

(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2016-504707

(P2016-504707A)

(43) 公表日 平成28年2月12日(2016.2.12)

(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	4 G 0 7 2
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A	4 G 1 4 6
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	4 J 0 3 9
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	5 G 3 0 1
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	5 G 3 0 7
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 43 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-537257 (P2015-537257)	(71) 出願人	502124444
(86) (22) 出願日	平成25年10月17日 (2013.10.17)		コミッサリア ア レネルジー アトミー
(85) 翻訳文提出日	平成27年6月16日 (2015.6.16)		ク エ オ ゼネルジ ザルタナティヴ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/071757		フランス国 エフー75015 パリ、
(87) 国際公開番号	W02014/060532		バティマン 「 ル ポナン デー 」,
(87) 国際公開日	平成26年4月24日 (2014.4.24)		リュ ルブラン 25
(31) 優先権主張番号	1260003	(74) 代理人	110001416
(32) 優先日	平成24年10月19日 (2012.10.19)		特許業務法人 信栄特許事務所
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(72) 発明者	ティケ, パスカル
			フランス国, エフー38100 グルノー
			ブル, 13 リュ マルセル ペレット
		(72) 発明者	フィロル, リオネル
			フランス国, エフー38160 サンーソ
			ヴァール, 4 アンパス デ パンセ
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ナノ物体、特に、カーボンナノ物体を含む複合材料、それを調製する方法およびこの材料を含むインクおよび電極

(57) 【要約】

カーボンなどの少なくとも1種の第1の電子伝導材料で作られているナノ物体および第1の材料とは異なるシリコンなどの少なくとも1種の第2の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体を含むナノ複合材料であって、前記ナノ複合材料が、各々、多糖と結合し、それによって維持されている少なくとも1種の第1の電子伝導材料で作られているナノ物体からなる3次元ネットワークからなるナノ構造を含み、第1の材料以外の少なくとも1種の第2の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体が、前記ネットワークの周りで自己アセンブルし、前記多糖によって、少なくとも1種の第1の電子伝導材料で作られているナノ物体と結合しており、前記ナノ構造が、材料中に均一に分散されている、ナノ複合材料。前記ナノ複合材料を調製するための方法。前記複合材料を含むインク。電気化学的に活性な材料として前記複合材料を含む電極。このような電極を含む電気化学系、特に、リチウムイオン蓄電池。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種の第 1 の電子伝導材料で作られているナノ物体および第 1 の材料とは異なる少なくとも 1 種の第 2 の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体を含むナノ複合材料であって、前記ナノ複合材料は、各々、多糖と結合し、それによって維持されている少なくとも 1 種の第 1 の電子伝導材料で作られているナノ物体からなる 3 次元ネットワークからなるナノ構造を含み、第 1 の材料とは異なる少なくとも 1 種の第 2 の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体は、前記ネットワークの周りで自己アセンブルし、前記多糖によって、少なくとも 1 種の第 1 の電子伝導材料で作られているナノ物体と結合しており、前記ナノ構造は、材料中に均一に分散されている、ナノ複合材料。

10

【請求項 2】

ナノ構造の各々が、少なくとも 1 種の第 1 の電子伝導材料で作られているナノ物体の各々の大きさと少なくとも等しい大きさを有する、請求項 1 に記載の材料。

【請求項 3】

第 1 の電子伝導材料が、カーボン、アルミニウムおよび銅などの金属、並びにアルミニウムの合金および銅の合金などの金属合金から選択される、請求項 1 または 2 に記載の材料。

【請求項 4】

第 2 の材料が、シリコン、スズなどの金属、金属合金、硫黄、アルミナなどの金属酸化物、 LiFePO_4 、 LiFeSO_4F 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Nb}_z\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、リン酸チタン、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 、 LiMn_xO_4 、 LiNi_xPO_4 、 LiCo_xO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、ナトリウム、酸化バナジウム、 TiS_2 、 TiO_xS_z 、 Li_2MnO_3 などのリチウムイオン蓄電池の正極の活性材料、および、黒鉛、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ のようなチタネート、 Si 、 Sn 、酸化ニオブ $\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 、 VBO_3 、 TiSnSb 、 Li_2SnO_3 、 Ni-Si 、 TiO_2 および SnCo などのリチウムイオン蓄電池の負極の活性材料から選択される、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の材料。

20

【請求項 5】

少なくとも 1 種の第 1 の材料で作られているナノ物体が、少なくとも 1 種の第 1 の材料で作られているナノチューブ、ナノワイヤ、ナノファイバー、ナノ粒子、ナノ結晶およびそれらの混合物から選択され、少なくとも 1 種の第 2 の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体が、少なくとも 1 種の第 2 の材料で作られているナノチューブ、ナノワイヤ、ナノファイバー、ナノ粒子、サブミクロン粒子、ナノ結晶およびそれらの混合物から選択される、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の材料。

30

【請求項 6】

第 1 の材料がカーボンであり、第 2 の材料が、シリコンなどのカーボン以外の材料である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 7】

カーボンナノ物体が、カーボンナノチューブおよびカーボンナノファイバーから選択され、カーボン以外の少なくとも 1 種の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体が、シリコンナノ粒子またはシリコンサブミクロン粒子である、請求項 6 に記載の材料。

40

【請求項 8】

カーボンナノチューブが、単層カーボンナノチューブおよび二層カーボンナノチューブなどの多層カーボンナノチューブから選択される、請求項 7 に記載の材料。

【請求項 9】

シリコンナノ粒子またはシリコンサブミクロン粒子などのカーボン以外の少なくとも 1 種の材料のナノ物体またはサブミクロン物体が、球形状または楕円体形状を有する、請求項 6～8 のいずれか一項に記載の材料。

50

【請求項 10】

第 1 の材料が、アルミニウムまたは銅であり、第 2 の材料が、シリコンなどのアルミニウムまたは銅以外の材料である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 11】

例えば、カーボンナノチューブなどのカーボンなどの第 1 の材料の少なくとも 1 種で作られているナノ物体の数に対する、シリコンなどの第 2 の材料の少なくとも 1 種で作られているナノ物体またはサブミクロン物体の数の比が、 $1/100$ 以下である、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 12】

多糖が、ペクチン、アルギネート、アルギン酸およびカラギーナンから選択される、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の材料。 10

【請求項 13】

粉末、とりわけ、膨張した粉末として現れる、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 14】

粉末が、 $1\text{ }\mu\text{m}$ から $100\text{ }\mu\text{m}$ の間に含まれる平均粒径、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ から $50\text{ m}^2/\text{g}$ の間に含まれる比表面積および 2.014 g/cm^3 から 2.225 g/cm^3 の間に含まれる密度を有する、請求項 13 に記載の材料。

【請求項 15】

請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載の材料の炭化および多糖の非晶質カーボンへの変換によって得られる材料。 20

【請求項 16】

以下の連続ステップが実施される、請求項 1 ～ 15 のいずれか一項に記載のナノ複合材料を調製する方法。

a) 少なくとも 1 種の第 1 の材料で作られているナノ物体を水と接触させ、次いで、超音波による混合技術、次いで、高速混合技術の任意選択で反復される連続を使用することによって、少なくとも 1 種の第 1 の材料で作られているナノ物体を水と混合し、少なくとも 1 種の第 1 の材料で作られているナノ物体および水の混合物が、少なくとも 1 種の第 1 の材料で作られているナノ物体が凝塊するのを避けるために、例えば、ポンプによって循環で維持され、それによって、少なくとも 1 種の第 1 の材料で作られているナノ物体および水からなる分散物が得られ、前記分散物が循環で維持されるステップと； 30

b) 分散物の循環を妨げることなく、超音波による混合を停止し、高速混合技術を使用することによって、少なくとも 1 種の第 2 の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体を、少なくとも 1 種の第 1 の材料で作られているナノ物体および水からなる分散物と混合し、それによって、少なくとも 1 種の第 1 の材料で作られているナノ物体、少なくとも 1 種の第 2 の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体および水からなる分散物が得られ、前記分散物が循環で維持されるステップと；

c) 分散物の循環を妨げることなく、少なくとも 1 種の多糖を一定速度で添加し、少なくとも 1 種の第 1 の材料で作られているナノ物体、少なくとも 1 種の第 2 の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体および水からなる分散物中に徐々に溶解し、高速混合技術を使用することによって多糖を分散物と混合し、それによって、各ナノ構造が、多糖のヒドロゲルによって結合しており維持される少なくとも 1 種の第 1 の材料で作られているナノ物体からなる 3 次元ネットワークからなり、少なくとも 1 種の第 2 の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体が、前記ネットワークの周りに自己アセンブルし、前記の多糖のヒドロゲルによって、少なくとも 1 種の第 1 の材料で作られているナノ物体と結合しており、均一に分散されている分散物が得られるステップと； 40

d) ステップ c) において調製された分散物を凍結し、次いで、氷を昇華させ、それによって、ナノ複合材料が得られるステップ

【請求項 17】

ステップ a) の分散物中の、第 1 の材料で作られているナノ物体、例えば、カーボンナ 50

ノ物体の濃度が、1～5 g／水1 L、例えば、2.5 g／水1 Lである、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

ステップa)の間に、超音波によって提供されるエネルギーが、5ジュールを超えない、請求項16および17のいずれか一項に記載の方法。

【請求項19】

ステップb)の分散物中の少なくとも1種の第2の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体の濃度が、5～15 g／分散物1 L、例えば、10 g／分散物1 Lである、請求項16から18のいずれか一項に記載の方法。

【請求項20】

ステップc)の分散物中の多糖の濃度が、1～6 g／分散物1 Lである、請求項16から19のいずれか一項に記載の方法。

【請求項21】

請求項1から15のいずれか一項に記載の複合材料および担体を含むインク。

【請求項22】

少なくとも1種の電子伝導体をさらに含む、請求項21に記載のインク。

【請求項23】

電気化学的に活性な材料として請求項15に記載の複合材料を含む電極。

【請求項24】

負極である、請求項23に記載の電極。

【請求項25】

請求項23および請求項24のいずれか一項に記載の電極を含む電気化学系。

【請求項26】

非水性電解質を用いる充電式電気化学電池などの非水性電解質系である、請求項25に記載の電気化学系。

【請求項27】

リチウムイオン電池である、請求項26に記載の電気化学系。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノ物体、とりわけ、カーボンナノ物体を含む複合材料に関する。

【0002】

より詳しくは、本発明は、カーボンナノ物体およびシリコンなどのカーボン以外の材料のナノ物体を含む複合材料に関する。

【0003】

したがって、本発明の材料は、ナノ複合材料と呼ばれ得る。

【0004】

本発明は、特に、カーボンナノチューブ(CNT)およびシリコンナノ粒子を含む複合材料に関する。

【0005】

本発明はさらに、前記複合材料を調製する方法に関する。

【0006】

本発明はまた、本発明の複合材料を含むインクに関する。

【0007】

シリコン／カーボン複合材料などの本発明の複合材料は、とりわけ、炭化後に、有機電解質を有する充電式電気化学蓄電池などの非水性有機電解質を有する電気化学系において、とりわけ、リチウム電池において、さらにより詳しくは、リチウムイオン電池において、電極の、特に、負極の電気化学的に活性な材料として使用され得る。

【0008】

したがって、本発明はまた、電気化学的に活性な材料として、この炭化複合材料を含む

10

20

30

40

50

電極、とりわけ、負極に関する。

【0009】

本発明は、最終的に、このような電極を含む、電気化学系、例えば、リチウムイオン蓄電池に関する。

【0010】

本発明の属する技術分野は、一般に、カーボンおよびシリコンなどの別の材料を含む複合材料のものとして定義され得る。

【背景技術】

【0011】

先行技術の状態

10

機器の携帯用部品の市場の成長が、リチウム蓄電池技術の出現を可能にし、次いで、これらの蓄電池を適用する装置の要求仕様がますます制限的になった。これらの装置は、常に、より多くのエネルギーおよび自律性を必要とし、その結果、蓄電池の容積および重量の低減が同時に望まれる。

【0012】

リチウム技術は、その他の現在の技術と比較して最良の特徴を提供する。リチウム元素は、最も軽量であり、最も還元性の金属であり、リチウム技術を使用する電気化学系は、その他の系の1.5Vに対して4Vの電圧に達し得る。

【0013】

リチウムイオン電池は、NiMH技術の100Wh/kg、鉛の30Wh/kgおよびNiCdの50Wh/kgに対して200Wh/kgの重量エネルギー密度を提供する。

20

【0014】

しかし、現在の材料、特に、活性電極材料は、性能の点でその限界に達している。

【0015】

これらの電極の活性材料は、サイクリングの間に、カチオン、例えば、リチウムカチオンが挿入および脱離される受信の構造である電気化学的に活性な材料によって形成される。リチウムイオン蓄電池において最もよく使われる負極活性材料として、黒鉛カーボンがあるが、その可逆性容量は低く、不可逆性の容量喪失<<ICL>>がある。

【0016】

カーボンナノチューブは、負極または正極の活性材料の添加剤として、リチウムイオン蓄電池の性能の改善を目的とする陽極の活性材料として使用されている。

30

【0017】

したがって、文書[1]、非特許文献1には、単層カーボンナノチューブおよびLiC₂O₂、LiFePO₄、LiMn₂O₄またはさらなる本質的に導電性のポリマーなどの多様な陰極材料を含むナノ複合材料が記載されている。

【0018】

この文書は、カーボンナノチューブが、黒鉛の代わりに陽極材料として使用され得ることをさらに示し、単層カーボンナノチューブおよびSn、Bi、SnSb、CoSb₃、Ag、FeおよびSn、TiO₂、SnO₂、Li₄Ti₅O₁₂、遷移金属酸化物、例えば、TiO₂、Co₃O₄、CoOおよびFe₃O₄、最終的に、シリコンなどの種々の陽極活性材料を含む陽極ナノ複合材料を記載する。

40

【0019】

文書[1]に列挙される材料を使用する蓄電池は、依然として、不十分な性能しか有さない。

【0020】

さらに、Liイオン技術の負極活性材料の場合には、その性能を改善する可能性を与えることは、黒鉛を、スズまたはシリコンなどのより良好な容量の別の材料と置き換えることであると知られている。

【0021】

3,579mAh/g (Si→Li_{3.75}Si)の推定される理論上の容量を有

50

し、シリコンは、負極材料としてカーボンの望ましい代替物に相当する。それにもかかわらず、この材料には、その使用を妨げる大きな欠点がある。実際、リチウムの挿入時の帯電の際に（ Li^+ イオン系）、400%に達し得るシリコン粒子の体積膨張が、粒子のクラッキングおよび集電体からの後者の剥離を伴う材料の分解を引き起こし得る。

【0022】

この材料の脆化は、現在制御するのが困難であり、電極の低いサイクル性につながる。

【0023】

ナノメートル粉末としてシリコンなどのこれらの材料を使用することによって、これらの分解現象の程度を制限することおよび能力の改善された可逆性が理論値近くに達することが可能であることが示されている。

【0024】

しかし、シリコンナノメートル粉末の使用は、電極内の電子パーコレーションの維持について急速に問題に直面している。

【0025】

したがって、反復充電－放電サイクル後に電極の整合性を維持でき、シリコンに固有の問題を克服できる材料を提供するために、多数の研究が、数年間、シリコンなどの代替材料がカーボンとカップリングしている材料を扱ってきており、これらは、特に、一般に、シリコンが、カーボンマトリックス中に分散されているシリコン／カーボン複合材料である。

【0026】

これらの材料の目的は、カーボンの良好なサイクル性を、シリコンの付加による容量へのさらなる貢献と組み合わせることである。

【0027】

しかし、このような材料を含むリチウムイオン蓄電池などの蓄電池は、やはり、不十分な性能も有する。

【0028】

文書非特許文献2〔2〕には、非晶質カーボンによってシリコンナノ粒子と結合しているカーボンナノチューブを含むシリコン－カーボン複合材料の粒子が記載されている。

【0029】

この複合材料は、以下の連続ステップを含む方法によって調製される。

－シリコンナノ粒子およびカーボンナノチューブを、分散剤の存在下で水またはエタノールなどの溶媒中に分散させるステップと；

－溶媒および分散剤を除去し、それによって、シリコンナノ粒子およびカーボンナノチューブを含む複合材料の粒子を得るステップと；

－複合材料の粒子を、有機溶媒中の非晶質カーボン前駆体の溶液と接触させるステップと；

－前駆体の溶媒を除去し、化学蒸着法（CVD）によって前駆体の炭化を実施するステップ。

【0030】

非晶質カーボン前駆体は、樹脂、アスファルト、糖、ベンゼンおよびナフタレンから選択される有機化合物である。

【0031】

この文書では、カーボンナノチューブの周囲のシリコンナノ粒子の自己組織化が起こることなく、シリコンナノ粒子およびカーボンナノチューブの簡単な統計混合物が製造され、このため、この文書において調製された材料を含むリチウムイオン蓄電池の性能は、依然として不十分である。

【0032】

実際、統計混合物は、シリコン粒子にカーボンナノチューブ（CNT）をアセンブルする（ $\text{P}_{\text{CNT-Si}}$ ）、またはカーボンナノチューブにシリコン粒子をアセンブルする（ $\text{P}_{\text{Si-CNT}}$ ）、またはシリコン粒子にシリコン粒子をアセンブルする（ $\text{P}_{\text{Si-Si}}$

10

20

30

40

50

）、またはカーボンナノチューブにカーボンナノチューブをアセンブルする（ $P_{CNT-CNT}$ ）等確率と定義される。統計混合物は、同等のアセンブルする確率、すなわち、 $P_{CNT-Si} \sim P_{Si-CNT} \sim P_{Si-Si} \sim P_{CNT-CNT}$ に対応する。

【0033】

統計混合物は、最適ではなく、本発明の複合材料に特異的な《クラスター》構造の生成を可能にしない。本発明の材料の特異的《クラスター》構造を得るためには、 $P_{Si-CNT} \gg P_{CNT-CNT} \gg P_{Si-Si}$ であることが必要である。

【0034】

さらに、この文書において調製される複合材料の非晶質カーボン含量は、少なくともほぼ24%程度であり、これは、リチウムイオン蓄電池において負極活性材料として使用するには極めて高い。

【0035】

最後に、この文書において記載される方法はまた、3種の有機分子：分散剤としての1種、有機溶媒としての1種および非晶質カーボン前駆体としての最後の1種を使用するという欠点を有する。

【0036】

したがって、前述を考慮すると、リチウムイオン蓄電池などの蓄電池において、電気化学的に活性な材料として使用される場合に、とりわけ、これらの蓄電池の放電容量について改善された性能を得る可能性を与える、ナノ物体を含むナノ複合材料、とりわけ、カーボンナノ物体、特に、カーボンナノチューブおよびカーボン以外の材料のナノ物体、特に、シリコンナノ粒子を含むナノ複合材料に対する必要性が存在する。

【0037】

さらに、シリコンなどのカーボン以外の材料の充電の際の容積の増大に耐え得るこのような材料に対する必要性が存在する。

【0038】

非晶質カーボン含量が低減されるこのような材料に対する必要性もまた存在する。

【0039】

最後に、簡単で、信頼性のある、制限された数のステップを含み、また、限定された数の有機化合物を適用する、このような材料を調製する方法に対する必要性が存在する。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0040】

【非特許文献1】LIUら、「Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review」、Composites Science and Technology、72巻（2012年）、121～144頁

【非特許文献2】CN-A-101, 439, 972

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0041】

本発明の目的は、とりわけ、上記の必要性を満たすことである。

【0042】

本発明の目的は、とりわけ、上記で研究された文書によって例示されるような先行技術のナノ複合材料の欠点、欠陥、制限および不利点を有さない、先行技術の材料の問題を解決する、とりわけ、ナノ物体を含むナノ複合材料、とりわけ、カーボンナノチューブなどのカーボンナノ物体およびカーボン以外の材料のナノ物体を含むナノ複合材料を提供することである。

【0043】

本発明の目的は、さらに、同様に、先行技術のナノ複合材料を調製する方法の欠点、欠

10

20

30

40

50

陥、制限および不利点を有さない、このようなナノ複合材料を調製する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0044】

この目的およびさらなるその他のものは、少なくとも1種の第1の電子伝導材料で作られているナノ物体および第1の材料とは異なる少なくとも1種の第2の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体を含むナノ複合材料によって本発明に従って達成され、前記ナノ複合材料は、各々、多糖と結合し、それによって維持されている少なくとも1種の第1の電子伝導材料で作られているナノ物体からなる3次元ネットワークからなるナノ構造を含み、第1の材料とは異なる少なくとも1種の第2の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体は、前記ネットワークの周りで自己アセンブルし、前記多糖によって、少なくとも1種の第1の電子伝導材料で作られているナノ物体と結合しており、前記ナノ構造は、材料中に均一に分散されている。

10

【0045】

《少なくとも1種の第1の材料で作られているナノ物体》とは、ナノ物体が、単一の第1の材料またはいくつかの第1の材料からなることを意味する。

【0046】

また、《少なくとも1種の第2の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体》とは、ナノ物体またはサブミクロン物体が、単一の第2の材料またはいくつかの第2の材料からなることを意味する。

20

【0047】

《均一に分散された》とは、一般に、これらのナノ構造が、材料の全容量中に一様に、規則的に分散していることおよびその濃度、存在が、材料の全容量中で実質的に同一であることを意味する。

【0048】

なお、第2の材料は、強制的に電子伝導材料ではなく、これは、絶縁材料であってもよいことが多いということである。

【0049】

ナノ構造の各々が、少なくとも1種の第1の電子伝導材料で作られているナノ物体の各々の大きさと、例えば、カーボンナノチューブの長さと、少なくとも等しい大きさを有することは有利である。

30

【0050】

したがって、ナノ構造の各々は、 $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の大きさを有し得る。少なくとも1種の第1の電子伝導材料で作られているナノ物体の、および第1の材料とは異なる少なくとも1種の第2の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体の含量は、それぞれ1質量%～40質量%および60質量%～99質量%である。

【0051】

第1の電子伝導材料が、カーボン、アルミニウムおよび銅などの金属およびアルミニウムの合金および銅の合金などの金属合金から選択されることが有利である。

【0052】

第2の材料が、シリコン、スズなどの金属、金属合金、硫黄、アルミナなどの金属酸化物、 LiFePO_4 、 LiFeSO_4F 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Nb}_z\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、リン酸チタン、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 、 LiMn_xO_4 、 LiNi_xPO_4 、 LiCo_xO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、ナトリウム、酸化バナジウム、 TiS_2 、 TiO_xS_z 、 Li_2MnO_3 などのリチウムイオン蓄電池の正極活性材料および黒鉛、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ のようなチタネート、 Si 、 Sn 、酸化ニオブ $\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 、 VBO_3 、 TiSnSb 、 Li_2SnO_3 、 Ni-Si 、 TiO_2 および SnCO などのリチウムイオン蓄電池の負極活性材料から選択され得ることが有利である。

40

50

【0053】

少なくとも1種の第1の材料で作られているナノ物体が、少なくとも1種の第1の材料で作られているナノチューブ、ナノワイヤ、ナノファイバー、ナノ粒子、ナノ結晶およびそれらの混合物から選択され得ることおよび少なくとも1種の第2の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体が、少なくとも1種の第2の材料で作られているナノチューブ、ナノワイヤ、ナノファイバー、ナノ粒子、サブミクロン粒子、ナノ結晶およびそれらの混合物から選択され得ることが有利である。

【0054】

第1の好ましい実施形態では、第1の材料は、カーボンであり、第2の材料は、シリコンなどのカーボン以外の材料である。

10

【0055】

次いで、この第1の実施形態では、カーボンナノ物体が、カーボンナノチューブ、カーボンナノワイヤ、カーボンナノファイバー、カーボンナノ粒子、カーボンナノ結晶、カーボンブラックおよびそれらの混合物から選択され得ることならびにカーボン以外の少なくとも1種の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体が、カーボン以外の少なくとも1種の材料で作られているナノチューブ、ナノワイヤ、ナノファイバー、ナノ粒子、サブミクロン粒子、ナノ結晶およびそれらの混合物から選択され得ることが有利である。

【0056】

好ましくは、カーボンナノ物体は、カーボンナノチューブおよびカーボンナノファイバーから選択され得、カーボン以外の少なくとも1種の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体は、シリコンのナノ粒子またはサブミクロン粒子であり得る。

20

【0057】

カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブおよび二層カーボンナノチューブなどの多層カーボンナノチューブから選択され得る。

【0058】

シリコンナノ粒子またはシリコンサブミクロン粒子などのカーボン以外の少なくとも1種の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体が、球形状または楕円体形状を有し得ることが有利である。

【0059】

第2の実施形態では、第1の材料は、アルミニウムまたは銅であり、第2の材料は、シリコンなどのアルミニウムまたは銅以外の材料である。

30

【0060】

次いで、この第2の実施形態では、アルミニウムまたは銅ナノ物体が、アルミニウムまたは銅ナノワイヤから選択され得ることおよびアルミニウムまたは銅以外の少なくとも1種の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体が、シリコンなどのアルミニウムまたは銅以外の少なくとも1種の材料で作られている、ナノチューブ、ナノワイヤ、ナノファイバー、ナノ粒子、サブミクロン粒子、ナノ結晶から選択され得ることが有利である。

【0061】

なお、金属ナノワイヤは、剛性3次元ネットワーク（《編み針》）を与えるのに対し、可動性の3次元ネットワーク（《茹でたスパゲティ》）を得る可能性を与えるカーボンナノチューブを使用することがより有利である。

40

【0062】

少なくとも1種の第1の材料で作られている、例えば、カーボンで作られているナノ物体、例えば、カーボンナノチューブの数に対する、少なくとも1種の第2の材料で作られている、例えば、シリコンで作られているナノ物体またはサブミクロン物体の数の比は、1/100以下であることが有利である。

【0063】

多糖は、ペクチン、アルギネート、アルギン酸およびカラギーナンから選択され得るこ

50

とが有利である。

【0064】

本発明の材料は、粉末として現れることが有利である。

【0065】

一般に、この粉末は、相当な見かけの嵩、容積を有する、極めて軽やかな、膨張した、あまり高密度ではない粉末であり、一般に、18リットル超/kgの粉末である。

【0066】

この粉末は、1 μm から100 μm の間に含まれる、例えば、20 μm の、一般に、ナノ構造または房の平均の大きさに対応する平均粒径を有し、比表面積が、10 m^2/g から50 m^2/g の間に含まれ、密度が2.014 g/cm^3 から2.225 g/cm^3 の間に含まれることが有利である。

10

【0067】

本発明はさらに、上記の複合材料の炭化および多糖の非晶質カーボンへの変換によって得られる材料に関する。

【0068】

この炭素質材料は、一般に、1質量%～5質量%であり、文書[2]の材料の非晶質カーボン含量よりも少ない、非晶質カーボン含量を有する。

【0069】

したがって、本発明の複合材料の組織化、特定の構造、いわゆる、ブドウの房は、炭化材料において保持される。

20

【0070】

本発明の複合材料は、先行技術では決して記載または示唆されていない。本発明の複合材料は、本発明の材料の炭化によって得られた材料を適用する。

【0071】

これらの材料は、上記の必要性に合致し、先行技術の材料の問題の解決策を提供する。

【0072】

本発明の複合材料は、多糖によって結合および維持された、カーボンなどの第1の材料のナノ物体によって形成された3次元ネットワークを有し、カーボン以外の材料などの第2の材料のナノ粒子が、前記ネットワークの周りに自己アセンブルし、前記多糖によって、カーボンなどの第1の材料のナノ物体と結合している極めて特定の構造を有する。

30

【0073】

カーボンナノ物体、例えば、カーボンナノチューブなどのナノ物体をベースとするナノ複合材料のこのような構造は、全体として新規である。

【0074】

本発明の材料の高度に特定の構造または組織化は、カーボンなどの第1の材料で作られているナノ物体、例えば、カーボンナノチューブが、その周りに、第2の材料で作られている、例えば、カーボン以外の材料で作られているナノ物体、例えば、シリコンナノ粒子が、凝塊する、凝集する、自己アセンブルする、3次元ネットワークまたは骨格を形成する《ブドウの房》構造または組織化と定義され得る。

【0075】

第1の材料のナノ物体、例えば、カーボンのナノ物体、例えば、CNTは、房の枝および花柄を形成するのに対し、第2の材料の、例えば、シリコンナノ粒子などのカーボン以外の第2の材料のナノ物体（第1の材料がカーボンである場合には）は、ブドウを形成する。

40

【0076】

本発明のナノ複合材料は、先行技術の材料では、ナノ物体が無作為に統計的に分布しているのに対し、本発明の材料では、第1の材料のナノ物体、例えば、カーボンナノ物体、例えば、CNTおよび第2の材料の、例えば、シリコンなどのカーボン以外の材料のナノ物体が組織化される点で、先行技術のナノ複合材料とは、とりわけ、シリコン/カーボンナノ複合材料とは根本的に異なる。

50

【0077】

先行技術の材料のうち、後者と同様に規則的な分布を有する同様に良好なナノ物体の分散を得ることが可能であるものはない。

【0078】

さらに、本発明の材料では、第1の材料のナノ物体、例えば、カーボンナノ物体および第2の材料の、例えば、シリコンなどのカーボン以外の材料のナノ物体の組織化は、カーボン以外の材料などの第2の材料のナノ物体が、第1の材料のナノ物体、例えば、カーボンナノ物体、例えば、CNTの周りに自己アセンブルする極めて特別な組織化、いわゆる「ブドウの房」組織化であり、これは、電子伝導骨格として使用される。

【0079】

ナノ物体が、特定のブドウの房構造で本発明に従って組織化されず、無作為に統計的に分配される材料と比較して、本発明の材料は、リチウムイオン蓄電池に適用される場合に、例えば、サイクルにおいて、迅速な充電において改善された性能を有する。

【0080】

本発明の材料中に含有される多糖が、とりわけ、この材料の特定のブドウの房組織化の構造の形成および保持を確実にする。

【0081】

多糖は、本発明の材料において実際にいくつかの役割を果たす：第1の材料で作られているナノ物体、例えば、カーボンナノ物体と結合し、それを維持し、したがって、3次元骨格またはネットワークを構成し、また前記ネットワークの周りの、第2の材料で作られている、例えば、シリコンなどのカーボン以外の材料で作られているナノ物体の自己アセンブルならびにこれらのナノ粒子の、カーボンなどの第1の材料で作られているナノ物体との結合を確実にする。

【0082】

多糖は、第1の材料で作られているナノ物体、例えば、カーボンナノ物体、例えば、カーボンナノチューブのネットワークの枝を構築すると記載され得る。多糖は、まず第一に、ヒドロゲルとして、その結果、凍結乾燥後に、拡大されたネットワークにおいて、ナノ物体、例えば、ナノチューブを維持する。このネットワーク中には、第2の材料の、例えば、カーボン以外の材料のナノ物体、例えば、シリコンナノ粒子が見られる。

【0083】

また、本発明の材料は、第1の材料で作られているナノ物体、例えば、カーボンナノ物体、例えば、カーボンナノチューブ「CNT」の組織化された、接続されたネットワークを含み、第1の材料で作られているナノ物体間の、例えば、カーボンナノ物体間の接続は、アルギネートなどの多糖分子によって確実にされていると記載され得る。

【0084】

第2の材料の、例えば、カーボン以外の材料のナノ物体、例えば、シリコンナノ粒子は、例えば、多糖によって、第1の材料のナノ物体上に、例えば、カーボンナノ物体、例えば、CNT上に接着によって結合しており、一方で、第2の材料の、例えば、カーボン以外の材料のナノ物体の表面のヒドロキシル基、例えば、シリコンナノ粒子のシラノール基と、アルギネートなどの多糖のOH基の間で、水素結合が形成されるようである。

【0085】

実際、自然に、水との接触で、シリコンナノ粒子などのナノ物体の表面にシラノール基などのヒドロキシル基が形成されることがわかっている。

【0086】

言い換えれば、材料の調製の際に、第1の材料のナノ物体、例えば、カーボンナノ物体の良好な分散を可能にするアルギネートなどの多糖はまた、第2の材料のナノ物体の自己アセンブルも可能にし、リチウムイオン蓄電池において材料が使用される場合に、この材料に、電解質に対する、ならびに240%を超える場合もあるシリコンなどのカーボン以外の材料の膨潤に対する必要な抵抗性を与えるナノ構造的「接着剤」の役割を果たす。

【0087】

本発明の材料の《ブドウの房》構造、組織化は、ナノ物体がこの方法で組織化されない材料とは異なり、第2の材料で作られている、例えば、カーボン以外の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体が、とりわけ、これらがシリコンナノ粒子である場合に、その増大した容積を有する場合であっても、電子伝導を保持する可能性および電解質の接近性を与える。

【0088】

本発明の材料の《ブドウの房》構造的組織化はまた、少なくとも1種の第2の材料で作られている、例えば、カーボン以外の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体、例えば、シリコンナノ粒子の、電子伝導3次元ネットワークとの接続性を保持する可能性を与える。本発明の材料の組織化は、第2の材料、例えば、カーボン以外の材料（第1の材料がカーボンである場合には）で作られているナノ物体、例えば、シリコンナノ粒子の容量の個々の増大の際に保持され、修飾されない。

【0089】

本発明はさらに、上記のナノ複合材料を調製する方法に関し、これでは、以下の連続ステップが実施される：

a) 少なくとも1種の第1の材料で作られているナノ物体を水と接触させ、次いで、超音波による（超音波を用いる）混合技術、次いで、高速混合技術の任意選択で反復される連続を使用することによって、少なくとも1種の第1の材料で作られているナノ物体を水と混合し、少なくとも1種の第1の材料で作られているナノ物体および水の混合物が、少なくとも1種の第1の材料で作られているナノ物体が塊になるのを防ぐために、例えば、蠕動ポンプなどのポンプによって循環で維持され、それによって、少なくとも1種の第1の材料で作られているナノ物体および水からなる分散物が得られ、前記分散物が循環で維持されるステップ。

実際、この分散物は、循環を停止すると、例えば、超音波を用いるディスパーザー、ミキサーなどの超音波を用いる混合技術を適用するための装置から、高速混合を適用するための装置へナノ物体および水の混合物を運ぶ、蠕動ポンプなどのポンプを停止すると不安定な混合物である；

b) 分散物の循環を妨げることなく、超音波による混合を停止し、高速混合技術を使用することによって、少なくとも1種の第2の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体を、少なくとも1種の第1の材料で作られているナノ物体および水からなる分散物と混合し、それによって、少なくとも1種の第1の材料で作られているナノ物体、少なくとも1種の第2の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体および水からなる分散物が得られ、前記分散物が循環で維持されるステップと；

c) 分散物の循環を妨げることなく、少なくとも1種の多糖を一定速度で添加し、少なくとも1種の第1の材料で作られているナノ物体、少なくとも1種の第2の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体および水からなる分散物中に徐々に溶解し、高速混合技術を使用することによって多糖を分散物と混合し、それによって、各ナノ構造が、多糖のヒドロゲルによって結合しており維持される少なくとも1種の第1の材料で作られているナノ物体からなる3次元ネットワークからなり、少なくとも1種の第2の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体が、前記ネットワークの周りに自己アセンブルし、前記の多糖のヒドロゲルによって、少なくとも1種の第1の材料で作られているナノ物体と結合しており、均一に分散されている分散物が得られるステップと；

d) ステップc) において調製された分散物を凍結し、次いで、氷を昇華させ、それによって、本発明のナノ複合材料が得られるステップ。

【0090】

ステップa) の分散物中の、第1の材料で作られているナノ物体、例えば、カーボンナノ物体の濃度は、1～5 g／水1 l、例えば、2.5 g／水1 lであることが有利である。

【0091】

ステップa) の間に、超音波によって提供されるエネルギーが、5ジュールを超えない

ことが有利である。

【0092】

少なくとも1種の第2の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体が、50 nm～800 nmの大きさを有することが有利である。

【0093】

ステップb)の分散物中の少なくとも1種の第2の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体の濃度が、5～15 g／分散物1 l、例えば、10 g／分散物1 lであることが有利である。

【0094】

ステップc)の分散物中の多糖の濃度が、1～6 g／分散物1 lであることが有利である。

10

【0095】

本発明の方法は、先行技術において決して記載または示唆されておらず、上記で論じられた構造および特定の特性を有する本発明の材料の調製を可能にする、特定のステップの特定の順序を含む。

【0096】

本発明の方法は、適用するのが容易な簡単なステップの順序を含む。

【0097】

本発明の方法は、単一溶媒として、より正確には、分散液として水を適用するので有機溶媒を全く使用しない。

20

【0098】

とりわけ、ステップa)およびb)の間に、有機分散剤などの添加剤を使用しない。

【0099】

本発明の方法において適用される単一の独特の有機化合物は、特定の程度に、カーボンナノチューブCNTなどのナノ物体の分散のための添加剤の役割を果たすことが考慮され得る多糖である。多糖はまた、非晶質カーボン前駆体の役割を果たす。

【0100】

したがって、文書[2]と比較して、本発明の方法は、3種の代わりに、単一種の有機分子、多糖を使用する。

【0101】

したがって、ステップd)の最後に得られる材料の炭化によって、また多糖の非晶質カーボンへの変換によって得られる材料の非晶質カーボン含量は、1質量%～5質量%であり、これは、24%、文書[2]の材料の最小含量よりかなり少ない。

30

【0102】

本発明はさらに、本発明の複合材料、および担体、ビヒクルを含むインクに関する。

【0103】

担体は、一般に、少なくとも1種の結合剤および少なくとも1種の溶媒を含む。

【0104】

インクは、少なくとも1種の電子伝導体をさらに含み得ることが有利である。

【0105】

この電子伝導体は、黒鉛、グラファイト、カーボンファイバーおよびそれらの混合物から選択され得る。

40

【0106】

本発明はまた、電気化学的に活性な材料として、多糖が炭化されており、非晶質カーボンに変換されている本発明の複合材料を含む電極に関する。

【0107】

この電極は、本質的に、電気化学的に活性な材料として含有する複合材料と関連するすべての有利な特性を有する。

【0108】

この電極は、正極である場合も、負極である場合もある。

50

【0109】

本発明はさらに、このような電極を含む電気化学系に関する。

【0110】

この電気化学系は、非水性電解質を用いる系、例えば、非水性電解質を用いる充電式電気化学蓄電池であり得る。

【0111】

好ましくは、この電気化学系は、リチウムイオン蓄電池である。

【0112】

リチウムイオン蓄電池などのこの電気化学系は、本質的に、含有する電極と関連するすべての有利な特性を有する。

【0113】

本発明は、添付の図面を参照し、例示として、制限としてではなく与えられる以下の詳細な説明を読むとより良好に理解されよう。

【図面の簡単な説明】

【0114】

【図1】カーボンナノ物体、例えば、カーボンナノチューブのような少なくとも1種の第1の材料中にナノ物体を分散するために使用される混合装置の概略横断面図を示す図である。この装置のある部分のみ、すなわち、高速ミキサーが、シリコンナノ粒子などのその他のナノ物体を分散するために保持される。

【図2】超音波（《US》）を用いる混合技術および高速混合技術（「Ultrasonic」）を適用する本発明の方法の第1のステップの最後に得られたカーボンナノチューブの水性分散物中のカーボンナノチューブの分散状態を示すグラフである。横軸には、カーボンナノチューブの直径（ μm で）がプロットされており、縦軸には、所与の直径を有するカーボンナノチューブの存在（%で）がプロットされている。

【図3】S'Tile（登録商標）製のサブミクロンシリコン粉末を示す（約310nmの直径）走査型電子顕微鏡（SEM）で撮った写真である。図3に描かれたスケールは、1 μm を表す。

【図4】本発明の方法の第二のステップ（b）の最後に得られたカーボンナノチューブの、およびシリコン粒子の分散物の粒径の特徴的な曲線を示すグラフである。曲線Aは、2gのシリコン粒子（図3）が添加された、水0.5リットル中に1.25gのCNTを含む、すなわち、2.5g/LのCNT濃度のカーボンナノチューブの分散物、すなわち、4g/Lのシリコン濃度および2.5g/Lのカーボンナノチューブの濃度の粒径曲線である。曲線Bは、4gのシリコン粒子（図3）が添加された、すなわち、8g/Lのシリコン濃度の、2.5g/Lの濃度のカーボンナノチューブの水（0.5L）中の分散物の粒径曲線である。曲線Cは、6gのシリコン粒子（図3）が添加された、すなわち、12g/Lのシリコン濃度の、水（0.5L）中1.25gのカーボンナノチューブの、すなわち、2.5g/Lのカーボンナノチューブの濃度の分散物の粒径曲線である。曲線Dは、8gのシリコン粒子（図3）が添加された、すなわち、16g/Lのシリコン濃度の、2.5g/Lのカーボンナノチューブの分散物（0.5L）の粒径曲線である。

【図5】本発明の方法の第3のステップの最後に得られたアルギネートが添加された、カーボンナノチューブおよび《ブドウの房》としてのシリコン粒子の分散物の粒径の特徴的な曲線を示すグラフである。曲線Aは、水1リットル溶液中に8.75gのシリコン粒子が添加された、すなわち、8.75g/Lのシリコン濃度の、2gのアルギネートが添加された、すなわち、2g/Lのアルギネート濃度の、1.25g/Lのカーボンナノチューブの水中の分散物を含有する水1リットルの溶液の粒径曲線である。曲線Bは、8.75gのシリコン粒子および4gのアルギネートが添加された、すなわち、8.75g/Lのシリコン濃度および4g/Lのアルギネート濃度の、1.25g/Lのカーボンナノチューブの水中の分散物を含有する水1リットルの溶液の粒径曲線である。曲線Cは、8.75gのシリコン粒子が添加された、すなわち、8.75g/Lのシリコン濃度の、7.5gのアルギネートが添加された、すなわち、15g/Lのアルギネート濃度の、1.2

10

20

30

40

50

5 g/Lのカーボンナノチューブの水中の分散物を含有する水1リットルの溶液の粒径曲線である。

【図6】アルギネートが添加されたカーボンナノチューブおよびシリコン粒子の分散物を、凍結し、凍結乾燥させた後に得られた本発明の材料の粉末におけるカーボンナノチューブのネットワークの周りのシリコン粒子の《ブドウの房》自己アセンブリーを示す、走査型電子顕微鏡（SEM）で撮った写真である。図6に描かれたスケールは、200 μmを表す。

【図7】アルギネートが添加されたカーボンナノチューブおよびシリコン粒子の分散物を、凍結し、凍結乾燥させた後に得られた本発明の材料の粉末におけるカーボンナノチューブのネットワークの周りのシリコン粒子の《ブドウの房》自己アセンブリーを示す、走査型電子顕微鏡（SEM）で撮った写真である。図7に描かれたスケールは、50 μmを表す。

【図8】アルギネートが添加されたカーボンナノチューブおよびシリコン粒子の分散物を、凍結し、凍結乾燥させた後に得られた本発明の材料の粉末におけるカーボンナノチューブのネットワークの周りのシリコン粒子の《ブドウの房》自己アセンブリーを示す、走査型電子顕微鏡（SEM）で撮った写真である。図8に描かれたスケールは、200 nmを表す。

【図9】アルギネートが添加されたカーボンナノチューブおよびシリコン粒子の分散物を、凍結し、凍結乾燥させた後に得られた本発明の材料の粉末におけるカーボンナノチューブのネットワークの周りのシリコン粒子の《ブドウの房》自己アセンブリーを示す、走査型電子顕微鏡（SEM）で撮った写真である。図9に描かれたスケールは、3 μmを表す。

【図10】本発明の方法の第2のステップの最後に得られた、カーボンナノチューブおよび《ブドウの房》としてのリチウム鉄リン酸（ LiFePO_4 ）粒子の分散物の、本発明の方法の第3のステップの最後に得られた、アルギネートが添加された、カーボンナノチューブおよび《ブドウの房》としてのリチウム鉄リン酸（ LiFePO_4 ）の分散物の粒径の特徴的な曲線を示すグラフである。曲線Aは、2.5 g/Lのカーボンナノチューブおよび8.75 g/Lのリチウム鉄リン酸粒子（ LiFePO_4 ）の水中の分散物を含有する水1リットルの溶液の粒径曲線である。曲線Bは、4 gのアルギネートが添加された、すなわち、4 g/Lのアルギネート濃度の、2.5 g/Lのカーボンナノチューブおよび8.75 g/Lのリチウム鉄リン酸（ LiFePO_4 ）の水中の分散物を含有する水1リットルの溶液の粒径曲線である。曲線Cは、15 gのアルギネートが添加された、すなわち、15 g/Lのアルギネート濃度の、2.5 g/Lのカーボンナノチューブおよび8.75 g/Lのリチウム鉄リン酸（ LiFePO_4 ）粒子の水中の分散物を含有する水1リットルの溶液の粒径曲線である。

【図11】本発明の方法の第2のステップの最後に得られた、カーボンナノチューブおよび《ブドウの房》としてのアルミナ粒子の分散物の、および本発明の方法の第3のステップの最後に得られた、アルギネートが添加された、カーボンナノチューブおよび《ブドウの房》としてのアルミナ粒子の分散物の粒径の特徴的な曲線を示すグラフである。曲線Aは、2.5 g/Lのカーボンナノチューブおよび8.75 g/Lのアルミナ粒子の水中の分散物を含有する水1リットルの溶液の粒径曲線である。曲線Bは、2 gのアルギネートが添加された、すなわち、2 g/Lのアルギネートのアルギネート濃度の、2.5 g/Lのカーボンナノチューブおよび8.75 g/Lのアルミナ粒子の水中の分散物を含有する水1リットルの溶液の粒径曲線である。曲線Cは、15 g/Lのアルギネートが添加された、すなわち、15 g/Lのアルギネートの濃度の、2.5 g/Lのカーボンナノチューブおよび8.75 g/Lのアルミナ粒子の水中の分散物を含有する水1リットルの溶液の粒径曲線である。

【図12】プラズマ処理後に本発明の材料を用いて調製されたインクから得られた電極の構造を示す、走査型電子顕微鏡を用いて撮った写真である。図12に描かれたスケールは、100 μmを表す。図13に描かれたスケールは、10 μmを表す。

【図 1 3】プラズマ処理後に本発明の材料を用いて調製されたインクから得られた電極の構造を示す、走査型電子顕微鏡を用いて撮った写真である。図 1 2 に描かれたスケールは、 $100\text{ }\mu\text{m}$ を表す。図 1 3 に描かれたスケールは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ を表す。

【図 1 4】例えば、本発明に従って試験される負極を含むボタン電池の形態の蓄電池の概略横断面図を示す図である。

【図 1 5】正極がリチウム金属からなり、負極が、負極活性材料として、実施例 1 において調製された本発明の複合材料を含む、図 1 4 に例示されるようなボタン電池の C / 20 サイクリングに従う、試験（実施例 3）の間のサイクルの数（四角のマーカー■）に応じた放電の際の比容量（ mAh/g で）ならびに正極がリチウム金属からなり、負極が、負極活性材料として、本発明と不適合な材料を含む（菱形マーカー◆）（実施例 4 を参照のこと）を含む、図 1 4 に例示されるもののようなボタン電池の C / 20 サイクリングに従う試験（実施例 4）の間のサイクル数に応じた放電の際の比容量（ mAh/g で）を示すグラフである。

【図 1 6】カーボンナノチューブおよびシリコンナノ粒子の統計的分散から調製された先行技術の電極の構造を示す、走査型電子顕微鏡を用いて撮ったグラフである。図 1 6 に描かれたスケールは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ を表す。

【図 1 7】カーボンナノチューブおよびシリコンナノ粒子が、「ブドウの房」組織化を有する、本発明の電極の構造を示す走査型電子顕微鏡を用いて撮った写真である。図 1 7 に描かれたスケールは、 $20\text{ }\mu\text{m}$ を表す。

【発明を実施するための形態】

【0115】

以下の詳細な説明は、どちらかという本発明の材料を調製するための本発明の方法と関連して行われるが、本発明の材料に適合する技術も含有する。

【0116】

この詳細な説明の前置きとして、本発明者らは、最初に、本明細書において使用される特定の用語の定義をすべて明記する。

【0117】

ナノ物体とは、一般に、任意の単一の物体または少なくとも 1 つの寸法が 500 nm 以下、好ましくは、 300 nm 以下、なお好ましくは、 200 nm 以下、より良好には、 100 nm 以下である、例えば、 $1\sim500\text{ nm}$ の、好ましくは、 $1\sim300\text{ nm}$ の、なお好ましくは、 $1\sim200\text{ nm}$ の、より良好には、 $1\sim100\text{ nm}$ の、一層良好には、 $2\sim100\text{ nm}$ の、さらには、 $5\sim100\text{ nm}$ の範囲であるナノ構造に結合している物体を意味する。

【0118】

これらのナノ物体は、例えば、ナノ粒子、ナノワイヤ、ナノファイバー、ナノ結晶またはナノチューブであり得る。

【0119】

サブミクロン物体とは、一般に、球状または楕円体物体の場合には直径などの大きさが $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満、好ましくは、 $50\text{ nm}\sim800\text{ nm}$ 、例えば、 310 nm である、任意の物体を意味する。

【0120】

ナノ構造とは、一般に、関数論理を用いて組織化され、 $1\text{ 立方ナノメートル}\sim1\text{ 立方マイクロメートル}$ の範囲の空間中に構築されるナノ物体および／またはサブミクロン物体のアセンブリーからなる構造を意味する。

【0121】

多糖とは、一般に、単糖単位の鎖からなるポリマー有機高分子を意味する。このような高分子は、 $-\text{[C}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{]}_n-$ の形の化学式によって表され得る。

【0122】

これは、以下に明記されるように、本発明に従って、マンヌロン酸（M 単位）およびグルロン酸（G 単位）からなる高分子が使用されることが好ましい。

【0123】

本発明に最も適している高分子鎖は、M単位を最大化するものである（すなわち、M単位／G単位比が、60％超である）が、これは、それらが、配位によってカプセル剤をゲル化する多量のイオンを保持するためである。

【0124】

この説明は、一般に、より詳しくは、本発明の方法によって調製された複合材料が、充電式リチウムイオン電池の陽極または負極の活性材料である実施形態を指すが、以下の説明が容易に拡張され得ること、必要に応じて、本発明の方法によって調製された複合材料の任意の適用および任意の実施形態に適合され得ることは一目瞭然である。

【0125】

以下の説明では、単純化のために、カーボンナノチューブおよびシリコンのナノ粒子またはサブミクロン粒子を含む複合材料を調製するための方法は、より詳しく記載されるが、この説明は、一般に、第1の電子伝導材料で作られているナノ物体および第1の材料とは異なる第2の材料で作られているナノ物体を含む複合材料の調製に適合すると理解されよう。

【0126】

本発明の方法の第1のステップでは、カーボンナノチューブ（CNT）などのカーボンナノ物体を、水中に分散する。言い換えれば、この第1のステップの間に、カーボンナノ物体を、水と混合する。

【0127】

それによって調製される分散物の溶媒は、もっぱら、任意のその他の溶媒を排除する水によって形成される。一般に、分散物の水は、脱イオン水（「DI」水）である。

【0128】

得られた分散物中では、カーボンナノチューブは、《平衡から離れて》いなくてはならないので、あらゆる添加剤が、この第1のステップの間、禁止され、添加剤はどんなものであれ水に添加されない。これは、本発明の《ブドウの房》自己アセンブルにとって必要な条件である。この組織化が可能となる多糖の添加を用いる本発明の方法の第3のステップが、唯一、平衡に戻るときである。

【0129】

カーボンナノチューブ（《CNT》）は、単層カーボンナノチューブ（《SWCNT》）または二層カーボンナノチューブ（《DWCNT》）などの多層カーボンナノチューブ（《MWCNT》）である。

【0130】

カーボンナノチューブは、 $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、例えば、 $2\mu\text{m}$ の平均長および $5\text{nm} \sim 50\text{nm}$ 、例えば、 20nm の平均直径を有し得る。

【0131】

分散物中のカーボンナノ物体の濃度は、一般に、 $1 \sim 5\text{g} / \text{水} 1\text{L}$ 、例えば、 $2.5\text{g} / \text{水} 1\text{L}$ である。

【0132】

したがって、超えてはならない最大濃度は、 $10\mu\text{m}$ のチューブについて $5\text{mg} / \text{水} 1\text{ml}$ であると推定される。

【0133】

本発明によれば、水中に、カーボンナノ物体、例えば、カーボンナノチューブを分散するためのこの第1のステップは、カーボンナノ物体を水に添加すること、次いで、水中のカーボンナノ物体を、2つの混合技術、すなわち、超音波による混合技術と、次いで、高速での混合技術を組み合わせる混合、分散操作に付すことによって達成され得る。

【0134】

好ましくは、超音波は、カーボンナノチューブが水中に位置付けられる容器中に入れられたプローブによって生成される。

【0135】

超音波は、一般に、 $1 \sim 1,000 \text{ W/cm}^2$ 、例えば、 90 W/cm^2 の音響出力密度を有し、カーボンナノチューブなどのカーボンナノ物体は、超音波の作用に短期間、一般に、 $1 \sim 100 \text{ ms}$ 、例えば、 20 ms 曝露される。このような短期間は、それらを破壊することなく、それによって、カーボンナノ物体への損傷を避けながら、カーボンナノ物体が凝塊しない可能性を与える。

【0136】

高速で混合することは、一般に、水中のカーボンナノ物体が加速され、 $500 \text{ s}^{-1} \sim 2,000 \text{ s}^{-1}$ の剪断速度で剪断されることおよびナノ物体の速度が、一般に、 $1 \sim 5 \text{ m/s}$ 、例えば、 3 m/s であることを意味する。

【0137】

このような速度は、カーボンナノ物体の最適脱塊を保証する。実際、 1 m/s 未満および 5 m/s 超で、カーボンナノ物体の凝塊は、一般に生じる。

【0138】

このステップを実施するために適用され得る装置は、図1に例示されている。

【0139】

この装置は、この使用に特異的な高速混合タンク(1)および超音波反応器(2)を含む。高速混合タンク(1)および超音波反応器(2)は、円形基部(3、4)を有する開放型円筒タンクとして現れる。

【0140】

第1のポンプ、例えば、蠕動ポンプ(6)が置かれる第1のダクト(5)は、高速混合タンク(1)の基部(3)の中心に位置する開口部(7)を超音波反応器(2)の頂部で接続する。

【0141】

第2のポンプ(12)が置かれる第2のダクト(8)は、超音波反応器(2)の基部(4)の中心に位置する開口部(9)を高速混合タンク(1)の頂部と接続する。

【0142】

第2のダクト(8)の直径は、例えば 6 mm である。

【0143】

このダクトの内側の流速は、 0.5 L/分 超の流速について、例えば、 17 m/分 であると推定される。

【0144】

なお、2つのポンプを使用する代わりに単一の双方向ポンプが使用され得る。例えば、次いで、ダクト(5)上およびダクト(8)上に置かれるポンプ(6)。

【0145】

高速タンク(1)は、高速攪拌機(10)、例えば、Ultra-Turrax(登録商標)型のものを備えている。

【0146】

混合技術は、技術のプロープを用いる超音波技術との混成である。

【0147】

超音波プローブまたはロッド(11)を、超音波反応器(2)の基部(4)の中心に位置する開口部、出口(9)に面した超音波反応器(2)の中心に入れる。

【0148】

ナノ物体の分散物を調製するために、高速度攪拌機を作動させずに混合タンク中に水を入れ、次いで、カーボンナノチューブなどのカーボンナノ物体が、水に添加されることによって開始する。あるいは、高速度攪拌機を作動させずに混合タンク中にカーボンナノ物体を入れ、次いで、それに水が添加されることによって開始する。

【0149】

カーボンナノ物体および水の混合物がこのように形成される。

【0150】

あるいは、カーボンナノ物体が予め分散され、予め混合され、次いで、この事前分散物

10

20

30

40

50

、この混合物がタンク（１）中に入れられる。

【０１５１】

水およびナノ物体の混合物は、例えば、５００ｍｌの脱イオン水中の１．２５ｇのカーボンナノ物体、例えば、ＣＮＴからなり、すなわち、混合物のナノ物体濃度は、２．５ｍｇ／ｍｌである。

【０１５２】

水およびナノ物体、例えば、カーボンナノチューブの混合物は、ポンプ（６）の作用の下、ダクト（５）によって運ばれ、超音波反応器（２）に達する。

【０１５３】

超音波反応器中で、ナノ物体は、プローブによって放たれた超音波に対する曝露を受ける、例えば、それらは、２０ｋＨｚの周波数および２５０Ｗの出力の超音波に対する短時間、例えば、約４００パルスに対応する、約２０ｍｓ間の曝露を受ける。

10

【０１５４】

加えられるエネルギーは、一般に、５ジュールを超えないので、超音波に対するこの短い曝露時間は、ＣＮＴなどのカーボンナノ物体が損傷を受けないことを確実にし、それらを破壊することのないその脱塊を可能にする。

【０１５５】

超音波に対して曝露されたナノ物体およびカーボンナノ物体の混合物は、次いで、ナノ物体が、反応器中へのそれらの通過および超音波に対するそれらの曝露後にダクト（８）中で再度凝塊しないよう十分である直線速度に達するよう、蠕動ポンプ（１２）によって動かし始められる。この直線速度は、少なくとも１０ｍ／分のものであり、例えば、１７ｍ／分であり得る。

20

【０１５６】

したがって、超音波反応器（２）後に、ナノ物体は、ダクト（８）によって高速タンク（１）中に到達し、そこで、それらは加速され、例えば、１，１７５ｓ⁻¹の剪断速度で剪断される。

【０１５７】

そこで、再度、ナノ物体は、一般に、最適脱塊を保証する３ｍ／ｓの速度に局所的に達する。１ｍ／ｓ未満および５ｍ／ｓ超で、ＣＮＴなどのナノ物体の凝塊が生じる。

【０１５８】

超音波混合技術および高速混合技術を組み合わせることによって水性分散物を調製するためのこの第１のステップは、一般に、１０～６０分間、例えば、３０分間持続する。

30

【０１５９】

この第１のステップの最後に得られる分散物中のカーボンナノチューブの通常の分散状態は、図２の粒径曲線によって例示される。

【０１６０】

系は、大きさが、例えば、５μｍから８０μｍの間に含まれる塊の存在を特徴とする。

【０１６１】

したがって、このステップの最後に常にＣＮＴ塊が存在し、これは、驚くべきことである。ＣＮＴは、完全にネットワーク中にあるわけではないが、これらのＣＮＴの間に相互作用、接続が存在し、それらは、驚くべきことに、それらが結合している塊を形成する。

40

【０１６２】

言い換えれば、水は、ＣＮＴネットワークを膨張させるが、ＣＮＴ間の相互作用は、実際に存在する。

【０１６３】

第１のステップの目的は、完全な分散を得ることではないが、これは、その結果、チューブ間の接続がもはや存在せず、結果は、ＣＮＴ分散の統計状態であるからである。

【０１６４】

これは上記で明記されたように、第１のステップの最後に得られた分散物は、水以外の溶媒を全く含有せず、例えば、ドデシル硫酸ナトリウム（ＳＤＳ）、ドデシルベンゼン硫

50

酸ナトリウム (SDBS)、ドデシル硫酸リチウム (LDS)、トリメチルアンモニウムブロミド (TTAB)、セチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB)、デオキシコール酸ナトリウム (SC)、タウロデオキシコール酸ナトリウム (DOC)、Igeal C0890 (登録商標)、Triton X-100 (登録商標) ($C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_9-10OH$) および Tween (登録商標) 20 および 80 などの分散剤の種類の添加剤を全く含有しない。

【0165】

したがって、第1のステップの最後に得られた分散物は、カーボンナノチューブおよび水、一般に、脱イオン水からなる。

【0166】

この分散物は、CNTの非安定相および水のみを含む《平衡から離れた》分散物であり、したがって、第2のステップの開始まで攪拌しながら維持されなければならない、攪拌は停止されてはならない。

【0167】

一般に、すべての移動の間で、分散物は、常に動いており、常に、運動エネルギーを有し、上記ですでに明記したように十分な直線速度を有さなくてはならない。

【0168】

次いで、本発明の方法の第2のステップの間に、シリコン粒子などの別の材料のナノ物体が、カーボンナノ物体および第1のステップの際に得られた水からなる分散物と高速混合技術を使用することのみによって混合される。

【0169】

本発明の方法のこの第2のステップは、図1に例示される装置を用いて適用され得るが、これでは、高速攪拌機、例えば、Ultra-Turrax (登録商標) 型のものを備えた高速混合タンクのみが保持されている。

【0170】

超音波は、実際は、一般に、このステップの間は望まれないが、これは、それらが、とりわけ、水素の製造を伴う水を用いるシリコンの酸化の反応を促進するからである。

【0171】

系は、閉鎖されたループで作動する、すなわち、高速混合タンクの基部の中心に位置する開口部は、溶液を高速混合タンク中に再注入するポンプに接続されている。

【0172】

このポンプは、カーボンナノチューブがダクト中で再度凝塊しないよう十分である直線速度を獲得し、保持するよう、高速混合タンクからカーボンナノチューブおよびシリコン粒子の水性分散物を動かし始める。この直線速度は、例えば、0.5 L/分超の流速に対応する、再凝塊および局所再配列を避けるために17 m/分であり得る。

【0173】

高速混合条件は、上記ですでに記載されており、これは、 $1.175 s^{-1}$ の剪断速度であり、例えば、流体が1 m/s ~ 5 m/s、例えば、3 m/s の《高》速度で推進される。

【0174】

シリコン粒子の量は、得られるカーボンナノチューブおよびシリコン粒子の分散物が、一般に、5 ~ 15 g、例えば、9 g のシリコン粒子/分散物1 Lを含有するようなものである。

【0175】

実際、シリコン粒子15 g/分散物1 Lを超えると、自己アセンブルは、一般に、カーボンナノチューブの数に対してシリコン粒子の数が多すぎるために、もはや可能ではない。同じことが、シリコン粒子5 g/分散物1 L未満に当てはまる。

【0176】

シリコン粒子の数/カーボンナノチューブの数の比は、一般に、1/100を超えてはならない。この1/100の値は、一般に、超えると所望の《ブドウの房》構造を得るこ

10

20

30

40

50

とがもはや可能ではない上限である。

【0177】

シリコン粒子は、一般に、一定速度で、一般に、10～500mg／分の量で、例えば、300mg／分の量で添加される。したがって、9gのシリコンが添加される場合には、添加の期間は、一般に、30分となる。

【0178】

シリコン粒子は、一般に、サブミクロン粒子である、すなわち、直径などの大きさが、1μm未満、例えば、50nm～800nm、例えば、やはり、310nmである。

【0179】

シリコン粒子の球状形状は、これらのシリコン粒子の、カーボンナノチューブのエンタングルメントネットワークへの容易な挿入を可能にするために推奨される。

10

【0180】

本発明の方法において使用するのに特に良好に適しているシリコン粉末は、粒子が、約310nmの直径を有し、S'tileで入手可能であるサブミクロン球状シリコン粉末である（図3）。

【0181】

このステップの間に、カーボンナノチューブの最後の《束》が、摩耗し、高速度によって、またカーボンナノチューブのエンタングルメントネットワークに入り込み得るサブミクロンシリコン粉末の適用によって、最ももつれたカーボンナノチューブがそれから取り出される。

20

【0182】

上記で論じられた条件、すなわち、とりわけ、一定速度でのシリコン粒子の添加、剪断速度および流体の高速度が維持されるこのステップの期間は、一般に、15～60分、例えば、30分である。

【0183】

本発明の方法のこの第2のステップの最後に、得られたカーボンナノチューブおよびシリコン粒子の水性分散物は、三峰性であり、図4に例示される粒径特徴を有し、3集団の存在がわかり得る。

【0184】

大多数の100nmから700nmの間の第1の集団は、個々のシリコン粒子からなる。

30

【0185】

5μmから60μmの間の第2の集団は、大きな塊を構成する膨張したCNTからなる。

【0186】

700nmから5μmの間の第3の集団は、個々のCNTおよび大きな塊の混合物からなる。

【0187】

この第2のステップの最後に、CNTは、依然として塊を形成するが、これは、むしろCNTのもつれたネットワークであり、緻密な束のものではない。

40

【0188】

本発明の方法の第3のステップは、アルギネートなどの少なくとも1種の多糖の高分子を、カーボンナノチューブ、シリコン粒子および水からなる分散物中に一定速度で添加することおよび徐々に溶解することおよび次いで、高速混合技術を使用することによって高分子を分散物と混合することからなる。

【0189】

多糖高分子について制限はなく、多糖のファミリーに属するすべての分子が、本発明の方法において使用され得る。これらは、天然であっても、合成多糖であってもよい。

【0190】

多糖高分子は、ペクチン、アルギネート、アルギン酸およびカラギーナンから選択され

50

得る。

【0191】

アルギネートとは、アルギン酸およびその塩およびアルギン酸ナトリウムなどの誘導体の両方を意味する。アルギネート、とりわけ、アルギン酸ナトリウムは、種々の褐藻ファエオフィセアエ (*Phaeophyceae*)、主に、ラミナリア・ヒペルボレア (*Laminaria hyperborea*) などのラミナリア属 (*Laminaria*) およびマクロシスチス・ピリフェラ (*Macrocystis pyrifera*) などのマクロシスチス属 (*Macrocystis*) から抽出される。アルギン酸ナトリウムは、アルギン酸の最も一般的な市販形態である。

【0192】

アルギン酸は、2種の単糖単位：D-マンヌロン酸 (M) およびL-グルロン酸 (G) からなる経験式 ($C_6H_7NaO_6$)_n の天然ポリマーである。アルギネートの基本単位の数、一般に、約200である。マンヌロン酸およびグルロン酸の割合は、藻類の種ごとに変わり、単位Gの数分の単位Mの数は、0.5~1.5、好ましくは、1~1.5の範囲であり得る。

【0193】

アルギネートは、線形非分岐ポリマーであり、一般に、ランダム共重合体ではないが、由来する藻類に応じて、同様単位または交互単位の配列、すなわち、配列GGGGGGG、MMMMMMMまたはGGMGMGMGからなる。

【0194】

例えば、マクロシスチス・ピリフェラ (*Macrocystis pyrifera*) に由来するアルギネートのM/G比は、約1.6であり、一方、ラミナリア・ヒペルボレア (*Laminaria hyperborea*) に由来するアルギネートのM/G比は、約0.45である。

【0195】

ラミナリア・ヒペルボレア (*Laminaria hyperborea*) に由来する多糖アルギネートの中でも、Satialgine SG500を言及することができ、種々の分子の長さを有するマクロシスチス・ピリフェラ (*Macrocystis pyrifera*) に由来する多糖アルギネートの中から、アルギン酸のジェネリックであるA7128、A2033およびA2158と名付けられた多糖を言及することができる。

【0196】

本発明に従って適用される多糖高分子は、一般に、80,000g/mol~500,000g/mol、好ましくは、80,000g/mol~450,000g/molの分子量を有する。

【0197】

添加される多糖の量は、得られる分散物が、一般に、1g~6gの多糖/分散物1Lを含有するようなものである。

【0198】

実際、6gの多糖/分散物1Lを超えると、アルギネートなどの多糖は、もはや自己アセンブルのためには使用されず、「ブドウの房」ナノ構造をコーティングするためだけに使用される。

【0199】

したがって、一般に、6gの多糖/分散物1Lを超える高い濃度を使用することは必要ではない。

【0200】

また、1gの多糖/分散物1Lを下回ると、自己アセンブルは生じ得ない。

【0201】

多糖は、一般に、一定速度で、一般に、10~500mg/分の量で、例えば、100mg/分の量で添加される。

【0202】

10

20

30

40

50

一定速度でのこのような添加を達成するために、例えば、振動ベルトを使用して、分散物に添加される多糖粒子、例えば、アルギネート粉末粒子の量および分布を完全に制御することが可能である。

【0203】

次いで、アルギネートなどの多糖の溶解が、水との接触の際に、これらの多糖粒子の凝塊が全く生じることなく徐々に達成される。

【0204】

制御された方法でのこの徐々の溶解は、カーボンナノチューブの骨格上のシリコン粒子のいわゆる《ブドウの房》として、本発明の自己アセンブルを得る可能性を与える。

【0205】

このステップの最後に得られる分散物において、カーボンナノチューブは、アルギネートなどの多糖によって結合しており維持され、それによって、CNTの骨格または3次元ネットワークを形成する。

【0206】

シリコンナノ粒子は、水素結合によってアルギネートと結合しており、シリコンナノ粒子は、アルギネートによってCNTの骨格と接着している。

【0207】

図5は、本発明の方法の第3のステップの最後に得られた、アルギネートが添加された「ブドウの房」としての、カーボンナノチューブおよびシリコン粒子の分散物に特徴的な粒径曲線を示す。

【0208】

図5は、構造において、CNTが全体的に消失したことを示す。実際、CNT塊の残部に相当する、10 μm の小さい残存するピークのみが存在する。

【0209】

本発明の方法の第4のステップである次のステップの間に、第3のステップにおいて調製された、アルギネートなどの多糖が添加されたカーボンナノチューブおよびシリコン粒子の分散物が凍結され、凍結乾燥される。

【0210】

本発明の組織化を保持するために、次いで、分散物が凍結乾燥される、すなわち、連続的に、凍結され、凝固され、次いで、昇華される。

【0211】

このために、分散物が液体窒素中に直接、液滴で注がれ、好ましくは、球状形状を有し、直径などの大きさが、例えば、5 mm～20 mmである凍結された大きな物体またはカプセルが得られ得る。

【0212】

大きな物体の大きさは、「ブドウの房」ナノ構造の内部の組織化に対してほとんど重要ではない。

【0213】

大きな物体の大きさは、凍結乾燥の迅速性および品質に影響を与えるだけである。

【0214】

液体窒素との接触の際の液滴の瞬間凝固によって、溶媒、すなわち水、カプセルの選別が最小となり、それによって、カプセル中のブドウ構造の最大分散が維持され、分散の早期に得られた「ブドウの房」構造が保持される。

【0215】

この凝固、凍結は、実際、凍結乾燥処理の第1の部分である。凍結された大きな物体、カプセルは、昇華および最適なその後の処理を進める前に冷凍庫中に任意選択で保存され得る。

【0216】

大きな物体を得るための、分散物のこの凝固、凍結に、凍結乾燥処理の第2の部分を構成する昇華ステップが続けられる。

10

20

30

40

50

【0217】

この昇華ステップの間に、真空の効果の下、凍結溶媒、すなわち、大きな物体またはカプセルの内側の氷が除去される。

【0218】

凍結乾燥は、一般に、高真空の下で、すなわち、 $5 \cdot 10^{-3}$ mbarを超えない圧力、例えば、 $10^{-3} \sim 10^{-7}$ mbarの圧力で、 -20°C を超えない温度、例えば、 -80°C で実施される。

【0219】

凍結乾燥の期間は、使用される機器に応じて変わり、例えば、分散物1リットルあたり1時間～12時間の範囲であり得る。

10

【0220】

任意選択で、凍結乾燥処理は、塊が冷却乾燥される第3の部分を含み得る。

【0221】

なお、この凍結乾燥ステップは、第1の溶媒がポリマーまたはモノマーを全く含まない場合であっても、および／またはゲル状の塊が、とりわけ水溶性であるポリマーまたはモノマーによって第3のステップにおいて浸透されない場合であっても実施され得る。

【0222】

凍結乾燥は、これが水であろうと任意のその他の溶媒であろうと溶媒の混合物であろうと、ゲル状塊の溶媒に関わらず実施され得る。しかし、一般に、ゲル状塊の溶媒は、大多数の水を含有することが必要である。

20

【0223】

凍結乾燥の最後に、凍結乾燥された大きな物体中には、実質的にもはや水はない。凍結乾燥された大きな物体、カプセルの水分含量は、一般に、0.01質量%未満である。

【0224】

ナノ物体の分散物において得られた、CNTなどのナノ物体およびシリコンナノ粒子の《ブドウの房》としての特定の組織化は、シリコンナノ粒子が凝集し、CNTのネットワークの周りに自己アセンブルしていると観察される、図6、7、8および9において見られるように、凍結乾燥された大きな物体、カプセルにおいて保持される。

【0225】

例えば、サブミクロン粉末としてのカーボン以外の材料の化学的性質は、自己アセンブル機構に全く影響を及ぼさない。

30

【0226】

方法は、アルミナ、 LiFePO_4 を用いて試験され、図10および図11の曲線は、《ブドウの房》としての自己アセンブル技術が、例えば、サブミクロン粉末としての任意の材料に、例えば、硫黄、スズ、スピネル構造およびコバルトなどといったこの材料の化学的性質に関わらず一般化され得ることを示す。

【0227】

実際、凍結乾燥された大きな物体、カプセルは、粒が緩くアセンブルされている膨張した粉末からなり、それによって前記のマクロ物体またはカプセルを形成する。

【0228】

凍結乾燥後にその結果調製された自己アセンブルした《ブドウの房》粉末は、任意のその後の使用のために、例えば、インクを製造するために使用する準備ができており、粉末中に存在する任意の組織化を破壊する製粉を全く必要としない。

40

【0229】

《ブドウの房》として自己アセンブルした粉末の粒径は、一般に、 $1 \mu\text{m}$ から $100 \mu\text{m}$ の間に含まれ、その比表面積は、一般に、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ から $50 \text{ m}^2/\text{g}$ の間に含まれ、その密度は、一般に、 $2.014 \text{ g}/\text{cm}^3$ から $2.225 \text{ g}/\text{cm}^3$ の間に含まれる。

【0230】

凍結乾燥された大きな物体は、次いで、例えば、簡単な機械的作用によって、任意の種類の材料と混合され得る。

50

【0231】

この機械的作用は、1種またはいくつかの作業を含み得る、例えば、押し出しのみを実施することが可能であるか、あるいは、簡単な機械的混合を実施することが可能であるか、あるいは、簡単な機械的混合と、任意選択でそれに続く、混合物の乾燥を実施することが可能である。

【0232】

カーボンナノ物体および別の材料のナノ物体、例えば、CNTおよびシリコンナノ粒子の《ブドウの房》としての本発明の特定の組織化は、この機械的作用後に保持される。

【0233】

例えば、本発明の複合材料を含有するインクまたはペースト、スラリーを調製することが望まれる場合には、後者は、このインクまたはペースト、スラリーの担体、ビヒクルを形成する材料と混合される。

10

【0234】

インクまたはペースト、スラリーの担体、ビヒクルとは、一般に、このインクまたはペースト、スラリーに、またこのインクまたはペースト、スラリーを用いて得られたマーキングに、所望の特性を与えるのに必要な構成要素、成分を意味する。

【0235】

インクまたはペースト、スラリーの担体、ビヒクルは、一般に、結合剤および溶媒を含む。

【0236】

担体、ビヒクルは、本発明の複合材料とは異なる少なくとも1種の電子伝導体をさらに含み得る。

20

【0237】

本発明の複合材料が組み込まれ得るインクに関して制限はなく、とりわけ、インクまたはペースト、スラリーを調製するために本発明の材料が混合され得る担体、ビヒクル、結合剤および溶媒に関して制限は存在しない。

【0238】

インクは、水をベースとする、すなわち、溶媒が大部分水を含むか、水からなるインク、有機材料をベースとする、すなわち、溶媒が大部分1種もしくはいくつかの有機溶媒を含むか、または1種もしくはいくつかの有機溶媒からなるインク、例えば、いわゆる、脂肪ベースのインク、溶媒が1種もしくはいくつかの乾性油からなるインク、シリカまたはカーボングレーズルをベースとするインクであり得る。

30

【0239】

結合剤は、アクリルポリマーなどの光架橋性ポリマー、感光樹脂、フォトリソグラフィ樹脂、エポキシドなどの架橋性熱硬化性ポリマー、アルギネートのような上記ですでに記載されている多糖などの天然ポリマーなどの有機ポリマーから選択され得る。

【0240】

溶媒は水であり、結合剤はアルギネートなどの多糖であることが好ましい。

【0241】

結合剤は、本発明のナノ複合材料のものと同一の多糖であることが、さらに好ましい。

40

【0242】

複合材料のナノ粉末の組織化は、インクの製造から上流でもたらされるので、インクの、また後者から調製された電極の結合剤として、任意の結合剤、とりわけ、有機結合剤を使用することが可能となる。

【0243】

このインクまたはペースト、スラリーは、一般に、印刷装置によって、前記インクまたはペースト、スラリーを集電体上にコーティング、印刷、蒸着することによって電極を調製することを対象とする。

【0244】

実際、多糖が炭化され、非晶質カーボンに変換されている本発明の複合材料は、任意の

50

電気化学系において電気化学的に活性な電極材料として使用され得る。

【0245】

より詳しくは、本発明に従って調製された複合材料は、とりわけ、多糖の炭化および非晶質カーボンへの変換後に、任意の電気化学系において、特に、非水性電解質を用いる任意の電気化学系において電気化学的に活性な正極または負極材料として使用され得る。

【0246】

この正極または負極は、上記で定義されるような正極または負極の電気化学的に活性な材料に加えて、一般に、有機ポリマーである結合剤、任意選択で、電子伝導添加剤（複数可）および集電体を含む。

【0247】

結合剤のために使用され得る有機ポリマーの一部は、上記ですでに記載されている。

【0248】

有機ポリマーはまた、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリ（フッ化ビニリデン）（PVDF）、PVDF-HFP（プロピレン-ヘキサフルオリド）コポリマー、カルボキシメチルセルロースおよびCMC-SBR（カルボキシメチルセルローススチレンブタジエンゴム）などのエラストマーから選択され得る。

【0249】

結合剤は、アルギネートなどの多糖であることが好ましい。

【0250】

結合剤は、本発明のナノ複合材料のものと同一のアルギネートなどの多糖であることがさらに好ましい。

【0251】

任意選択の電子伝導添加剤は、Ag粒子などの金属粒子、黒鉛、グラファイト、カーボンブラック、カーボンファイバー、カーボンナノワイヤ、カーボンナノチューブおよび電子伝導ポリマーおよびそれらの混合物から選択され得る。

【0252】

実際、グラファイトおよびカーボンファイバーは、インクにおいて黒鉛と同一の役割を正確に実行し得る。

【0253】

大規模組織化のみは、カーボンファイバーまたはマイクロメーター黒鉛のような考慮される電子伝導体の性質に応じて異なる。

【0254】

集電体は、一般に、銅、ニッケルまたはアルミニウムシートとして現れる。

【0255】

電極は、一般に、70質量%～94質量%の電気化学的に活性な材料と、1質量%～20質量%、好ましくは、1質量%～10質量%の結合剤と、任意選択で、1質量%～15質量%の電子伝導添加剤（複数可）とを含む。

【0256】

このような電極は、上記のように、本発明の複合材料と、結合剤と、任意選択で、伝導添加剤（複数可）と、溶媒とを用いて懸濁液、スラリー、ペーストまたはインクを形成することによって、この懸濁液、スラリーまたはインクを集電体上に蒸着、コーティングまたは印刷することによって、蒸着されたインク、スラリーまたは懸濁液を乾燥させることによって、蒸着された、乾燥されたインクまたはスラリーおよび集電体を光沢機にかける、圧力をかけることによって、最後に、電極を熱処理して、アルギネートなどの多糖を炭化すること、非晶質カーボンに変換することによって従来的に調製され得る。

【0257】

懸濁液、スラリーまたはインクを形成するために、本発明の材料は、一般に、上記のように膨張された粉末として、インクの担体、すなわち、結合剤、溶媒および任意選択の伝導添加剤の混合物中に組み込まれる。

【0258】

10

20

30

40

50

溶媒および結合剤は、アルギネートヒドロゲルなどの多糖の水性ゲルとして現れることが好ましい。

【0259】

この混合物への本発明の材料の組込みは、何らかの製粉を伴わない混合技術によって、何らかの製粉を引き起こさない、60 J/回転で保たれるカーボンナノチューブのシリコンナノ粒子との自己アセンブリーを保つために、極めてわずかなエネルギー、すなわち、一般に、100ジュール/回転未満を適用する混合装置において実施されることが好ましい。

【0260】

このような混合装置は、塊を避ける可能性を与え、10 μm未満のインク繊維度を保持する可能性を与える。

10

【0261】

したがって、この技術およびこの装置を用いると、例えば、1 s⁻¹の剪断速度および10 μm未満の粒径繊維度で1 Pa・s値に達するよう、水を用いて粘度を調整することによって、カーボンナノチューブおよびシリコンナノ粒子の自己アセンブルした粉末をアルギネートヒドロゲルなどの担体と密接に混合することが可能である。

【0262】

インク、スラリーまたは懸濁液は、コーティング、層蒸着、輪転グラビア印刷、フレキシソ印刷、オフセット印刷などの任意の適当な方法によって適用され得る。

【0263】

適用される蒸着されたインク、スラリーまたは懸濁液の厚みは、一般に、50～300 μm、例えば、100 μmである。

20

【0264】

蒸着されたインク、スラリーまたは懸濁液は、一般に、室温、すなわち、15℃～30℃、好ましくは、20℃で乾燥される。

【0265】

アルギネートなどの多糖を炭化するため、また非晶質カーボンに変換するための電極の熱処理は、一般に、アルゴンなどの不活性ガスでスweepしながら、またはアルゴンおよび水素の混合物（例えば、2容量%の水素を用いる）を用いる、アルゴンのような不活性ガスおよび水素のような還元性ガスの混合物（mixer）などのわずかに還元性のガスでスweepしながら、400℃～650℃、例えば、600℃の温度で、15～60分間、例えば、30分実施される。

30

【0266】

事前に、材料から酸素および水を除去するために、2回の最初の真空サイクルが実施される。

【0267】

質量喪失は、一般に、30%を超えず、これは、電極の良好な密着および集電体との、例えば、この集電体を形成する銅シートとの良好な接着を保証する低い値である。

【0268】

次いで、これらの電極は、ディスクに切断され、次いで、これらのディスクは、複合材料がシリコンを含む場合には、シリコンを酸化物除去する(de-oxide)ために水素プラズマで処理され得、シリコンナノ粒子の表面への電解質の接近性を改善するために非晶質カーボンをエッチング処理する。

40

【0269】

プラズマ処理後の電極の構造は、図12および13の写真乾板上に示されている。

【0270】

《ブドウの房》組織化は、プラズマ処理後に保持されるということは留意される。

【0271】

本発明の電極が適用される電気化学系は、とりわけ、リチウム蓄電池または電池、より詳しくは、リチウムイオン蓄電池などの非水性電解質を用いる充電式電気化学蓄電池であ

50

り得、これは、電気化学的に活性な材料として、多糖が炭化されており、非晶質カーボンに変換されている本発明に従って調製された複合材料を含む、上記で定義されるような正極または負極に加えて、本発明の複合材料を含まない負極または正極および非水性電解質を含む。

【0272】

電気化学的に活性な材料、多糖が炭化されている本発明の複合材料を含まない負極または正極は、本発明の複合材料とは異なる電気化学的に活性な材料、結合剤、任意選択で1種またはいくつかの電子伝導接着剤および集電体を含む。

【0273】

結合剤および任意選択の電子伝導接着剤（複数可）は、上記ですでに記載されている。

【0274】

電気化学的に活性な材料として、多糖が炭化されている本発明の複合材料を含まない負極または正極の電気化学的に活性な材料は、当業者に公知のすべての材料から選択され得る。

【0275】

したがって、多糖が炭化されている本発明の複合材料は、負極の電気化学的に活性な材料であり、その結果、正極の電気化学的に活性な材料は、リチウム金属またはこの技術分野における当業者に公知の任意の材料から選択され得る。

【0276】

正極の電気化学的に活性な材料が、多糖が炭化されている本発明の材料によって形成される場合には、負極の電気化学的に活性な材料は、当業者に公知の適合性の任意の材料で作られたものであり得る。

【0277】

電解質は、固体であっても液体であってもよい。

【0278】

電解質が液体である場合には、例えば、有機溶媒および／またはイオン性液体中のリチウム塩などの少なくとも1種の伝導性塩の溶液からなる。

【0279】

電解質が固体である場合には、ポリマー材料およびリチウム塩を含む。

【0280】

リチウム塩は、例えば、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiBOB 、 LiODBF 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI)、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (LiTFSM) から選択され得る。

【0281】

有機溶媒は、比較的あまり揮発性ではない、非プロトン性の、比較的極性の電極の構成要素と適合する溶媒であることが好ましい。例えば、エーテル、エステルおよびそれらの混合物が言及され得る。

【0282】

エーテルは、とりわけ、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）などの線形カーボネート、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）およびブチレンカーボネートのような環状カーボネート、ホルメート、アセテート、プロピオネートおよびぶちレートのようなアルキルエステル、 γ -ブチロラクトン、トリグリム、テトラグリム、ラクトン、ジメチルスルホキシド、ジオキソラン、スルホランおよびそれらの混合物から選択される。溶媒は優先的に、EC/DMC、EC/DEC、EC/DPCおよびEC/DMCを含めた混合物である。

【0283】

蓄電池は、とりわけ、ボタン電池の形状を有し得る。

【0284】

ステンレス鋼316Lにおけるボタン電池の種々の要素が、図14に記載されている。

10

20

30

40

50

【0285】

これらの要素は以下である：

- －ステンレス鋼ケーシングの上部（105）および下部（106）、
- －ポリプロピレングasket（108）、
- －例えば、リチウム金属を切り離すためおよび後に集電体の電池の外側部分との良好な接触を確実にするための両方に使用されるステンレス鋼シム（104）、
- －すべての要素間の接触を確実にするスプリング（107）、
- －電解質を含浸させた微小孔セパレーター（102）、
- －電極（101）（103）。

本発明を以下、例示として、制限としてではなく与えられる以下の実施例を参照して記載する。

10

【実施例】

【0286】

実施例 1

【0287】

この実施例では、本発明のシリコンナノ粒子／カーボンナノチューブの複合材料が、上記で記載されたように、本発明の方法によって調製される。

【0288】

この複合材料は、本発明の材料の特徴的な「ブドウの房」構造を有する自己アセンブルした粉末として現れる。1．25 gのカーボンナノチューブを秤量し、2リットルビーカー中の500 mlの脱イオン水中に注ぎ入れる。

20

【0289】

ナノチューブは、Arkema（登録商標）から入手可能であるGraphistrenngth（登録商標）ブランドのナノチューブである。これらは、多層ナノチューブであり、90%超の純度を有し、10 nmから15 nmの間の平均直径および7 μ mの平均長を有する。これらのナノチューブの比表面積は、20 m²/gから70 m²/gの間に含まれる。

【0290】

最初の粒径は、10 μ mから100 μ mの間に含まれ、大多数はもつれたナノチューブとして、塊った球を形成する。

30

【0291】

ビーカーを2,000 rpmに調整したUltra-Turrax（登録商標）型の高速ディスパーザー下に入れる。

【0292】

次いで、蠕動ポンプ（2つの方向を含む）の第1の経路を通すことによってビーカーを超音波反応器の入り口と接続するために、また蠕動ポンプの第2の方向を通して反応器の出口をビーカーと接続するために、シリコンパイプを使用する。

【0293】

蠕動ポンプを、200 rpmに調整し、これは、CNTの溶液の0.77リットル／分の循環速度に達する。

40

【0294】

混合期間は、30分とする。

【0295】

ポンプおよび超音波系を停止し、高速攪拌のみを2,000 rpmで維持する。

【0296】

次いで、250 mg／分の速度で、溶液に、またはむしろ分散物に、8.75 gのシリコンを添加する。

【0297】

シリコンは、Stileから入手可能な粉末の形態である。

【0298】

50

最初の粒径は、310 nmである。

【0299】

粉末は、1 μmから5 μmの間に含まれる大きさを有する小さい塊を有する事実上球状の粒子からなる。

【0300】

粉末の展開表面積は、14 m²/gであると推定される。

【0301】

作業は、35分間持続し、その後、分散物を脱イオン水で2回希釈し、6gのアルギネートを粉末としてボルテックスの内側に添加する。

【0302】

アルギネートは、C I M A P R E M（登録商標）製の市販のアルギネートである。

【0303】

使用した等級または品質は、C I M A L G I N（登録商標）80/400である。

【0304】

アルギネート粉末の粒径は、100 μmから300 μmの間に含まれる。

【0305】

追加の頻度は、200 mg/分で30分間である。

【0306】

ブドウの房への自己アセンブルは、このステップの間に達成される。

【0307】

総容量が1リットルである溶液の排出を進めながら、2,000 rpmでの攪拌を維持する。

排出は、液体窒素中に液滴で実施する。

【0308】

溶液液滴の事実上瞬間凍結が、ブドウの房組織化を確定する。

【0309】

CNTのネットワーク上でのシリコンナノ粒子の自己アセンブルは、氷の「滴」の凍結乾燥の際に実施される。

【0310】

凍結乾燥の条件は、-90℃の温度および0.002 mbarの真空である。

【0311】

この作業の期間は、8時間である。

【0312】

電子伝導およびブドウの房への自己アセンブリーの硬化は、凍結乾燥された粉末の炭化によって実施される。

【0313】

これを行うために、凍結乾燥された粉末を、石英るつぼ中に入れ、2%水素添加されたアルゴンを連続充填しながら、水平オープン中で、2回の最初の真空サイクルを実施する。

【0314】

温度サイクルは、20℃/分の速度で室温から最大600℃までの温度の上昇と、それに続く、600℃で1時間のプラトーである。

実施例 2

【0315】

この実施例では、実施例1において調製した本発明の複合材料を用いて負極を調製する。

【0316】

1.5gの実施例1において調製した本発明の複合材料および0.15gのアルギネートに相当する1.875gの水性8%アルギネートヒドロゲルからなる担体を含むインクを調製することによって開始する。

10

20

30

40

50

【0317】

アルギネートは、C I M A L G I N 5 0 0（登録商標）に関連するC I M A P R E M（登録商標）製の市販の製品である。

【0318】

アルギネートゲルは、1, 250 gの水に対して100 gのアルギネートを用いる2軸押し出し機（P r i s m（登録商標）押し出し機）における押し出しによって得る。このような押し出し法は、エンタングルメントの最大化を可能にするので保持された。

【0319】

インクを調製するために、1.5 gの、実施例1において調製した自己アセンブルした粉末を、1.875 gの、押し出しによって事前に調製したアルギネートゲル（予め押し出された、92質量%の水および8質量%のアルギネート）中に組み込む。

10

【0320】

粉末の、アルギネートゲルへの組み込みは、何らかの製粉を伴わない混合技術によって、従って、何らかの製粉を引き起こさない混合装置において実施する。

【0321】

実際、この組み込み作業は、カーボンナノチューブのシリコンナノ粒子との自己アセンブルによって形成されたナノ構造を保つために、働くよう設定されるエネルギーが極めて低い、すなわち、125 J／回転未満および10 μm未満のスケールであるので製粉作業ではない。

【0322】

20

使用される混合装置は、塊を避ける可能性を与え、10 μm未満のインク繊維度を保持する可能性を与える。

【0323】

したがって、この技術およびこの装置を用いると、 1 s^{-1} の剪断速度および10 μm未満の粒径繊維度で1 Pa・s値に達するよう、D I（脱イオン）水を用いて粘度を調整することによって、カーボンナノチューブおよびシリコンナノ粒子の自己アセンブルした粉末を担体、すなわち、アルギネートゲルと密接に混合することが可能である。

【0324】

本発明の自己アセンブルした粉末およびアルギネートゲルの均質化を実施すると、先に記載されたものと同一の技術および同一の装置を用いて、 1 s^{-1} の剪断速度で1 Pa・sに粘度を調整することによって、0.225 gの、S H O W A D E N K O製のカーボンファイバーV G C F（登録商標）（《気相成長カーボンファイバー》）をインク中に組み込む。

30

【0325】

S H O W A D E N K Oによって製造されたカーボンファイバーV G C F（登録商標）は、150 nmの直径および10 μmから20 μmの間に含まれる長さを有する。これらのファイバーの電気抵抗率は、 $10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}$ である。

【0326】

カーボンファイバーV G C F（登録商標）を、カーボンナノチューブに加えて電子伝導体として使用する。

40

【0327】

実際、10 μm未満の大きさを有する各房の内側に、C N Tによる固有の電子伝導性がすでに存在する場合には、各房間に長距離電子伝導性、すなわち、10 μmを超えるものを作製することが必要である。

【0328】

カーボンファイバーV G C F（登録商標）は、房構造を電子的に接続し、 $10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}$ の長距離伝導性を提供する可能性を与える。

【0329】

次いで、このインクを、100 μmの厚みで、2 mg／cm²の基本重量で銅集電体上にコーティングし、室温で乾燥させ、それによって、電極を形成する。

50

【0330】

次いで、乾燥インク層でコーティングされた集電体を、水素添加された（2%）アルゴンをスワイプしながら600℃で30分間熱処理して、アルギネートを非晶質カーボンに変換する。質量喪失は、30%を超えず、これは、電極の良好な密着および銅シートとの良好な接着を保証する低い値である。

【0331】

次いで、電極を、16mmの直径および150μmの厚み、すなわち、100μmのインクの厚みと50μmの銅シートの厚みを有するディスクに切断し、これらのディスクを水素プラズマで処理して、シリコンを酸化物を除去し、非晶質カーボンをエッチング処理して、シリコン粒子の表面への電解質の接近性を改善する。

10

【0332】

図12および13の写真乾板は、プラズマ処理後の電極の構造を示す。

【0333】

これらのディスクの各々は、ボタン電池の負極を形成し得る。

【0334】

図17はまた、カーボンナノチューブおよびシリコンナノ粒子がブドウの房組織化を有する本発明の電極の構造を示す。

実施例 3

【0335】

この実施例では、実施例2において調製された負極を、ボタン電池型のリチウム金属電池において試験する（ハーフバッテリー(half-battery)試験）。

20

【0336】

各ボタン電池を、同一手順を注意深く観察することによって取り付ける。

【0337】

これが図14に示されるように、電池のケーシングの底からこのように積み重ねられる：

—50μmの厚みを有する集電体として使用される、銅ディスク上に蒸着された本発明の負極（16mmの直径、厚み100μm）（101）；

—エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネートの質量による1/1混合物の溶液中の1mol/Lから得られた、総計で150μLのLPF₆塩をベースとする液体電解質、ただし、当技術分野で公知の任意のその他の液体非水性電解質も使用され得る；

30

—電解質によって、ポリオレフィンの微小孔メンブレン、より詳しくは、ポリプロピレンで作られている微小孔メンブレンCelgard（登録商標）（102）A16.5mmであるセパレーターを含浸させる；

—リチウム金属で作られている、14mmの直径を有するディスクからなる正極（103）；

—ステンレス鋼のディスクまたはシム（104）；

—ステンレス鋼の蓋（105）およびステンレス鋼の底部（106）；

—ステンレス鋼のスプリング（107）およびポリプロピレンガasket（108）。

【0338】

40

次いで、ステンレス鋼ケーシングを、型押し付け機によって閉じ、それを完全に気密にする。

【0339】

電池が操作可能であるかどうかを調べるために、後者を浮遊電圧を測定することによって調べる。

【0340】

リチウムおよびその塩の酸素および水に対する強い反応性のために、ボタン電池へのその導入は、グローブボックス中で達成する。後者は、無水アルゴン雰囲気下でわずかに超過気圧をかけて維持する。センサーは、酸素および水濃度を連続的にモニタリングする可能性を与える。通常、これらの濃度は、1ppm未満のままでなければならない。

50

【0341】

上記の手順に従って調製したボタン電池を、所定の数のサイクルの間、サイクリング、すなわち、種々の定電流条件での充電および放電サイクルに付して、電池の実用容量を評価する。例えば、C/20条件下で充電される電池は、すべてのその容量Cを回復する目的で定電流が20時間が課される電池である。電流の値は、充電時間の数字、すなわち、この場合には、20時間によって除された容量Cに等しい。容量は、8.5 mAhである。C/20で5時間の、またC/10で最大4.2 Vの室温での形成を実施する。このステップの後、C/100で《浮遊》を実施し、その後、5分間休息させる。形成は、C/5最大2.5 Vでの事前充電で終了する。サイクリングは、20℃で、C/20で、容量の100%である。本発明の電極を用いて行われたサイクル性試験の結果は、図15のグラフにプロットされている(■)。

実施例4

【0342】

この実施例では、カーボンナノチューブおよびシリコンナノ粒子の統計分散から調製した材料を用いて調製した負極を試験する。

【0343】

1. 25 gのカーボンナノチューブを、100 mlのビーカー中に秤量して入れる。

【0344】

カーボンナノチューブは、Graphistrength(登録商標)の名称の下、Arkemaから入手可能である市販のナノチューブである。

【0345】

これらのナノチューブは多層ナノチューブであり、90%超の純度を有し、10 nmから15 nmの間に含まれる平均直径および7 μmの平均長を有する。

【0346】

これらのナノチューブの比表面積は、20 m²/gから70 m²/gの間に含まれる。

【0347】

最初の粒径は、10 μmから100 μmの間に含まれ、大多数はもつれたナノチューブとして、塊った球を形成する。

【0348】

この同一ビーカー中に、0.7 gの粉末としてのアルギネートおよび20 mLの脱イオン水を連続的に添加する。

【0349】

全体を、15分間、超音波の作用に付す。

【0350】

次いで、8.75 gの市販のシリコン粉末S'tile(登録商標)を添加する。

【0351】

最初の粒径は、310 nmであり、1 μmから5 μmの間に含まれる大きさを有する小さい塊を有する事実上球状の粒子からなる。

【0352】

展開表面積は、14 m²/gであると推定される。

【0353】

アセンブリーの超音波による脱塊の前に20 mlの脱イオン水を添加する。

【0354】

CNTおよびシリコンの間の統計混合物は、超音波によって達成され、30分間持続する。

【0355】

インクの調製を終了するために、0.8 gの粉末としてのアルギネートを、0.225 gの、SHOWA DENKO製のカーボンファイバーVGC F(登録商標)とともに添加する。これらのカーボンファイバーVGC F(登録商標)は、150 nmの直径および10 μmから20 μmの間に含まれる長さを有する。電気抵抗率は、10⁻⁴ Ω・cmで

ある。

【 0 3 5 6 】

インクを、U l t r a - T u r r a x（登録商標）型の高速ミキサーを用い、2．000 r p mの回転数で15分間混合する。

【 0 3 5 7 】

次いで、A r d e x（登録商標）301ブランドのラテックス5mlをインクに添加する。次いで、インクを、12μmの銅集電装置上に20ml／分の速度で蒸着する。乾燥を室温で実施し、次いで、100℃のオーブン中で24時間の乾燥を進める。

【 0 3 5 8 】

次いで、その結果調製された電極を、14 mmの直径に切り取り、その後、実施例3においてと同様に調製したボタン電池型のリチウム金属電池中に取り付ける（ハーフバッテリー試験）。

【 0 3 5 9 】

図16は、カーボンナノチューブおよびシリコンナノ粒子の無作為分散物から調製した、したがって、本発明のブドウの房構造を有さない、この先行技術の電極の構造を示す。

【 0 3 6 0 】

形成およびサイクリングは、実施例 3 においてと同一条件下で達成されている。

【 0 3 6 1 】

先行技術に相当する電極を用いて行ったこのサイクル性試験の結果は、図 15 のグラフにプロットされている（◆）。

【 0 3 6 2 】

図15のグラフから、本発明の電極を含む蓄電池は、約2,400mAh/gの放電容量を有し、一方、先行技術の電極を含む蓄電池は、1,500mAh/g未満の、この実施例では、900mAh/gの放電容量を有することが明らかになる。

【図 1】

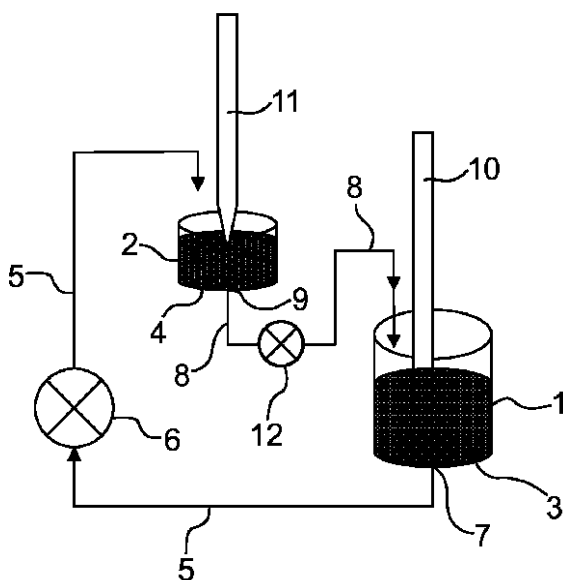
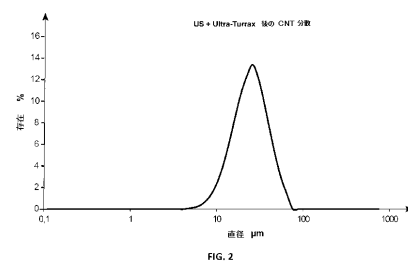


FIG. 1

【図 2】



【図 3】

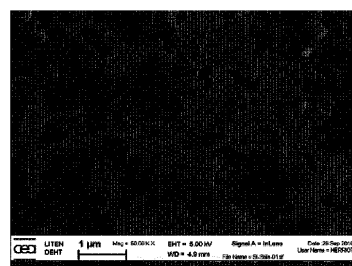
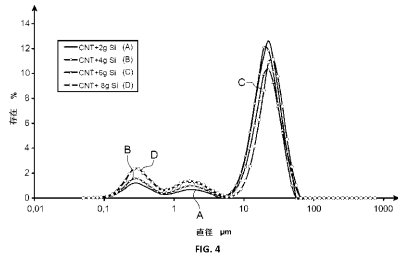
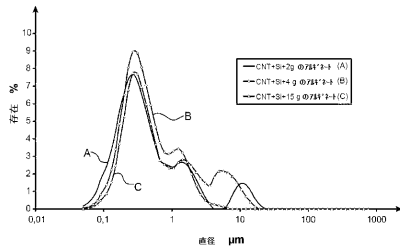


FIG. 3

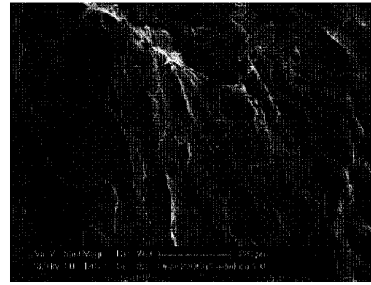
【図 4】



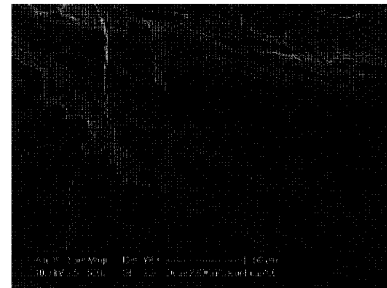
【図 5】



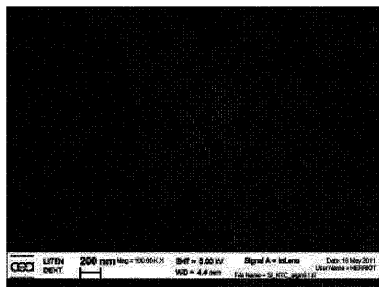
【図 6】



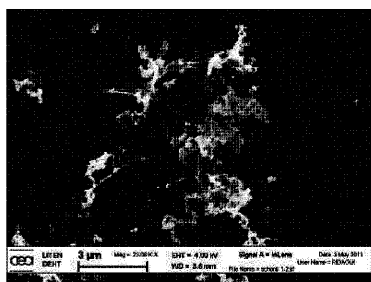
【図 7】



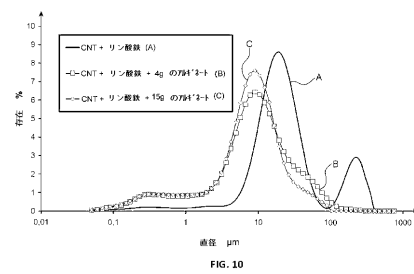
【図 8】



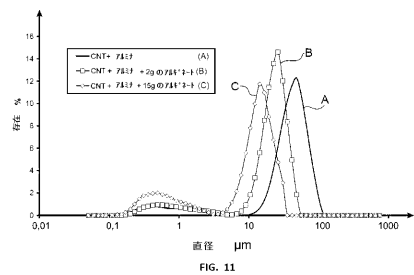
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【図 12】



FIG. 12

【図 13】

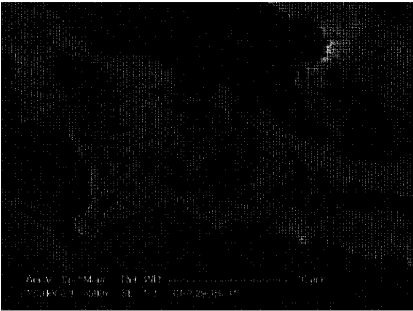


FIG. 13

【図 16】

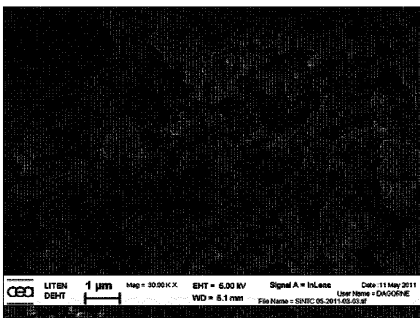


FIG. 16

【図 17】



FIG. 17

【図 14】

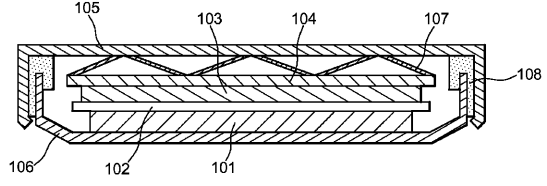


FIG. 14

【図 15】

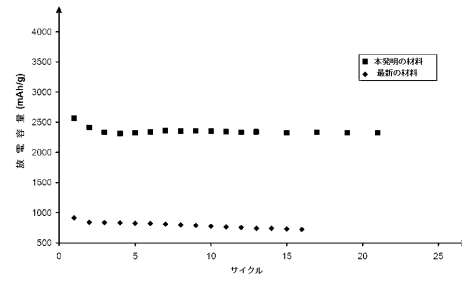


FIG. 15

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/071757

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B31/02 C08K3/04 C08K3/08 C08K3/22 H01M4/134
H01M4/1395 H01M4/38 H01M4/62

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B C08K H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/026332 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; CT NAT DE RECH SCIENT [FR]; PLEE DOMINIQUE [FR]; L) 11 March 2010 (2010-03-11) page 10, line 22 - page 12, line 19 page 13, line 4 - page 19, line 32; example 1 -----	1-27
A	US 2012/082898 A1 (TAKAHASHI YASUFUMI [JP] ET AL) 5 April 2012 (2012-04-05) paragraphs [0020] - [0030]; claims 1-20 -----	1-27
A	WO 2010/149681 A1 (BASF SE [DE]; SCHROEDLE SIMON [DE]; HIBST HARTMUT [DE]; ROBERTS BRIAN) 29 December 2010 (2010-12-29) page 2, line 20 - page 3, line 17 page 7, line 5 - page 8, line 28; examples 1-4 ----- -/-	1-27

☒ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 December 2013

Date of mailing of the international search report

11/12/2013

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

Lecerf, Nicolas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/071757

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	W0 2011/140150 A1 (GEORGIA TECH RES INST [US]; UNIV CLEMSON [US]; YUSHIN GLEB [US]; LUZIN) 10 November 2011 (2011-11-10) page 1, line 29 - page 2, line 30 page 4, line 18 - page 15, line 2; claims 1-40 -----	1-27
A	US 2012/237557 A1 (LEWITUS DAN [IL] ET AL) 20 September 2012 (2012-09-20) paragraphs [0012] - [0040] -----	1-27
A	LI J ET AL: "Electrophoretic deposition of manganese dioxide-carbon nanotube composites", JOURNAL OF MATERIALS PROCESSING TECHNOLOGY, ELSEVIER, NL, vol. 209, no. 7, 1 April 2009 (2009-04-01) , pages 3452-3459, XP026076679, ISSN: 0924-0136, DOI: 10.1016/J.JMATPROTEC.2008.08.001 [retrieved on 2008-08-09] the whole document -----	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/071757

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010026332 A1	11-03-2010	CN 102197519 A EP 2351121 A1 FR 2935546 A1 JP 2012501515 A KR 20110063634 A US 2011163274 A1 WO 2010026332 A1	21-09-2011 03-08-2011 05-03-2010 19-01-2012 13-06-2011 07-07-2011 11-03-2010
US 2012082898 A1	05-04-2012	CN 102447134 A JP 2012079471 A US 2012082898 A1	09-05-2012 19-04-2012 05-04-2012
WO 2010149681 A1	29-12-2010	CA 2764410 A1 CN 102803133 A EP 2445834 A1 JP 2012530672 A KR 20120089799 A TW 201111276 A US 2012097901 A1 WO 2010149681 A1	29-12-2010 28-11-2012 02-05-2012 06-12-2012 13-08-2012 01-04-2011 26-04-2012 29-12-2010
WO 2011140150 A1	10-11-2011	US 2012088155 A1 WO 2011140150 A1	12-04-2012 10-11-2011
US 2012237557 A1	20-09-2012	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/071757

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01B31/02 C08K3/04 C08K3/08 C08K3/22 H01M4/134 H01M4/1395 H01M4/38 H01M4/62 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C01B C08K H01M Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2010/026332 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; CT NAT DE RECH SCIENT [FR]; PLEE DOMINIQUE [FR]; L) 11 mars 2010 (2010-03-11) page 10, ligne 22 - page 12, ligne 19 page 13, ligne 4 - page 19, ligne 32; exemple 1	1-27
A	US 2012/082898 A1 (TAKAHASHI YASUFUMI [JP] ET AL) 5 avril 2012 (2012-04-05) alinéas [0020] - [0030]; revendications 1-20	1-27
A	WO 2010/149681 A1 (BASF SE [DE]; SCHROEDLE SIMON [DE]; HIBST HARTMUT [DE]; ROBERTS BRIAN) 29 décembre 2010 (2010-12-29) page 2, ligne 20 - page 3, ligne 17 page 7, ligne 5 - page 8, ligne 28; exemples 1-4	1-27
----- -/-		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
2 décembre 2013		11/12/2013
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Lecerf, Nicolas

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/071757

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	W0 2011/140150 A1 (GEORGIA TECH RES INST [US]; UNIV CLEMSON [US]; YUSHIN GLEB [US]; LUZIN) 10 novembre 2011 (2011-11-10) page 1, ligne 29 - page 2, ligne 30 page 4, ligne 18 - page 15, ligne 2; revendications 1-40 -----	1-27
A	US 2012/237557 A1 (LEWITUS DAN [IL] ET AL) 20 septembre 2012 (2012-09-20) alinéas [0012] - [0040] -----	1-27
A	LI J ET AL: "Electrophoretic deposition of manganese dioxide-carbon nanotube composites", JOURNAL OF MATERIALS PROCESSING TECHNOLOGY, ELSEVIER, NL, vol. 209, no. 7, 1 avril 2009 (2009-04-01) , pages 3452-3459, XP026076679, ISSN: 0924-0136, DOI: 10.1016/J.JMATPROTEC.2008.08.001 [extrait le 2008-08-09] le document en entier -----	1-27

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/071757

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2010026332	A1	11-03-2010	CN	102197519 A	21-09-2011
			EP	2351121 A1	03-08-2011
			FR	2935546 A1	05-03-2010
			JP	2012501515 A	19-01-2012
			KR	20110063634 A	13-06-2011
			US	2011163274 A1	07-07-2011
			WO	2010026332 A1	11-03-2010

US 2012082898	A1	05-04-2012	CN	102447134 A	09-05-2012
			JP	2012079471 A	19-04-2012
			US	2012082898 A1	05-04-2012

WO 2010149681	A1	29-12-2010	CA	2764410 A1	29-12-2010
			CN	102803133 A	28-11-2012
			EP	2445834 A1	02-05-2012
			JP	2012530672 A	06-12-2012
			KR	20120089799 A	13-08-2012
			TW	201111276 A	01-04-2011
			US	2012097901 A1	26-04-2012
			WO	2010149681 A1	29-12-2010

WO 2011140150	A1	10-11-2011	US	2012088155 A1	12-04-2012
			WO	2011140150 A1	10-11-2011

US 2012237557	A1	20-09-2012	AUCUN		

フロントページの続き

(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	5 H 0 5 0	
H O 1 M	4/485	(2010.01)	H O 1 M	4/485		
H O 1 M	4/40	(2006.01)	H O 1 M	4/40		
C O 1 B	31/02	(2006.01)	C O 1 B	31/02	1 0 1 F	
C O 1 B	33/02	(2006.01)	C O 1 B	33/02	Z	
B 8 2 Y	30/00	(2011.01)	B 8 2 Y	30/00		
H O 1 B	1/24	(2006.01)	H O 1 B	1/24	A	
H O 1 B	1/00	(2006.01)	H O 1 B	1/00	A	
H O 1 B	5/00	(2006.01)	H O 1 B	5/00	A	
H O 1 B	13/00	(2006.01)	H O 1 B	13/00	5 0 1 Z	
C O 9 D	11/00	(2014.01)	C O 9 D	11/00		

(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 ギエ, ジャンーフランソワ

フランス国, エフー 3 8 0 0 0 グルノーブル, 4 1 アヴェニュー ド ヴィジル

Fターム(参考) 4G072 AA01 BB05 BB07 DD04 GG02 JJ02 JJ47 LL06 MM02 MM34
MM36 UU30
4G146 AA11 AC03B AC07B AD17 AD23 AD25 CB10 CB11 CB19 CB32
CB33 CB35 CB39
4J039 BA02 BA03 EA24
5G301 DA04 DA06 DA18 DA20 DA23 DA24 DA26 DA42 DD02 DE01
5G307 AA02
5H050 AA07 AA08 AA19 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 CA17 CB02
CB03 CB08 CB11 DA10 EA02 EA04 EA08 FA16 FA17 GA02
GA10 HA02 HA05 HA07 HA08 HA10