

(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2015-508934

(P2015-508934A)

(43) 公表日 平成27年3月23日 (2015. 3. 23)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/38 (2006. 01)	HO 1 M 4/38 Z	5 H O 5 O
HO 1 M 4/587 (2010. 01)	HO 1 M 4/587	
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 E	
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 B	
HO 1 M 4/1395 (2010. 01)	HO 1 M 4/62 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-553811 (P2014-553811)  
 (86) (22) 出願日 平成25年1月29日 (2013. 1. 29)  
 (85) 翻訳文提出日 平成26年9月1日 (2014. 9. 1)  
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2013/050190  
 (87) 国際公開番号 W02013/114095  
 (87) 国際公開日 平成25年8月8日 (2013. 8. 8)  
 (31) 優先権主張番号 1201540.0  
 (32) 優先日 平成24年1月30日 (2012. 1. 30)  
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)  
 (31) 優先権主張番号 1201541.8  
 (32) 優先日 平成24年1月30日 (2012. 1. 30)  
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

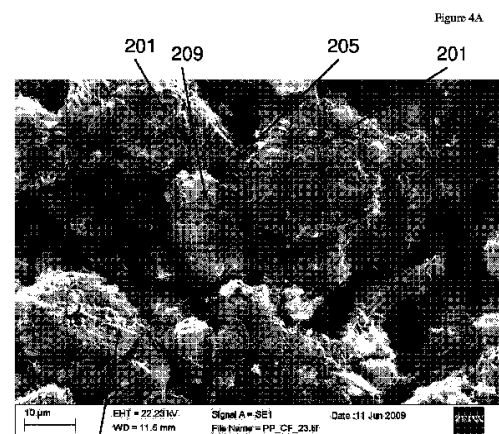
(71) 出願人 513311929  
 ネクソン リミテッド  
 NEXEON LIMITED  
 イギリス国 オックスフォードシャー オー  
 エックス14 4 エスビー アビンドン  
 ミルトン パーク イースタン アベニ  
 ュー 136  
 (74) 代理人 100147485  
 弁理士 杉村 憲司  
 (74) 代理人 100165696  
 弁理士 川原 敬祐  
 (74) 代理人 100195785  
 弁理士 市枝 信之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Si/C電気活性材料組成物

## (57) 【要約】

第1の粒子状電気活性材料と、粒子状グラファイト材料と、バインダーとを含有し、前記粒子状材料それぞれの合計体積の少なくとも50%が、 $D_{50}$  粒子径を有する粒子からなり、電気活性材料の $D_{50}$  粒子径：グラファイトの $D_{50}$  粒子径の比が4.5：1以下である組成物。



203

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

第 1 の粒子状電気活性材料、粒子状グラファイト材料、およびバインダーを含み、前記粒子状材料それぞれの合計体積の少なくとも 50% が、 $D_{50}$  粒子径を有する粒子からなり、電気活性材料の  $D_{50}$  粒子径：グラファイトの  $D_{50}$  粒子径の比が 4.5 : 1 以下である組成物。

**【請求項 2】**

前記比が、0.5 : 1 以上であり、必要に応じて 0.7 : 1 以上、必要に応じて 2 : 1 以上である、請求項 1 に記載の組成物。

**【請求項 3】**

前記比が、2 : 1 ~ 4 : 1 の範囲内、必要に応じて 3 : 1 ~ 4 : 1 である、請求項 2 に記載の組成物。

**【請求項 4】**

前記粒子状グラファイト材料が、前記組成物の 0.5 ~ 6 質量% であり、前記比が 2 : 1 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項 5】**

前記粒子状グラファイト材料が、 $3 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上の BET 値を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項 6】**

前記第 1 の粒子状電気活性材料が、シリコン含有材料である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項 7】**

前記第 1 の粒子状電気活性材料が、粒子コアと、前記粒子コアから延びる電気活性ピラーとを有する粒子を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項 8】**

前記シリコン含有粒子の前記ピラーが、シリコンピラーである、請求項 6 または 7 記載の組成物。

**【請求項 9】**

前記シリコン含有粒子のコアが、シリコンを含有する、請求項 8 記載の組成物。

**【請求項 10】**

前記シリコン含有粒子が、実質的に、 $n$  - または  $p$  - ドープされたシリコンからなり、前記ピラーが前記コアと一体である、請求項 6 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項 11】**

前記第 1 の粒子状電気活性材料が、前記組成物の 50 質量% 以上の量で提供される、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項 12】**

前記組成物が、少なくとも 1 つの細長いナノ構造体材料を含有する、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項 13】**

前記第 1 の細長いナノ構造体が、100 nm 以上の平均直径を有する、請求項 12 に記載の組成物。

**【請求項 14】**

前記組成物が、少なくとも 2 つの細長いナノ構造体材料を備える、請求項 12 または 13 に記載の組成物。

**【請求項 15】**

第 2 の細長いカーボンナノ構造体材料が、90 nm 以下の平均直径、必要に応じて 40 ~ 90 nm の範囲内の平均直径を有する、請求項 14 に記載の組成物。

**【請求項 16】**

前記第 1 の細長いナノ構造体：第 2 の細長いナノ構造体の重量比が、2.5 : 1 ~ 20 : 1 の範囲内である、請求項 15 に記載の組成物。

10

20

30

40

50

**【請求項 17】**

前記少なくとも一つの細長いナノ構造体材料のそれぞれが、50以上のアスペクト比を有する、請求項12～16のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項 18】**

前記第1および第2の細長いカーボンナノ構造体材料が、それぞれ独立に、カーボンナノチューブおよびカーボンナノファイバーから選択される、請求項14～17のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項 19】**

前記第1の細長いカーボンナノ構造体材料がナノファイバーであり、前記第2の細長いカーボンナノ構造体材料がナノチューブである、請求項18に記載の組成物。

10

**【請求項 20】**

前記少なくとも一つの細長いカーボンナノ構造体材料が、その合計量において、前記組成物の0.1～15質量%の範囲内の量、備えられている、請求項12～19のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項 21】**

前記細長いカーボンナノ構造材料の1またはそれ以上が、官能基化された表面を、必要に応じて、窒素含有基または酸素含有基で官能基化された表面を、有する、請求項12～20のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項 22】**

前記グラファイトが、0.5～30質量%、必要に応じて1～30質量%、必要に応じて1～20質量%の量、前記組成物中に提供される、請求項1～21のいずれか一項に記載の組成物。

20

**【請求項 23】**

前記グラファイトの結晶子長さ $L_c$ が必要に応じて50nm以上、必要に応じて100nm以上である、請求項1～22のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項 24】**

前記組成物がさらにカーボンブラックを含有する、請求項1～23のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項 25】**

前記カーボンブラックが、前記組成物の0.5質量%以上、必要に応じて前記組成物の10質量%未満、必要に応じて前記組成物の4質量%未満である、請求項24に記載の組成物。

30

**【請求項 26】**

アノード、カソード、および前記アノードと前記カソードとの間の電解質を備え、前記アノードが請求項1～25のいずれか一項に記載の組成物を含む、金属イオン電池。

**【請求項 27】**

請求項1～25のいずれか一項に記載の組成物と、少なくとも一つの溶媒とを含む、スラリー。

**【請求項 28】**

請求項26に記載の金属イオン電池を製造する方法であって、請求項27に記載のスラリーを導電性材料の上に堆積させ、前記少なくとも一つの溶媒を蒸発させることによってアノードを形成する工程を備える、金属イオン電池の製造方法。

40

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、電気活性材料の粒子と添加剤とを含有する組成物と、燃料電池や再充電可能な金属イオン電池などのデバイスにおける前記組成物の使用に関する。

**【背景技術】****【0002】**

リチウムイオン電池などの再充電可能な金属イオン電池は、携帯電話やノート型パソコン

50

ンなどの携帯電子機器に広く利用されており、また、電気自動車やハイブリッド電気自動車における増加する用途が見出されてきている。

【0003】

再充電可能な金属イオン電池は、アノード層、金属イオンを放出、再挿入可能なカソード層、および前記アノード層と前記カソード層との間の電解質を有する。

【0004】

電池セルが完全に充電されているとき、金属イオンは、金属イオン含有カソード層から、電解質を通してアノード層へと移動されている。

【0005】

リチウムイオン電池におけるグラファイト系アノード層の場合、リチウムはグラファイトと反応して化合物  $Li_xC_6$  ( $0 < x < 1$ ) を形成する。グラファイトは、複合アノード層における電気化学的に活性な材料であり、 $372\text{mAh/g}$  の最大容量を持つ。

【0006】

グラファイトよりも大きい容量をもちうるシリコン系活性アノード材料を用いることも知られている。

【0007】

特許文献1は、リチウムイオン電池に用いるシリコン材料を作製するために、シリコン粉末をエッチングすることを開示している。

【0008】

非特許文献1は、シリコン粒子とケッチェンブラック・カーボンを含むアノードを開示している。

【0009】

非特許文献2は、多層カーボンナノチューブと気相成長ナノファイバーとを含む複合電極を開示している。

【0010】

特許文献2は、シリコン、カーボンナノチューブ、およびカーボンナノファイバーの電極複合体を開示している。

【0011】

本発明の目的は、大容量を維持することができる金属イオン電池のためのアノード組成物を提供することである。

【0012】

さらに本発明は、金属イオン電池のアノードをスラリーから形成するための組成物を提供することを目的とする。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】国際公開第2009/010758号

【特許文献2】米国特許出願公開第2011/163274号明細書

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】Xiao et al, "Stabilization of Silicon Anode for Li-ion Batteries", J. Electrochem. Soc, Volume 157, Issue 10, pp. A1047-A1051 (2010)

【非特許文献2】Lestriez et al, "Hierarchical and Resilient Conductive Network of Bridged Carbon Nanotubes and Nanofibers for High-Energy Si Negative Electrodes", Electrochemical and Solid-State Letters, Vol.12, Issue 4, pp. A76-A80 (2009)

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0015】

第1の態様において、本発明は、第1の粒子状電気活性材料、粒子状グラファイト材料、およびバインダーを含有する組成物であって、前記粒子状材料それぞれの合計体積の少

10

20

30

40

50

なくとも50%が、 $D_{50}$ 粒子径を有する粒子からなり、電気活性材料の $D_{50}$ 粒子径：グラファイトの $D_{50}$ 粒子径の比が4.5：1以下である組成物を提供する。

【0016】

前記第1の粒子状電気活性材料は、前記粒子状グラファイト材料とは異なることが理解されるであろう。

【0017】

必要に応じて、前記比率は2：1以上とされる。

【0018】

前記比率は、必要に応じて0.5：1以上、必要に応じて0.7：1以上、必要に応じて2：1～4：1、必要に応じて3：1～4：1の範囲内とされる。

10

【0019】

必要に応じて、前記粒子状グラファイト材料を前記組成物の0.5～6質量%とし、前記比率は2：1以上とされる。

【0020】

必要に応じて、前記粒子状グラファイト材料のBET値は、 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とされる。

【0021】

必要に応じて、前記第1の粒子状電気活性材料は、シリコン含有材料とされる。

【0022】

必要に応じて、前記第1の粒子状電気活性材料は、粒子コアと前記粒子コアから延びる電気活性ピラーとを有する粒子を含む。

20

【0023】

必要に応じて、前記シリコン含有粒子のピラーは、シリコンピラーとされる。

【0024】

必要に応じて、前記シリコン含有粒子のコアは、シリコンを含有する。

【0025】

必要に応じて、前記シリコン含有粒子は、実質的に、 $n$ -または $p$ -ドーピングされたシリコンからなり、前記ピラーは前記コアと一体である。

【0026】

必要に応じて、前記第1の粒子状電気活性材料は、前記組成物の50質量%以上の量、備えられる。

30

【0027】

必要に応じて、前記組成物は、少なくとも1つの細長いナノ構造体材料を含有する。

【0028】

必要に応じて、前記第1の細長いナノ構造体は、100nm以上の平均直径を有する。

【0029】

必要に応じて、前記組成物は、少なくとも2つの細長いナノ構造体材料を備える。

【0030】

必要に応じて、第2の細長いカーボンナノ構造体材料は、90nm以下の平均直径、必要に応じて40～90nmの範囲内の平均直径を有する

40

【0031】

必要に応じて、前記第1の細長いナノ構造体：第2の細長いナノ構造体の重量比は、2.5：1～20：1の範囲内である。

【0032】

必要に応じて、前記少なくとも一つの細長いナノ構造体材料のそれぞれは、50以上のアスペクト比を有する。

【0033】

必要に応じて、前記第1および第2の細長いカーボンナノ構造体材料は、それぞれ独立に、カーボンナノチューブおよびカーボンナノファイバーから選択される。

【0034】

必要に応じて、前記第1の細長いカーボンナノ構造体材料はナノファイバーであり、前

50

記第 2 の細長いカーボンナノ構造体材料はナノチューブである。

【 0 0 3 5 】

必要に応じて、前記少なくとも一つの細長いカーボンナノ構造体材料は、その合計量において、前記組成物の 0 . 1 ~ 1 5 質量 % の範囲の量、備えられる。

【 0 0 3 6 】

必要に応じて、前記細長いカーボンナノ構造材料の 1 またはそれ以上は、官能基化された表面を、必要に応じて、窒素含有基または酸素含有基で官能基化された表面を、有する。

【 0 0 3 7 】

前記組成物中の前記グラファイトの量は、必要に応じて 1 ~ 3 0 質量 % 、必要に応じて 1 ~ 2 0 質量 % とされる。

【 0 0 3 8 】

必要に応じて、前記グラファイトの結晶子長さ  $L_c$  は必要に応じて 5 0 n m 以上、必要に応じて 1 0 0 n m 以上とされる。

【 0 0 3 9 】

必要に応じて、前記組成物はさらにカーボンブラックを含有する。

【 0 0 4 0 】

必要に応じて、前記カーボンブラックは、前記組成物の 0 . 5 質量 % 以上、必要に応じて前記組成物の 1 0 質量 % 未満、必要に応じて前記組成物の 4 質量 % 未満である。

【 0 0 4 1 】

第 2 の態様において、本発明は、アノード、カソード、および前記アノードと前記カソードとの間の電解質を備え、前記アノードが前記第 1 の態様の組成物を含む、金属イオン電池を提供する。

【 0 0 4 2 】

第 3 の態様において、本発明は、前記第 1 の態様の組成物と、少なくとも一つの溶媒とを含む、スラリーを提供する。

【 0 0 4 3 】

第 4 の態様において、本発明は、前記第 2 の態様の金属電池の製造方法であって、前記第 3 の態様のスラリーを導電性材料の上に堆積させ、前記少なくとも一つの溶媒を蒸発させることによってアノードを形成する工程を備える、金属電池の製造方法を提供する。

【 0 0 4 4 】

本明細書で記載される組成物の成分の質量 % は、組成物の全成分を含む多孔性または非多孔性固体組成物におけるこれらの成分の質量 % である。組成物を含有するスラリーの場合には、本明細書で記載されるように、該スラリーの 1 またはそれ以上の溶媒の質量は該組成物の質量の一部を構成しないことが理解されるだろう。

【 0 0 4 5 】

次に、図面を参照して、本発明をより詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 6 】

【図 1】本発明の実施形態による金属イオン電池の模式図である。

【図 2】本発明の実施形態による複合電極の模式図である。

【図 3 A】エッチングプロセスによってピラー付き粒子を形成するプロセスの模式図である。

【図 3 B】コア上にピラーを成長させることによってピラー付き粒子を形成するプロセスの模式図である。

【図 4 A】本発明の実施形態による組成物の走査型電子顕微鏡イメージである。

【図 4 B】図 4 A のイメージの領域の拡大図である。

【図 4 C】図 4 B のイメージの領域の拡大図である。

【図 5 A】本発明の実施形態によるセルの、サイクル数による電極容量密度の変化である。

【図 5 B】図 5 A のセルの、サイクル数による充電終止電圧の変化である。

【図 6 A】本発明の実施形態によるセルの、サイクル数による電極容量密度の変化である。

【図 6 B】図 6 A のセルの、サイクル数による充電終止電圧の変化である。

【図 7】本発明の実施形態によるセルと比較デバイスにおける、サイクル数と  $\text{mAh}/\text{cm}^{-2}$  単位で表した電極容量密度との積の関数としての、放電容量の変化である。

【図 8】グラファイト添加剤のサイズが異なる典型的なデバイスにおける、サイクル回数に対する容量維持率である。

【図 9 A】グラファイト CPreme G5 の SEM イメージである。

【図 9 B】グラファイト SFG 10 の SEM イメージである。

10

【発明を実施するための形態】

【0047】

再充電可能な金属イオン電池セルの構造を図 1 に示すが、これは正確な縮尺比では描かれていない。前記電池セルは単一のセルを含んでいるが、2 つ以上のセルを含んでもよい。前記電池は、好ましくはリチウムイオン電池であるが、例えば、ナトリウムイオンやマグネシウムイオンなど、他の金属イオン電池であってもよい。

【0048】

前記電池セルは、例えば、銅である、アノード集電体 10 と、例えば、アルミニウムである、カソード集電体 12 とを備えており、両者は、必要に応じて負荷または再充電源に外部接続可能である。活性シリコン粒子を含有する複合アノード層 14 が集電体 10 を覆っており、リチウム含有金属酸化物系複合カソード層 16 が集電体 12 を覆っている（疑義を回避するために、本明細書で用いられる「アノード」および「カソード」との用語は、電池が負荷を挟んで設置されているという意味で使用されている。この意味においては、負極はアノードとして、正極はカソードとして参照される。本明細書で用いられる「活性材料」または「電気活性材料」は、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、またはマグネシウムなどの金属イオンを、当該電池の充電段階と放電段階のそれぞれに際して、その構造の内部に挿入し、そこから放出することが可能な材料を意味する。前記材料は、リチウムを挿入、放出可能であることが好ましい。好ましい活性材料としては、例えば、シリコン粒子や、非シリコンのコアと部分的または完全にシリコン表面である表面とを有する複合材料などの、その表面にシリコン表面を有する材料が挙げられる）。

20

30

【0049】

前記カソード 12 は、例えば、リチウム系金属酸化物またはリン酸塩  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$ 、または  $\text{LiFePO}_4$  のような、リチウムイオンを放出、再吸収可能な材料を含む。

【0050】

前記アノードとカソードの間には、液体電解質を設けることができる。図 1 の例においては、アノード層 14 とリチウム含有カソード層 16 との間に、多孔性プラスチックスペーサーまたはセパレーター 20 が設けられ、前記ポラスプラスチックスペーサーまたはセパレーター 20、複合アノード層 14、および複合カソード層 16 に、液体電解質材料が分散される。前記多孔性プラスチックスペーサーまたはセパレーター 20 は、高分子電解質材料に置き換えられてもよく、その場合、前記高分子電解質材料は前記複合アノード層 14 と複合カソード層 16 の両者の中に存在する。前記高分子電解質材料は、固体高分子電解質またはゲル状高分子電解質とすることができる。

40

【0051】

電池が完全に充電されているとき、リチウムは、リチウム含有金属酸化物カソード層 16 から、電解質を通してアノード層 14 へと移動されている。

【0052】

本発明の実施形態による組成物は、シリコン含有粒子、バインダー、および 1 またはそれ以上の添加剤を含有する。添加剤のそれぞれは、導電性材料であることが好ましい。添加剤のそれぞれは、活性材料であってもなくてもよい。

50

## 【0053】

前記シリコン含有粒子は、構造化された粒子であってもよい。一つの形態の構造化された粒子は、シリコンを含有してもしなくてもよいコアと、前記コアから延びるシリコン含有ピラーとを有する。別の形態の構造化された粒子は、以下に詳細を記すように、多孔質シリコン、特に、マクロポーラスシリコンである。

## 【0054】

添加剤は、第1の細長いカーボンナノ構造体、1またはそれ以上のさらなる細長いカーボンナノ構造体、アセチレンブラック、ケッチェンブラック粒子を含めたカーボンブラック粒子、グラファイトまたはグラフェン粒子を含む材料から選択してもよい。それぞれの細長いカーボンナノ構造体は、好ましくは、ナノチューブおよびナノファイバーから選択される。本明細書で用いられる「ナノ構造体」材料とは、少なくとも1つの寸法が1  $\mu\text{m}$  未満、好ましくは500 nm未満、より好ましくは200 nm未満である粒子を含有する材料を意味する。

## 【0055】

正確な縮尺比で描かれたものではないが、図2を参照すると、本発明の実施形態による組成物は、シリコン含有粒子201、第1の細長いナノ構造体203、第2の細長いナノ構造体205、カーボンブラック粒子207、グラファイト粒子209、およびバインダー211を含有する。図2に示されている前記シリコン含有粒子201は、コアと、前記コアから延びるピラーを有するが、シリコン含有粒子はピラーを備えていてもいなくてもよい。

## 【0056】

前記第2の細長いナノ構造体材料は、前記ピラー付きシリコン粒子のピラーと絡まっていてもよく、各ナノ構造体は、1つ以上のピラー付きシリコン粒子のコアの外周を、部分的または全体的に覆っていてもよく、それにより前記ピラー付き粒子の表面を越えて電気伝導性を広げるか、および/または、前記ピラー付き粒子の表面と、バインダーやアノードの他の添加剤を含めた他の導電性種との間における電導障壁を低下させてよい。前記第2の細長いナノ構造体は、例えば、グラファイト（存在する場合）のような、前記組成物の他の成分と絡まっていてもよい。

## 【0057】

前記シリコン含有粒子201の、ピラーまたは他の構造要素は、前記第2のナノ構造体材料205のナノファイバーまたはナノチューブのための、アンカーを提供することができる。

## 【0058】

前記第1の細長いナノ構造体材料203の大きな直径が、それを前記第2の細長いナノ構造体材料205よりも剛直にしてもよい。前記第1の細長いナノ構造体材料203は、前記組成物中において各ナノ構造体の長さに沿って伸びる電導バスを提供してもよい。これらの電導バスは、複数のシリコン含有粒子201間およびシリコン含有粒子201と、前記組成物中のグラファイト粒子209などの他の成分との間の導電性架橋のための骨格または支持体を形成してもよい。

## 【0059】

本発明の組成物は、例えば、図2に示されるように、異なる細長いナノ構造体材料を2種類のみ含有してもよく、また、3種類以上の異なる細長いナノ構造体材料を含有してもよい。

## 【0060】

## ・シリコン含有粒子

前記シリコン含有粒子は、構造化された粒子であってもよい。構造化された粒子には、コアと、前記コアから延びるピラーとを備えた粒子や、粒子表面上の孔または粒子体積全体にわたる孔を備えた粒子が含まれる。マクロポーラス粒子の表面は、50 nm以上の寸法を有することができる材料内部の空間（spaces）、間隙（voids）、または通路（channels）を有する粒子の表面に、実質的に連続した粒子材料のネットワークを有することがで

10

20

30

40

50



きる。このような間隙は、前記粒子の体積全体にわたって存在してもよく、また、粒子の領域に制限されてもよい。粒子は、ピラーの領域と、孔の領域とを有していてもよい。前記ピラーは、それ自体マイクロポラスまたはメソポラスであってもよい。

#### 【0061】

本発明の組成物中の前記シリコン含有粒子は、実質的に、 $n$ -または $p$ -ドーブされたシリコンからなってもよく、また、1またはそれ以上のさらなる材料を含んでいてもよい。例えば、ピラー付き粒子の場合には、前記粒子は以下のいずれかより選択することができる：

- シリコンコアと、該シリコンコアから伸び、該シリコンコアと一体であるピラーとを備える粒子。

- 例えば、グラファイトコアなどの、導電性材料の非シリコンコアと、該コアから延びるピラーとを備える粒子。

- シリコン殻でコートされている、例えば、グラファイトコアなどの、導電性材料の非シリコンコアと、該シリコンシェルから伸び、該シリコンシェルと一体であるシリコンピラーとを備える粒子。

#### 【0062】

前記ピラーは、内部コアが外部シェルとは異なる材質であり、前記コアおよび/またはシェルがシリコンを含有するコア-シェル構造であってもよい。コアとピラーが異なる材質である場合、前記コアは、電気活性材料であってもなくてもよい。

#### 【0063】

図3Aは、ピラー付き粒子を形成するための第1の方法を示しており、該方法において出発材料はピラー付き粒子を形成するためにエッチングされ、その際、コア305とピラー307とを備えるピラー付き粒子303を製造するために、出発材料301は、該出発材料の表面における選択エッチングのためのエッチング配合物にさらされる。

#### 【0064】

この方法により形成されたピラー付き粒子の粒子コアの体積が出発材料の体積よりも小さく、前記コアの表面が前記ピラーと一体であることが理解されるだろう。前記ピラー付き粒子のサイズは、出発材料のサイズ以下である。

#### 【0065】

その表面にシリコンを有する材料のエッチングに好適なプロセスは、金属アシスト化学エッチング（ガルバニック置換エッチングまたはガルバニックエッチングとも呼ばれる）であり、該プロセスは、フッ化水素と、無電解的にシリコン表面へ析出する、例えば、銀や銅などの金属イオン源と、例えば、硝酸イオン源などの酸化剤とを用いた出発材料の処理を含む。好ましいエッチングプロセスのさらなる詳細は、例えば、Huang et al., Adv. Mater. 23, pp 285-308 (2011)などに見出される。

#### 【0066】

前記エッチングプロセスは、出発材料のシリコン表面に金属が形成されるステップと、エッチングステップとを含めた2つのステップを備えることができる。還元されうるイオンの存在が、前記エッチングステップのために必要である。このプロセスに適した典型的なカチオンとしては、銀、鉄（ $Fe^{2+}$ ）、アルカリ金属、およびアンモニウムの硝酸塩が挙げられる。ピラーの形成は、無電解的に析出した金属の下部の領域において生じる選択的エッチングの結果であると考えられる。

#### 【0067】

金属の析出とエッチングのステップは、単一の溶液中で行われてもよく、2つの異なる溶液中で行われてもよい。

#### 【0068】

前記エッチングプロセスにおいて使用される金属は、特に、銀のように高価な金属である場合、再使用するために反応混合物から回収されてもよい。

#### 【0069】

ピラー付き粒子を形成するための好ましいエッチングプロセスの典型的なものは、WO 2

10

20

30

40

50

009/010758およびWO 2010/040985に開示されている。

【0070】

利用されてもよい他のエッチングプロセスとしては、反応性イオンエッチングや、他の化学的または電気化学的エッチング法が挙げられ、必要に応じてピラー配列を規定するためにリソグラフィーが利用される。

【0071】

前記ピラー付き粒子が、例えば、シリコンでコーティングされたカーボンのように、第1の材料からなる中心コアと、第2の材料より形成されたシェルとを備える場合、カーボン/シリコンコア複合体を用いてピラー付き粒子を形成するために、シリコンコーティングされたカーボンを、前記シリコンシェルの厚さ未満の深さまでエッチングすることによってこの粒子を形成してもよい。

10

【0072】

10  $\mu\text{m}$ までの高さを有するピラーを形成するために、エッチングは、2 ~ 10  $\mu\text{m}$ 未満、必要に応じて0.5  $\mu\text{m}$ 以上の深さであってよい。前記ピラーは、どのような形状であってよい。例えば、前記ピラーは枝分かれしていても、枝分かれしていなくてもよく、実質的に真っ直ぐでも曲がっていてもよく、また、実質的に一定の厚みであってよく、テーパを有していてもよい。

【0073】

コア上への成長、接着、または融着や、コアからのピラーの成長などの方法を利用して、前記ピラーを粒子コア上へ形成するか、接合させてもよい。図3Bは、ピラー付き粒子を形成する第2の方法を示しており、該方法においては、ピラー307、好ましくは、例えば、シリコンナノワイヤーのようなシリコンピラーが、シリコンまたはカーボン（例えば、グラファイトまたはグラフェン）出発材料などの出発材料301の上に成長または接合される。結果として得られるピラー付き粒子の粒子コア305の体積は、出発材料301の体積と実質的に同一である。言い換えれば、出発材料の表面が、そこからピラーが伸びる粒子コア305の表面となり得る。

20

【0074】

ピラーを成長させる典型的な方法としては、化学的気相成長法（CVD）や気相-液相-固相（VLS）法を用いた流動床式反応器が挙げられる。前記VLS法は、ワイヤーが形成される出発材料の表面に合金液滴を形成するステップと、その後続くピラーを形成する材料の気相状態での導入ステップを含み、導入された前記材料は前記液に拡散する。前記合金液滴を形成するために使用される触媒材料としては、例えば、Au、Ni、またはSnが挙げられる。

30

【0075】

ナノワイヤーは、出発材料の1つまたはそれ以上の表面で成長してよい。

【0076】

熱プラズマまたはレーザーアブレーション法を用いて、出発材料の表面にピラーを形成してもよい。

【0077】

固相-液相-固相成長法などの方法を用いて、出発材料からナノワイヤーを成長させることによって前記ピラーを形成してもよい。一例として、シリコンまたはシリコン系出発材料粒子が触媒粒子（例えば、Ni）によってコーティングされ、表面に合金液滴が形成されるように加熱される一方、別の元素を含有する上記が導入される。前記蒸気は、出発材料と蒸気からの前記別の元素とを含む生成物の濃縮を生じさせ、出発材料からのナノワイヤーの成長が起きる。ピラー付き粒子の形成のために、前記プロセスは、すべての出発材料がナノワイヤーに取り込まれる前に停止される。この方法では、前記ピラー付き粒子のコアは出発材料よりも小さくなる。

40

【0078】

出発材料の表面上に、または該表面から成長したシリコンピラーは、ドーブされていないシリコンとして成長させてもよく、また、前記ナノワイヤーの成長中または成長後の処

50

理工程においてドーパントを導入することによってドーブされてもよい。

【0079】

前記ピラーは、前記コアの表面上に間隔をあけて配置される。一つの構成では、実質的に全てのピラーが間隔を開けて配置されていてよい。別の形態においては、ピラーの一部が互いに集まって群を形成してもよい。

【0080】

前記粒子コアのための出発材料は、例えば、粉末などの粒子状であることが好ましく、該出発材料の粒子はどのような形状であってもよい。前記出発材料の粒子は、例えば、直方体、立方体、実質的に球状または回転楕円体またはフレーク状の形状であってもよい。前記粒子の表面は、平滑であっても、粗くても、角があってもよく、前記粒子は多面的であっても、単一の連続的にカーブした表面を有していてもよい。前記粒子は多孔性であっても非多孔性であってもよい。

10

【0081】

直方体、多面、フレーク上、実質的に球状または回転楕円体である出発材料は、例えば、後述するドーブされたまたはドーブされていないシリコンなどの前駆材料を粉砕 (grinding) し、粉砕された出発物質をふるいにかけるか分級することによって得てもよい。

【0082】

典型的な粉砕方法としては、パワー粉砕 (power grinding)、ジェットミル粉砕、またはボールミル粉砕などが挙げられる。

【0083】

前駆材料のサイズ、形状、および形態にも依存するが、粉砕方法が異なれば、得られる粒子のサイズ、形状、および表面平滑性も異なる。フレーク状粒子は、前駆材料の平坦なシートを砕き (Breaking up) / 粉砕する (grinding) することによって製造してもよい。その他にも、前記出発材料は、様々な堆積法、熱プラズマ、またはレーザーアブレーション法により、フィルムまたは粒子状の層を基材上へ堆積させることによるか、または、基材からフィルムまたは粒子状の層を取り去り、必要に応じてそれをより小さい粒子へ粉砕することによって、製造してもよい。

20

【0084】

前記出発材料は、実質的に同じサイズの粒子を含んでもよい。あるいは、前記出発材料は、粒子サイズの分布を有してもよい。いずれの場合においても、望ましいサイズ制限を外れた最大または最小のサイズを有する出発材料の一部または全部を取り除くために、ふるいおよび/または分級を用いてもよい。

30

【0085】

シリコン含有材料をエッチングしてピラー付き粒子を形成する場合には、前記出発材料は、ドーブされていないか、ゲルマニウム、リン、アルミニウム、銀、ホウ素、および/または亜鉛でドーブされたシリコンなどの、p - 型、n - 型、または混合型のいずれかであるドーブされているシリコンであってもよい。ドーブされていないシリコンに比べてエッチング中における導電性が改善されるため、いくらかドーピングされているシリコンが好ましい。必要に応じて、 $10^{19} \sim 10^{20}$  キャリア /  $\text{cc}$  である p - ドーブされたシリコンを前記出発材料とする。

40

【0086】

前記ピラー付き粒子を製造するために使用されるシリコン粒子 (granules) は、質量において、90.00%以上、例えば、95.0% ~ 99.99%、必要に応じて98 ~ 99.98%のシリコン純度を有してよい。

【0087】

前記出発材料は、半導体産業で使用される比較的高純度のシリコンウェーハを粒子状に成形したものであってもよい。別の態様としては、前記粒子は比較的低い純度の冶金グレードシリコンであってもよく、これは商業的に利用可能であり、98%以上のシリコン純度を有する。冶金グレードシリコンは、比較的低コストであることと、(半導体産業において用いられるシリコンウェーハに対して) 比較的高い欠陥密度を有することから特に好

50

ましい。これは抵抗の低さと、したがって高い電導性をもたらし、このことは、前記ピラー付き粒子やファイバーを再充電可能なセルのアノード材料として用いる場合に有利となる。冶金グレードシリコンに存在する不純物としては、鉄、アルミニウム、ニッケル、ホウ素、カルシウム、銅、チタン、バナジウム、酸素、炭素、マンガン、およびリンが挙げられる。Al、C、Cu、P、およびBなど、特定の不純物はドーピング元素を供給することによって前記出発材料の導電性をさらに改善し得る。このようなシリコンは、先に述べたように粉碎、分級してよい。このようなシリコンの例としては、ノルウェーのエルケム社製のシルグレイン（商標）があり、立方体および/または回転楕円体状であり得るシリコン粒子を得るために粉碎し、（必要であれば）ふるいにかけることができる。

#### 【0088】

エッチングに使用される前記粒子は、例えば、結晶サイズが必要なピラー高さと同じかそれより大きい単結晶または多結晶などの結晶質であってよい。前記多結晶の粒子は、例えば、2またはそれ以上といった、任意の数の結晶を含んでよい。

#### 【0089】

前記ピラー付き粒子が、上述のように、シリコンピラーの成長によって作製される場合、前記出発材料は、電気活性材料を含むことができ、金属またはカーボン系粒子を含むことができる。カーボン系出発材料は、軟質カーボン、硬質カーボン、天然および合成グラファイト、グラファイト酸化物、フッ化グラファイト、フッ素が層間に侵入したグラファイト（fluorine-intercalated graphite）、またはグラフェンを含んでよい。

#### 【0090】

グラフェン系出発材料は、複数の積層されたグラフェンナノシート（GNS）および/または酸化されたグラフェンナノシート（ox-GNS）を含む粒子を含むことができ、これはグラファイトナノ微小板（platelet）（GNP）または他にナノグラフェン微小板（NGP）と呼ばれることもある。NGP（またはGNP）は、数ナノメートル以上（例えば、2 nm以上）の厚さと、100 μm以下、好ましくは40 μm未満、の寸法を有してよい。複数の積層されたグラフェンシートを含む材料は、グラファイト材料である。グラフェン系粒子の形成方法としては、（物理的、化学的、または機械的な）剥離法、MW CNTまたはCNTの切り開き（unzipping）、CVDによるエピタキシャル成長、および糖の還元がある。

#### 【0091】

図3に示された前記シリコン含有粒子のコアは、実質的に球状であるが、粒子コアは、実質的な球状、回転楕円体（扁平または扁長）、不規則または規則的な多面形状（実質的に直方体と立方体形状を含む）を含めたどのような形状であってもよい。そこからピラーが伸びる粒子コアの表面は、平滑であっても、粗くても、角があってもよく、前記粒子は多面的であっても、単一の連続的にカーブした表面を有していてもよい。前記粒子コアは多孔性であっても非多孔性であってもよい。直方体状のコアは、主な表面を2つだけ備えたコアとなるように、実質的にその長さや幅よりも小さい厚みを有するフレークの形態であってもよい。

#### 【0092】

長さL、幅W、および厚さTの寸法を有するピラー付き粒子のアスペクト比は、コアの厚さTに対する長さLの比（L：T）または厚さTに対する幅Wの比（W：T）であり、ここで、粒子コアの3つの寸法のうち最小のものを厚さTとする。完全な球形のコアの場合には、アスペクト比は1：1となる。扁平または扁長な回転楕円体、立方体、または不規則な形状のコアは、好ましくは1.2：1以上、より好ましくは1.5：1以上、最も好ましくは2：1以上のアスペクト比を有する。フレーク状コアは、3：1以上のアスペクト比を有してよい。

#### 【0093】

実質的に球形のコアの場合には、ピラーは、前記コアの一方または両方の半球状に設けられてよい。多面状のコアの場合には、ピラーは、前記コアの1またはそれ以上（全ての場合を含む）の面に設けられてよい。例えば、フレーク状コアの場合、ピラーは、前記フ

10

20

30

40

50

レークの一方の主面上にのみにでも、両方の主面上にでも、設けられてよい。

【0094】

コアの材料は、例えば、ピラーよりも高い導電性を有する材料のような、比較的高い導電性を有する材料となるように選択され、コア材料の少なくとも1つの表面は、ピラーによって覆われていないままであってよい。導電性コア材料の少なくとも一つの露出した表面は、全ての表面がピラーで覆われている粒子に比べて、該ピラー付き粒子を含む複合アノード層のより高い導電性をもたらし得る。

【0095】

前記シリコン粒子は、1  $\mu\text{m}$ 以下である少なくとも1つの最小寸法を有してよい。前記最小寸法は、好ましくは500 nm未満、より好ましくは300 nm未満である。前記最小寸法は、0.5 nm超であってよい。粒子がロッド、ファイバー、ワイヤー、直方体、回転楕円体、リボン、フレーク、もしくはシート自体からなるか、またはロッド、ファイバー、ワイヤー、直方体、回転楕円体、リボン、フレーク、もしくはシートを粒子の構成要素として含む場合、該粒子の最小寸法は、ロッド、ファイバー、もしくはワイヤーの直径、直方体もしくは回転楕円体の最小直径、またはリボン、フレーク、もしくはシートの厚さなど、前記粒子の構成要素の最小寸法のサイズと定義される。

【0096】

前記粒子は、好ましくは100  $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは50  $\mu\text{m}$ 以下、特に30  $\mu\text{m}$ 以下の最大寸法を有する。

【0097】

粒子サイズは、例えば、走査型電子顕微鏡などの光学的な方法を用いて測定することができる。

【0098】

前記シリコン粒子の好ましくは20%以上、より好ましくは50%以上が、本明細書で定義される最小寸法を有する。粒度分布は、例えば、後ほど詳しい説明があるマスターサイザー（商標）などのレーザー回折法、または光学式デジタルイメージング法を用いて測定することができる。

【0099】

・細長いカーボンナノ構造体材料

本発明の組成物は、後述する粒子状グラファイト材料に加えて、1種、2種、またはそれ以上の細長いカーボンナノ構造体材料を含んでよい。第1の細長いカーボンナノ構造体材料は、第2の細長いカーボンナノ構造体材料よりも大きい直径（または最小寸法）を有してよい。第2のナノ構造体材料は、前記第1のナノ構造体材料よりも大きな単位質量あたりの表面積を有してよい。前記第2の細長いナノ構造体材料が、柔軟で、前記複合体内において曲げられるか屈曲させられ得るように、十分に小さい直径を有し得るのに対して、前記第1の細長いナノ構造体材料は、該ナノ構造体が比較的真っ直ぐで剛直であるように、十分に大きな直径を有してよい。前記第1の細長いカーボンナノ構造体の直径（または最小寸法）は、100 nm以上であることが好ましい。前記第2の細長いカーボンナノ構造体の直径（または最小寸法）は、好ましくは100 nm未満、より好ましくは90 nm未満、さらに好ましくは80 nm未満である。前記第1および第2の細長いカーボンナノ構造体それぞれの、平均厚さと平均幅の両者は、500 nm未満であることが好ましい。

【0100】

前記細長いカーボンナノ構造体材料のそれぞれは、大きいアスペクト比を有してよく、前記アスペクト比は、該材料の最大寸法と最小寸法の比である。

【0101】

前記第1の細長いカーボンナノ構造体のアスペクト比は、約40～180の範囲内であることが好ましい。前記第2の細長いカーボンナノ構造体のアスペクト比は、200～500の範囲内であることが好ましい。

【0102】

細長い構造体は、ナノファイバーおよび/またはナノチューブおよび薄いリボンから選択することができる。

【0103】

ナノチューブは、単層または多層であってよい。本発明の組成物中で使用されるカーボンナノチューブは、多層であることが好ましい。前記ナノチューブの層(walls)は、グラフェンシートであってよい。

【0104】

ナノファイバーは、中実(solid)のカーボンファイバーであってもよく、また、狭い中空の芯を有していてもよく、そして積層されたグラフェンシートから形成されていてもよい。適当なナノファイバーの例としては、昭和電工より提供されているVGC F(商標)が挙げられる。

10

【0105】

必要に応じて、前記細長いナノ構造体は、 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲の平均長さを有することができる。前記第1の細長いナノ構造体材料は、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

【0106】

それぞれの細長いナノ構造体材料の表面積は、 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。

【0107】

前記第1の細長いナノ構造体は、 $10 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の表面積を有するナノファイバーであることが好ましい。

20

【0108】

前記第2の細長いナノ構造体は、 $40 \sim 80 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の表面積を有するナノチューブであることが好ましい。

【0109】

前記カーボンナノ構造体は、組成物における他の成分、特に、シリコン含有粒子に対する接着または接合を改善するために、官能基化されていてよい。例えば、カーボンナノチューブは、例えば、 $\text{COOH}$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{CO}$ などの酸素含有官能基、例えば、 $\text{NH}_2$ などの窒素含有官能基によって官能基化され得る。前記第2の細長いナノ構造体は、シリコン含有粒子または他の電気活性粒子の表面に対する接続を促進できる $\text{COOH}$ 基によって官能基化されたカーボンナノチューブであってよい。

30

【0110】

バインダー、シリコン含有粒子、2またはそれ以上の異なる細長いカーボンナノ構造体材料、および任意のさらなる添加剤を含む組成物は、前記細長いナノ構造体材料のそれぞれを、前記組成物の $0.25 \sim 20$ 質量%、必要に応じて $0.25 \sim 10$ 質量%の範囲内で含有することができる。前記組成物における、前記2またはそれ以上の異なる細長いナノ構造体材料の合計量は、 $2 \sim 25$ 質量%、必要に応じて $3 \sim 13$ 質量%であってよい。

【0111】

・カーボンブラック

40

前記組成物は、カーボンブラックを含むことができ、カーボンブラックは、高導電性の粒子状カーボンであり、性質が黒鉛類似であり、複雑な構造を有する凝集体(鎖状の凝集体を含むが、これに限定されない)からなり、また、コロイドのサイズであり得る。カーボンブラックは、典型的には、炭化水素の熱分解および部分燃焼によって製造される。アセチレンブラックを含む、様々なタイプのカーボンブラックが利用可能である。商業製品の例としては、アクゾノーベル社から提供されているケッチェンブラック(商標)EC600J DまたはEC300J、キャボット社製のVulcan(商標)XC72R、東海カーボン製のトーカブラック(商標)5500、4500、4400、または4300、電気化学工業株式会社製のデンカブラック(商標)FX-35またはHS-100が挙げられる。前記組成物は、1種類のカーボンブラックまたは1種以上のカーボンブラックの混合物を含んでよい。前記カーボンブラック粒子は、1

50

0 ~ 1 0 0 n m の範囲の寸法と、 $5 0 \text{ m}^2 / \text{g}$  超の表面積を有してよい。

【 0 1 1 2 】

バインダー、シリコン含有粒子、第 1 の細長いカーボンナノ構造体、第二の細長いカーボンナノ構造体、カーボンブラック添加剤、および任意のさらなる添加剤を含む組成物は、（ 1 種類または複数種類の混合物である ）カーボンブラックを、前記組成物の 0 . 2 5 質量 % 以上、必要に応じて 1 0 質量 % 未満の量、含有することができる。前記カーボンブラックは、全組成物の 0 . 5 ~ 4 質量 % の範囲の量存在することが好ましい。平均粒径が 2 0 ~ 4 0 n m 、表面積が  $1 0 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$  超であるケッチェンブラック EC600JD が、添加剤として特に好ましい。

【 0 1 1 3 】

・ グラファイト粒子

前記組成物は、グラファイト粒子、必要に応じてグラファイトフレークを含んでよい。必要に応じて、前記グラファイトは合成グラファイトである。

【 0 1 1 4 】

前記グラファイトの結晶子長さ  $L_c$  は、必要に応じて 5 0 n m 以上、必要に応じて 1 0 0 n m 以上である。電導率が高く、組成物全体の電導率も高くなるため、大きい結晶子長さ  $L_c$  のグラファイトが好ましい。グラファイト粒子の好適な商業製品としては、ティムカル社製の Timrex（商標）SFG6、SFG10、SFG15、KS4、もしくは KS6、またはアズベリー社製の 4287 もしくは HPM850 が挙げられる。

【 0 1 1 5 】

金属イオン電池のアノードに存在するグラファイトは、活性材料として機能し得る。シリコンがグラファイトよりも高い容量を提供する一方で、活性グラファイトは、活性シリコンに比べて、顕著な容量の低下を伴わないより多くの充放電サイクル数を提供する。したがって、シリコン含有活性粒子とグラファイト活性材料の両者を有する電極組成物は、リチウムイオン電池などの金属イオン電池に対して、高い容量と多くの充放電サイクル数の両方の利点を与える。グラファイト材料の種類や充放電の条件にもよるが、シリコン系組成物中のグラファイト添加剤は、充電の間に完全にはリチウム化されなくてもよく、電極容量に対するシリコン系材料の場合を越える寄与は無視できるかゼロであり得る。それは、主として組成物全体の電導率を改善するために使用することができる。

【 0 1 1 6 】

前記組成物中のグラファイトは、グラファイトを含有しない組成物に比べて、該組成物のスラリーの塗布性を改善することもできる。

【 0 1 1 7 】

グラファイト粒子は、レーザー回折法により測定される  $D_{50}$  サイズが  $5 0 \mu \text{m}$  未満、必要に応じて  $2 5 \mu \text{m}$  未満である粉末として供給されてよい。グラファイト粒子は、 $3 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上、必要に応じて  $5 \text{ m}^2 / \text{g}$  または  $1 0 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上の BET（Brunauer Emmett Teller）表面積を有してよい。必要に応じて、前記グラファイト粒子は、 $3 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下、必要に応じて  $2 5 0 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下、必要に応じて  $1 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下、必要に応じて  $5 0 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下の BET 値を有する。

【 0 1 1 8 】

本明細書で用いられる  $D_n$ （例えば、 $D_{50}$  または  $D_{90}$ ）は、材料の体積の少なくとも  $n\%$  が、測定される等体積球相当径が特定された直径以下である粒子で構成されることを意味する。

【 0 1 1 9 】

フレーク状グラファイト粒子は、該粒子の長さ、幅とがそれぞれ独立に該粒子の厚さの平均 5 倍以上、必要に応じて 1 0 倍以上となるような、長さ、高さ、および厚さを有してよい。グラファイトフレークの平均厚さは、 $1 \mu \text{m}$  未満、必要に応じて  $7 5 \sim 3 0 0 \text{ nm}$  の範囲内であってよい。平均寸法は、粒子標本の SEM イメージから計測することができる。

【 0 1 2 0 】

バインダー、シリコン含有粒子、グラファイト、および任意のさらなる添加剤を含む組成物は、グラファイトを0.5または1質量%以上、必要に応じて、2~30質量%、必要に応じて2~15質量%、含んでよい。本発明者らは、驚くべきことに、シリコン含有粒子とグラファイト粒子の両者を含有する複合アノードを備えた金属イオン電池の性能が、前記グラファイト粒子に対する前記シリコン含有粒子のサイズの比の影響を受けうることを見出した。

#### 【0121】

本明細書で述べるグラファイト添加剤は、複数の積層されたグラフェンシートを含むグラフェン系粒子であってよい。グラフェン系粒子は、複数の積層されたグラフェンナノシート(GNS)および/または酸化されたグラフェンナノシート(ox-GNS)からなっており、これはグラファイトナノ微小板(GNP)または他にナノグラフェン微小板(NGP)と呼ばれることもある。NGP(またはGNP)は、数ナノメートル以上(例えば、2nm以上)の厚さと、100μm以下、好ましくは40μm未満の寸法を有してよい。グラフェン系粒子の形成方法としては、(物理的、化学的、または機械的な)剥離法、MWCNTまたはCNTの切り開き(unzipping)、CVDによるエピタキシャル成長、および糖の還元がある。

#### 【0122】

##### ・バインダー

前記バインダーは、前記粒子同士の結合と、金属イオン電池において使用される場合には前記組成物のアノード集電体への接着を与えるために使用されうる。

#### 【0123】

前記バインダー材料は、例えば、ポリイミド、ポリアクリル酸(PAA)、およびそれらのアルカリ金属塩、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ならびにカルボキシメチルセルロースナトリウム塩(Na-CMC)などのポリマー材料、またはSBRなどのゴム系バインダーであってよい。異なるバインダー材料の混合物を用いてもよい。

#### 【0124】

前記バインダーは、前記組成物の5~30質量%の範囲の量で提供されうる。

#### 【0125】

##### ・組成物

前記シリコン粒子、カーボン添加剤、および任意のさらなる添加剤は、混合(mixing)と混和(blending)を容易にするために、それぞれ、粉末またはスラリーの形態で供給してよい。例えば、前記シリコン粒子またはカーボン添加剤を、適切な量の水系(例えば、水)および/または非水系(例えば、NMP)溶媒とともに混合することによってスラリーを調製することができる。前記シリコン粒子、カーボン添加剤、および任意のさらなる添加剤を含む組成物のスラリーは、全ての成分を溶媒と共に混合することによって調製することができ、もしくは別の方法として、それぞれ前記組成物の個々の成分の1つ以上が溶媒中に含まれる1つ以上のスラリーを始めに調製し、次いで、組成物の全成分を含むスラリーを製造するために、前記個別のスラリーを混ぜ合わせることも調製できる。前記個別の出発スラリーの溶媒は、混ぜ合わせた際にそれらが混和する限り、同じであっても異なってもよい。前記組成物またはスラリーに、溶媒を含んでいるか含んでいないバインダーを加え、混和してもよい。金属イオン電池のための組成物を形成するために、得られたスラリーを基材状へ堆積させ、乾燥して溶媒を除去することができる。

#### 【0126】

本発明者らは、もし、シリコン含有電気活性材料を含む負極を備えた金属イオン電池を、高い容量(例えば、活性材料のグラム数あたり500mAh超)で、100~300を越える充放電サイクル数、サイクルさせたいのであれば、電極複合体の構造は、均一な多孔質であり、電氣的によく接続されていて、サイクル中の電気活性材料の体積変化に適応し、複合構造体から活性材料が機械的または電氣的に切断することがないように設計されるべきだと考える。



## 【0127】

これを達成するために、前記複合体中の成分は、適度な値の、単位質量あたりの表面積を有することができる。大きな表面積は、活性材料の高い反応性、または添加剤の改善された電導性を提供するが、しかし、前記成分の表面積が大きすぎれば、相間固体電解質 (solid-electrolyte interphase、SEI) 層が過剰に形成され、サイクル寿命の低下をまねき、気孔率の低下をまねく。さらに、添加剤の表面積が過大であると、複合体の成分を互いに有効に結合させ、さらにそれらを集電体に接着するために、より高い含有量のバインダーが組成物中に必要となり、全体の容量を減少させ、組成物中における気孔率を適正なレベルとすることが困難になりえる。

## 【0128】

前記組成物が溶媒とともに混合されて、集電体上へ組成物を堆積させるためのスラリーを形成する場合、異なる形状と種々の体積を有する成分の混合物は、全ての成分が均一に分散し、十分に低い粘度を有する均一な混合物を含むスラリーのようなものであることが好ましい。

## 【0129】

本発明者等は、以下の特性を有する組成物を用いた負極が、上述した改善されたサイクル性能を提供できることを見出した。

(a) 50質量%以上、80質量%以下の活性材料であり、前記活性材料は好ましくは構造化されたシリコン粒子を含む、

(b) 5~30質量%、好ましくは10~20質量%のバインダー、

(c) 最小寸法が100nm超のナノ構造体を含む第1のカーボンナノ構造体材料を、0.25~20質量%、好ましくは3~7質量%、

(d) 最小寸法が100nm未満、好ましくは30~80nmのナノ構造体を含む第2のカーボンナノ構造体材料を、0.25~20質量%、好ましくは2~8質量%、

(e) 0.25~10質量%、好ましくは0.5~4質量%のカーボンブラック、

(f) 2~30質量%の、グラファイト粒子および/または他の添加剤、フィラー、およびスペーサー、

(g) 少なくとも10~80%、好ましくは20~60%の気孔率。

ここで、上記成分の合計パーセンテージは100%となる。前記組成物における第1および第2の細長いカーボンナノ構造体(cおよびd)の合計の量は、2~25質量%、特に3~13質量%であることが好ましい。前記第2の細長いカーボンナノ構造体材料の質量に対する、前記第1の細長いカーボンナノ構造体材料の質量の比は、5:1以下であることが好ましく、前記比が0.1:1~5:1、特に0.5:1~2:1の範囲であることが最も好ましい。

## 【0130】

前記組成物は、上述のように構造化されたシリコン粒子を含むことが好ましい。本発明者等は、3つのカーボン成分c、d、およびeの全てが、上記質量の範囲内であれば、優れたサイクル特性を備える負極wp提供し得ることを見出した。理論に拘束されるものではないが、直径が30~80nmである、MWCNTなどの細長いカーボンナノ構造体を、上述した量で用いることにより、前記MWCNTが、構造化されたシリコン粒子の構造的特徴部と絡み合い、シリコンの膨張と電解質のアクセスのための空間を提供するのに必要である前記構造的な特徴部間の空隙または空間を必要以上に埋めることなく、短距離の電導性ネットワークを形成することができる。VGCfなどの、より直径が大きく、剛直な第1の細長いカーボンナノ構造体は、より長い距離に渡る電氣的結合のための電導性架橋を提供し、また、サイクル中における活性材料の体積膨張や収縮に耐えるための強固な機械的枠組みを組成物中に提供する。高度に分散したカーボンブラックは、組成物中の残りの部位において十分な電導性を提供すると考えられる。しかし、いずれかのカーボン添加剤が過剰量使用されると、バインダーの有効性が低下し、組成物の均一性が低下するおそれがある。

## 【0131】

前記組成物は、組成物の成分、溶媒、および必要に応じて１またはそれ以上の界面活性剤、分散剤、または空孔形成剤（porogen）を混合し、次いでその混合物を攪拌することによって形成できる。最終混合段階で他の成分へ加える前に、先に溶媒中で２またはそれ以上の成分を混合しておいてもよい。その後、前記組成物は基材上へ堆積され、溶媒を蒸発させて多孔性複合フィルムを形成するために乾燥される。

【実施例】

【０１３２】

・材料

以下の材料から選択される成分を用いて組成物を調製した。

【０１３３】

ノルウェーのエルケム社製のシルグレイン（商標）として入手可能な出発シリコン粒子をエッチングすることによって、ピラー付きシリコン粒子を形成した。前記出発シリコン粒子は、マルバーン・インストゥルメンツ社のマスターサイザー（商標）粒径分析機を用いて測定した $D_{50}$ 粒径が $11.5 \sim 12.5 \mu\text{m}$ または $24.5 \sim 25.5 \mu\text{m}$ であった。得られたピラー付き粒子の $D_{50}$ は、前記出発粒子の $D_{50}$ よりも小さく、例えば、それぞれ最大で２または $4 \mu\text{m}$ 小さかった。

【０１３４】

昭和電工から入手可能な、平均直径 $150 \text{ nm}$ 、平均長さ $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 、表面積 $13 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるVGC Fカーボンナノファイバー。

【０１３５】

チープチューブ社の、平均直径 $50 \sim 80 \text{ nm}$ 、平均長さ $15 \sim 20 \mu\text{m}$ 、表面積 $55 \sim 75 \text{ m}^2 / \text{g}$ である多層カーボンナノチューブ（以後、「MWCNT」と記す）。

【０１３６】

アクゾノーベル社からケッチェンブラック（商標）EC600-JDとして入手可能な、表面積 $1400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒径 $20 \sim 40 \text{ nm}$ である、カーボンブラック材料。

【０１３７】

電気化学工業社製のデンカブラックとして入手可能な、表面積 $69 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒径 $35 \text{ nm}$ である、カーボンブラック材料。

【０１３８】

ティムカル社製のTimrex（商標）KS4、KS6、SFG6、およびSFG10として入手可能な、表２に示す $D_{10}$ 、 $D_{50}$ 、 $D_{90}$ 値（マスターサイザー粒径分析機により測定）とBET値とを有するグラファイト。

【０１３９】

商業的に利用可能なポリアクリル酸PAA450Kを、炭酸ナトリウムまたは水酸化ナトリウムを用いて、 $70\%$ の中和度まで部分的に中和することによって、ポリアクリル酸ナトリウムバインダー（以下、「NaPAA」と記す）を製造した。ピラー付き粒子を形成するために使用された出発材料粒子粉末の粒径分布は、マルバーン・インストゥルメンツ社のマスターサイザー（商標）粒径分析機などを用いて、レーザー回折法により測定することができ、測定においては測定される粒子が典型的には球状であると仮定し、粒径を等体積球相当径（spherical equivalent volume diameter）として表される。等体積球相当径とは、測定された粒子と同じ体積の球の直径である。もし、測定される粉末中の全ての粒子が同じ密度であれば、等体積球相当径は、測定される粒子と同じ質量の球の直径である等質量球相当径（spherical equivalent mass diameter）に等しくなる。典型的には、測定のために、粉末は、その粉末材料と異なる屈折率を有する媒体中に分散される。本発明における粉末のための好適な分散媒は水である。サイズが異なる粉末のために、このような粒径分析機は、等体積球相当径分布曲線を与える。

【０１４０】

図４Aは、前述の各成分を含有する組成物を、該組成物のスラリーを調製し、銅集電体上に前記組成物を堆積させ、スラリーの溶媒を蒸発させてアノード層とした後のSEMイメージである。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 4 1 】

第2の細長いナノ構造体205（このケースでは多層カーボンナノチューブ）が、シリコン含有粒子201（このケースではピラー付きシリコン粒子）に絡みついている。第1の細長いナノ構造体203（このケースではナノファイバー）は、番号が付されたナノファイバー203が2つのシリコン粒子を架橋していることが示すように、比較的長距離にわたる電導性を与える。

## 【 0 1 4 2 】

ナノチューブは、中間の距離の電導性を与える。図4Bおよび4Cを参照すると、ナノチューブ205が2つのシリコン粒子201を横切って伸びる架橋を形成していることが分かる。ナノチューブとナノ粒子はまた、組成物のシリコン粒子とグラファイトフレーク209の間の電導性を改善する。

10

## 【 0 1 4 3 】

## ・ 一般的デバイスプロセス 1

活性材料としてのピラー付きシリコン粒子を含む組成物を、シリコンとして13.5～15.5 g/m<sup>2</sup>の塗布重量で、10 μm厚の銅箔上に堆積させたアノードと、アルミニウム箔上のNCAカソード（ $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）と、2つの電極間の東燃製セパレーターとを用いて、スウェージロック式の試験用セルを作成した。前記電極とセパレーターは、添加剤としてVC（炭酸ビニレン、3質量%）、FEC（炭酸フルオロエチレン、10質量%）、および $\text{C}_2\text{O}$ （0.2質量%）を含む、1M  $\text{LiPF}_6$ のEC/E<sub>MC</sub>電解質溶液で湿潤させた。1200 mAh/gで運転するように設計された複合電極において、NCAカソードの容量は、ppSiの容量の3倍であった。ピラー付きシリコン粒子は、冶金グレードのシリコン粒子（シリコン純度99.7～99.95質量%）を金属アシストエッチングして、ピラーの平均質量が全シリコン質量の20～40%となるような、長さ1.5～2.5 μm、厚さ40～150 nmである不規則形状のピラーを形成することによって用意した。前記セルは、ppSiが1200 mAh/g充電され、カットオフ電圧2.5 Vまで放電されるようにサイクルされた。充放電レート（cycling rate）は、充電と放電の両者について、C/2とした。電極面積は1.13 cm<sup>2</sup>であった。

20

## 【 0 1 4 4 】

## ・ デバイス例 1

次の質量比で、以下の材料の組成物を調製した。

ピラー付きシリコン粒子（ピラー付き粒子  $D_{10} = 11 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 21 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 39 \mu\text{m}$ ）、70質量%、

バインダー NaPAA、12質量%、

グラファイト、6質量%、

4：1：1：2の比のVGCf：多層カーボンナノチューブ：EC600：ケッチェンブラック（商標）EC600-JD：デンカブラックよりなる、12質量%。グラファイトは、表1に示すように変化させた。

30

## 【 0 1 4 5 】

【表 1】

表1

例	グラファイトの種類	グラファイト D <sub>10</sub> ( $\mu\text{m}$ )	グラファイト D <sub>50</sub> ( $\mu\text{m}$ )	グラファイト D <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ )	シリコン:グラファイト D <sub>50</sub> 比	グラファイト BET表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	第1、第2、第3 サイクル効率 (%)
比較例1	KS4	1.2	2.4	4.7	8.75	26	57, 85, 100
比較例2	KS6	1.6	3.4	6.5	6.18	20	63, 87, 100
比較例3	SFG6	1.7	3.5	6.5	6.00	17	63, 87, 100
実施例1	SFG10	2.8	6.6	12.8	3.18	12.5	64, 86, 100

10

20

30

40

50

## 【 0 1 4 6 】

異なるサイズのグラファイトにおける効率の類似は、グラファイトのサイズが、第1および後続のサイクル効率にほとんどまたは全く影響を及ぼさないことを示している。

## 【 0 1 4 7 】

これらの組成物は、前記一般的デバイスプロセスにしたがってリチウムイオン電池を作成するために使用された。デバイスは、表 1 に示した第 1、第 2、および第 3 のサイクル効率を有していた。

## 【 0 1 4 8 】

図 5 A は、比較例 1 ~ 3 と実施例 1 の電池における容量密度の変化を示しており、また、図 5 B は、これらの電池におけるサイクル数に対する充電終止電圧の変化を示している。充電終止電圧は、4 . 3 V を限度とした。

10

## 【 0 1 4 9 】

図 5 B は、S F G 6 を含有する比較例 3 の例示アノードにおいて、最も速くセル抵抗が増加することを示している。特に、比較例 3 のセル抵抗は、K S 4 を含有する比較例 1 よりも速く増加する。

## 【 0 1 5 0 】

実施例 1 は、3 5 0 サイクルにわたり、最も高い容量密度を与えた。

## 【 0 1 5 1 】

・デバイス例 2

20

ピラー付きシリコン粒子が  $D_{50}$  サイズ  $11\ \mu\text{m}$ 、 $D_{90}$  サイズ  $20\ \mu\text{m}$ 、 $D_{10}$  サイズ  $6\ \mu\text{m}$  を有することを除いては、実施例 1 で説明したようにデバイスを作成し、グラファイトは、表 2 に示すように変化させた。

## 【 0 1 5 2 】

【表 2】

表2

例	グラファイト	グラファイト D <sub>50</sub> ( $\mu\text{m}$ )	グラファイト D <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ )	シリコン:グラファイト D <sub>50</sub> 比	組成物被覆重量 (g-Si/ $\text{m}^2$ )	グラファイト BET表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	第1、第2、第3 サイクル効率 (%)
比較例4	KS4	2.4	4.7	4.58	13.8	26	69, 80, 100
比較例5	KS4	2.4	4.7	4.58	13.6	26	81, 81, 100
実施例2	SFG6	3.5	6.5	3.14	14	17	77, 81, 100

10

20

30

40

50

## 【 0 1 5 3 】

表 2 におけるサイクル効率の測定結果は、実施例 2 における性能改善が、S F G 6 の小さい表面積によって、最初の数サイクルにおいて形成される S E I 層が減少することに単純に起因するわけではないことを示している。

## 【 0 1 5 4 】

比較例 1、3 を参照して先に述べた相対的な性能とは対象的に、図 6 A は、S F G 6 と、 $11\mu\text{m}$  の  $D_{50}$  を有するピラー付きシリコン粒子を含有する実施例 2 が、K S 4 を含有する比較例 4、5 よりも大きいサイクル数まで容量を維持することを示しており、また、図 6 B は、比較例 4、5 のアノードにおいて最も速くセル抵抗が増加することを示している。このことは、最善の性能のための、シリコン粒子サイズとグラファイトサイズとの関係を示している。シリコン：グラファイト  $D_{50}$  比は、 $0.7:1$  以上または  $2:1$  以上、必要に応じて  $4.5:1$  以下、必要に応じて  $4:1$  以下であることが好ましい。

## 【 0 1 5 5 】

好適なシリコン：グラファイト  $D_{50}$  比は、複合アノード中に存在するグラファイトの量に依存する可能性がある。グラファイトの重量比が 6 質量 % 以下である場合には、必要に応じて、シリコン：グラファイト  $D_{50}$  比を  $2:1 \sim 4:1$ 、必要に応じて  $3:1 \sim 4:1$  とする。グラファイトの重量比が 6 質量 % 超である場合には、必要に応じて、シリコン：グラファイト  $D_{50}$  比を  $0.7:1 \sim 4.5:1$  とする。

## 【 0 1 5 6 】

## ・デバイス例 3 ~ 7

次の質量比で、以下の材料の組成物を調製した。

ピラー付きシリコン粒子（ピラー付き粒子  $D_{50} = 11.1\mu\text{m}$ ）、70 質量 %、

バインダー N a P A A、14 質量 %、

グラファイト S F G 6、4 質量 %、

表 3 に示す細長いナノ構造体 V G C F および E C 6 0 0、12 質量 %。

## 【 0 1 5 7 】

## 【表 3】

表3

例	ナノチューブ MWCNT (質量%)	VGCF (質量%)	カーボンブラック EC600 (質量%)	第1、第2、第3 サイクル効率 (%)
実施例3	5	5	2	36, 70, 100
実施例4	8	1	3	73, 100, 79
実施例5	0	11	1	79, 76, 100
実施例6	11	0	1	73, 99, 80
実施例7	7	1	4	72, 72, 100

## 【 0 1 5 8 】

これらの組成物を用いて、前記一般的デバイスプロセスに基づきリチウムイオン電池を作成した。デバイスは、表 3 に示す第 1、第 2、および第 3 のサイクル効率を有していた。n 番目のサイクル効率とは、先立つ充電の容量に対する放電容量の比であり、n 番目の充放電サイクルの間に、例えば、S E I 層の形成などによって、アノードや他のセル構成要素において失われるか保持されるリチウムの量の指標を与える。

## 【0159】

図7によれば、V G C FとM W C N Tの両方が存在する実施例8に比べて、V G C FとM W C N Tの一方が存在しない組成物を用いたデバイスでは、規格化された容量の値が少ないサイクル数において低下し始める。

## 【0160】

図7によると、実施例7において容量の減少が最も速い。いかなる理論にも拘束されるものではないが、実施例7における高水準のカーボンブラックにより、カーボンブラックの単位重量あたりの大きい表面積のため、高レベルでのバインダーの吸着が生じた可能性があると考えられる。カーボンブラック粒子の質量に対する細長いカーボンナノ構造体の合計質量で与えられる質量比は、3 : 1 ~ 20 : 1の範囲内であることが好ましい。

10

## 【0161】

## ・ 一般的デバイスプロセス2

活性材料としてのピラー付きシリコン粒子とエッチングされていない（ピラーを有しない）シリコン粒子のいずれかを含む組成物を、シリコンとして $30 \text{ g} / \text{m}^2 \pm 5\%$ の塗布重量（全塗布重量は約 $44 \text{ g} / \text{m}^2$ ）で、 $10 \mu\text{m}$ 厚の銅箔上に堆積させたアノードと、アルミニウム箔上のN C Aカソード（ $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）と、2つの電極間の東燃製セパレーターとを用いて、スウェージロック式の試験用セルを作成した。前記電極とセパレーターは、F E C / E M C（体積1 : 1）中に、3質量%のV C添加剤を含む、95質量% L i P F<sub>6</sub>、5質量% L i B O Bの1 M電解質溶液で湿潤させた。カソード : アノード容量比は3 . 4 : 3であった。

20

## 【0162】

複合アノードは、以下の組成を有する。

シリコン（ピラー付きまたはピラーなし）70質量%、

70%中和された、分子量450kのN a - P A Aバインダー14質量%、

表4に示したグラファイト添加剤12質量%、

V G C F : C N T : C Bの重量比5 : 5 : 2である混合物4質量%。

## 【0163】

活性材料として使用したピラー付きシリコン粒子は、冶金グレードのシリコン粒子（シリコン純度99 . 7 ~ 99 . 95質量%）を、 $D_{50} = 11 . 4 \mu\text{m}$ 、 $B E T = 12 . 2 \text{ m}^2 / \text{g}$ のピラー付き粒子を形成するように金属アシストエッチングして作成した。

30

## 【0164】

活性材料として使用された冶金グレードのシリコン粉末は、 $D_{50} = 4 . 6 \mu\text{m}$ 、 $B E T = 2 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

## 【0165】

前記セルは、定電流、定電圧で $1000 \text{ mA h} / \text{g}$ まで充電された。第1サイクルは、4 . 2 ~ 3 V、C / 25、それ以後のサイクルは4 . 1 ~ 3 V、C / 3であった。

## 【0166】

半分の試験セルにおいて、アノードコーティングの異なる部分を用いて第1サイクルの損失（対リチウム金属箔）を測定した。これは、カソードに起因する損失を排除するために行った。

40

## 【0167】



【表 4】

表4

グラファイトの種類 (供給元)	D50 ( $\mu\text{m}$ )	BET表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
SFG10 (ティムカル)	6.6	12
SFG6 (ティムカル)	3.5	17
4827 (アズベリー)	1.64	249
HPM850 (アズベリー)	4.36	13
CPreme G5 (コノコフィリップス)	6	2.8

10

20

【 0 1 6 8 】

前記一般的デバイスプロセス 2 に基づいて作成されたデバイスのデータを表 5 に示す。

【 0 1 6 9 】

【表 5】

例	シリコンの種類	グラファイトの種類	シリコン／グラファイト サイズ比	第1サイクル損失 対Li (%)
実施例8	ピラー付き粒子 $D_{50}=11.4\mu\text{m}$	SFG10	1.73	13.4
実施例9	ピラー付き粒子 $D_{50}=11.4\mu\text{m}$	SFG6	3.26	12.4
実施例10	ピラー付き粒子 $D_{50}=11.4\mu\text{m}$	HPM850	2.61	12.6
比較例6	ピラー付き粒子 $D_{50}=11.4\mu\text{m}$	4827	6.95	15.4
実施例11	ピラー付き粒子 $D_{50}=11.4\mu\text{m}$	SFG10と4827の 1:1混合物	2.80	13.2
実施例12	粉末 $D_{50}=4.6\mu\text{m}$	SFG10	0.70	14.2
実施例13	粉末 $D_{50}=4.6\mu\text{m}$	SFG6	1.31	10.4
実施例14	粉末 $D_{50}=4.6\mu\text{m}$	4827	2.80	12.7
実施例15	粉末 $D_{50}=4.6\mu\text{m}$	HPM850	0.92	9.3
実施例17	ピラー付き粒子 $D_{50}=11.4\mu\text{m}$	G5	1.90	12.5

表5

10

20

30

40

## 【0170】

シリコン：グラファイトサイズ比が4.5より大きい比較例6では、第1サイクルにおける損失が他のセルよりも高かった。これは、比較例6で用いられたグラファイトのBET表面積の大きさのみに起因するものではない。シリコン：グラファイトサイズ比が4.5より低い実施例14では、同じグラファイトを用いているが、第1サイクルにおける損失が明らかに低い。

50

## 【0171】

さらに、実施例11は最大(SFG10)と最小(4827)のグラファイト材料の1:1混合物を含んでおり、平均的なサイズとBETとなっている。サイズ比は4.5未満であり、第1サイクルでの損失は比較例6と比べて低減される。

## 【0172】

本発明によるデバイスの、第1サイクルにおける損失は、Liに対しての測定で15%未満であることが好ましい。

## 【0173】

表5のデバイスのいくつかにおける、サイクル数に対する容量維持率を図8に示す。実施例17の容量が最も低いことがわかる。表4を参照すると、実施例17で用いられたグラファイトは、検討された材料の中で最も低いBET値を有している。

10

## 【0174】

図9Aおよび9Bは、それぞれグラファイトCPreme G5とグラファイトSFG10のSEMイメージである。CPreme G5はSFG10よりも丸みを帯びている。

## 【0175】

いかなる理論にも拘束されるものではないが、より丸みを帯びたCPreme G5は、SFG10に比べて、組成物中におけるシリコンや他の成分との接触点の形成がより少ないか、接触点のカバーする面積がより小さいと考えられる。このことは、実施例17のコーティングにおける複合電導率が $0.023\text{ S/cm}$ と、実施例7の電導率 $0.081\text{ S/cm}$ に比べて低いことによって裏付けられている。

20

## 【0176】

当然のことながら、粒子の形状は、そのBET値に影響する。グラファイトのBET値は $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。例えば、粒子の長さや幅が、それぞれ平均して粒子の厚さの5倍以上、必要に応じて10倍以上となるような長さ、高さ、および厚さを有するような、高アスペクト比のフレーク状天然または合成グラファイトが好ましい。

## 【0177】

## ・実施例16

使用したシリコンが $11.5\text{ }\mu\text{m}$ の $D_{50}$ 値を有し、また、4質量%のSFG6を用いたこと以外は、前記一般的デバイスプロセス2にしたがってデバイスを作成した。複合アノードは、70:14:4:12の比でSi:バインダー:グラファイト:Cmixを含み、CmixはVGCf:CNT:CB重量比が5:5:2の混合物である。

30

## 【0178】

実施例8および9(表4、5よりの複写)と実施例16において使用したグラファイトの詳細を表6に示す。

## 【0179】

【表 6】

表6

例	グラファイトの種類	グラファイト量 (質量%)	グラファイトD50 ( $\mu\text{m}$ )	シリコン／グラファイト サイズ比
実施例8	SFG10	12	6.6	1.73
実施例9	SFG6	12	3.5	3.26
実施例16	SFG6	4	3.5	3.29

## 【0180】

上記セルは、容量の80%に達する、133サイクルでの容量維持率を有していた。図8を参照すると、表4に記載された実施例8および9の容量維持率の間にある。

## 【0181】

このことは、グラファイトの重量比率が上昇すると、好ましいグラファイトサイズが低下することを示している。

## 【 0 1 8 2 】

電気活性シリコンを第 1 の粒子状電気活性材料として参照しながら本発明を説明してきたが、完全にリチウム化された際に 1 0 % 超のバルク体積膨張率を有するか、3 0 0 m A h / g 超の固有の充電容量を有し得る他の電気活性材料、またはリチウムとの合金を可逆的に形成できる金属、半金属にも本発明を適用可能であることが理解されるだろう。他の典型的な電気活性材料は、スズ、アルミニウム、電気活性材料であって酸化物、窒化物、フッ化物、炭化物、および水素化物を含むもの、例えば、スズ、アルミニウム、およびシリコンの化合物やそれらの合金である。

## 【 0 1 8 3 】

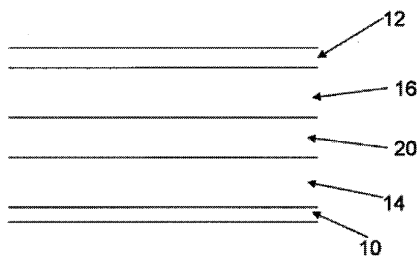
再充電可能なリチウムイオン電池を参照して本発明を説明してきたが、金属イオン電池全般に対して本発明が適用可能であること、さらには燃料電池のような他のエネルギー蓄積デバイスに対しても本発明ができればよいことが理解されるであろう。

## 【 0 1 8 4 】

特定の典型的な実施形態に関して本発明を説明してきたが、以下の特許請求の範囲に記載された本発明の範囲を逸脱しない限り、種々の修正、変更、および / または本明細書に開示された構成の組み合わせが当業者にとって明らかであることが理解されるであろう。

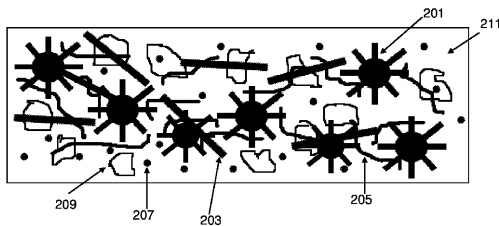
## 【 図 1 】

Figure 1



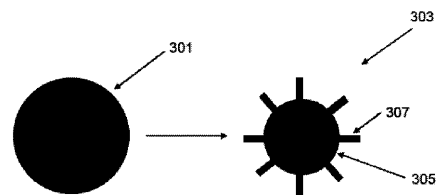
## 【 図 2 】

Figure 2



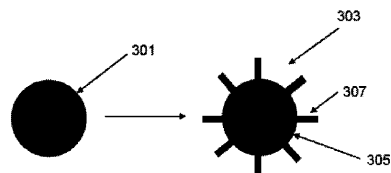
## 【 図 3 A 】

Figure 3A



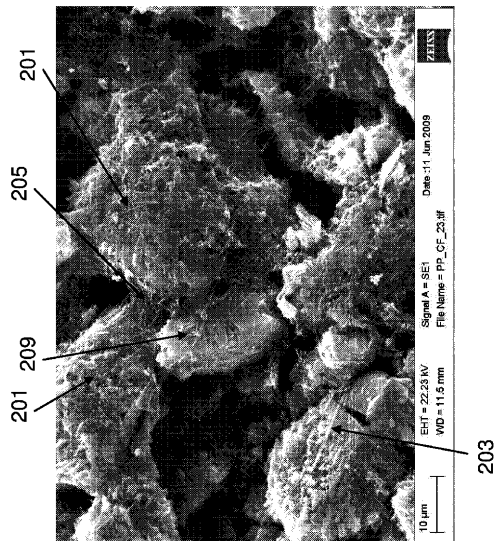
## 【 図 3 B 】

Figure 3B



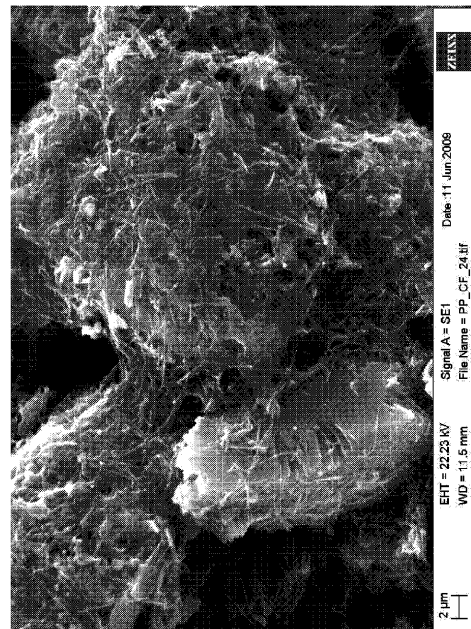
【図 4 A】

Figure 4A



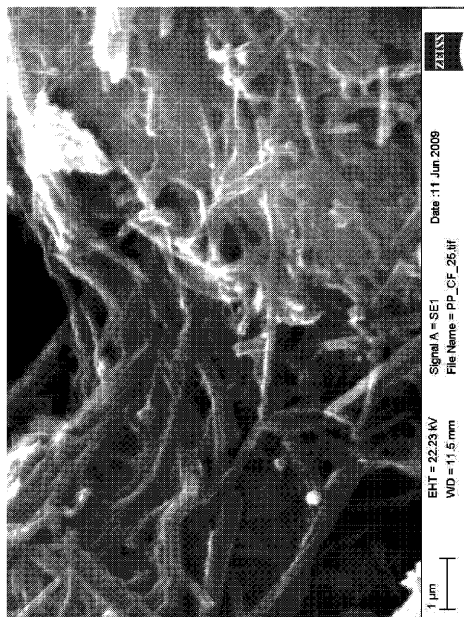
【図 4 B】

Figure 4B



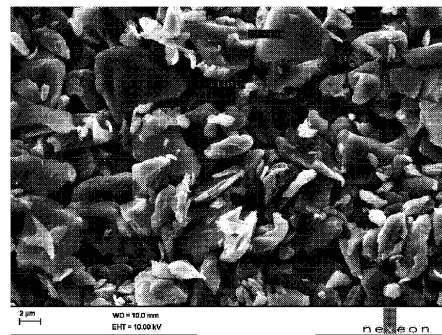
【図 4 C】

Figure 4C



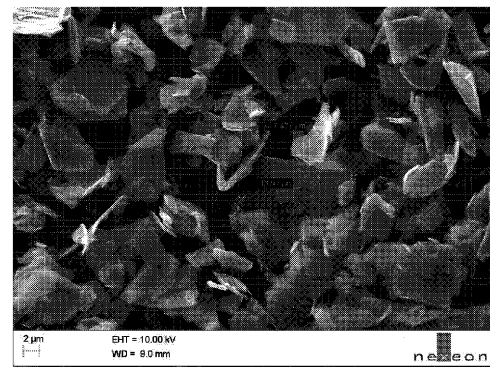
【図 9 A】

Figure 9A

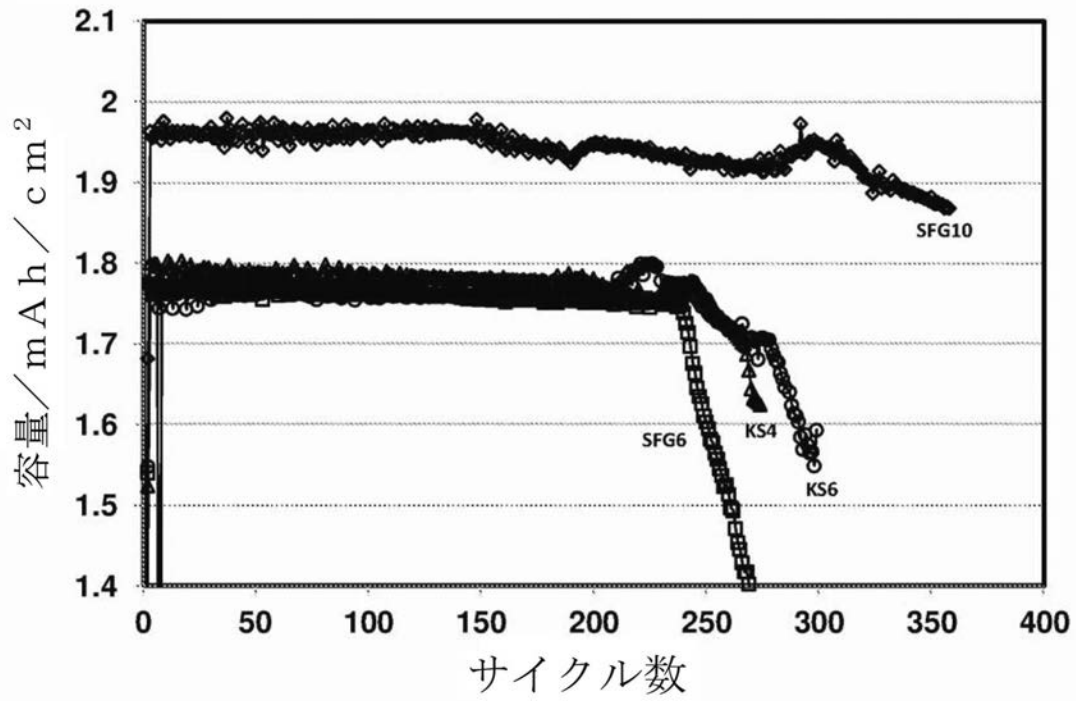


【図 9 B】

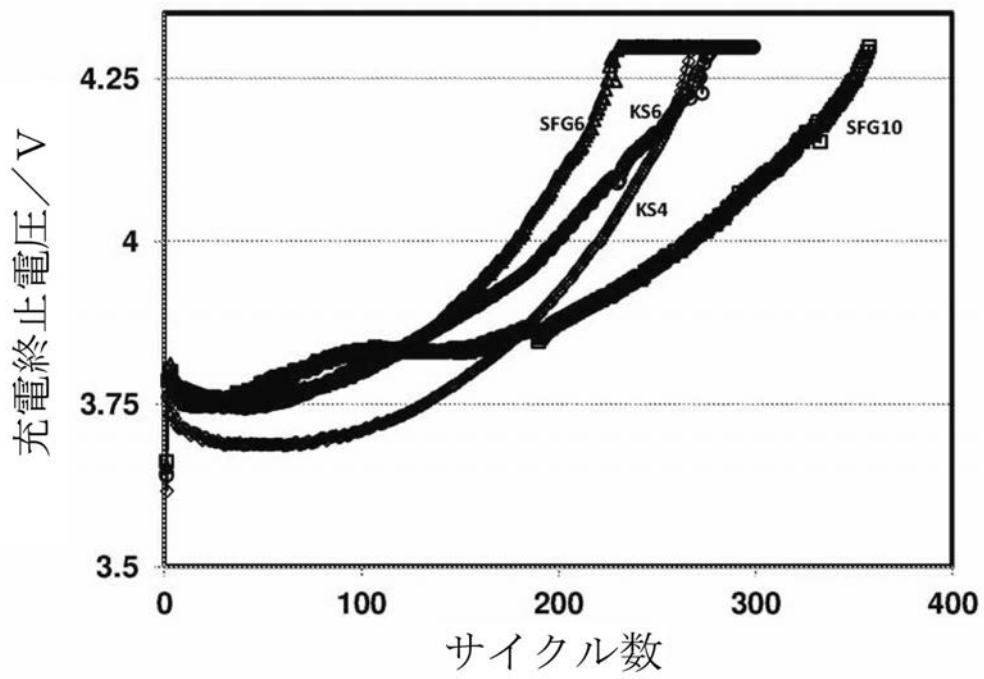
Figure 9B



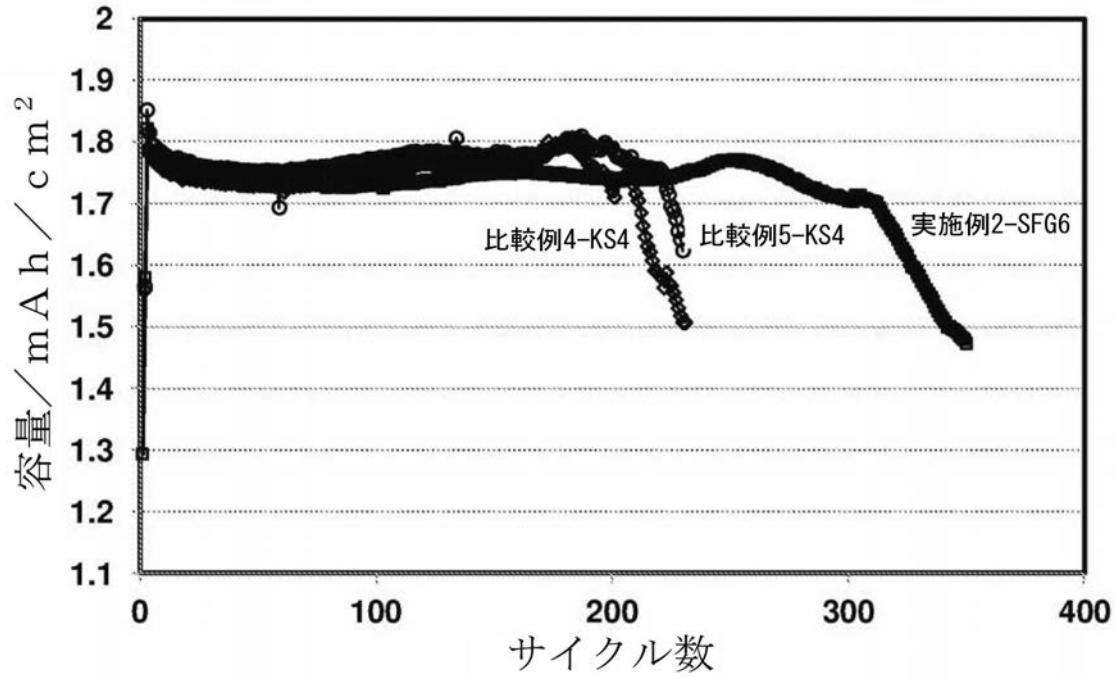
【図 5 A】



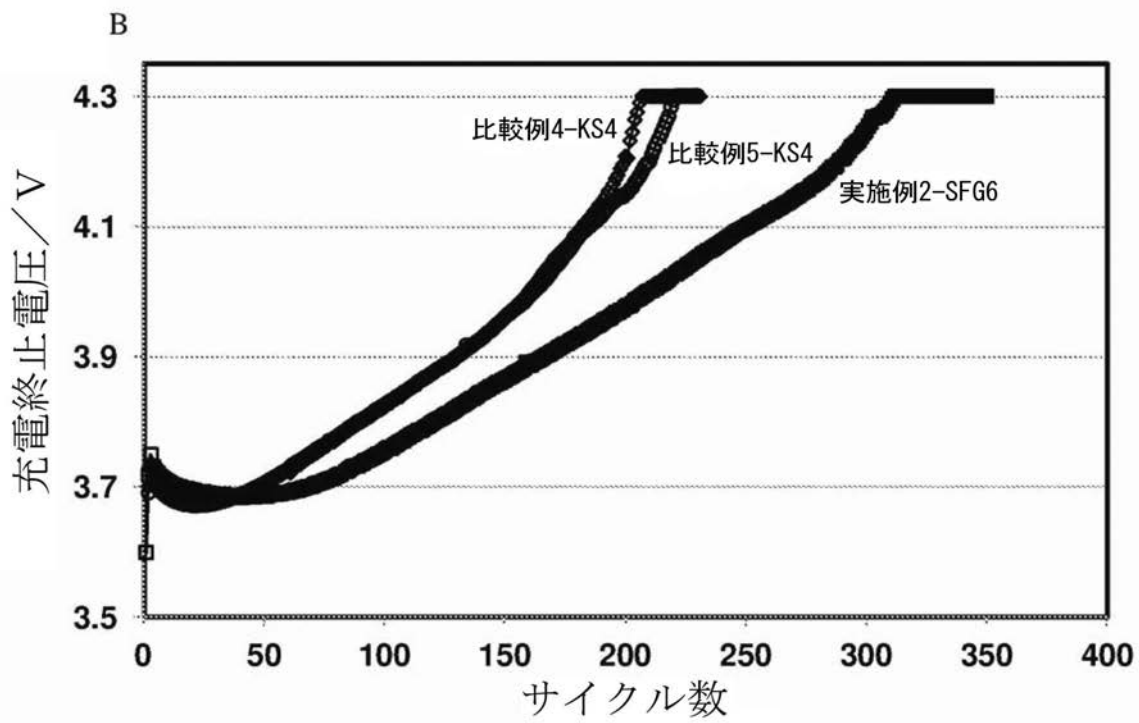
【図 5 B】



【図 6 A】

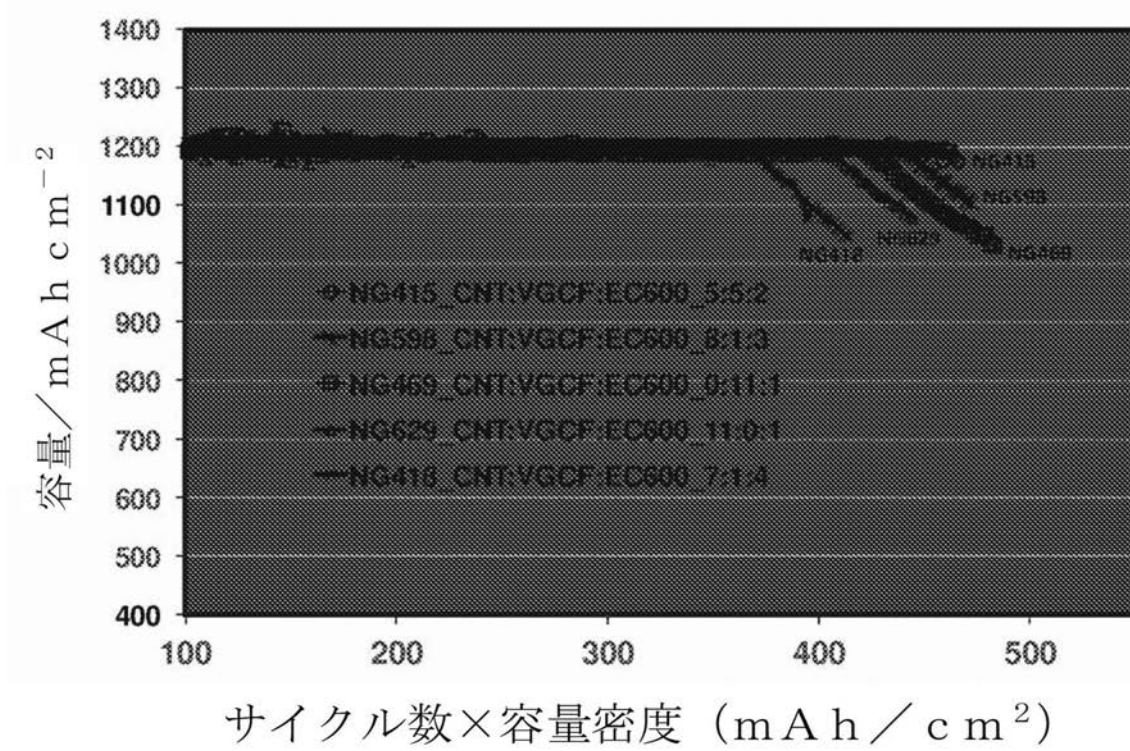


【図 6 B】

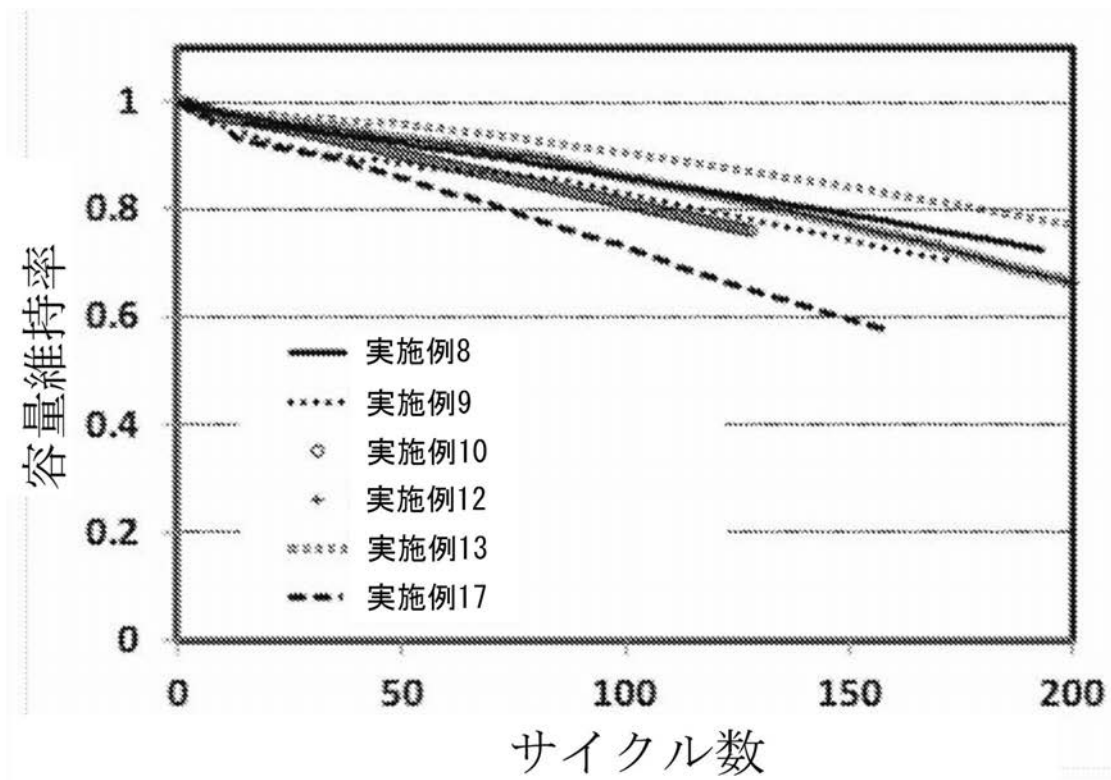




【図 7】



【図 8】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2013/050190

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M4/134 H01M4/1395 H01M4/02 H01M4/38 H01M4/04  
ADD.

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)

H01M

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)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2012/028857 A1 (NEXEON LTD [GB]; RAYNER PHILIP JOHN [GB]; LOVERIDGE MELANIE J [GB]) 8 March 2012 (2012-03-08) the whole document * see p.16, 1.29 - p.19, 1.26; p.22, 1.1-p.24, 1.7; p.42, 1.24 - p.44, 1.15; claims *	1-28
X	WO 2005/096414 A2 (DEGUSSA [DE]; PETRAT FRANK-MARTIN [DE]; HENNIGE VOLKER [DE]; ALBRECHT) 13 October 2005 (2005-10-13) the whole document * see Fig.1; p.4, 1.25 - p.9, 1.2; claims * ----- -/--	1-28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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

\*T\* 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

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 April 2013

Date of mailing of the international search report

10/05/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stellmach, Joachim

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2013/050190

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/010758 A2 (NEXEON LTD [GB]; GREEN MINO [GB]) 22 January 2009 (2009-01-22) cited in the application the whole document * see Fig.1; p.p.6, 1.19 -21; claims * -----	1-28
X	WO 2010/040985 A1 (NEXEON LTD [GB]; GREEN MINO [GB]; LIU FENG-MING [GB]) 15 April 2010 (2010-04-15) cited in the application the whole document * see Fig.1; p.2, 1. 4 - p.3, 1.22; claims * -----	1-28
Y	WO 2007/083155 A1 (IMP INNOVATIONS LTD [GB]; GREEN MINO [GB]; LIU FENG-MING [GB]) 26 July 2007 (2007-07-26) the whole document * see Fig.1; p.6, 1.7 - p.8, 1. 17; claims * -----	1-28
Y	WO 2009/010759 A1 (NEXEON LTD [GB]; GREEN MINO [GB]) 22 January 2009 (2009-01-22) the whole document * see p.1, 1.22 - p.2, 1.15; claims * -----	1-28
Y	GRAETZ J ET AL: "Highly Reversible Lithium Storage in Nanostructured Silicon", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY, MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE; US, vol. 6, no. 9, 1 September 2003 (2003-09-01), pages A194-A197, XP002436966, ISSN: 0013-4651 the whole document * see p.A194, Experimental * -----	1-28
Y	YANG J ET AL: "Si/c Composites for High Capacity Lithium Storage Materials", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY, MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE; US, vol. 6, no. 8, 1 August 2003 (2003-08-01), - 1 August 2003 (2003-08-01), pages A154-A156, XP002436965, ISSN: 0013-4651 the whole document * see p.A154, left col. * -----	1-28

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2013/050190

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012028857	A1	08-03-2012	CA 2810123 A1 08-03-2012 GB 2483372 A 07-03-2012 TW 201228080 A 01-07-2012 WO 2012028857 A1 08-03-2012
WO 2005096414	A2	13-10-2005	AT 394806 T 15-05-2008 CN 101095251 A 26-12-2007 DE 102004016766 A1 20-10-2005 EP 1730800 A2 13-12-2006 JP 5096136 B2 12-12-2012 JP 2007534118 A 22-11-2007 KR 20070004794 A 09-01-2007 US 2007281216 A1 06-12-2007 WO 2005096414 A2 13-10-2005
WO 2009010758	A2	22-01-2009	AT 535033 T 15-12-2011 AT 548768 T 15-03-2012 CA 2693460 A1 22-01-2009 CN 101790805 A 28-07-2010 EP 2183804 A2 12-05-2010 EP 2194596 A2 09-06-2010 EP 2204868 A2 07-07-2010 EP 2533331 A2 12-12-2012 EP 2533332 A2 12-12-2012 HK 1138943 A1 19-10-2012 HK 1140855 A1 06-07-2012 JP 4834814 B2 14-12-2011 JP 2010533637 A 28-10-2010 JP 2011046603 A 10-03-2011 JP 2011222522 A 04-11-2011 JP 2012254934 A 27-12-2012 KR 20100058486 A 03-06-2010 KR 20120120392 A 01-11-2012 RU 2010100662 A 27-08-2011 SG 185308 A1 29-11-2012 TW 200917550 A 16-04-2009 US 2010178565 A1 15-07-2010 US 2011067228 A1 24-03-2011 WO 2009010758 A2 22-01-2009
WO 2010040985	A1	15-04-2010	CN 102239583 A 09-11-2011 EP 2335307 A1 22-06-2011 GB 2464158 A 14-04-2010 JP 2012505505 A 01-03-2012 KR 20110082171 A 18-07-2011 TW 201027829 A 16-07-2010 US 2011269019 A1 03-11-2011 WO 2010040985 A1 15-04-2010
WO 2007083155	A1	26-07-2007	BR PI0706946 A2 12-04-2011 CA 2636471 A1 26-07-2007 CN 101371381 A 18-02-2009 EP 1982370 A1 22-10-2008 EP 2472653 A2 04-07-2012 HK 1118959 A1 15-03-2013 JP 4839381 B2 21-12-2011 JP 2009523923 A 25-06-2009 JP 2011082179 A 21-04-2011

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2013/050190

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		JP 2011216496 A	27-10-2011
		KR 20080111440 A	23-12-2008
		TW 200805747 A	16-01-2008
		US 2010151324 A1	17-06-2010
		US 2012100427 A1	26-04-2012
		WO 2007083155 A1	26-07-2007
-----			
WO 2009010759 A1	22-01-2009	EP 2186150 A1	19-05-2010
		JP 2010533946 A	28-10-2010
		KR 20100051659 A	17-05-2010
		TW 200919810 A	01-05-2009
		US 2010190057 A1	29-07-2010
		WO 2009010759 A1	22-01-2009
-----			

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>H 0 1 M 4/134 (2010.01)</b>	H 0 1 M 4/1395	
	H 0 1 M 4/134	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 マムドゥーハ エルセイド アブデルサラム  
イギリス国 ハンプシャー エスオー 1 7 2 ジェイエイチ サウサンプトン セント デニーズ  
イーストフィールド ロード 1 3

(72)発明者 ファジル クーワー  
イギリス国 ハンプシャー エスオー 1 6 4 ディーエス サウサンプトン シャーリー パーシ  
ー ロード 5 4

F ターム(参考) 5H050 AA08 BA15 BA16 BA17 CA08 CA09 CB08 CB11 DA10 DA18  
FA17 FA19 GA12 GA22 HA01 HA04 HA05 HA07