

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号
特表2014-531737
(P2014-531737A)

(43) 公表日 平成26年11月27日(2014.11.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	5 H O 5 O
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2014-535777 (P2014-535777)	(71) 出願人 505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オ フィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエ ム センター
(86) (22) 出願日 平成24年10月9日 (2012.10.9)	
(85) 翻訳文提出日 平成26年6月9日 (2014.6.9)	
(86) 国際出願番号 PCT/US2012/059284	
(87) 国際公開番号 W02013/055646	
(87) 国際公開日 平成25年4月18日 (2013.4.18)	
(31) 優先権主張番号 61/545,368	(74) 代理人 100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(32) 優先日 平成23年10月10日 (2011.10.10)	(74) 代理人 100107456 弁理士 池田 成人
(33) 優先権主張国 米国 (US)	(74) 代理人 100128381 弁理士 清水 義憲
	(74) 代理人 100162352 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電気化学セル用アモルファス合金負極組成物

(57) 【要約】

式 $Si_xSn_qM_yC_z$ を有し、式中、 q 、 x 、 y 、及び z はモル分率を表し、 q 、 x 、及び z は 0 超であり、 M は 1 つ以上の遷移金属である、リチウムイオン電気化学セル用負極組成物が提供される。提供される電極組成物はアモルファスであり、スパッタリング又はボールミリングにより製造され得る。典型的には、 $0.50 \leq x \leq 0.83$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.10$ 、 $0.25 \leq z \leq 0.35$ 、及び $0.02 \leq q \leq 0.05$ である。提供される電極組成物を使用して製造される電極は、ポリアクリル酸リチウムであり得るバインダーを含むことができる。

【選択図】 図 1

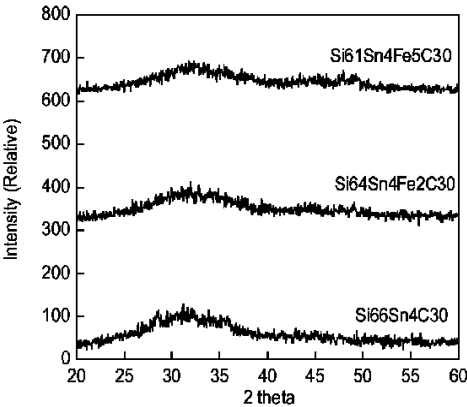


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 $S i_x S n_q M_y C_z$ を有する合金を含み、式中、 q 、 x 、 y 、及び z はモル分率であり、 q 、 x 、及び z は 0 超であり、 M は 1 つ以上の遷移金属であり、

前記合金がアモルファスである、リチウムイオン電気化学セル用負極組成物。

【請求項 2】

前記遷移金属又は金属が、マンガン、モリブデン、ニオブ、タングステン、タンタル (tanatalum)、鉄、銅、チタン (titanium)、バナジウム、クロム、ニッケル、コバルト、ジルコニウム、イットリウム、ミッシュメタル、及びこれらの組み合わせから選択される、請求項 1 に記載のリチウムイオン電気化学セル用負極組成物。

10

【請求項 3】

前記遷移金属又は金属が鉄及びチタンから選択される、請求項 2 に記載のリチウムイオン電気化学セル用負極組成物。

【請求項 4】

$0.50 \leq x \leq 0.83$ である、請求項 1 に記載のリチウムイオン電気化学セル用負極組成物。

【請求項 5】

$0.55 \leq x \leq 0.83$ である、請求項 4 に記載のリチウムイオン電気化学セル用負極組成物。

【請求項 6】

$0.58 \leq x \leq 0.66$ である、請求項 5 に記載のリチウムイオン電気化学セル用負極組成物。

20

【請求項 7】

$0 \leq y \leq 0.15$ である、請求項 1 に記載のリチウムイオン電気化学セル用負極組成物。

【請求項 8】

$0.02 \leq y \leq 0.10$ である、請求項 7 に記載のリチウムイオン電気化学セル用負極組成物。

【請求項 9】

$0.18 \leq z \leq 0.50$ である、請求項 1 に記載のリチウムイオン電気化学セル用負極組成物。

30

【請求項 10】

$0.25 \leq z \leq 0.35$ である、請求項 9 に記載のリチウムイオン電気化学セル用負極組成物。

【請求項 11】

$0 < q \leq 0.45$ である、請求項 1 に記載のリチウムイオン電気化学セル用負極組成物。

【請求項 12】

$0.02 \leq q \leq 0.05$ である、請求項 11 に記載のリチウムイオン電気化学セル用負極組成物。

40

【請求項 13】

前記遷移金属又は金属が鉄及びチタンから選択される、請求項 11 に記載のリチウムイオン電気化学セル用負極組成物。

【請求項 14】

$y = 0$ である、請求項 1 に記載のリチウムイオン電気化学セル用負極組成物。

【請求項 15】

$0 < q \leq 0.43$ 、 $0.08 \leq x \leq 0.83$ 、及び $0.18 \leq z \leq 0.50$ である、請求項 14 に記載のリチウムイオン電気化学セル用負極組成物。

【請求項 16】

バインダーを更に含む、請求項 1 ～ 15 のいずれか一項に記載のリチウムイオン電気化

50

学セル用負極組成物。

【請求項 17】

前記バインダーがポリアクリル酸リチウムである、請求項 16 に記載のリチウムイオン電気化学セル用負極組成物。

【請求項 18】

請求項 1 に記載の負極組成物を含む、リチウムイオン電気化学セル。

【請求項 19】

リチウムイオン電気化学セル用負極組成物のための合金を製造する方法であって、ミルに、ケイ素、スズ、遷移金属ケイ酸塩、及びグラファイトを含む混合物を充填する工程であって、ケイ素、スズ、1 つ以上の遷移金属及びグラファイトのモル分率が、式 $Si_x Sn_q M_y C_z$ において、 q 、 x 、 y 及び z により表され、 q 、 x 及び z は 0 超であり、 M は 1 つ以上の遷移金属であり、 $0.50 \leq x \leq 0.83$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.10$ 、 $0.25 \leq z \leq 0.35$ 、及び $0.02 \leq q \leq 0.05$ である、工程と、前記混合物をボールミリングする工程と、前記混合物を真空オーブンで乾燥させる工程と、を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、リチウムイオン電気化学セルに使用するための合金アノードに関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電気化学セルは、概して負極、正極、及び電解質を有する。これまで、リチウムイオン電気化学セルにはグラファイト系アノードが使用されてきた。ケイ素は、グラファイトと比較して理論上ほぼ 3 倍の体積をリチウム金属に対して有するため、ケイ素はリチウムイオン電気化学セルに使用するのに魅力的な負極材である。しかしながら、完全にリチオ化された場合に、ケイ素の体積膨張は、典型的には、複合電極の製造に使用される従来のバインダー材が許容するには大きすぎることから、電気化学セルのサイクリング中のアノードの破損が引き起こされる。

【0003】

ケイ素を含む金属合金は、リチウムイオン電気化学セル用の負極として有用である。これらの合金系負極は、概してグラファイトなどの挿入系アノードよりも高い容量を有する。しかしながらこのような合金には、合金中の組成変化に伴う膨張及び収縮時に合金粒子が断片化することに起因し、多くの場合比較的短いサイクル寿命及び低いクーロン効率を示すという問題点がある。典型的には、金属合金は結晶質相及び非結晶質相を包含する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

結晶質活性型金属成分又は合金にリチオ化を行った場合、不均一な体積膨張が観察される。活性型金属成分又は合金の形態には、化学組成及びそれらの製造方法が反映される。典型的には、合金負極材は、アモルファス相及びナノ又はマイクロ結晶相の両方を有する。もたらされる合金負極組成物が完全にアモルファスである場合、従来の合金系負極組成物と比較して受ける内部ストレスが低くなる。

【0005】

一態様では、式 $Si_x Sn_q M_y C_z$ を有する合金を含むリチウムイオン電気化学セル用の負極組成物が提供され、式中、 q 、 x 、 y 、及び z がモル分率を表し、 q 、 x 、及び z が 0 超であり、 M が 1 つ以上の遷移金属であり、電極組成物はアモルファスである。一部の実施例では、遷移金属は、マンガン、モリブデン、ニオブ、タングステン、タンタル、鉄、銅、チタン、バナジウム、クロム、ニッケル、コバルト、ジルコニウム、イットリウム、及びこれらの組み合わせから選択することができる。他の実施形態では、遷移金属は鉄、チタン、及びこれらの組み合わせであり得る。一部の実施形態では、 $0.50 \leq x$

≤ 0.83 、 $0.55 \leq x \leq 0.83$ 、又は更には $0.60 \leq x \leq 0.83$ である。一部の実施形態では、 $0 \leq y \leq 0.15$ である。他の実施形態では、 $0.02 \leq y \leq 0.05$ である。一部の実施形態では、 $0.18 \leq z \leq 0.50$ である。他の実施形態では、 $0.25 \leq z \leq 0.35$ である。一部の実施形態では、 $0 < q \leq 0.45$ である。他の実施形態では、 $0.02 \leq q \leq 0.10$ である。遷移金属は存在してもしなくてもよい。提供する電極組成物は、リチウムイオン電気化学セルに含有させることができる。 $y = 0$ である場合、 $0 < q \leq 0.43$ 、 $0.08 \leq x \leq 0.83$ 、かつ $0.15 \leq z \leq 0.49$ である。

【0006】

別の態様では、リチウムイオン電気化学セル用の負極組成物用の合金の製造方法であって、ケイ素、スズ、1つ以上の遷移金属ケイ酸塩、及びグラファイトを含む混合物をミルに充填する工程であって、式 $\text{Si}_x\text{Sn}_q\text{M}_y\text{C}_z$ において、ケイ素、スズ、遷移金属、及びグラファイトのモル分率は、それぞれ q 、 x 、 y 、及び z であり、 q 、 x 、及び z は0超であり、 M は1つ以上の遷移金属であり、 $0.55 \leq x \leq 0.83$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.10$ 、 $0.25 \leq z \leq 0.35$ 、及び $0.02 \leq q \leq 0.05$ である工程、と、混合物をボールミリングする工程と、真空オーブン中で混合物を乾燥させる工程と、を含む方法が提供される。

【0007】

本開示では、

「アモルファス」は、長距離原子秩序を欠き、X線回折パターンに鮮明な突出したピークが見られない物質を指す。

「サイクル」は、リチオ化及びそれに続く脱リチウム、あるいは脱リチウム及びそれに続くリチオ化を指す。

「負極」は、放電中に電気化学酸化及び脱リチウムが発生する、電極（しばしばアノードと呼ばれる）を指す。

「正極」は、放電プロセス中に電気化学還元及びリチオ化が発生する、電極（しばしばカソードと呼ばれる）を指す。

【0008】

提供する、負極組成物及びこれを製造する方法により、リチウムイオン電気化学セルに使用するための大容量負極が提供される。この電極では、リチオ化が生じる際に均一に体積が増加し、ひいては従来の合金系負極と比較して電極内部の圧力が減少する。

【0009】

上記の概要は、本発明のすべての実施のそれぞれの開示される実施形態を説明することを目的としたものではない。後続の図面の簡単な説明及び発明を実施するための形態は、代表的な実施形態をより具体的に例示する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】提供する電極組成物の各種実施形態のX線回折パターン（XRD）である。

【図2】提供する電極組成物の各種実施形態のX線回折パターン（XRD）である。

【図3a】64極プリント回路基板セルプレートの写真（上面から撮影）である。

【図3b】充電リードによりセルパッドと連結されている、プリント回路基板セルプレートの概略断面図である。

【図3c】プリント回路基板上面のリードパターンを示す。

【図3d】プリント回路基板の底部のリードパターンを示す。

【図4】 Sn-Si-C 系のギブスの三角相図であり、電子マイクロプローブ解析により測定した、 $\text{Sn}_{100-x-y}\text{Si}_x\text{C}_y$ ライブラリの組成を示す。

【図5a】提供される組成物の典型的な「ライブラリクロージャ」についてのデータをプロットする。

【図5b】提供される組成物の典型的な「ライブラリクロージャ」についてのデータをプロットする。

10

20

30

40

50

【図 5 c】提供される組成物の典型的な「ライブラリクロージャ」についてのデータをプロットする。

【図 6 a】ライブラリ 1 から選択されたサンプルの XRD パターンを示す図である。

【図 6 b c】Fig. 6 b は、初期 3 サイクルの dQ/dV 対電圧を示す図である。Fig. 6 c は、サンプルの容量対サイクル数、放電容量、及び電荷容量を示す図である。

【図 7 a】ライブラリ 2 から選択したサンプルについて、図 6 a と同様のグラフを示す。

【図 7 b c】Fig. 7 b は、ライブラリ 2 から選択したサンプルについて、図 6 b c における Fig. 6 b と同様のグラフを示す。Fig. 7 c は、ライブラリ 2 から選択したサンプルについて、図 6 b c における Fig. 6 c と同様のグラフを示す。

【図 8 a】ライブラリ 2 から選択したサンプルについて、図 6 a と同様のグラフを示す。

10

【図 8 b c】Fig. 8 b は、ライブラリ 2 から選択したサンプルについて、図 6 b c における Fig. 6 b と同様のグラフを示す。Fig. 8 c は、ライブラリ 2 から選択したサンプルについて、図 6 b c における Fig. 6 c と同様のグラフを示す。

【図 9 a】 $Sn_{100-x-y}Si_xC_y$ のコンビナトリアルライブラリから示される組成物の容量 (mAh/g) 対サイクル数のプロットを示す：ライブラリ 1；($10 < x < 65$ 及び $y = 20$) である。

【図 9 b】 $Sn_{100-x-y}Si_xC_y$ のコンビナトリアルライブラリから示される組成物の容量 (mAh/g) 対サイクル数のプロットを示す：ライブラリ 2；($2 < x < 60$ 及び $y = 30$) である。

【図 9 c】 $Sn_{100-x-y}Si_xC_y$ のコンビナトリアルライブラリから示される組成物の容量 (mAh/g) 対サイクル数のプロットを示す：ライブラリ 3；($5 < x < 45$ 及び $y = 45$) である。

20

【図 10 a】ライブラリ 1 の $Sn_{34}Si_{47}C_{19}$ の組成を有する電極の電位 (V) 対容量 (mAh/g) のプロットを、異なる容量曲線と対応させて示す。

【図 10 b】ライブラリ 2 の $Sn_{37}Si_{31}C_{32}$ の組成を有する電極の電位 (V) 対容量 (mAh/g) のプロットを、異なる容量曲線と対応させて示す。

【図 10 c】ライブラリ 3 の $Sn_{35}Si_{22}C_{43}$ の組成を有する電極の電位 (V) 対容量 (mAh/g) のプロットを、異なる容量曲線と対応させて示す。

【図 11 a】 $Sn_{100-x-y}Si_xC_y$ ライブラリ ($10 < x < 65$ 及び $y = 20$) の理論及び実測比容量 (mAh/g) のプロットである。

30

【図 11 b】 $Sn_{100-x-y}Si_xC_y$ ライブラリ ($2 < x < 60$ 及び $y = 30$) の理論及び実測比容量 (mAh/g) のプロットである。

【図 11 c】 $Sn_{100-x-y}Si_xC_y$ ライブラリ ($5 < x < 45$ 及び $y = 45$) の理論及び実測比容量 (mAh/g) のプロットである。

【図 12】ライブラリ 1 からのサンプルに関し選択されたメスバウアー効果スペクトルのプロットを示す。

【図 13】ライブラリ 2 からのサンプルに関し選択されたメスバウアー効果スペクトルのプロットを示す。

【図 14】ライブラリ 3 からのサンプルに関し選択されたメスバウアー効果スペクトルのプロットを示す。

40

【図 15 a】 $Sn_{100-x-y}Si_xC_y$ コンビナトリアルライブラリ 1 ($10 < x < 65$ 及び $y = 20$) の二重項成分の、室温での ^{119}Sn メスバウアー効果パラメーターのプロットを示す：四極子分裂。

【図 15 b】 $Sn_{100-x-y}Si_xC_y$ コンビナトリアルライブラリ 1 ($10 < x < 65$ 及び $y = 20$) の二重項成分の、室温での ^{119}Sn メスバウアー効果パラメーターのプロットを示す：センターシフト。

【図 15 c】 $Sn_{100-x-y}Si_xC_y$ コンビナトリアルライブラリ 1 ($10 < x < 65$ 及び $y = 20$) の二重項成分の、室温での ^{119}Sn メスバウアー効果パラメーターのプロットを示す：相対面積対 $Sn-Si$ 成分の Sn 含量。

【図 16 a】 $Sn_{100-x-y}Si_xC_y$ コンビナトリアルライブラリ 2 ($2 < x < 6$

50

0 及び $y = 30$) の二重項成分の、室温での ^{119}Sn のメスバウアー効果パラメーターをプロットする：四極子分裂。

【図 16 b】 $\text{Sn}_{100-x-y}\text{Si}_x\text{C}_y$ コンビナトリアルライブラリ 2 ($2 < x < 60$ 及び $y = 30$) の二重項成分の、室温での ^{119}Sn のメスバウアー効果パラメーターをプロットする：センターシフト。

【図 16 c】 $\text{Sn}_{100-x-y}\text{Si}_x\text{C}_y$ コンビナトリアルライブラリ 2 ($2 < x < 60$ 及び $y = 30$) の二重項成分の、室温での ^{119}Sn のメスバウアー効果パラメーターをプロットする：相対面積対 $\text{Sn}-\text{Si}$ 成分の Sn 含量。

【図 17 a】 $\text{Sn}_{100-x-y}\text{Si}_x\text{C}_y$ コンビナトリアルライブラリ 3 ($5 < x < 45$ 及び $y = 45$) の二重項成分の、室温での ^{119}Sn のメスバウアー効果パラメーターをプロットする：四極子分裂。

【図 17 b】 $\text{Sn}_{100-x-y}\text{Si}_x\text{C}_y$ コンビナトリアルライブラリ 3 ($5 < x < 45$ 及び $y = 45$) の二重項成分の、室温での ^{119}Sn のメスバウアー効果パラメーターをプロットする：センターシフト。

【図 17 c】 $\text{Sn}_{100-x-y}\text{Si}_x\text{C}_y$ コンビナトリアルライブラリ 3 ($5 < x < 45$ 及び $y = 45$) の二重項成分の、室温での ^{119}Sn のメスバウアー効果パラメーターをプロットする：相対面積対 $\text{Sn}-\text{Si}$ 成分の Sn 含量。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下の説明において、本明細書の説明の一部を構成し、いくつかの特定の実施形態が例示として示される添付の一連の図面を参照する。本発明の範囲又は趣旨を逸脱せずに、その他の実施形態が考えられ、実施され得ることを理解すべきである。したがって、以下の詳細な説明は、限定的な意味で解釈されるべきではない。

【0012】

特に断らないかぎり、本明細書及び特許請求の範囲で使用される構造の大きさ、量、物理的特性を表わすすべての数字は、すべての場合において「約」なる語により修飾されているものとして理解されるべきである。したがって、そうでないことが示されないかぎり、上記の明細書及び添付の特許請求の範囲に記載される数値パラメーターは、当業者が本明細書に開示される教示を用いて得ようとする所望の特性に応じて異なりうる近似値である。終点による数の範囲の使用は、その範囲内（例えば、1～5 は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及び 5 を含む）の全ての数及びその範囲内の任意の範囲を含む。

【0013】

完全にアモルファスであり、かつ式 $\text{Si}_x\text{Sn}_q\text{M}_y\text{C}_z$ を有するリチウムイオン電気化学セル用負極組成物に使用するための合金が、提供される。係数 q 、 x 、 y 、及び z は、モル分率を表す。提供される合金において、炭素は必ず存在し、したがって x 、 q 、及び z は必ず 0 超である。M は 1 つ以上の遷移金属であってよく、かつマンガン、モリブデン、ニオブ、タングステン、タンタル、鉄、銅、チタン、バナジウム、クロムニッケル、コバルト、ジルコニウム、イットリウム、及びこれらの組み合わせから選択される金属を含有し得る。一部の実施形態では、M には、アクチニド及びランタニドも含有される。これらの成分を分離することは難しいことから、アクチニド及びランタニドは、典型的には、ミッシュメタル（以降 Mm）として利用され得る。ほとんどのミッシュメタルは、アクチニド及びランタニドを組み合わせで有し、相当量のセリウムを含有する。一部の実施形態では、遷移金属又は金属は、鉄及びチタンから選択することができる。

【0014】

提供される合金は、8 モルパーセント（「モル%」）以上 83 モル% 以下のケイ素、50 モルパーセント以上 83 モル% 以下のケイ素、55 モル% 以上 83 モル% 以下のケイ素、60 モル% 以上 83 モル% 以下のケイ素、又は更には 65 モル% 以上 83 モル% 以下のケイ素を有し得る。提供される合金は、0 超～約 45 モル% のスズも有し得る。更に、提供される合金は、約 0～約 15 モル%、約 2 モル%～約 10 モルパーセント、又は更には

10

20

30

40

50

約 2 モル % ～ 約 5 モル % の遷移金属 (M) を有し得る。提供される合金は炭素も含有する。炭素は、0 超 ～ 約 50 モル %、約 18 モル % ～ 約 50 モル %、約 10 モル % ～ 約 45 モル %、又は更には約 20 モル % ～ 約 45 モル % 存在し得る。一部の実施形態では、提供される、ケイ素、スズ、及び炭素のみを含有する合金は、約 54 モル % ～ 100 % 未満のケイ素、2 超 ～ 約 5 モル % のスズ、及び約 25 モル % ～ 約 35 モル % の炭素を有し得る。

【0015】

リチウムイオン電気化学セルにおいてアノード又は負極として使用できる、提供される負極組成物は、結合剤及び導電性希釈剤と組み合わせた合金として提供される複合物であってよい。好適なバインダーの例としては、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン及びポリアクリル酸リチウム (LiPAA) が挙げられる。ポリアクリル酸リチウムは、水酸化リチウムによって中和したポリ (アクリル酸) から生成することができる。本開示では、ポリ (アクリル酸) は、アクリル酸若しくはメタクリル酸若しくはこれらの誘導体の任意のポリマー又はコポリマーを包含し、コポリマーの少なくとも約 50 モル %、少なくとも約 60 モル %、少なくとも約 70 モル %、少なくとも約 80 モル %、又は少なくとも約 90 モル % がアクリル酸又はメタクリル酸を使用して製造される。これらのコポリマーを形成するために使用することができる有用なモノマーとしては、例えば、1 ～ 12 個の炭素を有するアルキル基を有する、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル (分枝状又は非分枝状)、アクリロニトリル、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、N、N-ジアルキルアクリルアミド、ヒドロキシアルキルアクリレート等が挙げられる。特に興味深いのは、特に、中和又は部分的中和後において水溶性であるアクリル酸又はメタクリル酸のポリマー又はコポリマーである。水溶性は、典型的には、ポリマー若しくはコポリマー及び／又は組成物の分子量の関数である。ポリ (アクリル酸) は非常に水溶性が高く、有意なモル分率のアクリル酸を含有するコポリマーと一緒にするのが好ましい。ポリ (メタクリル) 酸は、特に分子量が大きい場合、水溶性が低い。

【0016】

本発明にて有用なアクリル酸及びメタクリル酸のホモポリマー及びコポリマーは、約 10,000 グラム / モル超、約 75,000 グラム / モル超、あるいは約 450,000 グラム / モル超、更にはより大きい分子量 (M_w) を有することができる。本発明に有用なホモポリマー及びコポリマーは、約 3,000,000 グラム / モル未満、約 500,000 グラム / モル未満、約 450,000 グラム / モル未満、又は更にはそれ未満の分子量 (M_w) を有する。ポリマー又はコポリマー上のカルボン酸酸性基 (Carboxylic acid groups) は、ポリマー又はコポリマーを水又は別の好適な溶媒、例えば、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド又は水と混和性の、その他の双極性非プロトン性溶媒の 1 種以上中に溶解させることによって中和することができる。ポリマー又はコポリマー上のカルボン酸基 (アクリル酸又はメタクリル酸) 水酸化リチウム水溶液にて滴定することができる。例えば、ポリ (アクリル酸) の 34 % 水溶液は、水酸化リチウムの 20 重量 % 水溶液による滴定によって中和することができる。通常は、モル基準で、50 % 以上、60 % 以上、70 % 以上、80 % 以上、90 % 以上、100 % 以上、107 % 以上のカルボン酸基が、リチオ化される (水酸化リチウムで中和される)。100 % 超のカルボン酸基が中和される場合、これは、十分な水酸化リチウムがポリマー又はコポリマーへ添加されて、存在する過剰水酸化リチウムによって、すべての基が中和されることを意味する。好適な導電性希釈剤の例としては、カーボンブラックが挙げられる。

【0017】

リチウムイオン電気化学セルを調製するために、提供される負極又はアノードを電解質及び正極又はカソード (対向電極) と組み合わせることができる。電解質は、液体、固体又はゲルの形態であってよい。固体電解質の例としては、ポリエチレンオキシド、フッ素含有ポリマー及びコポリマー (例えば、ポリテトラフルオロエチレン)、及びこれらの組み合わせなどの高分子電解質が挙げられる。液体電解質の例としては、炭酸エチレン、炭酸ジエチル、炭酸プロピレン、炭酸フルオロエチレン (FEC)、及びこれらの組み合わ

せが挙げられる。電解質にはリチウム電解質塩が備わっている。好適な塩の例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、リチウムビス（オキサト）ボレート、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、及び LiClO_4 が挙げられる。好適なカソード組成物の例としては、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、及び LiMn_2O_4 が挙げられる。その他の例としては、米国特許第5,900,385号（Dahn et al.）；同第6,680,145号（Obrovac et al.）；同第6,964,828号、及び同第7,078,128号（共にLu et al.）；同第7,211,237号（Eberman et al.）；並びに米国特許出願公開第2003/0108793号（Dahn et al.）及び同第2004/0121234号（Le）に記載のカソード組成物が挙げられる。

10

【0018】

正極又は負極を製造するために、粉末化活性材料、結合剤、導電性希釈剤、充填剤、付着促進剤、カルボキシメチルセルロースのようなコーティング粘度を変化させるための増粘剤、及び当業者に既知である他の添加剤のような任意の選択した添加剤を、水又はN-メチルピロリドン（NMP）のような好適なコーティング溶媒中で混合して、コーティング分散液又はコーティング混合物を形成する。分散液を完全に混合し、次いでナイフコーティング、切欠き棒コーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、電気スプレーコーティング、又はグラビアコーティングのような任意の適切な分散コーティング技術により、箔電流コレクターに適用する。集電体は典型的に、例えば、銅、アルミニウム、ステンレス鋼又はニッケル箔などの導電金属の薄箔である。スラリーを集電体箔上にコーティングして、次に空気中で乾燥させておき、これに続き通常は、加熱オーブン内において典型的には約80℃～約300℃で約1時間にわたって乾燥させて溶媒を全て取り除く。

20

【0019】

開示されているリチウムイオンセルに種々の電解質を使用することができる。代表的な電解質は、1つ以上のリチウム塩、及び固体、液体又はゲルの形態の電荷保持媒質を含有する。代表的なリチウム塩は、電気化学的帯域、及びセル電極が動作できる範囲内である温度範囲（例えば約-30℃～約70℃）内で安定しており、選択された電荷保持媒質内で可溶性であり、選択されたリチウムイオンセル内で良好に動作する。代表的なリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、リチウムビス（オキサト）ボレート、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、及びこれらの組み合わせが挙げられる。代表的な電荷担持媒体は、セルの電極が稼動する電気化学的帯域及び温度範囲内において、凍結又は沸騰することなく安定しており、適した量の電荷が正極から負極へ運搬されることが可能なだけの十分な量のリチウム塩を可溶化し、選択したリチウムイオンセル内で良好に機能することができる。代表的な固体電荷保持媒体としては、ポリエチレンオキシド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素含有コポリマー、ポリアクリロニトリル、これらの組み合わせのようなポリマー性媒体、及び当業者によく知られている他の固体媒体が挙げられる。代表的な液体電荷保持媒質には、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、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、フルオロプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジフルオロ酢酸メチル、ジフルオロ酢酸エチル、ジメトキシエタン、ジグリム（ビス（2-メトキシエチル）エーテル）、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、これらの組み合わせ及び当業者に周知である他の媒質が挙げられる。例示的な電荷保持媒体ゲルには、米国特許第6,387,570号（Nakamura et al.）及び同第6,780,544号（Noh）に記載されるものが挙げられる。電荷保持媒体の可溶化力は、好適な共溶媒を添加することによって改善することができる。例示的な共溶媒には、選択された電解質を含有するLiイオンセルと適合性のある芳香族物質が挙げられる。代表的な共溶媒としては、トルエン、ス

30

40

50

ルホラン、ジメトキシエタン、これらの組み合わせ、及び当業者によく知られる他の共溶媒が挙げられる。電解質は、当業者に周知の他の添加剤を含むことができる。例えば、電解質は、米国特許第5,709,968号(Shimizu);同第5,763,119号(Adachi);同第5,536,599号(Alamgir et al.);同第5,858,573号(Abraham et al.);同第5,882,812号(Visco et al.);同第6,004,698号(Richardson et al.);同第6,045,952号(Kerr et al.);同第6,387,571号(Lain et al.);及び同第7,648,801号;同第7,811,710号;及び同第7,615,312号(すべてDahn et al.)に記載のものなどのレドックス化学シャトルを含有し得る。

10

【0020】

一部の実施形態では、提供されるリチウムイオン電気化学セル用負極組成物は、式 $Si_xSn_qC_z$ を有することができ、式中、 M_y の y は0である。純粋な Si と比較して電気伝導度が増加することから、 $Si-Sn$ 系材料、並びに体積膨張を効果的に収容しつつ良好なサイクル性能を維持し得る好適なアモルファス材料の合成は、今でもなお魅力的である。 $Sn-Si$ 系に対する炭素の作用に関する包括的研究はこれまでに報告されていない。

【0021】

各種 $Sn-Si-C$ 合金の構造を調査するため、多元スパッタリングにより、擬二元コンピナトリアルライブラリを3つ作製した。実験の詳細は、以降の実施例の項で説明する。マイクロプローブ、X線回折、電気化学及びメスバウアー分光法を組み合わせ、マイクロ構造を一致させた写真を撮影して、 $Sn-Si-C$ 合金の特性を得た。電気化学的試験及びメスバウアー分光法試験の両方から、挙動に対し炭素含量が与える効果が $Sn:Si$ 比に応じ増大することは明らかである。炭素を加えることで、 Sn 粒の凝集が阻害することが示されている。これらの試験により、 $Sn-Si-C$ 合金は、 Li イオンセル用の負極材として有望であり、かつ適切な容量及びそれに応じた全体的な体積変化を選択するために適切な化学量を選択することにより、スパッタ膜のマイクロ構造を精緻化し得ることが示された。

20

【0022】

別の態様では、ケイ素、スズ、鉄、ケイ酸塩、グラファイト及びバインダーを含む混合物をミルに充填する工程を含む、リチウムイオン電気化学セル用負極組成物の製造方法が提供される。充填量は、式 $Si_xSn_qM_yC_z$ 中、 q 、 x 、 y 、及び z のモル分率として表される。 q 、 x 、及び z は0超であり、 M は上記のものなどの1つ以上の遷移金属である。一部の実施形態では、 $0.25 \leq z < 0.35$ 、

30

$0.50 \leq x \leq 0.83$ 、及び $0.02 \leq y \leq 0.10$ である。

【0023】

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において列挙される特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に、本発明を過度に制限するものと解釈されるべきではない。

【実施例】

40

【0024】

実施例1~3アモルファス $Si_{66-x}Sn_4Fe_xC_{30}$

【0025】

【表 1】

原材料

ケイ素(Si)ー	粗粉、純度99. 8%、Elkem(Majorstua、Norway)から入手可能。
スズ(Sn)ー	325メッシュ、99. 8%純度、Alfa Aesar(Ward Hill、MA)から入手可能。
FeSi50ー	ケイ素鉄、50重量パーセントケイ素、＜1. 5mm、Globe Metallurgical (Beverly、OH)から入手可能。
TiSi ₂ ー	325メッシュ、99. 5%純度、Alfa Aesarから入手可能。
C(グラファイト)ー	TIMREX SFG-44、TimCal Ltd(Bodio、Switzerland)から入手可能。

10

【0026】

適切な量の原材料（表1を参照されたい）を、直径0. 5インチ（1. 25cm）のクロム鋼ボール10kgと一緒に5Lの鉄製容器（内径7. 4インチ（18. 3cm））に入れた。容器にN₂を吹き込み、98rpm（毎分回転）で10日間粉碎した。

【0027】

【表 2】

表1 合金組成 (Si_{66-x}Sn₄Fe_xC₃₀)

実施例	合金組成	Si	Sn	FeSi50	C	ステアリン酸
1	Si ₆₆ Sn ₄ C ₃₀	68. 94g	17. 66g	0g	13. 40g	0. 30g
2	Si ₆₄ Sn ₄ Fe ₂ C ₃₀	61. 67g	16. 78g	7. 92g	13. 12g	0. 30g
3	Si ₆₁ Sn ₄ Fe ₅ C ₃₀	51. 30g	16. 77g	19. 21g	12. 73g	0. 30g

20

【0028】

図1は、表1の組成物から製造した実施例1～3の合金粉末のX線回折（XRD）パターンを示す。XRDプロットは、明確なピークを示さなかったことから、すべての合金がアモルファスであったことが示された。

【0029】

実施例4～7アモルファスSi_{66-2y}Sn₄Fe_yTi_yC₃₀

適切な量の原材料（表1を参照されたい）を、直径0. 5インチ（1. 25cm）のクロム鋼ボール10kgと一緒に5Lの鉄製容器（内径7. 4インチ（18. 3cm））に入れた。容器にN₂を吹き込み、98rpm（毎分回転）で13日間粉碎した。

30

【0030】

【表 3】

表2 合金組成 (Si_{66-2y}Sn₄Fe_yTi_yC₃₀)

実施例	合金組成	Si	Sn	FeSi50	TiSi2	C	ステアリン酸
4	Si ₆₂ Sn ₄ Fe ₂ Ti ₂ C ₃₀	54. 74g	17. 04g	7. 81g	7. 47g	12. 94g	1. 00g
5	Si ₆₀ Sn ₄ Fe ₃ Ti ₃ C ₃₀	48. 00g	16. 75g	11. 51g	11. 02g	12. 72g	1. 00g
6	Si ₅₈ Sn ₄ Fe ₄ Ti ₄ C ₃₀	41. 49g	16. 47g	15. 09g	14. 44g	12. 50g	1. 00g
7	Si ₆₁ Sn ₄ Fe ₅ Ti ₅ C ₂₅	15. 77g	15. 77g	18. 08g	17. 28g	9. 97g	1. 00g

【0031】

図2は、表2の組成物から製造した実施例4～7の合金粉末のX線回折（XRD）パターンを示す。XRDプロットは、明確なピークを示さなかったことから、すべての合金がアモルファスであったことが示された。

40

【0032】

可逆性リチオ化／脱リチウム用活性成分としての合金の試験

バインダー処方

LiOH水溶液をポリ（アクリル酸）水溶液に加え、LiOH対アクリル酸が1：1モル比である溶液として、（アクリル酸）ーLi塩（LiPAAとして設計）を製造した。LiPAAを製造するため、20重量% LiOH-H₂O溶液及び34重量%ポリ（アクリル酸）と一緒に混合した。脱イオン水を加え、最終的な固形分10重量%のポリ（アクリル酸）ーLi塩溶液を製造した。分子量250, 000のポリ（アクリル酸）水溶液

50

を Aldrich Chemical (Milwaukee, WI) から得た。

【0033】

実施例 1～7 用の電極処方

92 重量% 合金粉末：8 重量% LiPAA

直径 4.5 インチ (11.43 cm) のタングステン炭化物ボールを使用し、45 mL ステンレス鋼容器中で、1.84 g の合金粉末 (上記実施例 1～7) 及び 1.6 g の LiPAA 溶液 (水中 10% 固形分) を混合した。速度 2 で 1 時間にわたって、遊星マイクロミル (PULVERISETTE 7 モデル; Fritsch, Germany) で混合を実施した。3 ミル (76 マイクロメートル) ギャップを有するギャップダイを使用し、得られた溶液を手作業により厚さ 10 マイクロメートルの Cu 箔上に広げた。次に、真空オーブン中、120 °C にて 1～2 時間、サンプルを乾燥させた。

10

【0034】

試験用セル組み立て

2325-ボタンセルの電極として、直径 16 mm のディスクを打ち抜いた。各 2325 セルは、厚さ 30 ミル (0.76 mm)、直径 20 mm の Cu ディスクスペーサー、直径 18 mm の合金電極ディスク、1 つの直径 20 mm の多孔性マイクロセパレータ (Separation Products, Hoechst Celanese Corp. (Charlotte, NC) から入手可能な CELGARD 2400 p)、直径 18 mm Li (厚さ 0.38 mm のリチウムリボン; Aldrich (Milwaukee, WI) から入手可能) 並びに直径 20 mm の銅スペーサ (厚さ 30 ミル (0.76 mm)) から構成された。100 マイクロリットルの電解質 90 重量% (1M LiPF₆ / [1EC:1EMC:1DMC (重量)] + 10 重量% FEC) を使用した。(EC/EMC/DMC 中、1M LiPF₆ は Ferro Chemicals (Ferro Corp., Zachary, LA) のものであり、FEC (炭酸フルオロエチレン) は、Fujian Chuangxin Science And Technology (LTP, Fujian, China) のものであった)。EC は炭酸エチレンであり、EMC は炭酸エチルメチルであり、DMC は炭酸ジメチルであり、かつ FEC は 2-フルオロカーボネートである。

20

【0035】

セルは、0.005 V～0.90 V、100 mA/合金 g の一定速度、放電 (脱リチウム) 終了時、トリクル電流 10 mA/g で最初のサイクルを実施した。次からは、セルは、同範囲の電圧、200 mA/合金 g の速度、放電終了時、トリクル電流 20 mA/合金 g でサイクルを実施した。セルは、ハーフサイクルごとの終わりで開回路にて 15 分間休止させた。これらの電極を有する試験セルの性能を表 3 に示す。総合して、合金は、多数サイクルにわたって可逆性のリチオ化/脱リチウムを示したため、充電式リチウムイオン電気化学セル用途において活性なアノード材料として使用するのに好適であった。

30

【0036】

【表 4】

表 3 セルにおける合金組成の性能

実施例	合金	密度 (g/cm ³)	可逆性容量 (mAh/g)	不可逆性 容量 (%)	容量 (2サイクル後) (mAh/g)	容量 (50サイクル)/ 容量(2サイクル) (mAh/g)
4	Si ₆₂ Sn ₄ Fe ₂ Ti ₂ C ₃₀	3.27	1074	20.27	1057	0.96
5	Si ₆₀ Sn ₄ Fe ₃ Ti ₃ C ₃₀	3.37	921	21.95	907	1.00
6	Si ₅₈ Sn ₄ Fe ₄ Ti ₄ C ₃₀	3.45	775	24.09	786	1.00
7	Si ₆₁ Sn ₄ Fe ₅ Ti ₅ C ₂₅	3.49	1008	19.23	990	0.98

40

【0037】

Sn-Si-C コンビナトリアルライブラリ

J. R. Dahn, S. Trussler, T. D. Hatchard, A. Bonakdarpour, J. R. Mueller-Neuhaus, K. C. Hewitt

50

and M. D. Fleischauer, Chem. Materials, 14, 3519 (2002) に詳細に記載されている Corona 真空式 V3-T 多元スパッタリング系コーターを使用し、Sn-Si-C 系の擬二元コンビナトリアルライブラリを3つ作製した。ライブラリは、組成式 $\text{Sn}_{100-x-y}\text{Si}_x\text{C}_y$ により識別した。式中、「y」は、約20、35、及び45であった。表4には、対象とする組成及び3つのライブラリの成膜パラメータを要約する。スパッタリング前に、ベース圧力 1×10^{-7} トル ($1.3 \text{ E} - 5 \text{ Pa}$) に到達させた。直径2インチ (5 cm) の3種の異なる標的を使用した：炭素標的 (純度99.999%) は Kurt J. Lesker Co. から得、スズ標的 (純度99.85%) は Alfa Aesar から得たプレートから切り出し、ケイ素標的 (純度99.99%) は Williams Advanced Materials から得た。成膜前に、すべての基材は最初に O_2 プラズマに、次に Ar プラズマに各15分間曝露した。望ましい成膜プロファイルを得るため、標的に異なる固定マスクを設置した。成膜は、3 sccm アルゴン流により実施した。成膜中、チャンバ圧はアルゴンガス 1 mTorr (0.13 Pa) にて維持した。スパッタリングテーブルには各種基材：質量決定用銅ディスク、組成解析用銅箔、XRD 測定用ケイ素 (100) ウェハメスbauer 測定用カプトン箔、及び電気化学試験用コンビナトリアルセルプレート、を設置した。スパッタリングテーブルの角速度は 40 rpm とし、原子レベルで確実に Si、Sn、及び C 原子を混合した。幅 76 mm のスパッタトラック上の連続性フィルムをこれらの基材に成膜した。3つのマスク (1つは各ライブラリ用) を設計して (1) ライブラリを通して一定量の炭素を得、(2) ケイ素対スズ量を直線的に変化させた。スパッタリングテーブルが標的上を通過するにつれ、厚さ原子1個分の層が成膜され、これにより確実に成膜時の原子規模での混合が行われた。

【0038】

【表5】

表4 コンビナトリアルライブラリ作製用組成物及びスパッタリングパラメータの要約

ライブラリ数	公称C含量(y)	$\text{Sn}_{100-x-y}\text{Si}_x\text{C}_y$ 中 Si 含量(x) 範囲	標的に対する入力電圧(W)			圧力(MT(PA))
			Sn	Si	C	
1	20	$10 < x < 65$	3	2×140	200	1(0.13)
2	35	$2 < x < 60$	7	110	2×95	1(0.13)
3	45	$5 < x < 45$	5	150	2×250	1(0.13)

【0039】

ザルトリウス SE-2 微量天秤 (精度 $0.1 \mu\text{g}$) を使用し、スパッタした材料の、単位面積あたりの質量の位置依存性を求めた。JEOL-8200 Superprobe 電子マイクロプローブを使用し、波長分散型分光法 (WDS) を用い、薄膜ライブラリ組成を計測し、意図した組成勾配が得られていることを確認した。組成物の測定結果を他の測定結果と一致させるため、マイクロプローブには移動ステージを取り付けた。銅製 X 線ターゲットチューブを取り付けた X 線生成器と連結させた INEL CPS 120 湾曲位置有感検出器を使用し、X 線測定値を収集した。バックグラウンドゼロの測定を行うため、基材として使用したケイ素 (100) ウェハのブラッグの条件が満たされることを避け、サンプルに対するビームの入射角は約 6° とした。回折ピーク ($2\theta = 6^\circ \sim 120^\circ$) を同時に、収集した。各組成物の捕捉時間は 2400 秒とした。隣接した X 線回折スキャン間の距離として定義される、フィルムに対する空間分解能を、サンプルにおける組成勾配と組み合わせたところ、X 線測定値用組成物では、Si 及び Sn 原子は約 $\pm 0.5\%$ で不確実であった。

【0040】

$\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ 供給源を取り付けた等加速度 Wissel System II スペクトロメーターを使用し、室温 ^{119}Sn メスbauer 効果スペクトルを収集した。系の速度スケールを CaSnO_3 に対して校正した。リードアパーチャを使用して、調査するフィルム部位を選択する。アパーチャ幅により、Si 及び Sn 組成物のメスbauer 測定値については $\pm 2.0\%$ の原子が不確実であった。

【0041】

電気化学試験の際には、図 3 a～d に例証する通りの樹脂系プリント回路基板をベースとした 64 チャンネル電気化学セルプレートを使用した。このセルプレートの設計は、M. A. Al-Maghrabi, N. van der Bosch, R. J. Sanderson, D. A. Stevens, R. A. Dunlap, and J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Letters*, 14, 1 (2011) に見ることができる。コンビナトリアル電気化学セルは、M. D. Fleischauer, T. D. Hatchard, G. P. Rockwell, J. M. Topple, S. Trussler, S. K. Jericho, M. H. Jericho and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 150, A1465 (2003) に記載の通りに構成した。V. K. Cumyn, M. D. Fleischauer, T. D. Hatchard and J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Letters* 6, E15, (2003) に記載の通りに多チャンネル擬ポテンショスタットを用い、セルプレートの 64 チャンネルに対し、低速度走査サイクリック・ボルタンメトリー測定を実施した。セルは、 Li/Li^+ に対し 1.2 ～ 0.005 V で合計 27 サイクルにわたって放電／充電した。各放電又は充電の際のスキャン時間は、最初の 3 サイクルは 12 時間とし、第 4 サイクル～24 サイクルは 3 時間とし、第 25、26 及び 27 サイクルでは再び 12 時間とした。このような操作を行い、最初の 3 サイクル及び最後の 3 サイクルで得られたスロー・サイクリック・ボルタンメトリー測定値を比較することにより、27 サイクル中に生じ得る電極変化を注意深く監視した。

10

20

【0042】

図 4 は、作製した 3 つのライブラリの組成物を示す Sn-Si-C 系のギブスの三角相図を示す（表 4 を参照されたい）。この図は、Sn 及び Si 含量を変化させ、かつ約一定量の炭素を獲得させたライブラリを示すものである。図中、影をつけた領域は、X 線回折により測定された通りにアモルファスな範囲を示す。X 線パターンで鮮明な回折ピークが検出されず、アモルファス様の「こぶ」のブロードのみが検出された場合に、材料はアモルファスであると判定した。

【0043】

マイクロプローブ解析から得られた組成を、図 5 に示す通り「ライブラリクロージャ」により確認した（例えば、P. Liao, B. L. MacDonald, R. A. Dunlap and J. R. Dahn, *Chem. Mater.*, 20, 454 (2008) を参照されたい）。この図中、典型的なライブラリの単位面積当たりの組成及び質量を、ライブラリと一致させて位置の関数としてプロットする。図 5 a は、単位面積当たりの C (◇)、Sn (▲)、及び Si (■) のモル数を示す。それぞれ、スパッタリングマスクの「一定」、「線形入力」及び「線形出力」により定義される。図 5 b は、図 5 a から算出された組成を、波長分散分光法により測定された組成と一致させて示す。

30

【0044】

図 5 c は、 $Sn_{100-x-y}Si_xC_y$ ライブラリ ($10 < x < 65$ 及び $y = \text{約 } 20$) に関し、各計量ディスクに対しスパッタしたフィルムについて測定された質量 (○) を、図 5 a 中の曲線から算出された質量 (実線) と比較する。他の 2 つのライブラリは同様の結果を示した。

40

【0045】

図 6 a 及び 6 b c は、本解析で表される 3 つのライブラリ (表 4 に要約) の X 線回折 (XRD) 試験結果を示す。各サンプル組成物を示す。図 6 a は、ライブラリ 1 の $Sn_{100-x-y}Si_xC_y$ の組成範囲をカバーする回折パターンを選択し、示す。本解析で試験した組成物に関し、アモルファス又はナノ構造化相では、スズ含量は $8 \leq (100-x-y) \leq 43$ の範囲であることが判明した。図 7 は、ライブラリ 2 の回折パターンを示す。このパターンでは、アモルファス又はナノ構造化範囲は $7 \leq (100-x-y) \leq 37$ の範囲であることが判明した。図 8 に示されるとおり、この範囲は、ライブラリ 3 では $5 \leq (100-x-y) \leq 42$ に延長されていた。これらのすべての範囲において、薄膜は

50

$2\theta = 29$ かつ 44° に中心を置く幅広いピークを有し、これまでに T. D. Hatchard and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 151, A1628 (2004) に報告されているアモルファス又はナノ構造化ケイ素の反射と厳密に一致した。

【0046】

これまでの報告に見られる通り（例えば、上掲 Hatchard 及び Dahn を参照されたい）、この領域（アモルファス）は、確実に低 Sn 含量に延び、かつ $(100-x-y) = 0$ 軸を包含する。ライブラリ 1～3 に関し、スズ量はそれぞれ特定の割合 $(100-x-y) \geq 51$ 、 $(100-x-y) \geq 46$ 及び $(100-x-y) \geq 48$ を超え、回折ピークは、 $2\theta = 30.6^\circ$ 、 32.0° 、 44.0° 、及び 45.0° のピークで出現し、これは結晶質スズ（正方晶系、 $I41/amd$ ）を反映する (200) 、 (101) 、 (220) 、及び (211) に相当する。ライブラリ 3 は、最も大きい範囲で、アモルファス又はナノ構造化されていることが判明した組成を有した。アモルファス範囲の富 Sn 制限により、C 含量は体系的に変化し、及びライブラリ 1～3 における Sn:Si 原子比は、各々約 1:1、1.2:1 及び 3:1 に一致した。Beaulieu et al., J. Electrochem. Soc., 150, A149 (2003) は、スパッタリング法により製造した $Si_{100-x}Sn_x$ 電極の構造を報告している。彼らは、 $x \leq 36$ を有するサンプルにおいて $Si_{100-x}Sn_x$ のアモルファス相が観察され、この相が Sn:Si 比 0.8:1 に相当するものと報告している。 $Si_{100-x}Sn_x$ スパッタリングフィルムのアモルファス範囲は、 $0 < x < 50$ である場合（1:1 比に相当）に得られたと報告されている。これらの測定により、図 4 に例示される通り、アモルファス範囲は、本解析で試験された領域（炭素含有）の下流から、 $y = 0$ （炭素不含有）にまで延びるものと示される。これまでに報告されている Sn:Si 比と、本解析で得られた報告との比較により、炭素含量がアモルファス範囲を延長させる役割を果たすことが示される。SiC が形成される可能性はあるものの、出願者らのサンプルでは結晶質炭化ケイ素ピークは観察されなかった。概して、本解析の結果により、本解析で製造した組成物の大部分がアモルファス又はナノ構造化物であることが示され、構造的観点により、電極材としての使用が見込まれることが示される。

【0047】

図 7b、図 7bc における Fig. 7b、及び図 8bc における Fig. 8b は、3 つの $Sn_{100-x-y}Si_xC_y$ コンビナトリアルライブラリの、選択した微分容量対電位プロットを示す。各サンプル組成物を示す。最初の 3 回のサイクルを示す。ライブラリ 1、2、及び 3 の結果を細密に検査した所、放電及び充電の両方の間それぞれ $8 \leq (100-x-y) \leq 43$ 、 $7 \leq (100-x-y) \leq 37$ 、及び $5 \leq (100-x-y) \leq 42$ のこぶ様のブロードを有するなめらかな曲線が示された。このようなプロファイルは、アモルファスシリコンスパッタ薄膜の特性と類似するものであり、本サンプル中に存在するスズ結晶はわずかであることが示される。これらの組成物の XRD パターンは、材料がアモルファス又はナノ構造化物であることを示す。各ライブラリの結晶部位には、微分容量対電位曲線に明瞭なピークが観察された。概して、微分容量対電位曲線における明瞭なピークは、Sn 結晶の存在についての指標となり、XRD パターンを示す図中の対応するパネルにより、スズ結晶が存在することが確認された。ケイ素及び炭素マトリックス内に分散したスズが凝集を開始し、スズ結晶領域を形成する遷移点が存在するものと考えられる。

【0048】

図 6bc における Fig. 6c、図 7bc における Fig. 7c、及び 6c は、パネル (a) 及び (b) に示すものと同一のサンプルの具体的な容量対サイクル数を示す。図 6bc における Fig. 6c は、組成物についての急速分解セル容量を示す。これらの組成物は、1) XRD パターン、及び微分容量対電位曲線（パネルの底部に向かう）により明らかであるように、スズ結晶を含有していることが判明し、かつ 2) 酸素濃度が高いことが判明している（パネルの上部に向かう）富 Si 領域では、サンプルの電子マイクロプロ

ープ測定により、富 Si 領域が、ライブラリ中の他の領域と比較してより高い酸素含量を有することが判明した。他では、容量は、約 27 サイクル後も初期値の 90 % 以内を維持した。これらの電解質はなんらカーボンブラック又はバインダーを含有しないことから、このような分解は、任意のサイクル中の体積の膨張に伴う機械的なクラックにより生じ得る。図 9 a ~ 9 c は、それぞれライブラリ 1 ~ 3 の容量対サイクル数を示す。これらのプロットを細密に観察することにより、次のような所見をなすことができる：1) サンプルの大部分は、最初のサイクルにおいて、文献で報告されている、本質的には合金製負極に共通の課題である高不可逆的容量に悩まされることがなく、及び 2) 望ましくない容量損失は、上記の通り、富 Si 及び富 Sn 領域の両方において組成と関連付けられる。

【0049】

図 10 は、ライブラリ 1 ($\text{Sn}_{3.4}\text{Si}_{4.7}\text{C}_{1.9}$)、ライブラリ 2 ($\text{Sn}_{3.7}\text{Si}_{3.1}\text{C}_{3.2}$)、及びライブラリ 3 ($\text{Sn}_{3.5}\text{Si}_{2.2}\text{C}_{4.3}$) の最良のパフォーマンスを示すセルの電荷対容量のプロットを示す。この図は、同じセルの、最初の 3 サイクル及び最後の 3 サイクルの微分容量対電位も示す。図 10 a は、プラトーを示さず、滑らかで安定している充電及び放電曲線を明瞭に示す。図に示される通り、このセルに対して達成される容量は 1450 mAh/g である。組成物の電気化学性能は図 10 a に類似しているものの、炭素は含有しない。この組成物の容量は約 2000 mAh/g であったものの、ほんの 10 サイクル後には大部分の容量が減衰していることが観察された。図 10 b は、ライブラリ 2 のサンプルの優れた容量保持性を示す。放電及び充電中のこの組成物の安定性は、27 サイクル後に容量 1060 mAh/g を有し、充電及び放電中の曲線がなめらかであることにより反映される。図 10 c に観察することができる通り、同様の考察をライブラリ 3 に適用することができる。

【0050】

活性物質中に存在する相を知ること、特定の容量の測定値を理解することが可能になる。大部分の文献は、得られた容量を、見込まれる相に予想される容量と比較していない。図 11 a ~ 11 c は、それぞれ、上記の通り、3 つのライブラリから選択された電極の初回の充電（脱リチウム）の際の理論容量を表す。

【0051】

図 11 は、測定された容量 (●) 及び理論容量 (▲) から、 $\text{Li}_{1.5}\text{Si}_4$ 、 $\text{Li}_{2.2}\text{Sn}_4$ 及び LiC_6 では、室温相にてそれぞれ Si、Sn、及び C が完全にリチオ化されているものと推測され、並びに理論容量（実線）から、 $\text{Li}_{1.5}\text{Si}_4$ 及び $\text{Li}_{2.2}\text{Sn}_4$ では、室温相にてそれぞれ Si 及び Sn が完全にリチオ化されており、かつ炭素の容量はほんのわずかであるものと推測されることが示される。図 11 a は、理論値及び観測値が、特に高 Sn 含量に関しては妥当に一致していることを示す。Sn 含量を減少させるにつれ、特に炭素含量がより高いライブラリ 2 及び 3 においては、観察された容量は、理論容量と比較して大幅に低下した。この容量の減少は、不活性な SiC ナノ結晶の形成によるものである可能性が高い。

【0052】

図 12 は、約 20 % の炭素を有し、記載の組成を有するライブラリ 1 のサンプルの、室温での ^{119}Sn メスバウアー効果スペクトルを示す。これらは 2 つのローレンツ成分と一致した；本質的に純粋な Sn 相の一重項は中央に $+2.54 \text{ mm/s}$ だけシフトし、かつ Si-Sn 相から得られる、四極子分裂を示す二重項は、さほど中央へとシフトしない。ライブラリにわたってスズを増量させるにつれ、スズ相に対応する一重項ピークは、Sn-Si 相にて強度が向上した。これは、恐らく、カーボンマトリックスにおいてスズ領域の凝集が増加したことに起因する。スズ濃度が微量な場合でさえ、スズ領域が存在していることは明らかであった。

【0053】

図 13 は、およそ 30 % の炭素を有し、記載の組成を有するライブラリ 2 のサンプルの、 ^{119}Sn メスバウアー効果スペクトルを示す。46 % 以下の Sn を有するサンプルから回収されたスペクトルは、良好に二重項と一致した。スズの濃度を増加させた場合には

、スペクトルに一重項が現れることから、スズが凝集することが証明された。ライブラリの富スズ領域に存在するわずかな特徴は、 0 mm/s 付近に中央がシフトするローレンツの一重項成分として表される、少量のスズ酸化物と一致する。 Sn の凝集は、最大で Sn の 46% まで阻害されたことは、図 13 から明らかである。これにより、炭素の添加は、サンプルのマイクロ構造を定義する重要な役割を果たすことが示される。

【0054】

図 14 は、およそ 45% の炭素を有し、記載の組成を有するライブラリ 3 のサンプルの、 ^{119}Sn メスバウアー効果スペクトルを示す。これらのスペクトルを細密に観察することにより、 Sn-Si 相の二重項成分に加え、純粋なスズに由来するごく僅かな一重項成分を見ることができる。これまでの 2 つのライブラリに示される傾向によると、炭素含
10
量を増加させることにより、スズの凝集は更に阻害される。上記電気化学試験に基づき示される通り、 SiC が形成されることで、得られることになる Sn:Si 相の Si が結合に用いられ、 Sn が排出されることになり、最終的には、炭素が遊離スズの形成を完全に排除する能力が制限される恐れがある。

【0055】

図 15～17 は、それぞれライブラリ 1～3 の Sn-Si 成分の四極子分裂、中央シフト、及び相対面積を示す。図 15 は、ライブラリにおいて、 Sn 含量に応じ四極子分裂が減少し、及び中央シフトが増加することを示す。これらの結果は、アモルファス Sn-Si が短距離配向へと変化した証拠となる。これは、次の通りに説明することができる：「 Sn-Si の隣接するペアを Sn-Sn の隣接するペアにより置き換えた場合に、よりポ
20
ジティブな中央シフトが観察されたならば、 Si 中 Sn の中央シフト ($+1.88\text{ mm/s}$) は、 Sn 中 Sn ($+2.54\text{ mm/s}$) の中央シフトよりもポジティブさに劣ることになる」。 Sn-Si 結合を、 Sn-Sn 結合により置き換えることで、より対称的な Sn 環境が生じ、かつこれは四極子分裂の減少に一致する。対称な Sn 環境は、四極子分裂が 0 であることに相当する。この観察は、図 16 及び図 17 に例示される通り、他の 2 つのライブラリについて観察されたものと一致する。

【0056】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく、本発明の様々な改変及び変更が当業者には明らかとなるであろう。本発明は、本明細書で述べる例示的な実施形態及び実施例によって不当に限定されるものではないこと、また、こうした実施例及び実施形態は、本明細
30
書において以下に記述する特許請求の範囲によってのみ限定されると意図する本発明の範囲に関する例示のためにのみ提示されることを理解すべきである。本開示に引用される参照文献はすべて、その全体が本明細書に組み込まれる。

【図 1】

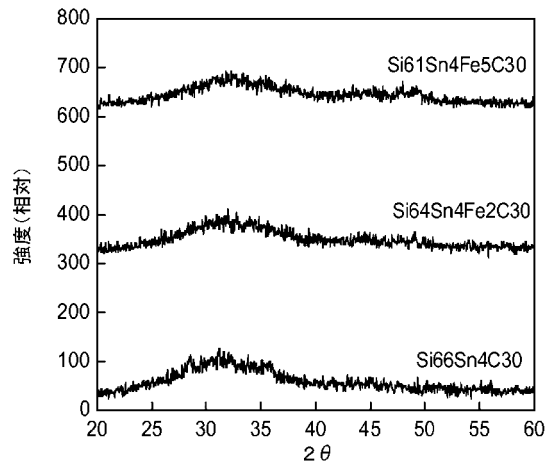


FIG. 1

【図 2】

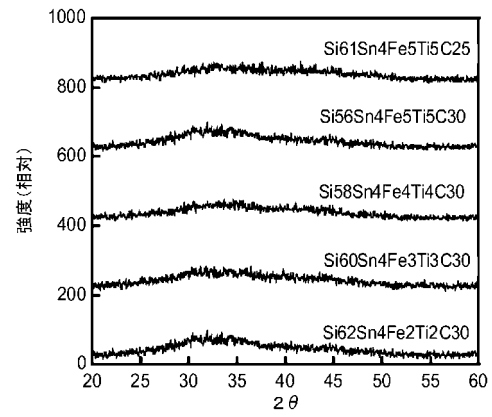


FIG. 2

【図 3 a】

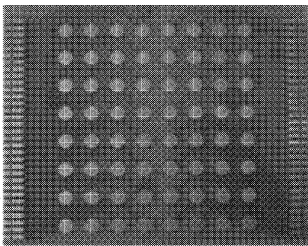


FIG. 3a

【図 3 b】

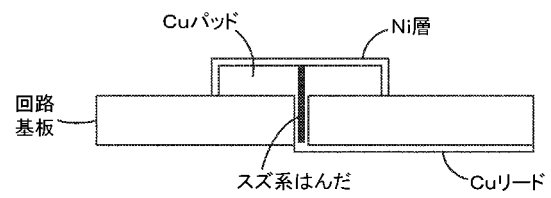


FIG. 3b

【図 3 c】

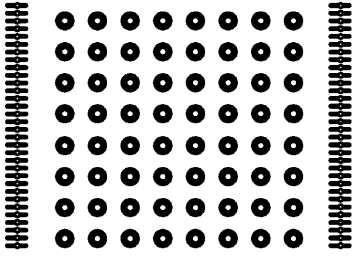


FIG. 3c

【図 3 d】

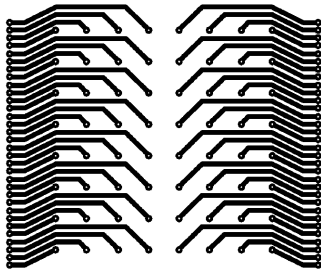


FIG. 3d

【図 4】

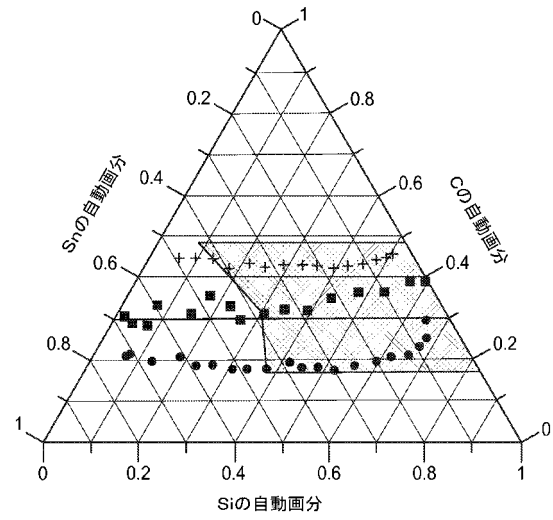


FIG. 4

【図 5 a】

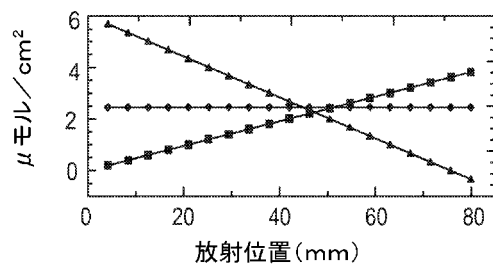


FIG. 5a

【図 5 b】

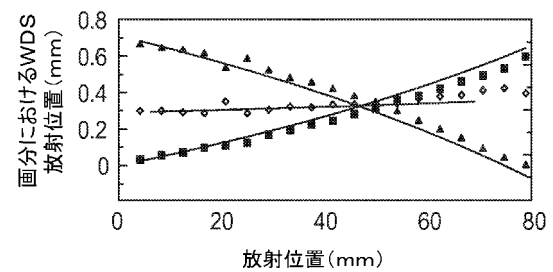


FIG. 5b

【図 5 c】

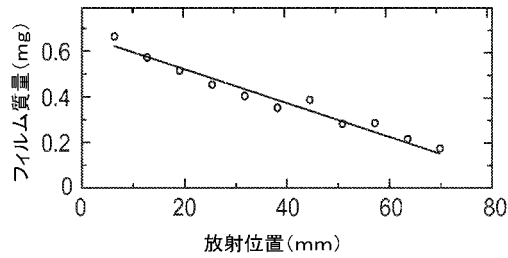


FIG. 5c

【図 6 a】

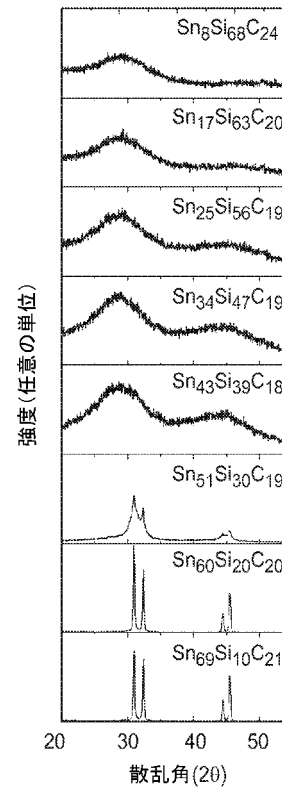


FIG. 6a

【図 6 b c】

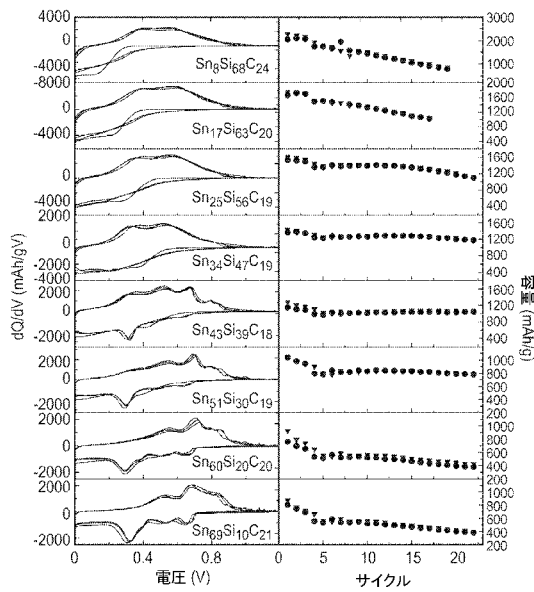


FIG. 6b

FIG. 6c

【図 7 a】

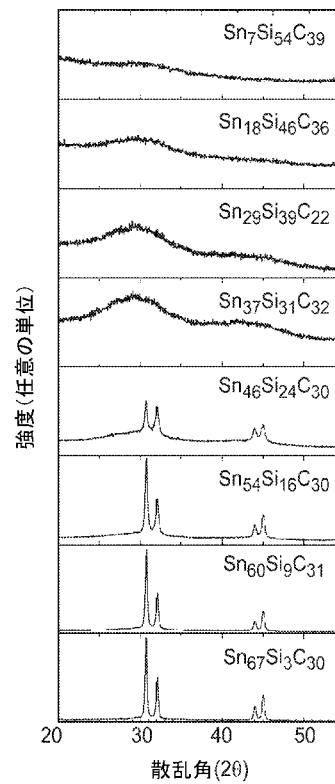
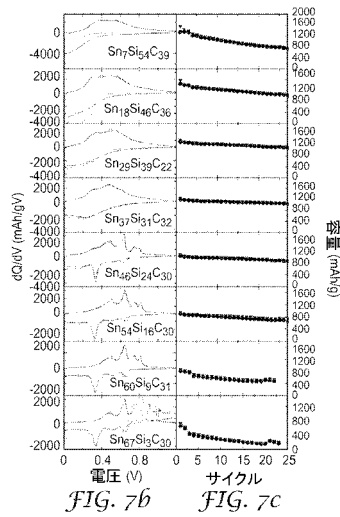


FIG. 7a

【図 7 b c】



【図 8 a】

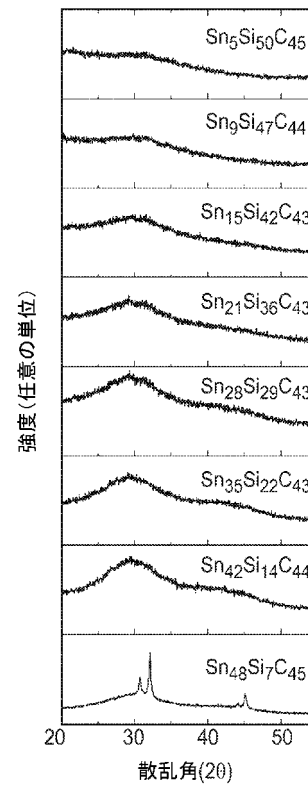
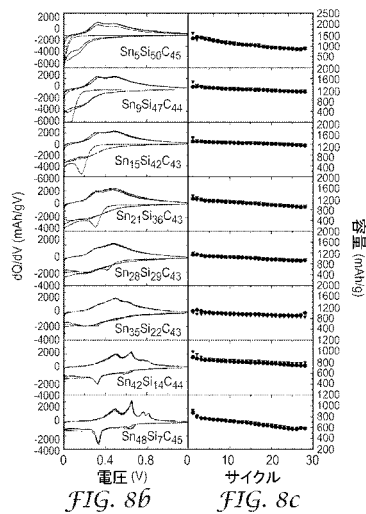


FIG. 8a

【図 8 b c】



【図 9 a】

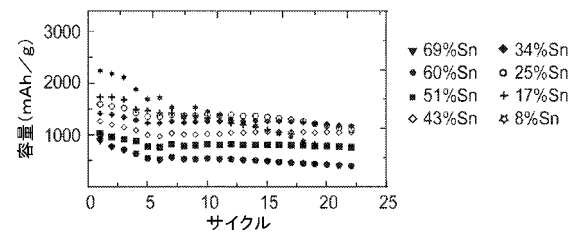
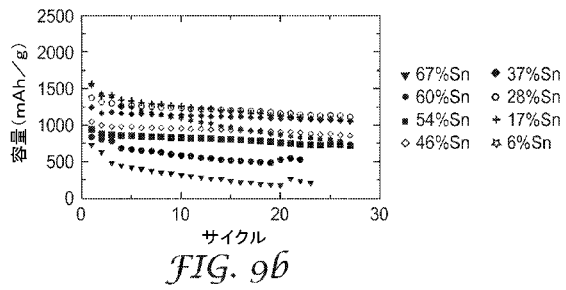
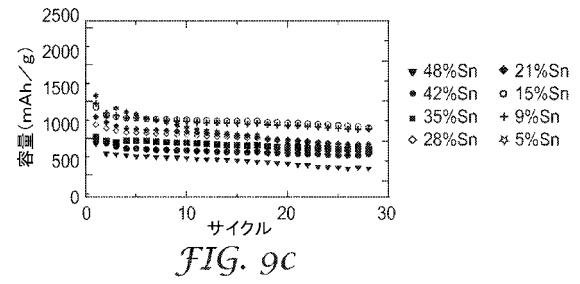


FIG. 9a

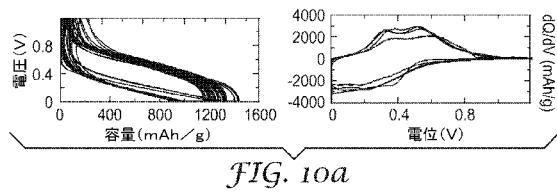
【図 9 b】



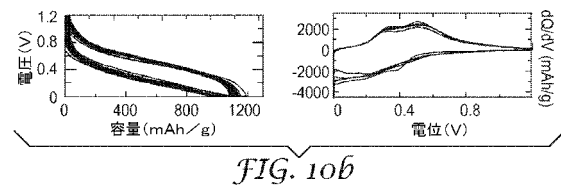
【図 9 c】



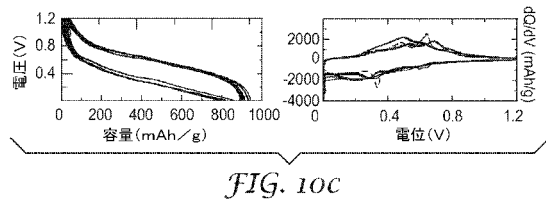
【図 10 a】



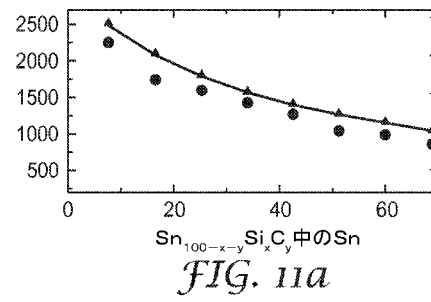
【図 10 b】



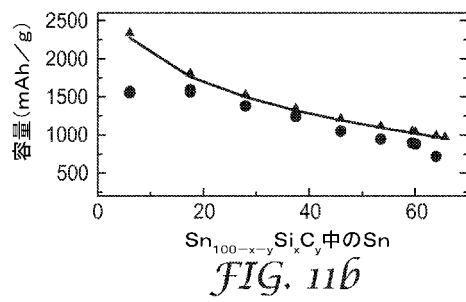
【図 10 c】



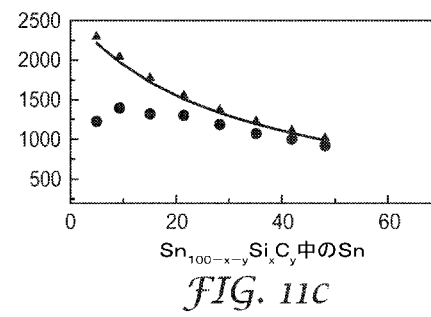
【図 11 a】



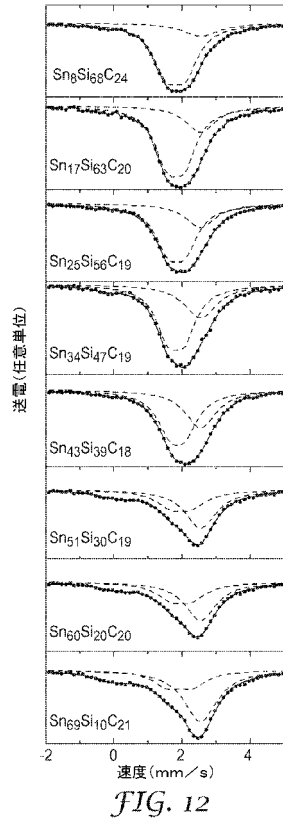
【図 11 b】



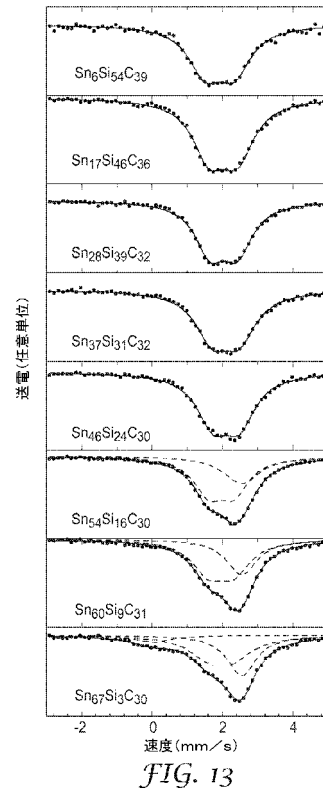
【図 11 c】



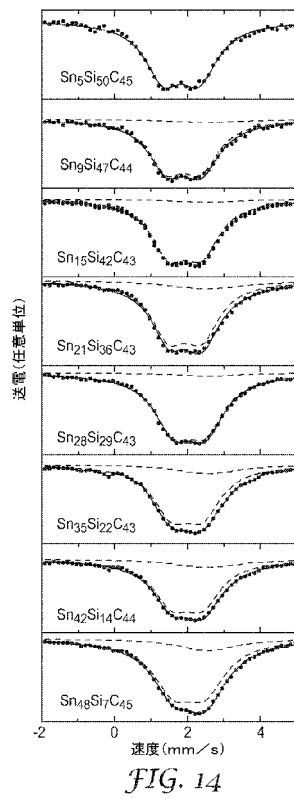
【図 1 2】



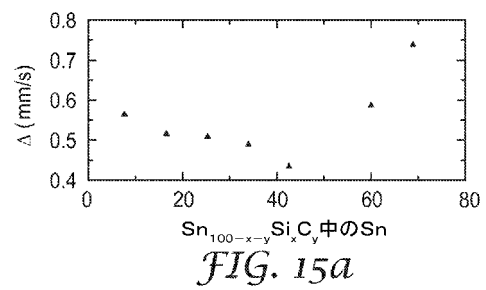
【図 1 3】



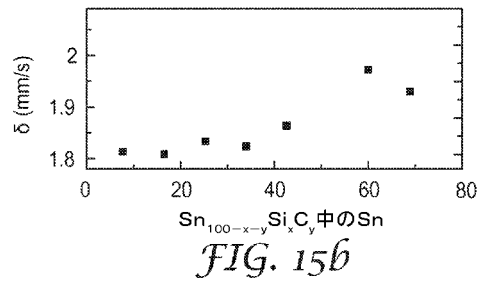
【図 1 4】



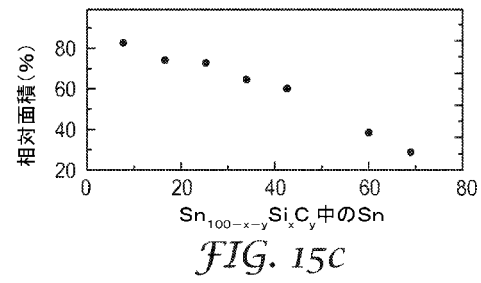
【図 1 5 a】



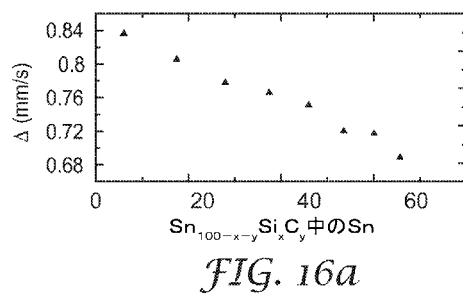
【図 15 b】



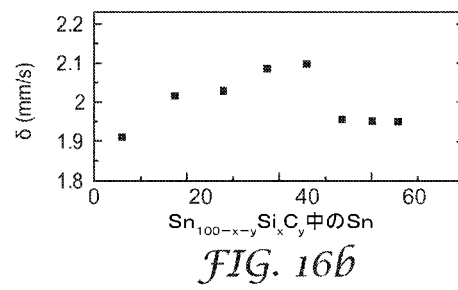
【図 15 c】



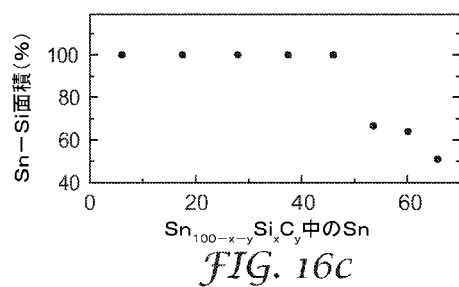
【図 16 a】



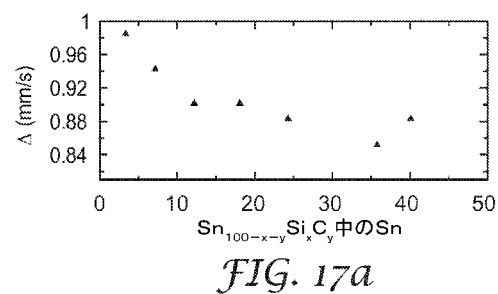
【図 16 b】



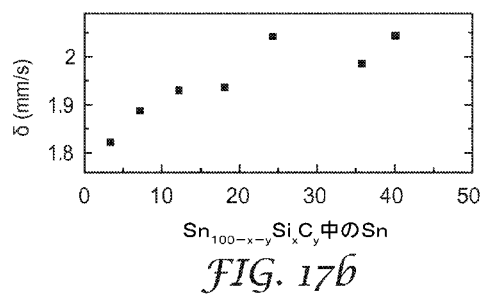
【図 16 c】



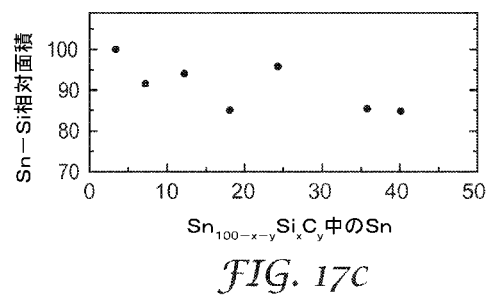
【図 17 a】



【図 17 b】



【図 17 c】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2012/059284
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/134(2010.01)i, H01M 4/1395(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i</i>		
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 4/38; C01B 31/00; H01M 4/52; H01B 1/04; H01M 4/04; C22C 30/04; B05D 1/18; H01M 4/58; H01M 10/26		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: anode, negative, electrode, Si Sn C, silicon, tin, carbon, lithium		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010-0119942 A1 (KUMAR, SUJEET) 13 May 2010 See abstract; paragraphs [0034], [0062], [0069]–[0073], [0076]–[0080], [0084]–[0085]; and claims 1–16.	1–19
X	US 2007-0148544 A1 (LE, DINH BA) 28 June 2007 See abstract; paragraphs [0004]–[0005], [0012]–[0013]; and claims 1–26.	1–19
X	US 2009-0305131 A1 (KUMAR, SUJEET et al.) 10 December 2009 See abstract; paragraphs [0005], [0009]–[0010], [0039]; and claims 1, 5, 17, 21, 23–25.	1–19
A	US 2007-0020521 A1 (OBROVAC, MARK N. et al.) 25 January 2007 See abstract; paragraphs [0006]–[0009]; and claims 1–14, 17–20, 22.	1–19
A	US 2010-0136225 A1 (LAL, ARCHIT et al.) 3 June 2010 See abstract; and paragraphs [0027]–[0028].	1–19
☐ 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 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 14 FEBRUARY 2013 (14.02.2013)		Date of mailing of the international search report 15 FEBRUARY 2013 (15.02.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer LEE, Dong Wook Telephone No. 82-42-481-8163 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2012/059284

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010-0119942 A1	13.05.2010	US 2009-0305131 A1 US 8277974 B2 WO 2009-131700 A2 WO 2009-131700 A3	10.12.2009 02.10.2012 29.10.2009 21.01.2010
US 2007-0148544 A1	28.06.2007	CN 101341612 A CN 101341612 B EP 1974408 A2 EP 1974408 A4 KR 10-2008-0081283 A US 2011-0117449 A1 US 7906238 B2 US 8071238 B2	07.01.2009 08.02.2012 01.10.2008 20.01.2010 09.09.2008 19.05.2011 15.03.2011 06.12.2011
US 2009-0305131 A1	10.12.2009	US 2010-0119942 A1 US 8277974 B2	13.05.2010 02.10.2012
US 2007-0020521 A1	25.01.2007	CN 101233633 A CN 101233633 B CN 101233633 C0 EP 1908140 A1 KR 10-2008-0031323 A US 7851085 B2 WO 2007-014015 A1	30.07.2008 03.08.2011 30.07.2008 09.04.2008 08.04.2008 14.12.2010 01.02.2007
US 2010-0136225 A1	03.06.2010	CN 102223972 A EP 2349614 A1 JP 2012-507114 A KR 10-2011-0081301 A WO 2010-047828 A1	19.10.2011 03.08.2011 22.03.2012 13.07.2011 29.04.2010

フロントページの続き

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

(72)発明者 レ, ディン バ

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427,
スリーエム センター

(72)発明者 ダン, ジェフリー アール.

カナダ, ノバ スコシア ビー3エイチ 4アール2, ハリファックス, ポスト オフィス
ボックス 15000, オックスフォード ストリート 1459

(72)発明者 ダンラップ, リチャード エー.

カナダ, ノバ スコシア ビー3エイチ 4アール2, ハリファックス, ポスト オフィス
ボックス 15000, オックスフォード ストリート 1459

(72)発明者 アルーマグラビ, マフディー アブドゥル ファタ

カナダ, ノバ スコシア ビー3エイチ 4アール2, ハリファックス, ポスト オフィス
ボックス 15000, オックスフォード ストリート 1459

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA16 CB11 DA11 EA11 EA22 GA02 GA10 HA02