

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 1 区分

【発行日】平成 29 年 9 月 21 日 (2017.9.21)

【公表番号】特表 2013-541806 (P2013-541806A)

【公表日】平成 25 年 11 月 14 日 (2013.11.14)

【年通号数】公開・登録公報 2013-062

【出願番号】特願 2013-526547 (P2013-526547)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/38 (2006.01)

H 0 1 M 4/62 (2006.01)

H 0 1 M 4/134 (2010.01)

H 0 1 M 10/052 (2010.01)

C 0 1 B 33/02 (2006.01)

H 0 1 M 4/48 (2010.01)

H 0 1 M 4/58 (2010.01)

【F I】

H 0 1 M 4/38 Z

H 0 1 M 4/62 Z

H 0 1 M 4/134

H 0 1 M 10/052

C 0 1 B 33/02 Z

H 0 1 M 4/48

H 0 1 M 4/58

【誤訳訂正書】

【提出日】平成 29 年 8 月 7 日 (2017.8.7)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の細長い要素と複数の粒子とを含む電気活性材料であって、前記細長い要素及び粒子が、いずれも、シリコン、スズ、及びゲルマニウム又はそれらの混合物を含む群の 1 以上から選択される金属又は半金属を含み、

(a) 前記細長い要素が、ファイバ、チューブ、リボン及びフレークを含む群の 1 以上から選択されるが、前記細長い要素がシリコン含有である場合、前記細長い要素は少なくとも 50 nm の直径を有し、及び

(b) 前記粒子が、80 nm から 15 μm の範囲の平均直径を有するピラー化粒子、多孔性粒子及び多孔性粒子断片を含む群の 1 以上から選択される、電気活性材料。

【請求項 2】

前記粒子は、

(a) 1 以上の別々の又は相互接続された空隙空間又はチャンネルを持つ、直線的、分岐又は層状の細長い要素のランダムなもしくは規則的なネットワークを有する多孔性粒子であって、前記空隙空間又はチャンネルは、前記ネットワークの前記直線的、分岐又は層状の細長い要素の間に定められる、多孔性粒子；

(b) 5 から 15 μm の主直径を持つピラー化粒子；及び

(c) $10\ \mu\text{m}$ までのピラー長さを持つピラー化粒子；
の1以上から選択される粒子を含む、請求項1に記載の電気活性材料。

【請求項3】

前記細長い要素が：

(a) 150 から $200\ \text{nm}$ の範囲の直径及び 10 から $15\ \mu\text{m}$ の範囲の長さを持つファイバ；

(b) $0.08\ \mu\text{m}$ から $1\ \mu\text{m}$ の範囲の厚さ、 $240\ \text{nm}$ から $300\ \text{nm}$ の範囲の幅、 $0.8\ \mu\text{m}$ から $20\ \mu\text{m}$ の範囲の長さ、及びより大きい寸法と最小寸法との $10:1$ から $200:1$ の範囲のアスペクト比を持つリボン；

(c) $80\ \text{nm}$ から $100\ \text{nm}$ の範囲の厚さ、 $0.8\ \mu\text{m}$ から $10\ \mu\text{m}$ の範囲の幅、 $0.8\ \mu\text{m}$ から $20\ \mu\text{m}$ の範囲の長さ、及びより大きい寸法と最小寸法との $10:1$ から $200:1$ の範囲のアスペクト比を持つフレーク；及び

(d) $0.08\ \mu\text{m}$ から $2\ \mu\text{m}$ の範囲の壁厚、前記壁厚よりも 2.5 から 100 倍大きい外部壁直径、及び前記壁厚の 10 から 500 倍の長さを持つチューブ、
の1以上から選択される、請求項1乃至2のいずれか一項に記載の電気活性材料。

【請求項4】

前記粒子の直径が、前記細長い要素の直径の少なくとも3倍であり、及び細長い要素と粒子との重量比は $9:1$ から $1:9$ の範囲である、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の電気活性材料。

【請求項5】

前記粒子の直径が前記細長い要素の直径の3倍以下であり、及び

前記粒子と細長い要素との体積比が、 $2:1$ から $0.5:1$ の範囲である、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の電気活性材料。

【請求項6】

(a) 前記細長い要素の体積が前記粒子の体積よりも大きく；及び

(b) 前記粒子の直径が、前記細長い要素の長さの2倍よりも小さい、
請求項1乃至4のいずれか一項に記載の電気活性材料。

【請求項7】

請求項1乃至6のいずれか一項に記載の電気活性材料であり、前記細長い要素及び粒子は、いずれも、実質的に純粋なシリコン、シリコン合金、及びシリコン酸化物、シリコン窒化物及びシリコンホウ素化物又はこれらの混合物から選択される材料から選択されるシリコン含有材料を含み、前記細長い要素又は粒子の少なくとも一部が、 90% から 99.95% の範囲の純度でシリコンを含む、電気活性材料。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか一項に記載の電気活性材料 50 から 90 重量%と、
バインダー、導電性材料及びシリコンを含まない電気活性材料から選択される1以上の成分と、
を含む、電気活性材料としての使用のための組成物。

【請求項9】

細長い要素と、シリコン含有粒子とを、これら2つを合わせて 40 から 100 重量%の量で含む、請求項8に記載の組成物。

【請求項10】

(a) 少なくとも $50\ \text{nm}$ の直径を有するファイバ、チューブ、リボン及びフレークを含む群の1以上から選択される複数の金属又は半金属含有細長い要素と、

(b) $80\ \text{nm}$ から $15\ \mu\text{m}$ の範囲の平均直径を有するピラー化粒子、多孔性粒子及び多孔性粒子断片を含む群の1以上から選択される複数の金属又は半金属含有粒子と、
を混合するステップであって、但し前記細長い要素がファイバである場合、これらファイバは、 $100\sim500\ \text{nm}$ の範囲の直径を持つ、ステップと、

(c) (a) 及び (b) に記載の細長い要素及び粒子を、バインダーと、又は導電性材料、粘性調整剤、フィラー、クロスリンク促進剤、カップリング剤及び接着促進剤を含む

群から選択される 1 以上の成分と組み合わせるステップと、
を含み、及び

前記金属又は半金属含有細長い要素又は粒子がシリコン含有細長い要素又は粒子である

請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の電気活性材料の製造方法。

【請求項 1 1】

請求項 8 乃至 9 のいずれか一項に記載の組成物の、二次電池の製造における、使用。

【請求項 1 2】

集電体と、請求項 8 乃至 9 のいずれか一項に記載の組成物とを含む、電極。

【請求項 1 3】

カソードと、請求項 8 乃至 9 のいずれか一項に記載の組成物を含むアノードと、電解質とを含む、電池。

【請求項 1 4】

請求項 1 3 に記載の電池を使用する装置。

【請求項 1 5】

電気活性材料を含む電極組成物であって、前記電気活性材料は、複数の電気活性細長い要素と、複数の電気活性粒子とを含み、前記細長い要素及び粒子が、いずれも、シリコン、スズ、及びゲルマニウム又はそれらの混合物を含む群の 1 以上から選択される金属又は半金属を含み、

(a) 前記細長い要素が、ファイバ、チューブ、リボン及びフレークを含む群の 1 以上から選択されるが、前記細長い要素がシリコン含有である場合、前記細長い要素は少なくとも 50 nm の直径を有し；及び

(b) 前記粒子が、80 nm から 15 μ m の範囲の平均直径を有するピラー化粒子、多孔性粒子及び多孔性粒子断片を含む群の 1 以上から選択され；及び

(c) 前記粒子の直径が、前記細長い要素の直径の 3 倍以下であり；及び

(d) 前記粒子と細長い要素との体積比は 2 : 1 から 0.5 : 1 の範囲である、
電極組成物。

【請求項 1 6】

前記粒子が、少なくとも前記細長い要素の直径と同じ大きさの直径を持つ、請求項 1 5 に記載の電極組成物。

【請求項 1 7】

前記電気活性材料と、追加の電気活性材料とを、これら 2 つを合わせて 50 から 90 重量 % の量で含み、前記電気活性材料の前記複数の電気活性細長い要素及び複数の電気活性粒子が、いずれも、シリコンを含む、請求項 1 5 に記載の電極組成物。

【請求項 1 8】

1 から 6 mg / cm² の厚さで集電体表面の片側又は両面に適用される、請求項 1 5 に記載の組成物を含む電極。

【請求項 1 9】

電気活性材料を含む電極組成物であって、前記電気活性材料は、複数の電気活性細長い要素と、複数の電気活性粒子とを含み、前記細長い要素及び粒子が、いずれも、シリコン、スズ、及びゲルマニウム又はそれらの混合物を含む群の 1 以上から選択される金属又は半金属を含み、

(a) 前記細長い要素が、ファイバ、チューブ、リボン及びフレークを含む群の 1 以上から選択されるが、前記細長い要素がシリコン含有である場合、前記細長い要素は少なくとも 50 nm の直径を有し；及び

(b) 前記粒子が、80 nm から 15 μ m の範囲の平均直径を有するピラー化粒子、多孔性粒子及び多孔性粒子断片を含む群の 1 以上から選択され；及び

(c) 前記粒子の直径が、前記細長い要素の直径の 3 倍を超え；及び

(d) 前記細長い要素の平均長さが、前記粒子の直径の半分より大きく；及び

(e) 前記細長い要素の体積が前記粒子の体積よりも大きい、

電極組成物。

【請求項 20】

前記電気活性材料と、追加の電気活性材料とを、これら2つを合わせて50から90重量%の量で含み、前記電気活性材料の前記複数の電気活性細長い要素及び複数の電気活性粒子が、いずれも、シリコンを含む、請求項19に記載の電極組成物。

【誤訳訂正2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】電気活性材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコンを含む電気活性材料；電極の製造におけるかかる材料の使用；本発明の電気活性シリコン材料を含む電極；電気化学セルの製造における電極の使用及びかかる電極を含む電気化学セル又は電池、に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池などの二次電池の活性材料としてのシリコンの使用はよく知られている。このリチウムイオン電池の初期の形は、バルクシリコン及び粉末シリコン電極を用いて製造された。続いて、ピラー、ロッド、ファイバ及びワイヤを含むシリコンを含むシリコン含有電極が製造されてきた。ピラーの表面アレイを持つシリコン含有粒子がまた、リチウムイオン電池の製造で使用されてきた。米国特許出願公開第2008/0241647号は、5 μm から15 μm の範囲の寸法を持つシリコン又はシリコン合金粒子を含む円筒形リチウムイオン電池を開示している。米国特許出願公開第2008/0241647号によれば、この範囲の外側の寸法を持つシリコン粒子を含む電池は、好適な性能を示さず；5 μm 未満の直径の粒子は好適な容量を持たず、一方15 μm を超える直径を持つ粒子は、前記電池の充放電の際のシリコン材料の圧縮膨張から生じる応力による好ましくない機械的性質を示す。米国特許出願公開第2008/0241647号の円筒形電池で使用される粒子は、シードされた多結晶性シリコン上にシランを蒸着させて製造される。この粒子は、30から100 nmの寸法を持つ結晶の存在で特徴付けられる。この粒子の結晶性性質は、それぞれの粒子が多くの数の粒境界を含むことを意味する。

【0003】

米国特許出願公開第2009/0253033号は、リチウムイオン二次電池での使用に適するアノード活性材料を開示する。前記アノード活性材料は、500 nmから20 μm の間の直径を持つシリコン又はシリコン合金粒子を含む。この粒子は、蒸着、液相堆積又はスプレー技術などの技術を用いて製造される。

【0004】

米国特許第6334939号及び6514395号は、それぞれ、リチウムイオン二次電池のアノード活性材料としての使用のためのシリコン系ナノ構造を開示している。かかるナノ構造は、カゴ状球状粒子、ロッド又はワイヤ状でナノスケールの寸法を有する。1から50 nmの範囲の直径、及び500 nmから10 μm の範囲の長さを持つロッド又はワイヤは、鉄触媒を用いてレーザーアブレーションで製造され得る。溶液合成及び化学蒸着などの他の技術もまた、有用であることが開示されている。1から50 nmの範囲の寸法を持つ粒子と、5から30 nmの範囲の直径を持つミクロン長さのロッドとの混合物を含む鉄ゲルマニウム合金ナノ構造が、レーザーアブレーションを用いて製造され得る。類似するナノ構造体が、米国特許第6334939号及び中国特許第01814166.8

号に開示される。日本特許第04035760号は、直径が10nmから50μmの範囲の直径を持つカーボンコーティングシリコンファイバを含み、リチウムイオン電池二次電池に使用されるためのシリコン系アノード材料を開示する。

【0005】

米国特許出願公開2007/0281216には、リチウムイオン二次電池のアノード活性材料が記載され、シリコンナノ粒子、グラファイト、カーボンブラック及びバインダーを含む。前記シリコンナノ粒子は、スレッド状凝集体（球状粒子の結合した鎖）を含み、一次粒子サイズが20から200nmの範囲、比表面積が $11\text{ m}^2/\text{g}$ を持ち、又は球状粒子であり、一次粒子サイズが5から50nmの範囲であり比表面積が $170\text{ m}^2/\text{g}$ であった。このシリコン粒子又はスレッドは、化学的蒸着方法を用いて製造される。50サイクルにわたり1000mAh/gまで容量を持つアノードが示されている。前記電池の寿命は、前記電池が制限電圧レベルで操作される場合には大きく延びる。

【0006】

米国特許出願公開第2010/0143798号は、固体ナノ複合体粒子組成物をリチウムイオン電池に使用することが開示されている。前記ナノ複合体粒子組成物は、微細粒子、ロッド、ワイヤ、ファイバ及びチューブの形で電気活性材料を含み；さらにナノグラフェン小板体及び保護マトリクスを含む。前記電気活性材料は、通常60nmの直径のシリコン含浸ナノ構造を含む。固体ナノ構造粒子は、電気活性材料及び平均60nmの平均直径を持つナノグラフェンをポリマー性マトリクス内へ分散させて製造され、得られた混合物をスプレー乾燥させて、平均直径が1μmから5μmのナノ複合体粒子を得る。

【0007】

米国特許出願公開第2008/0261112号には、シリコン含有粒子及びナノワイヤを含む混合物を含む電気活性材料を含む電極材料を開示する。前記ナノワイヤは、からみ合ってネットワークを形成し、前記粒子に接触する。前記電気活性組成物は、シリコン含有材料を熱プラズマに、温度600から1500の間に入れて、約5μmの直径を持つシリコン含有粒子及び30から50nmの範囲の直径を持つファイバとの混合物を含む組成物を得る。前記組成物の成分は、共に製造プロセスの際に隣接する成分と絡み合い融合される。さらに、前記製造プロセスは、前記組成が全体として融合して集電体及びアノードとなり、これによりバインダーや導電性材料などの追加の成分は含まない。これらの組成物は、リチウムインターカレーションの際にシリコン膨張及び、前記セルの寿命にわたる非可逆的容量の蓄積に対抗し得ると主張されているが、前記組成物中のナノワイヤの直径は、これが比較的大きい表面積を有しており、米国特許出願公開第2008/0261112号の組成物は、SEI（Surface Electrolyte Interphase, 表面電解質界面）形成の結果として比較的高い初回サイクル損失を示すことが予測されることを意味する。前記組成物の融合性質に加えて、前記セルの寿命にわたる盛り上がりの蓄積の結果、電極材料の剥離、セル堆積の望ましくない増加及び危険性のある圧力蓄積を生じるおそれが予想され得る。

【0008】

米国特許第7767346号は、電気活性粒子材料を開示し、炭素とシリコンの多孔性組成物を含み、これはシリコン金属、ポリビニルアルコールなどの炭素源、及びシュウ酸などのポア形成剤の混合物をボールミルで粉末化し、前記粉砕物を700から1000で10時間焼成して、カーボンコーティングシリコンファイバ及び粉末のネットワークを含む組成物構造を得る。このネットワーク構造はその後さらに、粉砕され、電気活性粒子材料を与え、これはグラファイト及びバインダーと混合されてリチウムイオン電池に含まれるアノードを製造する。理解されるべきことは、これらの材料を含む電極構造は、シリコンファイバ及び粒子のネットワークであって電極構造全体に伸びているネットワークを含まず；電極が、バインダー及びグラファイト混合物内に分布された組成物粒子状のネットワークの島を含む、ということである。

【0009】

米国特許出願公開第2009/0269677号は、電気材料材を開示し、分配された

複数のアノード活性粒子を持つ金属ファイバの三次元構造を含む電気材料である。前記金属ファイバは、チタン、鉄、銅、銀、アルミニウム、亜鉛、コバルト、ニッケル及びクロムからなる群から選択され、通常は 500 nm から $50\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲の直径を持ち、アスペクト比（前記ファイバの長さ対直径の比率）が2を超える。前記アノード活性粒子は通常は、シリコン含有粒子であって 0.1 から $30\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲の直径を持つ。 20 から 95% の多孔度、及び 0.1 N/mm から 168 N/mm の範囲の引張強度を持つ電極構造体が、金属ファイバのネットワークを持つ構造体を電気活性粒子の溶液中に浸漬させることで製造された。前記金属ネットワーク構造は、自立式(free standing)ネットワークの形で、又は銅集電体などの基材に適用され得る。前記ファイバ/粒子電極は従って、リチウムイオン電池の製造に使用され得る。

【0010】

前記記載されたシリコン構造は、種々の技術を用いて製造される。例えば、 20 から 500 nm の範囲の断面直径と、 10 、 50 又は 100 を超えるアスペクト比を持つシリコンナノワイヤの製造において、エピタキシャル及び非エピタキシャル蒸着成長の使用が、米国特許第7273732号に開示されている。

【0011】

シリコンファイバ、ピラー又はロッドの製造のための前記文献で教示されるエピタキシャル、溶液及び化学蒸着堆積技術を用いる他の方法は、米国特許第7、402、829号；国際公開第2007/083155号；国際公開第2007/083152号；国際公開第2009/010758号；国際公開第2010/040985号に開示される。米国特許第7、402、829号には、シリコン基材上にシリコンピラーを製造するための島リソグラフィ及びエッチングの使用及びアノード内に組み込まれた構造が開示される。かかるピラーは、 0.1 から $1\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲の直径及び 1 から $10\text{ }\mu\text{ m}$ の長さを持つ。国際公開第2007/083155号は、アノードのためのシリコンファイバの製造方法が開示され、類似の技術を用いてエッチングされたシリコン基材から脱離される。この方法は、 0.05 から $0.5\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲の直径及び 20 から $300\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲の長さを持つファイバを製造する。

【0012】

国際公開第2007/083152号は、他の核化及びエッチングプロセスを用いて、 0.2 から $0.6\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲の直径のシリコン系ピラー及びファイバを製造する。前記ピラー又はファイバの長さは、前記エッチングステップが、核化を生じる溶液と同じ溶液中で実施されたかどうか依存する。前記エッチングステップが、別の溶液中で実施された場合、ファイバ長さが 70 から $75\text{ }\mu\text{ m}$ となる。エッチングステップが同じ溶液で実施される場合には、ファイバ長さが 20 から $100\text{ }\mu\text{ m}$ 、通常は 85 から $100\text{ }\mu\text{ m}$ となる。

【0013】

国際公開第2009/010758号は、出発材料として $10\text{ }\mu\text{ m}$ から 1 mm の範囲の直径の冶金グレードシリコン顆粒をエッチングしてそれから脱離させたシリコンファイバ又はピラーの製造を開示する。前記シリコン顆粒は、エッチングされてピラー又はファイバを持つ粒子を生成し、これらは 0.1 から $0.5\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲の直径及び 4 から $100\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲の長さを持つ。前記ピラー又はファイバはその後前記顆粒基材から脱離され、リチウムイオン電池の製造に使用され得る。

【0014】

さらなる好適なエッチング方法が、国際公開第2010/040985号に開示される。留意されるべきことは、前記エッチング技術によるファイバ又はピラーは通常は単結晶であり、個々の結晶子、それゆえ顆粒境界を欠いている単結晶か、又はこれらは数個の顆粒を持つ多結晶性である、ということである。

【0015】

国際公開第2009/010758号及び国際公開第2009/010757号は、前記の脱離されたファイバを用いたアノード活性材料の製造方法を記載する。これらのファイバは、リチウムイオン二次電池のアノードで電気化学的活性材料として使用され得る。

しばしば、これらのファイバ又はワイヤは、アノードの製造で使用する複合材料（通常はアノードミックスとして知られている）の部分形成する。前記アノードミックス（anode mix）はさらに、バインダー、導電性カーボン材料及び場合によりグラファイト（又は他の電気活性カーボン）を含む。このアノードミックスは通常は、溶媒及び／又は水と混合されてスラリーを作り、これを薄金属箔、例えば銅箔などに適用して、所定の層厚さとし、その後乾燥させる。このプロセスは、シリコンファイバが絡み合った「フェルト」又は「マット」を製造し、これらはランダムにお互いに直接的に接続されるか、又は他の混合物成分を介して間接的に接続され、又は、電極の集電体として作用する銅箔に接続される。前記方法で製造されるアノードはリチウムイオン電池に組み込まれ得る。前記のタイプのアノードを含む電池の最初の充放電サイクルの際に、シリコンファイバは、お互いに融合する傾向があり、それらはお互いに接触し、前記フェルトの接続性を強化する。用語、接続される、とは、本発明の組成物又は複合電極材料に関連して、実質的に全てのシリコン含有多孔性粒子断片が、物理的接続が境界を介して、電解質と、及び場合により前記ミックス中、並びに集電体に存在し得る１以上の他の電気活性元素及び／又は１以上の導電性元素と、電氣的に接触することを意味するものと理解されるべきである。セルの操作の際に、アノードの全ての電気活性要素が少なくとも１つの他の電気活性要素及び／又は少なくとも１つの導電性要素と接続され、それらが電子及びイオンの両方の動きに対して低抵抗率のネットワークを形成して、前記電解質及び集電体間の有効な境界を与えることが本質的である。

【００１６】

国際公開第２００９／０１０７５７号に開示されるように、シリコンファイバはまた、フェルト又はマットにして、熱及び圧力の適用を介して、又は前記アノードの最初の充放電サイクルの前に前記ファイバに金属架橋元素を与えることで、共に結合され得る。国際公開第２００９／０１０７５８号は、さらに、シリコンファイバ含有フェルトが、シリコンを集電体に直接結合することで形成され得ることを開示する。結合されたファイバを含むフェルトは、非結合された材料に比べて、ファイバ間の接続性が増加するために改善された導電性を示す。

【００１７】

球のランダム配置は、最大充填密度が６４％（ベルナル球充填ファクタ）であることはよく知られている；言い換えると前記ランダム配置球は固定堆積６４％を超えては充填できないことを意味する。事実、全ての粒子形状は固有のサイズに不変な最大充填密度を持つ。A. Donev、I. Cisse、D. Sachs、E. A. Variano、F. H. Stillinger、R. Connelly、S. Torquato及びP. M. Chaikinの、「Improving the Density of Jammed Disordered Packings Using Ellipsoids」（Science February 2004、pp 990 - 993）に記載されているように、低アスペクト比を持つ回転楕円体及び楕円体などの粒子はより高い７０％を超えるランダム充填密度を持ち得るが、高アスペクト比粒子では最大ランダム充填密度は減少する。S. R. Williams及びA. P. Phillipsの、「Random packings of spheres and spherocylinders simulated by mechanical contraction」（Phys. Rev. E、67、051301、2003）に開示されるように、高アスペクト比（例えば１０を超える）を持つ剛性ロッドの最大ランダム充填密度は、約５／アスペクト比で変わり得る。例えば、このことは、直径が１００nmで長さが１０μmである剛性ロッドは理論的に、約５／アスペクト比１００の最大ランダム充填密度、即ち約５％の最大ランダム充填密度を持つと予測する。

【００１８】

前記エッチング技術から得られるシリコン系ファイバ生成物を用いて製造される最初のフェルト構造（結合又は非結合）は、本来的多孔度（即ち、これらはファイバ間に空隙又は空間を含む）を持ち、これは所定の堆積内に繊維のランダム配置について得られる最大

達成可能な充填密度の結果として生じるものである。しかし、前記シリコンファイバはあるチド柔軟性であり曲がり得る。前記シリコンファイバの高アスペクト比を持つと共にこの柔軟性は、例えば従来技術に記載される剛性シリコンロッドから製造される電極又はアノード材料に比較してより高い充填密度を有する。理解されるべきことは、ナノ構造シリコンを含むアノード材料の多孔度は、前記材料が形成される前記シリコンナノ構造の形状及び相対的比率に大きく依存する、ということである。

【 0 0 1 9 】

電極構造の本来的多孔度（ポア又は空隙）は、電池の充放電の際に生じるリチウムのインターカレーション又は挿入に応じてその中に膨張可能となるシリコンファイバに空間を与える。これらのポア又は空隙はまた、電解質が電極構造の全体に浸透する通路を提供し、これは、電解質が、前記アノードの充放電の際に前記シリコン材料の表面とできるだけ多く接触し得る、ということの意味する。この多孔度は、前記リチウムが前記シリコン材料のバルク内にインターカレーションされ得る通路を与え、アノード体全体に均一にシリコンのリチウム化が可能となる、という点から重要である。しかし、アノード構造内の過剰なポアの存在は、単位面積当たりのアノード活性材料の量が一般的に、バルクシリコンアノード又は例えばより緊密に充填された粒子シリコンを用いて製造されたアノード材料の比較して、低くなる。これは、前記アノードの本来的容量がまた対応して減少することを意味する。

【 0 0 2 0 】

シリコンファイバ、ロッド及びワイヤを含むアノード構造体について観察されるさらなる問題は、「盛り上がり(heave)」として知られる効果であり、シリコン電極材料のバルクを形成するシリコンファイバが、リチウムインターカレーションの際に、荷電されていない組成物内に存在するポア又は空隙内に実質的に独立して膨張するよりもむしろ、集電体の表面から凝集体として膨張する。盛り上がりは、前記電極の厚さを一時的に増加させるものであるが、電池内の内部応力を増加させ得るものである。このバルクはこの盛り上がりプロセスに耐え、シリコンファイバからリチウムが放出されるとその最初の構成に実質的に戻るように見えるが、時間経過と共にアノードの剥離が生じる恐れがある。さらに、これらのシリコン構造の製造に伴う方法及びコストが一般的に関連するがコスト効果的ではなく、特に関連するコストの削減の観点から、さらなる改良が望まれる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 2 1 】

【 特許文献 1 】 米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 2 4 1 6 4 7 号明細書

【 特許文献 2 】 米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 2 5 3 0 3 3 号明細書

【 特許文献 3 】 米国特許第 6 3 3 4 9 3 9 号明細書

【 特許文献 4 】 米国特許第 6 5 1 4 3 9 5 号明細書

【 特許文献 5 】 米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 2 8 1 2 1 6 号明細書

【 特許文献 6 】 米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 1 4 3 7 9 8 号明細書

【 特許文献 7 】 米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 2 6 1 1 1 2 号明細書

【 特許文献 8 】 米国特許第 7 7 6 7 3 4 6 号明細書

【 特許文献 9 】 米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 2 6 9 6 7 7 号明細書

【 特許文献 1 0 】 米国特許第 7 2 7 3 7 3 2 号明細書

【 特許文献 1 1 】 米国特許第 7 4 0 2 8 2 9 号明細書

【 特許文献 1 2 】 国際公開第 2 0 0 7 / 0 8 3 1 5 5 号明細書

【 特許文献 1 3 】 国際公開第 2 0 0 7 / 0 8 3 1 5 2 号明細書

【 特許文献 1 4 】 国際公開第 2 0 0 9 / 0 1 0 7 5 8 号明細書

【 特許文献 1 5 】 国際公開第 2 0 1 0 / 0 4 0 9 8 5 号明細書

【 特許文献 1 6 】 国際公開第 2 0 0 9 / 0 1 0 7 5 7 号明細書

【 特許文献 1 7 】 米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 1 1 7 4 6 6 号明細書

【 特許文献 1 8 】 国際公開第 2 0 0 7 / 1 3 6 1 6 4 号明細書

【特許文献 19】国際公開第 2008/139157 号明細書

【非特許文献】

【0022】

【非特許文献 1】Donev, I. Cisse, D. Sachs, E. A. Viano, F. H. Stillinger, R. Connelly, S. Torquato and P. M. Chaikin, "Improving the Density of Jammed Disordered Packings Using Ellipsoids", Science February 2004, pp 990 - 993

【非特許文献 2】S. R. Williams and Philipse, "Random packings of spheres and spherocylinders simulated by mechanical contraction", Phys. Rev. E, 67, 051301, 2003

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

従って、前記従来技術の問題点を解消するシリコン系電極活性材料への要求が存在する。特に、電池の放電及び充電の際に材料の膨張及び圧縮により生じる 1 以上の応力に少なくとも対処し得るシリコン系電気活性材料への要求が存在し、また改善された容量性能、より長いサイクル寿命及び従来のファイバ含有アノード材料に比べてより製造のコスト効果の高いシリコン系電気活性材料への要求が存在する。本発明はかかる要求に対応する。

【課題を解決するための手段】

【0024】

本発明の第 1 の側面は、複数の細長い要素と複数の粒子を含む組成物を提供する。前記細長い要素及び粒子はそれぞれ、シリコン、スズ、ゲルマニウム及びアルミニウム又はそれらの混合物を有する群の 1 以上から選択される金属又は半金属を含む。しかし (i) シリコン含有細長い要素が直径 30 から 50 nm を持つ、及び (ii) アルミニウム含有細長い要素が 500 nm から 50 μ m の範囲の直径及び 2 を超えるアスペクト比 (前記ファイバの長さ対直径の比) を持つ、組成物を除く。本書に記載される組成物は、電気活性であり、例えばリチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池又はマグネシウムイオン電池などの電池で使用される電極の製造に使用され得る。理解されるべきことは、本発明は、一般的には、シリコン、スズ、ゲルマニウム及びアルミニウムから選択される金属又は半金属を含む細長い要素及び粒子を含む組成物に関するが、本書で具体的に記載されるのは、前記金属もしくは半金属が、実質的に純粋なシリコン、シリコン合金又はシリコン含有材料を与えるシリコン酸化物、シリコン窒化物及びシリコンホウ素化物を含む群から選択される材料を含む群から選択されるシリコン含有材料である、細長い要素及び粒子を含む組成物に関してであり、電気活性であるということである。

【0025】

ここで用語「シリコン含有材料」とは、前記材料が、その構造中にシリコンを含むことを意味する。さらに、理解されるべきことは、従って、本発明の範囲は、前記のシリコン含有材料のみに限定されるものではなく、スズ、ゲルマニウム及びアルミニウム及びその混合物を含む群の 1 以上から選択される金属又は半金属を含む細長い要素又は粒子を含む組成物にも及ぶものである、ということである。かかる組成物はまた、それぞれ細長い要素及び金属又は半金属含有粒子を含む金属又は半金属を含む組成物をも意味する。理解されるべきことは、前記の通り、前記金属又は半金属は好適には実質的に純粋な形、合金の形又は酸化物、窒化物又はホウ素化物の形で提供され得る。この観点で、「シリコン含有細長い要素」及び「シリコン含有粒子」は、金属又は半金属をそれぞれ含む細長い要素を含むとして解釈されるべきである。本発明は、具体的に「シリコン含有細長い要素」及び「シリコン含有粒子」に関連して説明されるが、理解されるべきことは、本発明の範囲は、シリコン以外の元素を含む細長い要素を含むものである、ということである。この観点

で、以下、本発明の第1の側面の細長い要素及び粒子は、具体的にそれぞれ「シリコン含有細長い要素」及び「シリコン含有粒子」とする。

【0026】

疑問を避けるために、理解されるべきは、本発明の第1の側面による組成物に含まれる前記シリコン含有細長い要素及びシリコン含有粒子は、固体細長い要素、固体粒子、単一のシリコン含有材料から形成された中空チューブ及び多孔性かつ中空粒子、シリコン以外のコア上に供されたシリコン含有コーティングを持つ固体細長い要素、固体粒子、チューブ及び多孔性かつ中空粒子、及び第1のシリコン含有材料を含むコア及び第2のシリコン含有材料を含むコーティングを持つ固体細長い要素、固体粒子、チューブ及び多孔性かつ中空粒子、を含む、ということである。前記シリコン含有細長い要素及び粒子は、シリコンコーティングを含む場合、これらのコーティングされた要素のコアは、カーボンなどの材料、銅、ニッケル、アルミニウム又は金などの好適な導電性金属；導電性セラミックス又は前記コーティングのために使用される材料を含む前記シリコンとは異なる組成物を持つシリコン含有材料から選択される。好ましいコアは、ハードカーボン又はグラファイト又は好適な金属などのカーボン系コアを含む。本発明の第1の側面による組成物の細長い要素、チューブ及び粒子を形成するために使用されるシリコン含有材料は、実質的に純粋なシリコン、シリコン合金又はセラミックタイプのシリコン材料であって、シリコン酸化物、シリコンホウ素化物、及びシリコン窒化物から選択される。実質的に純粋なシリコンは、好適には90%から、99.999%、好ましくは90%から99.99%、より好ましくは90%から99.95%及び特には95%から99.95%の純度であり、半導体製造で使用される高純度シリコンを含み、同様にノルウェイのElkem社のSilgrain(R)材料である冶金グレードシリコンが含まれる。実質的に純粋なシリコンは、前記材料の導電性を改善する不純物を含み得る。かかる望ましい不純物は、ホウ素、窒素、スズ、リン、アルミニウム及びゲルマニウムが含まれる。前記不純物は好ましくは、シリコンの重量で1重量%までの量であり、これは価格と性能のバランス決められる。好適なシリコン合金は50から90%シリコンを含む。本発明の第1の側面の組成物は、電気活性材料であり、リチウムと合金を形成でき、電極、好ましくはアノードであってリチウムイオン二次電池、又は例えばナトリウムやマグネシウムイオン電池などの荷電キャリアとして他のイオンに基づく電池の製造で利用できる。用語「電気活性材料」とは、前記材料が、電池の充放電サイクルの際にその構造から前記材料がリチウム又は他のアルカリイオン又はマグネシウムイオンを受容及び放出することができる、ということを意味する。前記シリコン含有細長い要素は、別々の細長い要素のみを含むか、又は細長い要素がその構造中に粒子を含む構造を含むことができる。

【0027】

本発明の第1の側面のシリコンが粒子及び細長い要素は、好ましくは、フェルト状構造又はマットに形成され、そこでは、ファイバ及び粒子がランダムに絡み合っているか、又は前記組成物中に規則的な配置を形成しているかである。好ましくは前記細長い要素及び粒子はランダムに絡み合っている。かかる絡み合いは、細長いシリコン含有要素とシリコン含有粒子がお互いにランダムに、直接又は前記組成物に存在する他の成分を通じて間接的に接続されている構造となる。用語、接続される、とは、本発明の組成物又は複合電極材料に関連して、実質的に全てのシリコン含有多孔性粒子断片が、物理的接続か境界を介して、電解質と、及び場合により前記混合物中及び集電体に存在し得る1以上の他の電気活性元素及び/又は1以上の導電性元素と、電氣的に接触することを意味するものと理解されるべきである。理解されるべきことは、高いアスペクト比の細長い要素を含むことは、前記混合物中の要素間の接続点の数を増加させ、一方で構造的に簡単な粒子を取り込むことで単位量当たりの全製造コストを下げることができる。粒子を取り込むことはまた、電極構造内に存在するシリコンの量を低減させ、それにより細長い要素のみを含む電極に比較してこの混合物を含む電極の容量を増加させる。フェルト状構造又はマットは、銅箔などの集電体上に層として形成され、又は自立式(freestanding)フェルト又はマットの形であって、リチウムイオン電池の電極、好ましくはアノードを製造するために使用される

。理解されるべきは、本発明の第 1 の側面の前記細長い要素及び粒子の絡み合いは、細長い要素と粒子のネットワークであって、銅集電体などの材料全体に伸びるネットワークを形成する結果となる、ということである。理論に縛られることなく、集電体表面上に広がった細長い要素と粒子のネットワークは、知られた電極に比較して電極構造内の接続性及びサイクル寿命の点で改善される、と考えられる。本発明の第 1 の側面の好ましい実施態様では、前記組成物は場合により、シリコン元素に加えて、バインダー、導電性材料、及びグラファイトなどの非シリコン含有電気活性材料からなる群から選択される 1 以上の追加成分を含む。特に好ましくは、本発明の第 1 の側面の組成物は、バインダーを含み、バインダーは前記集電体に前記組成物の細長い要素及び粒子を結合、接着又は接続するものである。本発明の第 1 の側面の特に好ましい実施態様では、複数のシリコン含有細長い要素、複数のシリコン含有粒子及びバインダーを含み；かかる組成物はまた複合電極又はアノード材料として知られており、この材料は、複合電極、特に複合アノードの製造の際に集電体に接続される材料である。導電性材料、粘度調節剤、フィラー、クロスリンク促進剤、カップリング剤及び接着促進剤が場合により、本発明の第 1 の側面による特に好ましい実施態様へ追加され得る。これらの追加成分は一般的に非シリコン含有成分を意味する。これらの非シリコン含有成分は、一般的に、主成分としてカーボンを含むが、シリコンを少数成分として含み得る。

【0028】

用語「電極材料」とは、電気活性材料を含み、集電体に適用され、結合され、接着され又は接続され得る、材料を意味するものと理解されるべきである。用語「複合電極材料」とは、電気活性材料、バインダー及び場合により、導電性材料、粘度調節剤、クロスリンク促進剤、カップリング剤及び接着促進剤からなる群から選択される 1 以上のさらなる成分の混合物、好ましくは実質的に均質な混合物を意味すると理解されるべきである。前記複合材料の成分は、好適には、一緒になって均一な複合電極材料を形成し、基板又は集電体にコーティングして複合電極層を形成する。好ましくは、前記複合電極材料の成分は、溶媒と混合されて電極ミックス(electrode mix, 電極合剤)を形成し、前記電極ミックスはその後基板又は集電体に適用され、乾燥され複合電極材料を形成する。

【0029】

用語「電極ミックス」とは、キャリアとして又は溶媒としてバインダーの溶液中の電気活性材料のスラリー又は分散物を含む組成物を意味するものと理解されるべきである。またこれは、電気活性材料とバインダーの溶媒中又は液体キャリア中のスラリー又は分散物を意味するものと理解されるべきである。

【0030】

さらに、用語「複合電極」とは、本発明では、そこに適用され、結合され、接着され又は接続された電気活性材料又は複合電極材料を含む電極構造を意味するものと理解されるべきである。前記集電体は、シート又はメッシュの形状で設けられる。前記電気活性材料は、そこに適用されたコーティングの形であり得る。前記コーティングは、フェルト又はマットの形で適用され、又は前記フェルト又はマットは前記集電体に適用され、結合され、接着され又は接続される。

【0031】

理解されるべきことは、前記アノード材料（自立式(freestanding)フェルト又はマット、又は集電体に適用された形のいずれか）の合計容積 V_T は、シリコン、グラファイト、導電性材料及びバインダーなどの前記材料中に存在する固体要素で占められる容積として、同様に前記固体要素のランダム充填の結果として材料内に生成される空の空間として定義される。合計容積は次の式で表現される：

$$V_T = V_{Si} + V_B + V_C + V_G + V_P$$

ここで、 V_T はアノード材料の合計容積； V_{Si} は前記アノード材料中の前記最小多孔性電気活性シリコン要素の合計容積； V_B はバインダーの合計容積； V_C は導電性材料（存在すれば）の容積； V_G は、追加の電気活性材料（存在すればグラファイトなど）の合計容積および、 V_P は、アノード材料内のポア又は空隙で占められる合計容積である。材料

の全ポア容積 V_p は、又は多孔度として知られており、全容積 V_T のパーセントとして表現される。

【0032】

さらに理解されるべきことは、シリコン含有材料は、前記材料が荷電されると約400%まで膨張し、前記電極の多孔度はその結果減少するということである。理論にしばられるものではないが、前記荷電状態での最初のサイクルでの電極の合計多孔度は、20%から30%の範囲、より好ましくは25%であり、電極構造内の電解質浸透が抑制されないことを保証すべきである。前記電極の多孔度は、電極を含むセルの寿命にわたり減少し得る、というのはシリコンを粒子と細長い要素の表面でのSEI層の蓄積により、前記複合体構造内の接着性が失われえるからである。

【0033】

さらに理論にしばられるものではないが、荷電されていない材料の多孔度は、部分的に、アノード材料の形成で使った成分の性質及び存在する相対的比率に依存する。しかし重要なことは、前記成分の性質及び相対的存在比率は、前記電極材料が荷電状態である際に多孔度が20から30%の間の多孔度を達成するように十分なものとする、ということである。材料は通常は、荷電されていない状態では、35%から80%、好ましくは40から75%の多孔度を持つ。

【0034】

シリコン含有及びさらに非シリコン含有電気活性材料の両方からなる電気活性材料を含む荷電されていないアノードミックスのアノード多孔度 $V_{u_{Si_g}}$ は、シリコン含有材料のみを含む電気活性材料を含む等価な容積の荷電されていないアノードミックスのアノード多孔度 $V_{u_{Si_i}}$ に対して減少され得、荷電された状態での多孔度は、前記シリコンが同じ容量値へリチウム化された場合には両方の場合で同じである。荷電されていない状態での多孔度のこの減少は、次に式で表される：

$$V_{u_{Si_i}} - V_{u_{Si_g}} = V_G (1 - 1 / \quad)$$

ここで、 $V_{u_{Si_g}}$ は、シリコン及び非シリコン含有電気活性材料を含む電極活性材料を含む電気活性材料を含む荷電されていない材料のポアにより占められる容積、 $V_{u_{Si_i}}$ は、電気活性シリコン含有材料のみを含む荷電されていない材料のポアにより占められる容積、 V_G は前記追加の電気活性材料の容積、及び \quad は、シリコン含有電気活性材料の容積膨張因子（言い換えると、シリコン含有電気活性材料の容積 V は、リチウムイオンの挿入により放電サイクルの最後で V へ増加する）である。この計算は、前記シリコン含有電気活性材料が、それぞれの場合に同じ容積膨張因子を持ち、さらなる電気活性材料の容積膨張は最小であり、且つ、無視でき、かつ最終充電状態でのそれぞれのアノードミックスの多孔性が同じであることが仮定されている。

【0035】

理論にしばれるものではないが、本発明の第1の側面の材料の全構造及び従ってその電氣的機械的特性は、前記材料が形成される全ての成分（シリコン及び非シリコン含有成分）の相対的な寸法、形状及び形態に依存し、同様にそれらが存在する比率とそれらの個々の多孔度に依存すると考えられる。前記材料が、複数の細長い要素及び前記細長い要素の直径の3倍以下の直径を持つ複数の粒子を含む場合、前記粒子は前記細長い要素のランダムに絡み合って形成された空隙内に分散され、その結果の構造は比較的高容量となると、考えられている。理解されるべきことは、前記フェルト構造の空隙の全空間を粒子が占めることは望ましくないということであり、その場合には細長い要素及び粒子を含むシリコンがその構造内に膨張することを抑制し、従って前記電極材料内の応力を与えバックリングさせてしまうからである。粒子は、最も好ましくは、それぞれのポアの5から50%を占め、リチウムイオンのインターカレーションによるシリコン材料の膨張を容易に受け入れることができる。しかし、粒子が細長い要素と導電性接続を維持することが有利であり、このことは粒子が小さすぎるべきではない、ということの意味する。さらに粒子のサイズが減少すると、粒子の容積に対して表面が増加し、充電の際に形成される固体電解質界面境界（Solid Electrolyte Interphase, SEI）材料の量が増加し、サイクル効率を

下げることとなる。従って、前記粒子の直径は好ましくは少なくとも前記細長い要素の直径と同程度である。

【0036】

理論にしばられるものではないが、材料が、例えば細長い要素の直径の3倍を超える(more than a factor of three larger than)非常に大きい直径を持つ粒子を含む場合には、前記粒子と細長いファイバの分散は、前記ファイバの直径に対する前記細長い要素の長さに依存すると考えられる。前記細長い要素の平均長さが、前記粒子の直径の半分未満である場合、これらの細長い要素は、前記粒子により形成される空隙内に分散される傾向があり、細長い要素容積は、良好な接続性を維持するために充填粒子のみの混合物中に存在する粒子間容積を超える。

【0037】

理論にしばられるものではないが、前記細長い要素の長さが粒子直径の半分よりも大きい場合、前記細長い要素は、前記粒子により形成される粒子間空隙よりもむしろ隣接する粒子間の空間を占める傾向を持ち、その結果粒子間接触が最小化される構造となると、考えられる。実際に構造は、細長い要素の容積と、前記構造中に存在する粒子の容積との比率に依存する。細長い要素の容積が前記粒子の容積を超える場合、組成物の構造は、粒子の島が細長い要素のマトリクス内に分布されているネットワークを含む。

【0038】

細長い要素が部分的に粒子間の空隙を充填している組成物又は細長い要素のマトリクス内に粒子の島が分布されたネットワークを含む組成物は、アノードを形成し、シリコン含有粒子のみを含むアノードと比較してより優れたサイクル可能性を示し；このことは、シリコン粒子のみを含むアノードミックスと比較して、本発明の組成物がリチウムのインターカレーションから生じる応力を収容し、一方で混合物中の全ての要素間の優れた接続性を維持することによると、考えられる。前記電極構造体中のボア又は空隙を部分的充填することは、また優れた容量特性を示し、これは最大達成充填密度において制限を持つ細長い要素のみを含むアノードミックスで達成され得るよりも高い。本発明の第1の側面の材料は、従って、長時間経過にわたり優れた容量特性を示すことができる。

【0039】

前記の通り、複数のシリコン含有細長い要素と複数のシリコン含有粒子を含む本発明の組成物は、電極又はアノード材料を製造するために使用され得る。製造された電極又はアノードは、材料自体での及び前記材料と電解質及び集電体それぞれとの優れた接続性、長時間のサイクル数にわたる容量性能、及び使用される材料の低コストにより製造コストなどの点で特徴付けられる。本発明の第1の側面の第1の好ましい実施態様による電極又はアノードミックス又は材料(組成物)は、好適には50から90重量%、好ましくは60から80重量%、特には70から80重量%の電気活性材料を含む。前記電気活性材料は好適には、本発明の第1の側面によるシリコン含有細長い要素及びシリコン含有粒子及び場合により、さらに、また電気活性の材料を含む。さらなる電気活性材料の例は以下説明される。

【0040】

前記細長いシリコン含有電気活性要素は、ファイバ、チューブ、リボン及びフレークを含む群から選択される1以上の構造から選択され得る。用語「ファイバ」は、2つのより小さい寸法と1つのより大きい寸法により定められる要素を意味するものと理解されるべきであり、より大きい寸法と最小寸法とのアスペクト比が5：1から1000：1の範囲である。アスペクト比40：1から100：1を持つ細長い要素が好ましい。ここで用語「ファイバ」は、用語ピラー、スレッド及びワイヤと相互に交換的に使用され得る。前記の通り、本発明の第1の側面による材料が、シリコン含有ファイバを含む場合に(when)、このファイバは好ましくは、50から2000nm、好ましくは100nmから500nm、より好ましくは150nmから200nm及び特には100から350nmの範囲の直径を有する。150nmから200nmの直径を持つシリコンファイバ又は細長い要素が特に好ましい。直径が50nm以下であるシリコンファイバは好ましくなく、なぜな

らそれらの小さい直径は、体積比(volume ratio)に比較して大きな表面積を有することを意味し、これは、電池の充電相の際にSEI層の蓄積による容量損失をもたらすからである。本発明の第1の側面のシリコン含有ファイバは好適には、 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ から $100\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ から $50\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ から $40\text{ }\mu\text{m}$ 、及び特には 10 から $15\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の長さを持つ。本発明の第1の側面の第1の実施態様は、前記細長い要素が 150 nm から 200 nm の直径、及び 10 から $15\text{ }\mu\text{m}$ の長さを持つ。

用語、ピラー化粒子は、その表面上に与えられた1以上のピラーを持つ粒子を含み、ここで前記ピラーは1から $100\text{ }\mu\text{m}$ の長さを持つ。かかるピラーは、粒子コアと一体で形成されてもよく、又は粒子コアとは別に形成され得る。全直径が 20 から $30\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $25\text{ }\mu\text{m}$ 、ピラー長さが $10\text{ }\mu\text{m}$ まで、好ましくは 4 から $6\text{ }\mu\text{m}$ 、を持つシリコン含有ピラー化粒子が好ましい。

【0041】

あるいは、前記シリコン含有細長い要素が、リボン、チューブ又はフレークを含む場合、これらはそれぞれ好適に3つの別個の寸法で定められる。前記リボンは、他の2つの寸法よりも小さいサイズである第1の寸法と；前記第1の寸法よりは大きい第2の寸法と、前記第1及び第2の寸法両方よりも大きい第3の寸法と、を含む。前記フレークは、他の2つの寸法よりも小さいサイズである第1の寸法と；前記第1の寸法よりも大きい第2の寸法と、前記第2の寸法と同じ程度又はすこしだけ大きい第3の寸法と、を含む。前記チューブは、第1の寸法としてチューブ壁厚を持ち、これは他の2つの寸法よりも小さく、第2の寸法としてチューブ壁の外側直径を持ち、これは前記第1の寸法より大きく、かつ第3の寸法としてチューブの長さを持ち、これは前記第1及び第2の寸法両方よりも大きい。リボン、チューブ及びフレークについて、前記第1の寸法は好適にはおよそ $0.08\text{ }\mu\text{m}$ から $2\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ から $0.5\text{ }\mu\text{m}$ である。前記第2の寸法は、好適にはリボンでは第1の寸法よりも少なくとも2又は3倍大きく、フレークでは第1の寸法の10倍から200倍であり、且つ、チューブでは第1の寸法の2.5倍から100倍である。前記第3の寸法は、リボン及びフレークで第1の寸法よりも10から200倍大きく、且つ、チューブについては第1の寸法よりも10から500倍大きい。前記第3の寸法の合計長さは、例えば $500\text{ }\mu\text{m}$ 程度の長さとなり得る。

【0042】

$0.25\text{ }\mu\text{m}$ 厚さ、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 幅及び $50\text{ }\mu\text{m}$ 長さを有するリボンが特に好ましい。 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ の厚さ、 $3\text{ }\mu\text{m}$ の幅、及び $50\text{ }\mu\text{m}$ の長さを有するフレークが特に好ましい。 0.08 から $0.5\text{ }\mu\text{m}$ のチューブ壁厚さ、 0.2 から $5\text{ }\mu\text{m}$ の外部直径及び外部直径の少なくとも5倍の長さを持つチューブが特に好適である。

【0043】

本発明の第1の側面の材料のシリコン含有電気活性粒子は、生粒子(native particles)、ピラー化粒子、多孔性粒子、多孔性粒子断片又は多孔性ピラー化粒子の形であり得る。

【0044】

「生粒子」とは、エッチングステップの対象とされていない粒子を意味すると理解される。かかる粒子は通常、 $1\text{ }\mu\text{m}$ から $15\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ から $10\text{ }\mu\text{m}$ 、及び特には $4\text{ }\mu\text{m}$ から $6\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の主直径を持ち、且つ、バルク又は粒状シリコン、好ましくは冶金グレードのシリコン又は必要なサイズまで半導体製造の際に生成される高純度廃棄シリコンをミリングすることで得られる。用語「ピラー化粒子」とは、コアとコアから延びる複数のピラーとを含む粒子を意味すると理解されるべきであり、ここで前記ピラーは 0.5 から $10\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは 1 から $5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の長さを持つ。ピラー化粒子は、 5 から $40\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは 15 から $25\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の寸法を持つシリコン粒子を、国際出願公開第2009/010758号に規定された手順を使用してエッチングすることで製造され得る。かかるピラー化粒子は、 5 から $15\text{ }\mu\text{m}$ 、 15 から $25\text{ }\mu\text{m}$ 及び 25 から $35\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の主直径を持つ粒子を含む。 5 から $15\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の主直径を持つ粒子は、通常は、 0.5 から $3\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の高さを持つピラーを含む。 15 から $25\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の主

直径を持つ粒子は、通常は、1 から 5 μm の範囲の高さを持つピラーを含む。2.5 から 3.5 μm の範囲の主直径を持つ粒子は、通常は、1 から 10 μm 、好ましくは1 から 5 μm の範囲の高さを持つピラーを含む。1.4 から 1.6 μm のコア直径、及び 4 から 6 μm のピラー長さを持つピラー化粒子が特に好ましい。

【0045】

本発明の第1の側面の第2の好ましい実施態様は、直径が150 から 200 nm 及び長さが10 から 15 μm の細長い要素と、直径が1 から 8 μm の範囲、 D_{50} 直径が4 から 6 μm 、好ましくは4 μm (D_{50} 直径は、サンプル中に存在する粒子の容積の50%がこの値以下の直径を持つ直径である)の粒子を含む組成物を提供する。前記細長い要素と粒子は共に、前記の好適にはシリコン含有細長い要素と粒子である。前記シリコン含有細長い要素は好適には、本発明の第1の側面の組成物の重量の5 から 95 重量%、前記シリコン含有粒子は好適には本発明の第1の側面の組成物の重量の95 から 5 重量%のシリコン含有粒子を含む。直径150 から 200 nm 及び長さ10 から 15 μm を持つシリコンファイバを90 重量%、及び直径が1 から 8 μm で D_{50} が4 μm を持つシリコン粒子を10 重量%を含む組成物が、130 から 170 サイクルの間で、一定電流荷電方法を用いてコーティング重量9.7 g/m² で1900 mAh/gの荷電容量を維持することが観察された。直径150 から 200 nm 及び長さ10 から 15 μm を持つシリコンファイバを90 重量%、及び直径が1 から 8 μm で D_{50} が4 μm を持つシリコン粒子を10 重量%を含む組成物が、175 から 185 サイクルの間を超えて、一定電流荷電方法を用いてコーティング重量16.5 g/m² で1200 mAh/gの荷電容量を維持することが観察された。本発明の第の側面による第3の好ましい実施態様は、全直径が1.4 から 4.0 μm で D_{50} が2.4 μm を持つシリコン含有ピラー化粒子、及び直径が1 から 8 μm で D_{50} が4 μm を持つシリコン粒子を含む組成物を提供する。好ましくは、前記組成物が、30 から 70 重量%のシリコン含有ピラー化粒子及び前記特定されたシリコン含有粒子を含む。ピラー化粒子及び直径が1 から 8 μm で D_{50} が4 μm である粒子のそれぞれを50 重量%含む組成物は特に好ましく、これらについては、一定電流荷電方法を用いて330 サイクルを超えて、13 g/m² のコーティング量で1100 mAh/gの荷電容量を維持することが観察された。

【0046】

用語「多孔性粒子」とは、空隙のネットワークを持ちそれがネットワークを貫通して伸びている粒子を意味すると理解されるべきである。これらの空隙又はチャンネルは、その表面から前記粒子の内部へ延びるチャンネルを持つ粒子同様に、前記粒子内の全容積内に閉じこまれているか部分的に閉じこまれている空隙又はチャンネルを含む。前記多孔性粒子は一般的に、実質的に球形状及び比較的滑らかな表面形態で特徴付けられる。用語「多孔性粒子」はまた、直線的、分岐又は層状の細長い要素のランダム又は規則的なネットワークを含む粒子状材料を含むものと理解されるべきであり、ここで1以上の離散的又は相互接続された空隙空間又はチャンネルが、前記ネットワークの細長い要素間に定められ；前記細長い要素は適切に、直線的、分岐又は層状のファイバ、チューブ、ワイヤ、ピラー、ロッド、リボン、又はフレークを含むものである、と理解されるべきである。

【0047】

層状化細長い要素は、細長い要素がお互いに融合された構造をも含む。前記個々の分岐細長い要素は通常は、最小寸法が50 から 100 nm の範囲で分岐がそれぞれ100 から 400 nm の範囲である。多孔性粒子断片の用語で、前記の通りシリコン含有多孔性粒子から誘導される全ての断片を含むものであると理解されるべきである。かかる断片は、実質的に不規則的形状及び表面形態を持つ構造を含み、これらの構造は、シリコン材料から誘導されるものであり、前記シリコン材料は、元来、前記断片構造が誘導される多孔性粒子内のポア又はポアのネットワークを定め、又は結合し、部分的に結合し又は分離するが、それ自体はポア、チャンネル又はポア又はチャンネルのネットワークを含まない。これらの断片は以後、フラクタルとする。これらのフラクタル構造（ポア又はチャンネル、又はポア又はチャンネルのネットワークを欠いている）の表面形態は、凹凸配列、又はシリ

コン構造により最初に結合されたボア又はチャンネル又はボア又はチャンネルのネットワークから由来する不規則性を含み得る。これらのフラクタル断片は、通常は、その表面にわたるピーク（山）や谷構造で特徴付けられ、かつスパイク状の外観と共に前記粒子の表面から突き出る複数の峰やくぼみを含み得る。これらのピークはピーク高さ及びピーク幅で特徴付けられる。前記ピーク高さは、前記ピークの底部（前記ピークが前記フラクタルの本体と一体化する場所）と前記ピークの頂上部との距離として定められる。前記ピーク幅は、前記ピークの1つの側と他の側の半分高さとの間の最小距離として定められる。用語、シリコン含有多孔性粒子断片はまた、シリコン含有壁で定められ分離されたボア及び／又はチャンネルのネットワークを含む多孔性粒子断片を含む。これらの断片は以後、ボア含有断片とする。前記断片、同様に多孔性粒子断片自体が誘導される粒子との関係で用語「ボア」又は「チャンネル」とは、前記粒子の全容積内に閉鎖又は部分的に閉鎖された空隙又はチャンネル、同じくその表面から前記粒子の内部へ伸びているチャンネルを意味するものと理解されるべきである。前記フラクタルはまた、前記フラクタル本体の平均厚さで定められ得る；この値は通常、細長い要素のネットワークを含む多孔性粒子から誘導される細長い要素の平均厚さに等しい（最小寸法）か、または多孔性粒子を含むボア内の2つの隣接するボアを分離する前記電気活性材料の平均厚さに等しい。

【0048】

これらのボア及び／又はチャンネル含有多孔性粒子断片はまた、不規則形状と表面形態で特徴付けられる。対照的に、断片が誘導される多孔性粒子は、実質的に球状で比較的滑らかな表面形態で特徴付けられる。前記フラクタル及びボア含有多孔性粒子断片は、以後共に記載される場合、これらはまとめてシリコン含有多孔性粒子断片と称する。好適にはボア及び／又はチャンネルのネットワークは、ボア及び／又はチャンネルが前記粒子の容積内に延びる三次元配置であり、そこで前記ボア及び／又はチャンネル開口部が、ボア含有多孔性粒子断片の表面上に2以上の平面上に与えられる。多孔性粒子は通常、1から15 μm 、好ましくは3から15 μm の範囲の主直径を持ち、且つ、1 nmから1500 nm、好ましくは3.5から750 nm、及び特には50 nmから500 nmの範囲の直径を持つボアを含む。かかる粒子は通常、シリコン粒子又はウェハのステインエッチングなどの技術を使用して、又はシリコン合金の粒子、例えばアルミニウムとのシリコン合金など、をエッチングすることにより製造される。かかる多孔性粒子の製造方法は知られており、例えば米国特許出願公開2009/0186267号、米国特許出願公開第2004/0214085号及び米国特許第7569202号に開示されている。ここで意味する粒子について、用語「粒子」は、本質的に球状及び非球状粒子を含む。非球状粒子は、主直径と副直径とを持つ立方体、プリズム及び十面体(decahedral)形状粒子を含む。好ましくは、主直径と副直径とのアスペクト比は、3:1、好ましくは2:1及び特に好ましくは1:1の範囲である。

【0049】

本発明のシリコンが細長い要素は、当業者に知られている好適な方法で製造でき、例えば、国際公開第2009/010758号、2009/010757号及び2007/083155号に記載されている。前記細長い要素は好ましくは、単結晶ウェハ、又は80から800 μm も範囲の寸法の単結晶又は多結晶性シリコン粒子から製造される。

【0050】

細長い要素の製造に使用され得る、80 μm から0.8 mmの範囲の直径を持つSil grain (TM)シリコン粒子は、ノルウェーのElkem社から販売されるSil grain材料のいずれか一つを粉碎及びふるい分けすることで得られる。細長い要素（ファイバ）（及びまたピラー化粒子）の製造に使用され得る好適なSil grain製品は、0.2から2 mmの範囲の寸法を持つSil grain (TM) Coarse、0.2から0.8 mmの範囲の寸法を持つSil grain (TM) HQ及び15から425 μm の範囲の寸法を持つJetmilled Sil grain (TM)が含まれる。これらのSil grain製品は、97.8から99.8%シリコン及び鉄、アルミニウム、カルシウム及びチタンなどの不純物を含む。

【 0 0 5 1 】

シリコン含有細長い要素及び粒子はコーティングを含み、好ましくはカーボンコーティングであり、例えばアモルファスカーボン、グラファイト、電気活性ハードカーボン、導電性カーボン、カーボン系ポリマー又はカーボンブラックが含まれる。コーティングは通常、シリコン構造体に適用され、厚さが前記コーティングされたシリコン構造体の重量の5から40%の間である。シリコン粒子及び細長い要素をコーティングする方法は、当業者に知られており、化学蒸着、熱分解及び機械的融合技術が含まれる。化学蒸着技術によりシリコン構造体のカーボンコーティングは、米国特許出願公開第2009/0239151号及び2007/0212538号に開示されている。熱分解方法は、国際公開第2005/011030号、日本特許出願公開第2008/186732、中国特許第101442124号及び日本特許第04035760号に開示されている。カーボンコーティングは、前記アノードの表面のSEI層の形成及び安定性を制御するための助けとなる。前記の通り、カーボン系コーティング以外のコーティングも使用され得る。好適な他のコーティングの例は、フッ化リチウムなどの化合物、又は環状カーボネートのリチウム塩又はアルミニウム、銅、金及びスズなどの好適な金属、同様に導電性セラミックなどを含む。リチウム系コーティングは、シリコンをLiFの溶液と反応させる、又はシリコンをリチウムイオンと環状又は非環状カーボネートの混合物を含む溶液に暴露することで得られる。

【 0 0 5 2 】

前記の通り、本発明の第1の側面による電気活性材料のシリコン成分は、好ましくは5から95重量%の細長い要素、好ましくは10から90重量%、より好ましくは15から90重量%、最も好ましくは20から70%及び特に30から50%含む。前記の通り、前記細長い要素は、ファイバ、リボン、又はフレークを含む群の1以上から選択され得る。

【 0 0 5 3 】

本発明の第1の側面による材料のシリコン含有成分は、前記シリコン成分の重量に基づき、好ましくは5から95重量%のシリコン含有粒子、好ましくは10から85重量%、より好ましくは30から80重量%及び特に50から70重量%のシリコン含有粒子を含む。前記の通り、シリコン含有粒子は、生粒子、ピラー化粒子及び多孔性粒子からなる群から選択され得る。

【 0 0 5 4 】

細長い要素及びピラー化粒子としてのファイバ及び/又はリボンを含む組成物が好ましい、というのは、この組成は、本発明の第1の側面の電気活性材料のシリコン含有成分の間で最も効果的な接続性を与えるものであり、一方で電池サイクルの充電相で生じる体積変化の結果として生じる応力を最小化する、からである。生粒子及び/又は多孔性粒子はまた、好ましくは組成物に添加され得る、というのはこれにより組成物の均一性を改善することが見出されたからである。本発明の第2の側面の第4の実施態様は組成物を提供し、ここで、シリコン含有成分が、シリコン含有ファイバ、シリコン含有リボン、ピラー化粒子及び場合により生粒子及び/又は多孔性粒子から選択される1以上を含む。前記ピラー化粒子は好ましくは、5から35 μm の範囲の寸法を持ち、80 nmから250 nmの幅及び0.5から5 μm の範囲の長さを持つピラーを含む。前記細長い要素は好ましくは、80から250 nmの範囲の直径、及び0.8から100 μm の範囲の長さを持つ。前記生粒子は、存在する場合には、好ましくは、1から8 μm で D_{50} が4 μm の直径を持つ。理論にしばられることはないが、所定の寸法で特徴付けられるピラー化粒子を選択することは、前記粒子が、さらなるポア又は空隙の形成によるというよりは、フェルト構造を形成する際に前記ファイバ又はリボンがからみ合って形成する空隙又はポアを占める傾向となることを保証する。前記マットのファイバ又はリボンと前記粒子が絡み合うことで、前記粒子が電池の充放電の際に前記フェルト構造内に保持され、前記電気活性材料自体のシリコン含有成分間の接続性、及び又前記シリコン含有成分と存在する他のすべての成分間の接続性を最大化し、それにより本発明の第1の側面による材料を用いて製造された

アノードの容量を改善することが保証される。さらに、前記細長い要素と粒子が、細密充填をするよりも前記構造内に絡み合いにより保持されることから、例えば電池の充放電相の際に生じる材料の本来の容積変化を収容するための十分な空間が存在することを、保証する。この絡み合った構造は、従って、この構造を含む材料の容量とサイクル可能性の両方を改善し、それにより長期間の性能を改善する。さらに、本発明による電極又はアノード材料の製造に使用される前記シリコン構造体は、それ自体が容易に安価に製造される、従ってかかる材料からアノード又は電極を製造する関連するコストは低い。

【0055】

本発明の第1の側面の第5の実施態様では、 0.1 から $0.8\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の直径(d)を持つシリコンファイバ、及び 0.2 から $2.5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の直径(D)を持つシリコン粒子を含む組成物が提供される。粒子の直径「 D 」とファイバの直径「 d 」との比率は部分的に、前記ファイバの充填密度及び前記材料内のファイバと粒子の相対容積に依存する。前記ファイバの充填密度が3から30%、好ましくは5から25%の範囲である場合、好ましくは、前記ファイバの直径の2から3倍以下の直径を持つ粒子の使用が好ましい。電気活性材料の前記粒子成分とファイバ成分との容積比は好ましくは2:1から0.5:1の範囲である。理論にしばられるものではないが、本発明の第1の側面の第3の実施態様の材料は、電池の多くの充放電サイクル後の前記シリコン成分間の優れた接触を提供すると考えられる。

【0056】

本発明の第1の側面の第6の実施態様は、 0.08 から $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の直径(d)を持つシリコンファイバと、 0.4 から $10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の直径(D)(且つ、ここで D は $3d$ よりも大($D > 3d$))を持つシリコン粒子を含む組成物を提供する。シリコン粒子とシリコンファイバの重量比率は、9:1から1:9、好適には4:1から0.6:1及び好ましくは例えば3:1から2:1の範囲である。好ましくは、本発明の第1の側面の第6実施態様による組成物は、 100 から 200 nm の範囲の直径及び 10 から $15\text{ }\mu\text{m}$ の長さを持つシリコンファイバ、及び 1 から $8\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の直径を持ち、 $4\text{ }\mu\text{m}$ の D_{50} が $4\text{ }\mu\text{m}$ を持つ生シリコン粒子(native silicon particles)を含む。 100 から 200 nm の範囲の直径及び 10 から $15\text{ }\mu\text{m}$ の長さを持つシリコンファイバ、及び 1 から $8\text{ }\mu\text{m}$ で D_{50} が $4\text{ }\mu\text{m}$ の直径を持つ生シリコン粒子を含む組成物についてファイバ対生粒子の比率は、好ましくは9:1であり、というのは、かかる組成物を用いて製造した電極は、従来技術と比較して優れた安定性及び低減された剥離性を持ち；ファイバ対生粒子の9:1比率で製造された電池はまた、 150 サイクルを超える条件で、一定電流条件で 1200 mAh/g に荷電した際に優れた容量維持性を示すからである。ファイバ対生粒子の比率が1:9の組成物もまた、 150 サイクルを超える条件で、一定電流条件で 1200 mAh/g に荷電した際に優れた容量維持性を示す。しかし、この場合電極材料のいくらか剥離が観察された。

【0057】

本発明の第1の側面の第7の実施態様は、シリコンのピラー化粒子と生シリコン粒子を含む組成物を提供する。前記シリコンのピラー化粒子は、細長いシリコン含有成分と粒子成分の両方を含み、及び $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満、好ましくは5から $15\text{ }\mu\text{m}$ の直径又は厚さを持つコアと、前記コアに取り付けられた、約 50 nm から $0.2\text{ }\mu\text{m}$ (例えば 70 nm から $0.2\text{ }\mu\text{m}$)の直径と、 1 から $5\text{ }\mu\text{m}$ の高さのピラーを持ち、充填密度(又は前記コア表面積の部分被覆率)が、50%未満、好ましくは25から30%の範囲である。 20 から $30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の、好ましくは $25\text{ }\mu\text{m}$ の全直径、及び $10\text{ }\mu\text{m}$ まで、好ましくは4から $6\text{ }\mu\text{m}$ のピラー長さを持つピラー化粒子が好ましい。前記生シリコン粒子は、好適には、ピラー化粒子のコア(例えば2から $15\text{ }\mu\text{m}$)の直径の30%から100%の直径、及び前記材料中に存在するシリコンの全重量の30から80%を含む。好ましくは、前記生シリコン粒子は、 1 から $8\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の全直径及び $4\text{ }\mu\text{m}$ の D_{50} を持つ。理解されることは、前記材料中のピラー化粒子と生シリコン粒子の相対比は、部分的に前記成分の相対的直径に依存するということである。前記組成物のシリコン含有成分におけるピラー化粒子と

生シリコン粒子の重量比は、好適には90：10から10：90の範囲、好ましくは70：30から30：70及び特には50：50である。前記の範囲の相対的直径を持つ生粒子は、一般的に、前記ピラー化粒子により形成されるいずれの粒子間の空間を埋める。特定の例は、5 μmの直径を持ち、10 μmのコア直径を持つピラー化粒子と混合されるシリコン成分の30重量%を含む生粒子である。又は、特に好ましい実施態様では、20から30 μmの範囲、好ましくは25 μmの全直径、及び10 μmまで、好ましくは4から6 μmのピラー長さを持つピラー化粒子のシリコン成分50重量%、並びに1から8 μm範囲の全直径及び4 μmのD₅₀を持つの生シリコン粒子50重量%を含む組成物が提供される。これらの組成物を用いて製造され、且つ、一定電流充放電された電池は、300サイクルを超えるサイクルで1200 mAh/gの容量維持性を示す。本発明の第1の側面による好ましい実施態様のいずれかによる電極又はアノード材料は、好適には、前記電極又はアノード材料の重量の50から90%、好ましくは60から80%及び特には70から80%の電気活性材料を含む。前記電気活性材料は、好適には、40から100重量%のシリコン含有細長い要素及び粒子を、好ましくは50から90重量%及び特には60から80重量%含む。70重量%のシリコン含有電気活性材料を含む電極材料が特に好ましい。前記電気活性材料は、非シリコン含有電気活性材料；シリコン粉末；細長しシリコン含有要素、例えばシリコンロッド、ファイバー、ワイヤ、リボン及びシート；及びシリコン含有ピラー化粒子を有する群から選択される追加の成分を含んでよい。存在し得るさらなる電気活性材料の例は、グラファイト及び遷移金属の酸化物又はカルコゲニド、例えばMoO₂、WO₂、MnV₂O₆及びTiS₂など；アルミニウム及びその化合物、スズ及びその化合物；ゲルマニウムナノワイヤを含むゲルマニウム化合物；及び例えばチタン酸セラミックス及びビスマスセレニドなどのセラミックスを含む。これらの追加の化合物は、好適には、前記電極又はアノード材料又はミックス(mix)を5から40重量%含む。

。

【0058】

本発明の第1の側面の好ましい実施態様では、前記組成物は、シリコン含有細長い要素と粒子に加えて、電気活性カーボン材料を含む。これらの電気活性カーボン材料は、前記電気活性材料の重量に対して2から50%、好ましくは4から50%、例えば8から50%で存在し得る。好適な電気活性カーボンの例は、グラファイト、ハードカーボン、カーボンマイクロビーズ及びカーボンフレーク、ナノチューブ及びナノグラファイト性小片体を含む。好適なグラファイト材料は、天然及び剛性グラファイト材料で粒子サイズが5から30 μmの範囲である。電気活性ハードカーボンは、好適には、回転楕円形状粒子であり、直径が2から50 μm、好ましくは20から30 μm及びアスペクト比が1：1から2：1である。カーボンマイクロビーズは、直径が2から30 μmの範囲のものが使用され得る。適切なカーボンフレークは、グラファイト又はグラフェンからのフレークを含む。

【0059】

前記バインダーは、前記アノードミックスの成分を共に結合し、フェルト状マットを形成するか、又は集電体へ前記成分を適用するための使用される成分である。前記バインダーは、アノードミックスを電池で使用する場合にその整合性を維持する助けをする。また、アノードミックスを集電体に接着することを助ける機能を有する。前記バインダーは、前記アノードミックスの重量に対して、0から30%、好ましくは6から20%、より好ましくは6から14%及び特には12%の量添加され得る。バインダーの例は、限定されるものではないが、ポリビニリデンフロリド、ポリアクリル酸、変性ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、変性カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ヘキサフルオロエチレンのコポリマーなどのフッ素化ポリマー、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム及び熱硬化又は光硬化性材料であって、限定されるものではないが、光照射及び/又は熱処理により重合可能なモノマー、オリゴマー及び低分子量ポリマー及びそれらの混合物が挙げられる。重合可能なモノマーの例は、エポキシ、ウレタン、アクリレート、シリコン及びヒドロキシル系モノマー及びアクリル酸誘導体であって、これらは単独で又は組み合わせて使用されるものが挙げられる。これらの材料の重合は光照射又は熱処

理で開始される。重合性オリゴマーは、2から25モノマーの重合性の生成物であり、光照射又は熱処理により重合してより重合度の高いポリマーとなる。用語、重合性低分子量ポリマーには、低重合度の又は低粘度の直鎖及びクロスリンクポリマーが含まれる。かかるポリマーの例は、ポリエステル、アクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート及びポリウレタンが挙げられる。

【0060】

好ましくは、前記バインダーは、1以上のポリアクリル酸、変性ポリアクリル酸又はそれらのアルカリ金属塩である。リチウム塩及びナトリウム塩が好ましい。好適なポリアクリル酸バインダーは、150000から700000、好ましくは250000から550000、特に450000の分子量を持つ。ポリアクリル酸バインダー及びポリアクリル酸ナトリウムバインダーは、不純物を含むシリコン材料に接着することができ、かつ前記組立セル内でイオンの導電性である。使用される好適なシリコン材料は、純度が90%から99.999%、好ましくは90%から99.99%、より好ましくは90%から99.95%及び特に95%から99.95%であり、半導体装置の製造に使用される高純度シリコン及び同様にノルウェイElkem社のSilgrain(R)などの冶金グレードのシリコンも含まれる。純度が99.95%未満のシリコン材料は、これらの材料が安価であること、及び不純物が導電性を改良するという点で有利である。しかし、不純物の濃度が高過ぎると、活性材料の性能が、低減することとなることから、純度90%から99.95%の範囲、例えば95%から99.9%の範囲が好ましい。理解されるべきことは、従って、本発明の第1の側面による組成物の製造で使用されるシリコン含有細長い要素、粒子及びその他のシリコン含有成分は、シリコンの高純度グレードを含む組成物と比較して、より安価である冶金グレードシリコンから誘導され得る、ということである。本発明の第1の側面の組成物を含む電極を含む電池は、ポリアクリル酸、変性ポリアクリル酸又はそれらのアルカリ塩を含むバインダーを含み、初回サイクル損失を大きく低減し、かつより長いサイクル寿命を示す。

【0061】

本発明の第1の側面の特に好ましい第8の実施態様は、シリコン含有成分の重量で10から95重量%のシリコン含有細長い要素及び粒子、5から85重量%の非シリコン含有成分、及び0.5から15重量%のポリアクリル酸及び/又はそのアルカリ塩を含むバインダーを含む組成物が提供される。好適なアルカリ金属塩は、リチウム、ナトリウム又はカリウムからの塩である。好ましくは、シリコン含有成分は、純度が、90から99.95%又は95から99.9%の範囲である。

【0062】

本発明の第1の側面の好ましい第9の実施態様は、電極材料の形で提供される組成物であり、前記組成物は、60から80重量%及び好ましくは70重量%の電気活性シリコン含有材料、10から15重量%、好ましくは12から14重量%のバインダー、0から4重量%のグラファイト及び6から18重量%、好ましくは6から12重量%及び特に6重量%の導電性カーボンを含む組成物である。特に好ましい電極組成物は、シリコン含有ファイバとシリコン含有生粒子を90:10から10:90で含むシリコン含有材料を70重量%、14重量%のポリアクリル酸又はそのアルカリ金属塩を含むバインダー、4重量%のグラファイト及び12重量%の導電性カーボンを含む。50:50の生粒子及びピラー化粒子の混合物をシリコン含有材料の70重量%、12重量%のポリアクリル酸又はそのアルカリ金属塩を含むバインダー、12重量%のグラファイト及び6重量%の導電性カーボンを含む組成物が好ましい。前記生粒子は通常、直径が1から8 μm で D_{50} が4 μm を持つ。前記シリコンファイバは通常は、直径が100nmから200nm、好ましくは150nmから200nmの範囲であり、長さは、10から15 μm の範囲である。前記シリコンピラー化粒子は通常は、全直径が14から40 μm の範囲、好ましくは25 μm である。

【0063】

粘度調節剤は、アノードミックスの粘度を調節し、前記混合プロセス及び前記剤を集電

体に適用することを容易に実施できるようにする。前記粘度調節剤は、前記アノードミックスの前重量に対して0から30重量%の量添加され得る。粘度調節剤の例は、限定されるものではないが、カルボキシメチルセルロース、ポリビニリデンフロリド及びポリビニルアルコールが挙げられる。適切な場合、前記アノードミックスの粘度調節のために、N-メチルピロリドン(NMP)などの溶媒が、前記アノードミックスの全重量に対して0から30重量%の量で使用され得る。この場合、前記溶媒は、重合化プロセス又は硬化プロセスの前後で除去し得る。

【0064】

導電性材料がまた、電極又はアノードミックス又は材料の導電性をさらに改良するために使用されるものであり、前記アノードミックスの全重量の1から20重量%の量添加され得る。含まれる電池において化学変化を生じさせることなく適切な導電性を有する限り、導電性材料には限定はない。導電性材料の好適な例は、ハードカーボン；天然又は合成グラファイト；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラックなどのカーボンブラック；カーボンブラックファイバなどの導電性ファイバ(ナノチューブを含む)及び金属ファイバ；フッ化炭素粉末、アルミニウム粉末及びニッケル粉末などの金属性粉末；亜鉛酸化物、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスカ；酸化チタン及びポリフェニレン誘導体などの導電性金属酸化物が挙げられる。導電性カーボン及び電気活性カーボン(グラファイトなど)の合計量は、好適には、全電気活性材料の重量に対して4から85%含む。

【0065】

フィラーがさらに含まれて、アノード膨張を防止するために使用され得る。製造された電池において化学変化を起こさず、繊維性材料である限り前記フィラーに制限はない。フィラーの例として、ポリエチレン及びポリプロピレンなどのオレフィン性ポリマー、及びガラスファイバ及びカーボンファイバなどの繊維性材料が使用され得る。

【0066】

前記カップング剤は、存在する場合は、活性材料とバインダーとの間の接着性を強化するために使用され、2以上の官能基を持つことを特徴とする。前記カップング剤は、前記バインダーの重量に対して0から30%の量添加され得る。1つの官能基が前記シリコン、スズ又はグラファイト系活性材料の表面にあるヒドロキシル又はカルボキシル基との反応により化学結合を形成し、他の官能基が本発明によるナノ複合体との反応により化学結合を形成する材料である限り、前記カップング剤に特に限定はない。本発明で使用され得るカップング剤の例は、トリエトキシシリルプロピルトラスルフィド、メルカプロプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、クロロプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドオキシプロピルトリエトキシシラン、イシシアノプロピルトリエトキシシラン及びシアノプロピルトリエトキシシランなどのシラン系カップング剤が挙げられる。

【0067】

前記接着促進剤は、前記バインダーの重量に対して10%未満の量で添加され得る。前記アノードミックスを集電体との接着強度を改善する材料である限り、接着促進剤について特に制限はない。接着促進剤の例は、シュウ酸、アジピン酸、ギ酸、アクリル酸及び誘導体、イタコン酸及び誘導体などが挙げられる。本発明の第1の側面の組成物の前記シリコン成分又は構造は、好適には、高純度多結晶性シリコン材料を含み、同様にn-タイプ又はp-タイプのいずれかのドーパントを不純物として含む多結晶シリコン材料を含む。n-タイプ又はp-タイプのいずれかのドーパントを含む多結晶シリコン材料は、これらの材料が、高純度多結晶性シリコンの導電性に比較してより大きい導電性を示すことから、好ましい。p-タイプドーパントを含む多結晶性シリコン材料が好ましく、これらの材料は好適には、アルミニウム、ホウ素又はガリウムから選択される1以上の不純物をドーパントして含む。

【0068】

電極材料は、その密度と多孔度で特徴付けられる。本発明の第1の側面の電極材料は、

通常密度が 0.3 から 0.9 g/cm^3 、好ましくは 0.4 から 0.8 g/cm^3 の範囲である。シリコン含有ファイバ及びシリコン含有生粒子を $10:90$ で含む混合物を含む電極材料は、密度が 0.79 g/cm^3 で特徴付けられる。シリコン含有ファイバ及びシリコン含有生粒子を $90:10$ で含む混合物を含む電極材料は、密度が 0.43 g/cm^3 で特徴付けられる。さらに、本発明の第 1 の側面の電極材料は、多孔度が 65 から 95% 、好ましくは 65 から 85% の範囲である。シリコン含有ファイバ及びシリコン含有生粒子を $10:90$ で含む混合物を含む電極材料は、多孔度が 69% で特徴付けられる。シリコン含有ファイバ及びシリコン含有生粒子を $90:10$ で含む混合物を含む電極材料は、多孔度が 83% で特徴付けられる。

【0069】

本発明の第 1 の側面の組成物は、容易に製造され、本発明の第 2 の側面は、本発明の第 1 の側面の電気活性材料を製造する方法を提供し、前記方法は、複数の細長い要素を複数のシリコン含有粒子と混合するステップを有する。

追加の成分が、本発明の第 1 の側面による材料の製造に使用され得る。本発明の第 2 の側面の第 1 の実施態様では、本発明の第 1 の側面による組成物を製造する方法が提供され、前記方法は、複数の細長い要素シリコン含有要素と複数のシリコン含有粒子を混合し、及びそこに、バインダー、導電性材料、粘度調節剤、フィラー、クロスリンク促進剤、カップリング剤及び接着性促進剤からなる群から選択される 1 以上の成分を添加することを含む。この第 1 の実施態様により製造された材料は、電極、好ましくはリチウムイオン電池で使用されるアノードの製造に使用され得る。本発明の第 2 の側面の好ましい実施態様では、前記方法は、複数の細長いシリコン含有要素を複数のシリコン含有粒子及びバインダーとを混合することを含む。

【0070】

前記の通り、本発明の第 1 の側面による組成物は、電極の製造に使用され得る。電極は通常はアノードである。電極は、好ましくは、リチウム二次電池の製造で使用され得る。本発明の第 3 の側面は、従って、本発明の第 1 の側面による組成物と集電体を含む電池を提供することである。本発明の第 1 の側面による組成物は、好適には、電極又はアノードミックス又は材料として提供され、複数の細長いシリコン含有要素、複数のシリコン含有粒子、バインダー及び場合により、導電性材料及び場合によりさらなる電気活性材料からなる群から選択される 1 以上の成分を含む。前記アノードミックスは、集電体に接続され又は接着され得る自立式マットの形であり得る。又は、前記アノードミックスは、基板に接着及び集電体に接着され得るコーティングの形で半備されてよい。特に好ましい実施態様では、前記基板は、集電体であり、前記電極又はアノードミックス又は材料はそこに適用される層の形である。前記フェルト又はマットが形成されるアノードミックスの成分は、好ましくはランダムに絡み合っ要素間の最適な接続を与える。本発明の第 3 の側面の電極は容易に製造され、本発明の第 4 の側面は電極を製造する方法を提供するものであり、前記電極を製造する方法は、複数のシリコン含有細長い要素、複数のシリコン含有粒子、バインダー及び溶媒を含む混合物からスラリーを形成するステップと；前記スラリーを基板上に塗布し、得られた生成物を乾燥して溶媒を除去するステップを含む。前記乾燥した生成物は、接着性物の形であり、基板から取り出すことができ、集電体に結合させ、電極として使用することができる。又は、本発明の第 1 の側面による組成物が、前記スラリーの塗布及び乾燥の結果集電体へ接着性となり、得られた接着性物が集電体へ結合され得る。本発明の第 1 の側面の好ましく実施態様では、前記アノードミックスは、それ自体が集電体である基板上に層として塗布される。導電性材料、粘度調節剤、フィラー、クロスリンク促進剤、カップリング剤及び接着性促進剤からなる群から選択される追加の成分がまた、前記スラリー混合物に含まれ得る。好適な導電性材料、粘度調節剤、フィラー、クロスリンク促進剤、カップリング剤及び接着性促進剤の例は前記の通りである。好適な溶媒は、N-メチルピロリドンを含む。電極設計の当業者に知られる他の好適な溶媒がまた、使用され得る。電極製造で使用される前記アノードミックス及び溶媒のそれぞれの成分の相対比率は、特に、前記混合物中で使用される前記細長いシリコン含有要素の寸法に部

分的に依存する。

【0071】

本発明の第4の側面による電極の使用のための好適な集電体は、銅箔（ホイル）、アルミニウム、カーボン、導電性ポリマー及び他の導電性材料を含む。集電体は通常、厚さが10から50 μm である。集電体は、一方側に前記電極ミックスでコーティングされるか、又は両方の側を電極ミックスでコーティングされ得る。本発明の第5の側面の好ましい実施態様では、本発明の第1の側面の組成物は、好ましくは集電体の一表面又は両表面に適用され、厚さが表面当たりで1 mg/cm^2 から6 mg/cm^2 であり、集電体の一表面のみがコートされる場合には電極の合計厚さは40 μm から1 mmの範囲であり、集電体の両表面がコーティングされる場合には70 μm から1 mmの範囲である。好ましい実施態様では、前記電極又はアノードミックス又は材料は、10から15 μm の厚さの銅基板の一又は両表面上に厚さが30から40 μm となるように適用される。前記集電体は、連続シートの形でもよく、又は多孔性マトリクスでもよく、又は、金属化された領域及び非金属化の領域で定められているパターン化格子の形であってよい。集電体が連続シートの形である場合は、前記電極は、前記アノードミックスのスラリーを直接前記集電体に適用することで製造され得る。集電体が、金属化された格子を含む場合には、前記金属化された格子をPTFEなどの非接着性基材の上に形成させて金属化された非接着性表面（金属化PTFEなど）を得て、前記アノードミックスのスラリーを前記金属化された非接着性表面に適用し、乾燥させて金属化されたマット又はフェルトを得る。

【0072】

本発明の第4の側面の実施態様では、電極は、本発明の第1の側面の組成物を基板上に塗布して、それにより、自己支持性構造を形成させ、及びそこに直接集電体を接続することにより形成されてよい。本発明の第4の側面の好ましい実施態様では、シリコン含有細長い要素、複数のシリコン含有粒子、バインダー、及び場合により、導電性材料、粘度調節剤、フィラー、クロスリンク促進剤、カップリング剤及び接着性促進剤からなる群から選択される1以上の成分を溶媒中に含む混合物が基板に適用され、乾燥されて溶媒が除去される。得られる生成物を基板から取り外し、自己支持性電極構造として使用され得る。又は、さらなる実施態様では、本発明の第1の側面による組成物は集電体上に塗布され、乾燥されて、集電体に適用された本発明の第1の側面による組成物を含む第1の層を含む電極を形成する。

【0073】

本発明の第3の側面の電極は、リチウム二次電池の製造においてアノードとして使用され得る。本発明の第5の側面は、カソード、本発明の第1の側面による電気活性材料を含むアノード及び電解質を含む二次電池を提供する。

【0074】

カソードは、通常、カソード活性材料、導電性材料及びバインダーの混合物をカソード集電体に適用して乾燥することで製造される。本発明のアノード活性材料と共に使用可能なカソード活性材料の例は、限定されるものではないが、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物又は1以上の遷移金属が置換された、リチウムマンガニ酸化物、リチウム銅酸化物及びリチウムバナジウム酸化物などが挙げられる。好適なカソード材料の例は、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.82}\text{Ni}_{0.18}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ が挙げられる。前記カソード集電体は、一般的に、厚さが3と500 μm との間である。カソード集電体として使用され得る材料の例は、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル及び焼成カーボンが挙げられる。

【0075】

電解質は、好適にはリチウム塩を含む非水性電解質であり、限定されるものではないが、非水性電解質溶液、固体電解質及び無機固体電解質を含む。使用され得る非水電解質溶

液の例は、非プロトン性有機溶媒であって、例えば、N - メチルピロリドン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ガンマブチロラクトン、1、2 - ジメトキシエタン、2 - メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1、3 - ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ニトロメタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、磷酸トリエステル、トリメトキシメタン、スルホラン、メチルスルホラン及び1、3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジオンが挙げられる。

【0076】

有機固体電解質の例は、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリプロピレンオキシド誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリビニリデンフロリド及びイオン解離性基を含むポリマーが挙げられる。

【0077】

無機固体電解質の例は、ニトリド、ハロゲン及びスルフィドのリチウム塩を含み、例えば Li_5NI_2 、 Li_3N 、 LiI 、 LiSiO_4 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 LiOH 及び Li_3PO_4 である。

【0078】

好適なリチウム塩の例は、前記選択された溶媒又は溶媒の混合物である。

好適なリチウム塩の例は、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{C}_{20}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 及び $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ を含む。

【0079】

前記電解質が非水有機溶液である場合、前記電池は、前記アノード及びカソードの間にセパレートが設けられる。セパレータは通常、絶縁材料で形成され、高透過性及び高い機械的強度を持つ。前記セパレータは通常、直径0.01から100 μm の直径、及び厚さ5から300 μm の孔を持つ。好適なセパレータの例は、マイクロ多孔性ポリエチレンフィルムである。

【0080】

本発明の第5の側面による電池は、その操作のための電力を必要とする装置を駆動するために使用される。かかる装置には、携帯電話、ラップトップコンピュータ、GPS装置、自動車などが含まれる。本発明の第6の側面は従って、本発明の第5の側面による電池を含む装置を提供する。

【0081】

理解されるべきことは、本発明はまた、太陽電池、燃料電池などの製造に使用され得る。

【0082】

本発明は、以下の非限定的な例を参照してさらに説明される。本発明の範囲に含まれる変更は当業者には明らかである。

【実施例】

【0083】

実施例1 - 電極材料の製造

実施例1a - ファイバ

ファイバは、p又はn - タイプシリコンウェハのいずれかをエッチングして、約10 μm の高さ及び直径が100から200 nmのピラーを製造した。米国特許第402829号、又は米国特許出願第2010/0151324号に記載の方法を使用し、及び次いで前記ウェハから超音波でピラーを剥がしてファイバを製造した。生成したシリコンファイバは、BET値が約10から11 m^2/g で特徴付けられる。

【0084】

あるいは、前記ファイバは、国際公開第2010040985号又は欧州特許第2204868号に記載された方法を用いて40から200 μm の範囲の全直径を持つ生シリコン粒子をエッチングすることで製造され得る。

【0085】

実施例 1 b - 生シリコン粒子

これらは供給されたまま使用された。特に p - タイプのドーブド冶金グレードシリコンを含み、純度 99.8%、1 から 8 μm の範囲の直径を有し、 D_{50} 4 μm 、BET 値約 5 m^2/g であるシリコン粒子が、本発明の第 1 の側面の組成物の製造において使用された。前記粒子は、Sil grain (R) J230 として販売され、ノルウェイの Elkem 社から供給された。

【0086】

実施例 1 c - ピラー化粒子

ピラー化粒子は、米国特許出願公開第 2011/0067228 号、国際公開第 2010040985 号、又は国際公開第 2010040986 号に記載の方法に従い、純度 99.8% 及び 14 から 40 μm の範囲の直径を有し、 D_{50} 24 μm を持つ p - タイプ冶金グレードシリコン粉末粒子をエッチングすることにより製造された。前記ピラー化粒子の製造で出発材料として使用されたシリコン粉末粒子は、ノルウェイの Elkem 社から入手し、且つ、Sil grain (R) J320 として販売されていた。製造されたピラー化粒子は、全直径が 14 から 40 μm の範囲、 D_{50} が 24 μm として特徴付けられた。

【0087】

実施例 2 - アノード製造実施例 2 a - アノード 1

シリコンミックス (1) を、前記の生シリコン粒子 90 重量%を、前記実施例 1 a で記載した手順で製造したシリコンファイバ 10 重量%と混合して製造した。

【0088】

複合電極ミックスは、シリコンミックス (1) とポリアクリル酸ナトリウムバインダー、グラファイト及びカーボンブラックとを 70 : 14 : 4 : 12 (Si : ポリアクリル酸 : グラファイト : カーボンブラック) の比で混合することで製造した。前記 Si 材料とカーボンブラックは、水溶液として数時間高いせん断力で撹拌した。

【0089】

ポリアクリル酸バインダーを添加し (水中 20 重量%溶液として)、得られた組成物をさらに、デュアル非対称性遠心技術により 10 分間混合してアノードミックス 1 を製造し、これをその後電気めっき Cu 箔上に約 16.5 g/m^2 のコーティング重量までキャストした。15 から 30 g/m^2 のコーティング重量は通常、ソフトパックペアセルでの電気化学試験のために使用される。前記コーティングは、密度が 0.79 g/cm^3 及び多孔度が 69% と特徴付けられた。

【0090】

実施例 2 a - アノード 2

シリコンミックス (2) を、前記実施例 1 b で記載された生シリコン粒子 10 重量%を、前記実施例 1 a で記載した手順で製造したシリコンファイバ 90 重量%と混合して製造した。

【0091】

複合電極ミックスは、シリコンミックス (2) と、ポリアクリル酸ナトリウムバインダー、グラファイト及びカーボンブラックとを 70 : 14 : 4 : 12 (Si : ポリアクリル酸 : グラファイト : カーボンブラック) の比で混合することで製造した。前記 Si 材料とカーボンブラックは、水溶液として数時間高いせん断力で撹拌した。

【0092】

ポリアクリル酸バインダーを添加し (水中 10 重量%溶液として)、得られた組成物をさらに、デュアル非対称性遠心技術により 10 分間混合してアノードミックス 2 を製造し、これをその後電気めっき Cu 箔上に約 9.7 g/m^2 のコーティング重量までキャストし、ソフトパックペアセルの製造において使用された。前記複合コーティングは、密度が 0.43 g/cm^3 及び多孔度が 83% と特徴付けられた。

【0093】

実施例 2 c - アノード 3

シリコンミックス (3) を、前記の生 シリコン 粒子 50 重量 % を、前記実施例 1 c で記載された ピラー化粒子 50 重量 % と、前記実施例 1 b で記載した生 シリコン 粒子 50 重量 % と混合して製造した。

【0094】

複合電極ミックス は、シリコンミックス (3) と、ポリアクリル酸ナトリウムバインダー、グラファイト 及び カーボンブラック とを 70 : 12 : 12 : 6 (Si : ポリアクリル酸 : グラファイト : カーボンブラック) の比で混合することで製造した。前記 Si 材料と カーボンブラック は、水溶液として数時間 高いせん断力 で攪拌した。

【0095】

ポリアクリル酸バインダー を添加し (水中 10 重量 % 溶液として)、得られた組成物 (composite) をさらに、デュアル非対称性遠心技術 により 10 分間混合して アノードミックス 3 を製造し、これをその後電気めっき Cu 箔上に、約 13 g / m² のコーティング重量 までキャストし、ソフトバックペアセルの製造 において使用された。前記 複合コーティング は、密度が 0.43 g / cm³ 及び多孔度が 83 % と特徴付けられた。

【0096】

実施例 3 - 電池 (セル) の製造

陰極 (アノード) 1、2 及び 3 は前記の通り製造した。電極片を必要なサイズに切断し、その後一晩真空オーブン中で 120、ダイナミックバキューム で乾燥した。標準リチウムイオンカソード材料の 少し小さい小片 を類似の方法で製造した (リチウムコバルト酸化物 又は 混合金属酸化物 (MMO)、即ち $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ のいずれかを活性成分とした)。タグを、2つの電極片上に銅及びアルミニウムの暴露された領域に超音波溶接した。その後、電極を、多孔性ポリエチレンセパレーター (Tonen) の連続層間に包み込み、2つの電極の間にある 1つの層のセパレーター とした。巻線 (winding) アルミニウムラミネート バッグ 内に置き、前記タグを 1 端部に沿って熱シールした。前記セルに必要な量の電解質を部分的に真空にして充填し、電解質をポア内に浸透させた。次いでバッグを真空シールし、前記セルをサイクル試験を開始する前にさらに 30 分間浸透させた。 得られた袋を真空シールし、前記セルをサイクル試験を開始する前にさらに 30 分間浸透させた。陰極 1、2、3 から製造したセル 1、2、3 を以下に記載のように試験した。

【0097】

実施例 4 - セルの性能データ

実施例 3 で製造されたセルは、一定容量充電 / 放電方法を用いて、Arbin 電池サイクルユニットを用いてサイクルさせた。1200 mAh / g (セル 1)、1900 mAh / g (セル 2) 及び 1000 mAh / g (セル 3) のいずれかに近い放電容量が、130 サイクルを超えて維持された。表 1 は、MMO カソード を含み、前記のように製造され、及び 1200 mAh / g (セル 1)、1900 mAh / g (セル 2) 及び 1000 mAh / g (セル 3) での一定容量でセルが故障する (fails) までサイクルされた、セル 1、2 及び 3 (4 リピート) の放電容量 (放電容量が初回サイクル放電容量の 80 % 未満に下がるまでのサイクル数) を示す。

【0098】

表 1 から、セル 1 (90 : 10 生粒子 : ファイバ) は、175 から 185 サイクルで故障することが分かる。故障の際、電極材料のいくらが剥離したことが観測された。

【0099】

セル 2 (10 : 90 生粒子 : ファイバ) は 130 から 170 サイクル後に故障した。しかし、複合アノードの剥離は観察されなかった。

【0100】

セル 3 (50 : 50 生粒子 : ピラー化粒子) は 300 を超えるサイクル後に故障した。 複合アノードの完全性が 終始 (throughout) 維持された。

【 0 1 0 1 】

【 表 1 】

組成			コーティング組成 Si : バインダ : グラファイト : C	コー ティン グ材料 の密度	コー ティン グの多 孔度	1200mAh/g or 1.95mAh/cm ² へのセル充 電サイクル 数 1	1900mAh/g or 1.9mAh/cm ² へのセル充 電サイクル 数 1	1100mAh/g or 1.6mAh/cm ² へのセル充 電サイクル 数 1	ファイバ 寸法	粒子寸法	ppSi 寸法
ファ イバ	粉末 Elkem J230	ppSi From J318									
10	90		70:14:4:12	0.79g/cc	69%	175-185			(d) 150- 200nm (l) 10- 15μm	4.5μm Silgrain® J230 粉末 ノルウェー Elkem から	(d)25μm ピラー高さ : 3—4 μm Silgrain® J318 粉末粒子 エッチングに より製造
90	10		70:14:4:12	0.43g/cc	83%		130-170				
	50	50	70:12:12:6					>300			

1 セルは、セル容量がその初期値の 80 % 未満に低下するまで、定電流条件を用いて、連続的に、指示された容量まで及びから、充電及び放電させた。サイクル数は、この容量低下が発生したサイクル数を示す。

—

—