(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-143081
(P2017-143081A)
(43)公開日　平成29年8月17日(2017.8.17)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
H01M	***4/38***	***(2006.01)***	H01M	4/38	Z	4G146
H01M	***4/587***	***(2010.01)***	H01M	4/587		5H050
H01M	***4/36***	***(2006.01)***	H01M	4/36	C	
H01M	***4/62***	***(2006.01)***	H01M	4/36	E	
H01M	***4/1395***	***(2010.01)***	H01M	4/62	Z	

審査請求 有　請求項の数 15　ＯＬ　外国語出願　（全 22 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2017-92843(P2017-92843)
(22)出願日　平成29年5月9日(2017.5.9)
(62)分割の表示　特願2015-94075(P2015-94075)の分割
原出願日　平成23年1月18日(2011.1.18)
(31)優先権主張番号　61/295,993
(32)優先日　平成22年1月18日(2010.1.18)
(33)優先権主張国　米国(US)
(31)優先権主張番号　61/315,845
(32)優先日　平成22年3月19日(2010.3.19)
(33)優先権主張国　米国(US)

(71)出願人　512188041
エネヴェート・コーポレーション
アメリカ合衆国・カリフォルニア・９２６１７・アーヴァイン・セオリー・１０１・スイート・２００
(74)代理人　100108453
弁理士　村山　靖彦
(74)代理人　100110364
弁理士　実広　信哉
(74)代理人　100133400
弁理士　阿部　達彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電気化学的ストレージ用の複合材料

(57)【要約】
【課題】複合材料および複合材料の形成方法が提供される。
【解決手段】本明細書に説明された複合材料は、電池用の電極材料として利用されることが可能である。ある実施形態において、複合材料は、０重量％よりも大きく、９０重量％未満のケイ素粒子、および、０重量％よりも大きく、９０重量％未満の一種または複数種の炭素相を含む。一種または複数種の炭素相の少なくとも１つが、実質的に連続相であることが可能である。複合材料の形成方法が、前駆体およびケイ素粒子を含む混合物を提供するステップと、前駆体を、一種または複数種の炭素相に変換し、複合材料を形成するために、前駆体を熱分解するステップと、を含むことが可能である。
【選択図】図１

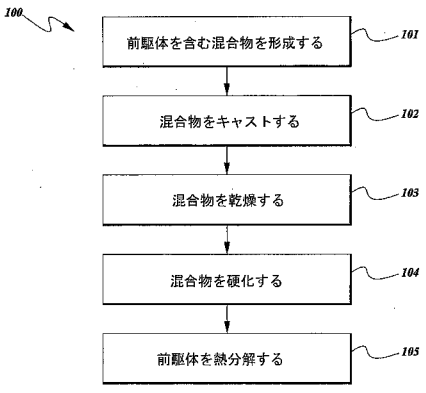


FIG. 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
０重量％よりも大きく、約９０重量％未満のケイ素粒子；
０重量％よりも大きく、約９０重量％未満の一種または複数種の炭素相；
を含み、
前記一種または複数種の炭素相の少なくとも１つが、実質的に連続相である、複合材料。
【請求項２】
前記ケイ素粒子が、約１μｍ未満の平均最大寸法を有する、請求項１に記載の複合材料。
【請求項３】
前記ケイ素粒子が、前記複合材料の約２０重量％から約８０重量％を構成する、請求項１または２に記載の複合材料。
【請求項４】
実質的に連続相である前記一種または複数種の炭素相の少なくとも１つが、電気化学的に活性であり、かつ導電性である、請求項１から３のいずれか一項に記載の複合材料。
【請求項５】
実質的に連続相である前記一種または複数種の炭素相の少なくとも１つが、硬質炭素を含む、請求項１から４のいずれか一項に記載の複合材料。
【請求項６】
前記一種または複数種の炭素相が、グラファイト粒子を含む、請求項１から５のいずれか一項に記載の複合材料。
【請求項７】
導電性粒子をさらに含む、請求項１から６のいずれか一項に記載の複合材料。
【請求項８】
金属粒子をさらに含む、請求項１から７のいずれか一項に記載の複合材料。
【請求項９】
前記複合材料が、実質的に電気化学的に活性である、請求項１から８のいずれか一項に記載の複合材料。
【請求項１０】
前記複合材料が、自立している、請求項１から９のいずれか一項に記載の複合材料。
【請求項１１】
請求項１から１０のいずれか一項に記載の前記複合材料を備えた電池電極。
【請求項１２】
請求項１から１１のいずれか一項に記載の前記複合材料を使用する方法であって、前記複合材料の最大重量容量の約７０％未満の重量容量でのみ、前記複合材料を使用するステップを含む、方法。
【請求項１３】
複合材料の形成方法であって、
前駆体およびケイ素粒子を含む混合物を提供するステップと、
前記前駆体を、一種または複数種の炭素相に変換し、前記複合材料を形成するために、前記前駆体を熱分解するステップと、
を含む方法。
【請求項１４】
前記前駆体を熱分解するステップの後に、前記混合物が、自立複合材料を形成する、請求項１３に記載の方法。
【請求項１５】
前記一種または複数種の炭素相の少なくとも１つが、実質的に連続相である、請求項１３または１４に記載の方法。
【請求項１６】

実質的に連続相である前記一種または複数種の炭素相の少なくとも１つが、硬質炭素を含む、請求項１５に記載の方法。
【請求項１７】
前記ケイ素粒子が、前記複合材料の約２０重量％から約８０重量％を構成する、請求項１３から１６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１８】
前記混合物が、溶媒をさらに含む、請求項１３から１７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１９】
前記前駆体が、ポリイミドを含む、請求項１３から１８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２０】
前記前駆体が、フェノール樹脂を含む、請求項１３から１９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２１】
前記前駆体が、炭化水素化合物を含む、請求項１３から２０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２２】
前記ケイ素粒子が、前記混合物中において、０重量％よりも大きく、約８０重量％未満を構成し、前記前駆体が、前記混合物中において、約５重量％から約８０重量％を構成する、請求項１３から２１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２３】
基板上に前記混合物をキャストするステップと、
膜を形成するために前記混合物を乾燥するステップと、
前記基板から前記膜を取り外すステップと、
ホットプレスで前記膜を硬化するステップと、
をさらに含む、請求項１３から２２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２４】
前記複合材料から電池電極を形成するステップをさらに含む、請求項１３から２３のいずれか一項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本出願は、２０１０年３月１９日に出願された米国仮出願第６１／３１５８４５号明細書、および２０１０年１月１８日に出願された米国仮出願第６１／２９５９９３号明細書の利益を主張し、その各々の全体が、参照により、本願明細書に組み込まれる。
【０００２】
本出願は、ケイ素および炭素を含む複合材料に関する。特に、本出願は、電池電極に使用する複合材料に関する。
【背景技術】
【０００３】
典型的には、リチウムイオン電池は、セパレータ、および／または、アノードとカソードとの間の電解質を含む。ある種類の電池において、セパレータ、カソード、およびアノード材料が、シートまたは膜状に、個別に形成される。その後、カソード、セパレータ、およびアノードのシートが積層され、または、カソードとアノードと（例えば電極）が分離するセパレータとともに巻かれ、電池を形成する。巻かれるカソード、セパレータおよびアノードにおいて、各シートは、クラック、ブレーキ、機械的破損等の破損を生じることなく巻かれるように、十分に変形可能でありまたは柔軟でなければならない。典型的な電極は、導電性金属（例えば、アルミニウムおよび銅）上に、電気化学的に活性な材料層を含む。膜は、巻かれ、または細かく切断され、その後、積層体に層状化される。積層体は、交互の電気化学的に活性な材料であって、それらの間にセパレータを備えたものである。

【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】米国特許出願公開第１２／８３８３６８号明細書
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【０００５】
ある実施形態において、複合材料が提供される。複合材料は、０重量％より大きく、約９０重量％未満のケイ素粒子と、０重量％より大きく、約９０重量％未満の１種または複数種の炭素相と、を含むことが可能である。さらに、１種または複数種の炭素相の少なくとも１つが、実質的に連続相である。
【０００６】
ケイ素粒子は、約１μｍ未満の平均最大寸法を有しうる。いくつかの実施形態において、ケイ素粒子は、複合材料の約２０重量％から約８０重量％を含む。
【０００７】
実質的に連続相である１種または複数種の炭素相の少なくとも１つが、電気化学的に活性であり、導電性であることが可能である。いくつかの実施形態において、実質的に連続相である１種または複数種の炭素相の少なくとも１つが、硬質炭素を含む。
【０００８】
また、複合材料は、他の粒子を含みうる。例えば、１種または複数種の炭素相は、グラファイト粒子を含むことが可能である。複合材料は、導電性粒子、金属粒子等を含みうる。
【０００９】
複合材料は、実質的に、電気化学的に活性であることが可能である。さらに、複合材料は、自立型でありうる。ある実施形態において、本明細書に記載された複合材料を含む電池電極が提供される。
【００１０】
ある実施形態において、本明細書に記載された複合材料の使用方法が提供される。この方法は、複合材料の最大重量容量のわずか約７０％未満の重量容量における複合材料を使用するステップを含むことが可能である。
【００１１】
ある実施形態において、複合材料の形成方法が提供される。この方法は、前駆体およびケイ素粒子を含む混合物を提供するステップ、並びに、前駆体を１種または複数種の炭素相に変換し、複合材料を形成するために、前駆体を熱分解するステップを含むことが可能である。
【００１２】
前駆体を熱分解した後、混合物が、自立複合構造を形成しうる。１種または複数種の炭素相の少なくとも１つが、実質的に連続相であることが可能である。実質的に連続相である１種または複数種の炭素相の少なくとも１つが、硬質炭素を含むことが可能である。いくつかの実施形態において、ケイ素粒子が、複合材料の約２０重量％から約８０重量％を含む。さらなる実施形態において、ケイ素粒子は、混合物中において０重量％より大きく約８０％未満を含み、前駆体は、混合物中において、約５重量％であり、約８０重量％未満を含む。
【００１３】
混合物が、溶媒をさらに含みうる。前駆体は、炭化水素化合物、ポリイミド、フェノール樹脂等を含むことが可能である。この方法は、基板上に混合物をキャストするステップと、膜を形成するように混合物を乾燥するステップと、基板から膜を取り外すステップと、ホットプレスで膜を硬化するステップと、をさらに含むことが可能である。また、この方法は、複合材料から電池電極を形成するステップを含みうる。
【図面の簡単な説明】

【００１４】
【図１】前駆体を含む混合物を形成するステップと、混合物をキャストするステップと、混合物を乾燥するステップと、混合物を硬化するステップと、前駆体を熱分解するステップと、を含む複合材料の形成方法の実施形態を図示する。
【図２】Ｃ／２．６の平均レートにおける放電容量のプロットである。
【図３】Ｃ／３の平均レートにおける放電容量のプロットである。
【図４】Ｃ／３．３の平均レートにおける放電容量のプロットである。
【図５】Ｃ／５の平均レートにおける放電容量のプロットである。
【図６】Ｃ／９の平均レートにおける放電容量のプロットである。
【図７】放電容量のプロットである。
【図８】Ｃ／９の平均レートにおける放電容量のプロットである。
【図９Ａ】２０重量％のＳｉの固定パーセントに対するグラファイト粒子および２６１１ｃからのＰＩ誘導炭素の様々な重量パーセントの関数としての可逆容量のプロットである。
【図９Ｂ】２０重量％のＳｉの固定パーセントに対するグラファイト粒子および２６１１ｃからのＰＩ誘導炭素の様々な重量パーセントの関数としての不可逆容量のプロットである。
【図１０】炭素の重量パーセントの関数としての第一サイクル放電容量のプロットである。
【図１１】熱分解温度の関数としての可逆（放電）および不可逆容量のプロットである。
【図１２】金属箔支持層を備えない４．３ｃｍ×４．３ｃｍの複合アノード膜の写真である。
【図１３】サイクルにさらされる前の複合アノード膜の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真である（焦点ずれの部分は、アノードの底部であり、焦点が合っている部分は、複合膜の切断された端部である）。
【図１４】サイクルにさらされる前の複合アノード膜の他のＳＥＭ写真である。
【図１５】１０回のサイクルにさらされた後の複合アノード膜のＳＥＭ写真である。
【図１６】１０回のサイクルにさらされた後の複合アノード膜の他のＳＥＭ写真である。
【図１７】３００回のサイクルにさらされた後の複合アノード膜のＳＥＭ写真である。
【図１８】複合アノード膜の断面のＳＥＭ写真を含む。
【発明を実施するための形態】
【００１５】
典型的な炭素アノード電極は、銅シート等の電流コレクタを含む。炭素は、不活性バインダ材料とともにコレクタ上に堆積される。炭素は、優れた電気化学的特性を有し、また導電性であるため、炭素がしばしば使用される。電流コレクタ層（例えば、銅層）が除去された場合、炭素は、それ自体を機械的に支持することが出来なくなる。従って、従来の電極は、電極として機能することが可能なコレクタ等の支持構造を必要とする。本出願に記載された電極（例えば、アノードまたはカソード）複合材料は、自立した電極を製造することが可能である。機械的支持体およびアノード構造における電流コレクタに導電性炭化ポリマーが使用されるため、金属箔電流コレクタに対する要求は、取り除かれ、または最小化される。ある種の従来のリチウム－イオン電池電極における非－導電性バインダ中に懸濁された微粒子炭素とは対照的に、炭化ポリマーは、電極全体において実質的に連続した導電性炭素相を形成することが可能である。炭化ポリマーを利用する炭素複合混合物の利点には、例えば、１）高容量、２）強化された過充電／放電保護、３）金属箔電流コレクタの除去（または最小化）による低い不可逆容量、および４）簡素化された製造により見込まれるコスト削減が含まれることが可能である。
【００１６】
再充電可能なリチウム－イオンセルに現在使用されているアノード電極は、典型的には、グラムあたり約２００ミリアンペアアワーの比容量を有する（金属箔電流コレクタ、導電性添加剤、およびバインダ材料を含む）。大部分のリチウムイオン電池アノードに使用

されている活性材料であるグラファイトは、グラムあたり３７２ミリアンペアアワー（ｍＡｈ／ｇ）の理論的エネルギー密度を有する。それに比べて、ケイ素は、４２００ｍＡｈ／ｇの高い理論的容量を有する。しかしながら、ケイ素は、リチウムが挿入されると３００％を超えて膨らむ。この膨張のため、ケイ素との電気的な接触を維持するには、ケイ素を含むアノードが、ケイ素ために拡張されなければならない。

【００１７】

また、本出願は、炭化ポリマーを使用するモノリシック、自立型アノードの新規な製造方法を説明する。ポリマーは、導電性であり電気化学的に活性なマトリクスに変換されるため、結果として得られる電極は、金属箔またはメッシュ電流コレクタが除外されまたは最小化されることが可能であるように十分に導電性である。また、サイクルの間、変換されたポリマーは、ケイ素粒子に対する膨張バッファとして機能し、高度なサイクル寿命を得ることが可能である。ある実施形態において、結果として得られる電極は、実質的に活性材料からなる電極である。さらなる実施形態において、結果として得られる電極は、実質的に活性材料である。電極は、例えば、１）ケイ素の使用、２）金属電流コレクタの除去または大幅な低減、および３）全体が（またはほぼ全体が）活性材料からなることにより、約５００ｍＡｈ／ｇから約１２００ｍＡｈ／ｇの間の高いエネルギー密度を有することが可能である。

【００１８】

本明細書において説明される複合材料は、大部分の従来のリチウムイオン電池のアノードとして使用されることが可能であり；また、これらは、付加的な添加物とのいくつかの電気化学的結合においてカソードとして使用されうる。複合材料は、二次電池（例えば、再充電可能）または一次電池（例えば、再充電不可能）のいずれかにおいて使用されることも可能である。ある実施形態において、複合材料は、自立構造である。さらなる実施形態において、複合材料は、自立モノリシック構造である。例えば、コレクタは、複合材料からなる電極に含まれなくてよい。ある実施形態において、複合材料は、“Ｃａｒｂｏｎ Ｅｌｅｃｔｒｏｄｅ Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅｓ ｆｏｒ Ｂａｔｔｅｒｉｅｓ”との表題の特許文献１において議論されたような炭素構造を形成するために使用されることが可能であり、特許文献１の全体が、参照により、本明細書に組み込まれる。さらに、本明細書において説明される複合材料は、例えば、ケイ素複合材料、炭素複合材料、および／またはケイ素－炭素複合材料であることが可能である。

【００１９】

図１は、複合材料の形成方法１００の一実施形態を図示する。例えば、複合材料の形成方法は、前駆体を含む混合物を形成するステップ、ブロック１０１を含むことが可能である。この方法は、前駆体を炭素相に変換するために、前駆体を熱分解するステップをさらに含むことが可能である。前駆体混合物は、グラファイト活性材料、刻まれたまたは粉砕された炭素繊維、炭素ナノファイバー、炭素ナノチューブ、および／または他の炭素等の炭素添加物を含みうる。前駆体が熱分解された後、結果として得られる炭素材料は、自立モノリシック構造であることが可能である。ある実施形態において、複合材料を形成するために、１つまたは複数の材料が混合物に追加される。例えば、ケイ素粒子が、混合物に追加されることが可能である。炭化前駆体は、複合材料を一緒に保持する電気化学的に活性な構造を生じる。例えば、炭化前駆体は、実質的に連続相であることが可能である。ケイ素粒子は、複合材料の全体にわたって分散されうる。有利には、炭化前駆体は、構造材料であり、ならびに、電気－化学的に活性かつ導電性の材料となる。ある実施形態において、均一な複合材を形成するために、混合物に追加された材料粒子は、複合材料の全体にわたって均一に分散される。

【００２０】

混合物は、様々な異なる成分を含むことが可能である。混合物は、１つまたは複数の前駆体を含むことが可能である。ある実施形態において、前駆体は、炭化水素化合物である。例えば、前駆体は、ポリアミック酸、ポリイミド等を含むことが可能である。他の前駆体は、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、および他のポリマーを含む。混合物は、溶媒をさ

らに含むことが可能である。例えば、溶媒は、Ｎ－メチル－ピロリドン（ＮＭＰ）であることが可能である。他の可能な溶媒は、アセトン、ジエチルエーテル、ガンマブチロラクトン、イソプロパノール、ジメチルカーボネート、エチルカーボネート、ジメトキシエタン等を含む。前駆体および溶媒溶液の例には、ＰＩ－２６１１（ＨＤ Ｍｉｃｒｏｓｙｓｔｅｍｓ）、ＰＩ－５８７８Ｇ（ＨＤ Ｍｉｃｒｏｓｙｓｔｅｍｓ）、およびＶＴＥＣ ＰＩ－１３８８（ＲＢＩ，Ｉｎｃ．）が含まれる。ＰＩ－２６１１は、＞６０％のｎ－メチル－２－ピロリドンおよび１０～３０％のｓ－ビフェニルジアンヒドリド／ｐ－フェニレンジアミンからなる。ＰＩ－５８７８Ｇは、＞６０％のｎ－メチルピロリドン、１０～３０％のピロメリットジアンヒドリド／オキシジアニリンのポリアミック酸、５～１０％の１，２，４－トリメチルベンゼンを含む１０～３０％の芳香族炭化水素（石油蒸留物）からなる。ある実施形態において、溶媒中の前駆体の量は、約１０重量％～約３０重量％である。付加的な材料も、混合物中に含まれることが可能である。例えば、上述のように、グラファイト活性材料を含む炭素粒子またはケイ素粒子、刻まれたまたは粉砕された炭素繊維、炭素ナノファイバー、炭素ナノチューブ、および導電性炭素が、混合物に追加されることが可能である。さらに、混合物を均一化するために、混合物が混合されることが可能である。

【００２１】

ある実施形態において、図１のブロック１０２において、混合物は、基板上にキャストされる。いくつかの実施形態において、キャストするステップは、ギャップ押し出し（ｅｘｔｒｕｓｉｏｎ）、またはブレードキャスティング技術を使用するステップを含む。ブレードキャスティング技術は、基板の上のある距離に制御された平坦な表面（例えば、ブレード）を使用することにより、基板にコーティングを設けるステップを含むことが可能である。液体またはスラリーが、基板に適用されることが可能であり、基板に液体が広がるように、ブレードが、液体によって横切られることが可能である。液体が、ギャップを通過するため、コーティングの厚さは、ブレードと基板との間のギャップによって制御されることが可能である。液体が、ギャップを通過するので、過度の液体は、削ぎ落とされることも可能である。例えば、混合物は、ポリマーシート、ポリマーロール、または、ガラス若しくは金属からなる箔若しくはロール上にキャストされることが可能である。次に、ブロック１０３において、溶媒を除去するために、混合物は、乾燥されることが可能である。例えば、ポリアミック酸およびＮＭＰ溶液は、ＮＭＰ溶液を除去するために、約１１０℃で、約２時間の間、乾燥されることが可能である。次に、乾燥された混合物は、基板から取り外されることが可能である。例えば、アルミニウム基板は、ＨＣｌを用いてエッチングされることが可能である。あるいは、ピーリングまたは基板から乾燥された混合物を取り外す他の機械的なステップによって、乾燥された混合物は、基板から取り外されることが可能である。ある実施形態において、乾燥された混合物は、膜またはシートである。いくつかの実施形態において、ブロック１０４において、乾燥された混合物は硬化される。乾燥された混合物を平坦に硬化し維持するために、ホットプレスが使用されることが可能である。例えば、ポリアミック酸およびＭＮＰ溶液から乾燥された混合物は、約２００℃で、約８～１６時間の間、ホットプレスされることが可能である。あるいは、キャスティングおよび乾燥を含む全体のプロセスは、標準的な膜－処理装置を使用するロール・ツー・ロールプロセスとして実施されることが可能である。残りうる任意の溶媒またはエッチャントを除去するために、乾燥された混合物は、洗い流されることが可能である。例えば、乾燥された混合物を洗い流すために、脱イオン化（ＤＩ）水が使用されることが可能である。ある実施形態において、キャスティングに、テープキャスティング技術が使用されることが可能である。他の実施形態において、キャスティングのために基板が存在せず、アノード膜は、任意の基板から取り外される必要がない。乾燥された混合物は、切断され、または、小さな片に機械的に分割されうる。

【００２２】

ブロック１０５において、前駆体を炭素に変換するために、混合物は、さらに、熱分解にさらされる。ある実施形態において、混合物は、還元性雰囲気下で熱分解される。例え

ば、不活性雰囲気、真空および／またはアルゴン、窒素、若しくはヘリウムガスの流れが、使用されることが可能である。いくつかの実施形態において、混合物は、約９００℃～約１３５０℃まで加熱される。例えば、ポリアミック酸から形成されるポリイミドは、約１１７５℃で、約１時間の間、炭化されることが可能である。ある実施形態において、混合物の加熱速度および／または冷却速度は、約１０℃／分である。混合物を特定の形状に保つために、ホルダーが使用されうる。ホルダーは、グラファイト、金属等であることが可能である。ある実施形態において、混合物は、平坦に保持される。混合物が熱分解された後、電気的接点を形成するために、タブが熱分解された材料に取り付けられることが可能である。例えば、ニッケル、銅またそれらの合金が、タブに使用されることが可能である。

【００２３】

ある実施形態において、本明細書で説明された１つまたは複数の方法は、連続的なプロセスである。例えば、キャスティング、乾燥、硬化および熱分解は、連続的なプロセスで実施されることが可能であり；例えば、混合物は、ガラスまたは金属シリンダーの上にコーティングされることが可能である。シリンダー上で回転する間に、混合物は、乾燥されることが可能であり、膜を形成する。膜は、ロールとして移され、または、剥がされ、さらなる処理のために、他の機械内に送り込まれる。熱分解ステップの前に、押し出し、および工業的に知られている他の膜製造技術が、利用されることも可能である。

【００２４】

前駆体の熱分解は、炭素材料（少なくとも１つの炭素相）を生じる。ある実施形態において、炭素材料は、硬質炭素である。いくつかの実施形態において、前駆体は、硬質炭素を形成するために熱分解されることが可能な任意の材料である。炭化前駆体に加えて、混合物が１つまたは複数の付加的な材料また相を含む場合、複合材料が形成されることが可能である。具体的には、混合物は、ケイ素－炭素（例えば、ケイ素を含む少なくとも１つの第一相および炭素を含む少なくとも１つの第二相）、またはケイ素－炭素－炭素（例えば、ケイ素を含む少なくとも１つの第一相、炭素を含む少なくとも１つの第二相、および炭素を含む少なくとも１つの第三相）複合材料を形成するケイ素粒子を含むことが可能である。ケイ素粒子は、複合材料の比リチウム挿入容量を増大させることが可能である。ケイ素がリチウムイオンを吸収する場合、それにおいて、電極に構造的な完全性の問題を引き起こしうる３００＋体積パーセントのオーダーの大きな体積増加が認められる。体積膨張に関する課題に加えて、ケイ素は、本質的には導電性ではないが、それが、リチウムと合金化された場合（例えば、リチオ化）に導電性になる。ケイ素が脱リチウム化した場合、ケイ素の表面が、導電性を失う。さらに、ケイ素が脱リチウム化すると、体積が減少し、この結果、ケイ素粒子がマトリクスとの接触を失う可能性がある。また、体積の劇的な変化により、結果として、ケイ素粒子構造の機械的破損を生じ、次々に、それが粉々になる。粉砕化および電気的接触の損失により、それを、リチウム－イオン電池における活性材料としてケイ素を使用するための課題が生じる。ケイ素粒子の初期サイズの減少は、ケイ素粉末のさらなる粉砕化を防ぎ、および、表面の導電性の損失を最小化することが可能である。さらに、複合材料に、ケイ素粒子の体積変化とともに弾性的に変形することが可能な材料を追加することで、ケイ素の表面との電気的接触が失われないことを確保することが可能である。例えば、膨張を吸収する複合材料の能力に寄与し、また、電極のストレージ容量を増大させるリチウムイオンを挿入することが可能である（例えば、化学的に活性）グラファイト等の炭素を、複合材料は含むことが可能である。従って、複合材料は、一種または複数種の炭素相を含みうる。

【００２５】

最大寸法のケイ素粒子の実施形態は、約４０μｍ未満、約１μｍ未満、約１０ｎｍと４０μｍとの間、約１０ｎｍと１μｍとの間、約５００ｎｍ未満、約１００ｎｍ未満、および約１００ｎｍを含む。全ての、実質的に全ての、または少なくともいくつかのケイ素粒子は、上記の最大寸法を含みうる。例えば、ケイ素粒子の平均またはメジアン最大寸法は、約４０μｍ未満、約１μｍ未満、約１０ｎｍと４０μｍとの間、約１０ｎｍと１μｍと

の間、約５００ｎｍ未満、約１００ｎｍ未満、および約１００ｎｍを含む。複合材料中のケイ素の量は、混合および複合材料のゼロ重量パーセントよりも大きいことが可能である。ある実施形態において、混合物中のケイ素の量は、混合物の０重量％より大きく約９０重量％未満の間、または、約３０重量％と約８０重量％の間である。複合材料中のケイ素の量の実施形態は、０重量％より大きく約３５重量％未満、０重量％より大きく約２５重量％未満、約１０重量％と約３５重量％との間、および、約２０重量％を含む。あるさらなる実施形態において、混合物中のケイ素の量は、少なくとも約３０重量％である。複合材料中のケイ素の量の付加的な実施形態は、約５０重量％以上、約３０重量％と約８０重量％との間、約５０重量％と約７０重量％との間、および約６０重量％と約８０重量％との間を含む。さらに、ケイ素粒子は、純ケイ素であってもなくてもよい。例えば、ケイ素粒子は、実質的にケイ素であるか、またはケイ素合金でありうる。一実施形態において、ケイ素合金は、１つまたは複数の他の要素とともに第一構成物質としてケイ素を含む。

【００２６】

前駆体から得られた炭素の量は、ポリアミック酸からの約５０重量パーセントであることが可能である。ある実施形態において、複合材料中の前駆体からの炭素の量は、約１０～２５重量％である。前駆体からの炭素は、硬質炭素であることが可能である。硬質炭素は、セ氏２８００度を超えて加熱された場合でさえ、グラファイトに変換されない炭素である。熱分解の間に溶けるまたは流れる前駆体は、十分な温度および／または圧力で軟質炭素および／またはグラファイトに変換する。軟質炭素前駆体は流れ、軟質炭素およびグラファイトは、硬質炭素よりも機械的に弱いため、硬質炭素が選択されうる。他の可能な硬質炭素前駆体は、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、および極めて高い融点を有するまたは架橋された他のポリマーを含む。複合材料中の硬質炭素の量の実施形態は、約１０重量％から約２５重量％、約２０重量％、約５０重量％以上を含む。ある実施形態において、硬質炭素相は、実質的に非晶質である。他の実施形態において、硬質炭素相は、実質的に結晶質である。さらなる実施形態において、硬質炭素相は、非晶質および結晶質炭素を含む。硬質炭素相は、複合材料中のマトリクス相であることが可能である。また、硬質炭素は、ケイ素を含む添加物の孔中に埋め込まれることも可能である。界面においていくつかの材料を形成するために、硬質炭素は、いくつかの添加物と反応しうる。例えば、ケイ素粒子と硬質炭素との間にケイ素炭化物層が存在しうる。

【００２７】

ある実施形態において、グラファイト粒子が、混合物に追加される。有利には、グラファイトが、電池中において電気化学的に活性な材料であり、および、ケイ素粒子の体積変化に反応することが可能な弾性変形可能材料である。それが低い不可逆的容量を有するため、現在市場で売られている、ある種のリチウム－イオン電池において、グラファイトは、好ましい活性アノード材料である。さらに、グラファイトは、硬質炭素よりも柔らかく、ケイ素添加物の体積膨張を良好に吸収することが可能である。ある実施形態において、グラファイト粒子の最大寸法は、約０．５マイクロメートルと約２０マイクロメートルとの間である。全ての、実質的に全ての、または少なくともいくつかのグラファイト粒子は、本明細書に説明された最大寸法を含みうる。さらなる実施形態において、グラファイト粒子の平均またはメジアン最大寸法は、約０．５マイクロメートルと約２０マイクロメートルとの間である。ある実施形態において、混合物は、０重量％よりも大きく、約８０重量％未満のグラファイト粒子を含む。さらなる実施形態において、複合材料は、約４０重量％から約７５重量％のグラファイト粒子を含む。

【００２８】

ある実施形態において、電気化学的に活性でもありうる導電性粒子が、混合物に追加される。このような粒子が、さらに導電性の複合材料、並びに、リチウム化および脱－リチウム化の間に生じた大きな体積変化を吸収することが可能であるさらに機械的に変形可能な複合材料の両方を提供する。ある実施形態において、導電性粒子の最大寸法は、約１０ナノメートルと約７ミリメートルとの間である。全ての、実質的に全ての、または少なくともいくつかの導電性粒子は、本明細書に説明された最大寸法を含みうる。さらなる実施

形態において、導電性粒子の平均またはメジアン最大寸法は、約１０ｎｍと約７ミリメートルとの間である。ある実施形態において、混合物は、ゼロより大きく、最大で約８０重量％の導電性粒子を含む。さらなる実施形態において、複合材料は、約４５重量％から約８０重量％の導電性粒子を含む。導電性粒子は、カーボンブラック、カーボンファイバー、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ等を含む導電性炭素であることが可能である。電気化学的に活性ではない導電性添加物として考えられる多くの炭素は、一旦、ポリマーマトリクス中で熱分解されると、活性になる。あるいは、導電性粒子は、金属、または、銅、ニッケル、若しくはステンレス鋼を含む合金であることが可能である。

【００２９】

ある実施形態において、電極は、本明細書に説明された複合材料を含むことが可能である。例えば、複合材料は、自立モノリシック電極を形成することが可能である。複合材料の熱分解された炭素相（例えば、硬質炭素相）は、まとまり、混合物に追加された粒子を構造的に支持することが可能である。ある実施形態において、自立モノリシック電極は、別個のコレクター層および／または他の支持構造を含まない。いくつかの実施形態において、複合材料および／または電極は、前駆体の熱分解の後に残る微量を超えるポリマーを含まない。さらなる実施形態において、複合材料および／または電極は、非－導電性バインダーを含まない。また、複合材料は、孔を含みうる。例えば、多孔率は、体積多孔率で、約５％から約４０％であることが可能である。

【００３０】

また、複合材料は、粉末状に形成されうる。例えば、複合材料は、粉末状にすりつぶされうる。複合材料粉末は、電極用の活性材料として使用されることが可能である。例えば、複合材料粉末は、当業界で知られている従来の電極構造を製造するのと同様な方法で、コレクター上に堆積されることが可能である。

【００３１】

ある実施形態において、電池または電気化学セル中の電極は、本明細書に説明された複合材料を含むことが可能である。例えば、複合材料は、アノードおよび／またはカソード用に使用されることが可能である。ある実施形態において、電池は、リチウムイオン電池である。さらなる実施形態において、電池は、二次電池であり、または他の実施形態において、電池は、一次電池である。

【００３２】

さらに、複合材料の全容量は、電池の寿命を改善するために、電池の使用の間に利用されない場合もある（例えば、電池が機能しなくなる前の充電および放電サイクルの数、または、電池の性能が、有用性レベル下まで低下する）。例えば、約７０重量％のケイ素粒子、約２０重量％の前駆体からの炭素、および約１０重量％のグラファイトを含む複合材料は、約２０００ｍＡｈ／ｇの最大の重量容量を有し、一方、複合材料は、約５５０～約８５０ｍＡｈ／ｇの最大の重量容量が使用されうるのみである。複合材料の最大の重量容量は、利用されない場合もあるが、低い容量で複合材料を使用することで、あるリチウムイオン電池よりも高い容量をいまだ得ることが可能である。ある実施形態において、複合材料は、複合材料の最大の重量容量の約７０％よりも低い重量容量で使用される、または使用されるだけである。例えば、複合材料は、複合材料の最大の重量容量の約７０％を上回る重量容量で使用されない。さらなる実施形態において、複合材料は、複合材料の最大の重量容量の約５０％より低い、または、複合材料の最大の重量容量の約３０％より低い重量容量で、使用される、または使用されるだけである。

【００３３】

（実施例）

アノード製造のための以下の例となるプロセスは、概して、構成要素を一緒に混合するステップと、それらの構成要素を除去可能な基板上にキャストするステップ、乾燥するステップと、硬化するステップと、基板を除去するステップと、次に、得られた試料を熱分解するステップと、を含む。典型的には、Ｎ－メチルー２－ピロリドン（ＮＭＰ）が、溶媒として使用され、任意の混合物の粘度を変更し、ドクターブレード手法を使用して、そ

れをキャスタブルにする。
【実施例１】
【００３４】
実施例１において、ポリイミド液体前駆体（ＨＤ　Ｍｉｃｒｏｓｙｓｔｅｍｓ社からのＰＩ　２６１１）、グラファイト粒子（Ｔｉｍｃａｌ社からのＳＬＰ３０）、導電性炭素粒子（Ｔｉｍｃａｌ社からのＳｕｐｅｒ　Ｐ）、およびケイ素粒子（Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ社）が、２００：５５：５：２０の重量比で、５分間の間、Ｓｐｅｘ　８０００Ｄ機を使用して、一緒に混合された。次に、混合物は、アルミニウム箔の上にキャストされ、９０℃のオーブン中で乾燥され、例えば、ＮＭＰである溶媒を取り除いた。この次に、２００℃で、ホットプレス中で、ごくわずかな圧力下で、少なくとも１２時間の間、硬化するステップが続く。次に、１２．５％のＨＣｌ溶液中でのエッチングにより、アルミニウム箔の裏地が除去された。次に、残った膜が、ＤＩ水中で洗い流され、乾燥され、次に、アルゴンのフロー下で、１１７５℃で、約１時間、熱分解された。このプロセスにより、１５．８重量％のＰＩ　２６１１由来の炭素、５７．９重量％のグラファイト粒子、Ｓｕｐｅｒ　Ｐから得られた５．３重量％の炭素、および２１．１重量％のケイ素の複合物が得られた。
【００３５】
次に、得られた電極が、リチウムＮＭＣ酸化物カソードに対して、パウチセル構造において試験された。典型的なサイクルグラフが、図２に示される。
【実施例２】
【００３６】
実施例２において、最初に、Ｔｕｒｂｕｌａミキサーを使用し、１：９の重量比で、１時間の継続時間の間、（ＥＶＮＡＮＯ　Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ　Ｃｏ．，Ｌｔｄ．からの）ケイ素粒子が、ＮＭＰと混合された。次に、ポリイミド液体前駆体（ＨＤ　Ｍｉｃｒｏｓｙｓｔｅｍｓ社からのＰＩ　２６１１）、グラファイト粒子（Ｔｉｍｃａｌ社からのＳＬＰ３０）、および炭素ナノファイバー（Ｐｙｒｏｇｒａｆ社からのＣＮＦ）が、Ｓｉ：ＮＭＰ混合物に追加され、２００：５５：５：２００の重量比であり、約２分間の間、ボルテックスにかけられた。次に、混合物が、２１μｍの厚さの銅メッシュによって被覆されたアルミニウム箔の上にキャストされた。次に、試料が、９０℃のオーブンで乾燥され、例えばＮＭＰである溶媒が取り除かれた。この次に、２００℃で、ホットプレス中で、ごくわずかな圧力下で、少なくとも１２時間の間、硬化するステップが続いた。次に、１２．５％のＨＣｌ溶液中でのエッチングにより、アルミニウム箔の裏地が除去された。次に、残った膜が、ＤＩ水中で洗い流され、乾燥され、次に、アルゴン下で、１０００℃で、約１時間、熱分解された。このプロセスにより、１５．８重量％のＰＩ　２６１１由来の炭素、５７．９重量％のグラファイト粒子、５．３重量％のＣＮＦ、および２１．１重量％のケイ素の複合物が得られた。
【００３７】
次に、得られた電極が、リチウムＮＭＣ酸化物カソードに対して、パウチセル構造において試験された。典型的なサイクルグラフが、図３に示される。
【実施例３】
【００３８】
実施例３において、ポリイミド液体前駆体（ＨＤ　Ｍｉｃｒｏｓｙｓｔｅｍｓ社からのＰＩ　２６１１）、および、３２５メッシュケイ素粒子（Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ社から）が、Ｔｕｒｂｕｌａミキサーを使用し、１時間の継続時間の間、４０：１の重量比で、一緒に混合された。次に、混合物が、アルミニウム箔上にキャストされ、例えば、ＮＭＰである溶媒を取り除くために、９０℃のオーブン中で乾燥された。この次に、２００℃で、ホットプレス中で、ごくわずかな圧力下で、少なくとも１２時間の間、硬化するステップが続いた。次に、１２．５％のＨＣｌ溶液中でのエッチングにより、アルミニウム箔の裏地が除去された。次に、残った膜が、ＤＩ水中で洗い流され、乾燥され、次に、アルゴンのフロー下で、１１７５℃で、約１時間、熱分解された。このプロセスにより、７５重量

％のＰＩ　２６１１由来の炭素、および２５重量％のケイ素の複合物が得られた。
【００３９】
次に、得られた電極が、リチウムＮＭＣ酸化物カソードに対して、パウチセル構造において試験された。典型的なサイクルグラフが、図４に示される。
【実施例４】
【００４０】
実施例４において、ケイ素微粒子（Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ社から）、ポリイミド液体前駆体（ＨＤ　Ｍｉｃｒｏｓｙｓｔｅｍｓ社からのＰＩ　２６１１）、グラファイト粒子（Ｔｉｍｃａｌ社からのＳＬＰ３０）、粉砕された炭素ファイバー（Ｆｉｂｒｅ　Ｇｌａｓｔ　Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔｓ社から）、炭素ナノファイバー（Ｐｙｒｏｇｒａｆ社からのＣＮＦ）、炭素ナノチューブ（ＣＮＡＮＯ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ　Ｌｉｍｉｔｅｄから）、導電性炭素粒子（Ｔｉｍｃａｌ社からのＳｕｐｅｒ　Ｐ）、導電性グラファイト粒子（Ｔｉｍｃａ社からのＫＳ６）が、２０：２００：３０：８：４：２：１：１５の重量比で、ボルテックスを使用し、５分間の間、混合された。次に、混合物が、アルミニウム箔上にキャストされた。次に、試料が、９０℃のオーブン中で乾燥され、例えば、ＮＭＰである溶媒が取り除かれた。この次に、２００℃で、ホットプレス中で、ごくわずかな圧力下で、少なくとも１２時間の間、硬化するステップが続いた。次に、１２．５％のＨＣｌ溶液中でのエッチングにより、アルミニウム箔の裏地が除去された。次に、残った膜が、ＤＩ水中で洗い流され、乾燥され、次に、アルゴン下で、１１７５℃で、約１時間、熱分解された。このプロセスにより、初期混合物と類似の複合物であるが、ポリイミド前駆体の初期重量の７．５％であるＰＩ　２６１１由来の炭素部を含む複合物が得られた。
【００４１】
次に、得られた電極が、リチウムＮＭＣ酸化物カソードに対して、パウチセル構造において試験された。典型的なサイクルグラフが、図５に示される。
【実施例５】
【００４２】
実施例５において、ポリイミド液体前駆体（ＨＤ　Ｍｉｃｒｏｓｙｓｔｅｍｓ社からのＰＩ　２６１１）、および、ケイ素微粒子（Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ社から）が、Ｔｕｒｂｕｌａミキサーを使用し、１時間の継続時間の間、４：１の重量比で、一緒に混合された。次に、混合物が、炭素ベール（Ｆｉｂｒｅ　Ｇｌａｓｔ　Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔｓ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎから）で覆われたアルミニウム箔上にキャストされ、例えば、ＮＭＰである溶媒を取り除くために、９０℃のオーブン中で乾燥された。この次に、２００℃で、ホットプレス中で、ごくわずかな圧力下で、少なくとも１２時間の間、硬化するステップが続いた。次に、１２．５％のＨＣｌ溶液中でのエッチングにより、アルミニウム箔の裏地が除去された。次に、残った膜が、ＤＩ水中で洗い流され、乾燥され、次に、アルゴンのフロー下で、１１７５℃で、約１時間、熱分解された。このプロセスにより、約２３重量％のＰＩ　２６１１由来の炭素、７６重量％のケイ素、およびごくわずかな重量のベールの複合物が得られた。
【００４３】
次に、得られた電極が、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物（ＮＭＣ）カソードに対して、パウチセル構造において試験された。典型的なサイクルグラフが、図６に示される。
【実施例６】
【００４４】
実施例６において、ポリイミド液体前駆体（ＨＤ　Ｍｉｃｒｏｓｙｓｔｅｍｓ社からのＰＩ　２６１１）、グラファイト粒子（Ｔｉｍｃａｌ社からのＳＬＰ３０）、および、ケイ素微粒子（Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ社から）が、Ｓｐｅｘ　８０００Ｄ機を使用し、２００：１０：７０の重量比で、５分間の間、一緒に混合された。次に、混合物が、アルミニウム箔上にキャストされ、溶媒（例えば、ＮＭＰ）を取り除くために、９０℃のオーブン中で乾燥された。乾燥された混合物が、２００℃で、ホットプレス中で、ごくわずかな圧

力下で、少なくとも１２時間の間、硬化された。次に、１２．５％のＨＣｌ溶液中でのエッチングにより、アルミニウム箔の裏地が除去された。次に、残った膜が、ＤＩ水中で洗い流され、乾燥され、次に、アルゴンのフロー下で、１１７５℃で、約１時間、熱分解された。このプロセスにより、１５．８重量％のＰＩ　２６１１由来の炭素、１０．５重量％のグラファイト粒子、および７３．７重量％のケイ素の複合物が得られた。

【００４５】

次に、得られた電極が、リチウムＮＭＣ酸化物カソードに対して、パウチセル構造において試験された。各サイクルで６００ｍＡｈ／ｇに充電されたアノード、およびサイクルあたりの放電容量が記録された。典型的なサイクルグラフが、図７に示される。

【実施例７】

【００４６】

実施例７において、ＰＶＤＦおよびケイ素粒子（ＥＶＮＡＮＯ　Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ　Ｃｏから）、導電性炭素粒子（Ｔｉｍｃａｌ社からのＳｕｐｅｒ　Ｐ）、導電性グラファイト粒子（Ｔｉｍｃａｌ社からのＫＳ６）、グラファイト粒子（Ｔｉｍｃａｌ社からのＳＬＰ３０）、およびＮＭＰが、５：２０：１：４：７０：９５の重量比で混合された。次に、混合物が。銅基板上にキャストされ、次に、例えば、ＮＭＰである溶媒を取り除くために、９０℃のオーブン中に配置された。次に、得られた電極が、リチウムＮＭＣ酸化物カソードに対して、パウチセル構造において試験された。典型的なサイクルグラフが、図８に示される。

【実施例８】

【００４７】

グラファイト粒子（Ｔｉｍｃａｌ社からのＳＬＰ３０）の割合が減少し、ケイ素微粒子（Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ社から）の割合が２０ｗｔ．％に保持される一方で、ポリイミド由来の炭素（例えば、２６１１ｃ）の割合の変化の効果を見出すために、多くの実験が実施された。

【００４８】

図９Ａおよび９Ｂに示されるように、結果は、多くのグラファイトおよび少ない２６１１ｃが、比容量を増大させる一方で、不可逆容量を低減させることにより、セル性能に有益であった。２６１１ｃの最小化は、結果として得られたアノードの強度に悪影響を及ぼすため、一実施形態において、２０ｗｔ．％に近い値が、妥協案として好ましいものになることが可能である。

【実施例９】

【００４９】

図８と同様に、２６１１ｃが、２０ｗｔ．％に保持され、Ｓｉの割合が、グラファイト粒子を消費して増大する場合、得られた電極の第一サイクル放電容量が、増大する。図１０は、高いケイ素容量により、アノードが良好に作動することが可能であることを示す。

【実施例１０】

【００５０】

１ミル厚さのポリイミドシートが、熱分解され、実施例１の手順に従って試験された。可逆容量および不可逆容量が、熱分解温度の関数としてプロットされた。図１１は、一実施形態において、約１１７５℃でポリイミドシート（ＵＢＥ社によるＵｐｉｌｅｘ）を熱分解することが好ましいことを示す。

【００５１】

（追加の実施例）

図１２は、金属箔支持層を備えない、４．３ｃｍ×４．３ｃｍの複合アノード膜の写真である。複合アノード膜は、約３０マイクロメートルの厚さを有し、約１５．８重量のＰＩ　２６１１由来の炭素、約１０．５重量％のグラファイト粒子、および約７３．７重量％のケイ素の組成を有する。

【００５２】

図１３～１８は、複合アノード膜の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）の顕微鏡写真である。

複合アノード膜の組成は、約１５．８重量％のＰＩ　２６１１由来の炭素、約１０．５重量％のグラファイト粒子、および約７３．７重量％のケイ素である。図１３および１４は、サイクルにさらされる前を示す（焦点ずれの部分は、アノードの底部であり、焦点が合っている部分は、複合膜の切断された端部である）。図１５、１６、および１７は、各々、１０サイクル、１０サイクル、および３００サイクル後の複合アノード膜のＳＥＭ顕微鏡写真である。ＳＥＭ顕微鏡写真は、ケイ素のいずれの十分な粉砕部が存在しないこと、および、アノードが、固体電解質界面／サイクル後のそれらの上部上に作られた相間（ＳＥＩ）の過度の層を有さないことを示す。図１８は、複合アノード膜の断面のＳＥＭ顕微鏡写真である。

【００５３】

様々な実施形態が、上記において説明された。本発明が、これらの特定の実施形態を参照して説明されたが、この説明は、例示を意図するものであり、制限を意図するものではない。添付の特許請求の範囲に定義されるような本発明の真の精神および範囲を逸脱することなく、様々な修正および応用に、当業者は気付きうる。

【符号の説明】

【００５４】

１００　複合材料の形成方法

１０１、１０２、１０３、１０４、１０５　ブロック

【図１】

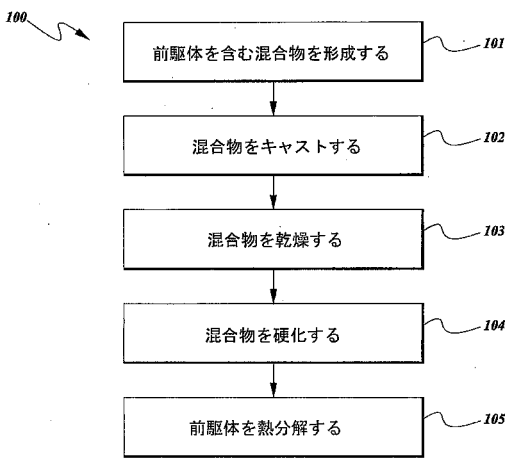


FIG. 1

【図２】

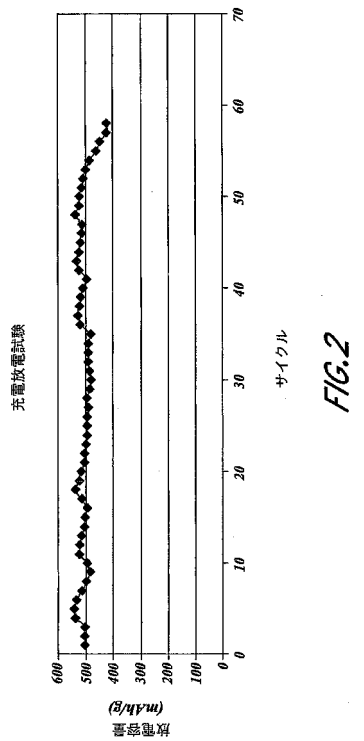


FIG. 2

【図３】

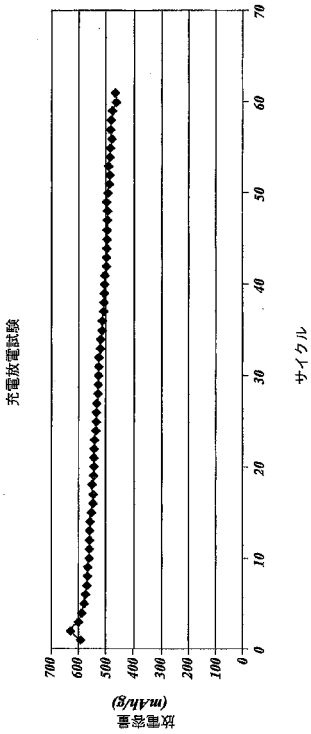


FIG.3

【図４】

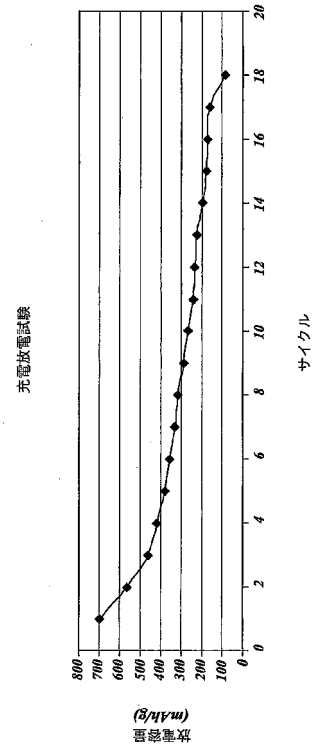


FIG.4

【図５】

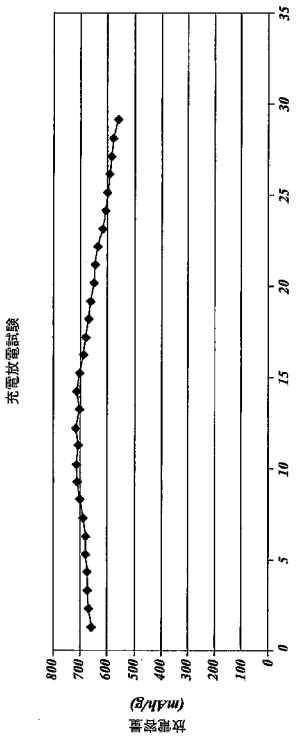


FIG.5

【図６】

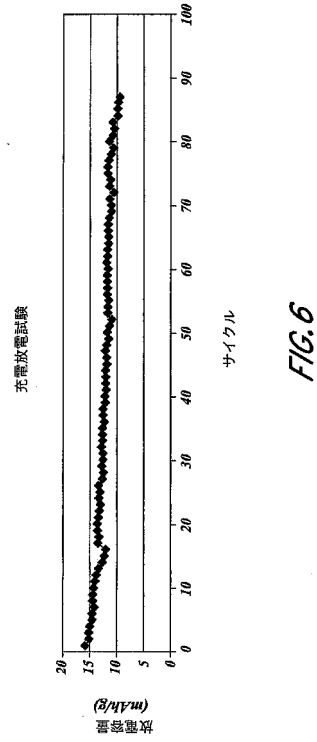


FIG.6

【図７】

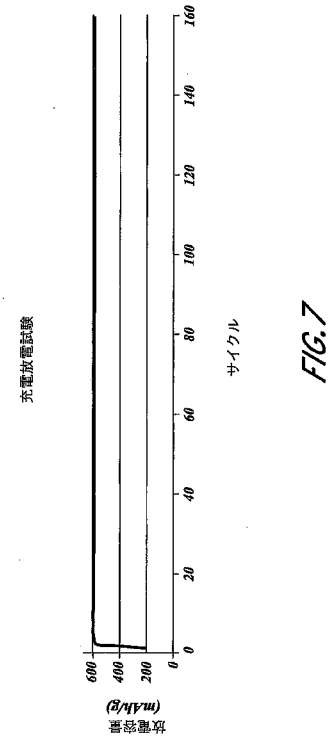


FIG.7

【図８】

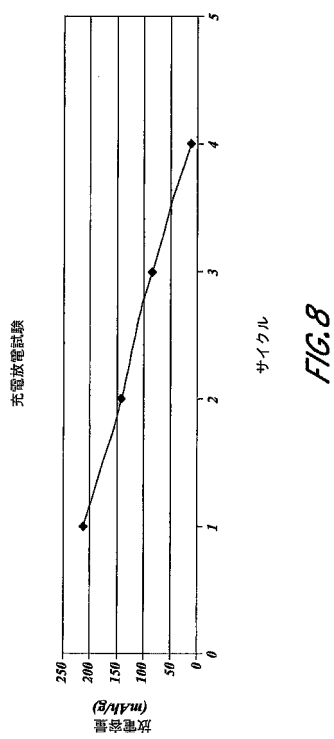


FIG.8

【図９Ａ】

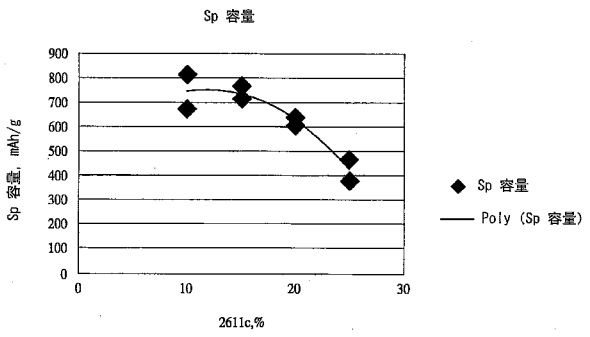


FIG.9A

【図９Ｂ】

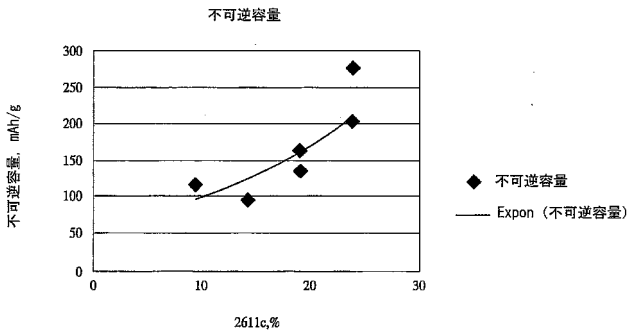


FIG.9B

【図１０】

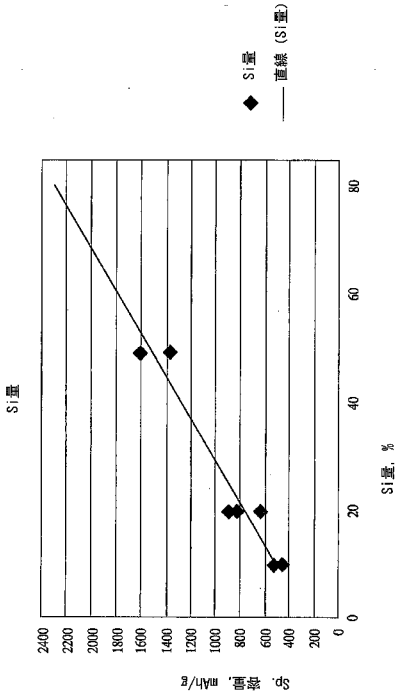


FIG. 10

【図１１】

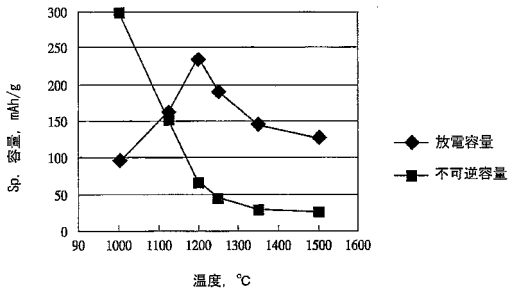


FIG. 11

【図１２】

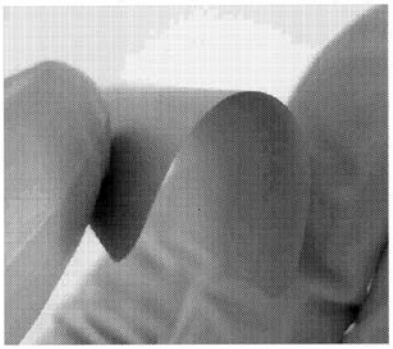


FIG. 12

【図１３】

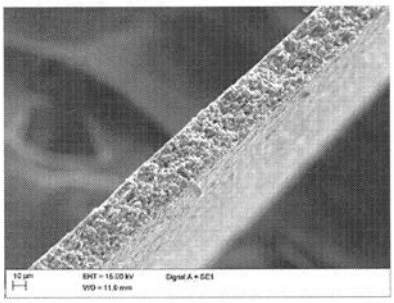


FIG. 13

【図１４】

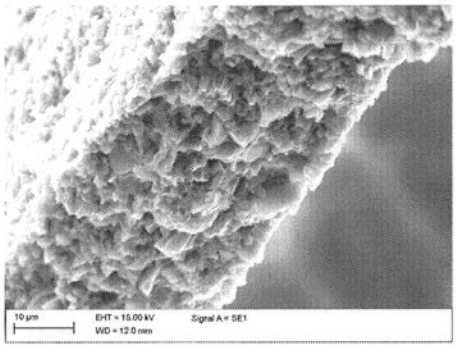


FIG. 14

【図１５】

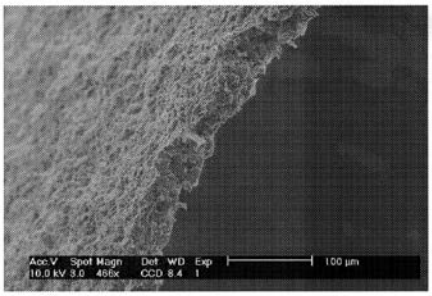


FIG. 15

【図１６】

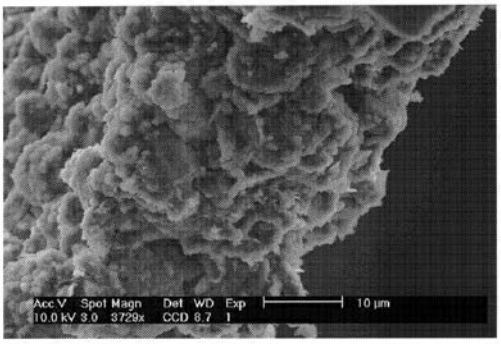


FIG. 16

【図１７】

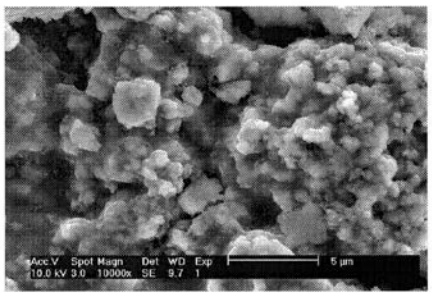


FIG. 17

【図１８】

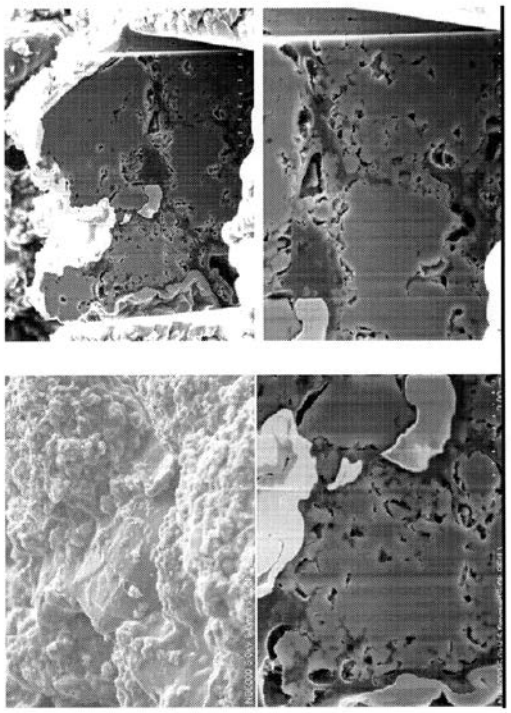


FIG. 18

【手続補正書】
【提出日】平成29年5月11日(2017.5.11)
【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】
複合材料膜を形成する方法であって、
ポリイミドまたはポリイミド前駆体を含む混合物を提供するステップであって、前記混合物がケイ素粒子およびグラファイト粒子をさらに含む、ステップと、
前記混合物を熱分解するステップであって、前記ポリイミドまたは前記ポリイミド前駆体を１種または複数種の炭素相に変換し、複合材料膜を形成し、前記１種または複数種の炭素相が、前記複合材料膜の１０重量％～２５重量％の硬質炭素を含み、熱分解された膜を保持し、前記ケイ素粒子が前記複合材料膜の５０重量％～９０重量％であり、前記ケイ素粒子が前記１種または複数種の炭素相の全体にわたって分散される、ステップと、を含み、
前記混合物を熱分解した後、前記混合物が自立複合構造を形成する、方法。
【請求項２】
基板上に前記混合物をキャストするステップと、
前記混合物を乾燥するステップと、
前記基板から乾燥された前記混合物を取り外すステップと、
ホットプレス中に乾燥された前記混合物を配置するステップと、
をさらに含む、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
ホットプレス中に乾燥された前記混合物を配置するステップが、ごくわずかな圧力下でホットプレス中に乾燥された前記混合物を配置するステップを含む、請求項２に記載の方法。
【請求項４】
前記複合材料膜から電池電極を形成するステップをさらに含む、請求項１から３の何れか１項に記載の方法。
【請求項５】
前記混合物を提供するステップが、１０ｎｍから４０μｍの平均最大寸法を有するケイ素粒子を提供するステップを含む、請求項１から４の何れか１項に記載の方法。
【請求項６】
前記混合物を提供するステップが、混合物中に導電性粒子を提供するステップを含む、請求項１から５の何れか１項に記載の方法。
【請求項７】
前記混合物を提供するステップが、混合物中に銅、ニッケル、またはステンレス鋼の粒子を提供するステップを含む、請求項１から６の何れか１項に記載の方法。
【請求項８】
前記複合材料膜が、６０重量％を超えるケイ素粒子を含む、請求項１から７の何れか１項に記載の方法。
【請求項９】
前記複合材料膜が、６０重量％～８０重量％のケイ素粒子を含む、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
前記複合材料膜が、７０重量％～８０重量％のケイ素粒子を含む、請求項９に記載の方法。

【請求項１１】
前記複合材料膜が、５重量％～１５重量％のグラフェン粒子を含む、請求項１から１０の何れか１項に記載の方法。
【請求項１２】
前記複合材料膜が、１０．５重量％のグラフェン粒子を含む、請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
前記複合材料膜が、電気化学的に活性である、請求項１から１２の何れか１項に記載の方法。
【請求項１４】
炭素相の少なくとも１種が、電気化学的に活性であり、かつ導電性である、請求項１から１３の何れか１項に記載の方法。
【請求項１５】
炭素相の少なくとも１種が、連続相である、請求項１から１４の何れか１項に記載の方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
Ｃ０１Ｂ 32/05	*(2017.01)*	Ｈ０１Ｍ	4/1395	
		Ｃ０１Ｂ	32/05	

(72)発明者 ベンジャミン・パーク
アメリカ合衆国・カリフォルニア・９２６１７・アーヴァイン・セオリー・１０１・スイート・２００・エネヴェート・コーポレーション
(72)発明者 アレクサンダー・ゴーコヴェンコ
アメリカ合衆国・カリフォルニア・９２６１７・アーヴァイン・セオリー・１０１・スイート・２００・エネヴェート・コーポレーション
(72)発明者 ラビ・ザオウク
アメリカ合衆国・カリフォルニア・９２６１７・アーヴァイン・セオリー・１０１・スイート・２００・エネヴェート・コーポレーション
(72)発明者 ウィリアム・シャンク
アメリカ合衆国・カリフォルニア・９２６１７・アーヴァイン・セオリー・１０１・スイート・２００・エネヴェート・コーポレーション
(72)発明者 ジェニス・ターロン・テキシドール
アメリカ合衆国・カリフォルニア・９２６１７・アーヴァイン・セオリー・１０１・スイート・２００・エネヴェート・コーポレーション
(72)発明者 ローター・ステフェンズ
アメリカ合衆国・カリフォルニア・９２６１７・アーヴァイン・セオリー・１０１・スイート・２００・エネヴェート・コーポレーション

Ｆターム(参考) 4G146 AA01 AA02 AA17 AA19 AB07 AC02A AC27A AC27B AD17 AD22
AD23 AD25 BA15 BB04 BB05 BB06 BC03 BC23 BC34B BC37B
BC41 BC46
5H050 AA03 AA04 AA08 AA19 BA16 CA08 CA09 CB08 CB11 GA02
GA03 GA22 HA01 HA05

【外国語明細書】
2017143081000001.pdf