(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7614122号
(P7614122)

(45)発行日　令和7年1月15日(2025.1.15)

(24)登録日　令和7年1月6日(2025.1.6)

(51)国際特許分類

H01M 10/052 (2010.01)	H01M	10/052	
H01M 4/13 (2010.01)	H01M	4/13	
H01M 4/131(2010.01)	H01M	4/131	
H01M 4/36 (2006.01)	H01M	4/36	A
H01M 4/38 (2006.01)	H01M	4/36	E

請求項の数　20　（全48頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2021-576809(P2021-576809)
(86)(22)出願日　令和2年6月19日(2020.6.19)
(65)公表番号　特表2022-539724(P2022-539724A)
(43)公表日　令和4年9月13日(2022.9.13)
(86)国際出願番号　PCT/US2020/038761
(87)国際公開番号　WO2020/263709
(87)国際公開日　令和2年12月30日(2020.12.30)
審査請求日　令和4年12月26日(2022.12.26)
(31)優先権主張番号　62/866,978
(32)優先日　令和1年6月26日(2019.6.26)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(31)優先権主張番号　16/556,670
(32)優先日　令和1年8月30日(2019.8.30)
最終頁に続く

(73)特許権者　520223365
アイオンブロックス・インコーポレイテッド
Ｉｏｎｂｌｏｘ，Ｉｎｃ．
アメリカ合衆国９４５３８カリフォルニア州フレモント、ゲイトウェイ・ブールバード３３９０番
(74)代理人　100145403
弁理士　山尾 憲人
(74)代理人　100156122
弁理士　佐藤 剛
(72)発明者　ドン，インナン
アメリカ合衆国９４５３６カリフォルニア州フレモント、チェリー・レイン３８６２７、アパートメント６１
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　非常に長いサイクル寿命性能を達成する、高性能電解質及び酸化ケイ素活性材料を有するリチウムイオンセル

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

７５重量％～９２重量％の活性材料、１重量％～７重量％のナノスケール導電性炭素及び６重量％～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、３５重量％～９５重量％の酸化ケイ素ベースの材料及び５重量％～６５重量％のグラファイトを含む、負極と；

式$LiNi_xMn_yCo_zO_2$（式中、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１であり、０．３≦ｘであり、０．０２５≦ｙ≦０．３５であり、０．０２５≦ｚ≦０．３５である）によって表される酸化リチウムニッケルコバルトマンガン、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ーと；

１Ｍ～２Ｍのリチウム塩及び非水性溶媒を含む電解質であって、前記非水性溶媒は、少なくとも５体積パーセントのフルオロエチレンカーボネート並びに少なくとも２５体積パーセントの合計量のジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート及び２０体積％～５０体積％のジエチルカーボネートを含む、電解質と；

前記電解質は、エチレンカーボネートを含まず、

負極、正極、セパレーター、および電解質を囲む容器と

を含むリチウムイオンセル。

【請求項２】

３回目のサイクル容量に対して２０％を超える容量の低下なしに、少なくとも７００サイクルにわたって１Ｃの充電レート及び１Ｃの放電レートでサイクルされ得る、請求項１

に記載のリチウムイオンセル。
【請求項３】
前記負極の活性材料は、４０重量％～９０重量％の酸化ケイ素ベースの材料及び１０重量％～６０重量％のグラファイトを含み、前記グラファイトは、２m^2／ｇ～１００m^2／ｇのＢＥＴ表面積を有する、請求項１又は２に記載のリチウムイオンセル。
【請求項４】
前記酸化ケイ素ベースの材料は、ケイ素－酸化ケイ素炭素複合材料を含む、請求項３に記載のリチウムイオンセル。
【請求項５】
前記負極の前記ポリマーバインダーは、ポリイミドと、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、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のバインダーポリマーとのブレンドを含む、請求項１～４のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。
【請求項６】
前記電解質は、１．２５Ｍ～１．８Ｍのリチウム塩を含み、前記非水性溶媒は、８体積パーセント～２５体積パーセントのフルオロエチレンカーボネート並びに少なくとも５０体積パーセントの合計量のジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート及びジエチルカーボネートを含む、請求項１～５のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。
【請求項７】
前記電解質は、２重量％～１２重量％のプロピレンカーボネート及び２重量％～１２重量％のフルオロベンゼンをさらに含む、請求項１～５のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。
【請求項８】
前記酸化リチウムニッケルコバルトマンガンは、式$LiNi_xMn_yCo_zO_2$（式中、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１であり、０．５０≦ｘであり、０．０３≦ｙ≦０．３２５であり、０．０３≦ｚ≦０．３２５である）によって表される、請求項１～７のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。
【請求項９】
負極第１サイクル不可逆容量損失の８０％～１８０％の量で相補的リチウムをさらに含み、Ｃ／３の放電レートで４回目のサイクルにおいて、１．１０～１．９５の、正極容量によって割られた負極容量の比率を有する、請求項１～８のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。
【請求項１０】
前記正極は、２０重量％～８０重量％の、式$Li_{1+b}Ni_\alpha Mn_\beta Co_\gamma A_\delta O_{2-z}F_z$（式中、ｂ＋α＋β＋γ＋δ＝１であり、ｂは、０．０４～０．３の範囲であり、αは、０～０．４の範囲であり、βは、０．２～０．６５の範囲であり、γは、０～０．４６の範囲であり、δは、０～０．１５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）によって表される（リチウム＋マンガン）リッチリチウム金属酸化物をさらに含む、請求項１～９のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。
【請求項１１】
７５重量％～９２重量％の活性材料、１重量％～７重量％のナノスケール導電性炭素及び６重量％～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、４０重量％～９５重量％の酸化ケイ素ベースの材料及び５重量％～６０重量％のグラファイトを含む、負極と；
式$LiNi_xM_yCo_zO_2$（式中、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１であり、０．３≦ｘであり、０．０２５≦ｙ≦０．３５であり、０．０２５≦ｚ≦０．３５であり、及びＭは、Ｍｎ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃｄ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｂ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｃａ、Ｃｅ、Ｙ、Ｎｂ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｖ又はその組合せである）によって表されるニッケルリッチ酸化リチウムニッケルコバルト金属、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ーと；
１Ｍ～２Ｍのリチウム塩及び非水性溶媒を含む電解質であって、前記非水性溶媒は、少なくとも５体積パーセントのフルオロエチレンカーボネート並びに少なくとも２５体積パーセントの合計量のジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート及び２０体積％～５０体積％のジエチルカーボネートを含む、電解質と；
前記電解質は、エチレンカーボネートを含まず、
負極、正極、セパレーター、および電解質を囲む容器と
を含むリチウムイオンセルであって、３回目のサイクル容量に対して２０％を超える容量の低下なしに、少なくとも７００サイクルにわたって１Ｃの充電レート及び１Ｃの放電レートでサイクルされ得るリチウムイオンセル。
【請求項１２】
３回目のサイクル容量に対して２０％を超える容量の低下なしに、少なくとも７５０サイクルにわたって１Ｃの充電レート及び１Ｃの放電レートでサイクルされ得る、請求項１１に記載のリチウムイオンセル。
【請求項１３】
前記負極の活性材料は、５０重量％～９０重量％の酸化ケイ素ベースの材料及び１０重量％～５０重量％のグラファイトを含み、前記グラファイトは、２m^2／ｇ～１００m^2／ｇのＢＥＴ表面積を有する、請求項１１又は１２に記載のリチウムイオンセル。
【請求項１４】
前記酸化ケイ素ベースの材料は、ケイ素－酸化ケイ素炭素複合材料を含む、請求項１３に記載のリチウムイオンセル。
【請求項１５】
前記負極の前記ポリマーバインダーは、ポリイミドと、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、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のバインダーポリマーとのブレンドを含む、請求項１１～１４のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。
【請求項１６】
前記電解質は、１．２５Ｍ～１．８Ｍのリチウム塩を含み、前記非水性溶媒は、８体積パーセント～２５体積パーセントのフルオロエチレンカーボネート並びに少なくとも５０体積パーセントの合計量のジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート及びジエチルカーボネートを含む、請求項１１～１５のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。
【請求項１７】
前記電解質は、２重量％～１２重量％のプロピレンカーボネート及び２重量％～１２重量％のフルオロベンゼンをさらに含む、請求項１１～１５のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。
【請求項１８】
前記ニッケルリッチ酸化リチウムニッケルコバルト金属は、式$LiNi_xMn_yCo_zO_2$（式中、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１であり、０．５０≦ｘであり、０．０３≦ｙ≦０．３２５であり、０．０３≦ｚ≦０．３２５である）によって表される、請求項１１～１７のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。
【請求項１９】
負極第１サイクル不可逆容量損失の８０％～１８０％の量で相補的リチウムをさらに含み、Ｃ／３の放電レートで４回目のサイクルにおいて、１．１０～１．９５の、正極容量によって割られた負極容量の比率を有する、請求項１１～１８のいずれか一項に記載のリチウムイオンセル。
【請求項２０】
３回目のサイクル容量に対して２０％を超える容量の低下なしに、少なくとも８００サイクルにわたって１Ｃの充電レート及び１Ｃの放電レートでサイクルされ得る、請求項１１～１９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、「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らへの米国特許出願公開第１６／５５６，６７０号明細書、及び「Ｌｉｔｈｉｕｍ Ｉｏｎ Ｃｅｌｌｓ Ｗｉｔｈ Ｈｉｇｈ Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ Ｅｌｅｃｔｒｏｙｔｅ Ａｎｄ Ｓｉｌｉｃｏｎ Ｏｘｉｄｅ Ａｃｔｉｖｅ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ａｃｈｉｅｖｉｎｇ Ｖｅｒｙ Ｌｏｎｇ Ｃｙｃｌｅ Ｌｉｆｅ Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ」という名称の、Ｄｏｎｇらへの２０１９年6月２６日出願の米国仮特許出願第６２／８６６，９７８号明細書に対する優先権を主張し、これらの両方は、参照によって本明細書に組み込まれる。
【０００２】
連邦政府出資研究開発
本発明は、米国エネルギー省から与えられた米国先進バッテリー協会プログラム番号（Ｕｎｉｔｅｄ Ｓｔａｔｅｓ Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｂａｔｔｅｒｙ Ｃｏｎｓｏｒｔｉｕｍ Ｐｒｏｇｒａｍ Ｎｕｍｂｅｒ）：１８－２２１６－ＡＢＣに基づく米国政府資金提供協定番号ＤＥ－ＥＥ０００６２５０に基づき、政府の支援によって実施された。政府は、本発明に関して一定の権利を有する。
【０００３】
本発明は、良好なサイクリング能力を達成しながら、高容量酸化ケイ素活性材料を組み込む負極と一緒に機能することが発見された電解質を有するセルの形成に関する。
【背景技術】
【０００４】
リチウムバッテリーは、それら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において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る可能性があり、それによりサイクリング効率が低下する可能性がある。
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【０００５】
第１の態様において、本発明は、
約７５重量％～約９２重量％の活性材料、約１重量％～約７重量％のナノスケール導電性炭素及び約６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、活性材料は、約３５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６５重量％のグラファイトを含む、負極と；
式$LiNi_xMn_yCo_zO_2$（式中、ｘ＋ｙ＋ｚ　１であり、０．３≦ｘであり、０．０２５≦ｙ≦０．３５であり、０．０２５≦ｚ≦０．３５である）によって概ね表される

酸化リチウムニッケルコバルトマンガン、導電性炭素及びポリマーバインダーを含む正極と；
負極と正極との間のセパレーターと；
約１Ｍ～約２Ｍのリチウム塩及び非水性溶媒を含む電解質であって、非水性溶媒は、少なくとも約５体積パーセントのフルオロエチレンカーボネート並びに少なくとも約２５体積パーセントの合計量のジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート及びジエチルカーボネートを含む、電解質と；
他のセル構成要素を囲む容器と
を含むリチウムイオンセルに関する。
【０００６】
さらなる態様において、本発明は、
約７５重量％～約９２重量％の活性材料、約１重量％～約７重量％のナノスケール導電性炭素及び約６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、活性材料は、約４０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６０重量％のグラファイトを含む、負極と；
式$LiNi_xM_yCo_zO_2$（式中、ｘ＋ｙ＋ｚ　１であり、０．３≦ｘであり、０．０２５≦ｙ≦０．３５であり、０．０２５≦ｚ≦０．３５であり、及びＭは、Ｍｎ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃｄ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｂ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｃａ、Ｃｅ、Ｙ、Ｎｂ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｖ又はその組合せである）によって概ね表されるニッケルリッチ酸化リチウムニッケルコバルト金属、導電性炭素及びポリマーバインダーを含む正極と；
負極と正極との間のセパレーターと；
約１Ｍ～約２Ｍのリチウム塩及び非水性溶媒を含む電解質であって、非水性溶媒は、少なくとも約５体積パーセントのフルオロエチレンカーボネート並びに少なくとも約２５体積パーセントの合計量のジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート及びジエチルカーボネートを含む、電解質と；
他のセル構成要素を囲む容器と
を含むリチウムイオンセルに関する。
【０００７】
いくつかの実施形態において、リチウムイオンセルは、第３のサイクル容量に対して２０％を超える容量の低下なしに、少なくとも約７００サイクルにわたって１Ｃの充電レート及び１Ｃの放電レートでサイクルされ得る。
【図面の簡単な説明】
【０００８】
【図１】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拡大図である。
【図２】図１の組み立て型ポーチバッテリーの透視下面図である。
【図３】図２のポーチバッテリーの底面図である。
【図４】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５】最高から最低まで列挙された順番で初期放電容量が得られる、（ＮＭＣ６２２）４．３５Ｖ～２．５Ｖ若しくは４．３０Ｖ～２．５Ｖ又は（ＮＭＣ８１１）４．２０Ｖ～２．５Ｖの電圧範囲上をサイクルされた、酸化ケイ素／炭素複合材粒子及びグラファイトのブレンドによる負極及び$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$（ＮＭＣ６２２）又は$LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$（ＮＭＣ８１１）による正極による３つのコインセルフォーマットに関する、サイクル数の関数としての比放電容量のプロットの組合せである。
【図６】図５にプロットされた結果を作成するために使用される３つのコインセルに関する、サイクル数の関数としての正規化された比放電容量のプロットの組合せである。
【図７】２つがエチレンカーボネートを含み、且つ４つがエチレンカーボネートを含まない６つの異なる電解質を用いて形成された、ＮＭＣ６２２正極活性材料及びＳｉＯ複合材／グラファイト混合負極活性材料による、１Ｃの充電／放電レートでサイクルされたコイ

ンセルに関する、サイクル数の関数としての正規化された容量のプロットである。
【図８】２Ｃの充電／放電レートでサイクルされたことを除き、図７に使用されたものと均等な５つのコインセルに関する、サイクル数の関数としての正規化された容量のプロットである。
【図９】６つの電解質の１つが、表３に示される様々な量のフルオロエチレンカーボネートを有することを除き、セルが図７に示されるように形成された、１Ｃの充電／放電レートでサイクルされたコインセルに関する、サイクル数の関数としての正規化された容量のプロットである。
【図１０】図９のプロットに対応する正極活性材料重量と比較して参照される、正規化されていない比容量のプロットである。
【図１１】６つの電解質の１つが、表３に示される様々な量のジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートを有することを除き、セルが図７に示されるように形成された、１Ｃの充電／放電レートでサイクルされたコインセルに関する、サイクル数の関数としての正規化された容量のプロットである。
【図１２】セルが２Ｃの充電／放電レートでサイクルされたことを除き、図１１に使用されたものと均等なコインセルに関する、サイクル数の関数としての正規化された容量のプロットである。
【図１３】３つの電解質の１つが任意選択的な添加剤とともに使用されることを除き、セルが図７に示されるように形成された、１Ｃの充電／放電レートでサイクルされたコインセルに関する、サイクル数の関数としての正規化された容量のプロットである。
【図１４】図１３のプロットに対応する正極活性材料重量と比較して参照される、正規化されていない比容量のプロットである。
【図１５】ＮＭＣ８１１正極活性材料及び図７のセルで使用されたものと同じ負極によって形成され、電解質が表３の電解質２であるコインセルに関する、１Ｃの充電／放電レートで実行されたサイクルによる、サイクル数の関数としての正規化された容量のプロットである。
【図１６】２Ｃの充電／放電レートでサイクルが実行されたことを除き、図１５に使用されたものと均等なコインセルに関する、サイクル数の関数としての正規化された容量のプロットである。
【図１７】約１１Ａｈでの作動のために設計されたポーチセルの正面図である。
【図１８】図１７のポーチセルの側面図である。
【図１９】４．３Ｖ～２．３Ｖの電圧範囲上でサイクルされたグラファイト及びＮＭＣ６２２ベースの正極とブレンドされた酸化ケイ素／炭素を使用する２つのポーチセルに関する、サイクル数の関数としての放電容量のプロットである。
【図２０】図１９の結果を作成するために使用される２つのポーチセルに関する、サイクル数の関数としての正規化された放電容量のプロットである。
【図２１】ＮＭＣ８１１活性材料による正極及び本明細書に記載の改良された酸化ケイ素ベースのアノードを使用するセルに関する、サイクルの関数としての容量のプロットである。
【図２２】図２１のプロットを作成するために使用されるセルに関する、サイクルの関数としての正規化された容量のプロットである。
【図２３】ＮＭＣ６２２正極活性材料、ＳｉＯｘ複合材グラファイト混合物負極活性材料及び表３からの３つの電解質配合物の１つによって形成されるポーチセルに関する、１Ｃの充電／放電レートによるサイクルの関数としての正規化された容量のプロットである。
【図２４】図２３を作成するために使用されるポーチセルに関する、サイクル数の関数としての放電容量のプロットである。
【図２５】ニッケルリッチＮＣＭ並びにリチウム及びマンガンリッチＮＣＭのブレンドを有する正極と、実施例で使用された負極とによって形成されたコインセルに関する、サイクルの関数としての正規化された放電容量のプロットであり、プロットは、５つの異なる電解質に関して示される。

【図２６】図２５を作成するために使用されるセルに関する、サイクルの関数としての正規化されていない放電容量のプロットである。
【発明を実施するための形態】
【０００９】
高い比容量を達成するために実質的な量のケイ素ベースの活性材料を有する負極を含むバッテリーに関して、先例のないサイクリング性能を提供する新規の電解質組成物が発見された。この功績は、サイクリング性能の有意な飛躍を提供する負極設計の実質的な改良を提供する従来の研究に基づくものである。新規の電解質配合物は、フルオロエチレンカーボネート溶媒の有意な量を使用し、且つ他の不安定な成分を除外し、及び安定性の達成を提供するための他の溶媒成分を適切に選択する。負極において、活性材料は、酸化ケイ素などのケイ素ベースの活性材料とのブレンドであるが、グラファイトの有意な成分とのブレンドを含むように設計され得る。さらに、バインダー特徴は、サイクリング安定性への有意な寄与をもたらすことが発見された。従来の研究では、合理的な放電レートに関して且つ高い比容量において、初期容量の８０％に到達する前に６００サイクル超のサイクリングが得られた。本明細書中のさらなる改善された研究により、合理的な放電レートに関して且つ高い比容量において、初期容量の８０％に到達する前に８００サイクル超のサイクリングが得られた。サイクリング性能改善は、電気自動車用途に関するバッテリーの使用のための重要な功績である。
【００１０】
リチウムは、一次バッテリー及び二次バッテリーの両方で使用されている。セル又はバッテリー用途に関するリチウムの魅力的な特徴は、その軽量性及びそれが最も電気陽性の金属であるという事実であり、これらの特徴の態様は、リチウムベースのバッテリーでも有利に捉えることができる。金属、金属酸化物及び炭素材料の特定の形態は、インターカレーション、合金化又は類似の機構により、リチウムイオンを電解質からその構造中に組み込むことが知られている。リチウムベースのバッテリーの正極は、一般に、リチウムと可逆的にインターカレーション／合金化する活性材料を含む。リチウムイオンセルは、一般に、負極活性材料もリチウムインターカレーション／合金材料であるセルを意味する。本明細書で使用される場合及び便宜上、セル及びバッテリーという用語並びにその変形は、明示的な区別がある場合を除き、交換可能に使用される。
【００１１】
本明細書に記載されるバッテリーは、リチウムカチオン及び適切なアニオンを含む非水性電解質溶液を使用するリチウムイオンバッテリーである。充電中の二次リチウムイオンバッテリーに関して、カソード（正極）において酸化が発生し、そこでリチウムイオンが抽出され、電子が放出される。放電中、カソードにおいて還元が発生し、そこでリチウムイオンが挿入され、電子が消費される。同様に、充電中、アノード（負極）において還元が発生し、そこでリチウムイオンが取り込まれて、電子が消費される。また、放電中、アノードにおいて酸化が発生し、リチウムイオン及び電子が放出される。特に明記されない限り、本明細に記載される性能値は、室温、すなわち約２３±２℃におけるものである。
【００１２】
「元素」という用語は、本明細書では、元素が組成物中にある場合に元素が適切な酸化状態を有し、且つ元素形態にあることが示される場合に元素がその元素形態M^0にある、周期表の一員を意味するという従来の様式で使用される。したがって、金属元素は、一般に、その元素形態の金属状態又は金属の元素形態の適切な合金でのみ存在する。すなわち、金属合金以外の金属酸化物又は他の金属組成物は、一般に金属ではない。
【００１３】
リチウムイオンバッテリーを使用する場合、正極及び負極からのリチウムの取り込み及び放出により、電気活性材料の構造における変化が誘導される。これらの変化が本質的に可逆性である限り、サイクルによって材料の容量は変化しない。しかしながら、程度の差はあるが、サイクルによって活性材料の容量が減少することが観察されている。したがって、多数のサイクル後、セルの性能は、許容値より低くなり、セルが交換される。また、

セルの第１のサイクルでは、一般に、後続のサイクルでの１サイクルあたりの容量損失よりも有意に大きい不可逆容量損失が発生する。不可逆容量損失（ＩＲＣＬ）は、新しいセルの充電容量と第１の放電容量との間の差である。リチウム金属酸化物をベースとする正極は、いくらかのＩＲＣＬを示す可能性があり、その結果、サイクルのために利用可能なリチウムに関して負極にいくらかの補充がもたらされる。不可逆容量損失により、初期サイクル間のセル材料の変化によってセルの容量、エネルギー及び電力における対応する減少がもたらされる可能性がある。

【００１４】

元素ケイ素及び他のケイ素をベースとする活性材料は、リチウムの取り込み及び放出に関するケイ素の非常に高い比容量のため、負極材料の候補として非常に注目されている。元素ケイ素は、リチウムとの合金を形成するが、理論的にはケイ素１原子あたり５個以上のリチウム原子に対応するリチウム含有量を有することが可能である（例：$Li_{4.4}Si$）。したがって、ケイ素の理論上の比容量は、４０００～４４００ｍＡｈ／ｇ程度であり、これは、グラファイトに関する約３７０ｍＡｈ／ｇの理論容量よりも有意に大きい。グラファイトは、６個の炭素原子に対して約１個のリチウム原子のレベルまでリチウムをインターカレーションすると考えられている（LiC_6）。また、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する可能性がある。しかしながら、リチウムとの合金化により、ケイ素は、非常に大きい体積変化を受ける。初期体積の２～３倍程度以上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。亜酸化ケイ素、すなわち$x<2$であるSiO_xもリチウムベースのバッテリーに関して所望の活性材料であることが発見されている。これは、いくつかの実施形態において、リチウム合金化に関して高い比容量を有することが可能である。亜酸化ケイ素を参照することにより、二酸化ケイ素をケイ素の完全酸化形態として認識することができる。便宜上、亜酸化ケイ素は、一般に、酸化ケイ素と呼ばれ得、これは、特に指示がない限り、一酸化ケイ素（ＳｉＯ）に限定されない。

【００１５】

特に興味深い実施形態において、ケイ素ベースの活性材料は、元素ケイ素及び／又は亜酸化ケイ素を主要な活性材料として含み得る。亜酸化ケイ素は、長期サイクリング安定性を達成するために特に有効であることがわかっている。ケイ素ベースの活性材料を安定化するため及び電気伝導率を高めるために炭素を複合活性材料中に組み込むことができる。ナノスケール元素ケイ素及び／又は酸化ケイ素を用いた炭素複合材に関して、長期サイクリング安定性は、依然として困難であるが、本出願人は、消費者向け電子機器用途に関する適切なサイクリング安定性を達成している。本明細書では、長期サイクリング安定性は、他の電極設計の改善点に加えて、電気活性グラファイト及びケイ素ベースの複合材の混合物に基づいて説明される。以下に詳細に説明するように、安定化されたケイ素ベースの電極は、ナノスケール炭素などの追加の導電性供給源及びまたサイクリング安定性に有意に寄与する改良されたバインダーブレンドをさらに含み得る。

【００１６】

改良された電極設計により、サイクリング性能が有意に改善されるが、改良された電解質配合物のため、さらなるサイクリング安定化が達成され得ることが発見された。改良された電解質は、少なくとも５体積パーセントのフルオロエチレンカーボネート及び少なくとも２５の体積パーセントのジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート又はその混合物を含む溶媒に基づく。加えて、いくつかの実施形態において、電解質は、エチレンカーボネートを本質的に含まないべきである。電解質は、約１Ｍ～約２Ｍの電解質塩をさらに含む。

【００１７】

フッ素化溶媒は、ケイ素ベースの活性材料のために特に有用であることが発見されている。以前の結果は、参照によって本明細書に組み込まれる「Ｅｌｅｃｔｒｏｄｅｓ ｗｉｔｈ Ｓｉｌｉｃｏｎ Ｏｘｉｄｅ Ａｃｔｉｖｅ ｍａｔｅｒｉａｌｓ ｆｏｒ Ｌｉｔｈ

ｉｕｍ Ｉｏｎ Ｃｅｌｌｓ Ａｃｈｉｅｖｉｎｇ Ｈｉｇｈ Ｃａｐａｃｉｔｙ，Ｈｉｇｈ Ｅｎｅｒｇｙ Ｄｅｎｓｉｔｙ ａｎｄ Ｌｏｎｇ Ｃｙｃｌｅ Ｌｉｆｅ Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ」という名称の米国特許出願公開第２０１９／０２０７２０９Ａ１号明細書として現在公開されている、Ｖｅｎｋａｔａｃｈａｌａｍらへの同時係属中の米国特許出願公開第１５／９４８，１６０号明細書に記載される専売のフッ素化溶媒を含む市販の電解質によって得られた。低温セル性能に関して適切な溶媒としてのフルオロエチレンカーボネートの使用は、参照によって本明細書に組み込まれる、「Ｌｏｗ Ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ Ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅ ｆｏｒ Ｈｉｇｈ Ｃａｐａｃｉｔｙ Ｌｉｔｈｉｕｍ Ｂａｓｅｄ Ｂａｔｔｅｒｉｅｓ」という名称の、Ｌｉらへの米国特許出願公開第２０１３／０１５７１４７号明細書（以下、‘１４７出願）において認識されている。

【００１８】

固体電解質中間期層の形成に関するフルオロエチレンカーボネートの使用は、参照によって本明細書に組み込まれる、Ｍａｒｋｅｖｉｃｈら、「Ｆｌｕｏｒｏｅｔｈｙｌｅｎｅ Ｃａｒｂｏｎａｔｅ ａｓ ａｎ Ｉｍｐｏｒｔａｎｔ Ｃｏｍｐｏｎｅｎｔ ｆｏｒ ｔｈｅ Ｆｏｒｍａｔｉｏｎ ｏｆ ａｎ Ｅｆｆｅｃｔｉｖｅ Ｓｏｌｉｄ Ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅ Ｉｎｔｅｒｐｈａｓｅ ｏｎ Ａｎｏｄｅｓ ａｎｄ Ｃａｔｈｏｄｅｓ ｆｏｒ Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｌｉ－Ｉｏｎ Ｂａｔｔｅｒｉｅｓ」、ＡＣＳ Ｅｎｅｒｇｙ ｌｅｔｔｅｒｓ ２０１７、２、１１３７－１３４５に記載されている。Ｍａｒｋｅｖｉｃｈの物品は、ケイ素ナノワイヤをベースとするアノードに関する有用性を示唆する。Ｍａｒｋｅｖｉｃｈの物品の焦点は、エチレンカーボネートベースの電解質と比較して高電圧のカソードでの利用である。本研究は、先例のないケイ素ベースのセル性能を達成する、優れた電極形成と組み合わせた‘１４７出願の従来の研究を延長するものである。特に、本研究は、高い装填及び商業的に適切な電極設計での酸化ケイ素／グラファイトブレンドアノードのためのＦＥＣベースの電解質の有効な使用を実証する。

【００１９】

本明細書では、リチウムイオン二次セルのための活性材料としては、一般に、例えばリチウムに対して適度に高い平均電圧を有する正極（すなわちカソード）活性材料及び負極（すなわちアノード）のためのケイ素ベースの活性材料が含まれる。一般に、様々なカソード材料を使用することができる。例えば、既存の入手可能な市販製品と一緒に市販品として入手可能なカソード活性材料を使用することが可能である。このようなカソード活性材料としては、例えば、酸化リチウムコバルト（$LiCoO_2$）、$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$（Ｌ３３３又はＮＭＣ１１１）、$LiNiCoAlO_2$（ＮＣＡ）、他の酸化リチウムニッケルマンガンコバルト（ＮＭＣ）、$LiMn_2O_4$（酸化リチウムマンガンスピネル）、それらの変性型又はそれらの混合物が挙げられる。

【００２０】

ニッケルリッチ酸化リチウムニッケルコバルトマンガン（$LiNi_xMn_yCo_zO_2$、０．４５≦ｘ、０．０５≦ｙ、ｚ≦０．３５）は、酸化リチウムコバルトに対して、より低いコスト及びより低い可燃性のリスクのため並びにより高い電圧でのサイクル能力のため、関心を引く可能性がある。その結果、改良されたケイ素ベースの負極と組み合わせた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活性材料により、優れたサイクリング安定性を有するセルが形成される。また、層状結晶構造を有し、且つ$LiMO_2$（Ｍ＝非リチウム金属）参照組成物に対してリチウムリッチである、高い比容量を有する酸化リチウム金属材料は、例えば、「Ｐｏｓｉｔｉｖｅ Ｅｌｅｃｔｒｏｄｅ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ｆｏｒ Ｌｉｔｈｉｕｍ Ｉｏｎ Ｂａｔｔｅｒｉｅｓ Ｈａｖｉｎｇ ａ Ｈｉｇｈ Ｓｐｅｃｉｆｉｃ Ｄｉｓｃｈａｒｇｅ Ｃａｐａｃｉｔｙ Ａｎｄ Ｐｒｏｃｅｓｓｅｓ ｆｏｒ ｔｈｅ Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ ｏｆ Ｔｈｅｓｅ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ」という名称の、Ｖｅｎｋａｔａｃｈａｌａｍらへの米国特許第８，３８９，１６０号明細書（以下、‘１６０特許）、及び「Ｐｏｓｉｔｉｖｅ Ｅｌｅｃｔｒｏｄｅ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ ｆｏｒ Ｈｉｇｈ Ｄｉｓｃｈａｒｇｅ Ｃａｐａｃｉｔｙ Ｌｉｔｈｉｕｍ Ｉｏｎ Ｂａｔｔｅｒｉｅｓ」という名称の、Ｌｏｐｅｚらへの米国特許第８，４６５，８７３号明細書

（以下、‘８７３特許）に記載されており、これらの両方は、参照によって本明細書に組み込まれる。これらの材料は、高容量マンガンリッチ組成物（ＨＣＭＲ（商標））と記載することができる。また、リチウムリッチ＋マンガンリッチＮＭＣ及びニッケルリッチＮＭＣ正極活性物質組成物のブレンドを使用することもできる。

【００２１】

特に、式$LiNi_xMn_yCo_zO_2$（式中、ｘ≧０．３であり、及びｘ＋ｙ＋ｚ　１である）によって表すことができる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）から所望のサイクリング結果を得ることができる。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、$LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$（ＢＡＳＦ及びＴａｒｇｒａｙ（Ｃａｎａｄａ））、$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$（ＢＡＳＦ）、$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$（Ｔａｒｇｒａｙ（Ｃａｎａｄａ）、Ｕｍｉｃｏｒｅ（Ｂｅｌｇｉｕｍ）及びＬ＆Ｆ　Ｃｏｍｐａｎｙ（Ｋｏｒｅａ））、$LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$（Ｔａｒｇｒａｙ，Ｃａｎａｄａ、ＬＧ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ、Ｕｍｉｃｏｒｅ（Ｂｅｌｇｉｕｍ）及びＬ＆Ｆ　Ｃｏｍｐａｎｙ（Ｋｏｒｅａ））が含まれる。工業的に、ＮＣＭ及びＮＭＣは、コバルト及びマンガンが対応する順序に列挙されており、両方ともここで交換可能に使用され、且つ提示が均等であり、単に個人的な好みに基づくものである。

【００２２】

上記の通り、ケイ素ベースの電極は、商業用途のために適切なサイクリングを得ることに関する課題をもたらす。消費者向けの電子機器用途では、適切なサイクリング目標は、許容できない性能損失をもたらさずに約２５０～４５０サイクルであり得るが、自動車及び同様のより大容量の用途に関してより高いサイクリング安定性が望ましい。本出願人は、ケイ素ベースのアノードを使用して適切な性能を達成することができる消費者向け電子機器用途のために適切なセル設計を達成した。これらのバッテリーは、参照によって本明細書に組み込まれる、「Ｌｉｔｈｉｕｍ　Ｉｏｎ　Ｂａｔｔｅｒｉｅｓ　Ｗｉｔｈ　Ｈｉｇｈ　Ｃａｐａｃｉｔｙ　Ａｎｏｄｅ　Ｍａｔｅｒｉａｌ　ａｎｄ　Ｇｏｏｄ　Ｃｙｃｌｉｎｇ　ｆｏｒ　Ｃｏｎｓｕｍｅｒ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃｓ」という名称の、Ａｍｉｒｕｄｄｉｎらへの米国特許出願公開第２０１５／００５０５３５号明細書（以下、‘５３５出願）に記載されている。本明細書の新規の電極設計により、消費者向け電子機器に関する目標サイクリング安定性を超えたサイクリングがもたらされ、且つ自動車及び他の高容量用途に関して適切な性能が達成される。

【００２３】

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≦ｘ≦１．９）は、酸素欠乏性の酸化ケイ素がリチウムベースのセル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／合金化することが可能である。酸化ケイ素は、材料が大きい比容量を示すことができ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、一般にセルのサイクリングによって比較的急速に低下する容量を有することも観察される。いくつかの供給元からの、炭素及びケイ素ナノ結晶との複合材中に存在し得る、ＳｉＯを含む市販のケイ素ベースの材料は、Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ（ＵＳＡ）、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ（ＵＳＡ）、Ｓｈｉｎ－Ｅｔｓｕ（日本）、Ｏｓａｋａ　Ｔｉｔａｎｉｕｍ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ（日本）及びＮａｎｏｓｔｒｕｃｔｕｒｅｄ　ａｎｄ　Ａｍｏｒｐｈｏｕｓ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ　Ｃｏｒｐ．（ＵＳＡ）から入手可能である。以下、ケイ素ベースの組成物の追加的な特に適切な配合物がさらに説明される。本出願人は、本明細書に記載される電極配合物を使用して、酸化ケイ素ベースの活性材料のサイクリング安定化を達成した。いくつかの実施形態において、比容量の許容できる減少を伴って、グラファイト状炭素活性材料及びケイ素ベースの活性材料の組合せを含む負極のサイクリング寿命を延長させることが望ましくなる可能性がある。本明細書の優れたサイクリング性能は、そのような活性材料ブレンドを使用する。

【００２４】

本明細書に記載される結果を得るために、負極は、改善されたサイクリング性能を提供するために個別に又は組み合わせて考慮することができる、設計におけるいくつかの改良を含み、及び少なくともいくつかの実施形態に関して、特定の電極特徴の組合せにより、より長いサイクリング安定性に関して驚くべき相乗効果的な性能改善をもたらすことが可能である。本明細書に記載される電解質は、これらの電極改良をさらに利用する。特に、負極は、いくらかの伸び能力を導入しながら、高い引張強度を有する複合材バインダーによって設計することができる。導電性電極添加剤としてのカーボンナノチューブ、カーボンブラック、カーボンナノファイバー又はそれらの組合せなどのナノスケール導電性炭素は、ケイ素ベースの活性材料を用いた負極のサイクリングを改善することが見出された。これらの特徴を、得られる消費者向け電子機器セル設計に関して良好なエネルギー密度をベースとする性能を提供する電極装填及び密度の設計と組み合わせることが可能である。セルへの相補的リチウムの添加及び／又はそれぞれの電極中での活性材料のバランス調整により、サイクリングをさらに改善することができる。

【００２５】

負極中の活性材料ブレンドのグラファイト成分は、導電性をもたらすことができる。しかし、サイクリングに関して、適切な量のナノスケール炭素が負極をさらに安定化させ得ることが見出された。ナノスケール炭素は、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンナノ粒子、例えばカーボンブラックの形態をとることができる。ケイ素ベースの負極のサイクリング安定性に関するナノスケール導電性炭素の有用性は、「Ｈｉｇｈ Ｃａｐａｃｉｔｙ Ａｎｏｄｅ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ ｆｏｒ Ｌｉｔｈｉｕｍ Ｉｏｎ Ｂａｔｔｅｒｉｅｓ」という名称の、Ｌｏｐｅｚらへの米国特許第９，１９０，６９４Ｂ２号明細書、及び「Ｂａｔｔｅｒｙ Ｄｅｓｉｇｎｓ Ｗｉｔｈ Ｈｉｇｈ Ｃａｐａｃｉｔｙ Ａｎｏｄｅ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ ａｎｄ Ｃａｔｈｏｄｅ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ」という名称の、Ｍａｓａｒａｐｕらへの米国特許第９，７８０，３５８Ｂ２号明細書に記載される通り以前に発見されており、これらの両方は、参照によって本明細書に組み込まれる。一般に、電極は、安定したサイクリングを達成するために少なくとも約１重量％のナノスケール導電性炭素を含む。

【００２６】

リチウムイオンセルでは、サイクリングに関して反応性のリチウムは、一般に、正極活性材料中に提供され、これは、セルの初期充電中に負極に移動し、次いでそこでセルの放電のために使用可能となる。ケイ素ベースの負極は、一般に、セルの第１の充電中に大きい不可逆容量損失を示す可能性がある。容量の損失は、一般に、セルの初期充電中の材料への対応する不可逆変化に関連する可能性がある。例えば、固体電解質中間相（ＳＥＩ）層は、セル中で使用される典型的な電解質との反応の結果として、負極活性材料と会合した状態で形成される。安定なＳＥＩ層が形成される場合、ＳＥＩ層は、サイクリング間にセルを安定化させることができる。おそらく、ケイ素ベースの活性組成物に関して、他の不可逆変化も発生すると考えられる。第１のサイクルの不可逆容量損失は、一般に、セルの後続のサイクリングに関連するいかなる１サイクルあたりの容量損失よりも有意に大きいが、第２、第３及びいくつかの追加サイクルでは、第１のサイクルで完全に到達するのではなく、最初の数サイクルへの初期変化の繰り越しにより、１サイクルあたりの容量損失が依然として大きくなり得る。比較的大きい不可逆容量損失（ＩＲＣＬ）は、サイクリング容量並びにサイクリング間のセルのエネルギー出力及び電力出力も減少させる可能性がある。より大型フォーマットのセルでは、例えば電極スタックを通しての電解質の改善された浸透であり得る実際的な影響により、より少ないサイクル数で容量が増加する可能性がある。

【００２７】

不可逆容量損失の結果として、セルのエネルギー出力及び電力出力の損失を減少するために、相補的リチウムを導入して、セルに追加的なリチウムを提供することができる。相補的リチウムの導入により、ＩＲＣＬに関連する活性リチウム容量の損失によりサイクルしないカソード活性材料の導入を減少させることが可能である。相補的リチウムとは、セ

ルに直接的又は間接的に導入される活性リチウムを意味し、これは、正極活性材料とは別のものであり、損失したリチウムを不可逆プロセスに置き換え、且つ他の有益な効果をもたらすものである。本出願人は、不可逆容量損失の補充に対応するよりも多い量で提供された相補的リチウムにより、サイクリングをさらに安定化させ得ることを発見した。リチウムリッチ＋マンガンリッチ酸化ニッケルマンガンコバルト、正極活性材料に関して、このサイクリング安定化は、参照によって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（以下、‘２２２特許）に記載されている。

【００２８】

例えば、負極へのリチウム活性材料（例えば、リチウム金属粉末又は箔）の添加、正極への犠牲リチウム供給源の添加、セル構造への犠牲リチウム電極の組み込み、負極の電気化学的なプレリチウム化などを含む、相補的リチウムを導入するための様々なアプローチを使用することができる。これらのアプローチについては、‘２２２特許及び「Ｈｉｇｈ Ｃａｐａｃｉｔｙ Ａｎｏｄｅ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ ｆｏｒ Ｌｉｔｈｉｕｍ Ｉｏｎ Ｂａｔｔｅｒｉｅｓ」という名称の、Ｌｏｐｅｚらへの米国特許第９，１９０，６９４号明細書（以下、‘６９４特許）においてさらに詳細に記載されており、これらの両方は、参照によって本明細書に組み込まれる。いくつかの実施形態において、参照によって本明細書に組み込まれる、「Ｍｅｔｈｏｄ ｆｏｒ Ａｌｋｙｌａｔｉｎｇ Ａｎｏｄｅｓ」という名称の、ＧｒａｎｔらへのＰＣＴ出願国際公開第２０１３／０８２３３０号パンフレットに記載されるアプローチなどの電気化学的アプローチが好都合となる可能性があることも見出された。一般に、相補的リチウムは、不可逆容量損失の一部、不可逆容量損失のほぼ全てを埋め合わせる量又は不可逆容量損失よりも多い量で導入することが可能であるが、一般に、不可逆容量損失より３０％以下の負極活性材料の容量である。いくつかの実施形態において、相補的リチウムは、アノードの第１のサイクル不可逆容量損失の約９０％～約２００％を埋め合わせることができる。

【００２９】

本出願人のこれまでの研究により、適切なポリイミドによって満たすことができる高引張強度のポリマーバインダーの使用により、ケイ素ベースのアノードのサイクリングが有意に促進されることがわかっている。特に、ポリマーバインダーの引張強度は、少なくとも約６０ＭＰａであり得る。サイクリング安定性をさらに長く延長するために、ポリマーバインダーブレンドは、さらに改善されたサイクリング性能を提供し得ることが発見された。ポリマーバインダーブレンドの一成分は、ポリイミドなどの高引張強度のポリマーであり得、第２のポリマーは、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、スチレン－ブタジエンゴム、リチウム化ポリアクリル酸又はそれらの混合物などのより弾性のポリマーを提供するために、より低いヤング率（弾性係数）の値を有することができる。引張強度を提供しながら、電極が集電体に積層されたままになるように、ポリマーバインダーは、良好な接着性も提供すべきである。所望のブレンドは、少なくとも約５０重量％の高引張強度のポリマーと、少なくとも約５重量％の、約２．４ＧＰａ以下のヤング率及びいくつかの実施形態に関して少なくとも約３５％の伸びを有するポリマーバインダーとを含み得る。

【００３０】

アノード設計は、一般に、合理的なサイクリングを提供しながらも、標的容量を達成するための係数のバランスを伴う。本明細書で所望の電解質の組み込みは、サイクリング安定性を有意にさらに延長した。以下の実施例の結果に見られるように、ケイ素ベースのアノード活性材料を用いたバッテリーは、セル容量の８０％超を維持しながら、７５０サイクル超のサイクルを可能にした。同時に、実際的な負極設計は、適切な正極設計と組み合わせることで良好なサイクリング及び高値のエネルギー密度を達成することができる。電極設計について以下に詳細に記載する。また、これらの成果を達成するための設計特徴のバランスについても記載する。

【００３１】
一般に、本明細書に記載される電極設計は、円筒形セル又はより長方形若しくは角柱形のバッテリーに適合可能である。円筒形バッテリーは、一般に、巻回電極構造を有する一方、角柱形バッテリーは、電極が巻き付けられたか又は積層されたものであり得る。一般に、電極装填及び密度に関して適切な電極設計によって所望の性能容量を達成するために、セルは、セルの電極間のセパレーター材料と一緒に積層可能である複数の各極性の電極を含み得る。電極を巻き付けることにより、電子伝導性及びイオン移動性並びに適切な容器内での電極の良好なパッキングのため、適切な内部抵抗によって同様の効果をもたらすことができる。バッテリーのサイズは、一般に、セルの総容量及びエネルギー出力に影響する。本明細書に記載される設計は、ケイ素ベースの活性材料に基づいてセルの望ましいサイクリングを提供しながら、望ましい高エネルギー密度を得ることに基づく。
【００３２】
改良された電解質配合物の発見により、サイクリング安定性の有意な延長が得られた。特に、ケイ素ベースの活性材料の有意なフラクションを有するセルは、Ｃの放電レートで第３のサイクル容量の８０％未満の値まで容量の低下なしに、少なくとも８００サイクルにわたってサイクルされた。得られたサイクリング安定性は、電気自動用途及び類似の高容量用途での使用に適切である。
【００３３】
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。セパレーターが正極及び負極間に配置されてセルを形成する。セパレーターは、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、電気的に絶縁されている。セパレーターとして様々な材料が使用可能である。いくつかの市販のセパレーター材料は、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可能である。市販品のポリマーセパレーターとしては、例えば、旭化成（日本）からのＣｅｌｇａｒｄ（登録商標）ラインのセパレーター材料が含まれる。また、セパレーターのためにセラミック－ポリマー複合材料も開発されている。これらのセラミック複合材セパレーターは、高温でも安定であり得、且つ複合材料は、火災リスクを低減することができる。リチウムイオンバッテリーセパレーターのためのポリマー－セラミック複合材は、Ｅｖｏｎｉｋ Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ，ＧｅｒｍａｎｙによってＳｅｐａｒｉｏｎ（登録商標）及びＴｉｅｊｉｎ Ｌｉｅｌｓｏｒｔ Ｋｏｒｅａ Ｃｏ．，Ｌｔｄ．によってＬｉｅｌｓｏｒｔ（登録商標）の商品名で販売されている。また、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ーを形成することも可能である。このようなセパレーターの設計については、参照によって本明細書に組み込まれる、「Ｂａｔｔｅｒｙ Ｓｅｐａｒａｔｏｒ ｆｏｒ Ｌｉｔｈｉｕｍ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｂａｔｔｅｒｙ」という名称の、Ｗｅｎｓｌｅｙらへの米国特許第７，７９４，５１１Ｂ２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。
【００３４】
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。
【００３５】
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、単一の電極対又は並列及び／若しくは直列電気接続で組み立てられた複数の電極対を含むことができる。電極スタックは、容器内での配置に都合よくなるように、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することが可能である。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。

【００３６】

いくつかの実施形態において、正極及び負極を、それらの間にセパレーター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、キャニスターを密封してセルを完成させる。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。

【００３７】

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る可能性がある。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、両方とも参照によって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９，０８３，０６２Ｂ２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可能である。

【００３８】

図１～４は、ポーチバッテリーの代表的な実施形態を示す。本実施形態において、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２及び３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との電気的接触のために、密封されたポーチから外側に延在する。図３は、３－３線に沿って見られるときの図２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。

【００３９】

図４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。本実施形態において、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ー１５０、１５２、１５４、１５６を含む。セパレーターは、電極構造がセパレーター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ており、タブ１９２、１９６、２００は、容器の外側から接近可能な電気接点に電気的に接続され、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気的に接続される。

【００４０】

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、追加の負極を有することが可能である。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）、さらなる実施形態において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。

【００４１】

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可能である。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、参照によって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、参照によって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る可能性がある。

【００４２】

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することができる消費者向け電子機器用途に関して効果的に使用可能である。また、自動車は、より小型の消費者向け電子機器セルを使用することが可能であり、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、特定の範囲内において、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る可能性がある。

【００４３】

電極パラメーターを選択することで、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１は、長さ「Ｌ」を示し、及び図３は、電極の幅「Ｗ」を示す。図に示されるように、電極の面積は、Ｌ×Ｗとして定義することができる。いくつかの実施形態において、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において、セパレーターは、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にお

いて、セパレーターは、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、電極がセパレーターのひだ又はポケットに配置される。

【００４４】

電解質

本発明者らは、溶媒和イオンを含む溶液を電解質と呼び、適切な液体中で溶媒和イオンを形成するために溶解するイオン組成物を電解質塩と呼ぶ。リチウムイオンバッテリーのための電解質は、１つ以上の選択されたリチウム塩、非水性溶媒及び任意選択的な添加剤を含むことができる。本明細書で記載される、先例のないサイクリングを達成する所望の電解質は、適切に選択された溶媒を有し、及び特にサイクリング性能を低下させることが見出されている成分を避ける。

【００４５】

適切なリチウム塩は、一般に、不活性アニオンを有する。適切なリチウム塩としては、例えば、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロヒ素酸リチウム、リチウムビス（トリフルオロメチルスルホニルイミド）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、リチウムトリス（トリフルオロメチルスルホニル）メチド、テトラフルオロホウ酸リチウム、過塩素酸リチウム、テトラクロロアルミン酸リチウム、塩化リチウム、リチウムジフルオロオキサラトボレート及びそれらの組合せが含まれる。ヘキサフルオロリン酸リチウム及びテトラフルオロホウ酸リチウムが特に興味深い。いくつかの実施形態において、電解質は、１Ｍ～２Ｍ濃度のリチウム塩、さらなる実施形態において約１．１Ｍ～約１．９Ｍ、他の実施形態において約１．２５Ｍ～約１．８Ｍのリチウム塩を含む。当業者は、上記の明示的な範囲内の電解質塩濃度の追加的な範囲が考慮され、且つ本開示の範囲内であることを認識するであろう。

【００４６】

興味深いリチウムイオンバッテリーに関して、非水性液体を一般に使用して、非水性溶媒中にリチウム塩を溶解する。溶媒は、一般に、電気的に活性な材料を溶解しない。驚くほど改良されたサイクリング性能を提供する、本明細書に記載される電解質に関して、溶媒の選択は、重要である。一般に、溶媒は、約５重量％～約３０重量％のフルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）、さらなる実施形態において約７重量％～約２７重量％及び追加的な実施形態において約８重量％～約２５重量％のＦＥＣを含む。対応して、エチレンカーボネートがサイクリングに関して有害であることが見出されているため、溶媒は、一般にエチレンカーボネートを実質的に含まない。エチレンカーボネートは、約３５℃の融点を有し、室温で固体である。フルオロエチレンカーボネートは、ほぼ室温の１８～２３℃において溶融する。また、フルオロエチレンカーボネートによる電解質は、上記の‘１４７出願に記載されるように、優れた低温度性能を有することが見出された。

【００４７】

電解質溶媒は、一般に、室温液体成分も含み、及び特に興味深い溶媒は、線形カーボネートエステル及び任意選択な添加剤をさらに含む。望ましい線形カーボネートエステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートが含まれる。いくつかの実施形態において、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートが溶媒に加えられる全体積は、約５０体積％～約９５体積％、さらなる実施形態において約５５体積％～約９２．５体積％及び追加的な実施形態において約６０体積％～約９１体積％のジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートからの合計寄与である。いくつかの実施形態において、溶媒は、フルオロエチレンカーボネート並びに１つ以上のジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートから本質的になる。当業者は、上記の明示的な範囲内の溶媒成分の追加的な範囲が考慮され、且つ本開示の範囲内であることを認識するであろう。

【００４８】

いくつかの実施形態において、溶媒は、炭酸プロピレン及び／又はフルオロベンゼンをさらに含むことができる。これらの任意選択的な溶媒成分の一方又は両方が存在する場合

、溶媒は、一般に、約０．５体積％～約１２体積％、さらなる実施形態において約０．７５体積％～約１０体積％、他の実施形態において約１体積％～約８体積％のこれらの溶媒成分の一方又は両方を含むことができる。ＰＣ又はＦＢ溶媒成分は、サイクリング性能を有意に変更しないが、これらの溶媒成分は、ガス形成の減少などの加工利点のため、望ましくなる可能性がある。当業者は、上記の明示的な範囲内のＰＣ及び／又はＦＢ溶媒濃度の追加的な範囲が考慮され、且つ本開示の範囲内であることを認識するであろう。

【００４９】

一般に、溶媒は、これらの他の溶媒成分全体の約２０体積％以下、いくつかの実施形態において約１０体積％以下、他の実施形態において約０．０１体積％～約５体積％、さらなる実施形態において約０．１体積％～約１体積％で一般に他の微量成分を含み得る。当業者は、上記の明示的な範囲内の溶媒成分の追加的な範囲が考慮され、且つ本開示の範囲内であることを認識するであろう。いくつかの実施形態において、微量で任意選択的に存在し得る他の適切な溶媒成分は、例えば、２－メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、γ－ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、トリグリム（トリ（エチレングリコール）ジメチルエーテル）、ジグリム（ジエチレングリコールジメチルエーテル）、ＤＭＥ（グリム又は１，２－ジメチルオキシエタン又はエチレングリコールジメチルエーテル）、ニトロメタン及びその混合物を含む。他の微量フッ素化溶媒成分は、例えば、フッ素化ビニルカーボネート、モノクロロエチレンカーボネート、モノブロモエチレンカーボネート、４－（２，２，３，３－テトラフルオロプロポキシメチル）－［１，３］ジオキソラン－２－オン、４－（２，３，３，３－テトラフルオロ－２－トリフルオロメチルプロピル）－［１，３］ジオキソラン－２－オン、４－トリフルオロメチル－１，３－ジオキソラン－２－オン、ビス（２，２，３，３－テトラフルオロ－プロピル）カーボネート、ビス（２，２，３，３，３－ペンタフルオロ－プロピル）カーボネート又はその混合物を含むことができる。追加的なフッ素化微量溶媒成分は、例えば、参照によって本明細書に組み込まれる、「Ｆｌｕｏｒｉｎａｔｅｄ Ｅｔｈｅｒ ａｓ Ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅ Ｃｏ－Ｓｏｌｖｅｎｔ ｆｏｒ Ｌｉｔｈｉｕｍ Ｍｅｔａｌ Ｂａｓｅｄ Ａｎｏｄｅ」という名称の、Ｌｉらへの米国特許出願公開第２０１８／００６２２０６号明細書、及び「Ｌｉｔｈｉｕｍ Ｓｅｃｏｎｄａｒｙ Ｂａｔｔｅｒｙ」という名称の、Ｔａｋｕｙａらへの国際公開第２０１８／０５１６７５号パンフレットに記載のフッ素化エーテルを含む。

【００５０】

リチウムイオンセルに関して望ましい溶媒成分であると一般に考えられる共通の溶媒化合物は、本明細書に記載の改良された電極に関するサイクリングに対して有害であることが見出された。特に、エチレンカーボネートは、本明細書に記載される電解質から一般に除外される。したがって、電解質は、一般に０．１体積％以下のエチレンカーボネートを含む。

【００５１】

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。

【００５２】

いくつかの実施形態において、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。以下の項目において、特定の負極層及び正極層の特徴について説明する。

【００５３】

いくつかの実施形態において、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において、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１０ｋｇ／ｃｍ^2（平方センチメートルあたりのキログラム）の圧力を受けさせることが可能である。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、他の実施形態において約１０ミクロン～約２５ミクロン、さらなる実施形態において約１４ミクロン～約２０ミクロンの厚さを有することが可能である。一実施形態において、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、他の実施形態において約４ミクロン～約１４ミクロン、さらなる実施形態において約６ミクロン～約１０ミクロンの厚さを有することが可能である。一実施形態において、負極は、銅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。

【００５４】

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ブレンドを含む。上記の通り、いくつかの実施形態において、改良された電極設計は、ポリマーバインダーブレンド及び活性組成物のブレンド並びにナノスケール導電性炭素添加剤を含み得る。活性材料ブレンドは、いくつかの実施形態では、大部分の酸化ケイ素複合材などのケイ素ベースの活性材料と、少なくとも１０重量％の別個のグラファイトとを含み得る。また、相乗効果的なバインダーブレンド中でなお良好な電極性能を提供する、より変形性のポリマーの部分と共に高い機械的強度を提供するためのポリイミドのブレンドにより、ケイ素ベースの活性材料による電極サイクリングの安定化を得ることができることも発見されている。グラファイトは、電極に導電性を提供することができるが、それにもかかわらず、いくつかの実施形態において、別個のナノスケール導電性炭素の量は、長期サイクリング負極を製造する能力に有意である可能性がある。一般に、グラファイトは、電気化学的に活性であるが、ナノスケール導電性炭素は、電気化学的に活性であると考えられない。これらの改良された設計態様は、したがって、さらなる以前に発見されたケイ素ベースの電極の改良点と一緒に電極に組み込まれる。

【００５５】

ケイ素をベースにした高容量の負極活性材料に対して大きい関心が寄せられている。ケイ素ベースの活性材料は、一般に、有意な量のケイ素を含有するバッテリーの自動車用途に適切なサイクリング安定性を達成していなかった。‘５３５出願では、少なくとも８０％の初期容量の値において約２００～３００サイクルまでのサイクリングにより、消費者向け電子機器用途などに関して適切なサイクリングの成功が実証されている。本出願人は、主に酸化ケイ素複合材をベースとする材料を使用して、サイクリング安定性に関して特に成功を収めた。本明細書では、適切なレートにおいて大きい電圧範囲上をサイクルさせることで容量を８０％未満まで低下させることなく、６００サイクルより多く正常にサイクル可能である電極が提供される。したがって、本研究は、自動車用途に適切である領域までサイクリング安定性を延長させることに関する。

【００５６】

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とブレンドされた活性組成物により、改善されたサイクリングの結果が得られる。一般に、負極ブレンド活性材料の全体容量は、Ｃ／３のレートにおいて５ミリボルト（ｍＶ）から１．５

Ｖまでリチウム金属に対してサイクルされて少なくとも約７５０ｍＡｈ／ｇ、さらなる実施形態において少なくとも約９００ｍＡｈ／ｇ、追加的な実施形態において少なくとも約１０００ｍＡｈ／ｇ及び他の実施形態において少なくとも約１１００ｍＡｈ／ｇであり得る。ブレンドされた活性材料は、少なくとも約４０重量％のケイ素ベースの活性材料、さらなる実施形態において少なくとも約５０重量％のケイ素ベースの活性材料、他の実施形態において約５５重量％～約９５重量％のケイ素ベースの活性材料及び追加的な実施形態において約６０重量％～約９０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、ブレンドされた活性材料は、約５重量％のグラファイト～約６５重量％のグラファイト、さらなる実施形態において約７重量％のグラファイト～約６０重量％のグラファイト、追加的な実施形態において約８重量％のグラファイト～約５５重量％のグラファイト及び他の実施形態において約１０重量％のグラファイト～約５０重量％のグラファイトを含み得る。当業者は、上記の明示的範囲内のケイ素ベースの活性材料の比放電容量及び濃度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。

【００５７】

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。以下の項目において、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、炭素などを含むことができる。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は考えられず、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。

【００５８】

グラファイトは、天然及び合成形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。本明細書において使用される場合、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む可能性がある。しかしながら、グラファイトは、一般に、当技術分野において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。グラファイト形態の結晶炭素は、リチウムをインターカレーションすることが可能であり、したがってリチウムイオンバッテリーのために確立された電気化学的に活性な材料である。

【００５９】

グラファイト粒子は、約１ミクロン～約３０ミクロン、さらなる実施形態において約１．５ミクロン～約２５ミクロン及び他の実施形態において約２ミクロン～約２０ミクロンの平均粒径を有することが可能である。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、結晶性が低下する可能性がある。いくつかの実施形態において、グラファイト炭素は、約５ミクロン～約５０ミクロン、さらなる実施形態において約７ミクロン～約４５ミクロン及び追加的な実施形態において約１０ミクロン～約８ミクロン～約４０ミクロンのＤ５０（質量中央径）を有することが可能である。また、いくつかの実施形態において、（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１m^2／ｇ～約１００m^2／ｇ、さらなる実施形態において約５m^2／ｇ～約８５m^2／ｇ及び追加的な実施形態において

約７．５m^2／ｇ～約６０m^2／ｇであり得る。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４０m^2／ｇ～１０００m^2／ｇ又はそれを超える表面積を有する。

【００６０】

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。参照によって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、‘２２８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において、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５０重量％のポリイミド、さらなる実施形態において少なくとも約５５重量％のポリイミド及び他の実施形態において約６０重量％～約９５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、さらなる実施形態において少なくとも約１０重量％及び他の実施形態において約１２重量％～約４０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することが可能である。

【００６１】

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。次の表に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。

【００６２】

供給元	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

【００６３】

ポリイミドポリマーは、少なくとも約６０ＭＰａ、さらなる実施形態において少なくとも約１００ＭＰａ及び他の実施形態において少なくとも約１２５ＭＰａの引張強度を有することが可能である。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において、ポリイミドは、少なくとも約４０％、さらなる実施形態において少なくとも約５０％及び他の実施形態において少なくとも約５５％の伸びを有することが可能である。引張強度及び伸び値は、プラスチックの引張特性に関するＡＳＴＭＤ６３８－１０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可能であり、これらの両方は、参照によって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。

【００６４】

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、ポリフッ化ビニリデン（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次の表にまとめる。

【００６５】

バインダー	伸び	引張強度 (MPa)	弾性係数 (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

【００６６】

ＰＶＤＦは、ポリフッ化ビニリデンを意味し、ＣＭＣは、ナトリウムカルボキシメチルセルロースを意味し、ＳＢＲは、スチレン－ブタジエンゴムを意味し、且つＬｉＰＡＡは、リチウム化ポリアクリル酸を意味する。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）から製造可能である。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、参照によって本明細書に組み込まれるＬｉらの“Ｌｉｔｈｉｕｍ ｐｏｌｙａｃｒｙｌａｔｅ ａｓ ａ ｂｉｎｄｅｒ ｆｏｒ ｔｉｎ－ｃｏｂａｌｔ－ｃａｒｂｏｎ ｎｅｇａｔｉｖｅ ｅｌｅｃｔｒｏｄｅｓ ｉｎ ｌｉｔｈｉｕｍ－ｉｏｎ ｂａｔｔｅｒｉｅｓ”，Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａ Ａｃｔａ ５５（２０１０）２９９１－２９９５にさらに記載されている。

【００６７】

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において少なくとも約５０％及びさらなる実施形態において少なくとも約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２．４ＧＰａ以下、さらなる実施形態において約２．２５ＧＰａ以下、他の実施形態において約２ＧＰａ以下及び追加的な実施形態において約１．８ＧＰａ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る可能性がある。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。

【００６８】

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可能である。ポリイミド及びＰＶｄＦは、一般に、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）中で加工することが可能であるが、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。

【００６９】

バインダーの活性材料装填量が大きいことが可能である。いくつかの実施形態において、負極は、約７５～約９２重量％の負極活性材料、他の実施形態において約７７～約９０重量％の負極活性材料、さらなる実施形態において約７８～約８８重量％の負極活性材料を有する。いくつかの実施形態において、負極は、約６～約２０重量％のポリマーバインダー、他の実施形態において約７～１９重量％のポリマーバインダー、さらなる実施形態において約８～１８重量％のポリマーバインダーを有する。また、いくつかの実施形態において、負極は、約１～約７重量％のナノスケール導電性炭素、さらなる実施形態において約１．５～約６．５重量％、追加的な実施形態において約２～約６重量％のナノスケール導電性炭素を含む。当業者は、上記の明示的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。

【００７０】

負極の改善されたサイクリングのために、ナノスケール炭素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において、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。いくつかの実施形態において、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４０Ｓ／ｃｍ、いくつかの実施形態において少なくとも約５０Ｓ／ｃｍ、さらなる実施形態において少なくとも約６０Ｓ／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。

【００７１】

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可能性があり、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。Ｉｍｅｒｙｓ Ｇｒａｐｈｉｔｅ＆Ｃａｒｂｏｎ，Ａ Ｓｙｎｏｐｓｉｓ ｏｆ Ａｎａｌｙｔｉｃａｌ Ｐｒｏｃｅｄｕｒｅｓ，２０１９（ｈｔｔｐ：／／ｗｗｗ．ｉｍｅｒｙｓ－ｇｒａｐｈｉｔｅ－ａｎｄ－ｃａｒｂｏｎ．ｃｏｍ／ｗｏｒｄｐｒｅｓｓ／ｗｐ－ａｐｐ／ｕｐｌｏａｄｓ／２０１９／０２／Ａｎａｌｙｔｉｃａｌ－Ｐｒｏｃｅｄｕｒｅｓ Ｗｅｂ ２１Ｆｅｂ１９．ｐｄｆ）を参照されたい。また、適切な相補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ができる。また、いくつかの供給元は、導電性パーコレーションしきい値を達成するための導電性炭素濃度を記載している。

【００７２】

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前で示されることも可能である。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において、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、非晶質であると見なすことができる。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）（Ｉｍｅｒｙｓ）、Ｋｅｔｊｅｎｂｌａｃｋ（登録商標）（ＡｋｚｏＮｏｂｅｌ）、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。

【００７３】

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。また、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）、Ｆｕｊｉ，Ｉｎｃ．（日本）、Ａｌｆａ Ａｅｓａｒ（ＭＡ，ＵＳＡ）又はＮａｎｏＬａｂｓ（ＭＡ，ＵＳＡ）から入手可能である。

【００７４】

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することが可能である。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において、バッテリーの負極は、少なくとも約１．５ｍｇ／ｃｍ^2、他の実施形態において約２ｍｇ／ｃｍ^2～約８ｍｇ／ｃｍ^2、追加的な実施形態において約２．５ｍｇ／ｃｍ^2～約６ｍｇ／ｃｍ^2、他の実施形態において約３ｍｇ／ｃｍ^2～約４．５ｍｇ／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において、バッテリーの負極は、約０．５ｇ／ｃｃ（ｃｃ＝立方センチメートル（ｃｍ^3））～約２ｇ／ｃｃ、他の実施形態において約０．６ｇ／ｃｃ～約１．５ｇ／ｃｃ、追加的な実施形態において約０．７ｇ／ｃｃ～約１．３ｇ／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、さらなる実施形態において少なくとも約２０ミクロン、追加的な実施形態において約２５ミクロン～約７５ミクロンの平均乾燥厚さを有することが可能である。得られる酸化ケイ素ベースの電極は、少なくとも約３．５ｍＡｈ／ｃｍ^2、さらなる実施形態において少なくとも約４．５ｍＡｈ／ｃｍ^2、追加的な実施形態において少なくとも約６ｍＡｈ／ｃｍ^{2}の単位面積あたりの容量を示すことが可能である。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。

【００７５】

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、０．００５Ｖ～１．５Ｖでリチウム金属に対してＣ／１０のレートでサイクルされた場合、少なくとも約８００ｍＡｈ／ｇ、さらなる

実施形態において少なくとも約９００ｍＡｈ／ｇ、追加的な実施形態において少なくとも約１０００ｍＡｈ／ｇ、いくつかの実施形態において少なくとも約１１５０ｍＡｈ／ｇ、他の実施形態において少なくとも約１４００ｍＡｈ／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すことができる。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。本明細書で記載されるように、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。

【００７６】

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することが可能である。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。

【００７７】

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。また、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ＳｉＯベースの組成物に代わる可能性があり、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。

【００７８】

また、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、いくつかの配合物において、バッテリーの第１の充電／放電サイクルにおいて大きい不可逆容量損失（ＩＲＣＬ）を示す可能性がある。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する可能性がある。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す可能性がある。大きいアノードＩＲＣＬを埋め合わせするために、相補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を埋め合わせすることができる。ケイ素ベースの電極の性能を改善するための相補的リチウムの使用についても、上記の両方とも参照によって本明細書に組み込まれる‘６９４特許及び‘２２８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相補的リチウムの使用について以下にさらに記載される。

【００７９】

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、‘６９４出願、‘２２８特許及び参照によって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、Ａｎｇｕｃｈａｍｙらへの米国特許第９，１３９，４４１号明細書（‘４４１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。また、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ができる。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において、第１の充電及び放電サイクルにおいて不可逆容量損失を減少させながら、サイクリングにおいて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。

【００８０】

所望の高容量負極活性材料は、多孔質ケイ素（ｐＳｉ）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、ｐＳｉ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可能であるが、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ｐＳｉ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ることが可能である。酸化ケイ素の還元からのｐＳｉ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。

【００８１】

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。追加的な又は代わりの実施形態において、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て多成分複合材を形成することができる。

【００８２】

また、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ができる。また、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可能である。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において、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可能である。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、いくらかの低分子固体有機組成物などの有機組成を熱分解して、炭素コーティングを形成することができる。

【００８３】

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≦ｘ≦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／合金化することが可能である。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において様々な量のケイ素、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すことができ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。

【００８４】

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することができる。

【００８５】
一般に、広範囲の複合材が使用可能であり、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しなくてもよい。したがって、複合材の一般組成は、αＳｉＯ－βＧｒ－χＨＣ－δＭ－εＣＮＦ－φＳｉ（式中、α、β、χ、δ、ε及びφは、α＋β＋χ＋δ＋ε＋φ＝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＜α＜１、０≦β＜０．６、０≦χ＜０．６５、０≦δ＜０．６５、０≦ε＜０．６５及び０≦φ＜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において、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αＳｉＯ－βＧｒ－χＨＣ－εＣＮＦ（式中、０．３５＜α＜０．９、０≦β＜０．６、０≦χ＜０．６５及び０≦ε＜０．６５（δ＝０及びφ＝０）であり、さらなる実施形態において０．３５＜α＜０．８、０．１≦β＜０．６、０．０≦χ＜０．５５及び０≦ε＜０．５５であり、いくつかの実施形態において０．３５＜α＜０．８、０≦β＜０．４５、０．０≦χ＜０．５５及び０．１≦ε＜０．６５であり、追加的な実施形態において０．３５＜α＜０．８、０≦β＜０．５５、０．１≦χ＜０．６５及び０≦ε＜０．５５である）によって表すことができる。追加的な又は代わりの実施形態において、式αＳｉＯ－βＧｒ－χＨＣ－δＭ－εＣＮＦ（式中、０．３５＜α＜１、０≦β＜０．５５、０≦χ＜０．５５、０．１≦δ＜０．６５及び０≦ε＜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わりの実施形態において、式αＳｉＯ－βＧｒ－χＨＣ－εＣＮＦ－φＳｉ（式中、０．３５＜α＜１、０≦β＜０．５５、０≦χ＜０．５５、０≦ε＜０．５５及び０．１≦φ＜０．６５であり、さらなる実施形態において０．３５＜α＜１、０≦β＜０．４５、０．１≦χ＜０．５５、０≦ε＜０．４５及び０．１≦φ＜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は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粉砕などの有意な結合力を適用することを意味する。

【００８６】
種々のＳｉ－ＳｉＯ$_x$－Ｃ－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、参照によって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公開第２０１４／０３０８５８５号明細書に記載されている。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、参照によって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らへの米国特許出願公開第２０１４／０３７０３８７号明細書に記載されている。ＳｉＯ$_x$－Ｓｉ－Ｃ又はＳｉＯ$_x$－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。

【００８７】
アノードの容量は、バッテリーのエネルギー密度に有意に影響する。アノード材料の比容量が高いほど、同一出力のセル内でアノードの重量が低くなる。負極がケイ素ベースの材料で製造される場合、電極は、リチウム金属に対して１．５Ｖ～５ｍＶのＣ／３放電において約８００ｍＡｈ／ｇ～２５００ｍＡｈ／ｇ、さらなる実施形態において約９００ｍＡｈ／ｇ～約２３００ｍＡｈ／ｇ、他の実施形態において約９５０ｍＡｈ／ｇ～約２２０

０ｍＡｈ／ｇのＣ／３のレートにおける放電比容量を有することができる。当業者は、上記の明示的範囲内の放電比容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。

【００８８】

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。また、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。

【００８９】

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る可能性がある。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が、いくつかの材料は、いくらか低いサイクリング安定性によって有望な結果が得られる。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非常に長いサイクリング性能を提供する。別の実施形態において、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。

【００９０】

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$LiNi_xMn_yCo_zO_2$（式中、ｘ＋ｙ＋ｚ　１、０．４５≦ｘ、０．０２５≦ｙ、ｚ≦０．３５であり、さらなる実施形態において０．５０≦ｘ、０．０３≦ｙ、ｚ≦０．３２５であり、且つ０．５５≦ｘ、０．０４≦ｙ、ｚ≦０．３である）によって概ね表すことができる。ニッケルの量は、サイクリング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ることができる。０．５２５≦ｘ≦０．７の範囲にあるｘの値に関して、選択された充電電圧は、４．２５Ｖ～４．３７５Ｖであり得る。０．７≦ｘ≦０．９の範囲にあるｘの値に関して、選択された充電電圧は、４．０５Ｖ～４．３２５Ｖであり得る。当業者は、上記の明示的範囲内の組成物及び選択された充電電圧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。これらの組成物は、比較的安定なより高電圧のサイクリング、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た。Ｎ－ＮＭＣ粉末は、以下にさらに記載される共沈法などの技術を使用して合成することができ、これらは、例えば、ＢＡＳＦ（Ｇｅｒｍａｎｙ）、ＴＯＤＡ（日本）、Ｌ＆Ｆ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ　Ｃｏｒｐ．（Ｋｏｒｅａ）、Ｕｍｉｃｏｒｅ（Ｂｅｌｇｉｕｍ）及びＪｉｎｈｅ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ　Ｃｏｒｐ．（Ｃｈｉｎａ）から市販品として入手可能である。

【００９１】

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、犠牲を伴う可能性がある。

【００９２】
上記の通り、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）酸化リチウムニッケルマンガンコバルト（ＬＭ－ＮＭＣ又はＨＣＭＲ（登録商標））を含むことができる。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＋α＋β＋γ＋δ　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、且つ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、及び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において、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。また、追加的な又は代わりの実施形態において、$Li_{1+b}Ni_{\alpha}Mn_{\beta}Co_{\gamma}A_{\delta}O_{2}$（式中、０．０５≦ｂ≦０．１２５、０．２２５≦α≦０．３５、０．３５≦β≦０．４５、０．１５≦γ≦０．３、０≦δ≦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置き換え可能である。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。参照によって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において達成されている。

【００９３】
ＬＭ－ＮＭＣ正極材料は、‘１６０特許及び‘８７３特許に詳述される共沈殿及びゲルプロセスによって都合よく合成することができる。いくつかの実施形態において、ヒドロキシド又はカーボネート組成物が選択された組成を有する、＋２カチオンを含む溶液から混合金属のヒドロキシド又はカーボネート組成物を沈殿させることによって正極材料が合成される。次いで、金属のヒドロキシド又はカーボネート沈殿物に１回以上の熱処理を受けさせて、結晶層状リチウム金属酸化物組成物を形成する。‘８７３特許に記載されているカーボネート共沈殿プロセスにより、組成中にコバルトを有し、且つ優れたタップ密度で高い比容量性能を示す望ましいリチウムリッチ金属酸化物材料が得られた。これらの特許は、性能及びサイクリングを改善するための金属フッ化物のコーティングの有効な使用についても記載している。

【００９４】
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む可能性がある。以下のＬＭ－ＮＭＣに関する実施例の結果は、金属フッ化物によってコーティングされたＬＭ－ＮＭＣ材料によって得られる。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、参照によって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。適切な金属酸化物コーティングについては、例えば、参照によって本明細書に組み込まれる、「Ｍｅｔａｌ　Ｏｘｉｄｅ　Ｃｏａｔｅｄ　Ｐｏｓｉｔｉｖｅ　Ｅｌｅｃｔｒｏｄｅ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ　ｆｏｒ　Ｌｉｔｈｉｕｍ－Ｂａｓｅｄ　Ｂａｔｔｅｒｉｅｓ」という名称の、Ｋａｒｔｈｉｋｅｙａｎらへの米国特許第８，５３５，８３２Ｂ２号明細書にさらに記載されている。カソード活性材料のための望ましいコーティングとしての非フッ化物金属ハロゲン化物の発見については、参照によって本明細書に組み込まれる、「Ｍｅｔａｌ　Ｈａｌｉｄｅ　Ｃｏａｔｉｎｇｓ　ｏｎ　Ｌｉｔｈｉｕｍ　Ｉｏｎ　Ｂａｔｔｅｒｙ　Ｐｏｓｉｔｉｖｅ　Ｅｌｅｃｔｒｏｄｅ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ　ａｎｄ　Ｃｏ

ｒｒｅｓｐｏｎｄｉｎｇ　Ｂａｔｔｅｒｉｅｓ」という名称の、Ｖｅｎｋａｔａｃｈａｌａｍらへの米国特許第８，６６３，８４９Ｂ２号明細書に記載されている。

【００９５】

正極のための活性材料ブレンドに関して、活性材料は、約３重量％～約８５重量％のＬＭ－ＮＭＣ、さらなる実施形態において約５重量％～約７５重量％のＬＭ－ＮＭＣ、追加的な実施形態において約６重量％～約７０重量％のＬＭ－ＮＭＣ、他の実施形態において約７重量％～約６５重量％のＬＭ－ＮＭＣを含むことができる。同様に、正極活性材料ブレンド中、活性材料は、約１５重量％～約９７重量％のＮ－ＮＭＣ、さらなる実施形態において約２５重量％～約９５重量％、追加的な実施形態において約３０重量％～約９４重量％、他の実施形態において約３５重量％～約９３重量％のＮ－ＮＭＣを含むことができる。正極活性材料は、任意選択的に、０～２５重量％の、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）、それらの混合物などの追加的な活性材料を含むことができる。当業者は、上記の明示的範囲内の組成物ブレンド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。

【００９６】

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は、大きいことが可能である。いくつかの実施形態において、正極は、約８５～約９９％の正極活性材料、他の実施形態において約９０～約９８％の正極活性材料、さらなる実施形態において約９５～約９７．５％の正極活性材料を含む。いくつかの実施形態において、正極は、約０．７５～約１０％のポリマーバインダー、他の実施形態において約０．８～約７．５％のポリマーバインダー、さらなる実施形態において約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を含むことも可能である。いくつかの実施形態において、正極は、０．４重量％～約１２重量％の導電性添加剤、さらなる実施形態において約０．４５重量％～約７重量％、他の実施形態において約０．５重量％～約５重量％の導電性添加剤を有することが可能である。当業者は、上記の明示的範囲内の粒子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。正極の活性材料については、上記されている。正極のための適切なポリマーバインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキシド、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（ＥＰＤＭ）ゴム又はスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、それらのコポリマー又はそれらの混合物が含まれる。正極に関して、ポリフッ化ビニリデン（ｐｖｄｆ）を良好な結果で使用でき、且つ実施例の正極は、ｐｖｄｆバインダーを使用する。導電性添加剤については、負極に関して詳細に記載されており、且つナノスケール導電性炭素を正極に関して効果的に使用することができる。

【００９７】

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において、バッテリーの正極は、約１０～約４０ｍｇ／ｃｍ^2、他の実施形態において約１２ｍｇ／ｃｍ^2～約３７．５ｍｇ／ｃｍ^2、追加的な実施形態において約１３ｍｇ／ｃｍ^2～約３５ｍｇ／ｃｍ^2、他の実施形態において２０ｍｇ／ｃｍ^2～約３２．５ｍｇ／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において、バッテリーの正極は、いくつかの実施形態において約２．５ｇ／ｃｃ～約４．６ｇ／ｃｃ、他の実施形態において約３．０ｇ／ｃｃ～約４．４ｇ／ｃｃ、追加的な実施形態において約３．２５ｇ／ｃｃ～約４．３ｇ／ｃｃの活性材料密度を有する。さらなる実施形態において、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において約８０ミクロン～約２７５ミクロン、追加的な実施形態において約９０ミクロン～約２５０ミクロンの正極材料の厚さを有することが可能である。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。

【００９８】

相補的リチウム

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、一般に相補的リチウム（supplemental lithium）を含み、且つ本項目は、適切な実施形態のための相補的リ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すため、相補的リチウムの組み込みが望ましい。また、相補的リチウムは、驚くべきことに、ＬＭ－ＮＭＣのサイクリングを安定化させる。バッテリー中への相補的リ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、相補的リ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。相補的リ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する可能性がある。

【００９９】

相補的リチウムの導入のためのアプローチ次第で、正極は、最初に相補的リチウムの供給源を含み得、且つ／又は相補的リチウムを含む犠牲電極を導入することが可能である。追加的に又は代わりに、相補的リチウムを負極と会合させることが可能である。いくつかの実施形態において、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相補的リチウムを負極に導入することが可能である。相補的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か、又は少なくとも、電解質及びセパレーターの存在下、負極と、相補的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、正極又は相補的電極は、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むことができる。

【０１００】

正極に犠牲リチウムが含まれる場合、犠牲リチウム供給源のリチウムは、充電反応間に負極に装填される。犠牲リチウム供給源に基づく充電中の電圧は、正極活性材料に基づいて充電を実行する場合と有意に異なり得る。例えば、正極中の元素リチウムは、回路が閉じている限り、元素リチウムの酸化によって反応が進行し得るため、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。いくつかの犠牲リチウム供給源材料に関して、外部電圧を印加して、正極中の犠牲リチウム源を酸化し、リチウムを負極活性材料中に進行させる。充電は、一般に、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使用して実行することができる。しかしながら、充電プロセスの終了時、バッテリーを所望の電圧まで充電するべきであるが、次いで、これには、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及び脱合金化）も必要とされる。

【０１０１】

さらなる実施形態において、相補的リチウムの少なくとも一部分は、最初に負極と会合する。例えば、相補的リチウムは、負極活性材料よりも電気陰性であるリチウム合金又は他のリチウム供給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ものなどの薄膜、リチウム合金箔及び／又は粉末の形態であり得る。特に粉末形態の元素リチウムをコーティングして、取扱い目的のためにリチウムを安定化させることができる。Ｌｉｖｅｎｔ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎからの粉末などの市販のリチウム粉末は、安定性のための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ることはない。負極を電解質と接触させた後、反応が発生可能であり、相補的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、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、相補的リチウムは、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層の形成において消費される。負極に配置された相補的リ

チウムは、電圧印加によって同一電極において活性材料と相補的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。

【０１０２】

いくつかの実施形態において、負極と会合する相補的リチウムを負極内に粉末として組み込むことが可能である。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相補的リチウム供給源と、存在する場合には導電性粉末とを含み得る。追加的な又は代わりの実施形態において、相補的リチウムは、電極表面に沿って配置される。例えば、負極は、活性負極組成物を有する活性層と、活性層の表面上の相補的リチウム供給源層とを含み得る。相補的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相補的リチウム粉末及び／又は活性層の表面上に配置された相補的リチウム供給源材料の粒子を含み得る。代わりの構成において、相補的リチウム供給源層は、活性層と集電体との間にある。また、いくつかの実施形態において、負極は、活性層の両方の表面上に相補的リチウム供給源層を含み得る。

【０１０３】

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の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、電子が材料間において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。後続反応において、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。代わりの又は追加の実施形態において、それぞれの材料が電解質中で自然に反応することができるように、ポリマーバインダーを有する電極への形成前に、電解質及び相補的リチウムの組み込みのためのリチウム供給源材料中で負極活性材料を混合することが可能である。

【０１０４】

いくつかの実施形態において、電極内のリチウム供給源を、リチウムで事前装填される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ー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、電極間で電流を流すことができる。リチウム供給源の組成次第で、ケイ素ベースの活性材料内でのリチウム堆積を進行させるために電圧を印加することが必要であるか又は不必要であり得る。このようなリチウム化プロセスを実行するための装置は、電解質と、最終的なバッテリーで負極として使用される電極、集電体、セパレーター及びリチウム金属箔などのリチウム供給源を含む犠牲電極を含むセルとを保持する容器を含み得る。セパレーターは、犠牲電極と、ケイ素ベースの活性材料による電極との間にある。都合のよい犠牲電極は、リチウム箔、ポリマー中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いずれの電極も使用可能である。リチウム化セルの容器は、従来のバッテリーハウジング、ビーカー又はいずれかの他の都合のよい構造を含み得る。この構成には、電流を測定して、負極のリチウム化度を測定することができるという利点がある。さらに、負極は、１回又は１回以上のサイクルが可能であり、負極活性材料は、リチウムによる完全装填に近い状態まで装填される。このようにして、負極活性材料のリチウムによる事前装填中にＳＥＩ層を所望の制御度で形成することができる。次いで、リチウムによる選択された事前装填による負極の調製中、負極は、完全に形成される。

【０１０５】

一般に、相補的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相補的リチウムの量は、容量の少なくとも約２．５％、さらなる実施形態において容量の約３％～約５５％、追加的な実施形態において容量の約５％～約５２．５％、いくつかの実施形態において負極活性材料容量の約５％～約５０％の量であり得る。相補的リチウムは、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相補的リチウムを使用することもできる。いくつか

の実施形態において、添加される相補的リチウムは、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、さらなる実施形態において、これは、８０％～１６５％であり、他の実施形態において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、相補的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、相補的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。

【０１０６】

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(balance)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において、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ー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る可能性がある。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。

【０１０７】

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において、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。

【０１０８】

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可能である材料の容量から推定可能である。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。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。実際の使用において、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する可能性があり、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る可能性がある。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／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可能である。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る可能性がある。

【０１０９】

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において、リチウムめっきを防ぐために、カソードより約７～１０％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を有することが可能である。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。

【０１１０】

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、上記のように相補的リチウムによって埋め合わせ可能である。第１の形成サイクル間の電極バランスの評価は、相補的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において、ＩＲＣＬに関して消費されない、いずれの過剰量の相補的リチウムは、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、電極性能から推定可能である。

【０１１１】

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る可能性がある。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。

【０１１２】

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において、様々な放電条件において、少なくとも約１０％の追加的な負極が望ましくなる可能性がある。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＋いずれの相補的リチウムの酸化容量の合計に対して約１１０～約１９５％、さらなる実施形態において約１２０％～約１８５％、追加的な実施形態において約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％、さらなる実施形態において約１２０％～約１８５％、追加的な実施形態において約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回目のサイクルにおいて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において説明される。

【０１１３】

性能特性

本明細書に記載される改良された電解質配合物は、ケイ素ベースの材料に関して特に有効な負極設計によって得られるサイクリングの改善をさらに延長することができる。本明細書に記載される設計特徴の組合せは、望ましい電池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。長期サイクリングの達成は、先例のない安定性によってサイクリングを驚くほどさらに延長する、改良された電解質配合物と組み合わせてセル設計パラメーターのバランスを有する、本明細書に記載される改良された電極設計の使用を伴う。

【０１１４】

選択された充電電圧は、正極活性材料によって影響を受ける可能性がある。一般に、これらのセルに関する選択された充電電圧は、約４．０５Ｖ～４．４Ｖである。バッテリーは、非常に良好なサイクリング性能を示すことができる。いくつかの実施形態において、バッテリーは、７００回目のサイクルにおいて、３０℃において、選択された充電電圧から２．５Ｖまで１Ｃレートで放電されて６回目のサイクル容量の少なくとも約８０％、他の実施形態では７００回目のサイクルにおいて、３０℃において、選択された充電電圧から２．５ＶまでＣでサイクルされた場合、６回目のサイクル放電容量に対して少なくとも約８２％、追加的な実施形態では少なくとも約８４％の放電容量を示すことができる。同様に、バッテリーは、７２５回目のサイクルにおいて、３０℃において、選択された充電電圧から２．５Ｖまで１Ｃレートで放電されて６回目のサイクル容量の少なくとも約８０％、他の実施形態では７５０回目のサイクルにおいて、３０℃において、選択された充電電圧から２．５ＶまでＣ／３でサイクルされた場合、６回目のサイクル放電容量に対して少なくとも約８０％、追加的な実施形態では８００回目のサイクルにおいて少なくとも約８０％の放電容量を示すことができる。比較可能な結果は、２Ｃ充電及び放電レートで得られる。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。

【実施例】

【０１１５】

一般方法及び材料。電解質配合物は、ＮＭＣ正極と、活性材料として酸化ケイ素ベースの複合材及びグラファイトのブレンドを組み込む負極とを使用するコインセルへのそれらの組み込みによって試験された。特に、正極の活性材料は、式$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$（ＮＭＣ６２２）又は$LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$（ＮＭＣ８１１）を有する市販の酸化リチウムニッケルマンガンコバルトであった。負極活性材料は、電気化学的に活性なグラファイトとブレンドされた市販のＳｉＯ－Ｓｉ－Ｃ（SiO_x）複合材であった。

【０１１６】

酸化ケイ素ベースの活性材料を用いて負極を形成するために、活性材料は、特に明記されない限り、６５重量％～８０重量％の市販の酸化ケイ素／ケイ素／炭素複合材料（本明細書中、SiO_x／Ｓｉ／Ｃと記載する）の粉末と、残り（２０重量％～３５重量％）のグラファイト（ＫＳ　６合成物グラファイト、Ｉｍｅｒｙｓ）とをブレンドすることによって形成された。負極活性材料を１重量％～７重量％のナノスケール炭素導電性添加剤と十分に混合し、均質な粉末混合物を形成した。負極は、導電性添加剤として２～６重量％の炭素ナノチューブを有した。電極の粉末成分、活性材料及び炭素ナノチューブを混合し、均質な粉末混合物を形成した。負極は、１～７重量％より低弾性率のバインダー及び７～１５％のポリイミドを有した。ポリイミドに対するより低弾性率のバインダーの重量比は０．７１４であった。

【０１１７】

負極を形成するために、ポリマーバインダー、ポリイミドバインダー及び低弾性係数バインダーのブレンドをＮ－メチルピロリドン（「ＮＭＰ」）（Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）と混合し、一晩撹拌して、ポリマーバインダー－ＮＭＰ溶液を形成した。次いで、均質粉末混合物をポリマーバインダー－ＮＭＰ溶液に添加し、約２時間混合し、均質スラリ

ーを形成した。スラリーを銅箔集電体上に適用して湿潤薄膜を形成し、ラミネートされた集電体を減圧オーブン中で乾燥してＮＭＰ除去し、ポリマーを硬化させた。次いで、ラミネートされた集電体をシートミルのローラー間で押圧し、所望のラミネート厚さを得た。乾燥ラミネートは、２～２０重量％のバインダーを含有し、電極の残り部分は、粉末によって寄与される。負極は、アノードの不可逆容量損失によるリチウム損失の１００％～１６０％を埋め合わせするために十分なリチウムによって電気化学的にプレリチウム化された。

【０１１８】

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。カソード材料をＮＭＰ溶媒とブレンドし、アルミ箔集電体上に広げて、押圧し、乾燥させた。

【０１１９】

コインセルを形成するために、負極の部分をセパレーターと一緒のサイズに切断し、正極の部分もそのサイズに切断した。これらのセルのためのセパレーターは、Ｃｅｌｇａｒｄ（登録商標）多孔性ポリマー膜であった。それらの間にセパレーターを有する電極をコインセル筐体中に配置した。下記のように選択された電解質をセル中に配置し、セルを密閉した。

【０１２０】

組み立てられたセルは、ＮＭＣ６２２セルに関して４．３Ｖ～２．５Ｖで及びＮＭＣ８１１セルに関して４．２Ｖ～２．５Ｖで２３℃においてサイクルした。セルを第１のサイクルでＣ／１０のレート、第２のサイクルでＣ／５のレートで充電及び放電し、続いてＣ／３のレートでサイクルした。

【０１２１】

実施例８及び９は、ポーチセルに関し、及びこれらのセルの形成についてさらに以下に記載される。

【０１２２】

<u>実施例１　－　ＮＭＣ正極及び市販の電解質によるセル</u>

本実施例は、ＮＣＭ正極活性材料、負極活性材料及び市販の電解質のブレンドによるコインセルでのサイクリング性能を実証する。

【０１２３】

セルの第１の組合せにおいて、これらのセルの負極は、上記の材料及び方法の項目に記載された通りであった。正極は、セルの正極活性材料として$LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$（ＮＭＣ８１１）又は$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$（ＮＭＣ６２２）のいずれかを含んだ。異なる装填量の正極活性材料を用いてセルを形成した。ＮＭＣ６２２セルを４．３０Ｖ～２．５Ｖ又は４．３５Ｖ～２．５Ｖのいずれか上でサイクルし、及びＮＭＣ８１１セルを４．２０Ｖ～２．５Ｖの電圧範囲上でサイクルした。

【０１２４】

初期充電放電サイクルをＣ／１０のレートにおいて実行した。また、全ての試料の結果を表１にまとめる。

【０１２５】

表 1

試料	カソードブレンド材料	カソード装填量 (mg/cm^2)	活性化電圧	C/10 充電	C/10 放電	C/10 平均 V
C1	NMC 622	21.7	2.5～4.30V	204	185	3.473
C2		21.9		203	184	3.474
C3		22.0		204	184	3.474
C4		22.2	2.5～4.35V	209	190	3.483
C5		22.3		209	188	3.489
C6	NMC 811	21.7	2.5～4.20V	216	187	3.463
C7		21.7		216	186	3.466
C8		21.8		217	186	3.465

【０１２６】

また、試料Ｃ１～Ｃ８に対応するセルもサイクルされた。特に、セルを第１のサイクルでＣ／１０のレート、第２のサイクルでＣ／５のレートで充電及び放電し、続いてＣ／３のレートでサイクルした。表２に、明示された放電レートにおける放電容量に基づくセル試料のレート容量をまとめる。

【０１２７】

表 2

試料	サイクリング電圧	C/10	C/5	C/3	C/3 平均 V
C1	2.5～4.30V	186	183	180	3.409
C2		186	183	180	3.412
C3		186	183	180	3.412
C4	2.5～4.35V	191	188	186	3.430
C5		189	185	183	3.434
C6	2.5～4.20V	193	189	186	3.416
C7		191	188	185	3.424
C8		192	189	186	3.422

【０１２８】

試料Ｃ２、Ｃ４及びＣ７に関してサイクルの関数としての放電容量を図５に、且つサイクルの関数としての正規化された容量を図６にプロットする。これらのコインセルの最良のサイクリング性能は、４．３０Ｖから２．５ＶまでサイクルされたＮＭＣ６２２に基づく試料であるが、サイクル範囲全体で最も低いサイクリング性能は、４．３５Ｖから２．５ＶまでサイクルされたＮＭＣ６２２に基づくものであった。

【０１２９】

実施例２　－　酸化ケイ素ベースのリチウムイオンセルのための電解質配合物

本実施例は、それらのイオン伝導性測定と一緒に、ＮＭＣ活性材料と組み合わせて使用される酸化ケイ素ベースの活性材料のために設計される電解質配合物の組を提供する。

【０１３０】

電解質配合物。表３は、種々のヘキサフルオロリン酸リチウム（$LiPF_6$）濃度及び

溶媒含有量を有する電解質配合物を提示する。それぞれの電解質配合物のためのＬｉＰＦ$_6$の濃度並びにフルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、フルオロベンゼン（ＦＢ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、１，３－プロパンスルフェート（ＰＳ）及びエチルカーボネート（ＥＣ）の重量パーセント範囲を表に示し（パーセント値は、溶媒に関する体積パーセントである）、及びそれぞれの配合物の伝導性測定（２５℃）を提示する。

【０１３１】

表 3

電解質配合物	$LiPF_6$	FEC	DMC	EMC	DEC	FB	PC	PS	EC	伝導性 mS/cm
#1	1.0M	FA	DM1	0	0	0	0-10%	0	0	10.7
#2	1.5M	FA	DM1	0	0	0	0-10%	0	0	10.7
#3	1.8M	FA	DM1	0	0	0	0-10%	0	0	10
#4	A	10%	DM2	0	20-50%	0	0-10%	0	0	7.4
#5	A	15%	DM3	0	20-50%	0	0-10%	0	0	7.9
#6	A	20%	DM4	0	20-50%	0	0-10%	0	0	8.4
#7	B	20%	DM4	0	40%	0	0	0	0	8.4
#8	B	FA	0	0	95-70%	0	0	0	0	5.6
#9	B	FA	0	EM1	0	0	0	0	0	8.0
#10	B	FA	0	EM2	20-50%	0	0	0	0	6.8
#11	B	FA	DM4	EM2	0	0	0	0	0	8.9
#12	B	FA	DM5	0	20-50%	5%	0	0	0	8.1
#13	B	FA	DM5	0	20-50%	0	5%	0	0	8.4
#14	B	FA	DM6	0	20-50%	5%	5%	0	0	8.1
#15	B	5%	95%	0	0	0	0	0	0	10
#16	B	30%	70%	0	0	0	0	0	0	10.8
#17	B	0	100%	0	0	0	0	0	0	9.2
#18	B	10%	90%	0	0	0	0	0	0	10.8
製品 1	>1 M	あり			あり	あり	あり	あり	あり	6.8
製品 2*	1.0M	あり			あり			あり		7.1

* 25%のフッ素化添加剤を含有する

A = 1-1.25M, B = 1.3-1.75M

FA = 16%-25%

DM1 = 75%-85%, DM2 = 45% - 55%, DM3 = 40% - 50%, DM4 = 35-45%, DM5 = 30% - 40%, DM6 = 25% - 35%, DM1>DM2>DM3>DM4>DM5>DM6

EM1 = 75% - 85%, EM2 = 30%-50%

DE1 = 30%-50%, DE2 = 75%-85%

【０１３２】

実施例３　－　選択された電解質配合物による電気化学セルのレート性能

本実施例は、実施例２からの選択された電解質によって達成可能なレート性能を実証する。

【０１３３】

コインセルは、表３から選択される電解質を用いたことを除いて、実施例１で上記された通りに形成された。表４は、表３の５つの電解質配合物の電解質伝導性及びレート性能の関係を示す。組み立てられたセルは、電解質配合物番号１、２、３、７及び１０に関して、異なる充電／放電レート、例えば０．３３３Ｃ／０．３３３Ｃ、１Ｃ／１Ｃ及び２Ｃ／１Ｃで最初の２回の形成サイクル後にサイクルされた。

【０１３４】

表４

電解質配合物	0.333C/0.333C mAh/g	1C/1C mAh/g	2C/1C mAh/g	伝導性 mS/cm
#1	176	169	163	10.7
#2	177	171	164	10.7
#3	174	167	159	10
#7	174	166	159	8.4
#10	173	166	157	6.8

【０１３５】

実施例４　－　ＮＭＣ６２２／ＳｉＯｘリチウムイオンセルのサイクリング性能に対する電解質依存

種々の電解質配合物に基づくコインセルのサイクリング性能を本実施例で説明する。

【０１３６】

エチレンカーボネートの効果。図７（１Ｃ／１Ｃ）及び８（２Ｃ／２Ｃ）は、電解質配合物がエチレンカーボネートを含む場合のリチウムイオンバッテリシステムのレート性能に対する有害な影響を示す。本実施例のためのコインセルは、ＮＭＣ６２２正極活性材料に基づく。負極及びコインセルは、実施例１に記載される通りに形成された。例えば、電解質番号１（表３）によるコインセルに関して、システムのレート性能は、配合物にエチレンカーボネートを添加した後に有意に悪化した。表３に列挙された市販の電解質（製品１及び製品２）との比較において、０％のエチレンカーボネートを含有する配合物番号１及び２は、１Ｃ及び２Ｃサイクリングの両方で優れた性能を示す。電解質１は、電解質２と比較していくらかより良好なサイクリング性能を示した。

【０１３７】

フルオロエチレンカーボネート濃度の効果。図９及び１０は、０体積％～３０体積％で変動するフルオロエチレンカーボネートの量を有する電解質配合物を含むコインセルの、正規化された（図９）及び正規化されていない（図１０）１Ｃ充電及び放電サイクリング性能を示す。このデータは、ケイ素ベースのセルの８０％の容量保持まで７００サイクルより多いサイクルを得るために、少なくとも５～１０％のＦＥＣ添加剤が必要であることを示す。１０％又は１５％のＦＥＣを有する電解質は、ＦＥＣのより少ないか又はより多い量を有する電解質に対して最良のサイクリング性能を有した。ＦＥＣを含まない電解質は、サイクルが不十分であった。

【０１３８】

溶媒の効果。１Ｃサイクリング適用に関して、電解質配合物中のジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートの様々な量により、バッテリーサ

イクル寿命において比較的一貫した性能が示され、例えばコインセルでは８０％容量保持で７６５～８０５サイクル（図１１（１Ｃ／１Ｃ）及び１２（２Ｃ／２Ｃ））であるが、最良の結果は、少なくともいくつかのＤＭＣ及び多すぎないＤＥＣを用いて得られた。しかしながら、２Ｃサイクリング適用に関して、サイクリング性能は、様々な溶媒比により影響を受ける。例えば、電解質が７０％以上のＤＥＣを含む場合、サイクリング性能は、減少する。ＤＭＣ又はＥＭＣのいずれの高い重量百分率もサイクリング性能に悪影響を与えることはないが、最良の結果は、室温液体溶媒成分、すなわちＦＥＣとともに混合される溶媒成分のいくつかのブレンドによって得られた。

【０１３９】

溶媒及び添加剤の効果。添加剤としてのフルオロベンゼン及び炭酸プロピレンの効果を調査した。これらを表３に電解質１２～１４として示す。全ての試験された添加剤配合物において、コインセルは、一貫したサイクリング性能、例えば８０％容量保持で７７０～７８０サイクル（図１３（正規化された）及び１４（正規化されていない容量））を示した。この結果も、図１１に示すように、添加剤を含まない最も近い電解質である電解質７の性能と類似していた。

【０１４０】

実施例５　－　ＮＭＣ８１１／ＳｉＯｘコインセルのサイクリング性能

本実施例は、酸化ケイ素ベースの負極活性材料のために開発された電解質の１つに関する正極／カソード中のＮＭＣ８１１活性材料によるサイクリング性能を示す。

【０１４１】

ＮＭＣ８１１正極活性材料及びＳｉＯｘ負極によって配合される、実施例１、３及び４に記載されるものと類似のコインセルをサイクルするためにも電解質２が使用された。これらのセルを２．５Ｖ～４．２Ｖでサイクルした。サイクリング性能は、図１５（１Ｃ／１Ｃ）及び１６（２Ｃ／２Ｃ）に示される。１Ｃ及び２Ｃコインセル適用により、電解質２が電解質として使用された場合に８０％容量保持まで７００サイクルより高いサイクリング性能が提供される。１Ｃ／１ＣではＮＭＣ８１１電極に関してサイクリングがわずかに良好であり、２Ｃ／２ＣではＮＭＣ８１１電極に関してサイクリングがわずかに悪いが、サイクリング性能は、ＮＭＣ６２２の結果に匹敵する。

【０１４２】

実施例６　－　市販の電解質を有する大容量長期サイクリングバッテリー

本実施例は、大型バッテリーに装填される改良された負極に基づく長期サイクリング安定性を実証する。

【０１４３】

ポーチセルは、約１１Ａｈの標的容量で設計された。角柱形ポーチセルは、タブを除外して、１４５ｍｍ×６４ｍｍ×７．７ｍｍ（厚さ）のおよその寸法を有した。セル設計を図１７及び１８に示す。電極を、上記の材料及び方法に記載される通りに形成し、及びセパレーターシートには、セパレーターの折り目中に配置されたメッキ付き電極によってひだが形成された。ポーチセルのためのセパレーターは、ゲル形成性ポリマーコーティングを有する多孔性ポリマー複合シートであった。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１００％～１６０％を概略的に補正するための組み立ての前にリチウム粉末（ＳＬＭ（登録商標）、Ｌｉｖｅｎｔ　Ｃｏｒｐ．）を負極表面に適用することによって提供された。バッテリーは、３０℃でＣ／３の放電レートで約１１Ａｈの全容量を有するように設計された。バッテリーは、Ｃ／２０の充電及び放電レートにおいて１回の形成サイクルでサイクルされた。次いで、セルをＣ／３の充電レート及び放電レートにおいて３０℃でサイクルした。

【０１４４】

ＮＭＣ８１１ベースの正極により、且つ７５～９０重量％のＳｉＯ$_x$／Ｓｉ／Ｃ複合材及び１０～２５重量％のグラファイトによる活性材料を有するアノードによるＮＭＣ６２２ベースの正極から上記のコインセルによって上記されたものと同一のアノードから１１Ａｈのセルを形成した。低レート（Ｃ／２０）容量に基づいて、負極容量は、最初に正極

容量の１３０～１６０％であった。負極は、ポリイミドと、より低弾性率のバインダーと、炭素ナノチューブ導電性材料とのブレンドを有した。市販のフッ素化電解質も使用された。ＮＭＣ６２２正極によるセルに関して、２つの比較可能な代表的なセルを４．３Ｖ～２．５Ｖでサイクルさせた。サイクリング結果を図１９及び２０にプロットする。図１９及び２０において、比容量及び正規化された比容量をサイクルの関数としてプロットする。

【０１４５】

ＮＭＣ８１１正極によるセルに関して、比較可能なセルを４．１５Ｖ～２．５Ｖ及び４．２０Ｖ～２．５ＶでＣ／３のレートでサイクルした。サイクリング結果を図２１及び２２中にプロットする。図２１及び２２において、比容量及び正規化された比容量をサイクルの関数としてプロットする。

【０１４６】

実施例７　－　改良された電解質によるＮＭＣ６２２／ＳｉＯｘポーチセルのサイクリング性能

本実施例は、本明細書に記載の改良された電解質による酸化ケイ素ベースの活性材料によるポーチセル形態のサイクリング性能を調査する。

【０１４７】

ＮＭＣ６２２／ＳｉＯｘベースの１１Ａｈの２８５Ｗｈ／ｋｇのポーチセルのサイクリング性能は、表３からの３つの異なる電解質配合物を使用して試験された。ポーチセル構造は、実施例６に記載のものと同一であるが、材料及び方法の項目に記載の通り配合された電極及び新規の電解質配合物が使用された。図２３及び２４は、電解質２、７及び１０による正規化された放電容量（図２３）及び正規化されていない放電容量（図２４）のプロットを示す。電解質２によって形成されたセルは、８０％の容量保持まで１０００サイクルより多いサイクリング性能を提供する。１Ｃポーチセル適用に関して、配合物番号７及び１０と比較した場合、この結果は、ＤＭＣの７０％以上の重量パーセントが$LiPF_6$及びＦＥＣを含む電解質配合物中で好ましいことを示す。

【０１４８】

実施例８　－　ブレンドされた正極活性材料

本実施例は、活性材料のブレンドによる正極を有するセルによるサイクリングに関する改良された電解質の有用性を実証する。

【０１４９】

リチウム＋マンガンリッチのＮＭＣ（ＬＭ－ＮＣＭ）と組み合わせたニッケルリッチの酸化リチウムニッケルマンガンコバルト（Ｎ－ＮＭＣ）のブレンドによって正極を形成した。いくつかのＬＭ－ＮＭＣ組成物は、参照によって本明細書に組み込まれる、「Ｌｉｔｈｉｕｍ Ｉｏｎ Ｂａｔｔｅｒｉｅｓ Ｗｉｔｈ Ｈｉｇｈ Ｅｎｅｒｇｙ Ｄｅｎｓｉｔｙ，Ｅｘｃｅｌｌｅｎｔ Ｃｙｃｌｉｎｇ Ｃａｐａｂｉｌｉｔｙ ａｎｄ Ｌｏｗ Ｉｎｔｅｒｎａｌ Ｉｍｐｅｄａｎｃｅ」という名称の、Ａｍｉｒｕｄｄｉｎらへの米国特許第９，５５２，９０１Ｂ２号明細書（以下、‘９０１特許）に記載されるように、比較的高い容量及び優れたサイクリングを維持しながら、比較的低いＤＣ抵抗を示すことができることが見出された。負極は、実施例２に記載されるものと同一であり、及びコインセルは、実施例２に記載されるように形成された。

【０１５０】

表３からの５つの異なる電解質、特に電解質１、２、３、７及び８によるセルに関してサイクリング結果が得られた。セルを、第１のサイクル後、１Ｃ／１Ｃ－充電／放電のレートで４．２５Ｖ～２．３Ｖでサイクルした。サイクリング結果を図２５（正規化された容量）及び２６（正規化されていない放電容量）にプロットする。電解質１を除いて、電解質に関して類似のサイクリング結果が得られた。全ての電解質に関して、市販のフッ素化電解質で得られる均等な結果（上記‘２０９出願を参照されたい）と比較して、改善されたサイクリングが得られ、電解質２、３、７及び８の結果は、有意により良好であった。しかしながら、サイクリング結果は、Ｎ－ＮＭＣをベースとする正極ほど良好でなかった。

【０１５１】

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において、本明細書の開示は、他に特に明記されない限り、本議論において示される通り、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。

【図面】

【図１】

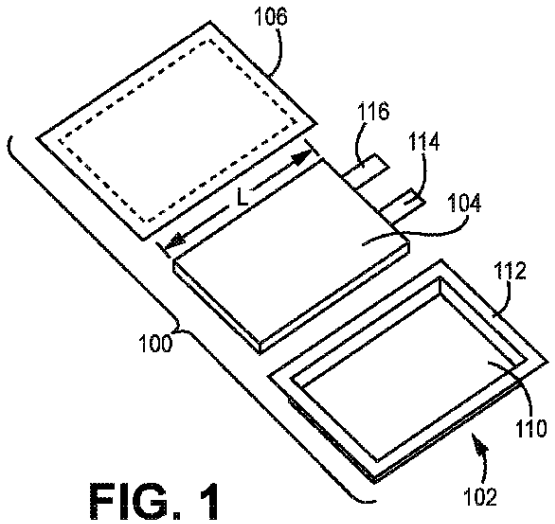


FIG. 1

【図２】

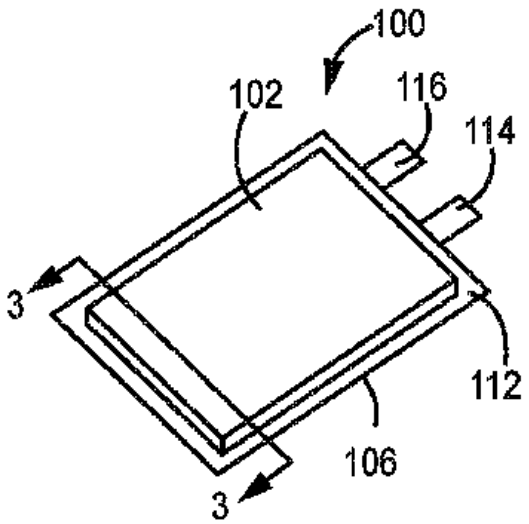


FIG. 2

【図３】

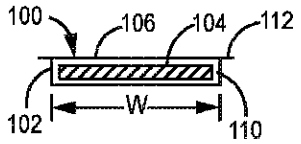


FIG. 3

【図４】

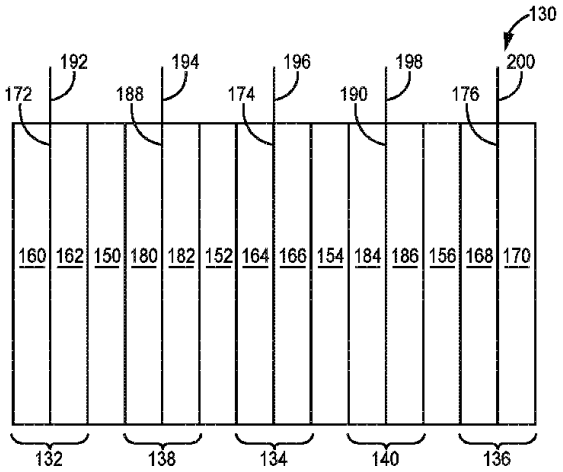
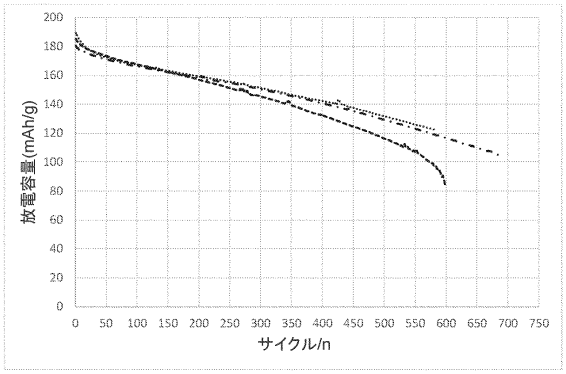


FIG. 4

【図５】

図5



【図６】

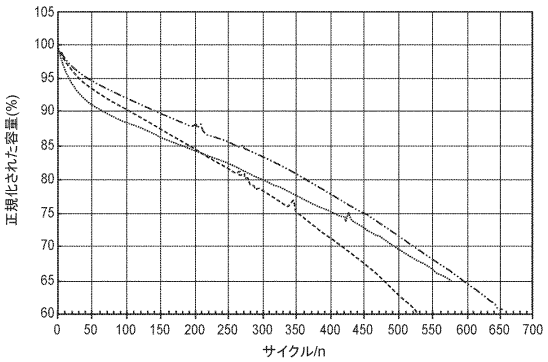


図6

【図７】

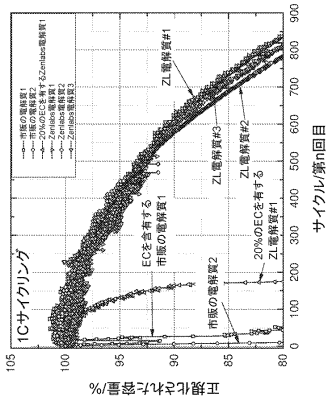


図7

【図８】

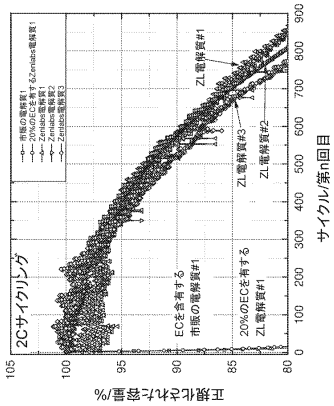


図8

【図９】

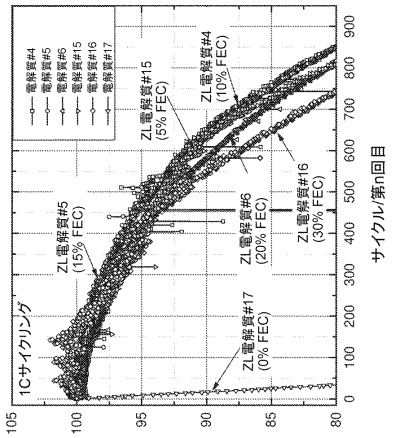


図9

【図１０】

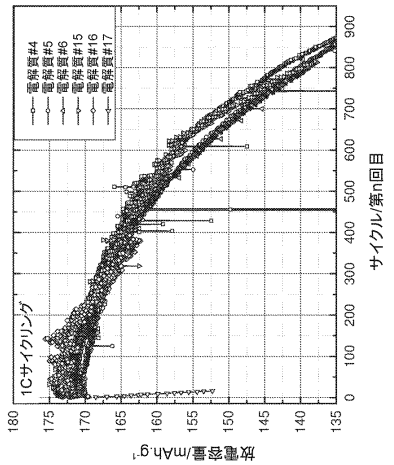


図10

【図１１】

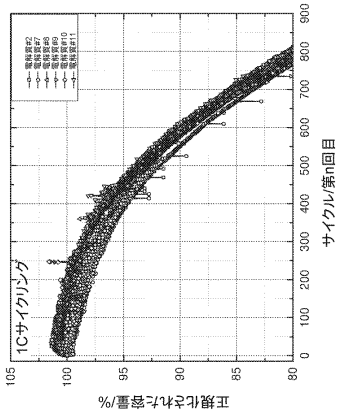


図11

【図１２】

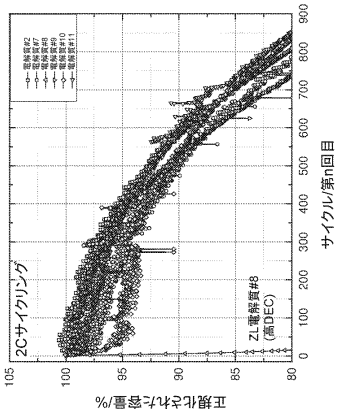


図12

【図１３】

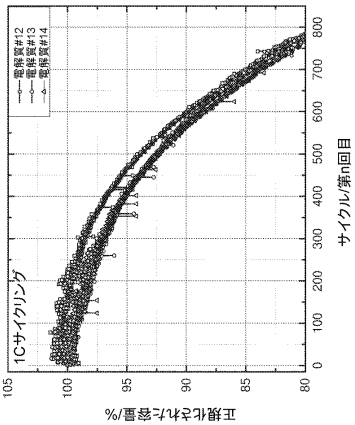


図13

【図１４】

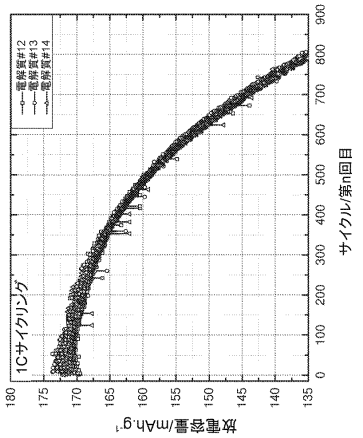


図14

【図１５】

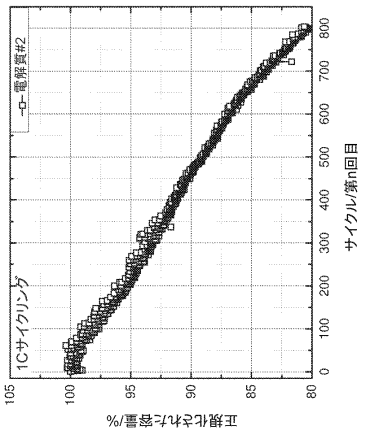


図15

【図１６】

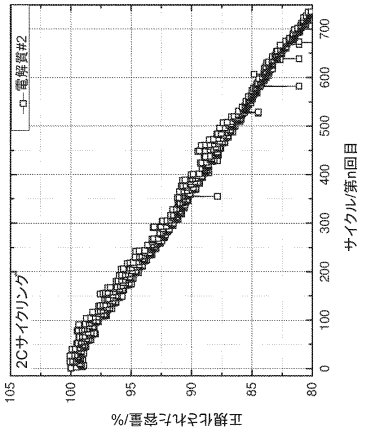


図16

【図１７】

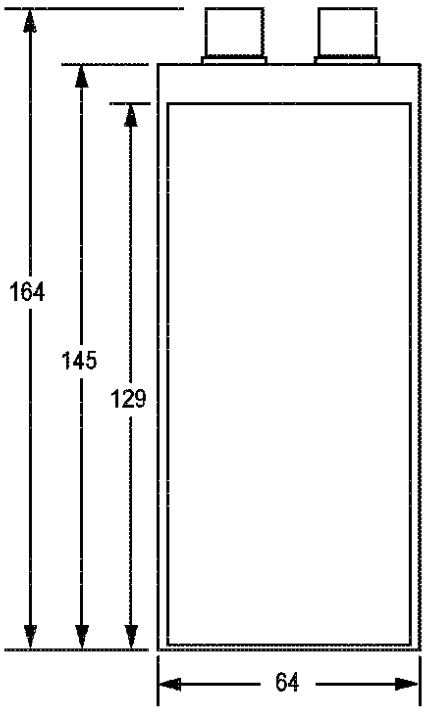


FIG. 17

【図１８】

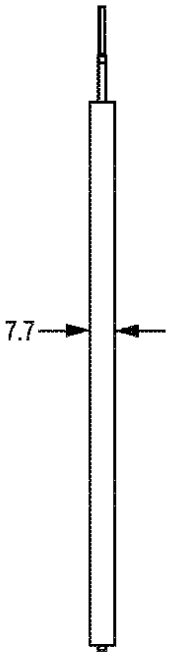


FIG. 18

【図１９】

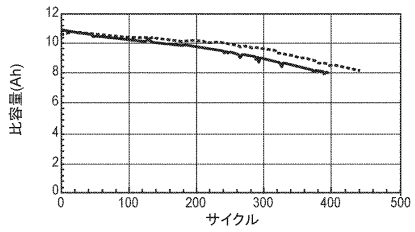


図19

【図２０】

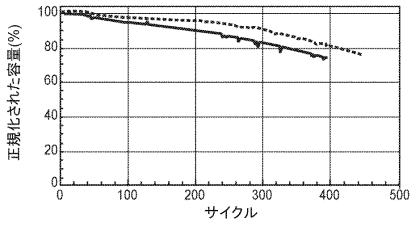


図20

【図２１】

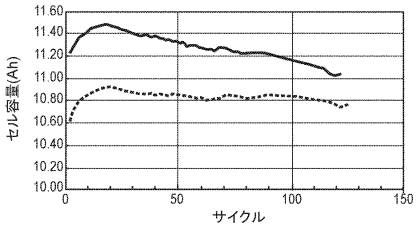


図21

【図２２】

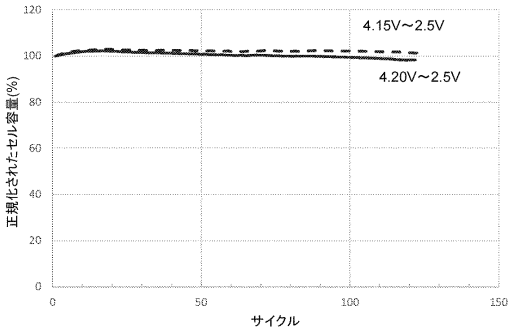


図22

【図２３】

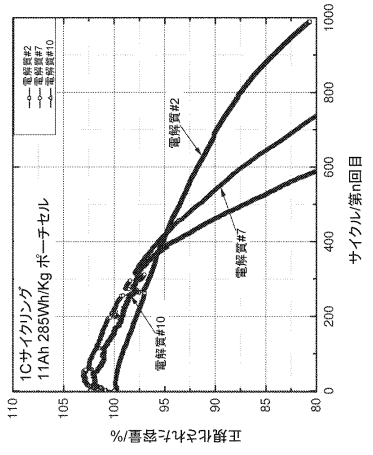


図23

【図２４】

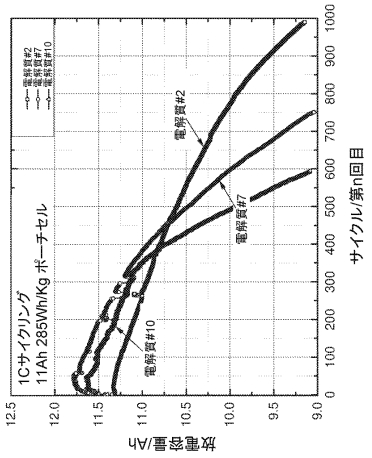


図24

【図２５】

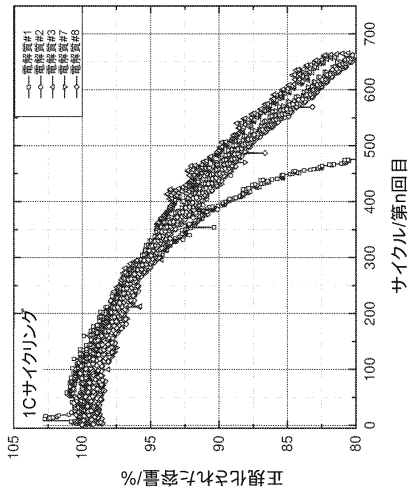


図25

【図２６】

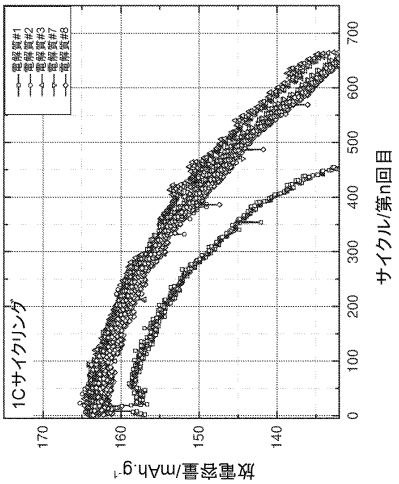


図26

フロントページの続き

(51)国際特許分類

Ｈ０１Ｍ　4/48 (2010.01)	
Ｈ０１Ｍ　4/505(2010.01)	
Ｈ０１Ｍ　4/525(2010.01)	
Ｈ０１Ｍ　4/587(2010.01)	
Ｈ０１Ｍ　4/62 (2006.01)	
Ｈ０１Ｍ　10/0568(2010.01)	
Ｈ０１Ｍ　10/0569(2010.01)	

ＦＩ

Ｈ０１Ｍ	4/38	Ｚ
Ｈ０１Ｍ	4/48	
Ｈ０１Ｍ	4/505	
Ｈ０１Ｍ	4/525	
Ｈ０１Ｍ	4/587	
Ｈ０１Ｍ	4/62	Ｚ
Ｈ０１Ｍ	10/0568	
Ｈ０１Ｍ	10/0569	

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(72)発明者　ベンカタチャラム，サブラマニアン
アメリカ合衆国９４５８８カリフォルニア州プレザントン、リーム・ドライブ２１４９
(72)発明者　ロペス，ハーマン エイ
アメリカ合衆国９４０８６カリフォルニア州サニーベイル、ビーマー・アベニュー３２５

審査官　松嶋 秀忠

(56)参考文献
特開２０１３－１８２８０７（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－３２７４４４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１６－１１９２８８（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１８／００３４０３９（ＵＳ，Ａ１）
国際公開第２０１５／０４６３０４（ＷＯ，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１８／０３０９１６９（ＵＳ，Ａ１）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　１０／０５２－０５８７
Ｈ０１Ｍ　４／１３－６２