

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-533358
(P2024-533358A)

(43)公表日 令和6年9月12日(2024.9.12)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
H 0 1 M	10/0568(2010.01)	H 0 1 M	10/0568	5 H 0 2 9	
H 0 1 M	10/0569(2010.01)	H 0 1 M	10/0569	5 H 0 5 0	
H 0 1 M	10/0567(2010.01)	H 0 1 M	10/0567		
H 0 1 M	10/052 (2010.01)	H 0 1 M	10/052		
H 0 1 M	4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z	
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全61頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2024-515320(P2024-515320)			(71)出願人	520223365
(86)(22)出願日	令和4年9月8日(2022.9.8)				アイオンブロックス・インコーポレイテッド
(85)翻訳文提出日	令和6年5月7日(2024.5.7)				I o n b l o x , I n c .
(86)国際出願番号	PCT/US2022/042933				アメリカ合衆国 9 4 5 3 8 カリフォルニア州フレモント、ゲイトウェイ・ブルバード 3 3 9 0 番
(87)国際公開番号	WO2023/039085			(74)代理人	100145403
(87)国際公開日	令和5年3月16日(2023.3.16)				弁理士 山尾 憲人
(31)優先権主張番号	63/242,732			(74)代理人	100221501
(32)優先日	令和3年9月10日(2021.9.10)				弁理士 式見 真行
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)			(72)発明者	ヘイズ, ケビン
(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				アメリカ合衆国 9 4 5 3 8 カリフォルニア州フレモント、ディットマス・コート 4 0 4 6 4 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高出力放電及び長いサイクル寿命を実現する、酸化ケイ素活性材料を用いたセルのための高レート電解質を用いたリチウムイオンセル

(57)【要約】
亜酸化ケイ素複合材料、例えば酸化ケイ素／ケイ素／炭素複合材料などのケイ素ベースの活性材料を使用するリチウムイオンセルの高レート性能、充電及び放電を提供する、リチウム塩のブレンド及び相溶性の非水性溶媒を含む電解質が記載される。リチウム塩は、一般的に、 LiPF_6 及び LiFSI 又は LiTFSI のブレンドであった。溶媒は、一般的に、フルオロエチレンカーボネート及びジメチルカーボネートを任意選択的な共溶媒及び／又は他の添加剤と共に含んだ。

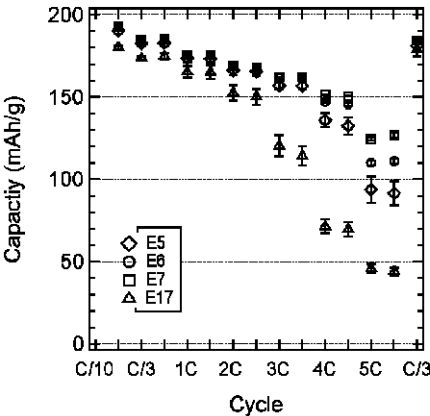


FIG. 4

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムベースのセルのための高レート対応電解質であって、

約 0.05 M ~ 約 0.8 M の LiPF_6 、約 0.8 M ~ 約 2.1 M のリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ LiFSI ）又はリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ LiTFSI ）及び約 5 モルパーセント以下の任意選択的な他のリチウム塩からなる、約 1.3 M ~ 約 2.5 M のリチウム塩と；

約 5 重量パーセント（重量％）～約 25 重量％のフルオロエチレンカーボネートと；

少なくとも約 30 重量％のジメチルカーボネート、0 ~ 約 50 重量％のジエチルカーボネート、0 ~ 約 50 重量％のヒドロフルオロエーテル、約 0 ~ 約 50 重量％のフッ素化直鎖状カーボネート、約 0 ~ 約 20 重量％のプロピレンカーボネート、約 0 ~ 約 20 重量％のアルキルアセテート及びそれらの混合物からなる、約 65 重量％～約 95 重量％の共溶媒であって、フルオロエチレンカーボネート及び共溶媒の重量パーセント値は、合計して 100 重量％になる、共溶媒と；

総電解質重量に対して約 10 重量パーセント以下の任意選択的な添加剤とからなる高レート対応電解質。

【請求項 2】

前記リチウム塩は、約 0.1 M ~ 約 0.4 M の LiPF_6 及び LiFSI から本質的になる、請求項 1 に記載の高レート対応電解質。

【請求項 3】

前記溶媒は、約 5 重量％～約 25 重量％のフルオロエチレンカーボネート；及び約 75 重量％～約 95 重量％のジメチルカーボネートから本質的になる、請求項 1 又は 2 に記載の高レート対応電解質。

【請求項 4】

前記共溶媒は、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート及びアルキルアセテートから本質的になる、請求項 1 又は 2 に記載の高レート対応電解質。

【請求項 5】

前記共溶媒は、ジメチルカーボネート及び直鎖状フルオロカーボネートから本質的になる、請求項 1 又は 2 に記載の高レート対応電解質。

【請求項 6】

前記直鎖状フルオロカーボネートは、フルオロエチルメチルカーボネートを含む、請求項 5 に記載の電解質。

【請求項 7】

前記直鎖状フルオロカーボネートは、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{OCH}_3$ である、請求項 5 に記載の電解質。

【請求項 8】

ジメチルカーボネート対 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{OCH}_3$ の重量比は、約 1 : 0.6 ~ 約 1 : 1.2 である、請求項 7 に記載の電解質。

【請求項 9】

前記共溶媒は、ジメチルカーボネート及びヒドロフルオロエーテルから本質的になる、請求項 1 又は 2 に記載の電解質。

【請求項 10】

前記ヒドロフルオロエーテルは、 $\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ を含む、請求項 9 に記載の電解質。

【請求項 11】

ジメチルカーボネート対 $\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ の重量比は、約 1 : 0.6 ~ 約 1 : 1.2 である、請求項 10 に記載の電解質。

【請求項 12】

前記任意選択的な添加剤は、リン酸トリエチル（TEP）、エトキシ（ペンタフルオロ）シクロトリホスファゼン（PFPN）、1,3-プロパンスルトン（PS）及びそれら

10

20

30

40

50

の混合物からなる群から選択される、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項 13】

約 0.1 重量%～約 5 重量%の添加剤を含む、請求項 12 に記載の電解質。

【請求項 14】

前記任意選択的ナリチウム塩添加剤は、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiBFP 、 LiDFOB 又はそれらの混合物である、請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項 15】

前記リチウム塩は、約 0.1 モルパーセント～約 2.5 モルパーセントのリチウム塩添加剤を含む、請求項 14 に記載の電解質。

【請求項 16】

約 0.05 M～約 0.4 Mの LiPF_6 及び約 1.5 M～約 2.1 Mのリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ LiFSI ）並びに約 35 重量%～約 70 重量%のジメチルカーボネート、0～約 50 重量%のヒドロフルオロエーテル、約 0～約 50 重量%のフッ素化直鎖状カーボネート、約 0～約 20 重量%のプロピレンカーボネート、約 0～約 20 重量%のアルキルアセテート及びそれらの混合物からなる共溶媒を有し、ヒドロフルオロエーテル、フッ素化直鎖状カーボネート、プロピレンカーボネート及びアルキルアセテートの合計重量パーセントは、少なくとも約 10 重量%である、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 17】

リチウムイオンセルであって、

約 75 重量%～約 96 重量%の活性材料、約 0.1 重量%～約 7 重量%のナノスケール導電性粒子及び約 4 重量%～約 20 重量%のポリマーバインダーを含む負極であって、前記活性材料は、約 45 重量%～約 100%のケイ素ベースの活性材料及び 0 重量%～約 55 重量%のグラファイトカーボンを含む、負極；

リチウム金属酸化物、導電性粒子及びポリマーバインダーを含む正極；

前記負極と前記正極との間のセパレータ；

約 1.1 M～約 2.2 Mのリチウム塩及び非水性溶媒を含む電解質であって、前記リチウム塩は、約 60 モルパーセント～約 100 モルパーセントの LiFSI 、 LiTFSI 又はそれらの混合物を含み、前記非水性溶媒は、約 5 重量%～約 25 重量%のフルオロエチレンカーボネート、35 重量%～90 重量%のジメチルカーボネート及び 0～約 50 重量%のジエチルカーボネート、ヒドロフルオロエーテル、フルオロアルキルカーボネート、プロピレンカーボネート、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル又はそれらの混合物を含み、重量パーセント値は、前記溶媒に対するものである、電解質；

前記負極、前記正極、前記セパレータ及び前記電解質を封入する容器を含み、前記カソード活性材料の重量に基づいて少なくとも約 120 mAh/g の、2.5 V～選択された充電電圧での 4 C のレートにおける放電比容量を有し、インピーダンスは、30%の充電状態で第 600 サイクルにおいて約 10 mΩ以下である、リチウムイオンセル。

【請求項 18】

前記ケイ素ベースの活性材料は、ケイ素－酸化ケイ素炭素複合材料を含む、請求項 17 に記載のリチウムイオンセル。

【請求項 19】

前記グラファイトカーボンは、約 1 m²/g～約 20 m²/g の BET 表面積を有する、請求項 17 又は 18 に記載のリチウムイオンセル。

【請求項 20】

前記負極の前記ポリマーバインダーは、少なくとも約 50 重量%のポリイミドと、ポリフッ化ビニリデン、セルロース、スチレン－ブタジエンゴム、リチウム化ポリアクリル酸、それらのコポリマー及びそれらの混合物からなる群から選択される第 2 のポリマーバインダーとのブレンドを含み、前記ポリイミドは、少なくとも約 40%の伸び率を有し、及び前記第 2 のポリマーバインダーは、前記ポリイミドのものよりも大きい弾性を有する、

10

20

30

40

50

請求項 17～19 のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。

【請求項 21】

前記負極の前記ポリマーバインダーは、水溶性バインダーを含む、請求項 17～19 のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。

【請求項 22】

前記水溶性バインダーは、少なくとも約 5 モルパーセントのアクリル酸塩部分及び少なくとも約 5 モルパーセントのアクリルアミド部分を有するポリ（アクリルアミド－コ－アクリル酸塩）を含む、請求項 21 に記載のリチウムイオンセル。

【請求項 23】

前記水溶性バインダーは、対応するモノマーからの金属－ポリアクリル酸／アクリレート（M－PAA）部分を含み、M は、リチウム、ナトリウム、カリウム又はそれらの混合物のカチオンである、請求項 21 に記載のリチウムイオンセル。

10

【請求項 24】

前記リチウム金属酸化物は、式 $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ （式中、 $0.45 \leq x$ 、 $0.05 \leq y$ 、 $z \leq 0.35$ 、 $x + y + z = 1$ である）によって概ね表されるリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物を含む、請求項 17～23 のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。

【請求項 25】

負極の第 1 サイクルの不可逆容量損失の約 80%～約 180% の量の補足的なリチウムをさらに含み、約 1.10～約 1.95 の、正極容量で割った負極容量の、C/3 の放電レートでの第 4 サイクルにおける比率を有する、請求項 17～24 のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。

20

【請求項 26】

前記リチウム塩は、約 0.05 M～約 0.8 M の $LiPF_6$ を含み、前記溶媒は、少なくとも約 30 重量%のジメチルカーボネート、0～約 50 重量%のジエチルカーボネート、0～約 50 重量%のヒドロフルオロエーテル、約 0～約 50 重量%のフッ素化直鎖状カーボネート、約 0～約 20 重量%のプロピレンカーボネート、約 0～約 20 重量%のアルキルアセテート及びそれらの混合物からなる、約 65 重量%～約 95 重量%の共溶媒を含み、フルオロエチレンカーボネート及び共溶媒の重量パーセント値は、合計して 100 重量%になる、請求項 17～25 のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。

30

【請求項 27】

前記リチウム塩は、約 0.05 M～約 0.4 M の $LiPF_6$ を含み、前記溶媒は、約 5 重量%～約 20 重量%のフルオロエチレンカーボネート並びに約 35 重量%～約 70 重量%のジメチルカーボネート、0～約 50 重量%のヒドロフルオロエーテル、約 0～約 50 重量%のフッ素化直鎖状カーボネート、約 0～約 20 重量%のプロピレンカーボネート、約 0～約 20 重量%のアルキルアセテート及びそれらの混合物から本質的になる共溶媒を含み、ヒドロフルオロエーテル、フッ素化直鎖状カーボネート、プロピレンカーボネート及びアルキルアセテートの合計重量パーセントは、少なくとも約 10 重量%である、請求項 17～25 のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。

【請求項 28】

40

前記負極活性材料は、約 60 重量%～約 95 重量%の酸化ケイ素ベースの材料及び約 5 重量%～約 40 重量%のグラファイトを含む、請求項 17～27 のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。

【請求項 29】

4 C のレートにおいて、2.5 V～前記選択された充電電圧で第 10 サイクルから第 600 サイクルまで室温でサイクルされる場合、第 7 サイクルにおける容量の少なくとも約 80% の、第 600 サイクルにおける前記容量を有する、請求項 17～28 のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。

【請求項 30】

前記インピーダンスは、30%の充電状態で第 600 サイクルにおいて約 10 mΩ

50

s 以下であり、前記セルは、30%の充電状態における5Cでの30秒間の放電について少なくとも2kW/kgの電力を示す、請求項17～29のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。

【請求項31】

リチウムイオンセルであって、

約75重量%～約96重量%の活性材料、約0.1重量%～約7重量%のナノスケール導電性炭素及び約4重量%～約20重量%のポリマーバインダーを含む負極であって、前記活性材料は、約45重量%～約100%のケイ素ベースの活性材料及び0～約55重量%のグラファイトカーボンを含む、負極と；

リチウム金属酸化物、導電性炭素及びポリマーバインダーを含む正極と；

前記負極と前記正極との間のセパレータと；

約1.1M～約2.2Mのリチウム塩及び非水性溶媒を含む電解質であって、前記リチウム塩は、約60モルパーセント～約100モルパーセントのLiFSI、LiTFSI又はそれらの混合物を含み、前記非水性溶媒は、約5重量%～約25重量%のフルオロエチレンカーボネート、35重量%～90重量%のジメチルカーボネート及び0～約50重量%のジエチルカーボネート、ヒドロフルオロエーテル、フルオロアルキルカーボネート、プロピレンカーボネート、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル又はそれらの混合物を含み、重量パーセント値は、前記溶媒に対するものである、電解質と；

前記負極、前記正極、前記セパレータ及び前記電解質を封入する容器とを含み、前記カソード活性材料の重量に基づいて少なくとも約90mAh/gの、指定された充電電圧から2.5Vまでの5C放電における放電容量と、少なくとも約2.0kW/kgの、30%の充電状態で30秒間のパルスにわたって5Cのレートでのパルス電力密度とを有するリチウムイオンセル。

【請求項32】

前記ケイ素ベースの活性材料は、ケイ素－酸化ケイ素炭素複合材料を含む、請求項31に記載のリチウムイオンセル。

【請求項33】

前記グラファイトカーボンは、約1m²/g～約20m²/gのBET表面積を有する、請求項31又は32に記載のリチウムイオンセル。

【請求項34】

前記負極の前記ポリマーバインダーは、少なくとも約50重量%のポリイミドと、ポリフッ化ビニリデン、セルロース、スチレン－ブタジエンゴム、リチウム化ポリアクリル酸、それらのコポリマー及びそれらの混合物からなる群から選択される第2のポリマーバインダーとのブレンドを含み、前記ポリイミドは、少なくとも約40%の伸び率を有し、及び前記第2のポリマーバインダーは、前記ポリイミドのものよりも大きい弾性を有する、請求項31～33のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。

【請求項35】

前記負極の前記ポリマーバインダーは、水溶性バインダーを含む、請求項31～33のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。

【請求項36】

前記水溶性バインダーは、少なくとも約5モルパーセントのアクリル酸塩部分及び少なくとも約5モルパーセントのアクリルアミド部分を有するポリ（アクリルアミド－コ－アクリル酸塩）を含む、請求項35に記載のリチウムイオンセル。

【請求項37】

前記水溶性バインダーは、対応するモノマーからの金属－ポリアクリル酸／アクリレート（M－PAA）部分を含み、Mは、リチウム、ナトリウム、カリウム又はそれらの混合物のカチオンである、請求項35に記載のリチウムイオンセル。

【請求項38】

前記リチウム金属酸化物は、式LiNi_xMn_yCo_zO₂（式中、0.45≤x、0.05≤y、z≤0.35、x+y+z=1である）によって概ね表されるリチウムニッ

10

20

30

40

50

ケルコバルトマンガン酸化物を含む、請求項 31～37 のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。

【請求項 39】

負極の第 1 サイクルの不可逆容量損失の約 80%～約 180%の量の補足的なリチウムをさらに含み、約 1.10～約 1.95 の、正極容量で割った負極容量の、 $C/3$ の放電レートでの第 4 サイクルにおける比率を有する、請求項 31～38 のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。

【請求項 40】

前記リチウム塩は、約 0.05 M～約 0.8 M の $LiPF_6$ を含み、前記溶媒は、少なくとも約 30 重量%のジメチルカーボネート、0～約 50 重量%のジエチルカーボネート、0～約 50 重量%のヒドロフルオロエーテル、約 0～約 50 重量%のフッ素化直鎖状カーボネート、約 0～約 20 重量%のプロピレンカーボネート、約 0～約 20 重量%のアルキルアセテート及びそれらの混合物からなる、約 65 重量%～約 95 重量%の共溶媒を含み、フルオロエチレンカーボネート及び共溶媒の重量パーセント値は、合計して 100 重量%になる、請求項 31～39 のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。

【請求項 41】

前記リチウム塩は、約 0.05 M～約 0.4 M の $LiPF_6$ を含み、前記溶媒は、約 5 重量%～約 20 重量%のフルオロエチレンカーボネート並びに約 35 重量%～約 70 重量%のジメチルカーボネート、0～約 50 重量%のヒドロフルオロエーテル、約 0～約 50 重量%のフッ素化直鎖状カーボネート、約 0～約 20 重量%のプロピレンカーボネート、約 0～約 20 重量%のアルキルアセテート及びそれらの混合物から本質的になる共溶媒を含み、ヒドロフルオロエーテル、フッ素化直鎖状カーボネート、プロピレンカーボネート及びアルキルアセテートの合計重量パーセントは、少なくとも約 10 重量%である、請求項 31～39 のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。

【請求項 42】

前記負極活性材料は、約 60 重量%～約 95 重量%の酸化ケイ素ベースの材料及び約 5 重量%～約 40 重量%のグラファイトを含む、請求項 31～41 のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。

【請求項 43】

4 C のレートにおいて、2.5 V～前記選択された充電電圧で第 10 サイクルから第 600 サイクルまで室温でサイクルされる場合、第 7 サイクルにおける容量の少なくとも約 80%の、第 600 サイクルにおける前記容量を有する、請求項 31～42 のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。

【請求項 44】

前記カソード活性材料の重量に基づいて少なくとも約 120 mAh/g の、2.5 V～選択された充電電圧での 4 C のレートにおける放電比容量を有し、インピーダンスは、30%の充電状態で第 600 サイクルにおいて約 10 mΩ以下である、請求項 31～43 のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、参照により本明細書に組み込まれる、2021年9月10日に出願された、「Lithium Ion Cells With High Rate Electrolyte for Cells With Silicon Oxide Active Materials Achieving Long Cycle Life」という名称の、Haysらへの同時係属中の米国仮特許出願第 63/242,732 号明細書に対する優先権を主張するものである。

【0002】

本発明は、良好なサイクリングと合わせた高いエネルギー密度と共に非常に高い出力能

10

20

30

40

50

力を有する、酸化ケイ素活性材料を含むリチウムイオンセルに関する。本発明は、これらの性能の達成を促進する電解質にも関する。

【背景技術】

【0003】

リチウムバッテリーは、その比較的高いエネルギー密度のため、消費者向け電子機器で広く使用されている。いくつかの現在市販されているバッテリーに関して、負極材料は、グラファイトであり得、且つ正極材料は、酸化リチウムコバルト (LiCoO_2)、酸化リチウムマンガン (LiMn_2O_4)、リン酸リチウム鉄 (LiFePO_4)、酸化リチウムニッケル (LiNiO_2)、酸化リチウムニッケルコバルト (LiNiCoO_2)、酸化リチウムニッケルコバルトマンガン (LiNiMnCoO_2)、酸化リチウムニッケルコバルトアルミニウム (LiNiCoAlO_2) などを含み得る。負極に関して、チタン酸リチウムは、良好なサイクリング特性を有するグラファイトの代替物であるが、より低いエネルギー密度を有する。酸化スズ及びケイ素などのグラファイトの他の代替物は、エネルギー密度の増加を提供する可能性を有する。しかしながら、いくつかの高容量負極材料は、特にケイ素に関して、リチウムのインターカレーション／合金化に関連する構造変化及び非常に大きい体積膨張に関連する高い不可逆容量損失並びに不十分な放電及び充電サイクルのため、商業的に不適切であることがわかっている。構造変化及び大きい体積変化によって電極の構造完全性が損なわれ得、それによりサイクリング効率が低下し得る。

10

【発明の概要】

20

【0004】

第1の態様では、本発明は、リチウムベースのセルのための高レート対応電解質であって、

約0.05M～約0.8Mの LiPF_6 、約0.8M～約2.1Mのリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド (LiFSI) 又はリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTFSI) 及び約5モルパーセント以下の任意選択的な他のリチウム塩からなる、約1.3M～約2.5Mのリチウム塩と；

約5重量パーセント(重量%)～約25重量%のフルオロエチレンカーボネートと；

少なくとも約30重量%のジメチルカーボネート、0～約50重量%のジエチルカーボネート、0～約50重量%のヒドロフルオロエーテル、約0～約50重量%のフッ素化直鎖状カーボネート、約0～約20重量%のプロピレンカーボネート、約0～約20重量%のアルキルアセテート及びそれらの混合物からなる、約65重量%～約95重量%の共溶媒であって、フルオロエチレンカーボネート及び共溶媒の重量パーセント値は、合計して100重量%になる、共溶媒と；

30

総電解質重量に対して約10重量パーセント以下の任意選択的な添加剤とからなる高レート対応電解質に関する。

【0005】

さらなる態様では、本発明は、負極と、正極と、負極と正極との間のセパレータと、電解質と、負極、正極、セパレータ及び電解質を封入する容器とを含むリチウムイオンセルに関する。負極は、約75重量%～約96重量%の活性材料、約0.1重量%～約7重量%のナノスケール導電性粒子及び約4重量%～約20重量%のポリマーバインダーを含み得、活性材料は、約45重量%～約100%のケイ素ベースの活性材料及び0重量%～約55重量%のグラファイトカーボンを含む。正極は、リチウム金属酸化物、導電性粒子及びポリマーバインダーを含み得る。電解質は、約1.1M～約2.2Mのリチウム塩及び非水性溶媒を含み得、リチウム塩は、約60モルパーセント～約100モルパーセントの LiFSI 、 LiTFSI 又はそれらの混合物を含み、非水性溶媒は、約5重量%～約25重量%のフルオロエチレンカーボネート、35重量%～90重量%のジメチルカーボネート及び0～約50重量%のジエチルカーボネート、ヒドロフルオロエーテル、フルオロアルキルカーボネート、プロピレンカーボネート、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル又はそれらの混合物を含み、重量パーセント値は、溶媒に対するものである。セルは、

40

50

カソード活性材料の重量に基づいて少なくとも約 120 mAh/g の、 2.5 V ～選択された充電電圧での 4 C のレートにおける放電比容量を示し得、インピーダンスは、 30% の充電状態で第 600 サイクルにおいて約 $10 \text{ m}\Omega$ 以下である。

【0006】

別の態様では、本発明は、負極と、正極と、負極と正極との間のセパレータと、電解質と、負極、正極、セパレータ及び電解質を封入する容器とを含むリチウムイオンセルに関する。負極は、約 75 重量%～約 96 重量%の活性材料、約 0.1 重量%～約 7 重量%のナノスケール導電性炭素及び約 4 重量%～約 20 重量%のポリマーバインダーを含み得、活性材料は、約 45 重量%～約 100% のケイ素ベースの活性材料及び 0 ～約 55 重量%のグラファイトカーボンを含む。正極は、リチウム金属酸化物、導電性炭素及びポリマーバインダーを含み得る。電解質は、約 1.1 M ～約 2.2 M のリチウム塩及び非水性溶媒を含み得、リチウム塩は、約 60 モルパーセント～約 100 モルパーセントの LiFSI 、 LiTFSI 又はそれらの混合物を含み、非水性溶媒は、約 5 重量%～約 25 重量%のフルオロエチレンカーボネート、 35 重量%～ 90 重量%のジメチルカーボネート及び 0 ～約 50 重量%のジエチルカーボネート、ヒドロフルオロエーテル、フルオロアルキルカーボネート、プロピレンカーボネート、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル又はそれらの混合物を含み、重量パーセント値は、溶媒に対するものである。セルは、カソード活性材料の重量に基づいて少なくとも約 90 mAh/g の、指定された充電電圧から 2.5 V までの 5 C 放電における放電容量と、少なくとも約 2.0 kW/kg の、 30% の充電状態で 30 秒間のパルスにわたって 5 C のレートでのパルス出力密度とを示し得る。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1A】2部分のポーチケースから分離されたバッテリーコアを有するポーチバッテリーの分解図である。

【図1B】図1Aの組み立て型ポーチバッテリーの透視下面図である。

【図1C】図1Bのポーチバッテリーの底面図である。

【図1D】電極スタックを含むバッテリーコアの実施形態を示す。

【図2】電解質 E1 、 E13 及び E19 を用いて作製されたコインセルの、様々な充電／放電レートにおけるサイクルの関数としての比容量のプロットである。電極活性材料は、正極活性材料について NMC622 、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 SOC であった。

【図3】電解質 E4 ～ E8 について、 LiPF_6 を一定のままとした、 LiFSI の増加濃度（左から右）の関数としての導電率及び粘度の組み合わせプロットを示す。

【図4】電解質 E5 ～ E7 及び E17 を用いて作製されたコインセルの、様々な放電レートにおけるサイクルの関数としての比容量のプロットである。電極活性材料は、正極活性材料について NMC622 、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 SOC であった。

【図5】電解質 E5 ～ E7 及び E17 を用いて作製されたコインセルの様々な充電レートにおける比容量のプロットである。電極活性材料は、正極活性材料について NMC622 、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 SOC であった。

【図6A】電解質 E5 を用いて作製されたコインセルの、サイクル数の関数としての比容量のプロットである。コインセルは、 4 C 充電／ 1 C 放電レートでサイクルされた。電極活性材料は、正極活性材料について NMC622 、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 SOC であった。

【図6B】電解質 E6 を用いて作製されたコインセルの、サイクル数の関数としての比容量のプロットである。コインセルは、 4 C 充電／ 1 C 放電レートでサイクルされた。電極活性材料は、正極活性材料について NMC622 、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 SOC であった。

【図6C】電解質 E7 を用いて作製されたコインセルの、サイクル数の関数としての比容量のプロットである。コインセルは、 4 C 充電／ 1 C 放電レートでサイクルされた。電極活性材料は、正極活性材料について NMC622 、負極活性材料について酸化ケイ素複合

材料 S O C であった。

【図 6 D】電解質 E 1 7 を用いて作製されたコインセルの、サイクル数の関数としての比容量のプロットである。コインセルは、4 C 充電／1 C 放電レートでサイクルされた。電極活性材料は、正極活性材料について N M C 6 2 2、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 S O C であった。

【図 7】電解質 E 2、E 3、E 7、E 9、E 1 7 及び E 1 8 を用いて作製されたコインセルの、様々な充電／放電レートにおけるサイクルの関数としての比容量のプロットである。電極活性材料は、正極活性材料について N M C 8 1 1、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 S O C であった。

【図 8】電解質 E 9、E 1 4 ~ 1 6 及び E 2 0 ~ E 2 2 を用いて作製されたコインセルの、サイクル数の関数としての比容量のプロットである。コインセルは、様々な充電／放電レートでサイクルされた。電極活性材料は、正極活性材料について N M C 8 1 1、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 S O C であった。

【図 9 A】電解質 E 7 を用いて作製されたコインセルの、サイクル数の関数としての比容量のプロットである。コインセルは、1 C 充電／1 C 放電レートでサイクルされた。電極活性材料は、正極活性材料について N M C 8 1 1、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 S O C であった。

【図 9 B】電解質 E 9 を用いて作製されたコインセルの、サイクル数の関数としての比容量のプロットである。コインセルは、1 C 充電／1 C 放電レートでサイクルされた。電極活性材料は、正極活性材料について N M C 8 1 1、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 S O C であった。

【図 9 C】電解質 E 1 4 を用いて作製されたコインセルの、サイクル数の関数としての比容量のプロットである。コインセルは、1 C 充電／1 C 放電レートでサイクルされた。電極活性材料は、正極活性材料について N M C 8 1 1、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 S O C であった。

【図 9 D】電解質 E 1 5 を用いて作製されたコインセルの、サイクル数の関数としての比容量のプロットである。コインセルは、1 C 充電／1 C 放電レートでサイクルされた。電極活性材料は、正極活性材料について N M C 8 1 1、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 S O C であった。

【図 9 E】電解質 E 2 0 を用いて作製されたコインセルの、サイクル数の関数としての比容量のプロットである。コインセルは、1 C 充電／1 C 放電レートでサイクルされた。電極活性材料は、正極活性材料について N M C 8 1 1、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 S O C であった。

【図 9 F】電解質 E 2 1 を用いて作製されたコインセルの、サイクル数の関数としての比容量のプロットである。コインセルは、1 C 充電／1 C 放電レートでサイクルされた。電極活性材料は、正極活性材料について N M C 8 1 1、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 S O C であった。

【図 9 G】電解質 E 2 2 を用いて作製されたコインセルの、サイクル数の関数としての比容量のプロットである。コインセルは、1 C 充電／1 C 放電レートでサイクルされた。電極活性材料は、正極活性材料について N M C 8 1 1、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 S O C であった。

【図 1 0】電解質 E 7、E 9 ~ E 1 2 及び E 1 7 を用いて作製された大判パウチセルの、セル電圧としてプロットされた充電状態の関数としての出力のプロットである。パウチセルは、約 1 2 A h の総容量を有するように設計された。セルは、3 0 ° C で 1 C のレートで放電された。1 0 % 放電毎にセルに 5 C のパルスを与え、出力を測定した。電極活性材料は、正極活性材料について N M C 8 1 1、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 S O C であった。

【図 1 1 A】電解質 E 7 を用いて作製された大判パウチセルの、サイクル数の関数としての正規化比容量のプロットである。パウチセルは、3 0 ° C で 1 C の充電／放電レートで約 1 2 A h の総容量を有するように設計された。パウチセルは、1 C 充電／1 C 放電でサイ

10

20

30

40

50

クルされ、データは、 $C/3$ 充電レートで得られた比容量に正規化された。電極活性材料は、正極活性材料について NMC811 、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 SOC であった。

【図 1 1 B】電解質 E 9 を用いて作製された大判パウチセルの、サイクル数の関数としての正規化比容量のプロットである。パウチセルは、 30°C で 1C の充電／放電レートで約 12Ah の総容量を有するように設計された。パウチセルは、 1C 充電／ 1C 放電でサイクルされ、データは、 $C/3$ 充電レートで得られた比容量に正規化された。電極活性材料は、正極活性材料について NMC811 、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 SOC であった。

【図 1 1 C】電解質 E 10 を用いて作製された大判パウチセルの、サイクル数の関数としての正規化比容量のプロットである。パウチセルは、 30°C で 1C の充電／放電レートで約 12Ah の総容量を有するように設計された。パウチセルは、 1C 充電／ 1C 放電でサイクルされ、データは、 $C/3$ 充電レートで得られた比容量に正規化された。電極活性材料は、正極活性材料について NMC811 、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 SOC であった。

【図 1 1 D】電解質 E 11 を用いて作製された大判パウチセルの、サイクル数の関数としての正規化比容量のプロットである。パウチセルは、 30°C で 1C の充電／放電レートで約 12Ah の総容量を有するように設計された。パウチセルは、 1C 充電／ 1C 放電でサイクルされ、データは、 $C/3$ 充電レートで得られた比容量に正規化された。電極活性材料は、正極活性材料について NMC811 、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 SOC であった。

【図 1 1 E】電解質 E 12 を用いて作製された大判パウチセルの、サイクル数の関数としての正規化比容量のプロットである。パウチセルは、 30°C で 1C の充電／放電レートで約 12Ah の総容量を有するように設計された。パウチセルは、 1C 充電／ 1C 放電でサイクルされ、データは、 $C/3$ 充電レートで得られた比容量に正規化された。電極活性材料は、正極活性材料について NMC811 、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 SOC であった。

【図 1 1 F】パウチセルが、 48 サイクル毎の $C/3$ レートでのキャップチェックを用いて 3C 充電（ 20 分定電流＋定電圧充電）／ 1C 放電レートでサイクルされたことを除いて、図 1 1 A について記載された大判パウチセルの、サイクル数の関数としての正規化比容量のプロットである。

【図 1 1 G】パウチセルが、 48 サイクル毎の $C/3$ レートでのキャップチェックを用いて 3C 充電（ 20 分定電流＋定電圧充電）／ 1C 放電レートでサイクルされたことを除いて、図 1 1 B について記載された大判パウチセルの、サイクル数の関数としての正規化比容量のプロットである。

【図 1 1 H】パウチセルが、 48 サイクル毎の $C/3$ レートでのキャップチェックを用いて 3C 充電（ 20 分定電流＋定電圧充電）／ 1C 放電レートでサイクルされたことを除いて、図 1 1 C について記載された大判パウチセルの、サイクル数の関数としての正規化比容量のプロットである。

【図 1 1 I】パウチセルが、 48 サイクル毎の $C/3$ レートでのキャップチェックを用いて 3C 充電（ 20 分定電流＋定電圧充電）／ 1C 放電レートでサイクルされたことを除いて、図 1 1 D について記載された大判パウチセルの、サイクル数の関数としての正規化比容量のプロットである。

【図 1 1 J】パウチセルが、 48 サイクル毎の $C/3$ レートでのキャップチェックを用いて 3C 充電（ 20 分定電流＋定電圧充電）／ 1C 放電レートでサイクルされたことを除いて、図 1 1 E について記載された大判パウチセルの、サイクル数の関数としての正規化比容量のプロットである。

【図 1 2 A】電解質 E 9 を用いて作製された大判パウチセルの、サイクル数の関数としての容量のプロットである。パウチセルは、 30°C で 1C の充電／放電レートで約 12Ah の総容量を有するように設計された。パウチセルは、 1C 充電／ 1C 放電でサイクルされ

10

20

30

40

50

た。電極活性材料は、正極活性材料について N M C 8 1 1、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 S O C であった。

【図 1 2 B】電解質 E 9 を用いて作製された大判パウチセルの、サイクル数の関数としての容量のプロットである。パウチセルは、30℃で 1 C の充電／放電レートで約 12 A h の総容量を有するように設計された。パウチセルは、1 C 充電／1 C 放電でサイクルされた。電極活性材料は、正極活性材料について N M C 8 1 1、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 S O C であった。

【図 1 3 A】電解質 E 7 及び E 7 を用いて作製されたコインセルの、サイクル数の関数としての正規化比容量のプロットである。コインセルは、1 C 充電／1 C 放電レートでサイクルされた。電極活性材料は、正極活性材料について N M C 8 1 1、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 S O C であった。

10

【図 1 3 B】図 1 3 A について記載されたコインセルの、サイクル数の関数としてのクーロン効率のプロットである。

【図 1 4 A】電解質 E 7 を用いて作製された大判パウチセルの、サイクル数の関数としての正規化容量のプロットである。パウチセルは、30℃で C / 3 の放電レートで約 32 A h の総容量を有するように設計された。パウチセルは、30℃で 1 C 充電／1 C 放電でサイクルされた。電極活性材料は、正極活性材料について N M C 8 1 1、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 S O C であった。

【図 1 4 B】図 1 4 A について記載されたパウチセルの、第 0 サイクル～第 900 サイクルの範囲の様々なサイクルにおけるパーセント S O C の関数としての抵抗のプロットである。パウチセルは、100 サイクル毎に 1 C ハイブリッドパルスパワー特性評価 (H P P C) パルスを行って、1 C 充電／1 C 放電レートでサイクルされた。

20

【図 1 5 A】電解質 E 7 を用いて作製された大判パウチセルの、容量の関数としての電圧のプロットである。パウチセルは、30℃で C / 3 の放電レートで約 32 A h の総容量を有するように設計された。パウチセルは、30℃で C / 3 充電及び C / 10 ~ 12 C 放電でサイクルされた。電極活性材料は、正極活性材料について N M C 8 1 1、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 S O C であった。

【図 1 5 B】図 1 5 A について記載されたパウチセルの、容量の関数としての電圧のプロットである。パウチセルは、1 C ~ 6 C の範囲の様々な充電レートでサイクルされた。

【発明を実施するための形態】

30

【0008】

本明細書に記載されるリチウムイオンセルは、高出力（急速放電レート）及び急速充電を生じる特定の能力を有し、同時に高エネルギー及び長いサイクル寿命も示す。リチウムイオンセルは、サイクル寿命の向上、急速充電及び高出力能力を付与する新規電解質配合物を用いて開発された。この電解質は、リチウム塩のブレンドを、選択された有機溶媒と組み合わせたものであり、発見された組み合わせで特に良好なレート及びサイクリング特性を提供するものである。記載されたリチウムイオンセルは、一般的に、S i O x - グラファイト複合材料を含む電極と対になったニッケルリッチなカソードを含む電極を使用する。従来の特許出願では、高エネルギーを維持しながら長いサイクル寿命を達成するために、様々な S i O x アノードの配合が記載されている。本研究では、サイクル寿命、急速充電サイクリング及び高出力能力を向上させる電解質配合物を用いてリチウムイオンセルが開発された。いくつかの用途では、セルが広い充電状態範囲にわたって能力を発揮することが望まれる。例えば、セルを動力源とする飛行車両では、安全且つ快適な着陸体験を提供するため、着陸時に高出力が使用される。セル放電の後期段階で高出力が利用できれば、安全パラメータ内で範囲の有意な可能性が提供される。

40

【0009】

望ましい電解質は、一般的に、より多い量のリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（L i F S I、L i N (S O 2 F) 2）、リチウムビス（トリフルオロメタン）-スルホンイミド（L i T F S I、L i N (S O 2 C F 3) 2）又はそれらの混合物と組み合わせた、より少ない量のヘキサフルオロリン酸リチウム（L i P F 6）を含む塩の混合物を

50

ベースとする。亜酸化ケイ素複合材料及びこれらの塩をベースとする負極化学物質について、有効な有機溶媒は、フルオロエチレンカーボネート（FEC）とジメチルカーボネート（DMC）とのブレンドを含み得、これは、任意選択的に、直鎖状フルオロアルキルカーボネート、ヒドロフルオロエーテル、プロピレンカーボネート（PC）、アルキルアセテート又はそれらの混合物をさらに含み得る。特定の有機溶媒に関して、DMCは一般的に少なくとも35パーセント（重量%）存在する。溶媒成分の重量パーセント値は、溶媒の総重量に対するものである。電解質配合物は、特定の性能特性を向上させるために、より少ない量で様々な種類の添加剤を使用することもできる。これらの高レート電解質をベースとして、良好なサイクリング性能を維持したまま、極めて高いレートの放電及び充電を達成することができる。本出願及び特許請求の範囲を通じて、特に断りのない限り、全ての電気化学的結果は室温におけるものである。

10

【0010】

本明細書に記載される電解質は、商業用セルで比較的大きい割合のケイ素ベースの負極活性材料を使用するために必要な重要な特性を提供するように設計されている。本出願人は、二次リチウムイオンセルの車両用途に適したケイ素ベースの負極のサイクリングを達成することができた。改良された電解質は、比較的多量のケイ素ベースの活性材料を使用するセルの良好なサイクリングを維持しながら、急速充電及び有意に減少したガス発生と共に高い放電レートを可能にする。このセルは、放電の有意な深さにわたって比較的一定のインピーダンスも示すため、比較的低い充電状態で高出力パルスを提供することができる。このような高出力パルス能力は、有意なセル放電が生じた後、着陸時に高出力パルスが必要とされる飛行車両の着陸などの特定の用途にとって重要である。

20

【0011】

いくつかの実施形態では、改良された電解質は、LiTFSI及びLiPF₆又はLiFSI及びLiPF₆を含むリチウム塩の混合物を含み、LiTFSI又はLiFSIが過半数を占める。LiFSIとLiPF₆とのブレンドは、高レート放電を伴う高出力用途のための良好なサイクリングのため、本明細書に記載される溶媒を用いる場合、特に望ましい。本出願人は、溶媒成分としてのいくつかのFECが、亜酸化ケイ素複合材料化学物質をベースとするセルのサイクリングに非常に有用であることを見出した。例えば、参照により本明細書に組み込まれる、「Silicon Oxide Based Negative Electrode Materials for Lithium Ion Batteries」という名称の、Dengらに対する米国特許出願公開第2017/0194627号明細書を参照されたい。一般的に、安全性の懸念のため及び／又はガス発生をさらに低減するために、追加の添加剤が含まれ得る。本出願人は、良好な高出力性能を示す追加の電解質を発見した。この電解質は、FEC及びEMCを主にベースとする溶媒ブレンド中のLiPF₄及びLiTFSIのブレンドを主にベースとし、任意選択的に添加剤が含まれる。参照により本明細書に組み込まれる、「Lithium Ion Cells With High Performance Electrolytes and Silicon Oxide Active Materials Achieving Long Cycle Life, Fast Charge and High Thermal Stability」という名称の、Dongらに対する米国特許出願第17/831,180号明細書（以下、'180出願）を参照されたい。

30

40

【0012】

様々なリチウム塩の特性を表1に示す。LiFSIの特性は、Han et al. Journal of Power Sources, 2011, 196, 3623に記載されている。LiFSIは200℃まで熱的に安定であり、アルミニウムを含むバッテリー構造で使用した場合、アルミニウムは高電位領域（Li⁺/Liに対して3.0～5.0V）で安定であることがわかった。LiFSIは、30/70体積%でエチレンカーボネート（EC）及びEMC中のリチウム塩を含む溶液を測定する場合、最も高いイオン伝導度を有する（LiFSI>LiPF₆>LiTFSI>LiClO₄>LiBF₄）。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）の

50

特性も表 1 に含まれる。
【 0 0 1 3 】
【 表 1 】

表 1

	LiFSI	LiTFSI	LiPF ₆	LiBF ₄	LiClO ₄
分子量 (g/mol) ¹	187	287	152	-	-
イオン伝導度 (mS/cm) ¹	9.8	6.8	8.0	-	-
熱分解温度 (°C) ¹	308	337	154	-	-
分子半径 (Å) ¹	3.5	4.7	2.7	-	-
30/70 (w/w) EC/EMC 中での イオン伝導度 (mS/cm) ²	10.7	8.2	9.8	3.9	6.2

1. 供給源: 株式会社日本触媒、3:7 (v:v) エチレンカーボネート (EC): エチルメチル
カーボネート (EMC) 中 1M 塩。
2. 供給源: Arkema、1M 塩

【 0 0 1 4 】
いくつかの望ましい実施形態では、電解質は、非水性溶媒中、約 1 . 1 M ~ 約 2 . 5 M
、さらなる実施形態では約 1 . 2 M ~ 約 2 . 2 M、他の実施形態では約 1 . 3 M ~ 約 2 .
1 M 又は約 1 . 7 M ~ 約 2 . 5 M の濃度でリチウム塩を含む。リチウム塩は、一般的に、
(L i T F S I 又は L i F S I) 及び L i P F ₆ を約 4 0 : 1 ~ 約 1 . 5 : 1、さらなる
実施形態では約 2 5 : 1 ~ 約 2 : 1 又はいくつかの実施形態では約 2 0 : 1 ~ 約 3 : 1 の
モル比で含む。リチウム塩のそれぞれの量は、別々のモル濃度範囲として同様に表すこと
ができる。したがって、L i P F ₆ は、約 0 . 0 5 M ~ 約 0 . 8 M、さらなる実施形態で
は約 0 . 1 M ~ 約 0 . 5 M、さらなる実施形態では約 0 . 1 5 M ~ 約 0 . 4 M の濃度を有
することができる。L i F S I 及び / 又は L i T F S I は、約 0 . 8 M ~ 約 2 . 4 M、さ
らなる実施形態では約 0 . 9 M ~ 約 2 . 2 M、さらなる実施形態では約 1 . 0 M ~ 約 2 .
1 M、いくつかの実施形態では約 1 . 0 5 M ~ 約 2 . 0 M の濃度を有することができる。
電解質は、任意選択的に、全リチウム塩の約 1 0 モルパーセント未満、さらなる実施形態
では約 6 モルパーセント以下、さらなる実施形態では約 5 モルパーセント以下の量で追加
のリチウム塩を含み得、いくつかの実施形態では存在しない。適切なリチウム塩添加剤の
例は、より包括的な添加剤リスト内で以下に記載される。当業者であれば、上記の明示的
な範囲内の塩濃度及び濃度比の追加の範囲が想定され、限定されないが、L i P F ₆ の 0
. 1 M ~ 0 . 4 M などの、上限及び下限の交換を伴う範囲を含めて、それが本開示の範囲
内であることを認識するであろう。

【 0 0 1 5 】
非水性溶媒は、一般的に、溶媒のブレンドを含む。溶媒ブレンドは、フルオロエチレン
カーボネート (C ₃ O ₃ H ₃ F、環式炭酸エステル、F E C)、ジメチルカーボネート (
D M C)、任意選択的な共溶媒及び任意選択的な添加剤から本質的になる。F E C、D M
C 及び共溶媒の総量は、合計を 1 0 0 体積 % とした重量パーセント値として評価され、任
意選択的な添加剤は、総電解質重量に対する重量パーセント値として参照される。任意選
択的な添加剤は、液体であっても又はなくともよい。有機溶媒は、約 5 重量 % ~ 約 2 5 重
量 % の F E C、さらなる実施形態では約 7 重量 % ~ 約 2 0 重量 % の F E C、さらなる実施
形態では約 8 重量 % ~ 約 1 8 重量 %、いくつかの実施形態では約 9 重量 % ~ 約 1 6 重量 %
の F E C を含み得る。有機溶媒は、一般的に、約 3 5 重量 % ~ 約 9 5 重量 % の D M C、さ
らなる実施形態では約 3 8 重量 % ~ 約 9 2 重量 %、さらなる実施形態では約 4 0 重量 % ~
約 9 0 重量 % の D M C を含む。さらなる共溶媒が存在する場合、より低量の D M C が使用
される一方、さらなる共溶媒が存在しない場合、より多量の D M C が使用される。任意選

択的な共溶媒としては、ジエチルカーボネート、直鎖状フルオロカーボネート、ヒドロフルオロエーテル、プロピレンカーボネート（環式炭酸エステル、4-メチル1,3-ジオキソラン-2-オン）、アルキルアセテート（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル若しくはそれらの混合物）又はそれらの混合物が挙げられる。非環式（ジアルキル）フルオロカーボネートとしては、例えば、メチル2,2,2-トリフルオロエチルカーボネート（FEMC、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{OCH}_3$ ）が挙げられる。ヒドロフルオロエーテルは、一般的に、部分的にフッ素置換されたエーテルであり、代表的な化合物としては、例えば、IH, IH, 5H-オクタフルオロペンチル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル、1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,2-トリフルオロエチルエーテル又は1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル又はそれらの混合物が挙げられる。電解質のために適切なヒドロフルオロエーテルは、参照により本明細書に組み込まれる、「Electrolyte for Lithium Ion Battery, Lithium Ion Battery, Battery Module, Battery Pack and Apparatus」という名称の、Liらに対する米国特許出願公開第2022/0216518号明細書にさらに記載されている。共溶媒は、個々の化合物又はそれらのブレンドについて、約5重量%～約60重量%、さらなる実施形態では約7重量%～約58重量%、他の実施形態では約8重量%～約55重量%、さらなる実施形態では約9重量%～約50重量%、いくつかの実施形態では約10重量%～約45重量%の量で存在することができる。いくつかの実施形態では、溶媒は、約35重量%～約55重量%のフルオロジアルキルカーボネート、ヒドロフルオロエーテル又はそれらの混合物を含み得る。いくつかの実施形態では、溶媒は、約9重量%～約35重量%のプロピレンカーボネート、アルキルアセテート又はそれらの混合物を含み得る。当業者であれば、上記の明示的な範囲内の溶媒成分濃度の追加の範囲が想定され、互いに対応する上限及び下限の交換を伴う範囲を含めて、それが本開示の範囲内であることを認識するであろう。

【0016】

電解質用語に関して、多くの実施形態は、塩のための任意選択的な添加剤及び他の非塩添加剤と共に基本組成を有する。電解質組成物が特定の組成物からなる範囲まで、調整可能な添加剤は、特性の調整を提供するために、基本組成の周辺での変動が可能である。本明細書では、組成が本質的に特定の組成からなると示される場合、それは、いかなる添加剤も電気化学的特性を有意に変化させないが、ガス発生、熱安定性、燃焼防止性などの他の特性が異なり得ることを意味するように意図される。

【0017】

電解質添加剤は、ガス発生防止効果、燃焼性の低減及び／又は他の安全効果を提供することができる。いずれの添加剤も、所望のサイクリング安定性を維持するのに役立つように選択されるべきである。注目されている適切な添加剤としては、例えば、燃焼防止添加剤（例えば、トリエチルホスファイト（TEP）、トリメチルホスファイト（TMP）、トリフェニルホスファイト（TPP）、ペンタフルオロ（フェノキシ）シクロトリホスファゼン（PFPCTP）、エトキシ（ペンタフルオロ）シクロトリホスファゼン（EPFCTP、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}_5\text{N}_3\text{OP}_3$ ）又はヘキサフェノキシシクロトリホスファゼン（HPCTP））；ガス発生防止剤（例えば、ビニレンカーボネート（VC）；4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン（VEC）；1,3-プロパンスルトン（PS、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3$ ）；プロプ-1-エン-1,3-スルトン（PES）；1,3,2-ジオキサチオラン2,2-ジオキシド（DTD）；ジフルオロリン酸リチウム（LiDFP、TEP、TMP又はTPP）；HFスカベンジャー（例えば、フルオロベンゼン（FB）；スクシノニトリル（SN）又はリチウム4,5-ジシアノ-2-（トリフルオロメチル）イミダゾール（LiTDI））；アノード活性材料表面の固体電解質間相（SEI）改質剤（例えば、VC；VEC；リチウムビス（オキサラト）ボレート（LiBOB）；リチウムジフルオロ（オキサラト）ボレート（LiDFOB）；トリメチルボレート（TMB）；LPBTB（リチウム4-ピリジルトリメチルボレート））又はそれらの混合物が挙げられる

。いくつかの添加剤は、カソード電解質界面（CEI）の形成に影響を与え得る（LiDFFP、LiBOB又はLiDFOBなど）。いくつかの添加剤は、性能に複数の影響を与え得る。リチウムイオンを有する任意の添加剤は、リチウム塩添加剤について規定される濃度制限を有するリチウム塩添加剤と見なすことができ、他の添加剤は、本明細書で提供される添加剤の一般的なグループ分け及びそのような添加剤に対応する制限の範囲内と見なされる。当業者であれば、上記の明示的な範囲内の電解質成分の追加の範囲が想定され、それが本開示の範囲内であることを認識するであろう。

【0018】

本出願人は、参照により本明細書に組み込まれる、「Lithium Ion Cells with High Performance Electrolyte and Silicon Oxide Active Materials Achieving Very Long Cycle Life Performance」という名称の、Dongらに対する米国特許出願公開第2020/0411901号明細書（以下、'901出願）に記載の、以前に開発された電解質を使用して、ケイ素ベースの電極の非常に良好なサイクル性能を達成した。'901出願は、ケイ素ベースのセルのサイクル寿命性能で重要なブレークスルーを達成したが、本明細書における結果は、高エネルギー及び良好なサイクリング性能を維持しながら、高放電出力及び高レート充電を達成することに向けている。実施例で使用される参照電解質は、'901出願の電解質と類似しており、E17と呼ばれるが、命名法には特に意味はない。本出願人は、上記で引用した'180出願でも同様の電解質を記載している。本明細書に記載される電解質は、長いサイクル寿命を達成しながら、記載された活性材料に対する非常に高い出力性能のために特に有効である。

10

20

【0019】

いくつかの実施形態では、本研究で記載される電解質配合物は、FEC及びDMC溶媒中のLiPF₆塩からなる参照電解質配合物よりも良好なレート性能を示す一方で、同等又はより良好なサイクル寿命を示す。本明細書で例示されるように、電解質の系統は、FEC及び（DMC又はフッ素化EMC（FEMC）又はDECとHFE（高フッ素化エチレン）とのブレンド）、任意選択的なPC及び任意選択的なMA〔又はEA〕からなる溶媒中のLiPF₆及び（LiTFSI又はLiFSI）塩のブレンドによる配合を有する。これらの例示された電解質は、教示されたこれらの明示的な範囲内での他の変動を示唆する。

30

【0020】

本明細書で例示されるように、いくつかの具体的な実施形態は、FECと、DMC、フッ素化エーテル、フッ素化カーボネート、PC、アルキルアセテート及びそれらの混合物からなる群から選択される1種又は複数の追加溶媒とを含む溶媒中のリチウム塩、LiTFSI及びLiPF₆又はLiFSI及びLiPF₆のブレンドによる配合を有する電解質の系統を含む。より高濃度のDECが存在すると、一般的に高レート性能が優位に低下する結果となる。1種又は複数の追加溶媒は、DMCから本質的になり得る。1種又は複数の追加溶媒は、DMC、PC及びアルキルアセテートから本質的になり得る。1種又は複数の追加溶媒は、ヒドロフルオロエーテル（HFE）を含み得るか、又は1種若しくは複数のHFEから本質的になり得る。1種又は複数の追加溶媒は、フッ素化エーテル、フッ素化ジアルキルカーボネート又はそれらの混合物から本質的になり得る。1種又は複数の追加溶媒は、1H，1H，5H-オクタフルオロペンチル1，1，2，2-テトラフルオロエチルエーテル（OTE）などのフッ素化エーテルから本質的になり得る。他のフッ素化エーテルとしては、1，1，2，2-テトラフルオロエチル2，2，3，3-テトラフルオロプロピルエーテル（TTE）；ビス（2，2，2-トリフルオロエチル）エーテル（BTFE）及びエチル1，1，2，2-テトラフルオロエチルエーテル（ETE）が挙げられる。1種又は複数の追加溶媒は、DMC及びOTEから本質的になり得る。

40

【0021】

本明細書に記載される電解質のいずれかに使用されるアルキルアセテートは、酢酸メチ

50

ル、酢酸エチル、酢酸プロピル及びそれらの混合物を含む。

【0022】

現在特に注目されているバッテリーは、充電対放電の関連概念である、急速充電及び高出力の両方の能力を示す。5Cまでのレートでの充電及び12Cまでのレートでの放電が例示される。具体的には、高出力は適切なエネルギーでの高レート放電によって達成されるが、急速充電は、それに対応して、充電反応を高速で作動させることである。充電容量はレート依存性であり、セルは良好な高レート性能を示す急速充電で良好なレート能力を有することが望ましい。充電は定電流で行うことができ、その後、比較的短い定電圧で充電ステップを終了する。定電圧充電は、電流が適切な値、例えば目標電圧に近い値を提供するC/20又はC/50を下回ったときに停止することができる。放電ステップと同様に、充電中の容量も一般的にレート依存性である。そのため、定電流充電後、定電流充電ステップが完了すると、開放回路電圧は目標電圧にやや不足することがある。電圧降下はセルの充電レート及び充電能力に依存し、レート能力の低いセルほど大きい電圧降下を示す。比較的短い低電流充電ステップで、開放電流電圧を望ましい値まで上げることができる。試験のために、高電流放電に対応する高出力放電を表すために、放電レートを所望の高い値に選択することができる。実施例では、3Cの定電流充電に続いて10分間の定電圧充電を行い、合計充電時間を30分としたいいくつかの結果が示されるが、他の高レート充電も例示されている。

10

【0023】

充電容量はレート又は電流に依存するため、レート能力を向上させる本明細書に記載の電解質を使用することで、急速充電が容易になる。レート能力がない材料が高レートでの充電を強いられると、サイクル性能が低下し、且つ／又は割り当てられた時間内に目標充電電圧を達成できなくなり得る。定電流充電中、レートを高めることにより、そのレートで選択された電圧に到達するまでの時間が短くなるが、レート能力が低い場合、充電の定電圧部分を完了するための時間が長くなり得る。レート能力が高い場合、定電圧充電区間が長くなりすぎないようにしながら、より速い充電レートが効果的であり得る。20分間の3C定電流充電及び10分間の定電圧充電の例を示す。いくつかの実施形態では、15分間の充電は、約6分以下、さらなる実施形態では約5.5分以下、さらなる実施形態では約5分以下の定電圧充電期間で達成することができる。当業者であれば、上記の明示的な範囲内の定電圧時間の追加の範囲が想定され、それが本開示の範囲内であることを認識するであろう。

20

30

【0024】

実際の使用では、出力は一般的に用途の出力要求に応じて変化する。そのため、飛行車両の離着陸などの加速時及び減速時には高出力放電が使用され得るが、巡航は低出力運転であり得る。特に着陸時には、ソフトランディングを実現するために、短時間に非常に高い出力放電（例えば、>10C）であり得る。当然のことながら、着陸は、放電サイクルの終盤であるため、大パルス放電に対応するために十分な容量が残っている必要がある。したがって、>50%放電など、合理的な充電状態（SOC）で高出力及び高容量の両方を示すことが非常に望ましい。高出力能力を有することで、着陸のための残容量不足を深刻に懸念することなく、航続距離を安全に延長することができる。本明細書に記載される電解質及び対応するセルは、急速充電及び高出力放電の両方に対応するように設計されている。例示的な実施形態では、セルは、後続のサイクルでのサイクリングのために、活性材料上に安定した不動態化層を形成し、セルを形成するために、C/10レートでの第1のサイクル（及び任意選択的に2サイクル又は数サイクル）充電及び放電を使用して形成される。安定した形成プロセスを完了させるために、1回又は複数回の後続サイクルをC/3で実行することができる。

40

【0025】

サイクリング間の高レート充電及び放電に加え、追加的な高レートパルス試験が実行された。パルス試験を実行するためには、最初にセルを完全に充電する。次に、5C（12分間で完全放電のレート）の放電を30秒パルスで実行する。その後、セルを90%充電

50

状態（SOC）まで放電し、再び5C、30秒の放電パルスを加する。このパルスは10% SOC毎にステップダウンして繰り返される。各5Cパルスに対して、セルの出力及び抵抗が計算される。これらのパルス試験のプロットは、実施例に示される。50% SOCにおける望ましい5Cパルス出力の結果は、少なくとも3kW/kgである。より一般的には、少なくとも1Aの容量を有するパウチセルでは、50% SOCでの5Cパルス出力は少なくとも2.0kW/kgであり、さらなる実施形態では少なくとも約2.5kW/kgであり、他の実施形態では少なくとも約2.75kW/kgであり、さらなる実施形態では約3.0kW/kg～4.25kW/kgである。この高出力性能は、少なくとも約200Wh/kg、さらなる実施形態では約250Wh/kg～約375Wh/kgのC/3の放電レートにおける高エネルギー密度と同時に達成することができる。当業者であれば、上記の明示的な範囲内の出力及びエネルギー密度の追加の範囲が想定され、それが本開示の範囲内であることを認識するであろう。

10

【0026】

電子車両は、商業用途で、リチウムイオンセルに関して有意に注目されている。適切な車両としては、例えば、自動車、トラック、バン、スポーツユーティリティビークル、クロスオーバースタイル、商用トラック、建設機械、フォークリフトなどのユーティリティ車両、パーソナルエアビークルなどの友人飛行車両、トラクター、ピープルムーバーなどの無人陸上車両、ドローンなどの無人飛行車両及び同様の車両が含まれる。高出力セルは、あらゆる高性能車両に有用であり、電動工具、一部の医療機器、他の高出力用途にも有用である。

20

【0027】

このような用途では、フレキシブルな筐体を持つパウチ型セルを使用することが望ましい。フレキシブルな筐体では、セルを所定の体積内に保持するバッテリーパックにセルを組み込むことが望ましい場合がある。このような体積制約効果は、実施例で使用したコインセル実施形態及び従来の円筒形セルなどの金属容器内に組み立てられたセルでも同様に示される。パック内のセルの位置決めは、サイクルを損ない得る電極スタックの分解を制御するためにセルを固定することに相当し得る。以下の実施例では、ガス発生の影響を試験するために、固定していないポーチセルに関してセル膨張を試験する。拘束構成では、セルは膨張することができないが、ガス発生は圧力の増加を通して発現する。圧力の上昇は、温度の上昇によって悪化し得る。これらの理由から、45℃でのサイクル性能は、ガス発生を制御する能力を反映し得る。

30

【0028】

一般的なバッテリーの特徴

負極及び正極構造を適切なセルに組み立てることができる。下記でさらに説明される通り、電極は、一般に、電極構造を形成するために集電体と会合して形成される。セパレータが正極及び負極間に配置されてセルを形成する。セパレータは、2つの電極間に少なくとも選択されたイオン伝導性を提供しながら、電氣的に絶縁されている。セパレータとして様々な材料が使用され得る。いくつかの市販のセパレータ材料は、イオン伝導性を提供する多孔性シートであるポリエチレン及び／又はポリプロピレンなどのポリマーから形成され得る。市販のポリマーセパレータには、例えば、旭化成（日本）の子会社であるCelgard, LLCのセパレータ材料、Celgard（登録商標）ラインが含まれる。セラミック及びポリマー複合材料もセパレータのために開発されている。これらのセラミック複合材料セパレータは、より高い温度でも安定であり得、複合材料は、火災リスクを低減し得る。リチウムイオンバッテリーセパレータ用ポリマーセラミック複合材料は、Celgard（登録商標）により、且つEvonik Industries, Germanyにより商標Separion（登録商標）で、及びTiejin Liel sort Korea Co., Ltd. によってLiel sort（登録商標）で販売されている。ゲル形成ポリマーでコーティングされた多孔性ポリマーシートを使用してセパレータを形成することもできる。このようなセパレータの設計については、参照により本明細書に組み込まれる、「Battery Separator for Lithium

40

50

Polymer Battery」という名称の、Wensleyらへの米国特許第7, 794, 511 B2号明細書にさらに記載されている。適切なゲル形成ポリマーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリウレタン、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)、ポリアシロニトリル、ゼラチン、ポリアクリルアミド、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、それらのコポリマー及びそれらの混合物が含まれる。

【0029】

電解質は、充電及び放電プロセス中にバッテリーのアノード及びカソード間でのイオン輸送をもたらす。リチウムイオンバッテリーのための電解質は、非水性溶媒及びリチウム塩を組み込む。ケイ素ベースの電極のための改良された電解質は、以下に詳細に記載される。電解質は、一般に、ケースを密閉する前にセルに浸出される。

10

【0030】

本明細書に記載される電極は、角柱形バッテリー、巻き付け状円筒形セル、コインセル又は他の適切なセル／バッテリー設計などの様々な市販のセル／バッテリー設計に組み立てることができる。セルは、電極（場合により巻かれているか若しくは折り畳まれている）の対又は並列及び／若しくは直列電気接続で組み立てられた複数対の電極を含み得る。電極スタックは、容器内での配置に都合よくするように、スタックの他端と同一極性を有するようにスタックが終了するように追加の電極を有し得る。本明細書に記載される電極構造を一次又は単一充電のためのバッテリーで使用することができるが、その結果として得られるバッテリーは、一般に、バッテリーの複数回サイクリング上での二次バッテリー用途のための所望のサイクリング特性を有する。

20

【0031】

いくつかの実施形態では、正極及び負極を、それらの間にセパレータを用いてスタッキングし、その結果として生じるスタック構造を円筒形又は角柱形構成に巻いてセル構造を形成することができる。集電体に適切な導電性タブを溶接することなどが可能であり、負極タブ及び正極タブが適切な外部接点に溶接された状態で、結果として生じるジェリロール構造を金属キャニスター又はポリマーパッケージ中に配置することができる。キャニスターに電解質を添加し、キャニスターを密閉し、場合により形成サイクリング後にセルを完成させる。いくつかの現在使用されている充電式の市販のセルとしては、例えば、円筒形18650セル（直径18mm及び長さ65mm）、26700セル（直径26mm及び長さ70mm）が含まれるが、他のセル／バッテリーサイズ並びに選択されたサイズの角柱形セル及び箔ポーチセル／バッテリーを使用することができる。

30

【0032】

ポーチバッテリーは、スタッキングの利便性及び比較的低い容器重量のため、特定の車両用途を含む様々な用途に特に望ましくなり得る。高容量カソード活性材料を組み込んだ車両用バッテリーに関するポーチバッテリーの設計は、両方とも参照により本明細書に組み込まれる、「High Energy Lithium Ion Secondary Batteries」という名称の、Buckleyらへの米国特許第8, 187, 752号明細書及び「Battery Packs for Vehicles and High Capacity Pouch Secondary Batteries for Incorporation into Compact Battery Packs」という名称の、Kumarらへの米国特許第9, 083, 062 B2号明細書にさらに記載されている。ポーチバッテリーの設計は、特定のバッテリーパック設計での使用に特に都合がよいが、ポーチバッテリーは、他の状況でも効果的に使用され得る。

40

【0033】

図1A～1Dにポーチバッテリーの代表的な実施形態を示す。本実施形態では、ポーチバッテリー100は、ポーチエンクロージャ102、電極コア104及びポーチカバー106を含む。電極コアについて以下にさらに説明される。ポーチエンクロージャ102は、キャビティ110及びキャビティを囲むエッジ112を含む。キャビティ110は、電

50

極コア104がキャビティ110内に適合可能であるような寸法を有する。図1B及び1Cに示すように、ポーチカバー106は、エッジ112の周囲で密封され、密封されたバッテリー内に電極コア104を密封することができる。末端タブ114、116は、電極コア104との電氣的接触のために、密封されたポーチから外側に延在する。図Cは、3-3線に沿って見られるときの図1Bのバッテリーの概略断面図である。エッジ及びシールの様々な構成を用いて、ポーチバッテリーの多くの追加的な実施形態が可能である。

【0034】

図1Dは、一般に電極スタックを含む電極コア104の実施形態を示す。本実施形態では、電極スタック130は、負極構造132、134、136、正極構造138、140並びに隣接する正極及び負極間に配置されたセパレータ150、152、154、156を含む。セパレータは、電極構造がセパレータのひだ内に配置された単一折り畳みシートとして提供することができる。負極構造132、134、136は、それぞれ集電体172、174、176のいずれかの側面に配置された負極160、162、負極164、166及び負極168、170を含む。正極構造138、140は、それぞれ集電体188、190の反対側面に配置された正極180、182、正極184、186をそれぞれ含む。タブ192、194、196、198、200は、直列又は並列で個々の電極の接続を容易にするために、それぞれ集電体172、188、174、190、176に接続される。車両用途に関して、タブは、一般に並列に接続され、タブ192、196、200は、容器の外側から接近可能な電気接点に電氣的に接続され、及びタブ194、198は、容器の外側から接近可能な反対極として電気接点に電氣的に接続される。

【0035】

電極スタックは、容器に隣接する両方の外側電極が負極であるように追加の負極を有し得る。一般に、本明細書に記載される寸法の電極がスタッキングされた電極によるバッテリーは、5〜40個の負極要素（集電体が活性材料によって両側でコーティングされる）、さらなる実施形態では7〜35個の負極要素を有する。対応する数の正極要素は、一般に負極要素より1個少ない。当業者は、上記の明示的範囲内の電極数の追加範囲が本開示内で考えられ、且つ本開示内であることを認識するであろう。

【0036】

上記のように、巻回電極は、円筒形バッテリー又はほぼ角柱形のバッテリーのいずれかに対応して使用され得る。円筒形リチウムイオンバッテリーの巻回セルについては、参照により本明細書に組み込まれる、「Lithium Ion Secondary Battery」という名称の、Kobayashiらへ米国特許第8,277,969号明細書にさらに記載されている。巻回電極を有する角柱形バッテリーについては、参照により本明細書に組み込まれる、「Electrode Assembly and Lithium Ion Secondary Battery Using the Same」という名称の、Yeoへの米国特許第7,700,221号明細書（'221特許）に記載されている。Kobayashiの'969特許及びYeoの'221特許には、ケイ素ベースの活性材料を用いて適切なサイクリング又は高エネルギー密度を達成する方法について記載されていない。巻回電極を用いた角柱形バッテリーの設計については、例えば、上記'221特許にさらに記載されている。電極のスタッキングされた組合せ又は巻回セルのいずれかの特定の設計もバッテリーの目標寸法及び目標容量によって影響を受け得る。

【0037】

改良された負極を様々な用途及びセル／バッテリー設計に関して使用することができる。電極スタックに関して、特定の用途に対する体積及び設計上の制約に基づいて電極の面積を適切に選択することができる。以下の議論は、ドローン、自動車、トラック又は他の車両などの車両用途用に一般に設計された大型セルに焦点を置いている。しかしながら、本明細書に記載される改良された負極は、より小型のセル形態をベースとし得る消費者向け電子機器用途に関して効果的に使用され得る。自動車は、より小型の消費者向け電子機器セルも使用し得、Tesla車は、現在、それらのバッテリーパックに数千の小型の消

費者向け電子機器セルを使用することで知られていることが注目されるべきである。一般に、特定の範囲内では、より大型のセル／バッテリーほど、大きいエネルギー密度を達成することができる。エネルギー密度などの様々な考慮事項のバランスをとるために、特定の用途に基づいて正極活性材料を選択することが望ましくなり得る。

【0038】

電極パラメータを選択することで、高重量エネルギー密度セルの設計に電極面積、電極構造の数、バッテリー容量などの要素のバランスを組み込むことができる。電極面積とは、集電体の片側に沿った1つの電極の空間的範囲を指す。図Aは、電極の長さ「L」を示し、及び図Cは、幅「W」を示す。図に示されるように、電極の面積は、 $L \times W$ として定義され得る。いくつかの実施形態では、電極スタックを含むバッテリーの寸法が、スタック中の各電極の長さ及び幅に類似する長さ及び幅を有することができるように、各電極の面積が類似し得る。いくつかの実施形態では、セパレータは、電極の面積よりわずかに大きい面積を有するシート状であり得、及びいくつかの実施形態では、セパレータは、折り畳まれるか、プリーツを付けられるか又はポケットを有するように形成され得、電極がセパレータのひだ又はポケットに配置される。

10

【0039】

電極構造

セルの電極は、バインダー及び導電性添加剤と一緒に活性材料を含む。電極は、所望の密度及び空隙率を達成するためにシートに成形され、乾燥され、プレスされる。一般に、電極シートは、金属箔又は薄い金属グリッドなどの金属集電体上に直接形成される。多くのセル構造では、組み立てられたセル又はバッテリーで望ましい性能を提供するように、電極層が集電体の両側に形成されている。集電体の両側の電極層は、セル内で同一電位にあるため、同一電極構造の要素を考慮することができるが、集電体自体は、電極構造の一部であるが、電気化学的に不活性であるため、一般に、電極の一部と見なされない。したがって、電極の物理的態様への参照は、一般に、電極構造内の一層の電極組成物を指す。導電性集電体は、電極及び外部回路間の電子の流れを促進することができる。

20

【0040】

いくつかの実施形態では、正極又は負極が高い装填レベルを使用する場合、電極の密度は、減少し、電極の良好なサイクリング安定性を提供することができる。電極の密度は、プレス圧力の適切な範囲内での関数である。一般に、電極の密度は、より高い放電レートで所望のサイクリング性能及び容量を達成しながら、装填レベルに関する性能を犠牲にすることなく任意に増加することが不可能である。以下の項目では、特定の負極層及び正極層の特徴について説明する。

30

【0041】

いくつかの実施形態では、集電体は、ニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼、銅などから形成することができる。電極材料を薄膜として集電体上にキャストすることができる。次に、電極から溶媒を除去するために、集電体と一緒に電極材料を例えばオーブン中で乾燥させることができる。いくつかの実施形態では、乾燥した電極材料に、集電体箔又は他の構造と一緒に接触している状態で約2～約10 kg/cm²（平方センチメートルあたりのキログラム）の圧力を受けさせ得る。正極中で使用される集電体は、約5ミクロン～約30ミクロン、他の実施形態では約10ミクロン～約25ミクロン、さらなる実施形態では約14ミクロン～約20ミクロンの厚さを有し得る。一実施形態では、正極は、アルミニウム箔集電体を使用する。負極中で使用される集電体は、約2ミクロン～約20ミクロン、他の実施形態では約4ミクロン～約14ミクロン、さらなる実施形態では約6ミクロン～約10ミクロンの厚さを有し得る。一実施形態では、負極は、銅箔又はニッケル箔を集電体として使用する。当業者は、上記の明示的範囲内の集電体の厚さの追加的範囲が本開示内で考えられ、且つ本開示内であることを認識するであろう。

40

【0042】

負極

基本的な電極設計は、活性組成物、ポリマーバインダー及び導電性希釈剤の1つ又はブ

50

10

20

30

40

50

50

本明細書に記載されているように、ケイ素ベースの活性材料とグラファイトカーボンとのブレンド活性材料組成物を用いて、良好なサイクリング結果が得られる。一般的に、負極ブレンド活性材料の全容量は、５ミリボルト（mV）～１．５VでC／３のレートでリチウム金属に対してサイクルさせた場合、少なくとも約750mAh/g、さらなる実施形態では少なくとも約900mAh/g、さらなる実施形態では少なくとも約1000mAh/g、他の実施形態では少なくとも約1100mAh/gであり得る。SiO/Si/C複合材料などのケイ素ベースの活性材料を唯一のアノード活性材料として使用することができるが、ブレンド活性材料は、少なくとも約40重量%のケイ素ベースの活性材料、さらなる実施形態では少なくとも約50重量%のケイ素ベースの活性材料、他の実施形態では約55重量%～約99重量%のケイ素ベースの活性材料、さらなる実施形態では約60重量%～約95重量%のケイ素ベースの活性材料を含み得る。これに対応して、ブレンド活性材料は、約1重量%グラファイト～約65重量%グラファイト、さらなる実施形態では約2重量%グラファイト～約60重量%グラファイト、さらなる実施形態では約3重量%グラファイト～約55重量%グラファイト、他の実施形態では約5重量%グラファ

イト～約50重量%グラファイトを含み得る。望ましいグラファイトについては後述する。当業者であれば、上記の明示的な範囲内の比放電容量及びケイ素ベースの活性材料の濃度の追加の範囲が想定され、それが本開示の範囲内であることを認識するであろう。

【0046】

上記の通り且つ以下で詳細に説明するように、適切なケイ素ベースの活性材料は、炭素成分との複合材を含み得る。以下の項目では、ケイ素ベースの活性材料について詳細に説明する。複合材とは、ポリマーバインダーによって一緒に保持された混合物を含むブレンドとは対照的に、適切なスケール上で効果的な均一性を有する一体材料中に密接に組み合わされた成分との粒子状材料を指す。複合材成分は、例えば、ケイ素、酸素、炭素などを含み得る。理論によって制限されることを望まないが、一般に、ケイ素との複合材の炭素成分が電気化学的に活性であると考えられず、一般にグラファイト系ではない。しかしながら、活性は、複合材及び結晶構造中の所与の密接な組合せが非常に複雑で評価が困難であり得るという抽象的概念である。いずれにしても、複合材料の炭素成分は、活性材料ブレンド中の複合材にはない、別個のグラファイトから区別可能であるものとして当業者に容易に理解される。以下の実施例は、組み合わせられた複合材粒子状材料中に主に亜酸化ケイ素並びにいくらかの量の元素ケイ素結晶及び元素炭素を含むと考えられる市販の複合材組成物をベースとするものである。

【0047】

グラファイトは、天然及び合形成態で商業的に入手可能であり、且つ適切なグラファイトとしては、天然又は合成グラファイトなどが含まれる。グラファイトは、炭素の結晶形態であり、シート中に共有結合された炭素を含む。本明細書で使用される場合、グラファイトは、完全結晶性を必要とせずにグラファイト炭素を意味し、いくつかの天然グラファイト材料は、いくらかの結晶性不純物を含み得る。しかしながら、グラファイトは、一般に、当技術分野で認識されるようなグラファイト構造によって支配される材料を意味する。グラファイトは、結晶中に積層された共有結合炭素シートの平面に沿って導電性である。グラファイト状の結晶性炭素は、リチウムをインターカレートすることができるため、リチウムイオンバッテリーのための確立された電気化学的に活性な材料であるが、グラファイト粒子の形態は、グラファイトのリチウムインターカレーションの効力に影響を与え得る。

【0048】

グラファイト粒子は、約1ミクロン～約30ミクロン、さらなる実施形態では約1.5ミクロン～約25ミクロン及び他の実施形態では約2ミクロン～約20ミクロンの平均粒径を有し得る。一般に、凸凹のある電極表面を避けるために、グラファイトが電極の厚さより大きい粒子を含まないことが望ましいと考えられ、1ミクロンよりも有意に小さいサイズを有するグラファイト粒子は、結晶性が低下し得る。いくつかの実施形態では、グラファイト炭素は、約5ミクロン～約50ミクロン、さらなる実施形態では約7ミクロン～約40ミクロン及び追加的な実施形態では約10ミクロン～約8ミクロン～約30ミクロンのD50（質量中央径）を有し得る。いくつかの実施形態では、（ISO 4652に従って評価可能な）グラファイト炭素活性材料のBET表面積は、約 $1\text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 、さらなる実施形態では約 $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $35\text{ m}^2/\text{g}$ 及び追加的な実施形態では約 $2\text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $25\text{ m}^2/\text{g}$ でもあり得る。当業者は、グラファイト炭素活性材料の粒径及び表面積の追加的な範囲が本開示内で考えられ、且つ本開示内であることを認識するであろう。対照的に、導電性カーボンブラックなど（準結晶と呼ばれる）は、一般に、約 $40\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 又はそれを超える表面積を有する。

【0049】

ポリマーバインダーに関して、本出願人は、高引張強度バインダー、例えばポリイミドバインダーを使用してケイ素ベースのセルの適切なサイクリングを得た。参照により本明細書に組み込まれる、「Silicon Oxide Based High Capacity Anode Materials for Lithium Ion Batteries」という名称の、Dengらへの米国特許第9,601,228号明細書（

以下、' 2 2 8 特許）を参照されたい。より長期のサイクリング安定性を得るためのいくつかの実施形態では、驚くべきことに、ポリマーバインダーブレンドがサイクリングをさらに安定化することが見出された。特に、（より高い弾性に対応する）より低い弾性率を提供する第 2 のポリマー又はポリマーの組合せを高引張強度ポリイミドとブレンドすることができる。バインダーブレンドは、一般に、少なくとも約 5 0 重量%のポリイミド、さらなる実施形態では少なくとも約 5 5 重量%のポリイミド及び他の実施形態では約 6 0 重量%～約 9 5 重量%のポリイミドを含む。同様に、バインダーブレンドは、一般に、以下にさらに明示されるように、少なくとも約 5 重量%の低弾性係数を有するポリマー、さらなる実施形態では少なくとも約 1 0 重量%及び他の実施形態では約 1 2 重量%～約 4 0 重量%の低弾性係数を有するポリマーを含む。当業者は、上記の明示的範囲内のポリマーの量の追加的範囲が本開示内で考えられ、且つ本開示内であることを認識するであろう。ブレンドのポリマーは、同一の溶媒中に溶解するように選択され得る。ケイ素ベースのアノードの良好なサイクリングを達成するのに有効なポリマーブレンドを以下に要約するが、参照により本明細書に組み込まれる「Electrodes with Silicon Oxide Active Materials for Lithium Ion Cells Achieving High Capacity, High Energy Density and Long Cycle Life Performance」という名称の Venkatachalam らへの米国特許第 1 1 , 0 9 4 , 9 2 5 号明細書（以下、' 9 2 5 号特許）にさらに記載されている。

10

【 0 0 5 0 】

20

ポリイミドは、イミドモノマー構造の繰り返し単位に基づくポリマーである。ポリイミドポリマー鎖は、脂肪族であり得るが、高引張強度用途では、一般に、ポリマー主鎖は、芳香族であり、ポリイミド構造の N 原子に沿ってポリマー主鎖が延在する。サイクリング間に有意な形態変化を示すケイ素ベースのアノードに関して、熱硬化性ポリイミドポリマーが高容量負極に関して望ましいことが見出された。これは、高い機械的強度のためであり得る。表 2 は、高引張強度ポリイミドポリマーの供給元及び対応するポリイミドポリマーの名称を示す。

【 0 0 5 1 】

【表 2】

30

表 2

供給源	バインダー
新日本理化株式会社	Rikacoat PN-20; Rikacoat EN-20; Rikacoat SN-20
DuPont	Kapton®
AZ Electronic Materials	PBI MRS0810H
宇部興産株式会社	U-Varnish S; U-Varnish A
丸善石油化学株式会社	Bani-X (ビス-アリル-ナジ-イミド)
東洋紡株式会社	Vyromax® HR16NN

40

【 0 0 5 2 】

ポリイミドポリマーは、少なくとも約 6 0 M P a、さらなる実施形態では少なくとも約 1 0 0 M P a 及び他の実施形態では少なくとも約 1 2 5 M P a の引張強度を有し得る。高引張強度を有するいくつかの市販のポリイミドは、比較的高い伸び値を有することもできる。伸び値とは、ポリマーが引裂かれるまで耐える伸び量である。いくつかの実施形態では、ポリイミドは、少なくとも約 4 0 %、さらなる実施形態では少なくとも約 5 0 % 及び他の実施形態では少なくとも約 5 5 % の伸びを有し得る。引張強度及び伸び値は、プラス

50

チックの引張特性に関するASTM D638-10標準試験法又は薄プラスチックシートの引張特性に関するASTM D882-91標準試験法の手順に従って測定され得、これらの両方は、参照により本明細書に組み込まれる。商業的供給元によって報告される値に基づき、これらの別のASTMプロトコルからの結果は、ポリイミドに関して互いに類似しているように見える。当業者は、上記の明示的範囲内のポリマー特性の追加範囲が本開示内で考えられ、且つ本開示内であることを認識するであろう。

【0053】

セルの電気化学に対して不活性であり、且つポリイミドとの加工に適合可能である、適切なより可撓性のポリマー成分を選択することができる。特に、適切なより可撓性のポリマー成分としては、例えば、PVDF、カルボキシメチルセルロース(CMC)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、リチウム化ポリアクリル酸(LiPAA)又はそれらの混合物が含まれる。ポリマー特性に関して、高容量負極用途に関するいくつかの有意な特性を表3にまとめる。

【0054】

【表3】

表3

バインダー	伸び率	引張強さ (MPa)	弾性率 (GPa)
PVDF	5-50%	30-45	1.0-2.5
ポリイミド	30-100%	60-300	2.5-7
CMC	30-40%	10-15	1-5
SBR	400-600%	1-25	0.01-0.1
LiPAA	1-6%	90	1-4

【0055】

PVDF、CMC、SBRは、多くの供給元から市販されている。LiPAAは、LiOH及び市販のポリアクリル酸(PAA)から製造され得る。例えば、PAAのモノマー単位あたり1モルのLiOHを用いて、化学量論量のLiOHをPAAの溶液に添加することができる。LiPAAの形成及び使用については、参照により本明細書に組み込まれるLiの“Lithium polyacrylate as a binder for tin-cobalt-carbon negative electrodes in lithium-ion batteries”, Electrochimica Acta 55 (2010) 2991-2995にさらに記載されている。

【0056】

伸びとは、ポリマーを引裂く前の伸び率を意味する。一般に、ケイ素ベースの材料に対応するために、少なくとも約30%、いくつかの実施形態では少なくとも約50%及びさらなる実施形態では少なくとも約70%の伸びが望ましい。ポリマーバインダーブレンドに関して、より弾性のポリマーバインダー成分は、約2.4 GPa以下、さらなる実施形態では約2.25 GPa以下、他の実施形態では約2 GPa以下及び追加的な実施形態では約1.8 GPa以下の弾性係数（代わりにヤング率又は引張係数と呼ばれる）を有することが望ましくなり得る。当業者は、上記の明示的範囲内のより弾性のポリマー成分の特性の追加範囲が本開示内で考えられ、且つ本開示内であることを認識するであろう。

【0057】

電極を形成するために、ポリマーを溶解するための溶媒などの適切な液体中で粉末をポリマーとブレンドすることができる。ポリイミド及びPVdFは、一般に、N-メチルピ

ロリドン（NMP）中で加工され得るが、他の適切な有機溶媒が使用され得る。水性加工可能なポリイミドは、市販品として入手可能であり、且つこれらの水性加工可能なポリイミドは、広範囲の他のポリマーとのブレンドに適切である。ペーストを形成する前に電極の粒子状成分、すなわち活性材料及びナノスケール導電性炭素を溶媒中でポリマーバインダーブレンドとブレンドすることができる。得られたペーストを電極構造にプレスすることができる。

【0058】

上述したポリマーバインダーは、ケイ素ベースの負極の優れたサイクリング安定性の達成を促進したが、同等又はより良好なサイクリング性能を達成することができる水ベースのポリマーバインダーが開発されている。いくつかの実施形態では、水加工可能なポリマーバインダーは、カチオン（S）が金属カチオンであることができるアクリル酸塩モノマー（S-PAA）とアクリルアミドモノマーとのコポリマーである。望ましいポリマーバインダーは、集電体に対する良好な接着性及び粒子間の良好な凝集性の両方を有することが見出される。S-PAAモノマーは良好な凝集性に寄与することができ、アクリルアミドモノマーは良好な接着性に寄与することができる。S-PAAとアクリルアミドとのコポリマーをベースとするバインダーは、ケイ素ベースの負極活性材料での優れたサイクリングをもたらすモノマーの適切な割合で提供することができる。ケイ素ベースのアノードの優れたサイクリングを達成するのに有効な水ベースのポリマーブレンドを以下に要約するが、参照により本明細書に組み込まれる「Lithium Ion Cells With Silicon Based Active Materials and Negative Electrodes with Water-Based Binders Having Good Adhesion and Cohesion」という名称のHaysらへの米国特許出願公開第2022/0006090号明細書（以下、'047出願）にさらに記載されている。

【0059】

良好な接着性及び良好な凝集性を同時に達成することが、サイクリングの改善を達成するために重要であることがわかった。コポリマーバインダーのモノマー単位は、アクリルアミド及びポリアクリル酸の塩（S-PAA）である。塩カチオンは、リチウム（LiPAA）又はナトリウム（NaPAA）又はカリウム（KPAA）などの金属カチオンであり得るが、他の金属を使用するか又はアンモニウム NH_4^+ などの非金属カチオンを使用することもできる。必要に応じて、対イオンの混合物を使用することもできる。S-PAAポリマーは、対応する電極に強い凝集力を与えることがわかっている。凝集力は、集電体上の電極構造について、特定の直径を持つマンドレルの周りに曲げることで評価することができる。集電体から電極を引き剥がす力を評価するために、制御された方法で力を加え、市販の試験装置を用いて接着性を評価する。モノマー単位の比率は、接着性及び凝集安定性の所望のバランスを達成するように選択することができる。

【0060】

このコポリマーは、公開されている方法に従って合成することができる。具体的には、アクリレート基は、アミド基のカルボキシレート基による求核置換から形成することができる。反応の程度により、最終ポリマー中のアクリルアミド基の程度を制御する。代わりに、重合反応によってコポリマーを直接形成することもできる。直接合成では、カルボキシレート基とアクリルアミド基との相対量を制御することができる。ポリマーの分子量も適切に制御又は選択することができる。

【0061】

アクリルアミド部分対S-PAA部分のモル比は、約5:95～約95:5、さらなる実施形態では約10:90～約90:10、さらなる実施形態では約20:80～約80:20、他の実施形態では約25:75～約75:25、いくつかの実施形態では約30:70～約70:30の範囲であり得る。平均分子量に関して、コポリマーは、いくつかの実施形態では、約50,000ダルトン～約5,000,000ダルトン、さらなる実施形態では約75,000ダルトン～約2,000,000ダルトン、他の実施形態では

約 100,000 ダルトン～約 1,000,000 ダルトンの平均分子量を有し得る。当業者であれば、上記の明示的な範囲内の部位比及び平均分子量の追加の範囲が想定され、それが本開示の範囲内であることを認識するであろう。

【0062】

電極バインダーとしてコポリマー単独で望ましいサイクリング結果が得られているが、本出願人は、ポリマーブレンドを用いてバインダー性能を向上させることに成功している。本明細書に記載のコポリマーは、ポリマーブレンドでも有用であり得る。適切なポリマーブレンドは、一般的に、少なくとも 25 重量パーセント、さらなる実施形態では少なくとも約 35 重量%、他の実施形態では約 40 重量%～約 90 重量%のポリ（アクリルアミド-co-M-PAA）を含むであろう。当業者であれば、上記の明示的な範囲内のポリマーブレンド比率の追加の範囲が想定され、それが本開示の範囲内であることを認識するであろう。市販の水性電極バインダーは、住友精化株式会社から Aquacharge（登録商標）として販売されている。

【0063】

バインダーの活性材料装填量が大きくてもよい。いくつかの実施形態では、負極は、約 75～約 94 重量%の負極活性材料、他の実施形態では約 77～約 93 重量%の負極活性材料、さらなる実施形態では約 80～約 92 重量%の負極活性材料を有する。いくつかの実施形態では、負極は、約 4～約 20 重量%のポリマーバインダー、他の実施形態では約 5～19 重量%のポリマーバインダー、さらなる実施形態では約 6～18 重量%のポリマーバインダーを有する。いくつかの実施形態では、負極は、約 1～約 7 重量%のナノスケール導電性炭素、さらなる実施形態では約 1.5～約 6.5 重量%、追加的な実施形態では約 2～約 6 重量%のナノスケール導電性炭素も含む。当業者は、上記の明示的な範囲内のポリマー装填量の追加範囲が本開示内で考えられ、且つ本開示内であることを認識するであろう。

【0064】

負極の改善されたサイクリングのために、粒子状であるナノスケール導電性添加剤又はその組合せが特に望ましいことが見出された。ナノスケール導電性炭素とは、一般に、サブミクロンである一次粒子の少なくとも 2 つの寸法を有する、表面積の大きい元素炭素の粒子を指す。適切なナノスケール導電性炭素としては、例えば、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーが含まれる。いくつかの実施形態では、負極に使用されるナノスケール導電性炭素添加剤は、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノ粒子（例えば、カーボンブラック）又はそれらの組合せを含み得る。他のナノスケール導電性添加剤としては、例えば、金属ナノ粒子、金属ナノ繊維、金属ナノワイヤー、他の金属ナノ粒子及びそれらの組み合わせ、例えば銀ナノ粒子、銀ナノワイヤーなどが挙げられる。いくつかの実施形態では、性能の向上を達成するために、導電性添加剤は、少なくとも約 40 S/cm、いくつかの実施形態では少なくとも約 50 S/cm、さらなる実施形態では少なくとも約 60 S/cm の導電率を有することができる。当業者は、上記の明示的な範囲内の粒子装填及び導電性の追加範囲が本開示内で考えられ、且つ本開示内であることを認識するであろう。

【0065】

抵抗の逆数である電気伝導率は、販売業者によって報告されている場合があり、且つ電気伝導率は、一般に、販売業者によって開発された特定の技術を使用して測定される。例えば、カーボンブラックの電気抵抗の測定は、Super P（商標）カーボンブラックを用いた 2 つの銅電極間で実行される。Timcal Graphite & Carbon, A Synopsis of Analytical Procedures, 2008, www.timcal.com を参照されたい。適切な補足的導電性添加剤を添加して、より長期のサイクリング安定性を提供することもできる。いくつかの供給元は、導電性パーコレーション閾値を達成するための導電性炭素濃度も記載している。

【0066】

カーボンブラックは、合成炭素材料を意味し、且つ代わりに合成アプローチを示唆する

アセチレンブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック又は他の名称で示され得る。カーボンブラックは、一般に非晶質炭素と記載されるが、カーボンブラックの少なくともいくつかの形態では、グラファイト又はダイヤモンド結晶構造に対応する短い範囲又は中程度の範囲の小ドメインの示唆がある。しかしながら、実用的な目的に関して、材料は、非晶質であると思なすことができる。ISO Technical Specification 80004-1 (2010) に基づき、カーボンブラックは、ナノ構造化材料である。カーボンブラックの一次粒子は、数十ナノメートル以下の範囲であり得るが、一次粒子は、一般に連鎖又は他の凝集体に硬質融合し、最小分散単位は、なおサブミクロンである約80nm～800nmであると考えることができる。Super-P (登録商標) (Timcal)、Ketjenblack (登録商標) (Akzo Nobel)、Shawinigan Black (登録商標) (Chevron-Phillips) 及びBlack Pearls 2000 (登録商標) (Cabot) など、所望のレベルの電気伝導率を提供するために合成されたカーボンブラックが市販品として入手可能である。

10

【0067】

カーボンナノファイバーは、一般にプレート、コーン又は他の形態のグラフェン層を含む高アスペクト比の繊維であり、カーボンナノチューブは、チューブ中に折り畳まれたグラフェンシートを含む。カーボンナノファイバーは、250nm以下の直径を有し、且つ例えばPyrograf (登録商標) カーボンナノファイバー (Pyrograf Products, Inc.) 又はAmerican Elements, Inc. から市販品として入手可能である。カーボンナノチューブは、正極又は負極のいずれかのサイクリング性能を向上させることができる望ましい導電性添加剤であることが見出された。シングルウォール又はマルチウォールカーボンナノチューブは、American Elements, Inc. (CA, USA)、Cnano Technologies (China)、Fujii, Inc. (日本)、Alfa Aesar (MA, USA) 又はNanoLabs (MA, USA) から入手可能である。

20

【0068】

本明細書に記載されるセル中で使用される負極は、適切に高い電極密度と共に高い活性材料装填レベルを有し得る。特定の活性材料装填レベルに関して、密度は、厚さと反比例するため、より高い密度を有する電極は、より低い密度を有する電極よりも薄くなる。装填量は、密度に厚さを掛けた値と等しくなる。いくつかの実施形態では、バッテリーの負極は、少なくとも約 1.5 mg/cm^2 、他の実施形態では約 2 mg/cm^2 ～約 8 mg/cm^2 、追加的な実施形態では約 2.5 mg/cm^2 ～約 6 mg/cm^2 、他の実施形態では約 3 mg/cm^2 ～約 5 mg/cm^2 である負極活性材料装填レベルを有する。いくつかの実施形態では、バッテリーの負極は、いくつかの実施形態では約 0.5 g/cc (cc = 立方センチメートル (cm^3)) ～約 2 g/cc 、他の実施形態では約 0.6 g/cc ～約 1.5 g/cc 、追加的な実施形態では約 0.7 g/cc ～約 1.3 g/cc の活性材料密度を有する。同様に、酸化ケイ素ベースの電極は、少なくとも約15ミクロン、さらなる実施形態では少なくとも約20ミクロン、追加的な実施形態では約25ミクロン～約75ミクロンの平均乾燥厚さを有し得る。得られる酸化ケイ素ベースの電極は、少なくとも約 3.5 mAh/cm^2 、さらなる実施形態では少なくとも約 4.5 mAh/cm^2 、追加的な実施形態では少なくとも約 6 mAh/cm^2 の単位面積あたりの容量を示し得る。当業者は、上記の明示的範囲内の活性材料装填レベル及び電極密度の追加範囲が本開示内で考えられ、且つ本開示内であることを認識するであろう。

30

40

【0069】

高容量ケイ素ベースのアノード材料

一般に、本明細書のバッテリー設計は、高容量アノード活性材料に基づくものである。具体的には、アノード活性材料は、一般に、 0.005 V ～ 1.5 V でリチウム金属に対して $\text{C}/10$ のレートでサイクルされた場合、少なくとも約 800 mAh/g 、さらなる実施形態では少なくとも約 900 mAh/g 、追加的な実施形態では少なくとも約 100

50

0 mA h / g、いくつかの実施形態では少なくとも約 1 1 5 0 mA h / g、他の実施形態では少なくとも約 1 4 0 0 mA h / g の比容量を有する。したがって、負極活性材料の比容量は、リチウム金属対電極を用いたセルで評価することができる。しかしながら、本明細書に記載されるバッテリーでは、高容量のリチウム金属酸化物正極活性材料に対してサイクルされた場合、負極は、適切に同程度の比容量を示し得る。非リチウム金属電極を用いるバッテリーでは、バッテリー容量を活性材料のそれぞれの重量で割ることにより、それぞれの電極の比容量を評価することができる。本明細書に記載されるように、ケイ素ベースの活性材料及びグラファイト炭素活性材料を組み合わせることにより、良好な容量が観察され、所望のサイクリング結果を得ることができる。

【0070】

元素ケイ素、ケイ素合金、ケイ素複合材などは、グラファイトに類似してリチウム金属に対して低い電位を有し得る。しかし、元素ケイ素は、リチウムとの合金化により、非常に大きい体積変化を受ける。初期体積の 2 ～ 4 倍以上の程度の大きい体積膨張が観察され、大きい体積変化は、ケイ素ベースの負極を有するバッテリーのサイクリング安定性における有意な減少と関連する。

【0071】

本明細書に記載されるセルには、市販品として入手可能な亜酸化ケイ素、元素ケイ素及び炭素の複合材を使用することができる。高容量且つ適切なサイクリング特性をケイ素ベースの負極活性材料の他の配合物も開発されている。市販品として入手可能な SiO₂ ベースの組成物に代わり得、有望な代替品を提供するいくつかのケイ素ベースの組成物が以下に記載される。本明細書に記載される改良された電解質配合物は、ケイ素ベースの負極活性材料並びにケイ素ベースの活性材料とグラファイトとのブレンドで特に有効であることが見出された。

【0072】

リチウムベースバッテリーの負極中のケイ素ベースの高容量材料は、いくつかの配合物では、バッテリーの第 1 の充電／放電サイクルで大きい不可逆容量損失 (IRCL) も示し得る。ケイ素ベースのアノードの IRCL が高いと、バッテリーのエネルギー出力に利用可能な容量の有意部分を消費し得る。カソード、すなわち正極は、従来のリチウムイオン電池中で全てのリチウムを供給しているため、アノード、すなわち負極における高い IRCL は、低エネルギーバッテリーをもたらし得る。大きいアノード IRCL を埋め合わせするために、補足的なリチウムを負極材料に直接又は間接的に添加して、IRCL を埋め合わせることができる。ケイ素ベースの電極の性能を改善するための補足的なリチウムの使用についても、上記の両方とも参照により本明細書に組み込まれる ' 6 9 4 特許及び ' 2 2 8 特許に記載されている。改良されたバッテリー設計における補足的なリチウムの使用について以下にさらに記載される。

【0073】

本明細書に記載されるバッテリーのアノード、すなわち負極は、体積膨張に対してより良好に適応し、したがって機械的な電極の安定性及びバッテリーのサイクル寿命を維持するためにナノ構造化活性ケイ素ベースの材料を使用することができる。ナノ構造化ケイ素ベースの負極組成物は、' 6 9 4 出願、' 2 2 8 特許及び参照により本明細書に組み込まれる、**「Porous Silicon Based Anode Material Formed Using Metal Reduction」** という名称の、Angucamy らへの米国特許第 9, 139, 441 号明細書 (' 4 4 1 特許) に開示されている。適切なナノ構造化ケイ素としては、例えば、ナノポーラスケイ素及びナノ微粒子ケイ素が含まれ得る。ナノ構造化ケイ素は、炭素との複合材及び／又は他の金属元素との合金に形成することもできる。改良されたケイ素ベースの材料の設計の目的は、高い比容量を維持しながら、いくつかの実施形態では、第 1 の充電及び放電サイクルで不可逆容量損失を減少させながら、サイクリングで負極材料をさらに安定化させることである。さらに、熱分解性炭素コーティングも、バッテリー性能に関してケイ素系材料を安定化させることが観察されている。

10

20

30

40

50

【0074】

所望の高容量負極活性材料は、多孔質ケイ素（p S i）ベースの材料及び／又は多孔質ケイ素ベースの材料の複合材を含み得る。一般に、p S iベースの材料は、高い表面積及び／又はバルクケイ素に対して高い空隙量を提供することができる高度に多孔質の結晶ケイ素を含む。ナノ構造化多孔質ケイ素は、ケイ素ウエハーの電気化学エッチングなどの様々なアプローチによって形成され得るが、酸化ケイ素粉末の金属還元により得られるナノ構造化多孔質ケイ素から特に優れたバッテリー性能が得られた。特に、材料は、高い比容量を維持しながら、特に優れたサイクリング特性を有する。炭素ベースの材料又は金属とのp S iベースの材料の複合材の形成により、サイクリングを向上させるために負極をさらに機械的に安定させ得る。酸化ケイ素の還元からのp S iベースの材料の追加的な記載については、上記で参照される'441特許に見ることができる。

10

【0075】

複合材料に関して、密接な複合材料内でナノ構造化ケイ素成分を例えばカーボンナノ粒子及び／又はカーボンナノファイバーと組み合わせることができる。成分は、例えば、材料が密接に会合する複合材を形成するために粉砕することができる。一般に、このような会合は、より硬質の炭素材料上にコーティングされたか、又はそれと機械的に固定されたより軟質のケイ素などの機械的な特徴を有すると考えられる。追加的な又は代替の実施形態では、ケイ素を金属粉末と一緒に粉砕し、対応するナノ構造を有し得る合金を形成することができる。炭素成分をケイ素－金属合金と組み合わせると多成分複合材を形成することができる。

20

【0076】

ケイ素ベースの材料上に炭素コーティングを適用し、導電性を改善させることもできる。炭素コーティングは、サイクルの改善及び不可逆容量損失の減少に関して、ケイ素ベースの材料を安定化させるようにも見える。所望の炭素コーティングは、有機組成物を熱分解することによって形成され得る。有機組成物を相対的に高い温度、例えば約800℃～約900℃で熱分解して、硬質非晶質コーティングを形成することができる。いくつかの実施形態では、ケイ素ベースの成分と組み合わせるための水及び／又は揮発性有機溶媒などの適切な溶媒中に所望の有機組成物を溶解することができる。この分散体をケイ素ベースの組成物と十分混合することができる。溶媒を除去するために混合物を乾燥させた後、炭素前駆体によってコーティングされたケイ素ベースの材料との乾燥混合物を、酸素を含まない雰囲気中で加熱し、有機ポリマー、いくつかの低分子固体有機組成物などの有機組成物を熱分解して、炭素コーティングを形成することができる。

30

【0077】

ケイ素と同様に、酸素欠乏性の酸化ケイ素、例えば酸化ケイ素、 SiO_x ($0.1 \leq x \leq 1.9$) は、酸素欠乏性の酸化ケイ素がリチウムイオンバッテリー中で活性材料として機能することができるように、リチウムとインターカレーション／合金化することができる。これらの酸素欠乏性の酸化ケイ素材料は、一般に、酸化ケイ素ベースの材料と呼ばれ、且ついくつかの実施形態では様々な量のケイ素、酸化ケイ素及び二酸化ケイ素を含有することができる。酸素欠乏性の酸化ケイ素は、材料が大きい比容量を示し得るように比較的大量のリチウムを組み込むことができる。しかしながら、酸化ケイ素は、元素ケイ素に関して観察されたものと同様に、一般にバッテリーサイクリングによって急速に低下する容量を有することが観察される。

40

【0078】

酸化ケイ素ベースの組成物は、上記で参照された'228特許に記載されるように、高容量及び非常に良好なサイクリング特性を有する複合材料に形成される。特に、酸素欠乏性の酸化ケイ素は、驚くべきことに、高い比容量値を提供しながら、サイクリングを有意に改善する、導電性炭素又は金属粉末などの導電性材料との複合材に形成されることができる。さらに、サブミクロン構造化材料などのより小さい粒子に酸化ケイ素を粉砕することで材料の性能をさらに改善させることができる。

【0079】

50

一般に、広範囲の複合材が使用され得、且つこれは、酸化ケイ素、グラファイト粒子（Gr）などの炭素成分、不活性金属粉末（M）、元素ケイ素（Si）、特にナノ粒子、熱分解炭素コーティング（HC）、カーボンナノファイバー（CNF）又はそれらの組合せを含み得る。成分構造は、複合材料内の成分の構造に対応しても又はしなくてもよい。したがって、複合材の一般組成は、 $\alpha \text{SiO} - \beta \text{Gr} - \chi \text{HC} - \delta \text{M} - \varepsilon \text{CNF} - \phi \text{Si}$ （式中、 α 、 β 、 χ 、 δ 、 ε 及び ϕ は、 $\alpha + \beta + \chi + \delta + \varepsilon + \phi = 1$ であるように選択され得る相対重量である）として表すことができる。一般に、 $0.35 < \alpha < 1$ 、 $0 \leq \beta < 0.6$ 、 $0 \leq \chi < 0.65$ 、 $0 \leq \delta < 0.65$ 、 $0 \leq \varepsilon < 0.65$ 及び $0 \leq \phi < 0.65$ である。これらの複合材範囲の特定のサブセットは、特に興味深いものである。いくつかの実施形態では、SiO及び1つ以上の炭素ベース成分による複合材が望ましく、それは、式 $\alpha \text{SiO} - \beta \text{Gr} - \chi \text{HC} - \varepsilon \text{CNF}$ （式中、 $0.35 < \alpha < 0.9$ 、 $0 \leq \beta < 0.6$ 、 $0 \leq \chi < 0.65$ 及び $0 \leq \varepsilon < 0.65$ （ $\delta = 0$ 及び $\phi = 0$ ））であり、さらなる実施形態では $0.35 < \alpha < 0.8$ 、 $0.1 \leq \beta < 0.6$ 、 $0.0 \leq \chi < 0.55$ 及び $0 \leq \varepsilon < 0.55$ であり、いくつかの実施形態では $0.35 < \alpha < 0.8$ 、 $0 \leq \beta < 0.45$ 、 $0.0 \leq \chi < 0.55$ 及び $0.1 \leq \varepsilon < 0.65$ であり、追加的な実施形態では $0.35 < \alpha < 0.8$ 、 $0 \leq \beta < 0.55$ 、 $0.1 \leq \chi < 0.65$ 及び $0 \leq \varepsilon < 0.55$ である）によって表すことができる。追加的な又は代替の実施形態では、式 $\alpha \text{SiO} - \beta \text{Gr} - \chi \text{HC} - \delta \text{M} - \varepsilon \text{CNF}$ （式中、 $0.35 < \alpha < 1$ 、 $0 \leq \beta < 0.55$ 、 $0 \leq \chi < 0.55$ 、 $0.1 \leq \delta < 0.65$ 及び $0 \leq \varepsilon < 0.55$ である）によって表すことができる、SiO、不活性金属粉末及び任意選択的に1つ以上の導電性炭素成分による複合材を形成することができる。さらなる追加的な又は代替の実施形態では、式 $\alpha \text{SiO} - \beta \text{Gr} - \chi \text{HC} - \varepsilon \text{CNF} - \phi \text{Si}$ （式中、 $0.35 < \alpha < 1$ 、 $0 \leq \beta < 0.55$ 、 $0 \leq \chi < 0.55$ 、 $0 \leq \varepsilon < 0.55$ 及び $0.1 \leq \phi < 0.65$ であり、さらなる実施形態では $0.35 < \alpha < 1$ 、 $0 \leq \beta < 0.45$ 、 $0.1 \leq \chi < 0.55$ 、 $0 \leq \varepsilon < 0.45$ 及び $0.1 \leq \phi < 0.55$ である）によって表すことができる、SiOと元素ケイ素及び任意選択的に1つ以上の導電性炭素成分による複合材を形成することができる。当業者は、上記の明示的範囲内の追加範囲が本開示内で考えられ、且つ本開示内であることを認識するであろう。本明細書で使用される場合、複合材という記載は、複合材を形成すると考えられない単純なブレンドとは対照的に、材料を密接に会合するためのHEMM粉碎などの有意な結合力を適用することを意味する。

10

20

30

40

【0080】

種々の $\text{Si} - \text{SiO}_x - \text{C} - \text{M}$ （M＝金属）複合材の合成に関する解決策に基づくアプローチについては、参照により本明細書に組み込まれる、「Silicon-Based Active Materials for Lithium Ion Batteries and Synthesis With Solution Processing」という名称の、Hanらへの米国特許出願に記載されている。グラフェンシートを用いたケイ素ベースの炭素複合材については、参照により本明細書に組み込まれる、「Silicon-Silicon Oxide-Carbon Composites For Lithium Battery Electrodes and Methods for Forming the Composites」という名称の、Anguchamyらへの米国特許第10,886,526号明細書に記載されている。 $\text{SiO}_x - \text{Si} - \text{C}$ 又は $\text{SiO}_x - \text{Si}$ 複合材を含むと考えられる市販の材料が実施例のバッテリーに使用される。

【0081】

正極

上記の改良された負極を用いて、様々な正極化学特性を効果的に導入することができる。選択された組成物を適切なバインダー及び導電性材料と一緒に正極中にブレンドすることができる。本項目は、高電圧サイクリング及び適度に高容量に関して特に望ましい正極活性材料に焦点を当てるものである。本項目は、全体的な電極の組成及び特性についても記載する。

50

【0082】

最終セルの望ましい適用は、ある程度まで正極組成物の選択に影響を与え得る。このような観点から、以下に広範囲の組成物が記載されている。自動車用途及び同様の用途に関して、特定の正極化学特性は、少なくとも80%の容量を維持しながら、600サイクル超のサイクリングと一緒に高エネルギー密度を達成することに関して望ましいことが見出されている。特に、ニッケルリッチ酸化リチウムニッケルマンガンコバルトは、本明細書に記載される改良された電解質に基づく長いサイクリング性能を提供する。別の実施形態では、ニッケルリッチ酸化リチウムニッケルマンガンコバルト及び（リチウム+マンガン）リッチ酸化リチウムニッケルマンガンコバルトのブレンドをブレンドすることにより、望ましい正極性能が提供される。さらに、ニッケルリッチ酸化リチウムニッケルマンガンコバルトは、活性材料として単独で、本明細書に記載されるケイ素ベースの負極と組み合わせた場合、良好なサイクリングを有する平均放電電圧により、望ましい高エネルギー密度を提供することができる。以下では、ニッケルリッチ酸化リチウムニッケルマンガンコバルト単独に関する実施例を示す。

10

【0083】

ニッケルリッチ酸化リチウムニッケルマンガンコバルト（N-NMC）は、本明細書に記載されるリチウムイオンバッテリーに関して望ましいサイクリング及び容量特性を提供することができる。特に、ニッケルリッチ組成物は、式 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ （式中、 $x + y + z = 1$ 、 $0.45 \leq x$ 、 $0.025 \leq y$ 、 $z \leq 0.35$ であり、さらなる実施形態では $0.50 \leq x$ 、 $0.03 \leq y$ 、 $z \leq 0.325$ であり、且つ $0.55 \leq x$ 、 $0.04 \leq y$ 、 $z \leq 0.3$ である）によって概ね表すことができる。当技術分野では、NMC及びNCMは、互換的に使用されることに留意されたい。ニッケルの量は、サイクル安定性及び放電エネルギー密度のバランスをとるために選択された充電電圧に影響を与え得る。 $0.525 \leq x \leq 0.7$ の範囲内の x の値の場合、選択された充電電圧は、 $4.25\text{V} \sim 4.375\text{V}$ であり得る。 $0.7 \leq x \leq 0.9$ の範囲の x の値の場合、選択された充電電圧は、 $4.05\text{V} \sim 4.325\text{V}$ であり得る。例として、 4.2V の充電電圧で、NMC811（ $x = 0.8$ 、 $y = z = 0.1$ ）又はNMC622（ $x = 0.6$ 、 $y = z = 0.2$ ）が提供される。当業者であれば、上記の明示的な範囲内の組成及び選択された充電電圧の追加範囲が想定され、それが本開示の範囲内であることを認識するであろう。これらの組成物は、比較的安定した高電圧サイクル、良好な容量及び望ましいインピーダンスを提供することが見出されている。N-NMC粉末は、以下でさらに説明される共沈法などの技術を用いて合成することができ、これらは、BASF（Germany）、TODA（Japan）、L&F Materials Corp.（Korea）、Umicore（Belgium）及びJinhe Materials Corp.（China）である。これらの化合物の市販品として入手可能な配合物としては、例えば、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ （BASF）、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ （L&F, Korea及びUmicore, Belgium）、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ （L&F, Korea, BASF, Germany, Umicore, Belgium及びLG Chemical, Korea）が挙げられる。

20

30

【0084】

N-NMC組成物に関して、ニッケル量が増加するにつれて、平均電圧がわずかに大きくなる傾向があるが、安定なサイクリングに対する充電電圧は、ニッケル量が増加するにつれて、わずかに低くなる傾向がある。したがって、N-NMC活性材料は、良好なサイクリング及び適切に高い容量及びエネルギー密度を提供することができるが、活性材料の選択は、犠牲を伴い得る。

40

【0085】

N-NMC組成物に関して、ニッケル量が増加するにつれて、平均電圧がわずかに大きくなる傾向があるが、安定なサイクリングに対する充電電圧は、ニッケル量が増加するにつれて、わずかに低くなる傾向がある。したがって、N-NMC活性材料は、良好なサイクリング及び適切に高い容量及びエネルギー密度を提供することができるが、活性材料の

50

選択は、犠牲を伴い得る。

【0086】

上記のように、望ましいブレンドは、N-NMCと（リチウムリッチ+マンガンリッチ）リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物（LM-NMC又はHCMR（登録商標））を含み得る。これらの組成物は、式 $Li_{1+b}Ni_{\alpha}Mn_{\beta}Co_{\gamma}A_{\delta}O_{2-z}F_z$ （式中、 $b+\alpha+\beta+\gamma+\delta=1$ であり、 b は、約0.04～約0.3の範囲であり、 α は、0～約0.4の範囲であり、 β は、約0.2～約0.65の範囲であり、 γ は、0～約0.46の範囲であり、 δ は、約0～約0.15の範囲であり、及び z は、0～0.2の範囲であるが、ただし、 α 及び γ の両方が0であることはなく、 A は、リチウム、マンガン、ニッケル及びコバルトと異なる金属である）によって概ね表すことができる。いくつかの実施形態では、 A は、Mg、Sr、Ba、Cd、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb、Cr、Fe、V又はその組合せであり得る。追加的な又は代替の実施形態では、 $Li_{1+b}Ni_{\alpha}Mn_{\beta}Co_{\gamma}A_{\delta}O_2$ （式中、 $0.05 \leq b \leq 0.125$ 、 $0.225 \leq \alpha \leq 0.35$ 、 $0.35 \leq \beta \leq 0.45$ 、 $0.15 \leq \gamma \leq 0.3$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.05$ である）及び最大5モルパーセントの酸素をフッ素ドーパントとも置き換え得る。当業者は、上記の明示的範囲内の組成物の追加範囲が本開示内で考えられ、且つ本開示内であることを認識するであろう。参照により本明細書に組み込まれる、「Very Long Cycling of Lithium Batteries With Lithium Rich Cathode Materials」という名称の、Amiruddinらへの米国特許第8,928,286号明細書に記載される通り、長期サイクル安定性は、（リチウム+マンガン）リッチNMC活性材料に関して、比較的高いサイクリング電圧で達成されている。

10

20

【0087】

LM-NMC正極材料は、共沈殿及びゾル-ゲルプロセスによって有利に合成することができる。いくつかの実施形態では、正極材料は、+2カチオンを含む溶液から混合金属水酸化物又は炭酸塩組成物を沈殿させることによって合成され、水酸化物又は炭酸塩組成物は選択された組成を有する。金属水酸化物又は炭酸塩沈殿物は、次いで、結晶性層状リチウム金属酸化物組成物を形成するために1種又は複数の熱処理に供される。

【0088】

LM-NMC正極活性材料に関して、材料上でコーティングを施すことにより、対応するセルの性能を改善できることが見出された。一般にバッテリーサイクリング間に電気化学的に不活性であると考えられる適切なコーティング材料は、金属フッ化物、金属酸化物又は金属の非フッ化物ハロゲン化物を含み得る。LM-NMC正極活性材料に関して、材料上でコーティングを施すことにより、対応するセルの性能を改善できることが見出された。一般にバッテリーサイクリング間に電気化学的に不活性であると考えられる適切なコーティング材料は、金属フッ化物、金属酸化物又は金属の非フッ化物ハロゲン化物を含み得る。適切に設計された厚さを有する改良された金属フッ化物コーティングについては、参照により本明細書に組み込まれる、「Coated Positive Electrode Materials for Lithium Ion Batteries」という名称の、Lopezらへの公開された米国特許第9,843,041号明細書に記載されている。

30

40

【0089】

正極活性材料は、任意選択的に、0～25重量パーセントの追加の活性材料、例えば酸化リチウムコバルト、 $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$ （NMC111）、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ （NCA）、それらの混合物を含み得る。当業者であれば、上記の明示的な範囲内の組成物ブレンドの追加の範囲が想定され、それが本開示の範囲内であることを認識するであろう。

【0090】

上記のように、正極は、一般に活性材料を含み、バインダー内に導電性物質が含まれる。電極中の活性材料装填量が大きくてもよい。いくつかの実施形態では、正極は、約85

50

～約 99 % の正極活性材料、他の実施形態では約 90 ～約 98 % の正極活性材料、さらなる実施形態では約 95 ～約 97.5 % の正極活性材料を含む。いくつかの実施形態では、正極は、約 0.75 ～約 10 % のポリマーバインダー、他の実施形態では約 0.8 ～約 7.5 % のポリマーバインダー、さらなる実施形態では約 0.9 ～約 5 % のポリマーバインダーを有する。一般に、正極組成物は、電気活性組成物と異なる導電性添加剤も含み得る。適切なナノスケール導電性粒子は、負極に関して上記された通りであり、これらは同様に正極に使用することができる。いくつかの実施形態では、正極は、0.4 重量パーセント～約 12 重量パーセントの導電性添加剤を有することができ、さらなる実施形態では約 0.45 重量パーセント～約 7 重量パーセント、他の実施形態では約 0.5 重量パーセント～約 5 重量パーセントの導電性添加剤を有することができる。当業者であれば、上記の明示的な範囲内の粒子装填量の追加の範囲が想定され、それが本開示の範囲内であることを認識するであろう。正極活性材料は上記の通りである。正極に適したポリマーバインダーとしては、例えば、P V D F、P E O、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリレート、ゴム、例えばエチレン-プロピレン-ジエンモノマー (E P D M) ゴム又は S B R、それらのコポリマー又はそれらの混合物が挙げられる。正極には P V D F を使用すると良好な結果を得ることができ、実施例の正極は、P V D F バインダーを使用している。上記のような水ベースのバインダーも正極に使用され得る。導電性添加剤については、負極に関して詳述されており、ナノスケール導電性炭素は、正極に効果的に使用され得る。

10

20

30

40

50

【0091】

特定の装填レベルに関して、(活性材料の)電極密度は、厚さと反比例しているため、より高い密度を有する電極は、より低い密度を有する電極よりも薄くなる。装填量は、密度に厚さを掛けた値と等しくなる。いくつかの実施形態では、バッテリーの正極は、約 10 ～約 40 mg / cm^2 、他の実施形態では約 12 ～約 37.5 mg / cm^2 、追加的な実施形態では約 13 ～約 35 mg / cm^2 、他の実施形態では 20 ～約 32.5 mg / cm^2 である正極活性材料の装填レベルを有する。いくつかの実施形態では、バッテリーの正極は、いくつかの実施形態では約 2.5 g / cc ～約 4.6 g / cc 、他の実施形態では約 3.0 g / cc ～約 4.4 g / cc 、追加的な実施形態では約 3.25 g / cc ～約 4.3 g / cc の活性材料密度を有する。さらなる実施形態では、正極は、圧縮及び乾燥後、集電体の各側面上で約 45 ミクロン～約 300 ミクロン、いくつかの実施形態では約 80 ミクロン～約 275 ミクロン、追加的な実施形態では約 90 ミクロン～約 250 ミクロンの正極材料の厚さを有し得る。当業者は、上記の明示的範囲内の活性材料装填レベル、電極の厚さ及び電極密度の追加範囲が本開示内で考えられ、且つ本開示内であることを認識するであろう。

【0092】

補足的なりチウム

本明細書に記載される改善された高エネルギーバッテリー設計は、一般に補足的なりチウムを含み、且つ本項目は、適切な実施形態のための補足的なりチウムの組み込みのためのアプローチに関する。一般に、ケイ素ベースの負極活性材料を用いるセルに関して、材料がバッテリーの初期充電中に比較的高い不可逆容量損失を示し得るため、補足的なりチウムの組み込みが望ましい。補足的なりチウムは、驚くべきことに、L M - N M C のサイクリングも安定化させる。バッテリー中への補足的なりチウムの導入に様々なアプローチを使用することができるが、対応する初期反応及び／又は充電後、負極は、補足的なりチウムからのサイクリングに関する過剰量のリチウムと会合する。補足的なりチウムを有するバッテリー中の負極に関して、負極の構造及び／又は組成は、第 1 のサイクル後並びに追加サイクル後、その初期構造及び組成と比較して変化し得る。一般的に、正極は、抽出可能なリチウムを備え、セルの開始又は形成には、正極からリチウムを抽出するための初期充電が必要であり、これは、一般的に、サイクル容量以上である。補足的なりチウムは、正極活性材料に含まれる初期リチウムを補足するものと考えることができる。

【0093】

補足的なリチウムの導入のためのアプローチ次第で、正極は、最初に補足的なリチウムの供給源を含み得、且つ／又は補足的なリチウムを含む犠牲電極を導入することができる。追加的に又は代わりに、補足的なリチウムを負極と会合させることができる。いくつかの実施形態では、純粋な化学的又は機械的方法とは対照的に、電気化学的方法を使用して補足的なリチウムを負極に導入することができる。補足的なリチウムが最初に正極又は別の電極に配置される場合、負極は、バッテリーが充電されるまで又は少なくとも電解質及びセパレータの存在下、負極と、補足的なリチウムを有する電極との間の回路が閉じるまで、リチウムが存在しない不変の形態であり得る。例えば、正極又は補足的な電極は、他の電極成分に加えて、元素リチウム、リチウム合金及び／又は他の犠牲リチウム供給源を含み得る。

10

【0094】

正極に犠牲リチウムが含まれる場合、充電反応中に犠牲リチウム源のリチウムが負極に装填される。犠牲リチウム源に基づく充電時の電圧は、正極活性材料に基づく充電が実行された時の電圧と大きく異なり得る。例えば、正極の元素リチウムは、回路が閉じている限り、元素リチウムの酸化が反応を駆動することができるため、外部電圧を印加することなく負極活性材料を充電することができる。一部の犠牲リチウム源材料では、外部電圧を印加して正極の犠牲リチウム源を酸化し、負極活性材料にリチウムを送り込む。充電は、一般的に、定電流、段階的定電圧充電又は他の都合のよい充電スキームを用いて行うことができる。しかし、充電プロセスの最後にバッテリーを所望の電圧まで充電する必要があり、その際、正極活性材料からのリチウムの抽出（例えば、脱インターカレーション又は脱合金化）も行われる。

20

【0095】

いくつかの実施形態では、補足リチウムの少なくとも一部は、最初に負極と関連付けられる。例えば、補足リチウムは、元素リチウム、リチウム合金又は負極活性材料よりも電気陰性である他のリチウム源の形態であり得る。元素リチウムは、蒸着、スパッタリング又はアブレーションによって形成されるような薄膜、リチウム又はリチウム合金箔及び／又は粉末の形態であり得る。元素リチウムは、特に粉末状又は非水性溶媒中に分散した粉末であり、取り扱いの目的でリチウムを安定化させるためにコーティングされ得、Livent Corporationから入手可能な市販のリチウム粉末分散体は、安定性のために独自のコーティングが施されて販売されている。このコーティングは、一般に、電気化学用途のためのリチウム粉末の性能を変化させない。負極を電解質と接触させた後、反応が発生し得、補足的なリチウムが負極活性材料に輸送される。電極は、内部導電性であるため、反応から電子フローを得るために回路を閉じる必要はない。このプロセス中、少なくとも部分的に固体電解質インターフェイス（SEI）層も形成され得る。したがって、補足的なリチウムは、負極活性材料中に装填され、その少なくとも一部は、一般にSEI層の形成で消費される。負極に配置された補足的なリチウムは、電圧印加によって同一電極で活性材料と補足的なリチウム供給源が反応しないため、負極活性材料よりも電気陰性であるべきである。

30

【0096】

いくつかの実施形態では、負極と会合する補足的なリチウムを負極内に粉末として組み込むことができる。特に、負極は、活性負極組成物と、ポリマーバインダーマトリックス内の補足的なリチウム供給源と、存在する場合には導電性粉末とを含み得る。補足的なリチウム供給源層は、リチウム又はリチウム合金箔シート、ポリマーバインダー内の補足的なリチウム粉末及び／又は活性層の表面上に配置された補足的なリチウム供給源材料の粒子を含み得る。代わりの構成では、補足的なリチウム供給源層は、活性層と集電体との間にある。いくつかの実施形態では、負極は、活性層の両方の表面上に補足的なリチウム供給源層も含み得る。

40

【0097】

リチウムの電気化学的事前装填を実行するための配置は、集電体上に形成されたケイ素ベースの活性材料を有する電極を含み得、これは、電解質と、電極に接触しているリチウ

50

ム供給源材料のシートとを含有する容器中に配置される。リチウム供給源材料のシートは、リチウム箔、リチウム合金箔又は任意選択的に導電性粉末と一緒にポリマーバインダー中のリチウム供給源材料を含み得、これは、それぞれの反応が生じている間に電気的中性を維持するために、電子が材料間で流動することができるようにリチウムによって事前装填される負極と直接接触している。後続反応では、リチウムは、インターカレーション、合金化などを介してケイ素ベースの活性材料中に装填される。代替的又は追加的な実施形態では、負極活性材料は、それぞれの材料が電解質中で自発的に反応できるように、ポリマーバインダーを用いて電極に形成する前に、補足的なリチウムを組み込むために、電解質及びリチウム源材料中に混合されることができる。いくつかの実施形態では、電極内のリチウム源は、リチウムが予め装填された電極と一緒にセルに組み立てることができる。それぞれの電極間にセパレータを配置することができる。制御された電気化学的プレリチウム化を提供するために、電極間に電流を流すことができる。

10

【0098】

いくつかの実施形態では、電極内のリチウム源は、リチウムが予め装填された電極と一緒にセルに組み立てることができる。それぞれの電極間にセパレータを配置することができる。制御された電気化学的プレリチウム化を提供するために、電極間に電流を流すことができる。リチウム源の組成に応じて、ケイ素ベースの活性材料内のリチウム析出を促進するために電圧を印加する必要がある場合もない場合もある。このリチウム化プロセスを実行するための装置は、電解質と、最終バッテリーの負極として使用される電極、集電体、セパレータ及びリチウム金属箔などのリチウム源を含む犠牲電極を含むセルとを収容する容器を含み得、セパレータは、犠牲電極と、ケイ素ベースの活性材料を有する電極との間にある。都合のよい犠牲電極は、リチウム箔、ポリマーに包埋されたリチウム粉末又はリチウム合金を含み得るが、抽出可能なリチウムを有する任意の電極を使用することができる。リチウム化セルのための容器は、従来のバッテリー筐体、ビーカー又は他の都合のよい構造を含み得る。この構成は、負極のリチウム化の程度を測定するために電流を測定できるという利点を提供する。さらに、負極活性材料にリチウムをフル装填に近い状態で装填した負極は、1回又は2回以上サイクルさせることができる。このようにすることで、負極活性材料のリチウムによる予装填中に所望の制御度でSEI層を形成することができる。したがって、選択されたリチウムによる予装填によって負極を作製する間に負極が完全に形成される。

20

30

【0099】

代替的又は追加的な実施形態では、負極活性材料は、それぞれの材料が電解質中で自発的に反応することができるように、ポリマーバインダーによって電極に形成する前に、電解質及び補足的なリチウムを組み込むためのリチウム源材料に混合することができる。市販のSiO-Si-C複合材組成物は、現在、信越化学工業株式会社（日本）のKSCシリーズ製品などから市販されている。補足的なリチウムをセルに組み込むための様々なアプローチは、参照により本明細書に組み込まれる「Lithium Ion Batteries With Supplemental Lithium」という名称の、Amiruddinらへの米国特許第9,166,222号明細書に記載されている。

【0100】

40

一般に、補足的なリチウムが使用される実施形態に関して、活性組成物中に事前装填されるか又は装填可能である補足的なリチウムの量は、容量の少なくとも約2.5%、さらなる実施形態では容量の約3パーセント～約55パーセント、追加的な実施形態では容量の約5パーセント～約52.5パーセント、いくつかの実施形態では負極活性材料容量の約5パーセント～約50パーセントの量であり得る。補足的なリチウムは、負極のIRCLのバランスを概ね調整するように選択することができるが、必要に応じて他の量の補足的なリチウムを使用することもできる。いくつかの実施形態では、添加される補足的なリチウムは、負極の第1のサイクルIRCLの60%～180%に対応する酸化容量を有する量であり、さらなる実施形態では、これは、80%～165%であり、他の実施形態では90%～155%である。当業者は、上記の明示的範囲内のパーセントの追加範囲が本

50

開示内で考えられ、且つ本開示内であることを認識するであろう。したがって、バッテリーの測定されたIRCLが、補足的なリチウムの存在によって減少しない正極のIRCLからの部分的又は大部分の寄与を表すように、補足的なリチウムの添加により、負極のIRCLへの寄与は効果的に減少又は除去され得る。当業者は、上記の明示的範囲内のIRCLの追加範囲が本開示内で考えられ、且つ本開示内であることを認識するであろう。

【0101】

カソード及びアノードのバランス

バッテリーの全体的性能は、負極及び正極の両方の容量並びにそれらの相対的なバランス次第であることが見出された。電極のバランスは、バッテリーに関する特に高いエネルギー密度を達成すること及び良好なサイクリング特性を達成することに関して重要であることが見出された。いくつかの実施形態では、より長いサイクリング安定性及びエネルギー密度を達成することに関して犠牲が生じ得る。より長いサイクリング安定性を達成するために、比較的低いエネルギー密度を達成するためにバッテリーのバランスをとることが望ましいが、より広範囲の作動パラメータにおける安定した長期使用に適切であるバッテリーを使用することが望ましくなり得る。適切に選択された活性材料、所望の電極設計及び改良された電解質配合物により、80%以下の容量低下で800サイクル超のサイクリングを得ながら、高いエネルギー密度はなお入手可能である。電極バランスは、いくつかの別の方法で評価することができ、これは、特定の評価アプローチを適切に考慮する場合に効果的に作用することができる。

【0102】

活性材料の試験は、リチウム金属電極を使用するリチウムセルで実行される。そのようなセルは、一般にハーフセルと呼ばれ、(フルセルと呼ばれる)両方の電極がリチウム合金又はインターカレーション材料を含むリチウムイオンセルとは対照的である。ケイ素ベースの電極を用いるハーフセルでは、リチウム電極は、負極として機能し、ケイ素ベースの電極は、正極として機能する。これは、リチウムイオンセルの負極としての通常の役割と反対である。

【0103】

正極活性材料容量は、リチウム金属箔に対して材料をサイクルさせることによって測定され得る材料の容量から推定することができる。例えば、所与の正極に関して、第1の充電／放電サイクル間に挿入容量及び抽出容量を決定することで容量を評価することができる。このとき、リチウムは、材料化学に基づいて選択された電圧及びセル設計の選択された充電電圧(一般に4.2V~4.5V)に正極から脱インターカレーション又は抽出され、リチウム金属に対する最終アノードの電圧に基づき、リチウム金属に対してより高い充電電圧まで、わずかな微調整、例えば一般に0.1Vを用いて、C/20のレートで2Vに正極にインターカレーション又は挿入されて戻される。正極活性材料の場合、充電電圧の選択によってセルの容量が決まり、特定のサイクリング安定性、サイクル中の電圧プロファイル、サイクル中のインピーダンスを促進するために、部分的に特定の材料に対して選択することができる。

【0104】

同様に、所与のケイ素ベースの電極に関して、ケイ素ベースの活性材料を含む正極及びリチウム箔負極を有するバッテリーを使用して、挿入能力及び抽出能力を評価することができる。この容量は、リチウムが5mVまでケイ素ベースの電極にインターカレーション／合金化され、C/20のレートで1.5Vまで脱インターカレーション／脱合金化される、第1の充電／放電サイクル間のバッテリーの挿入容量及び抽出容量を決定することによって評価される。

【0105】

実際の使用では、観察された容量は、高レート作動及び電圧範囲の変化などの様々な要素のため、試験された容量から変化し得、これは、バッテリー設計のため及びリチウム金属ではない対電極の組成のためであり得る。いくつかの評価アプローチに関して、第1のサイクル後の後続の容量を使用して電極バランスを評価することができ、必要に応じてC

10

20

30

40

50

／3又はC／10などのより高い放電レートを使用することができる。形成サイクル又はいくつかの形成サイクル後のバランスの使用は、バランスがバッテリー使用間の条件により基づくという点で望ましくなり得る。

【0106】

ほとんどの市販品として入手可能な炭素ベースのバッテリーでは、リチウムめっきを防ぐために、カソードより約5～10%過剰量のアノードが使用される。過剰量のアノードの重要な懸念事項の1つは、セルの重量が増加して、セルのエネルギー密度が低下することである。約7%の第1のサイクルIRCLを有するグラファイトと比較して、高容量ケイ素ベースのアノードは、約10%～約40%の範囲のIRCLを有し得る。容量の大部分は、第1の充電－放電サイクル後にセル内で非活性になり得、バッテリーに有意なデッドウェイトを加え得る。

10

【0107】

高容量アノード材料に関して、負極不可逆容量損失は、一般に、正極不可逆容量損失よりも大きく、このことからセルの追加的なリチウム入手可能性が生じる。負極が正極よりも有意に高い不可逆容量損失を有する場合、負極の初期充電は、リチウムを不可逆的に消費するため、その後の放電時、負極は、正極の完全なリチウム受容能力を満たすために正極に十分なリチウムを提供するために十分なリチウムを供給できない。これにより、正極容量が無駄になり、それに対応して、サイクリングに寄与しない重量が増加する。正味のIRCL（負極IRCL－正極IRCL）からのリチウム損失のほとんど又は全ては、上記のように補足的なリチウムによって埋め合わせることができる。第1の形成サイクル間の電極バランスの評価は、補足的なリチウムを考慮しても又はしなくてもよい。形成サイクル又は数サイクル後の後続サイクルでは、IRCLに関して消費されない、いずれの過剰量の補足的なリチウムは、一般にアノード材料に合金化される。電極バランスは、選択されたレートでの4回目のサイクルなどの形成後のサイクリング段階で評価でき、これらの容量は、電極性能から推定され得る。

20

【0108】

安定したより長期のサイクリング性能を提供するという観点から、両方の電極容量を効果的に使用すること及びサイクリング間のリチウム金属のめっきを避けるために電極のバランスを調整することが望ましくなり得る。一般に、電極のバランスは、リチウム金属に対する電極の初期容量を参照して、電極の組み立て時に考慮される。

30

【0109】

一般に、一定の放電レートでエネルギー出力が初期容量から約20%低下した場合に終了するようにバッテリー寿命を選択することができるが、必要に応じて他の値を選択することもできる。本明細書に記載される材料に関して、負極のサイクリングによる容量の低下は、一般に、正極に関するものよりも大きく、そのため、サイクリングによるリチウム金属堆積を回避することは、サイクリングをさらに安定化させるための負極のより高い過剰容量を示唆する。概ね、負極容量が正極容量の約2倍の速さで減少する場合、サイクリングに対応するために、少なくとも10%の追加的な負極容量を含むことが望ましいと考えられる。堅牢なバッテリー設計では、様々な放電条件で少なくとも約10%の追加的な負極が望ましくなり得る。一般に、リチウムに対して開回路電圧から1.5VまでC／20レートで評価される初期負極充電容量が、開回路からセル設計の充電電圧（一般に4.2V～4.6V）までC／20レートにおける初期正極充電容量＋いずれの補足的なリチウムの酸化容量の合計に対して約110～約195%、さらなる実施形態では約120%～約185%、追加的な実施形態では約130%～約190%であるようにバランスを選択することができる。代わりに、電極バランスは、約110%～約195%、さらなる実施形態では約120%～約185%、追加的な実施形態では約130%～約190%の正極容量に対する負極容量で、C／10又はC／3の放電レートで4回目のサイクルで評価することができる。当業者は、上記の明示的範囲内のバランスの追加範囲が本開示内で考えられ、且つ本開示内であることを認識するであろう。このようなバランスについては、以下に記載されるバッテリー設計で説明される。

40

50

【0110】

セル性能

セル性能特性

設計上の特徴と記載された電解質とを組み合わせることにより、所望の高出力セル性能を維持しながら、より長いサイクリング安定性を提供することができる。特定の用途では、充電前のセル寿命の後半で出力能力を維持することが重要な意味となり得る。換言すれば、実用的な解決策となるには、サイクル寿命を維持しながら、セルが高レート能力及び高容量を有する必要がある。長期間の高出力サイクリングを達成するには、特に負極のセル設計パラメータのバランスと共に、上記の改良された電解質を使用する必要がある。選択された充電電圧は正極活性材料に影響される。セルは急速放電レートで高い容量を示し得る。いくつかの実施形態では、室温で、選択された充電電圧から2.5Vまでの放電の比容量は、5Cの放電レートで正極活性材料重量に基づいて少なくとも約135mAh/gであり得る。

10

【0111】

一般的に、これらのセルに関して選択された充電電圧は、約4.05V～4.4Vである。上記のように、アノードは、関連する電圧範囲にわたって元素リチウムに対して低い電圧を有するように設計されているため、選択された充電電圧は、一般的に、カソード活性材料に基づく。セルは、高い放電レートを伴う高出力発生を生じる非常に良好なサイクル性能を示し得る。いくつかの実施形態では、セルは、室温で、選択された充電電圧から2.5Vまで4Cのレートで放電された第6サイクル容量の少なくとも約75%、他の実施形態では少なくとも約80%の放電容量を700サイクル目で示し、追加の実施形態では、室温において、選択された充電電圧から2.5Vまで1C充電レートでサイクルされる場合、第6サイクル放電容量に対して少なくとも約82%の放電容量を700サイクル目で示し得る。同様に、バッテリーは、室温で、選択された充電電圧から2.5Vまで1Cのレートで放電された第6サイクル容量の少なくとも約75%、他の実施形態では少なくとも約80%の放電容量を825サイクル目で示し、追加の実施形態では、室温において、選択された充電電圧から2.5Vまで1Cのレートでサイクルされる場合、第6サイクル放電容量に対して少なくとも約82.5%の放電容量を825サイクル目で示し得る。当業者であれば、上記の明示的な範囲内の追加範囲が想定され、それが本開示の範囲内であることを認識するであろう。

20

30

【0112】

出力能力は、セルの充電状態の関数として試験することができる。セルを1Cのレートで放電させることができる。その後、充電状態が10%低下するごとに、30秒間の5C放電パルスセルに印加することができる。出力は電圧×電流として計算され、電流は、抵抗(R)によって割られた電圧として評価される。評価は以下の式(1)及び(2)に要約される。30秒のパルス中に示された出力に基づき、セルの出力をkW/kgとして報告することができる。次に、利用可能な出力は、パルスが供給される充電状態における電圧の関数として評価することができる。70%の充電状態では、セルは約2kW/kgより高い出力を示し得る。

40

$$R_{dischg\ pulse} = \Delta V / \Delta I = (V_{t0} - V_{t1}) / (I_{t0} - I_{t1}) \quad (1)$$

$$\text{放電パルス出力能力} = V_{min} \times (OCV_{pulse} - V_{min}) / R_{dischg\ pulse} \quad (2)$$

【実施例】

【0113】

一般的な方法及び材料。一般的な方法及び材料は、上記で引用した'047及び'925特許に記載されている。電解質配合物は、活性材料として酸化ケイ素ベースの複合材料及びグラファイトのブレンドを組み込んだNMC正極及び負極を使用して、コインセル及びポーチセルに組み込むことによって試験された。

【0114】

50

正極のための活性材料は、式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622) 又は $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811) を有する市販のリチウムニッケルマンガンコバルト酸化物であった。NMC811は、多結晶体又は単結晶体として異なる供給元から市販品として入手可能であり、正極のための活性材料としてこれらをそれぞれ用いて、異なる実施例を行った。正極は、1重量%~4重量%のPVDFバインダー及び1重量%~3重量%のナノスケール炭素とブレンドされた約93重量%~97.5重量%の活性材料の装填量を有した。カソード材料はNMP溶媒とブレンドされ、アルミ箔集電体上に広げられ、プレスされ、乾燥された。

【0115】

負極活性材料は、電気化学的に活性なグラファイトがブレンドされた、市販の SiO-Si-C (SiO_x) 複合材料であった。特に断りのない限り、80重量%~100重量%の粉末としての SiO-Si-C 複合材は、最大20重量%の電気活性グラファイト (KS6合成グラファイト、Imerys S. A.) とブレンドされた。得られた負極活性材料は、均質な粉末混合物が形成されるように、導電性添加剤として1重量%~7重量%の単層又は多層カーボンナノチューブと十分に混合された。

【0116】

負極を形成するために、2種の異なる配合物のいずれかを使用した。7重量%~15重量%のポリイミドバインダー及び1重量%~7重量%の低弾性率バインダーを含む一方の配合物をNMP (Sigma-Aldrich) と混合し、一晩攪拌してポリマーバインダー-NMP溶液を形成した。ポリイミドバインダーに対する低弾性率バインダーの重量比は、0.714であった。次いで、均質な粉末混合物をポリマーバインダーブレンド-NMP溶液に添加し、約2時間混合して均質なスラリーを形成した。このスラリーを銅箔集電体上に適用し、薄い湿潤フィルムを形成し、積層集電体を真空オーブン中で乾燥させてNMPを除去し、ポリマーを硬化させた。乾燥させたラミネートは、2~20重量%のバインダーを含み、電極の残りは粉末が寄与した。他方の配合物は、ポリアクリレート/ポリアミド成分の市販の水性バインダーを含むものであった。

【0117】

負極活性材料の装填量は、約4.0~4.8 mg/cm²であった。負極は、アノード不可逆容量損失によるリチウム損失の100%~160%を補うために十分なリチウム (粉末) によって電気化学的にプレリチウム化された。

【0118】

コインセルを形成するために、負極の一部をセパレータと一緒にサイズを合わせて切断し、正極の一部もサイズを合わせて切断した。4サイクル目の負極容量は、4サイクル目の正極容量の105%~150%で均衡を保った。これらのセルのためのセパレータは、Celgard (登録商標) 多孔質ポリマー膜であった。間にセパレータを有する電極をコインセルの筐体中に入れた。後述するように選択された電解質をセル内に入れ、セルを密閉した。

【0119】

いくつかの実施例について、図1A~1Dに示したものと類似のデザインを有するポーチセルを以下のように調製した。角柱形状のポーチセルは、タブを無視して、145 mm × 64 mm × 7.7 mm (厚さ) のおおよその寸法を有した。電極は上記のように形成し、セパレータシートは、メッキ加工された電極をセパレータの折り目の中に配置した状態でブリーツ加工した。ポーチセルのためのセパレータは、ゲル形成ポリマーコーティングを有する多孔性ポリマー複合材シートであった。補足的なリチウムは、ケイ素ベースの負極活性材料のIRCLの約100%~160%を補うために、組み立て前に負極表面にリチウム粉末 (SLMP (登録商標)、Livent Corp.) を適用することによって供給された。バッテリーは、30℃でC/3の放電レートで約11~12 Ahの総容量を有するように設計された。

【0120】

実施例で使用された電解質塩、溶媒、共溶媒及び添加剤を表4に示す。

【 0 1 2 1 】
【 表 4 】

表 4

電解質 コード	塩			溶媒						共溶媒	
	LiPF ₆ (M)	LiFSI (M)	LiTFSI (M)	DMC (wt%)	EMC (wt%)	DEC (wt%)	FEC (wt%)	FEMC (wt%)	OTE (wt%)	PC (wt%)	MA (wt%)
E1		1.2 - 1.6			70-85		5-12			5-12	
E2	0.4 - 0.7	0.8 - 1.2		55-70			12-20			5-12	5-12
E3	0.4 - 0.7	0.8 - 1.2			55-70		12-20			5-12	5-12
E4	0.1 - 0.4	0.8 - 1.2		85			12-20				
E5	0.1 - 0.4	1.1 - 1.5		85			12-20				
E6	0.1 - 0.4	1.2 - 1.6		85			12-20				
E7	0.1 - 0.4	1.7 - 2.0		85			12-20				
E8	0.1 - 0.4	2		85			12-20				
E9	0.1 - 0.4	1.7 - 2.0		55-70			12-20			5-12	5-12
E10	0.1 - 0.4		1.7 - 2.0	85			12-20				
E11	0.1 - 0.4	1.7 - 2.0		70-80			12-20			5-12	
E12	0.1 - 0.4		1.7 - 2.0	55-70			12-20			5-12	5-12
E13			1.2 - 1.6		70-85		5-12			5-12	
E14	0.1 - 0.4	1.7 - 2.0				80-88	12-20				
E15	0.1 - 0.4	1.7 - 2.0					12-20	80-88			
E16	0.1 - 0.4	1.7 - 2.0				10-20	12-20		60-78		
E17	1.2 - 1.6			70-80			20-30				
E18	1.7 - 2.0			70-80			20-30				
E19	1.2 - 1.6				70-80		13.5			7-15	
E20	0.1 - 0.4	1.7 - 2.0		42.5		40-44	12-20				
E21	0.1 - 0.4	1.7 - 2.0		42.5			12-20	40-44			
E22	0.1 - 0.4	1.7 - 2.0		42.5			12-20		30-39		

10

20

30

40

【 0 1 2 2 】

実施例 1 － リチウム塩の比較

本実施例は、種々のリチウム塩を使用したセルの基本的な充電特性を探ることを目的としている。

【 0 1 2 3 】

電極活性材料は、正極活性材料については N M C 6 2 2、負極活性材料については酸化ケイ素複合材料 S O Cであった。図 2 は、電解質 E 1、E 1 3 及び E 1 9 を用いて作製されたコインセルの、異なる充電レートで実行されたサイクルの関数としての比容量のプロ

50

ットである。各コインセルは、表 5 に詳述されるような 28 サイクルの充電レートプロトコルに供された。充電レートプロトコルは、サイクル毎に使用される充電及び放電レートと、各充電／放電レートのサイクル数を示す。サイクル 9～26 は、カットオフ 15 分又は上限電圧 4.3 V の急速充電条件下で、種々の特定の定電流レートで実行された。下限電圧は 2.5 V であった。

【0124】

【表 5】

表 5

ステップ	説明
A	以下のそれぞれに関して 1 サイクル: C/20 充電 + C/20 放電 C/10 充電 + C/10 放電
B	以下のそれぞれに関して 2 サイクル: C/5 充電 + C/5 放電 C/3 充電 + C/3 放電 1C 充電 + 1C 放電
C	以下のそれぞれに関して 3 サイクル: 2.4C (15 分) 充電 + 1C 放電 3.2C (15 分) 充電 + 1C 放電 4.0C (15 分) 充電 + 1C 放電 4.8C (15 分) 充電 + 1C 放電 5.6C (15 分) 充電 + 1C 放電 6.5C (15 分) 充電 + 1C 放電
D	2 サイクル: C/3 充電 + C/3 放電

10

20

【0125】

このデータから、LiFSI を含む電解質 1 を使用したセルは、それぞれ LiTFSI 及び LiPF₆ を含む電解質 13 及び 19 を使用したセルと比較して、全てのサイクルに関してより大きい容量を示し、特に急速充電サイクルでは、この塩が特に急速充電を支持することが示唆される。また、LiFSI 及び LiPF₆ の導電率が類似しているにもかかわらず、LiPF₆ を含む電解質の容量は、低く、充電能力が低いことを示している。3 種のコインセル全てに関して、より低い充電／放電レートでの最後の 2 サイクルは、急速充電サイクルによって活性材料に重大な不可逆的変化が生じなかったことを示している。E1、E13 及び E19 の導電率は、それぞれ、8.31 mS/cm¹、5.6 mS/cm¹ 及び 7.64 mS/cm¹ であった。

30

【0126】

実施例 2 — LiFSI を用いた電解質

本実施例は、種々の濃度の LiFSI をリチウム塩として組み込んだ電解質の特性を探る。

40

【0127】

図 3 は、LiPF₆ を一定のままとした、表 4 に示した LiFSI の濃度増加（左から右）の関数としての導電率及び粘度の組み合わせプロットを示す。粘度は、定常的に上昇したが、導電率は、ピークに達し、一定に保持され、その後、1.75 M を超えると急激に低下した。一般的に、粘度が低く、イオン伝導度が高いことが望ましくなり得るが、セル内での試験では、これらの関係がより複雑な次元で示される。

【0128】

LiPF₆ リチウム塩のみを含む電解質 E17 と共に、図 3 に示すように最も高い導電率を示す電解質に相当する電解質 E5～E7 を用いて組み立てられたコインセルについて

50

、放電レート評価を行った。電極活性材料は、正極活性材料について N M C 6 2 2、負極活性材料について酸化ケイ素複合材料 S O Cであった。図 4 は、電解質 E 5～E 7 及び E 1 7 について、対応する充電レートと共に、サイクルの関数としての容量をプロットしたものである。各コインセルは、表 6 に詳述する充電レートプロトコルに従った。

【 0 1 2 9 】

【 表 6 】

表 6

ステップ	説明
A	1 サイクル: C/10 充電 + C/10 放電
B	以下のそれぞれに関して 2 サイクル: C/3 充電 + C/3 放電 1C 充電 + 1C 放電 1C 充電 + 2C 放電 1C 充電 + 3C 放電 1C 充電 + 4C 放電 1C 充電 + 5C 放電
C	1 サイクル: C/3 充電 + C/3 放電

【 0 1 3 0 】

3 種類の電解質 E 5～E 7 の全ては、約 1 C までのサイクリングで同程度の容量を示したが、1 C を超えると放電レートが増加し、容量が減少するため、それらの間の差異が次第に明らかになった。電解質 E 7 が最良の高レート性能を示したが、L i P F 6 のみを含む電解質 1 7 が最も低い高レート性能を示した。4 種の電解質の全ては、放電レートの増加と共に容量の減少を示したが、最終的な C / 3 充電 / 放電サイクルでは、急速充電 / 放電サイクルから 4 種のセルのいずれも不可逆的な損傷を受けなかったことが示された。

【 0 1 3 1 】

電解質 E 5～E 7 及び E 1 7 を用いて同様に組み立てたコインセルを、表 7 に詳述した充電レートプロトコルを用いて試験した。この試験では、サイクル 3～1 5 に関して、充電レートは、1 C から 5 C に増加し、放電は、1 C で同じままであった。結果を図 5 に示す。E 5～E 7 は、試験全体を通して同様の容量を示し、電解質 E 5 は、わずかに良好な性能を示し、E 1 7 の性能は、E 5～E 7 と比較してわずかに悪化した。2 回の最終 C / 3 充電 / 放電サイクルにより、急速放電サイクル中にセルが不可逆的な損傷を受けなかったことが示された。

【 0 1 3 2 】

【表 7】

表 7

ステップ	説明
A	2 サイクル: C/3 充電 + C/3 放電
B	1 サイクル: 1C 充電 + 1C 放電
C	以下のそれぞれに関して 3 サイクル: 2C 充電 (30 分) + 1C 放電 3C 充電 (20 分) + 1C 放電 4C 充電 (15 分) + 1C 放電 5C 充電 (12 分) + 1C 放電
D	2 サイクル: C/3 充電 + C/3 放電

10

【0133】

電解質 E 5 ～ E 7 及び E 1 7 を使用して同様に組み立てたコインセルを、4.3 V ～ 2.5 V の電圧範囲の長サイクリングに関して評価した。各セルは、C / 3 充電 + C / 3 放電サイクル（キャップチェック）に続いて、4 C 充電（15 分間の定電流及び定電圧） + 1 C 放電における 48 サイクルでサイクルされた。C / 3 充電放電でのフェードチェック（キャップチェック）は、C / 3 充電で 50 サイクル毎に実施した。サイクルの関数としての容量結果を、E 5 については図 6 A、E 6 については図 6 B、E 7 については図 6 C、E 1 7 については図 6 D に示す。横線は、C / 3 及び 4 C 放電レートにおける 80 % 容量フェードカットオフを示す。全ての電解質を用いたセルが良好なサイクリング性能を示した。4 種の電解質の全ては、試験期間中に容量の減少を示したが、全ての電解質は 80 % フェードで 600 サイクルを十分に超えていた。

20

【0134】

実施例 3 – LiFSI / LiPF₆ の組み合わせの比較

リチウム塩の組み合わせは、2 回目の 5 C サイクルを除いて、表 6 に記載したものと同一の充電 / 放電レートの配列を使用して評価した。図 7 は、電解質 E 2、E 3、E 7、E 9、E 1 7 及び E 1 8 を使用して組み立てたコインセルの、特定の充電 / 放電レートでのサイクル関数としての容量のプロットである。電極活性材料は、正極活性材料については NMC 811、負極活性材料については酸化ケイ素複合材料 SOC であった。各コインセルは、電圧範囲 4.2 V ～ 2.5 V で、表 6 に詳述する充電レートプロトコルに従った。電解質間の差異は、1 C 後、放電レートが増加し、容量が減少するため、次第に明らかになった。電解質 E 7 及び E 9 は、LiFSI の濃度が最も高く、最良の高レート性能を示したが、LiPF₆ のみを含む E 1 7 及び E 1 8 は、最も低い高レート性能を示した。6 種の電解質の全ては、放電レートの増加と共に容量の減少を示したが、最終的な C 3 充電 / 放電サイクルでは、試験されたサイクルでセルが有意な不可逆容量損失を示さないことが確認された。

30

40

【0135】

実施例 4 – 溶媒の組み合わせの比較

様々な溶媒の組み合わせが、表 6 と同様の表 8 に詳述された充電 / 放電レートの配列を使用して評価された。図 8 は、電解質 E 9、E 1 4 ～ E 1 6 及び E 2 0 ～ E 2 2 で組み立てたコインセルの、サイクル数の関数としての比容量を示すプロットである。電解質 E 1 4 ～ E 1 6 の比容量を比較すると、FEMC と比較して DEC の方が良好な性能をもたらし、DEC 及び FEMC の両方よりも OTE の方が良好であることが示される。電解質 E 2 0 ～ E 2 2 は、同様の電解質 E 1 4 ～ E 1 6 と比較して、特に OTE を含む E 1 6 に関して、性能の向上が得られた。電解質 E 9（添加剤 PC 及び MA を含む）及び E 2 2（O

50

T Eを含む) は、他の全ての電解質と比較して良好な性能を示した。全ての電解質は、試験中に容量の減少を示した。最終的なC/3及び1C充電/放電ステップで得られた容量は、有意な不可逆容量変化を示さなかった。

【0136】

【表8】

表8

ステップ	説明
A	以下のそれぞれに関して2サイクル: 1C 充電 + 1C 放電 1C 充電 + 2C 放電 1C 充電 + 3C 放電 1C 充電 + 4C 放電 1C 充電 + 5C 放電
B	1 サイクル: C/3 充電 + C/3 放電
C	2 サイクル: 1C 充電 + 1C 放電

10

【0137】

20

図9A～9Gは、それぞれ電解質E7、E9、E14、E15、E20、E21、E22で組み立てたコインセルの、サイクル数の関数としての正規化容量のプロットである。この研究では、4.2V～2.5Vの電圧範囲で1Cのレートで充電/放電が実行され、長サイクリング性能が試験された。正規化された容量の比較から、電解質E20～E22は、互いに類似のE9、E14及びE15よりも良好な性能を示した。E7、E21及びE22は、E9よりも良好な性能を示した。

【0138】

実施例5 — 大判パウチセル

上記のように組み立てられ、30℃でC/3の放電レートで約11～12Ahの総容量を有するように設計された大判パウチセルで電解質を評価した。研究は、4.2V～2.5Vの電圧範囲で実施された。

30

【0139】

図10は、電解質E7、E9～E12及びE17のセル電圧の関数としての出力のプロットを示す。パウチセルは、定電流及び定電圧充電で4.2Vまで充電された。10%の充電状態(SOC)毎に5C、30秒の放電パルスで出力及び抵抗を測定した。各放電パルス後、セル電圧に基づいて次のSOCレベルまでC/3レートでセルを放電した。LiFSI及びLiPF₆を含む電解質E7、E9及びE11では、LiTFSI及びLiPF₆を含む電解質E10及びE12と比較して優れた性能が得られた。電解質E11も良好な出力挙動を示した。全体として、E7及びE9は、他の電解質配合物よりも優れた出力性能を示した。

40

【0140】

大判パウチセルにおける電解質E7及びE9～E12の長サイクリング性能を示す正規化容量(C/3容量に正規化)のプロットを図11A～11Jに示す。E7、E9、E10、E11及びE12のそれぞれを用いて作製されたセルについて、図11A～11Eに示すデータは、1Cの充電及び放電でセルをサイクルさせることによって得られたものである。E7、E9、E10、E11及びE12のそれぞれを用いて作製されたセルについて、図11F～11Jに示すデータは、48サイクル毎にC/3キャップチェックを行いながら、3C充電及び1C放電でセルをサイクルさせることによって得られたものである。3C充電は、20分間の3C充電ステップに続いて10分間の定電圧充電を行い、全体で30分間の充電プロセスで実行した。E7及びE9で特に良好なサイクリング性能が確

50

認められたが、試験された全てのセルで合理的なサイクリング性能が確認された。電解質 E 7 は、3 C / 1 C 条件下で E 9 とほぼ同じ性能を示した。

【0141】

図 1 2 は、2 種の大判パウチセルの、3 0 °C におけるサイクルの関数としての容量を示すプロットである。セル 1 及びセル 2 の両方に電解質 9 を使用し、セルに 1 C 充電 / 放電サイクリングを実行した。これらのセルは、9 0 % より高い容量保持率で 6 0 0 サイクルを容易に超過した。

【0142】

実施例 6 — コインセルサイクリング

上記のように組み立てたコインセルで電解質を評価した。電解質 E 7 をセル 3 及びセル 4 で、E 1 7 をセル 5 及びセル 6 で使用した。セルに 1 C 充電 / 放電サイクリングを実行した。サイクルの関数としてパーセントで表した正規化容量を図 1 3 A に示す。サイクルの関数としてのクーロン効率（（放電容量 / 充電容量）× 1 0 0 %）を図 1 3 B に示す。

【0143】

実施例 7 — 大判パウチセル

上記のように組み立てられ、3 0 °C で C / 3 の放電レートで約 3 2 A h の総容量を有するように設計された大判パウチセルで電解質 E 7 を評価した。研究は、4 . 2 V ~ 2 . 5 V の電圧範囲で実施された。図 1 4 A は、1 C 充電 / 1 C 放電レートでサイクルされたセルの、サイクル数の関数としての正規化容量のプロットである。電極活性材料は、正極活性材料については N M C 8 1 1、負極活性材料については酸化ケイ素複合材料（S O C）であった。5 0 % 充電状態での抵抗がサイクル 0 での抵抗値の 2 . 5 倍を超えないように、寿命末期までの低成長を確認するために抵抗をモニターした。図 1 4 B は、0 サイクル ~ 9 0 0 サイクルの様々なサイクルにおける、S O C のパーセントの関数としての抵抗のプロットである。パウチセルは、1 0 0 サイクル毎に 1 C ハイブリッドパルスパワー特性評価（H P P C）パルス（3 0 秒）を行って、1 C 充電 / 1 C 放電レートでサイクルされた。

【0144】

図 1 5 A は、電解質 E 7 を用いて作製された大判パウチセルの、C ~ 6 C のレートで充電される際の容量の関数としての電圧のプロットである。セルは、4 . 2 V の充電電圧に達するまで一定レートで充電され、その後、電流が閾値を下回るか、セルが最大時間に達するまで定電圧で充電される。充電率のプロトコルは、表 9 に詳述されている。1 C で充電されたセルの最終容量は、わずかに高く、2 C ~ 6 C で充電されたセルの充電容量は、ほぼ同じであった。

【0145】

【表 9】

表 9

ステップ	説明
A	以下のそれぞれに関して 1 サイクル: 1C 充電 (60 分) + C/3 放電 2C 充電 (30 分) + C/3 放電 3C 充電 (20 分) + C/3 放電 4C 充電 (15 分) + C/3 放電 5C 充電 (12 分) + C/3 放電 6C 充電 (10 分) + C/3 放電

【0146】

図 1 5 B は、図 1 5 A に記載されたパウチセルの、C / 1 0 ~ 1 2 C の様々なレートで放電される際の容量の関数としての電圧のプロットである。セルは、C / 3 で充電され、

C / 10 ~ 12 C のレートで放電された。12 C でも 18 A h を超える放電容量が示され、非常に高いレート能力が示される。

【0147】

上記の実施形態は、説明のためのものであり、限定するものではない。追加的な実施形態は、特許請求の範囲内である。加えて、本発明は、特定の実施形態を参照して記載されているが、当業者は、本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形状及び詳細における変化形態がなされ得ることを認識するであろう。上記の文献の参照による任意の組み込みは、本明細書の明示的開示に反する主題が組み込まれないように制限される。特定の構造、組成物及び／又はプロセスが構成要素、要素、成分又は他の区分によって本明細書に記載される範囲では、本明細書の開示は、他に特に明記されない限り、本議論で示される通り、特定の実施形態、特定の構成要素、要素、成分、他の区分又はそれらの組合せを含む実施形態並びに主題の基本的性質を変更しない追加的な特徴を含み得る、そのような特定の構成要素、成分、他の区分又はそれらの組合せから本質的になる実施形態を包含することが理解される。

10

【図面】

【図1A】

【図1B】

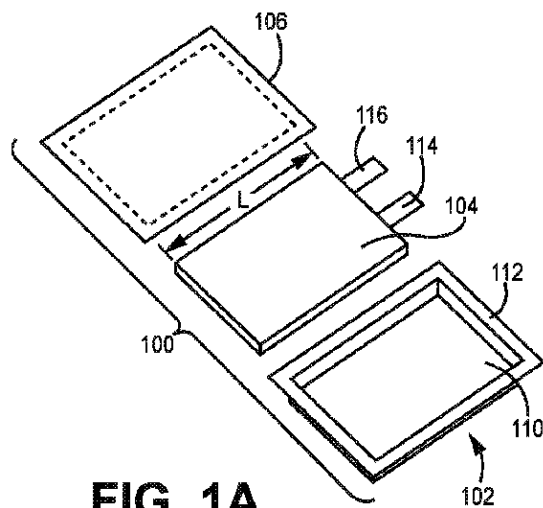


FIG. 1A

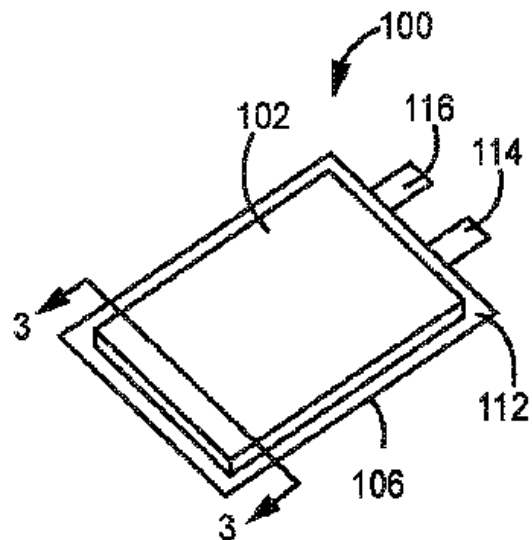


FIG. 1B

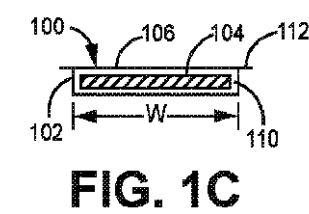
20

30

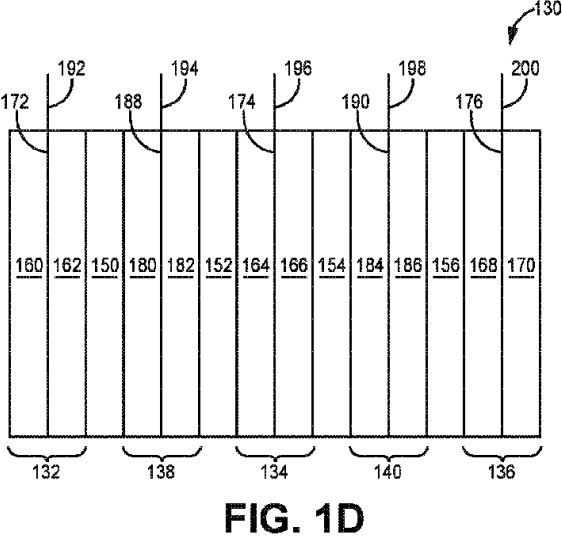
40

50

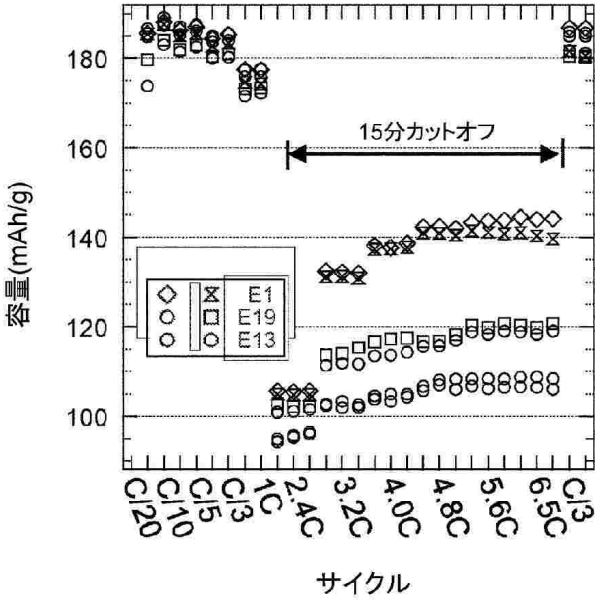
【図 1 C】



【図 1 D】



【図 2】



【図 3】

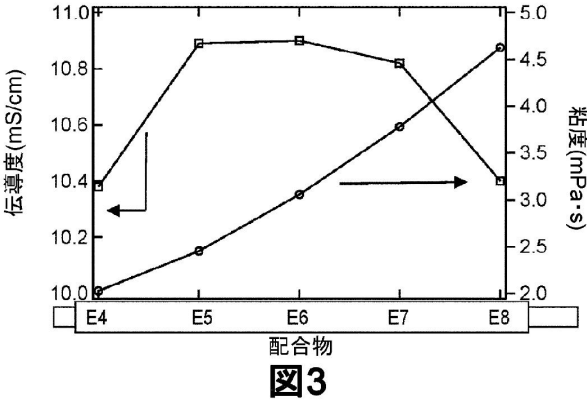


図2

図3

10

20

30

40

50

【 図 4 】

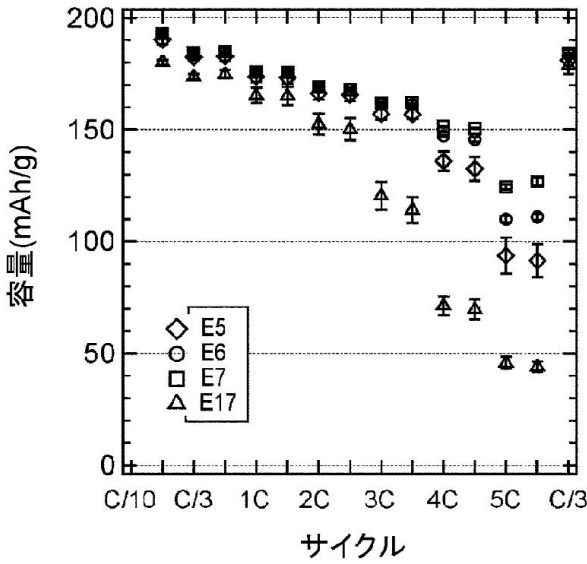


図4

【 図 5 】

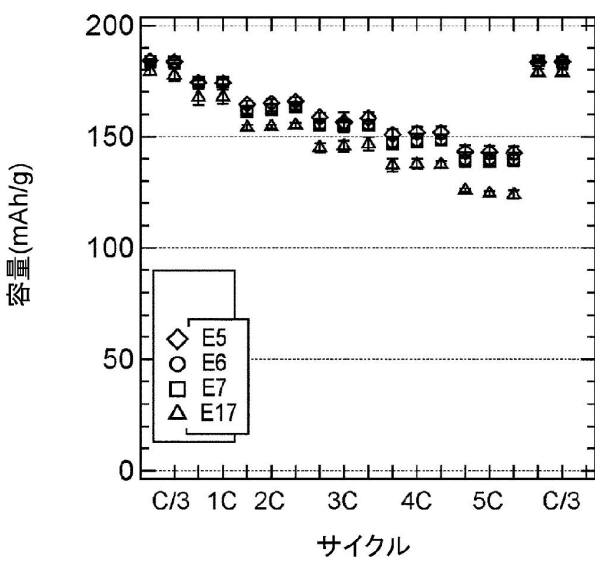


図5

【 図 6 A 】

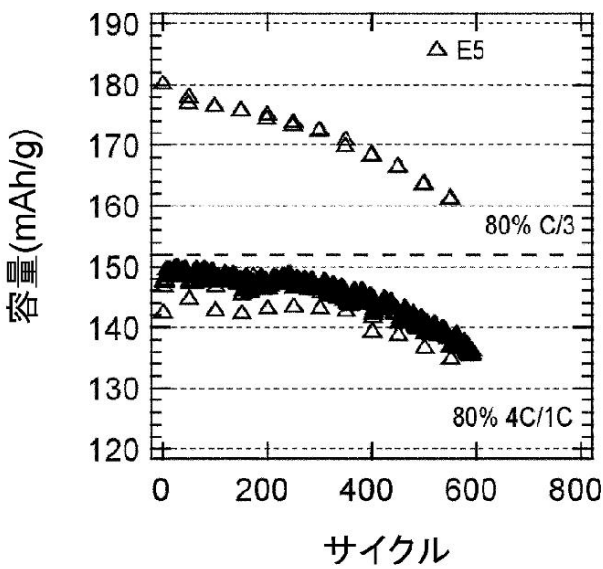


図6A

【 図 6 B 】

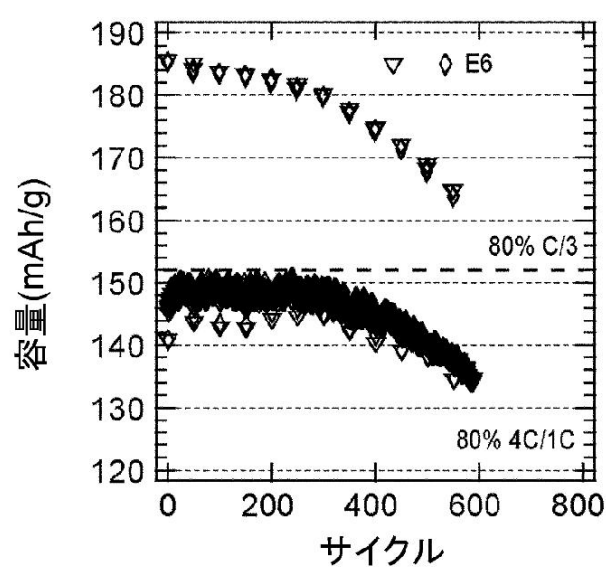


図6B

10

20

30

40

50

【図 6 C】

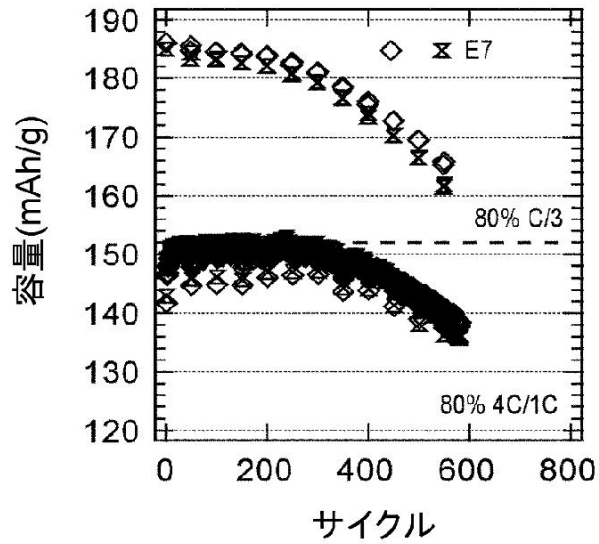


図6C

【図 6 D】

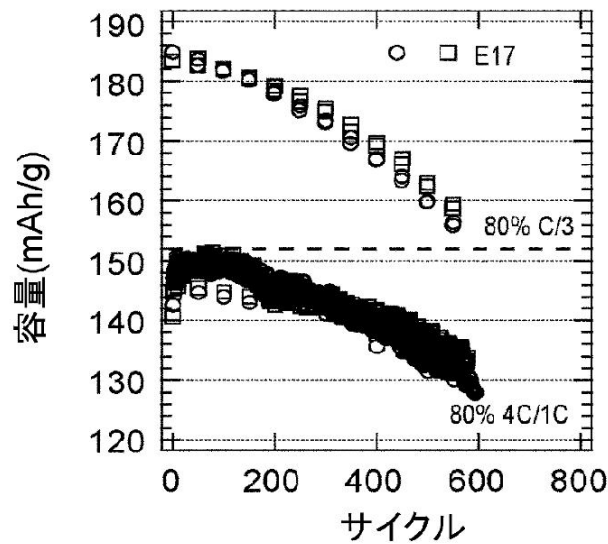


図6D

【図 7】

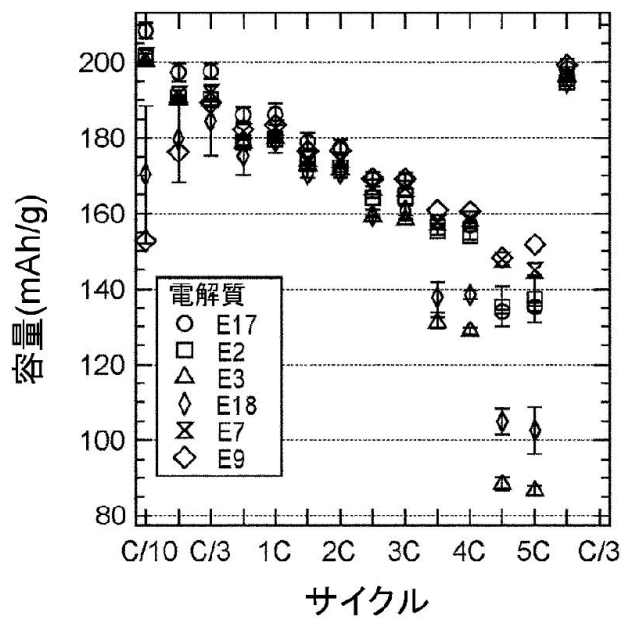


図7

【図 8】

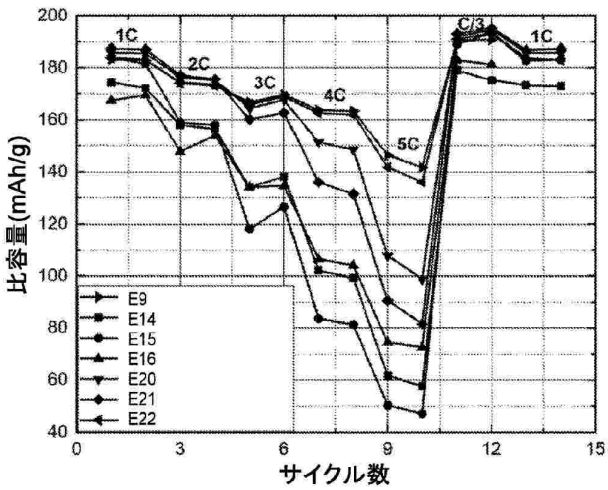


図8

10

20

30

40

50

【図 9 A】

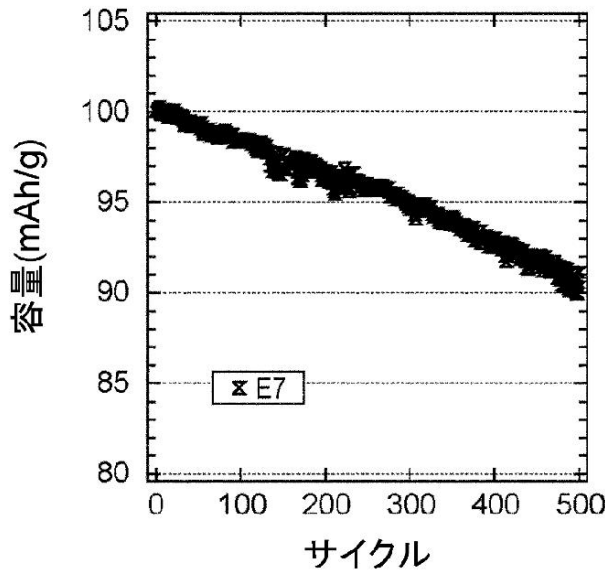


図9A

【図 9 B】

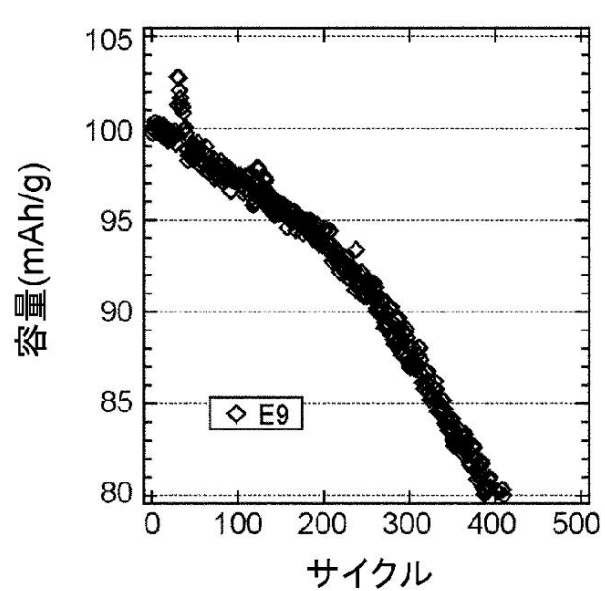


図9B

【図 9 C】

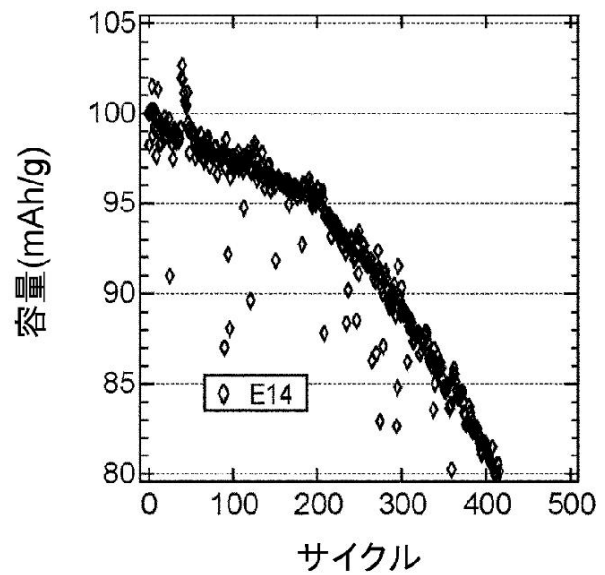


図9C

【図 9 D】

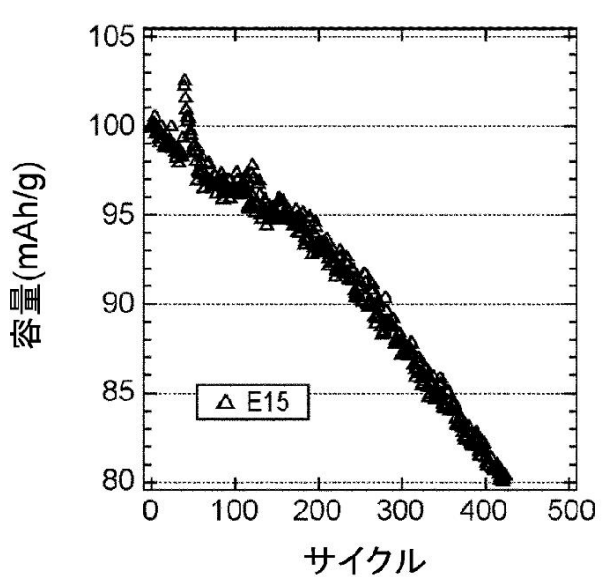


図9D

10

20

30

40

50

【図 9 E】

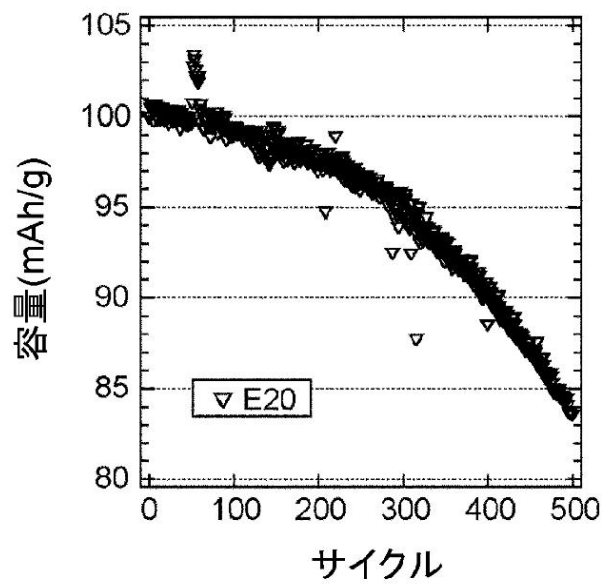


図9E

【図 9 F】

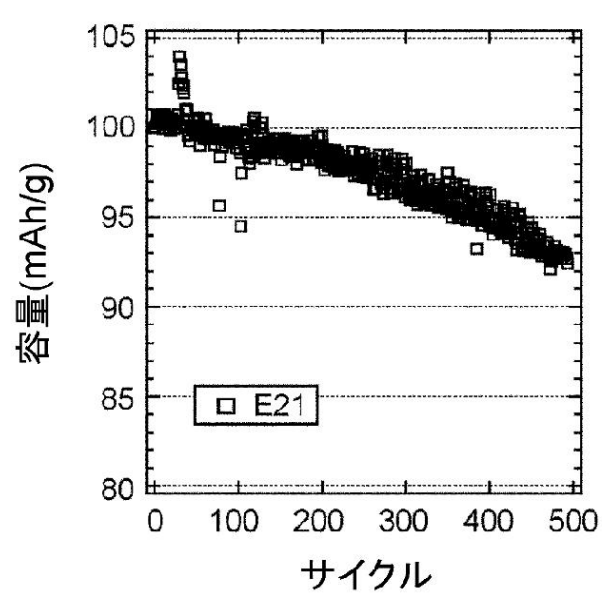


図9F

【図 9 G】

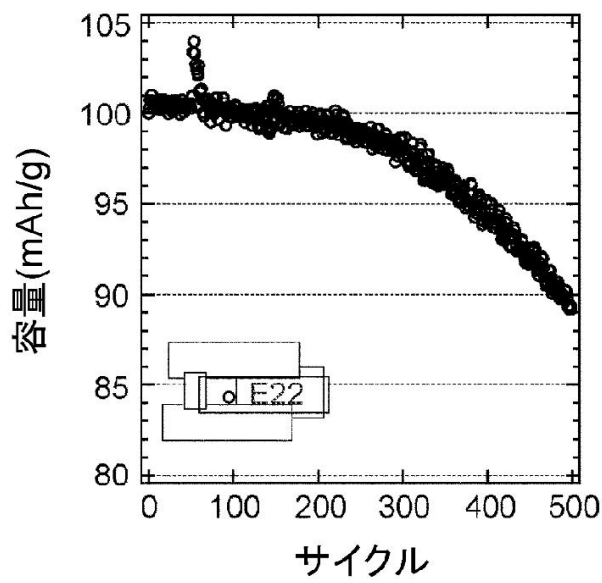


図9G

【図 1 0】

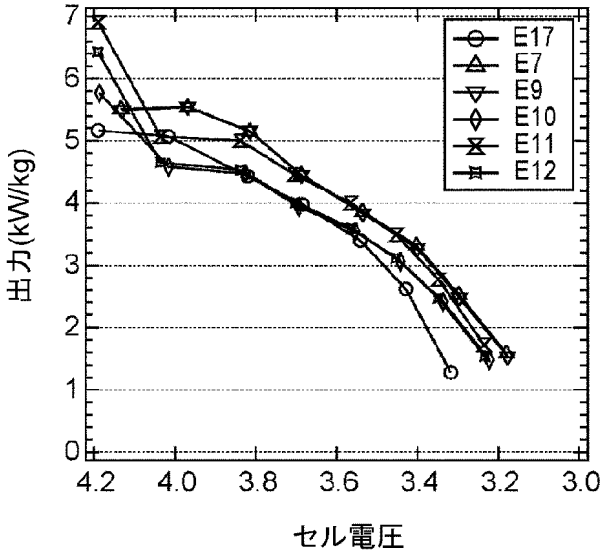


図10

10

20

30

40

50

【図 1 1 A】

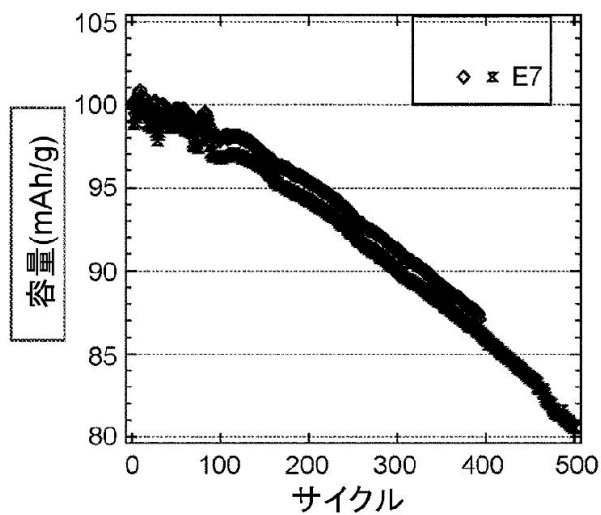


図11A

【図 1 1 B】

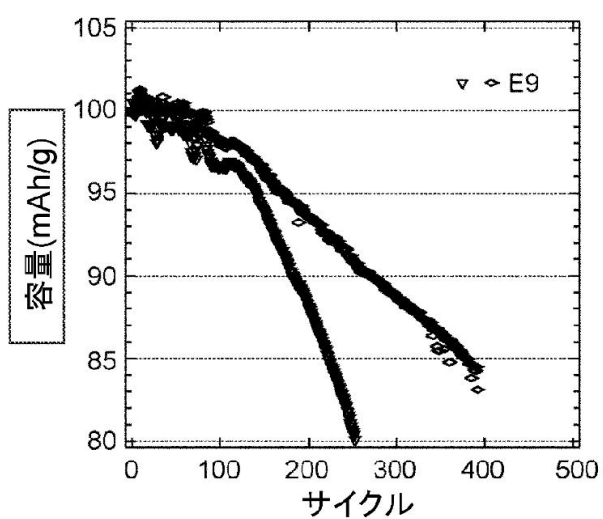


図11B

10

20

【図 1 1 C】

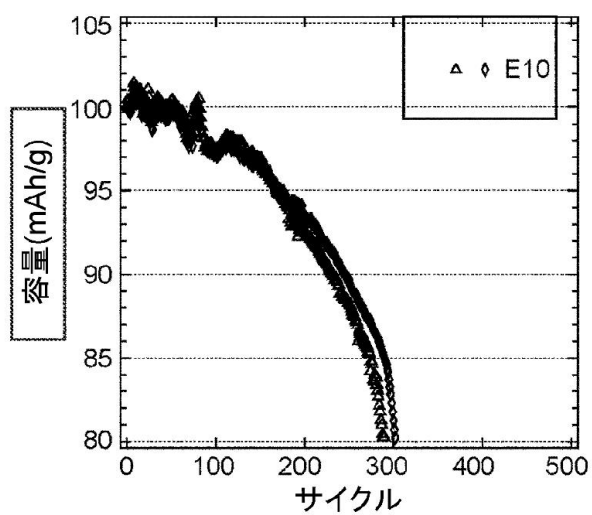


図11C

【図 1 1 D】

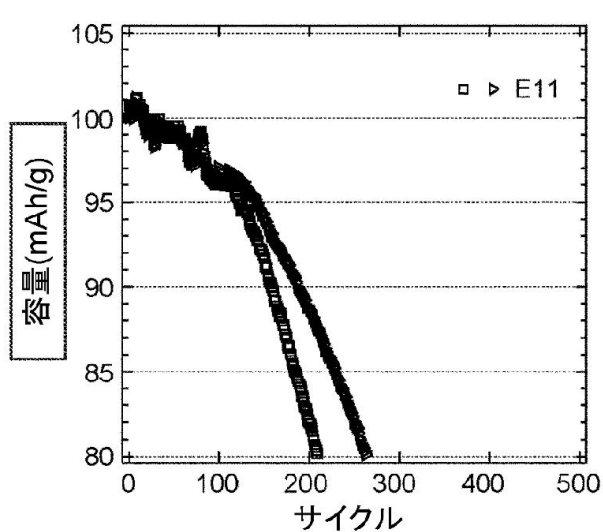


図11D

30

40

50

【図 1 1 E】

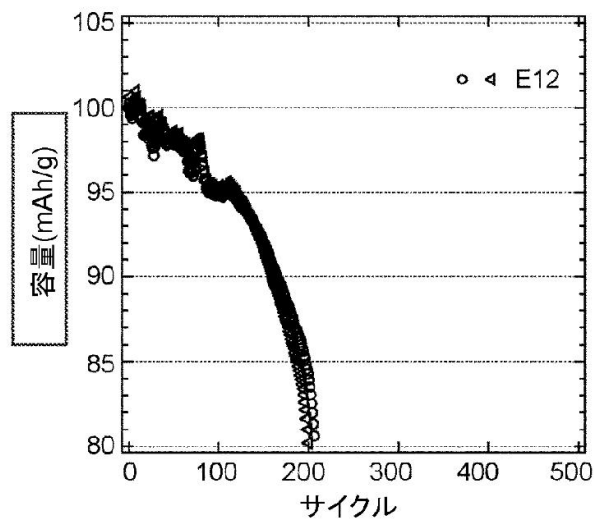


図11E

【図 1 1 F】

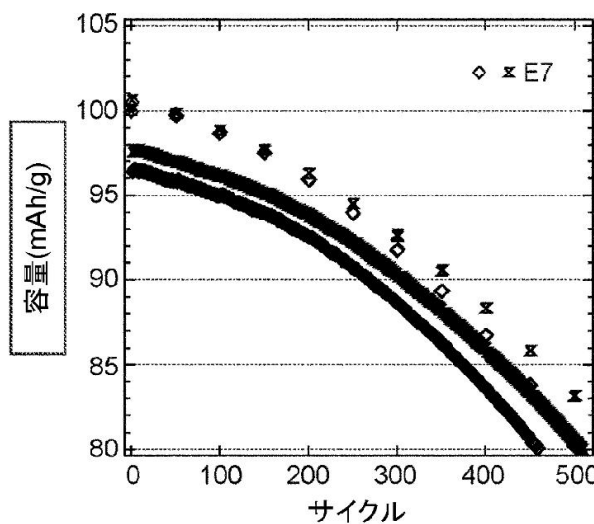


図11F

【図 1 1 G】

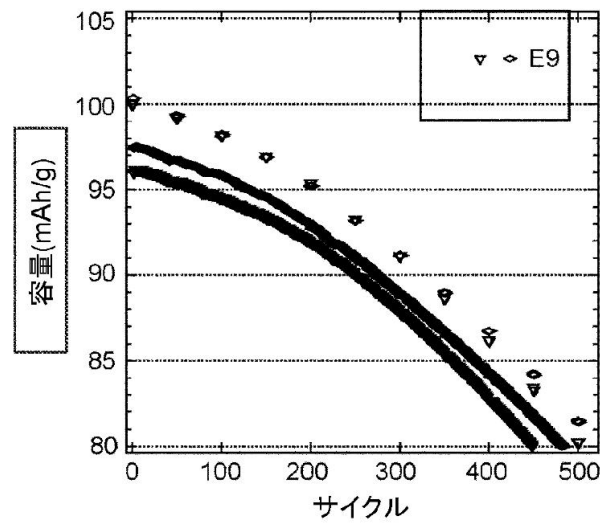


図11G

【図 1 1 H】

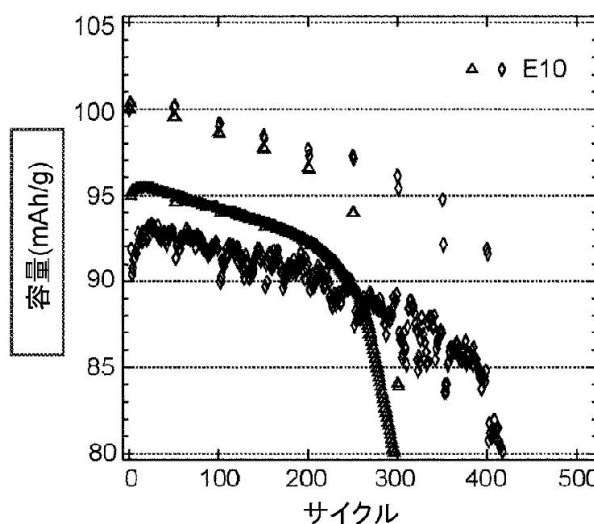


図11H

10

20

30

40

50

【図 1 1 I】

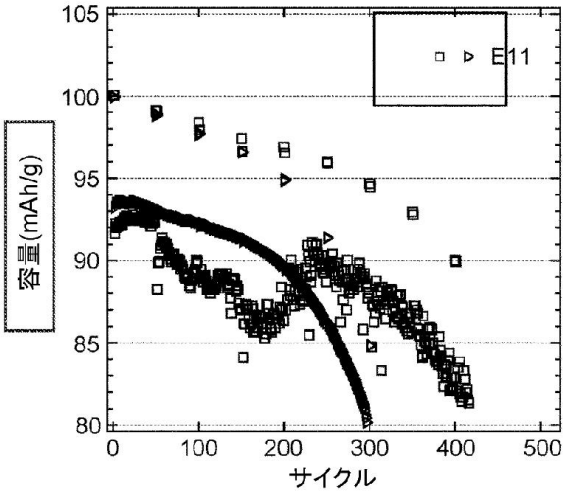


図11I

【図 1 1 J】

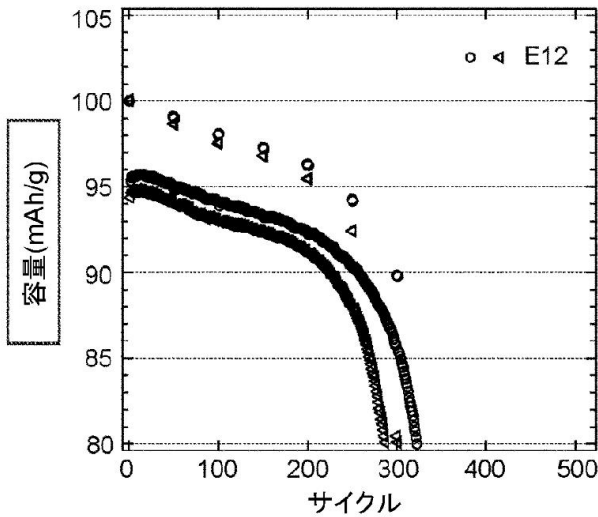


図11J

【図 1 2 A】

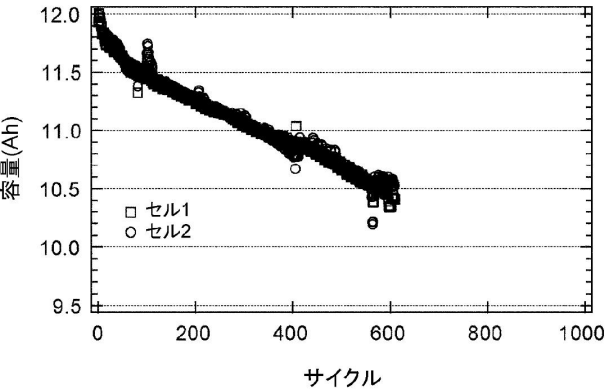


図12A

【図 1 2 B】

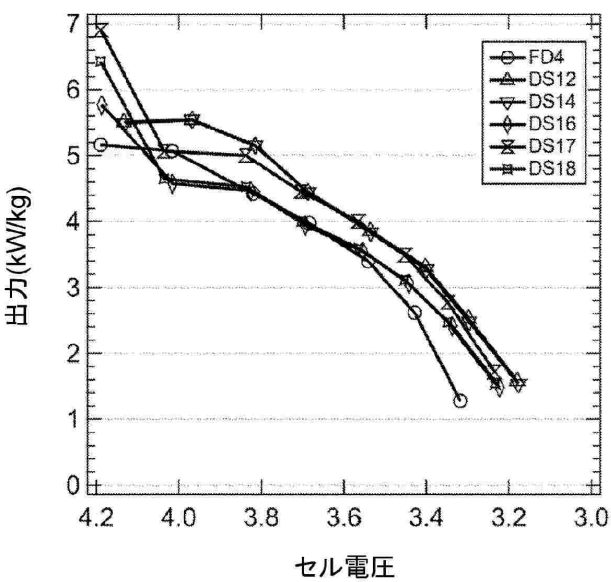


図12B

10

20

30

40

50

【図 1 3 A】

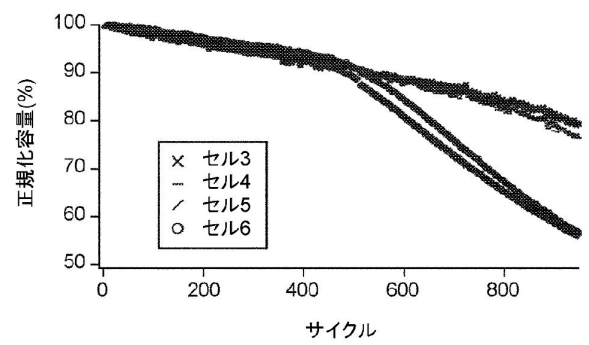


図13A

【図 1 3 B】

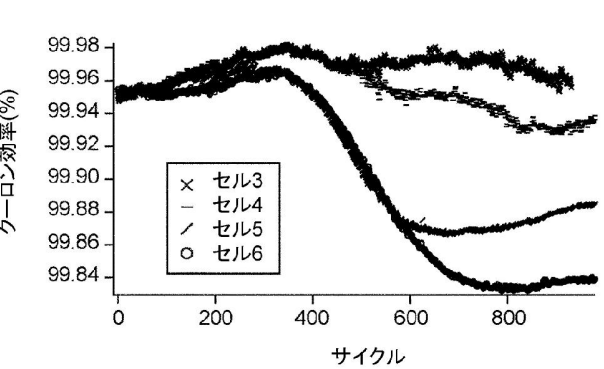


図13B

【図 1 4 A】

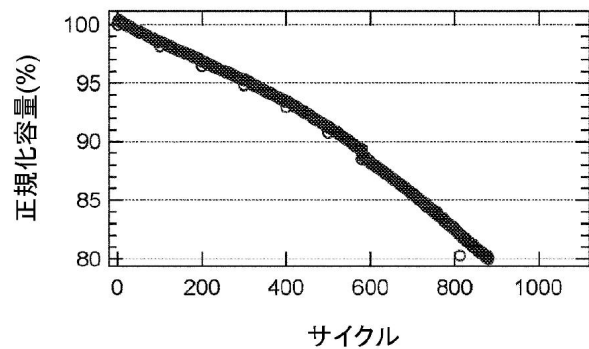


図14A

【図 1 4 B】

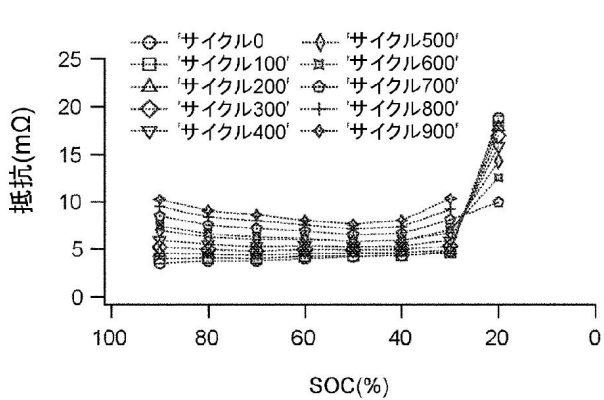


図14B

10

20

30

40

50

【図 1 5 A】

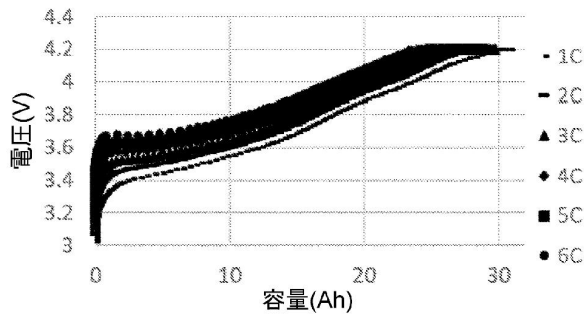


図15A

【図 1 5 B】

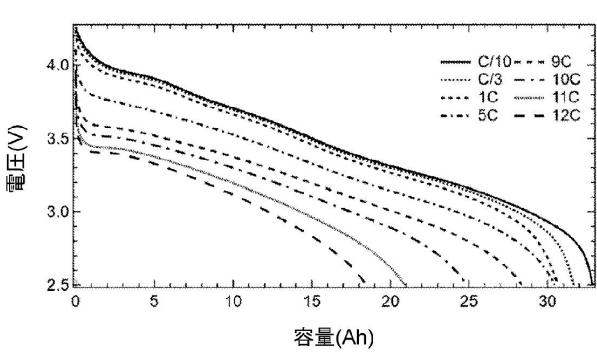


図15B

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2022/042933
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/0568(2010.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(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 10/0568(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/0569(2010.01); H01M 4/38(2006.01); H01M 6/16(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: lithium ion cell, electrolyte, silicon, lithium salt, solvent		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 9627716 B2 (GM GLOBAL TECHNOLOGY OPERATIONS LLC) 18 April 2017 (2017-04-18) claims 1, 3, 4, 8; columns 1, 5, 7; example	17-19,31-33
Y		1-11,16
Y	KR 10-2016-0081395 A (LG CHEM, LTD.) 08 July 2016 (2016-07-08) claim 1; paragraphs [0067], [0074]-[0076], [0094]	1-11,16
Y	US 2019-0123390 A1 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 25 April 2019 (2019-04-25) claims 1, 6, 8, 9	5-11
A	WO 2018-212276 A1 (NEC CORPORATION) 22 November 2018 (2018-11-22) the whole document	1-11,16-19,31-33
☒ 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 30 December 2022		Date of mailing of the international search report 02 January 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer HEO, Joo Hyung Telephone No. +82-42-481-5373

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2022)

International application No.

PCT/US2022/042933

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 10727535 B2 (GM GLOBAL TECHNOLOGY OPERATIONS LLC) 28 July 2020 (2020-07-28) the whole document	1-11,16-19,31-33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2022/042933

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: **13,15,22,23,36,37**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

Claims 13, 15, 22, 23, 36, 37 are regarded to be unclear because they refer to claims which do not comply with PCT Rule 6.4(a).
3. ☒ Claims Nos.: **12,14,20,21,24-30,34,35,38-44**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US2022/042933

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	9627716	B2	18 April 2017	CN	105990608	A	05 October 2016
				CN	105990608	B	27 November 2018
				DE	102015102090	A1	16 June 2016
				US	2016-0172711	A1	16 June 2016
KR	10-2016-0081395	A	08 July 2016	None			
US	2019-0123390	A1	25 April 2019	CA	3053907	A1	07 September 2018
				CN	110352528	A	18 October 2019
				CN	111212887	A	29 May 2020
				CN	113273013	A	17 August 2021
				EP	3590147	A1	08 January 2020
				EP	3590147	A4	06 January 2021
				EP	3697869	A1	26 August 2020
				EP	3697869	A4	04 August 2021
				EP	3884539	A1	29 September 2021
				EP	3900101	A1	27 October 2021
				EP	3912218	A1	24 November 2021
				JP	2021-500704	A	07 January 2021
				JP	2022-517987	A	11 March 2022
				KR	10-2019-0116534	A	14 October 2019
				KR	10-2020-0059316	A	28 May 2020
				KR	10-2021-0104922	A	25 August 2021
				US	10367232	B2	30 July 2019
				US	10472571	B2	12 November 2019
				US	10854923	B2	01 December 2020
				US	11094966	B2	17 August 2021
				US	11127980	B2	21 September 2021
				US	2018-0251681	A1	06 September 2018
				US	2018-0254524	A1	06 September 2018
				US	2019-0140322	A1	09 May 2019
				US	2019-0148775	A1	16 May 2019
				US	2020-0161706	A1	21 May 2020
				WO	2018-160209	A1	07 September 2018
				WO	2019-078965	A1	25 April 2019
				WO	2019-078965	A9	19 December 2019
				WO	2020-106762	A1	28 May 2020
				WO	2020-131175	A1	25 June 2020
				WO	2020-150154	A1	23 July 2020
WO	2018-212276	A1	22 November 2018	CN	110637389	A	31 December 2019
				JP	6819777	B2	27 January 2021
				US	2020-0168955	A1	28 May 2020
US	10727535	B2	28 July 2020	CN	108899583	A	27 November 2018
				CN	108899583	B	09 November 2021
				DE	102018109166	A1	25 October 2018
				US	2018-0309169	A1	25 October 2018

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2022)

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/587(2010.01)	H O 1 M 4/587	
H O 1 M 4/134(2010.01)	H O 1 M 4/134	
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36	A
H O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M 4/62	Z
H O 1 M 4/525(2010.01)	H O 1 M 4/525	
H O 1 M 4/505(2010.01)	H O 1 M 4/505	

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,
CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,J
M,JO,JP,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,NA,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,T
H,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

- (72)発明者 エランゴバン, アイヤッパ
アメリカ合衆国 9 4 5 3 6 カリフォルニア州フレモント、ブラッカウ・ロード 3 7 6 7 6
- (72)発明者 クマール, スジート
アメリカ合衆国 9 4 5 6 0 カリフォルニア州ニューアーク、ポトレロ・ドライブ 3 9 6 9 6
- (72)発明者 ロペス, ハーマン
アメリカ合衆国 9 4 0 8 6 カリフォルニア州サニーベイル、ビーマー・アベニュー 3 2 5

F ターム (参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL07 AL11 AL18 AM03 AM05 AM07 HJ01
HJ02 HJ10
5H050 AA02 AA07 BA17 CA08 CB08 CB11 CB29 DA11 EA10 EA23
HA01 HA02 HA07 HA17 HA18 HA19