

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6985297号  
(P6985297)

(45) 発行日 令和3年12月22日(2021.12.22)

(24) 登録日 令和3年11月29日(2021.11.29)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M	4/131	(2010.01)	HO 1 M 4/131
HO 1 M	4/1391	(2010.01)	HO 1 M 4/1391
HO 1 M	4/505	(2010.01)	HO 1 M 4/505
HO 1 M	4/525	(2010.01)	HO 1 M 4/525

請求項の数 44 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2018-560741 (P2018-560741)	(73) 特許権者	518275567
(86) (22) 出願日	平成29年2月9日(2017.2.9)		カムエクス パワー エルエルシー
(65) 公表番号	特表2019-505086 (P2019-505086A)		CAMX Power LLC
(43) 公表日	平成31年2月21日(2019.2.21)		アメリカ合衆国 02421 マサチュー
(86) 国際出願番号	PCT/US2017/017208		セッツ レキシントン ハートウェル ア
(87) 国際公開番号	W02017/139477		ヴェニュー 35
(87) 国際公開日	平成29年8月17日(2017.8.17)		35 Hartwell Avenue,
審査請求日	平成31年3月8日(2019.3.8)		Lexington, MA 0242
(31) 優先権主張番号	62/293,129		1, United States of
(32) 優先日	平成28年2月9日(2016.2.9)		America
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100114890
前置審査			弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
		(74) 代理人	100098501
			弁理士 森田 拓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プレリチウム化された電極材料および該電極材料を使用するセル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気化学的セルにおいて使用するための化学的または電気化学的にプレリチウム化されたカソードであって、

化学式： $Li_{1+a}M_xO_y$

[式中、

$0 < a < 1$ 、

$0 < x < 2$ 、

$y > 6$ 、かつ

Mは、1種以上の遷移金属、Al、B、Mg、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される1種以上の元素である]を有するカソード活性材料を含み、かつ該カソード活性材料は、電気化学的セルへと組み立てる前にプレリチウム化されており、

前記プレリチウム化されたカソード活性材料は、本質的に層状構造を有する、化学的または電気化学的にプレリチウム化されたカソード。

【請求項 2】

Mは、Al、B、Mg、Ni、Co、V、Ti、Zr、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される1種以上の元素である、請求項1に記載の化学的または電気化学的にプレリチウム化されたカソード。

【請求項 3】

前記式中、 $0.02 < a < 1$ である、請求項1に記載の化学的または電気化学的にプレリ

チウム化されたカソード。

【請求項 4】

前記プレリチウム化されたカソード活性材料は、化学式： $Li_{1+a}Ni_xCo_yMn_zO_2$ を有し、式中、

$$0 < a < 1、$$

$$0 < x < 1、$$

$$0 < y < 1、$$

$0 < z < 1$  であり、かつ  $x$ 、 $y$  または  $z$  の少なくとも 1 つはゼロではない、請求項 1 記載の化学的または電気化学的にプレリチウム化されたカソード。

【請求項 5】

前記式中、 $0.02 < a < 1$  である、請求項 4 記載の化学的または電気化学的にプレリチウム化されたカソード。

【請求項 6】

前記式中、 $0.5 < a < 1$  である、請求項 4 記載の化学的または電気化学的にプレリチウム化されたカソード。

【請求項 7】

前記層状構造は、 $-NaFeO_2$  構造である、請求項 1 記載の化学的または電気化学的にプレリチウム化されたカソード。

【請求項 8】

前記式中、 $0.02 < a < 1$  である、請求項 7 記載の化学的または電気化学的にプレリチウム化されたカソード。

【請求項 9】

前記カソード活性材料は、一般式： $Li_{1+a}D_vNi_xCo_yMn_zA_wO_2$  により記載され、式中、

$$0 < a < 1、$$

$$0 < x < 1、$$

$$0 < y < 1、$$

$$0 < z < 1、$$

$$0 < w < 0.15、$$

$0 < v < 0.10$  であり、ここで  $x$ 、 $y$  または  $z$  の少なくとも 1 つはゼロではなく、

$A$  は、 $Sc$ 、 $Ti$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Fe$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Al$ 、 $B$ 、および  $Mg$  からなる群から選択される 1 種以上の元素であり、かつ

$D$  は、 $Mg$ 、 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Mn$ 、 $Sc$ 、 $Ti$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Fe$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Al$ 、および  $B$  からなる群から選択される 1 種以上の元素である、請求項 1 記載の化学的または電気化学的にプレリチウム化されたカソード。

【請求項 10】

前記カソード活性材料は、 $Co$ 、 $Mn$  またはその両方に勾配を有する、請求項 9 記載の化学的または電気化学的にプレリチウム化されたカソード。

【請求項 11】

前記プレリチウム化されたカソードは、プレリチウム化されていないカソードとその他は同じである対照よりも大きな初回充電容量を有することを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の化学的または電気化学的にプレリチウム化されたカソード。

【請求項 12】

前記初回充電容量は、前記対照よりも  $10 \text{ mAh/g}$  以上大きい、請求項 11 記載の化学的または電気化学的にプレリチウム化されたカソード。

【請求項 13】

前記初回充電容量は、前記対照よりも  $20 \text{ mAh/g}$  以上大きい、請求項 11 記載の化学的または電気化学的にプレリチウム化されたカソード。

【請求項 14】

前記初回充電容量は、前記対照よりも  $60 \text{ mAh/g}$  以上大きい、請求項 11 記載の化

10

20

30

40

50

学的または電気化学的にプレリチウム化されたカソード。

【請求項 15】

前記プレリチウム化されたカソードの熱力学的電位は、Li に対して 3.0 V 未満である、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の化学的または電気化学的にプレリチウム化されたカソード。

【請求項 16】

前記プレリチウム化されたカソードの熱力学的電位は、Li に対して 2.5 V 未満である、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の化学的または電気化学的にプレリチウム化されたカソード。

【請求項 17】

前記プレリチウム化されたカソードの熱力学的電位は、Li に対して 2.3 V 未満である、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の化学的または電気化学的にプレリチウム化されたカソード。

【請求項 18】

前記プレリチウム化されたカソードの熱力学的電位は、Li に対して 2.0 V 未満である、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の化学的または電気化学的にプレリチウム化されたカソード。

【請求項 19】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の化学的または電気化学的にプレリチウム化されたカソード、

アノード、

セパレータ、および

リチウムイオン伝導性電解質

を含む、電気化学的セル。

【請求項 20】

前記アノードがプレリチウム化されている、請求項 19 記載の電気化学的セル。

【請求項 21】

カソード活性材料を、対電極リチウム源にさらに接触している電解質に接触させること、ならびに

該カソード活性材料および該リチウム源に電位または電流をかけ、それにより該カソード活性材料をリチウムによりプレリチウム化すること

を含み、

該カソード活性材料は、化学式： $Li_{1+a}M_xO_y$

[ 式中、

$0 < a < 1$ 、

$0 < x < 2$ 、

$y > 6$ 、かつ

M は、1 種以上の遷移金属、Al、B、Mg、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される 1 種以上の元素である ] を有し、かつ該プレリチウム化されたカソード活性材料は、本質的に層状構造を有する、プレリチウム化されたカソードの製造方法。

【請求項 22】

前記接触させる工程は、カソード活性材料のウェブを、電解質浴中を通してプレリチウム化速度で引き出すことを含むリール・ツー・リール法により行われる、請求項 21 記載の方法。

【請求項 23】

前記カソード活性材料は、前記接触させる工程の前に導電性基材上に被覆される、請求項 21 記載の方法。

【請求項 24】

前記リチウム源は、スピネル、かんらん石、ケイ酸塩、または  $Li_2MnO_3$  からなる群から選択される、請求項 21 記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 25】

前記電位または電流をかける工程の電流密度は、 $0.2 \text{ mA/cm}^2 \sim 20 \text{ mA/cm}^2$ 、任意選択で  $10 \text{ mA/cm}^2$  である、請求項 21 記載の方法。

## 【請求項 26】

前記プレリチウム化されたカソード活性材料をすすぐことをさらに含む、請求項 21 記載の方法。

## 【請求項 27】

前記プレリチウム化されたカソード活性材料を乾燥させることをさらに含む、請求項 21 記載の方法。

## 【請求項 28】

前記プレリチウム化されたカソード活性材料を、セルの組み立てのために切片へと加工することをさらに含む、請求項 21 記載の方法。

10

## 【請求項 29】

プレリチウム化のためのカソード活性材料を、リチウム源対電極を備える電気化学的セルへと組み立てることをさらに含む、請求項 21 記載の方法。

## 【請求項 30】

前記リチウム含有の対電極は、スピネル、かんらん石、ケイ酸塩、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、またはリチウム金属からなる群から選択される、請求項 29 記載の方法。

## 【請求項 31】

前記接触させる工程は、電気化学的セル内で行われる、請求項 21 記載の方法。

20

## 【請求項 32】

前記電気化学的セルを解体して、プレリチウム化された電極を取り出し、該プレリチウム化された電極を溶剤中ですすぎ、そして該プレリチウム化された電極を乾燥させて、最終的な電気化学的セルへと組み立てることをさらに含む、請求項 29 から 31 までのいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 33】

前記プレリチウム化されたカソードは、プレリチウム化されていないカソードとその他は同じである対照よりも大きな初回充電容量を有することを特徴とする、請求項 21 から 31 までのいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 34】

前記初回充電容量は、前記対照よりも  $10 \text{ mAh/g}$  以上大きい、請求項 33 記載の方法。

30

## 【請求項 35】

前記初回充電容量は、前記対照よりも  $20 \text{ mAh/g}$  以上大きい、請求項 33 記載の方法。

## 【請求項 36】

前記初回充電容量は、前記対照よりも  $60 \text{ mAh/g}$  以上大きい、請求項 33 記載の方法。

## 【請求項 37】

前記式中、 $0.02 < a < 1$  である、請求項 21 記載の方法。

40

## 【請求項 38】

前記式中、 $0.5 < a < 1$  である、請求項 21 記載の方法。

## 【請求項 39】

前記プレリチウム化されたカソードは、化学式： $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  を有し、式中、

$0 < a < 1$ 、

$0 < x < 1$ 、

$0 < y < 1$ 、かつ

$0 < z < 1$  であり、ここで  $x$ 、 $y$  または  $z$  の少なくとも 1 つはゼロではない、請求項 21 から 31 までのいずれか 1 項記載の方法。

50

## 【請求項 4 0】

前記式中、 $0.02 < a < 1$  である、請求項 3 9 記載の方法。

## 【請求項 4 1】

前記式中、 $0.3 < a < 1$  である、請求項 3 9 記載の方法。

## 【請求項 4 2】

前記プレリチウム化されたカソード活性材料は、本質的に  $\text{Li}_{1+a}\text{D}_v\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{A}_w\text{O}_2$  層状構造を有する、請求項 2 1 から 3 1 までのいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 4 3】

前記カソード活性材料は、一般式： $\text{Li}_{1+a}\text{D}_v\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{A}_w\text{O}_2$  を有し、式中、  
 $0 < a < 1$ 、  
 $0 < x < 1$ 、  
 $0 < y < 1$ 、  
 $0 < z < 1$ 、  
 $0 < w < 0.15$ 、  
 $0 < v < 0.10$  であり、ここで  $x$ 、 $y$  または  $z$  の少なくとも 1 つはゼロではなく、  
 A は、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、B、および Mg からなる群から  
 選択される 1 種以上の元素であり、かつ

D は、Mg、Ni、Co、Mn、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、および B からなる群から  
 選択される 1 種以上の元素である、請求項 2 1 から 3 1 までのいずれ  
 か 1 項記載の方法。

## 【請求項 4 4】

前記カソード活性材料は、Co、Mn またはその両方に勾配を有する、請求項 4 3 記載  
 の方法。

## 【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、2016年2月9日に提出された米国特許出願番号 62/293,129 の  
 優先権を主張する。その開示内容は参照により本明細書で援用される。

## 【0002】

分野

本開示は、二次電池に関する。不可逆的容量およびクーロン非効率性の従前の問題に取り  
 組むプレリチウム化されたカソード材料、および電極、ならびにそのような材料を使用  
 しているセル、および製造方法が提供される。

## 【0003】

背景

リチウムイオンセルは概して、セル中のサイクルに利用可能なすべてのリチウムが、合  
 成したままのカソード活性材料に由来するその放電された状態の電極材料から作られる。  
 セルが初回充電される場合に、カソード（または正電極）から電気化学的酸化により可逆  
 的に取り出すことができるすべてのリチウムは、アノード（または負電極）へと移送され  
 る。高エネルギーリチウムイオンセルにおいて使用される低電位高エネルギーリチウムイ  
 オンアノード材料が起こす初期の還元による電気化学的過程は、完全に可逆的であるとい  
 うわけではない。不可逆的な電解質の還元過程は、電荷と活性リチウムの両方を消費する  
 ことで、アノード表面上に不動態化皮膜を形成する。その皮膜は、固定電解質界面（SEI）  
 として知られ、それらは電解質のさらなる還元を妨害する。これらの不動態化過程に  
 失われた電荷およびサイクル可能なリチウムは、セルのサイクル容量、ひいてはそのエネ  
 ルギー密度を直接的に減少させる。結果として、従来のセルにおいて使用される好ましい  
 アノード材料は、表面の不動態化に関連する不可逆的な損失を最小限にするために低表面  
 積を有する。現在の高エネルギー Li イオンセルで普及している黒鉛状炭素アノードにお  
 いては、これらの不動態化過程は、初回のリチウム化の後に、または初回から数回の充電

10

20

30

40

50

ノ放電サイクルの後に大きな部分においてほとんど完了している。それというのも、その黒鉛状アノードには、サイクルの間に比較的小さな体積変化（完全にリチウム化された黒鉛の場合の12%の膨張）しか起きないからである。この表面積の小さな変化は、不動態化皮膜がアノード表面に付着し続け、さらなる電解質の還元を妨害することを保証する。

#### 【0004】

しかしながら、黒鉛状炭素アノード材料は、比較的制限された容量を有し、それによりLiイオンセルにおいて得ることができるエネルギー密度を、改善されたセル設計により達成され得るエネルギー密度へと増加させることは大幅に制限される。さらなるLiイオンセルエネルギー密度の大幅な増大を達成するために、より高いエネルギー密度の次世代のアノード材料を実現せねばならない。そのような次世代の材料の最も見込みのあるものは、Liと高容量合金を形成する元素を基礎としており、なかでも断然Siが研究開発活動の最も大きな部分を占める。しかしながら、元素のSiが初期の完全なリチウム化を起こすときに、その体積はほぼ300%膨張し、それによりその表面積は大幅に増大され、そして表面不動態化過程によるLiの高い不可逆的な消費がもたらされる。この不可逆的なLi消費は、セルのサイクル可能容量およびエネルギー密度を減少させる。さらにサイクル中の引き続いての大きな体積変化は、不動態化表面皮膜の不安定化を引き起こし、それにより低いサイクル効率、そしてより多くのリチウムの不可逆的な消費がもたらされ、最終的にセル破損が生ずる。Siベースのアノード材料のサイクル効率およびサイクル寿命は、たとえ比エネルギーを犠牲にしても、元素のSiよりもむしろ、酸化ケイ素、つまりSiO<sub>x</sub>活性材料の使用により本質的に増大され得る。しかしながら、そのような酸化物ベースのアノードは、一層大きな初回サイクルの不可逆的な容量を生じさせる。それというのも、前記酸化物は、可逆的な電気化学的Li-Si合金形成を起こすSiに加えて、Li<sub>2</sub>Oおよび様々なリチウムケイ酸塩へと不可逆的に還元されると考えられているからである。SEI形成、大きな体積変化、および不可逆的な化学的変換の相互作用により生ずるこれらのクーロン非効率の問題は、Ge、SnおよびAl等のLiと高容量合金を形成するその他の元素に当てはまるだけでなく、黒鉛および黒鉛と様々なその他の元素との化合物または複合物等のより慣用のアノード材料との配合物にも当てはまる。

#### 【0005】

Liイオンセルに追加のLiを添加して、アノードの不可逆的なLi消費を補償するための手段は数多く確認されている。安定化されたりチウム金属粉末（SLMP（登録商標））は、FMC Corp.により開発され、該粉末をアノードまたは負電極に電極被覆の前にアノードスラリーの一部として添加するか、または被覆された電極に後から適用することにより使用される。SLMPは、幾つかの非常に魅力的な特質を有するが、その使用はまた幾つかの重大な問題を引き起こす。SLMPは、超低湿度（-40の露点）の乾燥室中で貯蔵および処理するのに十分に安定であるが、周囲空気中ではそうではない。SLMPは、慣例的なアノードスラリーで使用される標準的な水またはNMPと適合性ではない。その粒径は比較的大きく（例えば、10μm~20μm）、したがって一般的にアノード中に導入またはアノードに適用するときに、過度のリチウム化を避けるためによく分散させねばならない。大きなSLMP粒子の分散液はさらに、アノード全体にわたり追加のLiを均一に分布させることを困難にし、セルを組み立ててから長い平衡化時間が必要とされる。この問題は、Li金属の電位に非常に近い電位プラトー時に生ずる2相の不均質な初期リチウム化過程を有する結晶性Siアノード材料についてはさらに悪い。部分的にプレリチウム化された結晶性Si電極においては、SLMPの酸化および追加のLiの不均質な分布はセルのサイクル開始前に達成することができず、そのことは、後々の内部短絡の形成を避けることを非常に困難なものにする。

#### 【0006】

アノードのリチウム化のための電気化学的方法は開発されている。完成したアノードのリール・ツー・リールウェブ加工が開示されており、最近では、そのような加工を工業的規模で実施する技術が商業的に開発されている。このアプローチでは、ウェブは電気化学浴中を通じて供給され、一方で所望のLi挿入レベルに至らしめるために電氣的にアドレ

10

20

30

40

50

ス指定される。そのアプローチは、高度に制御された拡張性のある方法を産み出すために重要な潜在性を有している。しかしながら、そのアプローチもまた大きな問題を引き起こす。低電位のプレリチウム化されたアノードは、極めて空気感受性であり、潜在的な危険性があり、乾燥室の外で取り扱うことはできない。該電気化学的なプレリチウム化方法は、液体のLi塩含有電解質中での浸漬に続いて、揮発性溶剤でのすすぎ、そして乾燥を必要とし、それにより乾燥室のための既に非常に費用のかかる空調の必要性が大幅に高まることとなる。したがって、電気化学的なプレリチウム化を実施するために開発された装置は、環境調節があまり厳格ではない場所に設置するための密閉された自動型ユニットであり、該ユニットは、周囲雰囲気曝露することなくプレリチウム化されたアノードウェブを包装し、乾燥室に移送するための設備を有さねばならない。乾燥室中でさえも、前記プレリチウム化されたアノードがウェブの巻き出しにより乾燥室雰囲気に完全に曝されると、前記アノードを重大な分解を避けるためにセルへと素早く組み立てねばならない。電気化学的なアノードプレリチウム化のアプローチのもう1つの厄介な問題は、それがアノード上でのSEIの形成を必ず含み、この問題点が、プレリチウム化法の電解質溶液およびすすぎ条件に関して、ならびに前記プレリチウム化されたウェブの後続の加工および取り扱いに関して重要な結果を招くことである。最後に、SiのようなLi合金ベースのアノードが電気化学的にプレリチウム化される場合に、活性材料に起こる大きな体積変化は、電極中に大きな応力を生じ、それにより得られたプレリチウム化されたウェブは機械的に非常に脆くなり、効果的に行うことができるプレリチウム化の程度が制限される。

10

## 【0007】

20

カソードまたは正電極をプレリチウム化することによるLiイオンセルのプレリチウム化のためのアプローチも開示されている。1つのそのようなアプローチは、カソードに犠牲Li塩を添加することを必要とする。初回充電に際して、これらの塩のアニオンは酸化され、こうして該Li対イオンはアノード中に挿入するために利用可能となる。しかしながら、現在までに見出されたそのような塩は、非常に多くの化学的および工学的な困難性を引き起こし、このアプローチの既知の商業的な実現は存在しない。もう1つのカソードのプレリチウム化アプローチは、化学合成された高Li含量のカソード材料、例えば $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{Co}_4\text{O}_6$ または $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ と、慣用のLiイオンカソード材料、例えば $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ または層状構造 $\text{LiMO}_2$ の材料とを混合することを必要とする。そのような化学合成された高Li含量のカソード材料は、非常に高い初回の脱リチウム化容量をもち、それらはセルの主要カソード材料として有利に使用されるのに十分に高い容量および電圧をもってサイクルせず、その主要カソード材料の幾つかを置き換えねばならないため、依然としてセルのサイクルエネルギーを制限する。

30

## 【0008】

したがって、初期の充電またはサイクルの間に見舞われる不可逆的な容量損失により従来失われていたセル特性を改善するための新たなプレリチウム化技術、ならびに電極活性材料および該活性材料を使用しているセルが依然として求められている。

## 【0009】

## 概要

以下の概要は、本発明の開示に特有の革新的な特徴の幾つかの理解を容易にするために提供されるものであり、完全な説明であることを目的とするものではない。明細書全体、特許請求の範囲、図面、および要約書を全体として捉えることにより、その開示の様々な態様の完全な理解に至ることができる。

40

## 【0010】

第1の課題は、電気化学的セルにおいて使用するための化学的にまたは電気化学的にプレリチウム化されたカソードを提供することである。前記の化学的にまたは電気化学的にプレリチウム化されたカソードは、該カソードを使用しているリチウムイオンセルの全セル特性を改善するための問題に対処している。前記の化学的にまたは電気化学的にプレリチウム化されたカソードは、化学式 $\text{Li}_{1+a}\text{M}_x\text{O}_y$ を有するカソード活性材料を含み、最終的な電気化学的セルに組み立てる前にプレリチウム化される。任意選択で、aは0より

50

大きく、かつ1以下である。任意選択で、 $x$ はゼロより大きい。任意選択で、 $y$ は2以上であり、かつ6以下である。 $M$ は、1種以上の遷移金属、 $Al$ 、 $B$ 、 $Mg$ またはそれらの組み合わせである。幾つかの態様においては、前記プレリチウム化されたカソード活性材料は、化学式： $Li_{1+a}Ni_xCo_yMn_zO_2$ を有し、式中、 $0 < a < 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、および $0 < z < 1$ であり、 $x$ 、 $y$ または $z$ の少なくとも1つはゼロではない。幾つかの態様においては、前記プレリチウム化されたカソード活性材料は、化学式： $Li_{1+a}D_vNi_xCo_yMn_zA_wO_2$ を有し、式中、 $0 < a < 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 0.15$ 、 $0 < v < 0.10$ であり、 $x$ 、 $y$ または $z$ の少なくとも1つはゼロではない。ドーパント $A$ は、 $Sc$ 、 $Ti$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Fe$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Al$ 、 $Ga$ 、 $Ge$ 、 $As$ 、 $B$ 、および $Mg$ を含む元素の群からの1種以上の元素であり、かつドーパント $D$ は、 $Be$ 、 $Na$ 、 $Mg$ 、 $K$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Mn$ 、 $Sc$ 、 $Ti$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Fe$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Al$ 、 $Ga$ 、 $Ge$ 、 $B$ 、および $As$ を含む元素の群からの1種以上の元素である。

10

#### 【0011】

もう1つの課題は、プレリチウム化されたカソードの製造方法を提供することである。該方法は、カソード活性材料を電解質に接触させることを含む。該電解質はさらに、対電極のリチウム源と接触している。また該方法は、該カソード活性材料および該リチウム源に電位または電流をかけることを含み、それにより該カソード活性材料は、リチウムによりプレリチウム化される。幾つかの態様においては、前記方法は、リチウム源およびカソードウェブに $1\text{ mA/cm}^2 \sim 20\text{ mA/cm}^2$ 、任意選択で $10\text{ mA/cm}^2$ の電流密度をかけながら、カソードウェブが、予め決められた速度で電解質浴中を通して引き出されるリール・ツー・リール法を使用して実施され得る。幾つかの態様においては、前記方法は、カソード活性材料および対電極により電気化学的セルを組み立てることにより実施することもできる。次いで、該電気化学的セルに、プレリチウム化電圧または電流をかけることにより、該カソード活性材料がプレリチウム化される。次いで、前記電気化学的セルを解体することができ、そのカソード活性材料は、最終的な電気化学的セルに組み立てるための準備において、すすぎおよび乾燥される。

20

#### 【0012】

図面に示される態様は、説明的かつ例示的な性質のものであり、特許請求の範囲により定義される発明主題を限定することを意図するものではない。説明的態様の以下の詳細な説明は、以下の図面と共に読むことで理解することができる。ここで、同じ構造は、同じ参照番号で示される。

30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0013】

【図1】図1は、本明細書に記載される1つ以上の態様による電気化学的セルの一例の断面図である。

【図2】図2は、本明細書に記載される1つ以上の態様による電極材料のプレリチウム化の一例の工程流れ図である。

【図3】図3は、本明細書に記載される1つ以上の態様によりプレリチウム化されなかった電気化学的セルの一例の性能特性を示すグラフである。

40

【図4】図4は、本明細書に記載される1つ以上の態様によるカソードのプレリチウム化を示すグラフである。

【図5】図5は、本明細書に記載される1つ以上の態様による電気化学的セルのプレリチウム化されたカソード電極の一例の脱リチウム化および再リチウム化を示すグラフである。

【図6A】図6Aは、本明細書に記載される1つ以上の態様によるプレリチウム化された電気化学的セルの一例およびプレリチウム化されていない電気化学的セルの一例の性能特性を示すグラフである。

【図6B】図6Bは、本明細書に記載される1つ以上の態様によるプレリチウム化された電気化学的セルの一例およびプレリチウム化されていない電気化学的セルの一例の性能特

50

性を示すグラフである。

【図7】図7は、本明細書に記載される1つ以上の態様によるプレリチウム化された電気化学的セルおよびプレリチウム化されていない電気化学的セルのもう1つの例の性能特性を示すグラフである。

【図8】図8は、本明細書に記載される1つ以上の態様によるプレリチウム化されたカソードを含む5層パウチセルの一例の性能特性を示すグラフである。

【図9】図9は、本明細書に記載される1つ以上の態様によるプレリチウム化の間の5種の市販のカソード材料の性能特性を示すグラフである。

【図10】図10は、本明細書に記載される1つ以上の態様によるプレリチウム化されたカソードのプレリチウム化の後の開回路電圧の測定を示すグラフである。

10

#### 【0014】

##### 詳細な説明

本開示は、本明細書に記載される化学的にまたは電気化学的にプレリチウム化されたカソード材料それ自体を、リチウムイオンセル中に追加のリチウムを供給するために使用することができるという知見に基づくものである。したがって、その他のLiイオンセルのリチウム化技術の前記制限を克服する、プレリチウム化されたカソードを製造する組成物、システム、および方法および該カソードをリチウムイオン二次電池において該セルに追加のリチウムを供給する手段として使用する方法が提供される。本明細書に規定されるカソード（または正電極）活性材料または電極のプレリチウム化は、化学的手段または電気化学的手段により達成され得る。本書はさらに、カソード電極を最終的なLiイオンセルへと組み立てる前の活性カソード材料の電気化学的なプレリチウム化を開示している。

20

#### 【0015】

1種以上の特定の態様の以下の記載は、単に例示的な性質のものであり、決して本開示の範囲、その利用、または使用を限定することを意図するものではなく、そそれは当然変動し得る。前記材料および方法は、本明細書に含まれる限定するものでない定義および用語と関連して記載される。これらの定義および用語は、本開示の範囲または実施に限定を与えるものとして機能することを意図するものではなく、概説的かつ説明的な目的のためにのみ表される。方法または組成は、個々の工程の1つの順序として、または特定の材料を使用して記載されるが、工程または材料は、本発明の記載が、当業者により容易に考えられる多くの様式で配置された数多くの部分または工程を含み得るように置き換え可能であり得ると考えられる。

30

#### 【0016】

ある要素が別の要素の「上に」と述べられる場合に、その要素は他の要素の上に直接存在し得るか、またはそれらの要素の間に介在要素が存在し得ると理解されるであろう。それに対して、ある要素が別の要素の「上に直接」と述べられる場合には、介在要素は存在しない。

#### 【0017】

用語「第1」、「第2」、「第3」等は、本明細書では様々な要素、成分、領域、層、および/または区分を記載するために使用され得るが、これらの要素、成分、領域、層、および/または区分は、これらの用語により限定されるべきではないと理解されるであろう。これらの用語は、一方の要素、成分、領域、層、または区分を、もう一方の要素、成分、領域、層、または区分と区別するためにのみ使用される。したがって、以下で述べられる「第1の要素」、「成分」、「領域」、「層」、または「区分」は、本明細書の教示から逸脱することなく第2の（またはその他の）要素、成分、領域、層、または区分を指し得る。

40

#### 【0018】

本明細書で使用される用語は、特定の形態のみを記載することを目的としており、限定するものと解釈されない。本明細書で使用される場合に、単数形「a」、「an」、および「the」は、特に内容に明示されない限りは、「at least one（少なくとも1つ）」を含む複数形を含むと解釈される。「or（または）」は、「and/or

50

(および/または)」を意味する。本明細書で使用される場合に、用語「and/or (および/または)」は、関連の列挙された物の1つ以上のあらゆるすべての組み合わせを含む。用語「comprises (含む)」および/または「comprising (含んでいる)」または「includes (包含する)」および/または「including (包含している)」は、本明細書で使用される場合に、示される特徴、領域、整数、工程、作業、要素、および/または成分の存在を規定しているが、1種以上のその他の特徴、領域、整数、工程、作業、要素、成分、および/またはそれらの群の存在または追加を除外するものではない。用語「or a combination thereof (またはその組合せ物)」は、上述の要素の少なくとも1つを含む組合せ物を意味する。

【0019】

10

特に定義されない限り、本明細書で使用される全ての用語(技術用語および科学用語を含む)は、本開示の属する技術分野における当業者によって通常理解されるのと同じ意味を有する。さらに、一般的に使用される辞書に定義されるような用語は、関連技術分野および本開示の内容におけるそれらの意味と一致する意味を有するものと解釈されるべきであり、本明細書で明確に定義されない限りは、理想的な意味または過度に形式的な意味で解釈されることはないとして理解されるものとする。

【0020】

本明細書で使用される場合に、用語「プレリチウム化された」とは、活性材料または該活性材料を含む電極のリチウム含量が、合成したままの活性材料または該合成したままの活性材料を用いて形成された電極のリチウム含量に対して増大されているような、リチウムイオンセル等の電気化学的セル用の正電極またはリチウム含有の電気化学的な活性材料を含む電極として使用するためのリチウム含有の電気化学的な活性材料中へのリチウムの化学的もしくは電気化学的な堆積もしくは吸収を意味する。用語「プレリチウム化された」とは、遷移金属化合物と一緒に焼結、混合もしくは高エネルギー粉砕されたリチウム、リチウム塩、リチウム酸化物、リチウム水酸化物もしくはリチウム過酸化物、または遷移金属化合物の酸化物、水酸化物もしくは塩を除外する。用語「プレリチウム化された」とは、電気化学的セル、より具体的にはリチウムイオンセルのための正電極活性材料と一緒に焼結、混合もしくは高エネルギー粉砕されたリチウム、リチウム塩、リチウム酸化物、リチウム水酸化物もしくはリチウム過酸化物を除外する。

20

【0021】

30

本明細書で使用される場合に、「吸収する」とは、リチウムと活性材料とのインターカレーションまたは挿入または変換合金反応を意味し得る。

【0022】

本明細書で使用される場合に、「脱着する」とは、リチウムと活性材料との脱インターカレーションまたは脱挿入または変換脱合金反応を意味し得る。

【0023】

本明細書で使用される場合に、Liイオンセルの文脈において、カソードは正電極を意味し、かつアノードは負電極を意味する。

【0024】

本明細書で使用される場合に、「活性材料」は、電気化学的セルの、例えばリチウムの吸収または脱着による電気化学的な充電/放電反応に関与する材料である。

40

【0025】

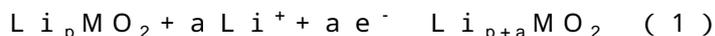
合成の間に電極活性材料中に含まれるリチウムの量を超えて電極活性材料内に存在する追加のリチウムを含む1つ以上の電極を備えるリチウムイオン電気化学的セルが提供される。図1に関しては、二次電気化学的セルの一例の断面が示されている。電気化学的セル100は、一般的にカソード110、セパレータ120、アノード130、およびセルケース140内の、任意選択で限定されるものではないが、スチール缶またはパウチ内の電解質溶液を含む。セパレータ120は、カソード110およびアノード130の間に挟まれている。カソード110およびアノード130は、電気化学的セルの動作条件下にリチウムの吸収および脱着が可能な電極活性材料を含む。本開示は、Ni、CoまたはMn含

50

有のカソード活性材料に向けられるものであるが、本明細書に記載される方法および材料は、当業者により認識されるように、リチウムの吸収および脱着が可能なその他の材料にも同様に当てはまる。電気化学的セル100は、アノード材料を含むアノード130、プレリチウム化されたカソード材料を含むカソード、およびリチウムイオン含有電解質を備え得る。カソード110は、任意選択で、一般式  $Li_{1+a}M_xO_y$  を有する1種以上のリチウム金属氧化物型活性材料を含み、式中、Mは、任意選択で遷移金属またはその他の元素、任意選択でNi、Co、Al、V、Ti、B、Zr、Mn、Mgまたはそれらの任意の組み合わせであり、かつa、xおよびyは、前記式が満たされるように選択され、任意選択でyは2であり、任意選択でyは3であり、任意選択でyは4であり、任意選択でyは5である。任意選択で、Mは、Ni、Co、Al、V、Ti、B、Zr、Mgまたはそれらの任意の組み合わせであり、かつa、xおよびyは、前記式が満たされるように選択され、任意選択でyは約2である。幾つかの態様においては、aはゼロより大きく、かつ1以下である。任意選択で、aは0.02より大きく、かつ1以下である。任意選択で、aは0.3より大きく、かつ1以下である。任意選択で、aは0.4より大きく、かつ1以下である。任意選択で、aは0.5より大きく、かつ1以下である。任意選択で、aは、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5、0.55、0.6、0.65、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、または0.95以上である。任意選択で、aは、0.2、0.21、0.22、0.23、0.24、0.25、0.26、0.27、0.28、0.29、0.3、0.31、0.32、0.33、0.34、0.35、0.36、0.37、0.38、0.39、または0.4以上である。幾つかの態様によれば、そのような材料はプレリチウム化され、電気化学的セル中でカソードとして使用される。カソード110はさらに、任意選択で、一般式  $Li_{1+a}M_xO_y$  を有する1種以上のリチウム金属氧化物型活性材料を含み、式中、Mは、任意選択で遷移金属またはその他の元素、任意選択でNi、Co、Al、V、Ti、B、Zr、Mn、Mgまたはそれらの任意の組み合わせであり、任意選択でMnを除き、かつa、xおよびyは、前記式が満たされるように選択され、任意選択でyは4であり、かつxは2である。任意選択で、yは6以下である。幾つかの態様においては、aは、ゼロより大きく、かつ1以下である。任意選択で、aは0.02より大きく、かつ1以下である。

#### 【0026】

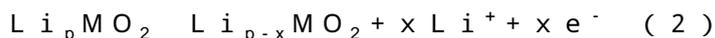
幾つかの態様においては、追加のLiは、前記一般式を満たす  $-NaFeO_2$  層状構造を有するNi、CoまたはMnを含有する  $LiMO_2$  型の材料中に電気化学的方法によるプレリチウム化により可逆的に挿入され得る。式1は、全体式  $Li_pMO_2$  により表される活性材料のプレリチウム化のための例示的な電気化学的過程の一例を示している：



[ 式中、pは、プレリチウム化過程の前の活性材料内のすべてのリチウムである ]。

#### 【0027】

代表的な約1のpの場合に、式1の酸化還元過程は、Liに対して約1.2V~2Vの電気化学的電位、すなわち、式2：



に示される通常のカソードサイクル過程と関連するLiに対して約3.5V~4Vよりも大幅に低い電位で起こる。

#### 【0028】

式1により記載される過程のより低い電位は、式2により記載される過程の  $M^{3+}/4+$  とは異なって、  $M^{2+}/3+$  酸化還元転移と関連している。しかしながら、式1により記載される過程の約2Vの電位は、固体電解質界面(SEI)形成と関連する電解質還元電位をいまだに十分に上回っており、こうして電解質の選択のより大きなフレキシビリティを可能とする。プレリチウム化されたアノードの電位と比較してより高いプレリチウム化されたカソードの電位は、周囲雰囲気条件下での分解をより受けづらくもする。さらに、カソードのプレリチウム化のより高い電位は、より一層高い電気化学的プレリチウム化率を可能にするが、それは電気化学的プレリチウム化率を制限し、ひいてはアノードがプレリチ

10

20

30

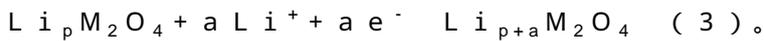
40

50

ウム化され得る製造スループットを制限するLiめっきの危険性なく可能にすることとなる。さらに、プレリチウム化は、カソード活性材料において、例えば15%未満の、任意選択で12%以下の小さな体積変化しかもたらさず、こうして、プレリチウム化されたLi合金ベースのアノードと比較して、該プレリチウム化されたカソード電極の取り扱い困難性が大幅に軽減される。したがって、電気化学的にプレリチウム化されたカソードは、Siおよびその他の低い初回サイクルクーロン効率の活性材料をベースとするアノードを有するリチウムイオンセルをプレリチウム化するために優れている。そのようなカソードは、Liイオンセルエネルギー密度を最大化する機能を有する。

#### 【0029】

幾つかの態様においては、追加のLiは、前記一般式を満たすスピネル構造を有するMnを含有するLiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>型の材料中に電気化学的方法によるプレリチウム化により可逆的に挿入され得る。式3は、電気化学的過程の一例を示す：



#### 【0030】

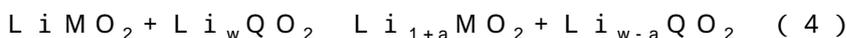
任意選択で、プレリチウム化されたLiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>型の材料中のMは、Niおよびその他の金属ならびにMnを含み得る。幾つかの態様においては、aはゼロより大きく、かつ1.0以下であり、かつpは、合成法により得られる値である。任意選択で、aは0.02より大きく、かつ1以下である。任意選択で、aは0.3より大きく、かつ1以下である。任意選択で、aは0.4より大きく、かつ1以下である。任意選択で、aは0.5より大きく、かつ1以下である。任意選択で、aは、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5、0.55、0.6、0.65、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、または0.95以上である。任意選択で、aは、0.2、0.21、0.22、0.23、0.24、0.25、0.26、0.27、0.28、0.29、0.3、0.31、0.32、0.33、0.34、0.35、0.36、0.37、0.38、0.39、または0.4以上である。

#### 【0031】

電極活性材料のプレリチウム化は、その熱力学的電位を、プレリチウム化されていない材料と比較して低下させる。プレリチウム化された電極または電極活性材料は、3.3V未満の熱力学的電位（すなわち、Li/Li<sup>+</sup>対電極に対して測定された電位）を有し得る。任意選択で、プレリチウム化された電極または電極活性材料は、3.0V未満の熱力学的電位を有し得る。任意選択で、プレリチウム化された電極または電極活性材料は、2.5V未満の熱力学的電位を有し得る。任意選択で、プレリチウム化された電極または電極活性材料は、2.3V未満の熱力学的電位を有し得る。任意選択で、プレリチウム化された電極または電極活性材料は、2.0V未満の熱力学的電位を有し得る。

#### 【0032】

プレリチウム化された電極または電極活性材料は、リチウムを電極活性材料中に化学的にまたは電気化学的に挿入することにより形成され得る。幾つかの態様においては、前記電極活性材料は、カソード活性材料（任意選択で電極の成分として）を任意選択でリチウム含有電解質中にリチウム脱着対電極と一緒に入れ、電位または電流をかけることにより、リチウムをカソード活性材料中に電気化学的に堆積させることによりプレリチウム化される。式1の過程に従ってカソード活性材料を電気化学的にプレリチウム化するために、多くの種々の対電極をLi源として用いることができるものと認識される。対電極のリチウム源は、任意選択でリチウム金属であり、または別のLi含有材料であってよい。例えば、LiMO<sub>2</sub>がカソード活性材料に相当する態様においては、電気化学的なプレリチウム化は、以下の式4：



[式中、MおよびQは、任意選択で、Ni、Co、Al、V、Ti、B、Zr、Mnまたはそれらの任意の組み合わせである]により達成され得る。幾つかの態様においては、LiMO<sub>2</sub>またはLiQO<sub>2</sub>は、化学式：Li<sub>1+a</sub>Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub>により記載される材料の群から選択され得、式中、0 < a < 1、0 < x < 1、0 < y < 1、0 < z < 1、および

10

20

30

40

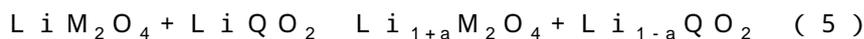
50

$w > a$ であり、 $x$ 、 $y$ または $z$ の少なくとも1つはゼロではない。幾つかの態様においては、 $a$ はゼロより大きく、かつ1以下である。任意選択で、 $a$ は0.02より大きく、かつ1以下である。任意選択で、 $a$ は0.3より大きく、かつ1以下である。任意選択で、 $a$ は0.4より大きく、かつ1以下である。任意選択で、 $a$ は0.5より大きく、かつ1以下である。任意選択で、 $a$ は、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5、0.55、0.6、0.65、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、または0.95以上である。任意選択で、 $a$ は、0.2、0.21、0.22、0.23、0.24、0.25、0.26、0.27、0.28、0.29、0.3、0.31、0.32、0.33、0.34、0.35、0.36、0.37、0.38、0.39、または0.4以上である。

10

## 【0033】

式3の過程に従ってカソード活性材料を電気化学的にプレリチウム化するために、多くの種々の対電極をLi源として用いることができる。対電極のリチウム源は、任意選択でリチウム金属であり、または別のLi含有材料であってよい。例えば、 $\text{LiM}_2\text{O}_4$ がカソード活性材料に相当する態様においては、電気化学的なプレリチウム化は、以下の式5:



[式中、MおよびQは、任意選択で、Ni、Co、Al、V、Ti、B、Zr、Mnまたはそれらの任意の組み合わせである]により達成され得る。

## 【0034】

幾つかの態様においては、 $\text{LiMO}_2$ または $\text{LiQO}_2$ は、化学式： $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{A}_w\text{O}_2$ により記載されるドーパされた材料の群から選択され、式中、 $0 < a < 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、および $0 < w < 0.15$ であり、 $x$ 、 $y$ または $z$ の少なくとも1つは、ゼロではない。任意選択で、ドーパントAは、任意の適切な元素から選択され得る。任意選択で、Aは、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、Ga、Ge、As、またはそれらの任意の組み合わせである。

20

## 【0035】

幾つかの態様においては、 $\text{LiMO}_2$ または $\text{LiQO}_2$ は、金属中にドーパントAおよび $\text{LiMO}_2$ 構造のLiサイト中にドーパントDを有する、化学式： $\text{Li}_{1+a}\text{D}_v\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{A}_w\text{O}_2$ により記載されるドーパされた材料の群から選択され得、式中、 $0 < a < 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 0.15$ 、および $0 < v < 0.10$ であり、 $x$ 、 $y$ または $z$ の少なくとも1つは、ゼロではない。任意選択で、ドーパントAは、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、Ga、Ge、As、B、Mg、またはそれらの任意の組み合わせである。任意選択で、ドーパントDは、Be、Na、Mg、K、Ca、Sr、Ni、Co、Mn、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、Ga、Ge、B、As、またはそれらの任意の組み合わせである。

30

## 【0036】

幾つかの態様においては、式4の $\text{LiMO}_2$ または $\text{LiQO}_2$ は、Coおよび/またはMnに勾配を有し得る。

## 【0037】

幾つかの態様において使用される対電極中の活性材料は、任意選択で、スピネル(例えば、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ または $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ )またはかんらん石(例えば、 $\text{LiMP}_2\text{O}_4$ 、式中、 $M = \text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ もしくは $\text{Ni}$ 、またはそれらの組み合わせ)またはケイ酸塩(例えば、 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ 、 $M = \text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、またはそれらの組み合わせ)または $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ からなる群から選択される。

40

## 【0038】

図2に関しては、プレリチウム化されたカソードを使用して電気化学的セルを製造および組み立てる方法の一例の工程流れ図が示されている。より具体的には、充電反応を事前に経ていないカソード活性材料のプレリチウム化方法が示されている。電極活性材料は、当該技術分野で通常知られる方法により合成され得る。任意選択で、工程210において、電極活性材料は、リチウム化合物を、1種以上の金属化合物、任意選択でコバルト含有

50

化合物およびニッケル含有化合物と、単独で、またはMn含有化合物もしくは1種以上のドーパント化合物と組み合わせて接触させて、混合物を形成することにより製造され得る。次いで、該混合物は、工程220において、約30～約200で約0.1時間～5時間にわたり加熱され、引き続き該混合物は、約200～約500で約0.1時間～約5時間にわたり加熱され、引き続き該混合物は、600～約1000で約1時間～約24時間にわたり加熱されて、前記活性材料が製造される。金属含有前駆体化合物は、当業者により認識されるように、金属酸化物、金属水酸化物、金属窒化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、または任意のその他の適切な金属含有前駆体化合物であってよい。

#### 【0039】

より具体的には、工程210で混合物を形成するために、リチウム化合物、複数の金属化合物、および1種以上のドーパント化合物が1つの液体中に含まれていてよく、その液体が蒸発することで、混合物が形成される。該液体には、水、アルコール、例えばエタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、もしくはイソブタノール、酢酸エステル、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、もしくは酢酸ブチル、アセトニトリル、ケトン、例えばアセトン、グリコール、例えばエチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、もしくはエチレングリコールモノエチルエーテル、キシレン、またはハロゲン化炭化水素、例えば二塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、もしくは二塩化エチレン、またはそれらの組み合わせが含まれ得る。特に水が挙げられる。次いで、該混合物は、工程220において、約30～約200で、具体的には約40～約180で、より具体的には約50～約160で熱処理されることで、乾燥された混合物が形成され得る。該乾燥された混合物は、毎分約5～約20で、約200～約500に、具体的には約250～約450に加熱され、そして約200～約500で、具体的には約250～約450で、約0.1時間～約5時間にわたり、具体的には約1時間～4時間にわたり熱処理される。次いで該材料は、毎分約5～約100で、約600～約1000に、具体的には約650～約850に、約0.1時間～約24時間にわたり、具体的には約1時間～約9時間にわたり加熱されることで、活性材料が製造され得る。

#### 【0040】

工程220により電極活性材料が形成されたら、該電極活性材料は、任意選択で電気化学的セルのカソードにおいて使用される。任意選択で、工程230において、カソード活性材料は、工程220からの電極活性材料から形成される。カソードは、前記開示の活性材料を含み得、さらに導電剤およびバインダーを含み得る。導電剤は、適切な特性を提供するあらゆる導電剤を含み得、そして非晶質、結晶性、またはそれらの組み合わせであってよい。前記導電剤は、カーボンブラック、例えばアセチレンブラックまたはランブラック、メソカーボン、黒鉛、炭素繊維、カーボンナノチューブ、例えば単層カーボンナノチューブもしくは多層カーボンナノチューブ、またはそれらの組み合わせを含み得る。前記バインダーは、適切な特性を提供するあらゆるバインダーを含み得、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンのコポリマー、ポリ(酢酸ビニル)、ポリ(ビニルブチラール-co-ビニルアルコール-co-酢酸ビニル)、ポリ(メチルメタクリレート-co-アクリル酸エチル)、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル-co-酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ(1-ビニルピロリドン-co-酢酸ビニル)、酢酸セルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリレート、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリビニルエーテル、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、スルホン化スチレン/エチレン-ブチレン/スチレンのトリブロックポリマー、ポリエチレンオキシド、またはそれらの組み合わせを含み得る。

#### 【0041】

前記カソードは、工程230において、活性材料、導電剤、およびバインダーを適切な比率で、例えば活性材料、導電剤、およびバインダーの全質量に対して、約80質量%～約99質量%の活性材料、約0.5質量%～約20質量%の導電剤、および約0.5質量

10

20

30

40

50

%～約10質量%のバインダーを合することにより製造され得る。活性材料、導電剤、およびバインダーは、適切な溶剤、例えばN-メチルピロリドン中に懸濁され、適切な基材、例えばアルミニウム箔上に堆積され、そして空気中で高められた温度、例えば130で乾燥させることで、完成したカソード電極が形成され得る。

#### 【0042】

カソード活性材料を工程230で形成し、基材に適用することで、カソード電極が形成されたら、該カソード活性材料は、工程240および250によりプレリチウム化され得る。一般的に、カソード活性材料のプレリチウム化は、カソード活性材料とLi源を含む電解質とを工程240において接触させることによって行われ得る。工程240と同時に、工程250において、カソード活性材料およびLi源に電位または電流がかけられる。工程240および250は、プレリチウム化を行う少なくとも2つの例を含むが、それらに限定されるものではない。工程240および250によるカソード活性材料をプレリチウム化する1つの任意の方法は、Li金属またはその他のLi含有の対電極を含むLi塩電解質浴中を通してカソード活性材料のカソードウェブを引き出すリール・ツー・リール法による完成したカソードの電気化学的なプレリチウム化を含む。プレリチウム化の程度は、電流密度および前記浴中のカソードウェブの通過速度を調節することにより制御され得る。例えば、 $0.28 \text{ mA h / cm}^2$ の程度までのプレリチウム化は、カソードウェブを10メートル長の経路を通じて電解質浴中において6m/分の速度で $10 \text{ mA / cm}^2$ のプレリチウム化電流密度をカソードにかけて引き出すことにより行われることとなる。任意選択で、プレリチウム化電流密度は、 $1 \text{ mA / cm}^2 \sim 20 \text{ mA / cm}^2$ 、またはその間の任意の値もしくは範囲である。種々の電流または電圧の変調プロトコルの範囲を、電気化学的プレリチウム化のために適用することができる。電流および電圧の変調プロトコルは0.1Cの電流プロトコルであってよく、その際、Cはカソードの $\text{mA h / cm}^2$ での正規の(プレリチウム化されていない)容量であり、1Cは、1時間で通過するその容量に相当する電流密度であり、任意選択で、 $0.01 \text{ C mA h / cm}^2 \sim 10 \text{ C mA h / cm}^2$ の範囲の電流密度の電流プロトコルがカソードに適用される。その後該カソードは、すすぎおよび乾燥され、さらに必要に応じて加工(例えば切断)され、そしてセルへと組み立てられ得る。

#### 【0043】

プレリチウム化のために使用される電解質は、溶剤および塩、例えばリチウム塩を含み得る。該溶剤は、有機溶剤およびリチウム塩を含み得る。有機溶剤は、線状または環状の炭酸塩であってよい。実例となる有機溶剤としては、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸トリフルオロプロピレン、 $\beta$ -ブチロラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキサラン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジプロピル、炭酸メチルプロピル、フッ素化炭酸エチレン、炭酸ビニレン、またはそれらの組み合わせが挙げられる。幾つかの態様においては、電解質は、高分子電解質である。

#### 【0044】

幾つかの実例におけるリチウム塩は、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiBr}$ 、および $\text{LiI}$ であってよい。該リチウム塩は、有機溶剤中に溶解され得る。前記の溶剤および塩の少なくとも1種を含む組み合わせを使用することができる。リチウム塩の濃度は、電解質中で $0.1 \text{ M} \sim 2.0 \text{ M}$ であってよい。

#### 【0045】

幾つかの態様においては、完成したカソードの電気化学的なプレリチウム化は、カソードウェブを、Li金属の対電極を含むLi塩電解質浴中に浸漬する単純な電気化学的堆積法により実施され得る。プレリチウム化の程度は、電流密度および前記浴中のウェブの通過速度を調節することにより制御され得る。その後工程250のプレリチウム化された

カソードは、工程 260 においてすすぎおよび乾燥され、さらに必要に応じて加工（例えば切断）され、そして工程 270 においてセルへと組み立てられ得る。

【0046】

幾つかの態様においては、完成した活性材料電極は、特定のサイズに切断され、その後電気化学的セルへと組み立てる前に電気化学的浴中で電気化学的にプレリチウム化することができる。

【0047】

工程 240 および 250 におけるカソード活性材料をプレリチウム化するもう一つの任意の方法は、該カソード活性材料を有するカソードを、対電極を備える電気化学的セルへと組み立てることを含む。幾つかの態様においては、該カソードは、特定のサイズに切断され、Li 含有活性材料電極を対電極として使用してプレリチウム化することができる。そのような態様においては、前記切断されたカソードおよびリチウム含有の対電極は、該カソードを該リチウム含有対電極を用いて電気化学的にプレリチウム化するために電気化学的セルへと組み立てられる。電気化学的セルを工程 240 で組み立てたら、工程 250 において該電気化学的セルに電位または電流がかけられ、それにより該電気化学的セル内のカソードがプレリチウム化される。電気化学的なプレリチウム化の後に、該電気化学的セルは工程 260 において解体され、プレリチウム化されたカソード活性材料を溶剤中ですすぐことで塩が除去され、そして乾燥される。乾燥後には、電気化学的にプレリチウム化された電極は、工程 270 において最終的な電気化学的セルへと組み立てるための準備が整っている。

【0048】

プレリチウム化されたカソード活性材料は、同一のプレリチウム化されていない対照のカソード活性材料よりも大きい初回充電容量を有する。任意選択で、プレリチウム化されたカソードの初回充電容量は、前記対照よりも活性材料 1 g 当たり 10 mAh 以上大きい。任意選択で、プレリチウム化されたカソードの初回充電容量は、前記対照よりも活性材料 1 g 当たり 20 mAh 以上大きい。任意選択で、プレリチウム化されたカソードの初回充電容量は、前記対照よりも活性材料 1 g 当たり 40 mAh 以上大きい。任意選択で、プレリチウム化されたカソードの初回充電容量は、前記対照よりも活性材料 1 g 当たり 60 mAh 以上大きい。

【0049】

図 1 に関しては、プレリチウム化されたカソード 110、適切なアノード 130、およびリチウムイオン伝導性電解質を備える電気化学的セル 100、任意選択でリチウムイオン電気化学的セルも提供される。該電気化学的セル 100 は、例えばリチウムイオン電池、リチウムポリマー電池、またはリチウム電池であってよい。該電気化学的セル 100 は、プレリチウム化されたカソード 110、アノード 130、および該プレリチウム化されたカソード 110 と該アノード 130 との間に挿入されたセパレータ 120 を備え得る。

【0050】

セパレータ 120 は、ミクロ孔質膜であってよく、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリエステルもしくはその他のポリマー、またはそれらの組み合わせを含む織物もしくは不織布または有孔もしくは発泡した多孔質フィルムであってよい。

【0051】

プレリチウム化されたカソード 110 は、任意選択で黒鉛、Si 基合金、 $SiO_x$ 、Al、Sn、Ge またはそれらの任意の組み合わせを含む、多くの種々のアノード 130 と組み合わせられ得る。アノードを形成する Li 合金は、それ自体で導電性炭素およびバインダーと一緒に、または黒鉛と配合されて使用され得る。アノード 130 は、集電体上にコーティングを含み得る。該コーティングは、例えば、適切な炭素、例えば黒鉛、コークス、硬質炭素、またはメソカーボン、例えばメソカーボンマイクロビーズを含み得る。前記集電体は、例えば銅箔であってよい。導電剤は、カーボンブラック、例えばアセチレンブラックまたはランプブラック、メソカーボン、黒鉛、炭素繊維、カーボンナノチューブ、例えば単層カーボンナノチューブまたは多層カーボンナノチューブ、またはそれらの組み

10

20

30

40

50

合わせを含み得る。前記バインダーは、適切な特性を提供するあらゆるバインダーを含み得、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンのコポリマー、ポリ(酢酸ビニル)、ポリ(ビニルブチラール-co-ビニルアルコール-co-酢酸ビニル)、ポリ(メチルメタクリレート-co-アクリル酸エチル)、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル-co-酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ(1-ビニルピロリドン-co-酢酸ビニル)、酢酸セルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリレート、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリビニルエーテル、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、スルホン化スチレン/エチレンブチレン/スチレンのトリブロックポリマー、ポリエチレンオキシド、カルボキシメチルセルロース/スチレン-ブタジエンゴム、またはそれらの組み合わせを含み得る。

10

## 【0052】

電気化学的セル100は、プレリチウム化されたカソード110、アノード130、およびセパレータ120と接触している電解質も備え得る。該電解質は、有機溶剤およびリチウム塩を含み得る。有機溶剤は、線状または環状の炭酸塩であってよい。代表的な有機溶剤としては、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸トリフルオロプロピレン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキサラン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジプロピル、炭酸メチルプロピル、フッ素化炭酸エチレン、炭酸ビニレン、またはそれらの組み合わせが挙げられる。もう1つの態様においては、電解質は、高分子電解質である。

20

## 【0053】

電気化学的セル100の電解質において使用される代表的なリチウム塩としては、制限されるものではないが、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、および $\text{LiAlCl}_4$ が挙げられる。該リチウム塩は、有機溶剤中に溶解され得る。前記の少なくとも1種を含む組み合わせを使用することができる。リチウム塩の濃度は、電解質中で0.1M~2.0Mであってよい。

30

## 【0054】

前記電気化学的セル100は、任意の適切な配置または形状を有してよく、円柱形または角柱形であってよい。

## 【0055】

様々な態様は、以下の限定するものではない実施例により説明される。実施例は、説明を目的とするものであって、本発明の実施に何ら制限を課すものではない。本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく、変化および変更がなされると理解されるであろう。

## 【0056】

比較例1

リチウムイオンセルを、リチウム金属アノードと向かい合わせて未加工の $\text{LiNiO}_2$ ベースのカソード電極(プレリチウム化されていない)を用いて製造した。該 $\text{LiNiO}_2$ ベースのカソード材料は、CAMX Power(マサチューセッツ州、レキシントン)で合成される。この材料の合成は、以下の通りである。組成 $\text{Li}_{1.05}\text{Mg}_{0.025}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{2.05}$ を有する材料を、 $\text{Li}(\text{OH})(\text{FMC Corporation})$ (ペンシルベニア州、フィラデルフィア)から入手可能な $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を脱水することにより製造される無水微粉末)と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Alfa Aesar(マサチューセッツ州、ワードヒル)から入手可能な微粉末)とをまず最初に乾式混合することにより調製した。 $\text{Li}(\text{OH})$ および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の混合物に、 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.08}(\text{OH})_2$ (Toda America(ミシガン州、バトルクリーク)から入手可能)をセラミックジャー中で添加した。そのジャーをセラミックメディアと一緒に振り混ぜることにより該化合物を混合した。混合された化合物を、アルミナ製の坩堝中に入れ、約700℃で焼結させ

40

50

た。次いで、該試料を室温へと自然に冷却させた。冷却された試料を約5分間にわたり粉碎することで、すべての凝集物を破壊した。破碎された試料を、引き続きCoおよびAlならびに追加のリチウム塩で被覆し、約700の最高温度で熱処理にかけた。次いで該試料を室温へと自然に冷却させることで、全組成 $\text{Li}_{1.01}\text{Mg}_{0.024}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.003}\text{O}_{2.03}$ を有する $\text{LiNiO}_2$ ベースの材料が得られた。

【0057】

該カソード活性材料を、PVdF (Kureha KF-1120) および炭素 (Denka black) と94:3:3の比率でN-メチルピロリドン中で配合して、スラリーを形成させ、そのスラリーをアルミニウム箔集電体上に被覆することで、約10mg/cm<sup>2</sup>の活性材料負荷量が得られた。その被覆されたアルミニウム箔からカソードを打ち抜き、リチウム箔、ポリマーセパレータ (Celgard 2325) および1質量%のVCを有する1/1/1 (容量) のEC/DMC/EMC中の1Mの $\text{LiPF}_6$ の電解質 (Kishida Chemical) を2025コインセル中に備えるハーフセルへと組み立てた。

10

【0058】

図3に関しては、比較例1のリチウム金属アノードと向かい合った $\text{LiNiO}_2$ ベースのカソード材料 (比較例1に記載される) に関する正規の初回充電 (脱リチウム化) および初回の放電 (再リチウム化) の曲線が示されている。該電解質は、1/1/1の炭酸エチレン/炭酸ジメチル/炭酸エチルメチル中の1Mの $\text{LiPF}_6$ であった。コインセルを、Maccor 4000バッテリーサイクラーにおいて4.3VでC/20充電し、電流がC/50に下がるまで4.3Vで定電圧にした後に、3VまでC/20放電することを使用して電気化学的に充電および放電させた。電流の規定のために200mA/gの公称Cレートを使用した。この電極に関する充電 (未加工の電極の脱リチウム化) / 放電 (未加工の電極の再リチウム化) 電圧プロフィールが図3に示されている。このカソードに関する充電容量 (すなわち脱リチウム化) は、227mAh/gで測定され、かつ該カソードの放電容量は、200mAh/gで測定された。

20

【0059】

実施例1:

図4に関しては、 $\text{LiNiO}_2$ ベースのカソードの電気化学的プレリチウム化を示す容量/電圧プロットが示されている。図4は、比較例1と同様に製造されたカソードの電気化学的プレリチウム化を裏付けている。該カソードのプレリチウム化のために、1/1/1の炭酸エチレン/炭酸ジメチル/炭酸エチルメチル中の1Mの $\text{LiPF}_6$ である電解質中でリチウム金属アノードに向かい合わせて未加工のカソードを備える電気化学的セルを組み立てた。このセルに関して測定された開回路電位は、 $\text{LiNiO}_2$ ベースのカソードに典型的な約3.3Vであった。この未加工のカソードを、まずはC/50レートで40mAh/gの容量までプレリチウム化した (セルを放電した) (図4において-40mAh/gとして示される)。プレリチウム化の程度は、通過する電荷により制御され得る。電流の規定のために200mA/gの公称Cレート、すなわち200mAh/gの公称1Cレート容量を使用した。

30

【0060】

実施例2

図5に関しては、プレリチウム化されたカソード中に存在するリチウムは、図示されるように後続の充電により取り出すことができる。図5のグラフは、電気化学的にプレリチウム化された $\text{LiNiO}_2$ ベースのカソードの脱リチウム化、および引き続いての再リチウム化に関する容量/電圧プロットを示す。図5におけるセルは、実施例1に従って製造され、該電解質は、1/1/1の炭酸エチレン/炭酸ジメチル/炭酸エチルメチル中の1Mの $\text{LiPF}_6$ であった。該セルをC/20のレートで4.3Vまで充電し、4.3Vの定電圧で電流がC/50に減衰するまで保持し、引き続きC/20で放電した。ここで200mA/g (活性) を公称1Cレートとして規定した。

40

【0061】

50

実施例 1 からのセルを充電することで、約 267 mAh/g の通過した全電荷容量が得られる（プレリチウム化された電極の脱リチウム化）。後続の放電（プレリチウム化された電極の再リチウム化）は、約 200 mAh/g の放電容量を示す。図 5 におけるデータと図 3 におけるデータとの比較は、該カソードの電荷容量が、実施例 1 のプレリチウム化工程の後により高くなったことを示している。さらに、プレリチウム化されたカソードの放電（プレリチウム化された電極の再リチウム化）は、未加工のカソードの放電（未加工の電極の再リチウム化）と同じであり、それは電気化学的プレリチウム化の結果として損傷が生じなかったことを指摘している。

#### 【0062】

図 3 および図 5 におけるセルに関する脱リチウム化の結果の比較は、両方のカソードが同じ 226 mAh/g の脱リチウム化の程度に達することを示しており、それは、プレリチウム化されたカソードの全体の 40 mAh/g のプレリチウム化容量が、未加工の製造されたままのカソード中に当初存在していた利用可能な Li の全量と一緒に、初回の脱リチウム化に際して取り出されたことを裏付けている。2 つのセルに関する再リチウム化結果の比較は、両方のカソードが、同じ程度の再リチウム化（製造されたままの材料に対して 25 mAh/g だけ脱リチウム化されている）に達することを示しており、このことは前記両方のセルが、そのセルの放電に際してカソード材料の同じ 200 mAh/g を出力することを裏付けている。これらの結果は、カソードのプレリチウム化は完全に可逆的であり、それがカソード性能に悪影響を及ぼさないことを示している。

#### 【0063】

##### 実施例 3

図 6 A および 6 B に関しては、初回充電（C/50）および放電（C/20）の形成サイクル電圧対容量のプロットが示されており、該プロットは、プレリチウム化された LiNiO<sub>2</sub> ベースのカソードおよびプレリチウム化されていない LiNiO<sub>2</sub> ベースのカソードと 75% 活性 SiO<sub>x</sub> アノードとの組み合わせを比較する相応の微分容量対電圧のプロットに相当する。電気化学的プレリチウム化されたカソードおよび製造されたままの対照カソードを、低効率の SiO<sub>x</sub> ベースのアノードを備えるフルセル中で試験した。未加工のカソード電極は、比較例 1 に記載される手順を使用して、約 18 mg/cm<sup>2</sup> ~ 20 mg/cm<sup>2</sup> の活性材料負荷量で製造した。

#### 【0064】

カソード電極を、アルゴンで満たしたグローブボックス中で、幾つかのコインセルサイズのカソード電極と接触している銅グリッド集電体、電解質中に浸漬されたポリマーセパレータ、および銅グリッド集電体上に堆積された Li 金属箔を 2 枚のガラス板の間で機械的に積層することにより電気化学的にプレリチウム化した。1 質量%の炭酸ビニレン（VC）と 10% のフッ素化炭酸エチレン（ FEC ）を有する 1/1/1（容量）の炭酸エチレン/炭酸ジメチル/炭酸エチルメチル（ EC / DMC / EMC ）中の 1 M の LiPF<sub>6</sub> 電解質をセパレータの浸漬のために使用した。次いで銅グリッド集電体を、電気化学的プレリチウム化のために Maccor 4000 バッテリーサイクラーに接続した。該カソード電極を定電流で C/50 レートで 40 mAh/g（活性）までプレリチウム化した。ここで 200 mA/g（活性）を公称 1 C レートとして規定した。プレリチウム化が完了したら、カソード電極を積層物から取り出し、DMC 溶剤ですすぎ、そして乾燥させた。

#### 【0065】

アノード電極コーティングは、SiO<sub>x</sub> 活性材料、アセチレンブラック導電性炭素、およびポリアクリル酸バインダーを 75 : 10 : 15 の比率の活性材料 : アセチレンブラック : バインダーで用いて NMP 溶剤を用いて調製し、銅箔上に被覆した。未加工の対照カソードおよびプレリチウム化されたカソード電極を、SiO<sub>x</sub> アノード電極、Celgard 2500 セパレータ、および 1/1/1 の EC / DMC / EMC + 1% VC + 10% FEC 中の 1 M の LiPF<sub>6</sub> 電解質と一緒に 2025 コインセルへと組み立てた。次いで該コインセルを、C/50 で 4.2 V に充電し、引き続き 2.7 V へと C/20 放電した。ここで 200 mA/g（カソード活性）を公称 1 C レートとして規定した。図 6 A は

10

20

30

40

50

、初回充電／放電サイクルに関する電圧プロフィールを示す。

【0066】

S i O<sub>x</sub>アノードをL i金属対電極を用いて試験した場合に、該アノードを1 Vに脱リチウム化した場合には69%の初回サイクル効率が得られ、約0.7 Vに脱リチウム化された場合には60%が得られた。結果として、対照のL i N i O<sub>2</sub>ベースのカソードをS i O<sub>x</sub>アノードと組み合わせた場合に、図6 Aに示されるように初回C / 20放電の間に、L i金属対電極を備えるハーフセルでカソードを試験した場合に得られる200 mA h / g超に対して、149 mA h / gカソード(66.5%の初回サイクル効率)しか得られなかった。それに比べて、プレリチウム化されたカソードを備えるフルセルは、図6 Aに示されるように、より高い充電容量とより高い放電容量の両方を示した。比容量は、3つのセルの平均であり、容量はカソード活性材料の質量に正規化される。図6 Bにおける微分容量対電圧のプロットの精密な検査は、前記のようにプレリチウム化により導入されたカソードにおける追加の容量は、フルセルの初回充電の間に取り出されることを示している。

10

【0067】

#### 実施例4

また電気化学的プレリチウム化されたカソードおよび製造されたままの対照カソードを、ナノ-S i / C複合型アノードを備えるフルセル中で試験した。未加工のカソード電極は、比較例1に記載される手順を使用して、約15 mg / cm<sup>2</sup>の活性材料負荷量で製造した。比較例1および実施例1～3に記載されるよりも高い容量の活性カソード材料を使用した。幾つかのカソード電極を、実施例3に記載される手順を使用して約44 mA h / gだけプレリチウム化した。アノード電極コーティングは、ナノ-S i / C複合型活性材料、および導電性炭素、およびポリアクリル酸バインダーを75 : 10 : 15の比率の活性材料 : 導電性炭素 : バインダーで用いてNMP溶剤スラリーから調製し、銅箔上に被覆した。未加工の対照カソード電極およびプレリチウム化されたカソード電極を、ナノ-S i / アノード電極、および1 / 1 / 1のE C / D M C / E M C + 1 % V C + 10 % F E C中の1 MのL i P F<sub>6</sub>電解質と一緒に2025コインセルへと組み立てた。次いで該コインセルをC / 50で4.3 Vに充電し、引き続き2.0 VへとC / 20放電した。ここで200 mA / g(カソード活性)を公称1 Cレートとして規定した。図7は、初回サイクル放電に関する電圧プロフィールを示す。比容量は、3つのセルの平均であり、容量はカソード活性材料の質量に正規化される。

20

30

【0068】

ナノ-S i / C複合型アノードをL i金属対電極を用いて試験した場合に、約83%～86%の初回サイクル効率が測定された。さらに図7に関しては、プレリチウム化されていない対照のフルセルにおいて測定される249 mA h / gおよび209 mA h / gの初回充電容量および放電容量(84%の初回サイクル効率)は、アノードに限定される容量と一致している。それに比べて、プレリチウム化されたカソードを備えるナノ-S i / C複合型フルセルは、より高い初回充電容量とより高い放電容量の両方を示し、放電時に223 mA h / g(カソード活性)を出力した。

【0069】

#### 実施例5

スケラビリティを実証するために、L i N i O<sub>2</sub>ベースのカソードのプレリチウム化を、実施例4で使用されるのと同様の組成を有する両側電極コーティングを使用して実施した。プレリチウム化のために、未加工のカソード電極を、L i N i O<sub>2</sub>ベースのL i源対電極と一緒に、ポリマーセパレータを備える多層パウチセルへと組み立てた。パウチセルを、1 / 1 / 1のE C / D M C / E M C + 1 % V C中の1 MのL i P F<sub>6</sub>電解質で満たし、排気して、密閉した。M a c c o r 4000バッテリーサイクラーを使用して、パウチセルを約C / 50レート(ここで200 mA / gを公称1 Cレートとして規定した)で充電し、18 mA h / gがL i源(L i N i O<sub>2</sub>ベースの電極)からプレリチウム化されているL i N i O<sub>2</sub>ベースの電極へと移行された。プレリチウム化後に、該パウチセル

40

50

を解体し、そしてプレリチウム化されたカソード電極を、DMC 溶剤ですすぎ、乾燥させた。

#### 【0070】

次いで、該プレリチウム化された  $\text{LiNiO}_2$  ベースのカソードを、ナノ-Si/C 複合型アノード電極を備える多層パウチセル中で試験した。実施例 4 に記載された配合および負荷量を有する両側および片側アノード電極コーティングを使用した。5 つの両側プレリチウム化カソード、4 つの両側アノード、および 2 つの片側アノードを有する 5 層パウチセルを、ポリマーセパレータを用いて組み立てた。パウチセルを、1/1/1 の EC/DMC/EMC + 1% VC + 10% FEC 中の 1 M の  $\text{LiPF}_6$  電解質で満たし、排気して、密閉した。該パウチセルを、Maccor 4000 バッテリーサイクラーで電気化学的に試験した。図 8 に関しては、4.3 V への初回 C/50 充電および 2.0 V への初回放電に関する電圧プロフィールが示されている。418 mAh の容量は、充電の間にプレリチウム化されたカソードから取り出され、30 mAh が、プレリチウム化されたカソードから利用可能な追加の容量である。放電容量をカソード活性材料の重量により正規化する場合に、プレリチウム化されたパウチセルは C/5 レートで 209 mAh/g のカソード活性材料を出力した。

10

#### 【0071】

##### 実施例 6

プレリチウム化のスケラビリティをさらに実証するために、NCA ( $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  の公称組成、Toda America Inc., NAT-7150)、NCM ( $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  の公称組成、Umicore, NCM MX-10)、LCO ( $\text{LiCoO}_2$ 、Pred Materials Inc.)、および LMO ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、Toda America Inc., HPM-6050) を含む 4 つの市販のカソード活性材料を、比較例 1 に概略が述べられた手順に従って製造された  $\text{Li}_{1.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.009}\text{O}_2$  の最終組成を有する CAMX Power 製カソードと一緒に評価した。

20

#### 【0072】

電気化学的試験のために、それぞれのカソード活性材料を、PVdF (Kureha KF-1120) および炭素 (Denka black) と 94:3:3 の比率で N-メチルピロリドン中で配合することで、スラリーを形成させ、そのスラリーをアルミニウム箔集電体上に被覆することで、約 10 mg/cm<sup>2</sup> の活性材料負荷量が得られた。その被覆されたアルミニウム箔からカソードを打ち抜き、リチウム箔、ポリマーセパレータ (Celgard 2325) および 1 質量% の VC を有する 1/1/1 (容量) の EC/DMC/EMC 中の 1 M の  $\text{LiPF}_6$  の電解質 (Kishida Chemical) を 2025 コインセル金物中に備えるハーフセルへと組み立てた。

30

#### 【0073】

対照実験のために、コインセルを、Maccor 4000 バッテリーサイクラーにおいて、4.3 V へと C/20 充電し、電流が C/50 に減衰するまで定電圧で保持した後に、3 V まで C/20 放電することを使用して電気化学的に充電および放電させた。初回放電の後に、レート特性をそれぞれ 3 V への C/10、C/5、C/2、1C、2C、3C および 5C 放電の放電を有する後続のサイクルにより測定した。初期の遅い充電後に、後続の充電を 4.3 V へと C/2 レートで行い、電流が C/50 に減衰するまで定電圧で保持した。すべての材料について電流を規定するために 200 mA/g の公称 C レートを使用した。すべての材料は、三重反復で試験した (3 つのコインセル)。

40

#### 【0074】

プレリチウム化のために、リチウム金属を備えるハーフセルを C/50 レートで 20 mAh/g だけ電気化学的に放電した。ここで 200 mA/g を公称 1C レートとして規定した。プレリチウム化の後に、コインセルを 4.3 V へと C/20 充電し、電流が C/50 に減衰するまで定電圧で保持した後に、3 V まで C/20 放電することを使用して電気化学的に充電した。初期放電の後に、レート特性をそれぞれ前記対照と同じ 3 V への C/

50

10、C/5、C/2、1C、2C、3Cおよび5C放電の放電を有する後続のサイクルによる後続サイクルにより測定した。

【0075】

第1表に関しては、20mAh/gのプレリチウム化を伴うおよび伴わない5つの市販のカソード活性材料に関する材料レート特性の比較が示されている。その特性値は、それぞれの対照および評価されるプレリチウム化された材料に関する3つのコインセルの平均である。これらのデータは、すべての試験された材料に関して、プレリチウム化された容量が、後続の充電で回復され得ることを示しており、その際、初回充電容量は、試験されたすべての材料のなかで対照よりも19mAh/g～22mAh/g高い。さらに、プレリチウム化は、8mAh/gのC/20放電容量に増加を示すLCOを除いて、殆どの材料に関して低レートでの放電容量に実質的な影響を及ぼさなかった。LCOはまた、6mAh/gの5C容量に低下を伴うレート特性に対する最も大きなプレリチウム化の影響を示した。

10

【0076】

第1表：

【表1】

容量 (mAh/g)	CAMX 材料		NCA		NCM		LCO		LMO	
	対照	プレリチウム化	対照	プレリチウム化	対照	プレリチウム化	対照	プレリチウム化	対照	プレリチウム化
プレリチウム化	-	20	-	20	-	20	-	20	-	20
初回 C/20 充電	242	263	212	235	176	195	163	182	106	126
C/20 放電	222	224	180	181	157	156	159	167	106	105
C/10	217	217	175	176	152	148	158	161	107	106
C/5	211	210	170	171	148	145	158	157	106	105
C/2	204	203	162	163	142	139	156	154	106	105
1C	199	197	156	156	137	134	154	150	105	104
2C	193	190	147	146	129	127	150	146	104	104
3C	189	186	140	140	124	123	146	142	103	102
5C	179	176	124	124	114	113	139	133	101	100

20

30

【0077】

第2表に関しては、前記4つの市販のカソード活性材料およびCAMX Power製の材料を、プレリチウム化前の電位、プレリチウム化の終わりでの電位、およびプレリチウム化20分後の開回路電圧(OCV)についても評価した。それぞれの電極、CAMX材料、NCA、NCM、LCOおよびLMOを、コインセルにおいてLi金属対電極と向かい合わせて試験した。それぞれのコインセルにおける電解質は、1%の炭酸ビニレンを有する1/1/1の炭酸エチレン/炭酸ジメチル/炭酸エチルメチル中の1MのLiPF<sub>6</sub>であった。プレリチウム化は、C/50レートで20mAh/gまで実施した。ここで200mA/gを公称1Cレートとして規定した。また図9に関しては、前記4つの市販のカソード活性材料およびCAMX Power製のカソード活性材料のそれぞれについての、それらを20mAh/gにプレリチウム化した場合のコインセル電圧のグラフが示されている。

40

【0078】

第2表：

【表 2】

材料	プレリチウム化前の OCV (Li 金属に対するV)	プレリチウム化の 終わり (Li 金属に対するV)	プレリチウム化後の OCV (Li 金属に対するV)	プレリチウム化の 程度 (mAh/g)
CAMX 材料	3.4	1.8	2.0	20
NCA	3.4	1.2	1.9	20
NCM	3.4	1.3	1.4	20
LCO	3.4	1.2	1.4	20
LMO	3.5	2.9	2.9	20

## 【0079】

図10に関しては、プレリチウム化後20分間にわたる、第2表からの材料のそれぞれについてのOCVのグラフが示されている。プレリチウム化後のそれぞれの材料のOCVが、プレリチウム化後に約5分間～10分間本質的に安定なままであることを観察することができる。

10

## 【0080】

さらに、CAMX材料を、コインセルにおいて、Li金属対電極と向かい合わせて3つの異なるレベルにまでプレリチウム化した。それぞれのコインセルにおける電解質は、1%の炭酸ビニレンを有する1/1/1の炭酸エチレン/炭酸ジメチル/炭酸エチルメチル中の1MのLiPF<sub>6</sub>であった。プレリチウム化は10mAh/g、20mAh/g、および40mAh/gで実施した。プレリチウム化前の電位、プレリチウム化の終わりでの電位、およびプレリチウム化の20分後の開回路電圧(OCV)を、以下に示されるようにプレリチウム化のそれぞれのレベルについて監視した。プレリチウム化はC/50レートで実施した。ここで200mA/gを公称1Cレートとして規定した。第3表は、評価の結果を表している。

20

## 【0081】

第3表：

【表 3】

材料	プレリチウム化前の OCV (Li 金属に対するV)	プレリチウム化の 終わり (Li 金属に対するV)	プレリチウム化後の OCV (Li 金属に対するV)	プレリチウム化の 程度 (mAh/g)
CAMX 材料	3.4	1.8	2.0	10
	3.4	1.8	2.0	20
	3.4	1.8	2.0	40

30

## 【0082】

ここで、本明細書に記載される態様は、高い不可逆的な容量およびクーロン非効率を従来有していたことで、リチウムイオンセルのサイクル可能な容量およびエネルギーが制限されていた電極材料の使用を可能にする組成物および方法に向けられ得ると理解されるべきである。プレリチウム化されたカソード材料および電極のための記載された組成物および方法は、不可逆的な容量およびクーロン非効率の問題に対処する。一般的に、プレリチウム化されたカソードを製造する組成物、システムおよび方法、ならびに該カソードを本明細書に記載されるリチウムイオン二次電池において使用する方法は、追加のリチウムをリチウムイオンセルに供給し、それによりその他のLiイオンセルのプレリチウム化技術による追加のリチウムの供給の制限が克服される。

40

## 【0083】

本明細書に示され、記載される以外の様々な変更は、前記詳細な説明の技術分野における当業者には明らかであろう。そのような変更も、本開示の範囲内に含まれると解釈される。

## 【0084】

すべての試薬は、特に記載がない限り、当該技術分野で公知の供給源により入手可能で

50

あると理解される。

【0085】

本明細書において言及される特許、刊行物、および出願は、本開示が関係する技術分野の当業者の水準を示すものである。これらの特許、刊行物、および出願は、個々の特許、刊行物、または出願が参照により本明細書で具体的にかつ個別に援用されているのと同じ程度に参照により本明細書で援用される。

【符号の説明】

【0086】

100 電気化学的セル、 110 カソード、 120 セパレータ、 130 アノード、 140 セルケース

【図1】

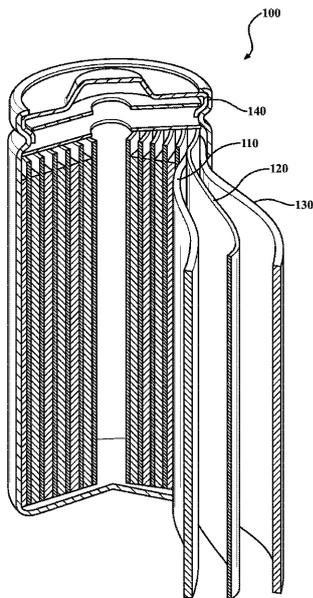
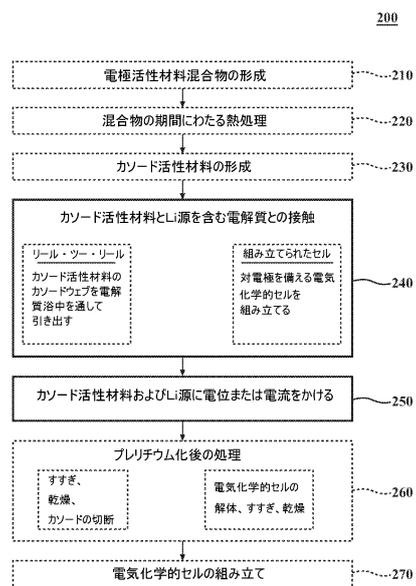
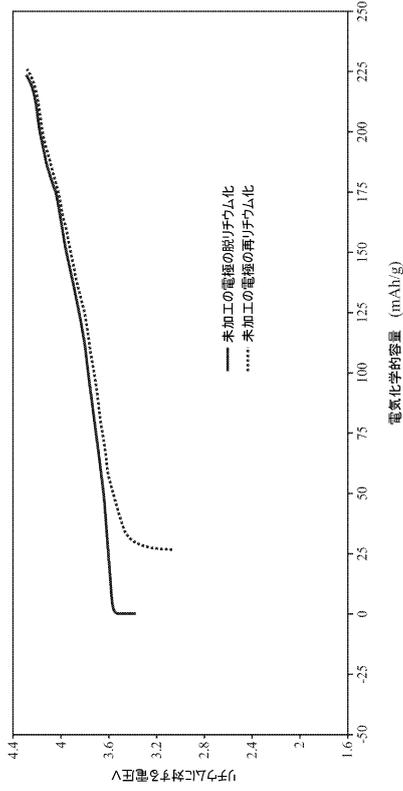


FIG. 1

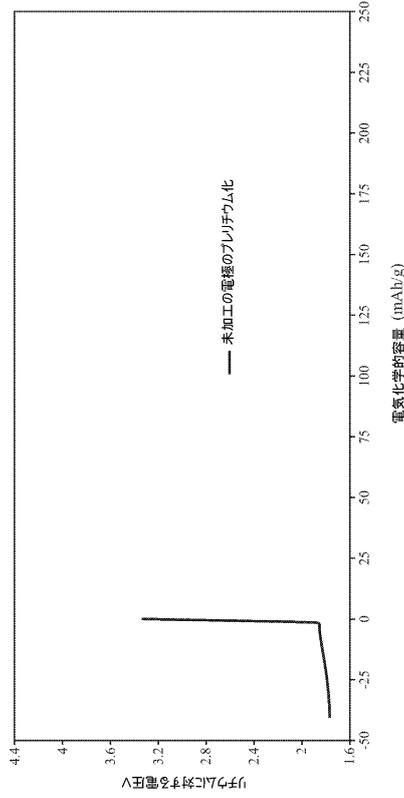
【図2】



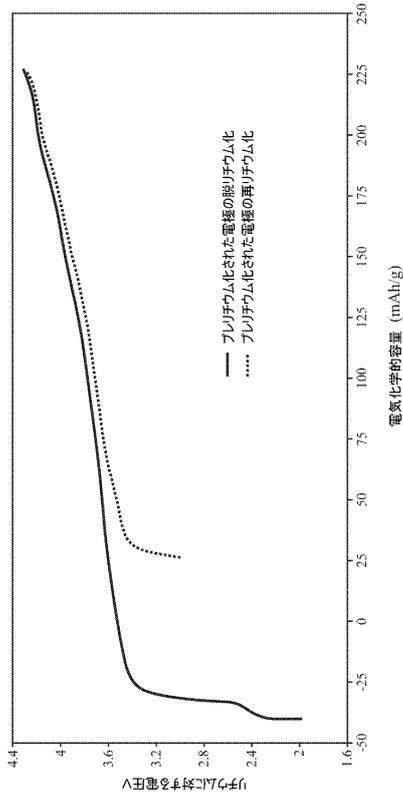
【図3】



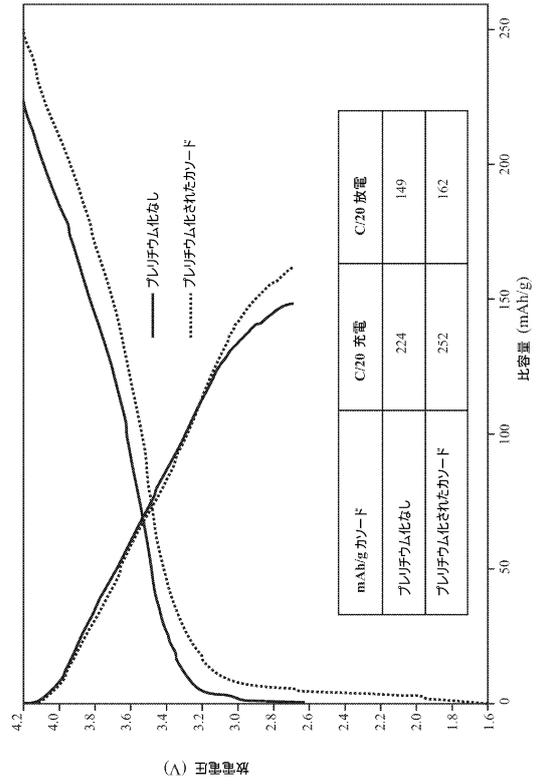
【図4】



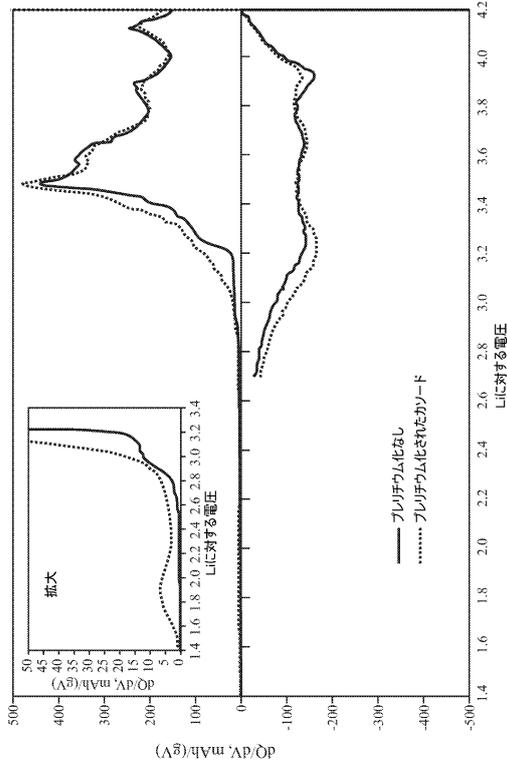
【図5】



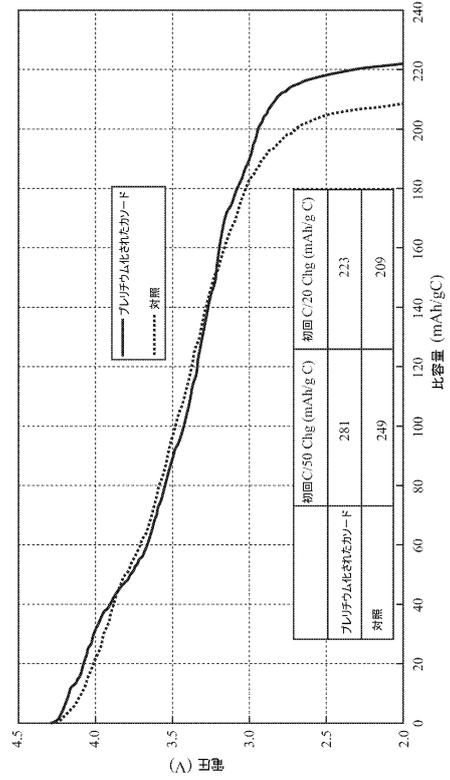
【図6A】



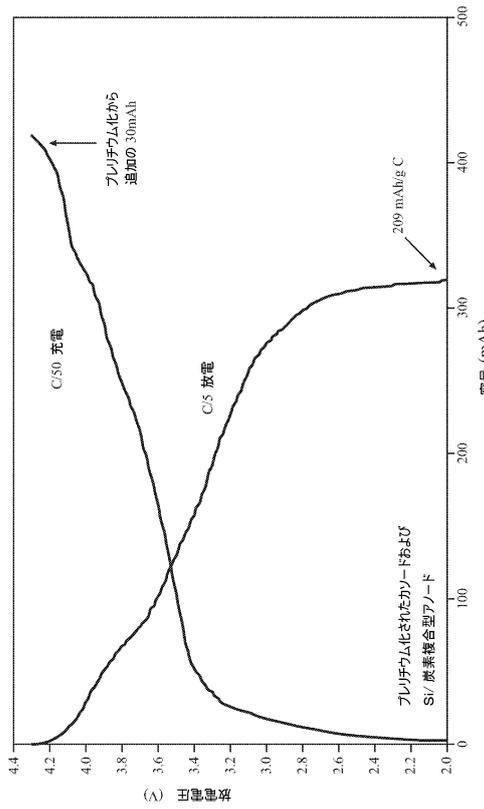
【図 6 B】



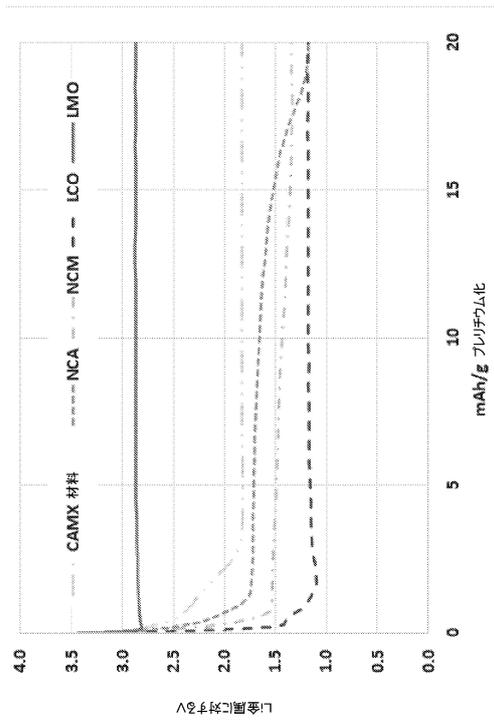
【図 7】



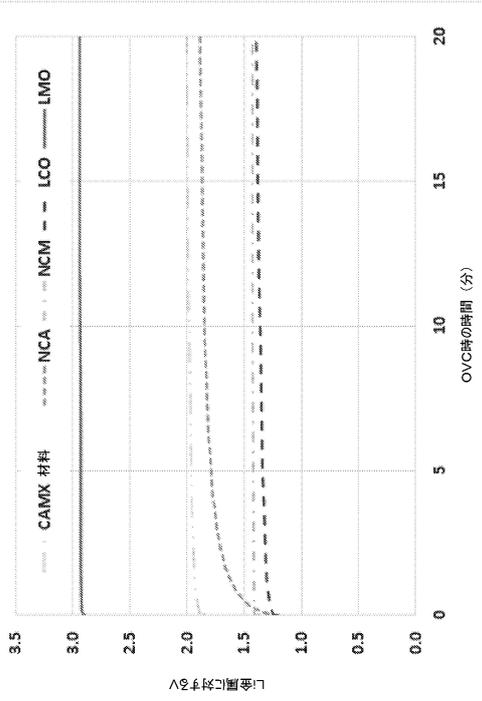
【図 8】



【図 9】



【 図 10 】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100116403  
弁理士 前川 純一
- (74)代理人 100134315  
弁理士 永島 秀郎
- (74)代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100162880  
弁理士 上島 類
- (72)発明者 デイヴィッド オーファー  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ ニーダム ブース ストリート 37
- (72)発明者 ジェイン レンペル  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ アーリントン ブラントウッド ロード 58
- (72)発明者 スレッシュ スリラムル  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ アーリントン ヴァージニア ロード 23

審査官 近藤 政克

- (56)参考文献 特表2000-508289(JP,A)  
特表2015-507316(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/131  
H01M 4/1391  
H01M 4/505  
H01M 4/525