

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-507142

(P2016-507142A)

(43) 公表日 平成28年3月7日 (2016. 3. 7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/38 (2006. 01)	HO 1 M 4/38 Z	5 H O 2 9
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 C	5 H O 5 0
HO 1 M 4/587 (2010. 01)	HO 1 M 4/587	
HO 1 M 10/0569 (2010. 01)	HO 1 M 4/36 E	
	HO 1 M 10/0569	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)		

(21) 出願番号 特願2015-557003 (P2015-557003)
 (86) (22) 出願日 平成26年2月4日 (2014. 2. 4)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年10月5日 (2015. 10. 5)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/014684
 (87) 国際公開番号 W02014/123910
 (87) 国際公開日 平成26年8月14日 (2014. 8. 14)
 (31) 優先権主張番号 61/760, 947
 (32) 優先日 平成25年2月5日 (2013. 2. 5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 510327507
 エー 1 2 3 システムズ, インコーポレ
 イテッド
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ 02
 4 5 1, ウォルサム, ウェスト スト
 リート 2 0 0
 (74) 代理人 100103894
 弁理士 家入 健
 (72) 発明者
 ヴー ヴィエット
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 1 8 8
 カントン ハイ メドー クロッシング
 5 1 2 5 4

最終頁に続く

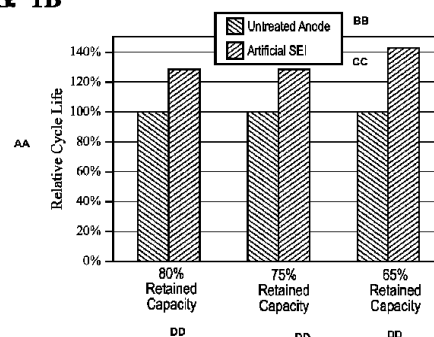
(54) 【発明の名称】 合成固体電解質界面の電極材料

(57) 【要約】

電極、好ましくは、アノードでの使用に適した材料、これを形成するプロセスを提供する。この材料は、電極ベース材料と、前記電極ベース材料をコーティングする水溶性有機ポリマーを含む有機合成固体電解質界面材料と、を含む。ポリマーは、有機合成固体電解質界面材料を形成するために、架橋剤と結合する。結果として、電極材料をコーティングする合成 S E I は、優れた放電レート容量とサイクル安定性を発揮する。

【選択図】 図 1 B

FIG. 1B



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

電極ベース材料と、
水溶性有機ポリマーを含有する有機合成固体電解質界面材料と、を含み、
前記有機合成固体電解質界面材料は、架橋重合されたコーティングを形成し、
前記コーティングは、前記電極ベース材料に重合する
電極材料。

【請求項 2】

前記有機合成固体電解質界面材料は、架橋剤をさらに含む
請求項 1 に記載される電極材料。

10

【請求項 3】

前記架橋剤は、金属イオン、又は、ルイス塩基を含む
請求項 2 に記載される電極材料。

【請求項 4】

前記金属イオンは、ボロン、クロム、チタン、ジルコニウム、又は、アンチモンである
請求項 3 に記載される電極材料。

【請求項 5】

前記架橋剤は、四ホウ酸リチウムである
請求項 2 に記載される電極材料。

20

【請求項 6】

前記有機合成固体電解質界面材料は、電解質溶媒、若しくは、カーボネート電解質溶媒
をさらに含む、又は、吸収することができる
請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載される電極材料。

【請求項 7】

前記水溶性有機ポリマーは、PAA、PVA、又は、PMMAである
請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載される電極材料。

【請求項 8】

前記水溶性有機ポリマーと前記架橋剤との比は、それぞれ 4 : 1 ~ 1 : 1 の範囲内にあ
る
請求項 2 ~ 5 のいずれか 1 項に記載される電極材料。

30

【請求項 9】

前記有機合成固体電解質界面材料は、前記電極材料の総重量の 0 . 0 5 ~ 5 % で前記電
極ベース材料に存在する
請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載される電極材料。

【請求項 10】

前記電極ベース材料は、リチウムを挿入可能な材料を含む
請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載される電極材料。

【請求項 11】

前記電極材料は、シリコン、グラファイトカーボン、シリコンとグラファイトカーボン
とのシリコン化合物、又は、これらの組み合わせである
請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載される電極材料。

40

【請求項 12】

前記電極ベース材料は、シリコンとグラファイトカーボンとのシリコン化合物である
請求項 11 に記載される電極材料。

【請求項 13】

前記電極ベース材料は、シリコングラファイトカーボン化合物ナノワイヤである
請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載される電極材料。

【請求項 14】

前記シリコングラファイトカーボン化合物ナノワイヤは、
前記シリコングラファイトカーボン化合物ナノワイヤと前記有機合成固体電解質界面材料

50

とのカーボン中間物でコーティングされている

請求項 13 に記載される電極材料。

【請求項 15】

前記電極ベース材料は、電気化学電池セルのアノードとして使用するのに適している、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載される電極材料。

【請求項 16】

電極ベース材料を供給する工程と、

架橋剤に対するポリマーを所定の比で有する水溶液において、架橋剤とポリマーとを前記電極ベース材料に結合させる工程と、

前記電極ベース材料上に高分子合成固体電解質界面材料を形成するために、前記ポリマーと前記架橋剤とを重合する重合工程と、を含む、
電気化学デバイスのための電極の製造方法。 10

【請求項 17】

前記重合工程では、温度は 30～70 の範囲内にある

請求項 16 に記載される電極材料の製造方法。

【請求項 18】

前記重合工程では、温度は 50 である

請求項 16 に記載される電極材料の製造方法。

【請求項 19】

前記重合工程では、重合時間は、5～30 分間の範囲内である

請求項 16 に記載される電極材料の製造方法。 20

【請求項 20】

前記重合時間は、15 分間である

請求項 19 に記載される電極材料の製造方法。

【請求項 21】

前記ポリマーと前記架橋剤との比は、それぞれ 4：1～1：1 の範囲内にある

請求項 16～20 のいずれか 1 項に記載される電極材料の製造方法。

【請求項 22】

前記電極ベース材料は、シリコンとグラファイトカーボンとのシリコン化合物である

請求項 16～20 のいずれか 1 項に記載される電極材料の製造方法。 30

【請求項 23】

前記電極ベース材料は、シリコングラファイトカーボン化合物ナノワイヤである

請求項 16～20 のいずれか 1 項に記載される電極材料の製造方法。

【請求項 24】

前記シリコングラファイトカーボン化合物ナノワイヤは、前記電極ベース材料と前記高分子合成固体電解質界面材料とのカーボン中間物にコーティングされている

請求項 23 に記載される電極材料の製造方法。

【請求項 25】

前記電極は、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載される電極材料を含む

請求項 16～20 のいずれか 1 項に記載される電極材料の製造方法。 40

【請求項 26】

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載される電極材料と、
電解質と、

前記電極材料と前記電解質との両方をハウジングするコンテナと、
を含むバッテリー。

【請求項 27】

前記電解質は、カーボネート電解質である

請求項 26 に記載されるバッテリー。

【請求項 28】

明細書に記載されるように、実質的に形成された電極材料。

50

【請求項 29】

明細書に記載されるように、実質的に形成されたアノードを含むバッテリー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、材料と、その製造方法に関し、特に、リチウム電池のような電気化学デバイスのための電極部品として用途を有するシリコンベース材料に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池の稼働方法において、充電するとき、アノードは、カソードからリチウムイオンを奪い取る。また、放電するとき、アノードは、それらリチウムイオンをカソードへ戻すように放出する。アノード材料の重要な因子の1つは、リチウムイオンを保持する容量であり、この容量が、供給された電池システムが保持することのできるチャージ量に直接強い影響を与えるからである。別の重要な因子が、可逆性、すなわち、容量の劣化、又は、重大なロスが無く、材料がリチウムイオンを奪取する、及び、放出する回数である。このパラメータは、電池システムの寿命に直接影響する。

【0003】

リチウムイオン電池システムには、非常に高い可逆性と、完全な安全性を有するため、炭素質アノードが一般的に採用される。カーボン材料の問題の1つは、リチウムイオン容量が適度に高いものの、それゆえ、比較的多量のアノード材料が、供給された電池システムにおいて採用されなければならない。シリコン(Si)は、比較的多い量のリチウムと合金化することができ、リチウムイオン電池用のアノード材料として多くの利点を有する。典型的なカーボンベースのアノードは、放電容量約372mAh/gを有するが、シリコンベースのアノードは、理論的には放電容量4200mAh/gを有する。しかしながら、シリコンは、リチウムイオンを取り込んだとき、比較的大きな体積変化が生じる。この体積変化が、多くの電池システムにおいて、容量ロスを引き起こすとともにサイクルライフを短くし、且つ、電池構造に機械的損傷を引き起こすため、とても不利益である。リチウム吸収時におけるシリコンの体積は、リチウム放出時におけるそれと比較して、体積400%まで膨張する。これにより、2つの重大な問題が生じる。1つめは、電極におけるシリコン構造の機械的劣化を最小化することである。2つめは、固体電解質界面(SEI)の安定性を維持することである。シリコンアノードの体積上の大きな変化により誘引される応力は、割れと粉状化とを引き起こす。複数の研究は、急速な容量ロスの主な理由を示した。

【0004】

シリコン粒子のサイズをナノメートルレンジにまで減少させることによって、割れとひび(decrepitation)の傾向を減少させる、又は、回避することができる。実際に、このようなシリコンのナノ構造における応力は、機械的構成が無くとも、容易に開放されているはずである。ナノワイヤ、ナノチューブ、ナノポーラスフィルム、シリコンナノ粒子/カーボン複合材料等を含むシリコン材料のナノ構造のデザインによって、シリコン材料の安定性についての課題を処理することへの成功が有る。これらのようなアプローチは、米国特許出願公開第2007/0077490号明細書、米国特許出願公開第2007/0190413号明細書、米国特許出願公開第2005/0282070号明細書、米国特許第7316792号明細書、国際公開第2007/015910号に開示されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、シリコンと液体電解質との間の界面ではSEIの安定性は、長寿命を達成するための別の重要な因子である。シリコンの機械的な割れの課題とひびは、ナノ構成を用いることによって大きく解決したが、電解質の界面は、それらの体積膨張と収縮との反復のため、静的(static)でない。これは、体積変化の大きい材料について、効果的に取り組まれていない重要なチャレンジであることを示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

電解質分解は、低いポテンシャルのアノードに生じ、バッテリーチャージの間、シリコン表面における不動態化した S E I 層を形成する。S E I 層は、電氣的な絶縁体であるものの、リチウムイオン伝導体である。そのため、S E I 層の成長は、充放電サイクルの間、シリコン体積変化により新しく形成されたシリコン表面において、衰えず継続する。ナノスケールの構成は、機械的なブレイクダウンを誘引する応力を最小化することを示したが、S E I 成長の課題に取り組むことが出来ない。シリコンは、リチウム化において膨張し、それから、脱リチウムの際中において互いに接触する。このプロセスの反復は、シリコン表面において形成される割れを引き起こす。ナノ構造に使用により形成された S E I は、収縮のために脱リチウムの際中において、破壊される。電界質に新しく再露出されたシリコン表面は、充放電サイクルにおいて、S E I の厚くなった部分において、さらに S E I の形成を引き起こす。

10

【 0 0 0 7 】

S E I の厚くなった部分は、以下に (1) ~ (4) によって、電池のパフォーマンスの劣化を結果として生じさせる。

- (1) 連続的な S E I の形成中において、電解質とリチウムイオンとが消費すること、
 - (2) S E I の元々備わる電氣的な絶縁性が、集電体とアノード材料との電氣的接触を弱めること、
 - (3) S E I の厚みによる、長いリチウム拡散距離、
 - (4) S E I の厚み増大による機械的な応力により引き起こされる電極材料の劣化、
- 安定した S E I の形成が、シリコンアノードの長寿命化の実現にとって重要である。また、これは、大きく体積を変化する他の電極材料にも、通常当てはまる。

20

【 0 0 0 8 】

様々な努力にもかかわらず、研究者達は、高サイクル寿命を示すリチウムイオンバッテリー用の高容量アノード構造を準備するシリコンベース材料を、うまく利用することができていない。下記の明細書で説明されるように、本発明は、多量のリチウムイオンを合金化することのできるとともに充放電サイクルを多数回繰り返してもこの能力を維持し、粉状化しにくい電極材料を提供する。本発明の電極材料は、長いサイクル寿命を有する高容量リチウムイオン電池の製造を可能とする。これらと本発明の他の利点は、以下の図面、説明、及び、議論によって、明らかにされるであろう。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

下記の発明の概要は、本発明に固有の革新的な特徴の一部を理解することへの促進を提供するものの、完全な明細書を意図するものではない。本発明の様々な態様の完全な理解が、全体の明細書、クレーム、図面、及び、要約書を総括して読むことによって、得られるだろう。

【 0 0 1 0 】

本発明は、高機能電池システムのサイクルライフと他の因子を著しく改善する、電極に取り込まれる前 (例えば、結合剤、又は、集電体によって組み合わせる前) の、電極材料によって補助 (associated with) される合成 S E I を形成する重合コーティングを有する電極材料を提供する。本発明の一部の実施の形態に係る電極材料は、電極ベース材料と、水溶性有機ポリマーを含有する有機合成固体電解質界面材料と、を含み、前記有機合成固体電解質界面材料 (S E I) は、架橋重合されたコーティングを形成し、前記コーティングは、前記電極ベース材料に重合する。合成 S E I は、ポリマー材料と、前記ポリマー材料と重合する架橋剤とを含んでもよい。前記架橋剤は、金属イオン、又は、ルイス塩基を含んでもよい。架橋剤が金属イオンであるとき、前記金属は、ボロン、クロム、チタン、ジルコニウム、又は、アンチモンであってもよい。一部の実施の形態では、架橋剤は、四ホウ酸リチウムであってもよい。合成 S E I は、電解質溶媒、若しくは、カーボネート電解質溶媒をさらに含んでもよい、又は、吸収することができてもよい。架橋剤、又は、電極ベース材料の種類から独立して、ポリマーは、P A A、P V A、又は、P M M Aであ

40

50

ってもよい。一部の実施の形態では、前記水溶性有機ポリマーと前記架橋剤との比は、それぞれ4:1~1:1の範囲内にあってもよい。前記有機合成固体電解質界面材料は、前記電極材料の総重量の0.05~5%で前記電極ベース材料に存在してもよい。架橋剤、又は、ポリマーの種類から独立して、前記電極ベース材料は、リチウムを挿入可能な材料を含んでもよい。電極ベース材料は、シリコン、グラファイトカーボン、シリコンとグラファイトカーボンとのシリコン化合物、又は、これらの組み合わせを含んでもよく、シリコンとグラファイトカーボンとのシリコン化合物を含んでもよく、シリコングラファイトカーボン化合物ナノワイヤを含んでもよい。電極ベース材料は、シリコングラファイトカーボン化合物ナノワイヤを含むとき、前記シリコングラファイトカーボン化合物ナノワイヤは、前記シリコングラファイトカーボン化合物ナノワイヤと前記有機合成固体電解質界面材料とのカーボン中間物でコーティングされてもよい。結果として、電極材料は、アノードとして使用するのに適していてもよい。

10

【0011】

リチウムイオン二次電池の使用に適した電極材料の製造方法も提供する。一部の実施の形態では、プロセスは、電極ベース材料を供給する工程と、架橋剤に対するポリマーを所定の比で有する水溶液において、架橋剤とポリマーとを前記電極ベース材料に結合させる工程と、前記電極ベース材料上に高分子合成固体電解質界面材料を形成するために、前記ポリマーと前記架橋剤とを重合する重合工程と、を含む。前記重合工程では、温度は30~70の範囲内にあってもよく、温度は50であってもよい。前記重合工程では、重合時間は、5~30分間の範囲内であってもよく、15分間であってもよい。合成SEIは、ポリマー材料と、前記ポリマー材料と重合する架橋剤とを含んでもよい。前記架橋剤は、金属イオン、又は、ルイス塩基を含んでもよい。架橋剤が金属イオンであるとき、前記金属は、ボロン、クロム、チタン、ジルコニウム、又は、アンチモンであってもよい。一部の実施の形態では、架橋剤は、四ホウ酸リチウムであってもよい。合成SEIは、電解質溶媒、若しくは、カーボネート電解質溶媒をさらに含んでもよい、又は、吸収することができてもよい。架橋剤、又は、電極ベース材料の種類から独立して、ポリマーは、PAA、PVA、又は、PMAAであってもよい。一部の実施の形態では、前記水溶性有機ポリマーと前記架橋剤との比は、それぞれ4:1~1:1の範囲内にあってもよい。前記有機合成固体電解質界面材料は、前記電極材料の総重量の0.05~5%で前記電極ベース材料に存在してもよい。架橋剤、又は、ポリマーの種類から独立して、前記電極ベース材料は、リチウムを挿入可能な材料を含んでもよい。電極ベース材料は、シリコン、グラファイトカーボン、シリコンとグラファイトカーボンとのシリコン化合物、又は、これらの組み合わせを含んでもよく、シリコンとグラファイトカーボンとのシリコン化合物を含んでもよく、シリコングラファイトカーボン化合物ナノワイヤを含んでもよい。電極ベース材料は、シリコングラファイトカーボン化合物ナノワイヤを含むとき、前記シリコングラファイトカーボン化合物ナノワイヤは、前記シリコングラファイトカーボン化合物ナノワイヤと前記有機合成固体電解質界面材料とのカーボン中間物でコーティングされてもよい。結果として、電極材料は、アノードとして使用するのに適していてもよい。

20

30

【0012】

上記した電極材料を含む電池を提供する。また、上記した製造方法を用いることによって形成された、上記した電極材料を含む電池を提供する。

40

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1A】図1Aは、実施の形態の1つに係る、合成SEIをコーティングされた電極材料、又は、コントロール(control)を採用したコイン型セルのサイクル寿命を示す図である。

【図1B】図1Bは、実施の形態の1つに係る合成SEIを被膜された電極材料を示し、この電極材料は、サイクル寿命の少なくとも25%の改善(26~42%の改善)を示す。

【図2A】図2Aは、コントロールを採用し、又はPVAをコーティングされた、8% S

50

i N Wを含む複合電極材料を採用したポーチセルにおける比容量の維持を模試的に示す図である。

【図2B】図2Bは、コントロールを採用し、又はPVAをコーティングされた、8%SiNWを含む複合電極材料を採用したポーチセルにおける比容量の維持を模試的に示す図である。

【図3】図3は、実施の形態の1つに係る、コーティングされた電極ベース材料を含むポーチセルのサイクル寿命の改善を示す。

【図4】図4は、アノードにおいて、実施の形態の1つに係る、合成SEIをコーティングされた電極ベース材料を用いるセルの、改善した容量維持率を示す。

【発明を実施するための形態】

【0014】

1つ又は複数の特定の実施の形態についての下記の説明は、本質的には代表的なものに過ぎないし、また、本発明のスコップ、本出願、本発明の利用、当然ながら、これらの変更を限定することを決して意図していない。本発明は、ここに含まれる、限定しない定義と専門用語とに関して、記述されている。これらの定義と専門用語は、本発明のスコップ、又は、プラクティスの限定として機能するように設けられていないが、具体化と説明とだけを目的として存在する。個々のステップのオーダー、又は、複数の材料の使用として製造方法又は化合物を記述する。しかし、複数の工程、又は、複数の材料は、発明の記述が多くの方法でアレンジされた複数の部分又は工程を含み得るように、取り替えできであろう。

【0015】

要素が、異なる要素に「on」していると記載されているとき、その要素がその異なる要素に直接的に「on」していること、又は、介在要素がその間に存在し得ることが理解されるであろう。対照的に、要素が、異なる要素に「直接的にon」していると記載されているとき、介在要素は存在しない。

【0016】

「第1」、「第2」、「第3」等の単語が、様々な要素、コンポーネント、領域、及び、層、部分の少なくとも1つを説明するために、使用され得るものの、様々な要素、コンポーネント、領域、及び、層、部分の少なくとも1つは、これらの単語によって限定されるべきでないことが理解されるべきである。これらの単語は、異なる要素、コンポーネント、領域、又は、層、部分から、1つの要素、コンポーネント、領域、又は、層、部分を区別するためだけに使用される。したがって、以下に説明される「第1のエレメント」、「コンポーネント」、「領域」、「層」、又は、「部分」は、ここでの教示から外れることなく、第2のエレメント（又は、他のエレメント）、コンポーネント、領域、層、又は、部分と名付けてもよい。

【0017】

ここで使用される専門用語は、限定されることを意図しない、特定の実施の形態のみを説明する目的のためである。ここで使用されるように、単数形は、内容が異なることを、はっきりと示さない限り、「少なくとも1つの(at least one)」を含む複数形を含むことを意図する「a」、「an」、及び、「the」を形成する。「又は(Or)」は「及び/又は(and/or)」を意味する。ここで使用されるように、「及び/又は(and/or)」は、リストに挙げた関連する事項を1つ又は1つ以上の全ての組み合わせを含む。単語「comprises」、若しくは、「comprising」、又は「includes」、若しくは、「including」は、この明細書で使用されるとき、説明される特徴、領域、完全体、ステップ、オペレーション、要素、及び、コンポーネントの少なくとも1つの存在を明示する一方で、1つ又は1以上の他の特徴、領域、完全体、ステップ、オペレーション、要素、コンポーネント、及び、グループの少なくとも1つの存在、又は、追加を不可能とするものではないことを、さらに理解されるべきであろう。単語「これらの組み合わせ(or a combination thereof)」は、前述の少なくとも1つの要素を含む組み合わせを意味する。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

他で定義されない限り、ここで使用される全ての単語（科学技術的な単語を含む）は、この開示が属する技術分野の通常の知識の1つによる一般的な理解として、同じ意味を有する。一般的に用いられる辞書における定義されるような単語は、ここで明確に定義されない限り、理想的な、又は、過度に形式的な感覚で翻訳されるべきでなく、先行技術と本開示の文脈における意味と調和する意味を持つように翻訳されるべきであることをさらに理解されるべきであろう。

【 0 0 1 9 】

電気化学セルにおいて電極又は構成要素として有用な電極材料を提供する。電極材料は、有機合成固体電解質界面（SEI）を有する電極ベース材料を含む。本発明の結果として生じる電極材料は、架橋剤を有する有機ポリマーの柔軟性（弾力性）のあるコーティングを含む。この架橋剤を組み合わせた時に、合成SEIを提供する。この合成SEIは、電池システムの動作の際中において、イオンが奪取される、及び、放出されるとき、基礎となる電極ベース材料に、機械的且つ空間的な高い安定性を加える。

10

【 0 0 2 0 】

発明者等は、驚いたことに、有機合成SEIコーティングの存在が、第1のチャージの間における電解質に関する不可逆容量ロス（ICL）を、コーティングなしの電極材料、又は、従来の電極材料との20%も減らすことを、気付いた。また、発明者等は、サイクル中での、SEIを形成する新電解質の形成は、物理的なバリヤとして動作することによって、横たわる電極ベース材料の構成を保持すると同時に、電解質との直接的な接触から隔離させる。

20

本発明の有機合成SEIの追加的な第2の利点は、従来の電極材料において典型的に生じる、好ましくない気体状の副産物の量を大きく減少させることである。

【 0 0 2 1 】

電極材料は、電気化学セルにおいてカソード、又は、アノードとして、選択して使用することができる。電極は、電極ベース材料を含む。電極ベース材料は、任意に、アノード、又は、カソードの形成において利用するのに適している。一部の実施の形態では、電極ベース材料は、シリコン、グラファイトカーボン、シリコンカーボン化合物、錫、Ge、Sb、Al、Bi、As、Li金属、リチウム合金、合金、遷移金属酸化物、窒化物材料、硫化物材料、又は、これらの組み合わせを含む。合金は、Mg、Pb、Co、Ni、Ti、Mo、Wから1つ又はそれ以上を含む。

30

【 0 0 2 2 】

電極材料として使用される合金の実例は、シリコン合金を含む。シリコン合金は、シリコンと、Ge、Be、Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn、又は、これらの組み合わせのうち任意に選択したものを含む合金である。シリコンに対する合金の比は、重量比で、シリコンに対して5%～2000%であればよく、さらに、5%～500%であればよく、さらに、20%～60%であればよい。

【 0 0 2 3 】

一部の実施の形態では、電極ベース材料は、リチウム合金を含む。リチウム合金は、リチウムと合金化される金属、又は、合金、を含み、具体的には、Al、Si、Sn、Ag、Bi、Mg、Zn、In、Ge、Pb、Pd、Pt、Sb、Ti、錫合金、シリコン合金を含む。

40

【 0 0 2 4 】

米国特許第6,235,427号明細書において、さらなる合金の実施例と、その合金の製造方法とを、理解することができる。

【 0 0 2 5 】

一部の実施の形態では、電極ベース材料は、シリコン、カーボン、黒鉛状炭素材料、複合材料、窒化物を含むリチウムのいずれかである、又は、これらの材料を含む。この黒鉛状炭素材料は、例えば、天然黒鉛、グラフェン、合成グラファイト、膨張黒鉛、炭素繊維、硬質炭素、カーボンナノチューブ、フラーレン、活性炭などである。この複合材料は、

50

金属がリチウムとシリコンとを選択的に含むことによって、金属又は金属化合物と、カーボン又は黒鉛材料との複合材料である。電極ベース材料は、シリコン、リチウム、又は金属が無い状態であっても、グラファイトだけで形成されるものではない。所定の実施の形態では、電極ベース材料は、シリコンと炭素状黒鉛との複合材料であり、この複合材料は、カーボンコーティング、及び、コーティングの表面への粘着力を安定させる熱処理の少なくとも一方を含んでもよいし、若しくは、含まなくてもよい。一部の実施の形態では、電極ベース材料は、コーティング、具体的には、カーボンコーティングを含む。このとき、カーボンコーティングは、電極ベース材料と、この電極ベース材料を上塗りするコンポーネントとしての合成SEIとの間に配置される。カーボンコーティングの配置前は、高い電気伝導性を提供し、後に配置されるイオンポリマーコーティングの接着性を提供する。カーボンコーティングの従来の方法は、電極材料にカーボンをコーティングさせるために、具体的なN-メチル-2-ピロリドン(NMP)にPVDPを重量%で2%溶解させるよう混合するPVDPスラリーキャストリングのように、本発明に応用することができる。スラリーキャストリングの似たようなプロセスは、コーティングされた、又は、コーティングを未だ施されていないアノード材料を合成SEIが補助(association)させる効果を成し得るために、利用することができる。

10

20

30

40

50

【0026】

先に記載した電極ベース材料では、合成SEIの形状は、微粒子(例えば、粉)、ナノワイヤ、シート、ナノチューブ、ナノファイバ、ポーラス構造、ウスカ、ナノプレート、又は、技術の分野ですでに知られた他の構成のような物理的な形状のいずれかである。

【0027】

電極ベース材料は、導電基板に補助されてもよいし、補助されなくともよい。基板に補助されると、その基板は、好適な電気伝導性と、不浸透性、又は、実質的に不浸透性を有する材料のいずれかから形成される。このような材料は、特に限定されないが、銅、ステンレス鋼、チタン、又は、カーボンペーパー、貫通孔の無い金属ホイル、アルミニウムホイル、ニッケルとアルミニウムを張り合わせた材料(cladding material)、銅とアルミニウム、鉄鋼にメッキされたニッケル、銅にメッキされたニッケル、アルミニウムにメッキされたニッケル、金、銀、他の好適な電気伝導性と、不浸透性、又は、実質的に不浸透性を有する材料、又は、好適なこれらの材料の組み合わせを含む。一部の実施の形態では、基板は、1つ又は複数の好適な金属又は、これらの金属の組み合わせたもの(例えば、合金、固溶体、メッキされた金属)によって形成してもよい。電極ベース材料は、基板に補助されなくともよい。

【0028】

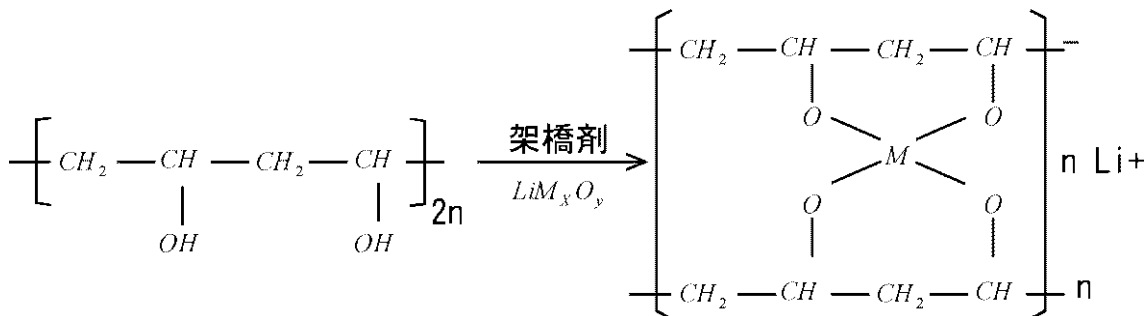
電極材料は、電極ベース材料の上に層として重ねられる、又は、電極ベース材料をコートするイオン電導有機合成SEIを含む。単語「コート」は、特定の方法、又は、電極ベース材料を囲む結合剤であることが理解される。今回のコーティングは、結合剤を電極ベース材料に化合させる方法と大きく異なるプロセスである。さらに、コーティングされた電極材料は、その技術において容易に理解されたプロセスによって電極を形成するとき、結合材料を伴うことを採用することが好ましい。有機合成SEIは、電極材料を完全にコーティングする。合成SEIは、有機ポリマー又は共重合体(ここで記載された、一体化した(collectively)ポリマー)と、イオン伝導合成SEIを形成するために化合させられる架橋剤とから形成される。合成SEIは、ポリマーネットワークを通して、リチウムイオンを伝導させることが可能であってもよい。ある1つの特定の理論に捕らわれることなく、イオン伝導は、トンネルメカニズムによって生じると信じられている。このトンネルメカニズムは、ポリマー鎖のセグメントの局所的な動きによって反復的に形成される配位サイトの間の移動によって、もたらされる。一部の実施の形態では、有機ポリマーは、50 °C 以上の温度では、水溶性である。一部の実施の形態における合成SEIは、炭酸塩ベースの電解質を含む、ありふれた電解質を吸着することができる。合成SEIにおけるポリマー材料の具体例は、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリアクリル酸(PAA)、ポリメチルメタアクリライト(PMMA)、又は、それらの組み合わせを含む。合

成 S E I の構成要素を形成する具体的なポリマー又は共重合体は、10000 ダルトンと同じ分子量、又は、これよりも高い分子量を有する。PVA、PAA、又は、PMMA のようなポリマーと、共重合体（一体化した「ポリマー」）を商業的に得ることができる。商業的に得ることのできる PVA ポリマーと共重合体とは、酢酸ビニルの加水分解の度合いを変化し得る。ポリマー又は共重合体は、3000 よりも大きな高い重合度を有してもよい。電極材料は、電極ベース材料、ポリマー、及び、架橋剤以外の材料を除いてもよい。

【0029】

ポリマーは、電極ベース材料を結合する、コーティングする、又は、全体的にコーティングするのに適する合成 S E I を形成する架橋剤を補助すると認識されている。架橋剤は、材料をコーティングする有機高分子合成 S E I を形成するために、ポリマーを架橋するのに用いられる。この材料は、電極ベース材料を直接的にコーティングする、電極ベース材料の外側コーティングを形成する。合成 S E I の重要なイノベティブな態様は、混合物を含む有機ポリマーを用いることであり、それは、高イオン移動度を持続する液体電解質の除外ではなく、PEO への類維したメカニズムにおいてリチウムイオンの移動をサポートする構造である。以下に記載されるように、典型的な系では、有機ポリマーは、合成 S E I を形成するために用いられる。

【化 1】



【0030】

架橋剤は、金属、又は、ルイス塩基を含む。一部の実施の形態では、架橋剤は、ボロン、クロム、チタン、ジルコニウム、アンチモン、又は、これらの組み合わせである。一部の実施の形態では、架橋剤は、四ホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) (LTB) である。

【0031】

電極ベース材料における合成 S E I は、コーティングされていない電極ベース材料や他の種類の合成 S E I と比較して、サイクル寿命の増加と、容量の劣化速度の低減とをもたらすと理解されている。また、この合成 S E I は有機ポリマーと架橋剤とを含む、とも理解されている。合成 S E I のコーティングは、1 つ又は 1 つ以上の電解質材料を吸着することができる。この合成 S E I は、1.2 ~ 1.6 g/cc の密度を有してもよく、合成 S E I の一特性として、リチウムイオンの移動を促進する。

【0032】

ポリマーと架橋剤とは、4 : 1 ~ 1 : 1 の範囲内の比で存在してもよいし、4 : 1、3 : 1、2 : 1、1 : 1 のいずれかの比で存在してもよい。一部の実施の形態では、架橋剤に対するポリマーの比が、4 : 1 ~ 1 : 1 の範囲内、又は、値である。ポリマーと架橋剤との比は、5 : 1 を超えないし、1 : 1 よりも低いことは無い。

【0033】

合成 S E I 材料の量は、電極ベース材料の総重量の 0.05 % ~ 5 % の範囲内であってもよく、この範囲内のある値であればよい。合成 S E I 材料コーティングの量は、重量の 5 % を超えない。合成 S E I は、1 μm よりも薄く、100 nm よりも薄くてもよいし、10 nm よりも薄くてもよいし、5 nm よりも薄くてもよいし、0.01 ~ 3 nm の範囲内の厚みであってもよい。一部の実施の形態では、合成 S E I は、2 nm 以下の厚みを有し、5 nm 以下の厚みを有してもよい。合成 S E I の厚み又は重量%比は、結合剤の使用に不適なものであってもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

具体的に、電極材料は、二次電池の電極において使用してもよい。電極は、スラリーを準備するため、コーティングされた電極材料と結合剤（溶媒の重量の 1 ~ 10 % であってもよい）とを溶媒に懸濁させ、続いて、得られたスラリーを集電装置にかけて、さらに、乾燥させてもよく、適宜プレスしてもよい。典型的な結合剤は、NMP における PVdF バインダ、又は、水溶性ポリオレフィンラテックス懸濁液である。電極の準備で使用される溶媒の例は、炭酸塩ベースの溶媒、エステルベースの溶媒、エーテルベースの溶媒、ケトンベースの溶媒、アルコールベースの溶媒、又は、非プロトン溶媒を含んでもよいが、これらに限定されることはない。ジメチルスルホキシド（DMSO）、N - メチルピロリドン（NMP）、エチレングリコールのような具体的な有機溶媒と、蒸留水とを用いてもよい。そのような溶媒が、従来から知られている。

10

【 0 0 3 5 】

有機合成 SEI は、溶解する、又は、分解することなく、電解質において構造的な安定性を保持する。例えば、低い重合度（DP）を有する非架橋 PVA は、長期間のサイクルの間、電解質に溶解してもよい（日本国特許公報：特開平 11 - 67215）。高い重合度（DP）を有する非架橋 PVA は、電解質において安定しており、水中におけるとても低い溶解性を有する。この低い溶解性は、水のような（aqueous）結合剤としての使用をとて困難にさせる。これら従来の系とは対照的に、進歩的な合成 SEI は、水溶液として加工中において、高い DP を有する PVA として、同じ耐溶解性を有する。進歩的な合成 SEI の試験は、60 でのリチウムイオン電解液に浸して 7 日後に、架橋 PVA が溶解しないことを示す。

20

【 0 0 3 6 】

特に、熱的な安定性、及び、機械的な安定性が、以下の 2 つの理由によって、合成 SEI コーティングにとって重要である。

（1）電極をコーティングすることと、セルを組み立てることにおけるオペレーションの際中において要求される、典型的には 60 ~ 150 の範囲のいくつかの熱処理ステップがある。

（2）Li イオンバッテリーが、ハイパワー且つ悪い使用条件下で、高い温度に到達する。進歩的な合成 SEI は、そのような条件で、化学的且つ物理的に安定している。完全に加水分解した PVA は、PVdF と SBR のような結合剤として用いられる同じような材料よりも高いガラス転移温度（ $T_g = 80$ ）と、融点（ $T_m = 230$ ）とを有する。

30

【 0 0 3 7 】

電極材料、アノード、電極ベース材料を形成するプロセスを提供する。この電極ベース材料は、ここで記載されるように有機合成 SEI にコーティングされている。合成 SEI 材料は、水溶媒中に好ましいポリマーを置くことによって、形成される。この水溶媒は、水溶液の架橋剤を好ましい比で、結び付けられている。この比は、ここで記載されるように、どのような比でもよい。電極ベース材料は、ポリマーと架橋剤との溶液に浸してもよい。これにより、電極ベース材料をコーティングする合成 SEI を形成するための重合中において、ポリマーと架橋剤とが、電極ベース材料をコーティングする。コーティングは、材料をコーティングする予定の表面へのポリマーのアクセスのし易さと移動性を向上させるために、30 ~ 70 の高温で行ってもよく、この範囲の温度であればどのような温度であってもよい。コーティングは、50で行ってもよい。コーティング時間は、5 ~ 90 分であってもよく、この範囲の時間であればどのような時間であってもよく、15 分であってもよい。コーティング時間は、合成 SEI の最終的な厚みを制御するために変更してもよい。

40

【 0 0 3 8 】

後続く、コーティングされた電極ベース材料のプロセスステップは、付着していない材料を取り除くために、濾過と、すすぎと、を含んでもよい。コーティングされた電極ベース材料は、具体的には、後に、電気化学セル内における使用のため、乾燥してもよい。

【 0 0 3 9 】

50

電極ベース材料から形成される電極を用いた電気化学セルを提供する。この電極ベース材料は、ここで記載される実施の形態にかかる発明によって提供される合成SEIによって、しっかりとコーティングされる。電極ベース材料は、単独で使用されてもよく、基板材料によって支持 (associated with) されてもよい。

【0040】

電気化学セルは、反対の電極をさらに含んでもよいし、カソードを含んでもよい。カソードは、既知の好適な材料から形成されてもよい。カソードが合成SEIも含んでもよいことが分かる。カソードにおいて使用するための活物質の例は、二酸化コバルトリチウム (LiCoO_2) と、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) とのような積層した化合物、又は、1つ又は複数の金属を置換した遷移化合物、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.33$) との式で表現される化合物、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、 LiMnO_2 のようなマンガン酸リチウム、銅酸リチウム (Li_2CuO_2)、 LiV_3O_8 、 V_2O_5 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ のような酸化バナジウム、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($m = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 、又は、 Ga 、 $0 < x < 0.3$) との式で表現されるニッケルサイトタイプリチウム化ニッケル酸化物 (Ni-site type lithiated nickel oxides)、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 、又は、 Ta 、 $0 < x < 0.1$) や、 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 、又は、 Zn) との式で表現されるリチウムマンガン複合酸化物、Liの一部がアルカリ土類金属イオンに置換されている LiMn_2O_4 、二硫化物、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 LiFe_3O_4 などである。

【0041】

電気化学セルは、電解質を含む。電解質は、固体電解質でもよいし、液体電解質でもよい。電解質は、具体的には、リチウム塩と、非水有機溶媒とを含む。リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (リチウムビス(オキサレート)ボレート、 LiBOB) であってもよい。リチウム塩が、約0.1 M ~ 約2.0 Mの範囲の濃度で存在する。リチウム塩が、上記濃度範囲で含有されるとき、電解質は、電解質の導電性と粘性が最適であるため、優れたパフォーマンスとリチウムイオン移動度とを有し得る。

【0042】

結果として、電極ベース材料を補助 (associated) する合成SEIは、電気化学セルにおける含有物のため、アノード又はカソード材料として好適である。電極ベース材料をコーティングする合成SEIのたくさんの利点の中でも、結果として電極材料は、サイクル寿命を増加させ、容量劣化速度を減らすため、充放電サイクルを行うときにシリコンベース材料で良くある物理的な劣化がし難い。

【0043】

本発明の様々な態様は、以下の限定しない実施例によって、具体的に示された。実施例は、具体的に目的のためであり、本発明のブラクティスを限定するものではない。発明のスプリッツやスコープから離れることなく、変更と改善がなされることが理解されるであろう。実施例は一般的に、電極ベース材料としてシリコン微粒子を示すが、他の電極ベース材料も同様に使用されることが理解されるであろう。ここで具体的に試薬は、商業的に入手可能であり、当業者は、そのような試薬が入手されることを容易に理解する。

【実施例】

【0044】

グラファイト/Siナノワイヤ複合電極材料 (Si含有量8~16%) は、以下のように、架橋されたPVA/四ホウ酸リチウム (LTB) に被膜される。

1. PVA粉末をお湯に溶解させて、表1に定義された所定のPVA濃度のPVA溶液を準備する。

2. PVA/四ホウ酸リチウム (LTB) ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) をお湯に溶解させて、表

1 に定義された所定のホウ酸濃度のホウ酸塩溶液を準備する。

3 . P V A 溶液とホウ酸塩溶液とを所定の重量比（例えば、4 : 1 ~ 1 : 1）で混合する。

4 . アノード粉末（Nanosysからのグラファイト / S i ナノワイヤ複合）を P V A とホウ酸との混合物に添加し、その後、5 0 で 1 5 分間力強く攪拌する。

5 . アノード / P V A / ホウ酸塩の懸濁液を真空濾過し、イオン交換水で 3 回すすぐ。

6 . 濾過した粉末を、約 1 0 0 で真空乾燥する。

7 . 粉をふるいにかける。

【 0 0 4 5 】

真空乾燥は、電極ベース材料粉末に保護層を形成する 1 つの方法である。しかし、スプレー乾燥やフリーズドライのような他の一般的な粉の乾燥方法も、この目的のために用いてもよい。反応するものの濃度と重量との、異なる組み合わせが、好適な乾燥方法とともに、保護層の最終的な積み重ね (loading) を決定する。開始する基準の条件は、それぞれ、P V A 2 % 水溶液 1 0 0 m l に置かれた電極材料 5 0 グラム（最終的な一定の量 / P V A ~ 2 0 : 1）、固形分が 3 5 % を占める懸濁液、4 % 架橋剤溶液、架橋剤に対する P V A の比 4 : 1、2 5 である。保護層の理想的なローディングレベルは、N a n o s y s からのグラファイト / S i ナノワイヤ複合を用いたときの総合的な粉末重量の 0 . 0 5 ~ 5 % である。

【 0 0 4 6 】

以下の電極材料は、表 1 のような追加的な詳細又は代替で上記したプロセスにおいて実質的に形成される。

【表 1】

サンプル #	PVA濃度	ホウ酸塩濃度	ホウ酸塩に対する PVAの体積比	ホウ酸塩に対する PVAの重量比	備考
1	1.3%	4%			
2	4%	4%			
3	2%	2%	4 : 1	4 : 1	最初にPVAとホウ酸塩とを混合し、その後、Nanosysを添加する、室温
4	2%	2%	4 : 1	4 : 1	最初にPVAとNanosysとを混合し、その後、ホウ酸塩を添加する、室温
5	1%	1%	1 : 1	1 : 1	50℃で15分間混合
6	2%	2%	1 : 1	1 : 1	50℃で15分間混合
7	2%	4%	1 : 1	1 : 2	50℃で15分間混合
8	1%	1%	1 : 1	1 : 1	5と同じだが、コーティングプロセスを3回繰り返す
9	2%	2%	3 : 1	3 : 1	50℃で反応
10	2%	2%	2 : 1	2 : 1	50℃で反応

【 0 0 4 7 】

コーティングされたアノード粉末は、N M P / P V D F を有する非水溶性スラリーと、C M C / S B R を有する水溶性スラリーとにおける、結合剤 (binders) との組み合わせに好適である。

【 0 0 4 8 】

コーティングされたアノード粉末は、試験用セルのアノードの形成において用いられる。アノードを形成するための活物質を準備するために、用いられる。フラックテックスピードミキサーは、活性スラリーを混合するために用いられ、ドクターブレードは、電極を手で鑄込むために用いられる。一旦、活物質が導電基板にコーティングされてから、それ

は、希望する多孔性、一般的にローディング時の厚みの35 - 40%となるように圧縮される。スラリーの粘度と安定性は、レオメータによってチェックされる。電極の接着は、乾燥状態と湿度状態との両方によって、試験される。電極表面と断面は、それらの均一性のため、SEMと光学顕微鏡によって、観察される。均一性は、電極の構成要素（すなわち、活物質、導電カーボン、結合剤）の分散の均一さと、厚み/多孔性の均一さとである。スラリーは、高せん断ダブルプラネタリーミキサーで、温度と圧力を制御された状態で、約2 ~ 5 kgのスケールで混合される。電極は、東洋システム150 W I スロットダイコーターを用いてコーティングされる。このスロットダイコーターは、150 mm幅のコーティングをすることができ、2つの面、連続的、又は、間欠的に電極沈殿物をサポートする。IRMモデル200 加熱ロールカレンダーリングプレス (heated-roll calendaring presses are) は、多孔性を設計するために、電極をカレンダーリングするために、用いられる。

10

【0049】

電極は、製造における基本的な方法を用いて、接着性とフレキシビリティとを評価される。

【0050】

マンドレルテスト：テストユニットは、2つのローラの間にマンドレルバー（1.0 mm ~ 4.0 mmのサイズ）を置くことによって準備される。電極サンプルは、長さ4インチのスリットである。各エンドで2つの手で支持される。サンプルは、マンドレルバーの前後に、5又は6回、曲げられる。コーティング表面と乾燥接着とは、基本的な使用方法による1 ~ 4のスケールにおいて、グレードを決定される。

20

【0051】

熱電解質テスト：1インチ×1インチ電極の3ピースを、2時間、85 の電解液に浸す。それが冷却したとき、電極をペーパータオルで吸い取って乾かす。電極を撫でて乾かし、試験者は、かみそりの刃の端を用いて、電極をそっと擦る。湿った接着性は、基本的な使用方法による1 ~ 4のスケールにおいて、グレードを決定される。

【0052】

アノードを含み、コーティングされた材料をそれぞれ、ハーフとフルとの両方のセルフフォーマットで試験する。電極の状態と構成とは、コインハーフセルとリチウムイオン電池セルとの両方において検証される（250 mAh）。具体的には、上記コーティングされた電極材料は、リチウムイオンセルにおいて、コーティングされたシリコンアノードと組み合わせるために、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物（LNCM）カソードを用いるAr注入ボックスで組み立てられるコインセルにおける電極として用いられる。最初の一連のテストでは、EC : DMC : DECとの比が1 : 1 : 1である混合物におけるLiPF6を1 mol含む電解質を用いたコインセルを準備する。

30

【0053】

低いCレート（C/10）でのセル容量とエネルギーを、MacCorにより、計測する。3セルの再現性を試験する。比エネルギー（Wh/kg）は、電圧電流、充放電曲線、及び、Liイオンセルの重量に基づいて計算される。その結果は、計算値と比較される。C/10容量とエネルギーは、レート容量とサイクル寿命試験のために、基準点として用いられる。

40

【0054】

充電容量と放電容量との両方は、容量速度を評価するために、いくつかの異なるCレート（C/10、C/5、C/2、1C、2C、5C、10C、30C）で測定される。異なるCレートでの放電での維持容量は、C/10でのCレートに対するCレートの比でのセル容量から計算される。

【0055】

表2に示されるように、コーティングされた電極材料は、第一のサイクルのクーロン効率の増加と、サイクル形成を示す、不可逆性容量ロス（ICL）の低下と、を示す。結合剤としてCMC又はPVDFを用いて両方の電極のために、クーロン効率は増加する。

50

【表 2】

							サンプル8		サンプル9	
	基準点	サンプル3	サンプル4	サンプル5	サンプル6	サンプル7	CMC	PVDF	CMC	PVDF
ICL平均値(%)	9.12	8.06	7.94	7.64	7.72	7.92	8.55	8.55	7.97	8.28

【0056】

これらのデータは、ICLの劇的、かつ、前回成し得ていない、ほとんど20%の減少を具体的に示す。

【0057】

コインセルは、電圧0.01～0.7Vでのサイクルを回し(cycled over)、Liイオンセル電圧は、3.0～4.3Vであり、単位Ahでの可逆記憶容量は、サイクル数に対してプロットされる。セルのサイクル寿命は、+0.5C/-0.5C、且つ、室温で、評価される。200mAhよりも大きい容量のLiイオンセルでは、サイクル寿命が、放電深度(DOD)100%での300サイクルよりも多いことが実証された。この一連の実験からのデータは、図1Aにおいて要約される。図1Aは、250サイクルを超える良好なサイクル安定性を表わすこの材料を含むセルを模試的に示す。

【0058】

深い放電サイクルのセル試験(0.5C/-0.5C)も行う。セルを包む電極材料をコーティングする合成SEIは、サイクル寿命を少なくとも約25%改善させること(26%改善と42%改善との間である)を示す。このサイクル寿命の約25%の改善は、同じ維持容量におけるサイクル寿命の比であり、維持容量が低いほど、観察された改善の度合いも大きい(図1B)。

【0059】

表1の電極材料をコーティングする合成SEIは、アノードに取り込まれ、ポーチセルにおいて試験される。これらのセルは、異なるシリコン比を有する電極のため、4.3V～3Vの間と、4.2V～3Vの間とを充放電サイクルする。図2及び図3は、サイクル数に対して単位mAh/gにプロットし、従来のグラファイトアノードと、コーティングされていないシリコン化合物との可逆アノードストレージ容量を示す。8%Siアノードを使用することによって、比容量は、劇的に改善する(図2A)。この比容量は、コーティングされていないアノード材料(制御)の容量との比であり、コーティングされていないアノード材料(制御)の容量は、少なくとも150サイクルまで維持される。同様に、電極材料をコーティングした16%Siアノード合成SEIの使用は、良好な改善を示す(図2B)。

【0060】

これらのポーチセルも良好なサイクル寿命を示す。図3に示すように、コーティングされていないアノード活物質を含むセルは、197サイクルで容量70%に減少する。アノードにおける、コーティングしたシリコン活物質を含む試験セルは、243サイクルであっても70%よりも大きな容量を維持する。

【0061】

放電レート容量も、上記したポーチセルを使うことにより、決定される。放電レート容量は、図4に具体的に示されるように、アノードベース材料をコーティングするPVA/LTBによって、大きく改善する。

【0062】

シリコン/グラファイトの複合材料、シリコンをコーティングするカーボン、又は、シリコン/グラファイトをコーティングするカーボンを用いたとき、炭素状カーボンベースアノード材料と同様に、共通する結果が引き起こされる。

(構成要素のリスト)

【0063】

要素1：電極ベース材料と、

水溶性有機ポリマーを含有する有機合成固体電解質界面材料と、を含み、

10

20

30

40

50

前記有機合成固体電解質界面材料は、架橋重合されたコーティングを形成し、
前記コーティングは、前記電極ベース材料に重合する電極材料。

【0064】

要素2：前記有機合成固体電解質界面材料は、架橋剤をさらに含む要素1の電極材料。

【0065】

要素3：前記架橋剤は、金属イオン、又は、ルイス塩基を含む要素2の電極材料。

【0066】

要素4：前記金属イオンは、ボロン、クロム、チタン、ジルコニウム、又は、アンチモンである要素3の電極材料。

【0067】

要素5：前記架橋剤は、四ホウ酸リチウムである要素2の電極材料。

【0068】

要素6：前記有機合成固体電解質界面材料は、電解質溶媒、若しくは、カーボネート電解質溶媒をさらに含む、又は、吸収することができる要素1～5のいずれか1つの電極材料。

【0069】

要素7：前記水溶性有機ポリマーは、PAA、PVA、又は、PMMAである要素1～5のいずれか1つの電極材料。

【0070】

要素8：前記水溶性有機ポリマーと前記架橋剤との比は、それぞれ4：1～1：1の範囲内にある要素2～5のいずれか1つの電極材料。

【0071】

要素9：前記有機合成固体電解質界面材料は、前記電極材料の総重量の0.05～5%で前記電極ベース材料に存在する要素1～5のいずれか1つの電極材料。

【0072】

要素10：前記電極ベース材料は、リチウムを挿入可能な材料を含む要素1～5のいずれか1つの電極材料。

【0073】

要素11：前記電極材料は、シリコン、グラファイトカーボン、シリコンとグラファイトカーボンとのシリコン化合物、又は、これらの組み合わせである要素1～5のいずれか1つの電極材料。

【0074】

要素12：前記電極ベース材料は、シリコンとグラファイトカーボンとのシリコン化合物である要素11の電極材料。

【0075】

要素13：前記電極ベース材料は、シリコングラファイトカーボン化合物ナノワイヤである要素1～5のいずれか1つの電極材料。

【0076】

要素14：前記シリコングラファイトカーボン化合物ナノワイヤは、前記シリコングラファイトカーボン化合物ナノワイヤと前記有機合成固体電解質界面材料とのカーボン中間物でコーティングされている要素13の電極材料。

【0077】

要素15：前記電極ベース材料は、電気化学電池セルのアノードとして使用するのに適している要素1～5のいずれか1つに電極材料。

【0078】

要素16：電極ベース材料を供給する工程と、架橋剤に対するポリマーを所定の比で有する水溶液において、架橋剤とポリマーとを前記電極ベース材料に結合させる工程と、前記電極ベース材料上に高分子合成固体電解質界面材料を形成するために、前記ポリマーと前記架橋剤とを重合する重合工程と、を含む、電気化学デバイスのための電極の製造方法。

。

10

20

30

40

50

- 【 0 0 7 9 】
要素 1 7 : 前記重合工程では、温度は 3 0 ~ 7 0 の範囲内にある要素 1 6 の電極材料の製造方法。
- 【 0 0 8 0 】
要素 1 8 : 前記重合工程では、温度は 5 0 である要素 1 6 の電極材料の製造方法。
- 【 0 0 8 1 】
要素 1 9 : 前記重合工程では、重合時間は、5 ~ 3 0 分間の範囲内である要素 1 6 の電極材料の製造方法。
- 【 0 0 8 2 】
要素 2 0 : 前記重合時間は、1 5 分間である要素 1 9 の電極材料の製造方法。 10
- 【 0 0 8 3 】
要素 2 1 : 前記水溶性有機ポリマーと前記架橋剤との比は、それぞれ 4 : 1 ~ 1 : 1 の範囲内にある要素 1 6 ~ 2 0 のいずれか 1 つの電極材料の製造方法。
- 【 0 0 8 4 】
要素 2 2 : 前記電極ベース材料は、シリコンとグラファイトカーボンとのシリコン化合物である要素 1 6 ~ 2 0 のいずれか 1 つの電極材料の製造方法。
- 【 0 0 8 5 】
要素 2 3 : 前記電極ベース材料は、シリコングラファイトカーボン化合物ナノワイヤである要素 1 6 ~ 2 0 のいずれか 1 つの電極材料の製造方法。
- 【 0 0 8 6 】 20
要素 2 4 : 前記ナノワイヤは、前記電極ベース材料と前記有機合成固体電解質界面材料とのカーボン中間物にコーティングされている要素 2 3 の電極材料の製造方法。
- 【 0 0 8 7 】
要素 2 5 : 前記電極は、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つの電極材料を含む要素 1 6 ~ 2 0 のいずれか 1 つの電極材料の製造方法。
- 【 0 0 8 8 】
要素 2 6 : 請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つの電極材料と、電解質と、前記電極材料と前記電解質との両方をハウジングするコンテナと、を含むバッテリー。
- 【 0 0 8 9 】
要素 2 7 : 前記電解質は、カーボネート電解質である要素 2 6 のバッテリー。 30
- 【 0 0 9 0 】
要素 2 8 : 要素 1 ~ 1 5 から 1 つ又は 1 つ以上の電極材料を有する、要素 2 6 のバッテリー。
- 【 0 0 9 1 】
要素 2 9 : 要素 4 ~ 1 5 から 1 つ又は 1 つ以上を伴う、要素 1、2、又は、3 の電極材料。
- 【 0 0 9 2 】
要素 3 0 : 要素 4、5、又は、要素 7 ~ 1 5 を組み合わせた、要素 1 の電極材料。
- 【 0 0 9 3 】
要素 3 1 : 要素 8 ~ 1 5 から 1 つ又は 1 つ以上を伴う、要素 7 の電極材料。 40
- 【 0 0 9 4 】
要素 3 2 : 要素 9 ~ 1 5 から 1 つ又は 1 つ以上を伴う、要素 8 の電極材料。
- 【 0 0 9 5 】
要素 3 3 : 要素 1 0 ~ 1 5 から 1 つ又は 1 つ以上を伴う、要素 9 の電極材料。
- 【 0 0 9 6 】
要素 3 4 : 要素 1 1 ~ 1 5 から 1 つ又は 1 つ以上を伴う、要素 1 0 の電極材料。
- 【 0 0 9 7 】
要素 3 5 : 要素 1 2 ~ 1 5 から 1 つ又は 1 つ以上を伴う、要素 1 1 の電極材料。
- 【 0 0 9 8 】
要素 3 6 : 要素 1 4 ~ 1 5 から 1 つ又は 1 つ以上を伴う、要素 1 3 の電極材料。 50

【 0 0 9 9 】

要素 3 7 : 要素 6 ~ 1 4 から 1 つ又は 1 つ以上を伴う、要素 1 5 の電極材料。

【 0 1 0 0 】

要素 3 8 : 要素 1 ~ 1 5 から 1 つ又は 1 つ以上の電極を形成するための、要素 1 6 の製造方法。

【 0 1 0 1 】

要素 3 9 : 要素 1 8 ~ 2 5 から 1 つ又は 1 つ以上の要素を有する、要素 1 7 の製造方法。

【 0 1 0 2 】

要素 4 0 : 要素 1 9 ~ 2 5 から 1 つ又は 1 つ以上の要素を有する、要素 1 8 の製造方法。 10

【 0 1 0 3 】

要素 4 1 : 要素 1 7 ~ 1 8、又は、要素 2 0 ~ 2 5 から 1 つ又は 1 つ以上の要素を有する、要素 1 9 の製造方法。

【 0 1 0 4 】

要素 4 2 : 要素 1 7 ~ 1 8、又は、要素 2 1 ~ 2 5 から 1 つ又は 1 つ以上の要素を有する、要素 2 0 の製造方法。

【 0 1 0 5 】

要素 4 3 : 要素 2 2 ~ 2 5 から 1 つ又は 1 つ以上の要素を有する、要素 2 1 の製造方法。 20

【 0 1 0 6 】

要素 4 4 : 要素 2 3 ~ 2 5 から 1 つ又は 1 つ以上の要素を有する、要素 2 2 の製造方法。

【 0 1 0 7 】

要素 4 5 : 要素 2 5 から 1 つ又は 1 つ以上の要素を有する、要素 2 3 の製造方法。

【 0 1 0 8 】

要素 4 6 : 要素 1 ~ 1 5、又は、要素 2 9 ~ 3 7 の電極材料を含む、要素 2 6 の電池。

【 0 1 0 9 】

要素 4 6 : 要素 1 6 ~ 2 5、又は、要素 3 8 ~ 4 5 の電極材料を含む、要素 2 6 の電池。 30

【 0 1 1 0 】

要素 1 ~ 1 5、又は、2 9 ~ 3 7 から 1 つ又は 1 つ以上の要素を有する、電極材料を含む要素 2 7 の電池。

【 0 1 1 1 】

要素 1 6 ~ 2 5、又は、3 8 ~ 4 5 から 1 つ又は 1 つ以上のプロセスによって形成される電極材料を含む要素 2 7 の電池。

【 0 1 1 2 】

本発明の様々な改善は、ここで示されたことと記載されたことの他にも、上記記載の当業者によって実現する。このような改善もまた、意図して、添付されたクレームのスコープの中に入る。 40

【 0 1 1 3 】

別段の定めがない限り、全ての試薬は、当業者に知られた情報源によって得られるであろう。

【 0 1 1 4 】

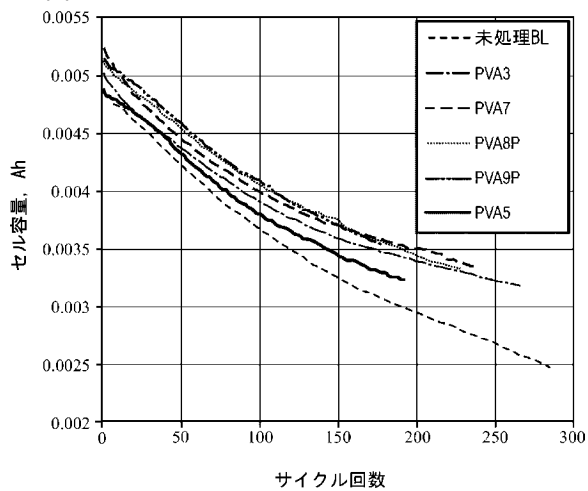
本明細書に記載された、特許、刊行物、及び、出願は、その発明が属する技術的な分野の技術的な水準を示すものである。これらの特許、刊行物、及び、出願は、まるで、個々の特許、刊行物、及び、出願が、引用文献によって、明確にそれぞれ、ここに取り込まれるように、引用文献によって、ここに取り込まれる。

【 0 1 1 5 】

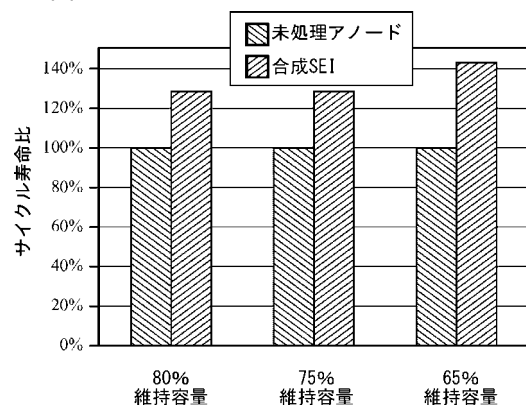
上記の明細書は、発明の具体的な特定の形態であり、実行の限定を意味するものではない 50

い。それゆえ、全て等価物を含む以下のクレームは、発明のスコープを決定することを示すことを意図する。

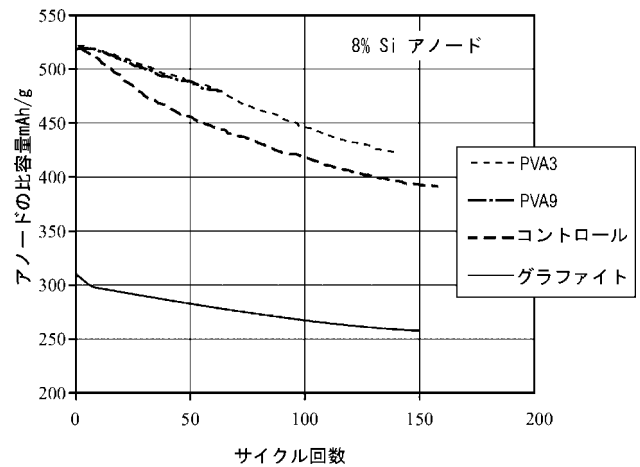
【図 1 A】



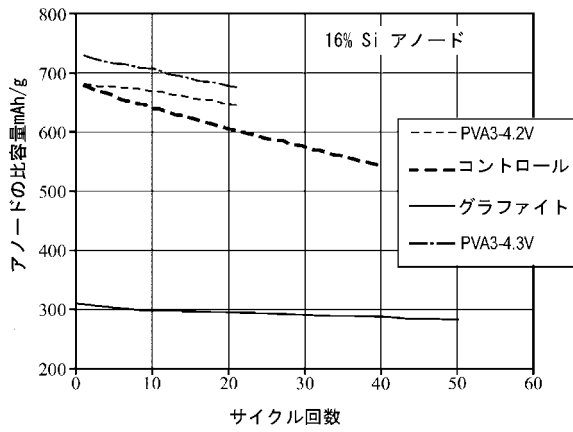
【図 1 B】



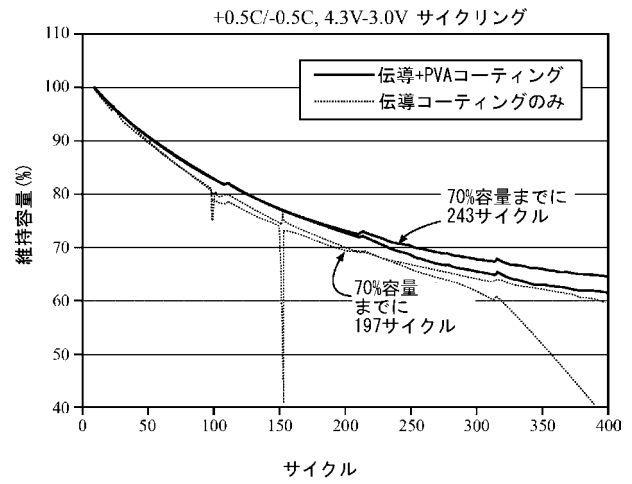
【図 2 A】



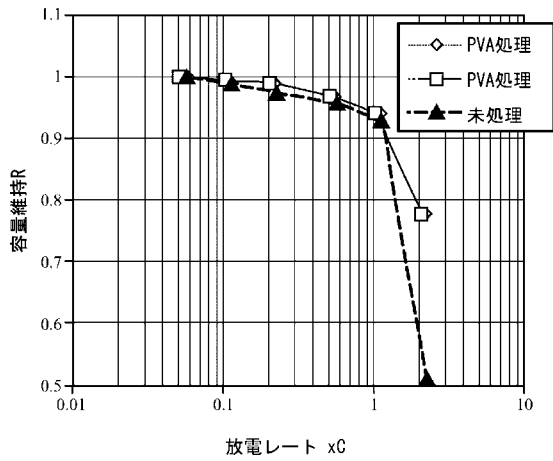
【図 2 B】



【図 3】



【図 4】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2014/014684																		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - H01M 10/052 (2014.01) USPC - 429/126 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) IPC(8) - H01M 10/04, 10/052, 10/056, 10/058, 10/38 (2014.01) USPC - 429/126, 209, 232, 249, 252, 304 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched CPC - H01M 10/052, 10/056, 10/0562, 10/0565 (2014.02) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Orbit, Google Patents, Google Scholar																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>US 2012/0088155 A1 (YUSHIN et al) 12 April 2012 (12.04.2012) entire document</td> <td>1-24, 26, 27</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2012/0183848 A1 (KANG et al) 19 July 2012 (19.07.2012) entire document</td> <td>1-24, 26, 27</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2011/0117432 A1 (KAY) 19 May 2011 (19.05.2011) entire document</td> <td>3-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2010/0297502 A1 (ZHU et al) 25 November 2010 (25.11.2010) entire document</td> <td>1-24, 26, 27</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2010/0009267 A1 (CHASE et al) 14 January 2010 (14.01.2010) entire document</td> <td>1-24, 26, 27</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	US 2012/0088155 A1 (YUSHIN et al) 12 April 2012 (12.04.2012) entire document	1-24, 26, 27	Y	US 2012/0183848 A1 (KANG et al) 19 July 2012 (19.07.2012) entire document	1-24, 26, 27	Y	US 2011/0117432 A1 (KAY) 19 May 2011 (19.05.2011) entire document	3-5	A	US 2010/0297502 A1 (ZHU et al) 25 November 2010 (25.11.2010) entire document	1-24, 26, 27	A	US 2010/0009267 A1 (CHASE et al) 14 January 2010 (14.01.2010) entire document	1-24, 26, 27
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
Y	US 2012/0088155 A1 (YUSHIN et al) 12 April 2012 (12.04.2012) entire document	1-24, 26, 27																		
Y	US 2012/0183848 A1 (KANG et al) 19 July 2012 (19.07.2012) entire document	1-24, 26, 27																		
Y	US 2011/0117432 A1 (KAY) 19 May 2011 (19.05.2011) entire document	3-5																		
A	US 2010/0297502 A1 (ZHU et al) 25 November 2010 (25.11.2010) entire document	1-24, 26, 27																		
A	US 2010/0009267 A1 (CHASE et al) 14 January 2010 (14.01.2010) entire document	1-24, 26, 27																		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐																				
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																				
Date of the actual completion of the international search 06 May 2014		Date of mailing of the international search report 21 MAY 2014																		
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-273-4300 PCT OSP: 571-272-7774																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2014/014684

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.: 28,29
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 28,29 are not drafted in accordance with Rule 6.2(a).

3. ☒ Claims Nos.: 25
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 シー ジンジュン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 1 2 4 サン ノゼ マーシー リン コート 1 7 5
2

(72)発明者 ジャン プー

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 1 0 4 アン アルボー ヴァルデンウッド ドライブ 3 8
3 5

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AK05 AL07 AL11 AL18 CJ02 CJ22 DJ08
EJ03 EJ11 EJ12 HJ01 HJ14
5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA07 CA08 CA09 CA11 CB08 CB11
CB29 DA09 DA13 EA11 EA22 EA23 FA16 FA18 GA02 GA22
HA01 HA14 HA20