄、チタン、ニッケル、コバルト、モリブデン、又はこれらの組み合わせからなる群から選択される1種以上の金属である。様々な実施形態では、 $x > 70$ 、 $q < 10$ 、5、又は3、及び $y < 25$ 、20、又は15、及び $z < 15$ 、10、又は5である。いくつかの実施形態では、 $y = 0$ である。

【0042】

いくつかの実施形態では、本開示の電気化学的活性材料中に存在する相は、非晶質であってもナノ結晶であってもよい。

【0043】

例示的实施形態では、セメントは、デュアルキュア型セメント（例えば、酸-塩基セメント）、光開始型セメント（例えば、UV硬化性セメント）、トライキュア型セメント（例えば、メタクリレート二重結合を重合する化学硬化第三級アミンペルオキシド反応）、熱硬化型セメント、又は同種のものであり得る。いくつかの実施形態では、セメントは、酸-塩基セメント（歯科用途で使用される酸-塩基セメントなど）であり得る。全般的には、酸源及び塩基源は、酸-塩基セメントを形成するように反応し得るものが選択され得る。幅広い種類の酸源及び塩基源が、本開示のアノード組成物において好適であり得る。好適な酸源の例には、ポリ（アクリル）酸、塩化マグネシウム（ $MgCl_2$ ）、第一リン酸カリウム（ KH_2PO_4 ）、リン酸（ H_3PO_4 ）、硫酸マグネシウム（ $MgSO_4$ ）、及び第一リン酸アンモニウム（ NH_2PO_4 ）が挙げられる。好適な塩基源の例には、酸化マグネシウム（ MgO ）、酸化カルシウム（ CaO ）、酸化亜鉛（ ZnO ）及びアンモニア（ NH_3 ）、酸化ケイ素（ SiO_2 ）、並びに $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ ガラスが挙げられる。幅広い種類の酸-塩基セメントが使用され得、これには、例えば、リン酸セメント、オキシ塩化物及びオキシ硫酸セメントが含まれる。リン酸セメントは、これに限定されないが、対イオンにナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、若しくはこれらの組み合わせを持つ一塩基性、二塩基性、及び/又は三塩基性のリン酸塩である酸源を含み得る。好適な酸-塩基セメントの更なる例には、ポリアルケノエートセメント、酸化物塩セメント、及び非水系セメントが挙げられる。これらの酸/塩基源は、粉末状固体、水溶液、及び水性スラリー、非水溶液又は非水性スラリーの形態で存在し得る。好適な酸-塩基セメントの例はまた、「Acid-base cements」 by A. D. Wilson and J. W. Nicholson, Cambridge University Press, 1993にも記載されており、この文献の内容全体を参照によって本願明細書に引用したものとする。

【0044】

様々な実施形態では、本開示のアノード組成物は、電気化学的活性材料及び酸-塩基セメントを含み得、二次複合粒子の形態で存在し得る。詳細は後で論じるが、アノード複合粒子は、所望の粒径を達成するように製造され得る。例えば、アノード複合粒子は、 $1\mu m$ より大きい、 $5\mu m$ より大きい、若しくは $10\mu m$ より大きい、又は $1\sim 3\mu m$ 、 $5\sim 20\mu m$ 、若しくは $20\sim 50\mu m$ の平均粒径（平均主軸直径又は複合粒子上の2点間を結ぶ最長直線）を有し得る。アノード複合粒子は、 $10m^2/g$ 未満、 $2m^2/g$ 未満、若しくは $1m^2/g$ 未満、又は $0.2\sim 1m^2/g$ 、 $1\sim 3m^2/g$ 、若しくは $2\sim 5m^2/g$ の平均表面積を有し得る。いくつかの実施形態では、アノード複合粒子中の酸-塩基セメントの量は、アノード複合粒子の総重量を基準として少なくとも40重量%、少なくとも20重量%、若しくは少なくとも10重量%、又はアノード複合粒子の総重量を基準として10~20重量%、15~30重量%、若しくは30~40重量%であり得る。電気化学的活性材料粒子の間の電気接続を維持するために、酸-塩基セメントは、アノード複合粒子の総体積を基準として40体積%未満、30体積%未満、又は20体積%未満を構成し得る。

【0045】

本開示は更に、上述のアノード複合粒子を含む負極組成物に関する。いくつかの実施形態では、上述のアノード複合粒子は、1つ以上の材料と組み合わせられて電極組成物を形成

10

20

30

40

50

し得る。例えば、電極組成物は、組成物から集電体への電子移動を促進するための導電性希釈剤を含み得る。導電性希釈剤には、例えば、炭素、粉末状金属、金属窒化物、金属炭化物、金属ケイ化物、及び金属ホウ化物が挙げられる。代表的な導電性炭素希釈剤には、Super Pカーボンブラック及びSuper Sカーボンブラック（両方ともMMM Carbon, Belgiumより）などのカーボンブラック、Shawanihan Black (Chevron Chemical Co., Houston, Tex.)、アセチレンブラック、ファーンズブラック、ランブブラック、グラファイト、カーボンファイバー及びこれらの組み合わせが挙げられる。いくつかの実施形態では、電極組成物中の導電性希釈剤の量は、電極コーティングの総重量を基準として少なくとも2重量%、少なくとも6重量%、又は少なくとも8重量%であり得る。更なる例として、米国特許出願公開第2008/0206641号 (Christensenら) に記載されているように（この特許の内容全体を参照によって本願明細書に引用したものとする）、負極組成物は、とりわけ圧着コーティングにおいて、密度及びサイクル性能を改良するためにグラファイトを含み得る。グラファイトは、負極組成物の総重量を基準として20重量%を超える、50重量%を超える、70重量%を超える、又は更に超える量で負極組成物中に存在し得る。別の例として、負極組成物は結合剤を含み得る。好適な結合剤には、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリアクリル酸、及びリチウムポリアクリレートなど、オキソ酸類及びそれらの塩類が挙げられる。他の好適な結合剤には、エチレン、プロピレン、若しくはブチレンモノマーから調製されたものなどからなるポリオレフィン類、フッ化ビニリデンモノマーから調製されたものなどからなるフッ素化ポリオレフィン類、ヘキサフルオロプロピレンモノマーから調製されたものなどからなるペルフルオロ化ポリオレフィン類、ペルフルオロ化ポリ(アルキルビニルエーテル)、ペルフルオロ化ポリ(アルコキシビニルエーテル)、又はこれらの組み合わせが挙げられる。他の好適な結合剤には、芳香族、脂肪族、又は脂環式ポリイミドなどのポリイミド類、及びポリアクリレート類が挙げられる。結合剤は架橋されてもよい。いくつかの実施形態では、電極組成物中の結合剤の量は、電極コーティングの総重量を基準として少なくとも5重量%、少なくとも10重量%、又は少なくとも20重量%であり得る。電極組成物中の結合剤の量は、電極コーティングの総重量を基準として30重量%未満、20重量%未満、又は10重量%未満であり得る。

10

20

30

40

【0046】

本開示は更に、上述のアノード組成物の作製方法に関する。方法は、（所望のアノード組成物に基づいて）適切な前駆体材料を供給すること、前駆体材料をセメント前駆体（例えば、塩基源又は酸源）と混合すること、及び結果として生じた混合物を機械的にミリングすることを含み得る。前駆体材料は、例えば、Si、FeSi₂、Fe、Al₂O₃、MgAl₂O₃、LiAlO₂、Li₂CO₃、SiO₂、B₂O₃、及びLiF、FeSi₂、CrSi₂、NiSi₂、CoSi₂、TiSi₂、Cu₃Si、ZrSi₂、TiB₂、TiN、FeAl₃、TiAl₃、CaO、MgO、Sn、C、並びにこれらの組み合わせを含み得る。酸源又は塩基源は、上述の任意の酸源又は塩基源を含み得る。塩基源又は酸源は、ミルベースの総重量を基準として少なくとも30重量%、少なくとも20重量%、又は少なくとも10重量%、ミルベースの総重量を基準として40重量%未満、30重量%未満、又は15重量%未満の量でミルベース中に存在し得る。

【0047】

いくつかの実施形態では、機械的ミリングには、ボールミリングの様々な方法、例えば高エネルギーボールミリング、アトライターミリング、Swecoミリング、遊星ミリング、及び特許の内容全体が参照によって本願明細書に引用されたものとする、米国特許第8,287,772号 (Leら) に記載されているような低エネルギーボールミリングが挙げられる。機械的ミリングは、不活性雰囲気下で、又は窒素若しくは水素などの気体を含む反応性雰囲気下で実施され得る。例えば、スパッタ蒸着又は粉末化されたコンパクトを焼結するなど、複合材料を作製するのに既知である他の方法も使用されてもよい。

【0048】

50

様々な実施形態では、ミリング又は他の複合体形成プロセスに続き、ミリングされた組成物が更に処理されて（process）セメントを形成し得る。例えば、ミリングされた組成物に塩基源又は酸源のどちらか（前の工程で含められた源のタイプによって決まる）が加えられて酸・塩基セメントを形成し得る。例えば、塩基源又は酸源は、アノード複合粒子の総重量を基準として少なくとも20重量%、少なくとも10重量%、又は少なくとも5重量%、アノード複合粒子の総重量を基準として30重量%未満、20重量%未満、又は10重量%未満の量で存在するように加えられ得る。次いで、この混合物は熱処理に供されてセメントモノリスを形成し得る。あるいは、セメントが例えばUV硬化性セメントである場合、混合物はUV処理に供されてセメントモノリスを形成し得る。

【0049】

様々な実施形態では、セメントモノリスの形成に続き、モノリスが処理（例えば、破碎（ハンマーで叩く、押しつぶす、すりつぶすなど）及びふるい分け）されて、所望の粒径又は表面積のアノード複合粒子を取得し得る。例えば、モノリスは、上述のような平均粒径又は平均表面積を有するアノード複合粒子を取得するように処理され得る。

【0050】

本開示は更に、上述のアノード組成物を含む負極の作製方法に関する。例示的实施形態では、負極を作製するために、アノード複合粒子は、任意追加的にカルボキシメチルセルロースなどのコーティング粘度調整剤及び導電性希釈剤などの当業者に既知の他の添加剤を含有するものであって、水、エタノール、メタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、又は*N*-メチルピロリジノンなどの好適なコーティング溶媒中でポリマー結合剤と混合されて、コーティング分散体又はコーティング混合物を形成し得る。次いで、分散体は、十分に混合され、任意の適切な分散体コーティング技術（例えば、ナイフコーティング、ノッチ付きバーコーティング、スロットダイコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、電気スプレーコーティング、又はグラビアコーティング）によって金属箔集電体に塗布され得る。集電体は典型的には、例えば、銅、ステンレス鋼、又はニッケル箔などの導電性金属の薄い箔である。スラリーは集電体箔上にコーティングされた後、そのまま乾燥させてもよく、その後通常は加熱したオープン内で乾燥させてもよい。当業者に既知であるように、負極は、2つのプレート又はローラーの間で押圧することによって圧縮することができる。この電極はまた、米国特許出願公開第2008/0248386号（Obravacら）に開示される隆起したパターンを備えてもよい。

【0051】

本開示は更に、正極及び上述の負極を含むリチウムイオン電気化学セルに関する。例示の正極材料には、 LiCoO_2 、 $\text{LiCO}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiNiO_2 、又は任意の割合のマンガン、ニッケル、及びコバルトのリチウム混合金属酸化物など、リチウム遷移金属酸化物層間化合物が挙げられる。これらの材料のブレンドもまた、正極に使用され得る。他の例示のカソード材料は、米国特許第6,680,145号（Obravacら）に開示されており、リチウム含有グレインと組み合わせられた遷移金属グレインを含む。好適な遷移金属グレインとしては、例えば鉄、コバルト、クロム、ニッケル、バナジウム、マンガン、銅、亜鉛、ジルコニウム、モリブデン、ニオブ、又はこれらの組み合わせが挙げられ、約50ナノメートル以下の粒径を有する。好適なリチウム含有グレインは、酸化リチウム、硫化リチウム、ハロゲン化リチウム（例えば、塩化物類、臭化物類、ヨウ化物類、又はフッ化物類）、又はこれらの組み合わせから選択されることができる。正極及び負極は、リチウムイオン電気化学セルを形成するために、電解質と組み合わせることができる。セル内では、電解質は、正極組成物及び負極組成物の両方と接触していてもよく、正極及び負極は、相互と物理的に接触しておらず、典型的には、それらは、電極の間に挟持されるポリマー分離フィルムによって分離されている。電解質は、液体、固体、又はゲルであってもよい。固体電解質の例には、ポリエチレンオキシド、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素含有コポリマー、及びこれらの組み合わせなどのポリマー電解質が挙げられる。液体電解質溶液の例としては、エチレンカーボネート（EC）、1-フルオロエチレンカーボネート（FEC）、ジエチルカーボネ

10

20

30

40

50

ート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ビニルカーボネート (VC)、プロピレンカーボネート (PC)、及びこれらの組み合わせが挙げられる。電解質溶媒は、電解質を作製するためにリチウム電解質塩が供給されてもよい。好適なリチウム電解質塩の例には、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、リチウムビス(オキサレート)ボレート、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0052】

本開示の組成物及び方法によって、大きい粒径及び小さい表面積の二次活性材料粒子が取得され得る。このような二次粒子は、処理中の破砕抵抗を向上させる、及び電池内での充電/放電サイクルの繰り返し中にそれらの一体性を維持すると考えられる。更に、このような二次粒子で得られる小さい表面積は、結果として熱安定性を改良すると考えられる。

10

【0053】

いくつかの実施形態では、本開示の負極を内蔵するリチウムイオン電気化学セルは、サイクル50、100、又は500において90%を超える、95%を超える、98%を超える、又は更に99%を超える容量維持率を呈し得る。

【0054】

いくつかの実施形態では、本開示の負極を内蔵するリチウムイオン電気化学セルは、少なくとも20サイクル、少なくとも30サイクル、又は少なくとも40サイクルにわたって99.7%を超える、99.8%を超える、又は更に99.9%を超える平均クーロン効率を呈し得る。

20

【0055】

いくつかの実施形態では、アノード複合粒子は、電気化学セル内で完全にリチオ化したときにグラファイト(720Ah/L)より大きい容量を有する。アノード粒子は、少なくとも800Ah/L、1500Ah/L、又は少なくとも2000Ah/Lの完全リチオ化容量を有し得る。

【0056】

開示される電気化学セルは、限定されるものではないが、ポータブルコンピュータ、タブレット型表示器、携帯情報端末、携帯電話、電動式装置(例えば、個人用又は家庭用電化製品及び自動車)、機器、照明装置(例えば、懐中電灯)、及び加熱装置などの、様々な装置で 사용할 ことができる。本発明の1つ以上の電気化学セルを組み合わせ、電池パックを提供することができる。

30

【0057】

本開示の動作を、次の詳細な実施例に関して更に説明する。これらの実施例は、様々な特定の実施形態及び技術を更に示すために提供される。しかしながら、本開示の範囲内に留まりながら多くの変更及び改変がなされ得ることが理解されるべきである。

【実施例】

【0058】

X線回折(XRD)による特性評価

40

X線回折を使用して、以下の例示の複合体の結晶構造を同定した。銅ターゲットX線管(K α 、 $\lambda = 0.154056\text{ nm}$)、回折グラファイトモノクロメータ、及びシンチレーション検出器を装着したRigaku Ultima IV回折計を使用して、回折測定をした。使用した発散及び散乱線除去スリットは共に2/3度であったが、検出スリットは0.3mmに設定した。X線管には、40mAで45kVまで電力を供給した。

【0059】

走査電子顕微鏡(SEM)による特性評価

Phenom G2-pro走査電子顕微鏡(SEM)(Nanoscience, Arizona)を使用して、例示の複合体の粒径及びモホロジーを調べた。

【0060】

50

Brunauer - Emmett - Teller (BET) による特性評価

Micromeritics Flowsorb II 2300 表面積分析器を使用して、例示の複合体の表面積をシングルポイント Brunauer、Emmett、Teller (B.E.T) 法によって決定した。

【0061】

合金電極の調製、セルの組み立て、及びセル試験の手順

電極は以下の手順によって調製した。0.8 g の合金粉末又は合金複合粒子、0.12 g の Super-P カーボンブラック (MMM Carbon, Belgium)、及び 0.4 g のポリイミド結合剤 (PI-2555、HD Microsystems) を 20 重量パーセント溶液になるように 30 mL の Nalgene 容器内で N-メチルピロリジノン (NMP、Aldrich) と混合した。電極スラリーを Kurabo Mazerustar (大阪、日本) KK-50S 遊星式ミキサ内で 2 サイクル (合計 600 秒間) にわたって混合した。Mazerustar における各サイクルは 100 秒の 3 セットからなり、公転を 1140 rpm、自転を 680 rpm に設定した。結果として生じたスラリーを、0.004 インチの隙間でプラスチックコーティングバーを使用して、18 マイクロメートル厚の Cu 箔の上に手塗りした。このコーティングを 120 のオープン内にて空气中で 1.5 時間乾燥させた。コーティングされた電極箔から電極ディスク (d = 12.7 mm) を打ち抜き、次いで、セル用の電極として使用する前に、Ar 中にて 30 で 3 時間加熱した。

【0062】

2325 コイン型セルを使用してハーフセルを調製した。セルの組み立て手順は全て、アルゴンを充填したグローブボックス (VAC, USA) 内で実施した。セルは、次の構成要素から、次の順序で組み立てた。負端子 / Cu スペース / Li 金属フィルム / セパレータ / 合金電極 / Cu スペース / 正端子。各セルは、2 枚の直径 18 mm × 厚さ 0.76 mm の Cu スペースのディスク、直径 12.7 mm の合金電極のディスク、2 枚の直径 21 mm の微多孔質セパレータ (Celgard 2300、3M)、直径 18 mm × 厚さ 0.38 mm の Li 箔のディスク (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wis. から入手可能なリチウムリボン) で構成された。電解質は、EC / DEC / FEC (30 / 60 / 10 体積比) 溶液中の 1 M の LiPF₆ であった (EC はエチレンカーボネート、DEC はジエチルカーボネート、FEC はフルオロエチレンカーボネート、全て BASF より入手)。90 マイクロリットルの電解質溶液を用いて、セルを満たした。セルは、試験前にクリンプシールした。

【0063】

セルは、Maccor Series 4000 Automated Test System を使用して 30 で サイクルし、最初のサイクルでは、C / 10 レートでサイクルを実施し、C / 40 までトリクル放電 (trickled discharged) した。それ以降は、セルを同じ電圧範囲で C / 4 レートでサイクルし、放電終了時に C / 20 となるようにトリクル放電 (trickled) した。1 C レートは、以下の実施例において定義される。セルは、サイクルごとの終わりで開回路にて 15 分間休止させた。

【0064】

(実施例 1)

SPEX MILL (Model 8000-D、Spex Certiprep, Metuchen, N.J.) を使用して、アルゴン雰囲気下の 40 mL Spex ミル容器内で 2.145 g の Si (Aldrich 98% - 325 メッシュ)、1.225 g の Fe (< 10 μm、Alfa Aesar)、0.0739 g の SiO₂ (0.007 μm、Aldrich)、0.1244 g の Al₂O₃ (Aldrich)、及び 0.1361 g の CaO (Sigma Aldrich) を 115 g の 3 / 16 インチタングステンカーバイドボールで 2 時間ミリングすることによって、Si / Fe Si / Fe Si₂ / Fe / [SiO₂ / Al₂O₃ / CaO / PAA] を調製した。Spex ミルの速度は、975 ± 15 rpm であった。ミリングされたままの材料を網目 53 μm のふるいに

かけた。次いで、乳鉢及び乳棒で、2.58 gの得られたままの粉末を1.2 gの35重量%ポリ(アクリル)酸溶液と混合した。次に、この混合物を60のオープン内で一晚かけて硬化させた。結果として生じた硬いモノリスをハンマーで粉砕し、次いで手ですりつぶし、53 μm の粒径にふるい分けた。結果として生じた合金複合粒子のXRDパターンは、図1に示されるように、結晶性Si、Fe、FeSi、及びFeSi₂相に特有なピークを示した。X線回折パターンは、SiO₂相、Al₂O₃相、及びCaO相由来のピークを含まず、これらの相が非晶質であったことを示した。SEM画像は、図2に示されるように、粒径の範囲が10~40 μm であり、大きい二次粒子が小さい一次粒子からできていることを示した。BET測定値は、表面積が0.9 m²/gであったことを示している。

10

【0065】

電極及びコインセルを「合金電極の調製、セルの組み立て、及びセル試験の手順」によって1C = 710 mAh/gで調製し、試験を行った。この電極の電圧曲線及びサイクル特性を図3及び図4に示す。この合金複合粒子は、50サイクル後に約727 mAh/gの可逆的容量を有していた。

【0066】

(実施例2)

2.145 gのSi(Aldrich 98% - 325メッシュ)及び1.225 gのFe(<10 μm 、Alfa Aesar)の代わりに3.33 gのV6合金粉末(L-20772 V6 Si合金粉末、3M Company)を使用したこと以外は、実施例1に記載の手順を使用して、V6/[SiO₂/Al₂O₃/CaO/PA]を調製した。SEM画像は、図5に示されるように、粒径の範囲が15~50 μm であり、大きい合金複合二次粒子が小さい電気化学的活性材料一次粒子からできていることを示した。BET測定値は、表面積が0.6 m²/gであったことを示している。

20

【0067】

電極及びコインセルを「合金電極の調製、セルの組み立て、及びセル試験の手順」によって1C = 815 mAh/gで調製し、試験を行った。この電極のサイクル特性を図6に示す。

【0068】

比較例1

SPEX MILL(Model 8000-D、Spex Certiprep, Metuchen, N.J.)を使用して、アルゴン雰囲気下の40 mL Spexミル容器内で2.145 gのSi(Aldrich 98% - 325メッシュ)及び1.225 gのFe(<10 μm 、Alfa Aesar)を115 gの3/16インチタングステンカーバイドボールで2時間ミリングすることによって、Si/FeSi/FeSi₂/Feを調製した。Spexミルの速度は、975 \pm 15 rpmであった。ミリングされたままの材料を網目53 μm のふるいにかけた。結果として生じた粉末のXRDパターンは、結晶性Si、Fe、FeSi、及びFeSi₂相に特有なピークを示した。SEM画像は、図7に示されるように、3 μm 未満の直径を有する多数の微粒子が少数の大きい粒子と共に存在することを示した。BET測定値は、表面積が2.6 m²/gであることを示した。

30

40

【0069】

電極及びコインセルを「合金電極の調製、セルの組み立て、及びセル試験の手順」によって1C = 780 mAh/gで調製し、試験を行った。この複合体のサイクル特性を図8に示す。

【0070】

比較例2

V6合金を、3M Companyから入手した状態のまま使用した。SEM画像は、図9に示されるように、約3 μm の直径を有する多数の微粒子が少数の大きい粒子と共に存在したことを示している。BET測定値は、表面積が3.6 m²/gであったことを示

50

している。

【0071】

電極及びコインセルを「合金電極の調製、セルの組み立て、及びセル試験の手順」によって $1\text{C} = 1040\text{mAh/g}$ で調製し、試験を行った。この電極のサイクル特性を図10に示す。

【0072】

(実施例3)

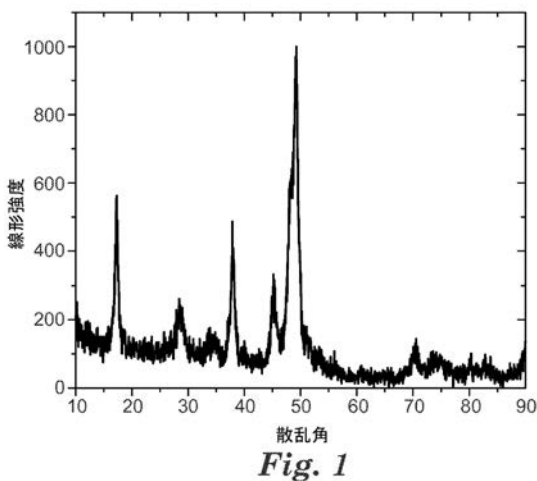
SiO_2 、 Al_2O_3 、及び CaO を調製プロセスから除外したこと以外は、実施例1に記載の $\text{Si}/\text{FeSi}/\text{FeSi}_2/\text{Fe}/[\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}/\text{PAA}]$ 粉末と同じ方法で、 $\text{Si}/\text{FeSi}/\text{FeSi}_2/\text{Fe}/[\text{PAA}]$ 粉末を調製した。結果として生じたアノード複合粒子のXRDパターンは、図11に示されるように、結晶性 Si 、 Fe 、 SiFe 、及び FeSi_2 相に特有なピークを示した。BET表面積測定値は、表面積が $0.7\text{m}^2/\text{g}$ であったことを示している。

10

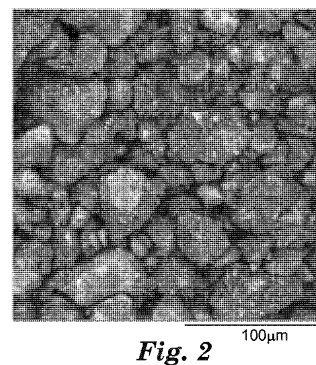
【0073】

電極及びコインセルを「合金電極の調製、セルの組み立て、及びセル試験の手順」によって $1\text{C} = 670\text{mAh/g}$ で調製し、試験を行った。この電極のサイクル特性を図12に示す。

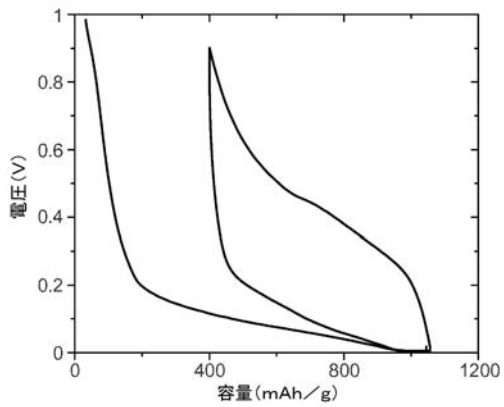
【図1】



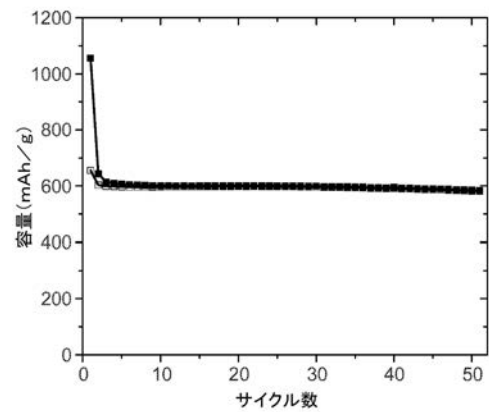
【図2】



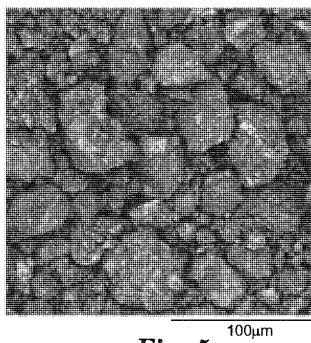
【 図 3 】



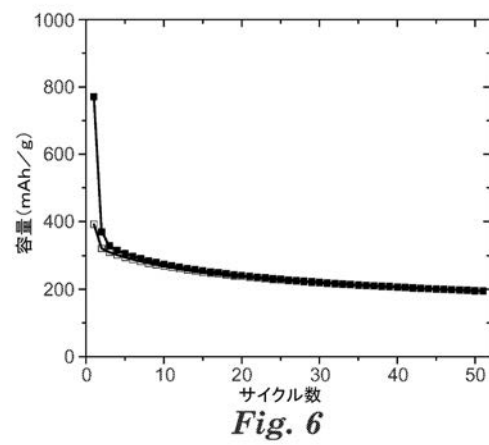
【 図 4 】



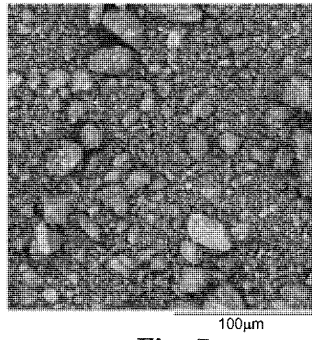
【 図 5 】



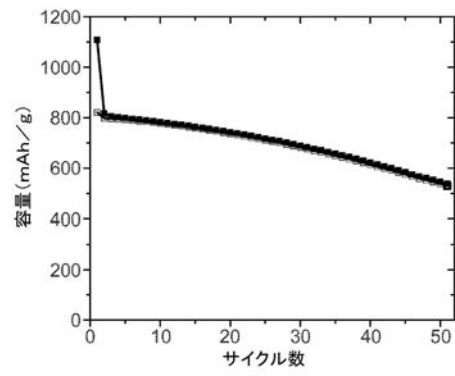
【 図 6 】



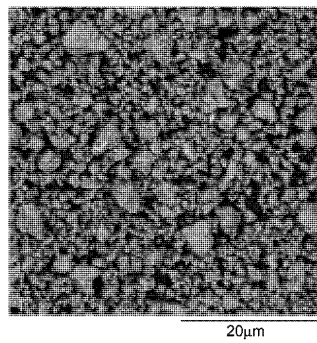
【 図 7 】

*Fig. 7*

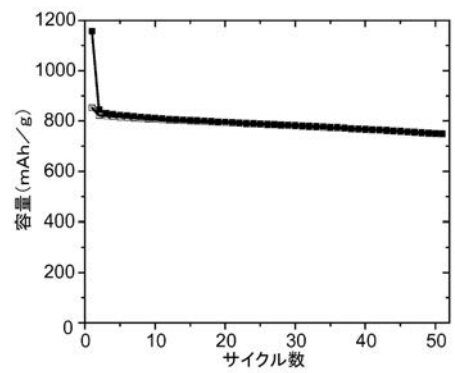
【 図 8 】

*Fig. 8*

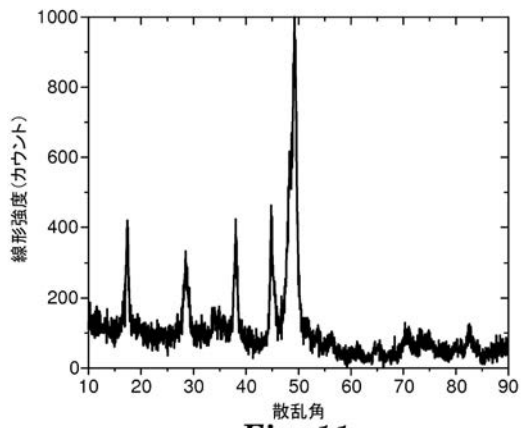
【 図 9 】

*Fig. 9*

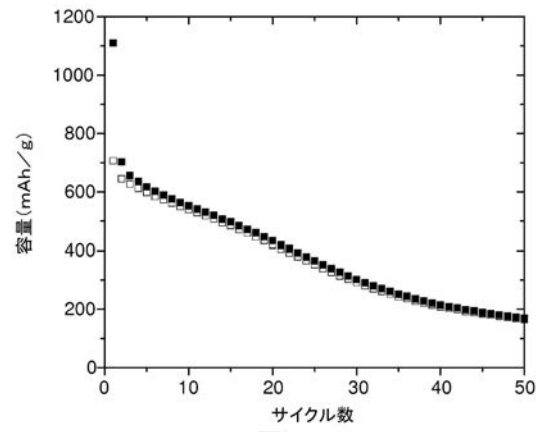
【 図 1 0 】

*Fig. 10*

【 図 1 1 】

*Fig. 11*

【 図 1 2 】

*Fig. 12*

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US15/32526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - H01M 4/40, 4/02, 4/13 (2015.01) CPC - H01M 4/386, 4/405, 4/134 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8): H01M 4/02, 4/13, 4/40, 10/052, 10/0525 (2015.01); CPC: H01M 4/134, 4/386, 4/405, 10/052, 10/0525, 10/0565, 2004/027; Y02E 60/12; USPC: 205/59; 429/231.95, 252 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PatSeer (US, EP, WO, JP, DE, GB, CN, FR, KR, ES, AU, IN, CA, INPADOC Data); Google Scholar; Google; ProQuest; EBSCO; metal; electrochemically, active, react, alloy, with Li, silicon, Si, iron, manganese, molybdenum, niobium, tungsten, tantalum, copper, titanium, anode, vanadium, chromium, nickel, cobalt, zirconium, yttrium, silicide, carbide, nitride, boride, oxide, cement, acid-base, phosphate		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6,221,522 B1 (ZAFRED, PR et al.) 24 April 2001; column 2, lines 11-19; column 4, lines 22-24; column 5, lines 9-14, 21-34	1-2
Y		3/1-2, 21-23
Y	WO 2012/101450 A1 (NEXEON LIMITED) 02 August 2012; page 15, lines 22-24; page 16, lines 5-8; page 22, lines 5-9; page 26, lines 31-33; page 27, lines 24-29; page 28, lines 1-2; page 33, lines 5-7; page 44, lines 18-23; table 2	3/1-2, 21-23
Y	US 2004/0210289 A1 (WANG, X et al.) 21 October 2004; paragraphs [0629], [0640]-[0641], [0755]-[0756], [0884]-[0885]	22-23
A	JP 2014/026951 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND CO LTD) 06 February 2014; entire document	1-2, 3/1-2, 21-23
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document, referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "[...]" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 August 2015 (01.08.2015)		Date of mailing of the international search report 19 AUG 2015
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Shane Thomas PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. .

PCT/US15/32526

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☒ Claims Nos.: 4-20, 24
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 オブローヴァック, マーク エヌ.

カナダ, ノバスコシア ビー 3 エイチ 4 アール 2, ハリファックス, オックスフォード
ストリート 1 4 5 9

(72)発明者 ツァオ, シューユン

カナダ, ノバスコシア ビー 3 エイチ 4 アール 2, ハリファックス, オックスフォード
ストリート 1 4 5 9

F ターム(参考) 5H050 AA07 BA17 BA18 CA01 CA08 CA09 CA29 CB01 CB02 CB11

DA09 EA12 HA01 HA02 HA05 HA07