

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2023-541908
(P2023-541908A)

(43)公表日 令和5年10月4日(2023.10.4)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/134(2010.01)	H 0 1 M 4/134	5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/40 (2006.01)	H 0 1 M 4/40	
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M 4/38	Z
H 0 1 M 4/1395(2010.01)	H 0 1 M 4/1395	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全24頁)

(21)出願番号 特願2023-516478(P2023-516478)	(71)出願人 522453407
(86)(22)出願日 令和3年9月16日(2021.9.16)	ティオン ジーエムピーエイチ
(85)翻訳文提出日 令和5年4月24日(2023.4.24)	ドイツ 1 2 4 8 7 ベルリン ゲルハルト - セードルマイヤーシュトラッセ 3 1
(86)国際出願番号 PCT/EP2021/075551	(74)代理人 110002170
(87)国際公開番号 WO2022/179719	弁理士法人翔和国際特許事務所
(87)国際公開日 令和4年9月1日(2022.9.1)	(72)発明者 スラヴィック, マレック
(31)優先権主張番号 20196550.6	スロバキア共和国 9 2 6 0 1 セレト
(32)優先日 令和2年9月16日(2020.9.16)	ムリナースカ 3 8 / 3 1
(33)優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁(EP)	(72)発明者 ストラコワ, フェドルコワ, アンドレア
(31)優先権主張番号 21167718.2	スロバキア共和国 0 4 0 1 1 コシツェ
(32)優先日 令和3年4月9日(2021.4.9)	ボヴァースカ 1 4
(33)優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁(EP)	(72)発明者 カズダ, トマーシェ
(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA	チェコ共和国 6 1 2 0 0 ブルノ ター
最終頁に続く	ボル 4 9
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高度な異種繊維状モノリシックウエハ状シリコンアノード

(57)【要約】

本発明は、アルカリイオン充電式バッテリー用負極に関し、電気化学的な活物質がⅤ族半導体から選択され、この活物質が異種繊維状モノリシックアノード本体を形成し、アノード本体は、整列および／または積層および／または交絡した繊維の少なくとも２つの層を含み、繊維の層は、それらの物理的接触点で一緒にスポット融合され、現場外異方性化学的および／または電気化学的手段によってさらに過剰リチウム化され、モノリシックウエハ状自立型の過剰リチウム合金型アノードを形成し、その後、過剰リチウムの一部は、人工SEI層の形成中に枯渇する。

【選択図】 図１

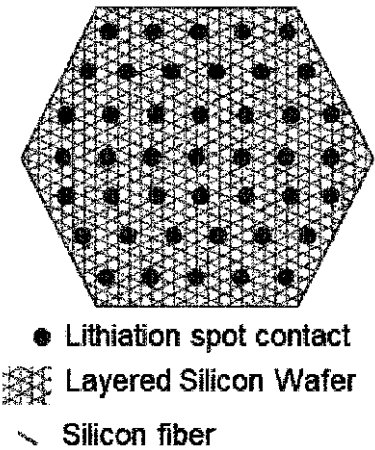


Figure 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリイオン充電式バッテリー用負極であって、

- アノードの電気化学的な活物質を含み、
- 前記活物質はⅠⅤ族半導体から選択され、
- 前記活物質は、異種繊維状のウエハ状の自立型モノリシックアノード本体として提供され、

○前記アノード本体は、整列および／または積層および／または交絡した繊維の少なくとも2つの層を含み、

○前記少なくとも2つの層が互いの上に平行に配置され、

○前記層は、金属結合を介して、複数の個別の相互接続部位、好ましくは個別の相互接続点で相互接続され、

○前記金属結合は、Li - ⅠⅤ族半導体合金および／またはリチウムまたは前記2つの混合物を含むか、またはそれらから成り、

○前記個別の相互接続部位が前記アノード本体全体に広がっているため、前記層の好ましくは全領域にわたって離散的に分布しており、

○前記金属結合は、前記個々の層に対して面外方向に延び、前記層間のスペーサとなる、負極。

【請求項 2】

前記アノード本体、特にその層は、非リチウム化および／または不十分なりチウム化および／または化学量論的にリチウム化された領域で不均一にリチウム化されていることを特徴とする、請求項 1 に記載の負極。

【請求項 3】

前記アノード本体は、ウエハの全表面上に人工的な現場外導入されたSEI層を有し、その体積／拡張は、最大リチウム化状態の前記アノードの前記体積に適合され、および／または、前記アノードの高度にリチウム化された状態で、好ましくはLi_{1.5}Si₄より高度にリチウム化された状態で、より好ましくはLi_{2.1}Si₅状態で、提供されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の負極。

【請求項 4】

前記ⅠⅤ族半導体はシリコンであるか、またはシリコンを含むことを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の負極。

【請求項 5】

前記層の前記個別の相互接続点では、前記金属結合内でリチウム - ⅠⅤ族半導体合金を形成するのに必要なリチウムの量に関して、リチウムの化学量論的アクセスが存在することを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の負極。

【請求項 6】

前記繊維の長さが120nm～15μmで、前記異種繊維状のシリコンウエハ状のアノードの厚さが10μm～800μmであることを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の負極。

【請求項 7】

前記個々のLi - ⅠⅤ族半導体合金結合、したがって前記個別の相互接続点が、前記層が少なくとも放電状態でそれらの間に少なくとも部分的に空隙を経験するように、前記層間のプレースホルダーとして提供され、前記アノードの充電状態で、前記空隙が前記活物質で少なくとも部分的に充填されていることを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の負極。

【請求項 8】

前記個別の相互接続点または部位は、点および／または線および／または柱および／またはパッチの形をしていることを特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の負極。

【請求項 9】

10

20

30

40

50

前記層は互いに離間していることを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の負極。

【請求項 10】

前記個別の相互接続部位は、前記層間に少なくとも部分的にスペーサとして配置され、したがって、前記層は、前記スペーサによって提供される前記層間のギャップを有する少なくともいくつかの領域を含むことを特徴とする、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の負極。

【請求項 11】

少なくとも 1 つの I V 族半導体材料が、整列および / または積層および / または交絡した繊維の個々の層として提供され、

前記層は互いに平行に配置され、且つ一緒にスポット融合、すなわち、金属結合を介して、複数の個別の相互接続部位、好ましくは相互接続点で相互接続され、

前記金属結合は、Li - I V 族半導体合金および / またはリチウムまたは前記 2 つの混合物を含むか、またはそれらから成り、リチウム融合または前記配置された層への液体状態のリチウムの導入によって前記層と一緒に融合することによって形成され、

前記個別の相互接続部位は、前記アノード本体を横切って導入されており、したがって前記層の好ましくは全領域にわたって個別に配され、前記金属結合は、それらが前記個々の層に対して面外方向に延び、したがって前記層の間にスペーサを形成するように提供される、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載のアノード本体の製造方法。

【請求項 12】

前記アノード本体がリチウム化されて過剰リチウム化状態、すなわち $Li_{2+1}X_5$ となり、X は前記 I V 族半導体元素の少なくとも 1 つであり、As - 、P - 、(H)F - 化合物などの 1 つまたは複数の SEI 層形成ドーパントおよび / または SEI 層形成電解質で処理され、人工 SEI 層がその最大体積膨張状態でアノード上に形成されることを特徴とする、請求項 10 に記載のアノード本体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、請求項 1 に記載の I V 族半導体に基づく高度な現場外（電池組立前）の予備リチウム化負極（本体）に関する。アルカリイオンバッテリー、好ましくはリチウムイオン 2 次バッテリーとしての本発明のシリコンアノードは、高度な構造規則性を有する自立構造および / または異種繊維状構造および / またはウエハ状構造および / またはモノリシック構造を示す。本発明は、予測された方法で充電 / 放電サイクル中の体積膨張を緩衝するために、その構造に調整された弱いポイントおよび剛性ポイントを特徴とする厚いシリコン電極を設計する可能性を提供し、最先端のシリコンアノードにおける制御されない体積膨張を克服する。

【背景技術】

【0002】

本発明の定義は、本発明のアノードの各態様について「本発明の目的」の後に与えられる。

【0003】

米国特許出願第 20180331341A1 号から、液体シリコン前駆体とポリマーとの混合物から作られる紡績シリコンベースのマットが知られており、紡績マットの得られるナノチューブのシリコンマトリックスにリチウムが導入される。

【0004】

携帯用スマート電子機器とともに電子モビリティ分野の急速な成長により、BEV バッテリー駆動の電気自動車のユーザーから発生した実際の課題に対処する、より高いエネルギーと高い充電率の受け入れを備えた高度な 2 次バッテリーに対する需要が高まっており、これは、1 回の充電ではるかに大きな動作範囲を要求し、可能な限り短い充電時間を 15 % SoC（充電状態）から 100 % SoC まで 30 分以下と定義し、SoH（健康状態）と

10

20

30

40

50

して定義されるサイクル寿命への悪影響は無視できる。 - S_oH は、公称容量に対する現在の最大使用可能容量の比率を示す。

【0005】

長いサイクル寿命と高い充電率の受け入れを備えたリチウムイオンバッテリーは、少なくとも、主にグラファイトへの $Li +$ インターカレーション反応に基づく現在の型のアルカリイオンアノードとは直接対立している。グラファイトへのインターカレーション時の $Li +$ の拡散が遅く、濃度分極勾配が存在するため、電解質からアノードへの $Li +$ の輸送速度が妨げられ、 $Li +$ へのアクセスがさらに制限される。この現象は、次いで、 Li 拡散インターカレーション速度を超え、アノード表面により多くの電荷キャリアの蓄積を誘発し、アノード電位を $0V$ 未満に駆動する。これは、リチウムメッキが $Li +$ インターカレーション反応より動力学的に好ましい領域であり、グラファイトの動作電位が $0.1V$ に近い場合、金属 Li の堆積が発生し、その後電池の劣化と安全性の問題が発生する。

10

最近、携帯用電子デバイスの成長分野は、「小型」および「コンパクト」なエネルギーキャリアへのトレンドと一致しており、本明細書では、望ましい高い体積エネルギー密度 ($> 750 Wh/l$) のバッテリーとして定義され、「軽量」は、望ましい高い重量エネルギー密度 ($> 300 Wh/kg$) を持つバッテリーとして定義され、本発明のアノードによって満たされる。「高エネルギーバッテリー」という用語の定義を理解する上で、不一致がある。バッテリーに対する最も望ましい要求は、 Wh/kg 単位で高い重量エネルギーを持つことである。しかし、実際には、その反対の体積容量 Wh/l は、利用可能なスペースがあるという事実により、より要求が厳しい：例えば、スマートフォン、ノートブック、または電気自動車プラットフォームにバッテリーを挿入するための利用可能なスペース/体積を提供し、最も制限的な要因は、本明細書でコンパクトで軽量のバッテリーとして定義される、体積エネルギー密度と重量エネルギー密度の両方が高いバッテリーの必要性である。

20

【0006】

シリコンは、ポストリチウムバッテリーの最も有望な型のアノードの1つであり、これは、脱リチウム化（放電）状態の理論上の室温重量/体積容量 $3579 mAh/g$ 、 $8334 mAh/cm^3$ およびリチウム化 $Li_3.75Si$ （充電）状態 $1857 mAh/g$ 、 $2193 mAh/cm^3$ の合金化レドックス反応に基づき、一方、平均放電電位は $Li/Li +$ に対して $0.4V$ である。最も一般的な型のアノードと比較して、グラファイトは本明細書で商用リチウムイオン電池で使用される最先端のアノードとして定義され、重量（グラファイト） $372 mAh/g$ 対（シリコン） $3579 mAh/g$ および体積（グラファイト） $837 mAh/cm^3$ 対（シリコン） $8334 mAh/cm^3$ 容量として定義される。

30

【0007】

完全に放電された状態でのリチウム金属アノードの体積容量は $0 mAh/cm^3$ であるため、すべてのリチウムは放電中に Cu ホイルなどから剥ぎ取られ、カソードに向かって移動する。そのため、完全に充電された状態のリチウムはシリコンと比較して $2061 mAh/cm^3$ の容量を持ち、シリコンは完全に放電された状態で $8334 mAh/cm^3$ の容量を持ち、完全にリチウム化された充電状態では $2193 mAh/cm^3$ である。したがって、これらの数値は、 LMA （リチウム金属アノード）の代わりにリチウム化シリコンアノードを使用する利点を開示している。これは、リチウム金属の理論的な体積変動が、厚さ $1 \mu m$ あたり平均 $0.205 mAh/cm^2$ で表現される 100% であるためである。したがって、 LMA アノードは寸法的に不安定である。そのため、放電する（剥ぎ取る）とリチウム金属ホイルの厚さが減少し、反対に充電する（メッキする）と増加する。最も一般的に使用されるアノード材料であるグラファイトと比較して、本発明のアノードのサイクル中のすべての体積変動は、アノードの内部空隙/多孔性（体積の約 30% ）内で補われ、アノードの厚さはわずかに変化のみである。

40

【0008】

LMA ホイルはホストレスアノードである。したがって、それを充電するために、 SEI （固体電解質界面）の形成により、大きな不可逆的な損失が存在するが、最も重要な要

50

因は、リチウムのデフラグメンテーションとそれに続くSEI層の膨張である。これは、高度な電解質を使用しても50%であり、サイクルごとに徐々に増加する（リチウム消費）。したがって、LMAの理論上の体積変動の最小値は、最良のシナリオではシリコンの276%に対して150%であるが、実際の状況は異なる。LMA（ホイル）は、サイクル中に Li^+ を消費するSEIが蓄積するため、過剰に使用することが望ましい。そのため、利用可能なすべての Li^+ が消費されると、電池は切れている。

【0009】

LMAを使用した現実的なリチウムイオンバッテリーのサイクル寿命に対処するために、一般的に使用される超過分は200%である。そのため、シリコンの理論上の体積容量 2193mAh/cm^3 と、100%だけ過剰なLMAホイルの可能な限り最良のシナリオを比較すると、2分の1に減少し、理論上の容量は 1031mAh/cm^3 になる。そのため、アノード/電池コンパートメント内の過剰なリチウムは自重/体積を表し、バッテリーの過剰は主にその消費を補い、サイクル寿命を延ばすためである。ここで、現実的なLMAアノード 1031mAh/cm^3 とグラファイトの体積容量 837mAh/cm^3 を比較すると、LMAにSEIからの膨張の寄与を50%追加すると、「リチウム金属はバッテリーの聖杯(holy grail)である」などの主張を使用することは、基本的な電気化学と電池バッテリーモジュール-パック-システムの理解が不足していることは明らかである。

【0010】

LMAアノードを備えた固体バッテリーの重要な要素は、バッテリーモジュールに一軸圧力を加えることができる特定のデバイスを使用する必要があることである。これは、LMAが寸法的に不安定であるため、イオンを交換するためにリチウム金属ホイルを固体電解質に押し付ける必要があり、その結果、自重/体積が増加する。しかし、今回は電池コンパートメントからではなく、バッテリーモジュールまたはパックに関連する追加の補助コンポーネントが原因で、10MPaなどの力を表面全体に均一に分散させるためのスタックが原因である。したがって、現実的な電池設計では、エネルギー含有量がさらに約18%減少し、また、衝突事故の際にそのようなバッテリーに存在する極端なエネルギーを放出し得る、例えば電気自動車内の事前に圧縮されたバッテリーモジュールの存在による重大な安全上の懸念が生じる。

【0011】

以前の解析の範囲で、好ましくは人工SEI層を有し、混合イオン-電子伝導性を有する本発明の現場外予備リチウム化異種繊維状シリコンアノードは、次世代バッテリー向けの新しい実行可能な解決策であり、高い充電率を受け入れ、 1200Wh/l および 350Wh/kg を超える容量のリチウムリッチLLSカソードを備えた超小型バッテリーを実現できる。

【0012】

シリコンの密度が高いと、グラファイトアノードの10倍の体積エネルギーコンテンツが得られるが、（グラファイト）11.2%および（シリコン）276%として定義されるリチウム化による高体積膨張のコストがかかり、課題は、シリコン膨張の性質であることは明らかである。（*ELSEVIER Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Journal Volume : 74, Journal Issue : 25 ; Journal ID : ISSN1226-086X*、ページ番号216~222を参照）。これは非常に異方性のプロセスであるため、電子/イオンのシリコンとの反応の相互作用/への入力、およびその後の合金化反応の点は、従来のインターカレーション型アノードであるグラファイトとは異なる。

【0013】

地球の地殻で酸素に次いで2番目に豊富な元素（質量で約28%）としてのシリコンの低コストは、Siの高い体積/重量エネルギーと相まって、次世代のエネルギーキャリアであるバッテリーでの使用に大きな利点をもたらす。Siは $1.6 \times 10^{-3}\text{S/m}$ の導電率と $1.9 \times 10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$ の Li^+ 拡散率を持つIV族半導体であるが、Si中の Li^+ 拡散は、Siの結晶方位に応じて異なる速度で進行するため、方向は3Dである

10

20

30

40

50

。 < 1 0 0 > および < 1 1 1 > 方位の臨界力 (1) は < 1 1 0 > よりも約 4 0 % および 1 5 % 低い、これは、リチウム原子が < 1 1 0 > 方向に好ましい拡散速度を持っていることを意味する。したがって、拡散におけるこの不一致は、粒子レベルでの、続いて電極でのシリコンの不均一な異方性膨張 / 収縮による急速な容量低下をもたらすだろう。これにより、内部電極構造内でリチウム化の速度が異なり、電子伝導経路は主に活動量 $S i$ 、バインダー、および導電性添加剤の間の物理的相互作用によって提供される。 $L i^{+}$ および電子との $S i$ 相互作用の点が反応速度を定義するため、 $S i$ アノードサイクルが繰り返し可能な充電 / 放電サイクルによって進行するため、現在のアノード構造内の $S i$ 粒子の位置は厳密ではない。したがって、その後のサイクルでの各収縮 / 膨張は、柔軟なポリマーバインダーの存在による内部イオン / 電子伝導経路を再分配する。したがって、シリコンと電子の相互作用点は、スラリーベースの $S i$ アノードの複雑な性質により、常に変化する。活性 $S i$ 粒子はバインダーおよび導電性添加剤と相互作用して、電子およびイオンの伝導経路を作成する必要がある。

10

【 0 0 1 4 】

シリコンベースのアノードの現在の技術的解決策は、サイクル中の体積変動を補償するためにアノードの内部多孔性を使用される、既存のスラリーベースのアノードへの微量添加物として $S i$ を使用することに基づいている。スラリーベースのアノードの優先的な使用に起因する既存の制限のため、このような体積変化は、アノード内の圧力上昇の大部分が機械力に変換されるアノードの内部空隙によって部分的にしか補われない。これにより、 $S i$ - グラファイト - バインダー - 導電性添加剤間の構造的結合がさらに不安定になる。従来のシリコンベースのリチウムイオンバッテリーでは、電子伝導経路は、シリコンと、電極との間で電子を輸送する数十億の導電性ナノ粒子との相互作用によって提供される。シリコンベースのアノードの形態変化が発生するため、定常状態の $L i - S i$ 合金点はない。そのため、非晶質 $L i_x S i$ 相を形成しながらリチウムがシリコンの結晶構造に入る方向と、局所的な $S i$ 異方性の存在により、さらに変形が生じ、続いて機械力が再分配され、最終的には $S i$ 構造の亀裂と剥離が発生する。したがって、 $S i$ 表面は電解質にさらされ、利用可能な電解質と $L i^{+}$ をさらに消費して新しい $S E I$ 層を形成する。これにより、不可逆的な容量損失とインピーダンスゲインが発生し、サイクル中に過度の熱が発生する。これにより、最も制限的な要因は急速な充電率になる (固体電解質中間層) 。

20

【 発明の概要 】

30

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 5 】

上記の課題を解決するために、本発明の目的は、大幅に改善されたサイクル寿命、高いクーロン効率、重量および体積エネルギー密度、活動量利用レベルを示すアルカリイオンバッテリーのための、好ましくは階層的な電極多孔性を示す、異種繊維状のリチウム化シリコンアノードである負電極を提供すること、ならびに好ましくは溶媒を含まないおよび / またはバインダーを含まないおよび / または乾燥を含まないおよび / またはスラリー混合および脱気を含まないおよび / またはスラリーコーティングを含まないおよび / またはアノード集電体ホイルからタブ溶接を含まないおよび / またはカレンダー - アノードを含まない (および調製のプロセス) と特徴付けられる革新的な製造方法を提供することであり、これにより、このような高度なシリコンアノードの高いエネルギー、コスト効率、および環境に良い効果をもたらされる。異種繊維状、好ましくは異方的にリチウム化された (好ましくは n 型の) シリコンウエハアノードの高充電率受容は、好ましくは 1 2 分以下で 1 5 % $S o C$ から 1 0 0 % $S o C$ までの電池のフル充電として電池レベルで定義され、アルカリイオンバッテリー市場に世界的な影響を与えるだろう。 (モノリシック) ウエハとは、自立型および / または異種繊維状および / またはシリコン (または一般的には $I V$ 族半導体) ベースのアノードおよび / または好ましくは調整された階層的開放多孔性を有する異種繊維状シリコン材料から作られた統合アノード本体を意味し得る。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 6 】

50

自立性は、構造的特性として理解することができる。このようなアノードは、構造的剛性の目的のみを果たし、さもなければ活物質に使用できるアノード内のスペースを奪う外部バックボーンなどの外部支持なしでその構造を維持することができる。同じようにそれはウエハから予期される。

【 0 0 1 7 】

「異種繊維状」繊維という用語は、繊維の長さおよび／または直径の可能な変化を指す。

【 0 0 1 8 】

モノリシックとは、繊維の層を本発明の方法で融合することによって繊維の層から作られたアノード活物質の形状および／または構造を指すことができ、それにより一体化されたアノード活物質本体が得られる。 10

【 0 0 1 9 】

この課題は、本発明によれば、請求項 1 に記載のアノードによって解決される。

【 0 0 2 0 】

本発明の負極は、アルカリイオン充電式バッテリーで 사용할 ことができ、アノードの電気化学的な活物質を含む。活物質は I V 族半導体から選択され、および／または活物質は、異種繊維状および／またはウエハ状および／または自立型および／またはモノリシックアノード本体として提供され、および／またはアノード本体は、整列および／または積層および／または交絡した繊維の少なくとも 2 つの（個々の／個別の）層を含み、および／または少なくとも 2 つの層が互いの上に平行に配置され、および／または層は、金属結合を介して、複数の個別の相互接続部位、好ましくは相互接続点で相互接続され、および／または金属結合は、L i - I V 族半導体合金および／またはリチウムまたは前記 2 つの混合物を含むか、またはそれらから成り、および／または個別の相互接続部位は、アノード本体全体に分布し、好ましくは層の領域にわたって、より好ましくは、層の領域全体にわたって、離散的に分布し、および／または金属結合は、個々の層に対して面外方向に延び、層間のスペーサとなっており、アノード本体、特にその層は、好ましくは、非リチウム化、不十分なリチウム化、および化学量論的にリチウム化された領域で不均一にリチウム化されている。 20

【 0 0 2 1 】

本発明の電極はまた、負の L i + ホスト型合金化電極として記載され得る。 30

【 0 0 2 2 】

本発明はまた、整列および／または積層および／または交絡した繊維の少なくとも 2 つの（個々の／個別の）層を含むアノードに言及することもでき、少なくとも 2 つの層が互いの上に平行に配置され、層は、複数の個別の相互接続部位、好ましくは相互接続点で金属結合を介して相互接続され、金属結合は、L i - I V 族半導体合金および／またはリチウムまたは 2 つの混合物を含むか、またはそれらから成り、金属結合は、個々の層に対して面外方向に延び、層間のスペーサとなり、そのスペースによって形成される層間のギャップは、アノードの充電／リチウム化中に形成されるシリコン - リチウム合金で充填することができ、アノードは S E I 層を含み、その体積／拡張は、最大リチウム化状態のアノードの体積に適合する。そのような S E I 層は、アノードの過剰リチウム化とそれに続くドーパントまたは電解質による人工 S E I 層の形成によって形成され得、これは、過剰のリチウム（好ましくは L i ₂ S i 程度から L i ₁ S i 程度まで）を消費するが、シリコンリチウム合金はその最大体積を有する。それにより、S E I 層は、そのようなアノードを有する対応するバッテリーの充電中に強制膨張を経験しない。 40

【 0 0 2 3 】

我々の発明の範囲において、我々は、リチウムを含まないまたはリチウム化されたカソードに適合するように、シリコンアノード活物質内のリチウムの含有量を微調整することを可能にするモノリシック異種繊維状アノードである、高次の現場外予備リチウム化シリコン構造を製造するための革新的な方法を適用する。その後のすべてのプロセスはウエハ（アノード活物質本体）レベルで適用されるため、S E I 形成に起因するすべての不可逆 50

的な損失は、現場外方法によって内部的に補償される。

【0024】

層の不均一に分布したリチウム化または異方性リチウム化は、非リチウム化領域、不十分なリチウム化領域、および化学量論的にリチウム化された領域を含む。

【0025】

同義語として相互接続部位とも呼ばれ得るスポット融合は、 $Li-IV$ 族半導体合金および/またはリチウムまたは2つの混合物からの金属結合を意味し、層は金属結合によって複数の離散点で相互接続され、相互接続の離散点はアノード本体全体に広がり、したがって層の全領域に広がる。

【0026】

本発明によれば、離散的とは、互いに分離されているか、個別に導入されているか、それらの間にスペースを有すること、またはそれらの組み合わせを意味し得る。

【0027】

相互接続部位は層間に位置し、固定を改善するために層内に拡張することができる。

【0028】

特定の位置でのスポット融合は、 $Li_xSi(y)$ がアノード内でどのように再分布するかを制御するサイクル中に、アノード内の $Li_xSi(y)$ のその後の分布をさらに誘導し得る。したがって、リチウム化と脱リチウム化の充電/放電のサイクルから生じる機械的ストレスを分散させることができる。

【0029】

「異方性」は、充電/放電サイクルをさらに繰り返す間に、 $Li_xSi(y)$ としてのアノード内の Li の堆積をどのように予測し、誘導することができるかという方法である。それは現代の自動車のシャシーのようなもので、構造エンジニアが弱いスポットを挿入して、事故の際にシャシーがどのように変形し、衝突からのエネルギーを吸収するかを誘導する。スポット融合は、構造的に剛性のある Li_xSi アノード本体に弱いスポットを挿入するのと同じことを行うことができる。

【0030】

金属結合は、好ましくは、電気化学的に誘導された Li 融合または熔融リチウムの導入によって導入される。これらの融合スポットの位置、分布、形状、サイズ、および数は、 $Li_xSi(y)$ アノード内の電流分布の不均一性の解析から抽出できる。現在の解析技術には、定電流、定電位、およびインピーダンス分光測定手法が含まれる。さらに、融合スポットの分布は、走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡などの現場および/または現場外イメージング技術を介して導き出すことができ、これにより、エネルギー分散型X線分光法による元素マッピングにより、金属結合の位置と密度勾配の存在が解明される。

【0031】

アノードのねじれは、電極の内部空隙内に存在する電解質によって Li^+ および活動量と、炭素ブラックまたは導電性ポリマーなどの導電性添加剤および/またはそれらとの組み合わせとの電子の直接的な物理的相互作用に対して確立された、最も直線的で最短の可能な電子およびイオン伝導経路へのアクセス可能性に直接関連している。従来のスラリーベースの電極には、効率的な電子およびイオン経路を得るために重要な構造的順序付けが欠けているが、高度な構造的順序付けを備えたモノリシックシリコンアノードは、階層構造として定義されている。これは、モノリシックアノード構造に積層された整列シリコン繊維の層から構成されているため、効率的な経路を確立することができる。順序付けられた多孔性を備えたモノリシックシリコンアノードは、スラリーベースの電極について特徴的な従来の媒介電子伝導経路に取って代わり、これらは、本発明の直接リチウム融合繊維状低抵抗異種繊維状シリコンアノード本体による、シリコン、導電剤、バインダーおよび集電体ホイルの間の直接的な物理的接触に基づいている。この型の開放構造により、80% SOCで存在する既存のインターカレーション型アノードの臨界限界を超えて、アノードの高速充電が可能になる。

【0032】

10

20

30

40

50

人工SEI層は、以下のステップによって作製することができる。

【0033】

相互接続されたSi繊維の層は、 $Li_{21}Si_5$ にリチウム化されている（過剰リチウム化されている）。このようなリチウム化は、好ましくは100を超える高温下で、例えば直鎖状、分枝状または環状アルカンなどの保護溶媒下で行うことができる（Adv. Energy Mater. 2019, 1902116; DOI: 10.1002/aenm.201902116）。適切な溶媒は、極性溶媒と非極性溶媒の二元混合物または三元混合物であってもよく、溶媒は、より好ましくは、非極性溶媒はデカンなどの炭化水素であり、DEGDMEジエチレングリコールジメチルエーテルなどの沸点が130を超える極性溶媒である。

10

【0034】

次に、（過剰）リチウム化されたSi層をドーパントで処理して、好ましくはSiアノードの最大リチウム化状態で人工SEI層を形成する。ドーパントとリチウム化されたアノードとの反応により、リチウム含有量が減少する。 $Li_{15}Si_4$ の化学量論は、室温で安定な人工SEI形成によって/後に達成され得る。SEI層はSiアノードのリチウム化後に人為的に誘導されるため、aSEI層の欠陥（亀裂、弱いスポット、肥厚など）が少なくなり、最初のリチウム化プロセスの最後にSEI形成のみがあり、したがって、SEI形成が発生した後に体積膨張が起こらないためである（初期リチウム化プロセスの前または最中にSEIが形成される場合）。保護溶媒は、リチウム化の初期段階/最中に厚いSEI層が形成されるのを防ぐ。

20

【0035】

SEI形成は、保護溶媒中で行うことができ、V族プニクトゲンまたは低濃度電解質などの液体/溶解および/または気体ドーパント（例えば、 As^- 、 P^- 、 $(H)F^-$ 化合物）は、代わりに、または追加的に導入され、SEI層は、過剰リチウム化された $Li_{21}Si_5$ と最終バッテリーで使用されるような電解質との反応によって導入されてもよい。このような電解質は、当業者に知られているように、例えば、セラミック固体電解質、ポリマー電解質、イオン液体から選択することができる。ドーパントおよび/または電解質が（過剰）リチウム化された $Li_{21}Si_5$ と接触すると、リチウムは、ドーパントおよび/または電解質と反応して、使用されるドーパントおよび/または電解質に応じて、例えば、 Li_3P 、 Li_3As 、 Li_4As 、および/または LiF を含む調整された（人工）SEI層を形成する。ドーパントおよび/または電解質および/またはドーパント（複数）および/または電解質（複数）との反応によって $Li_{21}Si_5$ からLiの一部を消費した後、室温活性合金（ $Li_{15}Si_4$ など）はアノードの容量として残る。得られた人工SEI層は、イオンと電子の混合伝導特性を経験する。Si層中のドーパントの量は、 $Li_{21}Si_5$ 中に存在するLiの量に適合させて、所望のリチウム化度を得ることができる。

30

【0036】

この方法は、例えば初期充電による最終バッテリーの従来のリチウム化と比較して、SEI層の初期形成中のLiの損失を低減する。さらに、 $Li_{21}Si_5$ などの Li_xSi_y 種がより高い体積を有する場合にSEIが形成されるため、シリコンの体積膨張によってSEIの亀裂が発生することなく、これは、シリコンアノード動作中によくあることである。

40

【0037】

一般的なリチウムイオン電池には、NMCカソードに挿入/インターカレーションされた一定量のリチウムが含まれている。これは、バッテリーが完全に放電された状態にあり、すべてのリチウムがカソード側にあることを意味する。 Li^+ をカソードからアノードに移動させるには、アノードを初期充電する必要があるが、このプロセス中にLiの不可逆的な損失が大きくなる。このLiは、SEI層の非活性部分としてSEI構築によって消費され、リチウムの高い反応性のために、厚い高抵抗 R_{SEI} が形成される。さらに、これは R_{ct} の高い電荷移動抵抗（電気化学反応の動力学）に影響を与える。この一般的な

50

現場プロセスでは、エネルギー貯蔵マトリックスの一部として電池内に存在するLiのみが使用される。Siアノードの場合、リチウム化は、スラリーの一部とすることができるか、電極の表面に噴霧してリチウム化し、その後、カレンダー加工し、SLMPの保護層を「2010 DOE Vehicle Technologies Program Review」P. I. Marina Yakovleva Co - P. I. Dr. Yuan Gao FMC 2010年6月8日 (https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f11/es011_yakovleva_2010_o.pdf) として亀裂が入ることにより、活性化できる適切なリチウム前駆体を混合することなどによって、現場で行われる。しかし、現場でリチウム化された電極は、電池の組み立て中に現場外で導入された微粉化されたリチウム金属粉末の上に保護層を構築するが、その後活性化する必要があるため、非常に高価な方法につながる。

10

【0038】

対照的に、外部から供給された好ましい現場外導入リチウムは、a. 過剰に提供されるため、理論上の電池容量の100%を達成することができ、b. 亀裂、弱いスポット、肥厚などのほとんどまたはまったくない均一なSEI層を提供できる。SEI層の形成は、最大膨張状態（体積による）、すなわちアノードの（過剰）リチウム化状態（ $Li_{2.1}Si_{1.5}$ ）で行われるからである。この方法は、 Li_xSi_y 本体内にSEI層材料が含まれるのを回避することもできる。

【0039】

20

従来から存在するシリコンベースのアノードは、ナノ粒子がシリコンまたはマイクロメソポーラス3Dシリコンまたはエッチングされたシリコンアノード本体の0D、1D、またはより複雑な3Dホスト構造などの様々な形状を有する真性シリコンに基づいている。リチウム化（膨張）中に粒子が破裂するのを防止する臨界直径未満の0Dシリコン粒子は、その表面に保護炭素コーティングを有し、そのようなコーティングはより好ましくは炭素である。この型の保護コーティングは、物理的に密接に接触している周囲のシリコン構造のリチウム開始自己融合のためのバリアとなる。従来のシリコンアノードは、シリコン表面の部分酸化に基づく保護コーティングや炭素コーティングを使用していたが、これらのプロセスは、ナノサイズのシリコン粒子の自然発火性と、重大な副反応なしに適切な溶媒を使用してスラリーとして処理する能力に対処するために適用される。スラリーベースの電極のシリコン粒子間にバリア層が存在すると、リチウムが電極全体に自己融合プロセスを効率的に伝播できなくなる。スラリーベースのシリコン電極は、活動量粒子・シリコンおよび周囲の粒子、CNTとしての1D形状や炭素ブラックおよび/またはポリマーバインダーとしての0Dなどの導電性添加剤間の物理的接触によって支配される内部電子伝導経路を維持し、我々の発明である異種繊維状の異方的に予備リチウム化されたモノリシックシリコンアノードは、好ましくは有利なシリコンのリチウム開始自己融合プロセスを使用して、革新的な完全に相互接続されたモノリシック3D（ウエハ状）アノードを構築する。好ましくは、スラリーベースのシリコンアノードに典型的な導電性添加剤およびポリマーバインダーによって媒介される物理的接触は、リチウムを交差接触シリコン繊維と融合することによって、および/またはリチウム化前の人工SEIによって作成される（完全な）金属結合/接合によって完全に排除される（図13）。

30

40

【0040】

一実施形態では、本発明の目的は、モノリシックシリコン本体への特定の領域の導入（図7）によって表される機能的異方性を有する、設計された異種繊維状および/またはモノリシックシリコンアノード本体であり、これは、構造的に剛性スポット（リチウム化された層の融合部分）と弱いスポット（層の非リチウム化および/または部分的にリチウム化された部分および/または完全にリチウム化された部分および/または過剰にリチウム化された部分）の組み合わせをさらに含む。それらは一緒になって、弱い領域がシリコンの体積変動を吸収して再分配できるようにすることで、シリコンの体積変動を再分配できるように設計された電極上部構造を形成し得る。これらの領域は、好ましくは、体積変化

50

に対応し、それを再分配するために、電極の面内に配向され得、好ましくは、剛性スポットが好ましくは面外に配向され、シリコン層を相互接続する所定の方向に従っている。融合したスポットまたは線の直径は、好ましくは $1 \sim 1500 \mu\text{m}$ の範囲であり、より好ましくは $375 \mu\text{m}$ の範囲である。融合したスポットまたは線の外側距離は、好ましくは $50 \sim 3000 \mu\text{m}$ の範囲であり、より好ましくは $750 \mu\text{m}$ の範囲であり、それにより、融合点および／または線は、特定の幾何学的パターン（螺旋、星形、六角形など）および／または不均一な分布を特徴とし得る。

【0041】

融合スポットは、Si 繊維の層の（ウエハ状の）スタックの構造的完全性の一部として提供され得る。したがって、溶融スポットの数は、アノード構造全体の少なくとも最初の支持を提供するように適宜選択することができる。リチウム化は、提供された層内および／または層間で配向され、したがって定義された平面および延長方向が提供されるため、異方性リチウム化は、上述の個別のリチウム化プロセスによって提供され得る。スポットは、サイクル時のシリコン異方性に対処するために、高度な構造強度と部分的な柔軟性を追加することもできる。さらに、（異方性の）融合スポット図7に、好ましくは異方的に整列した Si - Li 合金パターンは、（ウエハ）構造／層構造／Si 繊維上および内部に提供され、好ましくはリチウム化された部分がアノード本体（ウエハ）／層構造全体に分布し、同時に最初のプロセスステップで非リチウム化部分またはリチウム欠乏部分がアノード本体（ウエハ）／層構造全体に分布する（例として図2を参照）。

【0042】

このような配列は、リチウム化および構造的なスポット融合柱間の曲げ弾性率勾配としても知られている勾配を備える Li - Si 合金を形成するによる機能的異方性と呼ばれることもある。リチウム化は一般に、液体リチウムおよび／またはその合金および／または電気化学的リチウム化および／またはその組み合わせを用いた印刷融合法によって確立することができ、より優先的には2段階のリチウム化である。

【0043】

スポット融合とは、次のことを意味し得る。

- 層は金属結合によって複数の離散点で相互接続されている、および／または
 - 個々の単一の場所および／または領域および／または線で接続されている
 - 個別の相互接続点で、Li - IV 族半導体合金および／またはリチウム、またはこの2つの混合物が金属結合材料として提供され、および／または
 - 相互接続の個別の点は、アノード本体全体に分散されているため、層の全領域および／または
 - 層は、好ましくは個別の相互接続点の材料によって互いに離間し、および／または
 - 金属結合は、個々の層に関して面外方向に延び、
- スポット融合の意味は、単なる点のつながりを超えており、線および／または領域および／または柱も含まれ得る。それらは、この特許出願で概説された特性を有し得る。

【0044】

好ましい実施形態によれば、層内のリチウム化の分布または程度は変化し、層の延長面に交差するアノード本体のリチウム化の程度は同様である。

【0045】

一実施形態によれば、本発明は、アルカリイオン充電式バッテリーで使用するための負極を対象とし、アノードの電気化学的な活物質は、IV 族半導体から選択される。活物質は、異種繊維状および／またはウエハ状および／または自立型および／またはモノリシックアノード本体として提供されてもよい。アノード本体は、整列および／または積層および／または交絡した繊維の少なくとも2つの層を含み、これらは、物理的接触の複数の離散点にリチウムが存在することによってスポット融合され、層間に個々のリチウム IV 族半導体合金（例えば、Li Si 合金）結合を形成する。アノード本体、特に層を溶融するスポットの代わりに、またはそれに加えて、異方的にリチウム化される。スポット融合は、少なくとも本発明の一態様において、異方性リチウム化の少なくとも一部を表すことがで

きる。上述のアノードは、層の結合に必ずしも関与しなくてもよいアノード本体内に、少なくとも充電された状態で、過剰のリチウムを含むことができる。この追加のリチウムは、例えば電荷キャリアとして、好ましくは個々の層内に存在することができる。

本発明の目的は、戦略的に配置された弱いスポットと剛性スポット、すなわち一緒に相乗作用する構造を導入することによって、シリコンベースのアノードの体積変動に効率的に対処する革新的な方法を導入することである。これは、自動車衝突時の衝撃力を吸収して人命を救い、それを車のシャシーや周辺構造部品の機械的変形に変換するためにエンジニアが自動車のシャシーに最初に配置した構造上の弱いスポットと同様の方法で視覚化できる。弱いスポットは膨張/収縮ゾーンと呼ばれることもあり、アノード材料はリチウム化(充電)中に膨張し、脱リチウム化(放電)時に収縮し得る。

10

【0046】

異種繊維状シリコンアノード本体(ウエハ)のリチウム化(および/またはリチウム合金形成)によって引き起こされるアノード密度の変化によって表される構造的および/または材料異方性および/または好ましくは電極ベースに対して垂直に(シリコン繊維層の延長方向へ)配向される導電性(リチウム、リチウム合金)線、ドット、領域、柱(本明細書では全体で柱と呼ばれる、例えば図2を参照)によって表される電氣的異方性を導入することは、本発明の好ましい目的である。

【0047】

一実施形態では、本発明の目的は、シリコンナノ繊維またはマイクロ繊維およびまたはシリコンナノロッドまたはマイクロロッドを含む(好ましくはそれらからなる)、したがって結晶シリコンおよび/またはアモルファスシリコンおよび/または多結晶シリコンを含む(好ましくはそれらからなる)、好ましくは適切な水素化シリコン前駆体から良好に整列および/または交絡したおよび/または積層された自立層の製造であり、該シリコン前駆体は、好ましくは、ナノおよびまたはマイクロ繊維製造装置の動作ウィンドウ内の液体であり、好ましくは、 $m.p. - 55^{\circ}C$ から $b.p. 420^{\circ}C$ の間で定義される。シリコン前駆体には、環状シラン(Si_nH_{2n} , $n > 3$)が含まれるが、これらに限定されず、例えばシクロヘキサシラン Si_6H_{12} ($m.p. +16.5$, $b.p. +226^{\circ}C$) またはヘキサシラン Si_6H_{14} ($m.p. -44.7^{\circ}C$ から $b.p. 193.6^{\circ}C$) などの非環式シラン(Si_nH_{2n+2} ここで $n > 3$) である。シランを結晶シリコンまたはポリマーシリコン、つまり繊維に変換する方法の一般的な概念は、例えば、ACS Applied Materials and Interfaces, Journal Volume: 4; Journal Issue: 5、ページ2680~2685; Journal ID: ISSN 1944-8244 (マイクロ結晶シリコンの溶液ベースの合成)で見つけることができる。一実施形態によれば、 Si 前駆体は、ドーパントおよび/またはドーパント(複数)を運ぶこともでき、これは、 Si 前駆体と架橋され、例えば、繊維紡績プロセスの前に共重合した Si /ドーパント溶液を形成するか、 Si ロッド、ナノおよび/またはマイクロ寸法を有するワイヤを成長させる。

20

30

【0048】

Si および Si 繊維に関する上記および以下の情報は、任意のIV族半導体またはそれらの混合物にも適用されることを意味する。

40

【0049】

適切な液体シリコン前駆体は、ジメチルポリシラン(DMPS)、デカ-フェニル-ペンタ-シラン(DPPS)、およびポリ-メチル-フェニルシラン(PMPS)などのポリ(シラン)でもあり、および/または適切なn型ドーパントは臭素リン PBr_3 であり得る。

【0050】

シリコン層を製造するための第1の可能な方法は、基板上への(ポリマー)溶液の電界紡糸、およびその後の加熱処理および/またはレーザー処理および/またはマイクロ波処理による熱分解であり、ドーブされていてもされていなくてもよいナノ寸法およびまたはマイクロ寸法を有するロッドおよび/またはワイヤから作られたシリコン層を得る。(ポ

50

リマー)シリコン前駆体の第2の層を電界紡糸し、続いて熱分解して第2のシリコン層を得ると同じ動作が行われる。この動作をX回繰り返して、X個の積層/交絡したシリコン層を得ることができる。

【0051】

第2の可能な方法は、成長プロセスでシリコンと金属間化合物を形成することができる適切な触媒(例えば、金、銀ニッケルなど)で装飾された炭素質シードキャリアに基づくものである。これらのシードキャリアは、0D((シリコン)-ナノ結晶、量子ドット)1D(CNT)および/または2D(グラフェン、 $mxenes$ 、シリコンナノシート)および/または3D(還元型グラフェン酸化物フォーム、MOF)炭素系材料の形をしている。上記の核生成シードで装飾されたこれらのシード材料は、共重合したSi/ドーパント混合物を含む溶液の上部で誘電泳動によって整列させることができ、これは、炭化水素または例えば、パラフィンなどの炭化水素の混合物に溶解できる。集電体のシステムは、例えば、3つのカソードと3つのアノードを含む六角形など、様々な形状で実装できる。これらのシードキャリアの整列により、カソード/アノードのペアを短絡させる電子パーコレーションネットワークが作成される。この短絡により、シードキャリアの表面でジュール効果によって熱が発生し、これは、シリコン前駆体の熱分解を引き起こし、ロッドおよび/または繊維、および/またはナノおよびまたはマイクロ寸法を有するワイヤでできたシリコン層が得られる。さらに、このシリコン層は、適切なドーパント前駆体(例えば、 B_2H_6 、プニクトゲン)を前駆体溶液に添加することにより、様々なn型(例えば、リン)またはp型(例えば、ホウ素)でドーピングできる。電極のスタックを得るために、誘電泳動電極を電気絶縁体によって六方晶系に積層することによって、いくつかの層を得ることができる。

10

20

【0052】

記述されたアノードの良好な生産は、電子顕微鏡を走査してシリコンモノリスの形態を確認すること、およびマイクロトモグラフィーを走査して溶融点の良好な分布と位置を確保することによって監視できる。アノードの性能に関しては、サイクリックボルタンメトリーだけでなく、通常の設定電流サイクル法を実装することができ、アノードおよびカソードのピークは0.2V未満に含める必要があり、電気化学反応の良好な反応速度を変換し、したがって、イオンおよび電子拡散、ならびに効率的な電荷移動現象に適したシリコンアノードの形態を変換する。現場外リチウム化アノード($Li_{15}Si_4$)は、適切なりチウムを含まないカソードを備えた製造されたシリコンアノードに基づく電気化学半電池の完全充電状態を表し、例えば、硫黄の場合、電気化学電池は0Vを超える開回路電位を特徴としており、硫黄の例では2.1Vの電位が観察される。現場外で製造された $Li_{15}Si_4$ アノード(例えば、100mg)の完全なりチウム化を監視するために、初期放電は完全な理論容量(100mg $Li_{15}Si_4$ アノードの場合は185mAh)に達する。現場外で製造されたSEIの有益な構築は、リチウムを消費する現場SEI構築の形成により容量を失うことなく、そのような製造されたアノードの充電/放電を繰り返すことによって示される。現場外SEIの構造的完全性と異方性リチウム化の組み合わせにより、電流密度3Cで最大1,000回の充電/放電サイクルにわたって初期放電容量の最大90%の容量保持が得られる。異方性Li分布を視覚化する別のアプローチは、充電/放電中、特に初期放電中のX線マイクロ回折による電荷分布のオペランド解析によって実現される(ACS The Journal of Physical Chemistry Letters, Journal Volume: 1; Journal Issue: 14; ページ2120~2123; Journal ID: ISSN1948-7185による)。

30

40

【0053】

別の目的は、例えば、リチウムおよび/または二元リチウム合金および/または三元リチウム合金および/またはリチウム塩の間の合金化反応によって開始される、得られるモノリシック異種繊維状シリコンアノードのスポット融合である。 Li と Si との合金化に適しており、リチウム塩を可溶化することができる適切な溶媒は、より好ましくはリチウ

50

ム塩が LiTFSI であり、適切な溶媒は、例えば、極性および非極性アルカン溶媒の二元および三元混合物であり、より好ましくは、非極性溶媒はデカンなどの炭化水素であり、極性溶媒はジエチレングリコールジメチルエーテルであり、溶媒の沸点は 130°C を超え、電解質内の LiTFSI のモル濃度は 0.75 M 以下、より好ましくは 0.25 M である。予備リチウム化は、バッテリーをセットアップする前に構造リチウムを導入すること（例えば、点 / 線 - 図 1、2、3）であることが好ましいため、予備リチウム化シリコンアノードは、リチウムおよび / または Li-Si 合金を含む構造である。

【0054】

前の対象物の実施形態によると、本発明は、スラリーを含まないプロセスから製造された、および / またはアノード材料スラリーおよび / またはバインダーを含まない、および / または乾燥を含まない、および / またはカレンダーを含まない製造方法に基づかない、環境に配慮した正極を含む。

10

【0055】

本発明の一実施形態によれば、負電極 - 異種繊維状シリコンアノードが提供され、選択された活物質は、異種繊維状の現場外で予備リチウム化され、および / またはアノード中のシリコンの含有量は、重量あたり 72% 以上、より好ましくは 92% であり、より好ましくは、シリコンアノードの予備リチウム化の状態は、バランスのとれたリチウムイオン電池と一緒に形成するカソード内の利用可能なリチウムの含有量に依存する。

【0056】

本発明の一実施形態によれば、負極 - 異種繊維状シリコンアノードが提供され、繊維 / ロッド / ワイヤ / チューブのサイズは $120\text{ nm} \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ で、異種繊維状シリコン（ウエハ状）アノードの厚さは $10\text{ }\mu\text{m} \sim 800\text{ }\mu\text{m}$ である。

20

【0057】

この寸法仕様およびその他の寸法仕様は、SEM（走査型電子顕微鏡）によって決定され得る。

【0058】

本発明の一実施形態によれば、負電極の調製方法 - シリコン繊維が、好ましくは適切なドーパントおよび / またはドーパントを含むシリコン前駆体から調製され、好ましくは繊維形成プロセスに入る前に好ましくは部分的に共重合される均一な混合物を形成する異種繊維状シリコンアノードが提供される。

30

【0059】

本発明はまた、アルカリイオン充電式バッテリーで使用するための負極を対象とすることができ、アノードの電気化学的な活物質は、活物質が異種繊維状および / またはウエハ状および / または自立型および / またはモノリシックアノード本体として提供されることを特徴とする IV 族半導体から選択され、アノード本体は、層の間の個々のリチウム IV 族半導体合金および / またはリチウム結合によって複数の離散点と一緒にスポット融合された、整列および / または積層および / または交絡した繊維の少なくとも 2 つの層を含み、アノード本体、特に層が異方的にリチウム化されている。

【0060】

一実施形態によれば、紙としても知られている 2D グラフェンホイルの有益な異方性特性を利用した新しい安全性向上コンセプト図 9 は、面を通るよりも面内方向の熱伝導性と電子伝導性が高いため、このようなネット形状のグラフェン集電体ホイル図 8 が提供され、統合された集電タブまたはタブ付きであり、図 7 電極の形状を模し、異方性により、電子を効率的に除去および再分配し、電池からまたは電池へ熱を除去することができる。

40

【0061】

図 10 ~ 13 は、アノードの構築中のアノードの活動量材料に対するリチウムの影響をモデルのように描写する。

【0062】

図 14 および 15 は、特に請求項 1 による溶融スポット間のアノード層の構造に対するリチウム化および脱リチウム化の影響（層の構造的膨張および収縮）を示す。

50

【 0 0 6 3 】

好ましくは、モノリシックおよび／またはウエハ状および／または自立型アーキテクチャは、各層の間に積層されたおよび／または交絡した少なくとも2つ、好ましくは少なくとも3つの異種繊維状シリコン層をさらに含む（図4、5）。好ましくは、そのようなシリコン構造は、その後リチウム化によってモノリシック本体に変換可能である（図6）。

【 0 0 6 4 】

本発明はまた、アルカリイオン充電式バッテリーで使用するための負極を対象とすることができ、アノードの電気化学的な活物質を含み、および／または活物質は、I V族半導体から選択され、および／または活物質は、異種繊維状および／またはウエハ状および／または自立型および／またはモノリシックアノード本体として提供され、および／またはアノード本体は、整列および／または積層および／または交絡した繊維の少なくとも2つの層を含み、および／または層はスポット融合される（図1および／または2および／または3）。個々のリチウムI V族半導体合金および／またはリチウム結合および／または層によって複数の離散点と一緒に好ましくはスポット融合結合によって互いに離間している、および／またはスポット融合結合は、延長の層面に対して面外方向に配向されており、および／またはスポット溶融結合の外側にある層の部分は、面内方向内で自由に移動および／または膨張し、および／またはアノード本体、特に層は、異方的にリチウム化される。好ましくは、アノード本体は、アノード本体（ウエハ）の全表面上に人工の現場外S E I層を有する。

【 0 0 6 5 】

本発明の一実施形態によれば、負極の製造方法 - シリコン繊維層の異方性（過剰）リチウム化が行われる異種繊維状シリコンアノードは、溶融プリンタおよび／またはリチウムディスペンサーを介して、好ましくは45 °C ~ 750 °Cの温度範囲内で、溶融リチウム印刷溶融法によって提供され、溶融プリンタヘッドは、好ましくは所定の軌跡をたどって融合スポットを配置し、好ましくはパターンまたはスポットとして定義されたアノードで機能的異方性（異方性リチウム化）を生成する。

本発明の一実施形態によれば、負電極の製造方法 - シリコン繊維層の異方性（過剰）リチウム化が行われる異種繊維状シリコンアノードは、例えば、好ましくは100 から250 の適切なリチウム電解質の温度範囲内で電気化学的方法によって提供され、その中にシリコンアノード本体（ウエハ）全体が浸漬される。固体電解質のガラス、セラミック、および／またはガラスセラミックシートは、動作中の予備リチウム化チャンバーを2つの独立したカソード／アノードコンパートメントに分割することができ、これにより、溶融リチウム金属およびまたは厚いリチウム金属ホイル、および／または有機溶媒中の Li_2S_6 および／または水や Cu^{2+} 犠牲電極などの極性プロトン溶媒中の Li_2SO_4 などの液体リチウムリッチドナー電解質など、様々な型の適切な Li^+ ソースを使用できる。固体電解質のガラス、セラミック、および／またはガラスセラミックシートは、異方性リチウム化のターゲット分布に似たパターンを特徴としている（図2、4、5、および6を参照）。

【 0 0 6 6 】

本発明の一実施形態によれば、シリコン繊維層および／またはプリンタヘッドが液体処理媒体に浸漬される、負極 - シリコンアノードを製造する方法が提供される。好ましくは、各印刷融合ヘッド／ノズルは電氣的に接続されて、S iアノード本体（ウエハ）の局所的なスポット領域の抵抗率を監視し、および／または予備リチウム化によって生じる膨張中の圧力上昇を監視し、これらのパラメータは、バランスのとれたスポット融合点が作成されるように使用される。これにより、プリンタ／投与ヘッド／ノズルの軌道またはスポット印刷／融合に沿ったS iのより安全で高速なリチウム化が可能になる。好ましくは、 Li スポット印刷／融合は、個々のS i繊維層を相互接続しながら、溶融リチウムの液滴として、好ましくは、スポット融合プロセス中にシリコンの層を通して上昇する。

【 0 0 6 7 】

本発明の一実施形態によれば、現場外予備リチウム化（好ましくは第1の段階）負極の

方法 - 異種繊維状シリコンアノードが提供され、溶媒に浸漬したシリコン層に向かう溶融リチウムの流れは重力に逆らう - 上で概説したように、炭化水素などの適切な処理液内に浮いていると定義され、溶融リチウムと互換性があり、このような液体の密度は 0.65 g/cm^3 以上であり、したがって、溶融リチウムの密度よりも高くなる。

【0068】

好ましくは、本発明によると、アルカリイオン充電式バッテリーで使用するための負極が特許請求され、電気化学的な活物質は、I V 族半導体から選択され、活物質は異種繊維状モノリシックアノード本体を形成し、アノード本体は、少なくとも3層の整列および/または積層および/または交絡した繊維を含む。

【0069】

以下では、本発明は、提供された図によってさらに説明される。

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】図1は、整列および/または積層および/または交絡したI V 族、特にシリコン繊維の個別の層を相互接続するための融合スポット分布の一例を示す図である。

【図2】図2は、スポット溶融層状シリコンアノード本体（ウエハ）、リチウム化マスクとしてのパターン化された固体（ガラス）セラミック電解質（六角形）のリチウム化のための例示的なセットアップを示す図である。リチウム化は、例えば、図2に示すように4つのステップで段階的に行われるが、このステップ数に限定されない。ステップは1 ~ 100ステップであり得る。リチウム化は、好ましくは中央部分1で最初に開始され、その後、後続の領域が続き、次に3、4などと続く。

【図3】図3は、過剰リチウム化シリコンアノード本体の抽象的なイメージを示す図である。

【図4】図4は、プロセス溶媒/電解質における現場外リチウム化に似ている、リチウム化マスクとしてのパターン化された固体（ガラス）セラミック電解質を示す図である。図4は、限定されたリチウム化層と非膨張シリコン層のみを含む初期状態を示している。これらの層は、融合スポットによって互いに機械的に連結されている。

【図5】図5は、プロセス溶媒/電解質における現場外リチウム化に似ている、リチウム化マスクとしてのパターン化された固体（ガラス）セラミック電解質を示す図である。図5は、部分的にリチウム化された中間状態と、リチウム誘導金属結合によって異方的にスポット融合された膨張シリコン層を示している。矢印はリチウム化経路を示している。

【図6】図6は、プロセス溶媒/電解質における現場外リチウム化に似ている、リチウム化マスクとしてのパターン化された固体（ガラス）セラミック電解質を示す図である。図6は、（過剰）リチウム化および完全に膨張したシリコン層の完全な状態を示し、これらは、リチウム誘導金属結合によって異方的にスポット融合されている。矢印はリチウム化経路を示している。

【図7】図7は、現場外で製造された人工SEI層を含む、リチウム化（5 ~ 100%）シリコンウエハモノリシック本体を示す図である。

【図8】図8は、3つのタブを含むグラフェンおよび/または還元型グラフェン酸化物集電体ホイルを示す図である。

【図9】図9は、3つのタブを含むグラフェンおよび/または還元型グラフェン酸化物集電体ホイルの上に取り付けられた現場外で製造された人工SEI層を含む、リチウム化（5 ~ 100%）シリコンウエハアノードモノリスを示す図である。

【図10】図10 ~ 13は、様々な非リチウム化状態、部分的リチウム化状態、および過剰リチウム化状態の層状シリコンアノード（後期シリコンウエハ）の相対的な体積範囲を示している図である。円のサイズは体積の増加を単に表し得るが、必ずしも体積の実際のパーセンテージではなく、または増加し得る。図10は、最高密度の状態のシリコンウエハアノードを示す図である。

【図11】図11は、（電気化学）室温活性相 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ の状態のリチウム化シリコンウエハアノードを示す図である。

10

20

30

40

50

【図 1 2】図 1 2 は、（電気化学）可能な最大体積を特徴とする高温活性相 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ の状態の過剰リチウム化シリコンウエハアノードを示す図である。

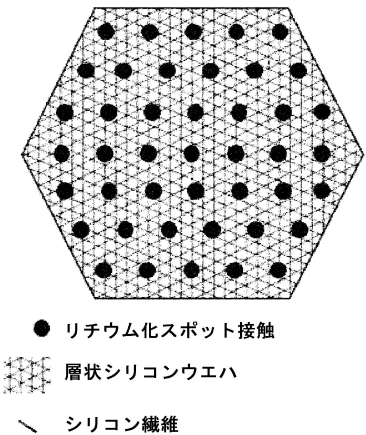
【図 1 3】図 1 3 は、高温 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 相を室温相 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ に不均化することにより、現場外で製造された S E I を示す図である。このように放出された過剰な Li は、人工 S E I 層（赤）を構築するために消費される。

【図 1 4】図 1 4 は、代表的な 3 つの層の相対的な向きを上から見た図であり、層は、整列されたシリコン繊維を備え、各整列は、同じ色の個々の矢印の方向に沿って、予備リチウム化プロセスの前に、整列された、好ましくは 120° 交絡したシリコン繊維の層である。

【図 1 5】図 1 5 は、予備リチウム化（スポット融合）プロセス後の図 1 4 による層のセットアップを示す図である。

【図面】

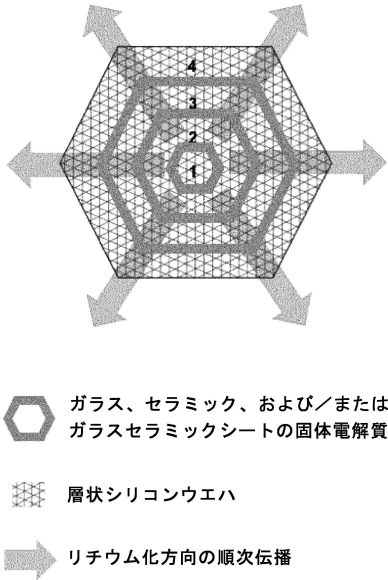
【図 1】



● リチウム化スポット接触
層状シリコンウエハ
シリコン繊維

Figure 1

【図 2】



ガラス、セラミック、および／または
ガラスセラミックシートの固体電解質
層状シリコンウエハ
リチウム化方向の順次伝播
1 リチウム化ステップの順次伝播

Figure 2

10

20

30

40

50

【 図 3 】

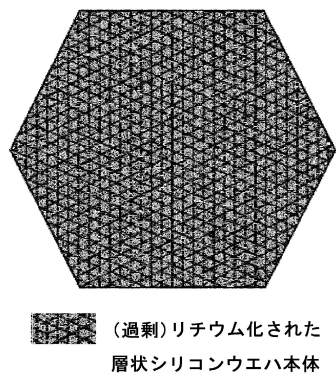


Figure 3

【 図 4 】

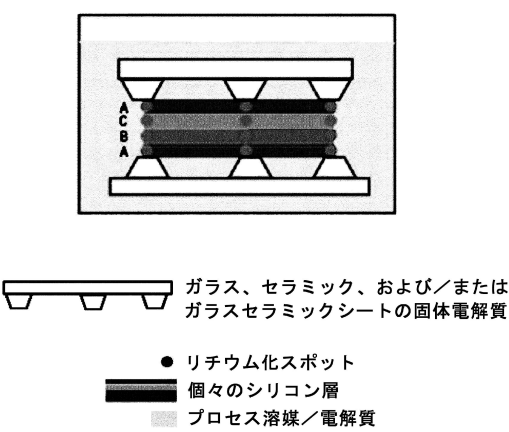


Figure 4

【 図 5 】

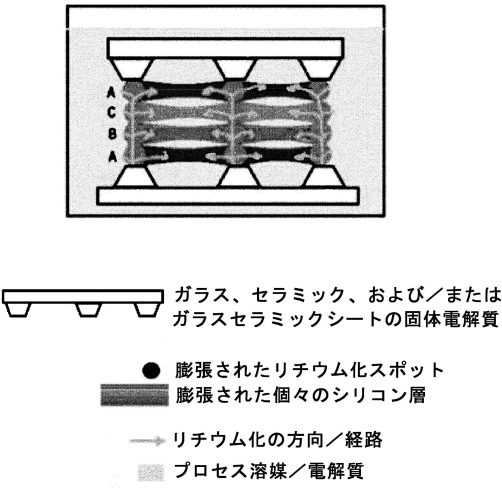


Figure 5

【 図 6 】

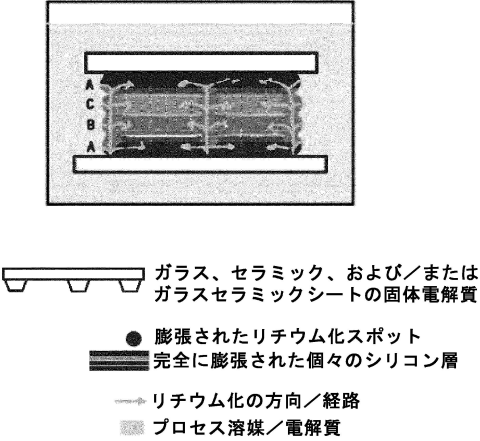


Figure 6

10

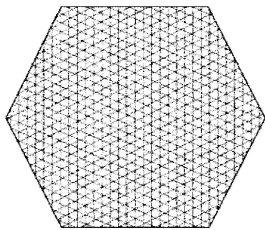
20

30

40

50

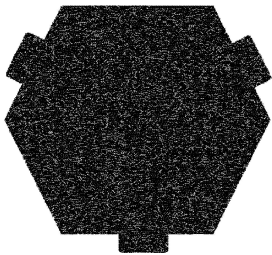
【図 7】



リチウム化シリコン繊維

Figure 7

【図 8】

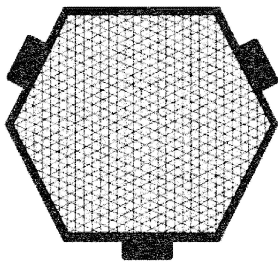


グラフェン／rGO集電体ホイル

Figure 8

10

【図 9】



リチウム化シリコン繊維

グラフェン／rGO集電体ホイル

Figure 9

【図 10】



層状シリコンウエハ

Figure 10

20

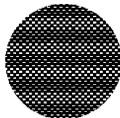
【図 11】



層状Li_{1.5}Si₄ウエハ

Figure 11

【図 12】



過剰リチウム化Li_{2.1}Si₄ウエハ

Figure 12

30

40

50

【 図 1 3 】



Figure 13

【 図 1 4 】



Figure 14

10

【 図 1 5 】

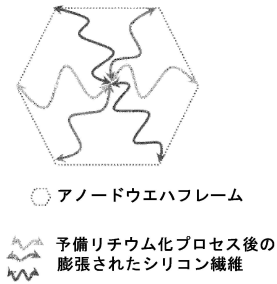


Figure 15

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2021/075551

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. H01M4/134	H01M4/38	H01M4/04
H01M4/62	H01M4/02	H01M4/66
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHENG LIANG ET AL: "Composite lithium metal anode by melt infusion of lithium into a 3D conducting scaffold with lithiophilic coating", PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES, vol. 113, no. 11, 29 February 2016 (2016-02-29), pages 2862-2867, XP055550589, ISSN: 0027-8424, DOI: 10.1073/pnas.1518188113 the whole document	1-12
X	US 2017/309913 A1 (OKAI MAKOTO [JP] ET AL) 26 October 2017 (2017-10-26) figure 10	1-10
----- -/--		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 June 2022		Date of mailing of the international search report 06/07/2022
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Letilly, Marika

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2021/075551

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2017/309900 A1 (GREEN MINO [GB] ET AL) 26 October 2017 (2017-10-26) paragraphs [0005], [0034]; claims 1, 12 -----	1-10
X	US 2019/181436 A1 (KORTEL BRIAN A [US] ET AL) 13 June 2019 (2019-06-13) paragraphs [0115], [0143] -----	1-10

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

page 2 of 2

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2021/075551

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2017309913	A1	26-10-2017	JP 6518685 B2	22-05-2019
			JP WO2016075798 A1	31-08-2017
			US 2017309913 A1	26-10-2017
			WO 2016075798 A1	19-05-2016
US 2017309900	A1	26-10-2017	BR PI0706946 A2	12-04-2011
			CA 2636471 A1	26-07-2007
			CN 101371381 A	18-02-2009
			CN 103560226 A	05-02-2014
			EP 1982370 A1	22-10-2008
			EP 2472653 A2	04-07-2012
			HK 1118959 A1	20-02-2009
			JP 4839381 B2	21-12-2011
			JP 5752509 B2	22-07-2015
			JP 2009523923 A	25-06-2009
			JP 2011082179 A	21-04-2011
			JP 2011216496 A	27-10-2011
			KR 20080111440 A	23-12-2008
			TW 200805747 A	16-01-2008
			TW 201338250 A	16-09-2013
			US 2010151324 A1	17-06-2010
			US 2012100427 A1	26-04-2012
			US 2014045062 A1	13-02-2014
			US 2017309900 A1	26-10-2017
			WO 2007083155 A1	26-07-2007
US 2019181436	A1	13-06-2019	US 2015188125 A1	02-07-2015
			US 2019181436 A1	13-06-2019
			WO 2014015335 A1	23-01-2014

10

20

30

40

50

フロントページの続き

,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,D
K,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),O
A(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,B
B,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD
,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,
LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,
RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,Z
W

(72)発明者 クナーピラ, マッティ

デンマーク王国 2 8 0 0 ケーギーエス リュンビュー リシトフテバイ 1 4 エイ

F ターム (参考) 5H050 AA07 AA08 AA09 BA16 CA08 CB11 CB12 FA04 FA16 GA07
GA16 HA04