

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6089261号
(P6089261)

(45) 発行日 平成29年3月8日(2017.3.8)

(24) 登録日 平成29年2月17日(2017.2.17)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z

請求項の数 4 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2013-552727 (P2013-552727)	(73) 特許権者	513198814
(86) (22) 出願日	平成24年2月7日(2012.2.7)		シラ ナノテクノロジーズ インク
(65) 公表番号	特表2014-514683 (P2014-514683A)		アメリカ合衆国 30318 ジョージア
(43) 公表日	平成26年6月19日(2014.6.19)		アトランタ 541 10th ストリート
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/024113		エヌダブリュー #195
(87) 国際公開番号	W02012/109218	(73) 特許権者	505477235
(87) 国際公開日	平成24年8月16日(2012.8.16)		ジョージア テック リサーチ コーポレイション
審査請求日	平成26年10月22日(2014.10.22)		アメリカ合衆国 ジョージア 30332
(31) 優先権主張番号	61/440, 104		-0415, アトランタ, エヌ. ダブリュー., テンス ストリート 505
(32) 優先日	平成23年2月7日(2011.2.7)	(74) 代理人	100118913
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 上田 邦生
(31) 優先権主張番号	13/366, 594	(74) 代理人	100112737
(32) 優先日	平成24年2月6日(2012.2.6)		弁理士 藤田 考晴
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池負極の安定化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と；

シリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、チタン(Ti)、アルミニウム(Al)又はマグネシウム(Mg)の少なくとも1つを含んでなる活性粒子を含んでなる負極と；

前記負極及び前記正極をイオンの結合する電解質と；

前記負極及び前記正極を電気的に分離するセパレータと；

前記負極に取り込まれた少なくとも1つのフッ化水素酸中和剤と、
を含んでなり、

前記フッ化水素酸中和剤が、前記負極中の前記活性粒子のそれぞれの上にコートされたポリマーの一部であり、

前記フッ化水素酸中和剤が、フッ化水素酸結合性金属誘導体塩、CaまたはCuを含むフッ化水素酸結合性金属誘導体酸化物、又は非共有電子対を有するルイス塩基であるLiイオン電池。

【請求項2】

前記フッ化水素酸中和剤が、前記フッ化水素酸結合性金属誘導体塩である請求項1に記載のLiイオン電池。

【請求項3】

前記フッ化水素酸中和剤が、CaまたはCuを含む前記フッ化水素酸結合性金属誘導体

酸化物である請求項 1 に記載の L i イオン電池。

【請求項 4】

前記フッ化水素酸中和剤が、非共有電子対を有する前記ルイス塩基である請求項 1 に記載の L i イオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本特許出願は、2012年2月6日出願の「L i イオン電池負極の安定化」と題する米国仮出願第 13 / 366 , 594 号、及び2011年2月7日出願の「シリコン負極含有 L i イオン電池の安定化」と題する米国仮出願第 61 / 440 , 104 号の優先権を主張するものであり、これらの号は本明細書において参照により明示的に援用される。

10

【背景技術】

【0002】

(技術分野)

本発明は、一般的にエネルギー貯蔵装置、さらに具体的にはリチウムイオン電池技術に関する。

【0003】

(背景技術)

リチウムイオン (L i イオン) 電池は、一部はその比較的高いエネルギー密度、軽量、及び長寿命の可能性のため、家庭用電化製品において広く使用されている。実際、L i イオン電池は多くの応用分野において、本質的にニッケル - カドミウム及びニッケル水素電池に取って代わってきた。商業的には益々普及しているにもかかわらず、L i イオン電池のさらなる開発が、特に低及びゼロ排気ハイブリッド電気自動車又は完全電気自動車、家庭用電化製品、エネルギー効率のよい貨物船及び機関車、航空宇宙、並びに送配電における潜在的応用のために必要とされている。かかる高出力用途には、既存の L i イオン電池において使用されるものよりも比容量の高い電極が必要となる。

20

【0004】

現在、炭素系材料 (例えば、グラファイト) が、L i イオン電池における主要な負極材料として用いられている。炭素 (C) は、グラファイトの形態において、グラム当たり約 372 ミリアンペア時 (m A h / g) の最大又は理論比容量を有するが、フォーメーションサイクリングの間に有意な容量低下を受ける。特に、最初の充電サイクルの間に、グラファイトは高レベルの不可逆性を経験するが、そのことは、有意な量のリチウムイオンがグラファイト負極内にインターカレートするが、電池の放電により負極外へデインターカレートしないことを意味している。このため、炭素系材料の容量は限られたものになる。

30

【0005】

こうした欠点を克服するべく、様々な高容量の材料が研究されてきた。例えばシリコン系材料は、従来のグラファイトからなるものより一桁大きい比容量を示すことから、負極候補として大いに注目されてきた。シリコン (S i) は、全ての金属のうちで最も高い理論比容量を有しており、約 4200 m A h / g で横ばいになる。残念なことに、シリコンはそれ自体に重大な妨げとなるものがある。

40

【0006】

S i 系負極材料の第一の欠陥は、電池の充電サイクルの間の、リチウムイオン合金化又は脱合金化の結果としてそれぞれ生じる体積膨張又は収縮である。ある場合には、シリコン系負極は、約 400 % までの体積の増加及びそれに続く減少を示し得る。負極材料が経験するこれらの高レベルの歪は、不可逆的な機械的損傷を負極に引き起こし得る。このことは最終的に、負極と下にある集電体との間の接触の喪失につながり得る。

【0007】

このように、負極材料でなされた進歩にもかかわらず、L i イオン電池は、その応用に多少の制限が残されたままである。それ故、L i イオン電池に使用するための改善された

50

負極が依然として必要とされている。とりわけ、安定な負極性能を達成することは、多くの高容量材料にとって課題となってきた。これらの改善された負極、及び最終的には改善されたLiイオン電池は、上記で考察されたいわゆる高出力用途などの、新規な応用をもたらすことも可能である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本明細書に開示された実施態様は、改善されたLiイオン電池成分、それらから製造される改善されたLiイオン電池、及びLiイオン電池を作成及び使用方法を提供することにより、上記に示した必要性に対処する。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

いくつかの実施態様においては、正極と、活性粒子を含んでなる負極と、負極及び正極をイオニックに結合する電解質と、負極及び正極を電気的に分離するセパレータと、及び負極又はセパレータに取り込まれた少なくとも1つのフッ化水素酸中和剤とを含んでなる、Liイオン電池が提供される。活性粒子は、例えば、シリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、チタン(Ti)、アルミニウム(Al)、又はマグネシウム(Mg)の少なくとも1つを含んでなってもよい。フッ化水素酸中和剤は、例えば、フッ化水素酸結合性金属誘導体塩もしくは酸化物、又は非共有電子対を有するルイス塩基であってもよい。フッ化水素酸中和剤は、別のデザインでは、(i)負極がそれから形成される活性粉末中に配置されるか、(ii)活性粒子上にコートされたポリマーの一部か、(iii)セパレータ中に組込まれるかもしくはセパレータ上に形成されるが、又は(iv)負極中の活性粒子と混合されたバインダー中に配置されるか、或いはそれらの組合せであってもよい。

20

【0010】

別の実施態様においては、正極と、活性粒子を含んでなる負極と、負極及び正極をイオニックに結合する電解質と、及び、負極及び正極を電気的に分離するセパレータとを含んでなるLiイオン電池であって、ここで、該電解質がイミド塩と、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF₆)、テトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF₄)、及び過塩素酸リチウム(LiClO₄)からなる群より選択される少なくとも1つの塩との混合物から形成されてもよい、該Liイオン電池が提供される。イミド塩は、例えば、電解質の少なくとも50重量%を占めていてもよい。あるデザインではイミド塩は、電解質の約75重量%ないし約90重量%の範囲のパーセンテージを占めていてもよい。イミド塩は、以下にさらに詳細に論じられる通り、1つ以上の特定のクラスのリチウム化合物であってもよい。

30

【0011】

なお別の実施態様においては、Liイオン電池負極は、リチウムイオンの挿入及び脱離のために備えられている。Liイオン負極は、活物質コアと、該活物質コアを少なくとも部分的に包み込む保護コーティングとを含んでなってもよく、ここで、保護コーティングは、フッ化水素酸の浸透に対し抵抗性である材料を含んでなる。活物質コアは、例えば、シリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、チタン(Ti)、アルミニウム(Al)、又はマグネシウム(Mg)の少なくとも1つを含んでなってもよい。保護コーティングは、ポリマー、金属酸化物、金属フッ化物、炭素、又はそれらの組合せを含んでなる、Liイオン浸透性及び電解質溶媒非浸透性の材料であってもよい。あるデザインでは、保護コーティングは、リチオ化の間の伸張及び脱リチオ化の間の収縮が可能な、可撓性の材料であってもよい。別のデザインにおいては、保護コーティングは、活物質コアを取り囲む、機械的に安定でかつ可塑的に変形可能なシェルを形成してもよい。この場合、Liイオン電池負極は、保護コーティングシェルと活物質コアとの間に配置された、炭素系の層をさらに含んでなってもよい。加えて、活物質コアが脱リチオ化状態にあるとき、リチオ化の間の活物質コアにおける体積変化に適応させるための少なくと

40

50

も1つの孔が、保護コーティングシェルと活物質コアとの間に配置されていてもよい。保護コーティングシェルと活物質コアとの間に配置された該少なくとも1つの孔は、これもまた保護コーティングシェルと活物質コアとの間に配置された炭素系介在物質によって分離された多数の孔を含んでなっているもよい。Liイオン電池負極はまた、保護コーティングシェル上に配置された、付加的なポリマー又は炭素の導電層をさらに含んでなっているもよい。保護コーティングシェルは、固体-電解質界面層を形成するための、機械的に安定な表面を提供してもよい。かかるLiイオン電池負極を含んでなるLiイオン電池もまた提供されてよい。

【0012】

添付の図面は、本発明の実施態様の説明を補助するために提示されるものであり、単に実施態様を例示するために提供されるにすぎず、それらを限定するものではない。

10

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1A】電解質組成物の例及びその、アルミニウム正極の腐食に対する異なる効果を示す図である。

【図1B】電解質組成物の例及びその、アルミニウム正極の腐食に対する効果を示す図である。

【図1C】電解質組成物の例及びその、アルミニウム正極の腐食に対する効果を示す図である。

【図1D】電解質組成物の例及びその、アルミニウム正極の腐食に対する効果を示す図である。

20

【図1E】電解質組成物の例及びその、アルミニウム正極の腐食に対する効果を示す図である。

【図2】1つ以上の実施態様による保護負極コーティング配置の一例を示す図である。

【図3A】1つの実施態様による炭素保護コーティングの一例について、走査電子顕微鏡(SEM)画像を示す図である。

【図3B】1つの実施態様による炭素保護コーティングの一例について、透過型電子顕微鏡(TEM)画像を示す図である。

【図4】1つ以上の実施態様によるシェル保護負極コーティングアレンジメントの一例について、リチオ化及び脱リチオ化を示す図である。

30

【図5A】様々な実施態様による複合保護負極コーティング構造の異なる例を示す図である。

【図5B】様々な実施態様による複合保護負極コーティング構造の異なる例を示す図である。

【図5C】様々な実施態様による複合保護負極コーティング構造の異なる例を示す図である。

【図5D】様々な実施態様による複合保護負極コーティング構造の異なる例を示す図である。

【図5E】様々な実施態様による複合保護負極コーティング構造の異なる例を示す図である。

40

【図5F】様々な実施態様による複合保護負極コーティング構造の異なる例を示す図である。

【図6A】図5Dの複合保護負極コーティング構造の例について、リチオ化及び脱リチオ化の効果を示す図である。

【図6B】図5Eの複合保護負極コーティング構造の例について、リチオ化及び脱リチオ化の効果を示す図である。

【図6C】図5Fの複合保護負極コーティング構造の例について、リチオ化及び脱リチオ化の効果を示す図である。

【図7】1つ以上の実施態様による、図5A-5Fの複合保護負極コーティング構造例の形成を図示するフロー図である。

50

【図8】1つ以上の実施態様による、機械的に安定なシェル保護負極コーティングの形成法の一例を示すプロセスフロー図である。

【図9】上記の装置、方法、及び他の技術、又はそれらの組合せが、種々の実施態様によって適用されてもよい、Liイオン電池の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の態様は、本発明の具体的な実施態様を対象とする以下の記載及び関連図面において開示される。用語「本発明の実施態様」は、本発明の全ての実施態様が、論じられた特性、利点、プロセス、又は操作様式を包含することを要求するものではなく、また代替の実施態様が本発明の要旨から逸脱することなく考案されてもよい。加えて、本発明の周知の要素は、詳細に記載されていなくてもよく、或いは省略されて、他のより関係の深い詳細を不明瞭にしないようにしてもよい。

10

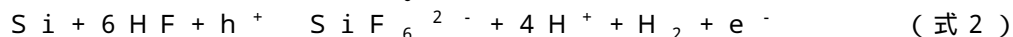
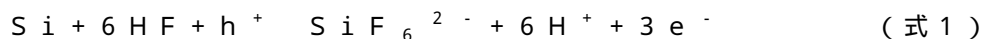
【0015】

上記の背景において論じたように、Liイオン電池において安定な負極性能を達成することは、多くの高容量負極材料にとり、課題となってきた。このことは、その全てが理解されているのではない多様な理由から真実である。本発明者らは、例えば、電池電解質中にある、又はLiイオン電池(セル)サイクリングの間に*in-situ*で生成される、フッ化水素酸(HF)の存在が、主要なシリコン負極劣化メカニズムの一つに寄与することを発見した。シリコンが、通常その天然の酸化物(SiO_2)を除去するのみで、その下にあるシリコンをインタクトなまま残すフッ化水素酸とは、事実上何ら化学的に反応しないものとして一般的に理解されているにもかかわらず、である。例えばマイクロエレクトロニクス産業においては、濃フッ化水素酸は、下にあるシリコンを損傷することなく環境条件下で酸化物をエッチングするべく、意図的に使用されている。

20

【0016】

それにもかかわらず、本発明者らはフッ化水素酸が、対応する負極のバイアス/電流条件下での電気化学的操作の間に、シリコンをエッチングすることを発見した。シリコン表面の溶解のための全体的な腐食反応は、以下の式：



[式中、 h^+ は、正孔カチオンを表わし、かつ e^- は、電子注入を表わす]に従って進行し得る。結果として生じる活物質(この場合はシリコン)の喪失と、その表面積の増大(孔形成及び表面の粗面化に起因する)とが、負極容量を低下させることが示された。

30

【0017】

残念なことに、従来のLiイオン電池は、通常の操作の間常にフッ化水素酸を生成する。フッ化水素酸は、例えば電池電解質中で、非解離もしくは解離型で存在してもよく、又は HF_2^- もしくは H_2F_3^- などの錯イオンを形成してもよく、これらの全てが上記の溶解反応に関与でき得る。多くの電池デザインにおいて、Liイオン電池に使用される電解質は、Li系の塩と、有機溶媒、中でもエチレンカーボネート($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$)、ジメチルカーボネート($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$)、及びエチルメチルカーボネート($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$)などの組合せとからなる。イオン性の塩としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF₆)が、その高い導電性及び輸率の故に一般的である。テトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF₄)もまた一般的である。しかしながらこれらの化合物は、残留水分への暴露により、又は電気化学的サイクリングの間に、容易にフッ化水素酸を産生し得る。産生されたフッ化水素酸が、正極材料表面を化学的に攻撃し得ることは既に示唆されてきたが、それは全ての酸化物と同様にフッ化水素酸と化学的に反応することが公知のリチウム酸化物もしくはリン酸化物(例えば、LiCoO₂又は、一般性は低いLiMn₂O₄、LiFePO₄、もしくはLiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂)から一般的に構成されており、フッ化水素酸が負極材料にも同様に問題があり得ることは従来知られていなかった。

40

【0018】

50

それ故、より高容量の材料から形成される負極の安定性を、それに対するフッ化水素酸エッチングの有害作用を低減又は防止することによって改善するための装置、方法、及び他の技術が、本明細書において提供される。以下の記載において、例示のみを目的としたシリコン負極材料に関連して、いくつかの実施態様が記載される。開示された技術が、上記に論じられたシリコンのみならず、フッ化水素酸による電気化学的エッチングに感受性であるか、又はリチウムの挿入又は脱離の間に有意な体積変化（例えば、約5%を超える）を経験する、他の負極材料も含めた多様な高容量負極材料にも応用してよいことが理解されよう。かかる材料の例は：(i) 重く（及び「極めて重く」）ドーピングされたシリコン；(ii) 第IV族元素；(iii) 金属との二元シリコン合金（又は混合物）；(iv) 金属との三元シリコン合金（又は混合物）；及び(v) リチウムとの合金を形成する他の金属及び金属合金、を包含する。

10

【0019】

重く及び極めて重くドーピングされたシリコンは、高含量の第III族元素、例えばホウ素(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、もしくはタリウム(Tl)か、又は高含量の第V族元素、例えば窒素(N)、リン(P)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)、もしくはビスマス(Bi)を用いてドーピングされたシリコンを包含する。「重くドーピングされた」及び「極めて重くドーピングされた」により、ドーピング原子の含量が、典型的には3,000パーツパーミリオン(ppm)ないし700,000ppmの範囲内、又は全組成物の約0.3%ないし70%であることが理解されよう。

【0020】

高容量負極材料を形成するべく使用される第IV族元素は、Ge、Sn、Pb、及びそれらの合金、混合物、又は、一般式 $Si_a - Ge_b - Sn_c - Pb_d - C_e - D_f$ [式中、a、b、c、d、e、及びfは、ゼロ又は非ゼロでよく、かつここで、Dは周期表第III族又は第V族から選択されるドーパントである]の複合物を包含してもよい。

20

【0021】

金属との二元シリコン合金（又は混合物）としては、シリコン含量は、約20%ないし99.7%の範囲内であってもよい。合金（又は混合物）などの例は、限定するものではないが：Mg-Si、Ca-Si、Sc-Si、Ti-Si、V-Si、Cr-Si、Mn-Si、Fe-Si、Co-Si、Ni-Si、Cu-Si、Zn-Si、Sr-Si、Y-Si、Zr-Si、Nb-Si、Mo-Si、Tc-Si、Ru-Si、Rh-Si、Pd-Si、Ag-Si、Cd-Si、Ba-Si、Hf-Si、Ta-Si、及びW-Siを包含する。かかる二元合金は、第III族又は第V族元素によりドーピング（又は重くドーピング）されてもよい。別法として、他の第IV族元素をシリコンの代わりに使用して、金属との類似の合金又は混合物を形成してもよい。種々の第IV族元素の組合せもまた、金属とのかかる合金又は混合物を形成するために使用し得る。

30

【0022】

金属との三元シリコン合金（又は混合物）としては、シリコン含量は、約20%ないし99.7%の範囲内であってもよい。かかる三元合金は、第III族又は第V族元素によりドーピング（又は重くドーピング）されてもよい。他の第IV族元素をシリコンの代わりに使用して、金属とのかかる合金又は混合物を形成してもよい。別法として、他の第IV族元素をシリコンの代わりに使用して、金属との同様の合金又は混合物を形成してもよい。また種々の第IV族元素の組合せも、金属とのかかる合金又は混合物を形成するために使用してもよい。

40

【0023】

リチウムと合金を形成する他の金属及び金属合金の例は、限定するものではないが、Mg、Al、Ga、In、Ag、Zn、Cdその他、並びにこれらの金属、その酸化物その他から形成される種々の組合せを包含する。

【0024】

いくつかの実施態様においては、改善された負極安定性は、フッ素がないか（例えば、FフリーLi塩）又はフッ化水素酸を生成しないよう熱安定性であるか、のいずれかであ

50

る特定の電解質塩を使用することによって達成してもよい。例えば、式 $R_f^1 SO_2 X^- (Li^+) YZ_a$ で表わされるクラスのリチウム化合物は、Liイオン電池セルにおいて電解質として用いた場合、フッ化水素酸生成に対し効率的に防御することが判明している。式中、XはC又はNであり、 $a = 0$ 又は 1 であり、但しXがCであれば $a = 1$ であり、かつXがNであれば $a = 0$ であるという条件付きである。 $a = 1$ であるとき、Y及びZは、独立して、CN、 $SO_2 R_f^2$ 、 $SO_2 R$ 、 $P(O)(OR)_2$ 、 $CO_2 R$ 、 $P(O)R_2$ 、 $C(O)R_f^3$ 、 $C(O)R$ 、それらから形成されるシクロアルキル基、及びH、からなる群より選択される電子吸引基であってもよく、但しY及びZの双方がHであることはできないという条件付きである。 R_f^1 、 R_f^2 、 R_f^3 は、任意選択で1つ以上のエーテル酸素で置換えられた、1ないし4個の炭素からなるパーフルオロアルキルラジカルであってよい。Rは、任意選択で1つ以上のエーテル酸素で置換された、1ないし6個の炭素からなるアルキル基か、又は任意選択でさらに置換されたアリール基であってよい。別法として、 $a = 0$ であるとき、Yは、式 $SO_2 R_f^6$ で表わされる電子吸引基でよく、ここで、 R_f^6 は、任意選択で1つ以上のエーテル酸素で置換された、式 $(R_f^4 SO_2 N^-(Li^+) SO_2)_m R_f^5$ [式中、 $m = 0$ 又は 1 、かつ R_f^4 は、 $C_n F_{2n+1}$ であり、かつ R_f^5 は、 $C_n F_{2n+1}$ であり、ここで、 $n = 1$ ないし 4 である]によって表わされるラジカルである。

10

【0025】

かかるリチウム化合物電解質の例は、以下を包含する： $CF_3 SO_2 N^-(Li^+) SO_2 CF_3$ 、 $CF_3 CF_2 SO_2 N^-(Li^+) SO_2 CF_3$ 、 $CF_3 CF_2 SO_2 N^-(Li^+) SO_2 CF_2 CF_3$ 、 $F_3 SO_2 N^-(Li^+) SO_2 CF_2 OCF_3$ 、 $CF_3 OCF_2 SO_2 N^-(Li^+) SO_2 CF_2 OCF_3$ 、 $C_6 F_5 SO_2 N^-(Li^+) SO_2 CF_3$ 、 $C_6 F_5 SO_2 N^-(Li^+) SO_2 C_6 F_5$ 、又は $CF_3 SO_2 N^-(Li^+) SO_2 PhCF_3$ 。このタイプのリチウム化合物は、いくつかの実施態様において、 0.2 ないし 3 モル (M) の範囲内の濃度で使用されてきた。

20

【0026】

しかしながら、 $CF_3 SO_2 N^-(Li^+) SO_2 CF_3$ 及び他のイミド塩の使用に伴う課題は、それらがアルミニウム箔集電体を腐食し得ることである。アルミニウム箔集電体は、Liイオン電池の正極での使用には一般的であり、グラファイト製のものなどの他のタイプの集電体に比べて有利である。グラファイト集電体は、体積を増大し、電気的及び熱的導電性を低減し、かつさらに、Al箔集電体に比べてセル組立プロセスを複雑にする。この腐食に取り組みかつアルミニウム箔集電体の正極での使用をなお維持するため、いくつかの実施態様は、イミド塩と通常の塩（例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、又は $LiClO_4$ ）との組合せを使用する。例えば、1つ以上の上記記載の電解質化合物と混合された、低いパーセンテージ（例えば、約 $10 - 25\%$ ）の $LiPF_6$ は、アルミニウム集電体を腐食に対し安定化させると同時に、高容量負極の安定性を改善することが判明している。

30

【0027】

図1A-1Eは、電解質組成物のいくつかの例、及び、それらの、アルミニウム正極の腐食に対する全く異なる効果を例示する。各場合に、アルミニウム正極及びリチウム負極は、 70 重量%のエチレンカーボネート及び 30 重量%のプロピレンカーボネートから構成される溶媒、及び 8 重量%での電解質添加物ビニレンカーボネートとともに、特定の電解質組成物と組合せて使用された。各セルは、 80 で約 1 時間アニールした。

40

【0028】

図1Aのグラフでは、 $LiPF_6$ の完全な 1 M 溶液を含む従来の電解質組成物が使用された。図からわかるように、正極では小さい腐食電流が観察されるにすぎず、かつサイクリングを反復するにつれて腐食電流は減少する。しかしながら、この電解質組成物は、多くの高容量負極材料には、上記に論じられた通りの負極劣化をもたらす。図1Bのグラフでは、負極安定性を改善するべく、イミド塩（この場合は、 $CF_3 SO_2 N^-(Li^+) SO_2 CF_3$ ）の完全な 1 M 溶液を含む電解質組成物を使用した。しかしながら、図

50

1 AのLiPF₆溶液に比較して、実質的に大きい腐食電流が正極において観察され、かつ生じた腐食電流がサイクリングの反復につれて減少することは観察されなかった。

【0029】

図1Cのグラフでは、少量のLiPF₆を図1Bのイミド塩組成物に添加して、約90重量%のイミド塩(この場合は、CF₃SO₂N⁻(Li⁺)SO₂CF₃)と約10重量%のLiPF₆とからなる電解質組成物を得た。図からわかるように、生じた腐食電流は、純粋なイミド塩溶液よりも有意に低減され、正極ではやはり小さい腐食電流が観察されるにすぎないが、サイクリングの反復につれて腐食電流が増大することが観察された。図1Dのグラフでは、LiPF₆の濃度は約15重量%まで増大され、生じた腐食電流はさらに抑制された。図1Eのグラフでは、LiPF₆の濃度は約20重量%まで増大され、生じた腐食電流はなおさらに抑制され、サイクリングの反復につれて再度減少し始めることが観察された。本明細書において実証されたように、所与の適用に適した特定の濃度においてイミド塩と通常の塩とを注意深く混合することは、正極の腐食と負極の安定性との間に有利な折衷案を提供し得る。

10

【0030】

一般に、イミド塩は、電解質の少なくとも50重量%を占めてよく、改善された負極安定性に関し上記に言及された利益をなお提供する。さらなる実施態様においては、電解質の約75重量%ないし約90重量%の範囲内のイミド塩パーセンテージが特に有利であることが判明している。

【0031】

上記の特別な電解質混合物に加えて、又はその代替として、改善された負極安定性は、化学的又は電気化学的反応によりフッ化水素酸を中和するべく選択された特別な添加物により、負極材料自体を損なうことなく達成されてもよい。例えば、塩基性を有する化合物を用いてフッ化水素酸と結合させ、それによりセル性能に対するマイナスの効果を緩和するようにしてもよい。ルイス塩基は、Liイオンセルにおいてフッ化水素酸と結合し得る成分として使用してもよい化合物クラスの一例である。ルイス塩基は一般に、非共有電子対を供与して、例えばフッ化水素酸を含むルイス酸とともに、ルイス付加物を形成し得る任意の化合物を包含する。かかるルイス塩基は、限定するものではないが、アミン及びボランを包含する。フッ化水素酸と結合するための化合物クラスの別の例は、不溶性のフッ化物を形成する金属イオンを包含する。かかる金属イオンは、限定するものではないが、2、3、及び4価の金属イオン、例えばカルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、又はマンガン(Mn)イオンを包含してもよい。中和剤(別にフッ化水素酸除去化合物とも称される)の他の例は、負極材料の表面に付加され、F⁻イオンの捕捉を補佐するか、又は別の方法でフッ化水素酸と反応する官能基、例えば-COONa又は-COOK基、及び他のフッ化水素酸結合性金属誘導体塩又は酸化物を包含する。かかる塩及び酸化物は、1つ以上の以下の金属:Ca、Mg、Ag、Cu、Zn、Fe、Ni、及びCo、から形成し得る。塩はまた、炭酸塩、酢酸塩、アルギン酸塩、又はシュウ酸塩であってもよい。

20

30

【0032】

フッ化水素酸中和剤は、低分子の形態又はポリマーの形態を含む多様な形態で、電解質、活物質、対応するバインダー材料、1つ以上の電極、電池セパレータその他を含む多様なセル成分により、かつ化学的接着、物理的ブレンディングなどといった多様な技術を用いて、Liイオンセル中に導入されてもよい。いくつかの例を以下に記載する。

40

【0033】

ある実施態様においては、セル電解質は、上記中和剤の1つとともに直接注入されてもよい。例えば、ルイス塩基は、セル電解質中に溶解されてもよい。ポリマー物質及び低分子量物質の双方を使用してもよい。第三級アミンの利用は、それらが、電解質分解を引き起こし得る窒素に結合した水素原子を含有しないことから、いくつかの応用には有利であってもよい。かかるアミンは、脂肪族、芳香族、又は混合した構造のいずれかであってもよい。例としては、限定するものではないが、トリアルキルアミン、N-アルキル(アリ

50

ール)ピペリジン、N-アルキル(アリール)モルホリン、N,N-ジアルキルアニリン、N-アルキル-N,N-ジアリールアミン、トリアリールアミン、ピリジン及びアルキル(アリール)置換ピリジン、キノリン及びその誘導体その他を包含する。アミン成分を有するポリマーも、同様に使用し得る。例としては、限定するものではないが、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレンのアミノ誘導体、ポリビニルピリジンその他を包含する。

【0034】

別の実施態様においては、あるセル材料(例えば、電極)の表面は、少なくとも1つのフッ化水素酸中和剤基を担持するべく修飾されていてもよい。例えば、金属酸化物、リン酸塩、及びシリコンは、N,N-アルキル(アリール)プロピルトリエトキシシランとの反応により修飾され、基体の表面に化学的に結合されたアミノ基を生じ得る。水分濃度、酸性触媒の有無などといった反応条件は、単一の単層コーティング又は厚いコーティング(例えば、約2nmないし約50nmのオーダー)を得るべく変更し得る。

10

【0035】

同様に、任意の粉末基質の表面は、フッ化水素酸中和剤基を含有するポリマーの薄層で被覆されていてもよい。ポリマーを作成するためには、コーティング粒子は、コートされるべきポリマーを含有する溶媒中に分散されてもよい。分散物に無溶剤型ポリマーを添加することにより、粒子の表面上にポリマーを成膜し得る。所望のコーティング厚は、ポリマー及び粒子の濃度を変えることにより達成してもよい。上記に言及した通り、かかるポリマーの例は、限定するものではないが、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレンのアミノ誘導体、ポリビニルピリジン、キトサン、キチン、ポリエチレンジアミン、ポリアリールアミンその他を包含する。

20

【0036】

別法として、非共有電子対を有する元素(ルイス塩基)を、かかる粉末基質中に、それらの合成の間に導入し得る。例えば、炭素源ガス中に、その合成の間にホウ素又は窒素前駆体を添加することにより、ホウ素又は窒素を用いて炭素粒子をドーブし得る。

【0037】

なお別の実施態様においては、中和剤基は、バインダーへ結合されていてもよい。例えば、Liイオンセル調製において利用されるポリマーバインダーを使用して、その構造内に1つ以上の中和剤基を担持してもよい。これらの基は、適切に選ばれたポリマー(例えば、キトサン、キチン、ポリスチレンのアミノ誘導体、ポリビニルピリジン、ポリエチレンジアミン、ポリアリールアミン、ポリ(N,N-ジアルキルアミノメタクリレート)、その他を包含する)の中にもともと存在していてもよく、或いは化学修飾を介することにより人為的にバインダー分子中に導入されてもよい。例えば、ポリマー分子中に存在するエポキシ基は、多様な第二級及び第一級アミンと反応して、ポリマー分子中にアミン成分をもたらすことができる。

30

【0038】

なお別の実施態様においては、電池セパレータを、中和剤基を担持するための支持体として使用してもよい。例えば、中和剤基又は粒子が、セパレータの対応する表面に化学的に結合されるか、又はセパレータ内に吸収されてもよい。セパレータ表面又は粒子表面に化学的に結合してもよい基の例は、限定するものではないが、トリアルキルアミン、N-アルキル(アリール)ピペリジン、N-アルキル(アリール)モルホリン、N,N-ジアルキルアニリン、N-アルキル-N,N-ジアリールアミン、トリアリールアミン、ピリジン及びアルキル(アリール)置換ピリジン、キノリン及びその誘導体その他から得ることができる。アミン成分を担持するポリマーも、同様に使用し得る。それらは、ポリマー溶液の形態でセパレータ中に吸収されることが可能であるか、或いはセパレータにナノ粒子を含浸させることができる。ポリマーの例は、限定するものではないが、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレンのアミノ誘導体、ポリビニルピリジン、キトサン、キチン、ポリエチレンジアミン、ポリアリールアミン、ポリ(N,N-ジアルキルアミノメタクリレート)、その他を包含する。

40

50

【 0 0 3 9 】

材料を選択するための修飾は、中和剤をセルの特定の領域、例えば負極に限定させ、そこで別の化学が利用可能となるという点で、例えば電解質への注入よりもむしろ、いくつかの適用においては有利であってよい。例えば、ポリマー担持ルイス塩基は、セル電解質中で不溶性にすることができ、バインダーと一緒に負極組成物中にブレンドされる。この場合、フッ化水素酸結合特性は、電極に導入され、かつ電極空間に限定される。特定の領域に閉じ込めることは、他のセル成分中では望ましくない、化学化合物の利用を可能にする。例えば、アミンを負極領域に閉じ込めることで、さもなければそれによってアミンがLiイオンセルの正極上で酸化されるかもしれない、望ましくない副反応を防止することができる。

10

【 0 0 4 0 】

上記の特定の電解質及び付加的な化合物に加えて、又はその別法として、改善された負極安定性はまた、負極材料の表面に対する保護コーティング又はフィルムの適用によって達成されてもよい。保護コーティングは、精選されたポリマー、酸化物、ハロゲン化物（例えば、フッ化物又は塩化物）、オキシハロゲン化物（例えば、オキシフッ化物又はオキシ塩化物）、炭素、それらの組合せ、又は他の材料などの、負極活物質のフッ化水素酸エッチングを低減又は防止するべく特別に選択された物質から形成されるか、又は別の方法で該物質を包含してもよい。Liイオン電池の効果的な操作のため、保護コーティングはLiイオン浸透性に作られる。望ましくは、また少なくともいくつかのデザインにおいては、保護コーティングは同時に電解質溶媒による浸透に対し抵抗性に作られる（非浸透性でない場合）。

20

【 0 0 4 1 】

図2は、1つ以上の実施態様による、保護負極コーティングアレンジメントの一例を示す。この例において、負極200は、一般に、シリコン活物質204とバインダー208とを含む、電気的に相互接続した粒子のマトリックスから形成される。シリコン系負極では、バインダー208はシリコン204に結合し、安定性を提供する。そのことは、シリコン及びリチウムの電気化学的合金化（及び脱合金化）に伴う体積変化に起因する不可逆的な容量損失を最小化する、より安定な固体-電解質界面（SEI）の形成に寄与することにより、負極の性能を高め得る。シリコン系負極において使用された従来のバインダーは、典型的にはカルボキシメチルセルロース（CMC）及びポリ（ビニリデンフルオリド）（PVDF）であるが、他の材料も要望に応じて使用してもよい。他の例は、限定するものではないが、ポリアクリル酸又はアルギン酸の金属塩を包含し、これらは例えば、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Sn^{4+} 、その他の金属カチオンを包含してもよい。例示されたデザインにおいては、負極200はまた、電池の最初のサイクリングの間にシリコン204とバインダー208との間の界面の少なくとも一部をシールするべく使用される、炭素導電性添加物212も包含する。

30

【 0 0 4 2 】

負極構造200はさらに、シリコン204、バインダー208、及び導電性添加物212を少なくとも部分的に包み込む、上記記載のタイプの保護コーティング220を包含する。示された通り、保護コーティング220は、負極200の表面上に接着されていてもよく、電解質及びそれに含有された任意のフッ化水素酸に対するバリアとして作用し（Liイオンに対して浸透性のまま）、それがシリコン活物質204を劣化させるのを妨げる。上記に論じたように、保護コーティング220は、精選されたポリマー、酸化物、フッ化物、炭素、それらの組合せ、又は他の材料から形成されていてもよい。

40

【 0 0 4 3 】

図3A-3Bは、1つの実施態様による炭素保護コーティングの一例の、走査型電子顕微鏡（SEM）及び透過型電子顕微鏡（TEM）画像をそれぞれ例示する。この例では、シリコンコートされた垂直配向性カーボンナノチューブ（Vertically Aligned Carbon Nanotubes（VACNTs））を負極材料として使用し、次いでフッ化水素酸エッチングに対し防護するための保護コーティングとして用いる

50

アモルファスカーボンの層でさらにコートされる。示された通り（またX線回折研究からさらに明らかなように）、粗い、数珠状のシリコンコートされたVACNT構造は、成膜後は滑らかにされ、シリコンは結晶化する。外側の炭素コーティングは、フッ化水素酸エッチングに対し抵抗性であり、かつリチオ化及び脱リチオ化の間の、シリコンの構造完全性又は導電性を増強する。それはさらに、孔形成がなお、シリコンの多結晶質構造に起因して異方性の様式で生じることを保証する。かかる外側炭素コーティングによって与えられるフッ化水素酸エッチングに対する抵抗性は、その厚さを調整することにより、特定の環境に適合されてもよい。

【0044】

いくつかの実施態様においては、保護コーティングは可撓性に作られ、リチオ化及び脱リチオ化の間に負極活物質とともに膨張及び収縮できるようにする。例えば、保護コーティングは、それ自体に対しスライドすることが可能なポリマー鎖から製されてもよい。他の例は、その表面上に自然に保護酸化物層を形成する金属を包含する。これらは、限定するものではないが、アルミニウム(AI)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、タンタル(Ta)、ニオブ(Nb)、及びその他を包含する。かかるコーティングの成膜は、物理蒸着、化学蒸着、マグネトロンスパッタリング、原子層堆積、マイクロ波支援堆積、湿式化学、及びその他を含む、多様な酸化物コーティング成膜技術を使用して実施し得る。

【0045】

例えば、水溶性塩の形態の金属酸化物前駆体を、コートされるべき粒子の懸濁液（水中）に添加してもよい。塩基（例えば、水酸化ナトリウム又はアミン）の添加は、金属(Me)水酸化物の形成を引き起こす。混合物中に懸濁された活性粒子は、次にMe-水酸化物成膜のための核生成部位として作用してよい。ひとたび粒子がMe-水酸化物のシェルでコートされれば、それらは水酸化物シェルを対応する酸化物層に変換する目的でアニールされてよく、該層は次に粒子表面に十分に接着される。

【0046】

他の例では、酸化アルミニウムコーティングは、湿式化学を用いて、以下の：(i)アルミニウムイソプロポキシドをエタノール中に溶解する；(ii)溶液を活性シリコン粒子の存在下に乾燥する；及び(iii)アルミニウムイソプロポキシドコーティングを酸化アルミニウムコーティングに変換するべくアニールする、という工程に従って產生されてよい。なお別の例では、フッ化鉄コーティングが、湿式化学を用いて、以下の：(i)鉄(Fe)粉末をフルオロケイ酸の水溶液中に溶解する；(ii)溶液を活性シリコン粒子の存在下に乾燥して、 $FeSiF_6 \cdot H_2O$ からなるコーティングを生成する；及び(iii)コートされた粉末を、アルゴンガス又は真空中などの不活性環境においてアニールすることにより、 $FeSiF_6 \cdot H_2O$ をフッ化鉄(FeF_x)に変換する、という工程に従って產生されてもよい。

【0047】

十分に可撓性の保護コーティングの形成は、サイクリングの間に約400%までの体積の増加及びそれに続く減少を示す、シリコンのようなある負極材料にとり、有利であってもよい。保護コーティングの可撓性は、さもなければフッ化水素酸を活物質に浸透させることになる、亀裂又は間隙の形成を防止する。

【0048】

別の実施態様においては、しかしながら、機械的に安定かつ可塑的に変形し得る保護コーティングの使用は、適切に配置された場合には、さらなる利益を提供し得ることが見出されてきた。例えば、シェル構造を用いて、負極表面をコート又は包み込んでよい。最初の挿入（例えば、Liイオン電池の最初のサイクル）の間、かかる保護コーティングの外表面は可塑的に変形しかつ膨張して、リチオ化された負極材料の膨張状態に合致し得る。しかしながら、リチウムの脱離時には、このタイプの保護コーティングは、機械的に安定したままであり、多くがその膨張状態を保持する。この方法では、膨張したリチオ化状態の負極にフィットしたシェル構造が作成されるが、脱リチオ化の間の活物質コアの収縮を破裂することなく可能にする。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 9 】

図 4 は、1 つ以上の実施態様によるシェル保護負極コーティングアレンジメントの一例の、リチオ化及び脱リチオ化を例示する。この例では、図 2 に示したデザインと同様、負極 4 0 0 は一般に、シリコン活物質 4 0 4 と、場合によっては上記に論じたような他の物質、例えばバインダー、炭素導電性添加物、又はその他（示さず）とを含む、電気的に相互接続した粒子のマトリックスから形成される。保護コーティング 4 1 0 は、負極 4 0 0 の任意の他の物質とともに、シリコン活物質 4 0 4 の少なくとも一部の上に供される。

【 0 0 5 0 】

保護コーティング 4 1 0 は、少なくとも最初のサイクリング期間の後に、間隙又はポケット 4 1 2 が保護コーティング 4 1 0 の内側に形成されて（脱リチオ化状態で）、シリコン 4 0 4 がリチオ化の間に膨張するための空間が与えられるようデザインされている。この方法では、保護コーティング 4 1 0 の外表面は、正常な電池操作の一部としての、次に続くシリコン - リチウム膨張（リチウム挿入の間の）及び圧縮（リチウム脱離の間の）のサイクルの間中、実質的に安定したままである。

10

【 0 0 5 1 】

S E I 層 4 2 0 もまた、図 4 に示されており、ここではそれは、別の場合のようにシリコン 4 0 4 の表面上に直接的にではなく、むしろ保護コーティング 4 1 0 の上に形成される。フッ化水素酸、溶媒分子、及び他の有害成分の浸透性に対する S E I の安定性及び抵抗性は、その外表面が連続的に膨張及び収縮することから、リチウム挿入 / 脱離の間のシリコン粒子における大きい体積変化によって損なわれ得る。この膨張 / 収縮は、概して S E I の欠陥及び間隙の形成の原因となり、このことは、浸透に対するその抵抗性の低下をもたらす。しかしながら、図 4 のデザインのシェル保護コーティング 4 1 0 を用いて、S E I 4 2 0 がその上に形成するより安定な外表面を提供することで、S E I 層 4 2 0 の機械的安定性が増強されてもよい。より安定な S E I 層 4 2 0 は、フッ化水素酸エッチング並びに他の劣化プロセスに対し、さらなる保護を提供する。

20

【 0 0 5 2 】

いくつかの実施態様においては、セラミックコーティング材料を使用して、保護コーティング 4 1 0 を形成してもよい。セラミックコーティングの例は、限定するものではないが：酸化アルミニウム又はリチオ化酸化アルミニウム、酸化チタン又はリチオ化酸化チタン、酸化亜鉛又はリチオ化酸化亜鉛、酸化ニオブ又はリチオ化酸化ニオブ、及び酸化タンタル又はリチオ化酸化タンタルを包含する。セラミックコーティングの他の例は、限定するものではないが：フッ化バナジウム、オキシフッ化バナジウム、フッ化鉄、オキシフッ化鉄、フッ化アルミニウム、オキシフッ化アルミニウム、フッ化チタン、オキシフッ化チタン、フッ化亜鉛、オキシフッ化亜鉛、フッ化ニオブ、オキシフッ化ニオブ、フッ化タンタル、オキシフッ化タンタル、フッ化ニッケル、オキシフッ化ニッケル、フッ化マグネシウム、オキシフッ化マグネシウム、フッ化銅、オキシフッ化銅、フッ化マンガン、及びオキシフッ化マンガンを包含する。これらのセラミックは、L i イオン浸透性でありかつ電解質溶媒非浸透性であり、それらを L i イオン電池適用における使用に充分適合させる。

30

【 0 0 5 3 】

別の実施態様においては、ポリマーコーティングを用いて保護コーティング 4 1 0 を形成してもよい。例えば、ポリマーコーティングは、犠牲層としてシリコン 4 0 4 の表面に適用され、次に炭化されて（例えば、熱分解又は熱アニーリングにより）、保護コーティング 4 1 0 として作用する炭素シェルを残してもよい。

40

【 0 0 5 4 】

なお別の実施態様においては、材料の組合せを使用して、複合保護負極コーティングを形成してもよい。複合コーティングを形成するための、様々な材料の適切な選択及び特定の適用は、複合材料が、いずれかの材料単独では見出されない、2 つ以上の構成材料のいくつかの異なる物理的又は化学的特性を利用するべくデザインし得ることから、所望の適用に依存して様々なさらなる利益をもたらし得る。

【 0 0 5 5 】

50

図5 A - 5 Fは、種々の実施態様による複合保護負極コーティング構造のいくつかの異なる例を例示する。各場合に、保護される負極コアは、例示目的のために単一の代表的なシリコン活物質粒子5 0 4として簡略に示された、電氣的に相互接続した粒子のマトリックスから構成される。しかしながら、代表的なシリコン粒子5 0 4が、事実上粒子の集合体、シリコン複合材料の一部、シリコン - 炭素複合材料の一部、その他から構成されていてもよいことが理解されよう。また、主要な活物質がシリコン以外の物質であってもよいこと、及び上記に論じたような他の物質、例えばバインダー、炭素導電性添加物、又はその他などの、他の第二の物質が負極コアに含まれ得ることも理解されよう。

【0056】

図5 A - 5 Cに示したデザイン例においては、複合保護コーティングは、外側保護層（この場合は、金属酸化物又は金属フッ化物シェル）5 1 2と、内側保護層（この場合は、炭素系材料）5 2 0とから形成される。金属酸化物又は金属フッ化物外側保護層5 1 2の使用は、フッ化水素酸、溶媒分子、及び他の有害又は反応性分子の拡散を防止し、かつそれらがシリコン活物質5 0 4の表面に到達するのを妨げる。シリコン活物質5 0 4と金属酸化物又は金属フッ化物外側保護層5 1 2との間の、炭素系内側保護層5 2 0の使用は、電流及びLiイオンの流れのための電氣的及びイオンの導電経路を提供する。炭素系内側保護層5 2 0はまた、フッ化水素酸、溶媒分子、及び他の有害又は反応性分子の拡散に対し、付加的なバリアを形成し、下にあるシリコン活物質5 0 4の潜在的な劣化をさらに低減する。

【0057】

例えば金属酸化物又は金属フッ化物外側保護層5 1 2の形態にある、固体でありかつ不溶性のイオン導電体である、機械的に安定な外側シェル構造と、炭素系内側保護層5 2 0の形態にある、より柔らかく可撓性の内側コーティングとの組合せは、それ故、双方の材料の利点を単一の複合デザインに付与している。しかしながらさらなる利点は、種々の特性及び対応する種々の利点により、様々な方法で形成されてよい、内側保護層5 2 0の種々の構造によって達成し得る。図5 A - 5 Cに示された様々なデザインは、いくつかの例を例示する。

【0058】

図5 Aのデザインでは、内側保護層5 2 0は、電氣的及びイオンの導電性炭素コーティングなどの、固層として形成される。このタイプの高密度の炭素層は、シリコン活物質5 0 4と外側保護層5 1 2の内表面との間の結合を弱める助けとなり、脱リチオ化の間にシリコン活物質5 0 4がその内側で収縮するとき、外側保護層5 1 2が膨張したままでありかつ機械的に安定しているようにする。上記に論じたように、外側保護層5 1 2などの機械的に安定な保護コーティングは、より安定したSEI層の形成を供し、その結果として、フッ化水素酸エッチングならびに他の劣化プロセスに対しさらなる保護が提供される。炭素コーティングはまた、一般に可撓性であり、下にあるシリコン活物質5 0 4のリチオ化の間の膨張も多少は緩和し、外側保護層5 1 2に対する任意のストレスを低減する。

【0059】

しかしながら、いくつかの適用には、さらなる膨張能が要求され得る。それ故図5 Bのデザインでは、内側保護層5 2 0は中空の層として形成され、シリコン活物質5 0 4の外表面と外側保護層5 1 2の内表面とに対する炭素質物質の薄いコーティングにより、間隙又は孔5 1 6が間に残される。孔5 1 6の付加的な体積は、リチオ化の間のシリコン膨張のためのさらなる空間を提供し、かつ図5 Aのデザインにおける高密度の炭素コーティングに比較して、外側保護層5 1 2に対して作用され得る任意のストレスをさらに軽減する助けとなり得る。シリコン活物質5 0 4の外表面、及び外側保護層5 1 2の内表面上のこうした薄いコーティングは、図5 Aのデザインにおけるような電氣的及びイオンの導電性コーティングの介在という利点をやはり提供するが、改善された機械的ストレス低減という交換条件の下でのより限られた範囲内までである。

【0060】

それ故、図5 Cのさらなるデザインは、より一般的で中間的なアプローチを表わし、こ

10

20

30

40

50

れにおいて内側保護層 5 2 0 は、シリコン活物質 5 0 4 と外側保護層 5 1 2 の内表面との間に、一連のより小さい孔 5 1 6 を用いて形成される。孔 5 1 6 は、単に活物質 5 0 4 全体と外側保護層 5 1 2 の内表面との間に完璧に配置されていなくてもよく、その代わりに、電池操作の間に、時には活物質 5 0 4 に侵入し、かつ活物質 5 0 4 を構成している粒子又は複合材料の任意の集合体の間に形成してもよいことが理解されよう。このアレンジメントは、シリコン活物質 5 0 4 と外側保護層 5 1 2 の内表面との「間」に形成されるものとして、一連の孔 5 1 6 に関する上記の記載に含まれることを意図している。

【 0 0 6 1 】

孔 5 1 6 の密度は、特定の適用（例えば、特定の活物質）にフィットするべく適合されてもよく、内側保護層 5 2 0 中の炭素の量（及びそれ故、その電氣的及びイオンの導電性特性）と、内側保護層 5 2 0 中の自由空間の量（及びそれ故、リチオ化及び脱リチオ化の間の膨張のためのその許容量）との間に、所望のバランスを達成するべく調整されてよい。シリコン活物質を含むいくつかの適用については、シリコン活物質コアによって占有される体積の約 5 0 % の（又はそれをこえる）全孔体積が、リチオ化の間の膨張のために十分なスペースを提供することが判明している。

10

【 0 0 6 2 】

図 5 D - 5 F に示されたデザイン例は、それらが付加的な導電性コーティング層 5 2 4 を外側保護層 5 1 2 の周囲に包含することを除いて、図 5 A - 5 C に示したものとそれぞれ同等である。付加的な導電性コーティング層 5 2 4 は、構成要素負極粒子間に増強された電氣的接続性を提供し、このことが、負極スラリーからの電氣的導電性の負極の形成を助ける。付加的な導電性コーティング層 5 2 4 は、例えば炭素又は導電性ポリマーから形成されてよく、フッ化水素酸、溶媒分子、及び他の有害又は反応性分子の拡散に対する、なおさらなるバリアを提供し、下にあるシリコン活物質 5 0 4 の潜在的劣化をさらに低減する。

20

【 0 0 6 3 】

図 6 A - 6 C は、図 5 D - 5 F の複合保護負極コーティング構造の例に対するリチオ化及び脱リチオ化の効果を例示する。簡略化のため、図 5 D - 5 F のデザインのみが明示的に示されているが、図 5 A - C に対する効果は実質的に同様である。

【 0 0 6 4 】

図 6 A に示したように、最初の Li 挿入（例えば、Li イオン電池の最初の充電）の間、Li イオンはシリコン活物質 5 0 4 に挿入されて、Si - Li 合金 5 3 0 を形成する。形成の間、その外表面は上記記載の通り有意に膨張し、炭素系の内側保護層 5 2 0 を移動させかつ圧縮させる。続いて、さらなるサイクリングの間に、Li イオンは Si - Li 合金 5 3 0 から脱離され、それをその天然のシリコン状態 5 2 4 に戻す。用いた特定の内側保護層 5 2 0 の材料と、経験した体積変化とに依存して、内側保護層 5 2 0 又はその一部は、示したようなその圧縮された形態を保持していてもよい。したがって、ある場合には、内側保護層 5 2 0 は少なくとも部分的に圧縮されてよく、上記に論じたものに類似の孔もしくは複数の孔 5 1 6 が、介在するスペース中に形成されてもよい。この様式でのかかる孔 5 1 6 の形成は、いくつかの適用においては有利であってよい（例えば、さらなる体積変化に適応させるため）。

30

40

【 0 0 6 5 】

大きい孔デザインを有する内側保護層 5 2 0 の構造について、図 6 B に目を向ければ、シリコン膨張に適合するべく供された本来備わるスペースは、いかなる最初の挿入効果も避けるべく充分であってよい。この場合、シリコン活物質 5 0 4 中への Li イオンの挿入は、Si - Li 合金 5 3 0 を形成し、その外表面はそれ故膨張して、孔 5 1 6 を充たすか又は部分的に充たしており、かつ Si - Li 合金 5 3 0 がその天然のシリコン状態 5 2 4 にもどることから、脱リチオ化の間に縮まって元のサイズに戻る。

【 0 0 6 6 】

中間密度の孔デザインについて、図 6 C に目を向ければ、Si - Li 合金 5 3 0 を形成するための、最初の Li 挿入及び付随するシリコン活物質 5 0 4 の膨張は、様々な小孔 5

50

16の移動を引き起こしてよく、これらは、示されたように圧縮されるため、典型的には一緒に凝集する。続いて、さらなるサイクリングの間に、LiイオンはSi-Li合金530から脱離され、それをその天然のシリコン状態524に戻す。様々な孔516の密度及び最初のアレンジメント、並びに経験された体積変化に依存して、孔516は元の配置及び密度に、又は示されたように、変更された配置及び密度に戻ってもよい。

【0067】

図6A及び6Cに示したもののなどの、最初のリチウム挿入は、*in-situ* (Liイオン電池セル組立て後) 及び *ex-situ* (Liイオン電池セル組立て前) の双方を包含する、多様な方法で実施し得る。例えば、負極材料への *in-situ* のリチウム挿入は、Liを含有する陽極材料から取られたリチウムの挿入などの、Liイオン電池の操作の間の電気化学的リチウム挿入を包含してもよい。負極材料への *ex-situ* のリチウム挿入のためには、リチオ化は、電極への負極粉末の組立に先立つか、又はLiイオン電池セルへの電極の組立に先立つ、気相反応を包含し得る。別法として、*ex-situ* のリチウム挿入は、負極の室温でのリチオ化を包含してよく、それにより、リチオ化を誘導するため(主として電解質との接触により)、柔らかく安定した(ドライルームフレンドリーな)リチウム粉末が、予め形成された多孔性の負極の表面上に成膜及び塗布されてよい。かかるプロセスが溶媒の存在下を実施される場合、同時にSEI層が負極表面上に予め形成されてもよい。あるデザインでは、リチウム粉末の代わりにリチウム箔を使用してもよい。

【0068】

図5A-5Fの様々な複合保護負極コーティング構造が、多様な方法で形成され得ることが理解されよう。いくつかの形成法の例を以下に記載する。

【0069】

図7は、1つ以上の実施態様による、図5A-5Fの複合保護負極コーティング構造の例の形成を示す、図表によるフロー図である。この例では、形成は、工程710におけるシリコン活物質粒子(複数)504の供給又は凝集で始まる。再度、シリコン粒子504は、例示のみを目的として単数で示されており、実際には、シリコン複合体の部分、シリコン-炭素複合体の部分、その他から形成される、粒子の集合体から構成されていることが理解されるであろう。第一の活物質がシリコン以外であってもよく、それは例として示されているにすぎないこと、また、上記に論じたような、バインダー、炭素導電性添加物、又はその他などの他の第二の物質が、同様に負極コアに含まれていてもよいこともまた理解されるであろう。

【0070】

工程720において、例えば犠牲ポリマーコーティング508は、内側保護層520の前駆体として、シリコン粒子504に適用される。犠牲ポリマーコーティング508及びシリコン粒子504は次に、工程730において、原子層堆積(ALD)、化学蒸着(CVD)、種々の湿式化学的方法、又は当該技術分野における他の公知の方法などの、1つ以上の公知の方法を用いて、外側保護層512(例えば、金属酸化物又は金属フッ化物)によってさらにコートされる。

【0071】

工程740においては、図5A-5Fの異なる孔デザインのうちの1つが所望により選択され、犠牲ポリマーコーティング508から形成される。内側保護層520及びその関連する孔516(又は、場合に応じてそれを欠く)の所望の構造に依存して、特定のプロセスが必要とされる。特に、犠牲ポリマーコーティング508は、熱処理(例えば、ガス環境におけるアニーリング)により、熱水プロセスにより、又は所望の構造に適した他の技術により、所望の構造に変形し得る。ポリマー組成物及び変形条件に依存して、犠牲ポリマーは:(a)図5Aのデザインにおけるような高密度炭素構造;(b)図5Bのデザインにおけるような、シリコン粒子504と外側保護層512の内表面とを被覆する、炭素質材料の薄層;又は(c)図5Cのデザインにおけるような多孔性炭素構造、に変形されてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 2 】

図 5 D - 5 F のさらなるデザインについては、工程 7 5 0 において付加的なプロセスを実施して、例えば、付加的な導電性ポリマー又は炭素コーティング 5 2 4 を、外側保護層 5 1 2 の表面上に形成する。炭素から形成される付加的な導電性コーティング 5 2 4 用には、炭素は、CVD（例えば、炭化水素ガス前駆体の分解）、ポリマー層の形成及び分解、水熱炭化、又は他の技術により成膜され得る。導電性ポリマーから形成される付加的な導電性コーティング 5 2 4 用には、導電性ポリマーコーティングは、プラズマ支援重合、マイクロ波支援重合、コートされるべき粒子の懸濁液中での溶液重合、又は、粒子と溶液状もしくはポリマーナノ粒子の形状のポリマーとの、複合懸濁液のスプレードライにより成膜され得る。

10

【 0 0 7 3 】

図 8 は、1 つ以上の実施態様による、機械的に安定なシェル保護負極コーティングの形成方法の一例を例示するプロセスフロー図である。この例では、ポリマーから構成される犠牲コーティングが、所望の活物質粒子上に最初に成膜される（工程 8 1 0）。続いて、金属酸化物又は金属フッ化物層が、その例が上記に論じられている 1 つ以上の従来技術を用いて成膜される（工程 8 2 0）。酸化物層の成膜後、得られたコア - シェル構造を、中間ポリマー層を炭化するのに充分高い温度においてアニールする（工程 8 3 0）。ポリマー体積は炭化の間に減少することから、活性粒子コアと金属酸化物シェルとの間に空隙が形成され得る。ポリマー炭化後に得られた薄い炭素層は、複合粒子内側の電気導電性を増強する。活性粒子と金属酸化物層との間の自由体積は、ポリマーコーティングの厚さ及び用いるポリマーのタイプを変えることにより変更し得る。

20

【 0 0 7 4 】

オプションの工程 8 1 5 によって例示されたように、いくつかの実施態様においては、追加のプロセスを使用して、金属酸化物層と活性粒子との間の増強された接着を達成してもよい。示された通り、活性粒子表面への犠牲ポリマーコーティングの成膜後（工程 8 1 0）、得られた組合せを、ポリマーのガラス転移温度より高い温度でアニールしてもよい（オプションの工程 8 1 5）。加熱により、ポリマーコーティングは粘性の液体に変形し、粒子表面から部分的にディウェットする。最初はポリマーによって隠されていた粒子表面は、それ故開放される。したがって、金属酸化物フィルムは、ポリマー及び部分的に露出された粒子表面の上に成膜されたとき（工程 8 2 0）、ディウェットされた粒子領域は、金属酸化物と粒子表面との間の直接の接触点を提供する。次に続く炭化工程（工程 8 3 0）は、再度、金属酸化物層の下に空隙を生成し、これが電池使用の間の粒子膨張を可能にする。

30

【 0 0 7 5 】

図 9 は、種々の実施態様により、上記の装置、方法、及び他の技術、又はそれらの組み合わせが適用されてもよい、Liイオン電池の一例を例示する。筒形の電池は、例示を目的として示されているが、角形又はパウチ（ラミネート型）電池を含む、他のタイプのアレンジメントもまた、所望により使用されてよい。Liイオン電池 1 の例は、負極 2、正極 3、負極 2 と正極 3 との間に介在するセパレータ 4、セパレータ 4 を含浸させる電解質、電池ケース 5、及び電池ケース 5 を密封するシーリング部材 6 を包含する。

40

【 0 0 7 6 】

Liイオン電池例 1 が、本発明の多数の態様を、様々なデザインにおいて同時に具体化し得ることが理解されよう。例えば、Liイオン電池 1 は：（a）Liイオン浸透性炭素、ポリマー、及び酸化物又はフッ化物シェルによって保護された、シリコン材料を含有する活性負極；（b）（i）イミド含有塩（例えば、全塩含量の 50 - 95%）と、（ii）カーボネートの混合物を主成分とする溶媒と、及び（iii）ジメチルアセトアミド（DMAC）などの電解質添加物と、から構成される電解質；及び（c）酸化物、フッ化物、又は硫黄活物質を含有する正極を含有してもよい。別の組合せ例は：（a）Liイオン浸透性酸化物シェル及び HF 除去物質によって保護された、シリコン活物質を含有する負極；（b）（i）LiPF₆ 塩と、（ii）カーボネートの混合物を主成分とする溶媒と

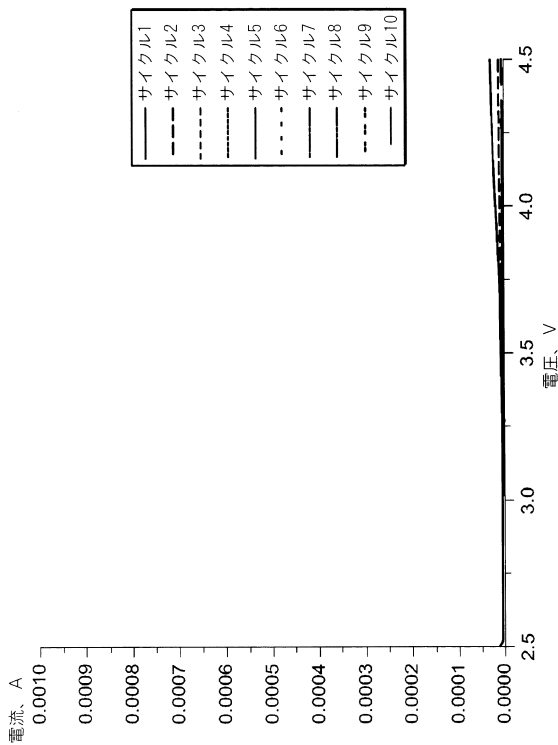
50

、及び(iii)DMACなどのルイス塩基電解質添加物と、から構成される電解質；及び(c)酸化物、フッ化物、又は硫黄活物質を含有する正極、の使用を包含してもよい。一般に、上記実施態様の任意の組合せが、所望により使用し得ることが理解されよう。

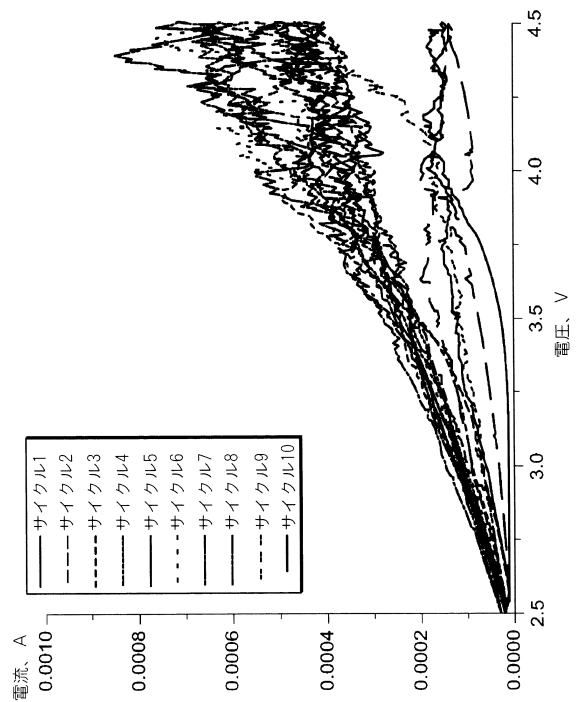
【0077】

上記の記載は、当業者が本発明の実施態様を作成又は使用できるようにするため提供される。しかしながら当業者には、これらの実施態様に対する種々の変更が容易に明らかとなることから、本発明が、本明細書に開示された特定の配合、プロセス工程、及び材料に制限されないことが理解されよう。即ち、本明細書に定義された一般原理は、以下のクレーム及び全ての同等物によってのみ定義されるべき本発明の精神又は範囲から離れることなく、他の実施態様に適用してもよい。

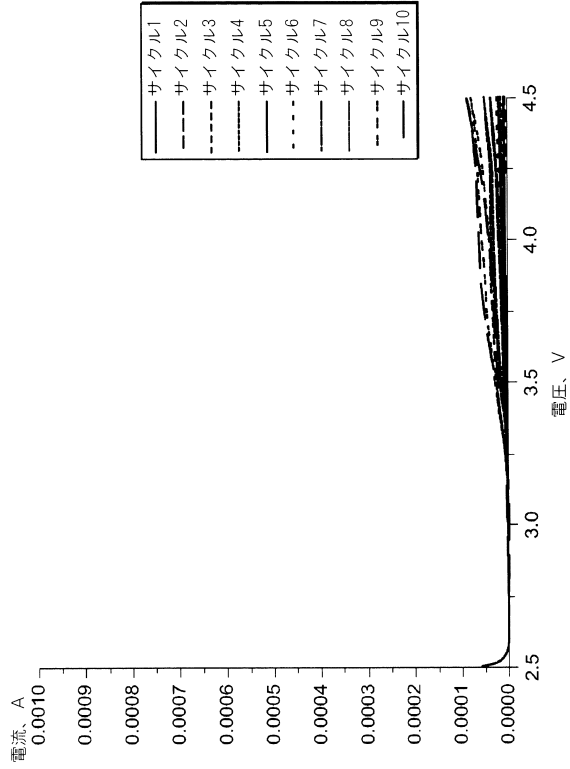
【図1A】



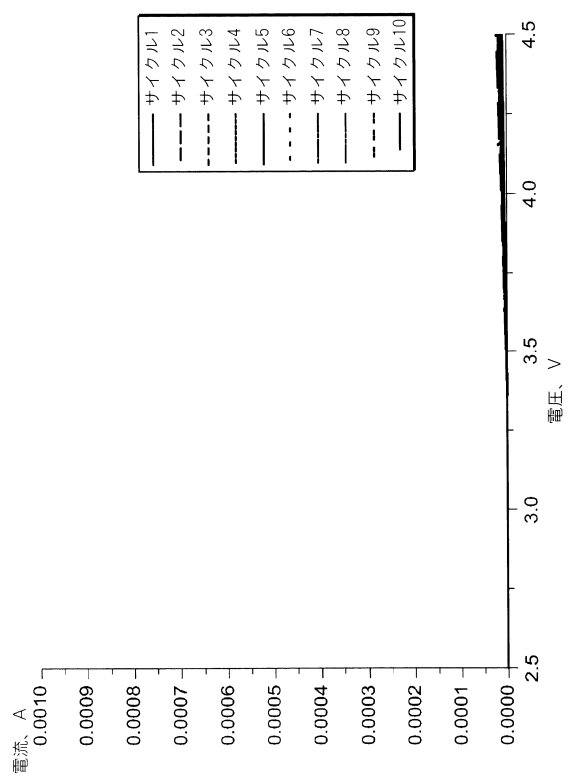
【図1B】



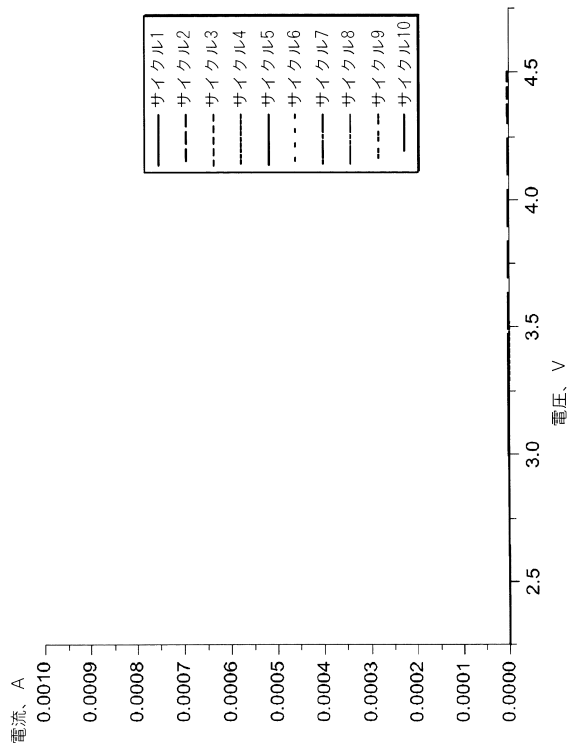
【図 1 C】



【図 1 D】



【図 1 E】



【図 2】

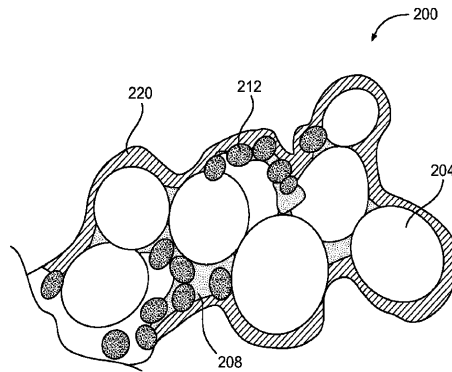


FIG. 2

【図 3 A】

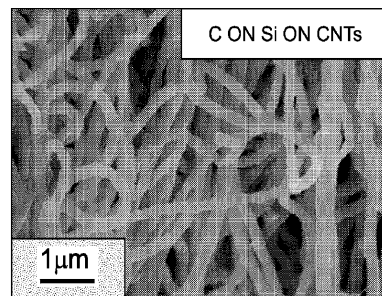


FIG. 3A

【 図 3 B 】

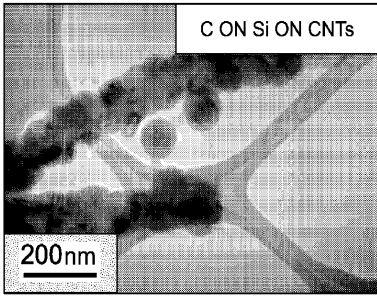
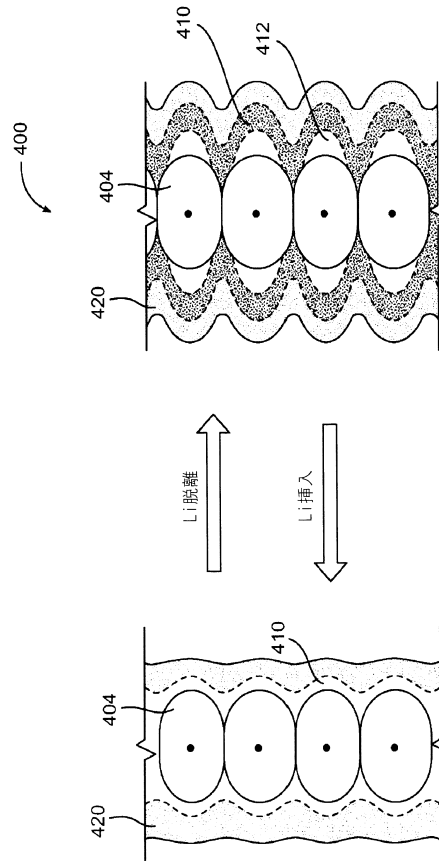


FIG. 3B

【 図 4 】



【 図 5 A 】

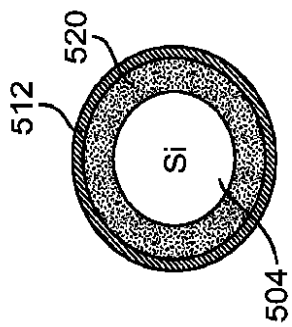


FIG. 5A

【 図 5 C 】

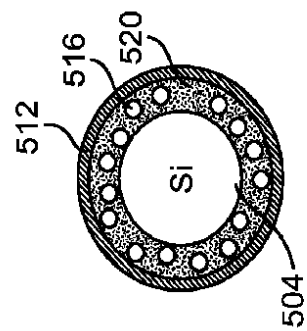


FIG. 5C

【 図 5 B 】

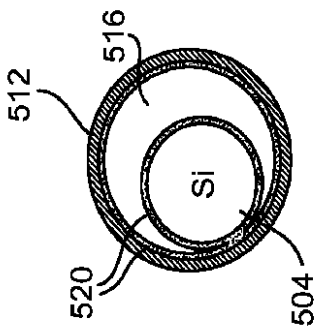


FIG. 5B

【 図 5 D 】

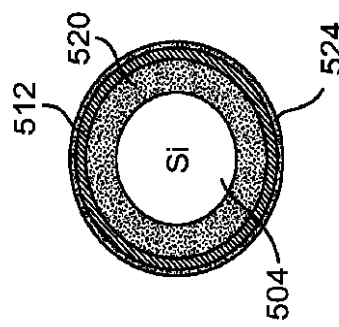


FIG. 5D

【図5E】

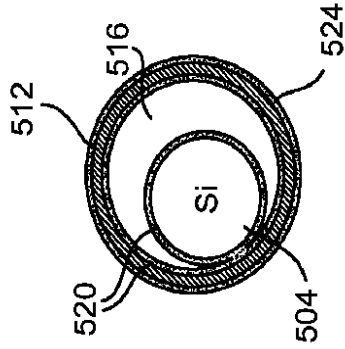


FIG. 5E

【図5F】

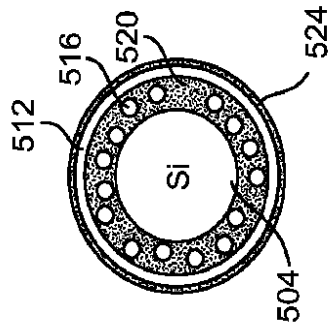
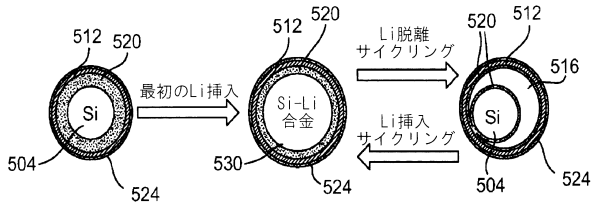
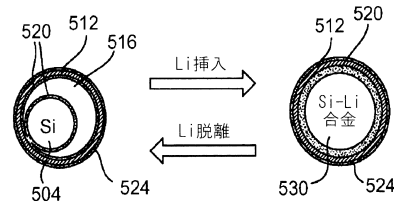


FIG. 5F

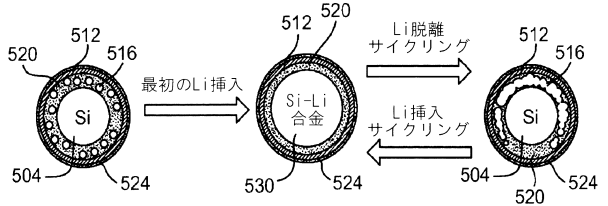
【図6A】



【図6B】



【図6C】



【図7】

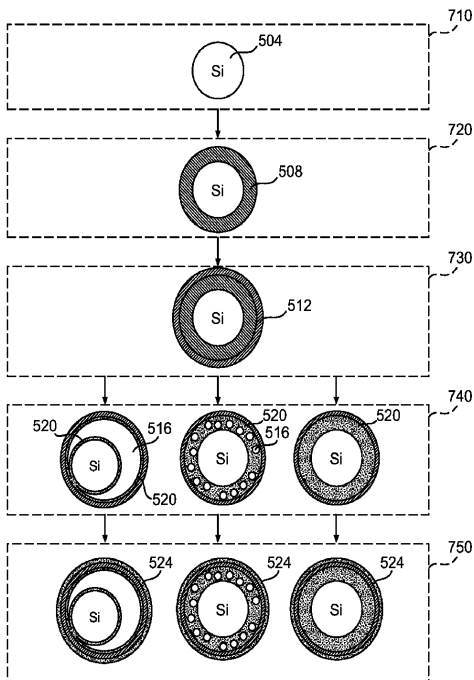
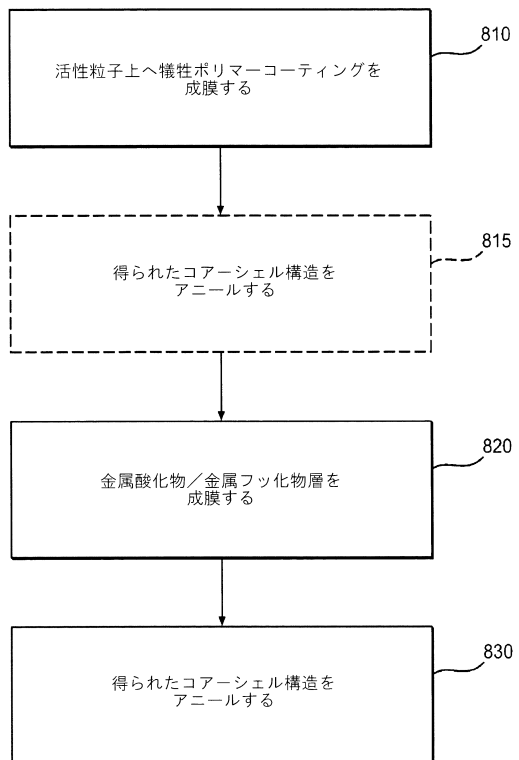


FIG. 7

【図8】



【 9 】

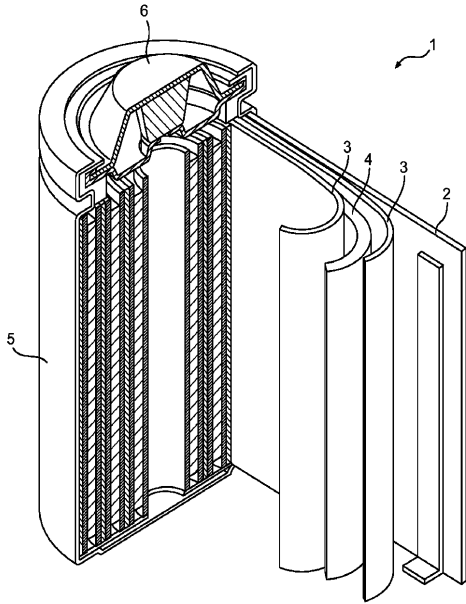


FIG. 9

フロントページの続き

(74)代理人 100136168

弁理士 川上 美紀

(72)発明者 グレブ ユーシン

アメリカ合衆国 30305 ジョージア アトランタ 3334 ピーチツリー ロード #
903

(72)発明者 ボグダン ズディルコ

アメリカ合衆国 29631 サウス カロライナ クレムソン 150 リゲノン ストリート
#1103

(72)発明者 カラ エバノフ

アメリカ合衆国 30339 ジョージア アトランタ 934 アダムス レイク ブールバー
ド

審査官 瀧 恭子

(56)参考文献 特開2009-206091(JP,A)

特開2008-153078(JP,A)

特表2005-510017(JP,A)

特開2004-235057(JP,A)

特開2005-011674(JP,A)

特開平10-241657(JP,A)

特開2006-228601(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/14 - 2/18、4/00 - 4/62、10/05 - 10/0587