

(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2016-506046

(P2016-506046A)

(43) 公表日 平成28年2月25日 (2016. 2. 25)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/48 (2010.01)	H O 1 M 4/48	4 G O 7 2
H O 1 M 4/38 (2006.01)	H O 1 M 4/38	Z 5 H O 5 0
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36	A
C O 1 B 33/113 (2006.01)	H O 1 M 4/36	E
	H O 1 M 4/36	C
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-548436 (P2015-548436)
 (86) (22) 出願日 平成25年12月17日 (2013. 12. 17)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年7月30日 (2015. 7. 30)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/076851
 (87) 国際公開番号 W02014/095823
 (87) 国際公開日 平成26年6月26日 (2014. 6. 26)
 (31) 優先権主張番号 12198559.2
 (32) 優先日 平成24年12月20日 (2012. 12. 20)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 502270497
 ユミコア
 ベルギー国、ビー-1000 ブリュッセル、リュ デュ マライ 31
 (74) 代理人 110001999
 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所
 (72) 発明者 ブット, ステイン
 ベルギー国、ビー-2491 オルメン、オースタムセステーンヴェク 73
 (72) 発明者 ブリーデル, ジャン-セバスティアン
 ベルギー国、ビー-2440 ハール, クワッケルベルグ 14 ビー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再充電可能電池用の負極材料およびその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、炭素と、結晶質 SiO_2 および非晶質 Si のナノメトリック (nanometric) 複合材からなる SiO_x ($0 < x < 1$) とを含んでなる混合物を含んでなるリチウムイオン再充電可能電池用負極粉末に関する。粉末の調製方法は、

- 抗凝集体形成剤を含んでなる水溶液を提供するステップと、
- ケイ素を含んでなる有機化合物を上記水溶液に分散するステップと、
- $90 \sim 180$ の温度で、 30 分 ~ 24 時間の期間、好ましくは $110 \sim 140$ の温度で、 30 分 ~ 4 時間の期間、上記水溶液を水熱的に処理して、それによって、上記水溶液中の SiO_2 および Si の懸濁液を形成するステップと、
- 上記溶液をエバポレーションして、それによってスラリーを得るステップと、
- 上記スラリーにコーキングプロセスを受けさせ、それによって、固体残渣が形成されるステップと、
- $500 \sim 1300$ 、好ましくは $600 \sim 1000$

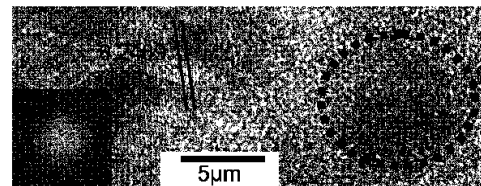


Figure 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素と、 SiO_x ($0 < x < 1$) とを含んでなる混合物を含んでなるリチウムイオン再充電可能電池用の負極粉末であって、前記 SiO_x が結晶質 SiO_2 および非晶質 Si のナノメトリック複合材からなる負極粉末において、前記混合物が均一であることを特徴とする負極粉末。

【請求項 2】

0.8 ~ 8 μm の d_{50} 値を有する、請求項 1 に記載の負極粉末。

【請求項 3】

5 m^2/g 未満、好ましくは 1 m^2/g 未満の BET 値を有する、請求項 1 または 2 に記載の負極粉末。

10

【請求項 4】

0.5 < $x < 1$ 、好ましくは 0.6 < $x < 0.9$ である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の負極粉末。

【請求項 5】

ほぼ球状の粒子を含んでなる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の負極粉末。

【請求項 6】

前記炭素および SiO_x の混合物中、質量比 $\text{SiO}_x : \text{C}$ が 33 : 1 ~ 1 : 1、好ましくは 9 : 1 ~ 1.5 : 1 である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の負極粉末。

【請求項 7】

前記混合物が M_yO (式中、M は、 x の酸化数を有する金属であり、 $x \cdot y = 2$ 、かつ M は、Al、Ca、Mg、Ti、Li およびそれらの組み合わせからなる群から選択される) をさらに含んでなる、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の負極粉末。

20

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の負極活物質の調製方法であって、

- 抗凝集体形成剤を含んでなる水溶液を提供するステップと、
- ケイ素を含んでなる有機化合物を前記水溶液に分散するステップと、
- 90 ~ 180 の温度で、30 分 ~ 24 時間の期間、好ましくは 110 ~ 140 の温度で、30 分 ~ 4 時間の期間、前記水溶液を水熱的に処理して、それによって、前記水溶液中の SiO_x (SiO_2 および Si の密接な混合物) の懸濁液を形成するステップと、
- 前記溶液をエバポレーションして、それによってスラリーを得るステップと、
- 前記スラリーにコーキングプロセスを受けさせ、それによって、固体残渣が形成されるステップと、
- 500 ~ 1300、好ましくは 600 ~ 1000 の温度で、非酸化雰囲気の前記固体残渣を焼成するステップと

30

を含んでなる方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の負極活物質の調製方法であって、

- 抗凝集体形成剤を含んでなる第 1 の水溶液を提供するステップと、
- 第 2 の溶液に有機炭素源を溶解するステップと、
- ケイ素を含んでなる有機化合物を、前記第 1 の水溶液に分散するステップと、
- 90 ~ 180 の温度で、30 分 ~ 24 時間の期間、好ましくは 110 ~ 140 の温度で、30 分 ~ 4 時間の期間、前記第 1 の水溶液を水熱的に処理して、それによって、前記第 1 の水溶液中の SiO_x (SiO_2 および Si の密接な混合物) の懸濁液を形成するステップと、
- 前記第 1 の水溶液および前記第 2 の溶液を混合して、それによって、第 3 の溶液を得るステップと、
- 前記第 2 の溶液の沸点未満の温度で前記第 3 の溶液をエバポレーションして、それによってスラリーを得るステップと、

40

50

- 前記スラリーにコーキングプロセスを受けさせ、それによって、前記有機炭素源は分解され、固体残渣が形成されるステップと、
- 500 ~ 1300、好ましくは600 ~ 1000の温度で、非酸化雰囲気の前記固体残渣を焼成するステップと
を含んでなる方法。

【請求項10】

前記抗凝集体形成剤が炭素を含有する、請求項8または9に記載の方法。

【請求項11】

前記第2の溶液が第2の水溶液であり、かつ前記第2の溶液の有機炭素源の含有量が100 ~ 300 g / Lである、請求項9または10に記載の方法。

10

【請求項12】

前記有機炭素源および前記ケイ素含有有機化合物の量が、前記炭素および SiO_x の混合物中、33 : 1 ~ 1 : 1、好ましくは9 : 1 ~ 1.5 : 1の質量比 SiO_x : Cが得られるように提供される、請求項9 ~ 11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

前記固体残渣の焼成が、 H_2 または CH_4 を含んでなる還元雰囲気で行われる、請求項8 ~ 12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

前記抗凝集体形成剤が、ポリビニルピロリドンまたはビニルピロリドン - ビニルエステルコポリマーのいずれかである、請求項10 ~ 13のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項15】

50 ~ 95質量%の前記負極粉末、2.5 ~ 25質量%の導電剤および5 ~ 25質量%の結合材を含んでなる負極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素と、結晶質 SiO_2 および非晶質Siのナノメトリック(nanometric)複合材からなる SiO_x ($0 < x < 1$)とを含んでなる混合物を含んでなるリチウムイオン再充電可能電池用負極粉末に関する。

【背景技術】

30

【0002】

コア - シェル構造を有する酸化ケイ素と炭素とのナノ複合体粒子(SiO_x / C)およびアノード材料としてのその使用は、Jing Wangら、“Nano-sized SiO_x / C composite anode for lithium ion batteries”, Journal of Power Sources 196 (2011) 4811 - 4815から既知である。コアを形成する SiO_x は、非晶質Siクラスターおよび規則 SiO_2 領域を含んでなる構造を提供する。上記刊行物によると、炭素コーティング層の比較的良好な導電性と組み合わせた SiO_x / C 粒子のナノ特徴は、それを含有する電極の良好な速度能力を確実にする。

【0003】

40

しかしながら、上記コア - シェル粒子を含有する負極(アノード)材料の特性を改善することができることが観察された。特に、既知のアノード材料に関して、効率的なリチウムパーコレーションを達成することが困難であることが観察された。良好な特性を達成するために最適な導電率を有することが重要であり、かつ既知のアノードの導電率をさらに最適化することができることも観察された。さらに、既知のアノードを形成する粒子は、製造が困難で、かつ高価である。

【0004】

移動式電子機器、輸送、再生可能エネルギー部門の開発によって、より高いエネルギー密度を有する二次電池の強い需要がある。他の二次電池システムと比較して、リチウムイオン電池(LIB)は、高いエネルギーおよびパワー密度、長いサイクル寿命、低い自己

50

放電、高い作動電圧、広範囲にわたる温度範囲、ならびに「メモリー効果」がないことに関して多くの利点を有する。LIBのための最新技術のアノード材料は、その長いサイクル寿命、大量材料供給および比較的低いコストのため、グラファイトである。しかしながら、グラファイトアノードは、過充電条件下でのリチウム析出に関連する低いエネルギー密度 (372 mAh/g) および安全性の問題を示す。したがって、最近、向上した安全性、比容量、さらには長いサイクル寿命を有する代替のアノード材料を作成することに多くの注意が払われている。

【0005】

ケイ素は、 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 合金に関して、約 3600 mAh/g のその潜在的に最大の理論的な容量のため、特に関心を集めている。しかしながら、ケイ素アノードの応用は、充電/放電サイクル時の迅速な容量損失によって妨害される。容量損失は、主に、微結晶の強い機械的ストレスを導き、そして電気接触の損失をもたらす、 Li^+ の挿入/引出の間の材料の膨張/収縮によると考えられた。これは最終的に、長期間にわたるサイクル時の可逆性容量の迅速な損失をもたらす。Siをベースとするアノード材料のサイクル性を改善するために、ナノテクノロジーを利用すること、他の元素との合金化、炭素によるコーティング/混合などの多くの戦略が提案されてきた。

【0006】

純粋なSiのための代替材料は、酸化ケイ素またはSiOである。いわゆる「一酸化ケイ素」SiOは、存在する場合、ケイ素が二価であるケイ素の化合物のみであろう。近年、様々な方法によって示された実験的証拠によって、酸化ケイ素 (II) は、別個の相として存在せず、SiおよびSiO₂の混合物として存在することが確認された。この混合の界面は、3~4 nmのスケールで生じる。したがって、Schnurreらによって、Thermodynamics and phase stability in the Si-O system. J. Non-Cryst. Solids 2004, 336, 1-24に記載される通り、「非晶質SiOは、この小さいドメイン径のため、古典的な均一単相であり、それは古典的な不均一二相の混合物でもない」。特定の小さいドメインにおいて、ケイ素が、ケイ素のみ、または酸素のみに結合し、これは、SiおよびSiO₂の密接な二相の混合物に相当することを考察すると、それは多くによって、ランダム混合物 (RM) モデルとして言及される。これは、化学シフト値が元素状態SiおよびSiO₂の化学シフト値の付近にある2つの異なる共鳴を示しており、RMモデルがSiO微細構造のためのより適切な記載であることを暗示するSiOの²⁹Si MAS-NMRスペクトルによって確認される。

【0007】

SiO_x材料は、第1のリチウム化プロセス間のLi₂O/Li₄SiO₄およびSiの不可逆性生成のため、Siをベースとするアノード材料のための潜在的親材料である。第1のリチウム化プロセス間のその場で形成されたSiは、ナノサイズであり、同時に形成されたLi₂O/Li₄SiO₄マトリックス中に均一に分散されなければならない。不活性成分としての後者は、活性Siクラスターの凝集を防ぐことができ、したがって、Siをベースとする材料のサイクル安定性を改善することができる。

【0008】

商業的なSiO_x粉末は、通常、(1) 不活性気体雰囲気または真空中でケイ素および二酸化ケイ素を含有する混合物を高温まで加熱し、SiO気体を発生させ、そしてSiO気体に酸素気体を供給して、気体混合物を形成し、そして冷却された担体の表面に気体混合物を堆積させること (ここではx値は通常1より大きい) (例えば、米国特許出願公開第2010/009261A1号明細書を参照のこと); (2) 担体上でSiOおよびSi気体の気体混合物を混合および堆積させること (SiO気体を発生させる出発材料は、酸化ケイ素粉末または二酸化ケイ素粉末と金属ケイ素粉末との混合物であり、ここではx値は通常1未満である) (例えば、米国特許出願公開第2007/0254102A1号明細書を参照のこと) によって調製される。ケイ素および酸化ケイ素蒸気を同時に発生させることによるSiO_xの調製方法は、ケイ素および酸化ケイ素の低い蒸気圧のため、高

10

20

30

40

50

い作用温度（2000より高い）を受け、そしてこのことは、高い費用および低い収量をもたらす。

【0009】

SiO_x / グラファイト、 SiO_x / 炭素および SiO_x / グラファイト / 炭素の複合材の調製方法に関して、商業的な SiO_x 粉末は一般に、 SiO_x / グラファイト複合材アノード材料を形成するためのグラファイトとのボールミルのために使用されるが、CVD、ゾルゲル、水熱法など、それに続く熱処理によって、不規則炭素が SiO_x 粒子の表面上に形成される可能性がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0010】

本発明の対象は、 SiO_x および炭素を含んでなる最適化された負極材料、および単純かつ可変的な合成条件による、LIBで使用するための負極材料 SiO_x / C の調製方法を提供することである。さらなる対象は、高い比容量および良好なサイクル安定性を示す負極材料を提供することである。本発明のさらなる対象は、最適リチウムパーコレーションを特徴とする負極材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

第1の態様から、本発明は、炭素と、 SiO_x ($0 < x < 1$) とを含んでなる混合物を含んでなるリチウムイオン再充電可能電池用の負極粉末であって、上記 SiO_x が結晶質 SiO_2 および非晶質 Si のナノメトリック複合材からなり、上記混合物が均一である負極粉末を提供する。

20

【0012】

負極粉末とは、本明細書において、上記電極を製造する際の活物質として使用するために適切な粉末として理解される。混合物を含んでなる粉末とは、本明細書において、上記粉末が粒子を含んでなり、それは次に上記混合物を構成することが理解される。本発明に従って使用される SiO_x 複合材は、好ましくはナノメトリックであり、すなわち、 SiO_x および / または炭素の個々の粒子が、1 ~ 50 nm、より好ましくは1 ~ 30 nm、最も好ましくは1 ~ 20 nmの径を有し得る。一実施形態において、 $0.5 < x < 1$ 、好ましくは $0.6 < x < 0.9$ である。

30

【0013】

本発明の粉末は、 $0.8 \sim 8 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.8 \sim 3 \mu\text{m}$ の間の d_{50} 値を有してもよい。粉末は、 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満、好ましくは $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の BET 値を有してもよい。

【0014】

本発明の実施形態において、炭素および SiO_x の混合物は、33 : 1 ~ 1 : 1、好ましくは 9 : 1 ~ 1.5 : 1 の質量比 SiO_x : C を有する。質量比は、 SiO_x の全質量と、本発明の粉末を形成する炭素との間の比である。

【0015】

混合物は M_yO (式中、Mは、 x の酸化数を有する金属であり、 $x * y = 2$ 、かつ M は、Al、Ca、Mg、Ti、Li およびそれらの組み合わせからなる群から選択される) をさらに含んでもよい。

40

【0016】

本発明の混合物は均一であり、すなわち、この混合物は、 SiO_x および炭素の大きいドメインを含まず、例えば、 SiO_x および炭素の大きいドメインは、例えば、コアが SiO_x からなる大きいドメインであり、かつシェルが炭素からなる大きいドメインであるコア-シェル構造で生じる。

【0017】

好ましくは、100 nm より大きい、より好ましくは 50 nm より大きい、最も好ましくは 20 nm より大きい SiO_x ドメインが、走査電子顕微鏡 (SEM) または高解像度

50

透過型電子顕微鏡（HR-TEM）によって識別されない。 SiO_x ドメインの径は、本明細書中、それらの最大寸法として考えられる。 SiO_x ドメインとは、本明細書中、炭素を含まない活物質のドメインまたは領域として理解される。好ましくは、本発明の混合物は、上記 SiO_x および上記炭素からなる。そのような均一混合物が、最適リチウムパーコレーションおよび導電率を示すことが観察された。

【0018】

本発明によると、 SiO_x は、（Si）および二酸化ケイ素（ SiO_2 ）のナノメトリック複合材を含んでなる。ナノメトリック複合材（当該技術において、密接な混合物として言及されるか、または知られている）は、Siおよび SiO_2 の混合がナノメトリックスケールで、例えば、1～5 nm、より好ましくは3～4 nmのスケールで生じる複合材である。言い換えると、本発明に従って使用される SiO_x は、1 nm～5 nm、より好ましくは3 nm～5 nmの寸法を有する金属Siからなるドメインを含有する。

10

【0019】

本発明に従って、上記 SiO_x によって含有されるSiは非晶質であり、かつ上記 SiO_x によって含有される SiO_2 は結晶質である。好ましくは、上記 SiO_x に存在する非晶質Siおよび結晶質 SiO_2 の量は、 0.3×1.5 、より好ましくは 0.5×1.5 であるように選択される。

【0020】

第2の態様から、本発明は、本発明の負極活物質の調製方法であって、以下のステップ

20

- 抗凝集体形成剤を含んでなる水溶液を提供するステップと、
 - ケイ素を含んでなる有機化合物を上記水溶液に分散するステップと、
 - 90～180 の温度で、30分～24時間の期間、好ましくは110～140 の温度で、30分～4時間の期間、上記水溶液を水熱的に処理して、それによって、上記水溶液中の SiO_2 およびSiの懸濁液を形成するステップと、
 - 上記溶液をエバポレーションして、それによってスラリーを得るステップと、
 - 上記スラリーにコーキングプロセスを受けさせ、それによって、固体残渣が形成されるステップと、
 - 500～1300、好ましくは600～1000 の温度で、非酸化雰囲気で上記固体残渣を焼成するステップと
- を含んでなる方法を提供する。

30

【0021】

一実施形態において、この方法は、

- 抗凝集体形成剤を含んでなる第1の水溶液を提供するステップと、
 - 第2の溶液に有機炭素源を溶解するステップと、
 - ケイ素を含んでなる有機化合物を、上記第1の水溶液に分散するステップと、
 - 90～180 の温度で、30分～24時間の期間、好ましくは110～140 の温度で、30分～4時間の期間、上記第1の水溶液を水熱的に処理して、それによって、上記第1の水溶液中の SiO_2 およびSiの懸濁液を形成するステップと、
 - 上記第1の水溶液および上記第2の溶液を混合して、それによって、第3の溶液を得るステップと、
 - 第2の溶液の沸点未満の温度で上記第3の溶液をエバポレーションして、それによってスラリーを得るステップと、
 - 上記スラリーにコーキングプロセスを受けさせ、それによって、上記有機炭素源は分解され、固体残渣が形成されるステップと、
 - 500～1300、好ましくは600～1000 の温度で、非酸化雰囲気で上記固体残渣を焼成するステップと
- を含んでなる。

40

【0022】

この実施形態において、第2の溶液は第2の水溶液であり、そして第2の溶液中の有機

50

炭素源の含有量は $100 \sim 300 \text{ g/L}$ である。別の実施形態において、有機炭素源およびケイ素を含んでなる有機化合物の量は、炭素および SiO_x の混合物中、 $33:1 \sim 1:1$ 、好ましくは、 $9:1 \sim 1.5:1$ の質量比 $\text{SiO}_x : \text{C}$ が得られるように提供される。

【0023】

さらに別の実施形態において、有機炭素源はスクロースであり、かつスラリーのコーキングプロセスは、 $150 \sim 350$ 、好ましくは $200 \sim 300$ の温度で $1 \sim 10$ 時間実行される。あるいは有機炭素源はエポキシ樹脂であり、かつスラリーのコーキングプロセスは、 $250 \sim 450$ 、好ましくは $300 \sim 400$ の温度で $1 \sim 10$ 時間実行される。

10

【0024】

さらに別の実施形態において、ケイ素を含んでなる有機化合物は、オルトケイ酸のアルキルエステル、好ましくは、オルトケイ酸テトラエチルまたはテトラメチルである。

【0025】

両プロセス実施形態において、(第1の)水溶液の抗凝集体形成剤の含有量が $5 \sim 10 \text{ g/L}$ であってもよい。抗凝集体形成剤は、炭素を含んでなってもよい。抗凝集体形成剤は、一実施形態において、ポリビニルピロリドンまたはビニルピロリドン-ビニルエステルコポリマーのいずれかである。固体残渣の焼成は、 H_2 または CH_4 を含んでなる還元雰囲気で行われてもよい。

20

【0026】

従来技術の説明で記載した通り、 SiO_x 粉末は、これまで主に、ケイ素および酸化ケイ素蒸気を同時に発生させることによって調製されており、この方法は、ケイ素および酸化ケイ素の低い蒸気圧のため、高い作用温度 (2000 より高い) を受け、そして、それによって高い製造費用がもたらされる。本発明者は、リチウムイオン電池のためのナノサイズの SiO_x および SiO_x / C 負極材料を製造するための単純かつ可変的な方法を探すことに努めた。ナノサイズの SiO_x / C は、一実施形態において、ナノメトリックスケールで、 C 、 Si および SiO_2 の混合物からなり、この密接な混合物は、 $1 \sim 20 \text{ nm}$ のスケールの非晶質炭素、非晶質ケイ素および結晶質シリカの密接な混合物からなる。本発明者は、ナノサイズの酸化ケイ素 (SiO_x) コロイド粒子が、例えば、水熱条件で (アルコキシ-) シラン化合物の溶液を形成することを発見した。温度は低く (150 30

未満であることができる)、そして SiO_x 粉末は、単純で環境にやさしい水溶液から形成される。 SiO_x の径は、水熱温度、反応器の自由体積 (それは圧力に影響する)、および溶液中のシラン化合物の濃度を調節することによって制御することができる。ゾル-ゲル法または CVD ルートによって、得られた SiO_x を炭素でコーティングすることによって、 SiO_x 負極材料のリチウム貯蔵能力を向上させることができる。 SiO_x / C の比容量は、 SiO_x / C 複合材粉末の炭素含有量を変化させることによって調整することができる。

【0027】

第3の態様から、本発明は、リチウムイオン電池の負極における本発明の負極粉末の使用を提供することができる。また本発明は、 $50 \sim 95$ 質量%の本発明の負極粉末、 $2.5 \sim 25$ 質量%の導電剤および $5 \sim 25$ 質量%の結合材を含んでなる負極にも関する。質量%は、3つの列挙された成分の質量の合計に関して算出される。活物質として本発明の粉末を含んでなる負極材料は、高い容量および改善されたサイクル性能を有するリチウムイオン電池を構成するために使用されてもよい。

40

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】(a) 実施例1からの SiO_x / C 材料の SEM 像、ならびに (b) 電極 (実施例1) の出力率 (供給された容量 [C] 対電流 [A]) および Jing Wang らの出力率 (算出) との比較。

【図2】実施例1からの SiO_x / C 材料の TEM および HR-TEM 像。

50

【図 3】 100 mA g^{-1} の電流における実施例 1 からの粉末を使用する電池のリチウム化 (D) - 脱リチウム化 (C) 容量 (mA h / 活物質の g)。

【図 4】サイクル数に対する、実施例 1 b からの粉末および電極調製物を使用する電池のリチウム化 (上部から開始) - 脱リチウム化 (底部から開始) 容量 (mA h / 活物質の g)。
J i n g W a n g らからの結果も含まれる。

【図 5】実施例 2 からの SiO_x / C 材料の SEM 像。

【図 6】 100 mA g^{-1} における実施例 2 からの粉末を使用する電池のリチウム化 (D) - 脱リチウム化 (C) 容量 (mA h / 活物質の g)。

【図 7】実施例 3 からの SiO_x / C 材料の SEM 像。

【図 8】 100 mA g^{-1} における実施例 3 からの粉末を使用する電池のリチウム化 (D) - 脱リチウム化 (C) 容量 (mA h / 活物質の g)。

【図 9】 100 mA g^{-1} における実施例 5 からの粉末を使用する電池のリチウム化 (D) - 脱リチウム化 (C) 容量 (mA h / 活物質の g)。

【図 10】 100 mA g^{-1} における実施例 5 b からの粉末を使用する電池のリチウム化 (D) - 脱リチウム化 (C) 容量 (mA h / 活物質の g)。

【図 11】 100 mA g^{-1} における実施例 6 からの粉末を使用する電池のリチウム化 (D) - 脱リチウム化 (C) 容量 (mA h / 活物質の g)。

【図 12】 100 mA g^{-1} における実施例 8 からの粉末を使用する電池のリチウム化 (D) - 脱リチウム化 (C) 容量 (mA h / 活物質の g)。

【発明を実施するための形態】

【0029】

本発明の方法の実施形態を記載する。

【0030】

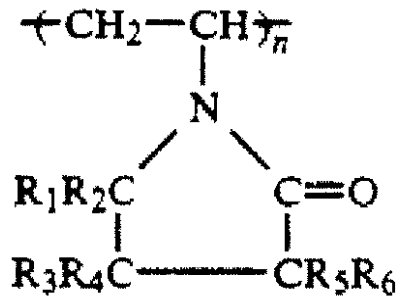
[1] 本発明の SiO_x / C を製造する方法において、水熱条件でナノサイズの SiO_x 粒子を製造するための出発材料として、ケイ素含有有機物を使用する。そのようなケイ素含有有機物の例には、オルトケイ酸のアルキルエステル、例えば、テトラエチルオルトシリケート (TEOS またはテトラエトキシシラン $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、TMOS ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) が含まれるが、これらの中でも、低毒性および費用を考慮して、TEOS の使用が好ましい。有機物は、 SiO_x / C 化合物を製造するための炭素の供給源を提供する。

【0031】

[2] TEOS を、一定量の既知の凝集体形成抑制剤、好ましくは、炭素含有化合物、例えば、ポリビニルピロリドン (PVP) を含有する水に分散させ、水熱ルートによって SiO_x 粉末を発生させる。水中の TEOS の含有量は、 $50 \sim 60 \text{ g / 水の L}$ 、好ましくは $50 \sim 55 \text{ g / L}$ の範囲にあってもよい。水中の TEOS の高含有量は、容易に大きい粒径をもたらすが、TEOS の低含有量は、水熱処理の後の SiO_x 粉末の少ない収量を生じる。PVP は、 SiO_x の凝集体の成長を抑制するため、 $5 \sim 10 \text{ g / 水の L}$ の範囲で添加される。抗凝集体形成剤は、例えば、PVP の他に、ビニルピロリドン - ビニルエステルコポリマーを開示する米国特許第 5204024 号明細書から、当該技術で既知である。それらは、

- ポリビニルピロリドン：

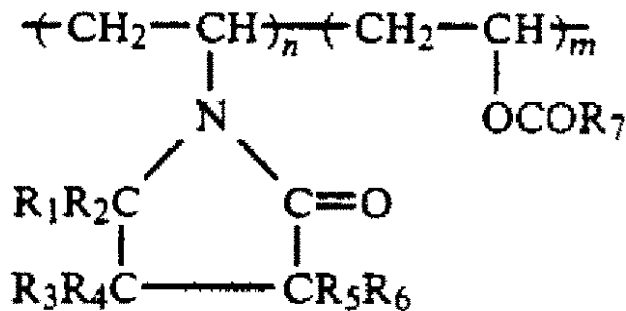
【化 1】



10

- ビニルピロリドン - ビニルエステルコポリマー :

【化 2】



20

(両方とも、式中、 n および m は少なくとも1の整数であり、かつ $R_1 \sim R_6$ の各々は、 H または $C_1 \sim 4$ アルキル基である。 R_7 は $C_1 \sim 2$ アルキル基である。)として表すことができる。

【0032】

〔3〕ケイ素源およびPVPを含有する水溶液をオートクレーブに移動し、これを水熱処理のためのオープンまたはマッフル炉に入れる(高蒸気圧下の高温に水溶液を置く)。溶液はオートクレーブ容器の $1/2 \sim 3/4$ 、好ましくは $1/2 \sim 2/3$ の体積を占める。オートクレーブ容器の体積が $1/2$ 未満である場合、 SiO_x の収量は低下する。

30

【0033】

〔4〕オートクレーブの溶液は、30分~10時間、100~180℃、好ましくは30分~4時間、110~140℃の範囲の温度で水熱的に処理されて、それによって、 SiO_x 懸濁液が発生する。反応は、例えば、TEOSに関しては： $Si(OC_2H_5)_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4C_2H_5OH$ である。小部分の Si も発生し、それによって、 x が2をわずかに下回る反応生成物 SiO_x が生じる。低い水熱温度および短い時間は、不均一径を有する SiO_x 粒子を容易にもたらす。極端に高い温度は、大きい粒径を生じ、このことは、 SiO_x/C 複合材の電気化学的特性のために好適でない。温度のこの変化は、オートクレーブ内の圧力に影響し、この圧力は相図の基本的知識によって接近させることができる。このことは、オートクレーブの温度が設定されたら、オートクレーブの圧力が決定されることを意味する。

40

【0034】

〔5〕いくつかの実施形態において、炭素含有量を増加させて、正確に制御するために、炭素源が溶液に溶解され、これは、次いで、強い攪拌下で、水熱的に処理された SiO_x 懸濁液に添加される。炭素源は、負極の分野におけるいずれかの既知の炭素源、例えば、糖、グルコース、ピッチおよび様々な樹脂などの炭化水素化合物であることもできる。炭素源を溶解する溶媒は、水、エタノールおよびメタノールであってもよい。炭素源の添加量は、 SiO_x/C 複合材の3~50質量%、好ましくは10~40質量%の炭素に等しい。より低い炭素含有量は、低い導電性を生じ得、したがって、本発明の SiO_x/C 活物質の比容量に、特に高充電/放電電流密度で影響を及ぼし得る。50質量%より高い

50

炭素含有量は、炭素成分の低い比容量のため、本発明の SiO_x/C 活物質のより低い比容量をもたらし得る。

【0035】

〔6〕 SiO_x および存在する場合、追加的な炭素源を含有する混合溶液は、混合溶液から溶媒を除去する目的で、攪拌または回転条件下で加熱される。加熱プロセスに関して、真空環境および低温条件が好ましい。加熱温度は、炭素源の溶媒の沸点より低くなくてはならず、例えば、溶媒としての水に関して、100 未満、好ましくは80～95 であるべきである。炭素源が添加されない場合、加熱温度は100 未満でなければならない（水性懸濁液に関して）。より高い加熱温度は、 SiO_x/C 複合材の不均一構造を容易に導く。回転および真空還流条件が好ましく、特にロータリーエバポレーターが推奨される。

10

【0036】

〔7〕得られた粘性スラリーをセラミックるつぽに入れて、オープンでコーキングする。コーキングまたは熱分解の目的は、有機炭素源を分解して、生成物を凝固させることである。コーキング温度は、存在する炭素の種に強く依存する。一例として、炭素源としてスクロースが使用される場合、コーキング温度は、150～350、好ましくは、200～300 の範囲である。コーキング温度が150 未満である場合、粘性スラリーは凝固が困難である。コーキング温度が350 より高い場合、スラリーは激しく分解し得、そして生成物の噴出が導かれ得る。炭素源としてエポキシ樹脂が使用される場合、コーキング温度は、250～450、好ましくは300～400 の範囲である。有機炭素源のDSC（示差走査熱量測定）熱分解曲線および熱分解の間のその挙動の知識によって、適切なコーキング温度を炭素源ごとに選択することができる。

20

【0037】

〔8〕コーキング処理後、生成物をセラミックるつぽに入れ、そして不活性または還元雰囲気下の炉で、400～1300、好ましくは600～1000 の温度で加熱して、 SiO_x/C 材料を製造する。焼成温度が400 未満である場合、 SiO_x/C 材料の炭化を完了することができず、いくつかの有機基が残存し得る。1300 を超過する温度までの加熱によって、より高い結晶化度を有する SiO_x がもたらされ得るが、これは低い電気化学的活性を導くであろう。このプロセスの間、炭素は SiO_2 と反応して Si を形成し、そして炭素量は、 $x < 1$ を有する最終的な SiO_x 生成物が得られるように選択される。この反応は、おそらく、水熱処理の後の SiO_2/Si 粒子の特定の表面状態によるであろう。ナノ効果は、炭素による SiO_2 の還元の温度を低下させる。

30

【0038】

〔9〕本発明の SiO_x/C の x の値は $x < 1$ であり、そしてこの値は、周囲雰囲気の組成調節することによって制御することができる。不活性雰囲気で調製される SiO_x/C 材料の x の値は、 H_2 、 CH_4 含有雰囲気などの還元雰囲気で調製されるものよりも高い。無酸素雰囲気は、より低い x 値を有する SiO_x/C の調製のために有利である。

【0039】

本発明は、以下の実施例においてさらに説明される。

【実施例】

40

【0040】

測定方法

・試料の酸素含有量を測定するため、試験片を0.25 mmの粒度分布まで粉碎し、次いで、0.25～0.05 mmのフラクションのみを保持するために、0.05 mmでふるいがけした。実際に、調製手順の時点で、0.05 mm未満を測定するフラクションは追加的な酸化を受け、これを考慮に入れることはできなかった。250 mgの試験試料を0.25～0.05 mmのフラクションから収集し、次いでスズシートに包装し、3,000 の温度のLECOデバイスのグラファイトるつぽに配置し、ここで試料はCOに変換された。COをその後酸化して、 CO_2 を形成し、これを次いで分析した。最終結果は、5回の操作から得られた平均に基づき算出した。表面酸素含有量を得るために、 SiO_x

50

層を含んでなる粉末上で同様の処理を実行した。生成物の質量内の酸素含有量が実質的になかったため、測定した全濃度は表面含有量に相当した。

【0041】

・BETは、Brunauer, S., Emmett, P. H., およびTeller, E., J. Am. Chem. Soc. 60: 309 - 319 (1938)の理論を使用して決定した。

【0042】

・液相の沸点は、Handbook of Chemistry and Physics, ed. 2008 - 2009, チャプター3, 4, 6, 12および15に記載されている(詳細な情報のために、I - 2、Bのインデックスを使用することができる)。

10

【0043】

・Siをベースとする粒子によって含有されるSiをベースとする材料の比重は、その組成に関係なく、すなわち、Siをベースとする粒子が、ドーパント、酸化物または合金材料をさらに含有するかどうかに関係なく、 2.3 g / cm^3 であると考えられる。

【0044】

・特に明記されない限り、粒子の径とは、本明細書中、それぞれ、粒子の周辺部で2点間での最大の測定可能な距離を測定することによって、SEM像によって決定された平均直径として理解される。信頼性が高いデータを得るため、SEM顕微鏡写真は1000倍の倍率で撮影され、そして各SEM顕微鏡写真上で少なくとも100個の粒子が測定されて、少なくとも $0.5 \mu\text{m}$ の直径を有する対象を決定した。 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の直径を有する対象の測定のために同様の手順を繰り返したが、SEM顕微鏡写真は、より高い倍率(好ましくは5000倍より高い)で撮影された。SEM用の試料は、周知の方法によって、例えば、それを樹脂に包埋し、それに続いて切断して、それらの平滑な横断面を提供することによって調製されてもよい。多数の粒子のカウントおよび直径測定を補助するため、像分析ソフトウェア、例えば、Media CyberneticsからのImage - Pro Plusが使用されてもよい。

20

【0045】

・投入粉末のための平均粒径は、商業的に入手可能な装置を使用して、光散乱法によって、それらの懸濁液で決定した。当業者は、この方法を周知しており、そしてこれに関して、参照によって本明細書に組み込まれる特開2002 - 151082号公報および国際公開第02/083555号パンフレットに示される開示も参照される。Malvern Instruments GmbHからのMalvern 2000装置を使用した。以下の測定条件が選択された: 圧縮範囲; 活性ビーム距離2.4 mm; 測定範囲: 300 RF; $0.01 \sim 900 \mu\text{m}$ 。試験片調製および測定は、製造業者の指示に従って実行された。

30

【0046】

・例えば炭素の層の厚さは、高解像度TEM(HR-TEM)によって決定することができる。典型的な試料調製には、適切な液体に試料を分散すること、それに続いて、液体分散体の適切な量を標準TEMグリッドに配置すること、そして液体をエバポレーションすることが含まれる。

40

【0047】

・試料の結晶化度または非晶質性(amorphy)は、HR-TEM、電子回折(ED)および電子エネルギー損失分光法(EELS)マッピングによって決定することができる。HR-TEMは、異なる組成を有するドメインを特定するために使用され、EELSは、いずれのドメインが SiO_2 を含有するかについて特定するために使用され(残りのドメインがSiを含有するドメインである)、そしてEDは結晶化度を決定するために使用された。

【0048】

・上記HR-TEM/EELS/ED技術で特定されるSi(または SiO_x)ドメインの寸法は、上記ドメインの周辺において2点間の最大距離を測定することによって、HR

50

- TEMピクトグラフから決定することができる。

【0049】

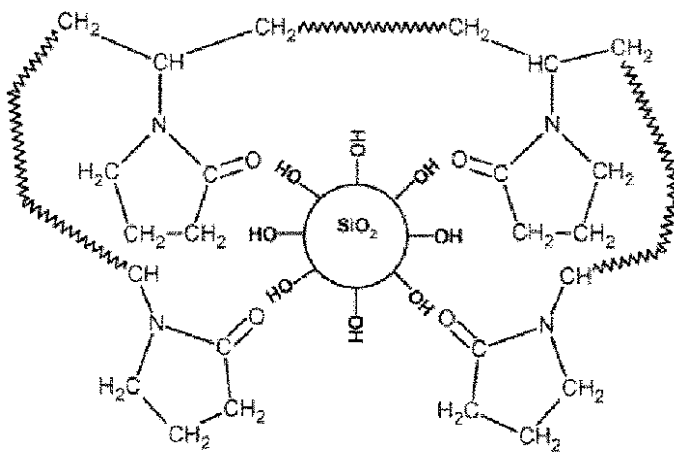
・粒径分布 (d50) は、米国特許第7,807,121号明細書に開示される方法に従って測定された。

【0050】

実施例1：本発明による SiO_x/C 粉末；(1a) および (1b)

(1a) 室温で、 Si 源として使用される7.44 mLのTEOS (テトラエチルオルトシリケート) を125 mLの水中に溶解し、1 gのポリビニルピロリドン (PVP) を添加する。PVPは、ナノサイズの SiO_x の合成において2つの役割を果たす。第1の役割は、水中でのTEOSの溶解を助けることである。TEOSを水に直接溶解することができず、そしてPVPは有機基および無機基を有する両親媒性の分子であるため、それは水中へTEOSを溶解させることができ、TEOSから $\text{Si}(\text{OH})_x$ 粒子への加水分解を促進することができる。第2の役割は、以下のスキームによって例示されるように、シラノール基 ($\text{Si}-\text{OH}$) を水素結合することによってナノサイズの SiO_x の凝集体形成を防ぐことである：

【化3】



溶液を200 mLのオートクレーブに移動し、1時間130 で水熱処理する。この段階で、粉末は、XRDにおいて非晶質に見え、2に近いxを有するが、結晶化 SiO_2 (TEMの観察によって確認される) のナノドメインから構成される SiO_x である。

【0051】

室温まで冷却した後、オートクレーブ中の溶液をフラスコに移動し、次いで、それに、スクロース溶液 (15 mLの水中に3.287 gのスクロース) を攪拌下で導入する。この混合溶液を、還流条件下でロータリーエバポレーターにおいて90 で乾燥させる。得られた粘性スラリーをオープンで10時間、250 でコーキングし、次いで、5% H_2/Ar 雰囲気中で1時間、800 で焼成し、 SiO_x/C 複合材粉末を製造する。この粉末は、図1(a)で示されるように、約1 μm の径を有する多数のほぼ球状の粒子および一定量の凝集した大きい粒子から構成される。この SiO_x/C 粉末は、XRD結果から非晶質状態を示すが、TEM観察 (図2) によると、 SiO_x 粒子は、実際に、2つの異なる部分、規則部分および不規則部分から構成されることが明らかとなる。規則部分において、格子縞を観察することができ、そして格子間隔は SiO_2 (200) 平面間隔に一致する。非晶質部分 (写真では点線で示される) は、非晶質ケイ素である。結晶化部分および非晶質部分の密接な混合物は、インデックスを付けることができ、 SiO_2 結晶と相関にあるいくつかの点を有する画定されたシグナルが示されない電子回折 (ED) で視覚化することもできる。非晶質炭素を非晶質ケイ素と区別するためにEDを使用した。得られた SiO_x/C 粉末の酸素含有量は17質量%である。ケイ素含有量は37質量%であり、かつ炭素含有量は45質量%と測定される。したがって、 $x = 0.8$ を有する SiO_x/C である。

【0052】

調製された SiO_x/C 粉末を、以下のセル試験で負極材料として評価する。銅箔上に N -メチル-2-ピロリドン (NMP) 中の電極成分のスラリーをコーティングして、これを 120 の真空オープン中で 24 時間乾燥させることによって、70 質量%の SiO_x/C 粉末 (活物質)、15 質量%のアセチレンブラック (導電剤) および 15 質量%のポリフッ化ビニリデン (PVDF、結合剤) を含有する電極を製造する。電極材料を有する銅箔を、次いで、8 mm の直径を有する円形ディスクに打ち込み、これを一晚真空乾燥させる。分離器として Celgard 2400 および対電極としてリチウム箔を使用して、作用電極を Swagelok セルに組み立てる。電解質は、炭酸エチレン (EC)、炭酸エチルメチル (EMC) および炭酸ジメチル (DMC) (体積比 1:1:1) の非水溶液中 1 M LiPF_6 からなる。セルは、1 ppm 未満の酸素および含水量を有する、 Ar が充填されたグローブボックス中で組み立てる。対電極として金属リチウムを用いる定電流サイクル試験を、100 mA g^{-1} の電流密度で Li/Li^+ に対して 0.01 ~ 2.5 V の電圧範囲の電池試験システムにおいて実行する。Jing Wang らの材料と比較して、実施例 1 の材料が改善された出力率を示すことが観察された。これは、図 1 (b) に明確に観察することができる。セルは、810 mAh/g の初期 (第 1 サイクル) 放電容量 (脱リチウム) および 100 サイクル後の 400 mAh/g を記録する (図 3 を参照のこと)。

10

【0053】

(1b) 本実施例において、50 質量%の実施例 1 からの粉末、25 質量%の $\text{Na}-\text{CMC}$ 結合剤 (分子量 < 200000) および 25 質量%の導電添加剤 (Super C65、Timcal からの商業的製品) を使用してスラリーを調製する。第 1 のステップにおいて、2.4%の $\text{Na}-\text{CMC}$ 溶液を調製し、一晚溶解させる。次いで、導電性炭素をこの溶液に添加し、高剪断混合機を使用して 20 分間攪拌する。導電性炭素の良好な分散体を得られたら、活物質を添加し、そしてスラリーを 30 分間、高剪断混合機を使用して再び攪拌する。

20

【0054】

電極は、得られたスラリーを銅箔 (厚さ: 17 μm) 上に、スラリー層の厚さ 125 μm でコーティングし、次いで、70 で 2 時間乾燥させることによって調製する。丸型電極を打ち込み、小型真空オープン中で 3 時間、150 で乾燥させた。電極を、乾燥アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で調製されるコインセルで、金属リチウムに対して電気化学的に試験する。使用される電解質は、炭酸エチレン (EC) / 炭酸ジエチル (DEC) (50/50 質量%) + 10% 炭酸フルオロエチル (FEC) + 2% 炭酸ビニレン (VC) (Semichem の商業的製品) の混合物中の 1 M LiPF_6 である。コインセルは、C/5 のレートで 10 mV ~ 1.5 V の連続電流 (CC) モードで試験する (5 時間で 1000 mAh/g の活物質の放電の完全充電を意味する)。性質に及ぼす C-レートの影響を測定するために、20 サイクルごとに、C/10 で充電および放電を行う。結果を、サイクル数 N に対する mAh/g の容量保持を示す図 4 に示す。セルは、1000 mAh/g の初期 (第 1 のサイクル) 放電容量 (脱リチウム) および 100 サイクル後の 510 mAh/g を記録した。

30

40

【0055】

実施例 2: より低い温度の水熱処理による実施例 1 と同様

室温で、 Si 源として使用される 7.44 mL の TEOS (テトラエチルオルトシリケート) を 125 mL の水中に溶解し、1 g のポリビニルピロリドン (PVP) を添加する。溶液を 200 mL のオートクレーブに移動し、1 時間 90 で水熱処理する。室温まで冷却した後、オートクレーブ中の溶液をフラスコに移動し、次いで、それに、スクロース溶液 (15 mL の水中に 3.287 g のスクロース) を攪拌下で導入する。この混合溶液を、還流条件下でロータリーエバポレーターにおいて 90 で乾燥させる。得られた粘性スラリーをオープンで 10 時間、250 でコーキングし、次いで、純粋 N_2 雰囲気中で 1 時間、800 で焼成し、 SiO_x/C 複合材粉末を製造する。この生成物の SEM 写

50

真を図5に示す。温度の低下によって、粒径および凝集体径の増加が示されることを明らかに確認することができる。これは、おそらく、オートクレーブの圧力の減少の直接的な影響であろう。 SiO_x の x 値は、前の実施例の場合と同様である。

【0056】

実施例1のように、調製された SiO_x/C 複合材粉末を、リチウムイオン半電池の負極のための活物質として使用する。負極を調製し、セル試験によって評価する。セルは、 1508mAh/g の初期リチウム化容量、 750mAh/g の初期脱リチウム容量、 403mAh/g の第50サイクル放電容量および100サイクルの後の23%容量保持を記録し、実施例1より低い電気化学的サイクル性を示す(図6を参照のこと)。電極の初期容量が実施例1と同様であるという事実は、 SiO_x の x の同様の値を確認する。しかし、粒径の増加は、電極の容量保持に及ぼす直接的な影響を有する。

10

【0057】

実施例3：異なる炭素源の使用

室温で、 Si 源として使用される 7.44mL の TEOS (テトラエチルオルトシリケート)を 125mL の水中に溶解し、 1g のポリビニルピロリドン(PVP)を添加する。溶液を 200mL のオートクレーブに移動し、1時間 130°C で水熱処理する。室温まで冷却した後、オートクレーブ中の溶液をフラスコに移動し、次いで、それに、炭素源(20mL のエタノール中の 12.25g のエポキシ樹脂)を攪拌下で導入する。この混合溶液を、還流条件下でロータリーエバポレーターにおいて 90°C で乾燥させる。得られた粘性スラリーをオーブンで10時間、 350°C でコーキングし、次いで、純粋 N_2 雰囲気中で1時間、 1000°C で焼成し、 SiO_x/C 複合材粉末を製造する。実施例1とは対照的に、粉末は $2\sim 20\mu\text{m}$ の径を有する径の大きい凝集体粒子から構成される(図7を参照のこと)。これによって、炭素源が、材料の最終的なモルフォロジーに影響するということが証明される。 SiO_x の x は1未満であると測定された。

20

【0058】

実施例1のように、調製された SiO_x/C 複合材粉末を、リチウムイオン半電池の負極のための活物質として使用する。負極を調製し、セル試験によって評価する。セルは、 774mAh/g の初期リチウム化容量、 430mAh/g の初期脱リチウム容量、 355mAh/g の第50サイクル放電容量および100サイクルの後の81.4%容量保持を記録し、低い比容量を示すが、良好なサイクル安定性を示す(図8参照のこと)。良好な容量保持は、粒子の大きい凝集体によって説明することができ、そしてより低い容量は、エネルギー貯蔵における炭素の不活性によって説明される。炭素源が、最終的な炭素をベースとする生成物の電気化学的活性に影響することは実際に既知である。

30

【0059】

反例4： Si 源として商業的に入手可能な SiO_2 ゾルによる合成

室温で、 Si 源として使用される 6.96mL の量の SiO_2 -溶液(Beijing Red Star Guangsha Chemical Building Materials Co., Ltd.によって製造された30質量%の SiO_2 (HX-30))を、攪拌下、スクロース溶液(15mL の水中に 3.287g のスクロース)に導入する。得られた溶液をロータリーエバポレーターにおいて乾燥させ、次いで、オーブンで10時間、 250°C でコーキングし、次いで、 $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$ 雰囲気中で1時間、 800°C で焼成し、 SiO_x/C 複合材粉末を製造する。 SiO_x の x は1.6より高いと測定される。これによって、水熱プロセスを経た SiO_2/Si 前駆体調製が、調製の鍵となるということが証明される。

40

【0060】

実施例1のように、調製された SiO_x/C 複合材粉末を、リチウムイオン半電池の負極のための活物質として使用する。負極を調製し、セル試験によって評価する。セルは、 360mAh/g の初期リチウム化容量、 123mAh/g の初期脱リチウム容量、 209mAh/g の第50サイクル放電容量および50サイクルの後の72%容量保持を記録し、低い比容量を示す。比容量は、おそらく SiO_x 粒子の不活発性のために、サイクル

50

によって徐々に増加させる。

【0061】

実施例5：高温の焼成

室温で、Si源として使用される7.44 mLの量のTEOS（テトラエチルオルトシリケート）を125 mLの水中に溶解し、1 gのポリビニルピロリドン（PVP）を添加する。溶液を200 mLのオートクレーブに移動し、1時間130℃で水熱処理する。室温まで冷却した後、オートクレーブ中の溶液をフラスコに移動し、次いで、それに、スクロース溶液（15 mLの水中に3.287 gのスクロース）を攪拌下で導入する。この混合溶液を、還流条件下でロータリーエバポレーターにおいて90℃で乾燥させる。得られた粘性スラリーをオーブンで10時間、250℃でコーキングし、次いで、5% H₂ / Ar雰囲気中で1時間、1200℃で焼成し、SiO_x / C複合材粉末を製造する。

10

【0062】

実施例1のように、調製されたSiO_x / C複合材粉末を、リチウムイオン半電池の負極のための活物質として使用する。負極を調製し、セル試験によって評価する。試料は、1080 mAh / gの初期リチウム化容量、640 mAh / gの初期脱リチウム容量および30サイクル後の503 mAh / gの充電容量を示した（図9を参照のこと）。

【0063】

反例5b：低温の焼成

実施例5の場合と同様に試料を調製し、試験する。主要な差異は、この場合、焼成温度が400℃であるということである。この試料は、480 mAh / gの初期リチウム化容量、70 mAh / gの初期脱リチウム容量および30サイクル後の60 mAh / gの充電容量を示した（図10を参照のこと）。

20

【0064】

この試料は、より低い比容量および極めて低い初期クーロン効率を示す。これは、SiO₂ナノ粒子が低温で効率的に還元されず、酸化ケイ素がリチウム貯蔵に対して低い活性を示すことによる。この実施例によって、焼成ステップの間に変換が行われるということが証明される。500℃より低い温度は、おそらく、SiへとSiO₂を還元させるために十分ではないのであろう。同時に、この温度は、炭素に電気化学的活性を与えるために不十分であるようである。

【0065】

反例6：SiO_x複合材粉末調製（炭素を用いない）

室温で、Si源として使用される7.44 mLのTEOS（テトラエチルオルトシリケート）を125 mLの水中に溶解し、1 gのポリビニルピロリドン（PVP）を添加する。溶液を200 mLのオートクレーブに移動し、1時間130℃で水熱処理する。室温まで冷却した後、オートクレーブ中の溶液をフラスコに移動する。この溶液を、還流条件下でロータリーエバポレーターにおいて90℃で乾燥させる。得られた粘性スラリーを真空オーブンで6時間、120℃で乾燥させ、SiO_x複合材粉末を製造する。O含有量は4.5質量%であり、SiO_{1.63}に相当する。1.63のこの値は、水熱プロセスによってSiおよびSiO₂の混合物が生成されることを示す。しかし炭素は添加されず、そして特に熱処理が実行されず、x < 1の値を得るための炭素の還元反応がない。BETは0.28 m² / gである。

30

【0066】

実施例1のように、調製されたSiO_x複合材粉末を、リチウムイオン半電池の負極のための活物質として使用する。負極を調製し、セル試験によって評価する。この試料は、328 mAh / gの初期リチウム化容量、92 mAh / gの初期脱リチウム容量および100サイクル後の65 mAh / gの充電容量を示し、低い比容量および低い容量保持を示す（図11を参照のこと）。

40

【0067】

実施例7：SiO_x / C / Mg

実施例1で得られる純粋なSiO_x粉末を前駆体として使用して、SiO_x / C / Mg

50

を製造する。この金属酸化物混合物は、80質量%の SiO_x と、20質量%の金属Mg (Al d r i c hからの商業的製品)を遊星歯車式混合機で1時間(1分あたり650の回転、質量比ボール/粉末:20/1)混合することによって調製される。最終的な粉末の酸素比は15質量%であり、そして粒子はマイクロメトリック(1~15 μm)のままである。酸素の割合は、酸素含有量がこのプロセスの間安定なままであることを示すようである。

【0068】

50質量%のこの粉末、25質量%のNa-CMC結合剤(分子量<200000)および25質量%の導電添加剤(Super C65、Timcalからの商業的製品)を使用してスラリーを調製する。第1のステップにおいて、2.4%のNa-CMC溶液を調製し、一晚溶解させる。次いで、導電性炭素をこの溶液に添加し、高剪断混合機を使用して20分間攪拌する。導電性炭素の良好な分散体を得られたら、活物質を添加し、そしてスラリーを30分間、高剪断混合機を使用して再び攪拌する。

10

【0069】

電極は、得られたスラリーを銅箔(厚さ:17 μm)上に、スラリー層の厚さ125 μm でコーティングし、次いで、70℃で2時間乾燥させることによって調製する。丸型電極を打ち込み、小型真空オーブン中で3時間、150℃で乾燥させた。電極を、乾燥アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で調製されるコインセルで、金属リチウムに対して電気化学的に試験する。使用される電解質は、炭酸エチレン(EC)/炭酸ジエチル(DEC)(50/50質量%)+10%炭酸フルオロエチル(FEC)+2%炭酸ビニレン(VC)(Semichemの商業的製品)の混合物中の1M LiPF₆である。コインセルは、C/5のレートで10mV~1.5Vの連続電流(CC)モードで試験する(5時間で500mAh/gの活物質の放電の完全充電を意味する)。この電池は、実施例1bと同様の結果を示し、クーロン効率の改善を有する。

20

【0070】

実施例8:異なる炭素含有量による本発明による SiO_x /C粉末

室温で、Si源として使用される7.44mLの量のTEOS(テトラエチルオルトシリケート)を125mLの水中に溶解し、1gのポリビニルピロリドン(PVP)を添加する。溶液を200mLのオートクレーブに移動し、1時間130℃で水熱処理する。この段階で、粉末は、XRDにおいて非晶質に見えるが、結晶化 SiO_2 (TEMの観察によって確認される)のナノドメインから構成される純粋な SiO_x である。

30

【0071】

室温まで冷却した後、オートクレーブ中の溶液をフラスコに移動する。この溶液を、還流条件下でロータリーエバポレーターにおいて90℃で乾燥させる。得られた粘性スラリーをオーブンで10時間、250℃でコーキングし、次いで、5% H_2 /Ar雰囲気中で1時間、800℃で焼成し、 SiO_x /C複合材粉末を製造する。この生成物は、PVPが水熱プロセスの間に水に添加され、そしてTEOSの分解によって、排除されない炭素を含有する分子を生じ、水熱ルートから得られた SiO_x は、粒子表面上に結合したいくらかの炭素化合物を有する SiO_x であるため、炭素を含有する。熱処理後、これらの化合物を炭素に分解する。

40

【0072】

この粉末は、実施例1のように、約1 μm の径を有する多数のほぼ球状の粒子および一定量の凝集した大きい粒子から構成される。この SiO_x /C粉末のXRDは非晶質状態を示すが、TEM観察によると、実施例1のように、 SiO_x 粒子は、実際に、2つの異なる部分、規則相(SiO_2)および不規則相(Si)から構成されることが明らかとなる。得られた SiO_x /C粉末の酸素含有量は32質量%である。炭素含有量は5質量%と測定される。したがって、 $x=0.9$ を有する SiO_x /Cである。

【0073】

調製された SiO_x /C粉末を、以下のセル試験で負極材料として評価する。銅箔上にN-メチル-2-ピロリドン(NMP)中の電極成分のスラリーをコーティングして、こ

50

れを 120 の真空オーブン中で 24 時間乾燥させることによって、70 質量%の SiO_x/C 粉末（活物質）、15 質量%のアセチレンブラック（導電剤）および 15 質量%のポリフッ化ビニリデン（PVDF、結合剤）を含有する電極を製造する。電極材料を有する銅箔を、次いで、8 mm の直径を有する円形ディスクに打ち込み、これを一晚真空乾燥させる。分離器として Celgard 2400 および対電極としてリチウム箔を使用して、作用電極を Swagelok セルに組み立てる。電解質は、炭酸エチレン（EC）、炭酸エチルメチル（EMC）および炭酸ジメチル（DMC）（体積比 1 : 1 : 1）の非水溶液中 1 M LiPF_6 からなる。セルは、1 ppm 未満の酸素および含水量を有する、Ar が充填されたグローブボックス中で組み立てる。対電極として金属リチウムを用いる定電流サイクル試験を、 100 mA g^{-1} の電流密度で Li/Li^+ に対して 0.01 ~ 2.5 V の電圧範囲の電池試験システムにおいて実行する。セルは、15000 mAh/g の初期（第 1 サイクル）放電容量（脱リチウム）および 100 サイクル後の 600 mAh/g を記録する（図 12 を参照のこと）。

【図 1】

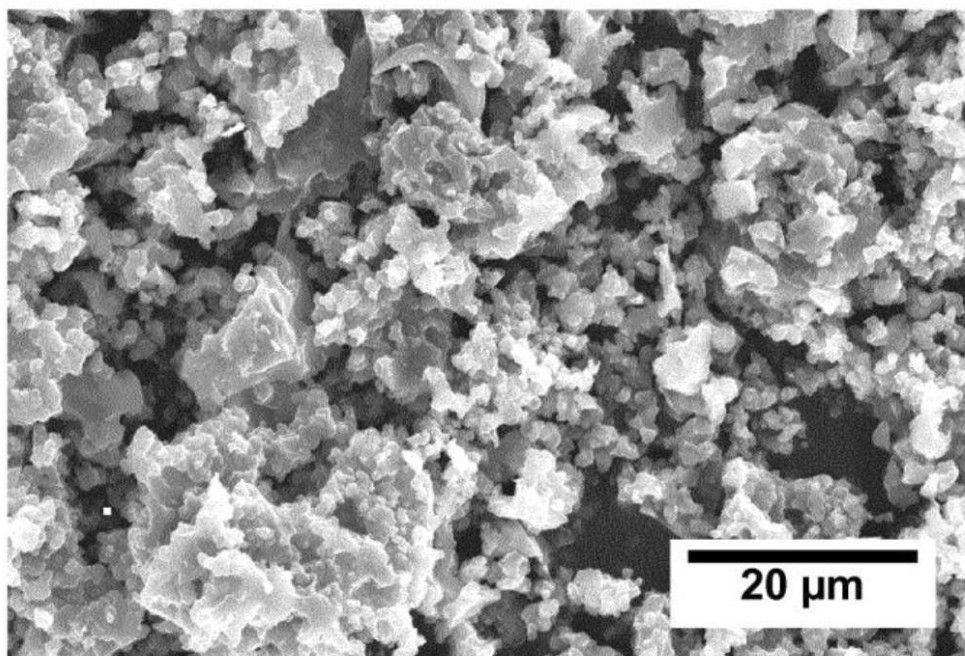


図 1 a

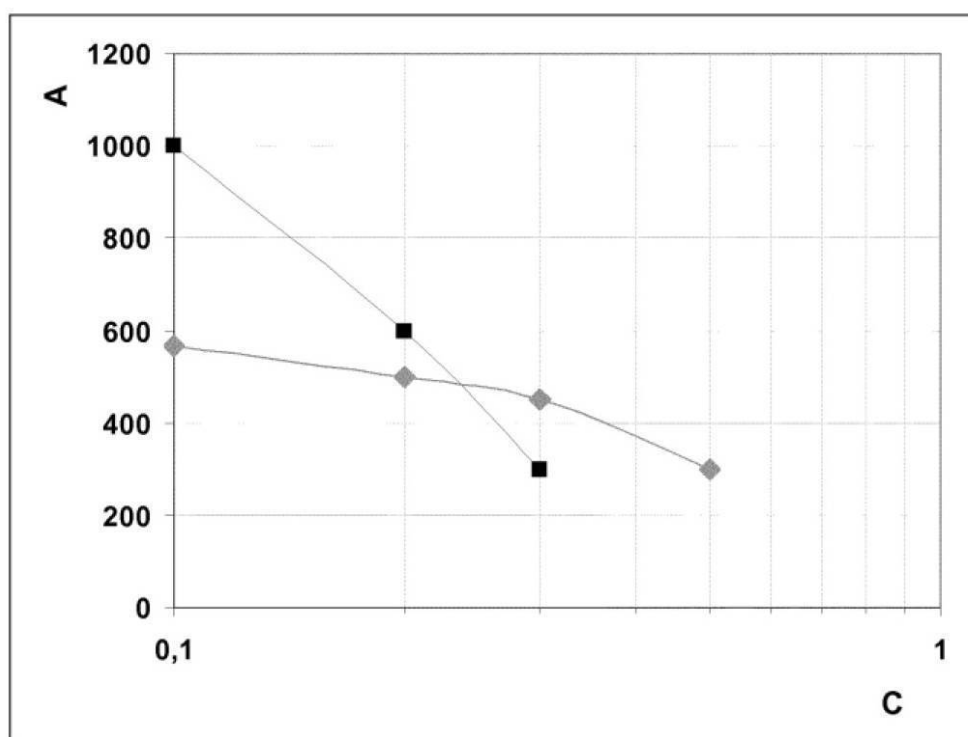


図 1 b

【 図 2 】

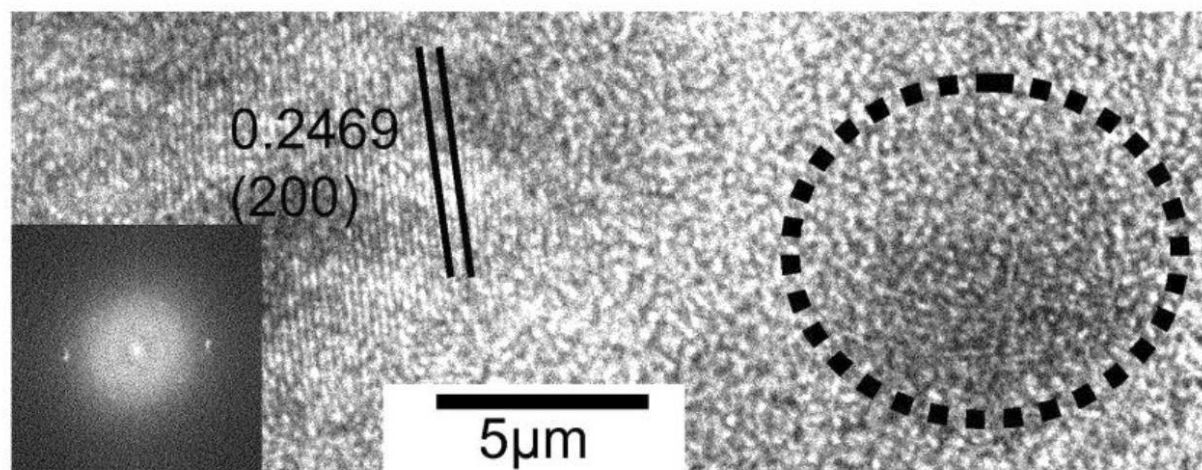


図 2

【 図 3 】

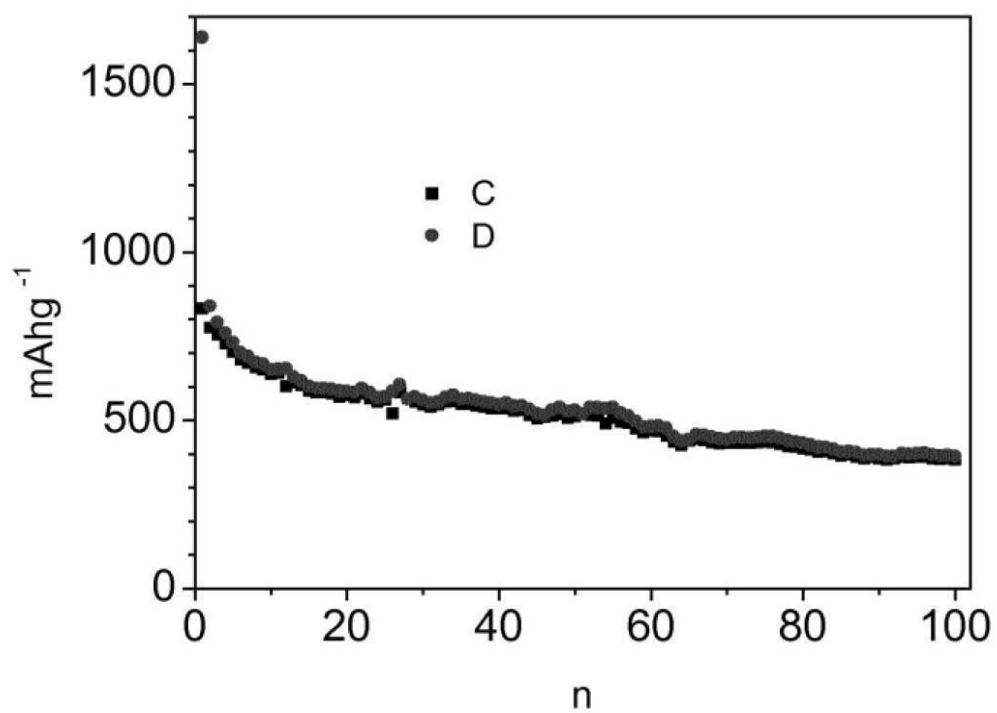


図 3

【図 4】

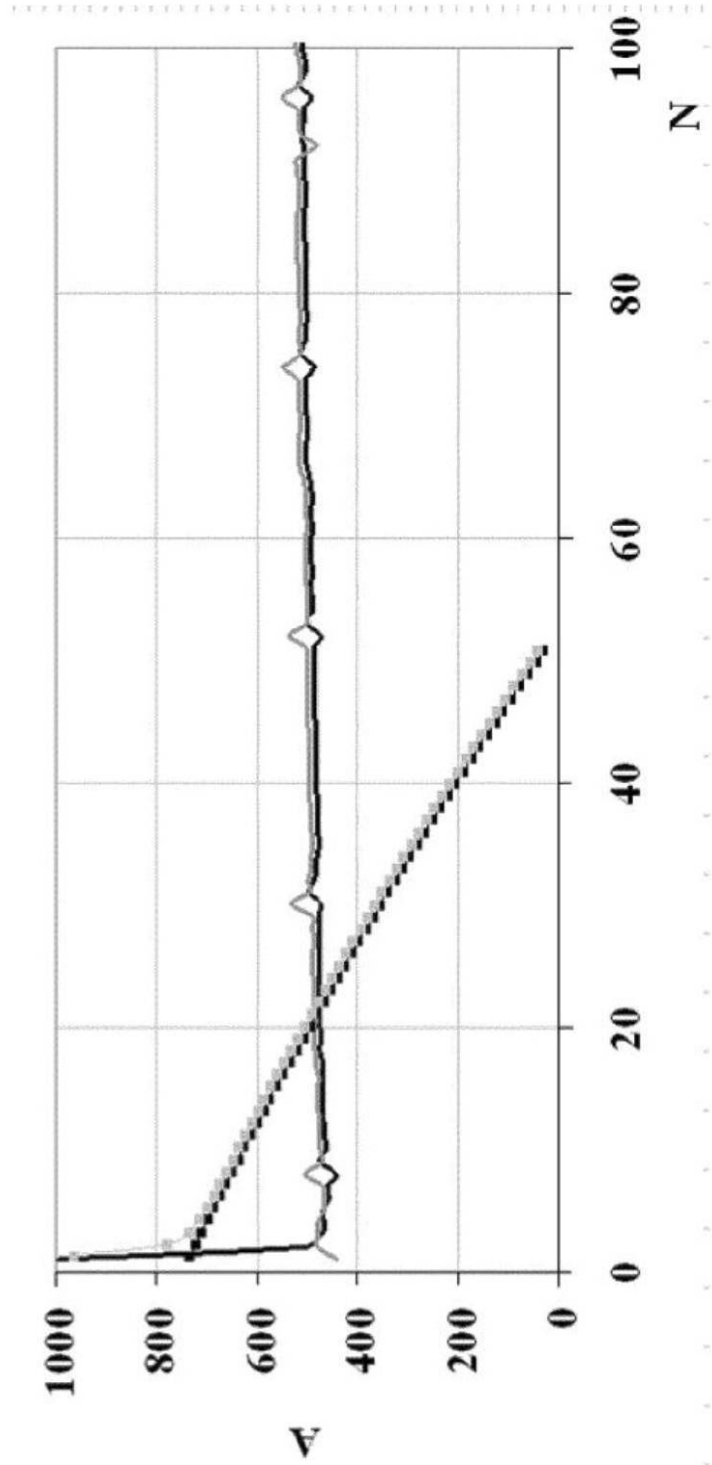


図 4

【 図 5 】

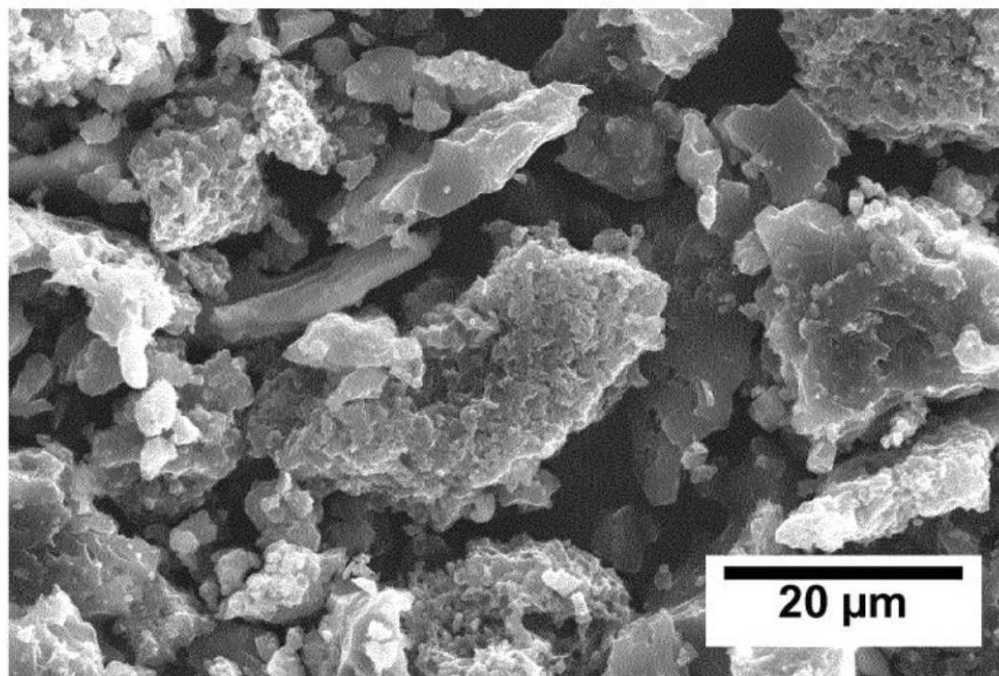


図 5

【 図 6 】

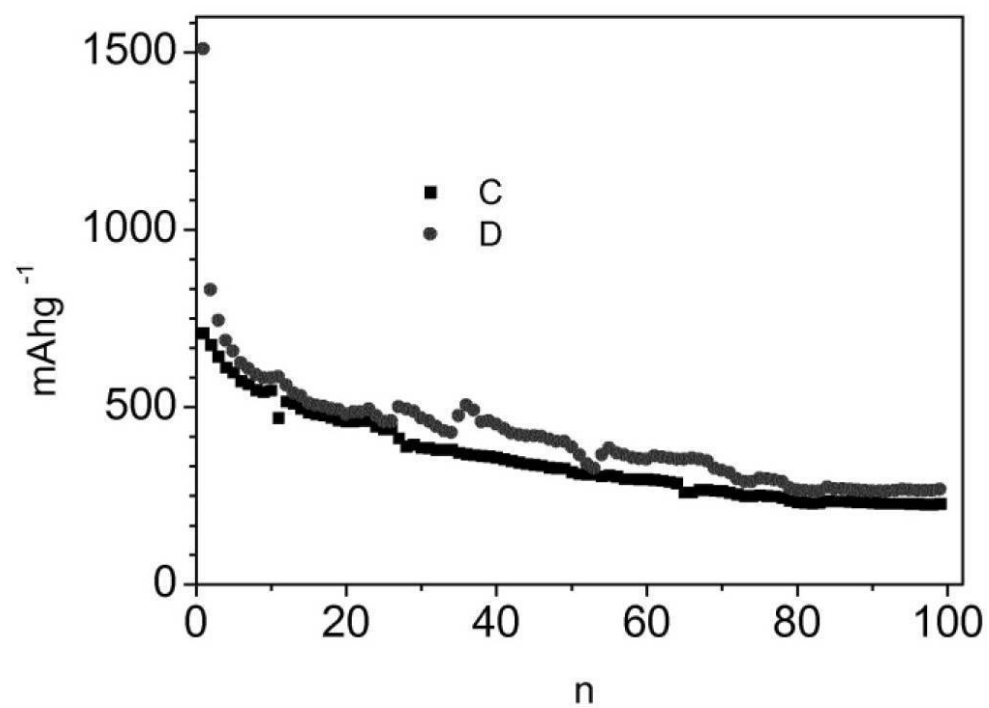


図 6

【 図 7 】

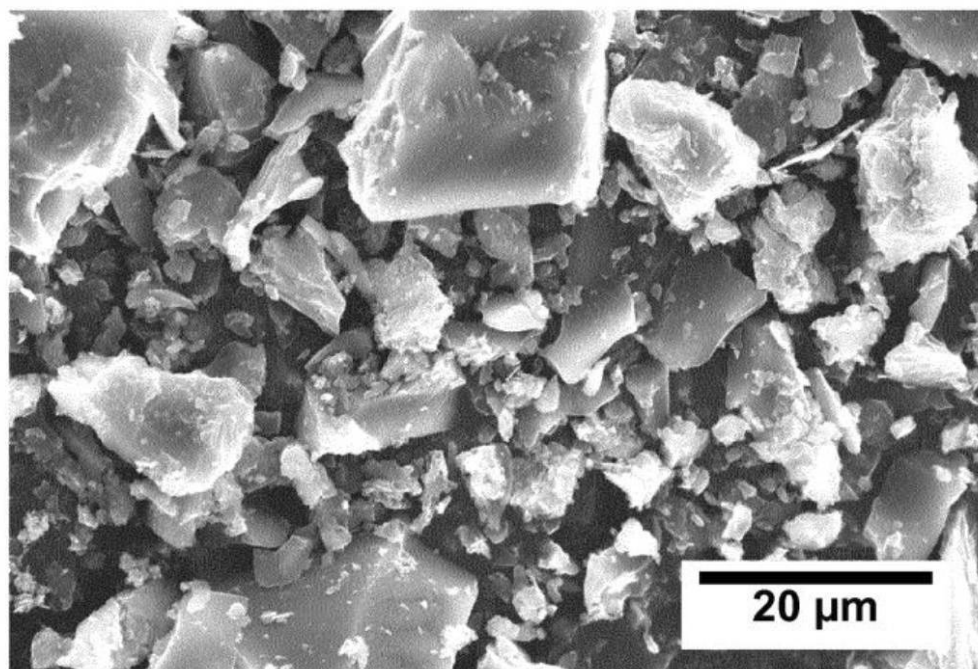


図 7

【 図 8 】

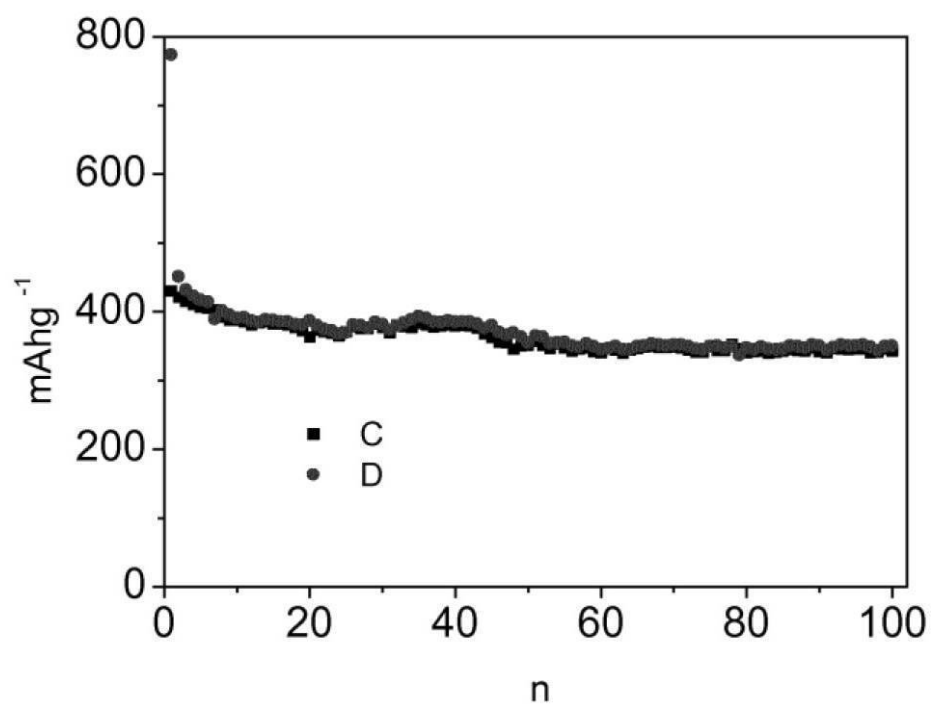


図 8

【 図 9 】

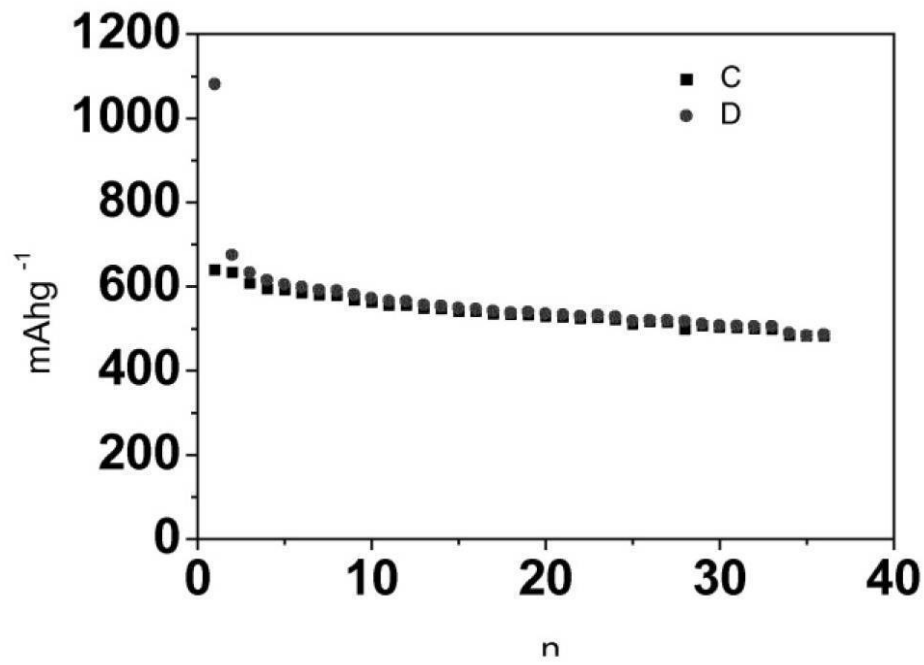


図 9

【 図 1 0 】

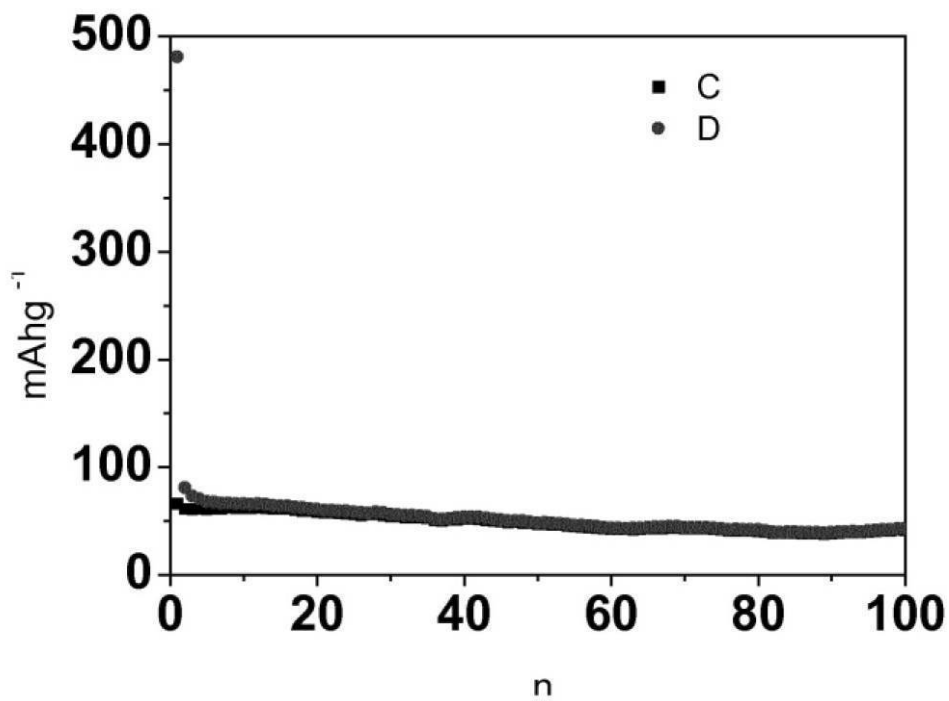


図 1 0

【図 1 1】

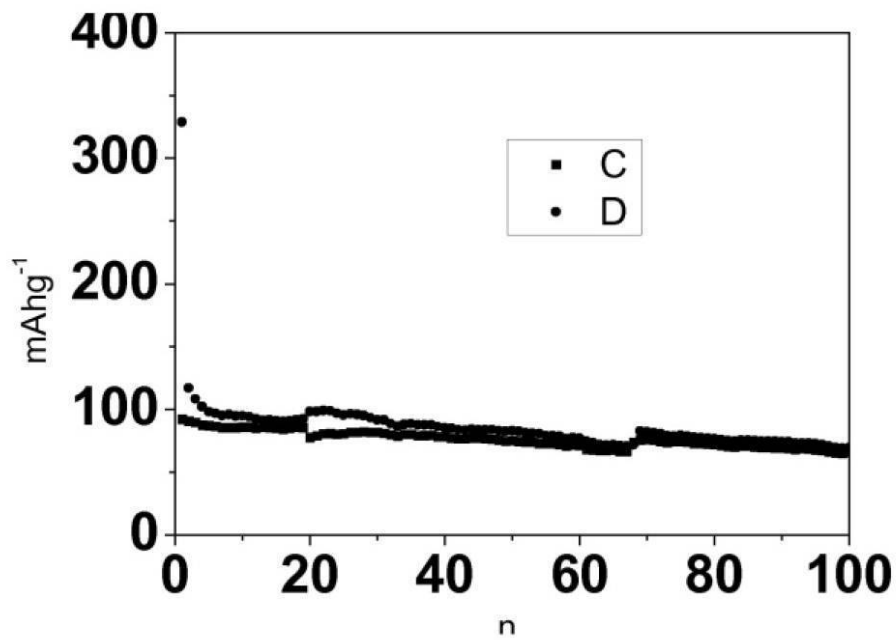


図 1 1

【図 1 2】

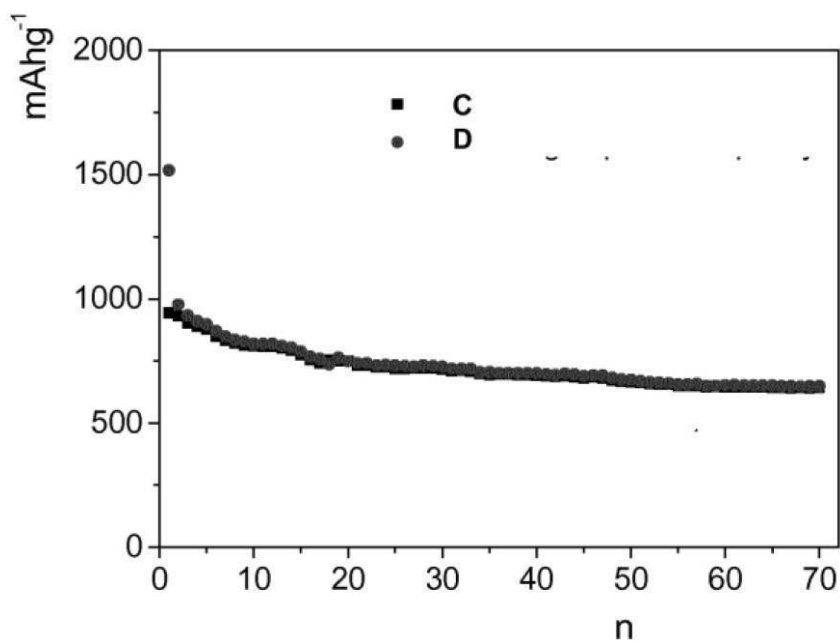


図 1 2

【手続補正書】

【提出日】平成26年9月25日(2014.9.25)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素と、 SiO_x ($0 < x < 1$) とを含んでなる混合物を含んでなるリチウムイオン充電式バッテリー用の負極粉末であって、前記 SiO_x が結晶質 SiO_2 および非晶質 Si の複合材からなり、 SiO_2 および Si の混合が $1 \sim 5 \text{ nm}$ のスケールで生じる負極粉末において、前記混合物が、 100 nm より大きい SiO_x ドメインを含まないことを特徴とする負極粉末。

【請求項 2】

前記混合物が、 50 nm より大きい SiO_x ドメインを含まない、請求項 1 に記載の負極粉末。

【請求項 3】

前記混合物が、 20 nm より大きい SiO_x ドメインを含まない、請求項 1 に記載の負極粉末。

【請求項 4】

前記混合物が、 SiO_x のコアおよび炭素からなるシェルを有するコア - シェル構造ではない、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の負極粉末。

【請求項 5】

$0.8 \sim 8 \mu\text{m}$ の d_{50} 値を有する、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の負極粉末。

【請求項 6】

$5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満、好ましくは $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の BET 値を有する、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の負極粉末。

【請求項 7】

$0.5 < x < 1$ 、好ましくは $0.6 < x < 0.9$ である、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の負極粉末。

【請求項 8】

前記炭素および SiO_x の混合物中、質量比 $\text{SiO}_x : \text{C}$ が $33 : 1 \sim 1 : 1$ 、好ましくは $9 : 1 \sim 1.5 : 1$ である、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の負極粉末。

【請求項 9】

前記混合物が M_yO (式中、 M は、 z の酸化数を有する金属であり、 $z \cdot y = 2$ 、かつ M は、 Al 、 Ca 、 Mg 、 Ti 、 Li およびそれらの組み合わせからなる群から選択される) をさらに含んでなる、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の負極粉末。

【請求項 10】

$50 \sim 95$ 質量%の請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の負極粉末、 $2.5 \sim 25$ 質量%の導電剤および $5 \sim 25$ 質量%の結合材を含んでなる負極。

【請求項 11】

請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の負極活物質の調製方法であって、

- 抗凝集体形成剤を含んでなる水溶液を提供するステップと、
- ケイ素を含んでなる有機化合物を前記水溶液に分散するステップと、
- $90 \sim 180$ の温度で、 $30 \text{ 分} \sim 24 \text{ 時間}$ の期間、好ましくは $110 \sim 140$ の温度で、 $30 \text{ 分} \sim 4 \text{ 時間}$ の期間、前記水溶液を水熱的に処理して、それによって、前記水溶液中の SiO_x (SiO_2 および Si の密接な混合物) の懸濁液を形成するステップと、
- 前記溶液をエバポレーションして、それによってスラリーを得るステップと、
- 前記スラリーにコーキングプロセスを受けさせ、それによって、固体残渣が形成されるステップと、
- $500 \sim 1300$ 、好ましくは $600 \sim 1000$ の温度で、非酸化雰囲気の前記固体残渣を焼成するステップと

を含んでなる方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の負極活物質の調製方法であって、

- 抗凝集体形成剤を含んでなる第 1 の水溶液を提供するステップと、
 - 第 2 の溶液に有機炭素源を溶解するステップと、
 - ケイ素を含んでなる有機化合物を、前記第 1 の水溶液に分散するステップと、
 - 90 ~ 180 の温度で、30 分 ~ 24 時間の期間、好ましくは 110 ~ 140 の温度で、30 分 ~ 4 時間の期間、前記第 1 の水溶液を水熱的に処理して、それによって、前記第 1 の水溶液中の SiO_x (SiO_2 および Si の密接な混合物) の懸濁液を形成するステップと、
 - 前記第 1 の水溶液および前記第 2 の溶液を混合して、それによって、第 3 の溶液を得るステップと、
 - 前記第 2 の溶液の沸点未満の温度で前記第 3 の溶液をエバポレーションして、それによってスラリーを得るステップと、
 - 前記スラリーにコーキングプロセスを受けさせ、それによって、前記有機炭素源は分解され、固体残渣が形成されるステップと、
 - 500 ~ 1300 、好ましくは 600 ~ 1000 の温度で、非酸化雰囲気で前記固体残渣を焼成するステップと
- を含んでなる方法。

【請求項 13】

前記抗凝集体形成剤が炭素を含有する、請求項 11 または 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記第 2 の溶液が第 2 の水溶液であり、かつ前記第 2 の溶液の有機炭素源の含有量が 100 ~ 300 g / L である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

前記有機炭素源および前記ケイ素含有有機化合物の量が、前記炭素および SiO_x の混合物中、33 : 1 ~ 1 : 1、好ましくは 9 : 1 ~ 1.5 : 1 の質量比 SiO_x : C が得られるように提供される、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 16】

前記固体残渣の焼成が、 H_2 または CH_4 を含んでなる還元雰囲気で行われる、請求項 11 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

前記抗凝集体形成剤が、ポリビニルピロリドンまたはビニルピロリドン - ビニルエステルコポリマーのいずれかである、請求項 13 ~ 16 のいずれか一項に記載の方法。

【手続補正書】

【提出日】平成27年8月20日(2015.8.20)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

混合物は M_yO (式中、M は、z の酸化数を有する金属であり、z * y = 2、かつ M は、Al、Ca、Mg、Ti、Li およびそれらの組み合わせからなる群から選択される) をさらに含んでもよい。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

電極は、得られたスラリーを銅箔（厚さ：17 μm ）上に、スラリー層の厚さ125 μm でコーティングし、次いで、70℃で2時間乾燥させることによって調製する。丸型電極を打ち込み、小型真空オーブン中で3時間、150℃で乾燥させた。電極を、乾燥アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で調製されるコインセルで、金属リチウムに対して電気化学的に試験する。使用される電解質は、炭酸エチレン（EC）/炭酸ジエチル（DEC）（50/50質量%）+10%炭酸フルオロエチル（FEC）+2%炭酸ビニレン（VC）（Semichemの商業的製品）の混合物中の1M LiPF₆である。コインセルは、C/5のレートで10mV～1.5Vの連続電流（CC）モードで試験する（5時間で1000mAh/gの活物質の完全充電または放電を意味する）。性質に及ぼすC-レートの影響を測定するために、20サイクルごとに、C/10で充電および放電を行う。結果を、サイクル数Nに対するmAh/gの容量保持を示す図4に示す。セルは、1000mAh/gの初期（第1のサイクル）放電容量（脱リチウム）および100サイクル後の510mAh/gを記録した。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0069】

電極は、得られたスラリーを銅箔（厚さ：17 μm ）上に、スラリー層の厚さ125 μm でコーティングし、次いで、70℃で2時間乾燥させることによって調製する。丸型電極を打ち込み、小型真空オーブン中で3時間、150℃で乾燥させた。電極を、乾燥アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で調製されるコインセルで、金属リチウムに対して電気化学的に試験する。使用される電解質は、炭酸エチレン（EC）/炭酸ジエチル（DEC）（50/50質量%）+10%炭酸フルオロエチル（FEC）+2%炭酸ビニレン（VC）（Semichemの商業的製品）の混合物中の1M LiPF₆である。コインセルは、C/5のレートで10mV～1.5Vの連続電流（CC）モードで試験する（5時間で500mAh/gの活物質の完全充電または放電を意味する）。この電池は、実施例1bと同様の結果を示し、クーロン効率の改善を有する。

【手続補正4】

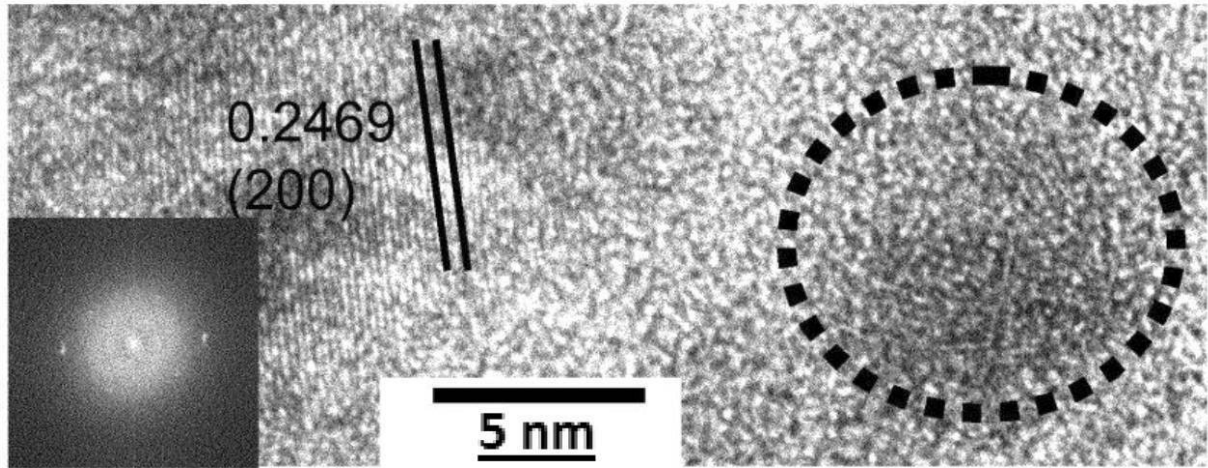
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 図 2 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/076851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M4/36 H01M4/38 H01M4/485 H01M4/587 H01M4/62
 H01M10/052
 ADD. H01M4/02

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, PAJ, 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	JING WANG ET AL: "Nano-sized SiO/C composite anode for lithium ion batteries", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 196, no. 10, 20 January 2011 (2011-01-20), pages 4811-4815, XP028185663, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2011.01.053 [retrieved on 2011-01-26]	1,2,4,5, 15
Y	figures 3b, 3c	3,6
A	paragraphs 1., 2.1., 2.3. and 3. ----- -/--	7-14

☒ 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 February 2014

Date of mailing of the international search report

06/03/2014

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

Lange, Ronny

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/076851

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	W0 2012/014381 A1 (TOYOTA JIDOSHOKKI KK [JP]; MIYOSHI MANABU [JP]; MURASE HITOTOSHI [JP]) 2 February 2012 (2012-02-02) page 1, line 17 page 5, lines 14-31 page 6, lines 18-31 -----	1-6
Y	US 2006/068287 A1 (MORITA TOMOKAZU [JP] ET AL) 30 March 2006 (2006-03-30) paragraphs [0011], [0024], [0031], [0033] -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/076851

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012014381 A1	02-02-2012	JP 5177183 B2 JP 2012033311 A WO 2012014381 A1	03-04-2013 16-02-2012 02-02-2012
US 2006068287 A1	30-03-2006	CN 1794494 A JP 4519592 B2 JP 2006092969 A KR 20060051615 A US 2006068287 A1	28-06-2006 04-08-2010 06-04-2006 19-05-2006 30-03-2006

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 1 B 33/113 A

(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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 チャオ, ハイレイ
中華人民共和国, フーベイ 1 0 0 0 8 4, ベイジン, ハイディエン ディストリクト, チンフア
ユエン, 1 2 - 6 - 9 0 2 ホーチンユエン

(72)発明者 ワン, ジン
中華人民共和国, フーベイ 0 6 3 0 0 0, タンシャン, ロナン ディストリクト, 1 0 3 - 3 -
4 クワンユエン ビルディング

F ターム(参考) 4G072 AA24 BB05 BB07 DD04 DD05 GG02 HH30 JJ42 LL03 LL06
MM21 MM31 MM36 RR05 RR12 TT05 TT06 UU30
5H050 AA07 AA08 BA17 CB02 CB07 CB11 CB29 FA18 GA02 GA10
GA27 HA01 HA02 HA04 HA05 HA07 HA14 HA20

【要約の続き】

の温度で、非酸化雰囲気で上記固体残渣を焼成するステップと
を含んでなる。

【選択図】図2