

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7629398号
(P7629398)

(45)発行日 令和7年2月13日(2025.2.13)

(24)登録日 令和7年2月4日(2025.2.4)

(51)国際特許分類		F I		
C 0 1 B	33/18 (2006.01)	C 0 1 B	33/18	Z
H 0 1 M	4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z
H 0 1 M	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	C
H 0 1 M	10/0566(2010.01)	H 0 1 M	10/0566	
H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052	
請求項の数 20 (全19頁) 最終頁に続く				
(21)出願番号	特願2021-519561(P2021-519561)	(73)特許権者	594066006	
(86)(22)出願日	令和1年10月11日(2019.10.11)		アルベマール コーポレーション	
(65)公表番号	特表2022-511608(P2022-511608 A)		アメリカ合衆国 2 8 2 0 9 ノースカロライナ州, シャーロット, コンgress ストリート 4 2 5 0, スイート 9 0 0	
(43)公表日	令和4年2月1日(2022.2.1)	(74)代理人	110000741	
(86)国際出願番号	PCT/US2019/055980		弁理士法人小田島特許事務所	
(87)国際公開番号	WO2020/077296	(72)発明者	ツァン, インツィー	
(87)国際公開日	令和2年4月16日(2020.4.16)		アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 2 8 2 1 4 シャーロット・スターヒルレーン 4 9 2 7	
審査請求日	令和4年10月11日(2022.10.11)	(72)発明者	タァン・ジョン	
(31)優先権主張番号	62/744,832		アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 2 8 2 1 4 シャーロット・スターヒルレーン 4 9 2 7	
(32)優先日	平成30年10月12日(2018.10.12)			最終頁に続く
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)			
前置審査				

(54)【発明の名称】 ケイ素とリチウムとを含有する粒子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素と1種以上のケイ酸リチウムとからなるコーティングを有するコーティングされたケイ素含有粒子を含有する組成物であって、前記コーティングされたケイ素含有粒子が前記コーティングされたケイ素含有粒子の総重量に対して0.44重量%~10重量%の炭素含有量及び1重量%~15重量%のリチウム含有量を有する、前記組成物。

【請求項 2】

リチウム及び炭素が、重量基準で2:1~50:1のリチウム:炭素の比である、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

請求項1~2のいずれか1項に記載の組成物を含む活物質を有するアノード。

【請求項 4】

請求項1~2のいずれか1項に記載の組成物を含む活物質を有するアノード、カソード、セパレータ、及び電解質溶液を含む二次電池。

【請求項 5】

a)ケイ素含有粒子と、液体媒体、炭素前駆体、及びリチウム前駆体を含む前駆体混合物とを一緒にして混合することで湿潤混合物を形成すること、並びに

b) 前記湿潤混合物の少なくとも一部を加熱して前記ケイ素含有粒子上にコーティングを形成することであって、ここで前記加熱が500以上の温度で行われ、を含む、ケイ素含有粒子上への炭素と1種以上のケイ酸リチウムとからなるコーティングの形成方法であって、前記コーティングの形成後にコーティングされたケイ素含有粒子が得られ、前記コーティングされたケイ素含有粒子が、前記コーティングされたケイ素含有粒子の総重量に対して0.44重量%～10重量%の炭素含有量及び1重量%～15重量%のリチウム含有量を有する、前記方法。

【請求項6】

前記湿潤混合物の加熱中に、炭素前駆体の少なくとも一部を前記湿潤混合物に供給することをさらに含む、請求項5に記載の方法。

10

【請求項7】

A) ケイ素含有粒子と、液体媒体及びリチウム前駆体を含む前駆体混合物とを一緒にして混合することで湿潤混合物を形成すること、及び

B) 炭素前駆体を前記湿潤混合物に供給しながら前記湿潤混合物の少なくとも一部を加熱して、前記ケイ素含有粒子上にコーティングを形成することであって、ここで前記加熱が500以上の温度で行われ、

を含む、ケイ素含有粒子上への炭素と1種以上のケイ酸リチウムとからなるコーティングの形成方法であって、

前記コーティングの形成後にコーティングされたケイ素含有粒子が得られ、前記コーティングされたケイ素含有粒子が、前記コーティングされたケイ素含有粒子の総重量に対して0.44重量%～10重量%の炭素含有量及び1重量%～15重量%のリチウム含有量を有する、前記方法。

20

【請求項8】

前記炭素前駆体がガス状の形態で前記湿潤混合物に供給される、請求項6または7に記載の方法。

【請求項9】

前記液体媒体が、極性溶媒または極性溶媒と無極性溶媒との混合物を含む、請求項5または7に記載の方法。

【請求項10】

前記炭素前駆体が、炭素及び水素を含み、かつ任意選択的には酸素及び/または窒素を含む有機化合物である、請求項5～8のいずれか1項に記載の方法。

30

【請求項11】

前記炭素前駆体は、0.01:1以上の炭素:ケイ素の原子比をもたらず、ケイ素酸化物粒子に対する量である、請求項5または7に記載の方法。

【請求項12】

前記リチウム前駆体が、0.0015:1以上のリチウム:炭素の原子比をもたらず、前記炭素前駆体に対する量である、請求項5～7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】

前記リチウム前駆体が、0.03:1以上のリチウム:ケイ素の原子比をもたらず、ケイ素酸化物粒子に対する量である、請求項5または7に記載の方法。

40

【請求項14】

前記炭素前駆体が前記液体媒体中で3重量%以上の濃度を有する、請求項5に記載の方法。

【請求項15】

前記リチウム前駆体が前記液体媒体中で2重量%以上の濃度を有する、請求項5または7に記載の方法。

【請求項16】

前記液体媒体が前記ケイ素含有粒子1グラムあたり0.2mL以上の量である、請求項5または7に記載の方法。

50

【請求項 17】

前記加熱が不活性雰囲気中で行われる、請求項 5 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 18】

前記炭素前駆体の溶液を前記リチウム前駆体の溶液と一緒にして前記炭素前駆体と前記リチウム前駆体とを含有する前記液体媒体を得ることをさらに含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 19】

コーティングされたケイ素含有粒子を含む活物質からのアノードの少なくとも一部を形成することをさらに含む、請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 20】

コーティングされたケイ素含有粒子を含む活物質を有するアノード；カソード；セパレータ；及び電解質溶液から二次電池を形成することをさらに含む、請求項 19 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、炭素とケイ酸リチウムとを含む層でコーティングされたケイ素及び／またはケイ素酸化物を含有する粒子に関する。

【背景技術】**【0002】**

ケイ素酸化物は、電池のエネルギー密度を改善するためのアノード（負極）活物質としてリチウムイオン電池においてしばしば使用される。リチウムイオン電池の最初のサイクルでは、活性リチウムの不可逆的な損失は、ケイ素酸化物とリチウムとの副反応によってケイ酸リチウムが形成することに起因すると考えられている。これは、カソード及び電解質からの一部のリチウムの不可逆的損失である。

【0003】

充放電に寄与しないリチウム化合物を形成する不可逆反応を抑制し、初期充放電効率を改善するために、ケイ素酸化物中にケイ酸リチウムを形成するケイ素酸化物のリチウムドーピングが検討されてきた。ケイ素酸化物をリチウムドーピングするための公知の方法は、通常は 2 つの工程を含み、また多くの場合不活性雰囲気を必要とする。

【発明の概要】**【0004】**

本発明は、炭素とケイ酸リチウムとを含むコーティングを有するケイ素含有粒子を提供し、このケイ素含有粒子は、通常、ケイ素粒子及び／または 1 種以上のケイ素酸化物を含む粒子、またはケイ素粒子と 1 種以上のケイ素酸化物を含む粒子との混合物である。1 種以上のケイ素酸化物を含む粒子は、多くの場合ある程度の単体ケイ素を含み；ケイ素粒子は、多くの場合少量の 1 種以上のケイ素酸化物を含む。有利なことには、コーティングは 1 つの工程で粒子上に形成することができ、コーティングは実質的に均一であると考えられる。

【0005】

本発明の実施形態は、コーティングが炭素と 1 種以上のケイ酸リチウムとからなる、コーティングされたケイ素含有粒子を含む組成物である。コーティングされたケイ素含有粒子は、コーティングされたケイ素含有粒子の総重量に対して約 0.10 重量%以上の炭素含有量及び約 1 重量%以上のリチウム含有量を有する。

【0006】

本発明の別の実施形態は、炭素と 1 種以上のケイ酸リチウムとからなるコーティングをその上に有する、ケイ素含有粒子を含む組成物の形成方法である。コーティングされたケイ素含有粒子は、コーティングされたケイ素含有粒子の総重量に対して、約 0.10 重量%以上の炭素含有量及び約 1 重量%以上のリチウム含有量を有する。この方法は、ケイ素含有粒子と、液体媒体、炭素前駆体、及びリチウム前駆体を含む前駆体混合物とを一緒に

10

20

30

40

50

して混合して湿潤混合物を形成し、湿潤混合物の少なくとも一部を加熱してケイ素含有粒子上にコーティングを形成することを含む。

【 0 0 0 7 】

本発明のこれら及びその他の実施形態及び特徴は、以下の説明、図面、及び添付の特許請求の範囲からさらに明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 8 】

【図 1】実施例 1 の通りに調製したコーティングされたケイ素含有粒子の粉末 X R D パターンである。

【図 2】実施例 2 の通りに調製したコーティングされたケイ素含有粒子の粉末 X R D パターンである。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 9 】

本明細書全体で使用される「層」という単語は、「コーティング」という単語と同じ意味を有する。ケイ素含有粒子に関して使用される「層」及び「コーティング」というそれぞれの用語は、そのような粒子の表面の少なくとも一部、好ましくはそのような粒子の表面の実質的に全てまたは全てが、「層」または「コーティング」によって覆われているかこれらと接触していることを示す。同様に、ケイ素含有粒子に関する「コーティングされた」という用語は、粒子の表面の少なくとも一部、好ましくは粒子の表面の実質的に全てまたは全てが、粒子を「コーティングしている」ものとされる物質で覆われているかこれと接触していることを示す。また、「コーティングされた粒子」という語句は、本明細書全体を通して「コーティングされたケイ素含有粒子」という語句と互換的に使用される。

20

【 0 0 1 0 】

本発明の組成物は、シェルが炭素とケイ酸リチウムとを含有するコーティングまたは層であり、通常非結晶性であるケイ素及び／またはケイ素酸化物がコアであるコア - シェル構造を有すると考えられる。コアのケイ素及び／またはケイ素酸化物は、それぞれバルクケイ素またはバルクケイ素酸化物と呼ばれる場合がある。

【 0 0 1 1 】

「ケイ素酸化物粒子」という語句は、本明細書全体を通して「１種以上のケイ素酸化物の粒子」という語句と互換的に使用される。

30

【 0 0 1 2 】

本発明の組成物は、通常約 0 . 0 0 5 ミクロン以上、好ましくは約 0 . 0 5 ミクロン以上の平均粒子サイズを有するコーティングされたケイ素含有粒子である。通常、コーティングされた粒子は約 0 . 0 5 ミクロン～約 2 5 ミクロンの平均粒子サイズを有し；好ましくは、平均粒子サイズは約 0 . 1 ミクロン～約 2 0 ミクロン、より好ましくは約 0 . 1 ミクロン～約 1 5 ミクロン、さらに好ましくは約 1 ミクロン～約 1 5 ミクロンである。

【 0 0 1 3 】

コーティングされた粒子はケイ素含有粒子であり、この粒子は、ケイ素及び／または１種以上のケイ素酸化物からなる。粒子がケイ素からなる場合、粒子は、典型的には、不純物を無視して約 9 5 % 以上のケイ素、好ましくは約 9 9 % 以上のケイ素を含む。ケイ素粒子はしばしば少量の１種以上のケイ素酸化物を含むため、ここでの不純物はケイ素と酸素以外の元素として定義される。

40

【 0 0 1 4 】

コーティングされた粒子が１種以上のケイ素酸化物からなる場合、コーティングされた粒子中のケイ素酸化物は、一般式 SiO_x のものであり、 x は約 0 . 7 5 ～約 2 . 0 であり；好ましくは、 x は約 0 . 9 ～約 1 . 8、より好ましくは約 0 . 9 ～約 1 . 5 である。ケイ素酸化物は、 SiO 及び／または SiO_2 を含むことができる。好ましくは、ケイ素酸化物は SiO を含み；より好ましくは、ケイ素酸化物は SiO である。ケイ素酸化物粒子は、典型的には、不純物を無視して約 9 5 % 以上のケイ素酸化物、好ましくは約 9 9 % 以上のケイ素酸化物を含む。ここでの不純物はケイ素と酸素以外の元素として定義される

50

。1種以上のケイ素酸化物を含む粒子は、多くの場合ある程度の単体ケイ素を含む。

【0015】

コーティングされたケイ素含有粒子のコーティングは、ケイ酸リチウムと炭素とからなる。コーティングされた粒子の炭素含有量は、コーティングされた粒子の総重量に対して約0.10重量%以上、好ましくは約0.10重量%～約10.0重量%の範囲、より好ましくは約0.10重量%～約8.0重量%の範囲、さらに好ましくは約0.10重量%～約5重量%である。コーティングの中では、炭素は通常非結晶性である。

【0016】

コーティングされた粒子の中では、リチウムは、通常ケイ酸リチウムの形態である。コーティング中のケイ酸リチウムは式 $Li_aSi_bO_c$ で表すことができ、aは約2～約8であり、bは約1～約3であり、cは約3～約7である。典型的には、形成されるケイ酸リチウムは、 Li_2SiO_3 、 $Li_2Si_2O_5$ 、 Li_4SiO_4 、 Li_8SiO_6 、 $Li_6Si_2O_7$ 、 $Li_2Si_3O_7$ 、またはこれらの混合物である。いくつかの実施形態では、ケイ酸リチウムは、 Li_2SiO_3 、 $Li_2Si_2O_5$ 、またはこれらの混合物である。

10

【0017】

コーティング中のケイ酸リチウムは、通常ある程度の結晶化度を有し、このため特定のケイ酸リチウムをX線粉末回折(XRD)によって調べることができ、これは、典型的には(111)面のこれらの特徴的なピークによって同定される。例えば、 Li_2SiO_3 は、 Li_2SiO_3 の(111)面に対応する $2\theta = 27^\circ$ のピークによって同定される。 $Li_2Si_2O_5$ は、 $Li_2Si_2O_5$ の(111)面に対応する $2\theta = 24.7^\circ$ のピークによって同定される。 Li_4SiO_4 は、 Li_4SiO_4 の(111)面に対応する $2\theta = 28.3^\circ$ のピークによって同定される。

20

【0018】

コーティングされた粒子中のケイ酸リチウムの量は、コーティングされた粒子のリチウム含有量が、コーティングされた粒子の総重量に対して約1重量%以上になるような量である。典型的には、リチウム含有量は、コーティングされた粒子の総重量に対して約1重量%～約15重量%、好ましくは約1重量%～約12.5重量%、より好ましくは約1重量%～約10重量%、さらに好ましくは約1.5重量%～約8重量%、またさらに好ましくは約1.5重量%～約5重量%である。

30

【0019】

コーティングされた粒子において、リチウム対炭素の相対量は、典型的には重量基準で約2:1～約50:1、好ましくは重量基準で約3:1～約35:1、より好ましくは重量基準で約3:1～約25:1、さらに好ましくは重量基準で約3:1～約16:1である。

【0020】

本発明の方法において、液体媒体、炭素前駆体、及びリチウム前駆体を含有する前駆体混合物は、ケイ素含有粒子と一緒にして混合されることで湿潤混合物を形成し、この湿潤混合物は加熱されてケイ素含有粒子上にコーティングを形成する。

【0021】

ケイ素含有粒子は、ケイ素または1種以上のケイ素酸化物のいずれかから構成される。ケイ素含有粒子の平均粒子サイズ及びその優先傾向は、コーティングされた粒子について上で説明した通りである。

40

【0022】

通常、ケイ素からなるケイ素含有粒子は、粒子表面のケイ素原子と空気からの酸素との反応によるケイ素酸化物からなる表面を有する。ケイ素含有粒子がケイ素からなる場合には、ケイ素粒子は、典型的には、不純物を無視して約95%以上のケイ素、好ましくは約99%以上のケイ素を含む。ケイ素粒子はしばしば少量の1種以上のケイ素酸化物を含むため、ここでの不純物はケイ素と酸素以外の元素として定義される。

【0023】

50

ケイ素含有粒子が1種以上のケイ素酸化物からなる場合、ケイ素酸化物は一般式 SiO_x のものであり、 x は約 0.75 ~ 約 2.0 であり；好ましくは、 x は約 0.9 ~ 約 1.8、より好ましくは約 0.9 ~ 約 1.5 である。ケイ素酸化物は、 SiO 及び / または SiO_2 を含むことができる。好ましくは、ケイ素酸化物は SiO を含み；より好ましくはケイ素酸化物は SiO である。異なるケイ素酸化物の混合物を使用することができ；混合物は、別々の粒子内の異なるケイ素酸化物から構成されていてもよく、あるいは同じ粒子内に異なるケイ素酸化物が存在する粒子であってもよい。ケイ素酸化物粒子は、典型的には、不純物を無視して約 95% 以上のケイ素酸化物、好ましくは約 99% 以上のケイ素酸化物を含む。ここでの不純物はケイ素と酸素以外の元素として定義される。

【0024】

10

本発明の実施においては、ケイ素粒子と1種以上のケイ素酸化物からなる粒子との混合物を使用することができる。

【0025】

本発明の実施においては、ケイ素含有粒子は、通常約 95% 以上、好ましくは約 98% 以上、より好ましくは約 99% 以上の純度を有する。

【0026】

本発明の実施においては、ケイ素含有粒子は、表面処理（例えば界面活性剤または炭化による処理）を受けたケイ素含有粒子であってもよい。同様に、ケイ素含有粒子は、酸化されたケイ素含有粒子であってもよい。

【0027】

20

炭素と1種以上のケイ酸リチウムとからなるコーティングをその上に有するケイ素含有粒子を含む組成物を形成するための本発明の方法であって、コーティングされたケイ素含有粒子がコーティングされたケイ素含有粒子の総重量に対して約 0.10 重量% 以上の炭素含有量と約 1 重量% 以上のリチウム含有量とを有する本発明の方法のいくつかでは、方法は、a) ケイ素含有粒子と、液体媒体、炭素前駆体、及びリチウム前駆体を含む前駆体混合物とを一緒にして混合することで湿潤混合物を形成すること、並びに b) 湿潤混合物の少なくとも一部を加熱してケイ素含有粒子上にコーティングを形成すること、を含む。

【0028】

本発明の実施において、リチウム前駆体は、多くの場合リチウム化合物、典型的には無機リチウム塩または有機リチウム塩であり；リチウム金属及びリチウム合金もリチウム前駆体として使用することができる。ケイ素を含む塩ではないリチウム化合物をリチウム前駆体として使用することができる。任意の2種以上のリチウム化合物の混合物、または異なる種類のリチウム源からの混合物（例えばリチウム合金とリチウム化合物）をリチウム前駆体として使用することができる。

30

【0029】

リチウム金属及び / またはリチウム合金（例えばケイ素、マグネシウム、またはアルミニウムを含む）は、単独で、または1種以上の複数の有機及び / または無機リチウム塩と組み合わせて、リチウム前駆体として使用することができる。リチウム金属及び / またはリチウム合金が使用される場合、水と酸素を排除した不活性雰囲気は通常必要とされる；リチウム金属及び少なくとも一部のリチウム合金は窒素と反応することが知られていることから、不活性雰囲気は好ましくはアルゴンである。また、リチウム金属及び / またはリチウム合金が使用される場合、溶媒（複数可）、炭素前駆体化合物、及び任意のリチウム化合物は、リチウム金属及び / またはリチウム合金と穏やかに反応するか、好ましくはこれらに対して非反応性であるものである。

40

【0030】

任意の2種以上のリチウム塩の混合物をリチウム前駆体として使用することができ；2種以上のリチウム塩が使用される場合、混合物は、1種以上の無機リチウム塩及び / または1種以上の有機リチウム塩を含むことができる。適切な無機リチウム塩としては、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩素酸リチウム、炭酸リチウム、重炭酸リチウム、亜硝酸リチウム、硝酸リチウム、硫化リチウム、亜硫酸リチウム、硫酸リチウム、

50

亜リン酸リチウム、リン酸リチウム、及び水酸化リチウムが挙げられる。これらの塩の水和物形態、例えば水酸化リチウム－水和物を使用することができる。適切な有機リチウム塩としては、酢酸リチウム、アセチル酢酸リチウム、安息香酸リチウム、クエン酸リチウム、ギ酸リチウム、シュウ酸リチウム、サリチル酸リチウム、酒石酸リチウム、及びリチウム含有ポリマーが挙げられる。水酸化リチウムが好ましい無機リチウム塩である。リチウム前駆体が有機リチウム塩及び／またはリチウム含有ポリマーを含む場合、リチウム化合物中の炭素の一部は、ケイ素含有粒子上のコーティングの一部になる可能性がある。

【0031】

本発明の実施においては、炭素を含む様々な化合物を炭素前駆体として使用することができる。炭素前駆体は、前駆体混合物に溶解、懸濁、分散、スラリー化、または乳化することができる；好ましくは、炭素前駆体は、前駆体混合物に溶解またはスラリー化され、より好ましくは溶解される。2種以上の炭素化合物の混合物を炭素前駆体として使用することができる。炭素前駆体として使用できる化合物は、炭化水素（炭素と水素のみを含む）、または例えば酸素及び／または窒素などの1つ以上のヘテロ原子を含む有機化合物とすることができる。炭素を含む好ましい化合物は、水素に対してより多い量の炭素を有するものであり、そのため芳香族化合物が好ましく；またポリオレフィンやヘテロ原子含有ポリマーなどのポリマーも好ましい。いくつかの実施形態では、炭素を含む好ましい化合物は、リチウム前駆体の中に存在する溶媒と同じ溶媒の中に溶解、懸濁、分散、スラリー化、または乳化される。より好ましくは、炭素を含む化合物は、リチウム前駆体の中に存在する溶媒と同じ溶媒の中に溶解またはスラリー化される。

【0032】

本発明の実施において適切な炭素を含む化合物としては、ペンタン、ヘキサン、2-メチルヘキサン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、4-メチルヘプタン、オクタン、シクロオクタン、ノナン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アミルベンゼン、メチルエチルベンゼン、ジエチルベンゼン、メシチレン、1,2,4-トリエチルベンゼン、1,3,5-トリエチルベンゼン、アミルベンゼン、テトラヒドロナフタレン、精製重油、ピッチ、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、ポリフマル酸、ポリクロトン酸、ポリ（ペンテン）酸、ポリメタクリル酸、ポリジメタクリル酸、ポリ（アリルアルコール）、ポリ（n-プロピル）アクリレート、ポリ（ヒドロキシメチル）アクリレート、ポリ（2-ヒドロキシエチル）アクリレート、ポリ（2-カルボキシエチル）アクリレート、ポリ（3-エトキシ-3-オキソプロピル）アクリレート、ポリ（メチルカルバミルエチル）アクリレート、ポリ（2-ヒドロキシエチル）メタクリレート、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリ（N-イソプロピル）アクリルアミド、ポリビニルアセトアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニル-N-メチルアセトアミド、ポリ（N-ヒドロキシメチル）アクリルアミド、ポリ（N-ヒドロキシエチル）アクリルアミド、ポリ（N-メトキシメチル）アクリルアミド、ポリ（N-エトキシメチル）アクリルアミド、ポリアクリロニトリル、スクロース、及びセルロースや多糖類などの天然高分子が挙げられる。ポリアクリル酸及びポリアクリロニトリルは、水などの極性溶媒に可溶性であることから、炭素を含む好ましい化合物である。

【0033】

ケイ素酸化物粒子に対するリチウム前駆体の量は、リチウム：ケイ素の原子比が好ましくは約0.03：1以上、または約0.03：1～約1：1の範囲、より好ましくは約0.03：1～約0.5：1、より好ましくは約0.03：1～約0.4：1の範囲になるような量である。

【0034】

ケイ素酸化物粒子に対する炭素前駆体の量は、炭素：ケイ素の原子比が約0.01：1以上、好ましくは約0.015：1以上、または約0.01：1～約4：1の範囲、好ましくは約0.02：1～約3：1の範囲、より好ましくは約0.02：1～約0.2：1になるような量である。これらの量は、コーティングされた粒子の炭素収率が約20%で

あると仮定して選択され、ここでの炭素収率は、炭素前駆体によって供給される炭素の量に対する粒子上の炭素の量である。例えば、炭素前駆体が100グラムの炭素を供給する場合には、20%の炭素収率は20グラムの炭素である。

【0035】

炭素前駆体に対するリチウム前駆体の量は、リチウム：炭素の原子比が約0.0015：1以上、好ましくは約0.015：1以上、または約0.0015：1～約100：1の範囲、好ましくは約0.015：1～約75：1の範囲、より好ましくは約0.03：1～約50：1の範囲になるような量である。

【0036】

液体媒体は、リチウム前駆体及び炭素前駆体が液体媒体中に溶解、懸濁、分散、スラリー化、または乳化される限り、任意の様々な溶媒であってもよく、あるいは2種以上の溶媒の混合物であってもよい。好ましくは、リチウム前駆体及び炭素前駆体は、液体媒体中に溶解またはスラリー化され、より好ましくは溶解される。リチウム前駆体及び炭素前駆体は、液体媒体中で異なる状態にあってもよく；例えば、リチウム前駆体は液体媒体に溶解していてもよい一方で、炭素前駆体は液体媒体中に懸濁される。いくつかの実施形態では、リチウム前駆体は、溶解、懸濁、分散、スラリー化、または乳化されているか否かにかかわらず1種以上の溶媒中にあり、炭素前駆体は、溶解、懸濁、分散、スラリー化、または乳化されているか否かにかかわらず別の1種以上の溶媒中にあり、その溶媒（複数可）中のリチウム前駆体は、その溶媒（複数可）中の炭素前駆体と混合されて、湿潤混合物を形成する。好ましい実施形態では、リチウム前駆体は典型的には少なくともある程度のイオン特性を有することから、極性溶媒が好ましい。場合によっては、炭素前駆体は極性溶媒への溶解性が限定的な可能性があり、これは無極性溶媒に溶解して炭素前駆体溶液を形成することができ、次いでこの溶液をリチウム前駆体の溶液と混合することで、炭素前駆体とリチウム前駆体とを含有する液体媒体が得られる。炭素前駆体が無極性溶媒に溶解される場合には、無極性溶媒は、好ましくはリチウム前駆体が溶解される極性溶媒とある程度の混和性を有する。リチウム前駆体及び/または炭素前駆体が懸濁、部分的に溶解、スラリー化、乳化、または分散されている前駆体混合物では、そのような前駆体混合物から形成されるコーティングは均一性が低くなる。しかしながら、そのような前駆体混合物は、移動の容易さなどの別の利点を提供することができる。

【0037】

極性溶媒は、プロトン性であっても非プロトン性であってもよい。非プロトン性溶媒とプロトン性溶媒とを含有する混合物などの極性溶媒の混合物を使用することができる。本発明の実施に使用可能な適切な極性溶媒としては、水、アルコール、エステル、ケトン、ニトリル、及びハロゲン化炭化水素が挙げられる。適切な極性溶媒としては、水、メタノール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-メチル-1-プロパノール、シクロプロピルメタノール、シクロブタノール、シクロペンタノール、アセトニトリル、プロピオニトリル、ヘキサンニトリル、ベンゾニトリル、アセトン、メチルエチルケトン、ペンタノン、ヘキサノン、ヘプタノン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ブチルエチルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、安息香酸エチル、ジクロロメタン、ジブロモメタン、ジブロモエタン、トリクロロメタン、トリブロモメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、及びN-メチルピロリジノンが挙げられる。好ましくは、極性溶媒はプロトン性溶媒であり；より好ましくは、極性溶媒は、水、またはエタノールやイソプロピルアルコールなどのアルコールである。水は好ましい極性溶媒である。

【0038】

無極性溶媒としては、液体芳香族炭化水素及び液体脂肪族炭化水素が挙げられる。本発明の実施に適した液体炭化水素としては、ペンタン、ヘキサン、2-メチルヘキサン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、4-メチルヘプタン、オクタン、シクロオクタン、ノナン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン(類)、エチルベンゼン、メシチレン、メチルエチルベンゼン、ジエチルベンゼン、クメン、シメン、及びテトラヒドロナフタレンが挙げられる。

【0039】

液体媒体が1種以上の炭素含有溶媒を含む場合、炭素含有溶媒(複数可)中の炭素の一部は、ケイ素含有粒子上のコーティングの一部になることができる。

【0040】

通常、前駆体混合物及びケイ素含有粒子から形成される(湿潤)混合物中の液体媒体の量は、ペーストまたはペースト状混合物を形成するのに十分な量である。液体媒体の量がペーストまたはペースト状混合物を形成するのに十分な量より多い場合、混合物及びそれから形成されるコーティングは、より不均一になる可能性がある。液体媒体の量がペーストまたはペースト状混合物を形成するのに十分な量より多い場合、過剰な液体媒体を除去することができる。前駆体混合物からの液体媒体が、前駆体混合物とケイ素含有粒子とを混合した後にペーストを形成するのに十分でない場合には、より多くの溶媒添加することができる。

【0041】

ケイ素含有粒子を濡らすために必要とされる液体媒体の量は、液体媒体の粘度及びケイ素含有粒子の粒子サイズに応じて変化する。液体媒体は、好ましくは、1種以上のケイ素酸化物の粒子1グラムあたり約0.2 mL以上の量である。範囲に関して、液体媒体は、好ましくはケイ素含有粒子1グラムあたり約0.2 mL~約2 mL、より好ましくはケイ素含有粒子1グラムあたり約0.3 mL~約1 mL、さらに好ましくはケイ素含有粒子1グラムあたり約0.4 mL~約1 mL、さらに好ましくはケイ素含有粒子1グラムあたり約0.4 mL~約0.75 mLである。

【0042】

液体媒体中のリチウム前駆体の濃度は、任意の都合のよい濃度にすることができ;好ましくは、濃度は、リチウム前駆体が液体媒体中にスラリー化または溶解されるように、より好ましくは溶解されるように選択される。非常に低い濃度、例えば約1重量%未満は、コーティングの一部になるリチウムが少なくなるため望ましくない。液体媒体中のリチウム前駆体の典型的な濃度は、約2重量%以上、または約2重量%~約50重量%、好ましくは約2重量%~約35重量%の範囲である。

【0043】

液体媒体中の炭素前駆体の濃度は、任意の都合の良い濃度にすることができ;好ましくは、濃度は、炭素前駆体が液体媒体中にスラリー化または溶解されるように、より好ましくは溶解されるように選択される。非常に低い濃度、例えば約1重量%未満は、コーティングの一部になる炭素が少なくなるため望ましくない。オリゴマー及びポリマーについては、液体媒体中の炭素前駆体の典型的な濃度は、約3重量%以上、または約3重量%~約20重量%、好ましくは約3重量%~約15重量%、より好ましくは約3重量%~約12重量%、さらに好ましくは約3重量%~約10重量%の範囲である。溶液の粘度は、液体媒体中の炭素前駆体の濃度よりも、優れた炭素含有コーティングを得るためのよりよい変数であることが見出された。オリゴマー及びポリマーの濃度は、望ましい粘度の溶液を提供する。炭素前駆体がオリゴマーまたはポリマーでない場合には、液体媒体中の炭素前駆体の濃度は、通常、同様の粘度を実現するためにはオリゴマー及びポリマーよりもはるかに高い。リチウム前駆体と炭素前駆体とを含有する液体媒体の好ましい粘度は、8重量%の水酸化リチウムと12重量%のポリ(アクリル酸)とを含有する液体媒体の粘度にほぼ等しい。

【0044】

一緒にして混合する工程では、前駆体混合物は、多くの場合ケイ素含有粒子に添加され

10

20

30

40

50

る。両方を同時に容器に入れたり、ケイ素含有粒子を前駆体混合物に添加したりするなどの、ケイ素含有粒子と前駆体混合物とを一緒に合わせる他の方法が使用されてもよい。

【0045】

混合のために、ケイ素含有粒子と前駆体混合物は、ケイ素含有粒子が濡れるまで一緒に混合され、湿潤混合物を形成する。好ましい実施形態では、湿潤混合物はペースト状の稠度を有する。混合は、マグネチックスターラー、オーバーヘッドスターラー、またはシェーカーなどの任意の都合のよい手段によって行うことができる。混合工程は、典型的には実験室スケールで数分の継続時間である。

【0046】

加熱工程では、湿潤混合物は、通常、実験室スケールで約1～約6時間、所望の温度（複数可）に保たれる。一部の試薬の組み合わせではより短い加熱時間で十分な場合があり、別の試薬の組み合わせではより長い加熱時間が必要な場合がある。

10

【0047】

加熱工程の温度は、通常約500℃以上；より好ましくは約600℃以上；さらに好ましくは約700℃以上；またさらに好ましくは約800℃以上である。範囲に関し、加熱工程の温度は、約500℃～約1100℃の範囲、好ましくは約550℃～約1100℃の範囲、より好ましくは約600℃～約1000℃、さらに好ましくは約600℃～約950℃の範囲である。これらの条件下では、炭化ケイ素は形成されない。

【0048】

混合物中のリチウム化合物の量及び加熱工程中の温度は、ケイ酸リチウムの形成に影響を与えることが観察された。

20

【0049】

本発明の利点の1つは、加熱工程を通常不活性雰囲気下で行う必要がないことである。しかしながら、不活性雰囲気下で加熱工程を行うことが好ましい。不活性雰囲気は、静的なものであっても不活性ガス（複数可）の流れであってもよい。本明細書を通して使用される「不活性雰囲気」は、本質的に酸素を含まない気体または気体混合物を指し、偶発的な量の酸素が不活性雰囲気中に存在していてもよい。本発明の実施においては、リチウム金属及び／またはリチウム合金が使用されない限り、不活性雰囲気中に水が存在することができる。不活性雰囲気は、通常はアルゴン、窒素、ヘリウムであり；2種以上の不活性ガスの混合物が使用されてもよく；窒素及びアルゴンが好ましい。リチウム前駆体がリチウム金属及び／または1種以上のリチウム合金を含む場合には、不活性ガスは好ましくはアルゴンである。

30

【0050】

本発明のいくつかの方法では、炭素前駆体の一部は、湿潤混合物の一部のものの代わりに、好ましくは湿潤混合物の加熱中に、湿潤混合物に供給することによって入れることができる。炭素前駆体のこの部分は、好ましくは、液体または気体の形態、より好ましくは気体の形態で湿潤混合物に供給される。炭素前駆体の気体形態は、周囲条件で気相の炭素前駆体とすることができる、及び／または気体状の炭素前駆体は、加熱することによって及び／または炭素前駆体の表面に不活性ガスを通過させることによって得ることができる。

【0051】

40

炭素と1種以上のケイ酸リチウムとからなるコーティングを上にも有するケイ素含有粒子を含む組成物を形成するための本発明の別の方法は、A)ケイ素含有粒子と、液体媒体及びリチウム前駆体を含む前駆体混合物とを一緒にして混合することで湿潤混合物を形成すること、及びB)炭素前駆体を湿潤混合物に供給しながら湿潤混合物の少なくとも一部を加熱して、ケイ素含有粒子上にコーティングを形成すること、を含む。コーティングされたケイ素含有粒子は、コーティングされたケイ素含有粒子の総重量に対して、約0.10重量%以上の炭素含有量及び約1重量%以上のリチウム含有量を有する。これらの方法において、ケイ素含有粒子、液体媒体、リチウム前駆体、炭素前駆体、これらの物質の相対量、加熱条件、及びこれら全ての優先傾向は、上で説明した通りである。

【0052】

50

炭素前駆体が、湿潤混合物に供給することによって導入される本発明のこれらの方法では、炭素前駆体は、好ましくは、液体または気体の形態、より好ましくは気体の形態で湿潤混合物に供給される。炭素前駆体の気体形態は、周囲条件で気相の炭素前駆体とすることができる、及び／または気体状の炭素前駆体は、加熱することによって及び／または炭素前駆体の表面に不活性ガスを通過させることによって得ることができる。

【0053】

炭素前駆体を湿潤混合物に供給することによって導入される本発明の方法では、炭素前駆体の少なくとも一部は好ましくは気相である。これらの実施形態では、炭素前駆体の少なくとも一部は気相化合物とすることができる。適切な気相の炭素前駆体としては、二酸化炭素、エチレン、アセチレン、プロピレン、エタン、プロパン、シクロプロパン、メチルシクロプロパン、ブタン、シクロブタン、及びジメチルエーテルが挙げられる。

10

【0054】

任意選択的には、本発明の方法の加熱工程の後、及び好ましくは冷却後、未反応のリチウム前駆体及び／または未反応の炭素前駆体を除去するために、並びに望ましくない副生成物を除去するために、コーティングされた粒子を1種以上の溶媒と接触させることができる及び／または1種以上の溶媒を用いて洗浄することができる。接触及び／または洗浄のための溶媒は、プロセス中に液体媒体を形成した溶媒と同じであっても異なってもよい。

【0055】

本発明の方法で形成されたコーティングされたケイ素含有粒子は、コーティングされた粒子の総重量に対して約0.10重量%以上の炭素含有量及び約1重量%以上のリチウム含有量を有する。平均粒子サイズ、炭素含有量、リチウム含有量、ケイ酸リチウム、及び炭素に対するリチウムの相対量、並びにこれらの優先傾向は、本発明の組成物について上で説明した通りである。

20

【0056】

本発明のコーティングされたケイ素含有粒子は、アノード（負極）活物質として使用することができる。いくつかの実施形態では、コーティングされたケイ素含有粒子は、場合によってはコーティングされたケイ素含有粒子を含むスラリーの形態で、集電体上にコーティングされる。コーティングされた集電体の少なくとも一部は、アノードの少なくとも一部になる。本発明のコーティングされたケイ素含有粒子を活物質として含むアノードは、二次電池、特にリチウム二次電池において使用することができる。二次電池は、典型的には、アノード、カソード、セパレータ、及び電解質溶液から構成される。

30

【0057】

以下の実施例は、例示の目的で提示されており、本発明の範囲に制限を課すことを意図するものではない。

【0058】

実施例では、存在するケイ酸リチウムは、X線粉末回折（XRD）によって決定した。X線粉末回折分析は、X線源としてCuK α アノード（ $\lambda = 1.54060$ ）を使用したD8 ADVANCE粉末回折計（Bruker Inc.）で行った。以下の全ての実施例における本発明の材料（コーティングされたケイ素含有粒子）のX線粉末回折パターンでは、 $2\theta = 35.8 \pm 0.2^\circ$ にピークは見られなかった。 $2\theta = 35.8 \pm 0.2^\circ$ のピークは炭化ケイ素に対応する。本発明の材料では炭化ケイ素は形成されないと結論付けられた。

40

【0059】

総炭素含有量（TC）、リチウム含有量（ICP）、および表面積（N₂等温吸着、Braun-Emmett-TellerまたはBET分析とも呼ばれる）も測定した。

【実施例】

【0060】

実施例1

水酸化リチウム（12.3重量%）及びポリ（アクリル酸）（6重量%、PAA）を含

50

有する溶液を、水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) と PAA を水に溶解させることによって調製した。5 μm の平均粒子サイズを有する一酸化ケイ素 (4.0 g、 SiO) をビーカーの中に量り入れた。全ての SiO 粒子が濡れているように見えるまで、攪拌しながら LiOH と PAA の溶液をビーカー内の SiO に滴下した。合計 2.62 g の $\text{LiOH} + \text{PAA}$ 溶液を使用した。これは、0.322 g の LiOH と 0.157 g の PAA に相当する。

【0061】

湿潤混合物をステンレス鋼製の反応器の中に移し、次いでアルゴンガスを流しながら 700 に加熱し、700 で 3 時間保持した。反応器を室温まで冷却した後、処理された材料 (コーティングされたケイ素含有粒子) を反応器から取り出して分析した。量、濃度、及び温度を変化させて、この方法でさらに 3 回の実験を行った。全ての実験についての量、濃度、及び温度は表 1 A にまとめられている。

【0062】

図 1 の XRD パターンにおいて、x 軸は 2θ (結合した $2\theta / \theta$) であり、y 軸はカウント数である。図 1 の実験 A の XRD パターンは、 Li_2SiO_3 の (111) 面に対応する $2\theta = 27^\circ$ のピークを有し、処理された材料に Li_2SiO_3 が含まれていることを示している。黒塗りのひし形で印が付けられている図 1 のピークが Li_2SiO_3 についてのものである。全ての実験についての粒子の特徴が表 1 B にまとめられている。表 1 B で報告されている重量パーセント値は、コーティングされた粒子の総重量に対するものである。

【表 1 A】

表 1 A

実施例	実験	SiO	LiOH	PAA	LiOH 濃度	PAA 濃度	温度
1	A	4.0 g	0.322 g	0.157 g	12.3 重量%	6 重量%	700°C
1	B	4.5 g	0.320 g	0.156 g	12 重量%	6 重量%	700°C
1	C	4.0 g	0.417 g	0.302 g	12 重量%	6 重量%	900°C
1	D	8.0 g	0.720 g	0.479 g	12 重量%	8 重量%	700°C

10

20

30

40

50

【表 1 B】

表 1 B

実施例	実験	表面積	ケイ酸塩*	粒子の総重量 (計算値)	炭素	Li
1	A	4.10 m ² /g	Li ₂ SiO ₃	4.22 g	0.39 重量%	2.0 重量%
1	B	4.14 m ² /g	Li ₂ SiO ₃	4.72 g	0.15 重量%	2.2 重量%
1	C	4.22 m ² /g	Li ₂ SiO ₃ 、Si i、及び Li ₂ Si ₂ O ₅	4.29 g	0.44 重量%	2.39 重量%
1	D	4.18 m ² /g	Li ₂ SiO ₃	8.50 g	0.83 重量%	2.5 重量%

* SiはSiの(111)面に対応する $2\theta = 33.1^\circ$ のピークにより同定し；Li₂Si₂O₅はLi₂Si₂O₅の(111)面に対応する $2\theta = 24.7^\circ$ のピークにより同定した。

【0063】

計算されたLi含有量と実験的に測定されたLi含有量との比較は非常に近く、これは、調製プロセスでリチウムがほとんどまたは全く失われないことを示唆している。

【0064】

実施例 2

コーティングされたケイ素含有粒子の別の調製を、実施例 1 に記載の通りに行った。試薬、量、及び条件は表 2 A にまとめられている。実験 I で得られた生成物の一部を室温まで冷却した後、900 °C まで加熱し、900 °C で 1 時間保持し、次いで室温まで冷却することで、実験 II の生成物を形成した。実験 IV では、反応器を 900 °C に加熱しながら、アルゴン流をシクロヘキサンに通して吹き込み、合計 30 mL (23.1 g) のシクロヘキサンを反応器の中に入れた。

【0065】

図 2 の実験 II の XRD パターンにおいて、x 軸は 2θ (結合した $2\theta / \theta$) であり、y 軸はカウント数である。図 2 の実験 II の XRD パターンは、Li₂SiO₃ の(111)面に対応する $2\theta = 27^\circ$ のピーク、Li₂Si₂O₅ の(111)面に対応する $2\theta = 24.7^\circ$ のピーク、及び Si の(111)面に対応する $2\theta = 33.1^\circ$ のピークを有しており、処理された材料に Li₂SiO₃、Li₂Si₂O₅、及び Si が含まれていることを示している。全ての実験についての粒子の特徴が下の表 2 B にまとめられている。表 2 B で報告されている重量パーセント値は、コーティングされた粒子の総重量に対するものである。

10

20

30

40

50

【表 2 A】

表 2 A

実施例	2	2	2	2	2
実験	I	I I	I I I	I V	V
S i O	2 0 g	2 0 g	2 0 g	2 0 g	2 0 g
L i 前駆体	L i O H	L i O H	L i O H	L i O H	C H ₃ C O O L i
	1 . 8 4 g	1 . 8 4 g	3 . 3 1 4 g	0 . 7 2 9 g	6 . 5 g
	1 4 . 4 重 量 %	1 4 . 4 重 量 %	1 9 . 9 重 量 %	7 . 3 重量 %	3 0 . 9 重量 %
炭素前駆体 *	P A A	P A A	P A A	P V P	シク ロヘ キサ ン
	0 . 9 0 1 5 g	0 . 9 0 1 5 g	1 . 2 6 6 g	1 . 5 9 5 g	3 0 m L
	7 . 0 重量 %	7 . 0 重量 %	7 . 6 重量 %	1 2 . 1 重 量 %	— —
溶媒	水	水	水	メタノール	水
温度	7 0 0 ° C	9 0 0 ° C	9 0 0 ° C	9 0 0 ° C	9 0 0 ° C

* P A A = ポリ (アクリル酸); P V P = ポリビニルピロリドン。

10

20

30

40

50

【表 2 B】
表 2 B

実施例	実験	ケイ酸塩*	粒子の総重量 (計算値)	炭素	Li
2	I	Li_2SiO_3	21.24 g	0.38 重量%	2.5 重量%
2	II	Li_2SiO_3 , Si, 及び $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	21.24 g	0.32 重量%	2.5 重量%
2	III	Li_2SiO_3 , Si, 及び $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	22.19 g	0.44 重量%	4.33 重量%
2	IV	Li_2SiO_3 , Si, 及び $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	20.61 g	1.32 重量%	1.02 重量%
2	V	Li_2SiO_3 , Si, 及び $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	23.94 g	1.85 重量%	2.81 重量%

* Si は Si の (111) 面に対応する $2\theta = 33.1^\circ$ のピークにより同定し; $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の (111) 面に対応する $2\theta = 24.7^\circ$ のピークにより同定した。

【0066】

断面研磨 (CP) 後、実験 III からのコーティングされたケイ素含有粒子の一部をエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) によって調べたところ、コーティングが元素 Si、O、及び C を含むことが示された。

【0067】

実施例 3

上の実施例のいくつかの実験からのコーティングされたケイ素含有粒子の一部 (1.0 g) を、それぞれ以下の成分を含むスラリーにした：
5 重量%のコーティングされたケイ素含有粒子；
89 重量%の黒鉛；
1.5 重量%のカルボキシメチルセルロース (CMC)；
3 重量%のスチレン - ブタジエンゴム (SBR)；
1.5 重量%のカーボンブラック；及び
水。

水の量は、固形分がスラリーの約 60 重量%になるような量であった。スラリーを銅箔集電体上にコーティングし、次いでコーティングを乾燥し、その後 30 % の空隙率までカレンダー加工し、コーティングされたケイ素含有粒子を含む電極を形成した。電極へのコーティングされたケイ素含有粒子の担持量は約 $8 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であった。対電極としてのリチウム箔と、電解質溶液としてのエチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート (30 : 70 重量 / 重量) 中の LiPF_6 (1 M) を使用して、各カレンダー加工した電極から 5 つのコインセルを組み立てた。セルを C / 20 で 10 サイクルさせた。比較のために、処理なしの元の SiO と SiO なしの黒鉛アノードの両方も同じ条件で試験した。最初のサイクル容量とクーロン効率が以下の表 3 にまとめられている。

【表 3】

表 3

実施例	実験	リチウム 化容量 (1 回目 のサイク ル)	脱リチウム 化容量 (1 回目の サイクル)	クーロン効 率 (1 回目の サイクル)
3	黒鉛ア ノード *	354 mAh / g	327 m Ah / g	92.4 %
3	SiO *	460 mAh / g	390 m Ah / g	84.4 %
2	I	402 mAh / g	322 m Ah / g	82.6 %
2	I I I	361 mAh / g	328 m Ah / g	90.9 %
2	I V	399 mAh / g	364 m Ah / g	90.3 %

* 比較実験

【0068】

単数形であるか複数形であるかにかかわらず、本明細書またはこれについての特許請求の範囲の中のいずれかにおいて化学名または化学式により言及されている成分は、化学名または化学種によって言及される別の物質 (例えば別の成分、溶媒など) と接触する前に存在するものとして認識される。結果として得られる混合物または溶液中でどのような化学変化、変換、及び / または反応が起こるかは、たとえあったとしても重要ではない。そのような変化、変換、及び / または反応は、本開示に従って求められる条件下で特定の成分と一緒に合わせるものの自然な結果であるためである。したがって、成分は、所望の操作を実行することに関連して、または所望の組成物の形成において、一緒にされる成分として認識される。また、以下の特許請求の範囲においては、現在形 (「comprise」、「is」など) で物質、成分、及び / または原料について言及する場合があるものの、その言及は、本開示に従って 1 種以上の他の物質、成分、及び / または原料と最初に接触、ブレンド、または混合される直前に存在していた物質、成分、及び / または原料を

指す。したがって、物質、成分、及び／または原料が、接触、ブレンド、または混合操作の過程の中で化学反応または変換によって元の同一性を失う場合があるという事実は、本開示に従って化学者の通常の技術により行われる場合には、実施上の懸念事項ではない。

【 0 0 6 9 】

本発明は、本明細書に記載の材料及び／または手順を含むか、それから構成されるか、本質的にそれらから構成されることができる。

【 0 0 7 0 】

本明細書において、本発明の組成物中の、または本発明の方法で採用される原料の量を修飾する「約」という用語は、例えば、現実世界で濃縮物を製造したり溶液を使用したりするために使用される典型的な測定及び液体を取り扱う操作により；これらの操作における不注意による誤りにより；組成物の製造または方法の実行のために使用される成分の製造、供給源、または純度の相違により；などで生じ得る数量のばらつきを意味する。用語「約」は、特定の初期混合物から得られる組成物の異なる平衡条件に起因して異なる量も包含する。「約」という用語によって修飾されているか否かにかかわらず、特許請求の範囲にはその量に均等なものが含まれる。

【 0 0 7 1 】

明示的に別段の指示がある場合を除き、本明細書で使用される場合の冠詞「a」または「an」は、本明細書または特許請求の範囲を冠詞が言及する単一の要素に限定することを意図しておらず、また限定するものとして解釈すべきではない。むしろ、本明細書で使用される場合の冠詞「a」または「an」は、文章からそうでないとの明示的な指示がない限り、1つ以上のそのような要素を網羅することが意図されている。

【 0 0 7 2 】

本発明は、その実施においてかなりの変動を受けやすい。したがって、前述した説明は、本発明を本明細書の上で提示した特定の例示に限定することを意図するものではなく、また限定するものとして解釈されるべきではない。

10

20

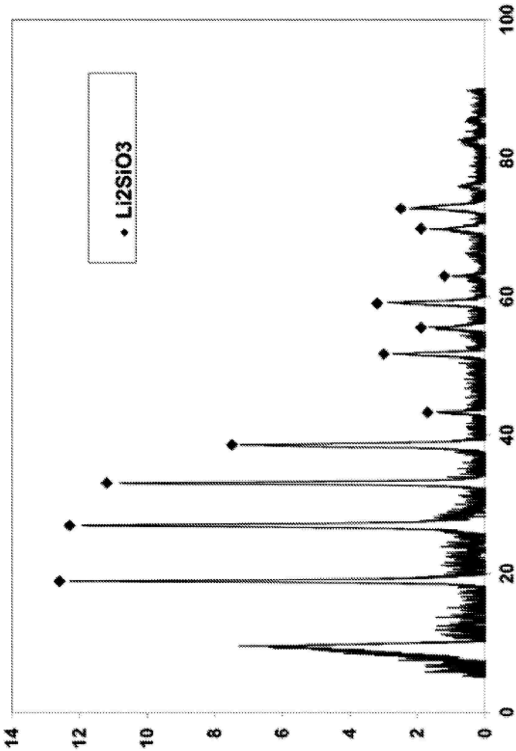
30

40

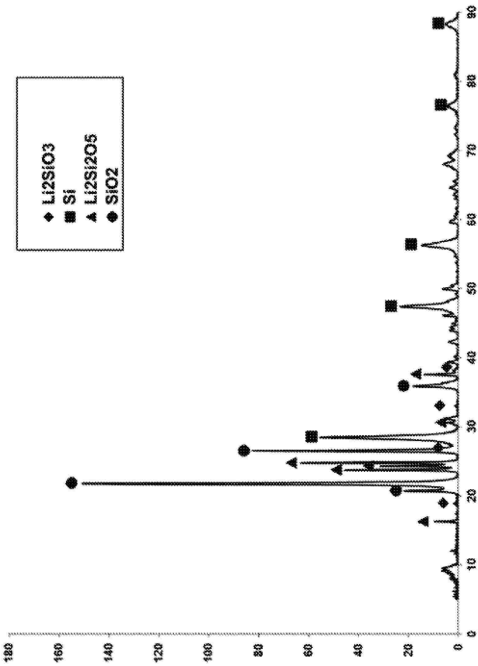
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I		
H 0 1 M 4/48 (2010.01)	H 0 1 M	4/48	
C 0 1 B 33/32 (2006.01)	C 0 1 B	33/32	
C 0 1 B 33/02 (2006.01)	C 0 1 B	33/02	Z

審査官 玉井 一輝

(56)参考文献 中国特許出願公開第 1 0 7 5 7 9 2 3 9 (C N , A)
特開 2 0 1 9 - 0 4 3 8 2 1 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 2 2 2 1 5 1 (J P , A)
特表 2 0 2 1 - 5 0 1 9 7 7 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 2 2 0 2 1 6 (J P , A)
中国特許出願公開第 1 0 8 2 3 2 1 4 5 (C N , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 1 1 8 6 5 2 (U S , A 1)
特開 2 0 1 6 - 2 1 9 4 0 8 (J P , A)
特表 2 0 1 6 - 5 0 6 0 3 5 (J P , A)
中国特許出願公開第 1 0 4 6 0 3 9 9 3 (C N , A)
荒川 正文，粒度測定入門，粉体工学会誌，日本，1980年06月10日，Vol.17, No.6，pp. 29
9-307

(58)調査した分野 (Int.Cl.，D B 名)
C 0 1 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 1 9 3
C 0 1 B 3 3 / 2 0 - 3 9 / 5 4
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2