

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6637110号
(P6637110)

(45) 発行日 令和2年1月29日 (2020.1.29)

(24) 登録日 令和1年12月27日 (2019.12.27)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M	10/0567	(2010.01)	HO 1 M	10/0567
HO 1 M	10/052	(2010.01)	HO 1 M	10/052
HO 1 M	10/0569	(2010.01)	HO 1 M	10/0569
HO 1 M	4/525	(2010.01)	HO 1 M	4/525
HO 1 M	4/505	(2010.01)	HO 1 M	4/505

請求項の数 7 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-106086 (P2018-106086)
 (22) 出願日 平成30年6月1日 (2018.6.1)
 (62) 分割の表示 特願2016-562942 (P2016-562942)
 の分割
 原出願日 平成27年4月14日 (2015.4.14)
 (65) 公開番号 特開2018-166104 (P2018-166104A)
 (43) 公開日 平成30年10月25日 (2018.10.25)
 審査請求日 平成30年6月1日 (2018.6.1)
 (31) 優先権主張番号 61/979,693
 (32) 優先日 平成26年4月15日 (2014.4.15)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 508034554
 ワイルドキャット・ディスカバリー・テク
 ノロジーズ・インコーポレイテッド
 WILDCAT DISCOVERY T
 ECHNOLOGIES, INC.
 アメリカ合衆国92121カリフォルニア
 州サンディエゴ、フランダース・ドライブ
 6985番
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100123582
 弁理士 三橋 真二
 (74) 代理人 100173107
 弁理士 胡田 尚則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解質配合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一の電極と、

ケイ素を活物質として含む第二の電極と、

リチウム塩、有機溶媒混合物、及び添加剤から形成された電解質溶液と、

を含むリチウムイオン電池であって、前記添加剤が、少なくとも2.0質量%の硝酸リチウムを含み、かつ前記リチウムイオン電池が、充放電試験の50サイクル目で99.3%以上のクーロン効率 (CE) を有する、リチウムイオン電池。

【請求項 2】

前記有機溶媒混合物が、エチレンカーボネートを含まない、請求項 1 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 3】

前記有機溶媒混合物が、プロピレンカーボネートを含む、請求項 1 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 4】

前記第一の電極がリチウム及びマンガンを含む、請求項 1 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 5】

前記第一の電極がリチウム、マンガン、及びニッケルを含む、請求項 1 に記載のリチウムイオン電池。

10

20

【請求項 6】

前記第一の電極がリチウム、マンガン、ニッケル、及びコバルトを含む、請求項 1 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 7】

前記第一の電極が $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を含む、請求項 6 に記載のリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

本発明は、電池技術の分野にあり、より詳細には、リチウムイオン電池におけるケイ素アノードの使用中に引き起こされる課題に対処する電解質配合物に関する。 10

【0002】

リチウムイオン電池は、比較的広範囲の使用に及ぶが、これらの電池のエネルギー密度、容量及びサイクル寿命を向上させる研究が続けられている。例えば、ケイ素が、リチウムイオンセルのエネルギー密度を向上させるためにアノード材料として使用されていた。ケイ素アノードは、ケイ素の高い理論容量 (4200 mAh/g である) のために、高いエネルギー密度をリチウムイオン電池へ提供することができる。しかしながら、アノードを形成するケイ素粒子は、それらの体積が電池サイクル中に大きく変化することがある。リチオ化及び脱リチオ化のサイクル中の体積変化は、約 300% 程度であることがある。 20

【0003】

ケイ素アノード材料の大きな体積変化は、電池サイクル寿命に悪影響を及ぼすことがある。複数の作用機序が、乏しいサイクル寿命につながる可能性がある。例えば、サイクル中の大きな体積変化により引き起こされる材料の大きな応力のために、ケイ素粒子が破碎することがある。これらの破碎によって、電氣的に絶縁された粒子破碎物が生じ、粒子破碎物は、もはやサイクル中の容量に寄与することができない。ケイ素粒子が完全に破碎しないときでさえ、アノード材料の大きな応力によって、粒子のクラックと粒子表面の剥離につながる可能性がある。これらのクラックと剥離によって、活物質の一部が、電氣的に絶縁されて、サイクル中の容量に寄与できなくなることがある。 20

【0004】

作用機序の障害の別の例として、ケイ素アノード粒子表面に形成される固体電解質界面 (SEI) は、機械的に頑強ではない傾向がある。その結果、粒子上の SEI 薄層のクラック及び剥離につながる。SEI は電池サイクル中に形成されるので、より多くの SEI が、各サイクルで形成されて、クラック又は剥離した SEI を代替する。しかしながら、SEI の形成は、電池容量を不可逆的に消費し、かつガス生成物を作るので、これは理想的ではない。一般に、SEI は、初回のサイクルで形成されるべきであり、再形成される必要がない。 30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

したがって、サイクル寿命を向上させる、リチウムイオン電池のケイ素アノードのための電解質配合物が必要とされている。これらの及び他の課題は、本明細書で説明される実施形態により解決されることができる。 40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の実施形態は、ケイ素アノード上で比較的強い SEI 膜の形成を可能にする、電解質への添加剤である。これらの材料を含む電池は、そのような添加剤の無い電池と比べて、より高いクーロン効率及びより長いサイクル寿命を有するので、これらの実施形態における SEI 膜は、一つには、より強いものとして見なされる。

【0007】

本発明の実施形態は、本明細書で開示される添加剤を用いて電解質を製造する方法、本 50

明細書で開示される添加剤を用いて、電解質を含む電池を製造する方法、及び本明細書で開示される添加剤を用いる電解質含有電池の使用を含む。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、エチレンカーボネート系電解質配合物における本発明の特定の実施形態の電気化学特性の結果を表す。

【図2】図2は、プロピレンカーボネート系電解質配合物における本発明の特定の実施形態の電気化学特性の結果を表す。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下の定義は、本発明のいくつかの実施形態について記載された、いくつかの態様に適用される。これらの定義は、同様に、本明細書に拡張されてもよい。各用語はさらに、説明、図、及び実施例により、説明及び例示される。本明細書の使用の任意の解釈は、本明細書に記載された完全な説明、図、及び実施例を考慮すべきである。

【0010】

文脈上明らかに別段の指示がない限り、単数形を表す語は、複数形を含む。したがって、文脈上明らかに別段の指示がない限り、例えば、単数の対象への言及は、複数の対象を含んでよい。

【0011】

「実質的に」及び「実質的な」という用語は、相当の程度または範囲を意味する。事象又は状況に関連して使用される場合、前記用語は、事象又は状況が正確に起こる例だけでなく、事象又は状況が、本明細書で説明される実施形態の典型的な許容範囲又は可変性による近似に対して起こる例も意味することができる。

【0012】

「約」という用語は、本明細書で説明される実施形態の典型的な許容範囲、測定精度、又は他の可変性を考慮するために、所定の値にほぼ近い値の範囲を意味する。

【0013】

「C」レートは、（実質的に完全に充電された状態の）電池が1時間で実質的に完全に放電する電流値「1C」に対する、割合又は倍数としての放電電流、あるいは、（実質的に完全に放電された状態の）電池が1時間で実質的に完全に充電される電流値「1C」に対する、割合又は倍数としての充電電流の、いずれかを意味する。

【0014】

本明細書に記載された範囲は、その端点を含む。したがって、例えば範囲1～3は、中間の値、並びに値1及び3を含む。

【0015】

本発明の実施形態に従って形成されたリチウムイオン電池は、アノード、カソード、及びアノードとカソードの間に配置されたセパレータを含む。また、その電池は、アノードとカソードの間に配置された電解質配合物を含む。

【0016】

本電池の動作は、ホスト材料であるアノード及びカソードへのリチウムイオンの出入りである、可逆的なインターカレーション及びデインターカレーションに基づいている。本電池の他の実施は、変換化学に基づくものなどが考えられる。電池の電圧は、アノード及びカソードの酸化還元電位に基づいており、アノードのより低い電位とカソードのより高い電位で Li^+ イオンは吸着又は放出される。本明細書で開示される電解質配合物の特定の実施形態は、従来のカソード材料と高電圧カソード材料のいずれとの併用にも適する。

【0017】

より高いエネルギー密度及びそのエネルギーを送達するためのより高い電圧のプラットフォームの両方を可能にするために、カソードは、4.2V以上の高電圧動作の活性カソード材料を含むことができる。適切な高電圧カソード材料は、約6.0Vまで、約5.5Vまで、約5.0Vまで、及び約4.5Vまで安定に駆動できるものを含む。

10

20

30

40

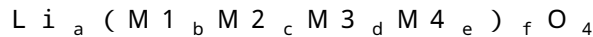
50

【0018】

適切な高電圧カソード材料の例としては、リン酸塩、フルオロリン酸塩、フルオロ硫酸塩、フルオロケイ酸塩、スピネル、リチウム過剰層状酸化物、及び、複合層状酸化物が挙げられる。適切なカソード材料のさらなる例としては、スピネル型構造リチウム金属酸化物、層構造リチウム金属酸化物、リチウム過剰層構造リチウム金属酸化物、リチウム金属ケイ酸塩、リチウム金属リン酸塩、金属フッ化物、金属酸化物、硫黄、及び金属硫化物が挙げられる。

【0019】

例えば、適切な高電圧スピネルの種類は：



{ 式中、M1、M2、M3及びM4は、同一であるか、又は異なることがあり、

M1は、Mn又はFeであり、

M2は、Mn、Ni、Fe、Co又はCuであり、

M3は、遷移金属、例えば、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zr、Nb、又はMoであり、かつ

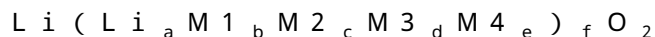
M4は、遷移金属又は主族元素であり、所望によりVIA族及びVIIA族の元素を除き、

$1.2 > a > 0.9$ (又は $1.2 > a > 0.9$)、 $1.7 > b > 1.2$ (又は $1.7 > b > 1.2$)、 $0.8 > c > 0.3$ (又は $0.8 > c > 0.3$)、 $0.1 > d > 0$ (又は $0.1 > d > 0$)、 $0.1 > e > 0$ (又は $0.1 > e > 0$)、かつ $2.2 > f > 1.5$ (又は $2.2 > f > 1.5$) である。}

として表されることができる。 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ などのLMNO型カソード材料及び LiMn_2O_4 などのLMO型材料が、この種類に含まれる。

【0020】

例えば、適切な高電圧リチウム過剰層状酸化物の種類は：



{ 式中、M1、M2、M3及びM4は、同一であるか、又は異なることがあり、

M1は、遷移金属、例えば、Mn、Fe、V、Co、又はNiであり、

M2は、遷移金属、例えば、Mn、Fe、V、Co、又はNiであり、

M3は、遷移金属、例えば、Mn、Fe、V、Co、又はNiであり、

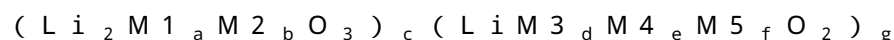
M4は、遷移金属又は主族元素であり、所望によりVIA族及びVIIA族の元素を除き、

$0.4 > a > 0.05$ (又は $0.4 > a > 0.05$)、 $0.7 > b > 0.1$ (又は $0.7 > b > 0.1$)、 $0.7 > c > 0.1$ (又は $0.7 > c > 0.1$)、 $0.7 > d > 0.1$ (又は $0.7 > d > 0.1$)、 $0.2 > e > 0$ (又は $0.2 > e > 0$)、かつ $1.2 > f > 0.9$ (又は $1.2 > f > 0.9$) である。}

として表されることができる。「OLO」という用語は、過剰にリチウム化された酸化物(over-lithiated oxide)材料を意味し、そのようなカソード材料が、この種類に含まれる。

【0021】

例えば、適切な高電圧複合層状酸化物の種類は：



{ 式中、M1、M2、M3、M4及びM5は、同一であるか、又は異なることがあり、

M1は、遷移金属、例えば、Mn、Fe、V、Co、又はNiであり、

M2は、遷移金属、例えば、Mn、Fe、V、Co、又はNiであり、

M3は、遷移金属、例えば、Mn、Fe、V、Co、又はNiであり、

M4は、遷移金属、例えば、Mn、Fe、V、Co、又はNiであり、

M5は、遷移金属又は主族元素であり、所望によりVIA族及びVIIA族の元素を除き、

$1.1 > a > 0$ (又は $1.1 > a > 0$)、 $0.5 > b > 0$ (又は $0.5 > b > 0$)、 0

、 $0.7 < c < 1$ (又は $0 < c < 0.7$)、 $0 < d < 1$ (又は $0 < d < 1$)、 $0 < e < 1$ (又は $0 < e < 1$)、 $0 < f < 1$ (又は $0 < f < 1$)、かつ $0.5 < g < 1$ (又は $0.5 < g < 1$) である。}

として表されることができる。本明細書で開示される幾つかの本実施形態では、特定の種類の添加剤を含むように調製された電解質溶液が、電池のエネルギー密度、容量及びサイクル寿命を向上させることができる。

【0022】

適切な塩の例は、リチウムイオン電池において使用されるためのリチウム含有塩、例えば、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、テトラフルオロホウ酸リチウム (LiBF_4)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、リチウムビス(ペルフルオロエチルスルホニル)イミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$)、リチウムビス(オキサレート)ボレート ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)、リチウムジフルオロオキサレートボレート ($\text{LiF}_2\text{BC}_2\text{O}_4$)、及びそれらの組み合わせを含む。

【0023】

本明細書で開示される電解質配合物は、様々な技術を用いて、例えば、ベース電解質と添加剤の組み合わせとを混ぜるか、添加剤及び/又は複数の添加剤の組み合わせをベース電解質中に分散するか、添加剤及び/又は複数の添加剤の組み合わせをベース電解質中に溶解させるか、その他には、これらの成分を互いに接触させることによって、調製されることができる。添加剤及び/又は複数の添加剤の組み合わせは、液体形態、粉末形態(若しくは別の固体形態)、又はそれらの組み合わせで提供されることができる。添加剤及び/又は複数の添加剤の組み合わせは、電池組み立て前、電池組み立て中、又は電池組み立て後に、電解質溶液に組み込まれることができる。

【0024】

電解質が従来のベース電解質を含む場合、初回電池サイクル中に、ベース電解質内の成分が、アノード上で又はアノードに隣接して固体電解質界面 (SEI) 形態の保護膜のその場 (in-situ) 形成に役立つことができる。アノード SEI は、従来の電解質の還元分解を減らすか、又は抑制することができる。本明細書で開示される添加剤及び/又は複数の添加剤の組み合わせを有する電解質配合物は、より安定なアノード SEI の形成に役立つことができる。

【0025】

本明細書で開示される添加剤及び/又は複数の電解質添加剤の組み合わせを含む電解質配合物が、カソード表面上に比較的強い SEI 膜を形成することができる。特定の電解質配合物が、より高い電圧及び高温で(限定されるものではないが、 LiPF_6 を含む)リチウム塩の分解を抑制又は防止することができる。強い SEI 膜と安定なリチウム塩が、これらの電解質配合物を含む電池におけるガス発生を和らげることができる。

【0026】

ほとんどのケイ素アノード(及びより多くの炭素アノード)用電解質配合物が、エチレンカーボネート (EC) を含む。EC は、炭素アノード上の安定な SEI の形成に重要な役割を担う。また、EC は、ケイ素上の SEI 形成にも関与するが、上記のとおり、従来の (EC を含む) 電解質溶液を用いてケイ素アノード上に形成された SEI は、機械的に強くない。機械的耐久性の欠如は、貧しいクーロン効率及びサイクル寿命から明らかである。

【0027】

一実施形態では、本明細書で開示される添加剤は、EC を含む電解質配合物中で使用されると、クーロン効率及びサイクル寿命を向上させる。さらに、一実施形態では、添加剤は、EC を含まない配合物中で使用されると、性能向上を提供する。電解質のための非 EC 有機溶媒が知られており、限定されるものではないが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びプロピレンカーボネートを含む。

【0028】

ケイ素アノード上のSEI層において添加剤が有するであろう効果に関する前提に基づいて、幾つかの添加剤が選択された。好ましい効果は、SEIの機械的性質を向上させること、SEI中の有機成分の無機成分に対する比率を増やすこと、SEIの厚さを増加させること、及び/又はSEIの均質性を向上させることを含む。

【0029】

本明細書で開示された特定の電解質添加剤を用いて、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC) カソード及びケイ素合金アノードを含むフルセルにおいて改善が見られた。特定の添加剤は、より機械的に強いSEI層をケイ素アノード上に形成することにより、クーロン効率及びサイクル寿命を向上させることができる。これは、SEI中の無機成分と比べて、生成SEIのよりポリマー側の性質、又は有機成分のより大きな割合に起因するであろう。

10

【0030】

他のカソード材料が、使用に適してよい。適切なカソード材料の例は、リン酸塩、フルオロリン酸塩、フルオロ硫酸塩、フルオロケイ酸塩、スピネル、 Li 過剰層状酸化物、及び複合層状酸化物を含む。適切なカソード材料の更なる例は、スピネル型構造リチウム金属酸化物、層構造リチウム金属酸化物、リチウム過剰層構造リチウム金属酸化物、リチウム金属ケイ酸塩、リチウム金属リン酸塩、金属フッ化物、金属酸化物、硫黄、及び金属硫化物を含む。

【0031】

20

方法

電池セル組立

高純度アルゴンを充填したグローブボックス (M - Braun 社、 O_2 及び水分の含有量 $< 0.1 \text{ ppm}$) 内で複数の電池セルを形成した。 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC) カソード材料及びケイ素合金アノードを使用した。各電池セルは、複合カソード膜、ポリプロピレンセパレータ、及び複合アノード膜を含む。複数の電解質成分を配合して、電池セルに加えた。

【0032】

形成

NMC // Si セルのための形成サイクルは、開放電流電圧 (OCV) のまま 12 時間、次に定電圧 (CV) が C / 20 のまま 4.2 V へ C / 10 充電し、次に 2.8 V へ C / 10 放電する。CV が C / 20 のまま 4.2 V へ C / 5 充電し、次に 2.8 V へ C / 5 放電することにより、サイクルを続けた。

30

【0033】

結果

表 1 には、EC 含有配合物中の添加剤が示され、結果として、添加剤のない EC 系カーボネート電解質 (エチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート (EC / EMC)) と比較して、向上した又は類似のクーロン効率 (CE) と向上したサイクル寿命が示される。1 M の LiPF_6 を有する EC / EMC (体積比 1 : 2) に、表示された質量 % で添加剤を配合した。全ての結果は 2 つのセルの平均値である。NMC // ケイ素セルにおいて、表示された添加剤を含む電解質配合物によって、添加剤のない EC / EMC 対照物と比較して、50 サイクルで容量維持率が最大 3 % 向上した。

40

【0034】

【表 1】

表 1. EC含有配合物の添加剤

添加剤 カテゴリー	添加剤 質量%	添加剤	CE (50サイクル目, %)	容量維持率 (50サイクル目, %)
ラクトン	2.0	3, 6-ジメチル-1, 4-ジオキサン-2, 5-ジオン	99.6	86.4
カーボネート	0.5	4, 4-ジメチル-5-メチレン-(1, 3) ジオキソラン-2-オン	99.5	86.1
イミド	0.5	スクシンイミド	99.2	86.0
イミド	0.5	1-アセチル-2-ピロリドン	99.4	85.8
イミド	2.0	N-(ベンジルオキシカルボニルオキシ)スクシンイミド	99.0	85.7
ポリマー	0.5	ポリ(メチル ビニル エーテル-alt-無水マレイン酸)	99.7	85.6
弱ルイス塩基	0.5	亜リン酸トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)	99.4	85.5
カーボネート	0.5	6, 7-ジメチル-2, 4-ジオキサビシクロ[3.2.0]ヘプト6-エン-3-オン	99.4	85.5
カーボネート	0.5	ビニレン カーボネート	99.8	85.5
B含有	2.0	トリス(ペンタフルオロフェニル) ボラン	99.5	85.4
カーボネート	2.0	6, 7-ジメチル-2, 4-ジオキサビシクロ[3.2.0]ヘプト6-エン-3-オン	99.4	85.3
N含有	2.0	4-フルオロフェニル イソシアネート	99.4	85.2
カーボネート	2.0	フルオロエチレン カーボネート	99.7	85.2
N含有	2.0	4-フルオロフェニル イソシアネート	99.1	85.2
無機	2.0	硝酸リチウム	99.4	85.2
イミド	2.0	スクシンイミド	99.0	85.1
イミド	2.0	スクシンイミド	99.3	85.0
イミド	0.5	N-(ベンジルオキシカルボニルオキシ)スクシンイミド	99.5	84.9
イソシアネート	0.5	4-フルオロフェニル イソシアネート	99.3	84.9
ポリマー	2.0	ポリ(メチル ビニル エーテル-alt-無水マレイン酸)	99.8	84.9
ラクトン	2.0	グリコリド	99.4	84.8
ラクトン	0.5	3, 6-ジメチル-1, 4-ジオキサン-2, 5-ジオン	99.5	84.8
カーボネート	2.0	フルオロエチレン カーボネート	99.7	84.8
無水物	2.0	無水イタコン酸	99.3	84.7
ポリマー	2.0	ポリアクリロニトリル	99.3	84.7
カーボネート	2.0	ビニレン カーボネート	99.8	84.7
弱ルイス塩基	0.5	亜リン酸トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)	99.4	84.6
ポリマー	0.5	ポリ(酢酸ビニル)	99.3	84.6
N含有	0.5	4-フルオロフェニル イソシアネート	99.4	84.6
カーボネート	2.0	4, 4-ジメチル-5-メチレン-(1, 3) ジオキソラン-2-オン	99.5	84.6
---	0	無し	99.3	83.8

【0035】

表 2 には、EC 不含有配合物中の添加剤が示され、結果として、添加剤のない非 EC 系電解質（プロピレンカーボネート / エチルメチルカーボネート（PC / EMC））と比較して、類似の又は向上したクーロン効率（CE）及び向上したサイクル寿命が示される。1 M の LiPF₆ を有する PC / EMC（体積比 1 : 4）に、表示された質量 % で添加剤を配合した。全ての結果は 2 つのセルの平均値である。NMC / / ケイ素セルにおいて、

10

20

30

40

50

表示された添加剤を含む電解質配合物によって、添加剤のないPC/EMC対照物と比較して、50サイクルで容量維持率が最大30%向上した。

【0036】

【表2】

表2. EC不含有配合物の添加剤

添加剤 カテゴリー	添加剤 質量%	添加剤	CE (50サイクル目, %)	容量維持率 (50サイクル目, %)
無機	2.0	硝酸リチウム	99.6	87.8
無機	0.5	硝酸リチウム	99.6	85.6
カーボネート	0.5	ビニレン カーボネート	99.2	85.2
無水物	2.0	フェニルマレイン酸無水物	99.3	85.0
カーボネート	2.0	ビニレン カーボネート	99.7	84.0
無機	2.0	硝酸リチウム	99.3	83.7
無水物	2.0	フェニルマレイン酸無水物	99.1	83.1
イミド	2.0	1-アセチル-2-ピロリドン	98.8	82.8
カーボネート	2.0	ビニレン カーボネート	99.7	82.8
カーボネート	2.0	フルオロエチレン カーボネート	99.7	82.4
イミド	2.0	1-アセチル-2-ピロリドン	98.9	80.5
カーボネート	2.0	フルオロエチレン カーボネート	99.6	80.4
無水物	2.0	無水シトラコン酸	98.7	79.2
B含有	2.0	リチウムジフルオロ(オキサラト)ボレート	99.0	77.0
イミド	2.0	N-(ベンジルオキシカルボニルオキシ)スクシンイミド	98.5	76.6
無水物	0.5	無水コハク酸	98.0	74.9
カーボネート	2.0	tert-ブチル-フェニルカーボネート	98.3	74.6
イソシアネート	2.0	2,4,5-トリフルオロフェニル イソシアネート	98.5	74.5
カーボネート	2.0	tert-ブチル-フェニルカーボネート	98.3	74.5
イソシアネート	2.0	4-フルオロフェニル イソシアネート	98.7	74.3
無水物	2.0	無水コハク酸	98.7	73.7
無水物	2.0	メチルコハク酸無水物	98.5	72.7
B含有	2.0	リチウムジフルオロ(オキサラト)ボレート	98.7	72.3
無水物	2.0	無水マレイン酸	98.2	72.1
カーボネート	0.5	ビニレン カーボネート	98.5	71.9
カーボネート	2.0	ビニル エチレン カーボネート	98.5	71.9
イソシアネート	0.5	4-フルオロフェニル イソシアネート	98.0	71.5
無水物	0.5	無水コハク酸	98.1	71.4
無水物	2.0	無水シトラコン酸	98.0	71.2
イソシアネート	0.5	2,4,5-トリフルオロフェニル イソシアネート	97.8	71.2
無機	2.0	過塩素酸ナトリウム	97.6	70.3
無機	2.0	六フッ化リン酸ナトリウム	98.0	70.2
イソシアネート	2.0	3-フルオロフェニル イソシアネート	97.8	70.1
イミド	2.0	スクシンイミド	97.7	69.7
---	0	無し	97.8	63.9

【0037】

表3には、EC不含有配合物中の添加剤が示され、結果として、添加剤のないEC系電解質(EC/EMC)と比較して、類似のクーロン効率(CE)及び類似のサイクル寿命が示される。つまり、表2から首尾よく働いた配合物が、まとめられ、かつ表1の対照配

10

20

30

40

50

合物と対比される。この対比の重要な点は、表 2 の対照配合物が、表 1 の対照配合物と比較して、不十分に機能することである。表 2 の目的にとって、添加剤を、添加剤のない理想的な配合物と比べることが重要であるのに対して、良好な添加剤を、従来の EC / EMC 対照配合物と最終的に比べることが、より实际的である。とりわけ、表 3 の添加剤は、添加剤電解質のための溶媒系が PC / EMC であったため、SEI を形成するために EC を要しないようである。

【 0 0 3 8 】

【 表 3 】

表 3. EC 不含有配合物の添加剤

添加剤 カテゴリー	添加剤 質量%	添加剤	CE (50サイクル目, %)	平均容量維持率 (50サイクル目, %)
無機	2.0	硝酸リチウム	99.6	87.8
無機	0.5	硝酸リチウム	99.6	85.6
カーボネート	0.5	ビニレン カーボネート	99.2	85.2
無水物	2.0	フェニルマレイン酸無水物	99.3	85.0
カーボネート	2.0	ビニレン カーボネート	99.7	84.0
無機	2.0	硝酸リチウム	99.3	83.7
無水物	2.0	フェニルマレイン酸無水物	99.1	83.1
イミド	2.0	1-アセチル-2-ピロリドン	98.8	82.8
カーボネート	2.0	ビニレン カーボネート	99.7	82.8
カーボネート	2.0	フルオロエチレン カーボネート	99.7	82.4
イミド	2.0	1-アセチル-2-ピロリドン	98.9	80.5
カーボネート	0.5	フルオロエチレン カーボネート	99.6	80.4
無水物	2.0	無水シトラコン酸	98.7	79.2
B含有	2.0	リチウムジフルオロ(オキサラト)ボレート	99.0	77.0
イミド	2.0	N-(ベンジルオキシカルボニルオキシ)スクシンイミド	98.5	76.6
---	0	無し	99.3	83.8

【 0 0 3 9 】

表 4 には、EC 含有配合物中の添加剤が示され、結果として、添加剤のない EC 系カーボネート電解質（エチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート（EC / EMC））と比較して、100 サイクル目で向上した容量維持率及び 100 サイクル目で向上した又は同等のクーロン効率（CE）が示される。1 M の LiPF₆ を有する EC / EMC（体積比 1 : 2）に、表示された質量%で添加剤を配合した。全ての結果は 2 つのセルの平均値である。表 4 のデータについては、添加剤のない対照配合物を最初の項目に掲載するとともに、容量維持率の減少する順に分類した。図 1 は、表 4 の容量維持率結果を図示しており、図 1 中の添加剤は、表 4 において括弧書きで挿入された ID 番号により識別される。表 4 は、添加剤の濃度依存性又は逆依存性の識別に役立つ。対照の容量維持率が、標示されている。

【 0 0 4 0 】

【表 4】

表 4. E C系電解質中の電解質添加剤の性能

添加剤 カテゴリー	添加剤名 (添加剤 ID)	添加剤 質量%	容量維持率 (%, 100回目)	GE (%, 100回目)
—	無し	0	51.2 ± 5.3	97.4
無機	硝酸リチウム (1224)	2.0	79.4	99.5
カーボネート	フルオロエチレン カーボネート (1225)	2.0	77.4	99.6
ポリマー	ポリ(メチル ビニル エーテル-alt-無水マレイン酸) (769)	2.0	76.4	99.1
カーボネート	フルオロエチレン カーボネート (1225)	0.5	75.5	99.6
B含有	リチウムジフルオロ(オキサラト)ボレート (1229)	2.0	75.4	99.4
カーボネート	ビニレン カーボネート (885)	2.0	75.2	99.3
カーボネート	ビニレン カーボネート (885)	0.5	74.7	99.3
B含有	リチウムジフルオロ(オキサラト)ボレート (1229)	0.5	74.0	99.2
ポリマー	ポリ(メチル ビニル エーテル-alt-無水マレイン酸) (769)	0.5	73.8	99.1
無機	硝酸リチウム (1224)	0.5	73.5	98.9
カーボネート	4,4-ジメチル-5-メチレン-(1,3) ジオキサラン-2-オン (1259)	2.0	72.4	99.3
カーボネート	ビニル エチレン カーボネート (892)	0.5	70.6	99.3
アニオン受容体	トリイソプロピル ボレート (1221)	0.5	69.6	98.3
イミド	スクシンイミド (1211)	2.0	69.4	98.4
弱ルイス塩基	亜リン酸トリス(2,2,2-トリフルオロエチル) (1226)	0.5	67.9	98.5
B含有	リチウムビス(オキサラト)ボレート (1180)	2.0	67.8	99.0
フラン	2,3-ジヒドロフランフラン (1240)	0.5	67.5	98.7
ラクトン	3,6-ジメチル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン (1193)	2.0	67.5	98.4
アニオン受容体	トリイソプロピル ボレート (1221)	2.0	67.5	98.9
B含有	リチウムビス(オキサラト)ボレート (1180)	0.5	67.3	99.1
カーボネート	ビニル エチレン カーボネート (892)	2.0	67.1	99.3
カーボネート	4,4-ジメチル-5-メチレン-(1,3) ジオキサラン-2-オン (1259)	0.5	66.5	98.4
無水物	無水グルタル酸 (1186)	0.5	65.6	98.8
ラクトン	3,6-ジメチル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン (1193)	0.5	65.0	98.6
イミド	スクシンイミド (1245)	0.5	64.9	99.0
イミド	1-アセチル-2-ピロリドン (1219)	2.0	64.7	98.1
無水物	フェニルマレイン酸無水物 (1191)	0.5	64.2	100.5
無水物	無水イタコン酸 (1188)	0.5	64.2	98.2
無水物	無水コハク酸 (1185)	2	64.1	98.6
無水物	2,3-ジメチルマレイン酸無水物 (1189)	0.5	63.5	98.4
アニオン受容体	トリス(ペンタフルオロ) ボラン (1220)	0.5	63.4	98.3
イミド	N-(ベンジルオキシカルボニルオキシ) スクシンイミド (1249)	2	63.0	98.7
イミド	1-アセチル-2-ピロリドン (1219)	0.5	62.6	97.8
B含有	ビニルボロン酸ピナコールエステル (1257)	0.5	62.1	99.4
B含有	トリス(ペンタフルオロフェニル) ボラン (1258)	2	61.9	98.5
イミド	スクシンイミド (1245)	2	61.9	97.2
無水物	無水コハク酸 (1185)	0.5	61.3	98.8
無水物	無水マレイン酸 (1239)	2	60.8	98.1
イミド	スクシンイミド (1211)	0.5	59.6	97.9
無水物	無水マレイン酸 (1239)	0.5	59.0	98.0
カーボネート	6,7-ジメチル-2,4-ジオキサビシクロ[3.2.0]ヘプト6-エン-3-オン (1260)	0.5	58.8	98.0

【0041】

2%硝酸リチウム、2%フルオロエチレンカーボネート、及び2%ポリ(メチルビニルエーテル-alt-無水マレイン酸)などの添加剤が、添加剤のないEC/EMC対照配合物と比べて、100サイクルで容量維持率を約50%向上させる。幾つかの他の添加剤が、添加剤のないEC/EMC対照配合物と比べて、100サイクルで容量維持率を約13%から約47%まで向上させる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

さらに、ほぼ全ての添加剤は、添加剤のない E C / E M C 対照配合物と比べて、100 サイクルでクーロン効率に向上が見られる。当然に、対照配合物のクーロン効率は、既に極めて高い(97.4%)が、添加剤は、数%の向上を提供することができる。さらに、表4において実質的に全ての添加剤が、100 サイクルでクーロン効率を向上させたことが顕著である。

【 0 0 4 3 】

表5には、E C 不含有配合物中の添加剤が示され、結果として、添加剤のない非 E C 系電解質(プロピレンカーボネート/エチルメチルカーボネート(P C / E M C))と比較して、類似の又は向上したクーロン効率(C E)及び向上したサイクル寿命が示される。1 M の L i P F₆ を有する P C / E M C (体積比 1 : 4) に、表示された質量%で添加剤を配合した。全ての結果は2つのセルの平均値である。表5のデータについては、添加剤のない対照配合物を最初の項目に掲載するとともに、容量維持率の減少する順に分類した。図2は、表5の容量維持率結果を図示しており、図2中の添加剤は、表5において括弧書きで挿入された I D 番号により識別される。表5は、添加剤の濃度依存性又は逆依存性の識別に役立つ。対照物の容量維持率が、標示されている。

【 0 0 4 4 】

【表5】

表5. P C 系電解質中の添加剤の性能

添加剤 カテゴリー	添加剤名 (添加剤 ID)	添加剤 質量%	容量維持率 (%, 100回目)	CE (%, 100回目)
—	無し	0	24.4 ± 7.4	97.5
カーボネート	ビニレン カーボネート (885)	2	74.0	99.6
カーボネート	フルオロエチレン カーボネート (1225)	2	73.7	99.6
無機	硝酸リチウム (1224)	2	66.1	97.8
無機	硝酸リチウム (1224)	0.5	62.7	97.4
ラクトン	3,6-ジメチル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン (1193)	0.5	59.5	100.0
イミド	1-アセチル-2-ピロリドン (1219)	2	58.3	96.9
弱ルイス塩基	ヘキサメチル-リンアミド (1227)	2	57.9	98.8
カーボネート	ビニレン カーボネート (885)	0.5	55.3	96.7
無機	過塩素酸ナトリウム (1222)	0.5	54.8	99.4
ポリマー	ポリ(酢酸ビニル) (1234)	2	53.9	99.7
弱ルイス塩基	亜リン酸トリス(2,2,2-トリフルオロエチル) (1226)	2	52.9	99.5
ポリマー	ポリ(1-ビニルピロリドン-co-酢酸ビニル) (767)	0.5	51.7	99.7
ポリマー	ポリアクリロニトリル (1253)	0.5	50.4	99.8
ラクトン	α-メチレン-γ-ブチロラクトン (1196)	0.5	49.6	98.2
B含有	トリス(ペンタフルオロフェニル) ボラン (1258)	0.5	48.6	98.9
無水物	フェニルマレイン酸無水物 (1191)	2	48.4	97.2
イミド	N-アセチルカプロラクタム (1218)	0.5	45.3	99.6
—	酢酸ビニル (1232)	0.5	41.4	98.9
弱ルイス塩基	亜リン酸トリス(2,2,2-トリフルオロエチル) (1226)	0.5	38.7	99.5

【 0 0 4 5 】

2%硝酸リチウム及び2%フルオロエチレンカーボネートなどの添加剤が、添加剤のない P C / E M C 対照配合物と比べて、100 サイクルで容量維持率を少なくとも約175%向上させる。幾つかの他の添加剤が、添加剤のない P C / E M C 対照配合物と比べて、100 サイクルで容量維持率を約58%から約150%まで向上させる。

【 0 0 4 6 】

さらに、ほぼ全ての添加剤は、添加剤のない P C / E M C 対照配合物と比べて、100

サイクルでクーロン効率に向上が見られる。当然に、対照配合物のクーロン効率は既に極めて高い（97.5%）が、添加剤は、数%の向上を提供することができる。さらに、表5において実質的に全ての添加剤は、100サイクルでクーロン効率を向上させたことが顕著である。

【0047】

表6には、EC不含有配合物中の添加剤が示され、結果として、添加剤のないEC系電解質（EC/EMC）と比較して、類似のクーロン効率（CE）及び類似のサイクル寿命が示される。表6は、表3と同様に、従来の配合物との更に実際的な対比を提供するために、表5からのデータを表4の対照物と対比する。表6の添加剤は、添加剤電解質のための溶媒系がPC/EMCであったため、SEIを形成するためにECを要しないようである。

【0048】

【表6】

表6. EC系対照物との非EC配合物中の添加剤の比較

添加剤 カテゴリー	添加剤名	添加剤 質量%	容量維持率 (%, 100回目)	CE (%, 100回目)
—	無し	0	51.2 ± 5.3	97.4
カーボネート	ビニレン カーボネート	2	74.0	99.6
カーボネート	フルオロエチレン カーボネート	2	73.7	99.6
無機	硝酸リチウム	2	66.1	97.8
無機	硝酸リチウム	0.5	62.7	97.4
ラクトン	3,6-ジメチル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン	0.5	59.5	100.0
イミド	1-アセチル-2-ピロリドン	2	58.3	96.9
弱ルイス塩基	ヘキサメチル-リンアミド	2	57.9	98.8
カーボネート	ビニレン カーボネート	0.5	55.3	96.7
無機	過塩素酸ナトリウム	0.5	54.8	99.4
ポリマー	ポリ(酢酸ビニル)	2	53.9	99.7
弱ルイス塩基	亜リン酸トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)	2	52.9	99.5
ポリマー	ポリ(1-ビニルピロリドン-co-酢酸ビニル)	0.5	51.7	99.7
ポリマー	ポリアクリロニトリル	0.5	50.4	99.8
ラクトン	α-メチレン-γ-ブチロラクトン	0.5	49.6	98.2
B含有	トリス(ペンタフルオロフェニル) ボラン	0.5	48.6	98.9
無水物	フェニルマレイン酸無水物	2	48.4	97.2

【0049】

一実施形態では、有用な添加剤は、機械的に強いSEIの形成を促進する共通の化学的性質を有する。一般に、本明細書で開示される実施形態の添加剤配合物を対照電解質と対比して使用しても、全体セル容量への悪影響が観察されない。

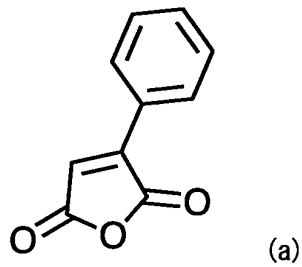
【0050】

表1～6には、添加剤に関するカテゴリーが含まれる。これらのカテゴリーは、限定を意図するものではない。カテゴリー名は、特定の添加剤のうちで共通の化学的特性を識別するが、そのようなカテゴリー名は、性能を向上させる添加剤の支配的な、除外的な又は必須の化学的特性を必ずしも示さない。

【0051】

「無水物」は、添加剤のカテゴリーであり、無水物基を有する添加剤を含む。例えば、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、及び2,3-ジメチルマレイン酸無水物が、好ましい無水物である。特に好ましい無水物は、下記式：

【化 1】



10

で表されることができるフェニルマレイン酸無水物である。

【 0 0 5 2 】

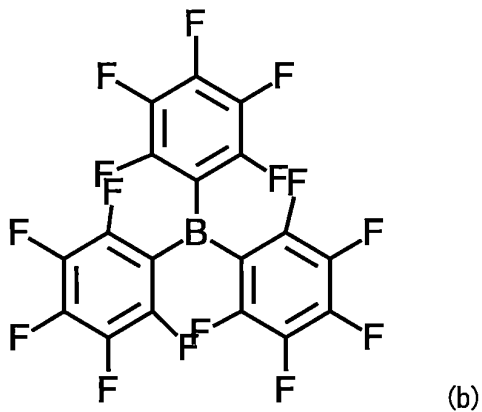
「アニオン受容体」は、添加剤のカテゴリーであり、アニオン受容体として機能する添加剤を含む。例えば、トリイソプロピルボレート及びペンタフルオロフェニルボランが、好ましいアニオン受容体である。

【 0 0 5 3 】

「B含有」は、添加剤のカテゴリーであり、ホウ素含有添加剤を含む。例えば、リチウムジフルオロ（オキサト）ボレート、リチウムジフルオロ（オキサト）ボレート、及びビニルボロン酸ピナコールエステルが、好ましいB含有添加剤である。特に好ましいB含有添加剤は、下記式：

20

【化 2】



30

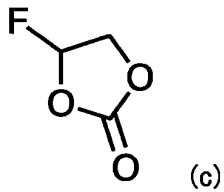
で表されることができるトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランである。

【 0 0 5 4 】

「カーボネート」は、添加剤のカテゴリーであり、カーボネート基を有する添加剤を含む。例えば、ビニレンカーボネート、4,4-ジメチル-5-メチレン-(1,3)ジオキサラン-2-オン、及び6,7-ジメチル-2,4-ジオキサビシクロ[3.2.0]ヘプト6-エン-3-オンが、好ましいカーボネートである。特に好ましいカーボネートは、下記式：

40

【化 3】



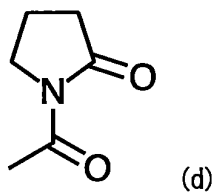
で表されることができるフルオロエチレン カーボネートである。

10

【 0 0 5 5 】

「イミド」は、添加剤のカテゴリーであり、イミド基を有する添加剤を含む。例えば、スクシンイミド、N - (ベンジルオキシカルボニルオキシ)スクシンイミド、及びN - アセチルカプロラクタムが、好ましいイミドである。特に好ましいイミドは、下記式：

【化 4】



20

で表されることができる1 - アセチル - 2 - ピロリドンである。

【 0 0 5 6 】

「無機」は、添加剤のカテゴリーであり、アルカリ金属などの無機物種を有する添加剤を含む。特に好ましい無機物は、硝酸リチウム (LiNO_3) である。別の特に好ましい無機物は、過塩素酸ナトリウム (NaClO_4) である。

【 0 0 5 7 】

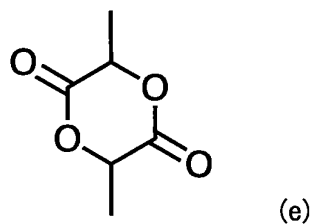
「イソシアネート」は、添加剤のカテゴリーであり、イソシアネート基を有する添加剤を含む。例えば、3 - フルオロフェニルイソシアネート及び2, 4, 5 - トリフルオロフェニルイソシアネートが、好ましいイソシアネートである。

30

【 0 0 5 8 】

「ラクトン」は、添加剤のカテゴリーであり、ラクトン基を有する添加剤を含む。特に好ましいラクトンは、下記式：

【化 5】



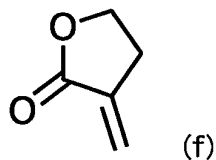
40

で表されることができる3, 6 - ジメチル - 1, 4 - ジオキサン - 2, 5 - ジオンである。

【 0 0 5 9 】

別の特に好ましいラクトンは、下記式：

【化 6】



で表されることができる - メチレン - - ブチロラクトンである。

10

【 0 0 6 0】

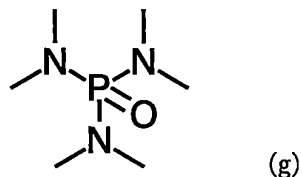
「ポリマー」は、添加剤のカテゴリーであり、高分子添加剤を含む。特に好ましいポリマーは、ポリ(酢酸ビニル)である。別の特に好ましいポリマーは、ポリ(1-ビニルピロリドン-co-酢酸ビニル)である。別の特に好ましいポリマーは、ポリアクリロニトリルである。

【 0 0 6 1】

「弱ルイス塩基」は、添加剤のカテゴリーであり、弱ルイス塩基として機能する添加剤を含む。特に好ましい弱ルイス塩基は、下記式：

【化 7】

20



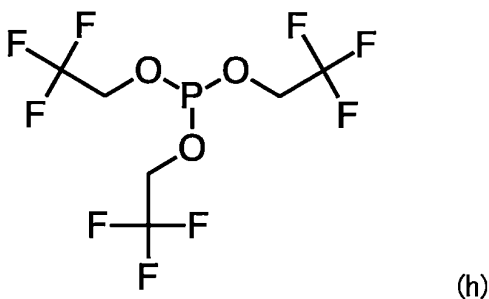
で表されることができるヘキサメチル-リンアミドである。

【 0 0 6 2】

別の特に好ましい弱ルイス塩基は、下記式：

30

【化 8】



40

で表されることができる亜リン酸トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)である。

【 0 0 6 3】

対照電解質配合物に対する向上を実証した添加剤の実施形態のうちで、硝酸リチウムが、予想外の態様で働いた。硝酸リチウムはリチウムアノードと併用されてきたが、硝酸リチウムが、ケイ素アノードと併用されて、詳細には、エチレンカーボネートを含まない電解質配合物において、優れた性能を発揮し得ることは、予想外である。幾つかの参考文献において、典型的にはリチウム硫黄電極と併用される添加剤 LiNO_3 が開示されている。例えば、Azimiらの「Journal of The Electrochemi

50

cal Society, 162(1) A64-A68(2015)」とKimらの「Ionics(2013) 19:1795-1802」の両方に、リチウムポリ硫化物とリチウム金属の反応を減らし、かつサイクル中にリチウム金属の損傷を抑制するために、リチウムアノード上に保護層を形成することが開示されている。米国特許第7,358,012号明細書に開示されるように、リチウム金属の硫黄含有中間体との反応性を減らすという類似の効果が、他のリチウム硫黄電池システムにおいて予期される。さらに、硝酸リチウムは、SEIの主な機能がバルク電解質溶液の還元を抑制することである場合には、ケイ素上のSEI形成材料として知られていない。硝酸リチウムが、充放電時にケイ素の大容量の変化に耐え得る更に機械的に強いSEI層を提供し得ることを予想することは、自明ではない。

10

【0064】

本明細書で開示される電解質配合物に存在する添加剤の量は、電解質溶液の総質量に対する化合物の質量%(又はwt%)の単位で表される。例えば、添加剤の量は、約0.01wt%~約5.0wt%、例えば、約0.1wt%から約5.0wt%まで、約0.1wt%から約2.0wt%まで、約0.5wt%から約2.0wt%までの範囲内であることができる。複数の添加剤の組み合わせの場合には、添加剤の合計量が、約0.01wt%~約5.0wt%、例えば、約0.1wt%から約5.0wt%まで、約0.1wt%から約2.0wt%まで、約0.5wt%から約2.0wt%までの範囲内であることができる。

【0065】

20

本明細書で開示される硝酸リチウムなどのリチウム含有添加剤は、電池用リチウムイオン源である電解質溶液に存在するリチウム塩の濃度を下回る濃度で存在する。つまり、LiPF₆などのリチウムイオン源化合物は、1M濃度で電解質溶液中に存在する。正確な変換のための有機溶媒の選択に応じて、LiPF₆の1M濃度は、約14wt%と等しい。したがって、典型的なリチウム塩は、本明細書で開示される添加剤の濃度より約7倍~約30倍大きい濃度で存在する。さらに、硝酸リチウム添加剤は、本明細書で使われた有機溶媒混合物には、本明細書で使われた濃度で溶解しなかった。言い換えれば、2.0wt%濃度の硝酸リチウムは、有機溶媒混合物のための溶解限度を超えた。これは、特筆すべきことに、電解質配合物中で使用されるリチウムイオン源化合物(LiPF₆)と対照をなす。

30

【0066】

本発明を、その特定の実施形態に関して記載したが、当業者にとって、添付の特許請求の範囲によって特定される本発明の真の理念と範囲を逸脱しなければ、様々な変更及び均等物での置換を行い得ると理解されたい。さらに、特定の状況、材料、組成物、方法、又はプロセスが、本発明の目的、理念、及び範囲に適応するように、多くの変更を行ってよい。そのような変更の全ては、本明細書に添付の特許請求の範囲の範囲内であるよう意図されている。特に、本明細書に開示された方法は、特定の順序で行われた特定の操作に関して記載されたが、本発明の教示を逸脱しなければ、均等な方法を形成するために、これらの操作を、組み合わせても、細分化しても、又は並べ替えてもよいと理解されたい。本発明の実施態様の一部を以下の項目[1]-[20]に記載する。

40

[1]

第一の電極と、

ケイ素を含む第二の電極と、

リチウム塩、有機溶媒、及び添加剤から形成された電解質溶液と、

を含む電池であって、前記添加剤が、硝酸リチウムを前記有機溶媒への溶解限度を超える濃度で含む、電池。

[2]

前記有機溶媒がエチレンカーボネートではない、項目1に記載の電池。

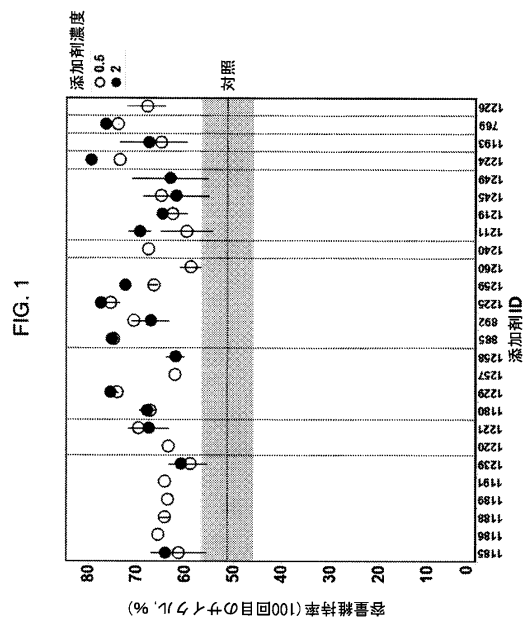
[3]

前記有機溶媒がプロピレンカーボネートを含む、項目2に記載の電池。

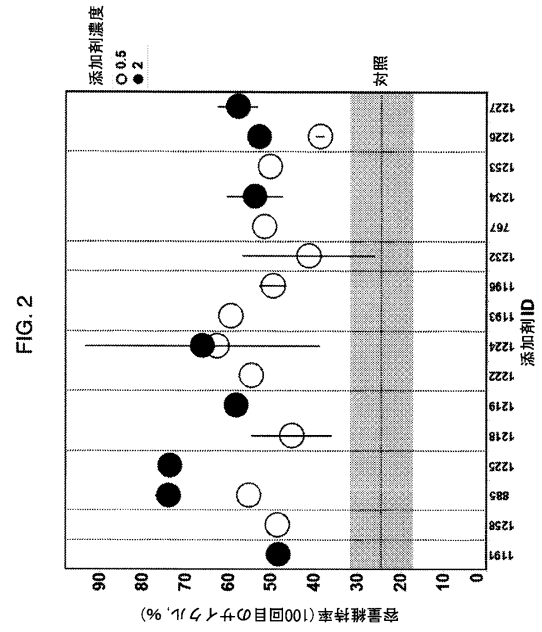
50

- [4]
前記第一の電極がリチウム及びマンガンを含む、項目 1 に記載の電池。
- [5]
前記第一の電極がリチウム、マンガン、及びニッケルを含む、項目 1 に記載の電池。
- [6]
前記第一の電極がリチウム、マンガン、ニッケル、及びコバルトを含む、項目 1 に記載の電池。
- [7]
前記第一の電極が $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を含む、項目 6 に記載の電池。 10
- [8]
第一の電極と、
第二の電極と、
リチウム塩、有機溶媒混合物、及び添加剤から形成された電解質溶液と、
を含む電池であって、前記有機溶媒混合物がエチレンカーボネートを含まず、かつ前記添加剤が硝酸リチウムを含む、電池。
- [9]
前記第二の電極がケイ素を含む、項目 1 に記載の電池。
- [10]
前記第二の電極がケイ素合金である、項目 1 に記載の電池。 20
- [11]
前記有機溶媒がプロピレンカーボネートを含む、項目 8 に記載の電池。
- [12]
前記第一の電極がリチウム及びマンガンを含む、項目 8 に記載の電池。
- [13]
前記第一の電極がリチウム、マンガン、及びニッケルを含む、項目 8 に記載の電池。
- [14]
前記第一の電極がリチウム、マンガン、ニッケル、及びコバルトを含む、項目 8 に記載の電池。
- [15]
前記第一の電極が $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を含む、項目 14 に記載の電池。 30
- [16]
第一の電極と、
ケイ素を含む第二の電極と、
リチウム塩、有機溶媒、及び添加剤から形成された電解質溶液と、
を含む電池であって、前記添加剤が、少なくとも 0.5 質量%の硝酸リチウムを含む、電池。
- [17]
前記有機溶媒がエチレンカーボネートではない、項目 16 に記載の電池。 40
- [18]
前記添加剤が、少なくとも 1.0 質量%の硝酸リチウムを含む、項目 16 に記載の電池。
- [19]
前記添加剤が、少なくとも 2.0 質量%の硝酸リチウムを含む、項目 16 に記載の電池。
- [20]
前記第一の電極が $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を含む、項目 19 に記載の電池。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/38 (2006.01) H 0 1 M 4/38 Z

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(74)代理人 100135895

弁理士 三間 俊介

(72)発明者 デイドラ ストランド

アメリカ合衆国,コロラド 9 2 1 3 1, サンディエゴ, ハンドリック ドライブ 1 1 9 9 0

(72)発明者 マリッサ コールドウェル

アメリカ合衆国,カリフォルニア 9 2 1 0 3, サンディエゴ, フォース アベニュー 3 5 5 2

(72)発明者 ガーン チェン

アメリカ合衆国,カリフォルニア 9 2 1 3 0, サンディエゴ, モナ リサ ストリート 1 2 3
6 0

審査官 宮田 透

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 4 / 1 9 5 4 0 7 (W O , A 1)

特開 2 0 0 0 - 0 4 0 5 2 3 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 1 7 3 0 9 9 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 1 9 7 0 0 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7

H 0 1 M 4 / 3 6 - 4 / 6 2

H 0 1 M 4 / 1 3 - 4 / 1 3 9 9