

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-508031
(P2025-508031A)

(43)公表日 令和7年3月21日(2025.3.21)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
H O 1 M	4/134(2010.01)	H O 1 M	4/134	5 H O 1 7	
H O 1 M	4/38 (2006.01)	H O 1 M	4/38	Z	5 H O 2 9
H O 1 M	10/052 (2010.01)	H O 1 M	10/052	5 H O 5 0	
H O 1 M	4/525(2010.01)	H O 1 M	4/525		
H O 1 M	4/505(2010.01)	H O 1 M	4/505		
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全65頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2024-553233(P2024-553233)			(71)出願人	522398614
(86)(22)出願日	令和5年3月7日(2023.3.7)				アンテオ エナジー テクノロジー プロ
(85)翻訳文提出日	令和6年10月17日(2024.10.17)				プライエタリー リミテッド
(86)国際出願番号	PCT/AU2023/050154				オーストラリア クイーンズランド 4 1
(87)国際公開番号	WO2023/168486				1 3 エイト マイル プレインズ ブリス
(87)国際公開日	令和5年9月14日(2023.9.14)				ベン テクノロジー パーク ブランドル
(31)優先権主張番号	2022900552				ストリート ユニット 4 / 2 6
(32)優先日	令和4年3月7日(2022.3.7)			(74)代理人	110000523
(33)優先権主張国・地域又は機関	オーストラリア(AU)				アクシス国際弁理士法人
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,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			(72)発明者	マヌエル・クリストフ・ウィーザー
	最終頁に続く				オーストラリア国 4 1 2 3 クイーンズラ
					ンド、ロッチューデル・サウス、ボンド
					・ストリート 1 8
				(72)発明者	ベリアッペルマ・アチゲ・メアリー・カ
					ラニ・エランギ
					最終頁に続く

(54)【発明の名称】 コーティング仕上げされたアノード組成物

(57)【要約】

本開示は、一般に、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子及び／又はアノード組成物を含むコーティングされたアノードに関する。本開示はまた、リチウムイオン電池用のアノード、及びそのアノード組成物に関する。本開示はまた、アノード組成物を電気化学セルに組み込む方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マイクロシリコン活物質粒子を含むアノード組成物であって、

前記マイクロシリコン活物質粒子が、以下：(i) 約 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ の測定された BET 表面積、(ii) 約 $0.1 \mu\text{m}$ ～約 $10 \mu\text{m}$ の D_{50} 粒子サイズ、及び (iii) 約 0.1 ～約 10 の D_{50} : BET 表面積の比のうちの 1 つ以上を有し、

前記アノード組成物中に存在する前記マイクロシリコン活物質粒子の量が、前記アノード組成物の総重量%に基づいて、約 60 重量%～約 95 重量%であり、

前記アノード組成物が、コーティングを含む、アノード組成物。

【請求項 2】

前記コーティングが、前記マイクロシリコン活物質粒子のコーティングである、請求項 1 に記載のアノード組成物。

【請求項 3】

前記コーティングが、前記アノード組成物のコーティングである、請求項 1 に記載のアノード組成物。

【請求項 4】

前記マイクロシリコン活物質粒子の D_{50} : BET 表面積の前記比が、約 0.1 ～約 6 である、請求項 1 ～3 のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 5】

前記コーティングが、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子を形成するために、炭素、グラフェン、グラファイト、金属酸化物、ポリマー、及びそれらの組み合わせを含む群から選択される、請求項 1 ～4 のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 6】

前記マイクロシリコン活物質粒子の前記測定された BET 表面積が、約 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ である、請求項 1 ～5 のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 7】

前記アノード組成物中に存在する前記マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の前記量が、前記アノード組成物の前記総重量%に基づいて、約 70 重量%～約 95 重量%である、請求項 1 ～6 のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 8】

前記マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の密度が、約 $0.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ ～約 $1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ である、請求項 1 ～7 のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 9】

前記マイクロシリコン活物質粒子の純度が、少なくとも 95 重量% (酸素なし) である、請求項 1 ～8 のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 10】

前記マイクロシリコン活物質粒子の前記 D_{50} 粒子サイズが、約 $2 \mu\text{m}$ ～約 $8 \mu\text{m}$ である、請求項 1 ～9 のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 11】

前記コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の前記測定された BET 表面積が、約 $1 \mu\text{m}$ ～約 $100 \mu\text{m}$ である、請求項 2 ～10 のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 12】

前記コーティングの厚さが、約 0.1 nm ～約 200 nm である、請求項 1 ～11 のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 13】

コーティングされていないシリコン粒子直径に対するコーティング厚さの比 ($X : 1$ としての t/d) が、約 $0.0001 : 1$ ～約 $0.2 : 1$ である、請求項 1 ～12 のいずれ

10

20

30

40

50

か一項に記載のアノード組成物。

【請求項 14】

前記アノード組成物が、1つ以上の結合剤を更に含む、請求項1～13のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 15】

前記アノード組成物中に存在する結合剤の量が、前記アノード組成物の前記総重量に基づいて、約2.5重量%～約15重量%である、請求項14に記載のアノード組成物。

【請求項 16】

前記アノード組成物が、1つ以上の伝導性材料を更に含む、請求項1～15のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 17】

前記アノード組成物中に存在する伝導性材料の量が、前記アノード組成物の前記総重量に基づいて、約2.5重量%～約40重量%である、請求項16に記載のアノード組成物。

【請求項 18】

前記マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子が、予備リチウム化されている (prelithiated)、請求項1～17のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 19】

前記マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子が、前記アノード組成物に組み込まれる前に予備リチウム化されている、請求項18に記載のアノード組成物。

【請求項 20】

前記マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の予備リチウム化レベルが、約1%～約30%である、請求項18又は19に記載のアノード組成物。

【請求項 21】

前記マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の前記予備リチウム化レベルが、約10%～約30%である、請求項18～20のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 22】

前記アノード組成物が、集電体材料の表面に適用されたコーティング又はフィルムである、請求項1～21のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 23】

前記アノード用の前記集電体材料が、銅、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン、炭素、穿孔金属箔、金属フォーム、並びに金属コーティングされたポリマー系多孔質及び非多孔質膜を含む群から選択される、請求項22に記載のアノード組成物。

【請求項 24】

前記マイクロシリコン活物質粒子又はアノード組成物が、前記コーティングの1つ以上の層を含む、請求項1～23のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 25】

前記アノード組成物が、電気化学セル用のアノードである、請求項1～24のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 26】

前記アノード組成物が、一次電池又は二次電池用のアノードである、請求項1～25のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 27】

前記アノード組成物が、リチウムイオン電池用のアノードである、請求項1～26のいずれか一項に記載のアノード組成物。

【請求項 28】

10

20

30

40

50

アノード、カソード、電解質、及びセパレータを含む電気化学セルであって、
前記アノードが、請求項 1～27 のいずれか一項に記載のアノード組成物を含み、
前記アノードのリチウム取り込み容量が、前記カソードのリチウム放出容量よりも大きい、電気化学セル。

【請求項 29】

前記アノードの前記リチウム取り込み容量の前記容量が、前記リチウムイオン電池の充電中に完全に利用されていない、請求項 28 に記載の電気化学セル。

【請求項 30】

前記アノードが、完全に充電された状態で部分的にのみリチウム化されている、請求項 28 又は 29 に記載の電気化学セル。

10

【請求項 31】

シリコンリチウム化の程度が、約 20%～約 80% に制限されている、請求項 28 又は 29 に記載の電気化学セル。

【請求項 32】

前記アノード及び前記カソードの容量比（N/P 比）が、約 1.05～約 7 である、請求項 28～31 のいずれか一項に記載のフルセル組み立て。

【請求項 33】

前記アノード及び前記カソードの容量比（N/P 比）が、約 1.5～約 4 である、請求項 28～32 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 34】

前記アノード及び前記カソードの容量比（N/P 比）が、約 1.8～約 3.5 である、請求項 28～33 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

20

【請求項 35】

より低いカットオフ電圧が、約 2.5 V～3.0 V である、請求項 28～34 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 36】

前記アノードが、予備リチウム化されている、請求項 28～35 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 37】

前記アノードの前記予備リチウム化レベルが、約 1%～約 30% である、請求項 36 に記載の電気化学セル。

30

【請求項 38】

前記カソードが、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物（NCM）、リン酸鉄リチウム（LFP）、リチウムニッケルマンガンスピネル（LNMO）、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物（NCA）、リチウムマンガン酸化物（LMO）、リチウムコバルト酸化物（LCO）、及び硫黄又は硫黄複合体を含む群から選択される、請求項 28～37 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 39】

前記電解質が、1 つ以上のリチウム塩を含む非水性電解質溶液から選択される、請求項 28～38 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

40

【請求項 40】

前記電気化学セルが、エネルギー貯蔵デバイスである、請求項 28～39 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 41】

前記エネルギー貯蔵デバイスが、電池、好ましくは二次電池である、請求項 40 に記載の電気化学セル。

【請求項 42】

前記電池が、リチウムイオン電池である、請求項 41 に記載の電気化学セル。

【請求項 43】

アノード及びカソード、少なくとも 1 つの電解質、並びに任意選択的にセパレータを有

50

するリチウムイオン電池のサイクル安定性を改善するための方法であって、前記アノード組成物が、請求項 1～27 のいずれか一項によって記載される、方法。

【請求項 44】

前記電池内の前記アノードが、少なくとも約 450mAh/g 、 500mAh/g 、 600mAh/g 、 800mAh/g 、 1000mAh/g 、 1200mAh/g 、又は 1500mAh/g の比容量を送達し、前記電池の 100、200、400、600、800、1000、又は 1500 サイクル後に、その初期容量の少なくとも約 80% を保持する、請求項 43 に記載の方法。

【請求項 45】

電気化学セルにおけるアノード組成物の使用であって、前記アノード組成物が、集電体材料に少なくとも部分的に適用され、前記アノード組成物が、請求項 1～27 のいずれか一項によって定義されるようなものであ、使用。

10

【請求項 46】

コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子を調製するためのプロセスであって、
(i) 複数のマイクロシリコン活物質粒子を提供することであって、前記マイクロシリコン活物質粒子が、以下、(i) 約 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ ～約 $10\text{m}^2/\text{g}$ の測定された BET 表面積、(ii) 約 $0.1\mu\text{m}$ ～約 $10\mu\text{m}$ の D_{50} 粒子サイズ、及び (iii) 約 0.1 ～約 10 の D_{50} : BET 表面積の比のうちの 1 つ以上を有する、提供することと、
(ii) コーティングを前記マイクロシリコン活物質粒子の表面上に適用することと、を含む、プロセス。

20

【請求項 47】

前記コーティングが、炭素、グラフェン、グラファイト、金属酸化物、ポリマー、及びそれらの組み合わせを含む群から選択される、請求項 46 に記載のプロセス。

【請求項 48】

電気化学セル用のアノードを調製するためのプロセスであって、
(i) マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子と、任意選択的に 1 つ以上の更なる活物質と、任意選択的に 1 つ以上の結合剤と、任意選択的に 1 つ以上の伝導性材料と、任意選択的に 1 つ以上の添加剤と、溶媒系と、を含む、アノードスラリーを調製するステップと、
(ii) 前記アノードスラリーの層を集電体材料上にキャストして、前記集電体材料上にアノード組成物層を提供するステップと、
(iii) 任意選択的に、前記アノード組成物をコーティングするステップと、を含む、

30

前記マイクロシリコン活物質粒子が、以下、(a) 約 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ ～約 $10\text{m}^2/\text{g}$ の測定された BET 表面積、(b) 約 $0.1\mu\text{m}$ ～約 $10\mu\text{m}$ の D_{50} 粒子サイズ、及び (c) 約 0.1 ～約 10 の D_{50} : BET 表面積の比のうちの 1 つ以上を有する、プロセス。

【請求項 49】

前記プロセスが、ステップ (iii) (a) 溶媒蒸発及び／又は (b) 熱処理によってアノード層を固化して、前記集電体材料上にコーティングされた乾燥アノード組成物層を提供することを更に含む、請求項 48 に記載のプロセス。

40

【請求項 50】

前記コーティングが、炭素、グラフェン、グラファイト、金属酸化物、ポリマー、及びそれらの組み合わせを含む群から選択される、請求項 48 又は 49 に記載のプロセス。

【請求項 51】

前記アノードスラリー中の結合剤の含有量が、前記アノード組成物の総重量に基づいて、約 2.5 重量% ～約 15 重量% である、請求項 48 又は 50 に記載のプロセス。

【請求項 52】

前記アノードスラリー中の伝導性材料の含有量が、前記アノード組成物の前記総重量に基づいて、約 2.5 重量% ～約 40 重量% である、請求項 48 ～51 のいずれか一項に記

50

載のプロセス。

【請求項 53】

前記アノードスラリーの粘度が、所与の剪断速度で $500\text{ mPa s} \sim 100,000\text{ mPa s}$ の範囲にある、請求項 48～52 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 54】

前記乾燥アノード組成物層の厚さが、約 $5\text{ }\mu\text{m} \sim 70\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある、請求項 48～53 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 55】

ステップ (iii) (a) についての温度が、約 $40^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ である、請求項 49～54 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 56】

ステップ (iii) (b) についての温度が、約 $90^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ である、請求項 49～55 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 57】

前記コーティングが、前記アノード組成物の表面の少なくとも一部分に適用される、請求項 48～56 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 58】

請求項 48～57 のいずれか一項に記載のプロセスによって定義されるように調製された、請求項 1～27 のいずれか一項に記載のアノード組成物を含む、アノード。

【請求項 59】

電気化学セルを組み立てるためのプロセスであって、前記プロセスが、以下のステップ：

請求項 48～57 のいずれか一項に記載のプロセスによって定義されるようにアノードを調製することであって、前記アノードが、請求項 1～27 のいずれか一項に定義されるようなアノード組成物を含む、調製することと、

前記アノードを電気化学セルに組み立てることと、を含む、プロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、一般に、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子及び／又はアノード組成物を含むコーティングされたアノードに関する。本開示はまた、リチウムイオン電池用のアノード、及びそのアノード組成物に関する。本開示はまた、アノード組成物を電気化学セルに組み込む方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来のリチウムイオン (Li イオン) 電池は、典型的には、リチウムのためのインターカレーション材料としてグラファイト主体のアノードを採用する。しかしながら、シリコン主体のアノードは、グラファイト主体の Li イオン電池と比較して改善を提供する。シリコン ($\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ に基づく) は、より高い重量 (グラファイトについての 372 mAh/g に対して 3579 mAh/g) 及び体積容量 (完全にリチウム化された状態では、グラファイトについての約 750 mAh/cm^3 に対して約 2194 mAh/cm^3) の両方を示す。加えて、シリコン系アノードは、 Li/Li^+ に対して約 $0.3 \sim 0.4\text{ V}$ での低いリチウム化／脱リチウム化電圧プラトーを有し、これは、望ましくない Li むつき及び樹枝状形成を回避する開路電位を維持することを可能にする。シリコンは優れた電気化学活性を示すが、リチウム化及び脱リチウム化中のシリコンの体積変化が大きいため、シリコン系アノードについての安定したサイクル寿命を達成することは困難である。シリコン活物質及び領域は、その低い電気伝導率と相まって大きな体積変化がアノード内の周囲の材料からシリコンを分離するので、アノードからの電気接触を失う可能性がある。

【0003】

加えて、大きなシリコン体積変化は、固体電解質界面（SEI）の形成を悪化させ、これは、電氣的絶縁、したがって、容量損失に更につながる可能性がある。充電－放電サイクル時のシリコン粒子の膨張及び収縮は、シリコン粒子の粉末化を引き起こし、これは、それらの比表面積を増加させる。サイクル中にシリコン表面積が変化し増加すると、SEIは繰り返し分解して再形成する。したがって、SEIは、サイクル中に粉末化シリコン領域の周りに継続的に構築され、厚い電子絶縁層及びイオン絶縁層になる。この蓄積するSEIは、電極のインピーダンスを増加させ、電極の電気化学反応性を低減させ、サイクル寿命に悪影響を及ぼす。その高い比容量、存在量、及び低コストのため、シリコンはLiイオンアノードに有望な活物質である。しかしながら、リチウム化及び脱リチウム化中のその大きな体積変化（ $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ 相について $>280\%$ の体積変化）は、電極の機械的分解及び不安定なSEIを生じ、これらが、電極の膨潤及び乏しいセルサイクル寿命につながる。

10

【0004】

したがって、リチウムイオン電池用の新しい及び代替のアノード組成物、特に、シリコンの膨張効果を制御し、アノードの安定性及び／又はサイクル寿命を大幅に延長することができる、大部分のシリコン活物質を含むアノード組成物を提供する必要がある。

【発明の概要】

【0005】

本開示は、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子及び／又はアノード組成物を含むコーティングされたアノードを提供する。アノード組成物は、マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子を含み得、シリコン含有量は、アノード組成物の総重量に基づいて、少なくとも60重量%である。本開示はまた、アノード組成物を含むアノードを電気化学セルに組み込む方法及びそのように形成された電気化学セルを提供し、それによって、電気化学セルへの統合の方法とペアになったアノードは、アノードの安定性及び／又はサイクル寿命を延長することができる。アノード組成物及び／又は形成されたアノードは、コーティングされ得る。

20

【0006】

一態様では、マイクロシリコン活物質粒子を含むアノード組成物が提供され、マイクロシリコン活物質粒子は、以下、(i)約 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ ～約 $10\text{m}^2/\text{g}$ の測定されたBET表面積、(ii)約 $0.1\mu\text{m}$ ～約 $10\mu\text{m}$ の D_{50} 粒子サイズ、及び(iii)約 0.1 ～約 10 の D_{50} :BET表面積の比のうちの1つ以上を有し、アノード組成物中に存在するマイクロシリコン活物質粒子の量は、アノード組成物の総重量%に基づいて、約60重量%～約95重量%であり、アノード組成物は、コーティングを含む。いくつかの実施形態では、コーティングは、マイクロシリコン活物質粒子のコーティングであり得る。コーティングは、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子を形成するために、炭素、グラフェン、グラファイト、金属酸化物、ポリマー、及びそれらの組み合わせを含む群から選択され得る。

30

【0007】

いくつかの実施形態では、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の表面積は、コーティングされていないマイクロシリコン活物質粒子の表面積と比較して減少する。いくつかの例では、マイクロシリコン活物質粒子が粗面を有し、コーティングが実際にこれらの欠陥を埋めることができる場合、表面積が減少する可能性があることが理解されるであろう。他の実施形態では、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の表面積は、コーティングされていないマイクロシリコン活物質粒子の表面積と比較して増加する。いくつかの実施形態では、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の測定されたBET表面積は、約 $1\text{m}^2/\text{g}$ ～約 $100\text{m}^2/\text{g}$ であり得る。いくつかの実施形態では、アノード組成物中に存在するマイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の量は、アノード組成物の総重量%に基づいて、約70重量%～約95重量%であり得る。いくつかの実施形態では、マイクロシリコン活物質粒子（酸素なし）の純度は、少なくとも95重量%、好ましくは98重量%であり得る。いくつか

40

50

の実施形態では、コーティングの厚さは、約 0.1 nm～約 200 nm であり得る。

【0008】

いくつかの実施形態では、アノード組成物は、1つ以上の結合剤を更に含み得る。アノード組成物中に存在する結合剤の量は、アノード組成物の総重量に基づいて、約 2.5 重量%～約 15 重量%であり得る。

【0009】

いくつかの実施形態では、アノード組成物は、1つ以上の伝導性材料を更に含み得る。アノード組成物中に存在する伝導性材料の量は、アノード組成物の総重量に基づいて、約 2.5 重量%～約 40 重量%であり得る。

【0010】

いくつかの実施形態では、マイクロシリコン活物質粒子若しくはコーティングされた活物質粒子、及び／又はアノード組成物は、予備リチウム化 (prelithiated) され得る。マイクロシリコン活物質粒子若しくはコーティングされた活物質粒子、及び／又はアノード組成物の予備リチウム化レベルは、約 1%～約 30% のシリコンリチウム化であり得る。

【0011】

別の態様では、アノード、カソード、電解質、及びセパレータを含む電気化学セルが提供され、アノードは、本明細書に記載されるいずれか 1つ以上の実施形態又は実施例で定義されるアノード組成物を含み、アノードのリチウム取り込み容量は、カソードのリチウム放出容量よりも大きい。いくつかの実施形態では、アノードのリチウム取り込み容量の容量は、リチウムイオン電池の充電中に完全に利用され得ない。一例では、アノードは、完全に充電された状態で部分的にのみリチウム化され得る。いくつかの実施形態では、シリコンリチウム化の程度は、理論上の最大の約 20%～約 80% に制限され得る。いくつかの実施形態では、アノード及びカソードの容量比 (N/P 比) は、約 1.05～約 7 であり得る。他の実施形態では、より低いカットオフ電圧は、約 2.0 V～3.5 V であり得る。

【0012】

いくつかの実施形態では、アノードの予備リチウム化レベルは、約 1%～約 30% のシリコンリチウム化であり得る。カソードは、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 (NCM)、リン酸鉄リチウム (LFP)、リチウムニッケルマンガンスピネル (LNMO)、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物 (NCA)、リチウムマンガン酸化物 (LMO)、リチウムコバルト酸化物 (LCO)、及び硫黄又は硫黄複合体を含む群から選択される活物質を含み得る。電解質は、1つ以上のリチウム塩を含む非水性電解質溶液から選択され得る。

【0013】

いくつかの実施形態では、電気化学セルは、エネルギー貯蔵デバイスであり得る。エネルギー貯蔵デバイスは、電池、好ましくは二次電池であり得る。例えば、電池は、リチウムイオン電池であり得る。

【0014】

別の態様では、アノード及びカソード、少なくとも 1つの電解質、並びにセパレータを有するリチウムイオン電池のサイクル安定性を改善するための方法が提供され、アノード組成物は、本明細書に記載されるいずれか 1つ以上の実施形態又は実施例によって定義される。いくつかの実施形態では、電池内のアノードは、少なくとも約 450 mAh/g、500 mAh/g、600 mAh/g、800 mAh/g、1000 mAh/g、1200 mAh/g、又は 1500 mAh/g の比容量を送達し、電池の 100、200、400、600、800、1000、又は 1500 サイクル後に、その初期容量の少なくとも約 80% を保持する。

【0015】

別の態様では、電気化学セルにおけるアノード組成物の使用が提供され、アノード組成物は、集電体材料に少なくとも部分的に適用され、アノード組成物は、本明細書に記載さ

10

20

30

40

50

れるいずれか1つ以上の実施形態又は実施例によって定義されるとおりである。

【0016】

別の態様では、(i) マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子と、任意選択的に1つ以上の更なる活物質と、任意選択的に1つ以上の結合剤と、任意選択的に1つ以上の伝導性材料と、任意選択的に1つ以上の添加剤と、溶媒系と、を含む、アノードスラリーを調製するステップと、(ii) アノードスラリーの層を集電体材料上にキャストして、集電体材料上にアノード組成物層を提供するステップと、(iii) 任意選択的に、アノード組成物をコーティングするステップと、を含む、電気化学セル用のアノードを調製するためのプロセスが提供され、マイクロシリコン活物質粒子は、以下、(a) 約 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ~ 約 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ の測定された BET 表面積、(b) 約 $0.1 \mu\text{m}$ ~ 約 $10 \mu\text{m}$ の D_{50} 粒子サイズ、及び (c) 約 0.1 ~ 約 10 の D_{50} : BET 表面積の比のうちの1つ以上を有する。

10

【0017】

別の態様では、本明細書に記載されるいずれか1つ以上の実施形態又は実施例におけるプロセスによって定義されるように調製されたアノードが提供される。

【0018】

別の態様では、電気化学セルを組み立てるためのプロセスが提供され、プロセスは、以下のステップ：本明細書に記載のいずれか1つ以上の実施形態又は実施例におけるプロセスによって定義されるようにアノードを調製することであって、アノードが、本明細書に記載のいずれか1つ以上の実施形態又は実施例に定義されるアノード組成物を含む、調製することと、アノードを電気化学セルに組み立てることと、を含む。

20

【0019】

上記の態様及び実施形態のいずれかでは、マイクロシリコン活物質粒子及び／又はアノード組成物を含むアノードは、コーティングを含む。

【図面の簡単な説明】

【0020】

本開示の好ましい実施形態は、例としてのみ、添付の図面を参照して、更に記載及び例示される。

【図1a】 $C/2$ での70重量%の mSi の制限された容量の (Al_2O_3 コーティング対コーティングされていない mSi による) フルセル (アノード) の比コーティング容量を示すグラフである。

30

【図1b】 $C/2$ での70重量%の mSi の制限された容量の (Al_2O_3 コーティング対コーティングされていない mSi による) フルセル (アノード) の放電容量保持を示すグラフである。

【図2a】 $C/2$ での70重量%の mSi の制限された容量の (PR コーティング対コーティングされていない mSi による) フルセル (アノード) の比コーティング容量を示すグラフである。

【図2b】 $C/2$ での70重量%の mSi の制限された容量の (PR コーティング対コーティングされていない mSi による) フルセル (アノード) の放電容量保持を示すグラフである。

40

【図3a】 $C/2$ での70重量%の mSi の制限された容量の (PVP-SPD コーティング対コーティングされていない) フルセル (アノード) の比コーティング容量を示すグラフである。

【図3b】 $C/2$ での70重量%の mSi の制限された容量の (PVP-SPD コーティング対コーティングされていない) フルセル (アノード) の放電容量保持を示すグラフである。

【図4a】 $C/2$ での70重量%の mSi の制限された容量の (PAN コーティング対コーティングされていない mSi による) フルセル (アノード) の比コーティング容量を示すグラフである。

【図4b】 $C/2$ での70重量%の mSi の制限された容量の (PAN コーティング対コ

50

ーティングされていないmSiによる)フルセル(アノード)の放電容量保持を示すグラフである。

【図5a】予備リチウム化された70重量%のmSiアノード(0及び10%の予備リチウム化における)のC/2での比コーティング容量(アノード)を示すグラフである。

【図5b】C/2のレートでの予備リチウム化された70重量%のmSiアノード(0及び10%の予備リチウム化における)のフルセルの放電容量保持を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本開示は、リチウムイオン電池用の大部分のマイクロシリコンアノード組成物を含む代替及び改善されたアノードを特定するために行われる調査、アノードを電気化学セルに組み込む任意の方法、そのように形成された電気化学セル、並びにその使用に関する、以下の様々な非限定的な例を記載する。

【0022】

一般定義及び用語

以下の説明では、本明細書の一部を形成し、例示として、いくつかの実施形態が示される添付図面が参照される。本開示の範囲から逸脱することなく、他の実施形態が利用され得、構造的変更が行われ得ることを理解されたい。

【0023】

本明細書で提供される定義に関して、別途明記されない限り、又は文脈から暗示されない限り、定義される用語及び句は、提供される意味を含む。加えて、別途明示的に明記されない限り、又は文脈から明らかでない限り、以下の用語及び語句は、用語又は句が関連技術分野の当業者によって獲得されたという意味を排除しない。定義は、特定の実施形態を記載するのを助けるために提供され、本発明の範囲が特許請求の範囲によってのみ制限されるため、特許請求される発明を制限することを意図するものではない。更に、文脈によって別途必要とされない限り、単数形の使用は複数形を含み、複数形の使用は単数形を含むものとする。

【0024】

本明細書で論じられる及び／又は参照される全ての刊行物は、それらの全体が本明細書に組み込まれる。

【0025】

本開示を通して、具体的に別途明記されない限り、又は文脈で別途必要とされない限り、単一のステップ、物質の組成物、ステップの群、又は物質の組成物の群への言及は、それらのステップ、物質の組成物、ステップの群、又は物質の組成物の群のうちの1つ及び複数(すなわち、1つ以上)を包含するものとする。したがって、本明細書で使用される場合、単数形「a」、「an」、及び「the」は、文脈が明示的に別途示さない限り、複数の態様を含む。例えば、「a」への言及は、単一及び2つ以上を含み、「an」への言及は、単一及び2つ以上を含み、「the」への言及は、単一及び2つ以上などを含む。

【0026】

当業者は、本明細書の開示が、具体的に記載されたもの以外の変形及び修正を受けやすいことを理解するであろう。本開示がそのような全ての変形及び修正を含むことを理解されたい。本開示はまた、個別に又は集合的に、本明細書で言及又は示される実施例、ステップ、特徴、方法、組成物、及びプロセスの全て、並びに任意の及び全ての組み合わせ、又は当該ステップ若しくは特徴のうちのいずれか2つ以上を含む。

【0027】

「及び／又は」という用語、例えば、「X及び／又はY」は、「X及びY」又は「X若しくはY」のいずれかを意味すると理解されるものとし、両方の意味又はいずれかの意味に対する明示的な支持を提供するように解釈されるものとする。

【0028】

別途示されない限り、「第1の」、「第2の」などの用語は、単に標識として本明細書

10

20

30

40

50

で使用され、これらの用語が言及するアイテムに順序的、位置的、又は階層的要件を課することを意図しない。更に、「第2の」アイテムへの言及は、より低い番号のアイテム（例えば、「第1の」アイテム）及び／又はより高い番号のアイテム（例えば、「第3の」アイテム）の存在を必要としないか、又は排除しない。

【0029】

本明細書で使用される場合、「のうちの少なくとも1つ」という語句は、アイテムのリストとともに使用される場合、リストされたアイテムのうちの1つ以上の異なる組み合わせが使用され得、リスト内のアイテムのうちの1つのみが必要とされ得ることを意味する。アイテムは、特定の対象、物、又はカテゴリであり得る。言い換えれば、「のうちの少なくとも1つ」は、アイテムの任意の組み合わせ又はアイテムの数がリストから使用され得ることを意味するが、リスト内のアイテムの全てが必要とされ得るわけではない。例えば、「アイテムA、アイテムB、及びアイテムCのうちの少なくとも1つ」は、アイテムA；アイテムA及びアイテムB；アイテムB；アイテムA、アイテムB、及びアイテムC；又はアイテムB及びアイテムCを意味し得る。場合によっては、「アイテムA、アイテムB、及びアイテムCのうちの少なくとも1つ」は、例えば、限定されないが、アイテムAのうちの2個、アイテムBのうちの1個、及びアイテムCのうちの10個、アイテムBのうちの4個、及びアイテムCのうちの7個、又はいくつかの他の好適な組み合わせを意味し得る。

10

【0030】

明確にするために、別々の実施形態の文脈における本明細書に記載されるある特定の特徴は、単一の実施形態において組み合わせにおいて提供されてもよいことを理解されたい。逆に、簡潔にするために、単一の実施形態の文脈において記載される様々な特徴は、別々に又は任意のサブ組み合わせにおいて提供されてもよい。

20

【0031】

本明細書を通して、本発明の様々な態様及び構成要素は、範囲形式で提示することができる。範囲形式は、便宜上含まれており、本発明の範囲に対する柔軟性のない制限として解釈されるべきではない。したがって、範囲の説明は、具体的に示されない限り、その範囲内の全ての可能なサブ範囲及び個々の数値を具体的に開示しているとみなされるべきである。例えば、1～5などの範囲の説明は、整数が必要とされる場合、又は文脈から暗示される場合を除き、例えば、1～3、1～4、1～5、2～4、2～5、3～5などのサブ範囲、並びに列挙された範囲内の個々の及び部分的な数、例えば、1、2、3、4、5、5.5、及び6を具体的に開示しているとみなされるべきである。これは、開示される範囲の幅に関係なく適用される。特定の値が必要とされる場合、これらは本明細書に示される。

30

【0032】

本明細書を通して、「を含む（comprise）」という単語、又は「を含む（comprises）」若しくは「を含む（comprising）」などの変形は、明記された要素、整数、若しくはステップ、又は要素、整数、若しくはステップの群を含むことを意味すると理解されるが、任意の他の要素、整数、若しくはステップ、又は要素、整数、若しくはステップの群を除外することを意味しない。

40

【0033】

本明細書を通して、「から本質的になる」という用語は、特許請求される組成物の特性に実質的に影響を与えるであろう要素を除外することを意図する。

【0034】

本明細書における「含む（comprising）」、「含む（comprise）」、及び「含む（comprises）」という用語は、それぞれ、あらゆる場合において、「から本質的になる（consisting essentially of）」、「から本質的になる（consist essentially of）」、「から本質的になる（consists essentially of）」、「からなる（consisting of）」、「からなる（consist of）」、及び「からなる（c

50

o n s i s t s o f) 」という用語で任意選択的に置換可能であることを意図する。

【0035】

本明細書では、「約」という用語は、用語に接続される任意の値又は値における10%の許容差を包含する。

【0036】

本明細書では、「重量%」という用語は、「wt. %」と略され得る。

【0037】

特定の用語

本明細書では、「リチウム化」という用語は、アノード又はカソードのいずれかのリチウム化を包含し、活物質との Li^+ の挿入又は合金化を示すことを意図する。

【0038】

本明細書では、「脱リチウム化」という用語は、アノード又はカソードのいずれかのリチウム化を包含し、活物質との Li^+ の抽出又は脱合金化を示すことを意図する。

【0039】

「充電」という用語は、フルセル及びハーフセルの文脈において使用され得る。フルセルでは、「充電」という用語は、フルセルの組み立て時に Li^+ をカソードからアノードに強制的に移動させる不随意のプロセス（アノード及びカソードの初期ペアリング）を包含し、セル電圧の上昇を示す。ハーフセルでは、「充電」という用語は、作用電極からの Li^+ 抽出及び参照電極（リチウム金属箔）上の堆積の不随意のプロセスを包含し、セル電圧の上昇を示す。

【0040】

「放電」という用語は、フルセル及びハーフセルの文脈において使用され得る。フルセルでは、「放電」という用語は、アノードから Li^+ イオンを抽出し、組み立て時にアノードからカソードに移動する随意のプロセスを包含し、セル電圧の減少を示す。ハーフセルでは、「放電」という用語は、参照電極（リチウム金属箔）からの Li^+ 溶解の随意のプロセス、及び Li^+ の作用電極への挿入を包含し、セル電圧の減少を示す。

【0041】

本明細書で使用される場合、「ハーフセル」という用語は、作用電極（目的の電極）及び参照電極（例えば、リチウム金属箔）からなる研究開発目的で使用される参照試験システムを記載する。

【0042】

本明細書で使用される場合、「フルセル」という用語は、商業的に関連するアノード（グラファイト、シリコン、LTO）を商業的に関連するカソード（LFP、LCO、NCM、NCA、LMO）とペアリングする従来の電気化学セルシステムを記載する。

【0043】

「予備リチウム化」という用語は、フルセル形式でカソード電極とペアリングする前に、 Li^+ をアノード又はアノード活物質に挿入することを記載する。

【0044】

「N/P比」又は「負対正比」という用語は、アノード（負極）とカソード（正極）との間の質量バランスを指す。質量バランスは、それぞれの電極の cm^2 当たりの利用可能な面積容量によって決定される。

【0045】

「面積容量」という用語は、面積当たりの電極（アノード又はカソード）の利用可能な容量を指す。コーティング中の活物質の種類及び重量%、並びに mg/cm^2 （又は g/m^2 ）における集電体基板に適用されるコーティング負荷の量によって決定される。 mg/cm^2 における負荷が高いほど、 cm^2 当たりの面積容量が高くなる。

【0046】

コーティングされたマイクロシリコン粒子

本開示は、少なくとも部分的に、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子及び／又は本明細書に記載されるアノード組成物を含むコーティングされたアノードに関する

10

20

30

40

50

。本明細書に記載のマイクロシリコン活物質粒子に適用されるコーティングは、サイクル安定性を改善し、アノード表面の電気化学保護に起因する電解質分解を低減することができると考えられている。コーティングは、マイクロシリコン活性粒子及び／又はアノードに、例えば、構造強度、より低い表面積、低減された粉末化、電子伝導率、 Li イオン伝導率、不動態化、及び／又は絶縁を含む多数の特性のうちの1つ以上を提供し、最終的にシリコンアノード容量保持を改善し得ることが理解されるであろう。

【0047】

いくつかの実施形態では、コーティングは、マイクロシリコン粒子の表面を電解質との進行中の接触から保護し得、したがって、全ての充電及び放電サイクルでのSEI層の連続的な再形成、及び関連するリチウムの損失を低減又は排除するのを助けることができる。この結果を達成するために、コーティングは、効果的なバリアを形成するのに十分な厚さであるべきであり、 micro シリコン活物質の膨張挙動に耐えるのに十分な柔軟性があるべきであるが、電解質から活物質への、逆もまた同様のリチウムイオン又は電子の移動を妨げることを回避又は最小化するのに十分な薄さであるべきである。コーティングは、好ましくは、電気化学的に不活性であり、したがって、マイクロシリコン粒子活物質表面上に不動態化層を形成する。

【0048】

別の実施形態では、コーティングは、高導電性であり得る。高導電性コーティングは、マイクロシリコン粒子間及びそれらの粒子と集電体との間の界面抵抗を更に減少し得る。

【0049】

いくつかの実施形態では、コーティングは、活物質の化学を調整して、結合剤化学物質とのより大きい親和性を提供し得る。例えば、結合剤がより疎水性である場合、より疎水性の活物質の表面は、より大きい親和性を有するであろう（逆もまた同様である）。

【0050】

いくつかの実施形態では、コーティングは、相間での電荷移動抵抗を低減させ、マイクロシリコン粒子の電子伝導率を増加させ得る。

【0051】

更に別の実施形態では、コーティングは、不動態化層を形成し得る。不動態化層として作用するコーティングは、水系アノードスラリーに統合された時点で、マイクロシリコン活物質の酸化を防止し得、したがって、最大量のマイクロシリコン活物質を電気化学的に活性に保ちながら、加工中の水素ガスの形成を防止する。

【0052】

コーティングは、異なる形態を有し得る。得られたコーティングの形態は、コーティングを適用する目的で使用されるコーティング方法及び／又は使用される前駆体材料若しくはコーティング材料の化学的性質に従うことができる。一実施形態では、コーティングは、マイクロシリコン粒子の外側表面上に配置された、又はそこに埋め込まれた、ナノ又はミクロンサイズの繊維、フレーク、微細粒子などを含む緩い凝集体又は微粒子を含み得る。微粒子は、マイクロ又はナノサイズの粉末、繊維、又はフレークを有し含み得る。別の実施形態では、コーティングは、不連続層を含み得る。別の実施形態では、コーティングは、連続層を含み得る。更に別の実施形態では、コーティングは、共形層を含み得る。他の実施形態では、コーティングは、準ピンホールフリーコーティングのピンホールフリーを提示し得る。

【0053】

コーティングは、約0.1重量%～約20重量%、又は約0.1重量%～約15重量%、又は約0.1重量%～約10重量%のアノード層中に存在し得る。コーティング重量%は、意図される結果を達成するために最も有益な性能を与える量まで最小化されることが理解されるであろう。

【0054】

いくつかの実施形態では、コーティングは、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたアノード組成物を形成するために、炭素、グラフェン、グ

ラファイト、金属酸化物、ポリマー、及びそれらの組み合わせを含む群から選択され得る。

【0055】

いくつかの実施形態又は例では、コーティングの厚さは、約0.1 nm～約200 nm、又は約0.2 nm～約150 nm、又は約0.3 nm～約100 nm、又は約0.3 nm～約75 nm、又は約0.3 nm～約50 nm、又は約0.3 nm～約25 nm、又は約0.3 nm～約0.20 nm、又は約0.3 nm～約10 nmであり得る。コーティングの厚さ（nmにおける）は、約200、175、150、125、100、90、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、8、6、5、4、3、2、1、0.8、0.5、0.2、又は0.1未満であり得る。コーティングの厚さ（nmにおける）は、少なくとも約0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、12、14、16、18、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、100、150、又は200であり得る。コーティングの厚さ（nmにおける）は、これらの上方及び／又は下方の量のうちのいずれか2つによって提供される範囲にあり得る。

10

【0056】

いくつかの実施形態では、コーティングされていないシリコン粒子直径に対するコーティング厚さの比（ $X:1$ としての t/d ）は、約0.0001:1～約0.2:1、又は約0.0001:1～約0.15:1、又は約0.0001:1～約0.12:1、又は約0.0001:1～約0.1:1、又は約0.0001:1～約0.09:1、又は約0.0001:1～約0.085:1であり得る。別の方法で見ると、いくつかの実施形態では、コーティング厚さに対するシリコン粒子直径の比（ $1:X$ としての d/t ）は、約1:100、000～約1:5、又は約1:100、000～約1:8、又は約1:100、000～約1:10、又は約1:100、000～約1:12であり得る。

20

【0057】

本明細書におけるシリコン活物質粒子は、炭素の形態でコーティングされ得る。炭素コーティングは、主に sp^2 混成炭素又は主に sp^3 混成炭素を含み得る。炭素コーティングはまた、様々な程度の sp^2 及び sp^3 混成を含み得る。コーティングのいくつかの実施形態は、高いレベルの sp^2 混成及び低いレベルの sp^3 混成、又はその逆を含み得る。いくつかの実施形態では、コーティングに関する sp^2 混成のレベルは、1%～100%であり得る。別の実施形態では、 sp^3 混成のレベルは、1%～100%であり得る。特定のコーティング実施形態は、1-%の sp^2 混成*100の sp^3 混成のレベルと組み合わせられ得る、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80、90%、99%、又は100%の sp^2 混成のレベルを含み得る。言い換えれば、混合 sp^2/sp^3 混成コーティングにおいて、 sp^2 混成のレベルにかかわらず、コーティングの残りは、 sp^3 混成から構成される。別のコーティング実施形態は、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80、90%、又は100%の sp^3 混成のレベルを含み得るが、 sp^2 混成のレベルは、1-%の sp^3 混成*100である。

30

【0058】

炭素コーティングされたシリコン活物質粒子は、1つ以上の炭素前駆体を使用して、炭素で本明細書に記載のマイクロシリコン活物質粒子をコーティングすることによって提供され得る。本明細書で使用される場合、「炭素」という用語は、非晶質又は非グラファイト化性炭素コーティング、グラファイト性炭素コーティング、又はグラフェンを指し得る。非グラファイト化性材料は、高温に曝露された場合であっても実質的に非晶質のままである炭素材料である。上で論じたように、炭素コーティングは、混合 sp^2/sp^3 混成の範囲を示し得る。炭素コーティングは、CVD、PVD、熱分解などを含むが、これらに限定されない、当該技術分野で既知である種々の技術を使用して適用され得る。

40

【0059】

実施形態では、非晶質炭素コーティングは、当該技術分野で既知であるように、軟質炭

50

素又は硬質炭素を有するコーティングであり得る。そのような非晶質炭素コーティングを達成するために、カーボンブラック、石油ピッチ、コールタールピッチ、アセチレンガス、分解性ポリマー、好ましくは低い酸素含有量を有する分解性ポリマー、例えば、PVP（ポリビニルピロリドン）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリアニリン（PANI）、ポリピロール（PPy）、メラニン樹脂、フェノール樹脂、ポリドーパミン、レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂、クエン酸、及びグルコースが単にいくつかの非限定的な例である、広範囲の前駆体材料が市販されていることが理解されるであろう。非晶質炭素層は、一般に、マイクロシリコン粒子がアセチレンなどの分解性ガスに曝露され、次いで、十分に高い温度に加熱された際に炭素の層として表面上に堆積する熱分解プロセスを介して得られ得る。代替的に、それらは、ピッチ又は可燃性ポリマーなどの前駆体材料中のマイクロシリコン粒子をコーティングし、ピッチ又はポリマーを熱分解して炭素層を形成することによって得られ得る。異なる炭素前駆体を選択して、異なる品質の炭素層を形成することができる。例えば、芳香族化合物は、より高い程度の sp^2 混成を有し得る高品質のコーティングを形成し得る。アセチレン又はある特定のポリマーなどのより直鎖状の有機化合物は、より高い程度の sp^3 混成を有するより非晶質の構造を形成し得る。

10

20

30

40

50

【0060】

いくつかの実施形態では、グラフェンコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、グラフェンで本明細書に記載のマイクロシリコン活物質粒子をコーティングすることによって提供され得る。いくつかの実施形態では、グラフェンは、グラフェン、酸化グラフェン、又は還元された酸化グラフェン、及びそれらの誘導体を含む群から選択され得る。グラファイトコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、グラファイトで本明細書に記載のマイクロシリコン活物質粒子をコーティングすることによって提供され得る。いくつかの実施形態では、グラファイトは、グラファイト、ナノグラファイト、酸化グラファイト、及びそれらの誘導体を含む群から選択され得る。

【0061】

金属酸化物コーティングされたマイクロシリコン粒子は、金属酸化物で本明細書に記載のマイクロシリコン活物質粒子をコーティングすることによって提供され得る。いくつかの実施形態では、金属酸化物は、酸化アルミニウム、酸化アルミニウム水酸化物（ γ - $Al(OH)_3$ ）、水酸化アルミニウム（ $Al(OH)_3$ ）、硝酸アルミニウム（ $Al(NO_3)_3$ ）、又は他の同等のアルミニウム含有種を含む群から選択され得る。いくつかの実施形態では、水酸化アルミニウム又は硝酸アルミニウムは、酸化アルミニウム水酸化物又は酸化アルミニウムへのその後の会話のための前駆体を形成し得る。いくつかの実施形態では、酸化アルミニウムは、アルファ酸化アルミニウムを含み得る。別の実施形態では、金属酸化物は、チタン又はニオブ系金属酸化物を含み得る。金属酸化物コーティングは、酸化チタン（ TiO_2 ）又は酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）を含み得る。更に別の実施形態では、金属酸化物コーティングは、マグネシウム系酸化物を含み得る。マグネシウム系酸化物は、酸化マグネシウム（ MgO ）であり得る。

【0062】

実施形態では、例えば、 α -酸化アルミニウム及び他のアルミニウム種などの金属酸化物は、 $>400^\circ C$ のより高い温度での焼成に続く沈殿プロセス又は原子層堆積（ALD）などのプロセスのいずれかを介して、マイクロシリコン粒子に適用され得る。沈殿プロセス経路は、典型的には、適切な濃度で、及び制御されたpH下で、適切な金属塩を水に溶解させ、pHを操作して、金属塩がマイクロシリコン活物質の表面上に均一に沈殿するようにすることを伴う。典型的には、これは、環境のpHを上げることを伴う。溶液中の金属塩の濃度は、最終的なコーティング層の厚さを決定する。過剰な構成成分及び金属塩は、穏やかに洗浄され得、マイクロシリコン活物質は、炉に移され得る。沈殿物は、空気又は不活性ガス下で、金属塩前駆体に対応する金属酸化物に変換する最大 $1200^\circ C$ の温度まで加熱され得る。

【0063】

ポリマーコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、ポリマーで本明細書に記

載のマイクロシリコン活物質粒子をコーティングすることによって提供され得る。いくつかの実施形態では、ポリマーは、デンプン、リグニン、セルロース、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアミック酸、ポリスチレン-4-スルホネート (PSS)、3, 4-エチレンジオキシチオフエン/ポリスチレン-4-スルホネート (PEDOT:PSS)、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド PDDA、ポリジアリルジメチルアンモニウム/ポリスチレン-4-スルホネート (PDDA:PSS)、尿素-ピリミジノン (UPy)、尿素-オリゴアミドアミン (UOAA)、ドーパミンメタクリルアミド、ドーパミンメタクリレート、ドーパミンアクリレート、ドーパミン、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート及びポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、シス-1, 4-ポリイソプレン天然ゴム及びトランス-1, 4-ポリイソプレンガタパーチャを含む天然ポリイソプレン、合成ポリイソプレン、ポリブタジエン、クロロプレンゴム、ポリクロロプレン、ハロゲン化ブチルゴムを含むブチルゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、エピクロロヒドリンゴム、ポリアクリルゴム、シリコンゴム、フルオロシリコンゴム、フルオロエラストマー、パーフルオロエラストマー、ポリエーテルブロックアミド、クロロスルホン化ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル、熱可塑性エラストマー、タンパク質レシリン、タンパク質エラスチン、エチレンオキシド-エピクロロヒドリンコポリマー、ポリウレタン、ウレタン-尿素コポリマー、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフエン、ポリフラン、二環式ポリマー、ポリ(エチレンオキシド) (PEO)、ポリプロピレンオキシド (PPO)、ポリ(アクリロニトリル) (PAN)、ポリ(メチルメタクリレート) (PMMA)、ポリ(フッ化ビニリデン) (PVdF)、ポリ((ビス-(メトキシエトキシ)エトキシ)ホスファゼン)、ポリ塩化ビニル、ポリジメチルシロキサン、ポリ(フッ化ビニリデン)-ヘキサフルオロプロピレン (PVDF-HFP)、それらの任意の誘導体(例えば、スルホン化誘導体)、フェノール樹脂、又はそれらの組み合わせを含む群から選択され得る。

10

20

30

40

50

【0064】

いくつかの実施形態では、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、沈殿、前駆体配合物コーティングのピロリゼーション (pyrolyzation) から、又は化学蒸着、物理蒸着、原子層堆積スパッタリング、若しくは機械的堆積によって提供され得る。

【0065】

いくつかの実施形態又は例では、コーティングは、マイクロシリコン活物質粒子の表面上の単層の形態であり得る。別の実施形態では、コーティングは、マイクロシリコン活物質粒子の表面上の2つ以上の層、例えば、複数の層の形態であり得る。コーティングは、約1~5層を含み得る。コーティングは、5層未満、4層、3層、又は2層未満を含み得る。コーティングは、少なくとも約1層、2層、3層、4層、又は少なくとも約5層を含み得る。コーティングは、前に記載した任意の下限及び/又は上限によって提供される範囲の層を含み得る。各層は、異なるコーティングによって提供され得ることが理解されるであろう。例えば、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、コーティングを含み得、コーティング層は、グラフェンを含み、更なるコーティング層は、マイクロシリコンにいずれかの順序で適用される金属酸化物(例えば、酸化アルミニウム)を含む。

【0066】

一実施形態では、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、任意の形態 (morphology) を提示し得、例えば、それらは、フレーク、凝集体、顆粒、粉末、球、粉末化された材料など、及びそれらの組み合わせの形態 (form) をとり得る。コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、立方体、ロッド状、プレート状、多面体、球状又は半球状、準球状、丸みを帯びた又は半丸みを帯びた、角形、不規則などを含むが、これらに限定されない、任意の所望の形状を有し得る。一実施形態では、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、1.0~10.0、1.0~5.0、又は1

． 0 ～ 4 . 0 のアスペクト比（すなわち、幅に対する長さの比、ここで、長さ及び幅は、互いに垂直に測定され、長さは、最長の直線的に測定された寸法を指す）を有する。一実施形態では、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、約 1 . 0 ～ 4 . 0、例えば、約 1 . 0、1 . 5、2 . 0、2 . 5、3 . 0、3 . 5、又は 4 . 0 のアスペクト比を有し得る。

【 0 0 6 7 】

いくつかの実施形態では、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の粒子サイズ（ μm における）は、少なくとも約 0 . 5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25、30、35、40、45、又は 50 であり得る。いくつかの実施形態では、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の粒子サイズ（ μm における）は、約 50、45、40、35、30、25、20、15、10、9、8、7、6、5、4、3、2、1、又は 0 . 5 未満であり得る。これらの上方及び／又は下方の粒子サイズのうちのいずれか 2 つ以上の組み合わせも可能であり、例えば、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の粒子サイズ（ μm における）は、約 1 ～ 約 50、約 2 ～ 約 40、又は約 3 ～ 約 30 であり得る。粒子サイズは、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子にわたる最長の断面直径であると解釈される。非球状のコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子について、粒子サイズは、粒子にわたる最長の断面寸法に対応する距離であると解釈される。

【 0 0 6 8 】

コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、粒子サイズ分布を有し得、マイクロシリコン活物質粒子の 90 %（ D_{90} ）は、約 50、45、40、35、34、32、30、28、24、20、18、16、14、12、10、8、6、5、若しくは 4 μm 未満の粒子サイズを有し得るか、マイクロシリコン活物質粒子の 50 %（ D_{50} ）は、約 10、9、8、7、6、5、4、3、2、1、0 . 8、0 . 6、0 . 4、0 . 2、0 . 1 未満の粒子サイズ（ μm における）を有するか、又はマイクロシリコン活物質粒子の 10 %（ D_{10} ）は、約 4、3、2、若しくは 1 μm 未満の粒子サイズを有する。いくつかの実施形態では、マイクロシリコン活物質粒子は、少なくとも約 0 . 1、0 . 2、0 . 3、0 . 4、0 . 5、0 . 6、0 . 7、0 . 8、0 . 9、1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は 10 の（ D_{50} ）粒子サイズ（ μm における）を有する。いくつかの実施形態では、マイクロシリコン活物質粒子は、約 10、9、8、7、6、5、4、3 . 5、3、2 . 5、2、1 未満の（ D_{50} ）粒子サイズ（ μm における）を有する。0 . 9、0 . 8、0 . 7、0 . 6、0 . 5、0 . 5、0 . 4、0 . 3、0 . 2、又は 0 . 1。これらの上方及び／又は下方の粒子サイズのうちのいずれか 2 つ以上の組み合わせも可能であり、例えば、マイクロシリコン活物質粒子は、約 0 . 1 ～ 約 10、約 0 . 1 ～ 約 9、約 0 . 1 ～ 約 8、約 0 . 1 ～ 約 7、約 0 . 1 ～ 約 6、約 0 . 1 ～ 約 5、約 0 . 5 ～ 約 10、約 0 . 5 ～ 約 9、約 0 . 5 ～ 約 8、約 0 . 5 ～ 約 7、約 0 . 5 ～ 約 6、約 0 . 5 ～ 約 5、約 1 ～ 約 10、約 1 ～ 約 9、約 1 ～ 約 8、約 1 ～ 約 7、約 1 ～ 約 6、又は約 1 ～ 約 5 の（ D_{50} ）粒子サイズ（ μm における）を有する。

【 0 0 6 9 】

いくつかの実施形態又は例では、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、約 0 . 1 m^2/g ～ 約 100 m^2/g の範囲の BET 表面積を有し得る。コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、少なくとも約 0 . 1、0 . 5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25、30、35、40、45、50、60、70、80、90、又は 100 m^2/g の BET 表面積（ m^2/g ）を有し得る。他の実施形態又は例では、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、約 100、90、80、70、60、50、45、40、35、30、25、20、10、9、8、7、6、5、4、3、2、1、0 . 5、又は 0 . 1 m^2/g 未満の表面積（ m^2/g ）を有し得る。様々な範囲を形成するためのこれらの表面積値の組み合わせも可能である。

【 0 0 7 0 】

いくつかの実施形態又は例では、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子のタ

アップ密度は、約 0.5 g/cm^3 ～ 約 1.5 g/cm^3 の範囲にあり得る。コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子のアップ密度は、少なくとも約 0.5 、 0.55 、 0.6 、 0.65 、 0.7 、 0.75 、 0.8 、 0.85 、 0.9 、 0.95 、 1.0 、 1.2 、 1.3 、又は 1.5 g/cm^3 であり得る。他の実施形態又は例では、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子のアップ密度は、約 1.5 、 1.4 、 1.3 、 1.2 、 1.0 、 0.95 、 0.9 、 0.85 、 0.8 、 0.75 、 0.7 、 0.65 、 0.6 、 0.55 、又は 0.5 g/cm^3 未満であり得る。様々な範囲を形成するためのこれらの密度値の組み合わせも可能であり、例えば、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、約 0.5 g/cm^3 ～ 約 1.2 g/cm^3 のアップ密度を有し得る。密度は、例えば、ASTM D7481-18 に従って、任意の標準的な方法によって測定することができる。

10

【0071】

有利には、本開示のマイクロシリコン活物質粒子は、高い純度で提供され得る。ある実施形態又は例では、マイクロシリコン活物質粒子（酸素なし）の純度は、約 95 ～ 約 99.9 （重量%による）の範囲にあり得る。マイクロシリコン活物質粒子（酸素なし）の純度は、少なくとも約 95 、 96 、 97 、 98 、 99 、 99.5 、又は 99.9 （重量%による）であり得る。マイクロシリコン活物質粒子（酸素なし）の純度は、約 99.9 、 99.5 、 99 、 98 、 97 、 96 、又は 95 未満（重量%による）であり得る。マイクロシリコン活物質粒子（酸素なし）の純度は、前に記載したように任意の下限及び／又は上限によって提供される範囲にあり得る。

20

【0072】

ある実施形態又は例では、マイクロシリコン活物質粒子（酸素を有する）の純度は、約 79 ～ 約 99.5 （重量%による）の範囲にあり得る。マイクロシリコン活物質粒子（酸素を有する）の純度は、少なくとも約 75 、 80 、 85 、 90 、 95 、 96 、 97 、 98 、 99 、又は 99.5 （重量%による）であり得る。マイクロシリコン活物質粒子（酸素を有する）の純度は、約 99.5 、 99 、 98 、 97 、 96 、 95 、 90 、 85 、 80 、又は 75 未満（重量%による）であり得る。マイクロシリコン活物質粒子（酸素を有する）の純度は、前に記載したように任意の下限及び／又は上限によって提供される範囲にあり得る。

【0073】

本開示によるコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の新規及び本発明の特徴と、リチウムイオン電池内のアノード用のアノード組成物におけるその使用との組み合わせはまた、驚くべきことに、電池サイクル挙動の改善につながり得る。予期せず、本明細書に記載のリチウムイオン電池は、第1の充電サイクルにおいて小さな不可逆的容量損失を有し、その後のサイクルにおいて最小限の減退で安定した電気化学挙動を有することが示された。したがって、本明細書に記載のコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の使用により、リチウムイオン電池のより低い初期容量損失及びまた低い連続的な容量の損失を達成することができる。全体として、本明細書に記載のリチウムイオン電池は、非常に良好な安定性及びサイクル寿命を提供する。したがって、例えば、アノードコーティング層、アノード材料、又はSEI形成の機械的破壊の結果としての疲労を最小限で、多くのサイクルを達成することができる。

30

40

【0074】

アノード組成物

本開示は、リチウムイオン電池用のアノードの改善を提供することを対象とする。本開示は、リチウムイオン電池の安定性及びサイクル性を改善するために、固体電解質界面の分解（例えば、割れ及び剥離）、シリコン粒子破壊、並びに不安定性を制御、低減、又はいくつかの様式では改良することができるように、大部分のシリコンアノード組成物を含むアノードの破損機構を特定し、より良好に理解し、その後、それらの配合物を最適化することを対象とする様々な研究開発に及ぶ。

【0075】

50

驚くべきことに、少なくとも本明細書に記載のいくつかの例によれば、大部分のシリコンアノード組成物は、アノードの大幅な安定性及び／又はサイクル寿命を示すことができることが見出されている。更に驚くべきことに、電気化学セルへの統合の方法とペアになった大部分のシリコンアノード組成物は、SEIの形成、並びにシリコンの膨張及び分解を制御することができ、したがって、アノードの安定性及び／又はサイクル寿命を大幅に延長することができることが見出されている。

【0076】

また、少なくとも本明細書に記載のいくつかの例によれば、電気化学セル（例えば、電池）用の大部分のシリコンアノード組成物は、

- (a) リチウムイオン（Liイオン）セルの長期サイクル安定性、
- (b) シリコン粒子の割れ、粉末化、及びSEIの成長を最小化する、Liイオンセルの充電及び放電サイクル中のシリコンの制御された膨張及び縮小、
- (c) 制御されたシリコン膨張／縮小及びシリコンアノード電圧ウィンドウに起因するサイクル寿命中の低減されたセル容量減退、並びに／又は
- (d) 高いレート能力などの1つ以上の更なる利点を提供し得ることが見出されている。

10

【0077】

本明細書に記載のアノード組成物は、マイクロシリコン活物質粒子を含み得、マイクロシリコン活物質粒子は、以下、(i) 約 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ の測定されたBET表面積、(ii) 約 $0.1 \mu\text{m}$ ～約 $10 \mu\text{m}$ の D_{50} 粒子サイズ、及び(iii) 約 $0.1 \sim 10$ の D_{50} : BET表面積の比のうちの1つ以上を有し、アノード組成物中に存在するシリコンの量は、アノード組成物の総重量%に基づいて、約60重量%～約95重量%である。

20

【0078】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載のアノード組成物は、マイクロシリコン活物質粒子を含み得、マイクロシリコン活物質粒子は、(i) 約 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ の測定されたBET表面積、及び(ii) 約 $0.1 \mu\text{m}$ ～約 $10 \mu\text{m}$ の D_{50} 粒子サイズ、又は(iii) 約 $0.1 \sim 10$ の D_{50} : BET表面積の比を有し、アノード組成物中に存在するシリコンの量は、アノード組成物の総重量%に基づいて、約60重量%～約95重量%である。

30

【0079】

本明細書に記載のアノード組成物は、本明細書に記載のマイクロシリコン活物質粒子と、任意選択的に1つ以上の更なる活物質と、任意選択的に1つ以上の結合剤と、任意選択的に1つ以上の伝導性材料と、任意選択的に1つ以上の添加剤と、を含み得るか、又はそれらからなり得る。一例では、本明細書に記載のアノード組成物は、マイクロシリコン活物質粒子であって、マイクロシリコン活物質粒子が、以下、(i) 約 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ の測定されたBET表面積、(ii) 約 $0.1 \mu\text{m}$ ～約 $10 \mu\text{m}$ の D_{50} 粒子サイズ、及び(iii) 約 $0.1 \sim 10$ の D_{50} : BET表面積の比のうちの1つ以上を有し、マイクロシリコン活物質粒子が、コーティングされており、アノード組成物中に存在するコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の量が、アノード組成物の総重量%に基づいて、約60重量%～約95重量%である、マイクロシリコン活物質粒子と、任意選択的に1つ以上の更なる活物質と、任意選択的に1つ以上の結合剤と、任意選択的に1つ以上の伝導性材料と、任意選択的に1つ以上の添加剤と、を含み得るか、又はそれらからなり得る。

40

【0080】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載のアノード組成物は、マイクロシリコン活物質粒子であって、マイクロシリコン活物質粒子が、(i) 約 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ の測定されたBET表面積、及び(ii) 約 $0.1 \mu\text{m}$ ～約 $10 \mu\text{m}$ の D_{50} 粒子サイズ、又は(iii) 約 $0.1 \sim 10$ の D_{50} : BET表面積の比を有し、マイクロシリコン活物質粒子が、コーティングされており、アノード組成物中に存在するコーティング

50

されたマイクロシリコン活物質粒子の量が、アノード組成物の総重量%に基づいて、約60重量%～約95重量%である、マイクロシリコン活物質粒子と、任意選択的に1つ以上の更なる活物質と、任意選択的に1つ以上の結合剤と、任意選択的に1つ以上の伝導性材料と、任意選択的に1つ以上の添加剤と、を含み得る。

【0081】

いくつかの実施形態又は例では、アノード組成物のマイクロシリコン活物質粒子含有量は、アノード組成物の総重量に基づいて、約60重量%～約95重量%であり得る。アノード組成物のマイクロシリコン活物質粒子含有量が60重量%超、好ましくは70重量%超である場合、更なる利点が見られ得ることが理解されるであろう。マイクロシリコン活物質粒子含有量は、約95重量%、90重量%、85重量%、80重量%、75重量%、70重量%、65重量%、又は60重量%未満であり得る。マイクロシリコン活物質粒子含有量は、少なくとも約60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、又は95重量%であり得る。アノード組成物のマイクロシリコン活物質粒子含有量は、これらの上方及び／又は下方の量のうちのいずれか2つによって提供される範囲にあり得る。

10

【0082】

いくつかの実施形態又は例では、アノード組成物の厚さは、実質的に均一であり、約5 μm ～約70 μm の範囲にあり得る。アノード組成物の厚さ(μm)は、約70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、又は5未満であり得る。アノード組成物の厚さ(μm)は、少なくとも約5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、又は65であり得る。アノード組成物の厚さは、これらの上方及び／又は下方の量のうちのいずれか2つによって提供される範囲にあり得る。

20

【0083】

いくつかの実施形態又は例では、アノード組成物は、集電体材料上に支持され得る。いくつかの実施形態又は例では、アノード組成物は、コーティング又はフィルムとして集電体材料に適用され得る。集電体は、アノード組成物で少なくとも部分的にコーティングされ得ることが理解されるであろう。例えば、アノード組成物は、集電体材料の片側のみに適用され得る。アノード用の集電体材料は、銅、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン、炭素、穿孔金属箔、金属フォーム、並びに金属コーティングされたポリマー系多孔質及び非多孔質膜を含む群から選択され得る。集電体材料は、上記材料を包含し、集電体として作用する、適切な寸法、多孔性、及び細孔サイズのものであることが理解されるであろう。例えば、アノード組成物は、銅集電体材料（例えば、銅箔）に適用され得る。例えば、マイクロシリコン活物質粒子と、任意選択的に1つ以上の更なる活物質と、任意選択的に1つ以上の結合剤と、任意選択的に1つ以上の伝導性材料と、任意選択的に1つ以上の添加剤と、を含むか、又はそれらからなるアノード組成物は、銅集電体材料（例えば、銅箔）上に支持され得る。いくつかの実施形態では、アノード用の集電体材料は、約4 μm ～約25 μm の厚さを有し得る。集電体の厚さ(μm における)は、約25、20、15、10、8、6、又は4未満であり得る。集電体の厚さ(μm における)は、少なくとも約4、5、6、7、8、9、10、12、14、16、18、20、又は25であり得る。集電体の厚さ(μm における)は、これらの上方及び／又は下方の量のうちのいずれか2つによって提供される範囲にあり得る。一例では、アノード用の集電体材料は、約6 μm ～約12 μm の厚さを有する銅箔であり得る。

30

40

【0084】

いくつかの実施形態又は例では、アノード組成物は、電池用のアノードであり得る。例えば、アノード組成物は、リチウムイオン電池用のアノードであり得る。

【0085】

本開示はまた、コーティングを含むアノード組成物を対象とし得る。いくつかの実施形態又は例では、コーティングは、その後、アノード組成物に組み込まれるマイクロシリコン活物質粒子のコーティングであり得る。他の実施形態又は例では、コーティングは、ア

50

ノード組成物又はアノード自体のコーティングであり得る。言い換えれば、コーティングは、アノード組成物及びそのように形成されたアノードの表面の少なくとも一部分上に存在し得る。いくつかの実施形態又は例では、一部分(%)は、少なくとも約5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、又は100であり得る。

【0086】

いくつかの実施形態では、コーティングは、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたアノード組成物を形成するために、炭素、グラフェン、グラファイト、金属酸化物、ポリマー、及びそれらの組み合わせを含む群から選択され得る。

【0087】

本明細書におけるシリコン活物質粒子は、炭素の形態でコーティングされ得る。炭素コーティングは、主に sp^2 混成炭素又は主に sp^3 混成炭素を含み得る。炭素コーティングはまた、様々な程度の sp^2 及び sp^3 混成を含み得る。コーティングのいくつかの実施形態は、高いレベルの sp^2 混成及び低いレベルの sp^3 混成、又はその逆を含み得る。いくつかの実施形態では、コーティングに関する sp^2 混成のレベルは、1%~100%であり得る。別の実施形態では、 sp^3 混成のレベルは、1%~100%であり得る。特定のコーティング実施形態は、1-%の sp^2 混成*100の sp^3 混成のレベルと組み合わせられ得る、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80、90%、99%、又は100%の sp^2 混成のレベルを含み得る。言い換えれば、混合 sp^2/sp^3 混成コーティングにおいて、 sp^2 混成のレベルにかかわらず、コーティングの残りは、 sp^3 混成から構成される。別のコーティング実施形態は、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80、90%、又は100%の sp^3 混成のレベルを含み得るが、 sp^2 混成のレベルは、1-%の sp^3 混成*100である。

【0088】

炭素コーティングされたシリコン活物質粒子は、1つ以上の炭素前駆体を使用して、炭素で本明細書に記載のマイクロシリコン活物質粒子をコーティングすることによって提供され得る。本明細書で使用される場合、「炭素」という用語は、非晶質又は非グラファイト化性炭素コーティング、グラファイト性炭素コーティング、又はグラフェンを指し得る。非グラファイト化性材料は、高温に曝露された場合であっても実質的に非晶質のままである炭素材料である。上で論じたように、炭素コーティングは、混合 sp^2/sp^3 混成の範囲を示し得る。炭素コーティングは、CVD、PVD、熱分解などを含むが、これらに限定されない、当該技術分野で既知である種々の技術を使用して適用され得る。

【0089】

実施形態では、非晶質炭素コーティングは、当該技術分野で既知であるように、軟質炭素又は硬質炭素を有するコーティングであり得る。そのような非晶質炭素コーティングを達成するために、カーボンブラック、石油ピッチ、コールタールピッチ、アセチレンガス、分解性ポリマー、好ましくは低い酸素含有量を有する分解性ポリマー、例えば、PVP(ポリビニルピロリドン)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリアニリン(PANI)、ポリピロール(PPy)、メラニン樹脂、フェノール樹脂、ポリドーパミン、レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂、クエン酸、及びグルコースが単にいくつかの非限定的な例である、広範囲の前駆体材料が市販されていることが理解されるであろう。非晶質炭素層は、一般に、マイクロシリコン粒子がアセチレンなどの分解性ガスに曝露され、次いで、十分に高い温度に加熱された際に層として表面上に堆積する熱分解プロセスを介して得られ得る。代替的に、それらは、ピッチ又は可燃性ポリマーなどの前駆体材料中のマイクロシリコン粒子をコーティングし、ピッチ又はポリマーを熱分解して炭素層を形成することによって得られ得る。異なる炭素前駆体を選択して、異なる品質の炭素層を形成することができる。例えば、芳香族化合物は、より高い程度の sp^2 混成を有し得る高品質のコーティングを形成し得る。アセチレン又はある特定のポリマーなどのより直鎖状の有機化合物は、より高い程度の sp^3 混成を有するより非晶質の構造を形成し得る。

【0090】

いくつかの実施形態では、グラフェンコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、グラフェンで本明細書に記載のマイクロシリコン活物質粒子をコーティングすることによって提供され得る。いくつかの実施形態では、グラフェンは、グラフェン、酸化グラフェン、又は還元された酸化グラフェン、及びそれらの誘導体を含む群から選択され得る。グラファイトコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、グラファイトで本明細書に記載のマイクロシリコン活物質粒子をコーティングすることによって提供され得る。いくつかの実施形態では、グラファイトは、グラファイト、ナノグラファイト、酸化グラファイト、及びそれらの誘導体を含む群から選択され得る。

【0091】

金属酸化物コーティングされたマイクロシリコン粒子は、金属酸化物で本明細書に記載のマイクロシリコン活物質粒子をコーティングすることによって提供され得る。いくつかの実施形態では、金属酸化物は、酸化アルミニウム、酸化アルミニウム水酸化物 (γ - $\text{Al}(\text{OH})$)、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$)、硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)、又は他の同等のアルミニウム含有種を含む群から選択され得る。いくつかの実施形態では、水酸化アルミニウム又は硝酸アルミニウムは、酸化アルミニウム水酸化物又は酸化アルミニウムへのその後の会話のための前駆体を形成し得る。いくつかの実施形態では、酸化アルミニウムは、アルファ酸化アルミニウムを含み得る。別の実施形態では、金属酸化物は、チタン又はニオブ系金属酸化物を含み得る。金属酸化物コーティングは、酸化チタン (TiO_2) 又は酸化ニオブ (Nb_2O_5) を含み得る。更に別の実施形態では、金属酸化物コーティングは、マグネシウム系酸化物を含み得る。マグネシウム系酸化物は、酸化マグネシウム (MgO) であり得る。

【0092】

実施形態では、例えば、 α -酸化アルミニウム及び他のアルミニウム種などの金属酸化物は、 $>400^\circ\text{C}$ のより高い温度での焼成に続く沈殿プロセス又は原子層堆積 (ALD) などのプロセスのいずれかを介して、マイクロシリコン粒子に適用され得る。沈殿プロセス経路は、典型的には、適切な濃度で、及び制御された pH 下で、適切な金属塩を水に溶解させ、pH を操作して、金属塩がマイクロシリコン活物質の表面上に均一に沈殿するようにすることを伴う。典型的には、これは、環境の pH を上げることを伴う。溶液中の金属塩の濃度は、最終的なコーティング層の厚さを決定する。過剰な構成成分及び金属塩は、穏やかに洗浄され得、マイクロシリコン活物質は、炉に移され得る。沈殿物は、空気又は不活性ガス下で、金属塩前駆体を対応する金属酸化物に変換する最大 1200°C の温度まで加熱され得る。

【0093】

ポリマーコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、ポリマーで本明細書に記載のマイクロシリコン活物質粒子をコーティングすることによって提供され得る。いくつかの実施形態では、ポリマーは、デンプン、リグニン、セルロース、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアミク酸、ポリスチレン-4-スルホネート (PSS)、3, 4-エチレンジオキシチオフエン/ポリスチレン-4-スルホネート (PEDOT:PSS)、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド PDDA、ポリジアリルジメチルアンモニウム/ポリスチレン-4-スルホネート (PDDA:PSS)、尿素-ピリミジノン (UPy)、尿素-オリゴアミドアミン (UOAA)、ドーパミンメタクリルアミド、ドーパミンメタクリレート、ドーパミンアクリレート、ドーパミン、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート及びポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、シス-1, 4-ポリイソプレン天然ゴム及びトランス-1, 4-ポリイソプレンガタパーチャを含む天然ポリイソプレン、合成ポリイソプレン、ポリブタジエン、クロロプレンゴム、ポリクロロプレン、ハロゲン化ブチルゴムを含むブチルゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、エピクロロヒドリンゴム、ポ

10

20

30

40

50

リアクリルゴム、シリコンゴム、フルオロシリコンゴム、フルオロエラストマー、パーフルオロエラストマー、ポリエーテルブロックアミド、クロロスルホン化ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル、熱可塑性エラストマー、タンパク質レシリン、タンパク質エラストチン、エチレンオキシド-エピクロロヒドリンコポリマー、ポリウレタン、ウレタン-尿素コポリマー、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフエン、ポリフラン、二環式ポリマー、ポリ(エチレンオキシド)(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)、ポリ(アクリロニトリル)(PAN)、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)、ポリ(フッ化ビニリデン)(PVdF)、ポリ((ビス-(メトキシエトキシ)エトキシ)ホスファゼン)、ポリ塩化ビニル、ポリジメチルシロキサン、ポリ(フッ化ビニリデン)-ヘキサフルオロプロピレン(PVDF-HFP)、それらの任意の誘導体(例えば、スルホン化誘導体)、フェノール樹脂、又はそれらの組み合わせを含む群から選択され得る。

10

【0094】

マイクロシリコン活物質粒子上のシランカップリング剤由来のコーティングは、以下の式(1): $Y-(CH_2)_n-Si-X_3$ によって表されるシランカップリング剤によって提供され得、式中、Yは、導電性ポリマー部分、導電性コーティング層、リチウムイオン導電性コーティング層、物理的な引力若しくは結合を介して電極結合剤と有利に相互作用する層、化学結合を形成することを介して電極結合剤と有利に相互作用する層、又は活物質表面上での重合時に上記のいずれかの組み合わせを形成することができる非加水分解性基を表し、

各Xは、独立して、ヒドロキシル基、又はハロゲン原子、アルコキシ基、エーテル基、及びシロキシ基からなる群から選択される加水分解性基を表し、

20

3つのX基は、互いに同一であっても異なってもよく、

nは、0~3の整数を表す。

【0095】

いくつかの例では、Yは、アミノ、エポキシ、ポリエチレングリコールメチルエーテル、ポリエチレングリコール、アクリルオキシ、メタクリルオキシ官能基、又はそれらの任意の組み合わせを含み得る。

【0096】

式(1)によって表されるシランカップリング剤の例には、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、ビスガンマトリメトキシシリプロピルアミン、アミノネオヘキシルトリメトキシシランが含まれ得るが、これらに限定されない。

30

【0097】

実施形態では、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたアノード組成物は、コーティングのピロリゼーション、又は化学蒸着、物理蒸着、スパッタリング、若しくは機械的堆積によるものを含む、上に記載の任意の様式又は実施形態で提供され得る。

【0098】

いくつかの実施形態又は例では、コーティングは、単層の形態であり得る。別の実施形態では、コーティングは、2つ以上の層、例えば、複数の層の形態であり得る。コーティングは、約1~5層を含み得る。コーティングは、5層未満、4層、3層、又は2層未満を含み得る。コーティングは、少なくとも約1層、2層、3層、4層、又は少なくとも約5層を含み得る。コーティングは、前に記載した任意の下限及び／又は上限によって提供される範囲の層を含み得る。各層は、異なるコーティングによって提供されることが理解されるであろう。例えば、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたアノード組成物は、コーティングを含み得、1つのコーティング層は、炭素材料を含み、別のコーティング層は、金属酸化物(例えば、酸化アルミニウム)を含み、別の層は、マイクロシリコンに任意の順序で適用されるポリマーコーティングを含む。代替的に、コーティングは、マイクロシリコンにいずれかの順序で適用される、炭素材料コーティング及び金属酸化物コーティングであり得る。更に、コーティングは、マイクロシリコンにいずれかの順序で適用される、炭素材料コーティング及びポリマーコーティング

40

50

であり得る。

【0099】

本明細書に記載のマイクロシリコン活物質粒子又はアノード組成物上のコーティングは、サイクル安定性を改善し、アノード表面の電気化学保護に起因する電解質分解を低減することができると考えられている。コーティングは、マイクロシリコン活性粒子又はアノード組成物に、例えば、構造強度、より低い表面積、低減された粉末化、電子伝導率、 Li イオン伝導率、不動態化、及び／又は絶縁を含む多数の特性を提供し、最終的にシリコンアノード容量保持を改善し得ることが理解されるであろう。

【0100】

シリコン粒子

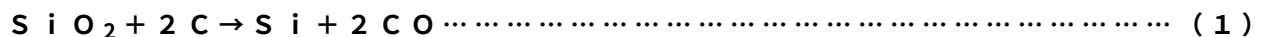
本発明は、任意選択的に、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子を含むアノード組成物に関する。本発明はまた、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子を含むアノード組成物に関する。

【0101】

いくつかの実施形態又は例では、マイクロシリコン活物質粒子は、冶金学的シリコン、多結晶シリコン、及び単結晶シリコンを含むか、又はそれらからなる群から選択され得る。好ましい例では、マイクロシリコン活物質粒子は、冶金学的シリコンである。

【0102】

任意の種類の元素シリコンのための生の供給原料は、石英砂（二酸化ケイ素（ SiO_2 ））であることが理解されるであろう。従来の製造プロセスでは、 SiO_2 は、アーク炉内で炭素と反応し、炭素はコークスの形態でプロセスに供給され得、高温（約 1800°C ）が適用されて、以下の反応に従って SiO_2 を Si 及び CO に還元する。

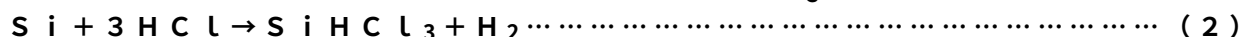


【0103】

この反応は、数百～数千の百万分率（ppm）のレベルで Al 、 Ca 、 Fe 、 Ti 、 P 、 Cu 、 Cr 、 K 、 V 、 Ni 、 Na などの不純物及び他のものを含み得る冶金学的グレードのシリコンを生成する。冶金学的シリコンは、鋼生産を含む様々な産業用途において使用され得る。しかしながら、不純物のため、電子的用途には使用することができない。冶金学的シリコンの結晶構造は十分に定義されているが、単結晶シリコンほど純粋ではなく、電気の導電において効率的でもない。冶金学的シリコンは、原子間のその金属結合を特徴とする金属結晶構造を有する。金属結晶構造では、原子は、繰り返しパターンで配置されるが、秩序を欠いている。

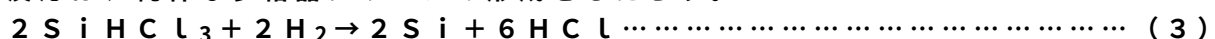
【0104】

冶金学的シリコンの不純物を十億分率（ppb）まで低減させるには、更なる純化を必要とする。このプロセスは、半導体又は電子グレードの Si （多結晶シリコンとも称される）をもたらすことができる。冶金学的シリコンと乾燥 HCl との間の反応は、 32°C の沸点を有する液体であるトリクロロシラン（ SiHCl_3 ）を形成する。



【0105】

いくつかの塩化物不純物は、 FeCl_3 なども形成し得るが、これらの不純物の沸点と SiHCl_3 との間の差のために、分別蒸留技術を使用して不純物を分離することができることが理解されるであろう。このプロセス中に、 SiHCl_3 及び塩化物不純物の混合物が加熱され、蒸気が異なる蒸留塔で凝縮され、適切な温度で保持される。これにより、純粋な SiHCl_3 を不純物から分離することが可能となる。 SiHCl_3 と H_2 との間の反応は、純粋な多結晶シリコンの形成をもたらす。



【0106】

多結晶シリコンの結晶構造は十分に定義されておらず、材料を構成する小さな結晶（粒）は、ランダムに配向され、典型的には 100 マイクロメートル未満のサイズである。粒は、粒界によって分離され、通常、ランダムな結晶学的配向を有する。これは、単結晶シ

10

20

30

40

50

リコンよりも弱く、電気の導電においてより低い効率である材料をもたらす。

【0107】

チョクラルスキー法は、純粋な多結晶シリコンを単一結晶の単結晶シリコンに変換するために使用される。成長のためのテンプレートとして作用する単一結晶の材料を成長させるには、種結晶を必要とする。チョクラルスキー法は、Si (1412℃) の融点まで抵抗加熱することによって、石英ライニンググラファイトるつぼ中の多結晶シリコンを加熱することを伴う。次いで、種結晶を溶融材料中に下ろし、ゆっくりと上げて、結晶が種の上に成長することを可能にする。結晶の成長中、不均一な凝固をもたらす可能性のある任意の温度変動を平均化するために、ゆっくりとした回転を必要とする。

【0108】

得られた単結晶シリコンは、単一結晶シリコンと称されることが多い。それは、三次元格子内の原子のその規則的で繰り返しの配置を特徴とし、粒限界を持たないシリコンからなる。単結晶シリコンは、過度に純粋なシリコンのみからなる固有の半導体として扱うことができる。単結晶シリコンは、その高い効率及び高い純度について既知であり、電子の用途における使用に理想的である。単結晶シリコンは、他の元素でドーピングすることによってp型及びn型シリコンであることができる。

【0109】

不純物が任意のマイクロシリコン活物質粒子中に存在し得ることは当該技術分野で周知である。また、不純物が任意のマイクロシリコン活物質粒子に選択的に添加され得ることも周知である。いくつかの実施形態では、Al、Ca、Fe、Ti、P、Cu、Cr、K、V、Ni、及びNaからなる群から選択される不純物は、例えば、約5000ppm未満、約4500ppm未満、約4000ppm未満、約3500ppm未満、又は約3000ppm未満の合計又は個々の量でマイクロシリコン活物質粒子中に存在し得る。ある実施形態では、Al、Ca、Fe、Ti、P、Cu、Cr、K、V、Ni、及びNaからなる群から選択される合計又は個々の不純物は、約0ppm～約5000ppm、好ましくは約0ppm～約4000ppm、より好ましくは約0ppm～約3000ppmの範囲でマイクロシリコン活物質粒子中に存在し得る。

【0110】

本開示の好ましい実施形態又は例では、マイクロシリコン活物質粒子は、本明細書に記載のコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子であり、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子を含むアノード組成物は、追加的にコーティングされても、されなくてもよい。

【0111】

いくつかの実施形態では、マイクロシリコン活物質粒子コーティングは、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたアノード組成物を形成するために、炭素、グラフェン、グラファイト、金属酸化物、ポリマー、及びそれらの組み合わせを含む群から選択され得る。

【0112】

いくつかの実施形態又は例では、コーティングの厚さは、約0.1nm～約200nm、又は約0.2nm～約150nm、又は約0.3nm～約100nm、又は約0.3nm～約75nm、又は約0.3nm～約50nm、又は約0.3nm～約25nm、又は約0.3nm～約20nm、又は約0.3nm～約10nmであり得る。コーティングの厚さ(nmにおける)は、約200、175、150、125、100、90、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、8、6、5、4、3、2、1、0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2、又は0.1未満であり得る。

【0113】

いくつかの実施形態では、コーティングされていないシリコン粒子直径に対するコーティング厚さの比(X:1としてのt/d)は、約0.0001:1～約0.2:1、又は約0.0001:1～約0.15:1、又は約0.0001:1～約0.12:1、又は

10

20

30

40

50

約 0.0001 : 1 ~ 約 0.1 : 1、又は約 0.0001 : 1 ~ 約 0.09 : 1、又は約 0.0001 : 1 ~ 約 0.085 : 1 であり得る。別の方法で見ると、いくつかの実施形態では、コーティング厚さに対するシリコン粒子直径の比 (1 : X としての d/t) は、約 1 : 100, 000 ~ 約 1 : 5、又は約 1 : 100, 000 ~ 約 1 : 8、又は約 1 : 100, 000 ~ 約 1 : 10、又は約 1 : 100, 000 ~ 約 1 : 12 であり得る。

【0114】

本明細書におけるシリコン活物質粒子は、炭素の形態でコーティングされ得る。炭素コーティングは、主に sp^2 混成炭素又は主に sp^3 混成炭素を含み得る。炭素コーティングはまた、様々な程度の sp^2 及び sp^3 混成を含み得る。コーティングのいくつかの実施形態は、高いレベルの sp^2 混成及び低いレベルの sp^3 混成、又はその逆を含み得る。いくつかの実施形態では、コーティングに関する sp^2 混成のレベルは、1% ~ 100% であり得る。別の実施形態では、 sp^3 混成のレベルは、1% ~ 100% であり得る。特定のコーティング実施形態は、1% の sp^2 混成 * 100 の sp^3 混成のレベルと組み合わせられ得る、10%、20%、30%、50%、60%、70%、80、90%、99%、又は 100% の sp^2 混成のレベルを含み得る。言い換えれば、混合 sp^2/sp^3 混成コーティングにおいて、 sp^2 混成のレベルにかかわらず、コーティングの残りは、 sp^3 混成から構成される。別のコーティング実施形態は、10%、20%、30%、50%、60%、70%、80、90%、又は 100% の sp^3 混成のレベルを含み得るが、 sp^2 混成のレベルは、1% の sp^3 混成 * 100 である。

【0115】

炭素コーティングされたシリコン活物質粒子は、1つ以上の炭素前駆体を使用して、炭素で本明細書に記載のマイクロシリコン活物質粒子をコーティングすることによって提供され得る。本明細書で使用される場合、「炭素」という用語は、非晶質又は非グラファイト化性炭素コーティング、グラファイト性炭素コーティング、又はグラフェンを指し得る。非グラファイト化性材料は、高温に曝露された場合であっても実質的に非晶質のままである炭素材料である。上で論じたように、炭素コーティングは、混合 sp^2/sp^3 混成の範囲を示し得る。炭素コーティングは、CVD、PVD、熱分解などを含むが、これらに限定されない、当該技術分野で既知である種々の技術を使用して適用され得る。

【0116】

実施形態では、非晶質炭素コーティングは、当該技術分野で既知であるように、軟質炭素又は硬質炭素を有するコーティングであり得る。そのような非晶質炭素コーティングを達成するために、カーボンブラック、石油ピッチ、コールタールピッチ、アセチレンガス、分解性ポリマー、好ましくは低い酸素含有量を有する分解性ポリマー、例えば、PVP (ポリビニルピロリドン)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリアニリン (PANI)、ポリピロール (PPy)、メラニン樹脂、フェノール樹脂、ポリドーパミン、レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂、クエン酸、及びグルコースが単にいくつかの非限定的な例である、広範囲の前駆体材料が市販されていることが理解されるであろう。非晶質炭素層は、一般に、マイクロシリコン粒子がアセチレンなどの分解性ガスに曝露され、次いで、十分に高い温度に加熱された際に層として表面上に堆積する熱分解プロセスを介して得られ得る。代替的に、それらは、ピッチ又は可燃性ポリマーなどの前駆体材料中のマイクロシリコン粒子をコーティングし、ピッチ又はポリマーを熱分解して炭素層を形成することによって得られ得る。異なる炭素前駆体を選択して、異なる品質の炭素層を形成することができる。例えば、芳香族化合物は、より高い程度の sp^2 混成を有し得る高品質のコーティングを形成し得る。アセチレン又はある特定のポリマーなどのより直鎖状の有機化合物は、より高い程度の sp^3 混成を有するより非晶質の構造を形成し得る。

【0117】

いくつかの実施形態では、グラフェンコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、グラフェンで本明細書に記載のマイクロシリコン活物質粒子をコーティングすることによって提供され得る。いくつかの実施形態では、グラフェンは、グラフェン、酸化グラフェン、又は還元された酸化グラフェン、及びそれらの誘導体を含む群から選択され得る

。グラファイトコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、グラファイトで本明細書に記載のマイクロシリコン活物質粒子をコーティングすることによって提供され得る。いくつかの実施形態では、グラファイトは、グラファイト、ナノグラファイト、酸化グラファイト、及びそれらの誘導体を含む群から選択され得る。

【0118】

金属酸化物コーティングされたマイクロシリコン粒子は、金属酸化物で本明細書に記載のマイクロシリコン活物質粒子をコーティングすることによって提供され得る。いくつかの実施形態では、金属酸化物は、酸化アルミニウム、酸化アルミニウム水酸化物 (γ - $\text{Al}(\text{OH})$)、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$)、硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)、又は他の同等のアルミニウム含有種を含む群から選択され得る。いくつかの実施形態では、水酸化アルミニウム又は硝酸アルミニウムは、酸化アルミニウム水酸化物又は酸化アルミニウムへのその後の会話のための前駆体を形成し得る。いくつかの実施形態では、酸化アルミニウムは、アルファ酸化アルミニウムを含み得る。別の実施形態では、金属酸化物は、チタン又はニオブ系金属酸化物を含み得る。金属酸化物コーティングは、酸化チタン (TiO_2) 又は酸化ニオブ (Nb_2O_5) を含み得る。更に別の実施形態では、金属酸化物コーティングは、マグネシウム系酸化物を含み得る。マグネシウム系酸化物は、酸化マグネシウム (MgO) であり得る。

【0119】

実施形態では、例えば、 α -酸化アルミニウム及び他のアルミニウム種などの金属酸化物は、 $>400^\circ\text{C}$ のより高い温度での焼成に続く沈殿プロセス又は原子層堆積 (ALD) などのプロセスのいずれかを介して、マイクロシリコン粒子に適用され得る。沈殿プロセス経路は、典型的には、適切な濃度で、及び制御された pH 下で、適切な金属塩を水に溶解させ、pH を操作して、金属塩がマイクロシリコン活物質の表面上に均一に沈殿するようにすることを伴う。典型的には、これは、環境の pH を上げることを伴う。溶液中の金属塩の濃度は、最終的なコーティング層の厚さを決定する。過剰な構成成分及び金属塩は、穏やかに洗浄され得、マイクロシリコン活物質は、炉に移され得る。沈殿物は、空気又は不活性ガス下で、金属塩前駆体を対応する金属酸化物に変換する最大 1200°C の温度まで加熱され得る。

【0120】

ポリマーコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、ポリマーで本明細書に記載のマイクロシリコン活物質粒子をコーティングすることによって提供され得る。いくつかの実施形態では、ポリマーは、デンプン、リグニン、セルロース、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアミク酸、ポリスチレン-4-スルホネート (PSS)、3, 4-エチレンジオキシチオフエン/ポリスチレン-4-スルホネート (PEDOT:PSS)、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド PDDA、ポリジアリルジメチルアンモニウム/ポリスチレン-4-スルホネート (PDDA:PSS)、尿素-ピリミジノン (UPy)、尿素-オリゴアミドアミン (UOAA)、ドーパミンメタクリルアミド、ドーパミンメタクリレート、ドーパミンアクリレート、ドーパミン、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート及びポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、シス-1, 4-ポリイソプレン天然ゴム及びトランス-1, 4-ポリイソプレンガタパーチャを含む天然ポリイソプレン、合成ポリイソプレン、ポリブタジエン、クロロプレンゴム、ポリクロロプレン、ハロゲン化ブチルゴムを含むブチルゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、エピクロロヒドリンゴム、ポリアクリルゴム、シリコンゴム、フルオロシリコンゴム、フルオロエラストマー、パーフルオロエラストマー、ポリエーテルブロックアミド、クロロスルホン化ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル、熱可塑性エラストマー、タンパク質レシリン、タンパク質エラストチン、エチレンオキシド-エピクロロヒドリンコポリマー、ポリウレタン、ウレタン-尿素コポリマー、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフエン、ポリフラン、二環式ポ

リマー、ポリ（エチレンオキシド）（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、ポリ（アクリロニトリル）（PAN）、ポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）、ポリ（フッ化ビニリデン）（PVdF）、ポリ（（ビスー（メトキシエトキシ）エトキシ）ホスファゼン）、ポリ塩化ビニル、ポリジメチルシロキサン、ポリ（フッ化ビニリデン）ーヘキサフルオロプロピレン（PVDF-HFP）、それらの任意の誘導体（例えば、スルホン化誘導体）、フェノール樹脂、又はそれらの組み合わせを含む群から選択され得る。

【0121】

いくつかの実施形態では、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、沈殿、前駆体配合物コーティングのピロリゼーションから、又は化学蒸着、物理蒸着、原子層堆積スパッタリング、若しくは機械的堆積によって提供され得る。

10

【0122】

いくつかの実施形態又は例では、コーティングは、単層の形態であり得る。別の実施形態では、コーティングは、2つ以上の層、例えば、複数の層の形態であり得る。コーティングは、約1～5層を含み得る。コーティングは、5層未満、4層、3層、又は2層未満を含み得る。コーティングは、少なくとも約1層、2層、3層、4層、又は少なくとも約5層を含み得る。コーティングは、前に記載した任意の下限及び／又は上限によって提供される範囲の層を含み得る。各層は、異なるコーティングによって提供され得ることが理解されるであろう。例えば、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたアノード組成物は、コーティングを含み得、1つのコーティング層は、炭素材料を含み、別のコーティング層は、金属酸化物（例えば、酸化アルミニウム）を含み、別の層は、マイクロシリコンに任意の順序で適用されるポリマーコーティングを含む。代替的に、コーティングは、マイクロシリコンにいずれかの順序で適用される、炭素材料コーティング及び金属酸化物コーティングであり得る。更に、コーティングは、マイクロシリコンにいずれかの順序で適用される、炭素材料コーティング及びポリマーコーティングであり得る。

20

【0123】

本明細書に記載のマイクロシリコン活物質粒子上のコーティングは、サイクル安定性を改善し、アノード表面の電気化学保護に起因する電解質分解を低減することができると考えられている。コーティングは、マイクロシリコン活性粒子に、例えば、構造強度、より低い表面積、低減された粉末化、電子伝導率、 Li^+ イオン伝導率、及び／又は絶縁を含む多数の特性を提供し、最終的にシリコンアノード容量保持を改善し得ることが理解されるであろう。

30

【0124】

一実施形態では、マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、任意の形態を提示し得、例えば、それらは、フレーク、凝集体、顆粒、粉末、球、粉末化された材料など、及びそれらの組み合わせの形態をとり得る。マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、立方体、ロッド状、プレート状、多面体、球状又は半球状、準球状、丸みを帯びた又は半丸みを帯びた、角形、不規則などを含むが、これらに限定されない、任意の所望の形状を有し得る。一実施形態では、マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、1.0～10.0、1.0～5.0、又は1.0～2.0のアスペクト比（すなわち、幅に対する長さの比、ここで、長さ及び幅は、互いに垂直に測定され、長さは、最長の直線的に測定された寸法を指す）を有する。一実施形態では、マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、約1.0～5.0、又は約1.0～4.0、又は約1.0～約3.0、又は約1.0～約2.0、例えば、約1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、又は5.0のアスペクト比を有し得る。

40

【0125】

いくつかの実施形態では、マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の粒子サイズ（ μm における）は、少なくとも約0.5、1、2、

50

3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25、又は30であり得る。いくつかの実施形態では、マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の粒子サイズ(μm における)は、約30、25、20、15、10、9、8、7、6、5、4、3、2、1、又は0.5未満であり得る。これらの上方及び／又は下方の粒子サイズのうちのいずれか2つ以上の組み合わせも可能であり、例えば、マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の粒子サイズ(μm における)は、約1～約10、約2～約8、約3～約6、又は約2～約5であり得る。粒子サイズは、マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子にわたる最長の断面直径であると解釈される。非球状マイクロシリコン活物質粒子又は非球状のコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子について、粒子サイズは、粒子にわたる最長の断面寸法に対応する距離であると解釈される。

10

【0126】

マイクロシリコン活物質粒子は、粒子サイズ分布を有し得、マイクロシリコン活物質粒子の90%(D_{90})は、約50、45、40、35、34、32、30、28、24、20、18、16、14、12、10、8、6、5、若しくは4 μm 未満の粒子サイズを有し得るか、マイクロシリコン活物質粒子の50%(D_{50})は、約10、9、8、7、6、5、4、3、2、1、0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2、若しくは0.1未満の粒子サイズ(μm における)を有するか、又はマイクロシリコン活物質粒子の10%(D_{10})は、約4、3、2、若しくは1未満の粒子サイズを有する。いくつかの実施形態では、マイクロシリコン活物質粒子は、少なくとも約0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は10の(D_{50})粒子サイズ(μm における)を有する。いくつかの実施形態では、マイクロシリコン活物質粒子は、約10、9、8、7、6、5、4、3.5、3、2.5、2、1.5、1、0.9未満の(D_{50})粒子サイズ(μm における)を有する。0.8、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2、又は0.1。これらの上方及び／又は下方の粒子サイズのうちのいずれか2つ以上の組み合わせも可能であり、例えば、マイクロシリコン活物質粒子は、約0.1～約10、約0.1～約9、約0.1～約8、約0.1～約7、約0.1～約6、約0.1～約5、約0.5～約10、約0.5～約9、約0.5～約8、約0.5～約7、約0.5～約6、約0.5～約5、約1～約10、約1～約9、約1～約8、約1～約7、約1～約6、又は約1～約5の(D_{50})粒子サイズ(μm における)を有する。

20

30

【0127】

いくつかの実施形態又は例では、マイクロシリコン活物質粒子は、約0.1 m^2/g ～約10 m^2/g 、例えば、約0.1 m^2/g ～約5 m^2/g の範囲のBET表面積を有し得る。マイクロシリコン活物質粒子は、少なくとも約0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は10 m^2/g のBET表面積(m^2/g)を有し得る。他の実施形態又は例では、マイクロシリコン活物質粒子は、約10、9、8、7、6、5、4、3、2、1、0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2、又は0.1 m^2/g 未満の表面積(m^2/g)を有し得る。様々な範囲を形成するためのこれらの表面積値の組み合わせも可能であり、例えば、マイクロシリコン活物質粒子は、約0.1～約10、約0.1～約9、約0.1～約8、約0.1～約7、約0.1～約6、約0.1～約5、約0.5～約10、約0.5～約9、約0.5～約8、約0.5～約7、約0.5～約6、約0.5～約5、約1～約10、約1～約9、約1～約8、約1～約7、約1～約6、又は約1～約5の表面積を有し得る。

40

【0128】

いくつかの実施形態又は例では、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、約0.1 m^2/g ～約90 m^2/g の範囲のBET表面積を有し得る。コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、少なくとも約0.1、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25、30、35、40、45、50、60、70

50

、80、又は90 m^2/g のBET表面積(m^2/g)を有し得る。他の実施形態又は例では、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、約90、80、70、60、50、40、30、20、10、9、8、7、6、5、4、3、2、1、0.5、又は0.1 m^2/g 未満の表面積(m^2/g)を有し得る。様々な範囲を形成するためのこれらの表面積値の組み合わせも可能である。

【0129】

本発明者らは、驚くべきことに、コーティングされていないマイクロシリコン活物質粒子の D_{50} 粒子サイズ(μm における)とコーティングされていないマイクロシリコン活物質粒子のBET表面積(m^2/g)との間に関係があり、アノードの電気化学性能に対するそれらのパラメータの比があることを見出している。いくつかの実施形態又は例では、マイクロシリコン活物質粒子の D_{50} 粒子サイズ(μm における)とマイクロシリコン活物質粒子のBET表面積(m^2/g)との比は、約0.1~約10の範囲にあり得る。いくつかの実施形態又は例では、マイクロシリコン活物質粒子の D_{50} 粒子サイズ(μm における)とマイクロシリコン活物質粒子のBET表面積(m^2/g)との比は、少なくとも約0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は10であり得る。いくつかの実施形態又は例では、マイクロシリコン活物質粒子の D_{50} 粒子サイズ(μm における)とマイクロシリコン活物質粒子のBET表面積(m^2/g)との比は、約10、9、8、7、6、5、4、3、2、1、0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2、又は0.1未満であり得る。様々な範囲を形成するためのこれらの比の組み合わせも可能であり、例えば、コーティングされていないマイクロシリコン活物質粒子の D_{50} 粒子サイズ(μm における)とコーティングされていないマイクロシリコン活物質粒子のBET表面積(m^2/g)との比は、約0.1~約10、約0.1~約9、約0.1~約8、約0.1~約7、約0.1~約6、約0.1~約5、約0.5~約10、約0.5~約9、約0.5~約8、約0.5~約7、約0.5~約6、約0.5~約5、約1~約10、約1~約9、約1~約8、約1~約7、約1~約6、又は約1~約5の範囲にあり得る。例えば、それぞれ、約2 μm ~約8 μm 及び約1 m^2/g ~約5 m^2/g の D_{50} 及びBET表面積範囲によって提供される、約0.1~約6の範囲のマイクロシリコン活物質粒子の D_{50} 粒子サイズ(μm における)とマイクロシリコン活物質粒子のBET表面積(m^2/g)との比は、アノードの初期クーロン効率及び容量保持を改善する。具体的には、それぞれ、約3.0 μm ~約6.0 μm 及び約1.0 m^2/g ~約3.5 m^2/g の D_{50} 粒子サイズ及びBET表面積範囲によって提供される、約1.0~約3.5の範囲のマイクロシリコン活物質粒子の D_{50} 粒子サイズ(μm における)とマイクロシリコン活物質粒子のBET表面積(m^2/g)との比は、マイクロシリコンアノード設計のためのフルセル構成において最も改善された容量保持を有利に提供した。 D_{50} 粒子サイズ/BET表面積比が3.5よりも高く、1.0未満である場合、電気化学性能の漸進的な減少が見出されることが理解されるであろう。しかしながら、 D_{50} 粒子サイズ/BET表面積比が、0.1~2.0 μm の D_{50} 粒子サイズ範囲及び $>5\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積に起因する0.01~0.10である場合、ICE及び容量保持の劇的な減少が見出される。理論に拘束されることを望むものではないが、この現象は、より薄く抵抗性のより低いSEI層を形成する電解質とのマイクロシリコン活物質粒子の低い表面反応性に起因する可能性が高い。

【0130】

驚くべきことに、様々なマイクロシリコンアノードグレードをハーフセル及びフルセル設計でサイクルさせた場合、サイクル安定性の逆の関係が存在することが見出され、これは、それぞれの粒子サイズ、BET表面積、並びに d_{50} 粒子サイズとBET表面積との間の比によって支配されていた。

【0131】

マイクロシリコンアノードが完全にリチウム化された条件下で試験されるハーフセル形式では、 $d_{50}>2.0\mu\text{m}$ 、BET表面積 $<5\text{m}^2/\text{g}$ 、及び0.01~0.1超の d_{50} 粒子サイズ:BET表面積比を有する試料について、急速な容量低減が明らかであった。

マイクロシリコン材料を制限された容量のフルセル設計で試験する場合、ハーフセル試験から観察されたサイクル安定性が逆転した。高い d_{50} 粒子サイズ（好ましくは $2.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ ）、低いBET表面積（好ましくは $1.0 \sim 5.0 \text{m}^2/\text{g}$ ）、及び高い d_{50} 粒子サイズ：BET表面積比（好ましくは $0.1 \sim 6.0$ ）を有するマイクロシリコン材料は、より高いICE及び容量保持で安定したサイクル性能をもたらす。

【0132】

充電－放電サイクル時のシリコン粒子の膨張及び収縮は、シリコン粒子の粉末化を引き起こし、これは、それらの比表面積を増加させる。ハーフセルにおけるLi金属の対電極からの Li^+ イオンの無制限供給により、新たに形成された表面とのSEI形成反応からのLi損失を容易に補償することができ、Siアノードは、シリコン電極が完全に消耗されるまでサイクルし続けることができる。したがって、低い d_{50} 、高いBET表面積、及び d_{50} 粒子サイズ：BET表面積比 < 0.1 を有するマイクロシリコン粒子は、より大きなシリコン表面積、より低い平均粒子サイズの存在、及びしたがって、粒子上の応力の低減に起因して、シリコン電極の完全な消耗に達するまでにより長い時間がかかり、比較的安定したサイクル性能をもたらす。

【0133】

限られたLiリザーバが存在するフルセル設計では、充電－放電中の $d_{50} < 2.0 \mu\text{m}$ 、BET表面積 $> 5 \text{m}^2/\text{g}$ 、及び d_{50} 粒子サイズ：BET表面積比 < 0.1 からなるより大きな表面積を有するマイクロシリコン粒子の増加した反応性は、 Li^+ の加速した消費につながり、乏しい容量保持及びサイクル寿命につながる。低い表面反応性、したがって、サイクル中の高い d_{50} 粒子サイズ（好ましくは $2.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ ）、低いBET表面積（好ましくは $1.0 \sim 5.0 \text{m}^2/\text{g}$ ）、及び高い d_{50} 粒子サイズ：BET表面積比（好ましくは $0.1 \sim 6.0$ ）を有するマイクロシリコン材料中の Li^+ イオンの低い不可逆的消費は、容量保持及びサイクル寿命を延長する。驚くべきことに、 d_{50} 及びBET表面積の特定の組み合わせが、フルセルにおいて特別に良好な性能につながることを見出された。

【0134】

いくつかの実施形態又は例では、マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子のタップ密度は、約 $0.5 \text{g}/\text{cm}^3 \sim$ 約 $1.5 \text{g}/\text{cm}^3$ の範囲にあり得る。マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子のタップ密度は、少なくとも約 0.5 、 0.55 、 0.6 、 0.65 、 0.7 、 0.75 、 0.8 、 0.85 、 0.9 、 0.95 、 1.0 、 1.2 、 1.3 、又は $1.5 \text{g}/\text{cm}^3$ であり得る。他の実施形態又は例では、マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子のタップ密度は、約 1.5 、 1.4 、 1.3 、 1.2 、 1.0 、 0.95 、 0.9 、 0.85 、 0.8 、 0.75 、 0.7 、 0.65 、 0.6 、 0.55 、又は $0.5 \text{g}/\text{cm}^3$ 未満であり得る。様々な範囲を形成するためのこれらの密度値の組み合わせも可能であり、例えば、マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、約 $0.5 \text{g}/\text{cm}^3 \sim$ 約 $1.2 \text{g}/\text{cm}^3$ のタップ密度を有し得る。密度は、例えば、ASTM D7481-18に従って、任意の標準的な方法によって測定することができる。

【0135】

有利には、本開示のマイクロシリコン活物質粒子は、高い純度で提供され得る。ある実施形態又は例では、マイクロシリコン活物質粒子（酸素なし）の純度は、約 $95 \sim$ 約 99.9 （重量%による）の範囲にあり得る。マイクロシリコン活物質粒子（酸素なし）の純度は、少なくとも約 95 、 96 、 97 、 98 、 99 、 99.5 、又は 99.9 （重量%による）であり得る。マイクロシリコン活物質粒子（酸素なし）の純度は、約 99.9 、 99.5 、 99 、 98 、 97 、 96 、又は 95 未満（重量%による）であり得る。マイクロシリコン活物質粒子（酸素なし）の純度は、前に記載したように任意の下限及び／又は上限によって提供される範囲にあり得る。

【0136】

10

20

30

40

50

ある実施形態又は例では、マイクロシリコン活物質粒子（酸素を有する）の純度は、約 79 ～ 約 99.5（重量％による）の範囲にあり得る。マイクロシリコン活物質粒子（酸素を有する）の純度は、少なくとも約 75、80、85、90、95、96、97、98、99、又は 99.5（重量％による）であり得る。マイクロシリコン活物質粒子（酸素を有する）の純度は、約 99.5、99、98、97、96、95、90、85、80、又は 75 未満（重量％による）であり得る。マイクロシリコン活物質粒子（酸素を有する）の純度は、前に記載したように任意の下限及び／又は上限によって提供される範囲にあり得る。

【0137】

本開示によるマイクロシリコン活物質粒子の新規及び本発明の特徴と、その任意選択的なコーティングと、リチウムイオン電池内のアノード用の任意選択的にコーティングされたアノード組成物におけるその使用との組み合わせは、驚くべきことに、電池サイクル挙動の改善につながる。代替的に、本開示によるコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子、及びリチウムイオン電池内のアノード用の任意選択的にコーティングされたアノード組成物におけるその使用もまた、驚くべきことに、電池サイクル挙動の改善につながる。予期せずに、本明細書に記載のリチウムイオン電池は、第 1 の充電サイクルにおいて小さな不可逆的容量損失を有し、その後のサイクルにおいて最小限の減退で安定した電気化学挙動を有することが示された。したがって、本明細書に記載のマイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の使用により、リチウムイオン電池のより低い初期容量損失及びまた低い連続的な容量の損失を達成することができる。全体として、本明細書に記載のリチウムイオン電池は、非常に良好な安定性及びサイクル寿命を提供する。したがって、例えば、アノードコーティング層、アノード材料、又は S E I 形成の機械的破壊の結果としての疲労を最小限で、多くのサイクルを達成することができる。

【0138】

予備リチウム化

S E I 層は、リチウムイオンのインターカレーション中に形成され、有機電解質は、アノード電位が Li^+ / Li に対して約 1 V 未満である場合にアノードの表面上で還元される。S E I 層は、電気絶縁であるがイオン導電性であるフィルムを作製することによって、電解質イオンのバルク電極材料への共インターカレーションを防止するのに重要である。これは、電解質の進行中の過度の分解を防止する。しかしながら、アノード活物質の表面上の S E I 層フィルムの形成中に、いくつかのリチウムイオンが電極中に不可逆的に捕捉され得、これがリチウムイオンの消費につながる。

【0139】

アノードの初期の不可逆的リチウム損失は、予備リチウム化を介してアノードにリチウムを添加することによって補償することができる。予備リチウム化方法は、電気化学予備リチウム化及び化学予備リチウム化に広くグループ化することができる。電気化学予備リチウム化は、ハーフセル予備リチウム化又は短絡予備リチウム化に更にグループ化され得る。化学予備リチウム化は、化学合成、溶液浸漬、及び機械的プロセスの方法に更にグループ化され得る。アノードコーティングレベルの活物質粒子で利用され得る予備リチウム化のための追加の方法は、化学蒸着（CVD）タイプの方法及び物理蒸着方法（PVD）によって表される。アノードコーティングを予備リチウム化するための好ましい方法は、S E I 層を予備形成し、ロールツーロールプロセスで実行することができ、本質的に費用対効果が高い方法も含む。アノードコーティングに組み込む前に活物質粒子を予備リチウム化するための好ましい予備リチウム化方法は、アノード組成物を予備リチウム化するために使用される方法とは異なる場合があることが理解されるであろう。粒子レベルでの予備リチウム化は、コーティング層を粒子に適用する前に実行され得ることが理解されるであろう。本開示は、予備リチウム化の特定の方法に制限されず、意図される結果を達成するために最も好適な方法が選択されることが留意されるべきである。

【0140】

予備リチウム化は、アノード電極に適用され得る。例えば、電気化学セルの1回の完全な充電及び1回の完全な放電を構成する第1のサイクルで損失されるリチウムを補償するために、予備リチウム化が適用され得る。SEI層が形成されるが、リチウムがフルセルへの組み立ての前に活物質とインターカレーション又は合金化されないように予備リチウム化の量が選択される場合、フルセルに組み込まれた時点で、アノードの第1のサイクル損失は最小化され、リチウムの任意の更なる損失は、カソード電極などの他の供給源から寄与されることが予想される。結果として、電気化学セルは、ここで、繰り返される充電及び放電サイクル中にアノードとカソードとの間を前後に通過するその後のサイクルでより多くのリチウムが利用可能であるため、より高いセル容量でサイクルする。

【0141】

10

また、予備リチウム化は、第1のサイクル及びより一般には初期化成 (formation) サイクル中に発生する任意のリチウム損失を補償することに加えて、アノードをセル組み立てに組み立てる前にアノードにリチウムリザーバを提供し得る。リチウムリザーバは、多数のサイクルにわたって進行中のリチウム損失を補償し得、したがって、容量減退を低減させ、フルセルの耐用寿命を延長する。言い換えれば、予備リチウム化は、シリコン含有アノード、具体的には、高いパーセンテージのシリコンを含有するアノードに1つ以上の利点を提供し得る。また、SEI層を活物質に適用する方法を使用してリチウムリザーバをアノードに提供することは、セルの第1のサイクル効率を最大化することもできる。

【0142】

20

任意選択的に、アノード組成物は、予備リチウム化されたアノード組成物を提供し得る。予備リチウム化は、活物質をアノード組成物に組み込む前にアノード活物質レベルで生じ得るか、又は予備リチウム化は、アノード組成物を調製した後に生じ得る。本開示の1つ以上の利点は、アノードにリチウムリザーバを提供することができるアノード組成物を予備リチウム化することによって提供され、それによって、フルセル配置に組み込まれた時点で、充電／放電サイクル中の進行中の Li^+ 損失を補償することによってそのサイクル寿命を延長する。

【0143】

いくつかの実施形態では、マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、予備リチウム化されたマイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子であり得、予備リチウム化は、活物質をアノード組成物に組み込む前に生じる。マイクロシリコン活物質粒子は、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子を形成する前に予備リチウム化されることが理解されるであろう。他の実施形態では、マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子は、予備リチウム化されたマイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子であり得、予備リチウム化は、活物質をアノード組成物に組み込んだ後に生じる。予備リチウム化の程度は、作製された相が Li_0Si_1 (0%の予備リチウム化) と $Li_{4.40}Si_1$ (100%の予備リチウム化) との間にあるように選択され得る。 Li_1Si_1 、 $Li_{1.71}Si_2$ 、 Li_2Si_1 、 $Li_{3.5}Si_1$ 、及び $Li_{3.75}Si_1$ を含む、その間の任意の相組成物が望ましい場合がある。いくつかの実施形態又は例では、マイクロシリコン活物質粒子及び／又はアノード組成物の予備リチウム化の量は、約1%～約30%であり得る。マイクロシリコン活物質粒子若しくはコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子、及び／又はアノード組成物の予備リチウム化の量は、約30%、25%、20%、15%、10%、5%、又は1%未満であり得る。マイクロシリコン活物質粒子若しくはコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子、及び／又はアノード組成物の予備リチウム化の量は、少なくとも約1%、5%、10%、15%、20%、25%、又は30%であり得る。マイクロシリコン活物質粒子若しくはコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子、及び／又はアノード組成物の予備リチウム化の量は、これらの上方及び／又は下方の量のうちのいずれか2つによって提供される範囲にあり得る。

30

40

50

【0144】

マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の予備リチウム化は、物理蒸着（PVD）若しくは化学蒸着（CVD）、又は機械的合金化プロセス若しくは化学プロセス若しくは電気化学プロセスを介して実行され得る。予備リチウム化されたマイクロシリコン活物質粒子をアノード組成物に組み込む前に、好適な方法の範囲を適用して、シリコン-リチウム合金相を作製してもよいことが理解されるであろう。

【0145】

更なる活物質

本明細書に記載のアノード組成物は、1つ以上の更なる活物質を更に含み得る。いくつかの実施形態では、更なる活物質は、グラファイト又はシリコンであり得る。例えば、フレークグラファイト、天然グラファイト、人工グラファイト、 $x = 0.8 \sim 2$ (SiO_x) の酸化ケイ素、シリコン炭素複合体、シリコン合金、又はそれらの任意の組み合わせ。

【0146】

結合剤

本明細書に開示のアノード組成物は、1つ以上の結合剤を更に含み得る。結合剤は、ポリマーであり得る。いくつかの実施形態では、ポリマーは、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース（CMC）／クエン酸、CMC／スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリ（1-トリメチルシリル-1-プロピン）（PTMSP）、ゴム結合剤、例えば、アラビアゴム、キサンタンゴム、及びグアーゴム、天然セルロース系結合剤、多糖類、例えば、カルボキシメチルセルロースナトリウム、カルボキシメチルセルロースリチウム、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリレート、脂肪族ポリマー、例えば、ポリビニルブチラル、芳香族ポリマー、例えば、スチレン-ブタジエンゴムからなる群から選択され得る。例えば、ポリマーは、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸（PAA）、ポリ（メタクリル酸）、ポリ（エチレン及びマレイン酸無水物）コポリマーを含むマレイン酸無水物コポリマー、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルキトサン、天然多糖類、キサンタンゴム、アルギン酸塩、ポリイミド、及び次のポリビニルアルコール（PVA）、ポリウレタン（PU）、ポリイミド（PI）、又はポリアクリロニトリル（PAN）のうちの1つ又はいくつかを含むPAAコポリマーからなる群から選択され得る。一例では、結合剤は、PAAである。結合剤は、 H_2O 若しくはエタノール、又は H_2O 及びエタノール若しくはN,N'-ジメチルホルムアミドの混合物、あるいは意図される目的に好適である任意の他の溶媒に溶解され得る。いくつかの結合剤は、水系エマルジョンの形態で存在し得る。

【0147】

いくつかの実施形態又は例では、マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子に対する結合剤の比は、約1:40、1:35、1:32、1:30、1:25、1:23、1:20、1:15、1:10、1:9、1:6、又は1:4であり得る。マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子に対する結合剤の比は、約1:4～約1:32の範囲にあり得る。マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子に対する結合剤の比は、約1:8～約1:23の範囲にあり得る。マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子に対する結合剤の比は、約1:9～約1:15の範囲にあり得る。

【0148】

いくつかの実施形態又は例では、結合剤（重量%における）は、約2.5～15の範囲でアノード組成物中に存在し得る。結合剤（重量%）は、約15、12、10、8、5、又は2.5未満の量でアノード組成物中に存在し得る。結合剤（重量%における）は、少なくとも約2.5%、5%、8%、10%、12%、又は15%の量でアノード組成物中に存在し得る。結合剤（重量%における）は、これらの上方及び／又は下方の量のうちの

いずれか 2 つによって提供される範囲でアノード組成物中に存在し得る。例えば、結合剤（重量％における）は、約 3 ～約 8、又は約 4 ～約 8 の範囲でアノード組成物中に存在し得る。

【0149】

結合剤の pH は、アノード組成物の電気化学性能に影響を及ぼし得ることが見出されている。いくつかの実施形態又は例では、結合剤の pH は、9、8、7、6、5、4、3、又は 2 未満であり得る。いくつかの実施形態又は例では、結合剤の pH は、少なくとも 2、3、4、5、6、7、8、又は 9 であり得る。結合剤の pH は、これらの上方及び／又は下方の値のうちのいずれか 2 つによって提供される範囲にあり得る。例えば、結合剤の pH は、4 ～ 8 の範囲にあり得る。

10

【0150】

伝導性材料

本明細書に記載のアノード組成物は、1 つ以上の伝導性材料を更に含み得る。いくつかの実施形態又は例では、伝導性材料は、炭素系材料であり得る。ある実施形態又は例では、炭素系材料は、ナノサイズ又はマイクロサイズの炭素粒子若しくはフレーク、又はそれらの組み合わせであり得る。ある実施形態又は例では、炭素系材料は、活性炭、カーボンナノ粒子、グラファイト、単層（SWCNT）又は多層（MWCNT）カーボンナノチューブ、分岐カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェン、酸化グラフェン、MXene、ナノ又はマイクロサイズの硬質炭素、ナノ又はマイクロサイズの多孔質炭素、及び導電性ポリマーからなる群から選択され得る。炭素系材料は、グラフェン、酸化グラフェン、グラファイト、単層（SWCNT）又は多層（MWCNT）カーボンナノチューブ、分岐カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、MXene、ナノ又はマイクロサイズの硬質炭素、ナノ又はマイクロサイズの多孔質炭素、及び導電性ポリマーからなる群から選択され得る。

20

【0151】

いくつかの実施形態又は例では、マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子に対する伝導性材料の比は、約 1：50、1：48、1：45、1：40、1：35、1：30、1：25、1：20、1：18 であり得る。1：15、1：10、1：8、1：6、1：4、1：3、1：2、又は 1：1.3。マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子に対する伝導性材料の比は、約 1：2 ～約 1：30 の範囲にあり得る。マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子に対する伝導性材料の比は、約 1：2 ～約 1：18 の範囲にあり得る。マイクロシリコン活物質粒子に対する伝導性材料の比は、約 1：2 ～約 1：15 の範囲にあり得る。

30

【0152】

いくつかの実施形態又は例では、伝導性材料は、約 2.5 ～ 40 重量％の範囲（アノード組成物の総重量に基づいて）でアノード組成物中に存在し得る。伝導性材料は、約 40 重量％、30 重量％、20 重量％、15 重量％、10 重量％、7 重量％、5 重量％、又は 2.5 重量％未満の量で（アノード組成物の総重量に基づいて）アノード組成物中に存在し得る。伝導性材料は、少なくとも約 2.5 重量％、5 重量％、7 重量％、10 重量％、15 重量％、20 重量％、30 重量％、又は 40 重量％の量で（アノード組成物の総重量に基づいて）アノード組成物中に存在し得る。伝導性材料は、これらの上方及び／又は下方の量のうちのいずれか 2 つによって提供される量でアノード組成物中に存在し得る。例えば、伝導性材料は、約 7 重量％～約 25 重量％の量でアノード組成物中に存在し得る。

40

【0153】

電気化学セル

本開示は、電気化学セル用のアノードの改善を提供することを対象とする。いくつかの実施形態又は例では、本開示は、少なくとも本明細書に記載のいくつかの実施形態又は例による、アノード組成物を含む電気化学セル用のアノードを対象とする。

【0154】

50

いくつかの実施形態又は例では、電気化学セルは、負極、正極、少なくとも1つの電解質、及びセパレータを含み得、アノードは、本明細書で定義されるアノード組成物を含む。例えば、電気化学セルは、アノード、カソード、1つ以上の電解質溶媒を含む少なくとも1つの電解質、及びセパレータを含み得るか、又はそれらからなり得、アノードは、本明細書で定義されるアノード組成物を含み、アノードのリチウム取り込み容量は、カソードのリチウム放出容量よりも大きい。

【0155】

本開示の1つ以上の利点は、電気化学セルにおけるアノード及びカソードの配置によって提供され、これは、本明細書に記載されるアノード組成物の安定性及びサイクル寿命を増加させるために著しく重要であることが見出されている。

【0156】

いくつかの実施形態では、容量制限は、質量負荷又は面積容量の観点から考慮され得る。質量負荷又は面積容量は、アノードの容量がカソードに対して大幅に過大であり得る電気化学セル組み立てを指す。容量制限は、電気化学セルに含有されるリチウムの量がセル組み立て時にカソードに含有されるリチウムによって制限されるため、部分的なリチウム化が発生することを可能にすることによってのみ、過大の電極（アノード）の容量を制限する効果を有し得る。例えば、アノードが x の面積容量を有し、カソードが y の面積容量を有する電気化学セル組み立てでは、得られた推定パーセンテージ容量制限は、 $y/x \times 100$ によって計算される。容量制限に対するこのアプローチは、アノードが、過剰の 3500 mAh/g における比容量を提供する活物質として高いパーセンテージの元素シリコンを含有する状況で特に有用であり得ることが理解されるであろう。

【0157】

比面積容量 (mAh/cm^2 における) は、集電体に適用されたアノード組成物の量によって提供される比負荷重量 (mg/cm^2 における) に対応することが理解されるであろう。比負荷重量 (mg/cm^2 における) は、マイクロシリコン活物質粒子、1つ以上の任意選択的な更なる活物質、1つ以上の任意選択的な結合剤、及び1つ以上の任意選択的な伝導性材料を含むアノード組成物の総重量に基づいている。比面積容量 (mAh/cm^2 における) は、集電体上のアノード組成物コーティングの厚さ、アノード組成物中のシリコン含有量、及びシリコンの利用度に依存する。

【0158】

いくつかの実施形態では、アノードのアノード組成物内に含有される活物質の完全な利用に対応する比面積容量 (mAh/cm^2 における) は、 $2.5 \text{ mAh/cm}^2 \sim 20 \text{ mAh/cm}^2$ であり得る。

【0159】

いくつかの実施形態では、アノード組成物の比負荷重量 (mg/cm^2 における) は、 $0.95 \text{ mg/cm}^2 \sim 7.5 \text{ mg/cm}^2$ であり得る。

【0160】

いくつかの実施形態では、アノード及びカソードは、カソードが約 $0.5 \text{ mAh/cm}^2 \sim$ 約 6 mAh/cm^2 を送達することができ、アノードが約 1500 mAh/g 、 1200 mAh/g 、 1000 mAh/g 、 800 mAh/g 、 600 mAh/g 、 500 mAh/g 、又は 400 mAh/g を送達することができるような方法で配置される。別の実施形態では、アノード及びカソードは、カソードが約 $0.5 \text{ mAh/cm}^2 \sim$ 約 6 mAh/cm^2 を送達することができ、アノードが約80%、75%、70%、65%、60%、55%、50%、45%、40%、35%、30%、25%、又は20%まで利用され得るような方法で配置される。

【0161】

他の実施形態では、容量制限は、 LiSi 合金の相組成物の観点から考慮され得る。例えば、 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}_1$ 又は $\text{Li}_{4.4}\text{Si}_1$ は、 3590 mAh/g の最大のアクセス可能容量、又は 4200 mAh/g のリチウム化の最高の理論上の状態に対応する。アノードの利用が制限されている場合、これは LiSi 合金の特定の相組成物に変換され得ること

10

20

30

40

50

が理解されるであろう。特定の相組成物はまた、比容量 (mAh/g) に変換され得る。例えば、 $\text{Li}_{1.71}\text{Si}_1$ は、最大 1636 mAh/g の比容量に対応し得、 $\text{Li}_{2.33}\text{Si}_1$ は、最大 2227 mAh/g の比容量に対応し得、 $\text{Li}_{3.25}\text{Si}_1$ は、最大 3101 mAh/g の比容量に対応し得、 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}_1$ は、最大 3579 mAh/g の比容量に対応し得、 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}_1$ は、最大 4199 mAh/g の比容量に対応し得る。

【0162】

更に別の実施形態では、容量制限は、充電及び／又は放電中のアノードの電圧の観点から考慮され得る。放電後のシリコンリチウム化の量は、アノードの放電電圧によって構成され得ることが理解されるであろう。

【0163】

例えば、アノードとカソードとの間の N/P 比バランスは、約 $1.05 \sim 7$ であり得、かつ／又は電圧範囲は、電気化学セルの放電のレベルに関して制御され得ることが理解されるであろう。いくつかの実施形態又は例では、アノードのリチウム取り込み容量の容量は、リチウムイオン電池の充電中に完全に利用され得ない。いくつかの実施形態又は例では、アノードの比面積容量は、カソードの比面積容量よりも大きくてもよい。言い換えれば、アノードは、完全に充電された状態で部分的にのみリチウム化されている。完全に充電されたとは、アノード、具体的には、マイクロシリコン活物質が、本明細書に記載される発明に従ってその最高度のリチウム化を有する電気化学セル（例えば、 Li イオン電池）の状態を指す。アノードの部分的なリチウム化は、アノード内のアノード活物質の最大のリチウム取り込み容量が完全には利用されていないことを意味する。いくつかの実施形態では、カソードに貯蔵されたリチウムの量 (mAh/cm^2) は、アノードのリチウム貯蔵容量 (mAh/cm^2) よりも少なくとも $0.05 \sim 7.0$ 倍小さくてもよい。

【0164】

いくつかの実施形態では、電気化学セル（例えば、 Li イオン電池）の Li/Si 比は、アノード対カソード比 (N/P) によって設定され得る。いくつかの実施形態では、アノードとカソードとの間の N/P 比は、約 $1.05 \sim 7$ 、約 $2 \sim 5$ 、又は約 $3 \sim 4$ であり得る。 N/P 比は、約 7 、 6 、 5 、 4 、 3 、 2 、又は 1.05 よりも場合がある。 N/P 比は、少なくとも約 1.05 、 2 、 3 、 4 、 5 、 6 、又は 7 であり得る。 N/P 比は、これらの上方及び／又は下方の値のうちのいずれか 2 つによって提供される範囲にあり得る。例えば、アノードとカソードとの間の N/P 比は、約 $1.5 \sim 4$ 、又は約 $1.8 \sim 3.5$ であり得る。

【0165】

いくつかの実施形態では、容量制限（％における）は、少なくとも約 20 、 25 、 30 、 35 、 40 、 45 、 50 、 55 、 60 、 65 、 70 、 75 、 80 、 85 、 90 、 95 、又は 99 であり得る。いくつかの実施形態では、容量制限（％における）は、約 99 、 95 、 90 、 85 、 80 、 75 、 70 、 65 、 60 、 55 、 50 、 45 、 40 、 35 、 30 、 25 、又は 20 未満であり得る。容量制限（％における）は、これらの上方及び／又は下方の値のうちのいずれか 2 つによって提供される範囲にあり得る。例えば、容量制限（％における）は、約 $25 \sim 90$ 、又は約 $30 \sim 80$ であり得る。

【0166】

本開示は、有利には、アノードのリチウム取り込み容量がカソードのリチウム放出容量よりも大きいように設計されている電気化学セルを提供する。これにより、アノードのリチウム取り込み容量が完全に利用されず、すなわち、アノードのシリコン活物質粒子が完全に充電された状態で部分的にのみリチウム化されており、有利には、シリコンアノードの構造を分解させ、電池の寿命を短縮させる、リチウム化／脱リチウム化サイクル中に典型的にシリコンアノードに見出される高体積変化を低減又は予防する。言い換えれば、 Li イオンの量がセル組み立て時にカソードによって固定されるので、高い N/P 比は、マイクロシリコンのリチウム化の程度を制限し得る。例えば、アノードは、セルに含有され、カソードによって提供されるリチウムの量に対して大幅に過大であり得る。リチウム化の程度は、過大のアノードによって制限されるので、マイクロシリコン活物質粒子又はコ

10

20

30

40

50

ーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の膨張のレベル及びその分解も同様である。いくつかの実施形態又は例では、シリコンリチウム化の程度は、約20%～約80%の範囲にあり得る。予期せずに、この範囲でのシリコンリチウムの程度は、電気化学セル性能に対して安定化効果を有し得る。

【0167】

別の実施形態では、電気化学セルの容量は、より低いカットオフ電圧を制限することによって制限することができる。いくつかの実施形態又は例では、より低いカットオフ電圧は、約2.5V～約3.0Vであり得る。例えば、より低いカットオフ電圧は、2.8V～約3.0Vであり得る。電圧制限は、より低いカットオフ電圧を限定することによって適用され得ることが理解されるであろう。これは、各サイクルにおけるマイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子の完全な脱リチウム化を防止し、その膨張を軽減することができ、これが分解を減らし、その結果、サイクル寿命を延長することにつながる。

10

【0168】

別の実施形態では、電気化学セルの容量は、上方のカットオフ電圧を制限することによって制限することができる。いくつかの実施形態又は例では、上方のカットオフ電圧は、約3.6V～約4.25Vであり得る。

【0169】

容量及び電圧による制限の両方が同時に使用され得ることが理解されるであろう。

【0170】

アノード組成物は、本明細書に記載される実施形態又は例のより多くのうちのいずれか1つに記載されるように予備リチウム化され得ることが理解されるであろう。いくつかの実施形態では、予備リチウム化は、活物質をアノード組成物に組み込む前に生じ得る。他の実施形態では、予備リチウム化は、活物質をアノード組成物に組み込んだ後に生じ得る。いくつかの実施形態又は例では、アノード組成物の予備リチウム化の量は、約1%～約30%であり得る。アノード組成物の予備リチウム化の量は、約30%、25%、20%、15%、10%、5%、又は1%未満であり得る。アノード組成物の予備リチウム化の量は、少なくとも約1%、5%、10%、15%、20%、25%、又は30%であり得る。アノード組成物の予備リチウム化の量は、これらの上方及び／又は下方の量のうちのいずれか2つによって提供される範囲にあり得る。

20

30

【0171】

いくつかの実施形態では、アノードに含有されるリチウムの量は、その最大の貯蔵容量の約30%であり得、一方、カソードは、その最大の貯蔵容量の100%を含有し得る。いくつかの実施形態では、アノードに含有されるリチウムの量は、その最大の貯蔵容量の約20%であり得、一方、カソードは、その最大の貯蔵容量の100%を含有し得る。いくつかの実施形態では、アノードに含有されるリチウムの量は、その最大の貯蔵容量の約10%であり得、一方、カソードは、その最大の貯蔵容量の100%を含有し得る。

【0172】

一実施形態では、電気化学予備リチウム化を実施するために、ハーフセル方法が使用され得る。シリコン含有電極は、リチウム箔参照電極を使用してハーフセル設定で組み立てられ、予備リチウム化の程度は、定電流充電／放電サイクルプログラムで適切なパラメータを設定することによって制御される。SEI層及びアノード内に最大0%のリチウムのリチウムリザーバを作製するために、ハーフセルは、シリコン含有電極を部分的又は完全にリチウム化し、続いて完全な脱リチウム化によって、第1のサイクルを通過する。

40

【0173】

一方、アノード内にリチウムリザーバを作製する場合、所望の程度のリチウムリザーバまでの部分的なリチウム化を必要とする。シリコン含有アノードの組成物及び関連する材料特性に従って、第1のサイクル損失は、リチウム金属箔参照電極に対してハーフセル内の対応する組成物を試験し、アノード組成物の第1のサイクル損失をそのように決定した際に推定することができる。第1のサイクル損失がx%であると推定される場合、y%の

50

リチウムリザーバを作製するために、 $z\%$ のシリコンアノード組成物のリチウム化レベルを達成するために必要な予備リチウム化プロセス中の初期リチウム化ステップは、 $x\% + y\%$ を占める必要がある。1つの特定の実施形態では、アノード組成物が 10% の第1のサイクル損失を示す場合、結果として生じるリチウムリザーバを得るために所望の程度の予備リチウム化を計算するときに、この損失を考慮に入れる必要がある。例えば、 10% のリチウムリザーバを達成するために、アノードは、その予想される設計容量 (mAh/g) の 20% までリチウム化され得、ここで、初期の約 10% は、第1のサイクル中の不可逆的リチウム損失を補償することを目的とし、追加のリチウムは、アノード又はシリコン材料に貯蔵され、したがって、所望のリチウムリザーバを形成する。より高いレベルの予備リチウム化は、他の所望のレベルのリチウムリザーバを達成するために適用され得ることが理解されるであろう。リチウムリザーバの最大の所望のレベルは、 30% であり得る。

10

【0174】

予備リチウム化及び容量制限のペアリングは、本開示の電気化学セルに1つ以上の更なる利点を提供し得ると考えられている。例えば、カソードによって供給され、第1のリチウム化においてアノードに貯蔵されるリチウムによって占有されるアノードの容量は、第1のサイクルにおけるリチウムのいずれの損失にもかかわらず、予備リチウム化の有無にかかわらず同じであるが、アノード内のリチウムリザーバは、多数のサイクルにわたって繰り返される充電及び放電サイクル中のリチウムの漸進的な損失を補償することができる。

20

【0175】

いくつかの実施形態では、アノード組成物は、コーティング又はフィルムとして集電体材料に適用され得る。アノード用の集電体材料は、銅、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン、炭素、穿孔金属箔、金属フォーム、並びに金属コーティングされたポリマー系多孔質及び非多孔質膜を含む群から選択され得る。例えば、アノード組成物は、銅集電体材料（例えば、銅箔）に適用され得る。

【0176】

いくつかの実施形態では、アノード用の集電体材料は、約 $4\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $25\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有し得る。集電体の厚さ (μm における) は、約 25 、 20 、 15 、 10 、 8 、 6 、又は 4 未満であり得る。集電体の厚さ (μm における) は、少なくとも約 4 、 5 、 6 、 7 、 8 、 9 、 10 、 12 、 14 、 16 、 18 、 20 、又は 25 であり得る。集電体の厚さ (μm における) は、これらの上方及び／又は下方の量のうちのいずれか2つによって提供される範囲にあり得る。一例では、アノード用の集電体材料は、約 $6\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $12\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する銅箔であり得る。

30

【0177】

いくつかの実施形態又は例では、アノード組成物の厚さは、実質的に均一であり、約 $5\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $70\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあり得る。アノード組成物の厚さ (μm) は、約 70 、 65 、 60 、 55 、 50 、 45 、 40 、 35 、 30 、 25 、 20 、 15 、 10 、又は 5 未満であり得る。アノード組成物の厚さ (μm) は、少なくとも約 5 、 10 、 15 、 20 、 25 、 30 、 35 、 40 、 45 、 50 、 55 、 60 、又は 65 であり得る。アノード組成物の厚さは、これらの上方及び／又は下方の量のうちのいずれか2つによって提供される範囲にあり得る。

40

【0178】

カソード活物質もまた、集電体材料に適用されることが理解されるであろう。アノード用の集電体材料は、銅、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン、炭素、穿孔金属箔、金属フォーム、並びに金属コーティングされたポリマー系多孔質及び非多孔質膜を含む群から選択され得る。例えば、カソード組成物は、アルミニウム集電体材料（例えば、アルミニウム箔）に適用され得る。

【0179】

いくつかの実施形態では、カソード用の集電体材料は、約 $10\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $30\text{ }\mu\text{m}$ の厚さ

50

を有し得る。集電体の厚さ (μm における) は、約 30、25、20、15、又は 10 未満であり得る。集電体の厚さ (μm における) は、少なくとも約 10、12、14、16、18、20、25、又は 30 であり得る。集電体の厚さ (μm における) は、これらの上方及び／又は下方の量のうちのいずれか 2 つによって提供される範囲にあり得る。一例では、カソード用の集電体材料は、約 10 μm ～約 30 μm の厚さを有するアルミニウム箔であり得る。

【0180】

いくつかの実施形態では、カソードは、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 (NCM)、リン酸鉄リチウム (LFP)、リチウムニッケルマンガンスピネル (LNMO)、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物 (NCA)、リチウムマンガン酸化物 (LMO)、リチウムコバルト酸化物 (LCO)、並びに硫黄又は硫黄及び炭素混合物を含む硫黄複合体からなる群から選択され得る。

【0181】

いくつかの実施形態又は例では、電解質は、(例えば、Li イオンセルにおける) 1 つ以上のリチウム塩の非水性溶液から選択され得る。1 つ以上のリチウム塩は、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド、リチウムヘキサフルオロホスフェート、リチウムヘキサフルオロアルセネート、リチウムビス(トリフルオロスルホニルイミド)、リチウムトリフルオロメタンスルホネート、リチウムフルオロアルキルスルホンイミド、リチウムフルオロアリアルスルホンイミド、リチウムビス(オキサレートボレート)、リチウムトリス(トリフルオロメチルスルホニルイミド)メチド、リチウムジフルオロメタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム塩(リチウムトリフレート)、リチウムビス(オキサラト)ボレート、リチウムテトラフルオロボレート、過塩素酸リチウム、リチウムテトラクロロアルミネート、リチウムヘキサフルオロアルセネート、リチウムヘキサフルオロアンチモネート、4, 5-ジアノー-2-(トリフルオロメチル)イミダゾリド (LiTDI)、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ (LiFAP)、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、リチウム塩化物、及びそれらの組み合わせを含む群から選択され得る。例えば、電解質は、リチウムヘキサフルオロホスフェートを含み得る。

【0182】

いくつかの実施形態又は例では、リチウム塩は、有機溶媒に溶解され得る。リチウム塩は、エーテル、エステル、カーボネート、及びアセタールから選択される有機溶媒に溶解され得る。一例では、溶媒は、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、及びジオキソランから選択され得る。いくつかの実施形態又は例では、リチウム塩は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、シクロペンタノン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、 γ -ブチロラクトン、1, 2-ジエトキシメタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 2-ジメトキシエタン、酢酸メチル、酢酸エチル、ニトロメタン、1, 3-プロパンスルトン、 γ -バレロラクトン、メチルイソブチルアセテート、2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、ジエチルオキサレート、イオン液体、及びそれらの任意の組み合わせを含む群から選択される有機溶媒に溶解され得る。いくつかの実施形態又は例では、リチウム塩は、エ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、及びそれらの任意の組み合わせを含む群から選択される有機溶媒に溶解され得る。

【0183】

電解質は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiGaCl_4 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSCN 、 $\text{LiSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 LiO_2CCF_3 、 LiSO_3F 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiNO_3 、及びそれらの混合物のうちの 1 つ以上のア

ルカリ金属塩から選択される添加剤を含み得る。他の実施形態では、添加剤は、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、ビニルエチレンカーボネート（VEC）、ビニルカーボネート（VC）、プロピレンカーボネート（PC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、プロパンスルホン（PS）、及びそれらの混合物のうちの1つ以上から選択され得る。電解質添加剤は、セルのある特定の特徴を更に改善することができる。例えば、電解質（例えば、リチウムヘキサフルオロホスフェート）は、有機溶媒（例えば、ジエチルカーボネート）に溶解された添加剤（例えば、フルオロエチレンカーボネート）を含み得る。

【0184】

いくつかの実施形態又は例では、リチウム塩は、上に記載の1つ以上の有機溶媒に溶解され得、1つ以上の有機溶媒は、10対1～1対10の範囲の体積対体積比で存在する。例えば、リチウム塩（例えば、 1 M LiPF_6 ）は、FEC/DEC（2：8）体積%、FEC：EMC（3：7）w/w+2重量%のVC、EC/EMC/DEC（3/5/2体積%）+1重量%のVC+10重量%のFEC、又はEC/EMC（3：7）重量%+1重量%のVCに溶解され得る。

【0185】

いくつかの実施形態又は例では、セパレータは、アノードをカソードから電氣的に分離し、電解質中のリチウムイオンの自由な通過を可能にするために使用される。セパレータは、種々の異なる多孔質ポリマーフィルムから選択され得る。任意の多孔質ポリマーフィルムは、好適な多孔性、ねじれ性、及び厚さを有するセパレータとして使用するために選択され得ることが理解されるであろう。例えば、ポリマーフィルム系セパレータ材料が選択され得る。ある実施形態又は例では、セパレータは、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、又はポリエチレンテレフタレート（PET）から選択され得る。別の実施形態では、不織布繊維性材料が、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、セルロース、アラミド又はポリアクリロニトリルから選択される繊維を含むセパレータとして選択される。

【0186】

いくつかの実施形態又は例では、電気化学セルは、エネルギー貯蔵デバイスであり得る。エネルギー貯蔵デバイスは、電池であり得る。例えば、電池は、二次電池であり得る。1つの特定の例では、電池は、リチウムイオン電池（Liイオン電池）であり得る。

【0187】

リチウムイオン電池用のアノード組成物

いくつかの実施形態又は例では、本開示はまた、アノード及びカソード、少なくとも1つの電解質、及び任意選択的にセパレータを有する電池のサイクル安定性を改善するための方法を提供し、アノードは、本明細書に記載のアノード組成物を含む。アノード組成物を含むアノードは、長期の容量保持を維持することができる電池（例えば、Liイオン電池）における使用に特に効果的なアノードを提供することが見出されている。いくつかの実施形態又は例では、電池の内部のアノードは、電池の少なくとも100サイクルに対して少なくとも約800mAh/gの放電容量を有し得る。いくつかの実施形態又は例では、比容量（mAh/g）は、少なくとも約500、600、800、1000、1200、1400、1600、1800、2000、2200、2400、2600、2800、3000、又は3500であり得る。いくつかの実施形態又は例では、比容量（mAh/g）は、約3500、3400、3200、3000、2800、2600、2400、2200、2000、1800、1600、1400、1200、1000、800、600、又は500未満であり得る。比容量（mAh/g）は、これらの上方及び/又は下方の値のうちのいずれか2つによって提供される範囲にあり得る。いくつかの実施形態又は例では、サイクルの数は、少なくとも80、100、120、140、160、180、200、220、240、260、280、300、320、340、360、380、400、420、440、460、480、500、1000、又は1500であり得る。

10

20

30

40

50

【0188】

アノード組成物を含む電気化学セル（例えば、 Li イオン電池）の長期サイクル性能は、様々な容量制限を伴って高いシリコン含有量のアノード（すなわち、約70%のシリコン含有量）について試験され得る。少なくとも本明細書に記載のいくつかの実施形態又は例による、アノード組成物を含むアノードの初期放電容量は、少なくとも約600、800、1100、1200、1300、1400、1500、又は1600 (mAh/g における) であることができる。少なくともいくつかの実施形態又は例によれば、放電容量の80%は、100、200、300、400、500、800、1000、又は1500のサイクルの後に保持され得る。

【0189】

定電流充電－放電サイクル実験は、典型的には、電池の性能メトリック：容量、レート能力、クーロン効率、及びサイクル時の容量保持を評価するために使用され得ることが理解されるであろう。

【0190】

いくつかの実施形態又は例では、本開示はまた、電気化学セルにおける、本明細書に記載のアノード組成物を含むアノードの使用を対象とする。例えば、電気化学セルは、電池、好ましくは二次電池などのエネルギー貯蔵デバイスであり得る。より詳細には、電池は、リチウムイオン電池であり得る。

【0191】

いくつかの実施形態又は例では、本開示はまた、アノード組成物を含むアノードを対象とし、アノードは、電池アノードであり得る。より詳細には、リチウムイオン電池アノード。

【0192】

任意選択的にコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子と、任意選択的に1つ以上の結合剤と、任意選択的に1つ以上の伝導性材料と、任意選択的に1つ以上の添加剤と、を含み得るか、又はそれらからなり得る任意選択的にコーティングされたアノード組成物は、SEI形成並びにシリコン膨張及び分解によって示される影響を大幅に低減させ、したがって、 Li イオン電池の改善された性能を提供することが見出されている。アノード組成物は、高い第1のサイクル効率を提供し、制御されたシリコン利用を提供する更なる利点を提供し、これにより、電池の高い電流応答及び性能を改善する。例えば、本明細書に記載のアノード組成物を含む電気化学セル（例えば、 Li イオン電池）は、シリコンの利用／リチウム化を部分的に可能にし、アノードの比容量は、カソードが供給することができるリチウムの量によって低減及び制御され、少なくとも200サイクルにわたって、少なくとも約75、80、85、90、95、98%、99%、99.5%、99.8%、99.9%以上、又は100%未満の改善された平均クーロン効率（CE）を提供する。別の例では、アノードとしてのアノード組成物の使用は、 $C/2$ での少なくとも200サイクルの後にサイクル安定性を示す Li イオン電池の改善された性能を提供する。

【0193】

更に、驚くべきことに、大部分のマイクロシリコン（例えば、 $>70\%$ ）を含有するアノードについての N/P 比が3を超える値（例えば、3.3）に操作される場合、アノードの安定したサイクルを提供して、80%超の容量保持で200サイクル超を達成することができるが見出されている。言い換えれば、 Li^+ の量がセル組み立て時にカソードによって固定されるので、高い N/P 比は、マイクロシリコンのリチウム化の程度を制限する。これにより、アノードが大部分のグラファイトを含む従来のセル組み立てに見られるような80%～90%の代わりに、約20%～約80%のシリコンリチウム化の程度につながり、これはセル性能に対して安定化効果を有する。アノードは、セルに含有され、カソードによって提供されるリチウムの量に対して大幅に過大であることが理解されるであろう。有利には、リチウム化の程度は、過大のアノードによって制限されるので、シリコンの膨張のレベル及びその分解も同様である。

【0194】

調製プロセス

いくつかの実施形態又は例では、本開示は、電気化学セル用のアノードを調製するためのプロセスを対象とする。プロセスは、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子をアノードに組み込むこと、又はその形成中若しくは形成後のいずれかでアノード自体をコーティングすることのうちの少なくとも1つを含む。プロセスは、本明細書に記載の任意の実施形態又は例によるアノードを調製するためのものであり得る。プロセスによって調製されるアノードは、マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子を含むアノード組成物を含み得ることが理解されるであろう。プロセスによって調製されるアノードは、マイクロシリコン活物質粒子と、任意選択的に1つ以上の更なる活物質と、任意選択的に1つ以上の結合剤と、任意選択的に1つ以上の伝導性材料と、任意選択的に1つ以上の添加剤と、任意選択的に溶媒と、を含むアノード組成物を含み得るか、又はそれからなり得ることが理解されるであろう。また、プロセスによって調製されるアノードは、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子と、任意選択的に1つ以上の更なる活物質と、任意選択的に1つ以上の結合剤と、任意選択的に1つ以上の伝導性材料と、任意選択的に1つ以上の添加剤と、任意選択的に溶媒と、を含むアノード組成物を含み得るか、又はそれからなり得ることが理解されるであろう。マイクロシリコン活物質粒子と、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子と、1つ以上の更なる活物質と、1つ以上の任意選択的な結合剤と、1つ以上の任意選択的な伝導性材料と、1つ以上の任意選択的な添加剤と、1つ以上の任意選択的な溶媒とは、本明細書に記載の実施形態又は例のうちのいずれか1つ以上から選択され得る。

10

20

【0195】

いくつかの実施形態又は例では、(i)複数のマイクロシリコン活物質粒子を提供することであって、マイクロシリコン活物質粒子が、以下：(i)約 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ の測定されたBET表面積、(ii)約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の D_{50} 粒子サイズ、及び(iii)約 0.1 ～約 10 の D_{50} :BET表面積の比のうちの1つ以上を有する、提供することと、(ii)コーティングをマイクロシリコン活物質粒子の表面上に適用することと、を含む、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子を調製するためのプロセスが提供される。

【0196】

いくつかの実施形態又は例では、(i)複数のマイクロシリコン活物質粒子を提供することであって、マイクロシリコン活物質粒子が、(i)約 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ の測定されたBET表面積、及び(ii)約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の D_{50} 粒子サイズ、又は(iii)約 0.1 ～約 10 の D_{50} :BET表面積の比を有する、提供することと、(ii)コーティングをマイクロシリコン活物質粒子の表面上に適用することと、を含む、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子を調製するためのプロセスが提供される。

30

【0197】

いくつかの実施形態又は例では、(i)マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子と、任意選択的に1つ以上の更なる活物質と、任意選択的に1つ以上の結合剤と、任意選択的に1つ以上の伝導性材料と、任意選択的に1つ以上の添加剤と、溶媒系と、を含む、アノードスラリーを調製するステップと、(ii)アノードスラリーの層を集電体材料上にキャストして、集電体材料上にアノード組成物層を提供するステップと、(iii)任意選択的に、アノード組成物をコーティングするステップと、を含む、電気化学セル用のアノードを調製するためのプロセスが提供され、マイクロシリコン活物質粒子は、以下、(a)約 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ の測定されたBET表面積、(b)約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の D_{50} 粒子サイズ、及び(c)約 0.1 ～約 10 の D_{50} :BET表面積の比のうちの1つ以上を有する。

40

【0198】

いくつかの実施形態又は例では、(i)マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子と、任意選択的に1つ以上の更なる活物質と、任意選

50

択的に1つ以上の結合剤と、任意選択的に1つ以上の伝導性材料と、任意選択的に1つ以上の添加剤と、溶媒系と、を含む、アノードスラリーを調製するステップと、(ii)アノードスラリーの層を集電体材料上にキャストして、集電体材料上にアノード組成物層を提供するステップと、(iii)任意選択的に、アノード組成物をコーティングするステップと、を含む、電気化学セル用のアノードを調製するためのプロセスが提供され、マイクロシリコン活物質粒子は、(a)約 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ の測定されたBET表面積、及び(b)約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の D_{50} 粒子サイズ、又は(c)約 0.1 ～約 10 の D_{50} :BET表面積の比を有する。

【0199】

いくつかの実施形態又は例では、プロセスは、ステップ(iii)溶媒蒸発によって湿润アノード層を固化して、集電体材料上に乾燥アノード組成物層を提供することを更に含み得る。

【0200】

いくつかの実施形態又は例では、コーティングは、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたアノード組成物を形成するために、炭素、グラフェン、グラファイト、金属酸化物、ポリマー、及びそれらの組み合わせを含む群から選択され得る。

【0201】

いくつかの実施形態又は例では、コーティングは、マイクロシリコン活物質粒子のコーティングであり得る。他の実施形態又は例では、コーティングは、アノード組成物のコーティングであり得る。言い換えれば、コーティングは、アノード組成物の表面の少なくとも一部分上に存在し得る。

【0202】

いくつかの実施形態では、コーティングは、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたアノード組成物を形成するために、炭素、グラフェン、グラファイト、金属酸化物、ポリマー、及びそれらの組み合わせを含む群から選択され得る。

【0203】

コーティングは、本開示のコーティング及び／又はコーティングがそのように適用された本開示のシリコン粒子に関する前述の実施形態のいずれかに記載のとおり、材料からのものであり得、アプローチによって作製され得る。

【0204】

いくつかの実施形態又は例では、溶媒は、芳香族、ハロゲン化芳香族、ハロゲン化脂肪族炭化水素、脂肪族炭化水素、グリコール、エーテル、グリコールエーテル、エステル、アルコール、ケトン、又はそれらの組み合わせから選択される有機溶媒であり得る。いくつかの実施形態又は例では、溶媒は、約40重量%～90重量%、約40重量%～70重量%、又は約40重量%～60重量%の量で(総アノード組成物の重量%による)存在し得る。溶媒は、低沸点有機溶媒、又はそのような溶媒のうちの1つ以上の混合物であり得る。いくつかの実施形態又は例では、溶媒は、水、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、クロロホルム、ジエチルエーテル、室温のイオン液体、エチレングリコール、グリセロール、ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド、*N*-メチルシドノン、それらの水性溶液、及びそれらの任意の混合物を含む群から選択され得る。例えば、溶媒は、水、エタノール、*N,N'*-ジメチルホルムアミド、又はそれらの組み合わせであり得る。

【0205】

いくつかの実施形態又は例では、マイクロシリコン活物質粒子に対する結合剤の比は、約1:40、1:35、1:32、1:30、1:25、1:23、1:20、1:15、1:10、1:9、1:6、又は1:4であり得る。マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子に対する結合剤の比は、約1:4～約1:32の範囲にあり得る。マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロ

10

20

30

40

50

シリコン活物質粒子に対する結合剤の比は、約 1 : 8 ~ 約 1 : 23 の範囲にあり得る。マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子に対する結合剤の比は、約 1 : 9 ~ 約 1 : 15 の範囲にあり得る。

【0206】

いくつかの実施形態又は例では、結合剤（重量%における）は、約 2.5 ~ 15 の範囲でアノード組成物中に存在し得る。結合剤（重量%）は、約 15、12、10、8、5、又は 2.5 未満の量でアノード組成物中に存在し得る。結合剤（重量%における）は、少なくとも約 2.5%、5%、8%、10%、12%、又は 15% の量でアノード組成物中に存在し得る。結合剤（重量%における）は、これらの上方及び／又は下方の量のうちのいずれか 2 つによって提供される範囲でアノード組成物中に存在し得る。例えば、結合剤（重量%における）は、約 3 ~ 約 8、又は約 4 ~ 約 8 の範囲でアノード組成物中に存在し得る。

10

【0207】

いくつかの実施形態又は例では、アノードスラリーの粘度は、約 10 mPa s ~ 100,000 mPa s の範囲にあり得る。粘度（mPa s）は、所与の剪断速度で約 100,000、90,000、80,000、70,000、60,000、50,000、40,000、30,000、20,000、10,000、8000、6000、4000、2000、1000、800、600、400、200、100、50、又は 10 未満であり得る。粘度は、所与の剪断速度で少なくとも約 10、20、40、60、80、100、300、500、700、900、1000、3000、5000、7000、9000、10,000、20,000、30,000、40,000、50,000、60,000、70,000、80,000、90,000、又は 100,000 であり得る。アノードスラリーの粘度（mPa s）は、これらの上方及び／又は下方の量のうちのいずれか 2 つによって提供される範囲にあり得る。例えば、アノードスラリーの粘度（mPa s）は、所与の剪断速度で約 2500 mPa s ~ 約 8000 mPa s の範囲にあり得る。本明細書に列挙される全ての粘度値は、所与の剪断速度におけるものであり得る。実施形態では、剪断速度は、当該技術分野で任意の許容される標準的な試験アプローチで使用されるものであり得る。

20

【0208】

いくつかの実施形態又は例では、乾燥アノード組成物の厚さは、実質的に均一であり、約 5 μ m ~ 約 70 μ m の範囲にあり得る。乾燥アノード組成物の厚さ（ μ m）は、約 70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、又は 5 未満であり得る。乾燥アノード組成物の厚さ（ μ m）は、少なくとも約 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、又は 65 であり得る。乾燥アノード組成物の厚さは、これらの上方及び／又は下方の量のうちのいずれか 2 つによって提供される範囲にあり得る。

30

【0209】

いくつかの実施形態又は例では、湿潤アノード組成物層は、ステップ（iii）（a）において約 40 °C ~ 約 60 °C の温度で約 30 秒間 ~ 約 5 分間維持され得る。湿潤アノード組成物は、約 60、55、50、45、又は 40 未満の温度（°C）で維持され得る。湿潤アノード組成物は、少なくとも約 40、45、50、55、又は 60 の温度（°C）で維持され得る。湿潤アノード組成物は、これらの上方及び／又は下方の量のうちのいずれか 2 つによって提供される範囲の温度（°C）で維持され得る。湿潤アノード組成物は、本明細書に記載の温度で、約 24 時間、12 時間、8 時間、4 時間、2 時間、1 時間、30 分間、5 分間、4 分間、3 分間、2 分間、1 分間、又は 30 秒間未満維持され得る。湿潤アノード組成物は、本明細書に記載の温度で、少なくとも約 30 秒間、1 分間、2 分間、3 分間、4 分間、5 分間、30 分間、1 時間、2 時間、4 時間、10 時間、12 時間、又は 24 時間維持され得る。湿潤アノード組成物は、本明細書に記載の温度で、これらの上方及び／又は下方の量のうちのいずれか 2 つによって提供される範囲の時間で維持され得る。

40

【0210】

50

いくつかの実施形態又は例では、湿潤アノード組成物は、ステップ (iii) (b) において約 90℃～約 180℃の温度で約 30 秒間～約 5 分間維持され得る。湿潤アノード組成物は、約 180、170、160、150、140、130、120、115、110、105、100、95、又は 90 未満の温度 (℃) で維持され得る。湿潤アノード組成物は、少なくとも約 90、95、100、105、110、115、120、130、140、150、160、又は 170 の温度 (℃) で維持され得る。湿潤アノード組成物は、これらの上方及び／又は下方の量のうちのいずれか 2 つによって提供される範囲の温度 (℃) で維持され得る。湿潤アノード組成物は、本明細書に記載の温度で、約 24 時間、12 時間、8 時間、4 時間、2 時間、1 時間、30 分間、5 分間、4 分間、3 分間、2 分間、1 分間、又は 30 秒間未満維持され得る。湿潤アノード組成物は、本明細書に記載の温度で、少なくとも約 30 秒間、1 分間、2 分間、3 分間、4 分間、5 分間、30 分間、1 時間、2 時間、4 時間、10 時間、12 時間、又は 24 時間維持され得る。湿潤アノード組成物は、本明細書に記載の温度で、これらの上方及び／又は下方の量のうちのいずれか 2 つによって提供される範囲の時間で維持され得る。

10

【0211】

いくつかの実施形態又は例では、アノードスラリーを均一にして、更なる利点／改善を提供することができる。

【0212】

いくつかの実施形態又は例では、本開示は、電気化学セルを組み立てるためのプロセスを対象とし、プロセスは、少なくとも本明細書に記載される例のうちのいずれか 1 つによるプロセスによって定義されるようにアノードを調製するステップであって、アノードが、マイクロシリコン活物質粒子を含むアノード組成物を含み得る、調製するステップと、アノードを電気化学セルに組み立てるステップと、を含み得る。いくつかの他の実施形態又は例では、本開示は、電気化学セルを組み立てるためのプロセスを対象とし、プロセスは、少なくとも本明細書に記載される例のうちのいずれか 1 つによるプロセスによって定義されるようにアノードを調製するステップであって、アノードが、少なくとも本明細書に記載される例のうちのいずれか 1 つによる、マイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたマイクロシリコン活物質粒子と、任意選択的に 1 つ以上の更なる活物質と、任意選択的に 1 つ以上の結合剤と、任意選択的に 1 つ以上の伝導性材料と、を含むアノード組成物を含み得るか、又はそれからなり得る、調製するステップと、アノードを電気化学セルに組み立てるステップと、を含み得る。

20

30

【0213】

アノードスラリーの形成時に、溶媒の一部又は全ては、(例えば、自然蒸発、強制蒸発によって、又は真空下で) 除去されて、固体又は粘性のアノードスラリーを生成し得る。アノードスラリーは、アノードなどの任意の所望の形状で形成又は成形され得る。

【0214】

いくつかの実施形態又は例では、アノードスラリーはまた、本明細書に定義されるように集電体材料上に堆積されて、アノードを生成し得る。アノードは、集電体材料及びアノード組成物の組み合わせであり、集電体材料に適用されるアノード組成物とも称されることが理解されるであろう。集電体材料は、本明細書で言及される任意の集電体材料から選択され得る。

40

【0215】

アノードの調製中、アノード組成物は、集電体材料の表面の一部分のみに適用され得る。いくつかの実施形態又は例では、一部分 (%) は、約 100、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、又は 5 未満であり得る。いくつかの実施形態又は例では、アノード組成物は、集電体材料上にキャストすることによって適用され得る (例えば、ロールツーロール加工)。

【0216】

コーティングは、コーティングを適切な溶媒中に溶解若しくは分散させ、次いで、それらを任意選択的に 1 つ以上の薬剤と一緒に混合すること、又はコーティングを好適な加工

50

条件下で好適な溶媒中に溶解させることによって調製することができる。

【0217】

コーティングは、溶液、分散液、懸濁液、混合物、エアロゾル、エマルション、ペースト、又はそれらの組み合わせなどの異なる物理的形態で適用され得る。

【0218】

一例では、コーティングされたアノードを調製するためのプロセスは、

- a. 本明細書に記載のコーティングをアノード組成物に適用することと、
- b. 任意選択的に、アノード組成物上に存在するコーティングに1つ以上の後コーティング層を適用することと、を含む。

【0219】

いくつかの実施形態では、コーティングされたアノード組成物は、コーティングのピオリゼーションから、又は化学蒸着、物理蒸着、スパッタリング、若しくは機械的堆積によって提供され得る。

【0220】

いくつかの実施形態又は例では、コーティングは、単層の形態であり得る。別の実施形態では、コーティングは、2つ以上の層、例えば、複数の層の形態であり得る。コーティングは、約1～5層を含み得る。コーティングは、5層未満、4層、3層、又は2層未満を含み得る。コーティングは、少なくとも約1層、2層、3層、4層、又は少なくとも約5層を含み得る。コーティングは、前に記載した任意の下限及び／又は上限によって提供される範囲の層を含み得る。各層は、異なるコーティングによって提供されることが理解されるであろう。例えば、コーティングされたマイクロシリコン活物質粒子又はコーティングされたアノード組成物は、コーティングを含み得、1つのコーティング層は、炭素材料を含み、別のコーティング層は、金属酸化物（例えば、酸化アルミニウム）を含み、別の層は、マイクロシリコンに任意の順序で適用されるポリマーコーティングを含む。代替的に、コーティングは、マイクロシリコンにいずれかの順序で適用される、炭素材料コーティング及び金属酸化物コーティングであり得る。更に、コーティングは、マイクロシリコンにいずれかの順序で適用される、炭素材料コーティング及びポリマーコーティングであり得る。

【0221】

いくつかの実施形態又は例では、コーティングの厚さは、約0.1nm～約200nm、又は約0.2nm～約150nm、又は約0.3nm～約100nm、又は約0.3nm～約75nm、又は約0.3nm～約50nm、又は約0.3nm～約25nm、又は約0.3nm～約20nm、又は約0.3nm～約10nmであり得る。コーティングの厚さ（nmにおける）は、約200、175、150、125、100、90、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、8、6、5、4、3、2、1、0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2、又は0.1未満であり得る。コーティングの厚さ（nmにおける）は、少なくとも約0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、12、14、16、18、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、又は80であり得る。コーティングの厚さ（nmにおける）は、これらの上方及び／又は下方の量のうちのいずれか2つによって提供される範囲にあり得る。

【0222】

いくつかの実施形態では、コーティングされていないシリコン粒子直径に対するコーティング厚さの比（ $X:1$ としての t/d ）は、約0.0001:1～約0.2:1、又は約0.0001:1～約0.15:1、又は約0.0001:1～約0.12:1、又は約0.0001:1～約0.1:1、又は約0.0001:1～約0.09:1、又は約0.0001:1～約0.085:1であり得る。別の方法で見ると、いくつかの実施形態では、コーティング厚さに対するシリコン粒子直径の比（ $1:X$ としての d/t ）は、約1:100,000～約1:5、又は約1:100,000～約1:8、又は約1:1

00, 000～約1:10、又は約1:100, 000～約1:12であり得る。

【0223】

本明細書に記載のマイクロシリコン活物質粒子又はアノード組成物上のコーティングは、サイクル安定性を改善し、アノード表面の電気化学保護に起因する電解質分解を低減することができると考えられている。コーティングは、マイクロシリコン活性粒子又はアノード組成物に、例えば、構造強度、より低い表面積、低減された粉末化、電子伝導率、 Li イオン伝導率、不動態化、及び／又は絶縁を含む多数の特性を提供し、最終的にシリコンアノード容量保持を改善し得ることが理解されるであろう。

【0224】

本開示の広範な一般的範囲から逸脱することなく、上記の実施形態に対して多数の変形及び／又は修正が行われ得ることが、当業者によって理解されるであろう。したがって、本実施形態は、全ての観点において、例示的であり、限定的ではないことが考慮される。

【実施例】

【0225】

本発明は、以下の実施例によって更に記載される。以下の説明は、特定の実施例を記載する目的のためだけのものであり、上の説明に関して制限することを意図するものではないことを理解されたい。

【0226】

実施例1：アノードを調製するための一般手順

アノードスラリーを調製するために、結合剤溶液及び伝導性材料を、遊星遠心混合器を使用して組み合わせる。次いで、混合物を2000rpmで2分間組み込み、手で混合し、次いで更に2分間混合する。マイクロシリコン活物質粒子及び必要とされる量の追加の水を添加し、混合ステップを繰り返す。活性グラファイトを添加し、混合ステップを繰り返す。別途述べられない限り、所定量のアノードスラリーをDispermat適合性容器に移し、オーバーヘッド混合器（例えば、VMA-Getzmann Dispermat）を使用して6000rpmで5分間混合する。

【0227】

フルセル組み立てでは、スラリーを銅箔上にキャストし、60℃で乾燥させた後、コインセル組み立てのために切断した。電極（コーティングされたアノード及び市販のNCM523カソード）を、真空下で110℃で12時間更に乾燥させた。FEC/DEC（2:8）体積%における150μLの1M LiPF₆を電解質として使用し、コインセル（CR20232型）組み立てのためにWhatmanガラス繊維をセパレータとして使用した。充電／放電サイクル試験のために、コインセルを0.05Cで1サイクル活性化し、次いで、長期安定性試験のために0.5Cでサイクルした。Cレートは、電極中の活物質（Si粒子、グラファイト）の質量に基づいた。充電／放電サイクル試験のための電圧範囲は、化成中に4.2～2.5V、及びサイクル中に4.2～3Vであった。充電／放電試験は、コンピュータによって制御されたNewareマルチチャンネル電池テスターで行った。4個の複製セルを作製し、各条件について試験した。

【表1】

表1：フルセルの化成試験プログラム

名称	レート	カットオフ (V)	注記
静置			1時間
タップ充電(Tap charge)	C/3	3	
静置			12時間
定電流定電圧充電	C/20	4.2	カットオフ電流 (C/100)
定電流放電	C/20	2.5	
終了サイクル			

【0228】

サイクル試験に使用された電流密度は、化成プログラムの最後の脱リチウム化ステップで得られた電極容量に基づいていることに留意されたい。

【表2】

表2：フルセルのサイクル試験プログラム

名称	レート	カットオフ(V)	注記
定電流定電圧充電	C/2	4.2	カットオフ電流(C/20)
定電流放電	C/2	3	
ステップ1から繰り返す			セルが故障するか、又は<80%の容量まで繰り返す
終了サイクル			

10

【0229】

マイクロシリコン粒子に適用されるコーティングの厚さは、コーティング前の粒子の表面積、コーティングがマイクロシリコン粒子粉末に寄与する重量、及びそれぞれのコーティング材料の密度が既知である場合に推定することができることが理解されるであろう。以下の一般式は、以下の実施例のいずれかに開示されるマイクロシリコン粒子に適用されたコーティングのコーティング厚さを推定するために使用され、かつ本開示内のコーティング厚さの全ての議論において使用され、ここで、コーティング材料の真の密度は、得られたコーティング密度についての近似として使用される。

20

【0230】

マイクロシリコン粒子上の計算されたコーティング厚さ = (コーティング材料によってマイクロシリコン粒子に加えられた重量 / コーティング材料の真の密度) / コーティングされていないマイクロシリコン粒子の表面。

【0231】

マイクロシリコン粒子上の真のコーティング厚さは、コーティング材料及び適用方法に応じて変わるコーティングの特性及び実際の密度に従って、わずかにより高くてもより低くてもよいことが理解されるであろう。

30

【0232】

実施例2：Al₂O₃コーティングされたマイクロシリコン

コーティングされていないマイクロシリコン及びAl₂O₃コーティングされたマイクロシリコンについてのD₅₀粒子サイズ及びBET表面積値は、以下のとおりである。

【表3】

表3：粒子サイズ及び表面積特性

Si 材料	PSD(D50、 μ m)	計算されたコー ティング厚さ(nm)	計算されたコーティング 厚さ(μ m):コーティング されていない Si PSD D50(μ m)比	BET 表面積 (m ² /g)
コーティ ングされ ていない	4.79	—	—	1.53
0.2 重量% の Al ₂ O ₃	4.45	0.33	0.000069	2.33
0.3 重量% の Al ₂ O ₃	4.39	0.50	0.000104	3.04
0.6 重量% の Al ₂ O ₃	5.01	0.99	0.000207	3.89

40

50

【0233】

実施例2(a) 電極組成物

コーティングされていないマイクロシリコン又は Al_2O_3 コーティングされたマイクロシリコンを含むアノード組成物を製造した。全ての実験に使用された特定の電極及びスラリー組成物を、以下の表4に示す。

【表4】

表4：電極及びスラリー組成物

Si材料	活物質(Si)		導電性充填剤 (Timrex KS6L フレークグラ ファイト)		導電性補助 剤(Timcal Super C65)		結合剤(PAA、 LiOHで25% 中和された)		H ₂ O
	重量%	質量 (g)	重量%	質量 (g)	重量%	質量 (g)	重量%	質量 (g)	質量 (g)
コーティング されていない	70	24.5	20	7.00	2	0.7	8	2.8	29.8
0.2重量%の Al_2O_3	70.20	31.94	19.80	9.01	2	0.91	8	18.20	19.76
0.3重量%の Al_2O_3	70.30	31.99	19.70	8.96	2	0.91	8	18.20	19.76
0.6重量%の Al_2O_3	70.40	32.03	19.60	8.92	2	0.91	8	18.20	21.26

【0234】

スラリーを、表4の組成物を使用して調製した。実施例1に記載される手順を、調製プロセスに使用した。

【0235】

実施例2(b) スラリー調製

スラリーを、表4の組成物を使用して調製した。実施例1に記載される手順を、調製プロセスに使用した。

【0236】

実施例2(c) 電気化学試験プログラム

フルセルを、実施例1に記載される手順を使用して組み立てた。サイクルプログラムについては、表1及び2を参照されたい。

実施例2(d) サイクル試験－主要所見の要約

10

20

30

40

50

【表 5】

表 5：制限された容量のフルセル電気化学データの概要

コーティングされた材料	アノード		面積容量		ICE	カソード		アノード	
	厚さ	比負荷	アノード	カソード		C/20での放電容量	C/2での放電容量	C/20での放電容量	C/2での放電容量
	μm	mg/cm ²	mAh/cm ²	mAh/cm ²		mAh/g	mAh/g	mAh/g	mAh/g
コーティングされていない	53	5.9	12.8	4.2	89.0	160	132	714	588
0.2重量%のAl ₂ O ₃	53.6	5.7	12.4	3.6	89.8	161	132	763	625
0.3重量%のAl ₂ O ₃	56.3	5.8	12.5	3.6	89.8	161	132	761	620
0.6重量%のAl ₂ O ₃	55.5	5.7	12.4	3.5	89.8	162	132	763	622

10

20

【0237】

異なる比でのAl₂O₃のコーティングは、コーティングされていないものと比較した場合、ICEの等しい増加（0.8%）を示し、かつ等しい開始容量を示した（表5）。サイクル90では、0.2重量%のAl₂O₃コーティングされた試料と0.3重量%のAl₂O₃コーティングされた試料との間の容量保持（約96%）に明確な差はなく（図1b）、コーティングされていないものと比較した場合、容量保持においてわずか1%の差しかなかった。一方で、より高い量のAl₂O₃（0.6重量%）は、サイクル90での容量保持の急速な減少を示し、試験されたセルは、その容量の6%を損失した。

30

【0238】

実施例3：フェノール樹脂前駆体炭素コーティングされたマイクロシリコン

実施例3（a）マイクロシリコン粒子コーティング

実施例3.1：6.6重量%の炭素コーティングされたマイクロシリコン

30gのフェノール樹脂を150gの無水エタノールに添加し、溶液を、室温で磁気攪拌器を使用して樹脂が完全に溶解するまで混合した。次に、104gのマイクロシリコンをエタノール樹脂溶液に添加し、懸濁液を1時間攪拌し続けた。次いで、混合物を、エタノールが完全に蒸発するまで70℃で12時間加熱した。61.5gの樹脂コーティングされたマイクロシリコンをセラミックるつぽに移し、炉管に配置した。炉を、焼成プロセスを開始する前に、高い純度の窒素ガスで、2L/分の流量で、室温で30分間パージし、全体を通して維持した。試料を4℃/分の加熱速度で900℃に加熱し、1時間焼成した。次いで、少なくとも炉温度が100℃に達するまで、窒素ガスの流れを維持しながら、炉を室温に冷却させた。焼成されたマイクロシリコン試料を、乳鉢及び乳棒を使用しておよそ5分間粉碎し、いずれのより大きなシリコンの塊を分解した。次いで、30重量%のシリコン及び70重量%の粉碎媒体（すなわち、1cmの直径のセラミックボール）のミリング比を使用して、6分間のミリング及び3分間の静止間隔で、合計3時間、520rpmで生成物をボールミリングした。

40

【0239】

実施例3.2：7.93重量%の炭素コーティングされたマイクロシリコン

実施例3.1のコーティング手順を、40gのフェノール樹脂及び104gのマイクロ

50

シリコンを使用して繰り返した。65 gの樹脂コーティングされたマイクロシリコンをセラミックるつぽに移し、炉管に配置した。炉を、焼成プロセスを開始する前に、高い純度の窒素ガスで、2 L / 分の流量で、室温で30分間パージし、全体を通して維持した。試料を4℃ / 分の加熱速度で900℃に加熱し、2時間焼成した。次いで、少なくとも炉温度が100℃に達するまで、窒素ガスの流れを維持しながら、炉を室温に冷却させた。焼成されたマイクロシリコン試料を、乳鉢及び乳棒を使用しておよそ5分間粉碎し、いずれのより大きなシリコンの塊を分解した。次いで、30重量%のシリコン及び70重量%の粉碎媒体（すなわち、1 cmの直径のセラミックボール）のミリング比を使用して、6分間のミリング及び3分間の静止間隔で、合計3時間、520 rpmで生成物をボールミリングした。

10

【0240】

炭素コーティングされたマイクロシリコンについてのD₅₀粒子サイズ及びBET表面積値は、以下のとおりである。

【表6】

表6：粒子サイズ及び表面積特性

Si 材料	PSD(D50、 μ m)	計算されたコー ティング厚さ (nm)	計算されたコーティング 厚さ(μ m):コーティング されていない Si PSD D50(μ m)比	BET 表面積(m ² /g)
6.6 重量% の PR(C)	3.17	19.43	0.004057	66.51
7.93 重 量%の PR(C)	2.82	23.35	0.004874	86.99

20

【0241】

実施例3（b）電極組成物

炭素コーティングされたマイクロシリコンからなるアノード組成物を製造した。全ての実験に使用された特定のスラリー及び電極組成物を、以下の表7に示す。

【表7】

表7：電極組成物

実施例	活物質(Si)		導電性充填剤 (Timrex KS6L フレークグラフ アイト)		導電性補助剤 (Timcal Super C65)		結合剤(PAA、 LiOHで25%中 和された)		H ₂ O
	重 量%	質量(g)	重 量%	質量(g)	重 量%	質量(g)	重 量%	質量(g)	質量 (g)
6.6 重 量%の PR(C)	75.20	34.22	14.80	6.73	2	0.91	8	18.20	19.76
7.93 重 量%の PR(C)	76.30	34.72	13.70	6.23	2	0.91	8	18.20	19.76

40

【0242】

実施例3（c）スラリー調製

表7で指定された材料量を、スラリー調製プロセスに使用した。実施例1におけるものと同じ手順に従った。

【0243】

実施例3（d）電気化学試験プログラム

50

フルセルを、実施例 1 に記載される手順を使用して組み立てた。サイクルプログラムについては、表 1 及び 2 を参照されたい。

実施例 3 (e) サイクル試験－主要所見の要約

【表 8】

表 8：制限された容量のフルセル電気化学データの概要

コーティングされた材料	アノード		面積容量		ICE	カソード		アノード	
	厚さ	比負荷	アノード	カソード		C/20 での放電容量	C/2 での放電容量	C/20 での放電容量	C/2 での放電容量
	μm	mg/cm ²	mAh/cm ²	mAh/cm ²	%	mAh/g	mAh/g	mAh/g	mAh/g
コーティングされていない	53	5.9	12.8	4.2	89.0	160	132	714	588
6.6 重量%の PR(C)	53.3	5.8	12.5	3.6	86.6	156	126	734	592
7.93 重量%の PR(C)	50.5	5.6	12.0	3.5	85.3	154	124	735	593

10

20

30

40

50

【0244】

表 8 は、コーティング中のフェノール樹脂（PR）の含有量の増加が ICE に影響を与えたことを示す。対照と比較した場合、約 8 重量%の PR コーティングは、ICE の 3.7% の減少を示し、約 6.6 重量%の PR コーティングについては 2.4% の減少を示した。サイクル 50 では、コーティングされていないものについての容量保持は 99.4% であったのに対し、約 8 重量%の PR コーティングされたセルの容量保持については 96.2% であり、約 6.6 重量%については 97% であった（図 2b）。

【0245】

実施例 4：PVP 前駆体炭素コーティングされたマイクロシリコン

実施例 4 (a) マイクロシリコン粒子コーティング

実施例 4.1-6.03 重量%の炭素コーティングされたマイクロシリコン

22.5 g の PVP (55, 000 M.W.) を 250 ml の無水エタノールに添加し、溶液を、40℃で磁気攪拌器を使用してポリマーが完全に溶解するまで混合した。次に、22.5 g のマイクロシリコンをエタノール-PVP 溶液に添加し、懸濁液を攪拌し続けた。成分の均一な分散を促進するために、追加の 30 ml の無水エタノールを混合物に添加した。次に、混合物を、周囲条件下で 40℃で 12 時間乾燥させ、続いて、真空下で 40℃で 3 時間、更に乾燥ステップを行った。31.6 g の PVP コーティングされたマイクロシリコンをセラミックるつぼに移し、炉管に配置した。炉を、焼成プロセスを開始する前に、高い純度の窒素ガスで、2 L/分の流量で、室温で 30 分間パージし、全体を通して維持した。試料を 4℃/分の加熱速度で 700℃に加熱し、2 時間焼成した。次いで、少なくとも炉温度が 100℃に達するまで、窒素ガスの流れを維持しながら、炉を室温に冷却させた。焼成されたマイクロシリコン試料を、乳鉢及び乳棒を使用して粉碎し、いずれのより大きなシリコンの塊を分解した。次いで、30 重量%のシリコン及び 70 重量%の粉碎媒体（すなわち、0.7 cm の直径のセラミックボール）のミリング比を使用して、6 分間のミリング及び 3 分間の静止間隔で、合計 3 時間、520 rpm で生成物をボールミリングした。

【0246】

実施例 4. 2-3. 12 重量%の炭素コーティングされたマイクロシリコン

45 g の PVP (55, 000 M.W.) を、3 L の脱イオン水及び 5 mL の無水エタノールの混合物に添加した。溶液を、室温で磁気攪拌器を使用してポリマーが完全に溶解するまで混合した。次に、90.0 g のマイクロシリコンを PVP 溶液に添加し、懸濁液を攪拌し続けた。マイクロシリコン粉末の均一な分散を促進するために、この懸濁液を更に 30 分間超音波処理した。次いで、調製した 5 重量%の懸濁液を、Mini Spray Dryer B-290 (BUCHI) を使用して、220℃の入口温度、30 L/分の空気流、100%の吸引、及び 40%の溶液供給速度で噴霧乾燥させた。37.0 g の PVP コーティングされたマイクロシリコンをセラミックるつぼに移し、炉管に配置した。炉を、焼成プロセスを開始する前に、高い純度の窒素ガスで、2 L/分の流量で、室温で 30 分間パージし、全体を通して維持した。試料を 4℃/分の加熱速度で 700℃に加熱し、1 時間焼成した。次いで、少なくとも炉温度が 100℃に達するまで、窒素ガスの流れを維持しながら、炉を室温に冷却させた。コーティングされたマイクロシリコン試料を、乳鉢及び乳棒を使用して最初に粉碎し、より大きなシリコンの塊を分解し、続いて実験室用の試料ミルを 30 分間行った。

10

【0247】

実施例 4. 3-6. 92 重量%の炭素コーティングされたマイクロシリコン

90 g の PVP (55, 000 M.W.) を 6 L の脱イオン水に添加し、溶液を、30℃で磁気攪拌器を使用してポリマーが完全に溶解するまで混合した。次に、91.0 g のマイクロシリコンを室温に冷却した PVP 溶液に添加し、攪拌を続けた。マイクロシリコン粉末の均一な分散を促進するために、この懸濁液を更に 30 分間超音波処理した。次いで、調製した 3 重量%の懸濁液を、Mini Spray Dryer B-290 (BUCHI) を使用して、220℃の入口温度、30 L/分の空気流、100%の吸引、及び 40%の溶液供給速度で噴霧乾燥させた。27.0 g の PVP コーティングされたマイクロシリコンをセラミックるつぼに移し、炉管に配置した。炉を、焼成プロセスを開始する前に、高い純度の窒素ガスで、2 L/分の流量で、室温で 30 分間パージし、全体を通して維持した。試料を 4℃/分の加熱速度で 700℃に加熱し、2 時間焼成した。次いで、少なくとも炉温度が 100℃に達するまで、窒素ガスの流れを維持しながら、炉を室温に冷却させた。焼成されたマイクロシリコン試料を、乳鉢及び乳棒を使用して粉碎し、いずれのより大きなシリコンの塊を分解した。次いで、30 重量%のシリコン及び 70 重量%の粉碎媒体（すなわち、0.7 cm の直径のセラミックボール）のミリング比を使用して、6 分間のミリング及び 3 分間の静止間隔で、合計 3 時間、520 rpm で生成物をボールミリングした。

20

30

【0248】

炭素コーティングされたマイクロシリコンについての D50 粒子サイズ及び BET 表面積値は、以下のとおりである。

40

50

【表 9】

表 9：粒子サイズ及び表面積特性

Si 材料	PSD(D50、 μm)	計算されたコーティング厚さ (nm)	計算されたコーティング厚さ (μm):コーティングされていない Si PSD D50(μm)比	BET 表面積(m^2/g)
6.03 重量%の PVP(C)	3.22	17.75	0.003706	34.55
3.12 重量%の PVP(C)	4.18	9.19	0.001918	14.95
6.92 重量%の PVP(C)	3.18	20.37	0.004253	35.28

10

【0249】

実施例 4 (b) 電極組成物

炭素コーティングされたマイクロシリコンからなるアノード組成物を製造した。全ての実験に使用された特定の電極組成物を、以下の表 10 に示す。

【表 10】

表 10：電極組成物

実施例	活物質(Si)		導電性充填剤 (Timrex KS6L フレークグラファイト)		導電性補助剤 (Timcal Super C65)		結合剤(PAA、LiOH で 25%中和された)		H ₂ O
	重量%	質量(g)	重量%	質量(g)	重量%	質量(g)	重量%	質量(g)	質量(g)
3.12 重量%の PVP(C)	75.30	34.26	14.70	6.69	2	0.91	8	18.20	19.76
6.92 重量%の PVP(C)	75.40	34.31	14.60	6.64	2	0.91	8	18.20	19.76

20

30

【0250】

実施例 4 (c) スラリー調製

表 10 で指定された材料量を、スラリー調製プロセスに使用した。実施例 1 におけるものと同じ手順に従った。

【0251】

実施例 4 (d) 電気化学試験プログラム

フルセルを、実施例 1 に記載される手順を使用して組み立てた。サイクルプログラムについては、表 1 及び 2 を参照されたい。

40

実施例 4 (e) サイクル試験－主要所見の要約

50

【表 1 1】

表 1 1：制限された容量のフルセル電気化学データの概要

コーティングされた材料	アノード		面積容量		カソード			アノード	
	厚さ	比負荷	アノード	カソード	ICE	C/20での放電容量	C/2での放電容量	C/20での放電容量	C/2での放電容量
	μm	mg/cm ²	mAh/cm ²	mAh/cm ²	%	mAh/g	mAh/g	mAh/g	mAh/g
コーティングされていない	53	5.9	12.8	4.2	89.0	160	132	714	588
3.12 重量%の PVP(C)	52.9	5.7	12.2	3.5	88.4	159.6	128	751	602
6.92 重量%の PVP(C)	53.0	5.7	12.3	3.5	86.1	155	124	718	576

10

【0 2 5 2】

20

表 1 1 は、PVP コーティングの含有量の増加が ICE に悪影響を及ぼすことを示した。3.12 重量%の PVP 試料は、対照と比較した場合、ICE の 0.6 % のわずかな減少を示したのに対し、6.92 重量%の PVP 試料は、ICE の約 3 % を損失した。サイクル 100 では、コーティングされていない試料は、その容量の約 3 % を損失したのに対し、3.1 重量%の PVP は、同じサイクルで 5 % を損失した。

【0 2 5 3】

実施例 5：PAN 前駆体炭素コーティングされたマイクロシリコン

実施例 5 (a) - 14.5 重量%の炭素コーティングされたマイクロシリコン

45 g の PAN (150, 000 MW) を、剪断混合器を使用して 70 °C で攪拌しながら、500 ml の DMF に添加した。ポリマーの完全溶解後、90.0 g のマイクロシリコンをポリマー溶液に添加し、懸濁液を、剪断混合器を使用して混合し続けた。このプロセス中、溶液温度は 120 °C に上昇し、DMF 溶媒の蒸発が促進された。溶液の稠度が、機械的に混合することが困難になった後、得られた生成物を 3 つのセラミックるつぽに移し、以下のいずれかで更に乾燥させた。(i) N₂ ガス流下で 2 時間 200 °C、(ii) 大気条件で 2 時間 200 °C、又は (iii) 真空下で 2 時間 110 °C。60 g の得られた乾燥生成物を炉管に配置し、炉を、焼成プロセスを開始する前に、高い純度の窒素ガスで、2 L / 分の流量で、室温で 30 分間パージした。試料を 4 °C / 分の加熱速度で 900 °C に加熱し、2 時間焼成した。次いで、少なくとも炉温度が 100 °C に達するまで、窒素ガスの流れを維持しながら、炉を室温に冷却させた。焼成されたマイクロシリコン試料を、乳鉢及び乳棒を使用しておよそ 5 分間粉碎し、いずれのより大きなシリコンの塊を分解した。次いで、30 重量%のシリコン及び 70 重量%の粉碎媒体（すなわち、0.7 cm の直径のセラミックボール）のミリング比を使用して、6 分間のミリング及び 3 分間の静止間隔で、合計 3 時間、520 rpm で生成物をボールミリングした。

30

40

【0 2 5 4】

炭素コーティングされたマイクロシリコンについての D₅₀ 粒子サイズ及び BET 表面積値は、以下のとおりである。

50

【表 1 2】

表 1 2：粒子サイズ及び表面積特性

Si 材料	PSD(D50、 μm)	計算されたコー ティング厚さ (nm)	計算されたコーティン グ厚さ(μm):コーティン グされていない Si PSD D50(μm)比	BET 表面積 (m^2/g)
14.5 重 量%の PAN(C)	3.51	42.69	0.008912	25.92

10

【0 2 5 5】

実施例 5 (b) 電極組成物

炭素コーティングされたマイクロシリコンからなるアノード組成物を製造した。全ての実験に使用された特定の電極組成物を、以下の表 1 3 に示す。

【表 1 3】

表 1 3：電極組成物

材料	説明	含有量[重量%]	質量(g)
活物質	シリコン(14.5 重量%の PAN(C)で コーティング)	82.20	37.4
導電性充填剤	Timrex KS6L フレークグラファイト	7.80	2.73
導電性補助剤	Timcal Super C65	2.00	0.91
結合剤	PAA、LiOH で 25%中和された	8.00	18.2
水	—	—	19.76

20

【0 2 5 6】

実施例 5 (c) スラリー調製

表 1 3 で指定された材料量を、スラリー調製プロセスに使用した。実施例 1 におけるものと同じ手順に従った。

30

【0 2 5 7】

実施例 5 (d) 電気化学試験プログラム

フルセルを、実施例 1 に記載される手順を使用して組み立てた。サイクルプログラムについては、表 1 及び 2 を参照されたい。

実施例 5 (e) サイクル試験－主要所見の要約

40

50

【表 1 4】

表 1 4：制限された容量のフルセル電気化学データの概要

コーティングされた材料	アノード		面積容量		ICE	カソード		アノード	
	厚さ	比負荷	アノード	カソード		C/20での放電容量	C/2での放電容量	C/20での放電容量	C/2での放電容量
	μm	mg/cm ²	mAh/cm ²	mAh/cm ²	%	mAh/g	mAh/g	mAh/g	mAh/g
コーティングされていない	53	5.9	12.8	4.2	89.0	160	132	714	588
14.5重量%のPAN(C)	50.8	5.7	12.2	3.5	82.1	148	120	696	562

10

【0258】

14.5重量%のPANコーティングされたマイクロSiは、82.1%のICEを有したのに対し、コーティングされていないmSiは、89%のICEを有した（表14）。50サイクル後（図4b）、PANコーティングされた試料は、その容量の4.4%を損失した。

20

【0259】

実施例6：コーティングされたマイクロシリコンの予備リチウム化

実施例6（a）電極組成物

全てのシリコン材料試料を、以下の表15に示される特定の電極組成物を使用して電極に組み込んだ。

【表 1 5】

表 1 5：電極組成物

実施例	活物質(Si)		導電性充填剤 (Timrex KS6L フレークグラファイト)		導電性補助剤 (Timcal Super C65)		結合剤(PAA、 LiOHで25%中和された)		H ₂ O
	重量%	質量(g)	重量%	質量(g)	重量%	質量(g)	重量%	質量(g)	質量(g)
0.6重量%のAl ₂ O ₃	70.40	32.03	19.60	8.92	2	0.91	8	18.20	21.26
3.12重量%のPVP(C)	75.30	34.26	14.70	6.69	2	0.91	8	18.20	19.76

30

40

【0260】

実施例6（b）スラリー調製

表15で指定された材料量を、スラリー調製プロセスに使用した。実施例1におけるものと同じ手順に従った。

実施例6（c）電気化学試験プログラム

50

【表 1 6】

表 1 6：ハーフセルの化成試験プログラム（予備リチウム化のため）

名称	レート	カットオフ(V)	注記
静置			12 時間
定電流放電	C/20	0.01	容量カットオフ(予備リチウム化の程度%*アノードの予想容量 mAh)
終了サイクル			

【0 2 6 1】

10

実施例 6（d）予備リチウム化ステップ

スラリーを銅箔上にキャストし、60℃で乾燥させた後、コインセル組み立てのために切断した。電極を、真空下で110℃で12時間更に乾燥させた。リチウム（Li）金属を対電極として使用し、Celgardセパレータを使用した。FEC/DEC（2：8）体積%における150μLの1M LiPF₆を、コインセル組み立てのために電解質として使用した。コインセルは、アノードの予想容量に基づいて、0.05Cからある程度のリチウム化までの部分的な化成サイクルを経た（表16）。

【0 2 6 2】

20

Cレートは、電極中の活物質（Si粒子、グラファイト）の質量に基づいた。第1のリチウム化は、第1のサイクルでの約10%のリチウム損失を占める、アノードの予想容量の20%までの容量（mAh/g）によって制限される。

【0 2 6 3】

実施例 6（e）予備リチウム化後のステップ

コインセルを取り除き、グローブボックス（Ar雰囲気下）に導入し、フルセル調製のために解体した。アノードをDMCで洗浄し、組み立て前に乾燥させた。フルセルを、実施例1に記載される手順を使用して組み立てた。サイクルプログラムについては、表1及び2を参照されたい

実施例 6（f）サイクル試験－主要所見の要約。

【表 1 7】

表 1 7：制限された容量のフルセル電気化学データの概要

30

コーティングされた材料	予備リチウム	アノード		面積容量		ICE	カソード		アノード	
		厚さ	比負荷	アノード	カソード		C/20での放電容量	C/2での放電容量	C/20での放電容量	C/2での放電容量
		μm	mg/cm ²	mAh/cm ²	mAh/cm ²		mAh/g	mAh/g	mAh/g	mAh/g
0.6重量%のAl ₂ O ₃	10	54.0	5.9	12.6	3.5	90.5	162	144	743	660
0.6重量%のAl ₂ O ₃	0	55.5	5.7	12.4	3.5	89.8	162	132	763	622
3.12重量%のPVP(C)	10	54.0	5.9	12.6	3.5	90.4	162	143	734	650
3.12重量%のPVP(C)	0	52.9	5.7	12.2	3.5	88.4	160	128	751	602.0

40

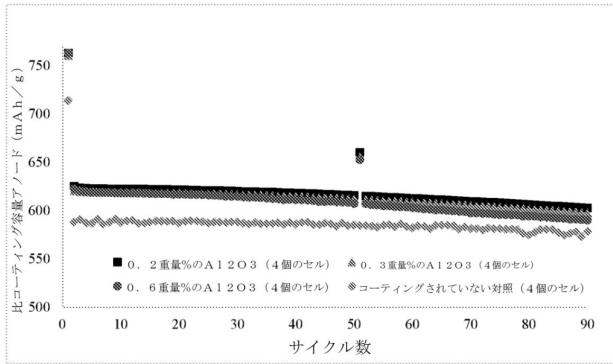
【0 2 6 4】

50

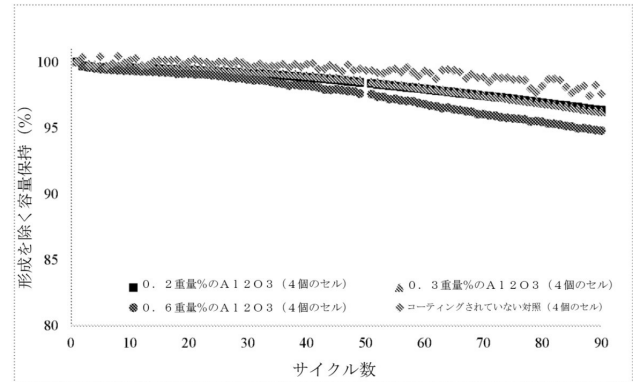
非リチウム化試料についてのデータを、0.6重量%の Al_2O_3 については実施例2から、3.12重量%のPVPについては実施例4から得た。コーティングされた試料の電気化学予備リチウム化は、非リチウム化と比較した場合、ICE（約1%）を大幅に改善し、これは、より高い容量でのサイクルにつながった（表17）。サイクル容量及び平均クーロン効率は実質的に増加した。予備リチウム化された（3.12重量%のPVPセル及び0.6重量%の Al_2O_3 ）セルの両方について、初期の50サイクルにわたって無視できるほどの容量損失が観察された（図5）。

【図面】

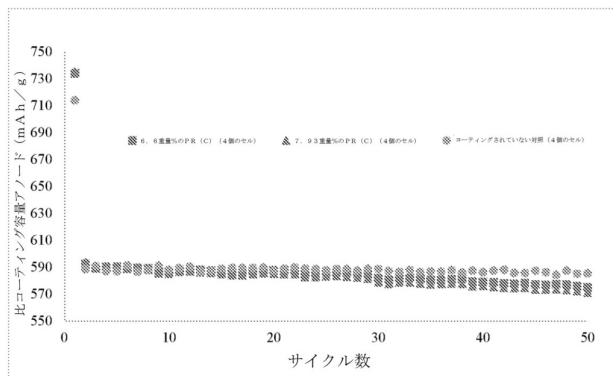
【図1a】



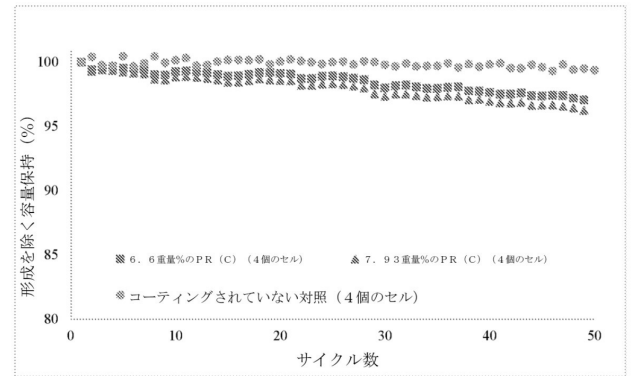
【図1b】



【図2a】



【図2b】



10

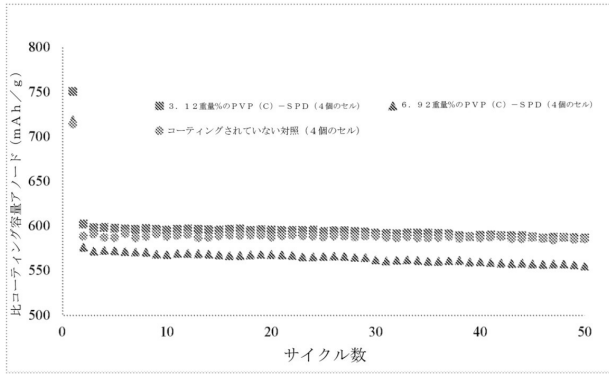
20

30

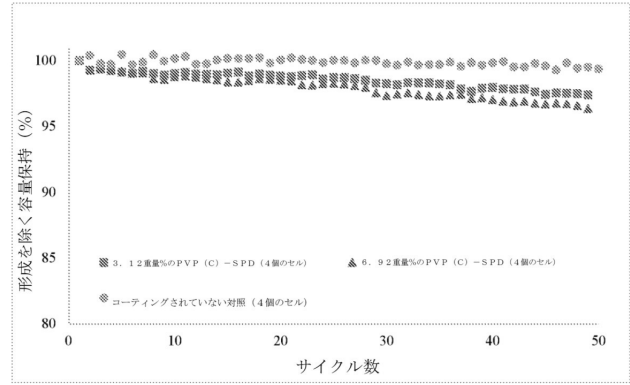
40

50

【図 3 a】

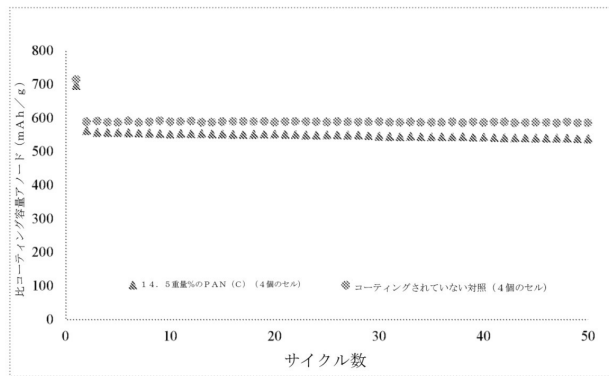


【図 3 b】

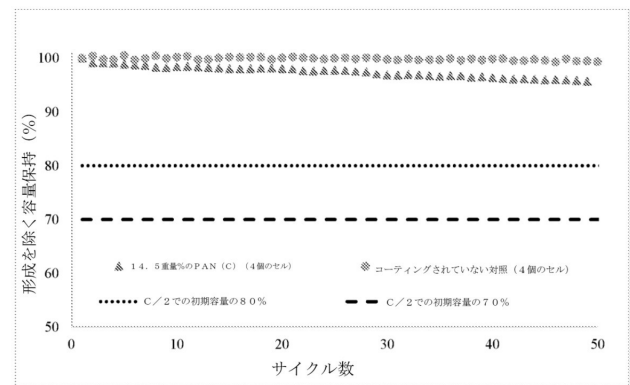


10

【図 4 a】

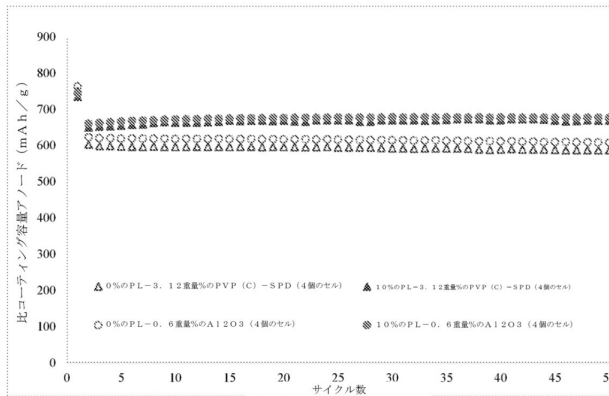


【図 4 b】

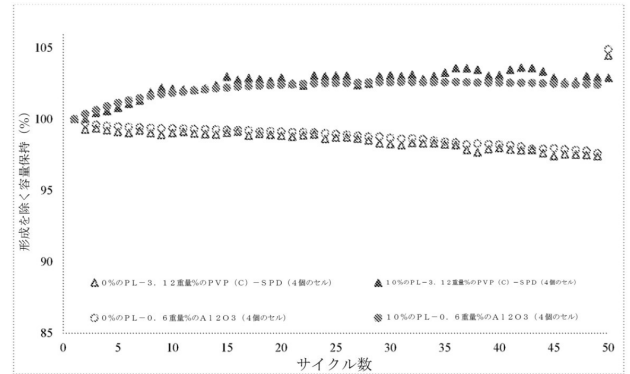


20

【図 5 a】



【図 5 b】



30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/AU2023/050154			
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/1395 (2010.01) C01B 33/02 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)					
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)					
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) <u>EPOQUE (PATENW) IPC/CPC Symbols:</u> H01M4/134, H01M4/1395, H01M4/386, H01M4/0421, H01M4/0471, H01M4/80, H01M4/0459, H01M2004/021, H01M10/052, H01M10/446, C01B33/02, C01B33/06, C22C29/18, C01P2204/61, C01P2204/62, C01P2006/12; <u>Keywords:</u> BET, Brunauer, Specific, Surface Area, M2_G, D50, DV50, Median, Median, Particle Size, Pre_lithitit+, Si, Silicon & like terms <u>STN (Registry and CAPUS) Compositions and Molecular Formulas:</u> Li.Si and Si.Li; <u>CAS Roles:</u> PREP; <u>Keywords:</u> BET, Brunauer, Specific, Surface, Area, D50, DV50, Median, Mean, Average, Particle <u>Applicant/Inventor Search completed in IP Australia databases and Google Patents</u>					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
	Documents are listed in the continuation of Box C				
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C ☒ See patent family annex					
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%; vertical-align: top;"> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 10%; vertical-align: top; text-align: center;"> "T" "X" "Y" "&" </td> <td style="width: 60%; vertical-align: top;"> 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 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 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 </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" "X" "Y" "&"	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 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 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
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" "X" "Y" "&"	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 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 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 17 May 2023		Date of mailing of the international search report 17 May 2023			
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA Email address: pct@ipaustalia.gov.au		Authorised officer Gail Sutton AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No. +61 2 6283 2355			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No.
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		PCT/AU2023/050154
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020233799 A1 (Wacker Chemie AG) 26 November 2020 & English language translation sourced from Espacenet Abstract; [0049]; [0063]-[0072]; [0114]; [0122]-[0127]; Example 2; Example 4; Table 1	1-49
X	US 2021376315 A1 (Wacker Chemie AG) 02 December 2021 Abstract; [0016]; [0031]; [0067]; [0076]; [0097]; [0102]-[0103]	1-49
X	US 2019305366 A1 (Wacker Chemie AG) 03 October 2019 Title; Abstract; [0001]; [0015]; [0023]; [0028]-[0035]; [0039]; [0047]; [0093]; [0109] [0187]-[0193]; Examples 5-6	1-49
X	Xu et. al., <i>Silicon Microparticle Anodes with Self-Healing Multiple Network Binder</i> , Joule, Vol 2, Issue 5, 16 May 2018, Pg 950-961 Abstract; Pg 952 & 954-956 (Materials Preparation and Characterisation, Electrochemical Characterisation, Exploration of the Function Mechanism); Pg 959 (Preparation of Electrodes); Pg 960 (Assembly of Cells)	1-49
X	US 202006759 A1 (Wacker Chemie AG) 02 January 2020 Abstract; [0015]; [0018]; [0022]; [0069]-[0078]; [0086]; [0095]; [0105];[0108]; [0136]- [0139]; Examples 2-3; Table 2	1-49
X	CN 112310372 A (Shenzhen Dynanonic Co Ltd) 02 February 2021 & English language translation sourced from Espacenet Abstract; [0008]; [0049]-[0056]; [0065]-[0067]; [0073]-[0075]; [0081]; [0097]-[0098]; Example 1	1-49

Form PCT/ISA/210 (fifth sheet) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No.	
Information on patent family members		PCT/AU2023/050154	
This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.			
Patent Document/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	Publication Date	Publication Number	Publication Date
WO 2020233799 A1	26 November 2020	WO 2020233799 A1	26 Nov 2020
		CN 113853695 A	28 Dec 2021
		JP 2022534691 A	03 Aug 2022
		KR 20210152556 A	15 Dec 2021
		US 2022263145 A1	18 Aug 2022
US 2021376315 A1	02 December 2021	US 2021376315 A1	02 Dec 2021
		CN 112867691 A	28 May 2021
		JP 2022504094 A	13 Jan 2022
		KR 20210061431 A	27 May 2021
		WO 2020069728 A1	09 Apr 2020
US 2019305366 A1	03 October 2019	US 2019305366 A1	03 Oct 2019
		US 10978733 B2	13 Apr 2021
		CN 109923703 A	21 Jun 2019
		CN 109923703 B	30 Nov 2021
		DE 102016221782 A1	09 May 2018
		EP 3535793 A1	11 Sep 2019
		EP 3535793 B1	11 Dec 2019
		JP 2019534537 A	28 Nov 2019
		JP 6935495 B2	15 Sep 2021
		KR 20190074308 A	27 Jun 2019
		KR 102308498 B1	07 Oct 2021
		WO 2018082880 A1	11 May 2018
US 2020006759 A1	02 January 2020	US 2020006759 A1	02 Jan 2020
		CN 110546789 A	06 Dec 2019
		EP 3545572 A1	02 Oct 2019
		EP 3545572 B1	01 Jul 2020
		JP 2020507547 A	12 Mar 2020
		KR 20190117633 A	16 Oct 2019
		WO 2018145765 A1	16 Aug 2018
CN 112310372 A	02 February 2021	CN 112310372 A	02 Feb 2021
		CN 112310372 B	24 May 2022
		WO 2022088553 A1	05 May 2022
End of Annex			
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001. Form PCT/ISA/210 (Family Annex)(July 2019)			

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 M	4/58 (2010.01)	H 0 1 M	4/58	
H 0 1 M	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	C
H 0 1 M	4/66 (2006.01)	H 0 1 M	4/66	A
H 0 1 M	4/64 (2006.01)	H 0 1 M	4/64	A
H 0 1 M	4/80 (2006.01)	H 0 1 M	4/80	C
H 0 1 M	4/06 (2006.01)	H 0 1 M	4/06	W
H 0 1 M	10/0568(2010.01)	H 0 1 M	10/0568	
H 0 1 M	4/1395(2010.01)	H 0 1 M	4/1395	

,MC,ME,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,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW
 オーストラリア国 4 1 2 2 クイーンズランド、マウント・グラヴァット・イースト、ボスウェル・ストリート 2 0 1 / 1 9

(72)発明者

カイアンダース・ハンセン

オーストラリア国 4 1 1 3 クイーンズランド、ランコーン、パーズス・ロード 4 / 8 3

(72)発明者

ハディージャ・アルサブアーウィー

オーストラリア国 4 1 6 5 クイーンズランド、レッドランド・ベイ、ロッキー・パッセージ・ロード 3 9

F ターム (参考)

5H017 AA00 AA03 CC01 CC28 EE01 EE04 EE05 EE07
 5H029 AJ05 AK01 AK03 AK05 AL11 AM07 CJ02 CJ08 CJ15 CJ22
 DJ07 DJ16 HJ01 HJ04 HJ05 HJ07 HJ08 HJ10 HJ14 HJ18 HJ19
 5H050 AA07 BA05 BA17 CA01 CA08 CA09 CA11 CB11 DA04 DA06
 DA07 DA08 FA17 FA18 GA02 GA10 GA16 GA22 HA01 HA04 HA05
 HA07 HA08 HA10 HA13 HA14 HA18 HA19