

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-536764
(P2024-536764A)

(43)公表日 令和6年10月8日(2024.10.8)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M 4/38	Z 4 G 0 7 2
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M 4/36	A 5 H 0 5 0
C 0 1 B 33/02 (2006.01)	C 0 1 B 33/02	Z
H 0 1 M 4/134(2010.01)	H 0 1 M 4/134	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全17頁)

(21)出願番号	特願2024-516719(P2024-516719)	(71)出願人	520464393 ▲リー▼陽天目先導電池材料科技有限公司 T I A N M U L A K E E X C E L L E N T A N O D E M A T E R I A L S C O , L T D . 中華人民共和國 2 1 3 3 3 0 江▲蘇▼省▲リー▼▲陽▼市昆▲倫▼街道上上路 8 7 号 1 5 ▲棟▼▲弁▼公樓 3 ▲層▼ 3 / F , O f f i c e B u i l d i n g 1 5 , N o . 8 7 S h a n g S h a n g R o a d , K u n l u n S t r e e t L i y a n g , J i a n g s u 2 1 3 3 3 0 C h i n a
(86)(22)出願日	令和4年3月10日(2022.3.10)		
(85)翻訳文提出日	令和6年3月14日(2024.3.14)		
(86)国際出願番号	PCT/CN2022/080110		
(87)国際公開番号	WO2023/050726		
(87)国際公開日	令和5年4月6日(2023.4.6)		
(31)優先権主張番号	202111151405.1		
(32)優先日	令和3年9月29日(2021.9.29)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)		
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,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,最終頁に続く	(74)代理人	100095407 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用新型複合材料並びにその調製方法及び応用

(57)【要約】

【課題】リチウム二次電池用新型複合材料並びにその調製方法及び応用を提供する。

【解決手段】前記新型複合材料は、ナノシリコンと炭素原子とを含み、前記炭素原子は、原子レベルでナノシリコン中に均一に分布し、炭素原子とケイ素原子が結合して非晶質のSi-C結合を形成し、X線回折法XRDにはSiCの結晶化ピークがなく、前記新型複合材料の固体核磁気共鳴NMR測定には、²⁹Si NMRスペクトルでは、ケイ素のピークが-70ppm~-130ppmにある場合、20ppm~-20ppmの間にSi-Cの共鳴ピークが存在することが示され、Si-Cの共鳴ピークとケイ素のピークの面積比は、(0.1、5.0)であり、前記新型複合材料の粒子の平均粒径D₅₀は、1nm~50μmであり、前記炭素原子の質量は新型複合材料の質量の0.5%~50%を占める。

【選択図】図1

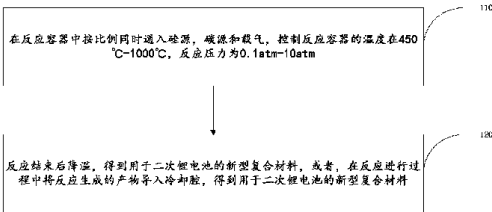


図 1

110 Simultaneously introduce a silicon source, a carbon source, and a carrier gas into a reaction vessel in proportion, and control the temperature of the reaction vessel to be 450°C-1000°C, and the reaction pressure to be 0.1 atm-10 atm
120 Cool after the reaction is finished to obtain a novel composite material for a secondary lithium battery, or introduce, during the reaction, a product generated by the reaction into a cooling cavity to obtain a novel composite material for a secondary lithium battery

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム二次電池用新型複合材料であって、

前記新型複合材料は、ナノシリコンと炭素原子とを含み、前記炭素原子は、原子レベルでナノシリコン中に均一に分布し、炭素原子とケイ素原子が結合して非晶質の Si-C 結合を形成し、X 線回折法 XRD には SiC の結晶化ピークがなく、

前記新型複合材料の固体核磁気共鳴 NMR 測定には、 ^{29}Si NMR スペクトルでは、ケイ素のピークが $-70\text{ ppm} \sim -130\text{ ppm}$ にある場合、 $20\text{ ppm} \sim -20\text{ ppm}$ の間に Si-C の共鳴ピークが存在することが示され、Si-C の共鳴ピークとケイ素のピークの面積比は、 $(0.1, 5.0)$ であり、

前記新型複合材料の粒子の平均粒径 D_{50} は、 $1\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であり、前記炭素原子の質量は新型複合材料の質量の $0.5\% \sim 50\%$ を占める、

ことを特徴とするリチウム二次電池用新型複合材料。

【請求項 2】

前記新型複合材料内に酸素元素がさらに含まれ、前記酸素元素は、前記ナノシリコンの材料内部又は材料表面に分散し、前記酸素元素の質量は前記新型複合材料の質量の $0.1\% \sim 20\%$ を占めることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用新型複合材料。

【請求項 3】

前記新型複合材料は、モノマー構造として存在し、又は前記新型複合材料は基材の内部或いは表面に堆積され、前記モノマー構造はナノ粒子又はナノワイヤを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用新型複合材料。

【請求項 4】

上記請求項 1 に記載のリチウム二次電池用新型複合材料の調製方法であって、

反応容器にケイ素源、炭素源、キャリアガスを比例的に同時に吹き込み、反応容器の温度を $450^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ に、反応圧力を $0.1\text{ atm} \sim 10\text{ atm}$ に制御することと、

反応終了後、温度を下げることで、前記リチウム二次電池用新型複合材料が得られ、または、反応の進行中に反応することにより生成した生成物を冷却チャンバーに導入することで、前記リチウム二次電池用新型複合材料が得られることと、

を含む、

ことを特徴とする調製方法。

【請求項 5】

前記ケイ素源は、ケイ素含有蒸気であり、具体的にはモノシラン、シリコエタン、テトラフルオロシラン、ヘキサメチルジシラン、ジメチルシロキサンの中の 1 種又は複数種の組み合わせを含み、

前記炭素源は、アセチレン、メタン、プロピレン、エチレン、プロパン又はエタノールの中の 1 種又は複数種の組み合わせを含み、

前記キャリアガスは、水素、窒素、アルゴンのうちの 1 種又は複数種の組み合わせを含む、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の調製方法。

【請求項 6】

上記請求項 1 に記載のリチウム二次電池用新型複合材料を含む負極シート。

【請求項 7】

上記請求項 1 に記載のリチウム二次電池用新型複合材料を含むリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(相互参照)

本出願は、2021 年 09 月 29 日に中国特許庁に提出された、出願番号が 2021 1151405.1 であり、発明の名称が「リチウム二次電池用新型複合材料並びにその

10

20

30

40

50

調製方法及び応用」である中国特許出願の優先権を主張する。

【0002】

(技術分野)

本発明は、材料の技術分野に関し、特に、リチウム二次電池用新型複合材料並びにその調製方法及び応用に関する。

【背景技術】

【0003】

近年、電子技術と情報産業の飛躍的な発展に伴い、リチウムイオン電池の発展の見通しはますます広がり、すでに携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラなどのポータブルデバイスに幅広く活用されている。電気自動車及び大型エネルギー貯蔵装置のサイクル寿命が長く、エネルギー密度が高く、レート特性に優れたリチウムイオン電池に対する益々高まるニーズを満たすために、多くの研究者が低コストで高品質な電極材料の探索に取り組んでいる。

10

【0004】

多くの新規負極材料の候補の中で、ケイ素はその優れた理論的な比容量 ($4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) から大きな注目を集めている。しかしながら、ケイ素がリチウム化の過程で大きな体膨張を起こすことで、構造の破壊と不安定な固体電解質界面 (SEI) 被膜の形成を招いた。なお、ケイ素の真性導電率は悪く、ケイ素の電気化学性能を著しく阻害し、上記の問題はケイ素系負極の実用化を大きく阻害した。

【0005】

20

シリコンナノ粒子を炭素材料に埋め込んで C/Si 複合材料を調製することは、最も有効な方法の一つとなり、これは、Si の体膨張を軽減するだけでなく、Si (高容量) と炭素 (良好な導電性及びサイクル安定性) の利点を組み合わせるからである。しかしながら、ナノ材料の比較的大きな表面エネルギーのため、それらが凝集しやすく、カーボンマトリックスにおける均一な分散を達成することが困難であり、この結果、電気化学性能の向上効果がよくない。特許文献 1 には、リチウムイオン電池用のケイ素-炭素複合負極材料が開示されているが、機械的混合を使用するため、ケイ素と炭素材料の混合の度合いが予想していた効果を達成できず、この結果、依然としてサイクル特性を大幅に向上させることができない。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】中国特許出願公開第 106299277 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の実施例は、リチウム二次電池用新型複合材料並びにその調製方法及び応用を提供する。ケイ素源と炭素源を十分に混合した後に共堆積することにより、炭素原子を原子レベルでナノシリコン材料中に均一に埋め込ませる。通常のナノシリコン材料又はケイ素-炭素複合材料に比べると、当該材料は、リチウム挿入・脱離過程で構造がより安定し、体膨張が小さく、リチウム電池の負極に使用された場合、より良好なサイクル特性を持っている。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

第 1 の態様において、本発明の実施例は、リチウム二次電池用新型複合材料であって、前記新型複合材料は、ナノシリコンと炭素原子とを含み、前記炭素原子は、原子レベルでナノシリコン中に均一に分布し、炭素原子とケイ素原子が結合して非晶質の Si-C 結合を形成し、X 線回折法 XRD には SiC の結晶化ピークがなく、

前記新型複合材料の固体核磁気共鳴 NMR 測定には、 ^{29}Si NMR スペクトルでは、ケイ素のピークが $-70 \text{ ppm} \sim -130 \text{ ppm}$ にある場合、 $20 \text{ ppm} \sim -20 \text{ ppm}$

50

mの間にSi-Cの共鳴ピークが存在することが示され、Si-Cの共鳴ピークとケイ素のピークの面積比は、(0.1、5.0)であり、

前記新型複合材料の粒子の平均粒径 D_{50} は、1nm～50 μ mであり、前記炭素原子の質量は新型複合材料の質量の0.5%～50%を占めることを特徴とする。

【0009】

好ましくは、前記新型複合材料内に酸素元素がさらに含まれ、前記酸素元素は、前記ナノシリコンの材料内部又は材料表面に分散し、前記酸素元素の質量は前記新型複合材料の質量の0.1%～20%を占める。

【0010】

好ましくは、前記新型複合材料は、モノマー構造として存在し、又は前記新型複合材料は基材の内部或いは表面に堆積され、前記モノマー構造はナノ粒子又はナノワイヤを含む。

【0011】

第2の態様において、本発明の実施例は、第1の態様に記載のリチウム二次電池用新型複合材料の調製方法であって、前記調製方法は、

反応容器にケイ素源、炭素源、キャリアガスを比例的に同時に吹き込み、反応容器の温度を450℃～1000℃に、反応圧力を0.1atm～10atmに制御することと、

反応終了後、温度を下げることで、前記リチウム二次電池用新型複合材料が得られ、または、反応の進行中に反応することにより生成した生成物を冷却チャンバーに導入することで、前記リチウム二次電池用新型複合材料が得られることと、

を含む。

【0012】

好ましくは、前記ケイ素源は、ケイ素含有蒸気であり、具体的にはモノシラン、シリコエタン、テトラフルオロシラン、ヘキサメチルジシラン、ジメチルシロキサンの中の1種又は複数種の組み合わせを含み、

前記炭素源は、アセチレン、メタン、プロピレン、エチレン、プロパン又はエタノールの中の1種又は複数種の組み合わせを含み、

前記キャリアガスは、水素、窒素、アルゴンのうちの1種又は複数種の組み合わせを含む。

【0013】

第3の態様において、本発明の実施例は、上記第1の態様に記載のリチウム二次電池用新型複合材料を含む負極シートに関する。

【0014】

第4の態様において、本発明の実施例は、上記第1の態様に記載のリチウム二次電池用新型複合材料を含むリチウム電池に関する。

【発明の効果】

【0015】

本発明によるリチウム二次電池用新型複合材料は、ケイ素源と炭素源を十分に混合した後、共堆積することにより、炭素原子を原子レベルでナノシリコン材料中に均一に埋め込ませる。通常のナノシリコン材料又はケイ素-炭素複合材料に比べると、当該材料は、リチウム挿入・脱離過程で構造がより安定し、体膨張が小さく、リチウム電池の負極に使用された場合、より良好なサイクル特性を持っている。

【図面の簡単な説明】

【0016】

以下、図面及び実施例を参照して本発明の実施例における技術案をより詳細に説明する。

【0017】

【図1】本発明の実施例によるリチウム二次電池用新型複合材料の調製方法のフローチャートである。

【図2】本発明の実施例1による新型複合材料のXRDスペクトルを示す図である。

【図 3】本発明の実施例 1 による新型複合材料の ^{29}Si NMR スペクトルを示す図である。

【図 4】本発明の実施例 3 による新型複合材料の ^{29}Si NMR スペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、図面及び具体的な実施例を参照しながら本発明をさらに説明するが、これらの実施例は本発明をより詳細に説明するためのものにすぎず、いかなる形で本発明を制限するためのものではないと理解すべきであり、すなわち、本発明の保護範囲を制限することを意図していない。

【0019】

本発明のリチウム二次電池用新型複合材料は、ナノシリコンと炭素原子とを含み、炭素原子は、原子レベルでナノシリコン中に均一に分布し、炭素原子とケイ素原子が結合して非晶質の $\text{Si}-\text{C}$ 結合を形成し、X 線回折法 XRD には SiC 結晶化ピークがなく、

新型複合材料の固体核磁気共鳴 NMR 測定には、 ^{29}Si NMR スペクトルでは、ケイ素のピークが $-70\text{ ppm} \sim -130\text{ ppm}$ にある場合、 $20\text{ ppm} \sim -20\text{ ppm}$ の間に $\text{Si}-\text{C}$ の共鳴ピークが存在することが示され、 $\text{Si}-\text{C}$ の共鳴ピークとケイ素のピークの面積比の範囲は、 $0.1 \sim 5.0$ であり、

新型複合材料の粒子の平均粒径 D_{50} は、 $1\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であり、炭素原子の質量は新型複合材料の質量の $0.5\% \sim 50\%$ を占める。

【0020】

選択可能な技術案として、前記新型複合材料内に酸素元素がさらに含まれ、酸素元素は、ナノシリコンの材料内部又は材料表面に分散し、酸素元素の質量は新型複合材料の質量の $0.1\% \sim 20\%$ を占める。

【0021】

本発明の新型複合材料は、モノマー構造として存在し、モノマー構造はナノ粒子又はナノワイヤを含み、または、本発明の新型複合材料は、基材の内部或いは表面に堆積される。

【0022】

本発明のリチウム二次電池用新型複合材料は、図 1 に示される方法におけるステップによって調製されることができ、以下のステップを含む。

【0023】

ステップ 110 では、反応容器にケイ素源、炭素源、キャリアガスを比例的に同時に吹き込み、反応容器の温度を $450^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ に、反応圧力を $0.1\text{ atm} \sim 10\text{ atm}$ に制御する。

具体的には、ケイ素源は、ケイ素含有蒸気であり、具体的にはモノシラン、シリコエタン、テトラフルオロシラン、ヘキサメチルジシラン、ジメチルシロキサンのうちの 1 種又は複数種の組み合わせを含み、

炭素源は、アセチレン、メタン、プロピレン、エチレン、プロパン又はエタノールのうちの 1 種又は複数種の組み合わせを含み、

キャリアガスは、水素、窒素、アルゴンのうちの 1 種又は複数種の組み合わせを含む。

【0024】

ステップ 120 では、反応終了後、温度を下げることで、リチウム二次電池用新型複合材料が得られ、または、反応の進行中に反応することにより生成した生成物を冷却チャンバーに導入することで、リチウム二次電池用新型複合材料が得られる。

【0025】

具体的には、反応結果は、ガス源を除去することで、制御されることができる。

【0026】

本発明によるリチウム二次電池用新型複合材料は、ケイ素源と炭素源を十分に混合した後、共堆積することにより、炭素原子を原子レベルでナノシリコン材料中に均一に埋め込

10

20

30

40

50

ませる。当該新型複合材料は、リチウムイオン電池、固体リチウム電池等のリチウム二次電池に用いられる負極シートの製造に用いられることができる。通常のナノシリコン材料又はケイ素-炭素複合材料に比べると、当該材料は、リチウム挿入・脱離過程で構造がより安定し、体膨張が小さく、リチウム電池の負極に使用された場合、より良好なサイクル特性を持っている。

【0027】

本発明による技術案をより良く理解するために、以下では、複数の具体的な実施例を挙げて本発明の上記実施例による方法でリチウム二次電池用新型複合材料を調製する具体的なプロセス、及び二次電池に適用する方法及び電池の特性をそれぞれ説明する。

【0028】

(実施例1)

温度700℃、圧力1atmの流動床装置の堆積チャンバーに1L/minのシラン、1L/minのメタン、1L/minのアルゴンの混合ガスを吹き込み、

流動床装置における収集チャンバー内で本発明の新型複合材料を得る。

炭素・硫黄分析装置で測定した結果、当該新型複合材料中の炭素の含有量は、8%であり、

得られた新型複合材料に対してX線回折法XRDによる測定を行うことにより、XRDスペクトルを得て、結果は図2に示されたように、曲線中にSiCの結晶化ピークが存在せず、Si-Cが非晶質構造であることが分かった。

新型複合材料に対して ^{29}Si スペクトルの固体核磁気共鳴測定を実施することにより、 ^{29}Si NMRスペクトルを得て、図3の曲線に示すように、-100ppm付近にSiの共鳴ピークが現れ、0ppm付近にSi-Cの振動ピークが現れ、炭素が原子レベルでケイ素材料中に分散していることが分かった。Si-Cの振動ピークとSiの共鳴ピークの面積比は、1.8である。

【0029】

(実施例2)

温度700℃、圧力1atmの流動床装置の堆積チャンバーに1L/minのシラン、0.2L/minのメタン、1L/minのアルゴンの混合ガスを吹き込み、

流動床装置における収集チャンバー内で本発明の新型複合材料を得る。

炭素・硫黄分析装置で測定した結果、当該新型複合材料中の炭素の含有量は、2%である。

【0030】

(実施例3)

温度700℃、圧力1atmの流動床装置の堆積チャンバーに1L/minのシラン、0.2L/minのメタン、1L/minのアルゴンの混合ガスを吹き込み、ここで、流動床において流動状態にある多孔質炭素材料があり、

流動床装置における収集チャンバー内で多孔質炭素材料の表面及び内部に堆積した新型複合材料を得る。

新型複合材料に対して ^{29}Si スペクトルの固体核磁気共鳴測定を実施することにより、 ^{29}Si NMRスペクトルを得て、図4の曲線に示すように、-80ppm付近にSiの共鳴ピークが現れ、-10ppm付近にSi-Cの振動ピークが現れ、炭素が原子レベルでケイ素材料中に分散していることが分かった。Si-Cの振動ピークとSiの共鳴ピークの面積比は、0.5であり、メタンの相対濃度が低下するにつれて、ケイ素系材料内部の炭素原子の含有量が低下することが分かった。

【0031】

(実施例4)

温度700℃、圧力1atmの回転炉に1L/minのシラン、1L/minのメタン、1L/minのアルゴンの混合ガスを吹き込み、

ガスの吹き込みを停止した後、反応が終了し、温度を下げることで、本発明の新型複合材料が得られる。

10

20

30

40

50

炭素・硫黄分析装置で測定した結果、当該新型複合材料中の炭素の含有量は、7%である。

【0032】

(実施例5)

温度900℃、圧力1atmの回転炉に1L/minのシラン、1L/minのメタン、1L/minのアルゴンの混合ガスを吹き込み、

ガスの吹き込みを停止した後、反応が終了し、温度を下げることで、本発明の新型複合材料が得られる。

炭素・硫黄分析装置で測定した結果、当該新型複合材料中の炭素の含有量は、9%である。

10

【0033】

(実施例6)

温度700℃、圧力2atmの流動床装置の堆積チャンバーに1L/minのシラン、1L/minのメタン、1L/minのアルゴンの混合ガスを吹き込み、

流動床装置における収集チャンバー内で本発明の新型複合材料を得る。

炭素・硫黄分析装置で測定した結果、当該新型複合材料中の炭素の含有量は、10%である。

【0034】

(実施例7)

温度700℃、圧力1atmの流動床装置の堆積チャンバーに1L/minのシラン、1L/minのアセチレン、1L/minのアルゴンの混合ガスを吹き込み、

流動床装置における収集チャンバー内で本発明の新型複合材料を得る。

炭素・硫黄分析装置で測定した結果、当該新型複合材料中の炭素の含有量は、15%である。

20

【0035】

(実施例8)

温度700℃、圧力1atmの流動床装置の堆積チャンバーに1L/minのシラン、3L/minのアセチレン、1L/minのアルゴンの混合ガスを吹き込み、

流動床装置における収集チャンバー内で本発明の新型複合材料を得る。

炭素・硫黄分析装置で測定した結果、当該新型複合材料中の炭素の含有量は、35%である。

30

【0036】

(実施例9)

温度700℃、圧力1atmの流動床装置の堆積チャンバーに1L/minの四フッ化ケイ素、1L/minのメタン、1L/minのアルゴンの混合ガスを吹き込み、

流動床装置における収集チャンバー内で本発明の新型複合材料を得る。

炭素・硫黄分析装置で測定した結果、当該新型複合材料中の炭素の含有量は、5%である。

【0037】

(実施例10)

温度700℃、圧力1atmの流動床装置の堆積チャンバーに1L/minのジメチルシロキサン、1L/minのメタン、1L/minのアルゴンの混合ガスを吹き込み、

流動床装置における収集チャンバー内で本発明の新型複合材料を得る。

炭素・硫黄分析装置で測定した結果、当該新型複合材料中の炭素の含有量は、4%であり、酸素の含有量は10%である。

40

【0038】

(実施例11)

温度700℃、圧力1atmの流動床装置の堆積チャンバーに1L/minのジメチルシロキサン、1L/minのメタン、1L/minの水素の混合ガスを吹き込み、

流動床装置における収集チャンバー内で本発明の新型複合材料を得る。

50

炭素・硫黄分析装置で測定した結果、当該新型複合材料中の炭素の含有量は、8 %である。

【0039】

本発明で得られた新型複合材料の特性をより良く説明するために、比較例1、比較例2をもとで比較する。

【0040】

(比較例1)

温度700℃、圧力1atmの流動床装置の堆積チャンバーに1L/minのシラン、1L/minのアルゴンの混合ガスを吹き込み、

流動床装置における収集チャンバー内でケイ素系材料を得る。

炭素・硫黄分析装置で測定した結果、当該新型複合材料に炭素が存在しない。

【0041】

(比較例2)

比較例1で得られたケイ素系材料に気相炭素被覆処理を施し、炭素被覆量は、8 %である。

【0042】

上記の各実施例の新型複合材料及び比較例で得られた材料をそれぞれ金属リチウムボタン電池に製造し、その容量、初回クーロン効率をテストし、結果を表1に示す。なお、上記の各実施例の新型複合材料及び比較例で得られた材料をそれぞれ市販の黒鉛と比例して450mAh/gの複合材料に複合し、コバルト酸リチウムとボタン電池に組み立てられ、1C/1Cの下でサイクルし、そのサイクル特性を評価した。データを表1に記録して比較する。

【0043】

【表1】

表1

	容量 /mAh·g ⁻¹	初回クーロン効率 /%	300サイクルの容量維持率 /%
実施例1	3250.3	88.4	88.1
実施例2	3520.5	89.4	82.6
実施例3	1576.9	90.3	91.2
実施例4	3314.4	88.8	87.2
実施例5	3132	88.2	88.9
実施例6	3096.5	87.9	89.6
実施例7	2897.3	87.1	89.7
実施例8	2179.7	85.3	87.6
実施例9	3380.5	89.1	86.6
実施例10	3447.5	83.7	86.1
実施例11	3263.5	85.9	88.7
比較例1	3710.3	89	70.2
比較例2	3205	87.2	78.5

【0044】

比較から分かるように、本発明の各実施例の材料において、炭素原子の均一な分布により電池のサイクル特性を向上させることができ、炭素源ガスの流量が増加するにつれて、炭素の含有量が増加し、単体の容量、初回クーロン効率がやや低下したが、サイクル特性

が比較例 1、2 と比較して明らかに向上し、実施例 3 のケイ素系材料が多孔質炭素中に堆積されることで、より良好なサイクル特性を持つことができ、実施例 10 及び実施例 11 の材料に酸素元素が含まれる場合、初回クーロン効率が低い、サイクル特性が依然として比較的良好である。2 つの比較例では、炭素被覆を用いることにより電池のサイクルを明らかに向上させたが、本発明の実施例における炭素が均一に分布した構造を有する材料と比較すると、やはり大きな差があった。

【0045】

上述の具体的な実施形態では、本発明の目的、技術案及び有益な効果をさらに詳細に説明し、以上は本発明の具体的な実施形態にすぎず、本発明の保護範囲を制限するためのものではなく、本発明の精神及び原則内でなされたいかなる修正、均等な置換、改良などは、本発明の保護範囲に含まれるものとする。

10

【0046】

(付記)

(付記 1)

リチウム二次電池用新型複合材料であって、

前記新型複合材料は、ナノシリコンと炭素原子とを含み、前記炭素原子は、原子レベルでナノシリコン中に均一に分布し、炭素原子とケイ素原子が結合して非晶質の Si-C 結合を形成し、X 線回折法 XRD には SiC の結晶化ピークがなく、

前記新型複合材料の固体核磁気共鳴 NMR 測定には、 ^{29}Si NMR スペクトルでは、ケイ素のピークが $-70\text{ ppm} \sim -130\text{ ppm}$ にある場合、 $20\text{ ppm} \sim -20\text{ ppm}$ の間に Si-C の共鳴ピークが存在することが示され、Si-C の共鳴ピークとケイ素のピークの面積比は、(0.1、5.0) であり、

20

前記新型複合材料の粒子の平均粒径 D_{50} は、 $1\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であり、前記炭素原子の質量は新型複合材料の質量の 0.5% $\sim$ 50% を占める、

ことを特徴とするリチウム二次電池用新型複合材料。

【0047】

(付記 2)

前記新型複合材料内に酸素元素がさらに含まれ、前記酸素元素は、前記ナノシリコンの材料内部又は材料表面に分散し、前記酸素元素の質量は前記新型複合材料の質量の 0.1% $\sim$ 20% を占めることを特徴とする付記 1 に記載のリチウム二次電池用新型複合材料。

30

【0048】

(付記 3)

前記新型複合材料は、モノマー構造として存在し、又は前記新型複合材料は基材の内部或いは表面に堆積され、前記モノマー構造はナノ粒子又はナノワイヤを含むことを特徴とする付記 1 に記載のリチウム二次電池用新型複合材料。

【0049】

(付記 4)

上記付記 1 に記載のリチウム二次電池用新型複合材料の調製方法であって、

反応容器にケイ素源、炭素源、キャリアガスを比例的に同時に吹き込み、反応容器の温度を $450^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ に、反応圧力を $0.1\text{ atm} \sim 10\text{ atm}$ に制御することと、

40

反応終了後、温度を下げることで、前記リチウム二次電池用新型複合材料が得られ、または、反応の進行中に反応することにより生成した生成物を冷却チャンバーに導入することで、前記リチウム二次電池用新型複合材料が得られることと、

を含む、

ことを特徴とする調製方法。

【0050】

(付記 5)

前記ケイ素源は、ケイ素含有蒸気であり、具体的にはモノシラン、シリコエタン、テトラフルオロシラン、ヘキサメチルジシラン、ジメチルシロキサンのうちの 1 種又は複数種の組み合わせを含み、

50

前記炭素源は、アセチレン、メタン、プロピレン、エチレン、プロパン又はエタノールのうちの１種又は複数種の組み合わせを含み、

前記キャリアガスは、水素、窒素、アルゴンのうちの１種又は複数種の組み合わせを含む、

ことを特徴とする付記１に記載の調製方法。

【００５１】

(付記６)

上記付記１に記載のリチウム二次電池用新型複合材料を含む負極シート。

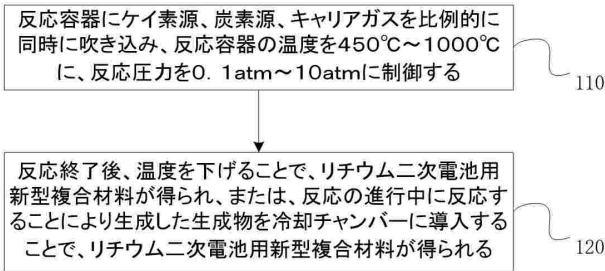
【００５２】

(付記７)

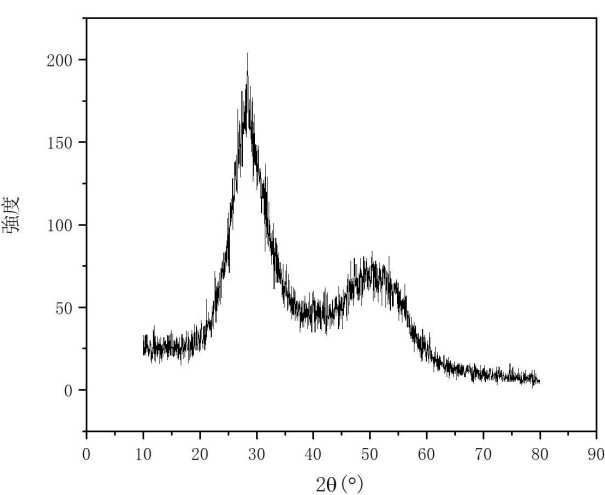
上記付記１に記載のリチウム二次電池用新型複合材料を含むリチウム電池。

【図面】

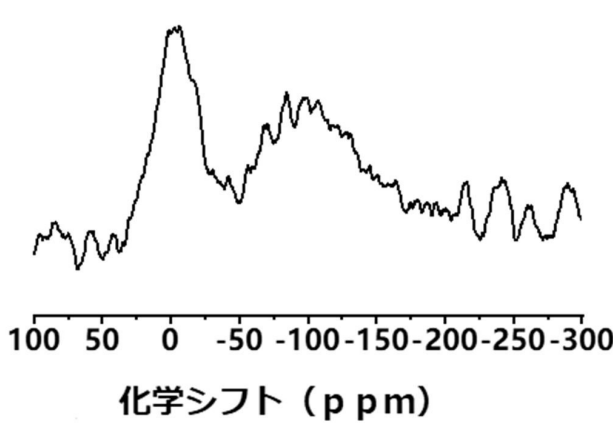
【図１】



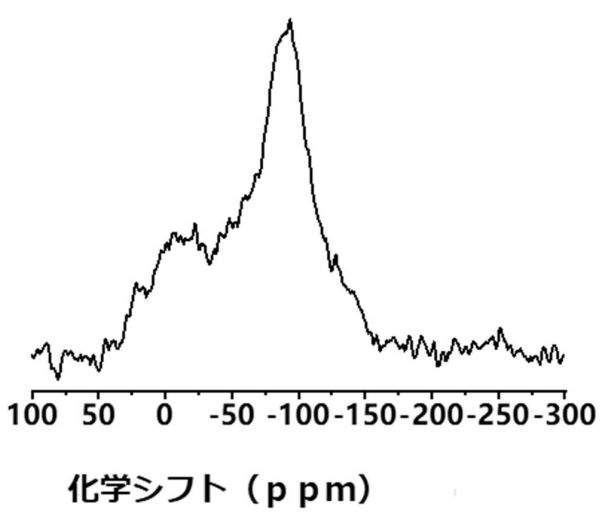
【図２】



【図３】



【図４】



10

20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和6年3月14日(2024.3.14)

【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】

リチウム二次電池用新型複合材料であって、

10

前記新型複合材料は、ナノシリコンと炭素原子とを含み、前記炭素原子は、原子レベルでナノシリコン中に均一に分布し、炭素原子とケイ素原子が結合して非晶質のSi-C結合を形成し、X線回折法XRDにはSiCの結晶化ピークがなく、

前記新型複合材料の固体核磁気共鳴NMR測定には、 ^{29}Si NMRスペクトルでは、ケイ素のピークが -70 ppm ～ -130 ppm にある場合、 20 ppm ～ -20 ppm の間にSi-Cの共鳴ピークが存在することが示され、Si-Cの共鳴ピークとケイ素のピークの面積比は、(0.1、5.0)であり、

前記新型複合材料の粒子の平均粒径 D_{50} は、 1 nm ～ $50\text{ }\mu\text{m}$ であり、前記炭素原子の質量は新型複合材料の質量の0.5%～50%を占める、

ことを特徴とするリチウム二次電池用新型複合材料。

20

【請求項2】

前記新型複合材料内に酸素元素がさらに含まれ、前記酸素元素は、前記ナノシリコンの材料内部又は材料表面に分散し、前記酸素元素の質量は前記新型複合材料の質量の0.1%～20%を占めることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用新型複合材料。

【請求項3】

前記新型複合材料は、モノマー構造として存在し、又は前記新型複合材料は基材の内部或いは表面に堆積され、前記モノマー構造はナノ粒子又はナノワイヤを含むことを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用新型複合材料。

【請求項4】

30

上記請求項1に記載のリチウム二次電池用新型複合材料の調製方法であって、

反応容器にケイ素源、炭素源、キャリアガスを比例的に同時に吹き込み、反応容器の温度を 450°C ～ 1000°C に、反応圧力を 0.1 atm ～ 10 atm に制御することと、

反応終了後、温度を下げることで、前記リチウム二次電池用新型複合材料が得られ、または、反応の進行中に反応することにより生成した生成物を冷却チャンバーに導入することで、前記リチウム二次電池用新型複合材料が得られることと、

を含む、

ことを特徴とする調製方法。

【請求項5】

前記ケイ素源は、ケイ素含有蒸気であり、具体的にはモノシラン、シリコエタン、テトラフルオロシラン、ヘキサメチルジシラン、ジメチルシロキサンのうちの1種又は複数種の組み合わせを含み、

40

前記炭素源は、アセチレン、メタン、プロピレン、エチレン、プロパン又はエタノールのうちの1種又は複数種の組み合わせを含み、

前記キャリアガスは、水素、窒素、アルゴンのうちの1種又は複数種の組み合わせを含む、

ことを特徴とする請求項4に記載の調製方法。

【請求項6】

上記請求項1に記載のリチウム二次電池用新型複合材料を含む負極シート。

【請求項7】

50

上記請求項 1 に記載のリチウム二次電池用新型複合材料を含むリチウム電池。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/080110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/134(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
H01M		
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)		
CNABS; CNTXT; WPABS; WPABSC; VEN; ENTXTC; ENTXT; CNKI: 硅, 碳, 无定型, 无定形, 核磁共振, 硅烷, 乙炔, silicon, carbon, amorphous, nuclear magnetic resonance, NMR, silane, acetylene		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	EP 3965185 A1 (EVONIK OPERATIONS GMBH) 09 March 2022 (2022-03-09) claims 1-18, and description, paragraphs 11-103, and figures 1a-7	1-7
X	ORTHNER, Hans et al. "Direct gas phase synthesis of amorphous Si/C nanoparticles as anode material for lithium ion battery" <i>Journal of Alloys and Compounds</i> , Vol. 870, 25 July 2021 (2021-07-25), ISSN: 0925-8388, abstract, page 2, left-hand column, paragraph 2-page 7, left-hand column, paragraph 1	1-7
Y	WO 2021160824 A1 (CENATE AS) 19 August 2021 (2021-08-19) description, page 5, line 16-page 17, line 28, and figures 1-6	1-7
Y	CN 113258051 A (TIANMU ENERGY ANODE MATERIAL CO., LTD.) 13 August 2021 (2021-08-13) description, paragraphs 4-91, and figures 1-3	1-7
Y	CN 108698835 A (EVONIK DEGUSSA GMBH) 23 October 2018 (2018-10-23) description, paragraphs 10-48	1-7
A	CN 109088056 A (EVONIK DEGUSSA GMBH) 25 December 2018 (2018-12-25) entire document	1-7
☐ 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		Date of mailing of the international search report
07 May 2022		15 June 2022
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/080110

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	3965185	A1	09 March 2022	WO	2022048962	A1	10 March 2022
WO	2021160824	A1	19 August 2021	GB	202017168	D0	16 December 2020
				GB	202002064	D0	01 April 2020
				GB	2592097	A	18 August 2021
				GB	2592055	A	18 August 2021
CN	113258051	A	13 August 2021	None			
CN	108698835	A	23 October 2018	WO	2017148911	A1	08 September 2017
				KR	20180120170	A	05 November 2018
				US	2020317529	A1	08 October 2020
				EP	3423403	A1	09 January 2019
				DE	102016203324	A1	07 September 2017
				JP	2019507096	A	14 March 2019
				US	11078083	B2	03 August 2021
				JP	6952704	B2	20 October 2021
CN	109088056	A	25 December 2018	EP	3415469	A1	19 December 2018
				TW	201908238	A	01 March 2019
				JP	2019001704	A	10 January 2019
				KR	20180136391	A	24 December 2018
				US	2018366722	A1	20 December 2018
				EP	3415469	B1	11 September 2019
				US	10693129	B2	23 June 2020
				JP	6985213	B2	22 December 2021

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2022/080110
A. 主题的分类 H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/134(2010.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) H01M 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS; CNTXT; WPABS; WPABSC; VEN; ENTXTC; ENTXT; CNKI: 硅, 碳, 无定型, 无定形, 核磁共振, 硅烷, 乙炔, silicon, carbon, amorphous, nuclear magnetic resonance, NMR, silane, acetylene		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	EP 3965185 A1 (EVONIK OPERATIONS GMBH) 2022年3月9日 (2022 - 03 - 09) 权利要求1-18, 说明书第11-103段, 图1a-7	1-7
X	ORTHNER, Hans 等. "Direct gas phase synthesis of amorphous Si/C nanoparticles as anode material for lithium ion battery" Journal of Alloys and Compounds, 第870卷, 2021年7月25日 (2021 - 07 - 25), ISSN: 0925-8388, 摘要, 第2页左栏第2段-第7页左栏第1段	1-7
Y	WO 2021160824 A1 (CENATE AS) 2021年8月19日 (2021 - 08 - 19) 说明书第5页第16行-第17页第28行, 图1-6	1-7
Y	CN 113258051 A (溧阳天目先导电池材料科技有限公司) 2021年8月13日 (2021 - 08 - 13) 说明书第4-91段, 图1-3	1-7
Y	CN 108698835 A (赢创德固赛有限公司) 2018年10月23日 (2018 - 10 - 23) 说明书第10-48段	1-7
A	CN 109088056 A (赢创德固赛有限公司) 2018年12月25日 (2018 - 12 - 25) 全文	1-7
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2022年5月7日		国际检索报告邮寄日期 2022年6月15日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 廖菊蓉 电话号码 86-(20)-28950731

10

20

30

40

50

国际检索报告 关于同族专利的信息						国际申请号 PCT/CN2022/080110	
检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
EP	3965185	A1	2022年3月9日	WO	2022048962	A1	2022年3月10日
WO	2021160824	A1	2021年8月19日	GB	202017168	D0	2020年12月16日
				GB	202002064	D0	2020年4月1日
				GB	2592097	A	2021年8月18日
				GB	2592055	A	2021年8月18日
CN	113258051	A	2021年8月13日	无			
CN	108698835	A	2018年10月23日	WO	2017148911	A1	2017年9月8日
				KR	20180120170	A	2018年11月5日
				US	2020317529	A1	2020年10月8日
				EP	3423403	A1	2019年1月9日
				DE	102016203324	A1	2017年9月7日
				JP	2019507096	A	2019年3月14日
				US	11078083	B2	2021年8月3日
				JP	6952704	B2	2021年10月20日
CN	109088056	A	2018年12月25日	EP	3415469	A1	2018年12月19日
				TW	201908238	A	2019年3月1日
				JP	2019001704	A	2019年1月10日
				KR	20180136391	A	2018年12月24日
				US	2018366722	A1	2018年12月20日
				EP	3415469	B1	2019年9月11日
				US	10693129	B2	2020年6月23日
				JP	6985213	B2	2021年12月22日

PCT/ISA/210 表(同族专利附件) (2015年1月)

10

20

30

40

50

フロントページの続き

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,N
E,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,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JM,JO,J
P,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,N
A,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,
TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

弁理士 木村 満

(74)代理人 100132883

弁理士 森川 泰司

(74)代理人 100148633

弁理士 桜田 圭

(74)代理人 100147924

弁理士 美恵 英樹

(72)発明者 羅 飛

中華人民共和國 2 1 3 3 3 0 江蘇省▲リー▼陽市昆侖街道上上路 8 7 号 1 5 棟▲バン▼公楼 3 層

F ターム (参考) 4G072 AA01 AA02 BB05 HH04 JJ47

5H050 AA07 BA17 CB11 GA02 GA03 HA01 HA05 HA14 HA15