

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-538267

(P2017-538267A)

(43) 公表日 平成29年12月21日 (2017. 12. 21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/133 (2010. 01)	HO 1 M 4/133	5 H O 5 O
HO 1 M 4/38 (2006. 01)	HO 1 M 4/38	Z
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 4/134 (2010. 01)	HO 1 M 4/134	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 40 頁) 最終頁に続く		

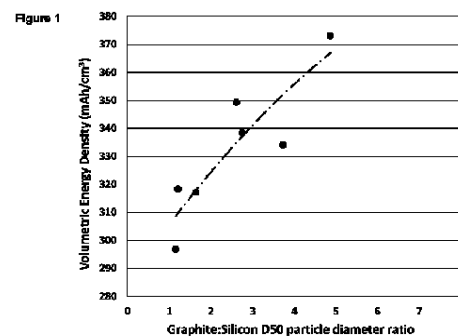
(21) 出願番号	特願2017-530049 (P2017-530049)	(71) 出願人	513311929
(86) (22) 出願日	平成27年12月14日 (2015. 12. 14)		ネクソン リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成29年7月5日 (2017. 7. 5)		NEXEON LIMITED
(86) 国際出願番号	PCT/GB2015/053984		イギリス国 オックスフォードシャー オーエックス14 4エスピー アビンドン
(87) 国際公開番号	W02016/092335		ミルトン パーク 136
(87) 国際公開日	平成28年6月16日 (2016. 6. 16)	(74) 代理人	100147485
(31) 優先権主張番号	1422160.0		弁理士 杉村 憲司
(32) 優先日	平成26年12月12日 (2014. 12. 12)	(74) 代理人	230118913
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁護士 杉村 光嗣
		(74) 代理人	100181847
			弁理士 大島 かおり

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属イオンバッテリー用電極

(57) 【要約】

電極の活性層が、シリコン、ゲルマニウム、スズ、アルミニウム、およびこれらの混合物から選択される電気活性材料を含む複数の多孔性の粒子と、グラファイト、ソフトカーボン、およびハードカーボンの1以上から選択される複数のカーボン粒子とを含む、金属イオンバッテリー用電極を提供する。多孔性の粒子の D_{50} 粒子直径に対するカーボン粒子の D_{50} 粒子サイズの比は、1.5~30の範囲である。また、電極の活性層を調製するために使用される多孔性の粒子およびカーボン粒子の組成物並びに電極を備える再充電可能な金属イオンバッテリーを提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属イオンバッテリー用電極であって、
前記電極は、電流コレクタと電氣的に接触する活性層を備え、
前記活性層は、

シリコン、ゲルマニウム、スズ、アルミニウム、およびこれらの混合物から選択される電気活性材料を含む複数の多孔性の粒子であって、 $0.5\sim 18\mu\text{m}$ の範囲で D_{50} 粒子直径を有し、 $30\sim 90\%$ の範囲で粒子内部多孔性を有する複数の多孔性の粒子（ i ）と、

グラファイト、ソフトカーボン、およびハードカーボンの 1 以上から選択される複数のカーボン粒子であって、 $1\sim 50\mu\text{m}$ の範囲で D_{50} 粒子直径を有する複数のカーボン粒子（ i i ）とを備え、

前記活性層は、前記カーボン粒子（ i i ）の重量で少なくとも 50% 含み、前記多孔性の粒子（ i ）の D_{50} 粒子直径に対する、前記カーボン粒子（ i i ）の D_{50} 粒子直径の比が $1.5\sim 30$ の範囲である電極。

【請求項 2】

前記多孔性の粒子（ i ）が、少なくとも $60\text{wt}\%$ 、好ましくは少なくとも $70\text{wt}\%$ 、より好ましくは少なくとも $75\text{wt}\%$ 、より好ましくは少なくとも $80\text{wt}\%$ 、および最も好ましくは少なくとも $85\text{wt}\%$ の前記電気活性材料を含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】

前記多孔性の粒子（ i ）が、少なくとも $60\text{wt}\%$ 、好ましくは少なくとも $70\text{wt}\%$ 、より好ましくは少なくとも $75\text{wt}\%$ 、より好ましくは少なくとも $80\text{wt}\%$ 、および最も好ましくは少なくとも $85\text{wt}\%$ のシリコンまたはスズを含む、請求項 2 に記載の電極。

【請求項 4】

前記多孔性の粒子（ i ）が、少なくとも $60\text{wt}\%$ 、好ましくは少なくとも $70\text{wt}\%$ 、より好ましくは少なくとも $75\text{wt}\%$ 、より好ましくは少なくとも $80\text{wt}\%$ 、および最も好ましくは少なくとも $85\text{wt}\%$ のシリコンを含む、請求項 3 に記載の電極。

【請求項 5】

前記多孔性の粒子（ i ）が、少なくとも $60\text{wt}\%$ のシリコンまたはスズ並びに最大で $40\text{wt}\%$ のアルミニウムおよび／またはゲルマニウム、好ましくは少なくとも $70\text{wt}\%$ のシリコンまたはスズ並びに最大で $30\text{wt}\%$ のアルミニウムおよび／またはゲルマニウム、より好ましくは少なくとも $75\text{wt}\%$ のシリコンまたはスズ並びに最大で $25\text{wt}\%$ のアルミニウムおよび／またはゲルマニウム、より好ましくは少なくとも $80\text{wt}\%$ のシリコンまたはスズ並びに最大で $20\text{wt}\%$ のアルミニウムおよび／またはゲルマニウム、より好ましくは少なくとも $85\text{wt}\%$ のシリコンまたはスズ並びに最大で $15\text{wt}\%$ のアルミニウムおよび／またはゲルマニウム、より好ましくは少なくとも $90\text{wt}\%$ のシリコンまたはスズ並びに最大で $10\text{wt}\%$ のアルミニウムおよび／またはゲルマニウム、および最も好ましくは少なくとも $95\text{wt}\%$ のシリコンまたはスズ並びに最大で $5\text{wt}\%$ のアルミニウムおよび／またはゲルマニウムを含む、請求項 4 に記載の電極。

【請求項 6】

前記多孔性の粒子（ i ）が、少なくとも $0.01\text{wt}\%$ のアルミニウムおよび／またはゲルマニウム、少なくとも $0.1\text{wt}\%$ のアルミニウムおよび／またはゲルマニウム、少なくとも $0.5\text{wt}\%$ のアルミニウムおよび／またはゲルマニウム、少なくとも $1\text{wt}\%$ のアルミニウム、少なくとも $2\text{wt}\%$ のアルミニウムおよび／またはゲルマニウム、または少なくとも $3\text{wt}\%$ のアルミニウムおよび／またはゲルマニウムを含む、請求項 5 に記載の電極。

【請求項 7】

前記多孔性の粒子（ i ）が、アンチモン、銅、マグネシウム、亜鉛、マンガン、クロム、コバルト、モリブデン、ニッケル、ベリリウム、ジルコニウム、鉄、ナトリウム、ストロンチウム、リン、スズ、ルテニウム、金、銀、およびこれらの酸化物から選択される 1 以上の追加の元素を微量に含む、請求項 1 から 6 のいずれか 1 つに記載の電極。

【請求項 8】

前記多孔性の粒子 (i) が、ニッケル、銀、または銅の 1 以上を微量に含む、請求項 7 に記載の電極。

【請求項 9】

前記多孔性の粒子 (i) の前記 D_{50} 粒子直径が、少なくとも $0.8\mu\text{m}$ 、少なくとも $1\mu\text{m}$ 、少なくとも $1.5\mu\text{m}$ 、少なくとも $2\mu\text{m}$ 、少なくとも $2.5\mu\text{m}$ 、または少なくとも $3\mu\text{m}$ である、請求項 1 から 8 のいずれか 1 つに記載の電極。

【請求項 10】

前記多孔性の粒子 (i) の前記 D_{50} 粒子直径が、 $15\mu\text{m}$ 以下、 $12\mu\text{m}$ 以下、 $10\mu\text{m}$ 以下、 $8\mu\text{m}$ 以下、 $7\mu\text{m}$ 以下、 $6.5\mu\text{m}$ 以下、 $6\mu\text{m}$ 以下、 $5.5\mu\text{m}$ 以下、 $5\mu\text{m}$ 以下、 $4.5\mu\text{m}$ 以下、 $4\mu\text{m}$ 以下、または $3.5\mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 から 9 のいずれか 1 つに記載の電極。

10

【請求項 11】

前記多孔性の粒子 (i) が、5 以下、4 以下、3 以下、2 以下、または 1.5 以下の粒子サイズ分布スパンを有する、請求項 1 から 10 のいずれか 1 つに記載の電極。

【請求項 12】

前記多孔性の粒子 (i) の平均アスペクト比が、3:1 以下、好ましくは 2.5:1 以下、より好ましくは 2:1 以下、より好ましくは 1.8:1 以下、より好ましくは 1.6:1 以下、より好ましくは 1.4:1 以下、および最も好ましくは 1.2:1 以下である、請求項 1 から 11 のいずれか 1 つに記載の電極。

【請求項 13】

前記多孔性の粒子 (i) が、少なくとも 0.70、好ましくは少なくとも 0.85、より好ましくは少なくとも 0.90、好ましくは少なくとも 0.92、より好ましくは少なくとも 0.93、より好ましくは少なくとも 0.94、より好ましくは少なくとも 0.95、より好ましくは少なくとも 0.96、より好ましくは少なくとも 0.97、より好ましくは少なくとも 0.98、および最も好ましくは少なくとも 0.99 の平均真球度 S_{av} を有する球状粒子である、請求項 1 から 12 のいずれか 1 つに記載の電極。

20

【請求項 14】

前記多孔性の粒子 (i) の前記粒子内部多孔性が、35~90% の範囲である、請求項 1 から 13 のいずれか 1 つに記載の電極。

【請求項 15】

前記多孔性の粒子 (i) の前記粒子内部多孔性が、40~90% の範囲である、請求項 1 から 14 に記載の電極。

30

【請求項 16】

前記多孔性の粒子 (i) が、少なくとも 45%、少なくとも 50%、少なくとも 60%、または少なくとも 70% の粒子内部多孔性を有する、請求項 1 から 15 に記載の電極。

【請求項 17】

前記多孔性の粒子 (i) が、89% 以下、好ましくは 88% 以下、より好ましくは 87% 以下、より好ましくは 86% 以下、および最も好ましくは 85% 以下の粒子内部多孔性を有する、請求項 1 から 16 のいずれか 1 つに記載の電極。

【請求項 18】

前記多孔性の粒子 (i) が、80% 以下、75% 以下、70% 以下、65% 以下、60% 以下、55% 以下、または 50% 以下の粒子内部多孔性を有する、請求項 1 から 17 に記載の電極。

40

【請求項 19】

前記多孔性の粒子 (i) が、水銀ポロシメトリーにより測定される、350nm 以下、好ましくは 300nm 以下、より好ましくは 250nm 以下、および最も好ましくは 200nm 以下のポアサイズで少なくとも 1 つのピークを有する細孔径分布を有する、請求項 1 から 18 のいずれか 1 つに記載の電極。

【請求項 20】

前記多孔性の粒子 (i) が、水銀ポロシメトリーにより測定される、50nm 以上、より好ましくは 60nm 以上、および最も好ましくは 80nm 以上のポアサイズで少なくとも 1 つのピークを有する細孔径分布を有する、請求項 1 から 19 のいずれか 1 つに記載の電極。

50

【請求項 2 1】

前記多孔性の粒子 (i) が、相互に連絡する不規則な細長い構造要素のネットワークを含み、好ましくは、前記粒子が、少なくとも2:1、より好ましくは少なくとも5:1のアスペクト比を有する構造要素を含む、請求項 1 から 2 0 のいずれか 1 つに記載の電極。

【請求項 2 2】

前記多孔性の粒子 (i) が、300nm以下、好ましくは200nm以下、より好ましくは150nm以下の寸法の最小値、および前記寸法の最小値の少なくとも2倍、および好ましくは少なくとも5倍の寸法の最大値を有する構造要素を含む、請求項 2 1 に記載の電極。

【請求項 2 3】

前記多孔性の粒子 (i) が、 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $250\text{m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下、および最も好ましくは $120\text{m}^2/\text{g}$ 以下のBET表面積を有する、請求項 1 から 2 2 のいずれか 1 つに記載の電極。 10

【請求項 2 4】

前記多孔性の粒子 (i) が、少なくとも $10\text{m}^2/\text{g}$ 、少なくとも $15\text{m}^2/\text{g}$ 、少なくとも $20\text{m}^2/\text{g}$ 、または少なくとも $50\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する、請求項 1 から 2 3 のいずれか 1 つに記載の電極。

【請求項 2 5】

前記カーボン粒子 (i i) が、グラファイト粒子、好ましくはメソフェーズグラファイト粒子である、請求項 1 から 2 4 のいずれか 1 つに記載の電極。

【請求項 2 6】

前記カーボン粒子 (i i) の前記 D_{50} 粒子直径が、少なくとも $2\mu\text{m}$ 、少なくとも $5\mu\text{m}$ 、少なくとも $7\mu\text{m}$ 、少なくとも $8\mu\text{m}$ 、少なくとも $10\mu\text{m}$ 、少なくとも $12\mu\text{m}$ 、または少なくとも $15\mu\text{m}$ である、請求項 1 から 2 5 のいずれか 1 つに記載の電極。 20

【請求項 2 7】

前記カーボン粒子 (i i) の前記 D_{50} 粒子直径が、 $45\mu\text{m}$ 以下、 $40\mu\text{m}$ 以下、 $35\mu\text{m}$ 以下、 $30\mu\text{m}$ 以下、または $25\mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 から 2 6 のいずれか 1 つに記載の電極。

【請求項 2 8】

前記カーボン粒子 (i i) が、少なくとも0.70、好ましくは少なくとも0.85、より好ましくは少なくとも0.90、好ましくは少なくとも0.92、より好ましくは少なくとも0.93、より好ましくは少なくとも0.94、および最も好ましくは少なくとも0.95の平均真球度 S_{av} を有する球状粒子である、請求項 1 から 2 7 のいずれか 1 つに記載の電極。 30

【請求項 2 9】

前記カーボン粒子 (i i) が、3:1以下、好ましくは2.5:1以下、より好ましくは2:1以下、より好ましくは1.8:1以下、より好ましくは1.6:1以下、より好ましくは1.4:1以下、および最も好ましくは1.2:1以下の平均アスペクト比を有する、請求項 1 から 2 8 のいずれか 1 つに記載の電極。

【請求項 3 0】

前記活性層が、60~95wt%、好ましくは70~95wt%、および最も好ましくは80~95wt%の前記カーボン粒子 (i i) を含む、請求項 1 から 2 9 のいずれか 1 つに記載の電極。

【請求項 3 1】

前記活性層が、1~30wt%の前記多孔性の粒子 (i) を含む、請求項 1 から 3 0 のいずれか 1 つに記載の電極。 40

【請求項 3 2】

前記活性層が、少なくとも2wt%、好ましくは少なくとも5wt%、および最も好ましくは少なくとも8wt%の前記多孔性の粒子 (i) を含む、請求項 3 1 に記載の電極。

【請求項 3 3】

前記活性層が、25wt%以下、好ましくは20wt%以下、より好ましくは15wt%以下の前記多孔性の粒子 (i) を含む、請求項 3 1 または請求項 3 2 に記載の電極。

【請求項 3 4】

前記多孔性の粒子 (i) の D_{50} 粒子直径に対する前記カーボン粒子 (i i) の D_{50} 粒子直 50

径の比が、少なくとも2、少なくとも2.5、少なくとも3、少なくとも3.5、または少なくとも4である、請求項1から33のいずれか1つに記載の電極。

【請求項35】

前記多孔性の粒子(i)の D_{50} 粒子直径に対する前記カーボン粒子(ii)の D_{50} 粒子直径の比が、25以下、20以下、15以下、または10以下である、請求項1から34のいずれか1つに記載の電極。

【請求項36】

前記活性層が、30%以下、好ましくは25%以下、およびより好ましくは20%以下の粒子間多孔性を有する、請求項1から35のいずれか1つに記載の電極。

【請求項37】

前記活性層が、少なくとも2%、好ましくは少なくとも5%、より好ましくは少なくとも10%の粒子間多孔性を有する、請求項1から36のいずれか1つに記載の電極。

【請求項38】

前記活性層が $1\sim 2\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲で密度を有する、請求項1から37のいずれか1つに記載の電極。

【請求項39】

前記多孔性の粒子(i)が占める前記活性層の平均断面積の割合は、1~25%、好ましくは2~20%、より好ましくは5~20%、および最も好ましくは5~15%の範囲である、請求項1から38のいずれか1つに記載の電極。

【請求項40】

前記カーボン粒子(ii)が占める前記活性層の平均断面積の割合は、40~85%、好ましくは45~85%、より好ましくは45~80%、および最も好ましくは45~75%の範囲である、請求項1から39のいずれか1つに記載の電極。

【請求項41】

前記活性層の内部粒子ポアが占める前記活性層の平均断面積の割合は、2~30%、好ましくは2~25%、より好ましくは5~25%、より好ましくは10~25%、および最も好ましくは10~20%の範囲である、請求項1から40のいずれか1つに記載の電極。

【請求項42】

前記活性層が、前記活性層の総重量に基づいて、好ましくは0.5~20wt%、より好ましくは1~15wt%、および最も好ましくは2~10wt%の量のバインダーを含む、請求項1から41のいずれか1つに記載の電極。

【請求項43】

前記活性層が、前記活性層の総重量に基づいて、好ましくは合計で0.5~20wt%、より好ましくは1~15wt%、および最も好ましくは2~10wt%の1以上の導電性添加物を含む、請求項1から42のいずれか1つに記載の電極。

【請求項44】

前記活性層が、 $15\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ 、好ましくは $15\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 、好ましくは $15\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 、好ましくは $15\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ の範囲で厚さを有する、請求項1から43のいずれか1つに記載の電極。

【請求項45】

電極組成物であって、

シリコン、ゲルマニウム、スズ、およびこれらの混合物から選択される電気活性材料を含む複数の多孔性の粒子であって、 $0.5\sim 18\mu\text{m}$ の範囲で D_{50} 粒子直径を有し、30~90%の範囲で粒子内部多孔性を有する複数の多孔性の粒子(i)と、

グラファイト、ソフトカーボン、およびハードカーボンから選択される複数のカーボン粒子であって、 $1\sim 50\mu\text{m}$ の範囲で D_{50} 粒子直径を有する複数のカーボン粒子(ii)とを備え、

前記電極組成物の固形物量に基づいて、前記カーボン粒子(ii)の重量で少なくとも50%含み、前記多孔性の粒子(i)の D_{50} 粒子直径に対する、前記カーボン粒子(ii)の D_{50} 粒子直径の比が1.5~30の範囲である電極組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 4 6】

前記多孔性の粒子 (i) が、請求項 2 から請求項 2 4 のいずれか 1 つに記載のものである、請求項 4 5 に記載の電極組成物。

【請求項 4 7】

前記カーボン粒子 (i i) が、請求項 2 5 から請求項 2 9 のいずれか 1 つに記載のものである、請求項 4 5 または請求項 4 6 に記載の電極組成物。

【請求項 4 8】

前記電極組成物の固形物量に基づいて、60～95wt%、好ましくは70～95wt%、および最も好ましくは80～95wt%の前記カーボン粒子 (i i) を含む、請求項 4 5 から 4 7 のいずれか 1 つに記載の電極組成物。

10

【請求項 4 9】

前記電極組成物の固形物量に基づいて、少なくとも1wt%、少なくとも5wt%、または少なくとも8wt%の前記多孔性の粒子 (i) を含む、請求項 4 5 から 4 8 のいずれか 1 つに記載の電極組成物。

【請求項 5 0】

前記電極組成物の固形物量に基づいて、30wt%以下、25wt%以下、20wt%以下、または15wt%以下の前記多孔性の粒子 (i) を含む、請求項 4 5 から 4 9 のいずれか 1 つに記載の電極組成物。

【請求項 5 1】

前記多孔性の粒子 (i) のD₅₀粒子直径に対する、前記カーボン粒子 (i i) のD₅₀粒子直径の比が、少なくとも2、少なくとも2.5、少なくとも3、少なくとも3.5、または少なくとも4である、請求項 4 5 から 5 0 のいずれか 1 つに記載の電極組成物。

20

【請求項 5 2】

前記多孔性の粒子 (i) のD₅₀粒子直径に対する、前記カーボン粒子 (i i) のD₅₀粒子直径の比が、25以下、20以下、15以下、または10以下である、請求項 4 5 から 5 1 のいずれか 1 つに記載の電極組成物。

【請求項 5 3】

前記電極組成物の固形物量に基づいて、好ましくは0.5～20wt%、より好ましくは1～15wt%、および最も好ましくは2～10wt%の量でバインダーを含む、請求項 4 5 から 5 2 のいずれか 1 つに記載の電極組成物。

30

【請求項 5 4】

前記電極組成物の固形物量に基づいて、好ましくは合計で0.5～20wt%、より好ましくは1～15wt%、および最も好ましくは2～10wt%の1以上の導電性添加物を含む、請求項 4 5 から 5 3 のいずれか 1 つに記載の電極組成物。

【請求項 5 5】

スラリーの形態で、溶剤をさらに含む、請求項 4 5 から 5 4 のいずれか 1 つに記載の電極組成物。

【請求項 5 6】

電極を調製する方法であって、

(i) 請求項 5 5 に記載される電極組成物を含むスラリーを調製し、

40

(i i) 電流コレクタの表面に前記スラリーを鑄造し、

(i i i) 前記電流コレクタと電氣的に接触する活性層を形成するために溶剤を除去する、方法。

【請求項 5 7】

電極を調製する方法であって、

(i) 請求項 5 5 に記載される電極組成物を含むスラリーを調製し、

(i i) 前記スラリーを鑄型で鑄造し、

(i i i) 前記電極組成物を含む独立型フィルムまたはマットを形成するために溶剤を除去し、

(i v) 電流コレクタと電氣的に接触する活性層を形成するために、前記電流コレクタ

50

に、工程 (i i i) 由来の前記独立型フィルムまたはマットを取りつける、方法。

【請求項 58】

1~2g/cm³の範囲の活性層密度を得るために、前記活性層を密集化させる工程をさらに有する、請求項 56 または 57 に記載の方法。

【請求項 59】

(i) アノードであって、請求項 1 から 44 のいずれか 1 つに記載の電極を含むアノードと、

(i i) 金属イオンを放出し、再吸収することが可能なカソード活物質を含むカソードと、

(i i i) 前記アノードと前記カソードとの間の電解物とを備える、再充電可能な金属イオンバッテリー。

10

【請求項 60】

請求項 45 から 55 のいずれか 1 つに記載の電極組成物のアノード活物質としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、概して、金属イオンバッテリー用の電極組成物に関し、より具体的には、カーボン粒子および少なくとも 1 つの他の粒子状電気活性材料を含む、ハイブリッド電極組成物に関する。また、電極組成物を含む電極、電極を含む金属イオンバッテリー、および電極を製造する方法を提供する。

20

【背景技術】

【0002】

再充電可能な金属イオンバッテリーは、携帯電話およびラップトップコンピューターのような携帯電子機器で広く使用され、電気またはハイブリッドカーにおける適用の増加がみられる。再充電可能な金属イオンバッテリーは、概して、アノード層、カソード層、アノードとカソード層間の金属イオンを運送するための電解物、およびアノードとカソードの間に配置される電気絶縁性の多孔性のセパレーターを含む。カソードは、典型的には、金属酸化物系複合材を含む金属イオンの層を備える金属製電流コレクタを含み、アノードは、典型的には、バッテリーの充電および放電中に金属イオンを導入し、かつ放出することが可能な材料として、本明細書で定義される電気活性材料の層を備える金属製電流コレクタを含む。

30

【0003】

不確かになることを回避するために、用語「カソード」および「アノード」は、バッテリーが、カソードが陽極であり、アノードが陰極であるように、負荷にかかって配置されるという意味で、本明細書で使用される。金属イオンバッテリーが充電される場合、金属イオンは、金属イオンを含むカソード層から、電解物を介してアノードへと運送され、アノード材料内に導入される。用語「バッテリー」は、1つのアノードと1つのカソードを含む装置並びに複数のアノードおよび／または複数のカソードを含む装置の両方を指すために本明細書で使用される。

40

【0004】

再充電可能な金属イオンバッテリーの重量的および／または容積的の性能を向上させることに関心がある。リチウムイオンバッテリーの使用は、既に、他のバッテリー技術と比較した場合に実質的な改善をすでに提供しているが、さらなる開発の余地が残る。これまでに、市販の金属イオンバッテリーは、すでに、アノード活物質として、グラファイトの使用を制限してきた。グラファイトアノードが充電される場合、実験式Li_xC₆（ここで、xは0より大きく1以下である。）で材料を形成するために、グラファイト層の間にリチウムを入れる。その結果、グラファイトは、リチウムイオンバッテリーで372mAh/gの最大理論的生産能力、いくぶん低い実際の生産能力（約320~360mAh/g）を有する。シリコン、スズ、およびゲルマニウムのような他の材料は、グラファイトよりも有意に高い性能でリチ

50

ウムに介入する性能があるが、多数の充電／放電サイクルにわたって十分な性能を維持することにおける困難性に起因して、広範囲に及ぶ市販の使用はまだみられない。

【0005】

シリコンは、とりわけ、リチウムは非常に高い性能を有することから、重量的および容積的な高い性能を有する再充電可能な金属イオンバッテリーを製造するための、グラファイトに代わる可能性として増加する注目を引きつけている（例えば、Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, Winter, M. et al. in Adv. Mater. 1998, 10, No. 10参照。）。室温では、シリコンは、 $(\text{Li}_{15}\text{Si}_4)$ ベースで約3,600mAh/gのリチウムイオンバッテリーでの理論的生産能力を有する。しかしながら、電気活性材料としてのその使用は、充電と放電の大きな容積変化により複雑になる。バルクのシリコン（つまり、シリコンの合金）へのリチウム導入は、シリコン材料の容積の大きな増加を導き、シリコンがその最大容積に対してリチウム化される場合、最大で、もとの容積の400%となり、繰り返される充電－放電サイクルがシリコン材料における著しい機械的歪みを生じさせ、シリコンアノード材料の破碎および離層をもたらす。アノード材料と電流コレクタ間の電氣的接触のロス、その後の充電－放電サイクルにおける著しい容量のロスをもたらす。

10

【0006】

電気活性材料としてのゲルマニウムの使用は、同様の問題に関連する。ゲルマニウムは、リチウムイオンバッテリーで、1625mAh/gの最大理論的生産能力を有する。しかしながら、バルクのゲルマニウムへのリチウムの導入は、ゲルマニウムがその最大容積に対してリチウム化される場合、最大で370%の容積の変化をもたらす。シリコンと同様に、ゲルマニウム材料での機械的歪みは、アノード材料の破碎および離層、並びに性能のロスをもたらす。

20

【0007】

スズおよびアルミニウムは、グラファイトよりも著しく高い容積的かつ重量的性能で金属イオンを間に介入することができる電気活性材料のさらなる例であるが、複数回の充電および放電サイクルにわたる電気活性材料の膨張と収縮に起因する容量のロスにも関連する。

【0008】

多くのアプローチが、シリコン含有アノードを充電する場合に見られる容積の変化に関連する問題を解決するために提案されてきた。これらは、概して、バルクのシリコンよりも容積変化により耐えられるシリコン構造に関する。例えば、Oharaら（Journal of Power Sources 136 (2004) 303-306）は、薄フィルムとしてニッケル箔電流コレクタでのシリコンの蒸発およびリチウムイオンバッテリーのアノードとしてこの構造の使用を記載している。このアプローチは優れた容量維持率が得られるが、薄フィルム構造は、単位面積あたりの有用な容量が得られず、あらゆる改善が、フィルム厚さが増加した場合に排除される。WO 2007/083155は、改善された容量維持率が、高いアスペクト比、すなわち、粒子の寸法の最小値に対する寸法の最大値の比を有するシリコン粒子の使用を通じて得られることを記載している。100:1またはそれ以上の高いアスペクト比は、粒子の物理的な完全性を損なうことなく、充電および放電中の大きな容量の変化に適応することを促進すると考えられる。

30

40

【0009】

他のアプローチは、リチウムがシリコンの間に入る場合に生じる膨張時の破碎が生じないようなサブミクロンスケールのシリコン構造の使用に関する。例えば、US 6,334,939およびUS 6,514,395は、リチウムイオン二次電池で、アノード材料として使用するためのシリコン系ナノ構造を記載する。このようなナノ構造は、500 nm～10 μmの範囲の長さおよび1～50nmの範囲の直径を有するケージ様球形粒子およびロッドまたはワイヤを含む。

【0010】

また、シリコン構造は、膨張率のためのバッファゾーン（緩衝領域）を提供するためにボイドスペース（空所）を含むように配置されることとしてもよい。例えば、US8,597,

50

831は、インターセクション（交差部）を提供して互いに交差する細長いシリコン構造および多孔性の構造を含む電極を記載し、W02012/175998は、例えば、化学エッチングによりまたはスパッタリング法により形成される粒子のコアから延びる複数のシリコン含有支柱を含む粒子を記載する。

【0011】

また、多孔性のシリコン粒子は、リチウムイオンバッテリーで使用するために研究されてきた。これらの粒子を調製するコストが、シリコン線維、リボン、または柱状化粒子のような魅力的なシリコン構造を製造するコストを一般的に下回るため、多孔性のシリコン粒子は、金属イオンバッテリーで使用するための魅力的な候補である。例えば、US2009/0186267は、リチウムイオンバッテリー用のアノード材料であって、導電性マトリックスで分散された多孔性のシリコン粒子を含むアノード材料を記載する。多孔性のシリコン粒子は、1~10 μm の範囲の直径、1~100nmの範囲のボア直径、140~250 m^2/g の範囲のBET表面積、および1~20nmの範囲の結晶子サイズを有する。多孔性のシリコン粒子は、カーボンブラックのような伝導性材料およびPVDFのようなバインダーと混合されて、電極を提供するために電流コレクタに適用される電極材料を形成する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

これまでの努力にもかかわらず、シリコン電気活性材料の寿命性能は、高い装填量のシリコンを含む電極が市販可能と考える前に、著しく向上させる必要がある。したがって、アノード電気活性材料が主としてまたは完全にシリコンであるバッテリーを商品化するという長期の目的が残る一方、バッテリー製造の最も目下の課題は、グラファイトアノードの容量を補うために、少量のシリコンを用いる方法を見極めることである。現時点での注目は、したがって、グラファイトアノードからシリコンアノードへの大規模な移行よりも「ハイブリッド」電極の使用により、現在の金属イオンバッテリー技術に対して段階的な改善を得ることである。

【0013】

ハイブリッド電極の開発は、特有の挑戦が存在する。あらゆる追加の電気活性材料は、従来、金属イオンバッテリーで使用する、カーボン粒子形態と適合する形態で提供される必要がある。例えば、カーボン粒子のマトリックスにより、追加の電気活性材料を分散することが可能になるはずであり、追加の電気活性材料の粒子は、カーボン粒子およびその後の電極層の形成での調合、例えば、スラリー混合、堆積、圧縮、乾燥、およびカレンダーリングを介する工程に耐えるための十分な構造的な完全性を有するはずである。また、グラファイトと他の電気活性材料のメタレーション特性との相違は、ハイブリッドアノードを開発する場合に、考慮される必要がある。グラファイトが電気活性材料の少なくとも50wt%を構成するグラファイト含有ハイブリッドアノードのリチウム化では、シリコン含有電気活性材料が、すべての電気活性材料から容量の恩恵を受けるためにその最大の容量へとリチウム化するか、またはリチウム化に近づく必要がある。非ハイブリッドシリコン電極では、シリコン材料が、概して、充電および放電中に、その最大の重量的容量の約25~60%に制限されて、シリコン材料自体並びに他の電極および電池に（活物質の膨張および収縮由来の）過剰な機械的負荷がかかるのを避け、かつ電池のフル充電での最適な全容積性能をも維持するのに対して、このオプションはハイブリッド電極では利用できない。その結果、電気活性材料は、繰り返される充電および放電サイクルによる、非常に高いレベルの機械的負荷に耐えられなければならない。高いストレスに耐えることはもちろん、電極の全膨張率は、他の構成でストレスを受けることなく、電池／バッテリー内に収容される必要がある。したがって、電極被覆厚さが過剰に増加することなく、膨張率が管理されるように構造化された追加の電気活性材料についての必要性がある。

【0014】

US7,479,351は、微結晶性のシリコンを含み、0.2~50 μm の範囲の粒子直径を有する多孔性のシリコン含有粒子を記載する。粒子は、Al、B、P、Ge、Sn、Pb、Ni、Co、Mn、Mo、

10

20

30

40

50

Cr、V、Cu、Fe、W、Ti、Zn、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される元素Xを有するシリコンを合金にし、その後、化学的処理により元素Xを除去することにより得られる。US 7,479,351は、多孔性のシリコン含有粒子が、複合物電極を形成するために、グラファイトと組み合わせて使用されてもよいことを記載する。しかしながら、US7,479,351の実施例は、非多孔性のシリコンと比較して改善された性能が得られ、グラファイトの使用が導電性添加物として微量でのみ記載され、実施例がアノードのシリコン構成のリチウム化のみを記載することを示す。

【0015】

US8,526,166は、2種類の活物質粒子を含むハイブリッドアノード活物質を含むリチウムイオン蓄電器を記載する。第1の活物質粒子は、グラファイト粒子のような活性化カーボン粒子から選択され、第2の活物質粒子は、シリコン酸化物を含み、10~100nmの粒子サイズを有する。US8,526,166によれば、ナノスケールシリコン酸化物粒子は、ミクロスケール粒子と比較した場合に、充電および放電時の容量の変化により耐性があり、理論的生産能力のさらなる上昇を提供する。しかしながら、ナノスケール粒子は、調製および取り扱いが難しいため、市販スケールの適用に特に適していない。例えば、ナノスケール粒子は、アノード材料マトリックス内で粒子の有用な分散を得ることを難しくさせ、凝集体を形成する傾向がある。また、ナノスケール粒子の凝集体の形成は、繰り返される充電-放電サイクルでの許容できない容量ロスをもたらす。

【0016】

US2004/0214085は、陰極アノード活物質は、多孔性のシリコン粒子の集合体を含む再充電可能なリチウムバッテリーであって、多孔性の粒子が1nm~10μmの間の平均直径を有する複数のボイド（空間）で形成され、集合体は、1μm~100μmの間の平均粒子サイズを有することを記載する。US2004/0214085の実施例は、グラファイトに言及しているが、伝導性材料として少量のみである。アノード活物質としてのグラファイトの使用は記載されていない。

【0017】

US2006/0251561は、HFおよびHNO₃の溶液を用いて、約1μm~約4μmの範囲の初期粒子サイズを有する冶金級シリコン粒子のステインエッチングにより調製された「ナノスポンジ」粒子を記載する。得られたナノスポンジ粒子は、ナノ結晶領域間に配置される、2.0nm~8.0nmの平均直径を有するポアを有する、ナノ結晶領域を含むといわれる。

【0018】

グラファイトおよび追加の電気活性材料の特性が、これらの構成間で最適な適合性およびこれによる最適な電池性能を提供するように制御される、グラファイトおよび少なくとも1つの追加の電気活性材料を含むハイブリッド電極を明らかにすることの必要性が当該技術分野において残る。特に、追加の電気活性材料の構造が、破碎がなく最小の外側への膨張率で、その最大の容量に対して、電気活性材料が繰り返シリチウム化されるように制御され、一方、内部の粒子への電解物の優れたアクセスを可能にする、グラファイトおよび少なくとも1つの追加の電気活性材料を含む電極を明らかにすることの必要性がある。

【課題を解決するための手段】

【0019】

第1の態様では、本発明は、金属イオンバッテリー用電極であって、前記電極は、電流コレクタと電氣的に接触する活性層を備え、前記活性層は、シリコン、ゲルマニウム、スズ、アルミニウム、およびこれらの混合物から選択される電気活性材料を含む複数の多孔性の粒子であって、0.5~18μmの範囲でD₅₀粒子直径を有し、30~90%の範囲で粒子内部多孔性を有する複数の多孔性の粒子(i)と、グラファイト、ソフトカーボン、およびハードカーボンの1以上から選択される複数のカーボン粒子であって、1~50μmの範囲でD₅₀粒子直径を有する複数のカーボン粒子(ii)とを備え、

前記活性層は、前記カーボン粒子(ii)の重量で少なくとも50%含み、前記多孔性の粒子(i)のD₅₀粒子直径に対する、前記カーボン粒子(ii)のD₅₀粒子直径の比が1.5~30の範囲である電極を提供する。

【0020】

本発明のハイブリッド電極は、特に、金属イオンバッテリーにおける使用のための有利な特性を有することが発見された。多孔性の粒子（i）とカーボン粒子（ii）のサイズ比を制御することにより、多孔性の粒子（i）は、カーボン粒子（ii）間のボイドスペースに有利に配置される。よって、本発明は、活性層の容積のあらゆる増加を最小限にしながら、従来のカーボン粒子のみを含む活性層と比較して、活性層の容量の増加を提供する。また、多孔性の粒子（i）の多孔性は、粒子構造内のボイドまたはスペースにより収容される、金属イオンの導入時の少なくともいくぶんかの電気活性材料の膨張を許容する範囲内で制御され、これにより、電極の活性層の変形および離層並びに／または多孔性の粒子の破碎を導く、多孔性の粒子（i）の過剰な外側への膨張を避ける。例えば、完全にリチウム化した時の、本明細書に定義される多孔性の粒子（i）の外側への容積膨張率は、同じ容積の固体粒子がその全容量に対してリチウム化した時に観察される膨張率の、典型的には、80%以下、例えば、50%以下、25%以下である。同時に、多孔性の粒子（i）の多孔性は、多孔性の粒子の容積の容量が有用な限界を下回っており、それほど高くはない。さらに、本明細書で述べる範囲内の多孔性の粒子（i）の多孔性を維持することにより、特に、当該技術分野における従来型のように、密度の高い均一な層を産生するために電極層がカレンダーにかけられる場合に、多孔性の粒子が構造的な完全性を失うことなく、電極活性層への組み込みおよび製造をしのぐために十分に強固であることが見出された。さらに、発明者らは、多孔性の粒子のサイズが、スラリーで凝集することなく、容易に粒子が分散されることを可能にし、カーボン粒子をさらに含む電極材料へのそれらの組み込みを促進することを明らかにした。多孔性の粒子の不均等分布は、活性層の不均等な充電および膨張を導き、活性層の劣化を導くため、多孔性の粒子の効果的な分散は必須である。

10

20

【0021】

シリコン、ゲルマニウム、スズ、およびアルミニウムは、例えば、多孔性の粒子の表面の天然の酸化物層の存在に起因する、それらの酸化物と組み合わせて、多孔性の粒子（i）内に存在することとしてもよい。本明細書で使用されるように、シリコン、ゲルマニウム、スズ、およびアルミニウムへの言及は、シリコン、ゲルマニウム、スズ、およびアルミニウムの酸化物を含むことが理解される。好ましくは、酸化物は、シリコン、ゲルマニウム、スズ、およびアルミニウム、並びにこれらの酸化物の総量に基づいて、30wt%以下、より好ましくは25wt%以下、より好ましくは20wt%以下、より好ましくは15wt%以下、より好ましくは10wt%以下、より好ましくは5wt%以下、例えば、4wt%以下、3wt%以下、2wt%または1wt%以下の量で存在する。

30

【0022】

多孔性の粒子（i）は、好ましくは少なくとも60wt%、より好ましくは少なくとも70wt%、より好ましくは少なくとも75wt%、より好ましくは少なくとも80wt%、および最も好ましくは少なくとも85wt%の電気活性材料を含む。例えば、多孔性の粒子（i）は、少なくとも90wt%、少なくとも95wt%、少なくとも98wt%、または少なくとも99wt%の電気活性材料を含む。

【0023】

好ましい電気活性材料は、シリコンおよびスズである。したがって、多孔性の粒子（i）は、好ましくは少なくとも60wt%、より好ましくは少なくとも70wt%、より好ましくは少なくとも75wt%、より好ましくは少なくとも80wt%、および最も好ましくは少なくとも85wt%のシリコンまたはスズを含む。例えば、多孔性の粒子（i）は、少なくとも90wt%、少なくとも95wt%、少なくとも98wt%、または少なくとも99wt%のシリコンまたはスズを含む。

40

【0024】

特に好ましい電気活性材料はシリコンである。したがって、多孔性の粒子（i）は、好ましくは少なくとも60wt%、より好ましくは少なくとも70wt%、より好ましくは少なくとも75wt%、より好ましくは少なくとも80wt%、および最も好ましくは少なくとも85wt%の

50

シリコンを含む。例えば、多孔性の粒子 (i) は、少なくとも90wt%、少なくとも95wt%、少なくとも98wt%、または少なくとも99wt%のシリコンを含むこととしてもよい。

【0025】

多孔性の粒子 (i) は、任意に、微量のアルミニウムおよび／またはゲルマニウムと組み合わせて、シリコンまたはスズを含むこととしてもよい。例えば、多孔性の粒子 (i) は、少なくとも60wt%のシリコンまたはスズ並びに最大で40wt%のアルミニウムおよび／またはゲルマニウム、より好ましくは少なくとも70wt%のシリコンまたはスズ並びに最大で30wt%のアルミニウムおよび／またはゲルマニウム、より好ましくは少なくとも75wt%のシリコンまたはスズ並びに最大で25wt%のアルミニウムおよび／またはゲルマニウム、より好ましくは少なくとも80wt%のシリコンまたはスズ並びに最大で20wt%のアルミニウムおよび／またはゲルマニウム、より好ましくは少なくとも85wt%のシリコンまたはスズ並びに最大で15wt%のアルミニウムおよび／またはゲルマニウム、より好ましくは少なくとも90wt%のシリコンまたはスズ並びに最大で10wt%のアルミニウムおよび／またはゲルマニウム、および最も好ましくは少なくとも95wt%のシリコンまたはスズ並びに最大で5wt%のアルミニウムおよび／またはゲルマニウムを含むこととしてもよい。

【0026】

任意に、多孔性の粒子 (i) は、少なくとも0.01wt%のアルミニウムおよび／またはゲルマニウム、少なくとも0.1wt%のアルミニウムおよび／またはゲルマニウム、少なくとも0.5wt%のアルミニウムおよび／またはゲルマニウム、少なくとも1wt%のアルミニウム、少なくとも2wt%のアルミニウムおよび／またはゲルマニウム、または少なくとも3wt%のアルミニウムおよび／またはゲルマニウムを含むこととしてもよい。

【0027】

多孔性の粒子 (i) は、任意に、シリコン、ゲルマニウム、スズまたは、アルミニウム以外の微量の1以上の追加の元素を含むこととしてもよい。例えば、多孔性の粒子 (i) は、Sb、Cu、Mg、Zn、Mn、Cr、Co、Mo、Ni、Be、Zr、Fe、Na、Sr、P、Ru、Ag、Au、およびこれらの酸化物から選択される1以上の追加の元素を微量に含むこととしてもよい。好ましくは、1以上の追加の元素は、存在する場合には、Ni、Ag、およびCuの1以上から選択される。1以上の追加の元素は、任意に、粒子状材料の総重量に基づいて、合計で、40wt%以下、より好ましくは30wt%以下、より好ましくは25wt%以下、より好ましくは20wt%以下、より好ましくは15wt%以下、より好ましくは10wt%以下、および最も好ましくは5wt%以下存在することとしてもよい。任意に、1以上の追加の元素は、粒子状材料の総重量に基づいて、合計で、少なくとも0.01wt%、少なくとも0.05wt%、少なくとも0.1wt%、少なくとも0.2wt%、少なくとも0.5wt%、少なくとも1wt%、少なくとも2wt%、または少なくとも3wt%存在することとしてもよい。

【0028】

多孔性の粒子 (i) は、0.5 μm ～18 μm の範囲の D_{50} 粒子直径を有する。好ましくは、多孔性の粒子 (i) の D_{50} 粒子直径は、少なくとも0.8 μm 、少なくとも1 μm 、少なくとも1.5 μm 、少なくとも2 μm 、少なくとも2.5 μm 、または少なくとも3 μm である。好ましくは、多孔性の粒子 (i) の D_{50} 粒子直径は、15 μm 以下、12 μm 以下、10 μm 以下、8 μm 以下、7 μm 以下、6.5 μm 以下、6 μm 以下、5.5 μm 以下、5 μm 以下、4.5 μm 以下、4 μm 以下、または3.5 μm 以下である。例えば、多孔性の粒子 (i) は、1 μm ～15 μm 、1 μm ～12 μm 、1 μm ～10 μm 、または1 μm ～7 μm の範囲で D_{50} 粒子直径を有することとしてもよい。

【0029】

多孔性の粒子 (i) の D_{10} 粒子直径は、好ましくは少なくとも0.1 μm 、少なくとも0.2 μm 、少なくとも0.3 μm 、少なくとも0.4 μm 、少なくとも0.5 μm 、少なくとも0.6 μm 、少なくとも0.8 μm 、少なくとも1 μm 、少なくとも2 μm 、または少なくとも3 μm である。少なくとも0.5 μm の D_{10} 粒子直径を有する多孔性の粒子 (i) は、とりわけ、サブミクロンサイズの粒子の望ましくない凝集の可能性があることから、低減することが好ましく、スラリー中の粒子状材料の分散性の向上をもたらす。

【0030】

10

20

30

40

50

多孔性の粒子 (i) の D_{50} 粒子直径が少なくとも $1\mu\text{m}$ である場合、 D_{10} 粒子直径は好ましくは少なくとも $0.5\mu\text{m}$ 、より好ましくは少なくとも $1\mu\text{m}$ である。多孔性の粒子 (i) の D_{50} 粒子直径が少なくとも $1.5\mu\text{m}$ である場合、 D_{10} 粒子直径は好ましくは少なくとも $0.8\mu\text{m}$ 、より好ましくは少なくとも $1\mu\text{m}$ である。多孔性の粒子 (i) の D_{50} 粒子直径が少なくとも $2\mu\text{m}$ である場合、 D_{10} 粒子直径は好ましくは少なくとも $1\mu\text{m}$ 、さらにより好ましくは少なくとも $1.5\mu\text{m}$ である。

【0031】

多孔性の粒子 (i) の D_{90} 粒子直径は、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、 $20\mu\text{m}$ 以下、 $15\mu\text{m}$ 以下、 $12\mu\text{m}$ 以下、 $10\mu\text{m}$ 以下、または $8\mu\text{m}$ 以下である。

【0032】

多孔性の粒子 (i) の D_{50} 粒子直径が $12\mu\text{m}$ 以下である場合、 D_{90} 粒子直径は好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下である。多孔性の粒子 (i) の D_{50} 粒子直径が $10\mu\text{m}$ 以下である場合、 D_{90} 粒子直径は好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $12\mu\text{m}$ 以下である。多孔性の粒子 (i) の D_{50} 粒子直径が $6\mu\text{m}$ 以下である場合、 D_{90} 粒子直径は好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下である。多孔性の粒子 (i) の D_{50} 粒子直径が $5\mu\text{m}$ 以下である場合、 D_{90} 粒子直径は好ましくは $7.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $7\mu\text{m}$ 以下である。多孔性の粒子 (i) の D_{50} 粒子直径が $4\mu\text{m}$ 以下である場合、 D_{90} 粒子直径は好ましくは $6\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5.5\mu\text{m}$ 以下である。

【0033】

多孔性の粒子 (i) の D_{99} 粒子直径は、好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下、 $30\mu\text{m}$ 以下、 $25\mu\text{m}$ 以下、 $20\mu\text{m}$ 以下、 $15\mu\text{m}$ 以下、または $12\mu\text{m}$ 以下である。

【0034】

多孔性の粒子 (i) の D_{50} 粒子直径が $12\mu\text{m}$ 以下である場合、 D_{99} 粒子直径は好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。多孔性の粒子 (i) の D_{50} 粒子直径が $10\mu\text{m}$ 以下である場合、 D_{99} 粒子直径は好ましくは $25\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下である。多孔性の粒子 (i) の D_{50} 粒子直径が $6\mu\text{m}$ 以下である場合、 D_{99} 粒子直径は好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $12\mu\text{m}$ 以下である。多孔性の粒子 (i) の D_{50} 粒子直径が $5\mu\text{m}$ 以下である場合、 D_{99} 粒子直径は好ましくは $12\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $9\mu\text{m}$ 以下である。

【0035】

好ましくは、多孔性の粒子 (i) は、狭いサイズ分布スパンを有する。例えば、粒子サイズ分布スパン ($(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ で定義される) は、好ましくは5以下、4以下、3以下、2以下、または1.5以下である。狭いサイズ分布スパンを維持することにより、電極の使用について最も好適になるように、発明者により発見されたサイズ範囲における粒子の濃度が最大化される。

【0036】

不確かになることを回避するために、本明細書で使用される用語「粒子直径」は、球相当径 (esd)、すなわち、所与の粒子として同じ体積を有する球体の直径を指し、粒子の体積は、内部粒子ポアの体積を含むことが理解される。本明細書で使用される用語「 D_{50} 」および「 D_{50} 粒子直径」は、体積に基づくメジアン粒径、すなわち、体積で50%の粒子の個体群がみられる直径を指す。本明細書で使用される用語「 D_{10} 」および「 D_{10} 粒子直径」は、10番目の百分位数の体積に基づくメジアン粒径、すなわち、体積で10%の粒子の個体群がみられる直径を指す。本明細書で使用される用語「 D_{90} 」および「 D_{90} 粒子直径」は、90番目の百分位数の体積に基づくメジアン粒径、すなわち、体積で90%の粒子の個体群がみられる直径を指す。本明細書で使用される用語「 D_{99} 」および「 D_{99} 粒子直径」は、99番目の百分位数の体積に基づくメジアン粒径、すなわち、体積で99%の粒子の個体群がみられる直径を指す。

【0037】

粒子直径および粒子サイズ分布は、慣例のレーザ回折技術により測定することができる。レーザ回折は、粒子が、粒子のサイズにより変化する角度で光を散乱させる原理により、粒子の収集は、粒子サイズ分布に対して相互に関連し得る、強度および角度により定義

10

20

30

40

50

される、散乱した光のパターンを産生するであろう。粒子サイズ分布の迅速で正確な測定のための複数のレーザ回折機器が市販されている。特に明記しない限り、本明細書で特定されるまたは報告される粒子サイズ分布測定は、マルバーン計器 (Malvern Instruments) 製の従来のマルバーンマスターサイザ (Malvern Mastersizer) 2000粒子サイズアナライザにより測定される。マルバーンマスターサイザ2000粒子サイズアナライザは、水溶液に懸濁された関心物の粒子を含む透明な電池によりヘリウム - ネオンガスレーザビームを発することにより操作する。粒子を打ち付ける光線は、粒子サイズの反比例する角度により散乱させ、光検出器アレイは、いくつかの所定の角度で光の強度を測定し、異なる角度で測定された強度は、粒子サイズ分布を測定するために、標準的な理論上の原理を用いるコンピューターにより処理される。本明細書で報告されるレーザ回折値は、蒸溜水中の粒子の湿式分散を用いて得られる。粒子屈折率は3.50とし、分散指数は1.330とする。粒子サイズ分布は、ミー散乱モデルを用いて算出される。

10

【0038】

多孔性の粒子 (i) の平均アスペクト比は、好ましくは3:1以下、より好ましくは2.5:1以下、より好ましくは2:1以下、より好ましくは1.8:1以下、より好ましくは1.6:1以下、より好ましくは1.4:1以下および最も好ましくは1.2:1以下である。本明細書で使用される用語「アスペクト比」は、二次元の粒子投影の最も短い寸法に対する最も長い寸法の比を指す。用語「平均アスペクト比」は、粒子の個体群における個々の粒子のアスペクト比についての数で加重をかけた平均粒径を指す。

【0039】

20

多孔性の粒子 (i) は、好ましくは球状の形状である。本明細書に定義される球状粒子は、球形および楕円体の粒子を含むこととしてもよく、多孔性の粒子 (i) の形態は、多孔性の粒子の平均真球度およびアスペクト比の両方を参照することにより適切に定義されることとしてもよい。球状粒子は、特に、凝集体を形成することなくスラリーにおける分散に十分適していることが見出され、電極層におけるカーボン粒子間のボイドスペース (すき間) に容易に配置される。対象の真球度は、従来、対象の表面積に対する球体の表面積の比として定義され、対象および球体は同じ体積を有する。しかしながら、実際問題として、ミクロンスケールの個々の粒子の表面積および体積を測定することは難しい。しかしながら、走査型電子顕微鏡 (SEM) およびデジタルカメラが粒子により投影される影を記録するために使用される動画像解析により、高い精度でミクロンスケール粒子の二次元の投影を得ることができる。本明細書で使用される用語「真球度」は、円の面積に対する粒子投影の面積の比として理解され、粒子投影および円は、同じ円周の長さを有する。したがって、個々の粒子について、真球度Sは以下のように定義される。

30

【0040】

【数1】

$$S = \frac{4 \cdot \pi \cdot A_m}{(C_m)^2}$$

40

【0041】

ここで、 A_m は、粒子投影の測定された面積であり、 C_m は、粒子投影の測定された円周である。本明細書で使用される粒子の個体群の平均真球度 S_{av} は、以下のように定義される。

【0042】

【数2】

$$S_{av} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{4 \cdot \pi \cdot A_m}{(C_m)^2} \right]$$

50

【0043】

ここで、 n は、個体群における粒子の数を表す。

【0044】

本明細書で使用される、多孔性の粒子 (i) に適用される用語「球状」は、少なくとも0.70の平均真球度を有する材料を指すことが理解されるべきである。好ましくは、多孔性の粒子 (i) は、少なくとも0.85、より好ましくは少なくとも0.90、より好ましくは少なくとも0.92、より好ましくは少なくとも0.93、より好ましくは少なくとも0.94、より好ましくは少なくとも0.95、より好ましくは少なくとも0.96、より好ましくは少なくとも0.97、より好ましくは少なくとも0.98、および最も好ましくは少なくとも0.99の平均真球度を有する。

10

【0045】

二次元の粒子投影の円周および面積は、完全な球状ではないあらゆる粒子の場合における、粒子の向きに左右されることが理解される。しかしながら、粒子の向きの影響は、ランダムな向きを有する複数の粒子から得られる平均値として真球度およびアスペクト比をレポートすることにより、相殺されることとしてもよい。

【0046】

多くのSEMおよび動画像解析機器は市販のものであり、粒子状材料の真球度およびアスペクト比を迅速にかつ正確に測定することを可能にする。特に明記しない限り、本明細書で報告されるまたは特定される真球度の値は、Retsch Technology GmbHのCamSizer XT粒子アナライザにより測定される。CamSizer XTは、100mg~100gのサンプルボリュームにおける、高い精度のサイズの分布と粒子状材料の形状を得ることができる動画像解析機器であり、平均真球度およびアスペクト比のような特性が機器により直接的に計算されることを可能にする。

20

【0047】

本明細書で使用される用語「多孔性の粒子」は、粒子構造内の複数のポア、ボイド、またはチャネルを含む粒子を指すものとして理解されるべきである。用語「多孔性の粒子」は、特に、直線的な、分岐した、または層状の細長い構造要素のランダムなまたは規則正しいネットワークを含む粒子を含み、相互に連絡するボイドスペースまたはチャネルは、直線的な、分岐した、または層状線維、チューブ、ワイヤ、柱、ロッド、リボン、プレート、壁（ウォール）、または薄片（フレーク）を適切に含む細長い構造要素、ネットワークの細長い構造要素の間に規定されることが理解されるべきである。好ましくは、多孔性の粒子 (i) は、実質的に多孔性の粒子のポアの体積の全てが、粒子の外からの流体に、例えば、ガスにまたは電解物に到達可能なように、実質的に開いている多孔性の構造を有する。実質的に開いている多孔性の構造により、多孔性の粒子のポアの体積のうち少なくとも90%、好ましくは少なくとも95%、好ましくは少なくとも98%、好ましくは少なくとも99%が粒子の外側からアクセス可能である。

30

【0048】

多孔性の粒子 (i) は、多孔性の粒子を構成する、特定のミクロ構造の構造要素またはアーキテクチャの構造要素により、いくつかの実施形態で区別される。好ましくは、多孔性の粒子 (i) は、針状、フレーク状、樹状、または珊瑚状として記載され得る、電気活性材料を含む相互に連絡する不規則な細長い構造要素のネットワークを含む。この粒子アーキテクチャは、好ましくは粒子の全体にわたるポアの実質的に均一な分布を有する、相互に連絡するポアのネットワークと関連する。

40

【0049】

粒子内部多孔性は、粒子の総体積に対する粒子内のポアの体積の比として本明細書に定義される。粒子間多孔性は、不連続の粒子間のポアの体積であり、個々の粒子のサイズおよび形態と、並びに活性層における粒子の充填密度との両方の機能である。

【0050】

多孔性の粒子の粒子内部多孔性は、好ましくは35~90%、およびより好ましくは40~90%の範囲である。

50

【0051】

多孔性の粒子（i）の粒子内部多孔性は、好ましくは少なくとも45%であり、少なくとも50%、少なくとも60%、または少なくとも70%であることとしてもよい。多孔性の粒子（i）の粒子内部多孔性は、好ましくは89%以下、より好ましくは88%以下、より好ましくは87%以下、より好ましくは86%以下、および最も好ましくは85%以下である。例えば、多孔性の粒子（i）の粒子内部多孔性は、80%以下、75%以下、70%以下、65%以下、60%以下、55%以下または50%以下であることとしてもよい。

【0052】

多孔性の粒子（i）は、出発材料由来の望ましくない構成の除去により、例えば、以下にさらに記載される合金の浸出により調製され、粒子内部多孔性は、浸出の前後に粒子の元素組成を測定し、除去された材料の体積を算出することにより、適切に測定され得る。

【0053】

より好ましくは、多孔性の粒子（i）の粒子内部多孔性が、水銀ポロシメトリーにより測定されることとしてもよい。水銀ポロシメトリーは、水銀に浸漬された材料のサンプルに対して変化させたレベルの圧力を適用することにより、材料の多孔性を特徴づける技術である。サンプルのポアへ水銀を侵入させるために必要とされる圧力は、ポアのサイズに反比例する。より具体的には、水銀ポロシメトリーは、小さなポアへの液体の浸透を支配する毛管現象の法則に基づく。この法則は、水銀のような非湿潤の液体の場合には、ウォッシュバーン（Washburn）の式： $D = (1/P) \cdot 4\gamma \cdot \cos\phi$ で表される。

ここで、Dはポアの直径であり、Pは適用された圧力であり、 γ は表面の張力であり、 ϕ は液体とサンプルとの間の接触角である。サンプルのポアに浸透する水銀の体積は、適用された圧力の機能として直接的に測定される。分析中に圧力が増加するため、ポアサイズは、各圧点について算出され、これらのポアを満たすために必要とされる水銀の対応する体積が計測される。圧力の範囲にわたって行われるこれらの測定は、サンプル材料についての、細孔径分布に対するポアの体積を付与する。ウォッシュバーン（Washburn）の式は、全てのポアが円柱状であることを推測する。実際の円柱状ポアが実際の材料とまれに遭遇するとしても、この推測が、ほとんどの材料についてのポア構造の十分に有用な提示を提供する。不確かになることを回避するために、本明細書でのポア直径への言及は、水銀ポロシメトリーにより測定された同等の円柱の寸法を指すことが理解されるべきである。本明細書で報告される水銀ポロシメトリーにより得られる値は、室温での、480 mN/mをとる表面張力 γ および水銀について140°をとる接触角 ϕ とともに、ASTM UOP574-11に従って得られる。水銀の密度は、室温で、13.5462g/cm³となるように採取される。

【0054】

多孔性の粒子のパウダーの形態におけるサンプルについて、サンプルの総ポア体積は、内部粒子および粒子間ポアの合計である。このことは、水銀ポロシメトリー分析における、粒子内部細孔径分布に関する、低いポアサイズでの1セットの1以上のピーク、および粒子内部細孔径分布に関する、大きなポアサイズでの1セットの1以上のピークを含む、少なくとも二峰性の細孔径分布曲線を生じさせる。細孔径分布曲線から、2つのセットのピーク間の最も低いポイントが、粒子内部および粒子間ポア体積を分け得る、直径を示す。これより大きな直径のポア体積は、粒子間ポアと関連するポア体積であると推測される。総ポア体積から粒子間ポア体積を差し引くと、粒子内部多孔性が算出され得る、内部粒子ポア体積が得られる。

【0055】

水銀ポロシメトリーのような多孔度測定は、多孔性の粒子およびカーボン粒子を含む、電極の活性層の粒子間多孔性を測定するために使用されることとしてもよい。

【0056】

多くの高精度の水銀ポロシメトリー機器は、Micromeritics Instrument Corporation、USAから販売されるのオートポアIVシリーズの自動化された水銀ポロシメータのような市販のものである。水銀ポロシメトリーの参照の完全なレビューは、P.A. Webb and C. Orr “Analytical Methods in Fine Particle Technology, 1997, Micromeritics Instrument

Corporation, ISBN 0-9656783-0に対してなされる。

【0057】

水銀ポロシメトリーおよび他の圧入法は、測定される多孔性の粒子の外側から水銀（または別の液体）へと到達できるポアのポア体積を測定することのみが有効であることが認識される。上述の通り、多孔性の粒子（i）の実質的なポア体積の全てが、粒子の外側から到達でき、したがって、水銀ポロシメトリーによる多孔性測定が、概して、粒子のポア体積の全体と同等になる。それにもかかわらず、不確かになることを回避するために、本明細書で特定されるまたは報告される粒子内部多孔性および電極粒子間多孔性の値は、オープンなポア、つまり、粒子または電極活性層の外側から流体に到達できるポアの体積を指すことが理解される。水銀ポロシメトリーにより明らかにされない、完全に封入されたポアは、粒子内部多孔性を特定または報告するときに、本発明では考慮されない。

10

【0058】

多孔性の粒子（i）は、水銀ポロシメトリーにより測定される、好ましくは350nm以下、より好ましくは以下300nm、より好ましくは以下250nm、および最も好ましくは以下200nmのポアサイズで、少なくとも1つのピークを有する粒子内部細孔径分布を有する。細孔径分布は、水銀ポロシメトリーにより測定される、好ましくは50nm以上、より好ましくは60nm以上、および最も好ましくは80nm以上のポアサイズで、少なくとも1つのピークを有する。

【0059】

多孔性の粒子（i）は、従って、好ましくは、多孔性の粒子の全体にわたる多孔性によるだけでなく、粒子において多孔性が分布される方法によっても特徴づけられる。好ましくは、多孔性は、多孔性の粒子（i）における電気活性材料のアーキテクチャが電極層へと処理中に分解されるほどには細かくなく、電気活性材料の充電および放電中に許容できないストレスを受けるほどには大きくないことを確保する、細孔径分布と関連する。したがって、多孔性の粒子（i）は、特に、従来のようにアノード層がカレンダー形成されて、密度が高い均一な層を産生する場合に、構造的な完全性を欠くことなく、製造およびアノード層への組み込みに耐えるように十分に強固であると同時に、市販可能なレベルで、多回数の充電－放電サイクルにわたる可逆容量をも提供する。

20

【0060】

多孔性の粒子は、好ましくは、少なくとも2:1およびより好ましくは少なくとも5:1のアスペクト比を有する微細な構造要素のネットワークを含む。構造要素の高いアスペクト比は、電氣的連続性についての多孔性の粒子を構成する構造要素間のかなり数の相互接続を提供する。

30

【0061】

多孔性の粒子（i）を構成する構造要素の厚さは、金属イオンを可逆的に間に入れおよび放出するための電気活性材料の性能に関して、重要なパラメータである。薄すぎる構造要素は、過度に高いBET表面積、結果として得られるSEI層の形成に起因する過度の第1のサイクルロスをもたらすかもしれない。しかしながら、厚すぎる構造要素は、金属イオンの導入中に過度のストレスに置かれ、また、バルクのシリコン材料への金属イオンの導入を妨げる。本発明は、最適化されたサイズおよび割合の構造要素の存在に起因する、これらの競合するファクターの最適なバランスを提供することを目的とする。よって、多孔性の粒子は、好ましくは以下300nm、好ましくは以下200nm、より好ましくは以下150nmの寸法の最小値、並びに、寸法の最小値の少なくとも2倍、および好ましくは少なくとも5倍の寸法の最大値を有する構造要素を含む。寸法の最小値は、好ましくは少なくとも10nm、より好ましくは少なくとも20nm、および最も好ましくは少なくとも30nmである。

40

【0062】

多孔性の粒子（i）は主要なまたは二次的な粒子であることとしてもよく、好ましくは不連続の主要な粒子である。しかしながら、多孔性のシリコン含有粒子が、二次的な粒子へと組み入れられる多孔性の主要な粒子を含んでもよいことは排除されない。

【0063】

50

不確かになることを回避するために、用語「主要な粒子」は、その通常の意味において使用され、つまり、粒子状材料（IUPACは、粒子状材料における「最も小さい不連続の定義可能な実体」として「主要な粒子」を定義する。）における個々の部分を指すために、本明細書で使用される。主要な粒子は、二次的な粒子と区別されることとしてもよく、二次的な粒子は、複数の主要な粒子から構築され、凝集体の場合には、付着力または凝集力の弱い力により、または、集合体の場合には、強い原子または分子力により互いに結合する粒子である。二次的な粒子を形成する主要な粒子は、個々のアイデンティティを保持し、したがって、組成の非多孔性の主要な粒子間のポアのみを含む二次的な粒子が、本質的な多孔性を有する主要な粒子から容易に区別され得ることが理解されるであろう。

【0064】

多孔性の粒子（i）は、好ましくは $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $250\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $120\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以下のBET表面積を有する。好適には、BET表面積は、少なくとも $10\text{m}^2/\text{g}$ 、少なくとも $15\text{m}^2/\text{g}$ 、少なくとも $20\text{m}^2/\text{g}$ 、または少なくとも $50\text{m}^2/\text{g}$ であることとしてもよい。本明細書で使用される用語「BET表面積」は、ASTM B922/10にしたがって、ブルナウアー-エマー-テラー理論を用いる、固体面でのガス分子の物理吸着の測定から算出される単位massあたりの表面積を指すために採用される。

【0065】

電気活性材料のBET表面積の制御は、金属イオンバッテリー用の電極の設計における重要な考慮すべき事項である。低すぎるBET表面積は、周囲の電解物における金属イオンに対するバルクの電気活性材料の到達しにくさに起因する、許容できない低い充電率および容量をもたらす。しかしながら、非常に高いBET表面積は、バッテリーの最初の充電-放電サイクル中に、アノード表面で固体電解質界面(SEI)層の形成に起因して不利であることも知られる。SEI層は、電気活性材料の表面で、電解物の反応に起因して形成され、電解物からの金属イオンの著しい量を消費し得、したがって、その後の充電-放電サイクルにおけるバッテリーの容量を枯渇させる。当該技術分野でのこれまでの教示は、約 $10\text{m}^2/\text{g}$ を下回る最適なBET表面積に焦点をあて、一方、本発明は、非常に広いBETの範囲が、電気活性材料としての本発明の粒子材料を使用する場合に耐性があり得ることを見出した。

【0066】

好ましくは、多孔性の粒子（i）を構成する構造要素を含む電気活性材料は、 100nm 以下、好ましくは 60nm 以下の結晶子サイズを有するアモルファスまたはナノ結晶の電気活性材料を含む。構造要素は、アモルファスおよびナノ結晶の電気活性材料の混合物を含むこととしてもよい。結晶子サイズは、 1.5456nm の波長を用いて、X線回折分光測定分析により測定されることとしてもよい。結晶子サイズは、 2θ XRDスキャンから、Scherrerの式を用いて算出され、ここで、結晶子サイズ $d = K \cdot \lambda / (B \cdot \cos \theta_B)$ 、形状の（shape）定数Kは0.94であり、波長 λ は 1.5456nm であり、 θ_B は220シリコンピークに関連するブラッグ角であり、Bはそのピークの全幅半値(FWHM)である。好適には、結晶子サイズは少なくとも 10nm である。

【0067】

多孔性の粒子（i）は、好適には、電気活性材料を含む粒子状出発材料から望ましくない材料が除去されるプロセスにより得られることとしてもよい。望ましくない材料の除去は、多孔性の粒子を定義する電気活性材料構造を作成または露出することとしてもよい。例えば、このことは、シリコン、ゲルマニウム、スズおよび／またはアルミニウム構造からの酸化物構成の除去／削減、バルクのシリコン、ゲルマニウム、スズおよび／またはアルミニウム粒子のエッチング、または金属マトリックスにおける電気活性材料構造を含む合金粒子からの金属マトリックスの浸出を含むこととしてもよい。

【0068】

多孔性の粒子（i）は、電気活性材料内のポア、ボイド、またはチャネルを形成するための電気活性材料をエッチングすることにより形成されることとしてもよい。例示的なエッチングプロセスは、ステインエッチング、メタルアシストエッチングおよび電解化学エッチングを含む。多孔性の粒子（ii）は、多孔性の電気活性材料を形成するために、電

10

20

30

40

50

気活性材料の酸化物の削減により形成されることとしてもよい。例えば、多孔性のシリコン粒子は、シリカまたはシリコンー酸化物電解のマグネシオ熱の削減により形成されることとしてもよい。

【0069】

多孔性の粒子(i)は、粒子状またはバルクの出発材料から形成されることとしてもよく、プロセスは、多孔性の粒子(i)を形成するために、多孔質化した出発材料のフラグメンテーション、破碎、またはミリングを含むこととしてもよい。

【0070】

多孔性の粒子(i)は、好ましくは、金属マトリックスにおけるシリコンおよび／またはゲルマニウム構造を含む合金の浸出粒子を含むプロセスにより得られる。このプロセスは、結晶質のシリコンおよび／またはゲルマニウム構造のネットワークが、これらの元素を含む所定の合金が溶融状態から冷却される場合に、合金マトリックス内に沈殿させることの観察に基づく。好適には、合金は、マトリックス合金を含み、シリコンおよび／またはゲルマニウムの溶解性が低い、および／または冷却時の金属間化合物の形成が無視してよい程度であるか、または存在しない。金属マトリックスを構成する金属の浸出は、シリコンおよび／またはゲルマニウム構造のネットワークをさらす。したがって、シリコンおよび／またはゲルマニウムを含む合金の浸出粒子は、上記のように定義した多孔性の粒子の適切なルートを提供する。

【0071】

多孔性の粒子(i)は、多孔性の粒子(i)を形成するために、凝集されたまたはそうでなければ集合したもしくは互いに結合した複数の電気活性材料を含有するフラグメントを含むこととしてもよい。

【0072】

カーボン粒子(ii)は、好ましくはグラファイト粒子である。グラファイト粒子は、合成または天然のグラファイトを含むこととしてもよい。好ましくは、グラファイトは、少なくとも300mAh/g、例えば、300~360mAh/g、または300~340mAh/gの最大比容量を有する。

【0073】

カーボン粒子(ii)は、1~50 μ mの範囲のD₅₀粒子直径を有する。好ましくは、カーボン粒子(ii)のD₅₀粒子直径は、少なくとも2 μ m、少なくとも5 μ m、少なくとも7 μ m、少なくとも8 μ m、少なくとも10 μ m、少なくとも12 μ m、または少なくとも15 μ mである。好ましくは、カーボン粒子(ii)のD₅₀粒子直径は、45 μ m以下、40 μ m以下、35 μ m以下、30 μ m以下、または25 μ m以下である。多孔性の粒子(i)およびカーボン粒子(ii)のD₅₀粒子サイズは、本明細書に記載される好ましい範囲内であり、多孔性の粒子(i)は、カーボン粒子(ii)間のボイドスペースを有利に占めることができ、特に、多孔性の粒子(i)およびカーボン粒子(ii)のうちの1つまたは好ましくは両方が、球状の形状である。

【0074】

カーボン粒子(ii)は、したがって、少なくとも0.70、好ましくは少なくとも0.85、より好ましくは少なくとも0.90、より好ましくは少なくとも0.92、より好ましくは少なくとも0.93、より好ましくは少なくとも0.94、および最も好ましくは少なくとも0.95の平均真球度S_{av}を有する球状粒子の形をとることとしてもよい。

【0075】

カーボン粒子(ii)は、3:1以下、好ましくは2.5:1以下、より好ましくは2:1以下、より好ましくは1.8:1以下、より好ましくは1.6:1以下、より好ましくは1.4:1以下、および最も好ましくは1.2:1以下の平均アスペクト比を有することとしてもよい。

【0076】

好ましい実施形態では、カーボン粒子(ii)は、5~50 μ mの範囲でD₅₀粒子直径を有する球状のグラファイト粒子から選択される。より好ましくは、カーボン粒子(ii)は、8~25 μ mの範囲でD₅₀粒子直径を有する球状のグラファイト粒子から選択される。最も

10

20

30

40

50

好ましくは、カーボン粒子（ i ）は、 $8\sim 25\mu\text{m}$ の範囲で D_{50} 粒子直径を有する球状のグラファイト粒子から選択され、多孔性の粒子（ i ）は、上記のようなシリコンを含む多孔性の球状粒子から選択される。

【0077】

電極の活性層は、好ましくは、 $60\sim 95\text{wt}\%$ 、好ましくは $70\sim 95\text{wt}\%$ 、および最も好ましくは $80\sim 95\text{wt}\%$ のカーボン粒子（ i ）を含む。

【0078】

電極の活性層は、好適には、 $1\sim 30\text{wt}\%$ の多孔性の粒子（ i ）を含む。好ましくは、活性層は、少なくとも $2\text{wt}\%$ 、より好ましくは少なくとも $5\text{wt}\%$ 、および最も好ましくは少なくとも $8\text{wt}\%$ の多孔性の粒子（ i ）を含む。好ましくは、活性層は、 $25\text{wt}\%$ 以下、より好ましくは $20\text{wt}\%$ 以下、および最も好ましくは $15\text{wt}\%$ 以下の多孔性の粒子（ i ）を含む。

10

【0079】

多孔性の粒子（ i ）の D_{50} 粒子直径に対するカーボン粒子（ i ）の D_{50} 粒子直径の比は、好ましくは少なくとも2、少なくとも2.5、少なくとも3、少なくとも3.5、または少なくとも4である。多孔性の粒子（ i ）の D_{50} 粒子直径に対するカーボン粒子（ i ）の D_{50} 粒子直径の比は、好ましくは25以下、20以下、15以下、または10以下である。

【0080】

活性層は、好適には、 30% 以下、好ましくは 25% 以下、および最も好ましくは 20% 以下の粒子間多孔性を有する。好ましくは、活性層の粒子間多孔性は、少なくとも 2% 、より好ましくは少なくとも 5% 、および最も好ましくは少なくとも 10% である。活性層の粒子間多孔性は、好適には、上述のような水銀ポロシメトリーにより測定される。本明細書に提示される範囲で、粒子間多孔性をともに有する多孔性の粒子（ i ）とカーボン粒子（ i ）との組み合わせは、活性層の容積エネルギー密度が過度に低減されることなく、電解物による活物質の均一な濡れを促進することがわかる。したがって、活性層の充電および放電率は、許容可能なレベルで保持され、金属イオンの不可逆的損失が低減される。

20

【0081】

乾燥した、非充電状態における電極の活性層は、好ましくは、 $1\sim 2\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲の密度を有する。好ましくは、電極の活性層は、 $1.05\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.95\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.1\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 、または $1.15\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲の密度を有する。任意に、電極の活性層は、少なくとも $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、少なくとも $1.25\text{g}/\text{cm}^3$ 、少なくとも $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 、少なくとも $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 、または少なくとも $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ の密度を有する。任意に、電極の活性層は、 $1.85\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、または $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の密度を有する。例えば、電極の活性層は、 $1.05\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.1\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.15\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.15\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.2\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.25\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.25\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.3\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.35\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.4\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.45\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.45\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.5\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.55\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.55\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.6\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.65\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.7\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.75\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.8\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.85\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.85\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 、または $1.9\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.95\text{g}/\text{cm}^3$ の密度を有する。

30

【0082】

活性層の密度は、好適には、電極の電流コレクタから活性層を除去する前後で、寸法が知られている電極の質量および厚さを測定することにより測定されることとしてもよい。

40

【0083】

高密度の活性層は、高エネルギー密度を提供するための理論で予測されることが理解される。しかしながら、活性層の密度が高すぎる場合には、活性層は、電解物が活性層を浸透するのに十分な多孔性を有しておらず、このことは、高いイオン抵抗と活性層のクラッキングを導く、活性層の不均等なリチウム化をもたらす。固体シリコン粒子を有する、高密度の電極層を得ることができるが、繰り返されるシリコンのメタレーションおよび脱金属は、電極層の膨張率の増加、および粒子の電氣的な断絶を導く。また、著しい電極の膨張率が、他の電極の構成に負担を強いることとなる。

【0084】

従来のグラファイトのみの電極は、 $1.8\sim 2.3\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲の典型的なコーティングの密

50

度を有する。しかしながら、本発明は、本発明の電極について、最適な性能が、いくぶん低い活性層密度で得られ、一方、従来の電極よりもフル充電でのより高い容積エネルギー密度をさらに達成できることを明らかにした。グラファイト電極と比較して、活性層の低減された密度は、シリコンのような著しく高い容積容量の材料により補償される。従って、上記で明らかにされた好ましい範囲内の密度を有する活性層を有する電極は、容積エネルギー密度、電気接続性、および低い電極膨張率間の最適なバランスを提供し、一方、活性層への電解物の優れた浸透をさらに維持することがわかる。

【0085】

好適には、本発明の電極は、少なくとも $450\text{mAh}/\text{cm}^3$ 、好適には、少なくとも $575\text{mAh}/\text{cm}^3$ 、好適には、少なくとも $600\text{mAh}/\text{cm}^3$ 、好適には、少なくとも $650\text{mAh}/\text{cm}^3$ の最初のフル充電での容積エネルギー密度を有する活性層を有する。

10

【0086】

また、本発明の電極は、活性層を通る断面を切断し、SEMイメージングを用いることにより、活性層断面の画像分析を行うことにより特徴づけられることとしてもよい。電極サンプルは、活性層の平面表面に対して横断する方向に切断することにより区分され、その後、SEMで画像化され、活性層内でのボイドスペースおよび構成の断面の画像を提供する。オープンソースのImageJソフトウェアのようなデジタル画像分析ソフトウェアが、多孔性の粒子エリアのセクションおよびカーボン粒子エリアのセクションとを識別し、かつ区別するため、および各粒子のフェレット直径および真球度を計算するために使用されることとしてもよい。また、断面内でのボイドおよびポアスペースの合計面積が算出されることとしてもよい。好適には、少なくとも2つまたはより多くの電極の断面であって、互いに平行であり等間隔を有するものが作成されるべきである。好適には、少なくとも3、好ましくは少なくとも5、およびより好ましくは少なくとも10の断面が測定される。各断面間の間隔は、好適には、少なくとも $20\mu\text{m}$ である。平均フェレット直径および平均真球度の値は、複数の断面にわたって測定された全ての粒子についての値の平均として算出される。

20

【0087】

例えば、本発明の電極は、活性層の断面で観察される、多孔性の粒子(i)の平均最大フェレット直径を参照することにより特徴づけられることとしてもよい($F_{\text{max}}\text{PP}$ として本明細書で言及される)。好適には、 $F_{\text{max}}\text{PP}$ は、 $0.5\sim 18\mu\text{m}$ の範囲である。任意に、 $F_{\text{max}}\text{PP}$ は、少なくとも $0.8\mu\text{m}$ 、少なくとも $1\mu\text{m}$ 、少なくとも $1.5\mu\text{m}$ 、少なくとも $2\mu\text{m}$ 、少なくとも $2.5\mu\text{m}$ 、または少なくとも $3\mu\text{m}$ であることとしてもよい。任意に、 $F_{\text{max}}\text{PP}$ は、 $15\mu\text{m}$ 以下、 $12\mu\text{m}$ 以下、 $10\mu\text{m}$ 以下、 $8\mu\text{m}$ 以下、 $7\mu\text{m}$ 以下、 $6.5\mu\text{m}$ 以下、 $6\mu\text{m}$ 以下、 $5.5\mu\text{m}$ 以下、 $5\mu\text{m}$ 以下、 $4.5\mu\text{m}$ 以下、 $4\mu\text{m}$ 以下、または $3.5\mu\text{m}$ 以下であることとしてもよい。

30

【0088】

本発明の電極は、活性層を横切って観察される、多孔性の粒子(i)の平均最小フェレット直径を参照することにより特徴づけられることとしてもよい($F_{\text{min}}\text{PP}$ として本明細書で言及される)。好適には、 $F_{\text{min}}\text{PP}$ は、少なくとも $0.1\mu\text{m}$ 、少なくとも $0.2\mu\text{m}$ 、少なくとも $0.3\mu\text{m}$ 、少なくとも $0.4\mu\text{m}$ 、少なくとも $0.5\mu\text{m}$ 、少なくとも $0.6\mu\text{m}$ 、少なくとも $0.8\mu\text{m}$ 、または少なくとも $1\mu\text{m}$ であることとしてもよい。任意に、 $F_{\text{min}}\text{PP}$ は、 $15\mu\text{m}$ 以下、 $12\mu\text{m}$ 以下、 $10\mu\text{m}$ 以下、 $8\mu\text{m}$ 以下、 $6\mu\text{m}$ 以下、 $5\mu\text{m}$ 以下、 $4.5\mu\text{m}$ 以下、 $4\mu\text{m}$ 以下、 $3.5\mu\text{m}$ 以下、 $3\mu\text{m}$ 以下、または $2.5\mu\text{m}$ 以下であることとしてもよい。任意に、 $F_{\text{min}}\text{PP}$ の値は、 $F_{\text{max}}\text{PP}$ の値の少なくとも50%、例えば、 $F_{\text{max}}\text{PP}$ の値の少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも80%、少なくとも90%、または少なくとも95%であることとしてもよい。

40

【0089】

不確かになることを回避するために、本明細書で使用される用語「最大フェレット直径」は、粒子の二次元投影に対する一对の平行な接線間の最大距離を指す。本明細書で使用される用語「平均最大フェレット直径」または「 F_{max} 」は、平均数の平均最大フェレット直径を指す。同様に。本明細書で使用される用語「最小フェレット直径」は、粒子の二次元投影に対する一对の平行な接線間の最小距離を指す。本明細書で使用される用語「平均

50

最小フェレット直径」または「 $F_{\min}$ 」は、最小で3、好ましくは5、最も好ましくは10の電極の活性層の断面から算出される、平均数の平均最小フェレット直径を指す。

【0090】

活性層の断面で観察されるカーボン粒子 ($i i$) の平均最大フェレット直径 (本明細書では $F_{\max}C$ として言及される) は、好適には、1~50 μm の範囲である。好ましくは、 $F_{\max}C$ は、少なくとも2 μm 、少なくとも5 μm 、少なくとも7 μm 、少なくとも8 μm 、少なくとも10 μm 、少なくとも12 μm 、または少なくとも15 μm である。好ましくは、 $F_{\max}C$ は、45 μm 以下、40 μm 以下、35 μm 以下、30 μm 以下、または25 μm 以下である。

【0091】

活性層の断面で観察されるカーボン粒子 ($i i$) の平均最小フェレット直径は (本明細書では $F_{\min}C$ として言及される)、好適には、少なくとも0.5 μm 、少なくとも1 μm 、少なくとも2 μm 、少なくとも5 μm 、少なくとも8 μm 、少なくとも10 μm 、少なくとも12 μm 、または少なくとも15 μm である。任意に、 $F_{\min}C$ は、40 μm 以下、35 μm 以下、30 μm 以下、または20 μm 以下である。任意に、 $F_{\min}C$ は、 $F_{\max}C$ の値の少なくとも50%であり、例えば、 $F_{\max}C$ の値の少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも80%、少なくとも90%、または少なくとも95%であることとしてもよい。

【0092】

また、本発明の電極の活性層は、それらの内部粒子ポアを含む、多孔性の粒子 (i)、カーボン粒子 ($i i$)、粒子間ポアが占める活性層の断面積の平均比率を、断面において活性層が占める総面積のパーセンテージ参照することにより定義されることとしてもよい。好適には、内部粒子ポアを含む、多孔性の粒子 (i)、カーボン粒子 ($i i$)、粒子間ポアが占める活性層の断面積の平均パーセンテージは、SEMイメージングにより測定されることとしてもよく、少なくとも100 μm の横幅および活性層の厚さにより定義される断面積を有する、少なくとも3つの断面の活性層の平均値として、本明細書で報告される。

【0093】

それらの内部粒子ポアを含む多孔性の粒子 (i) が占める活性層の平均断面積のパーセンテージは、好ましくは、1%~25%、より好ましくは2%~20%、より好ましくは5%~20%、および最も好ましくは5%~15%の範囲である。

【0094】

カーボン粒子 ($i i$) が占める活性層の平均断面積のパーセンテージは、好ましくは40%~85%、より好ましくは45%~85%、より好ましくは45%~80%、および最も好ましくは45%~75%の範囲である。

【0095】

活性層の粒子間ポアが占める活性層の平均断面積のパーセンテージは、好ましくは2%~30%、より好ましくは2%~25%、より好ましくは5%~25%、より好ましくは10~25%、および最も好ましくは10~20%の範囲である。

【0096】

活性層は、任意に、バインダーを含むこととしてもよい。バインダーは、活性層の構成を電流コレクタに付着させ、活性層の完全性を維持する機能がある。本発明に従って使用されるバインダーの例は、フッ化ポリビニリデン(PVDF)、ポリアクリル酸(PAA)およびこれらのアルカリ金属塩、改質ポリアクリル酸(mPAA)およびそのアルカリ金属塩、カルボキシメチルセルロース(CMC)、改質カルボキシメチルセルロース(mCMC)、ナトリウムカルボキシメチルセルロース(Na-CMC)、ポリビニルアルコール(PVA)、アルギン酸およびこれらのアルカリ金属塩、スチレンブタジエンゴム(SBR)、並びにポリイミドを含む。活性層は、バインダーの混合物を含むこととしてもよい。好ましくは、バインダーは、ポリアクリル酸(PAA)およびそのアルカリ金属塩、並びに改質ポリアクリル酸(mPAA)およびそのアルカリ金属塩、SBR、並びにCMCから選択されるポリマーを含む。

【0097】

バインダーは、好適には、活性層の総重量に基づいて、0.5~20wt%、好ましくは1~15wt%、および最も好ましくは2~10wt%の量で存在することとしてもよい。

【0098】

バインダーは、任意に、架橋促進剤、カップリング剤、および／または接着促進剤のような、バインダーの特性を変更する1以上の添加剤と組み合わせて存在することとしてもよい。

【0099】

活性層は、任意に、1以上の導電性添加物を含むこととしてもよい。好ましい導電性添加物は、電流コレクタと活性層の電気活性のある構成との間、および活性層の電気活性のある構成間の電気伝導率を向上させるように含まれる非電気活性材料である。導電性添加物は、好適には、カーボンブラック、カーボン線維、カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラフェン、ナノグラフェン小板、金属線維、金属パウダー、および伝導性金属酸化物から選択されることとしてもよい。好ましい導電性添加物は、カーボンブラック、カーボン線維、およびカーボンナノチューブを含む。

10

【0100】

1以上の導電性添加物は、好適には、合計で、活性層の総重量に基づいて、0.5~20wt%、好ましくは1~15wt%、および最も好ましくは2~10wt%存在していることとしてもよい。

【0101】

活性層は、好適には、15 μ m~2mm、好ましくは15 μ m~1mm、好ましくは15 μ m~500 μ m、好ましくは15 μ m~200 μ m、好ましくは20 μ m~100 μ m、好ましくは20 μ m~60 μ mの範囲の厚さを有する。

20

【0102】

本明細書で使用されるように、用語「電流コレクタ」は、電極組成物における、電気活性のある粒子から電気活性のある粒子へと電流を運搬可能な、あらゆる伝導性基材を指す。電流コレクタとして使用できる材料の例は、銅、アルミニウム、ステンレススチール、ニッケル、チタン、および焼結カーボンまたは合金またはこれらの混合物を含む。銅は好ましい材料である。好ましくは、電流コレクタの表面は、例えば、電流コレクタの表面を粗くする処理により、活性層の付着力を増加させるために処理される。電流コレクタは、典型的には、厚さ3~100 μ mを有する箔またはメッシュの形態である。電流コレクタは、本発明の活性層を有する片側または両側でコーティングされる。

【0103】

30

第2の態様では、本発明は、電極組成物であって、

シリコン、ゲルマニウム、スズ、およびこれらの混合物から選択される電気活性材料を含む複数の多孔性の粒子であって、0.5~18 μ mの範囲で D_{50} 粒子直径を有し、30~90%の範囲で粒子内部多孔性を有する複数の多孔性の粒子(i)と、

グラファイト、ソフトカーボン、およびハードカーボンから選択される複数のカーボン粒子であって、1~50 μ mの範囲で D_{50} 粒子直径を有する複数のカーボン粒子(ii)とを備え、

前記電極組成物の固形物量に基づいて、前記カーボン粒子(ii)の重量で少なくとも50%含み、前記多孔性の粒子(i)の D_{50} 粒子直径に対する、前記カーボン粒子(ii)の D_{50} 粒子直径の比が1.5~30の範囲である電極組成物を提供する。

40

【0104】

第2の態様の電極組成物の多孔性の粒子(i)およびカーボン粒子(ii)は、本発明の第1の態様に関して、好ましいまたは任意であるとして記載された、あらゆる特徴を有することとしてもよい。

【0105】

電極組成物は、電極組成物の固形物量に基づいて、好ましくは、60~95wt%、好ましくは70~95wt%、および最も好ましくは80~95wt%のカーボン粒子(ii)を含む。

【0106】

電極組成物は、好ましくは、電極組成物の固形物量に基づいて、1~30wt%の多孔性の粒子(i)を含む。好ましくは、電極組成物は、電極組成物の固形物量に基づいて、少な

50

くとも2wt%、より好ましくは少なくとも5wt%、および最も好ましくは少なくとも8wt%の多孔性の粒子(i)を含む。好ましくは、活性層は、電極組成物の固形物量に基づいて、25wt%以下および最も好ましくは20wt%以下、例えば、15wt%以下の多孔性の粒子(i)を含む。

【0107】

多孔性の粒子(i)の D_{50} 粒子直径に対するカーボン粒子(ii)の D_{50} 粒子直径の比は、好ましくは少なくとも2、少なくとも2.5、少なくとも3、少なくとも3.5、または少なくとも4である。多孔性の粒子(i)の D_{50} 粒子直径に対するカーボン粒子(ii)の D_{50} 粒子直径の比は、好ましくは25以下、20以下、15以下または10以下である。

【0108】

電極組成物は、任意に、バインダーまたはバインダー前駆物質を含むこととしてもよい。本発明に関連して使用されるバインダーの例は、フッ化ポリビニリデン(PVDF)、ポリアクリル酸(PAA)およびそのアルカリ金属塩、改質ポリアクリル酸(mPAA)およびそのアルカリ金属塩、カルボキシメチルセルロース(CMC)、改質カルボキシメチルセルロース(mCMC)、ナトリウムカルボキシメチルセルロース(Na-CMC)、ポリビニルアルコール(PVA)、アルギン酸およびそのアルカリ金属塩、スチレンブタジエンゴム(SBR)、並びにポリイミドを含む。電極組成物は、バインダーの混合物を含むこととしてもよい。好ましくは、バインダーは、ポリアクリル酸(PAA)およびそのアルカリ金属塩、および改質ポリアクリル酸(mPAA)およびそのアルカリ金属塩、SBR、並びにCMCから選択されるポリマーを含む。

【0109】

バインダーは、電極組成物の固形物量に基づいて、好適には、0.5~20wt%、好ましくは1~15wt%、および最も好ましくは2~10wt%の量で存在することとしてもよい。

【0110】

バインダーは、任意に、架橋促進剤、カップリング剤、および/または接着促進剤のようなバインダーの特性を変更する1以上の添加剤と組み合わせて存在することとしてもよい。

【0111】

電極組成物は、任意に、1以上の導電性添加物を含むこととしてもよい。好ましい導電性添加物は、電流コレクタと活性層の電気活性のある構成との間、および活性層の電気活性のある構成間の電気伝導率を向上させるように含まれる非電気活性材料である。導電性添加物は、好適には、カーボンブラック、カーボン線維、カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラフェン、ナノグラフェン小板、金属線維、金属パウダー、および伝導性金属酸化物から選択されることとしてもよい。好ましい導電性添加物は、カーボンブラック、カーボン線維、およびカーボンナノチューブを含む。

【0112】

1以上の導電性添加物は、好適には、合計で、電極組成物の固形物量に基づいて、0.5~20wt%、好ましくは1~15wt%、および最も好ましくは2~10wt%存在していることとしてもよい。

【0113】

電極組成物は、任意に、溶剤を含むこととしてもよい。したがって、電極組成物は、任意に、スラリーまたは懸濁液の形態であることとしてもよい。溶剤は、水または有機溶剤であることとしてもよい。適切な有機溶剤の例は、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、および C_1 - C_4 アルコールを含む。上記のように、電極組成物の固体構成の重量パーセントを特定する場合、溶剤は考慮されない。

【0114】

第3の態様では、本発明は、電極を調製する方法であって、

(i) 溶剤を含み、本発明の第2の態様を参照して定義される電極組成物を含むスラリーを調製し、

(ii) 電流コレクタの表面に前記スラリーを鋳造し、

10

20

30

40

50

(i i i) 前記電流コレクタと電氣的に接触する活性層を形成するために前記溶剤を除去する、方法を提供する。

【 0 1 1 5 】

本発明の第 3 の態様の方法で使用される電極組成物および電流コレクタは、本発明の第 1 のおよび／または第 2 の態様で好ましいまたは任意として記載されるあらゆる特徴を有することとしてもよい。

【 0 1 1 6 】

好ましくは、電極組成物は、上記のように定義されたバインダーを含む。

【 0 1 1 7 】

好ましくは、電極組成物は、上記のように定義された少なくとも 1 つの導電性添加物を含む。

10

【 0 1 1 8 】

本発明の第 3 の態様の方法は、さらに、例えば、活性層に存在するあらゆるバインダーを硬化させる、またはヒートセットするような熱処理、および／または活性層を密集化させるために、(例えば、プレスまたはローラーを用いて) 活性層に圧力を加えるのような処理工程を任意に含むこととしてもよい。

【 0 1 1 9 】

第 4 の態様では、本発明は、
電極を調製する方法であって、

(i) 溶剤を含み、本発明の第 2 の態様を参照して定義される電極組成物を含むスラリーを調製し、

20

(i i) 前記スラリーを鋳型で鋳造し、

(i i i) 前記電極組成物を含む独立型フィルムまたはマットを形成するために前記溶剤を除去し、

(i v) 電流コレクタと電氣的に接触する活性層を形成するために、前記電流コレクタに、工程 (i i i) 由来の前記独立型フィルムまたはマットを取りつける、方法を提供する。

【 0 1 2 0 】

本発明の第 4 の態様の方法で使用される電極組成物および電流コレクタは、本発明の第 1 のおよび／または第 2 の態様で好ましいまたは任意として記載されるあらゆる特徴を有することとしてもよい。

30

【 0 1 2 1 】

好ましくは、電極組成物は、上記のように定義されたバインダーを含む。

【 0 1 2 2 】

好ましくは、電極組成物は、上記のように定義された少なくとも 1 つの導電性添加物を含む。

【 0 1 2 3 】

本発明の第 4 の態様の方法は、さらに、例えば、活性層に存在するあらゆるバインダーを硬化させる、またはヒートセットするような熱処理、および／または活性層を密集化させるために、(例えば、プレスまたはローラーを用いて) 活性層に圧力を加えるようなさらなる処理工程を任意に含むこととしてもよい。このような工程は、工程 (i i i) における電極組成物を含む独立型フィルムまたはマットの形成中に行われることとしてもよく、および／またはその後の工程 (i v) における電流コレクタへの電極組成物を含む独立型フィルムまたはマットの取り付け中であってもよい。

40

【 0 1 2 4 】

好ましくは、本発明の第 3 および第 4 の態様の方法は、 $1\sim 2\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲の活性層の密度を得るために、工程 (i i i) 由来の活性層を密集化させる工程を含む。本発明の第 4 の態様に従って、密集化工程は、工程 (i v) の前または後に行われることとしてもよい。

【 0 1 2 5 】

50

好ましくは、密集化工程で得られる活性層の密度は、 $1.05\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.95\text{g}/\text{cm}^3$ または $1.1\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 、または $1.15\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.85\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲である。例えば、密集化工程で得られる活性層の密度は、 $1.05\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.1\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.15\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.15\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.2\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.25\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.25\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.3\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.35\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.4\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.45\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.45\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.5\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.55\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.55\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.6\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.65\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.7\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.75\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.8\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.85\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.85\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 、または $1.9\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.95\text{g}/\text{cm}^3$ であるとしてもよい。

【0126】

本発明の第1の態様の電極は、金属イオンバッテリーのアノードとして使用されることとしてもよい。従って、第5の態様では、本発明は、

(i) アノードであって、本発明の第1の態様を参照して記載される電極を含むアノードと、

(ii) 金属イオンを放出し、再吸収することが可能なカソード活物質を含むカソードと、

(iii) 前記アノードと前記カソードとの間の電解物とを備える、再充電可能な金属イオンバッテリーを提供する。

【0127】

金属イオンは、好ましくは、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から選択される。より好ましくは、本発明の再充電可能な金属イオンバッテリーはリチウムイオンバッテリーであり、カソード活物質は、リチウムイオンを放出することができる。

【0128】

カソード活物質は、好ましくは、金属酸化物系複合物である。適切なカソード活物質の例は、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.82}\text{Ni}_{0.18}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、および $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ を含む。カソード電流コレクタは、概して、 $3 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ の厚さである。カソード電流コレクタとして使用され得る材料の例は、アルミニウム、ステンレススチール、ニッケル、チタン、および焼結カーボンを含む。

【0129】

電解物は、好適には、金属塩を含む非水系の電解物、例えば、リチウム塩であり、限定されることなく、非水系の電解液、固体電解物、および無機固体電解物を含むこととしてもよい。使用される非水系の電解物溶液の例は、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-ジオキサラン、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、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、スルフォラン、メチルスルフォラン、および1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンのような非プロトン性有機溶剤を含む。

【0130】

有機固体電解物の例は、ポリエチレン誘導体、ポリエチレン酸化物誘導体、ポリプロピレン酸化物誘導体、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、ポリビニリデンフルオリド (polyvinylidene fluoride)、およびイオン性解離基を含むポリマーを含む。

【0131】

無機固体電解物の例は、窒化物、ハロゲン化合物、および硫化物のリチウム塩、例えば、 Li_5NI_2 、 Li_3N 、 LiI 、 LiSiO_4 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 LiOH 、および Li_3PO_4 を含む。

【0132】

リチウム塩は、好適には、選択された溶剤または溶剤の混合物に溶解できる。溶解できるリチウム塩の例は、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiBC_4O_8 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 Li

AsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、およびCF₃SO₃Liを含む。

【0133】

電解物が非水系の有機溶液であるとき、バッテリーは、好ましくは、アノードとカソードとの間にはさまれるセパレーターを備える。セパレーターは、典型的には、高イオン透過性および高機械強度を有する絶縁性材料で形成される。セパレーターは典型的には、0.01~100 μmのポア直径および5~300 μmの厚さを有する。適切な電極セパレーターは、微小な多孔性のポリエチレンフィルムを含む。

【0134】

セパレーターは、ポリマーの電解物材料により置換されてもよく、このような場合に、ポリマーの電解物材料は、複合物のアノード層および複合物のカソード層の両方の中に存在する。ポリマーの電解物材料は、固体のポリマー電解物またはゲルタイプのポリマー電解物であり得る。

【0135】

第6の態様では、本発明は、アノード活物質として、本発明の第2の態様を参照して定義される、電極組成物の使用を提供する。

【0136】

本発明は、以下の実施例および添付の図面により実施される。

【図面の簡単な説明】

【0137】

【図1】 発明例7aから7e並びに比較例8aおよび8bのそれぞれの半電池についての、Ah/cm³での容積エネルギー密度対グラファイト:シリコンD₅₀粒径比のプロットである。

【図2】 発明例7aから7e並びに比較例8aおよび8bのそれぞれの半電池についての、アノード厚さにおける膨張率（リチウム化前の最初の厚さの%増加として）対グラファイト:シリコンD₅₀粒径比のプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0138】

多孔性の粒子の調整についての実施の方法

多孔性の粒子(i)は、シリコンまたはゲルマニウムを含む場合、それらは、金属マトリックスにおける電気活性材料構造を含む合金粒子から金属マトリックスの浸出により適切に調製されることとしてもよい。好ましくは、多孔性の粒子は、以下の工程を含む方法により調製されることとしてもよい。

(a) 複数の合金粒子を提供し、該合金粒子は、(i)シリコン、ゲルマニウム、およびこれらの混合物から選択される、11~30wt%の電気活性材料の構成、および(ii)マトリックス金属の構成を含む溶融合金を冷却することにより得られ、前記合金粒子は、1~7 μmの範囲でD₅₀粒子直径を有し、前記合金粒子は、マトリックス金属の構成において分散される構造を含む不連続の電気活性材料を含み、

(b) 少なくとも一部の前記マトリックス金属の構成を除去するために、および構造を含む前記電気活性材料を少なくとも部分的に露出させるために、工程(a)から合金粒子を浸出させ、

前記多孔性の粒子は、前記マトリックス金属の構成の40重量%以下を含む。

【0139】

このプロセスは、構造を含む結晶質の電気活性材料が、所定の合金が冷却される場合にマトリックス金属の構成内に沈殿するのを観察することに依拠する。これらの合金は、材料金属における電気活性材料の溶解性が低く、冷却時に金属間化合物をほとんど形成しないまたは全く形成しないものである。上記に特定された範囲で合金中の電気活性材料の濃度を制御することにより、粒子状材料が、リチウムイオンバッテリー用のハイブリッドアノードにおける使用に特に適する多孔性および他の構造的特性を有して得られることが見出された。

【0140】

合金粒子は、好ましくは、本明細書に記載されるように、多孔性の粒子(i)の寸法に

対応する粒子の寸法を有する。したがって、合金粒子は、好適には、 $0.5\ \mu\text{m}$ ～ $18\ \mu\text{m}$ の範囲での D_{50} 粒子直径および多孔性の粒子（i）について上記のように記載された好ましい D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 、および D_{99} 粒子直径を有する。

【0141】

合金粒子は、好ましくは球状粒子である。したがって、合金粒子は、好ましくは少なくとも0.70、より好ましくは少なくとも0.85、より好ましくは少なくとも0.90、より好ましくは少なくとも0.92、より好ましくは少なくとも0.93、より好ましくは少なくとも0.94、より好ましくは少なくとも0.95、より好ましくは少なくとも0.96、より好ましくは少なくとも0.97、より好ましくは少なくとも0.98、および最も好ましくは少なくとも0.99の平均真球度を有する。

10

【0142】

合金粒子の平均アスペクト比は、好ましくは3:1以下、より好ましくは2.5:1以下、より好ましくは2:1以下、より好ましくは1.8:1以下、より好ましくは1.6:1以下、より好ましくは1.4:1以下、および最も好ましくは1.2:1以下である。

【0143】

電気活性材料の好ましい構成は、シリコンである。したがって、合金粒子の電気活性材料の構成は、好ましくは、少なくとも90wt%、より好ましくは少なくとも95wt%、より好ましくは少なくとも98wt%、より好ましくは少なくとも99wt%のシリコンを含む。

【0144】

合金粒子は、好ましくは、少なくとも11.2wt%、より好ましくは少なくとも11.5wt%、より好ましくは少なくとも11.8wt%、より好ましくは少なくとも12wt%、および最も好ましくは少なくとも12.2wt%の電気活性材料の構成を含む。例えば、合金粒子は、少なくとも12.2wt%、少なくとも12.4wt%、少なくとも12.6wt%、少なくとも12.8wt%、または少なくとも13wt%の電気活性材料の構成を含むこととしてもよい。好ましくは、合金粒子は、27wt%以下、好ましくは24wt%以下、および最も好ましくは18wt%以下の電気活性材料の構成を含む。合金粒子における電気活性材料の量は、多孔性の粒子の所望の多孔性およびポアサイズ、および構造要素の寸法を含む、多孔性の粒子の所望の構造により当然に規定される。

20

【0145】

マトリックス金属の構成は、好適には、Al、Sb、Cu、Mg、Zn、Mn、Cr、Co、Mo、Ni、Be、Zr、Fe、Sn、Ru、Ag、Au、およびこれらの組み合わせから選択される。好ましくは、マトリックス金属の構成は、1以上のAl、Ni、Ag、またはCuを含む。より好ましくは、マトリックス金属の構成は、少なくとも50wt%、より好ましくは少なくとも60wt%、より好ましくは少なくとも70wt%、より好ましくは少なくとも80wt%、より好ましくは少なくとも90wt%、および最も好ましくは少なくとも95wt%の1以上のAl、Ni、Ag、またはCuを含む。

30

【0146】

好ましいマトリックス金属の構成は、アルミニウムである。したがって、マトリックス金属の構成は、アルミニウム、または、1以上の追加の金属または希土類、例えば、1以上のSb、Cu、Mg、Zn、Mn、Cr、Co、Mo、Ni、Be、Zr、Fe、Na、Sr、P、Sn、Ru、Ag、およびAuとアルミニウムの組み合わせであることとしてもよく、その組み合わせは、少なくとも50wt%、より好ましくは少なくとも60wt%、より好ましくは少なくとも70wt%、より好ましくは少なくとも80wt%、より好ましくは少なくとも90wt%、より好ましくは少なくとも95wt%のアルミニウムを含む。より好ましくは、マトリックス金属の構成は、アルミニウムまたはアルミニウムと銅および／もしくは銀および／もしくはニッケルとの組み合わせから選択され、その組み合わせは、少なくとも50wt%、より好ましくは少なくとも60wt%、より好ましくは少なくとも70wt%、より好ましくは少なくとも80wt%、より好ましくは少なくとも90wt%、および最も好ましくは少なくとも95wt%のアルミニウムを含む。

40

【0147】

好ましくは、電気活性材料は、シリコンまたはシリコンとゲルマニウムとの組み合わせ

50

であり、その組み合わせは、少なくとも90wt%、より好ましくは少なくとも95wt%、より好ましくは少なくとも98wt%、より好ましくは少なくとも99wt%のシリコンを含み、マトリックス金属の構成はアルミニウム、またはアルミニウムと1以上のSb、Cu、Mg、Zn、Mn、Cr、Co、Mo、Ni、Be、Zr、Fe、Na、Sr、P、Sn、Ru、Ag、およびAuとの組み合わせであり、その組み合わせは、少なくとも90wt%より好ましくは少なくとも95wt%のアルミニウムを含む。

【0148】

最も好ましくは、電気活性材料はシリコンであり、マトリックス金属の構成はアルミニウムである。シリコン-アルミニウム合金は、冶金の分野でよく知られ、優れた耐摩耗性、10
鑄造性、溶接性、および低収縮性を含む有用な特性の範囲を有する。それらは、これらの特性が所望される場所であればどこでも、例えば、自動車のエンジンブロックおよびシリンダヘッドのような産業で広く使用される。

【0149】

冶金級のアルミニウムおよびシリコンは、合金粒子の任意の構成として本明細書で明らかにされるものを含む、不純物としての少量の他の元素を含んでもよいことが認められる。不確かになることを回避するために、電気活性材料がシリコンであり、マトリックス金属の構成がアルミニウムであることが本明細書で記載される場合、このような追加の元素の総量が5wt%以下、より好ましくは2wt%以下、および最も好ましくは1wt%以下で提供される、少量の他の元素を、合金粒子が含んでもよいことは排除されない。本明細書で20
特定される電気活性材料の量は、不純物を含むと解釈されるべきではない。

【0150】

シリコンは、固体アルミニウムにおいて、無視してよい程度の溶解性を有し、アルミニウムと金属間化合物を形成しない。したがって、アルミニウム-シリコン合金粒子は、アルミニウムマトリックスで分散される不連続のシリコン構造を含む。本明細書で述べる範囲で、合金粒子におけるシリコンの濃度を維持することにより、浸出後に得られる多孔性の粒子が、金属イオンバッテリー用のハイブリッド電極で使用するのに特に有利である、特定のマイクロ構造を有することを見出した。

【0151】

シリコン-アルミニウム合金の共融点は、約12.6wt%のシリコンの濃度におけるものである。シリコン-アルミニウム合金の場合には、上記共融組成物の有意な量でのシリコンの存在が、合金粒子内でのより大きなシリコンエレメントの形成を導くことを見出した。30
例えば、合金粒子におけるシリコンの量は、20~30wt%の範囲、特に、24~30wt%の範囲である場合、粗い主要な相のシリコンドメインが、マトリックス金属の構成の浸出の後で観察されるかもしれない。このような主要な相の構造のサイズは、合金の凝固時の冷却速度に依拠し、合金に既知の添加材をさらに添加することにより変更することもできる。しかしながら、合金粒子におけるシリコンの総量が30wt%、より好ましくは24wt%を超えないものが提供され、多孔性の粒子の全体にわたるマイクロ構造が、多孔性の粒子を含むハイブリッド電極の充電および放電中に、許容可能な容量維持率を提供するように十分に微細であることが考慮される。

【0152】

合金粒子内の不連続の電気活性材料構造の形態および分布は、合金粒子が製造されるプロセスと合金粒子の組成物との両方の機能である。電気活性材料の量が低すぎる場合には、その後、マトリックス金属の構成の除去後に得られる多孔性の粒子が構造的な完全性に乏しく、アノードへのその後の組み込みおよびおよび/または製造中に崩壊する傾向があることを見出した。さらに、このような粒子の容量維持率は、充電および放電時の容積変化に対する不十分な弾性に起因して、市販のアプリケーションには不適當であるかもしれない。40

【0153】

電気活性材料構造のサイズおよび形状は、溶解からの合金の冷却速度および変性剤の存在（溶解への化学的添加剤）を制御することにより影響される。概して、より速い冷却は50

、より小さく、より均一に分散されたシリコン構造の形成を導く。冷却速度、およびこれにより形成される電気活性材料構造の形態およびサイズは、合金粒子を形成するために使用されるプロセスの機能である。このように、合金粒子の形成のための適切なプロセスの選択により、合金粒子は、マトリックス金属の浸出により露出される場合に、分散された電気活性材料構造が、金属イオンバッテリー、特にハイブリッド電極を有する金属イオンバッテリーで使用されるのに特に望ましい形態を有して得られる。

【0154】

合金粒子は、好ましくは、少なくとも $1 \times 10^3 \text{K/s}$ 、好ましくは少なくとも $5 \times 10^3 \text{K/s}$ 、好ましくは少なくとも $1 \times 10^4 \text{K/s}$ 、より好ましくは少なくとも $5 \times 10^4 \text{K/s}$ 、例えば、少なくとも $1 \times 10^5 \text{K/s}$ 、または少なくとも $5 \times 10^5 \text{K/s}$ 、または少なくとも $1 \times 10^6 \text{K/s}$ 、または少なくとも $5 \times 10^6 \text{K/s}$ 、または少なくとも $1 \times 10^7 \text{K/s}$ の冷却速度で、液体の状態から固体の状態へと溶融合金を冷却することにより得られる。多孔性の粒子の細孔径分布は、冷却速度が増加するとより大きなポアサイズへと増加することを見出した。

【0155】

溶融合金を冷却して、少なくとも 10^3K/s の冷却速度で合金粒子を形成するためのプロセスは、ガスによる微粒化 (atomisation)、水による微粒化、溶解 - スピニング、スプラット冷却、およびプラズマ相微粒化を含む。合金粒子を形成するために溶融合金を冷却するための好ましいプロセスは、ガスによる微粒化および水による微粒化を含む。ガスおよび水による微粒化プロセスにより得られる粒子の冷却速度は、合金粒子のサイズと相互に関連があることを見出し、本明細書で特定される粒子サイズを有する合金粒子は、非常に高い速度で冷却し（つまり、 $1 \times 10^3 \text{K/s}$ を超え、典型的には少なくとも $1 \times 10^5 \text{K/s}$ ）、したがって、合金粒子で形成される電気活性材料構造は、特に好ましい形態を有する。必要であれば、あらゆる具体的な冷却方法により得られる合金粒子は、適切なサイズ分布を得るために分類されることとしてもよい。

【0156】

金属マトリックスは、電気活性材料構造をそのままの状態にしておき、一方、マトリックス金属の構成の少なくとも一部を除去するのに適切なあらゆる浸出剤を用いて浸出されることとしてもよい。浸出剤は、液体またはガス相であることとしてもよく、浸出を妨げるあらゆる副産物の蓄積を除去するためのサブプロセスまたは添加剤を含むこととしてもよい。浸出は、好適には、化学または電気化学プロセスにより行われることとしてもよい。ナトリウム水酸化物を用いる腐食性の浸出は、アルミニウムを浸出するために使用されることとしてもよいが、浸出剤溶液中のナトリウム水酸化物の濃度は、浸出剤による、シリコンおよび／またはゲルマニウムへの攻撃を避けるために、 $10 \sim 20 \text{wt}\%$ を超えないように制御されるべきである。また、酸による、例えば、塩酸または塩化第二鉄を用いる浸出は、適している技術である。代替的には、マトリックス金属は、例えば、硫酸銅または塩化ナトリウムのような塩電解質を用いて電気化学的に浸出されることとしてもよい。浸出は、多孔性の粒子の所望の多孔性が達成されるまで行われる。例えば、 6M の HCl 水溶液を室温で $10 \sim 60$ 分間使用する酸の浸出は、本明細書に記載されるシリコン - アルミニウム合金から実質的に全ての浸出可能なアルミニウムを浸出するのに十分である（微量のマトリックス金属でも浸出されないということはない。）。

【0157】

マトリックス金属の構成の浸出後に、多孔性の粒子が、浸出剤でそのまま形成される。概して、副産物および残りの浸出剤を除去するために、洗浄およびすすぎ工程を行うことが適切である。合金粒子におけるシリコン構造要素の微細な分布は、浸出後に得られる多孔性の粒子が、開始時の合金粒子の粒子寸法および形状と実質的に同じ寸法および形状を有するようにする。

【0158】

マトリックス金属の構成がその全体において除去されることは必須ではなく、微量のマトリックス金属が、延長した浸出反応時間であっても残っていてもよい。実際に、追加の電気活性材料としておよび／またはドーパントとして、機能するかもしれないことから、

マトリックス金属の構成が完全に除去されないことが望ましいかもしれない。したがって、多孔性の粒子は、粒子状材料の総重量に対して、40wt%以下、より好ましくは30wt%以下、より好ましくは25wt%以下、より好ましくは20wt%以下、より好ましくは15wt%以下、より好ましくは10wt%以下、および最も好ましくは5wt%以下の量で、上記に定義される残余のマトリックス金属の構成を含むこととしてもよい。任意に、多孔性の粒子は、粒子状材料の総重量に対して、少なくとも0.01wt%、少なくとも0.1wt%、少なくとも0.5wt%、少なくとも1wt%、少なくとも2wt%、または少なくとも3wt%の量で残余のマトリックス金属の構成を含むこととしてもよい。

【0159】

上記のように、好ましいマトリックス金属の構成は、アルミニウムであり、よって、多孔性の粒子は、任意に、粒子状材料の総重量に対して、40wt%以下、より好ましくは30wt%以下、より好ましくは25wt%以下、より好ましくは20wt%以下、より好ましくは15wt%以下、より好ましくは10wt%以下、および最も好ましくは5wt%以下の量で残余のアルミニウムを含むこととしてもよい。任意に、多孔性の粒子は、粒子状材料の総重量に対して、少なくとも0.01wt%、少なくとも0.1wt%、少なくとも0.5wt%、少なくとも1wt%、少なくとも2wt%、または少なくとも3wt%の量で残余のアルミニウムを含むこととしてもよい。残余のアルミニウムは、それ自体が、金属イオンバッテリーの充電および放電中に金属イオンを吸収し及び放出することができるため、十分に許容され、シリコン構造間およびシリコン構造とアノード電流コレクタとの間で電氣的に接触することをさらに補助することとしてもよい。

【0160】

多孔性の粒子は、シリコンおよび微量のアルミニウムを含むこととしてもよい。例えば、多孔性の粒子は、少なくとも60wt%のシリコンおよび40wt%以下のアルミニウム、より好ましくは少なくとも70wt%のシリコンおよび30wt%以下のアルミニウム、より好ましくは少なくとも75wt%のシリコンおよび25wt%以下のアルミニウム、より好ましくは少なくとも80wt%のシリコンおよび20wt%以下のアルミニウム、より好ましくは少なくとも85wt%のシリコンおよび15wt%以下のアルミニウム、より好ましくは少なくとも90wt%のシリコンおよび10wt%以下のアルミニウム、および最も好ましくは少なくとも95wt%のシリコンおよび5wt%以下のアルミニウムを含むこととしてもよい。

【0161】

任意に、粒子状材料は、少なくとも1wt%のアルミニウムおよび99wt%以下のシリコン、または少なくとも2wt%のアルミニウムおよび98wt%以下のシリコン、または少なくとも3wt%のアルミニウムおよび97wt%以下のシリコンを含むこととしてもよい。

【0162】

実施例

合金粒子の浸出についての一般的な手順

ガスアトマイズ（細かく散布）された合金粒子（5g）が脱イオン水（50mL）でスラリーにされ、当該スラリーは、HCl水溶液（450mL、6M）を含む1Lの攪拌反応器に添加された。反応混合物は、20分間、周囲温度～最大50℃で攪拌された。反応混合物は、その後、脱イオン水（1L）中に注がれ、固体の産生物が、ブーフナー（Buchner）フィルトレーションで分離された。産生物を、分析前に、75℃のオーブンで乾燥した。

【0163】

実施例1

シリコン-アルミニウム合金（12.9wt%シリコン）の粒子が、上記のように述べた一般的な手順にしたがって浸出された。約 10^5 K/sの冷却速度での溶融合金のガスによる微粒化により、その後のガスアトマイズされた産生物の分類によって、 $10.2\mu\text{m}$ の D_{50} 粒子直径、 $5.2\mu\text{m}$ の D_{10} 粒子直径、および $18.4\mu\text{m}$ の D_{90} 粒子直径を有する合金粒子を得るための、合金粒子が得られた。合金粒子は、鉄および他の金属不純物を、合計で0.5wt%以下含んだ。

【0164】

浸出プロセス後に得られる多孔性の粒子は、 $10.4\mu\text{m}$ の D_{50} 粒子直径、 $4.7\mu\text{m}$ の D_{10} 粒子直径、および $20\mu\text{m}$ の D_{90} 粒子直径を有していた。多孔性の粒子の残余のアルミニウム含有量は、多孔性の粒子の総重量に基づいて、 $4.7\text{wt}\%$ であり、BET値は $114\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0165】

多孔性の粒子のパウダーサンプルでの水銀ポロシメトリー測定から、内部粒子ポア分布のピークは、 236nm のポア直径で観察され、多孔性は 85% であると推定される。

【0166】

実施例2 - PAAバインダーを含む活性層で電極を形成するためのプロセス

$15\text{wt}\%$ のNa - PAAポリマー溶液が、 $450,000$ の分子量のPAAを水に溶かし、PAAの 70% のCOOH基が中和されるように、PAA:NaOH= $1.43:1$ のモル比で、PAAに対してNaOHを添加することにより、調製された。水での伝導性カーボン（カーボンブラック、カーボン線維、およびカーボンナノチューブの混合物）の分散は、実施例1の多孔性の粒子および球状のMCMBグラファイト（ $D_{50}=16.5\mu\text{m}$ 、 $\text{BET}=2\text{m}^2/\text{g}$ ）とともに、Thinky^{RTM}ミキサーで混合された。Na-PAA溶液は、その後、固形物量 $40\text{wt}\%$ および多孔性のシリコン粒子:MCMBグラファイト:Na-PAA:伝導性カーボンの重量比が $10:75.5:6.5:8$ のスラリーを調製するために混合された。スラリーは、その後、 $10\mu\text{m}$ 厚さの銅基材（電流コレクタ）の上に被覆され、 50°C で10分間乾燥され、その後、 $120^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ で12時間さらに乾燥され、これにより、銅基材の上に活性層を備える電極を形成した。

【0167】

比較例3

電極は、非多孔性のSilgrainTMシリコンパウダー（Elkem製）が多孔性の粒子の代わりを使用したこと以外は、実施例2のように作成された。シリコンパウダーは、 $4.1\mu\text{m}$ の D_{50} 粒子直径、 $2.1\mu\text{m}$ の D_{10} 粒子直径、および $7.4\mu\text{m}$ の D_{90} 粒子直径を有していた。BET値は $2\text{m}^2/\text{g}$ であり、粒子は $99.8\text{wt}\%$ のシリコン純度を有していた。

【0168】

比較例4 - 半電池の産生および試験

コイン状の半電池が、Tonen^{RTM}多孔性のポリエチレンセパレーター、対電極としてのリチウム箔、および $3\text{wt}\%$ ビニレンカーボネートを含むEC/FECの $3:7$ の溶液中に 1M の LiPF_6 を含む電解物とともに、実施例2または比較例3の半径 0.8cm の円状の電極を用いて作成された。これらの半電池は、初めの充電および放電の容量並びに活性層の第1のサイクルロス並びに第2の充電の最後（リチウム化された状態）の活性層の厚さでの膨張率を測定するために使用された。膨張率測定については、第1または第2の充電の最後に、電極はグローブボックスで電池から除去され、活物質の上に形成されたあらゆるSEI層を除去するために、DMCで洗浄された。電極厚さは、電池組み立て前に測定され、その後、分解し、洗浄した。活性層の厚さは、銅基材の既知の厚さを差し引くことにより得られた。電極の容積エネルギー密度は、 mAh/cm^3 で、初めの充電容量および第2の充電後のリチウム化された状態における活性層の体積から算出された。

【0169】

半電池は、C/25の一定の電流をアプライすることにより（ここで、「C」は、 mAh での電極の比容量を表し、「25」は25時間を指す。）、カットオフ電圧 10mV で、多孔性の粒子を含む電極をリチウム化するように、試験された。カットオフが達成されると、定電圧 10mV が、C/100のカットオフ電流でアプライされた。電池は、その後、リチウム化された状態で、1時間休ませた。電極は、その後、カットオフ電圧 1V で、C/25の定電流にて脱リチウム化され、その後、電池を1時間休ませた。その後、電池を2回目にリチウム化するために、 10mV のカットオフ電圧で、C/20の定電流がアプライされ、その後、C/80のカットオフ電流で、 10mV の定電圧がアプライされた。その結果を表1に示す。

【0170】

【表 1】

半電池で試験された電極	第 1 のサイクルロス (%)	初めの活性層厚さ (1 回目の充電前)	2 回目の充電完了時の活性層厚さの増加	電極の容積エネルギー密度 (mAh/cm ³)
実施例 2	15%	41.1 μm	32%	457
比較例 3	9%	46.4 μm	67%	446

10

【0171】

表の値は、各タイプの 3 つの試験電池からの平均である。非多孔性のシリコンパウダーを含む半電池における活性層の膨張率が、実施例 3 の電極のものよりも著しく高く、比較例の電極の活性層が、より高い初めの密度およびより低い第 1 のサイクルロスを有するとしても、容積エネルギー密度の低下を導く。

【0172】

実施例 5 - 完全な電池の産生と試験

コイン状の電池が、リチウム対電極が 3.7g/cm³ の被覆重量を有する LCO カソードにより置換されたことを除いて、実施例 4 のように作成された。電池サイクリングテストは、サイクル間の 10 分間で、C/5 の比率で、4.2~3.0V の間の CC - CV サイクリングを用いて行われた。結果を表 2 に示す。

20

【0173】

【表 2】

完全な電池で試験された電極	第 1 放電での比容量 (mAh/g)	10 サイクル後の容量維持率
実施例 2	495	98%
比較例 3	518	89%

30

【0174】

実施例 2 の電極を含む、実施例 5 の完全な電池の容量維持率は、比較例の電池がより高い初めの比容量を有していても、非多孔性のシリコンを含む比較例 1 の電極を含む完全な電池についてのものよりも著しくよかった。

40

【0175】

実施例 6a、6b、6c - CMC/SBR バインダーを含む活性層を有する電極を形成するための処理

電極は、Na - PAA が、多孔性のシリコン粒子:MCMB グラファイト:CMC:SBR:伝導性カーボンが 10:80:2.5:2.5:5 の重量比を有する活性層を調製するために、溶液中に 50:50 の CMC:SB R 混合物により置換されたことを除いて、実施例 2 のように調製された。電極の活性層は、以下の密度を有した。

実施例 6a - カレンダー未処理、1.15g/cc

実施例 6b - 被覆重量 1.22g/cc にカレンダー処理

50

実施例6c - 被覆重量1.4g/ccにカレンダー処理

半電池は、実施例4のように作成されたが、電極6a、6b、および6cを用いた。リチウム化された状態における活性層の容積エネルギー密度は、表3に示されるように測定された。

【0176】

【表3】

半電池で 試験された電極	被覆重量 (g/cc)	活性層の 容積エネルギー密度 (mAh/cm ³)
実施例6a	1.15	354
実施例6b	1.22	576
実施例6c	1.4	599

10

20

【0177】

最適な容積エネルギー密度は、実施例6cの電極について得られた。

【0178】

実施例7a～7e、並びに比較例8aおよび8b

実施例7a～7e、並びに比較例8aおよび8bは、以下の表に詳細に示されるように、異なる電極の配合組成を有するが、これまでの実施例のように調製された。バインダーは、CMCとSBRの1:1の混合物であった。電極は、

(i) 10 μmのD₅₀粒子直径、4.3 μmのD₁₀粒子直径、19.4 μmのD₉₈粒子直径、および117m²/gのBET値を有する、多孔性のシリコン粒子を含む、実施例7aおよび比較例8a～8b、

(ii) 4.4 μmのD₅₀粒子直径、0.7 μmのD₁₀粒子直径、32.2 μmのD₉₈粒子直径、および125m²/gのBET値を有する、多孔性のシリコン粒子を含む、実施例7b～7e

のような、

異なるサイズ分類が使用されたことを除いて、実施例1にしたがって得られた多孔性のシリコン粒子を含んでいた。

【0179】

電極の配合組成で使用するグラファイト粒子は、Shanshan Technology、中国（各電極で使用するD₅₀粒子直径の表を参照。）から購入した異なる粒子サイズ分布を有するMCMBグラファイトパウダーであった。電極の活性層は、1.04g/cm³の被覆重量を有していた。シリコンおよびカーボン粒子並びに電極活性層の配合組成の寸法は、表4に示されている。

30

40

【0180】

【表 4】

電極	多孔性の Si サイズ D_{50} (μm)	グラファイト サイズ D_{50} (μm)	グラファイト:Si D_{50} サイズ 比	電極の 配合組成 Si:グラファイト: バインダー:カーボ ンの比 wt%	電極 被覆密度 (g/cm^3)
比較例 8 a	10	11.5	1.15	5:87.5:2.5:5	1.076
比較例 8 b	10	12.1	1.21	5:87.5:2.5:5	1.01
実施例 7 a	10	16.4	1.64	5:87.5:2.5:5	0.956
実施例 7 b	4.4	11.5	2.6	5:87.5:2.5:5	1.086
実施例 7 c	4.4	12.1	2.8	5:87.5:2.5:5	1.043
実施例 7 d	4.4	16.4	3.7	5:87.5:2.5:5	1.01
実施例 7 e	4.4	21.4	4.9	5:87.5:2.5:5	0.98

10

20

【0181】

実施例7a～7e、並びに比較例8aおよび8bの電極がそれぞれ各電池におけるアノードとして使用されたことを除いて、実施例3に記載されているように、半電池が作成されて試験された。実施例7a～7e、並びに比較例8aおよび8bの電極を含む半電池の結果は、表5に概要が記載される。

【0182】

【表 5】

半電池 の アノード	第1の サイクルロス (%)	活性層の 容積エネルギー密度 (mAh/cm^3)	1回目の リチウム 化のエネルギー密度 (mAh/g)	1回目の 脱リチウム 化のエネルギー 密度 (mAh/g)	2回目の 充電完了 時のアノードの密度 (g/cm^3)	2回目の 充電完了 時の活性 層厚さの 増加 (%)
比較例 8 a	12.5	297	472	413	0.68	60
比較例 8 b	11.7	318	478	422	0.72	42
実施例 7 a	10.4	317	483	433	0.71	41
実施例 7 b	13.8	349	478.1	412.4	0.79	38
実施例 7 c	13.4	338	463.2	401.3	0.79	33
実施例 7 d	12.9	334	469.1	408.9	0.77	35
実施例 7 e	12.7	373	498	434.5	0.81	24

30

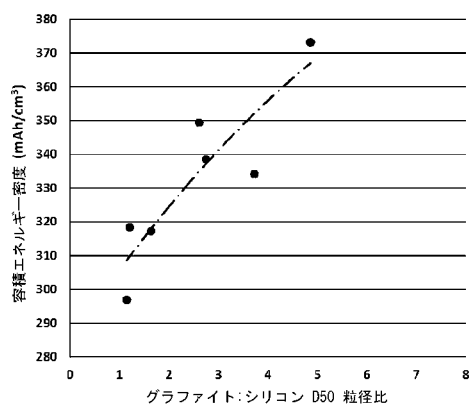
40

【0183】

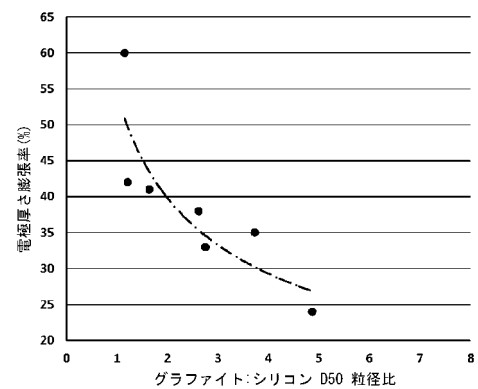
50

より高いグラファイト：シリコンD₅₀粒径比を有する電池は、電極厚さにおけるより小さな膨張率およびより高い容積エネルギー密度を有することが見出された。

【図 1】



【図 2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2015/053984

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/36 H01M4/38 H01M4/587 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, COMPENDEX, EMBASE, INSPEC, 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	KR 2014 0070227 A (KNU INDUSTRY COOPERATION FOUND [KR]) 10 June 2014 (2014-06-10) paragraph [0042] - paragraph [0061]; claims 1-31; figure 1 -----	1-60
X	WO 2013/114094 A1 (NEXEON LTD [GB]) 8 August 2013 (2013-08-08) page 22 - page 24; claims 1-28 paragraph 'summary of the invention' paragraph 'examples' -----	1-60
X	KR 2013 0107892 A (KNU INDUSTRY COOPERATION FOUND [KR]) 2 October 2013 (2013-10-02) paragraph [0063] - paragraph [0092]; claims 1-28 ----- -/--	1-60
☒ 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 doubt 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
14 March 2016		31/03/2016
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
		Stachowiak, Olaf

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/GB2015/053984

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	WO 2015/041450 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 26 March 2015 (2015-03-26) claims 1-17; examples 1,2 -----	1-60

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2015/053984

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 20140070227 A	10-06-2014	NONE	
-----	-----	-----	-----
WO 2013114094 A1	08-08-2013	CN 104094453 A	08-10-2014
		CN 104094454 A	08-10-2014
		EP 2810321 A1	10-12-2014
		EP 2810322 A1	10-12-2014
		JP 2015508934 A	23-03-2015
		JP 2015510666 A	09-04-2015
		KR 20140128379 A	05-11-2014
		KR 20140133529 A	19-11-2014
		TW 201345028 A	01-11-2013
		TW 201345029 A	01-11-2013
		US 2015004488 A1	01-01-2015
		US 2015044571 A1	12-02-2015
		WO 2013114094 A1	08-08-2013
		WO 2013114095 A1	08-08-2013
-----	-----	-----	-----
KR 20130107892 A	02-10-2013	NONE	
-----	-----	-----	-----
WO 2015041450 A1	26-03-2015	CN 104704660 A	10-06-2015
		EP 2879216 A1	03-06-2015
		JP 2016502253 A	21-01-2016
		KR 20150032015 A	25-03-2015
		WO 2015041450 A1	26-03-2015
-----	-----	-----	-----

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 M	4/1393	(2010.01)	H O 1 M	4/1393
H O 1 M	4/1395	(2010.01)	H O 1 M	4/1395

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

(72)発明者 クリストファー フレンド
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 アヴェニュー 136

(72)発明者 畠沢 剛信
神奈川県横浜市緑区白山1丁目18-2 ネクソン ジャパン株式会社内

Fターム(参考) 5H050 AA07 BA16 BA17 CA08 CA09 CB07 CB08 CB11 CB29 GA10
GA12 HA00 HA01 HA04 HA05 HA06 HA07 HA08