

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7575600号  
(P7575600)

(45)発行日 令和6年10月29日(2024.10.29)

(24)登録日 令和6年10月21日(2024.10.21)

(51)国際特許分類 F I  
 C 0 1 B 33/113 (2006.01) C 0 1 B 33/113 Z  
 H 0 1 M 4/36 (2006.01) H 0 1 M 4/36 C  
 H 0 1 M 4/48 (2010.01) H 0 1 M 4/48

請求項の数 5 (全30頁)

(21)出願番号	特願2023-528730(P2023-528730)	(73)特許権者	521513351 博賽利斯(南京)有限公司 Berzelius(Nanjing) Co.,Ltd. 中華人民共和国 210006 江蘇省 南京市 雨花台区 風展路 30 ビルディ ング3 101, 102, 103, 10 4室 Room 101, 102, 103, 104, Building 3, No .30 Fengzhan Road, Yuhuatai District N anjing, Jiangsu 210 006 CHINA
(86)(22)出願日	令和3年12月10日(2021.12.10)	(73)特許権者	523019066
(65)公表番号	特表2023-550073(P2023-550073 A)		
(43)公表日	令和5年11月30日(2023.11.30)		
(86)国際出願番号	PCT/CN2021/137149		
(87)国際公開番号	WO2022/122023		
(87)国際公開日	令和4年6月16日(2022.6.16)		
審査請求日	令和5年5月15日(2023.5.15)		
(31)優先権主張番号	202011439050.1		
(32)優先日	令和2年12月10日(2020.12.10)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)		
(31)優先権主張番号	202011438904.4		
(32)優先日	令和2年12月10日(2020.12.10)		
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 コアシェル構造を有するシリコン基粒子およびその製造方法、負極材料、極片と電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

コアシェル構造を有するシリコン基粒子の製造方法であって、  
 $SiO_x$ 粒子(0.5 x 1.5)を表面処理するステップと、  
 前記表面処理された $SiO_x$ 粒子を炭素被覆し、炭化ケイ素層および導電性炭素層を形成するステップと、  
 前記炭素被覆された材料をふるい分け、消磁処理するステップと、を含み、  
 前記表面処理は、気相処理または液相処理を含み、  
 前記気相処理は、前記 $SiO_x$ 粒子を酸素含有雰囲気中で加熱処理し、加熱時間は10~600分であり、熱処理温度は300~1100であることを含み、  
 前記酸素含有雰囲気は、酸素、水蒸気、空気の種類または多種を含み、  
 前記液相処理は、前記 $SiO_x$ 粒子を水、過酸化水素水溶液または硝酸溶液に浸漬することを含み、  
 前記過酸化水素水溶液または硝酸溶液の質量濃度は30wt.%であり、前記液相処理温度は0~100であり、時間は10~600分であり、  
 前記炭化ケイ素層の厚さは8~200nmである、ことを特徴とする製造方法。

【請求項2】

前記炭素被覆された材料をリチウム挿入処理することをさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

電気化学法、液相リチウム挿入法、熱リチウム挿入法、高温混練法、高エネルギー機械法の少なくとも1つの方法を用いて前記リチウム挿入処理を行うことを特徴とする請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】

前記表面処理された $\text{SiO}_x$ 酸化物粒子を炭素被覆することは、

化学蒸着法により実現すること、または、

まず表面処理された $\text{SiO}_x$ 粒子を炭素前駆体と混合し、非酸化雰囲気中で熱処理炭化することを含む熱処理炭化法により実現すること、を含むことを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項5】

前記化学蒸着法または前記熱処理炭化法の温度は800～1200であり、恒温で0.5～24時間保持することを特徴とする請求項4に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電池の分野に関し、特に、コアシェル構造を有するシリコン基粒子およびその製造方法、負極材料、極片と電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、様々な携帯電子装置、電気自動車およびエネルギー貯蔵システムの急速な発展と広範な応用に伴って、エネルギー密度が高く、サイクル寿命が長いリチウムイオン電池の需要はますます切実になっている。現在、商用化されているリチウムイオン電池の負極活性材料は主に黒鉛であるが、理論容量が低いため、リチウムイオン電池のエネルギー密度のさらなる向上を制限している。シリコン負極材料は他の負極活性材料が匹敵できない高容量の利点を持っているため、ここ数年来研究開発の焦点となり、そして次第に実験室での研究開発から商業的応用に向かっている。また、単量体シリコン負極材料はリチウム挿入脱離過程で深刻な体積効果が存在し、体積変化率は約300%であり、電極材料の粉化および電極材料と集流体の分離をもたらす。また、シリコン負極材料は電池充放電中に絶えず膨張収縮し、破裂し続けるため、生成された新鮮な界面が電解液に曝されると新しいSEI膜を形成し、電解液を消費し続け、電極材料のサイクル性能を低下させる。単量体シリコン系負極の前記問題に対して、科学研究者はシリコン酸化物を電池の負極材料として用いた。シリコン酸化物の理論容量は約1700mAh/gであり、その容量は単量体シリコン負極材料より低い、その膨張率とサイクル安定性は明らかなメリットがあり、単量体シリコンよりも工業化的応用を実現しやすい。しかしながら、従来の黒鉛負極材料に比べて、シリコン酸化物は依然として膨張が大きく、電池中に形成されるSEIが不安定で、サイクル安定性がやや悪いなどの技術的難題がある。

【0003】

背景技術の内容は出願者が知っている技術だけで、本技術分野の先行技術を代表するものではない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明はコアシェル構造を有するシリコン基粒子を提供し、このシリコン基粒子は電池に用いられ、低膨張率、より長いサイクル寿命、高容量、高クーロン効率などの特徴を持っている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の一形態によれば、前記コアシェル構造を有するシリコン基粒子は、酸素含有シリコン基化合物マトリックスと、単量体ナノシリコン粒子とを含み、コア粒子中の酸素元素とケイ素元素のモル比は0.5～1.5であり、好ましくは0.8～1.2であり、よ

10

20

30

40

50

り好ましくは0.9~1.1であるコア粒子と、前記コア粒子を被覆する炭化ケイ素シェル層と、前記炭化ケイ素シェル層を被覆する炭素層と、を含む。

【0006】

本発明のいくつかの実施例によれば、前記酸素含有シリコン基化合物マトリックスはシリコン酸化物( $\text{SiO}_x$ ,  $0 < x < 1.5$ )である。

【0007】

本発明のいくつかの実施例によれば、前記酸素含有シリコン基化合物マトリックスはケイ酸リチウム系化合物マトリックスであり、前記コア粒子中のリチウム元素とケイ素元素のモル比は0.1~2である。

【0008】

本発明のいくつかの実施例によれば、前記コア粒子のメジアン径は0.05~20  $\mu\text{m}$ であり、好ましくは0.3~15  $\mu\text{m}$ であり、より好ましくは3~10  $\mu\text{m}$ である。

【0009】

本発明のいくつかの実施例によれば、前記コア粒子の粒径スパン値( $\text{SPAN} = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ )は2.0であり、好ましくは1.5であり、より好ましくは1.3であり、さらに好ましくは1.0である。

【0010】

本発明のいくつかの実施例によれば、前記単量体ナノシリコン粒子は前記酸素含有シリコン基化合物マトリックス中に均一に分散される。

【0011】

本発明のいくつかの実施例によれば、前記単量体ナノシリコン粒子のメジアン径は0.1~25 nmであり、好ましくは0.1~20 nmであり、より好ましくは0.3~15 nmであり、さらに好ましくは0.3~10 nmである。

【0012】

本発明のいくつかの実施例によれば、前記炭化ケイ素シェル層の厚さは1~200 nmであり、好ましくは8~100 nmであり、より好ましくは10~80 nmである。

【0013】

本発明のいくつかの実施例によれば、前記炭素層の厚さは1~2000 nmであり、好ましくは3~500 nmであり、より好ましくは5~200 nmである。

【0014】

本発明のいくつかの実施例によれば、前記シリコン基粒子中の前記炭素層の質量割合が0.1~15 wt.%であり、好ましくは0.5~10 wt.%であり、より好ましくは1~7 wt.%であり、さらに好ましくは1~5 wt.%である。

【0015】

本発明のいくつかの実施例によれば、前記シリコン基粒子の比表面積は0.1~20  $\text{m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは0.8~10  $\text{m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは1~7  $\text{m}^2/\text{g}$ であり、さらに好ましくは1~5  $\text{m}^2/\text{g}$ である。

【0016】

本発明のいくつかの実施例によれば、前記シリコン基粒子のタップ密度は0.4  $\text{g}/\text{cm}^3$ であり、好ましくは0.7  $\text{g}/\text{cm}^3$ であり、より好ましくは0.9  $\text{g}/\text{cm}^3$ である。

【0017】

本発明の別の形態によれば、コアシェル構造を有するシリコン基粒子の製造方法を提供し、シリコン酸化物粒子を表面処理するステップと、前記表面処理されたシリコン酸化物粒子を炭素被覆し、炭化ケイ素層および導電性炭素層を形成するステップと、前記炭素被覆された材料をふるい分け、消磁処理するステップと、を含む。

【0018】

本発明のいくつかの実施例によれば、上記の製造方法は、前記炭素被覆された材料をリチウム挿入処理することをさらに含む。

【0019】

10

20

30

40

50

本発明のいくつかの実施例によれば、電気化学法、液相リチウム挿入法、熱リチウム挿入法、高温混練法、高エネルギー機械法の少なくとも1つの方法を用いて前記リチウム挿入処理を行う。

【0020】

本発明のいくつかの実施例によれば、前記シリコン酸化物粒子を表面処理することは、気相処理または液相処理を含む。

【0021】

具体的には、表面処理の目的は、シリコン酸化物粒子の表面に酸素リッチな活性シリコン酸化物シェル層を形成することであり、このシェル層は後続の炭化プロセスにおいて炭素源前駆体と反応して所望の炭化ケイ素シェル層を生成することができる。

10

【0022】

本発明のいくつかの実施例によれば、シリコン酸化物粒子を酸素含有雰囲気中で加熱処理し、酸素含有量は100ppm~100vol%の間であり、水蒸気の含有量は1ppm~20vol%の間であり、加熱時間は10~600分であり、熱処理温度は300~1100である。酸素含有雰囲気は酸素、水蒸気、空気の種類または多種を含む。前記気相処理は、チューブ炉、雰囲気ボックス炉、プッシャー窯、ローラー窯または回転炉のいずれか一種の設備を用いて行うことができる。

【0023】

本発明のいくつかの実施例によれば、前記シリコン酸化物粒子を表面処理することは、前記シリコン酸化物粒子を水、あるいは過酸化水素水溶液または硝酸溶液に浸漬する液相処理を含み、前記過酸化水素水溶液または硝酸溶液の質量濃度は30wt.%であり、前記液相処理温度は0~100であり、好ましくは10~85であり、より好ましくは20~60であり、前記液相処理の時間は10~600分であり、好ましくは20~360分であり、より好ましくは20~300分であり、さらに好ましくは40~240分であり、よりさらに好ましくは40~120分である。

20

【0024】

本発明のいくつかの実施例によれば、前記シリコン酸化物粒子を水、過酸化水素水溶液または硝酸溶液に浸漬することは、前記シリコン酸化物粒子を水、過酸化水素水溶液または硝酸溶液と均一に接触させるように攪拌することをさらに含む。

【0025】

本発明のいくつかの実施例によれば、前記表面処理されたシリコン酸化物粒子を炭素被覆することは、化学蒸着法により実現すること、または、まず表面処理されたシリコン酸化物粒子を炭素前駆体と混合し、非酸化雰囲気中で熱処理して炭化することを含む熱処理炭化法により実現すること、を含む。

30

【0026】

本発明のいくつかの実施例によれば、前記化学蒸着法または前記熱処理炭化法の温度は800~1200であり、恒温で0.5~24時間保持する。

【0027】

具体的には、化学蒸着法の炭素層材料は、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブテン、ブタジエン、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレンまたはフェノールのいずれか一種または多種を選択することができ、前記炭化ケイ素層は、上記物質が上記化学蒸着過程にシリコン酸化物粒子の表面処理層と反応して得られる。

40

【0028】

具体的には、熱処理炭化法における炭素前駆体は、ブドウ糖、ショ糖、シュルピロ糖、デンプン、クエン酸、ゼラチン、アルギン酸、カルボキシメチルセルロース、コールタールピッチ、石油アスファルト、フェノール樹脂、タール、ナフタレン油、アントラセン油、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリビニルピロリドン、ポリオキシエチレン、ポリビニルアルコール、エポキシ樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレートの種類または多種を含み、前記炭化ケイ素層は、上記物質が上記熱

50

処理過程中にシリコン酸化物粒子の表面処理層と反応して得られる。

【0029】

本発明のいくつかの実施例によれば、前記非酸化雰囲気は、窒素ガス、アルゴンガス、水素ガス、またはヘリウムガスの一種または多種を含む。

【0030】

さらに、前記表面処理されたシリコン酸化物粒子と前記炭素前駆体との混合は、V型ミキサー、2次元ミキサー、3次元ミキサー、V型ミキサー、横型ミキサー、ダブルコンミキサーおよびポンミキサーのいずれかを用いて、シリコン酸化物粒子と炭素前駆体とを均一に混合した後熱処理する。あるいはV型ミキサー、被覆または高速分散機のいずれかを用いて、溶媒を追加することによって、シリコン酸化物粒子と炭素前駆体を均一に混合し、その後乾燥して、シリコン酸化物粒子と炭素前駆体の複合体を得る。さらに、前記添加溶媒は、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、N-ブタノール、エチレングリコール、エチルエーテル、アセトン、N-メチルピロリドン、メチルブタノン、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、キシレン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トリクロロメタンの一種または多種の組み合わせを含む。

10

【0031】

さらに、前記炭素被覆設備は、チューブ炉、雰囲気ボックス炉、プッシャー窯、ローラー窯または回転炉を含む。

【0032】

本発明のいくつかの実施例によれば、前記表面処理されたシリコン酸化物粒子を炭素被覆することは、散乱処理を行うことをさらに含み、前記散乱設備は、気流粉碎機、ボールミル、タービン粉碎機、レイモン粉碎機、ブラウ粉碎機、歯切り盤ミルのいずれか一種を含む。

20

【0033】

本発明の別の形態によれば、上記のようなシリコン基粒子を含む電池用の負極材料も提供する。

【0034】

さらに、前記負極材料は、コアシェル構造を有するシリコン基粒子と炭素基粉末材料との混合により調製し、前記炭素基粉末材料は、天然黒鉛、人造黒鉛、表面改質の天然黒鉛、硬炭素、軟炭素または中間相炭素微小球からなる群から選ばれる一種または多種の任意の組み合わせである。

30

【0035】

本発明の別の形態によれば、上記のような負極材料を含む極片も提供する。

【0036】

本発明の別の形態によれば、上記のような極片を含む電池も提供する。

【発明の効果】

【0037】

いくつかの実施例によれば、本発明に係るシリコン基粒子が有するコアシェル構造は、コア粒子と外部炭素層の接続強度を増加させ、電池サイクルの過程で材料粒子が繰り返し膨張することによる炭素層の脱落を緩和することができる。酸素含有ケイ素基化合物マトリックスがケイ酸リチウム系化合物マトリックスである場合、コアシェル構造の設置はこの材料の耐水性能を向上させることができる。

40

【0038】

また、炭化ケイ素の機械的強度が高いため、材料粒子のリチウム挿入脱離過程での膨張を効果的に抑制し、SEI膜の破損を減少させることができ、電池サイクル性能を向上させることができる。

【0039】

さらに、炭素層の被覆は優れた電子とリチウムイオン伝送路を提供し、コアシェル構造を有するシリコン基粒子が電気化学反応に十分に参加することを確保し、電池の分極を低下させ、電池の倍率性能を向上させる。

50

## 【 0 0 4 0 】

本発明の一部を構成する図面は、本発明のさらなる理解を提供するために用いられ、本発明の例示的な実施形態およびその説明は、本発明を解釈するために用いられ、本発明に対する不当な限定を構成するものではない。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 4 1 】

【 図 1 】 本発明のある例示的な実施例に係るシリコン基粒子構造の模式図である。

【 図 2 】 本発明のある例示的な実施例に係るシリコン基粒子断面の走査電子顕微鏡 ( S E M ) 写真である。

【 図 3 】 本発明のある例示的な実施例に係るシリコン基粒子の製造プロセスのフローチャートである。 10

【 図 4 】 本発明の別の例示的な実施例に係るシリコン基粒子断面の S E M 写真である。

【 図 5 】 本発明の別の例示的な実施例に係るシリコン基粒子の製造プロセスのフローチャートである。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 4 2 】

以下、図面と実施形態に関連付けながら、本発明の具体的な実施形態をより詳しく説明し、本発明の態様およびその各態様の利点をより深く理解することができるようにする。しかしながら、以下に説明する具体的な実施形態および実施例は、説明の目的にすぎず、本発明に対する制限ではない。 20

## 【 0 0 4 3 】

上記の背景技術に鑑みて、以下に具体的な実施例を参考しながら、本発明について説明する。

## 【 0 0 4 4 】

## [ シリコン基粒子 ]

図 1 は本発明の例示的な実施例に係るシリコン基粒子構造の模式図である。

## 【 0 0 4 5 】

図 1 を参照して、例示的な実施例によれば、本発明に係るシリコン基粒子は、コア粒子 1 0 1 と、炭化ケイ素シェル層 1 0 3 と、炭素層 1 0 5 とを含む。コア粒子 1 0 1 は、酸素含有シリコン基化合物マトリックスと、単量体ナノシリコン粒子とを含む。あるいは、酸素含有シリコン基化合物マトリックスはシリコン酸化物マトリックスまたはケイ酸リチウム系化合物マトリックスである。 30

## 【 0 0 4 6 】

あるいは、コア粒子 1 0 1 中の酸素元素とケイ素元素のモル比は 0 . 5 ~ 1 . 5 であり、好ましくは 0 . 8 ~ 1 . 2 であり、より好ましくは 0 . 9 ~ 1 . 1 である。酸素含有シリコン基化合物マトリックスがケイ酸リチウム系化合物マトリックスである場合、コア粒子中のリチウム元素とケイ素元素のモル比は 0 . 1 ~ 2 である。

## 【 0 0 4 7 】

いくつかの実施例によれば、コア粒子のメジアン径は 0 . 0 5 ~ 2 0 μ m であり、好ましくは 0 . 3 ~ 1 5 μ m である。本発明のいくつかの実施例では、シリコン基粒子にリチウムが含まれていない場合 ( すなわち、酸素含有シリコン基化合物マトリックスがシリコン酸化物マトリックスである ) 、コア粒子の粒径スパン値 2 . 0 であり、好ましくは 1 . 5 であり、より好ましくは 1 . 0 である。本発明のいくつかの実施例では、シリコン基粒子にリチウムが含まれている場合 ( すなわち、酸素含有シリコン基化合物マトリックスがケイ酸リチウム系化合物マトリックスである ) 、コア粒子の粒径スパン値は 2 . 0 であり、好ましくは 1 . 5 であり、より好ましくは 1 . 3 である。例示的な実施例によれば、単量体ナノシリコン粒子は酸素含有シリコン基化合物マトリックス中に均一に分散される。本発明のいくつかの実施例では、シリコン基粒子にリチウムが含まれていない場合、単量体ナノシリコン粒子のメジアン径は 0 . 1 ~ 2 0 n m であり、好ましくは 0 . 3 ~ 1 0 n m である。本発明のいくつかの実施例では、シリコン基粒子にリチウムが含 40 50

まれている場合、単量体ナノシリコン粒子のメジアン径は0.1~25nmであり、好ましくは0.3~15nmである。

【0048】

図1に示すように、例示的な実施例によれば、炭化ケイ素シェル層103はコア粒子101を被覆する。図2および図4に示す実施例のシリコン基粒子断面のSEM写真には、コアシェル構造が明確に示されている。炭化ケイ素シェル層103の厚さは1~200nmであり、好ましくは8~100nmであり、より好ましくは10~80nmである。

【0049】

図1に示すように、いくつかの実施例によれば、炭素層（本発明では導電性炭素層とも呼ばれる）105は、上記炭化ケイ素シェル層103を被覆する。炭素層105の厚さは1~2000nmであり、好ましくは3~500nmであり、より好ましくは5~200nmである。本発明のいくつかの実施例では、シリコン基粒子にリチウムが含まれていない場合、シリコン基粒子中の炭素層の質量割合は0.1~15wt.%であり、好ましくは0.5~10wt.%であり、より好ましくは1~7wt.%である。本発明のいくつかの実施例では、シリコン基粒子中にリチウムが含まれている場合、シリコン基粒子中の炭素層の質量割合は0.1~15wt.%であり、好ましくは0.5~10wt.%であり、より好ましくは1~5wt.%である。

10

【0050】

本発明のいくつかの実施例では、シリコン基粒子にリチウムが含まれていない場合、シリコン基粒子の比表面積は0.1~20m<sup>2</sup>/gであり、好ましくは0.8~10m<sup>2</sup>/gであり、より好ましくは1~5m<sup>2</sup>/gである。本発明のいくつかの実施例では、シリコン基粒子にリチウムが含まれている場合、シリコン基粒子の比表面積は0.1~20m<sup>2</sup>/gであり、好ましくは0.8~10m<sup>2</sup>/gであり、より好ましくは1~7m<sup>2</sup>/gである。本発明のいくつかの実施例では、シリコン基粒子にリチウムが含まれていない場合、タップ密度は0.4g/cm<sup>3</sup>であり、好ましくは0.7g/cm<sup>3</sup>であり、より好ましくは0.9g/cm<sup>3</sup>である。本発明のいくつかの実施例では、シリコン基粒子にリチウムが含まれている場合、タップ密度は0.4g/cm<sup>3</sup>であり、好ましくは0.7g/cm<sup>3</sup>である。

20

【0051】

[シリコン基粒子の製造方法]

図3は本発明の例示的な実施例に係るシリコン基粒子の製造工程のフローチャートである。

30

【0052】

図3に示すように、S301では、シリコン酸化物粒子を表面処理する。本発明に用いられるシリコン酸化物の一般式はSiO<sub>x</sub>であり、X=0.5~1.5であり、好ましくは0.8~1.2であり、より好ましくは0.9~1.1であり、Xが1に近いシリコン酸化物は一般的に酸化シリコンと呼ばれる。シリコン酸化物粒子の具体的な製造過程は、以下のステップで行うことができる。まず、不活性ガス雰囲気または減圧条件下で、金属ケイ素粉末と二酸化ケイ素粉末の混合物を900~1600の温度範囲内で加熱し、シリカガスを発生させる。このガスは吸着板に堆積する。反応炉内の温度を100以下に低下させるときに堆積物を取り出し、ボールミル、気流粉碎機などの設備を用いて粉碎と粉末化を行い、シリコン酸化物粒子を得る。

40

【0053】

S301において、表面処理は気相処理または液相処理を含む。その目的は、シリコン酸化物粒子の表面に酸素リッチな活性シリコン酸化物シェル層を形成し、このシェル層を後続の炭化プロセスにおいて炭素源前駆体と反応して所望の炭化ケイ素シェル層を生成することである。

【0054】

いくつかの実施例によれば、気相処理は、コア粒子を酸素または水蒸気雰囲気中で加熱処理することを含み、ここで、加熱時間は10~600分であり、熱処理温度は300~

50

1100 である。加熱処理の雰囲気は水蒸気を選択することができ、水蒸気の含有量は 1 ppm ~ 20 vol % の間である。

【0055】

液相処理は、シリコン酸化物粒子を水、過酸化水素水溶液または硝酸溶液に浸漬することを含み、ここで、溶液濃度 30 wt. % であり、液相処理温度は 0 ~ 100 であり、時間は 10 ~ 600 分である。また、この過程において、シリコン酸化物粒子を水、過酸化水素水溶液または硝酸溶液に浸漬することは、シリコン酸化物粒子が水、過酸化水素水溶液または硝酸溶液と均一に接触するように攪拌することも含む。

【0056】

シリコン酸化物粒子の表面処理が完了したら、S303 に移行する。

10

【0057】

S303 において、表面処理されたシリコン酸化物粒子を炭素被覆し、炭化ケイ素層および導電性炭素層を形成する。例示的な実施例によれば、炭素被覆の主な方法は、化学蒸着法、熱処理炭化法などを採用することを含む。

【0058】

化学蒸着法を採用すれば、温度は 800 ~ 1200 に制御され、恒温で 0.5 ~ 24 時間保持する。炭素層材料は、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブテン、ブタジエン、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレンまたはフェノールのいずれか一種または多種を含むことができる。

【0059】

熱処理炭化法を採用すれば、具体的には、表面処理されたシリコン酸化物粒子を炭素前駆体と混合し、非酸化性雰囲気中で熱処理炭化する。温度は 800 ~ 1200 であり、恒温で 0.5 ~ 24 時間保持する。例示的な実施例によれば、炭素前駆体は、ブドウ糖、ショ糖、シエルポリ糖、デンプン、クエン酸、ゼラチン、アルギン酸、カルボキシメチルセルロース、コールタールピッチ、石油アスファルト、フェノール樹脂、タール、ナフタレン油、アントラセン油、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリビニルピロリドン、ポリオキシエチレン、ポリビニルアルコール、エポキシ樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート的一种または多種を含む。非酸化性雰囲気は、窒素ガス、アルゴンガス、水素ガス、またはヘリウムガスの一種または多種を含む。

20

【0060】

いくつかの実施例によれば、混合過程は、VCミキサー、2次元ミキサー、3次元ミキサー、V型ミキサー、横型ミキサー、ダブルコーンミキサーおよびリボンミキサーのいずれかを用いて、シリコン酸化物粒子と炭素前駆体とを均一に混合した後に熱処理する。あるいはVCミキサー、被覆または高速分散機のいずれかを用いて、溶媒を追加することによって、シリコン酸化物粒子と炭素前駆体を均一に混合し、その後乾燥して、シリコン酸化物粒子と炭素前駆体の複合体を得る。さらに、前記添加溶媒は、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、N-ブタノール、エチレングリコール、エチルエーテル、アセトン、N-メチルピロリドン、メチルブタノン、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、キシレン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トリクロロメタンの一種または多種の組み合わせを含む。

30

【0061】

例示的な実施例によれば、S303 における炭素被覆に使用された設備は、チューブ炉、雰囲気ボックス炉、プッシャー窯、ローラー窯または回転炉を含む。また、炭素被覆完了後も散乱処理を行うことができ、前記散乱設備は、気流粉碎機、ボールミル、タービン粉碎機、レイモン粉碎機、プラウ粉碎機、歯切り盤ミルのいずれか一種を含む。その後、S305 に移行する。

【0062】

S305 において、例示的な実施例によれば、炭素被覆された材料をふるい分け、消磁処理する。これにより、負極材料に用いられるコアシェル構造を有するシリコン基粒子が得られる。

40

50

## 【 0 0 6 3 】

図 5 は本発明の別の例示的な実施例に係るシリコン基粒子の製造工程のフローチャートであり、以下のステップを含む。

## 【 0 0 6 4 】

S 5 0 1 : シリコン酸化物粒子を表面処理する。

## 【 0 0 6 5 】

S 5 0 3 : 表面処理されたシリコン酸化物粒子を炭素被覆し、炭化ケイ素層および導電性炭素層を形成する。

## 【 0 0 6 6 】

S 5 0 5 : 炭素被覆された材料をリチウム挿入処理する。

10

## 【 0 0 6 7 】

S 5 0 7 : リチウムが挿入された材料をふるい分け、消磁処理する。

## 【 0 0 6 8 】

ただし、S 5 0 1、S 5 0 3 および S 5 0 7 のステップは、上記 S 3 0 1、S 3 0 3 および S 3 0 5 のステップと同様であり、ここでは説明を省略する。

## 【 0 0 6 9 】

S 5 0 5 において、例示的な実施例によれば、リチウム挿入処理を行い、炭化ケイ素層および導電性炭素層を有するシリコン酸化物粒子をリチウム挿入処理する。リチウム挿入処理方法は、電気化学法、液相リチウム挿入法、熱リチウム挿入法、高温混練法、高エネルギー機械法などを含む。中でも、電気化学法、液相リチウム挿入法および熱リチウム挿入法が好ましい。

20

## 【 0 0 7 0 】

いくつかの実施例によれば、電気化学法を用いてリチウム挿入処理を行う場合、浴槽、陽極電極、陰極電極、電源の 4 つの部品を含む電気化学セルを提供する必要があり、陽極電極と陰極電極はそれぞれ電源の両端を接続している。同時に、陽極電極はリチウム源をオンにし、陰極電極はシリコン酸化物粒子を含む容器に接続する。浴槽に有機溶媒をフルまで充填し、リチウム源（陽極電極）とシリコン酸化物粒子を含む容器（陰極電極）を有機溶媒に浸漬させる。電源投入後、電気化学反応の発生により、リチウムイオンがシリコン酸化物構造に挿入され、リチウム挿入処理されたシリコン酸化物粒子が得られる。上記有機溶媒としては、ビニルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブテン炭酸塩、フルオロビニルカーボネート、炭酸ジメチル、炭酸エチル、炭酸ジエチル、酢酸エチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、エチルプロピオン酸エチル、ジメチルスルホキシド等の溶媒を用いることができる。また、この有機溶媒には電解質リチウム塩も含まれており、ヘキサフルオロリン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）、テトラフルオロホウ酸リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）、過塩素酸リチウム（ $\text{LiClO}_4$ ）などを用いることができる。上記リチウム源（陽極電極）は、リチウム箔または炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウム、コバルト酸リチウム、リン酸鉄リチウム、マンガン酸リチウム、リン酸バナジウムリチウム、ニッケル酸リチウムなどのリチウム化合物を用いることができる。

30

## 【 0 0 7 1 】

また、液相リチウム挿入法を用いてシリコン酸化物をリチウム挿入処理することもできる。具体的実施する場合、金属リチウム、電子移動触媒、シリコン酸化物粒子をエーテル系溶媒に添加し、溶液中の金属リチウムが完全に消滅するまで非酸化雰囲気中で攪拌し続け、加熱して恒温反応を維持する。電子移動触媒の作用下で、金属リチウムはエーテル基溶媒に溶解し、リチウムイオンの配位化合物を形成することができ、比較的低い還元電位を持つため、シリコン酸化物と反応し、リチウムイオンはシリコン酸化物構造に入ることができる。前記電子移動触媒はピフェニル、ナフタレンなどを含む。前記エーテル基溶媒としては、メチルブチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテルなどを含む。前記恒温反応温度は 25 ~ 200 である。その後、上記材料は、非酸化性雰囲気下でさらに熱処理を行うことができ、前記熱処理の温度は 400 ~ 900 であり、好ましくは 500 ~ 850 であ

40

50

る。前記非酸化性雰囲気は、窒素ガス、アルゴンガス、水素ガスまたはヘリウムガスの少なくとも一種のガスにより提供される。

【0072】

また、熱リチウム挿入法を用いてシリコン酸化物をリチウム挿入処理することもできる。具体的実施する場合、シリコン酸化物粒子をリチウム含有化合物と均一に混合してから、非酸化雰囲気中で熱処理する。前記リチウム含有化合物は、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酸化リチウム、過酸化リチウム、水素化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、シュウ酸リチウムなどを含む。前記混合方法は、高速分散機、高速攪拌機、ボールミル、テーパミキサー、スパイラルミキサー、攪拌型ミキサーまたはVCミキサーのいずれか一種を用いる。前記熱処理用の設備は、回転炉、取鍋精錬炉、インナーポット炉、ローラー窯、プッシャー窯、雰囲気ボックス炉またはチューブ炉のいずれか一種である。前記熱処理の温度は400～900であり、好ましくは550～850であり、保温時間は0.1～12時間であり、昇温速度は0.1/分より大きく、20/分より小さい。前記非酸化性雰囲気は、窒素ガス、アルゴンガス、水素ガスまたはヘリウムガスの少なくとも一種のガスにより提供される。

10

【0073】

[シリコン基粒子の特性評価]

1. シリコン基粒子を検出するために使用された機器設備はそれぞれ以下のとおりである。

【0074】

日立SU8010冷電界放射走査電子顕微鏡を用いてサンプルの表面形態を観察し、炭化ケイ素シェル層と導電性炭素膜層の厚さを観察した。

20

【0075】

丹東百特Bettersize 2000LDレーザー粒度計を用いて材料の粒径と粒径分布を測定した。

【0076】

コンタQuantachrome Nova4200e比表面積測定装置を用いて材料の比表面積を測定した。

【0077】

丹東百特BT-301タップ密度計を用いて材料のタップ密度を測定した。

30

【0078】

elementar vario EL cube元素分析器を用いて材料の炭素層中の炭素含有量を測定した。

【0079】

Rigaku MiniFlex 600 X線回折計を用いて材料の結晶構造を測定した。

【0080】

LabRam HR 800型ラマン散乱分光計を用いて材料中の炭化ケイ素成分を測定し、炭化ケイ素のTO(transverse optical)振動モードピークは700～800 $\text{cm}^{-1}$ 程度であった。

【0081】

2. 性能測定

極片の作製：上記コアシェル構造を有するシリコン基粒子9部、人造黒鉛43.5部、天然黒鉛43.5部、導電性添加剤Super P 1部、多層カーボンナノチューブ0.5部、バインダーカルボキシメチルセルロースナトリウムCMC 1部、変性ポリアクリレート1.5部を取り、水性システムの下でホモジネートし、塗布し、乾燥し、転圧し、シリコン基粒子を含む負極極片を得た。

40

【0082】

半電池評価：上記作製されたコアシェル構造を有するシリコン基粒子の負極極片とセパレータ、リチウム片、ステンレススペーサーを順次に重ねて200 $\mu\text{L}$ 電解液を滴下した後、密封して2016式リチウムイオン半電池を作った。武漢市藍電電子株式会社の小(

50

微)電流レンジ設備を用いて容量および放電効率を測定した。負極の半電池の初回の可逆脱離リチウム比容量、初回の充放電クーロン効率を測定した。

【0083】

全電池評価：上記作製されたコアシェル構造を有するシリコン基粒子の負極極片を転圧、切分け、ラグ溶接などのステップを経た後、ペアリング正極片(三元ニッケルコバルトマンガン材料、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ )とセパレータと一緒に積層し、対応する大きさのアルミシェルに入れ、真空ベーキングしてから、一定量の電解液を注入して密封し、化成した後完全なシリコン基粒子負極含有リチウムイオン単層積層全電池を得た。電池容量は約50mAh程度である。各材料は、測定のために少なくとも5つの積層全電池を製造した。武漢藍和有限会社の電池テスターを用いて、このグループの全電池 10 に対して性能測定を行い、電圧範囲は4.2~2.75Vである。測定項目は主に0.2Cでの放電容量、平均電圧であり、0.5Cの充放電速度で200回サイクルの容量維持率データである。以上の測定で得られた電気化学データを、電池作製時に秤量して得られた正極、負極、セパレータの面密度と結合し、全電池の単位(すなわち、正極、負極、セパレータの組)重量エネルギー密度を計算して得た。不活性雰囲気下で充放電サイクルを1回した後の充電状態における電池を分解し、電池組立前の負極極片の厚みを除いた負極極片の厚みを測定し、負極極片の膨張率を得た。

【0084】

耐水性測定：上記で得られたコアシェル構造を有するシリコン基粒子1gを取り、小瓶に入れ、イオン除去水50gと磁気回転子を加え、室温で磁気攪拌器に置いて攪拌を開始 20 し、封口後に排水ガス収集法を用いてガス発生量を測定し、ガス発生開始時間を記録した。

【0085】

上記実施例に鑑みて、本発明に係るシリコン基粒子はコアシェル構造を有し、炭化ケイ素シェル層はコア粒子と最外部の炭素層との接続強度を増加させ、負極材料、電池電極と電池加工過程における粒子外層炭素シェルの破壊を効果的に防止するとともに、電池サイクル過程において、材料粒子の繰り返し膨張収縮による外層導電炭素層の脱落を効果的に緩和することができる。

【0086】

コア粒子中の酸素含有ケイ素基化合物と最外層の導電性炭素膜層に比べて、炭化ケイ素シェル層はより高い機械的強度を有し、材料粒子のリチウム挿入過程での膨張を効果的に抑制することにより、電極面と電池面の膨張率を効果的に低下させることができる。かつ、粒子膨張の抑制は粒子表面のSEI膜の破損を減少させ、電池のサイクル性能を促進することができる。

【0087】

炭素層の被覆は同時に優れた電子とリチウムイオン伝送路を提供し、コアシェル構造を有するシリコン基粒子が電気化学反応に十分に参加することを保証し、電池の分極を低下させ、倍率性能を向上させる。

【0088】

コアの酸素含有ケイ素基化合物マトリックスがケイ酸リチウム系化合物マトリックスである場合、炭化ケイ素シェル層自体は耐水性能を有し、導電性炭素層よりも緻密であり、環境湿度と水系ホモジネート過程におけるリチウム含有コア粒子への水分の溶解と浸食を遮断することができ、材料を現段階で一般的に用いられている水系ホモジネートコーティングシステムに適用することができ、加工過程における材料と水分の副作用による性能の低下を減らすことができ、負極スラリーの流動変形特性と接着特性を向上させ、極片の品質を向上させることができる。

【0089】

実施例1-1

亜酸化ケイ素粒子粉末( $D_{50} = 3.0 \mu\text{m}$ ,  $SPAN = 2.0$ )を取り、25で相対湿度(一定温度において、空気中の実際の水蒸気含有量と飽和値水蒸気含有量の比)が100%の湿潤空气中に置き、温度は600であり、時間は60分であり、酸素リッチ 50

なシェル層を有する亜酸化ケイ素粒子を得た。

【0090】

上記表面処理された亜酸化ケイ素粒子粉末 2 kg と 7 wt . % の石油アスファルトを V C ミキサーに加え、攪拌部品の最大直径における線速度 8 m / s の速度で 30 min 混合し、2種類の原料を均一に混合した。

【0091】

上記混合物を黒鉛ルツボに入れ、ボックス炉の中に置き、窒素ガス保護性ガスを入れて 3 / min で 1000 まで昇温し、4時間保温した後、室温まで自然冷却し、炭化処理を完了した。このステップにおいて、アスファルトは無酸素雰囲気の高温度で炭化するとともに、亜酸化ケイ素粒子表面の酸素リッチなシェル層と一部反応して炭化ケイ素シェル層を生成した。熱処理後の材料を散乱、ふるい分け、消磁処理した。

10

【0092】

上記の機器設備を用いて測定した実施例 1 - 1 のシリコン基粒子の比表面積は 4 . 0 m<sup>2</sup> / g であり、タップ密度は 1 . 0 g / cm<sup>3</sup> であり、炭素含有量は 4 . 8 wt . % であった。X線回折パターンの結果から、S h e r r e r 方程式を代入することで、実施例 1 - 1 で得られた材料中の S i ( 1 1 1 ) 結晶面に対応する晶粒のサイズは 4 . 2 nm であると計算できた。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。走査電子顕微鏡によってサンプル断面を観察すると、相対的に粗いコア粒子の外面には約 55 nm 厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約 60 nm 厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

20

【0093】

上記コアシェル構造を有するシリコン基粒子 9 部、人造黒鉛 43 . 5 部、天然黒鉛 43 . 5 部、導電性添加剤 S u p e r P 1 部、多層カーボンナノチューブ 0 . 5 部、バインダーカルボキシメチルセルロースナトリウム C M C 1 部、変性ポリアクリレート 1 . 5 部を取り、水性システムの下でホモジネートし、塗布し、乾燥し、転圧し、シリカリチウム粒子を含む負極極片を得た。

【0094】

上記の半電池評価測定方法を用いて、実施例 1 - 1 で得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は 453 . 6 m A h / g であり、初回の充放電クーロン効率は 88 . 2 % であった。

30

【0095】

上記の全電池評価測定方法を用いて、実施例 1 - 1 で得られた負極極片の膨張率は 26 . 3 % であり、単位重量エネルギー密度は 382 . 5 W h / k g であり、200 回の充放電サイクル後の容量維持率は 91 . 3 % であった。

【0096】

実施例 1 - 2

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( D 5 0 = 3 . 0 μ m , S P A N = 2 . 0 ) を取り、濃度 20 wt . % の過酸化水素水溶液に置き、30 に加熱し、2時間保持して表面処理を行い、酸素リッチなシェル層を有する亜酸化ケイ素粒子を得た。

【0097】

実施例 1 - 1 と同様の方法で後続処理を行った。

40

【0098】

実施例 1 - 2 のシリコン基粒子の比表面積は 4 . 0 m<sup>2</sup> / g であり、タップ密度は 0 . 9 g / cm<sup>3</sup> であり、炭素含有量は 4 . 7 wt . % であった。得られた材料中の S i ( 1 1 1 ) 結晶面に対応する晶粒のサイズは 4 . 2 nm であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外面には約 55 nm 厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約 60 nm 厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

【0099】

得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は 455 . 2 m A h / g であり、

50

初回の充放電クーロン効率は88.5%であった。得られた全電池の負極極片膨張率は26.4%であり、単位重量エネルギー密度は385.5Wh/kgであり、200回の充放電サイクル後の容量維持率は91%であった。

【0100】

実施例1-3

亜酸化ケイ素粒子粉末(D50 = 7.5 μm, SPAN = 2.0)を取り、濃度約20wt.%の過酸化水素水溶液に置き、30℃に加熱し、2時間攪拌浸漬して表面処理を行い、酸素リッチなシェル層を有する亜酸化ケイ素粒子を得た。

【0101】

実施例1-1と同様の方法で後続処理を行ったが、違うのは、使用する炭素前駆体が5WT.%のコールタールピッチであった。

10

【0102】

実施例1-3のシリコン基粒子の比表面積は1.6m<sup>2</sup>/gであり、タップ密度は1.3g/cm<sup>3</sup>であり、炭素含有量は3.5wt.%であった。得られた材料中のSi(111)結晶面に対応する晶粒のサイズは4.2nmであった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外表面には約45nm厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約50nm厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

【0103】

得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は463.6mAh/gであり、初回の充放電クーロン効率は89.8%であった。得られた全電池の負極極片膨張率は27.3%であり、単位重量エネルギー密度は398.5Wh/kgであり、200回の充放電サイクル後の容量維持率は91%であった。

20

【0104】

実施例1-4

亜酸化ケイ素粒子粉末(D50 = 7.5 μm, SPAN = 1.5)を取り、濃度約20wt.%の過酸化水素水溶液に置き、30℃に加熱し、2時間攪拌浸漬して表面処理を行い、酸素リッチなシェル層を有するシリコン基粒子を得た。

【0105】

実施例1-3と同様の方法で後続処理を行った。

30

【0106】

実施例1-4のシリコン基粒子の比表面積は1.4m<sup>2</sup>/gであり、タップ密度は1.3g/cm<sup>3</sup>であり、炭素含有量は3.5wt.%であった。得られた材料中のSi(111)結晶面に対応する晶粒のサイズは4.2nmであった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外表面には約55nm厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約50nm厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

【0107】

得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は467.6mAh/gであり、初回の充放電クーロン効率は90.3%であった。得られた全電池の負極極片膨張率は26.6%であり、単位重量エネルギー密度は400.4Wh/kgであり、200回の充放電サイクル後の容量維持率は93.8%であった。

40

【0108】

実施例1-5

亜酸化ケイ素粒子粉末(D50 = 7.5 μm, SPAN = 1.0)を取り、濃度約20wt.%の過酸化水素水溶液に置き、30℃に加熱し、2時間攪拌浸漬して表面処理を行い、酸素リッチなシェル層を有する亜酸化ケイ素粒子を得た。

【0109】

実施例1-3と同様の方法で後続処理を行った。

【0110】

50

実施例 1 - 5 のシリコン基粒子の比表面積は  $1.3 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、タップ密度は  $1.2 \text{ g} / \text{cm}^3$  であり、炭素含有量は  $3.5 \text{ wt.} \%$  であった。得られた材料中の  $\text{Si} (111)$  結晶面に対応する晶粒のサイズは  $4.1 \text{ nm}$  であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外表面には約  $65 \text{ nm}$  厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約  $50 \text{ nm}$  厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

【0111】

得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は  $472.6 \text{ mAh} / \text{g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は  $91 \%$  であった。得られた全電池の負極極片膨張率は  $2.6 \%$  であり、単位重量エネルギー密度は  $402.3 \text{ Wh} / \text{kg}$  であり、 $200$  回の充放電サイクル後の容量維持率は  $95.4 \%$  であった。

10

【0112】

実施例 1 - 6

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( $\text{D50} = 3.0 \mu\text{m}$ ,  $\text{SPAN} = 1.5$ ) を取り、濃度約  $20 \text{ wt.} \%$  の硝酸溶液に置き、 $30$  に加熱し、 $2$  時間攪拌浸漬して表面処理を行い、酸素リッチなシェル層を有する亜酸化ケイ素粒子を得た。

【0113】

実施例 1 - 1 と同様の方法で後続処理を行った。

【0114】

実施例 1 - 6 のシリコン基粒子の比表面積は  $3.5 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、タップ密度は  $0.9 \text{ g} / \text{cm}^3$  であり、炭素含有量は  $4.8 \text{ wt.} \%$  であった。得られた材料中の  $\text{Si} (111)$  結晶面に対応する晶粒のサイズは  $3.9 \text{ nm}$  であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外表面には約  $70 \text{ nm}$  厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約  $60 \text{ nm}$  厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

20

【0115】

得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は  $458.7 \text{ mAh} / \text{g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は  $89.3 \%$  であった。得られた全電池の負極極片膨張率は  $25.7 \%$  であり、単位重量エネルギー密度は  $391.9 \text{ Wh} / \text{kg}$  であり、 $200$  回の充放電サイクル後の容量維持率は  $91.2 \%$  であった。

30

【0116】

実施例 1 - 7

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( $\text{D50} = 3.0 \mu\text{m}$ ,  $\text{SPAN} = 1.0$ ) を取り、濃度約  $20 \text{ wt.} \%$  の硝酸溶液に置き、 $30$  に加熱し、 $2$  時間攪拌浸漬して表面処理を行い、酸素リッチなシェル層を有する亜酸化ケイ素粒子を得た。

【0117】

実施例 1 - 1 と同様の方法で後続処理を行った。

【0118】

実施例 1 - 7 のシリコン基粒子の比表面積は  $3.0 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、タップ密度は  $0.9 \text{ g} / \text{cm}^3$  であり、炭素含有量は  $4.9 \text{ wt.} \%$  であった。得られた材料中の  $\text{Si} (111)$  結晶面に対応する晶粒のサイズは  $4.1 \text{ nm}$  であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外表面には約  $80 \text{ nm}$  厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約  $60 \text{ nm}$  厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

40

【0119】

得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は  $460.3 \text{ mAh} / \text{g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は  $90 \%$  であった。得られた全電池の負極極片膨張率は  $25 \%$  であり、単位重量エネルギー密度は  $394.7 \text{ Wh} / \text{kg}$  であり、 $200$  回の充放電サイクル後の容量維持率は  $92.4 \%$  であった。

【0120】

50

## 実施例 1 - 8

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( $D50 = 10.0 \mu\text{m}$ ,  $SPAN = 1.5$ ) を取り、濃度約 20 wt. % の硝酸溶液に置き、30 に加熱し、2 時間攪拌浸漬して表面処理を行い、酸素リッチなシェル層を有する亜酸化ケイ素粒子を得た。

## 【0121】

実施例 1 - 1 と同様の方法で後続処理を行ったが、違うのは、4 WT. % の石油アスファルトを使用することであった。

## 【0122】

実施例 1 - 8 のシリコン基粒子の比表面積は  $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、タップ密度は  $1.3 \text{ g} / \text{cm}^3$  であり、炭素含有量は 3.0 wt. % であった。得られた材料中の Si (111) 結晶面に対応する晶粒のサイズは  $4.1 \text{ nm}$  であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外表面には約  $45 \text{ nm}$  厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約  $45 \text{ nm}$  厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

10

## 【0123】

得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は  $470.2 \text{ mAh} / \text{g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は 90.8 % であった。得られた全電池の負極極片膨張率は 27.1 % であり、単位重量エネルギー密度は  $402.1 \text{ Wh} / \text{kg}$  であり、200 回の充放電サイクル後の容量維持率は 95.4 % であった。

## 【0124】

20

## 実施例 1 - 9

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( $D50 = 5.0 \mu\text{m}$ ,  $SPAN = 1.0$ ) を取り、濃度約 20 wt. % の硝酸溶液に置き、30 に加熱し、2 時間攪拌浸漬して表面処理を行い、酸素リッチなシェル層を有する亜酸化ケイ素粒子を得た。

## 【0125】

実施例 1 - 1 と同様の方法で後続処理を行ったが、違うのは、6 WT. % の石油アスファルトを使用することであった。

## 【0126】

実施例 1 - 9 のシリコン基粒子の比表面積は  $2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、タップ密度は  $1.1 \text{ g} / \text{cm}^3$  であり、炭素含有量は 4.0 wt. % であった。得られた材料中の Si (111) 結晶面に対応する晶粒のサイズは  $4.0 \text{ nm}$  であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外表面には約  $75 \text{ nm}$  厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約  $55 \text{ nm}$  厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

30

## 【0127】

得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は  $468.3 \text{ mAh} / \text{g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は 90.6 % であった。得られた全電池の負極極片膨張率は 25.5 % であり、単位重量エネルギー密度は  $397.5 \text{ Wh} / \text{kg}$  であり、200 回の充放電サイクル後の容量維持率は 94 % であった。

## 【0128】

40

## 実施例 1 - 10

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( $D50 = 5.0 \mu\text{m}$ ,  $SPAN = 1.0$ ) を取り、濃度約 20 wt. % の硝酸溶液に置き、30 に加熱し、2 時間攪拌浸漬して表面処理を行い、酸素リッチなシェル層を有する亜酸化ケイ素粒子を得た。

## 【0129】

実施例 1 - 9 と同様の方法で後続処理を行ったが、違うのは、熱処理の温度が  $800$  であり、保温時間が 6 時間であった。

## 【0130】

実施例 1 - 10 のシリコン基粒子の比表面積は  $2.1 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、タップ密度は  $1.1 \text{ g} / \text{cm}^3$  であり、炭素含有量は 4.0 wt. % であった。得られた材料中の Si (

50

111) 結晶面に対応する晶粒のサイズは3.0 nmであった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外には約45 nm厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約55 nm厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

【0131】

得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は462.2 mAh/gであり、初回の充放電クーロン効率は90.1%であった。得られた全電池の負極極片膨張率は26.7%であり、単位重量エネルギー密度は395.5 Wh/kgであり、200回の充放電サイクル後の容量維持率は94.9%であった。

【0132】

実施例1-11

亜酸化ケイ素粒子粉末(D50 = 5.0 μm, SPAN = 1.5)を取り、濃度約20 wt.%の過酸化水素水溶液に置き、30 に加熱し、2時間攪拌浸漬して表面処理を行い、酸素リッチなシェル層を有する亜酸化ケイ素粒子を得た。

【0133】

実施例1-9と同様の方法で後続処理を行ったが、違うのは、熱処理の温度が1200 であり、保温時間が3時間であった。

【0134】

実施例1-11のシリコン基粒子の比表面積は2.0 m<sup>2</sup>/gであり、タップ密度は1.1 g/cm<sup>3</sup>であり、炭素含有量は4.2 wt.%であった。得られた材料中のSi(111)結晶面に対応する晶粒のサイズは6.0 nmであった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外には約100 nm厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約55 nm厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

【0135】

得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は511.3 mAh/gであり、初回の充放電クーロン効率は90.7%であった。得られた全電池の負極極片膨張率は24.7%であり、単位重量エネルギー密度は381.6 Wh/kgであり、200回の充放電サイクル後の容量維持率は92.6%であった。

【0136】

実施例1-12

亜酸化ケイ素粒子粉末(D50 = 5.0 μm, SPAN = 1.0)を取り、流量200 sccmの乾燥空气中に置き、600 に加熱して60分間保持し、表面処理を行い、酸素リッチなシェル層を有する亜酸化ケイ素粒子を得た。

【0137】

実施例1-9と同様の方法で後続処理を行った。

【0138】

実施例1-12のシリコン基粒子の比表面積は2.0 m<sup>2</sup>/gであり、タップ密度は1.2 g/cm<sup>3</sup>であり、炭素含有量は4.2 wt.%であった。得られた材料中のSi(111)結晶面に対応する晶粒のサイズは4.1 nmであった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外には約5 nm厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約55 nm厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

【0139】

得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は461.2 mAh/gであり、初回の充放電クーロン効率は90.4%であった。得られた全電池の負極極片膨張率は27.7%であり、単位重量エネルギー密度は394.7 Wh/kgであり、200回の充放電サイクル後の容量維持率は90.8%であった。

【0140】

実施例1-13

10

20

30

40

50

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( $D50 = 5.0 \mu\text{m}$ ,  $SPAN = 1.0$ ) を取り、流量  $100 \text{ sccm}$  の乾燥空気と  $100 \text{ sccm}$  の酸素中に置き、 $500$  に加熱して  $60$  分間保持し、表面処理を行い、酸素リッチなシェル層を有する亜酸化ケイ素粒子を得た。

【0141】

実施例 1 - 9 と同様の方法で後続処理を行った。

【0142】

実施例 1 - 13 のシリコン基粒子の比表面積は  $2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、タップ密度は  $1.1 \text{ g} / \text{cm}^3$  であり、炭素含有量は  $4.1 \text{ wt.} \%$  であった。得られた材料中の  $\text{Si}(111)$  結晶面に対応する晶粒のサイズは  $4.1 \text{ nm}$  であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外面には約  $5 \text{ nm}$  厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約  $55 \text{ nm}$  厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

10

【0143】

得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は  $460.3 \text{ mAh} / \text{g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は  $90 \%$  であった。得られた全電池の負極極片膨張率は  $27.5 \%$  であり、単位重量エネルギー密度は  $393.1 \text{ Wh} / \text{kg}$  であり、 $200$  回の充放電サイクル後の容量維持率は  $90.4 \%$  であった。

【0144】

実施例 1 - 14

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( $D50 = 5.0 \mu\text{m}$ ,  $SPAN = 1.0$ ) を取り、流量  $200 \text{ sccm}$  の酸素中に置き、 $400$  に加熱して  $60$  分間保持し、表面処理を行い、酸素リッチなシェル層を有する亜酸化ケイ素粒子を得た。

20

【0145】

実施例 1 - 9 と同様の方法で後続処理を行った。

【0146】

実施例 1 - 14 のシリコン基粒子の比表面積は  $2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、タップ密度は  $1.2 \text{ g} / \text{cm}^3$  であり、炭素含有量は  $4.1 \text{ wt.} \%$  であった。得られた材料中の  $\text{Si}(111)$  結晶面に対応する晶粒のサイズは  $4.1 \text{ nm}$  であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外面には約  $5 \text{ nm}$  厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約  $55 \text{ nm}$  厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

30

【0147】

得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は  $459.7 \text{ mAh} / \text{g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は  $90.3 \%$  であった。得られた全電池の負極極片膨張率は  $27.6 \%$  であり、単位重量エネルギー密度は  $395.8 \text{ Wh} / \text{kg}$  であり、 $200$  回の充放電サイクル後の容量維持率は  $90.9 \%$  であった。

【0148】

実施例 1 - 15

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( $D50 = 5.0 \mu\text{m}$ ,  $SPAN = 1.0$ ) を取り、濃度約  $20 \text{ wt.} \%$  の硝酸溶液に置き、 $30$  に加熱し、 $2$  時間攪拌浸漬して表面処理を行い、酸素リッチなシェル層を有する亜酸化ケイ素粒子を得た。

40

【0149】

上記表面処理された亜酸化ケイ素粒子粉末を黒鉛ルツボに入れ、ボックス炉に置き、アセチレンガスを入れて  $3 / \text{min}$  で  $1000$  まで昇温し、 $4$  時間保温し、その後室温まで自然冷却し、炭化処理を完了した。熱処理後の材料を散乱、ふるい分け、消磁処理を行った。

【0150】

実施例 1 - 15 のシリコン基粒子の比表面積は  $2.1 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、タップ密度は  $1.2 \text{ g} / \text{cm}^3$  であり、炭素含有量は  $5.5 \text{ wt.} \%$  であった。得られた材料中の  $\text{Si}(111)$  結晶面に対応する晶粒のサイズは  $4.1 \text{ nm}$  であった。ラマン散乱スペクトルは

50

材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外表面には約10 nm厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約75 nm厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

【0151】

得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は463.4 mAh/gであり、初回の充放電クーロン効率は90.4%であった。得られた全電池の負極極片膨張率は26.7%であり、単位重量エネルギー密度は392.7 Wh/kgであり、200回の充放電サイクル後の容量維持率は91.2%であった。

【0152】

対比例1-1

メジアン径D50が5.0 μmであり、SPAN=1.0の亜酸化ケイ素粒子粉末500 gを回転炉中に置き、1000 まで昇温し、メタンを充填し、メタン流量は1 L/分であり、恒温で60分間保持した後、メタンの充填を停止し、室温までに下げ、産物を得て、消磁処理、ふるい分けを行ってシリカ粒子複合負極材料を得た。

【0153】

対比例1-1のシリコン基粒子の比表面積は2.2 m<sup>2</sup>/gであり、タップ密度は1.2 g/cm<sup>3</sup>であり、炭素含有量は4.1 wt.%であった。得られた材料中のSi(111)結晶面に対応する晶粒のサイズは4.2 nmであった。相対的に粗いコア粒子の外表面には炭化ケイ素シェルが存在せず、65 nmの炭素膜層を有することが観察された。

【0154】

得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は459.8 mAh/gであり、初回の充放電クーロン効率は89.2%であった。得られた全電池の負極極片膨張率は29.4%であり、単位重量エネルギー密度は393.0 Wh/kgであり、200回の充放電サイクル後の容量維持率は85.6%であった。

【0155】

対比例1-2

メジアン径D50が5.0 μmであり、SPAN=1.0、化学式SiO<sub>x</sub>(0.6 X 1.1)のシリコン酸化物粒子粉末500 gを回転炉中に置き、300 まで昇温し、酸素を充填し、酸素流量は200 mL/分であり、恒温で20分間保持した後、酸素の充填を停止し、室温まで下げた。

【0156】

上記で得られた産物を回転炉中に置き、1100 まで昇温し、メタンを充填し、メタン流量は1 L/分であり、恒温で60分間保持した後、メタンの充填を停止し、室温まで下げた。消磁、ふるい分け処理を行って、シリコン基粒子負極材料を得た。

【0157】

対比例1-2のシリコン基粒子の比表面積は2.2 m<sup>2</sup>/gであり、タップ密度は1.1 g/cm<sup>3</sup>であり、炭素含有量は4.2 wt.%であった。得られた材料中のSi(111)結晶面に対応する晶粒のサイズは4.5 nmであった。相対的に粗いコア粒子の外表面には炭化ケイ素シェル層は約3 nmであり、65 nmの炭素膜層を有することが観察された。

【0158】

得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は462.5 mAh/gであり、初回の充放電クーロン効率は88.3%であった。得られた全電池の負極極片膨張率は29.8%であり、単位重量エネルギー密度は391.4 Wh/kgであり、200回の充放電サイクル後の容量維持率は88.4%であった。

【0159】

対比例1-3

亜酸化ケイ素原料をジョークラッシャーで処理し、気流粉碎機で粉碎、ふるい分けを行い、メジアン径が5 μmであり、SPANが1.0である亜酸化ケイ素粒子粉末を得た。亜酸化ケイ素粒子粉末を取り、20 wt.%の過酸化水素水に置き、温度は30 であり

10

20

30

40

50

、2時間攪拌浸漬し、表面処理を行った。

【0160】

上記表面処理された亜酸化ケイ素粒子粉末2kgを取り、石油アスファルト120gと共にVCミキサーに入れて、攪拌部材の最大直径における線速度8m/sの速度で30min混合し、2種類の原料を均一に混合した。実施例1-1と同様の方法で後続処理を行ったが、違うのは、昇温の終点温度が700であった。

【0161】

対比例1-3のシリコン基粒子の比表面積は $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ であり、タップ密度は $1.1\text{ g}/\text{cm}^3$ であり、炭素含有量は $4.1\text{ wt.}\%$ であった。粒子が相対的に粗いコア粒子の外には約60nm厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。炭化温度が低い  
10ため、炭素は亜酸化ケイ素粒子表面の酸素リッチなシェル層と反応できず、炭化ケイ素シェル層の存在は観察されなかった。

【0162】

得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は $457.3\text{ mAh}/\text{g}$ であり、初回の充放電クーロン効率は $88.5\%$ であった。得られた負極極片膨張率は $30.1\%$ であり、単位重量エネルギー密度は $390.6\text{ Wh}/\text{kg}$ であり、200回の充放電サイクル後の容量維持率は $90.1\%$ であった。

【0163】

対比例1-4

亜酸化ケイ素粒子粉末( $D50 = 5.0\text{ }\mu\text{m}$ ,  $SPAN = 1.0$ )を取り、相対湿度約80%の湿った空气中に置き、1000まで加熱して60分間保持し、表面処理を行った。  
20

【0164】

実施例1-9と同様の方法で後続処理を行った。

【0165】

対比例1-4のシリコン基粒子の比表面積は $2.1\text{ m}^2/\text{g}$ であり、タップ密度は $1.1\text{ g}/\text{cm}^3$ であり、炭素含有量は $4.0\text{ wt.}\%$ であった。得られた材料中のSi(111)結晶面に対応する晶粒のサイズは $4.1\text{ nm}$ であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外には約500nm厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約60nm厚さの炭素層で被覆  
30されていることが観察された。

【0166】

得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は $443.2\text{ mAh}/\text{g}$ であり、初回の充放電クーロン効率は $85.2\%$ であった。得られた負極極片膨張率は $29.5\%$ であり、単位重量エネルギー密度は $367.8\text{ Wh}/\text{kg}$ であり、200回の充放電サイクル後の容量維持率は $88.4\%$ であった。

【0167】

実施例2-1

亜酸化ケイ素粒子粉末( $D50 = 5\text{ }\mu\text{m}$ ,  $SPAN = 1.3$ )を取り、相対湿度約100%の空气中(25)に置き、600まで加熱して60分間保持し、表面処理を行い、酸素リッチなシェル層を有する亜酸化ケイ素粒子を得た。  
40

【0168】

上記表面処理された亜酸化ケイ素粒子粉末2kgを取り、石油アスファルト粉末120gと共にVCミキサーに入れて、攪拌部材の最大直径における線速度8m/sの速度で30min混合し、2種類の原料を均一に混合した。

【0169】

上記混合物を黒鉛ルツボに入れ、ボックス炉に置き、窒素ガス保護性ガスを入れて、3/minで1000まで昇温し、4時間保温し、その後室温まで自然冷却し、熱処理を完了した。このステップでは、アスファルトは無酸素雰囲気の高温度処理下で炭化して導電性炭素層を得るとともに、亜酸化ケイ素粒子表面の酸素リッチなシェル層と一部反応し  
50

て炭化ケイ素シェル層を生成した。上記炭化物を歯切り盤ミルで粉碎処理し、線速度は  $5 \text{ m/s}$  程度で、熱処理後に得られた複合材料をきめ細かい粉末に砕け散った。

【0170】

相対湿度が30%未満の乾燥室で、上記のステップで得られた粉末100g、金属リチウムリボン9g、ピフェニル2gを密封可能なガラス容器に、メチルブチルエーテル200gと大きな攪拌磁性子を入れた。このとき、容器内をアルゴンガスに充填して密封し、容器を磁気攪拌器に置いて攪拌し、回転数を  $200 \text{ r/min}$  に設定した。70 で恒温反応5時間後、容器内のメチルブチルエーテルを蒸発または濾過除去した後、乾燥し、その後、得られた粉末をチューブ炉に置き、アルゴン雰囲気下で熱処理し、  $10 \text{ /min}$  の昇温速度で750 まで昇温した後、3時間保持し、自然冷却後、リチウム挿入処理された酸素含有ケイ素基化合物粉末を得ることができた。最後にふるい分けと消磁処理を経て、最終的に負極材料に使用できる製品を得た。

10

【0171】

上記の機器設備を用いて測定した実施例2-1のシリコン基粒子粒径  $D_{50}$  は  $6.2 \mu\text{m}$  であり、 $SPAN = 1.40$ 、比表面積は  $3.1 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、炭素含有量は  $3.6 \text{ wt. \%}$  であった。X線回折パターンの結果から、Scherrer方程式に代入することで、実施例2-1で得られた材料中の  $\text{Si}(111)$  結晶面に対応する晶粒のサイズは  $5.0 \text{ nm}$  であると計算できた。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。走査電子顕微鏡によってサンプル断面を観察すると、粒子が相対的に粗いコア粒子の外面に約  $50 \text{ nm}$  厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約  $30 \text{ nm}$  厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

20

【0172】

上記の耐水性テスト方法を用いて、実施例2-1で得られたシリコン基粒子が浸水5日後にガス発生を開始することが検出された。

【0173】

上記の極片製造方法を用いて、シリコン基粒子負極極片を得た。

【0174】

上記の半電池評価テスト方法を用いて、実施例2-1で得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は  $428.1 \text{ mAh/g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は  $93.6 \%$  であった。

30

【0175】

上記の全電池評価テスト方法を用いて、実施例2-1で得られた全電池の負極極片膨張率は  $27.4 \%$  であり、単位重量エネルギー密度は  $414.2 \text{ Wh/kg}$  であり、200回の充放電サイクル後の容量維持率は  $92.3 \%$  であった。

【0176】

実施例2-2

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( $D_{50} = 5 \mu\text{m}$ ,  $SPAN = 1.3$ ) を取り、  $20 \text{ wt. \%}$  濃度の過酸化水素水に置き、温度は  $50$  で、4時間攪拌を維持し、その後室温まで冷却し、濾過、乾燥した。

【0177】

実施例2-1と同様の方法で後続処理を行った。

40

【0178】

実施例2-2のシリコン基粒子の粒径  $D_{50}$  は  $6.3 \mu\text{m}$  であり、 $SPAN = 1.40$ 、比表面積は  $3.1 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、炭素含有量は  $3.6 \text{ wt. \%}$  であった。得られた材料中の  $\text{Si}(111)$  結晶面に対応する晶粒のサイズは  $5.0 \text{ nm}$  であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外層には約  $60 \text{ nm}$  厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約  $30 \text{ nm}$  厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

【0179】

得られたシリコン基粒子は、浸水6日後にガス発生を開始した。得られた負極半電池の

50

初回の可逆リチウム脱離比容量は  $425.9 \text{ mAh/g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は  $93.6\%$  であった。得られた全電池の負極極片膨張率は  $28.4\%$  であり、単位重量エネルギー密度は  $413.2 \text{ Wh/kg}$  であり、 $200$  回の充放電サイクル後の容量維持率は  $89.2\%$  であった。

【0180】

実施例 2 - 3

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( $D50 = 5.0 \mu\text{m}$ ,  $SPAN = 1.3$ ) を取り、 $20 \text{ wt.}\%$  濃度の硝酸に置き、温度は  $60$  で、 $4$  時間攪拌を維持し、その後室温まで冷却し、濾過、乾燥した。

【0181】

実施例 2 - 1 と同様の方法で後続処理を行った。

【0182】

実施例 2 - 3 のシリコン基粒子粒径  $D50$  は  $6.3 \mu\text{m}$  であり、 $SPAN = 1.4$ 、比表面積は  $3.1 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、炭素含有量は  $3.6 \text{ wt.}\%$  であった。得られた材料中の  $\text{Si}(111)$  結晶面に対応する晶粒のサイズは  $5.0 \text{ nm}$  であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外表面には約  $70 \text{ nm}$  厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約  $30 \text{ nm}$  厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

【0183】

得られたシリコン基粒子は、浸水 7 日後にガス発生を開始した。得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は  $425.1 \text{ mAh/g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は  $93.8\%$  であった。得られた全電池の負極極片膨張率は  $28.2\%$  であり、単位重量エネルギー密度は  $413.5 \text{ Wh/kg}$  であり、 $200$  回の充放電サイクル後の容量維持率は  $89.5\%$  であった。

【0184】

実施例 2 - 4

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( $D50 = 5 \mu\text{m}$ ,  $SPAN = 1.3$ ) を取り、水に置き、温度は  $80$  で、 $4$  時間攪拌浸漬し、その後室温まで冷却し、濾過、乾燥した。

【0185】

実施例 2 - 1 と同様の方法で後続処理を行った。

【0186】

実施例 2 - 4 のシリコン基粒子粒径  $D50$  は  $6.3 \mu\text{m}$  であり、 $SPAN = 1.40$ 、比表面積は  $3.1 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、炭素含有量は  $3.6 \text{ wt.}\%$  であった。得られた材料中の  $\text{Si}(111)$  結晶面に対応する晶粒のサイズは  $5.0 \text{ nm}$  であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外表面には約  $40 \text{ nm}$  厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約  $30 \text{ nm}$  厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

【0187】

得られたシリコン基粒子は、浸水 5 日後にガス発生を開始した。得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は  $425.4 \text{ mAh/g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は  $93.7\%$  であった。得られた全電池の負極極片膨張率は  $27.9\%$  であり、単位重量エネルギー密度は  $413.2 \text{ Wh/kg}$  であり、 $200$  回の充放電サイクル後の容量維持率は  $92.1\%$  であった。

【0188】

実施例 2 - 5

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( $D50 = 5.0 \mu\text{m}$ ,  $SPAN = 1.3$ ) を取り、流量  $200 \text{ sccm}$  の乾燥空気中 (含水量約  $500 \text{ ppm}$ ) に置き、表面処理を行い、温度を  $600$  に制御し、 $60$  分間保持した。

【0189】

実施例 2 - 1 と同様の方法で後続処理を行った。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 9 0 】

実施例 2 - 5 のシリコン基粒子粒径  $D_{50}$  は  $6.1 \mu\text{m}$  で、 $SPAN = 1.40$ 、比表面積は  $3.1 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、炭素含有量は  $3.6 \text{ wt. \%}$  であった。得られた材料中の  $\text{Si}(111)$  結晶面に対応する晶粒のサイズは  $5.0 \text{ nm}$  であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外面には約  $5 \text{ nm}$  厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約  $30 \text{ nm}$  厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

## 【 0 1 9 1 】

得られたシリコン基粒子は、浸水 4 日後にガス発生を開始した。得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は  $426.7 \text{ mAh/g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は  $93.5\%$  であった。得られた全電池の負極極片膨張率は  $28.7\%$  であり、単位重量エネルギー密度は  $413.2 \text{ Wh/kg}$  であり、200 回の充放電サイクル後の容量維持率は  $89.3\%$  であった。

10

## 【 0 1 9 2 】

## 実施例 2 - 6

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( $D_{50} = 5.0 \mu\text{m}$ ,  $SPAN = 1.3$ ) を取り、500 の乾燥空気、酸素混合気中に置き、空気流量  $100 \text{ sccm}$ 、酸素流量  $100 \text{ sccm}$  で、60 分間保持し、表面処理を行った。

## 【 0 1 9 3 】

実施例 2 - 1 と同様の方法で後続処理を行った。

20

## 【 0 1 9 4 】

実施例 2 - 6 のシリコン基粒子粒径  $D_{50}$  は  $6.1 \mu\text{m}$  で、 $SPAN = 1.40$ 、比表面積は  $3.1 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、炭素含有量は  $3.6 \text{ wt. \%}$  であった。得られた材料中の  $\text{Si}(111)$  結晶面に対応する晶粒のサイズは  $5.0 \text{ nm}$  であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外面には約  $5 \text{ nm}$  厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約  $30 \text{ nm}$  厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

## 【 0 1 9 5 】

得られたシリコン基粒子は、浸水 4 日後にガス発生を開始した。得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は  $425.8 \text{ mAh/g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は  $93.6\%$  であった。得られた全電池の負極極片膨張率は  $28.6\%$  であり、単位重量エネルギー密度は  $413 \text{ Wh/kg}$  であり、200 回の充放電サイクル後の容量維持率は  $89.2\%$  であった。

30

## 【 0 1 9 6 】

## 実施例 2 - 7

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( $D_{50} = 5 \mu\text{m}$ ,  $SPAN = 1.3$ ) を取り、流量  $200 \text{ sccm}$  の酸素の中に置いて表面処理を行い、温度を  $400$  に制御し、60 分間保持した。

## 【 0 1 9 7 】

実施例 2 - 1 と同様の方法で後続処理を行った。

## 【 0 1 9 8 】

実施例 2 - 7 のシリコン基粒子粒径  $D_{50}$  は  $6.1 \mu\text{m}$  で、 $SPAN = 1.40$ 、比表面積は  $3.1 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、炭素含有量は  $3.6 \text{ wt. \%}$  であった。得られた材料中の  $\text{Si}(111)$  結晶面に対応する晶粒のサイズは  $5 \text{ nm}$  であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外面には約  $5 \text{ nm}$  厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約  $30 \text{ nm}$  厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

40

## 【 0 1 9 9 】

得られたシリコン基粒子は、浸水 4 日後にガス発生を開始した。得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は  $426.2 \text{ mAh/g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は  $93.5\%$  であった。得られた全電池の負極極片膨張率は  $28.5\%$  であり、単位重

50

量エネルギー密度は  $413.2 \text{ Wh/kg}$  であり、200回の充放電サイクル後の容量維持率は  $88.9\%$  であった。

【0200】

実施例2-8

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( $D50 = 5 \mu\text{m}$ ,  $SPAN = 1.8$ ) を取り、相対湿度  $100\%$  の湿った空気中 ( $25^\circ\text{C}$ ) に置き、表面処理を行い、温度は  $600^\circ\text{C}$  であり、時間は60分であった。

【0201】

実施例2-1と同様の方法で後続処理を行った。

【0202】

実施例2-8のシリコン基粒子粒径  $D50$  は  $6 \mu\text{m}$  で、 $SPAN = 1.90$ 、比表面積は  $3.1 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、炭素含有量は  $3.8 \text{ wt.}\%$  であった。得られた材料中の  $\text{Si}(111)$  結晶面に対応する晶粒のサイズは  $5.0 \text{ nm}$  であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外面には約  $30 \text{ nm}$  厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約  $30 \text{ nm}$  厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

【0203】

得られたシリコン基粒子は、浸水5日後にガス発生を開始した。得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は  $426.5 \text{ mAh/g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は  $93.8\%$  であった。得られた全電池の負極極片膨張率は  $27.6\%$  であり、単位重量エネルギー密度は  $414 \text{ Wh/kg}$  であり、200回の充放電サイクル後の容量維持率は  $90\%$  であった。

【0204】

実施例2-9

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( $D50 = 5 \mu\text{m}$ ,  $SPAN = 1$ ) を取り、相対湿度  $100\%$  の湿った空気 ( $25^\circ\text{C}$ ) 中に置き、表面処理を行い、温度は  $600^\circ\text{C}$  であり、時間は60分であった。

【0205】

実施例2-1と同様の被覆方法および熱処理を用いて、炭化ケイ素層および導電性炭素層を有する亜酸化ケイ素粒子粉末を得た。

【0206】

次に、固相リチウム挿入法を用いてリチウム金属リチウム挿入処理を行い、具体的には、上記粒子  $500 \text{ g}$  を取って水素化リチウム粉末  $40 \text{ g}$  と混合し、混合粉末をチューブ炉に置き、アルゴン雰囲気下で熱処理を行い、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度で  $650^\circ\text{C}$  まで昇温して6時間保持し、自然冷却後に材料をチューブ炉から取り出し、最後にふるい分けと消磁処理を経て、最終的に負極材料に使用できる製品を得た。

【0207】

実施例2-9のシリコン基粒子粒径  $D50$  は  $6.3 \mu\text{m}$  で、 $SPAN = 1.20$ 、比表面積は  $2.3 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、炭素含有量は  $3.5 \text{ wt.}\%$  であった。得られた材料中の  $\text{Si}(111)$  結晶面に対応する晶粒のサイズは  $5 \text{ nm}$  であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外面には約  $30 \text{ nm}$  厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約  $50 \text{ nm}$  厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

【0208】

得られたシリコン基粒子は、浸水9日後にガス発生を開始した。得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は  $429.6 \text{ mAh/g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は  $93.8\%$  であった。得られた全電池の負極極片膨張率は  $27.3\%$  であり、単位重量エネルギー密度は  $415.3 \text{ Wh/kg}$  であり、200回の充放電サイクル後の容量維持率は  $92.7\%$  であった。

【0209】

10

20

30

40

50

## 実施例 2 - 1 0

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( $D50 = 5 \mu\text{m}$ ,  $SPAN = 1$ ) を取り、相対湿度 100% の湿った空気 (25 ) 中に置き、表面処理を行い、温度は 600 で、時間は 60 分であった。

## 【0210】

実施例 2 - 1 と同様の被覆方法および熱処理を用いたが、違うのは、炭化温度が 900 で 6 時間保温し、炭化ケイ素層および導電性炭素層を有する亜酸化ケイ素粒子粉末を得たことであった。

## 【0211】

実施例 2 - 9 と同様の固相リチウム挿入法を用いてリチウム金属リチウム挿入処理を行った。

10

## 【0212】

実施例 2 - 1 0 のシリコン基粒子粒径  $D50$  は  $6.3 \mu\text{m}$  で、 $SPAN = 1.20$ 、比表面積は  $2.3 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、炭素含有量は  $3.5 \text{ wt. \%}$  であった。得られた材料中の  $\text{Si}(111)$  結晶面に対応する晶粒のサイズは  $5 \text{ nm}$  であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外面には約  $20 \text{ nm}$  厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約  $50 \text{ nm}$  厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

## 【0213】

得られたシリコン基粒子は、浸水 6 日後にガス発生を開始した。得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は  $430.4 \text{ mAh/g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は  $93.6\%$  であった。得られた全電池の負極極片膨張率は  $27.9\%$  であり、単位重量エネルギー密度は  $414.8 \text{ Wh/kg}$  であり、200 回の充放電サイクル後の容量維持率は  $90.9\%$  であった。

20

## 【0214】

## 実施例 2 - 1 1

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( $D50 = 5 \mu\text{m}$ ,  $SPAN = 1$ ) を取り、相対湿度 100% の湿った空気 (25 ) 中に置き、表面処理を行い、温度は 600 で、時間は 60 分であった。

## 【0215】

実施例 2 - 1 と同様の被覆方法および熱処理を用いたが、違うのは、炭化温度が 850 で 6 時間保温することであった。

30

## 【0216】

実施例 2 - 9 と同様の固相リチウム挿入法を用いてリチウム金属リチウム挿入処理を行った。

## 【0217】

実施例 2 - 1 1 のシリコン基粒子粒径  $D50$  は  $6.3 \mu\text{m}$  で、 $SPAN = 1.20$ 、比表面積は  $2.3 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、炭素含有量は  $3.5 \text{ wt. \%}$  であった。得られた材料中の  $\text{Si}(111)$  結晶面に対応する晶粒のサイズは  $5 \text{ nm}$  であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外面には約  $15 \text{ nm}$  厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約  $50 \text{ nm}$  厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

40

## 【0218】

得られたシリコン基粒子は、浸水 5 日後にガス発生を開始した。得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は  $432.3 \text{ mAh/g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は  $93.4\%$  であった。得られた全電池の負極極片膨張率は  $28\%$  であり、単位重量エネルギー密度は  $415.2 \text{ Wh/kg}$  であり、200 回の充放電サイクル後の容量維持率は  $90.5\%$  であった。

## 【0219】

## 実施例 2 - 1 2

50

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( $D50 = 5 \mu\text{m}$ ,  $SPAN = 1$ ) を取り、相対湿度 100% の湿った空気 (25 ) に置き、表面処理を行い、温度は 600 で、時間は 60 分であった。

【0220】

実施例 2 - 1 と同様の被覆方法および熱処理を用いたが、違うのは、炭化温度が 1100 で 2 時間保温し、炭化ケイ素層および導電性炭素層を有する亜酸化ケイ素粒子粉末を得たことであった。

【0221】

実施例 2 - 9 と同様の固相リチウム挿入法を用いてリチウム金属リチウム挿入処理を行った。

【0222】

実施例 2 - 12 のシリコン基粒子粒径  $D50$  は  $6.3 \mu\text{m}$  で、 $SPAN = 1.20$ 、比表面積は  $2.3 \text{m}^2 / \text{g}$  であり、炭素含有量は  $3.5 \text{wt.}\%$  であった。得られた材料中の  $\text{Si}(111)$  結晶面に対応する晶粒のサイズは  $5 \text{nm}$  であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外表面には約  $50 \text{nm}$  厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約  $50 \text{nm}$  厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

【0223】

得られたシリコン基粒子は、浸水 9 日後にガス発生を開始した。得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は  $427.4 \text{mAh} / \text{g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は  $93.8\%$  であった。実施例 2 - 12 で得られた負極極片膨張率は  $27.1\%$  であり、単位重量エネルギー密度は  $414.3 \text{Wh} / \text{kg}$  であり、200 回の充放電サイクル後の容量維持率は  $88.5\%$  であった。

【0224】

実施例 2 - 13

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( $D50 = 5 \mu\text{m}$ ,  $SPAN = 1$ ) を取り、相対湿度 100% の湿った空気 (25 ) 中に置き、表面処理を行い、温度は 600 に近似し、時間は 60 分に近似した。

【0225】

実施例 2 - 1 と同様の被覆方法および熱処理を用いたが、違うのは、炭化温度が 1100 で 6 時間保温することであった。

【0226】

実施例 2 - 9 と同様の固相リチウム挿入法を用いてリチウム金属リチウム挿入処理を行った。

【0227】

実施例 2 - 13 のシリコン基粒子粒径  $D50$  は  $6.3 \mu\text{m}$  で、 $SPAN = 1.20$ 、比表面積は  $2.3 \text{m}^2 / \text{g}$  であり、炭素含有量は  $3.5 \text{wt.}\%$  であった。得られた材料中の  $\text{Si}(111)$  結晶面に対応する晶粒のサイズは  $6.0 \text{nm}$  であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外表面には約  $110 \text{nm}$  厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約  $35 \text{nm}$  厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

【0228】

得られたシリコン基粒子は、浸水 10 日後にガス発生を開始した。得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は  $424.4 \text{mAh} / \text{g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は  $93.7\%$  であった。得られた全電池の負極極片膨張率は  $27.0\%$  であり、単位重量エネルギー密度は  $413 \text{Wh} / \text{kg}$  であり、200 回の充放電サイクル後の容量維持率は  $89.3\%$  であった。

【0229】

実施例 2 - 14

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( $D50 = 5 \mu\text{m}$ ,  $SPAN = 1$ ) を取り、相対湿度 100% の

10

20

30

40

50

湿った空气中 ( 25 ) に置き、表面処理を行い、温度は 600 に近似し、時間は 60 分に近似した。

【 0 2 3 0 】

上記表面処理された亜酸化ケイ素粒子粉末を取り、CVD法によりを用いて、回転炉中に置き、メタンガスを入れて、メタン流量は 1 L / 分であり、設定温度は 1000 であり、2時間保温し、熱処理を完了した。このステップにおいて、メタンは無酸素雰囲気の高温度処理下で堆積炭化するとともに、亜酸化ケイ素粒子表面の酸素リッチなシェル層と一部反応して炭化ケイ素シェル層を生成した。上記炭化物を歯切り盤ミルで粉碎処理し、きめ細かい粉末に砕け散った。

【 0 2 3 1 】

実施例 2 - 9 と同様の固相リチウム挿入法を用いてリチウム金属リチウム挿入処理を行った。

【 0 2 3 2 】

実施例 2 - 14 のシリコン基粒子粒径 D50 は 5.6  $\mu\text{m}$  で、SPAN = 1.30、比表面積は 5.0  $\text{m}^2 / \text{g}$  であり、炭素含有量は 3.5 wt. % であった。得られた材料中の Si ( 1 1 1 ) 結晶面に対応する晶粒のサイズは 5 nm であった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外面には約 10 nm 厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約 50 nm 厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

【 0 2 3 3 】

得られたシリコン基粒子は、浸水 5 日後にガス発生を開始した。得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は 424.5 mAh / g であり、初回の充放電クーロン効率は 93.8 % であった。得られた全電池の負極極片膨張率は 28.1 % であり、単位重量エネルギー密度は 413.2 Wh / kg であり、200 回の充放電サイクル後の容量維持率は 88.6 % であった。

【 0 2 3 4 】

対比例 2 - 1

表面処理されていない亜酸化ケイ素粒子粉末 ( D50 = 5  $\mu\text{m}$  , SPAN = 1.30 ) を取り、回転炉中に置き、1000 まで昇温し、メタンを充填し、メタン流量は 1 L / 分であり、60分間恒温で保持した後、メタンの充填を停止し、室温までに下げ、産物を得、消磁、ふるい分けを行って導電性炭素層を有するシリコン基粒子を得た。

【 0 2 3 5 】

シリコン基粒子粒径 D50 は 5.6  $\mu\text{m}$  で、SPAN = 1.50、比表面積は 5.0  $\text{m}^2 / \text{g}$  であり、炭素含有量は 3.5 wt. % であった。対比例 2 - 1 で得られた材料中の Si ( 1 1 1 ) 結晶面に対応する晶粒のサイズは 4 nm であった。相対的に粗いコア粒子の外面には炭化ケイ素シェルが存在せず、最外層は 40 nm 厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

【 0 2 3 6 】

対比例 2 - 1 の亜酸化ケイ素粒子に対してリチウム挿入処理を行っていないため、耐水性測定を行う必要はない。

【 0 2 3 7 】

得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は 465 mAh / g であり、初回の充放電クーロン効率は 88.4 % であった。得られた全電池の負極極片膨張率は 31.4 % であり、単位重量エネルギー密度は 412 Wh / kg であり、200 回の充放電サイクル後の容量維持率は 84.1 % であった。

【 0 2 3 8 】

対比例 2 - 2

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( D50 = 5  $\mu\text{m}$  , SPAN = 1 ) を取り、表面処理されていない。実施例 2 - 1 と同様の被覆方法および熱処理を用いて、導電性炭素層のみを有する亜酸化ケイ素粒子粉末を得た。

10

20

30

40

50

## 【 0 2 3 9 】

実施例 2 - 1 と同様の方法を用いて亜酸化ケイ素粒子粉末に液相リチウム挿入処理を行った。最後にふるい分けと消磁処理を経て、最終的に負極材料に使用できる製品を得た。

## 【 0 2 4 0 】

対比例 2 - 2 のシリコン基粒子粒径 D 5 0 は 6 . 1  $\mu\text{m}$  で、SPAN = 1 . 4、比表面積は 3  $\text{m}^2 / \text{g}$  であり、炭素含有量は 3 . 8 wt . % であった。X 線回折パターンの結果、材料のシリコン晶粒のサイズは 5 nm であった。相対的に粗いコア粒子の外表面には炭化ケイ素シェルが存在せず、炭素層の厚さは約 4 0 nm であることが観察された。

## 【 0 2 4 1 】

得られたシリコン基粒子は、浸水 3 日後にガス発生を開始した。得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は 4 2 4 . 3  $\text{mAh} / \text{g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は 9 3 . 2 % であった。得られた全電池の負極極片膨張率は 2 9 . 6 % であり、単位重量エネルギー密度は 4 1 1 . 5  $\text{Wh} / \text{kg}$  であり、2 0 0 回の充放電サイクル後の容量維持率は 8 7 . 3 % であった。

10

## 【 0 2 4 2 】

対比例 2 - 3

亜酸化ケイ素粒子粉末 ( D 5 0 = 5  $\mu\text{m}$  , SPAN = 1 . 3 ) を取り、相対湿度 1 0 0 % の湿った空気 ( 2 5 ) 中に置き、温度は 1 1 5 0 で、3 0 分間保持し、その後室温まで冷却した。

## 【 0 2 4 3 】

実施例 2 - 1 と同様の方法で後続処理を行ったが、違うのは、対比例 2 - 3 では亜酸化ケイ素粒子に対する石油アスファルトの量が 1 0 WT . % であった。

20

## 【 0 2 4 4 】

対比例 2 - 3 のシリコン基粒子粒径 D 5 0 は 6 . 3  $\mu\text{m}$  で、SPAN = 1 . 4、比表面積は 2 . 5  $\text{m}^2 / \text{g}$  であり、炭素含有量は 3 . 8 wt . % であった。得られた材料中の Si ( 1 1 1 ) 結晶面に対応する晶粒のサイズは 5 nm であり、Si - O ピークは各実施例に対して増強現象があることも分かった。ラマン散乱スペクトルは材料中に炭化ケイ素が存在することを示した。相対的に粗いコア粒子の外表面には約 3 0 0 nm 厚さの緻密な炭化ケイ素シェルで被覆され、最外層には約 4 0 nm 厚さの炭素層で被覆されていることが観察された。

30

## 【 0 2 4 5 】

得られたシリコン基粒子は、浸水 1 2 日後にガス発生を開始した。得られた負極半電池の初回の可逆リチウム脱離比容量は 4 0 3 . 4  $\text{mAh} / \text{g}$  であり、初回の充放電クーロン効率は 9 3 . 1 % であった。得られた全電池の負極極片膨張率は 2 9 . 6 % であり、単位重量エネルギー密度は 4 0 2 . 6  $\text{Wh} / \text{kg}$  であり、2 0 0 回の充放電サイクル後の容量維持率は 8 3 . 3 % であった。

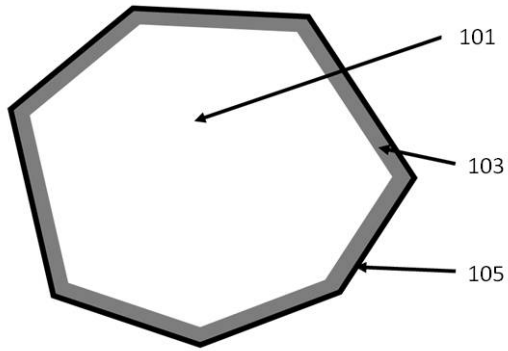
## 【 0 2 4 6 】

上記の実施例は、本明細書に記載された例を明確に説明するためだけであって、実施形態を限定するものではないことは明らかである。当業者にとっては、上記の説明に基づいて、他の異なる形式の変化や変動も可能である。ここでは、あらゆる実施形態を全部説明する必要もなく、説明し尽くせない。これによってもたらされる明白な変化または変動は、依然として本発明の保護範囲内にある。

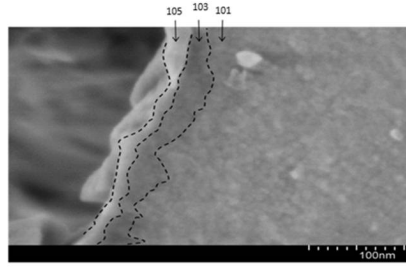
40

【図面】

【図 1】

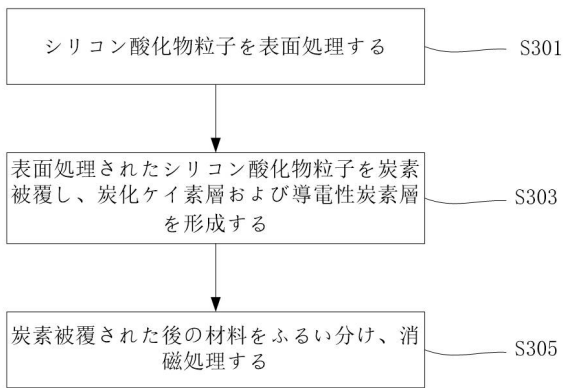


【図 2】

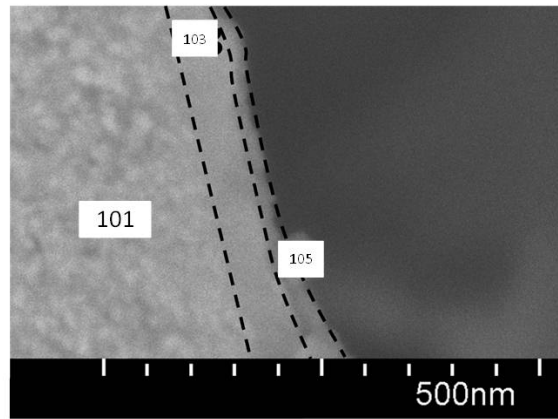


10

【図 3】



【図 4】



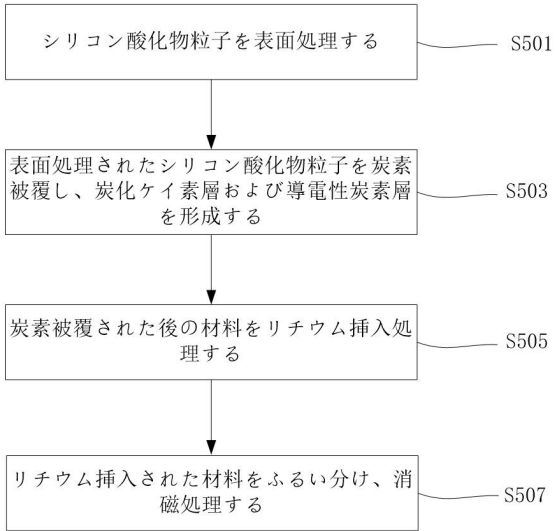
20

30

40

50

【図5】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (33)優先権主張国・地域又は機関

中国(CN)

博賽利斯(合肥)有限公司

中華人民共和国 2 3 1 5 8 2 安徽省合肥市廬江県高新区環湖南路 8 8 号

(74)代理人 100121728

弁理士 井関 勝守

(74)代理人 100165803

弁理士 金子 修平

(72)発明者 リ デウーア

中華人民共和国 2 1 0 0 0 6 江蘇省 南京市 雨花台区 風展路 3 0 ビルディング 3 1 0 1 ,  
1 0 2 , 1 0 3 , 1 0 4 室

(72)発明者 チァン フウーパオ

中華人民共和国 2 1 0 0 0 6 江蘇省 南京市 雨花台区 風展路 3 0 ビルディング 3 1 0 1 ,  
1 0 2 , 1 0 3 , 1 0 4 室

(72)発明者 ルウオ シウー

中華人民共和国 2 1 0 0 0 6 江蘇省 南京市 雨花台区 風展路 3 0 ビルディング 3 1 0 1 ,  
1 0 2 , 1 0 3 , 1 0 4 室

(72)発明者 チァー ダアオソオン

中華人民共和国 2 1 0 0 0 6 江蘇省 南京市 雨花台区 風展路 3 0 ビルディング 3 1 0 1 ,  
1 0 2 , 1 0 3 , 1 0 4 室

(72)発明者 ワン ツェン

中華人民共和国 2 1 0 0 0 6 江蘇省 南京市 雨花台区 風展路 3 0 ビルディング 3 1 0 1 ,  
1 0 2 , 1 0 3 , 1 0 4 室

審査官 玉井 一輝

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 5 / 1 4 5 5 2 2 ( W O , A 1 )

特開 2 0 1 3 - 0 6 9 6 7 4 ( J P , A )

中国特許出願公開第 1 1 2 0 1 8 3 3 4 ( C N , A )

特開 2 0 1 5 - 0 7 6 3 9 6 ( J P , A )

国際公開第 2 0 0 8 / 1 0 2 7 1 2 ( W O , A 1 )

特開 2 0 1 1 - 2 2 2 1 5 1 ( J P , A )

特開 2 0 1 7 - 1 6 8 4 0 6 ( J P , A )

特開 2 0 1 2 - 1 7 8 2 6 9 ( J P , A )

中国特許出願公開第 1 0 8 5 9 8 4 0 4 ( C N , A )

中国特許出願公開第 1 1 1 1 8 0 6 9 3 ( C N , A )

特開 2 0 1 4 - 2 2 0 2 1 6 ( J P , A )

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 1 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 1 9 3

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2