

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6901405号  
(P6901405)

(45) 発行日 令和3年7月14日 (2021.7.14)

(24) 登録日 令和3年6月21日 (2021.6.21)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 10/052 (2010.01)

HO 1 M 10/052

HO 1 M 10/0568 (2010.01)

HO 1 M 10/0568

HO 1 M 10/0569 (2010.01)

HO 1 M 10/0569

HO 1 M 4/40 (2006.01)

HO 1 M 4/40

HO 1 M 4/525 (2010.01)

HO 1 M 4/525

請求項の数 15 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-559787 (P2017-559787)  
 (86) (22) 出願日 平成28年2月8日 (2016.2.8)  
 (65) 公表番号 特表2018-505538 (P2018-505538A)  
 (43) 公表日 平成30年2月22日 (2018.2.22)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/017020  
 (87) 国際公開番号 W02016/130484  
 (87) 国際公開日 平成28年8月18日 (2016.8.18)  
 審査請求日 平成31年2月1日 (2019.2.1)  
 (31) 優先権主張番号 62/113,637  
 (32) 優先日 平成27年2月9日 (2015.2.9)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 米国 (US)

(73) 特許権者 519348129  
 エスイーエス ホールディングス ピーテ  
 ィーイー. エルティーディー.  
 シンガポール国 O 4 8 5 4 2, # 1 8 -  
 O O エーアイエー タワー, ロビンソン  
 ロード 1  
 (74) 代理人 110000659  
 特許業務法人広江アソシエイツ特許事務所  
 (72) 発明者 ティルヴァナマライ, アルンクマー  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 O  
 2 4 5 1, ウォルサム, 4 6 キングス  
 ウェイ 8 0 4 B

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 充電式リチウム電池の高塩濃度電解質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

充電式バッテリーであって、  
 層状またはスピネル酸化物材料であるカソード活物質を含むカソードと、  
 リチウム金属アノードと、  
 フルオロスルホニル (F S O<sub>2</sub>) 基を有するリチウムイミド塩を含む液体電解質と、を  
 備え、

前記電解質は、有機溶媒 1 リットル当たり少なくとも 2 モルのリチウムイミド塩濃度を  
 有する有機溶媒を含み、

前記リチウムイミド塩は、L i N ( F S O<sub>2</sub> )<sub>2</sub> ( L i F S I ) から成り、

前記有機溶媒は、1, 2 - ジメトキシエタン ( D M E ) およびエチレンカーボネート ( E C ) から成る群から選択され、

前記有機溶媒が、D M E であるときに、L i F S I の有機溶媒 1 リットル当たりの濃度  
 が 4 から 6 モルまでの間であり、

前記有機溶媒が、E C であるときに、L i F S I の有機溶媒 1 リットル当たりの濃度が  
 2 から 3 モルまでの間である、充電式バッテリー。

【請求項 2】

充電式バッテリーであって、

層状またはスピネル酸化物材料であるカソード活物質を含むカソードと、

リチウム金属アノードと、

10

20

フルオロスルホニル ( F S O<sub>2</sub> ) 基を有するリチウムイミド塩を含む液体電解質と、を備え、

前記電解質は、有機溶媒 1 リットル当たり少なくとも 2 モルのリチウムイミド塩濃度を有する有機溶媒を含み、

前記リチウムイミド塩は、L i N ( F S O<sub>2</sub> )<sub>2</sub> ( L i F S I ) から成り、

前記有機溶媒は、ジエトキシエタン ( D E O E )、メチルブチルエーテル ( M B E )、ジエチルエーテル ( D E E )、およびテトラヒドロフラン ( T H F ) から成る群から選択され、

前記有機溶媒が、D E O E、M B E、D E E および T H F の 1 つであるときに、L i F S I の有機溶媒 1 リットル当たりの濃度が 4 から 6 モルまでの間であり、

前記液体電解質が作用電極としての銅箔および対電極としてのリチウム金属箔を含む電気化学セルにおいて試験されたときに、前記リチウムイミド塩、リチウムイミド塩濃度および前記有機溶媒は、前記銅箔上に 3 m A h / c m<sup>2</sup> のリチウムを電気めっきし、かつ銅箔から前記リチウムを、電位が + 0 . 5 V に達するまで電気ストリッピングし、かつこのプロセスを 0 . 7 C レートで少なくとも 2 0 サイクル繰り返し、かつストリッピングめっき容量比の平均を決定することによって測定されるリチウムのクーロン効率を、9 5 % 超まで高めるように選択される、充電式バッテリー。

【請求項 3】

前記アノードは、銅箔またはメッシュを含む集電体上にプレスされるリチウム金属箔である、請求項 1 または 2 に記載のバッテリー。

【請求項 4】

前記アノードは、銅箔またはメッシュを含むむき出しの集電体であり、リチウムは、続いて、前記バッテリーの最初の充電中に前記むき出しの集電体上にめっきされる、請求項 1 ~ の 3 いずれか一項に記載のバッテリー。

【請求項 5】

前記アノードは、0 . 1 から 1 0 0 ミクロンまでの範囲のリチウム箔厚さを有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のバッテリー。

【請求項 6】

前記アノードは、5 から 5 0 ミクロンまでの範囲のリチウム箔厚さを有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のバッテリー。

【請求項 7】

前記アノードは、1 0 から 3 0 ミクロンまでの範囲のリチウム箔厚さを有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のバッテリー。

【請求項 8】

前記カソードおよびアノードは、イオン伝導を許容しながら電気接触を防止する、液体電解質で浸漬される多孔質セパレータによって離して保持される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のバッテリー。

【請求項 9】

前記バッテリーは、コイン、パウチ、プリズム、円筒または薄膜より成るグループから選択されるフォームファクタを有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のバッテリー。

【請求項 1 0】

前記リチウムイミド塩および前記有機溶媒は、リチウムのクーロン効率を、9 7 % 超まで高めるように選択される請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のバッテリー。

【請求項 1 1】

前記リチウムイミド塩および前記有機溶媒は、リチウムのクーロン効率を、9 9 % 超まで高めるように選択される請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載のバッテリー。

【請求項 1 2】

電気化学セルであって、  
作用電極としての銅箔と、  
対電極としてのリチウム金属箔と、

リチウムイミド塩を含む液体電解質と、を含み、  
 前記電解質は、有機溶媒 1 リットル当たり少なくとも 2 モルのリチウム塩濃度を有する有機溶媒であり、  
 前記リチウムイミド塩は、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$  ( $\text{LiFSI}$ ) から成り、  
 前記有機溶媒は、1, 2 - ジメトキシエタン (DME) およびエチレンカーボネート (EC) から成る群から選択され、  
 前記有機溶媒が、DME であるときに、 $\text{LiFSI}$  の有機溶媒 1 リットル当たりの濃度が 4 から 6 モルまでの間であり、  
 前記有機溶媒が、EC であるときに、 $\text{LiFSI}$  の有機溶媒 1 リットル当たりの濃度が 2 から 3 モルまでの間である、電気化学セル。

10

## 【請求項 13】

電気化学セルであって、  
 作用電極としての銅箔と、  
 対電極としてのリチウム金属箔と、  
 リチウムイミド塩を含む液体電解質と、を含み、  
 前記電解質は、有機溶媒 1 リットル当たり少なくとも 2 モルのリチウム塩濃度を有する有機溶媒であり、  
 前記リチウムイミド塩は、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$  ( $\text{LiFSI}$ ) から成り、  
 前記有機溶媒は、ジエトキシエタン (DEOE)、メチルブチルエーテル (MBE)、ジエチルエーテル (DEE)、およびテトラヒドロフラン (THF) から成る群から選択され、  
 前記有機溶媒が、DEOE、MBE、DEE および THF の 1 つであるときに、 $\text{LiFSI}$  の有機溶媒 1 リットル当たりの濃度が 4 から 6 モルまでの間であり、  
 前記リチウムイミド塩、リチウムイミド塩濃度および前記有機溶媒は、前記銅箔上に  $3 \text{ mA h} / \text{cm}^2$  のリチウムを電気めっきし、かつ銅箔から前記リチウムを、電位が + 0 . 5 V に達するまで電気ストリッピングし、かつこのプロセスを 0 . 7 C レートで少なくとも 20 サイクル繰り返し、かつストリッピング対めっき容量比の平均を決定することによって測定されるリチウムのクーロン効率を、95% 超まで高めるように選択される、電気化学セル。

20

## 【請求項 14】

前記リチウムイミド塩および前記有機溶媒は、リチウムのクーロン効率を 97% 超まで高めるように選択される、請求項 12 または 13 に記載の電気化学セル。

30

## 【請求項 15】

前記リチウムイミド塩および前記有機溶媒は、リチウムのクーロン効率を 99% 超まで高めるように選択される、請求項 12 または 13 に記載の電気化学セル。

## 【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、2015 年 2 月 9 日に  
出願された米国暫定特許出願第 62 / 113 , 637 号明細書に対し、特許法第 119 条 ( e ) に基づく出願の利益を主張するものであり、前記出願は、明示的に、参照によりその全体が開示に含まれる。

40

## 【0002】

本明細書において引用する特許、特許出願および刊行物は全て、参照によりその全体が開示に含まれる。これらの刊行物の開示内容は、本明細書に記述する発明の日付の時点で当業者に知られている最新技術をより完全に説明するために、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

## 【0003】

本開示は、概して、充電式バッテリーに関し、より具体的には、高エネルギー密度を有する充電式リチウム電池、および向上したサイクル寿命を達成するための高塩濃度電解質の

50

使用に関する。

【背景技術】

【0004】

リチウムイオン電池は、現在、他の充電式化学物質に比べて非常に高いエネルギーおよび電力を提供することから、携帯電話およびラップトップコンピュータ等の携帯用電子機器に最適なバッテリーである。また、これらは、電気自動車およびグリッドストレージ・アプリケーション用に集中的に追求されている。

【0005】

市販のリチウムイオン電池は、典型的には、金属酸化物ベースのカソード（正極）、黒鉛ベースのアノード（負極）および非水性の電解質を有する。このようなバッテリーは、典型的には、約  $250\text{ Wh/kg}$  の比エネルギー、および約  $600\text{ Wh/L}$  のエネルギー密度を示す。しかしながら、現在のリチウムイオン技術では、増大する将来のエネルギー密度需要を満たすことができない。

10

【0006】

リチウム金属は、全ての金属の中で理論上最も高い比容量  $3860\text{ Ah/kg}$ （黒鉛は、 $370\text{ mAh/Kg}$ ）、および最も低い電気化学電位（SHEに比べて  $-3.04\text{ V}$ ）を提供することから、充電式バッテリーにとって理想的なアノード材料である。リチウムイオン電池における黒鉛アノードを金属リチウムで置換すれば、潜在的に、電池の全エネルギー密度を  $1000\text{ Wh/L}$  を超えて高めることができる。

【0007】

20

金属リチウムは、一次セルに使用されるが、充電／放電サイクルが繰り返されるとリチウム構造が劣化してサイクル寿命が制限され、かつ内部短絡および他の重大な安全問題を引き起こす可能性があるという理由で、充電式バッテリーへの適用はうまくいっていない。

【0008】

高密度のリチウム金属と比較すると、電池充電中のアノードにおける電着リチウムは、高い多孔性および表面積を有する「枝状」または「苔状」の形態を示す。これは、接触しているリチウム金属と電解質成分との間に形成される「固体電解質界面（SEI）または不動態化」層の存在によって引き起こされる、充電中の金属 - 電解質界面における不均一な電流分布の結果である可能性もある。リチウムは、熱力学的に有機溶媒中で不安定であることから、リチウムと有機溶媒との間の連続的な化学反応を抑制するためには、SEI層の形成が不可欠である。

30

【0009】

アノードにおける電着リチウムの高い表面積は、さらに、新しいリチウムを電解質に暴露し、これが次には、不可逆的にさらなるSEI成分を生成する。リチウム粒子表面におけるSEI形成は、リチウム粒子が互いに融合して結晶粒界に必要な金属リチウム - リチウム接点を形成することを妨げ、これが、電気絶縁された、または「死んだ」リチウムの形成によるリチウム損失を招くことがある。

【0010】

さらに、サイクル時に繰り返されるSEI形成は、リチウム金属および電解質の双方を消費し、リチウム損失および電解質の乾燥を招く。リチウム損失は、クーロン効率およびサイクル寿命を減らし、電解質損失は、バッテリーのセル抵抗を増加させる。

40

【0011】

極端な状態では、アノード表面上に形成されるリチウムデンドライトがセパレータを貫通してカソードと電気接触し、セル内で短絡を引き起こす場合もある。デンドライトによるセルの短絡は、火災や爆発を伴う劇的なバッテリー故障を招くことがある。

【0012】

さらに、急速充電中の高電流密度は、リチウムデンドライトの形成を著しく促進し、かつアノードと電解質との間の表面反応を強め、リチウムおよび電解質の双方が急速に減損して、結果的に、バッテリーのサイクル寿命および安定性が低下する。

【0013】

50

リチウムデンドライトの形成および成長を抑制するために、以前から、例えば、SEIの安定性を向上させる、強いせん断弾性率を有する電解質を開発する、大きい表面積のリチウムアノードを用いて実効電流密度を下げる、バッテリーの充電パターンを修正する、静電シールド機構を自己回復する、といった幾つかのアプローチが追求されてきた。

【0014】

デンドライトを軽減するための大部分のアプローチは、リチウム塩、溶媒および添加剤等の電解質成分を最適化することによって、リチウム表面上のSEI層の安定性および均一性を向上させることに焦点を当てている。しかしながら、SEI層は、実質的に、リチウムと電解質との反応生成物（その大部分は、様々なリチウム塩の混合物）で構成されることから、既存の電解質を用いて薄く均一で安定な不動態化層を達成することは極めて困難である。

10

【0015】

あるいは、リチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) 伝導性のポリマー、ガラスまたはセラミック材料等の高いせん断弾性率を有する電解質を、デンドライトの浸透をブロックする機械的障壁として作用させることが提案されている。しかしながら、固体電解質は、室温での伝導性が低く、かつ界面抵抗が大きいことから、限定的な力学的特性を有し、よって典型的には、実用に適さない。

【0016】

充電プロセス（リチウム析出）中の電流密度の低減、または充電様式（例えば、パルス充電）の修正は、リチウムデンドライトの成長を遅らせるための有効な方法である。しかしながら、バッテリーを迅速に再充電する必要性の高まりにより、充電電流密度を低下させることだけでバッテリーのサイクル寿命を向上させることは、実際的でない可能性がある。

20

【0017】

電流密度を下げる別のアプローチは、有効電極表面を増加させること、例えば、高い表面積のリチウム金属粉末をアノードとして採用することである。しかしながら、このアプローチは、リチウム金属電池のエネルギー密度を著しく低下させる可能性がある。

【0018】

高圧で電着されるリチウム膜は、より密で均一であることが判明している。充電プロセス中に印加される圧力は、析出したリチウムの単離を減少させ、リチウムのクーロン効率を増加させる。しかしながら、バッテリーに外圧が加わると、セル短絡の可能性が高くなる場合もある。

30

【0019】

近年、自己回復式静電シールド機構等の新しいアプローチが幾つか提案されているが、このような機構は、低電流範囲でしか機能しないように思われ、実用的なバッテリーには不向きである。

【発明の概要】

【0020】

所定の態様において、本開示は、高いエネルギー、電力およびクーロン効率および長いサイクル寿命を提供する充電式リチウム電池に関する。所定の態様において、充電式バッテリーは、カソードと、リチウム金属アノードと、液体電解質とを含み、電解質は、リチウム塩濃度が高い有機溶媒である。所定の態様において、充電式リチウム電池は、高いリチウムクーロン効率（例えば、95%超、97%超、99%超）を示す。

40

【0021】

1つまたは複数の実施形態において、液体電解質は、特定の有機溶媒1リットル当たり2モルを超える濃度で高い溶解性を有するリチウム塩を含む。

【0022】

1つまたは複数の実施形態において、高リチウム塩濃度の電解質は、1 mS / cmを超える伝導性を有する。

【0023】

1つまたは複数の実施形態において、高塩濃度電解質に使用される有機溶媒は、特定の

50

リチウム塩の高い溶解性をサポートするために、50 で5 c P未満の粘度を有する。

【0024】

1つまたは複数の実施形態において、高塩濃度電解質に使用される溶媒は、リチウム金属アノードを1V上回る電位でリチウムを可逆的にインターカレートするカソードの使用をサポートするために、電気化学的安定性を有する。

【0025】

ある態様において、充電式リチウム電池は、カソードと、リチウム金属アノードと、フルオロスルホニル( $\text{FSO}_2$ )基を有するリチウムイミド塩を含む液体電解質とを含み、電解質は有機溶媒1リットル当たり少なくとも2モルのリチウムイミド塩濃度を含む有機溶媒である。

10

【0026】

1つまたは複数の実施形態において、リチウムイミド塩は、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ であるか、これを含むか、これより略成る。1つまたは複数の実施形態において、リチウムイミド塩は、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、およびこれらの任意の組合せであるか、上記を含むか、上記より略成る。

【0027】

1つまたは複数の実施形態において、電解質は、リチウム塩の混合物を含有し、これらのリチウム塩のうちの少なくとも1つは、フルオロスルホニル( $\text{FSO}_2$ )基を有するリチウムイミド塩である。

20

【0028】

1つまたは複数の実施形態において、電解質は、有機溶媒1リットル当たり2から10モルまでの間のリチウム塩濃度を有する。

【0029】

1つまたは複数の実施形態において、電解質は、有機溶媒として環状カーボネートを含む。1つまたは複数の実施形態において、環状カーボネートは、有機溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、これらの誘導体、およびこれらの任意の組合せおよび混合物から選択される。

【0030】

1つまたは複数の実施形態において、電解質は、有機溶媒として環状エーテルを含む。1つまたは複数の実施形態において、環状エーテルは、有機溶媒として、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、これらの誘導体、およびこれらの任意の組合せおよび混合物から選択される。

30

【0031】

1つまたは複数の実施形態において、電解質は、有機溶媒としてグライムを含む。1つまたは複数の実施形態において、グライムは、有機溶媒として、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、トリグライム、テトラグライム、これらの誘導体、およびこれらの任意の組合せおよび混合物から選択される。

【0032】

1つまたは複数の実施形態において、電解質は、有機溶媒としてエーテルを含む。1つまたは複数の実施形態において、エーテルは、有機溶媒として、ジエチルエーテル、メチルブチルエーテル、これらの誘導体、およびこれらの任意の組合せおよび混合物から選択される。

40

【0033】

1つまたは複数の実施形態において、有機溶媒は、ジメトキシエタンから略成る。1つまたは複数の実施形態において、有機溶媒は、ジメトキシエタンから略成り、かつ電解質は、有機溶媒1リットル当たり4から6モルまでの間のリチウム塩濃度を有する。1つまたは複数の実施形態において、有機溶媒は、ジメトキシエタンから略成り、かつ電解質は、有機溶媒1リットル当たり3から7モルまでの間のリチウム塩濃度を有する。

【0034】

50

1つまたは複数の実施形態において、有機溶媒は、エチレンカーボネートから略成る。  
 1つまたは複数の実施形態において、有機溶媒は、エチレンカーボネートから略成り、かつ電解質は、有機溶媒1リットル当たり2から3モルまでの間のリチウム塩濃度を有する。  
 1つまたは複数の実施形態において、有機溶媒は、エチレンカーボネートから略成り、かつ電解質は、有機溶媒1リットル当たり2から4モルまでの間のリチウム塩濃度を有する。

【0035】

1つまたは複数の実施形態において、アノードは、集電体上にプレスされるリチウム金属箔である。1つまたは複数の実施形態において、集電体は、銅箔またはメッシュを含む。

10

【0036】

1つまたは複数の実施形態において、アノードは、銅箔またはメッシュを含むむき出しの集電体であり、リチウムは、続いて、バッテリーの最初の充電中にむき出しの集電体上にめっきされる。

【0037】

1つまたは複数の実施形態において、アノードは、約0.1から約100ミクロンまでの範囲のリチウム箔厚さを有する。1つまたは複数の実施形態において、アノードは、5から50ミクロンまでの範囲のリチウム箔厚さを有する。1つまたは複数の実施形態において、アノードは、10から30ミクロンまでの範囲のリチウム箔厚さを有する。

【0038】

1つまたは複数の実施形態において、カソードは、高い電気化学電位においてリチウムイオンを可逆的にインターカレートする金属酸化物材料である。

20

【0039】

1つまたは複数の実施形態において、カソードは、リチウム金属アノードを1V上回る電位でリチウムイオンとのインターカレーションまたは変換反応を可逆的に受ける。

【0040】

1つまたは複数の実施形態において、カソードは、一般式  $Li_x M_y O_z$  を有し、ここで、Mは、遷移金属である。1つまたは複数の実施形態において、遷移金属は、Co、Mn、Ni、V、FeまたはCrより成るグループから選択される。

【0041】

1つまたは複数の実施形態において、カソードは、 $LiCoO_2$ 、 $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$ 、 $Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li(Mn_{1.5}Ni_{0.5})_2O_4$  またはこれらのリチウムを多く含む変種より成るグループから選択される層状またはスピネル酸化物材料である。

30

【0042】

1つまたは複数の実施形態において、カソードは、 $Li_x M_y PO_z$  の一般式を有し、Mは遷移金属である。1つまたは複数の実施形態において、遷移金属は、Co、Mn、Ni、V、FeまたはCrより成るグループから選択される。

【0043】

1つまたは複数の実施形態において、カソード活物質は、 $LiFePO_4$ 、 $LiNiPO_4$ 、 $LiCoPO_4$  または  $LiMnPO_4$  より成るグループから選択されるリン酸塩材料である。

40

【0044】

1つまたは複数の実施形態において、カソード活物質は、硫黄または遷移金属硫化物およびこれらの任意の組合せであるか、これらを含む。幾つかの実施形態において、遷移金属硫化物は、例えば、 $TiS_2$  または  $MoS_2$  および遷移金属の他の硫化物を含む。

【0045】

1つまたは複数の実施形態において、カソードは、活物質粉末、ポリマー結合剤（例えば、PVDf）および導電希釈剤（例えば、カーボンブラック）を含む多孔質コーティングである。

50

## 【0046】

1つまたは複数の実施形態において、カソードはアルミニウム箔上の多孔質コーティングである。

## 【0047】

1つまたは複数の実施形態において、カソードは、液体電解質で浸漬される多孔質コーティングである。

## 【0048】

1つまたは複数の実施形態において、カソードおよびアノードは、イオン伝導を許容しながら電気接触を防止する、液体電解質で浸漬される多孔質セパレータによって離して保持される。

10

## 【0049】

1つまたは複数の実施形態において、バッテリーは、コイン、パウチ、プリズム、円筒または薄膜より成るグループから選択されるフォームファクタを有する。

## 【0050】

本明細書に開示する別の態様は、作用電極としての銅箔と、対電極としてのリチウム金属箔と、リチウムイミド塩を含む液体電解質とを含む電気化学セルに関し、電解質は、有機溶媒1リットル当たり少なくとも2モルのリチウム塩濃度を有する有機溶媒である。リチウムイミド塩、リチウムイミド塩濃度および有機溶媒は、銅箔上に $3\text{mAh/cm}^2$ のリチウムを電気めっきし、かつ銅箔からリチウムを、電位が $+0.5\text{V}$ に達するまで電気ストリッピングし、かつこのプロセスを0.7レートで少なくとも20サイクル繰り返し、かつストリッピング対めっき容量比の平均を決定することによって測定されるリチウムのクーロン効率を、95%超まで高めるように選択されてもよい。

20

## 【0051】

1つまたは複数の実施形態において、リチウムイミド塩および有機溶媒は、リチウムのクーロン効率を97%超まで高めるように選択される。

## 【0052】

1つまたは複数の実施形態において、リチウムイミド塩および有機溶媒は、リチウムのクーロン効率を99%超まで高めるように選択される。

## 【0053】

本発明の所定の態様に関して記述する実施形態のエLEMENTは、本発明の別の態様の様々な実施形態において使用されてもよい。例えば、1つの独立請求項に依存する従属請求項の特徴は、他の独立請求項の何れかの装置および/または方法に使用できることが企図される。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0054】

【図1】本開示の幾つかの態様による、 $\text{LiCoO}_2$  カソード、リチウム金属アノードおよびEC:EMC(3:7)中の $1.2\text{M LiPF}_6$ の電解質で作製したコインセルの、室温および充/放電速度 $0.7\text{C}/0.5\text{C}$ 、3から4.25V間における電気化学的サイクル性能を示す。

## 【0055】

【図2】本開示の幾つかの態様による、 $\text{LiCoO}_2$  カソード、リチウム金属アノードおよびEC中の $1.2\text{M LiPF}_6$ の電解質で作製したコインセルの、室温および充/放電速度 $0.7\text{C}/0.5\text{C}$ 、3から4.25V間における電気化学的サイクル性能を示す。

40

## 【0056】

【図3】本開示の幾つかの態様による、 $\text{LiCoO}_2$  カソード、リチウム金属アノードおよびEC中の $2.5\text{M LiFSI}$ の電解質で作製したコインセルの、室温および充/放電速度 $0.7\text{C}/0.5\text{C}$ 、3から4.25V間における電気化学的サイクル性能を示す。

## 【0057】

50



【図4】本開示の幾つかの態様による、 $\text{LiCoO}_2$  カソード、リチウム金属アノードおよびDME中の5M  $\text{LiFSI}$ の電解質で作製したコインセルの、室温および充/放電速度0.7C/0.5C、3から4.25V間における電気化学的サイクル性能を示す。

【0058】

【図5】本開示の幾つかの態様による、 $\text{LiCoO}_2$  カソード、リチウム金属アノードおよびDME中の5M  $\text{LiFSI}$ の電解質で作製したコインセルの、室温および充/放電速度0.7C/0.5C、3から4.4V間における電気化学的サイクル性能を示す。

【0059】

【図6】本開示の幾つかの態様による、 $\text{LiCoO}_2$  カソード、リチウム金属アノードおよびEC中の2.5M  $\text{LiFSI}$ の電解質で作製したコインセルの、室温および充/放電速度0.1C/0.5C、3から4.25V間における電気化学的サイクル性能を示す。

10

【0060】

【図7】本開示の幾つかの態様による、 $\text{LiCoO}_2$  カソード、リチウム金属アノードおよびEC中の2.5M  $\text{LiFSI}$ の電解質で作製した2Ahパウチセルの、室温および充/放電速度0.1C/0.5C、3から4.4V間における電気化学的サイクル性能を示す。

【0061】

【図8】本開示の幾つかの態様による、 $\text{LiCoO}_2$  カソード、リチウム金属アノードおよびDME中の5M  $\text{LiFSI}$ の電解質で作製したコインセルの、室温および充/放電速度0.1C/0.5C、3から4.25V間における電気化学的サイクル性能を示す。

20

【0062】

【図9】本開示の幾つかの態様による、 $\text{LiCoO}_2$  カソード、リチウム金属アノードおよびDME中の5M  $\text{LiFSI}$ の電解質で作製した2Ahパウチセルの、室温および充/放電速度0.1C/0.5C、3から4.25V間における電気化学的サイクル性能を示す。

【0063】

【図10】本開示の幾つかの態様による、 $3\text{mAh}/\text{cm}^2$ のリチウムを0.7Cレートでめっき/剥離することにより測定した、様々な高塩濃度電解質のリチウムクーロン効率を示す。

30

【0064】

【図11】本開示の幾つかの態様による、 $3\text{mAh}/\text{cm}^2$ のリチウムを0.7Cレートでめっき/剥離することにより測定した、様々な高塩濃度電解質のリチウムクーロン効率を示す。

【0065】

【図12(a)】本開示の幾つかの態様による、本研究で調査した市販のリチウムイオン電解質における電着リチウムのSEM形態を示す。

【図12(b)】本開示の幾つかの態様による、本研究で調査したEC中の3M  $\text{LiFSI}$ 電解質における電着リチウムのSEM形態を示す。

【図12(c)】本開示の幾つかの態様による、本研究で調査したDME中の5M  $\text{LiFSI}$ 電解質における電着リチウムのSEM形態を示す。

40

【発明を実施するための形態】

【0066】

幾つかの実施形態において、本開示は、向上した電気化学的性能を示す、充電式リチウム電池を含むバッテリーに関する。幾つかの実施形態において、充電式電池は、カソードと、リチウム金属アノードと、リチウム塩を含む液体電解質とを含み、電解質は、リチウム塩濃度が高い有機溶媒である。幾つかの実施形態において、リチウム塩は、フルオロスルホニル( $\text{FSO}_2$ )基を有するリチウムイミド塩であるか、これを含む。幾つかの実施形態において、高いリチウム塩濃度は、有機溶媒1リットル当たり少なくとも2モルの濃度である。幾つかの実施形態において、高いリチウム塩濃度は、有機溶媒1リットル当たり

50

2 から 10 モルまでの間（この範囲の任意のサブセットを含む）の濃度である。

【0067】

本明細書で論じる幾つかの実施形態は、こうした電池の最適な電気化学的性能を達成するように選択されるコンポーネントを含む充電式バッテリーの設計に対する新しいアプローチを示す。塩および有機溶媒を含む電解質は、（例えば、本明細書に記述している方法に従って測定した場合に）リチウムのクーロン効率が 95 % 超、97 % 超または 99 % 超まで増大するように選択されてもよい。電解質は、リチウムイミド塩および有機溶媒を含んでもよく、リチウムイミド塩、有機溶媒中のリチウムイミド塩濃度および有機溶媒は、（例えば、本明細書に記述している方法に従って測定した場合に）リチウムのクーロン効率が 95 % 超、97 % 超または 99 % 超まで増大するように選択されてもよい。

10

【0068】

幾つかの実施形態において、電解質は、有機溶媒および塩を含む。幾つかの実施形態において、有機溶媒は、環状カーボネート（例えば、エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネート、これらの誘導体およびこれらの任意の組合せまたは混合物）であるか、これらを含む。幾つかの実施形態において、有機溶媒は、テトラヒドロフランまたはテトラヒドロピラン、これらの誘導体およびこれらの任意の組合せおよび混合物等の環状エーテルであるか、これらを含む。幾つかの実施形態において、有機溶媒は、ジメトキシエタンまたはジエトキシエタン、これらの誘導体およびこれらの任意の組合せおよび混合物等のグリムであるか、これらを含む。幾つかの実施形態において、有機溶媒は、有機溶媒として、ジエチルエーテルまたはメチルブチルエーテル、これらの誘導体およびこれらの任意の組合せおよび混合物等のエーテルであるか、これらを含む。

20

【0069】

幾つかの実施形態において、塩は、イミド塩であるか、イミド塩を含む。幾つかの実施形態において、塩は、フルオロスルホニル（ $\text{FSO}_2$ ）基を有するリチウムイミド塩であるか、これを含む。幾つかの実施形態において、リチウムイミド塩は、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$  であるか、これを含むか、これより略成る。幾つかの実施形態において、リチウムイミド塩は、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、およびこれらの任意の組合せまたは混合物であるか、上記を含むか、上記より略成る。

【0070】

電解質は、バッテリーにおいて、カソードとアノードとの間でイオンを伝導させる重要な役割を果たす。リチウムイオン電池に使用される従来の液体電解質は、典型的には、1 リットル当たり 1.5 モル未満のリチウム塩濃度を有するが、これは、イオン伝導性、粘度および塩溶解性間のトレードオフである。

30

【0071】

電解質中のリチウム塩濃度は、リチウムアノードのクーロン効率およびサイクル寿命にも影響を及ぼす。充電中に析出が起こるアノード近傍で  $\text{Li}^+$  イオンが減損する（拡散制御状態になる）と、非水液体電解質中でデンドライトが成長し始めることは、周知である。

【0072】

バッテリーのクーロン効率は、概して、電荷入力（例えば、充電サイクル中にバッテリーに入る電荷量）に対するバッテリーの電荷出力（例えば、放電サイクル中にバッテリーを出る電荷量）の比を指す。クーロン効率は、バッテリーにおける電荷の移動効率を表す。バッテリーにおいて、効率は、電荷の損失によって低減されるが、これは、例えば、バッテリー内の二次反応に起因して生じ得る。リチウムのクーロン効率は、本明細書で論じているように、充/放電中にリチウムがバッテリーのアノードで電気めっき/剥離される効率を指す。リチウムのクーロン効率は、電解質との有害な反応によるリチウム損失に起因して低減される。

40

【0073】

充電中に外部電位が印加されると、バッテリーを流れる電流によって、電解液内にイオン

50

濃度勾配が生じる。非常に低い電流密度では、形成される  $\text{Li}^+$  イオン濃度勾配は小さく安定し、よってこの条件下で凝集するリチウムデンドライトはさほど多くない。この状態で形成されるデンドライトは、何れも、SEI および電流密度分布における局所的な不均一性の結果である可能性もある。しかしながら、バッテリーにおける実際に重大である電流密度値では、アノード付近の  $\text{Li}^+$  イオン濃度の減損により、かなりのリチウムデンドライトが形成される。

【0074】

この開示では、金属リチウムアノードにおけるクーロン効率の改善およびデンドライト成長の抑制により、高エネルギー充電式リチウム金属電池のサイクル性能を高める、新しい種類の高塩濃度電解質について述べる。電解質におけるより高いリチウム塩濃度は、リチウムデンドライトが成長し始める電流密度を上昇させる。より高い塩濃度は、充電プロセス中にアノード近傍でより多くの  $\text{Li}^+$  イオンを供給し、これにより、電解液中の  $\text{Li}^+$  イオンの減損および濃度勾配が制限される。

10

【0075】

さらに、電解液におけるより高いリチウム塩濃度は、電極間の  $\text{Li}^+$  イオンの流量を増加し、かつ電解液と金属リチウム電極との間の  $\text{Li}^+$  イオン質量移動速度を上げ、これにより、充/放電プロセス中のリチウムの析出/溶解の均一性が高まり、その結果、アノードおよびバッテリーのクーロン効率が向上する。

【0076】

高い塩濃度を有する電解質は、向上したリチウムイオン移動度および輸率（電解液において  $\text{Li}^+$  イオンにより移動される電荷の比）を有する。 $\text{Li}^+$  イオンの伝導性は、電解質中のその濃度および移動度に比例する。 $\text{Li}^+$  イオンの移動度は、その大きさおよび媒体の粘度によって決まる。低濃度の電解質では、リチウムイオンが溶媒分子と配位して大きな溶媒和シェルを形成し、これらの溶媒和された  $\text{Li}^+$  イオンは、アニオンより比較的低い移動度を示す。高塩濃度システムでは、この溶媒和シェルのサイズが溶媒の不足により減少する可能性があり、よって、 $\text{Li}^+$  イオンは、伝統的により大きいアニオンより高い移動度および輸率を示すことができる。

20

【0077】

高塩濃度電解質における  $\text{Li}^+$  イオンのより高い流量は、理論的には、黒鉛アノードを用いる従来のリチウムイオン電池のレート性能をも改善する可能性がある。しかしながら、黒鉛は、従来のカソード材料より低いレート容量を有し、かつ高塩濃度電解質（例えば、有機溶媒 1 リットル当たり約 2 モルを超える）の比較的高い粘度は、多孔質黒鉛アノードの電解質濡れに悪影響を及ぼし、リチウムイオン電池の全体的なレート能力を下げる。さらに、リチウムイオン電池では、金属リチウムの析出が生じないことから、サイクル寿命は、高塩濃度電解質（例えば、有機溶媒 1 リットル当たり 2 モルを超える）の使用による恩恵を受けるといことがない。したがって、より高い塩濃度（例えば、有機溶媒 1 リットル当たり 2 モルを超える）は、概して、黒鉛アノード電池には望ましくない。

30

【0078】

電解質溶液中のリチウム塩濃度が増加するにつれて、イオン対化の形成が始まり、粘度の増加、イオン伝導性の低下および電極およびセパレータの濡れの減少をもたらす。したがって、電解質システム、および具体的には電解質溶媒は、高い塩濃度で溶液の均一性を保持して、リチウムの析出およびサイクル特性を向上させるように選択される。

40

【0079】

電解液中の塩濃度を上げるだけでは、適切な溶媒が伴わない限り、リチウム金属電池のサイクル寿命は向上しない。溶媒は、リチウムとの反応性がより高いことから、選択される溶媒は、電解質中で高い  $\text{Li}^+$  イオン濃度を有する溶媒和錯体を形成して、自らをリチウムアノードとの有害な反応に利用できないようにし、よってリチウム金属電池のクーロン効率およびサイクル寿命を向上させるべきである。

【0080】

これまでに、他の研究者らが、 $\text{Li}$  イオン電池の黒鉛アノードの電解質として DME の

50

使用を試みているが、こうした研究の結果は、概して、本開示およびリチウム金属アノード電池には適用できない。実際に、実験的な明証は、ある特定の電解質が黒鉛アノードにうまく使用できるかどうか、その同じ電解質がリチウム金属アノードにうまく作用するかどうかの指標ではないことを示している。リチウム金属アノードに対照するものとしての黒鉛アノードには、概して、異なる懸念事項および考慮事項が当てはまる。例えば、黒鉛アノード電池では、リチウムの損失は問題ではないが、それでも、高い充/放電レートを達成することは困難であり得る。従って、黒鉛アノード電池において効率は問題でなく、よってこのようなバッテリーは、典型的には、高い効率およびサイクル寿命を有する。対照的に、リチウム金属アノード電池における長いサイクル寿命は、一部にはリチウムのクーロン効率が低いことに起因して、達成が困難である。後述するように、市販のバッテリーの効率は、典型的には75%未満である（例えば、市販のEC:EMC(3:7)中の1.2M LiPF<sub>6</sub>の電解質のリチウムクーロン効率は、75%未満である）。使用される特定の電解質は、（他の要因の中でもとりわけ）リチウム金属アノード電池の効率に直接的な影響を及ぼす。

10

#### 【0081】

大部分の市販のリチウムイオン電池で現在広く使用されている電解質組成は、EC:EMC(3:7)中の1.2M LiPF<sub>6</sub>である。

#### 【0082】

図1は、LiCoO<sub>2</sub>カソード、リチウム金属アノードおよび市販のEC:EMC(3:7)中の1.2M LiPF<sub>6</sub>の電解質で作製したコインセルの電気化学的サイクル性能を示す。カソードは、18mg/cm<sup>2</sup>の活物質荷重および3mAh/cm<sup>2</sup>の面積容量における、アルミニウム集電体箔上の、少量の結合剤および導電希釈剤と混合された酸化リチウムコバルト(LiCoO<sub>2</sub>)粒子による多孔質コーティングである。LiCoO<sub>2</sub>は、3から4.25Vまでの間でサイクルされた場合の、比容量150mAh/gのインターカレーション化合物である。アノードは、銅集電体箔上にプレスされた厚さ20μmの高純度リチウム金属箔である。セルは、3から4.25ボルトまでの間でサイクルさせ、最初3回の形成サイクルは、システムが平衡を達成するように、低い0.1Cレート（すなわち、10時間充電、10時間放電）で行った。

20

#### 【0083】

市販の電解質で作製したセルは、最初の形成サイクルの間に期待された容量を送達した。しかしながら、家電製品用のリチウムイオン電池で典型的に使用される0.7C充電および0.5放電レート（即ち、1.43時間充電、2時間放電）でサイクルすると、セルは、数サイクル以内で大部分の容量を失った。

30

#### 【0084】

EC（エチレンカーボネート）は、リチウムイオン電池に必要な広い電気化学的窓、および塩溶解に役立つ高い誘電率を有することから、伝統的に電解質における溶媒として使用される。しかしながら、ECは、高い沸点および付随的な高粘度をも有する。ECの高粘度を克服するために、市販の電解質は、通常、EMC（エチルメチルカーボネート）のような他の低沸点線状カーボネートを高比率で用いる。

#### 【0085】

ECは、文献において、約95%のリチウムクーロン効率を示すと報告されているが、EMC（エチルメチルカーボネート）の効率は、さらに悪い。したがって、EMC含有量が高い市販の電解質は、当然ながら、0.7Cの充電でアノードに析出する新たなデンドライトリチウムに対して高い反応性を示し、これにより、高いリチウム損失、電解質減損およびセル抵抗が生じ、最終的に、セルの充電容量が急激に下がる。リチウム損失を補償するために、従来の電解質を用いてリチウム金属充電式電池を商業化する際のこれまでの試みは、アノードとして大量の過剰リチウム(>300%)を使用し、結果的に、エネルギー密度を低下させ、バッテリーコストを増加させている。

40

#### 【0086】

図2は、EMCを含まない、EC中の1.2M LiPF<sub>6</sub>の電解質で作製したコイン

50

セルの電気化学的サイクル性能を示す。電解質は、EC 1リットル当たり1.2モルの $\text{LiPF}_6$ 塩を磁気攪拌プレート内で物理的に混合することによって作製した。ECは、融点が37℃であることから、使用前にホットプレート内で解凍する必要がある。塩と混合されると、電解質は、室温で液体のままである。期待どおり、サイクル性能に顕著な向上があり、セルは、容量が初期容量の80%未満に低下する前に、平均35サイクルを供給した。

#### 【0087】

一次および充電式リチウムイオン電池に従来的に使用されているリチウム塩には、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ および $\text{LiClO}_4$ が含まれる。ルイス酸により安定化された単純アニオンコアは、これらの塩におけるアニオンを特徴付ける。例えば、 $\text{LiPF}_6$ 塩の場合、アニオンは、ルイス酸 $\text{PF}_5$ によって安定化された単純アニオンコア $\text{F}^-$ から成る。

10

#### 【0088】

ヘキサフルオロリン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )は、充電式リチウムイオン電池において現在最も一般的に使用されているリチウム塩である。 $\text{LiPF}_6$ は、単一の優れた特性を持たないが、伝導性および電気化学的安定性を含む一連のバランスのとれた特性の組合せを提供する。しかしながら、 $\text{LiPF}_6$ は、ECにおける溶解性が限られている。これは、その飽和点(EC 1リットル当たり約1.6モル)で高い粘性および低いイオン伝導性を示し、バッテリーアプリケーションにとって実用的でないものとなっている。

#### 【0089】

20

比較的大きいイミド系アニオンを有するリチウム塩は、有機溶媒中で高い溶解性を有することが知られている。過去に、研究団体は、リチウムイオン電池の電解質塩として、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (または、 $\text{LiTFSI}$ )および $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ (または、 $\text{LiBETI}$ )を含む幾つかのリチウムイミド系塩を探索している。これらの塩は(高い解離定数に起因して)高い溶解性を有するが、大きいアニオンサイズは、通常、電解質の粘性を高め、かつ結果的に、伝導性を下げる。例えば、 $\text{LiTFSI}$ は、これまでに、(例えば、リチウム硫黄電池において)低いリチウムクーロン効率を実証することが示されている。

#### 【0090】

近年、研究団体においては、市販の $\text{LiPF}_6$ より高いイオン伝導性およびより優れた安定性を示すという理由で、リチウムイミド塩であるリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド( $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ または $\text{LiFSI}$ )が、リチウムイオン電池の有望な電解質塩として注目を集めている。本開示では、 $\text{LiFSI}$ 塩(比較的小さいイミドアニオンを含む)が、電解質の伝導性を著しく損なうことなく高い溶解性を有することを発見しているが、これにより、結果的に、リチウム金属電池の電気化学的サイクル性能が向上する。

30

#### 【0091】

図3は、EC中の2.5M  $\text{LiFSI}$ の電解質で作製したコインセルの電気化学的サイクル性能を示す。電解質は、EC 1リットル当たり2.5モルの $\text{LiFSI}$ 塩を磁気攪拌プレート内で物理的に混合することにより作製した。セルは、80%の容量保持で、EC中の1.2M  $\text{LiPF}_6$ のその2倍である平均60サイクルを供給した。EC 1リットルには、7モル超の $\text{LiFSI}$ を溶解することが可能であるが、驚くべきことに、セルにおける最適な電気化学的性能は、EC 1リットル当たり2から3モルまでの間の $\text{LiFSI}$ 濃度で達成できることが分かった。驚くべきことに、ECの濃度がEC 1リットル当たり $\text{LiFSI}$ 約2モル未満であれば、電解質がリチウム金属と反応し、効率およびサイクル寿命を低下させることが分かった。また、驚くべきことに、ECの濃度がEC 1リットル当たり $\text{LiFSI}$ 約3モルを超えると、粘性が高まり、システム全体に悪影響が及んでコストが上がり、伝導性が下がりがつ効率またはサイクル寿命が向上しないことも分かった。したがって、驚くべきことに、EC 1リットル当たり $\text{LiFSI}$ 約2から3モルまでの間であるEC濃度が、効率、サイクル寿命、伝導性、コストおよび

40

50

粘性間の最適なバランスを提供することが分かった。幾つかの実装において、ECの濃度は、EC 1リットル当たりLiFSI約1.5から4モルまでの間である。

【表1】

表1:高塩濃度電解質のイオン伝導性

溶媒	塩	濃度(モル/溶媒リットル)	伝導率(mS/cm)
EC:EMC(3:7)	LiPF <sub>6</sub>	1.2	9.2
EC	LiPF <sub>6</sub>	1.2	7.5
EC	LiFSI	2.0	7.7
		2.5	6.0
		3.0	4.6
		3.5	3.9
		5.0	2.0
		7.0	1.4
DME	LiFSI	4	8.0
		5	7.2
		6	6.4
		7.5	4.2
		10	2.3

【0092】

イオン伝導性をさほど犠牲にすることなく電解質中の高塩濃度を達成すれば、EC中の2.5M LiFSIで作製されたセルのサイクル性能を向上させることができたはずである。表1は、本開示に関連する電解質のイオン伝導度値を記載したものである。電解質のイオン伝導度値は、白金電極を備えるメトラートレド社の伝導率計を用いて求めた。高濃度のEC中のLiFSI電解質の伝導率は、市販のバッテリー電解質と同じmS/cmの範囲内であることがわかる。EC中の2.5M LiFSIの電解液は、6.0mS/cmのイオン伝導度を有するが、これは、市販の電解質の9.2mS/cmに比べて著しく低いわけではない。EC中のLiFSI塩濃度が増すにつれて、伝導率は低下する。濃度が3モル/リットルを超えると、EC中のLiFSIの電解質システムにおける伝導率の低下および粘度の上昇が、セルの電気化学的性能に悪影響を及ぼし始める。

【0093】

ECは、比較的高い沸点および粘性を有する有機溶媒であることから、電解質のイオン伝導性に甚大な影響を与えることなく、EC 1リットル当たり3モル超のLiFSI塩濃度を超えることは困難である可能性がある。したがって、他の低沸点溶媒も検討されていて、そのうちの1,2-ジメトキシエタン(DME)が、高いLiFSI塩溶解性を示すことが分かった。DMEは、ECよりも誘電率が低い、その低い粘性は、LiFSI塩の塩溶解性をさらに向上させる手助けをする。表2は、本開示に関連する溶媒の物理的性質を比較したものである。

【表 2】

表2: 高塩濃度電解質に使用される溶媒の物理的性質

溶媒	分子量	融点(°C)	沸点(°C)	粘度(cP)	誘電率
EC	88	37	248	1.9 (40°Cで)	89
DME	90	-58	84	0.46	7.2
THF	72	-108	66	0.48	7.4
DEE	74	-116	35	0.22	4.2

10

## 【0094】

図4は、DME中の5M LiFSIで作製したコインセルの電気化学的サイクル性能を示す。電解質は、DME 1リットル当たり5モルのLiFSI塩を磁気攪拌プレート内で物理的に混合することにより作製した。セルは、80%の容量保持で、平均100サイクルを供給した。表3は、本開示に関連する電解質により達成されたサイクル寿命を比較したものである。DME 1リットルには、10モル超のLiFSIを溶解することが可能であるが、セルにおける最適な電気化学的性能は、DME 1リットル当たり4から6モルまでの間のLiFSI濃度で達成された。驚くべきことに、DMEの濃度がDME 1リットル当たりLiFSI約4モル未満であれば、電解質がリチウム金属と反応し、効率およびサイクル寿命を低下させることが分かった。また、驚くべきことに、DMEの濃度がDME 1リットル当たりLiFSI約6モルを超えると、粘性が高まり、システム全体に悪影響が及んでコストが上がり、伝導性が下がりかつ効率またはサイクル寿命が向上しないことも分かった。したがって、驚くべきことに、DME 1リットル当たりLiFSI約4から6モルまでの間であるDME濃度が、効率、サイクル寿命、伝導性、コストおよび粘性間の最適なバランスを提供することが分かった。幾つかの実装において、DMEの濃度は、DME 1リットル当たりLiFSI約3から7モルまでの間である。溶媒としてのDMEは、ECに劣るリチウムクーロン効率を有するが、高濃度のLiFSI塩を有することにより、電解液を用いるリチウム金属電池の電気化学的性能を向上させる手助けをする。1 溶媒としてのDMEは、ECに劣るリチウムクーロン効率を有するが、高濃度のLiFSI塩を有することにより、電解液を用いるリチウム金属電池の電気化学的性能を向上させる手助けをする。

20

30

## 【0095】

溶媒としてDMEを用いて作製した電解質のイオン伝導度値は、表1に示されている。DME中の5M LiFSIの電解液は、7.2 mS/cmのイオン伝導度を有し、EC中の2.5M LiFSIの電解液が示すそれより僅かに高い。しかしながら、ECシステムと同様に、DME中のLiFSI塩濃度が増すにつれて、伝導性は低下する。

## 【表 3】

表3:高塩濃度電解質で作製したセルの平均サイクル寿命

電解質	平均サイクル寿命 (80%容量保持)
EC:EMC(3:7)中の1.2M $\text{LiPF}_6$	5
EC中の1.2M $\text{LiPF}_6$	35
EC中の2.5M $\text{LiFSI}$	60
DME中の5M $\text{LiFSI}$	100

10

## 【0096】

$\text{LiCoO}_2$  カソード材料は、 $280 \text{ mAh/g}$  の理論容量を有するが、3 から 4.2 V までの間で  $150 \text{ mAh/g}$  しか供給できない可能性もある。容量をさらに高めるためには、セルの充電カットオフ電圧を 4.4 V まで上昇させる可能性もある。図 5 は、DME 中の 5 M  $\text{LiFSI}$  で作製し、3 から 4.4 V までの間でサイクルさせたコインセルの電気化学的サイクル性能を示す。セルは、 $170 \text{ mAh/g}$  の初期放電容量を供給し、かつ平均 85 サイクルを 80 % 容量保持で供給しているが、これは、より高い電圧においても、DME 中の 5 M  $\text{LiFSI}$  電解質のより優れた電気化学的安定性を示す。

20

## 【0097】

高塩濃度電解質を用いて作製するセルのサイクル性能は、放電速度を 0.5 C に維持しながら充電速度を 0.1 C まで下げることによって、さらに向上する可能性もある。図 6 は、充電速度 0.1 C および放電速度 0.5 C でサイクルさせた、EC 中の 2.5 M  $\text{LiFSI}$  の電解質で作製したコインセルの電気化学的サイクル性能を示す。セルは、充電速度 0.7 C での 60 サイクルと比較して、充電速度 0.1 C で平均 200 サイクルを示している。0.1 C 充電速度におけるより優れたサイクル寿命は、低電流密度におけるリチウム析出およびクーロン効率のさらなる向上によるものである。図 7 は、EC 中の 2.5 M  $\text{LiFSI}$  の電解質で作製した 2 Ah パウチセルの電気化学的サイクル性能を示す。2 Ah パウチセルを、3 から 4.4 V までの間でサイクルし、 $1140 \text{ Wh/L}$  のエネルギー密度および  $380 \text{ Wh/kg}$  の比エネルギーを得た。

30

## 【0098】

図 8 は、充電速度 0.1 C および放電速度 0.5 C でサイクルさせた、DME 中の 5 M  $\text{LiFSI}$  の電解質で作製したコインセルの電気化学的サイクル性能を示す。セルは、充電速度 0.7 C での 100 サイクルと比較して、充電速度 0.1 C で平均 350 サイクルを示している。

40

## 【0099】

図 9 は、DME 中の 5 M  $\text{LiFSI}$  の電解質で作製した 2 Ah パウチセルの電気化学的サイクル性能を示す。2 Ah パウチセルを、3 から 4.25 V までの間でサイクルし、 $1000 \text{ Wh/L}$  のエネルギー密度および  $325 \text{ Wh/kg}$  の比エネルギーを得た。

## 【0100】

高塩濃度電解質中のアノード上のリチウム電気めっき/剥離の可逆性を、リチウムのクーロン効率を測定することによって定量的に決定した。この実験では、作用電極として銅箔を、対電極として厚いリチウム箔を用いてコインセルを作製した。セパレータを電解液で浸漬し、リチウムクーロン効率を測定した。充電中は、銅箔上にリチウムを析出させて

50



、（リチウム析出が約  $15\ \mu\text{m}$  厚になるまで）容量を  $3\ \text{mAh}/\text{cm}^2$  に限定し、かつ放電中は、電位が  $+0.5\ \text{V}$  に達するまで析出したリチウムを銅箔から剥ぎ取り、このプロセスを、 $0.7\ \text{C}$  レートで数サイクル繰り返した。サイクル毎に、充電容量に対する放電容量の比を測定することによって、リチウムのクーロン効率を決定した。パラメータ  $3\ \text{mAh}/\text{cm}^2$  および  $0.7\ \text{C}$  レートは、先に述べたように、 $\text{LiCoO}_2$  カソードで作製した電池における実際の状態を模倣するように選択した。

#### 【0101】

図10は、本出願で論じている様々な高塩濃度電解質のリチウムクーロン効率を示す。市販の  $\text{EC}:\text{EMC}$  ( $3:7$ ) 中の  $1.2\ \text{M}\ \text{LiPF}_6$  の電解質（不図示）のリチウムクーロン効率は、 $75\%$  未満であることが分かっている。 $75\%$  未満の効率は、電解液との有害な反応によって各サイクルで  $25\%$  を超えるリチウムが消費されることを示す。比較により、 $\text{EC}$  中の  $2.5\ \text{M}\ \text{LiFSI}$  の電解質の平均リチウムクーロン効率は、約  $97.5\%$  であり、 $\text{DME}$  中の  $5\ \text{M}\ \text{LiFSI}$  の電解質のそれは、約  $99\%$  であることが分かった。高塩濃度電解質のより高いリチウムクーロン効率は、セル試験で達成されるより優れたサイクル性能と良好に相関する。電解質のリチウムクーロン効率は、充/放電速度を下げることによってさらに向上する可能性もある。

#### 【0102】

高塩濃度電解質の溶媒として、 $\text{DEE}$ （ジエチルエーテル）および  $\text{THF}$ （テトラヒドロフラン）等の他の低沸点溶媒も検討した。表2は、 $\text{DEE}$  と  $\text{THF}$  の物理的性質を比較したものである。これらは、誘電率は低い、低い粘性によって  $\text{LiFSI}$  塩の高い溶解性の達成に役立つ。図10は、 $\text{DEE}$  中  $5\ \text{M}\ \text{LiFSI}$  の電解質、および  $\text{THF}$  中  $5\ \text{M}\ \text{LiFSI}$  の電解質のリチウムクーロン効率を示す。これらの平均リチウムクーロン効率は、約  $99\%$  であることが分かった。溶媒として  $\text{DEE}$  および  $\text{THF}$  を用いて製造される高塩濃度電解質は、高い  $\text{LiCoO}_2$  カソード電位において比較的不安定であることが分かっているが、これらは、より低い電位でリチウムをインターカレートする可能性もある他のカソードを用いるセルで使用される可能性もある。さらに、図11に示すように、 $\text{DEOE}$ （ジエトキシエタン）および  $\text{MBE}$ （メチルブチルエーテル）等の  $\text{DME}$  および  $\text{DEE}$  の構造類似体も、各々、約  $99\%$  の平均リチウムクーロン効率を示すことが分かった。

#### 【0103】

図12(a)～図12(c)は、本研究で調査した電解質中の電着リチウムの  $\text{SEM}$  画像を示す。市販のリチウムイオン電解質は、針状のデンドライト形態を示し、一方で、 $\text{EC}$  中の  $3\ \text{M}\ \text{LiFSI}$  および  $\text{DME}$  中の  $5\ \text{M}\ \text{LiFSI}$  は、より粗い形態を示し、粒度がより大きい。高塩濃度電解質中の電着リチウムの低い表面積および多孔性は、析出するリチウムと液体電解質との反応を最小限に抑え、その結果、セルのリチウムクーロン効率およびサイクル寿命が向上する。

#### 【0104】

請求された発明のシステム、デバイス、方法およびプロセスは、本明細書に記述している実施形態からの情報を用いて開発される変形および適合化を包含することが企図される。本明細書に記述しているシステム、デバイス、方法およびプロセスの適合化および/または変更は、一般的な関連の当業者によって実行されてもよい。

#### 【0105】

明細書本文全体を通じて、物品、デバイスおよびシステムが特有のコンポーネントを有する、含む、または備えるとして記述されている場合、または、プロセスおよび方法が特有のステップを有する、含む、または備えるとして記述されている場合は、さらに、記載されているコンポーネントより略成る、または記載されているコンポーネントより成る本発明の物品、デバイスおよびシステムが存在すること、および記載されている処理ステップより略成る、または記載されている処理ステップより成る本発明によるプロセスおよび方法が存在することが企図される。

#### 【0106】

ステップの順序、または所定の行動を実行するための順序が、発明が動作可能であり続ける限り重要でないことは、理解されるべきである。さらに、2つ以上のステップまたはアクションは、同時に実行されてもよい。

【0107】

本明細書における、例えば背景技術の項における何れかの刊行物の言及は、その刊行物が本明細書に提示する特許請求の範囲の何れかに関する先行技術として機能することを認めるものではない。背景技術の項は明瞭化を目的として提示されるものであって、何れの請求項に対しても、先行技術の記述であることは意図されていない。

【0108】

開示された主題が、そのアプリケーションにおいて、その後の明細書本文に記載される、または図面に示される構成の詳細および構成要素の配置に限定されないことは、理解されるべきである。開示された主題は、他の実施形態であること、かつ様々な方法で実施されかつ実行されることが可能である。また、本明細書で使用される表現および用語が、説明を目的とするものであって、限定的であると見なされるべきではないことも理解されるべきである。

10

【0109】

したがって、当業者には、本開示の基礎を成す概念を、開示されている主題の幾つかの目的を実行するための他の構造、方法およびシステムを設計するための基礎として容易に利用し得ることが理解されるであろう。したがって、特許請求の範囲は、それらが開示されている主題の精神および範囲を逸脱しない限り、このような同等の構成を包含するとされる点は、重要である。

20

【0110】

開示している主題を、前述の例示的な実施形態において説明しかつ例示したが、本開示が単に例示として行われていること、および、添付の請求の範囲によってのみ限定される開示された主題の精神および範囲を逸脱することなく、開示された主題の実装の詳細において多くの変更が行われ得ることは、理解される。

【図 1】

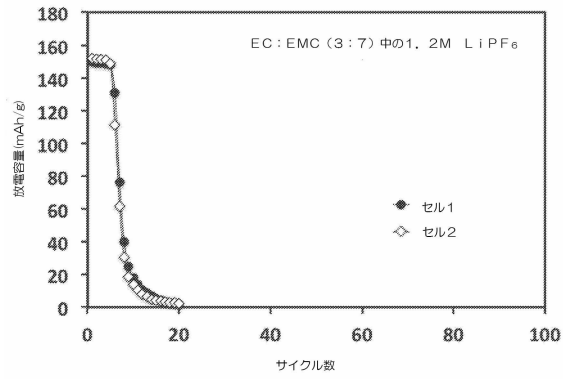


FIG. 1

【図 2】

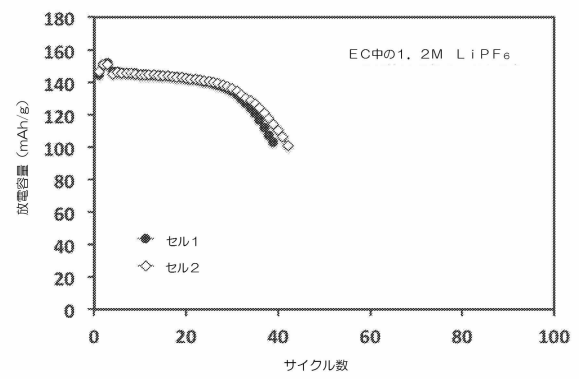


FIG. 2

【図 3】

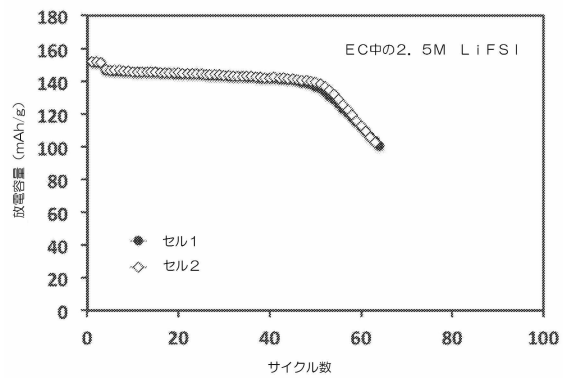


FIG. 3

【図 4】

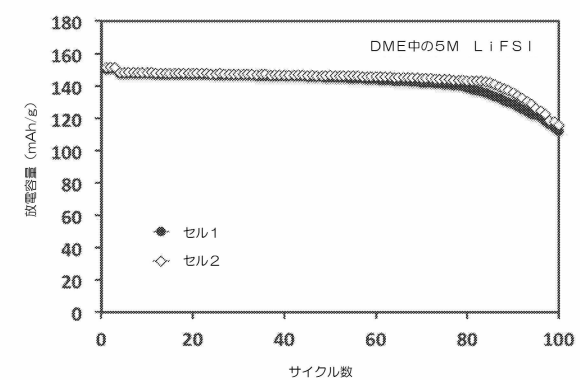


FIG. 4

【図 5】

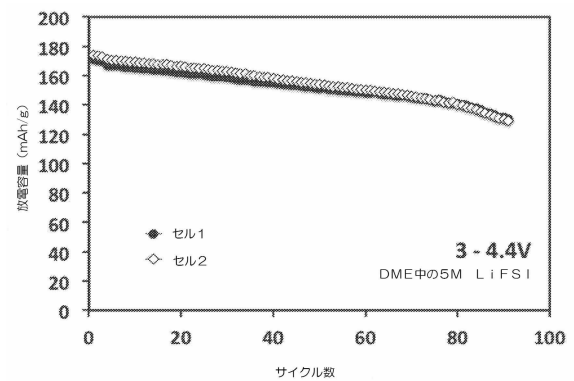


FIG. 5

【図 6】

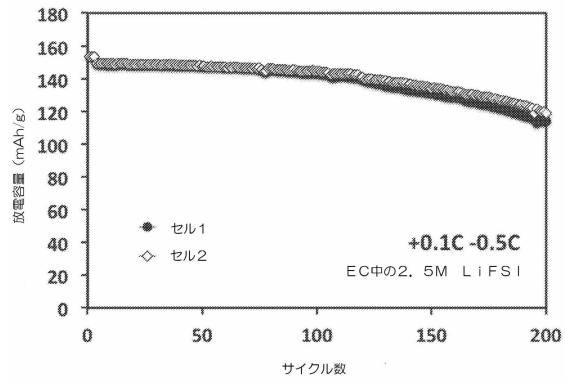


FIG. 6

【図 7】

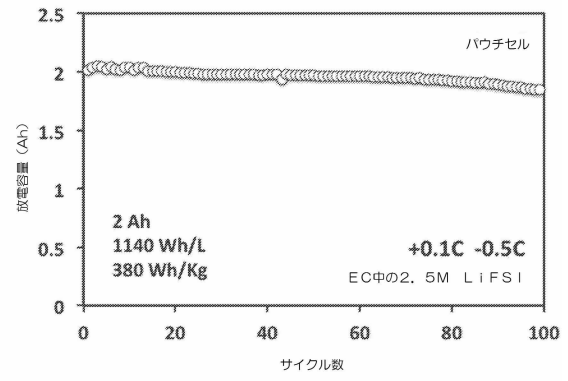


FIG. 7

【図 8】

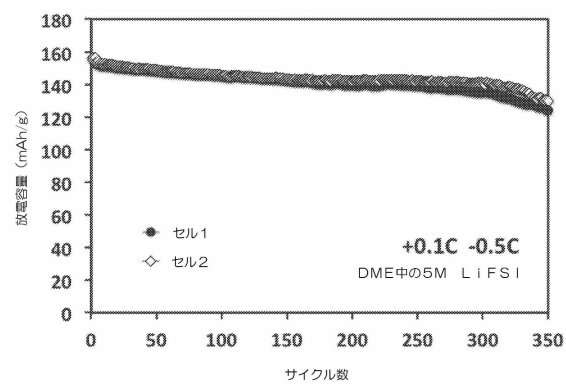


FIG. 8

【図 9】

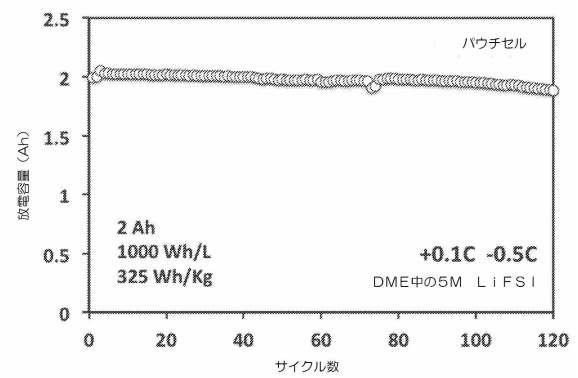


FIG. 9

【図 10】

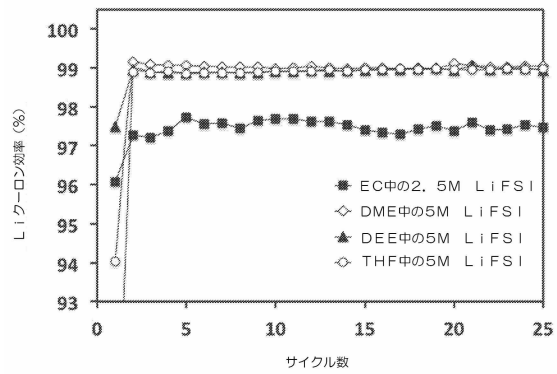


FIG. 10

【図 11】

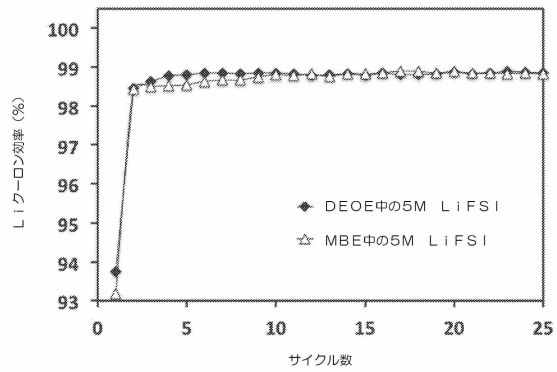


FIG. 11

【図 12 (c)】

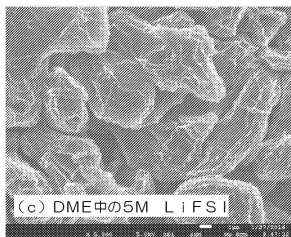


FIG. 12(c)

【図 12 (a)】

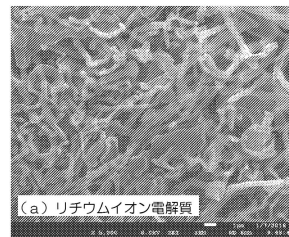


FIG. 12(a)

【図 12 (b)】

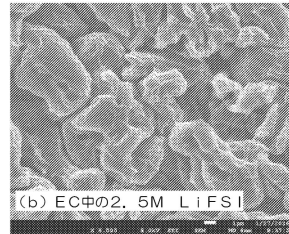


FIG. 12(b)

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M	4/505	(2010.01)	H 0 1 M 4/505
H 0 1 M	4/58	(2010.01)	H 0 1 M 4/58
H 0 1 M	4/131	(2010.01)	H 0 1 M 4/131
H 0 1 M	4/136	(2010.01)	H 0 1 M 4/136
H 0 1 M	4/66	(2006.01)	H 0 1 M 4/66 A
H 0 1 M	4/70	(2006.01)	H 0 1 M 4/70 A
H 0 1 M	4/74	(2006.01)	H 0 1 M 4/74 C

- (72)発明者 ファン, ジャヒー  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 1 8 0 3, バーリントン セブン スプリングス レー  
ン 2 8 ジェイ
- (72)発明者 リー, シャオボー  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 1 7 0 2, フラミンハム, 1 5 0 0 ウォーセスター  
ロード # 5 1 9
- (72)発明者 マトゥレビッチ, ユーリ  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 4 5 1, ウォルサム, アpartment # 4, ジャク  
リー ン ロード 5 5
- (72)発明者 フー, チチャオ  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 1 4 3, サマーヴィル, 9 4 ビーコン ストリート  
# 8 2

審査官 浅野 裕之

- (56)参考文献 中国特許出願公開第1 0 3 5 7 9 6 7 7 (CN, A)  
国際公開第2 0 1 4 / 0 6 5 0 6 7 (WO, A 1)  
米国特許出願公開第2 0 1 4 / 0 1 7 8 7 7 0 (US, A 1)  
国際公開第2 0 1 5 / 0 0 8 4 9 6 (WO, A 1)  
中国特許出願公開第1 0 3 5 3 1 8 3 9 (CN, A)  
中国特許出願公開第1 0 3 4 7 4 6 9 8 (CN, A)  
特開2 0 0 2 - 2 3 7 2 9 3 (JP, A)  
特開昭6 3 - 2 8 9 7 5 9 (JP, A)  
米国特許出願公開第2 0 1 2 / 0 2 5 8 3 5 7 (US, A 1)  
韓国公開特許第1 0 - 2 0 0 5 - 0 0 4 1 0 9 3 (KR, A)  
国際公開第2 0 0 4 / 0 9 2 2 6 9 (WO, A 1)  
特開平0 7 - 2 1 1 3 5 1 (JP, A)  
QIAN, J. et al., High rate and stable cycling of lithium metal anode, NATURE COMMUNICA  
TIONS, 2 0 1 5 年 2 月2 0 日, Vol.6 Article number:6362, pp.1-9  
HAN, H.-B. et al., Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as conducting salt for non  
aqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: Physicochemical and electrochem  
ical, Journal of Power Sources, 2 0 1 0 年1 2 月2 1 日, Vol.196, pp.3623-3632

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H 0 1 M 1 0 / 0 0 ~ 1 0 / 0 5 8 7  
H 0 1 M 4 / 0 0 ~ 4 / 6 2  
JSTPlus (JDreamIII)  
JST7580 (JDreamIII)  
JSTChina (JDreamIII)