



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I616017 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：103109114

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 13 日

(51)Int. Cl. : H01M4/04 (2006.01)

H01M4/13 (2010.01)

H01M4/139 (2010.01)

(30)優先權：2013/03/15 美國

61/790,684

(71)申請人：應用材料股份有限公司 (美國) APPLIED MATERIALS, INC. (US)

美國

(72)發明人：斯克哈古菲利 SIKHA, GODFREY (IN)；海爾薩布拉曼亞 P HERLE,
SUBRAMANYA P. (IN)；王品今 WANG, CONNIE P. (US)；王征 WANG, ZHENG
(CN)；曾冬利 ZENG, DONGLI (CN)；王非 WANG, FEI C. (CN)；奧利拉馬韓卓
C ORILALL, MAHENDRA C. (GY)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：

TW 201125192A1

CN 102388498A

EP 2500965A2

US 2012/0202113A1

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：7 共 49 頁

(54)名稱

用於製造較厚電極之多層電池電極設計

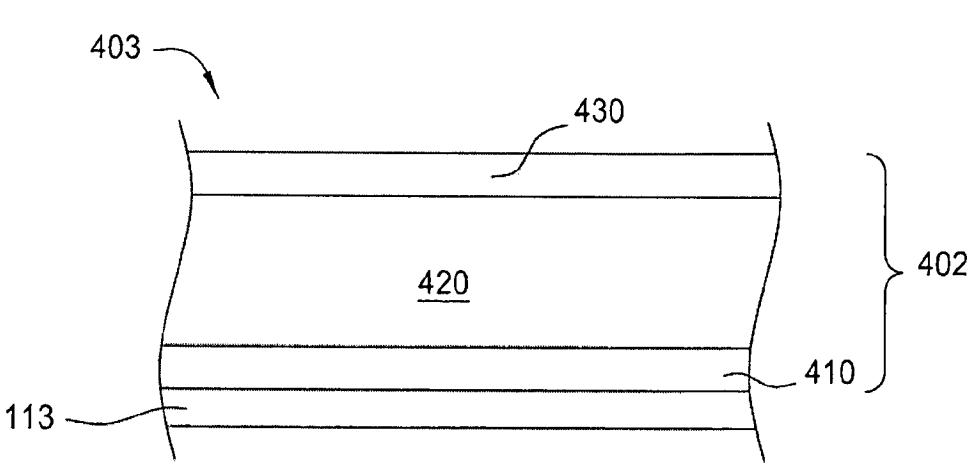
MULTI-LAYER BATTERY ELECTRODE DESIGN FOR ENABLING THICKER ELECTRODE
FABRICATION

(57)摘要

本發明之實施例大體係關於大容量蓄能裝置及製造大容量蓄能裝置之方法及設備。在一實施例中，提供用於形成多層陰極結構之方法。該方法包含以下步驟：提供導電基板；沉積包含陰極活性材料之第一漿料混合物以在導電基板上方形形成第一陰極材料層；沉積包含陰極活性材料之第二漿料混合物以在第一陰極材料層上方形成第二陰極材料層，及壓縮剛沉積之第一陰極材料層及第二陰極材料層以達到所需之孔隙率。

Implementations of the present invention relate generally to high-capacity energy storage devices and methods and apparatus for fabricating high-capacity energy storage devices. In one implementation, a method for forming a multi-layer cathode structure is provided. The method comprises providing a conductive substrate, depositing a first slurry mixture comprising a cathodically active material to form a first cathode material layer over the conductive substrate, depositing a second slurry mixture comprising a cathodically active material to form a second cathode material layer over the first cathode material layer, and compressing the as-deposited first cathode material layer and the second cathode material layer to achieve a desired porosity.

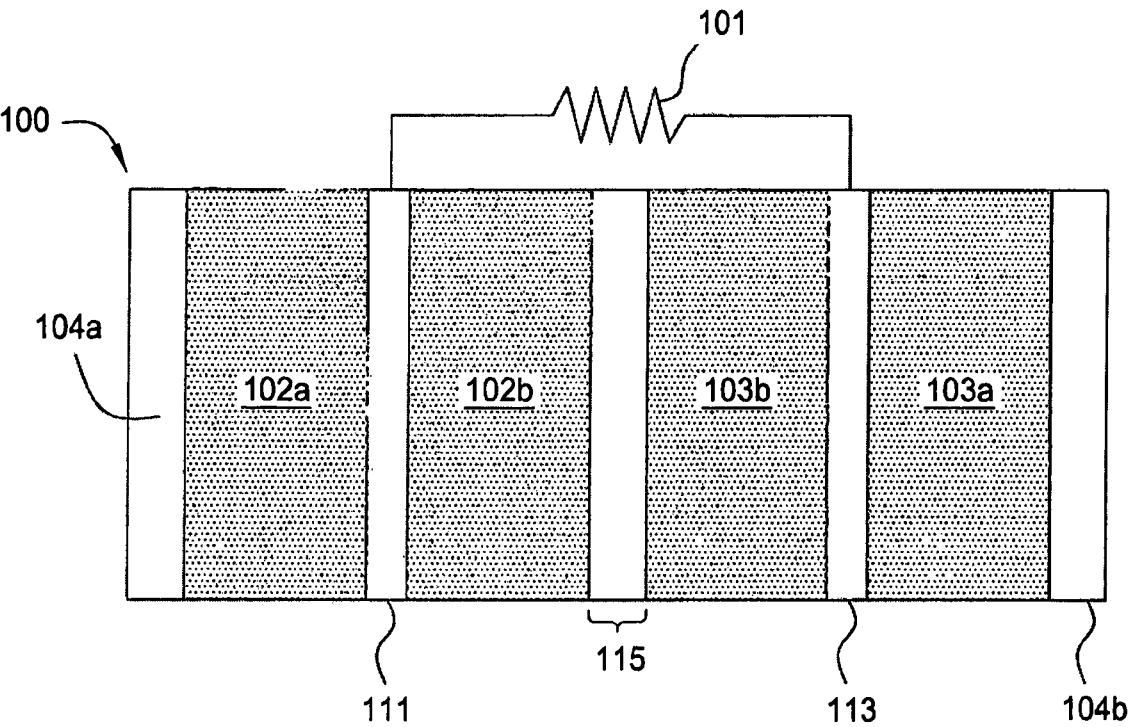
指定代表圖：



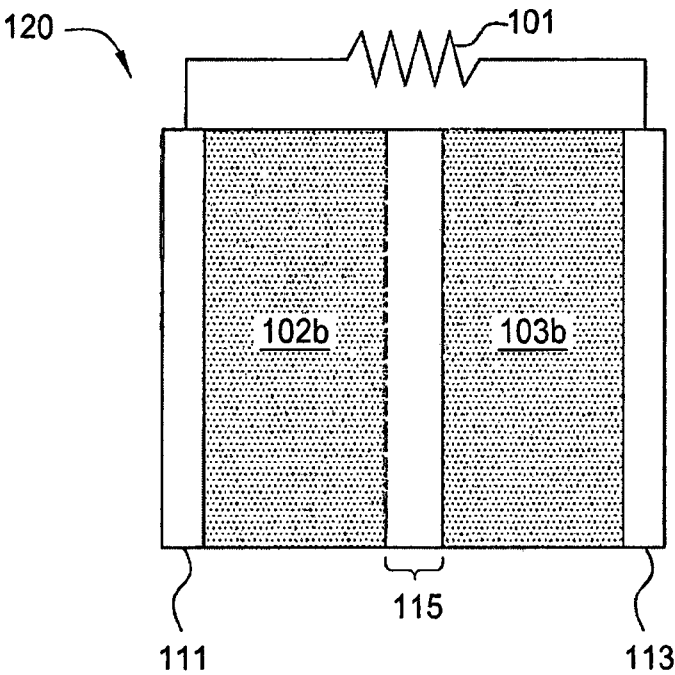
第4D圖

- 符號簡單說明：
- 113 . . . 集電器
 - 402 . . . 多層陰極材料
 - 403 . . . 部分多層陰極電極結構
 - 410 . . . 第一富黏合劑層
 - 420 . . . 第一陰極材料層
 - 430 . . . 第二富黏合劑層

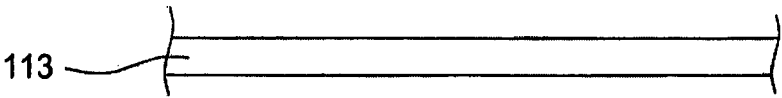
圖式



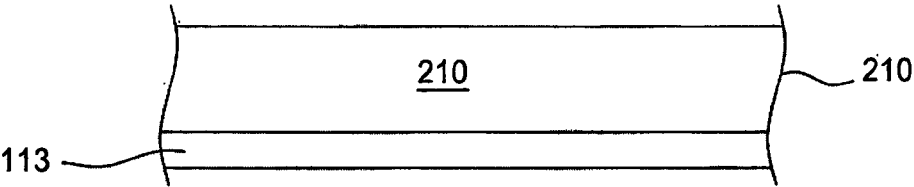
第1A圖



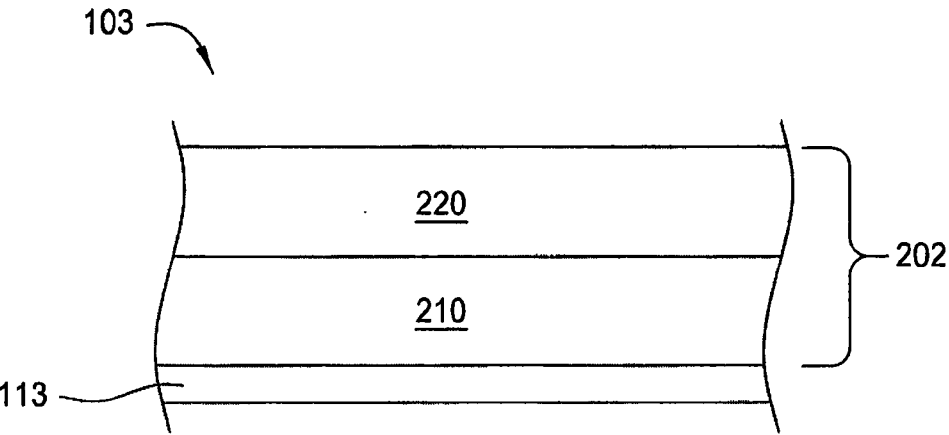
第1B圖



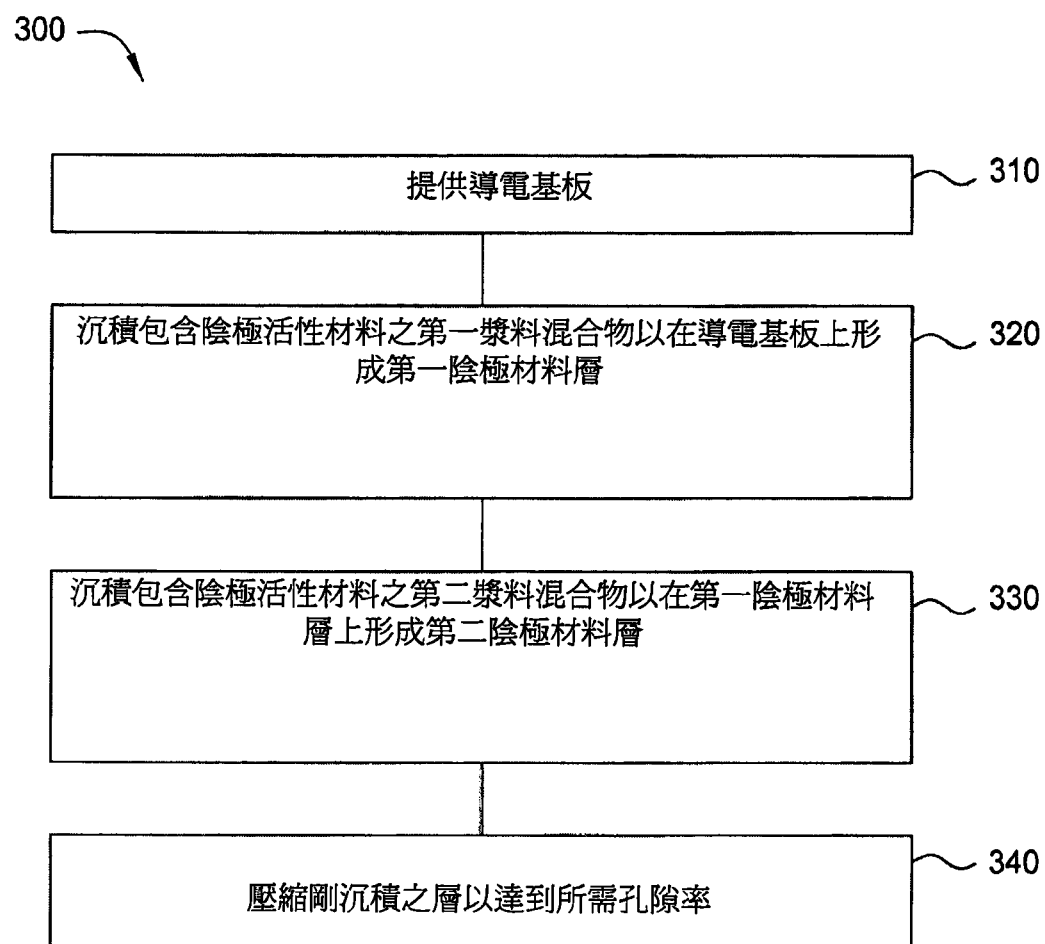
第2A圖



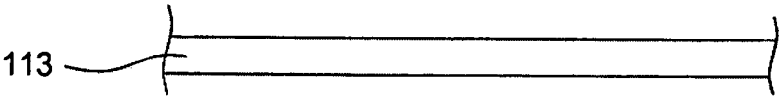
第2B圖



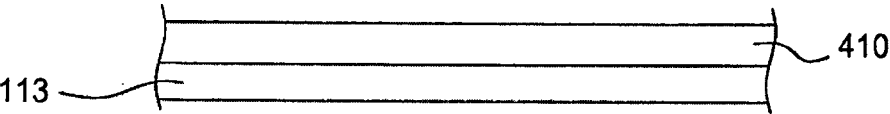
第2C圖



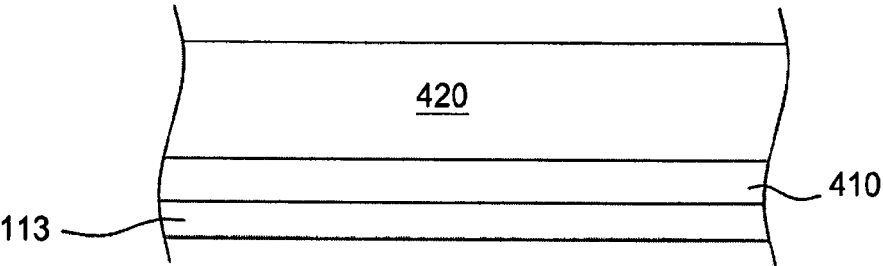
第3圖



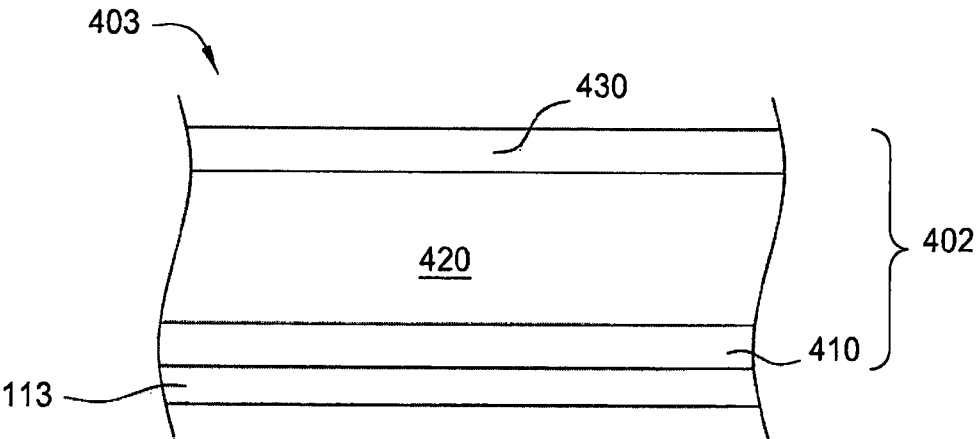
第4A圖



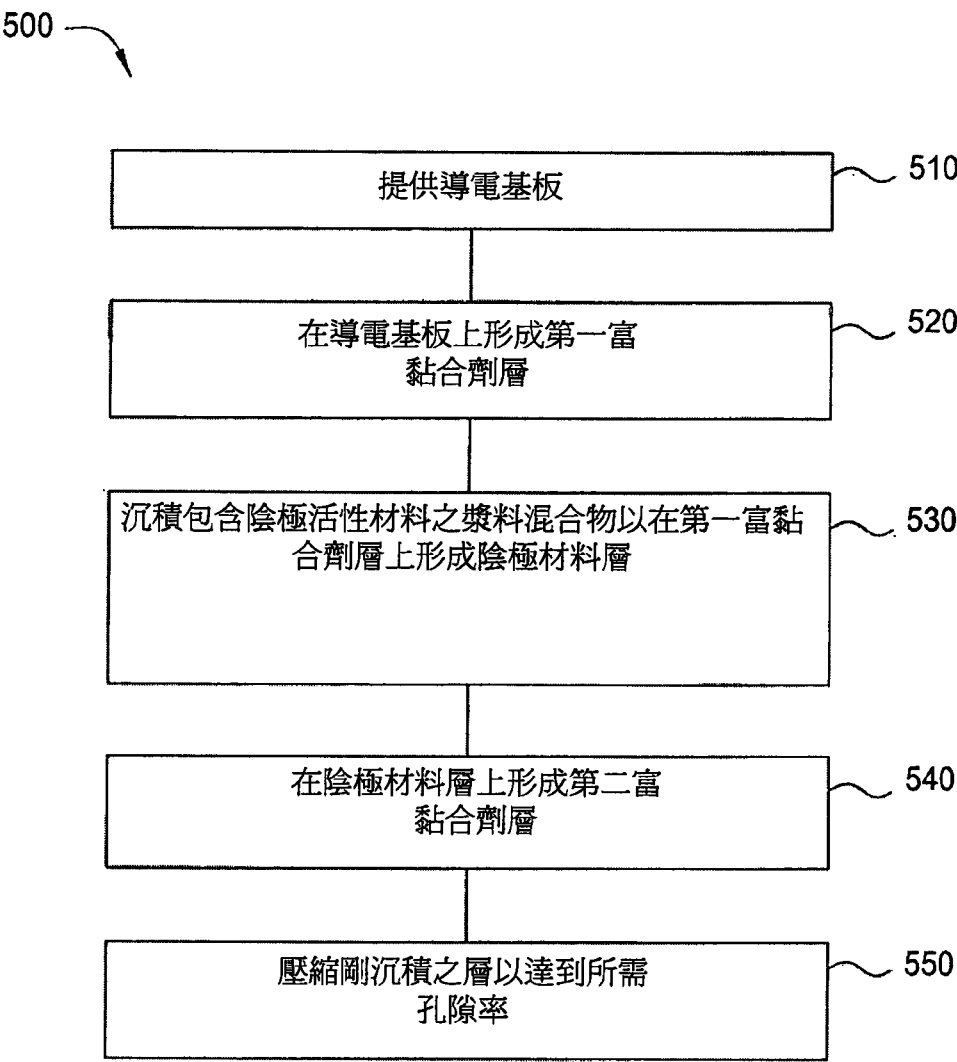
第4B圖



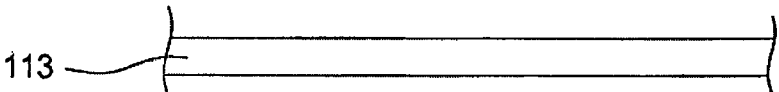
第4C圖



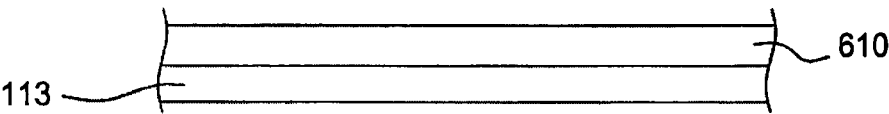
第4D圖



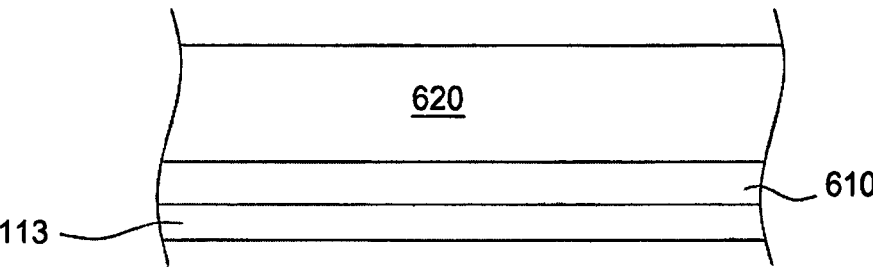
第5圖



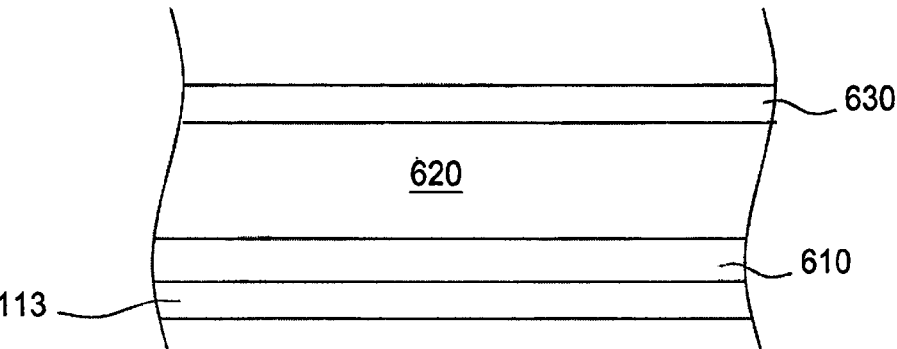
第6A圖



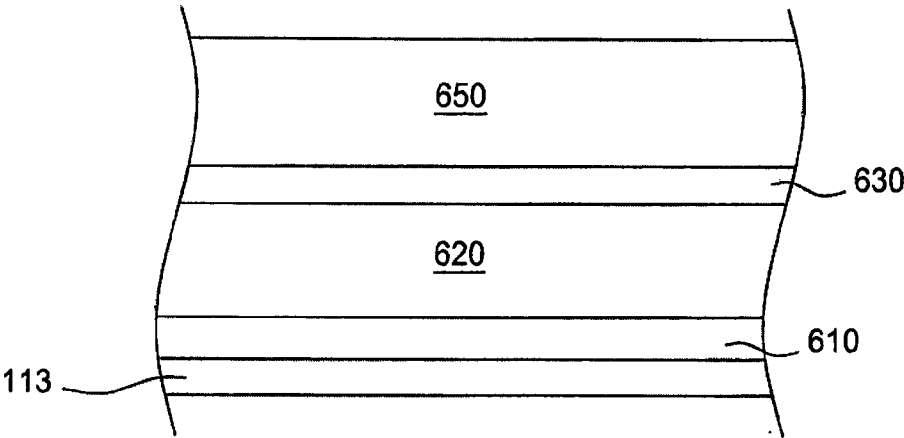
第6B圖



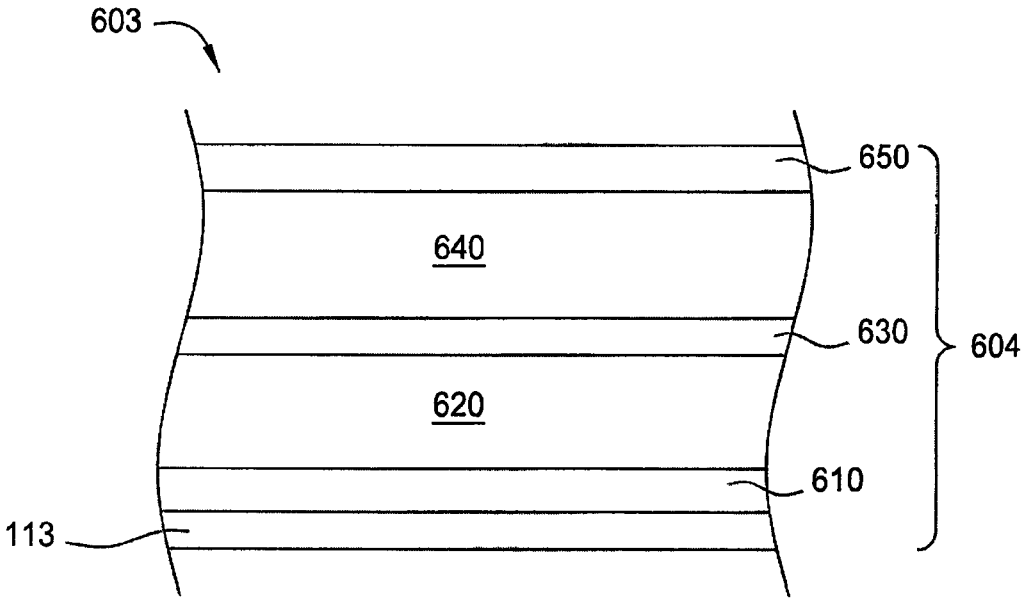
第6C圖



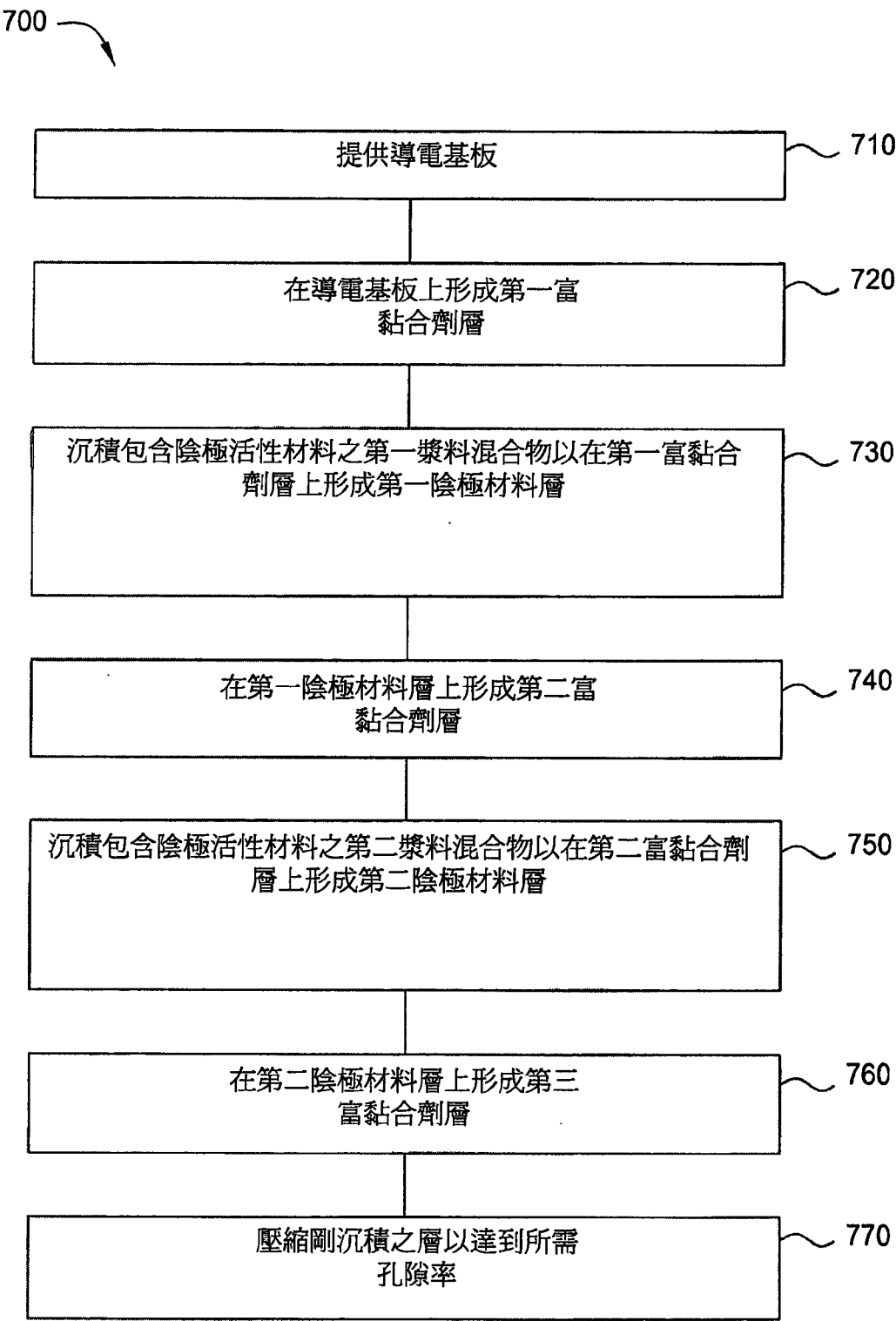
第6D圖



第6E圖



第6F圖



第7圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於製造較厚電極之多層電池電極設計

MULTI-LAYER BATTERY ELECTRODE DESIGN FOR ENABLING
THICKER ELECTRODE FABRICATION

【技術領域】

【0001】 本發明之實施例大體係關於大容量蓄能裝置及用於製造大容量蓄能裝置之方法及設備。

【先前技術】

【0002】 諸如超級電容器及鋰離子(Li-ion)電池之快速充電之大容量蓄能裝置之應用數目不斷增長，包括可攜式電子裝置、醫療、運輸、並聯大型蓄能、再生蓄能，及不斷電電源(uninterruptible power supply; UPS)。

【0003】 同代、次代，及可充電之蓄能裝置通常包括陽極電極、陰極電極、定位於陽極電極與陰極電極之間的隔板，及至少一集電器。用於正集電器(陰極)之材料的實例通常包括鋁(Al)、不鏽鋼(stainless steel; SST)，及鎳(Ni)。用於負集電器(陽極)之材料的實例通常包括銅(Cu)，但亦可使用不鏽鋼(stainless steel; SST)及鎳(Ni)。

【0004】 鋰離子電池之活性陰極材料通常選自範圍廣泛的鋰過渡金屬氧化物。實例包括尖晶石結構之氧化物(LiMn_2O_4 (LMO))、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LMNO)、層式結構(LiCoO_2 、鋰鎳錳鈷氧化物(NMC))、鋰鎳鈷鋁氧化物(NCA)、橄欖石結構(例

如 LiFePO_4 ），及上述各者之組合。

【0005】 活性陽極材料大體基於碳（石墨或硬質碳），粒度約為 $5\text{-}15\ \mu\text{m}$ 。基於矽(Si)及錫(Sn)之活性材料目前正作為下一代陽極材料而得以開發。該兩者所具有之容量顯著高於基於碳之電極。 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 之容量為約 $3580\ \text{mAh/g}$ ，而石墨之容量則小於 $372\ \text{mAh/g}$ 。基於 Sn 之陽極可達到高於 $900\ \text{mAh/g}$ 之容量，此容量遠高於大多數陰極材料能夠達到之容量。由此，在平衡之鋰離子單元中，預計陰極將繼續重於陽極。

【0006】 目前，活性材料僅佔電池單元之總成分重量百分比之 50%以下。製造含有更多活性材料之較厚電極之能力將藉由降低非活性元素之所佔百分比來顯著增加電池能量密度及降低電池單元之生產成本。然而，電極厚度目前受目前所用材料之利用率及機械性質所限制。

【0007】 由此，該項技術中需要更快充電、更大容量之蓄能裝置，該等裝置更小、更輕，及可以較高生產率進行更具成本效益之製造。

【發明內容】

【0008】 本發明之實施例大體係關於大容量蓄能裝置及製造大容量蓄能裝置之方法及設備。在一實施例中，提供用於形成多層陰極結構之方法。該方法包含以下步驟：提供導電基板；沉積包含陰極活性材料之第一漿料混合物以在導電基板上方形形成第一陰極材料層；沉積包含陰極活性材料之第二漿料混合物以在第一陰極材料層上方形成第二陰極材料層，及壓縮剛沉積之第一陰極材料層及第二陰極材料層以達到所需

之孔隙率。

【圖式簡單說明】

【0009】 為使本發明之上述特徵可被詳細理解，可藉由參考實施例對上文簡要彙總之本發明進行更為具體之描述，該等實施例中之一些實施例在附圖中進行圖示。然而，應注意，附圖僅圖示本發明之典型實施例，及因此將不被視作限制本發明之範疇，因為本發明可認可其他同等有效之實施例。

【0010】 第 1A 圖係具有雙側電極之部分電池單元的示意圖，該雙側電極具有根據本文中所述之實施例形成之一或更多個電極結構；

【0011】 第 1B 圖係具有單側電極之部分電池單元的示意圖，該單側電極具有根據本文中所述之實施例形成之一或更多個電極結構；

【0012】 第 2A-2C 圖係根據本文中所述之實施例形成之部分多層陰極電極結構之一實施例之橫剖面示意圖；

【0013】 第 3 圖係一製程流程圖，該圖彙總根據本文中所述之實施例用於形成多層陰極電極結構之方法之一實施例；

【0014】 第 4A-4D 圖係根據本文中所述之實施例形成之部分多層陰極電極結構之一實施例的橫剖面示意圖；

【0015】 第 5 圖係一製程流程圖，該圖彙總根據本文中所述之實施例用於形成部分多層陰極電極結構之方法之一實施例；

【0016】 第 6A-6F 圖係根據本文中所述之實施例形成之部分多層陰極電極結構之一實施例之橫剖面示意圖；及

【0017】 第 7 圖係一製程流程圖，該圖彙總根據本文中所述之實施例用於形成多層陰極電極結構之方法之一實施例。

【0018】 為促進理解，已在可能之情況下使用相同元件符號以指示該等圖式中共用之相同元件。設想一實施例中揭示之元件可有益地用於其他實施方式而無需贅述。

【實施方式】

【0019】 本發明之實施例大體係關於大容量蓄能裝置及用於製造大容量蓄能裝置之方法及設備。用於高能量密度電池之一典型陰極材料係 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)，例如鋰鎳錳鈷氧化物或「NMC」。陽極材料通常基於石墨。NMC 及石墨電極皆為多孔狀，典型孔隙率範圍在 25%至 35%之間。可用電解質填充多孔狀空間。示例性電解質可含有溶劑及鋰鹽，諸如具有 LiPF_6 鹽之碳酸乙酯(ethyl carbonate; EC)/碳酸二乙酯(diethyl carbonate; DEC)溶劑。在放電過程期間，鋰離子自鋰化石墨顆粒中向外擴散。然後，鋰離子擴散穿過石墨顆粒之間填充電解質之多孔狀空間及穿過隔板以到達陰極。然後，鋰離子擴散穿過陰極顆粒之間的電解質及最終插入陰極顆粒。

【0020】 為增大電池單元能量密度，非常需要將更多材料「壓實」至每一電池單元內以增大電極負載(mAh/cm^2)。用於增大電極負載之一方法是增加每一單位電極面積中之活性材料用量，亦即製造較厚電極及/或增大電極材料之密度。然而，用於生產較厚電極之目前生產製程不僅繁複，而且所生產之電極遭受缺少黏附性、缺少內聚性，及循環疲勞之缺點。

【0021】 在本文所述之某些實施例中，提供用於賦能較厚電極之製造的多層電池電極設計。在某些實施例中，並非僅提供較厚/較密集電極，而是亦提供用於在縮短生產時間之情況下生產較厚電極之製程。在某些實施例中，多層電極中之每一層具有不同性質（例如孔隙率、表面積、電極組成），或多層電極中每一層具有不同的活性材料化學性質。例如，多層電極之層在以下各個方面中之至少一方面可相對於其他層有所不同：用以形成每一層之漿料組合物、每一層之孔隙率、用以形成每一層之活性材料、活性材料顆粒之粒度、每一層中顆粒之模態粒度分佈，及活性材料之敲緊密度。

【0022】 咸信，本文所述之該等多層電池電極設計與具有均勻性質之單層電極相比將導致(i)更高功率；(ii)更長之循環。

【0023】 儘管在一些實施例中作為兩層結構進行論述，但應理解，包含不同材料、粒度，及/或密度之任何數目之層可用以形成本文中所述之多孔狀陰極結構。在形成雙側電極之某些實施例中，可使用雙側沉積製程將每一多孔狀層同時沉積在基板之相對側上。

【0024】 本文所述之多層電極設計包括以下電極結構：(i)兩個或兩個以上電極層，該等電極層中之每一層中包括不同漿料組成，從而導致層間有不同孔隙率；(ii)兩個或兩個以上電極層，該等電極層中之每一層中包括不同活性材料；(iii)兩個或兩個以上電極層，該等電極層中之每一層中包括相同活性材料之不同粒度，從而導致層間有不同表面積及/或不同

孔隙率；(iv)兩個或兩個以上電極層，該等電極層包括層間不同粒度分佈（例如單模態、雙模態、多模態）；(v)兩個或兩個以上電極層，該等電極層中之每一層中包括不同電極組成（黏合劑、導電性添加劑、活性材料）；(vi)兩個或兩個以上電極層，該等電極層具有敲緊密度不同之材料；及(i)至(vi)中任何者之組合。不同製程技術亦可用以形成(i)至(vi)中所列舉之層。

【0025】 第 1A 圖係具有雙側電極之部分電池單元 100 的示意圖，該雙側電極具有根據本文中所述之實施例形成之一或更多個電極結構（陽極 102a、102b 及/或陰極 103a、103b）。部分電池單元雙層 100 可為鋰離子電池單元雙層。陰極結構 103（103a 及 103b）可為本文中所述之多層電極結構中之任一者。第 1B 圖係部分電池單元 120 的示意圖，該部分電池單元具有根據本文中所述之實施例形成之一或更多個電極結構。部分電池單元雙層 120 可為鋰離子電池單元雙層。根據本文中所述之一實施例，電池單元 100、120 電連接至負載 101。電池單元雙層 100 之主要功能組件包括陽極結構 102a、102b、陰極結構 103a、103b、隔板層 104a、104b，及 115、集電器 111 及 113，及安置在隔板層 104a 與隔板層 104b 之間之區域內的可選電解質（未圖示）。電池單元 120 之主要功能組件包括陽極結構 102b、陰極結構 103b、隔板 115、集電器 111 及 113，及安置在集電器 111 與集電器 113 之間之區域內的可選電解質（未圖示）。多種材料可用作電解質，例如，有機溶劑中之鋰鹽。可將電池單元 100、120 密封在適合之封

裝中，該封裝具有用於集電器 111 及 113 之導線。

【0026】 可將陽極結構 102a、102b、陰極結構 103a、103b，及隔板層 104a、104b 及 115 浸沒在隔板層 104a 與隔板層 104b 之間形成之區域中之電解質中。應理解，圖示部分示例性結構，及在某些實施例中，可將額外之陽極結構、陰極結構及集電器添加至結構。

【0027】 陽極結構 102b 可包括金屬陽極集電器 111 及根據本文中所述之實施例形成之活性材料。陽極結構可為多孔狀。其他示例性活性材料包括石墨碳、鋰、錫、矽、鋁、銻、錫硼鈷氧化物，及鋰鈷氮化物（例如 $\text{Li}_{3-2x}\text{Co}_x\text{N}$ ($0.1 \leq x \leq 0.44$)）。同樣，陰極結構 103b 可分別包括陰極集電器 113 及根據本文中所述之實施例形成之第二活性材料。集電器 111 及 113 由諸如金屬之導電材料製成。在一實施例中，陽極集電器 111 包含銅，且陰極集電器 113 包含鋁。隔板 115 用以防止陽極結構 102b 與陰極結構 103b 中之組件之間的直接電接觸。隔板 115 可為多孔狀。

【0028】 位於電池單元 100、120 之陰極側或正電極上之活性材料可包含含鋰金屬氧化物，例如二氧化鋰鈷 (LiCoO_2) 或二氧化鋰錳 (LiMnO_2)、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ （例如 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ）、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ （例如 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_x\text{Mg}_y\text{Mn}_z\text{O}_4$ （例如 $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ）、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ （例如 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ）、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ （例如 LiNiMnCoO_2 ）(NMC)、鋰鋁錳氧化物（例如 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ ），及 LiFePO_4 。活性材料可由諸如鋰鈷氧化物之分層氧化物、諸如磷酸鋰鐵之

橄欖石，或諸如鋰錳氧化物之尖晶石製成。在非鋰實施例中，示例性陰極可由 TiS_2 （二硫化鈦）製成。示例性含鋰氧化物可為諸如鋰鈷氧化物 (LiCoO_2) 之分層氧化物，或諸如 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 之混合金屬氧化物。示例性磷酸鹽可為鐵橄欖石 (LiFePO_4) 及其變異體（諸如 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ ）、 LiMoPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiVOPO_4 、 LiMP_2O_7 ，或 $\text{LiFe}_{1.5}\text{P}_2\text{O}_7$ 。示例性氟磷酸鹽可為 LiVPO_4F 、 LiAlPO_4F 、 $\text{Li}_5\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 、 $\text{Li}_5\text{Cr}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ ，或 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 。示例性矽酸鹽可為 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ，或 $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ 。示例性非鋰化合物為 $\text{Na}_5\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 。

【0029】 位於電池單元 100、120 之陽極側或負電極上之活性材料可由一些材料製成，該等材料例如石墨材料及/或多種細粉末，及例如具有微米尺度或奈米尺度之尺寸的粉末。此外，矽、錫，或鈦酸鋰 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 可與石墨材料一起使用或取代石墨材料以提供導電芯陽極材料。示例性陰極材料、陽極材料，及應用方法在申請於 2010 年 7 月 19 日、標題為「COMPRESSED POWDER 3D BATTERY ELECTRODE MANUFACTURING」之共同受讓美國專利申請公開案第 US 2011/0129732 號及申請於 2010 年 1 月 13 日、標題為「GRADED ELECTRODE TECHNOLOGIES FOR HIGH ENERGY LITHIUM-ION BATTERIES」之共同受讓美國專利申請公開案第 US 2011/0168550 號中進行進一步描述。

【0030】 亦應理解，儘管第 1A 圖及第 1B 圖中繪示電池單元

雙層 100，但本文中所述之實施例並非限定於鋰離子電池單元雙層結構。亦應理解，陽極及陰極結構可串聯連接或並聯連接。

【0031】 如本文中所使用，術語「陰極材料」包括陰極活性材料、黏合劑、黏合前驅物，及導電材料中之至少一者。

【0032】 第 2A-2C 圖係根據本文中所述之實施例形成之部分多層陰極電極結構 103 之一實施例的橫剖面示意圖。第 3 圖係一製程流程圖 300，該圖彙總根據本文中所述之實施例用於形成多層陰極電極結構之方法之一實施例。將參考製程流程圖 300 論述第 2A-2C 圖之多層電極結構 103。

【0033】 在方塊 310 中，提供導電基板。導電基板可類似於集電器 113。如第 2A 圖中所繪示，示意性圖示在集電器 113 上沉積多層陰極材料 202 之前的集電器 113。在一實施例中，集電器 113 係導電基板（例如金屬箔、金屬片，或金屬板）。在一實施例中，集電器 113 係可撓性導電基板（例如金屬箔）。在一實施例中，集電器 113 係導電基板，該導電基板上安置有絕緣塗層。在一實施例中，集電器 113 可包括相對較薄之導電層，該導電層安置在包含一或更多個導電材料之主基板上，該等導電材料諸如金屬、塑膠、石墨、聚合物、含碳聚合物、複合物，或其他適合之材料。可組成集電器 113 之金屬之實例包括鋁(Al)、銅(Cu)、鋅(Zn)、鎳(Ni)、鈷(Co)、錫(Sn)、錳(Mn)、鎂(Mg)、上述各者之合金，及上述各者之組合。在一實施例中，集電器 113 經穿孔。

【0034】 或者，集電器 113 可包含非導電性主基板，諸如玻

璃、矽，及塑膠或聚合基板，該基板上憑藉該項技術中之已知手段形成有導電層，該等手段包括物理氣相沉積(physical vapor deposition; PVD)、電化學電鍍、無電電鍍，及類似手段。在一實施例中，集電器 113 由可撓性主基板形成。可撓性主基板可為輕型及價格不貴之塑膠材料，例如聚乙烯、聚丙烯，或其他適合之塑膠或聚合材料，該主基板上形成有導電層。在一實施例中，導電層之厚度在約 10 微米與 15 微米之間以便將電阻損耗降至最低。適合用作該種可撓性基板之材料包括聚亞醯胺（例如由法國杜邦公司出售之 KAPTON™）、聚乙烯對苯二甲酸酯(polyethylene terephthalate; PET)、聚丙烯樹脂、聚碳酸酯、聚矽氧、環氧樹脂、聚矽氧功能化環氧樹脂、聚酯（例如由法國杜邦公司出售之 MYLAR™）、由 Kanegafuji 化學工業公司製造之 APICAL AV、由日本 UBE 工業有限公司製造之 UPILEX、由日本住友化學工業公司製造之聚醚磺(polyethersulfones; PES)、聚醚醯亞胺（例如由美國通用電氣公司出售之 ULTEM），及聚乙烯萘(polyethylene naphthalene; PEN)。或者，可撓性基板可由相對較薄之玻璃構造而成，該玻璃用聚合塗層強化。

【0035】 在一實施例中，在形成多層陰極材料 202 之前，先處理集電器 113 以提高電極到集電器 113 之接觸電阻及附著力。

【0036】 在方塊 320 中，在集電器 113 上沉積包含陰極活性材料之第一漿料混合物，以在集電器 113 上方形成第一陰極材料層 210，如第 2B 圖中所示。在一實施例中，第一陰極材

料層 210 之厚度在約 $10\ \mu\text{m}$ 至約 $150\ \mu\text{m}$ 之間。在一實施例中，第一陰極材料層 210 之厚度在約 $50\ \mu\text{m}$ 至約 $100\ \mu\text{m}$ 之間。在集電器 113 為多孔狀結構之實施例中，第一陰極材料層 210 可沉積在集電器 113 之孔隙內。

【0037】 第一漿料混合物可藉由使用以下沉積技術中之任一技術沉積在基板上：噴塗沉積技術、滑動塗覆技術、簾幕式塗覆技術、狹縫塗覆技術、流體化床塗覆技術、包括圖案化輥塗覆技術（例如線繞、滾紋，及凹版）之輥塗覆技術、浸漬塗覆、印刷技術（例如微影術及擠出印刷），及刮刀塗佈技術。噴塗沉積技術包括但不限於液壓噴塗技術、氣動噴塗技術、噴霧噴塗技術、電噴塗技術、靜電噴塗技術、電漿噴塗技術，及熱或火焰噴塗技術。

【0038】 第一漿料混合物可包含陰極活性材料及黏合劑、導電材料，及溶劑中之至少一者。

【0039】 示例性陰極活性材料包括鋰鈷氧化物(LiCoO_2)、二氧化鋰錳(LiMnO_2)、二硫化鈦(TiS_2)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ （「NMC」）、 LiMn_2O_4 、鐵橄欖石(LiFePO_4)及其變異體（諸如 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ ）、 LiMoPO_4 、 LiCoPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiVOPO_4 、 LiMP_2O_7 、 $\text{LiFe}_{1.5}\text{P}_2\text{O}_7$ 、 LiVPO_4F 、 LiAlPO_4F 、 $\text{Li}_5\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 、 $\text{Li}_5\text{Cr}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_5\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ 、上述各者之複合物，及上述各者之組合。

【0040】 第一漿料混合物可包含重量百分比在約 30%與約 96%之間的陰極活性材料。第一漿料混合物可包含重量百分比

在約 75%與約 96%之間的陰極活性材料。第一漿料混合物可包含重量百分比在約 85%與約 92%之間的陰極活性材料。第一漿料混合物可包含重量百分比在約 50%至 80%之間的固體，其中重量百分比約 75%至 98%之固體為陰極活性材料。漿料混合物可包含重量百分比在約 55%至 65%之間的固體，其中重量百分比約 85%至 95%之固體為陰極活性材料。

【0041】 在一實施例中，陰極活性材料為顆粒形式。在一實施例中，顆粒為奈米尺度顆粒。在一實施例中，奈米尺度顆粒之直徑在約 1 nm 與約 100 nm 之間。在一實施例中，顆粒為微米尺度顆粒。在一實施例中，顆粒包括聚集微米尺度顆粒。在一實施例中，微米尺度顆粒之直徑在約 1 μm 與約 20 μm 之間。在一實施例中，微米尺度顆粒之直徑在約 2 μm 與約 15 μm 之間。在某些實施例中，需要選擇一粒度，該粒度維持顆粒之壓實密度，同時維持縮小之表面積，以便避免可能在較高電壓下發生之不當之副反應。在某些實施例中，粒度可視所使用之陰極活性材料之類型而定。

【0042】 第一漿料混合物可進一步包含固態黏合劑或前驅物以用於形成固態黏合劑。黏合劑促進陰極活性材料與基板及與陰極活性材料之其他顆粒的黏結。黏合劑通常為聚合物。黏合劑可溶於溶劑。黏合劑可為水溶性黏合劑。黏合劑可溶於有機溶劑。示例性黏合劑包括苯乙烯丁二烯橡膠(styrene butadiene rubber; SBR)、羧甲基纖維素(carboxymethylcellulose; CMC)、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride; PVDF)，及上述各者之組合。在集電器 113 上進行沉

積之前，可混合固態黏合劑與陰極活性材料。在沉積陽極活性材料之前或之後，可在集電器上沉積固態黏合劑。固態黏合劑可包含諸如聚合物之黏合劑以將陰極活性材料保持在集電器 113 之表面上。黏合劑大體將具有一些導電性或離子傳導性以避免減弱沉積層之效能，然而，大多數黏合劑通常為電絕緣的，及一些材料不允許鋰離子通過。在某些實施例中，黏合劑為分子量較低之含碳聚合物。低分子量聚合物可具有低於約 10000 之平均分子量數以促進陰極活性材料對集電器 113 之附著力。

【0043】 第一漿料混合物可包含重量百分比在約 0.5%與約 15%之間的黏合劑。漿料混合物可包含重量百分比在約 1%與約 4%之間的黏合劑。第一漿料混合物可包含重量百分比在約 50%至 80%之間之固體，該等固體包含重量百分比為約 1%至 10%之黏合劑。漿料混合物可包含重量百分比在約 55%至 65%之間的固體，該等固體包含重量百分比為約 1%至 4%之黏合劑。

【0044】 第一漿料混合物可進一步包含導電材料以用於在陰極活性材料之高電阻顆粒之間提供導電路徑。在一實施例中，導電材料可選自由以下各者組成之群組：石墨、石墨烯硬質碳、乙炔墨(acetylene black; AB)、碳黑(carbon black; CB)、具有碳塗層之矽、錫顆粒、氧化錫、碳化矽、矽（非晶或晶態）、矽合金、摻雜矽、鈦酸鋰、上述各者之複合物，及上述各者之組合。

【0045】 第一漿料混合物可包含重量百分比在約 2%與約

10%之間的導電材料。漿料混合物可包含重量百分比在約 4%與約 8%之間的導電材料。第一漿料混合物可包含重量百分比在約 50%至 80%之間之固體，該等固體包含重量百分比自約 1%至 20%之導電材料。漿料混合物可包含重量百分比在約 55%至 65%之間之固體，該等固體包含重量百分比自約 2%至 10%之導電材料。

【0046】 示例性溶劑包括 N-甲基吡咯啉酮 (N-methyl pyrrolidone; NMP)及水。

【0047】 第一漿料混合物可包含重量百分比在約 50%至 80%之間的固體及重量百分比在約 20%至 50%之間的溶劑。第一漿料混合物可包含重量百分比在約 55%至 65%之間的固體及重量百分比在約 35%至 45%之間的溶劑。

【0048】 在某些實施例中，第一漿料混合物具有較高之材料固體含量。以第一漿料混合物之總重量百分比計，第一漿料混合物可具有重量百分比高於 30%、重量百分比高於 40%、重量百分比高於 50%、重量百分比高於 60%、重量百分比高於 70%、重量百分比高於 80%，或重量百分比高於 90%之較高固體含量。以第一漿料混合物之總重量百分比計，第一漿料混合物可具有重量百分比範圍為 30%至 95%之較高固體含量。以第一漿料混合物之總重量計，第一漿料混合物可具有重量百分比範圍為 40%至 85%之較高固體含量。以第一漿料混合物之總重量百分比計，第一漿料混合物可具有重量百分比範圍為 50%至 70%之較高固體含量。以第一漿料混合物之總重量百分比計，第一漿料混合物可具有重量百分比範圍為

65%至 70%之較高固體含量。

【0049】 視情況，在方塊 320 之後或期間，可將第一漿料混合物曝露於可選乾燥製程以移除存在於漿料混合物中之液體，例如溶劑。可將第一漿料混合物曝露於可選乾燥製程以移除在沉積製程中殘留之任何溶劑。可選乾燥製程可包含但不限於諸如空氣乾燥製程之乾燥製程，例如，將漿料混合物曝露於加熱氣體（例如經加熱氮氣）、真空乾燥製程、紅外線乾燥製程，及加熱沉積有漿料混合物之集電器。

【0050】 在某些實施例中，可在材料沉積期間將第一漿料混合物曝露於可選乾燥製程。例如，在第一漿料混合物沉積在基板上方之同時，可加熱導電基板/集電器 113。材料之同時加熱及沉積之實例在申請於 2012 年 2 月 22 日、標題為「 LITHIUM ION CELL DESIGN APPRATUS AND METHOD」、共同受讓於 Bolandi 等人之美國專利申請案第 2012/0219841 號中進行揭示。基板可經加熱至自約 80℃ 至約 180℃ 之溫度。

【0051】 在方塊 330 中，將包含陰極活性材料之第二漿料混合物沉積在第一陰極材料層 210 上方以形成第二陰極材料層 220。第二漿料混合物可類似於如本文中所述之第一漿料混合物。如上文中參考第一漿料混合物所描述，第二漿料混合物可包含陰極活性材料及黏合劑、導電材料，及溶劑中之至少一者。

【0052】 在某些實施例中，第二漿料混合物及第一漿料混合物在液體/固體含量（例如溶劑/陰極材料）方面不同。在漿料

混合物具有不同液體含量之某些實施例中，液體蒸發導致第一陰極材料層 210 與第二陰極材料層 220 之間之孔隙率差異。例如，第一漿料混合物之液固比（以質量計）可在約 1:0.25 與約 0.33:0.25 之間，及第二漿料混合物之液固比可在約 1:0.25 與約 1:0.33 之間。例如，第一漿料混合物之液固比（以質量計）可在約 1:0.25 與約 0.33:0.25 之間，及第二漿料混合物之液固比可在約 1:0.25 與約 1:0.33 之間。

【0053】 在某些實施例中，第一陰極材料層 210 之固體含量之重量百分比可大於 60%，及第二陰極材料層 220 之固體含量之重量百分比可在約 50%至 60%之間。在某些實施例中，第二陰極材料層 220 之固體含量之重量百分比可大於 60%，及第一陰極材料層 210 之固體含量之重量百分比可在約 50%至 60%之間。

【0054】 第二漿料混合物可包含重量百分比在約 50%與約 80%之間的固體。第二漿料混合物可包含重量百分比在約 55%與約 65%之間的固體。第二漿料混合物中之固體可包含重量百分比在約 75%與約 98%之間的陰極活性材料。第二漿料混合物中之固體可包含重量百分比在約 85%與約 95%之間的陰極活性材料。第二漿料混合物中之固體可包含重量百分比在約 1%與約 10%之間的黏合劑。第二漿料混合物中之固體可包含重量百分比在約 1%與約 4%之間的黏合劑。第二漿料混合物中之固體可包含重量百分比在約 1%與約 20%之間的導電材料。第二漿料混合物中之固體可包含重量百分比在約 2%與約 10%之間的導電材料。第二漿料混合物可包含重量百分比在約

20%與約 50%之間的溶劑。第二漿料混合物可包含重量百分比在約 35%與約 45%之間的溶劑。

【0055】 視情況，在方塊 330 之後，可將第二漿料混合物曝露於可選乾燥製程以移除存在於漿料混合物中之液體，例如，溶劑。可將第二漿料混合物曝露於可選乾燥製程以移除在沉積製程中殘留之任何溶劑。可選乾燥製程可包含但不限定於諸如空氣乾燥製程之乾燥製程，例如，將漿料混合物曝露於加熱氣體（例如經加熱氮氣）、真空乾燥製程、紅外線乾燥製程中之至少一者，及加熱沉積有漿料混合物之集電器。在某些實施例中，第一漿料混合物及第二漿料混合物可經同時乾燥。

【0056】 在某些實施例中，可在材料沉積期間將第二漿料混合物曝露於可選乾燥製程。例如，在第二漿料混合物沉積在基板上方之同時，可加熱導電基板/集電器 113 及所沉積之第一漿料混合物或第一陰極材料層 210。基板可經加熱至自約 80°C 至約 180°C 之溫度。

【0057】 在乾燥之後，第一陰極材料層 210 之孔隙率可在約 40%與約 75%之間。在某些實施例中，第一陰極材料層 210 之孔隙率大於第二陰極材料層 220 之孔隙率。在某些實施例中，第一陰極材料層 210 之孔隙率為至少 40%或 45%。在某些實施例中，第一陰極材料層 210 之孔隙率最高為 45%或 50%。在一實施例中，與由相同材料形成之固態薄膜比較，第一陰極材料層 210 之孔隙率在約 40%與約 50%之間，及與由相同材料形成之固態薄膜比較，第二陰極材料層 220 之孔隙

率在約 30%與約 35%之間。

【0058】 在方塊 340 中，剛沉積之第一陰極材料層 210 及第二陰極材料層 220 經壓縮以達到所需之孔隙率。在一些實施例中，在壓縮製程期間，將自約 2000 psi 至 7000 psi 之壓力施加至陰極材料層。沉積在導電基板上方之陰極材料層可使用例如壓延製程之壓縮技術得以壓縮，以在使層表面平坦化之同時達到所需之壓緊顆粒淨密度。

【0059】 在某些實施例中，第一陰極材料層 210 在壓縮之後的孔隙率大於第二陰極材料層 220 之孔隙率。在某些實施例中，第一陰極材料層 210 之孔隙率至少為 15%。在某些實施例中，第一陰極材料層 210 之孔隙率最高達 35%。在某些實施例中，與由相同材料形成之固態薄膜比較，第一陰極材料層 210 之孔隙率在約 15%與約 35%之間，及與由相同材料形成之固態薄膜比較，第二陰極材料層 220 之孔隙率在約 30%與約 55%之間。在某些實施例中，與由相同材料形成之固態薄膜比較，第一陰極材料層 210 之孔隙率在約 18%與約 27%之間，及與由相同材料形成之固態薄膜比較，第二陰極材料層 220 之孔隙率在約 37%與約 50%之間。

【0060】 在某些實施例中，第一陰極材料層 210 之孔隙率小於第二陰極材料層 220 之孔隙率。在某些實施例中，與由相同材料形成之固態薄膜比較，第二陰極材料層 220 之孔隙率在約 15%與約 35%之間，及與由相同材料形成之固態薄膜比較，第一陰極材料層 210 之孔隙率在約 30%與約 55%之間。在某些實施例中，與由相同材料形成之固態薄膜比較，第二

陰極材料層 220 之孔隙率在約 18%與約 27%之間，及與由相同材料形成之固態薄膜比較，第一陰極材料層 210 之孔隙率在約 37%與約 50%之間。

【0061】 在某些實施例中，第一陰極材料層 210 之陰極活性材料與第二陰極材料層 220 之陰極活性材料係相同材料。在某些實施例中，第一陰極材料層 210 之陰極活性材料與第二陰極材料層 220 之陰極活性材料係經選擇以改變每一層之性質之不同材料。在將不同陰極活性材料用於每一層之某些實施例中，陰極活性材料具有不同粒度，從而容許藉由使用單個壓縮製程更易於進行顆粒壓實以在各個層中達到所需密度/孔隙率。

【0062】 在某些實施例中，第一層 210 之陰極活性材料之平均粒度與第二層 220 之陰極活性材料之平均粒度類似。在某些實施例中，第一層 210 之陰極活性材料之平均粒度與第二層 220 之陰極活性材料之平均粒度不同。在某些實施例中，第一陰極材料層 210 之陰極活性材料與第二陰極材料層 220 之陰極活性材料包含具有不同粒度之相同材料。平均粒度之差異導致每一層具有不同表面積及/或不同孔隙率。

【0063】 在某些實施例中，可對每一層活性材料使用相對於所存在之其它層活性材料之不同模態粒度分佈（例如單模態、雙模態，及多模態）。在每一層中利用不同模態粒度分佈容許藉由使用單個壓縮製程更易於進行顆粒壓實以在各個層中達到所需密度/孔隙率。例如，在某些實施例中，第一陰極材料層 210 具有單模態粒度分佈，及第二陰極材料層 220

具有雙模態粒度分佈。在某些實施例中，第一陰極材料層 210 具有雙模態或多模態粒度分佈，及第二陰極材料層 220 具有單模態粒度分佈。單模態及雙模態粒度之示例性平均顆粒直徑包括 3 微米、6 微米，及 10 微米。

【0064】 在某些實施例中，藉由使用相同沉積技術來沉積第一漿料混合物及第二漿料混合物。例如，可藉由使用刮刀技術或電噴塗技術來沉積第一漿料混合物及第二漿料混合物。在某些實施例中，可藉由使用不同沉積技術來沉積第一漿料混合物及第二漿料混合物。例如，可藉由使用刮刀塗佈技術來沉積第一漿料混合物，及可藉由使用電噴塗技術來沉積第二漿料混合物。

【0065】 在某些實施例中，多層陰極電極中之每一層所包含之陰極活性材料之敲緊密度不同於其他層之陰極活性材料之敲緊密度。在某些實施例中，第一陰極材料層 210 包含敲緊密度在約 2 g/cm^3 與約 3 g/cm^3 之間之陰極活性材料。在某些實施例中，第二陰極材料層 220 包含敲緊密度在約 2 g/cm^3 與約 3 g/cm^3 之間之材料。在某些實施例中，第一陰極材料層 210 包含平均粒度為約 $3 \text{ } \mu\text{m}$ 及敲緊密度為約 2.5 g/cm^3 之陰極活性材料，及第二陰極材料層 220 包含平均粒度為約 $10 \text{ } \mu\text{m}$ 及敲緊密度為約 2.8 g/cm^3 之陰極活性材料。在某些實施例中，第一陰極材料層 210 包含平均粒度為約 $10 \text{ } \mu\text{m}$ 及敲緊密度為約 2.8 g/cm^3 之陰極活性材料，及第二陰極材料層 220 包含平均粒度為約 3 微米及敲緊密度為約 2.5 g/cm^3 之陰極活性材料。通常情況下，較小顆粒在每公克材料中具有較大表面積，

及因此預期具有較高孔隙率。咸信，更高之敲緊密度可能使孔隙率降低。

示例性結構：

【0066】 (A)在一實施例中，陰極結構 103 之第一陰極材料層 210 為「能量層」，該層具有較高壓實密度以達到超低電極孔隙率（例如 15%至 20%之孔隙率）。第一陰極材料層 210 包含平均粒度自約 8 微米至約 25 微米之 LiCoO_2 。第一陰極材料層 210 之平均厚度可自約 1 微米至 80 微米。第二陰極材料層 220 係「功率層」，及該材料層之孔隙率自約 30%至約 60%。第二陰極材料層 220 可包含粒度自約 1 微米至約 6 微米之 NMC 、 LiFePO_4 ，或 LiMn_2O_4 。第二陰極材料層 220 之厚度可自約 10 微米至 80 微米。在一些實施例中，第一陰極材料層 210 與第二陰極材料層 220 之厚度比在約 5:1 至 1:5 之間。

【0067】 (B)在一實施例中，提供類似於(A)之多層電極結構，該結構所含之陰極材料層數在兩個與二十個之間。多層電極結構所含層數在兩個與二十個之間，及該結構之總電極厚度自約 50 微米至 200 微米。多層電極結構可具有分級孔隙率。例如，在一實施例中，多層電極結構之層可經沉積以使得陰極材料之密度在與集電器 113 相鄰之處最大（例如第一陰極材料層 210），及陰極材料之密度隨著所沉積之每一層而降低。在一些實施例中，多層電極結構之層可經沉積以使得陰極材料之密度在與集電器 113 相鄰之處最小（例如第一陰極材料層 210），及陰極材料之密度隨著所沉積之每一層而增大。

【0068】 (C)在某些實施例中，部分(A)中之多層電極結構可以以下方式沉積：可藉由使用電噴塗製程及隨後之壓延製程來沉積第一陰極材料層 210，及可藉由使用縫模 (slot die) 製程來沉積第二陰極材料層 220。在一些實施例中，第二陰極材料層 220 亦可經壓延。

【0069】 第 4A-4D 圖係根據本文中所述之實施例形成之部分多層陰極電極結構 403 之另一實施例的橫剖面示意圖。第 5 圖係一製程流程圖 500，該圖彙總根據本文中所述之實施例用於形成多層陰極電極結構之方法之一實施例。將參考製程流程圖 500 來論述第 4A-4D 圖之多層電極結構 103。

【0070】 在方塊 510 中，提供導電基板。導電基板可類似於集電器 113，如上文中參考流程圖 300 中之方塊 310 所描述。如第 4A 圖中所繪示，示意性圖示在集電器 113 上沉積多層陰極材料 402 之前的集電器 113。

【0071】 在方塊 520 中，第一富黏合劑層 410 形成於導電基板上方。第一富黏合劑層 410 協助將第一陰極材料層附著於集電器 113。可藉由使用本文中所述之任何沉積技術沉積漿料混合物來形成第一富黏合劑層 410。用於形成第一富黏合劑層 410 之漿料混合物可類似於本文中所述之用於沉積上文所述之第一陰極材料層 210 與第二陰極材料層 220 之漿料混合物。用於形成第一富黏合劑層 410 之漿料混合物可包含陰極活性材料、黏合劑，及導電材料與溶劑中之至少一者。第一富黏合劑層 410 通常包含重量百分比大於 4.2%之黏合劑。

【0072】 在一實施例中，第一富黏合劑層 410 之厚度在約 30

μm 至約 $100\ \mu\text{m}$ 之間。在一實施例中，第一富黏合劑層 410 之厚度在約 $40\ \mu\text{m}$ 至約 $65\ \mu\text{m}$ 之間。與由相同材料形成之固態薄膜比較，第一富黏合劑層 410 之孔隙率可在約 15% 與約 35% 之間。與由相同材料形成之固態薄膜比較，第一富黏合劑層 410 之孔隙率可在約 18% 與約 27% 之間。

【0073】 在方塊 530 中，包含陰極活性材料之漿料混合物沉積在富黏合劑層 410 上以形成第一陰極材料層 420。第一陰極材料層 420 可類似於上述第一陰極材料層 210 或第二陰極材料層 220 中之任一者。可藉由使用本文中所述之任何沉積技術沉積漿料混合物來形成第一陰極材料層 420。用於形成第一陰極材料層 420 之漿料混合物可類似於本文中所述之用於沉積上述第一陰極材料層 210 與第二陰極材料層 220 之漿料混合物。

【0074】 在某些實施例中，第一富黏合劑層 410 及第一陰極材料層 420 可由同一沉積層形成。例如，可藉由使用漿料混合物在集電器 113 上沉積單個層，及容許黏合劑下沉至剛沉積之單個層之底部以在單個層之底部處形成富黏合劑部分。

【0075】 在一實施例中，第一陰極材料層 420 之厚度在約 $30\ \mu\text{m}$ 至約 $100\ \mu\text{m}$ 之間。在一實施例中，第一陰極材料層 420 之厚度在約 $40\ \mu\text{m}$ 至約 $65\ \mu\text{m}$ 之間。與由相同材料形成之固態薄膜比較，第一陰極材料層 420 之孔隙率可在約 15% 與約 35% 之間。與由相同材料形成之固態薄膜比較，第一陰極材料層 420 之孔隙率可在約 18% 與約 27% 之間。

【0076】 在方塊 540 中，第二富黏合劑層 430 形成於第一陰

極材料層 420 上。可藉由使用本文中所述之任何沉積技術沉積漿料混合物來形成第二富黏合劑層 430。用於形成第二富黏合劑層 430 之漿料混合物可類似於本文中所述用於沉積上述第一層 210 與第二層 220 之漿料混合物。類似於用於形成第一富黏合劑層 410 之漿料混合物，用於形成第二富黏合劑層 430 之漿料混合物可包含陰極活性材料、黏合劑，及導電材料與溶劑中之至少一者。用於形成第一富黏合劑層 420 之漿料混合物通常包含重量百分比大於 4.2% 之黏合劑。

【0077】 在一實施例中，第二富黏合劑層 430 之厚度在約 30 μm 至約 100 μm 之間。在一實施例中，第二富黏合劑層 430 之厚度在約 60 μm 至約 80 μm 之間。與由相同材料形成之固態薄膜比較，第二富黏合劑層 430 之孔隙率可在約 30% 與約 55% 之間。與由相同材料形成之固態薄膜比較，第二富黏合劑層 430 之孔隙率可在約 35% 與約 50% 之間。

【0078】 視情況，在方塊 520、530，及 540 中任一方塊之後，可將漿料混合物曝露於可選乾燥製程以移除存在於漿料混合物中之液體，例如溶劑。可將第二漿料混合物曝露於可選乾燥製程以移除在沉積製程中殘留之任何溶劑。可選乾燥製程可包含但不限定於諸如空氣乾燥製程之乾燥製程，例如，將漿料混合物曝露於加熱氣體（例如經加熱氮氣）、真空乾燥製程、紅外線乾燥製程中之至少一者，及加熱沉積有漿料混合物之集電器。在某些實施例中，漿料混合物可經同時乾燥。

【0079】 在方塊 550 中，剛沉積之第一富黏合劑層 410、陰極材料層 420，及第二富黏合劑層 430 經壓縮以達到所需之孔

隙率。在顆粒沉積至導電基板上之後，可藉由使用壓縮技術（例如壓延製程）來壓縮顆粒以在使層表面平坦化之同時達到所需之壓緊顆粒淨密度。在一些實施例中，在壓縮製程期間將自約 2000 psi 至 7000 psi 之壓力施加至陰極材料層。

【0080】 在某些實施例中，第一陰極材料層 420 在壓縮之後的孔隙率至少為 15%。在某些實施例中，第一陰極材料層 420 之孔隙率最高達 35%。在某些實施例中，與由相同材料形成之固態薄膜比較，第一陰極材料層 420 之孔隙率在約 15%與約 35%之間，及與由相同材料形成之固態薄膜比較，第二層之孔隙率在約 30%與約 55%之間。在某些實施例中，與由相同材料形成之固態薄膜比較，第一陰極材料層 420 之孔隙率在約 18%與約 27%之間，及與由相同材料形成之固態薄膜比較，第二層之孔隙率在約 37%與約 50%之間。

【0081】 第 6A-6F 圖係根據本文中所述之實施例形成之部分多層陰極電極結構 603 之一實施例之橫剖面示意圖。第 7 圖係一製程流程圖 700，該圖彙總根據本文中所述之實施例用於形成多層陰極電極結構之方法之一實施例。將參考製程流程圖 700 論述第 6A-6F 圖中之多層電極結構 103。

【0082】 在方塊 710 中，提供導電基板。導電基板可類似於集電器 113，如上文參考流程圖 300 中之方塊 310 所描述。如第 6A 圖中所繪示，示意性圖示在集電器 113 上沉積多層陰極材料 604 之前的集電器 113。

【0083】 在方塊 720 中，第一富黏合劑層 610 形成於導電基板上方。可藉由使用本文中所述之任何沉積技術沉積漿料混

合物來形成第一富黏合劑層 610。用於形成第一富黏合劑層 610 之漿料混合物可類似於本文中所述用於沉積上述第一富黏合劑層 410、第一陰極材料層 210，及第二陰極材料層 220 之漿料混合物。用於形成第一富黏合劑層 610 之漿料混合物可包含陰極活性材料、黏合劑，及導電材料與溶劑中之至少一者。用於形成第一富黏合劑層 610 之漿料混合物通常包含重量百分比大於 4.2%之黏合劑。

【0084】 在一實施例中，第一富黏合劑層 610 之厚度在約 30 μm 至約 100 μm 之間。在一實施例中，第一富黏合劑層 610 之厚度在約 40 μm 至約 65 μm 之間。與由相同材料形成之固態薄膜比較，第一富黏合劑層 610 之孔隙率可在約 15%與約 35%之間。與由相同材料形成之固態薄膜比較，第一富黏合劑層 610 之孔隙率可在約 18%與約 27%之間。

【0085】 在方塊 730 中，包含陰極活性材料之第一漿料混合物沉積在第一富黏合劑層 610 上方以在第一富黏合劑層 610 上形成第一陰極材料層 620。第一陰極材料層 620 可類似於上述第一陰極材料層 210 或第二陰極材料層 220 中之任一者。可藉由使用本文中所述之任何沉積技術沉積漿料混合物來形成第一陰極材料層 620。用於形成第一陰極材料層 620 之漿料混合物可類似於本文中所述之用於沉積上述第一陰極材料層 210 與第二陰極材料層 220 之漿料混合物。

【0086】 如上文中參考富黏合劑層 410 及第一陰極材料層 420 所描述，第一富黏合劑層 610 及第一陰極材料層 620 可由相同沉積層形成。

【0087】 在一實施例中，第一陰極材料層 620 之厚度在約 30 μm 至約 100 μm 之間。在一實施例中，第一陰極材料層 620 之厚度在約 40 μm 至約 65 μm 之間。與由相同材料形成之固態薄膜比較，第一陰極材料層 620 之孔隙率可在約 15%與約 35%之間。與由相同材料形成之固態薄膜比較，第一陰極材料層 620 之孔隙率可在約 18%與約 27%之間。

【0088】 在方塊 740 中，第二富黏合劑層 630 形成於第一陰極材料層 620 上。第二富黏合劑層 630 在第一陰極材料層 620 與第二陰極材料層 640 之間提供穩定性及協助防止該兩層之間發生分層。可藉由使用本文中所述之任何沉積技術沉積漿料混合物來形成第二富黏合劑層 630。用於形成第二富黏合劑層 630 之漿料混合物可類似於本文中所述之用於沉積上述第一陰極材料層 210 及第二陰極材料層 220 之漿料混合物。類似於用於形成第一富黏合劑層 610 之漿料混合物，用於形成第二富黏合劑層 630 之漿料混合物可包含陰極活性材料、黏合劑，及導電材料與溶劑中之至少一者。第二富黏合劑層 630 通常包含重量百分比大於 4.2%之黏合劑。

【0089】 在一實施例中，第二富黏合劑層 630 之厚度在約 30 μm 至約 100 μm 之間。在一實施例中，第二富黏合劑層 630 之厚度在約 40 μm 至約 65 μm 之間。與由相同材料形成之固態薄膜比較，第二富黏合劑層 630 之孔隙率可在約 15%與約 35%之間。與由相同材料形成之固態薄膜比較，第二富黏合劑層 630 之孔隙率可在約 18%與約 27%之間。

【0090】 在方塊 750 中，第二漿料混合物沉積在第二富黏合

劑層 630 上以在第二富黏合劑層 630 上形成第二陰極材料層 640。可藉由使用本文中所述之任何沉積技術沉積漿料混合物來形成第二陰極材料層 640。第二漿料混合物可類似於上述第一漿料混合物。如上文中參考第一漿料混合物所描述，第二漿料混合物可包含陰極活性材料，及黏合劑、導電材料與溶劑中之至少一者。

【0091】 在一實施例中，第二陰極材料層 640 之厚度在約 30 μm 至約 100 μm 之間。在一實施例中，第二陰極材料層 640 之厚度在約 40 μm 至約 65 μm 之間。與由相同材料形成之固態薄膜比較，第二陰極材料層 640 之孔隙率可在約 15%與約 35%之間。與由相同材料形成之固態薄膜比較，第二陰極材料層 640 之孔隙率可在約 18%與約 27%之間。

【0092】 在某些實施例中，第一陰極材料層 210 可在以下任何方面不同於第二陰極材料層 220：每一層中之不同漿料組成導致層間有不同孔隙率；每一層中之不同活性材料；每一層中相同活性材料之不同粒度導致層間有不同表面積及/或不同孔隙率；層間之不同粒度分佈（例如單模態、雙模態、多模態）；每一層中之不同電極組成（黏合劑、導電添加劑、活性材料）；及不同敲緊密度。

【0093】 在方塊 760 中，第三富黏合劑層 650 形成於第二陰極材料層 640 上。可藉由使用本文中所述之任何沉積技術沉積漿料混合物來形成第三富黏合劑層 650。用於形成第三富黏合劑層 650 之漿料混合物可類似於本文中所述用於沉積上述第一陰極材料層 210 及第二陰極材料層 220 之漿料混合物。

類似於用於形成第一富黏合劑層 610 之漿料混合物，用於形成第三富黏合劑層 650 之漿料混合物可包含陰極活性材料、黏合劑，及導電材料與溶劑中之至少一者。用於形成第三富黏合劑層 650 之漿料混合物通常包含重量百分比大於 4.2% 之黏合劑。

【0094】 在一實施例中，第三富黏合劑層 650 之厚度在約 30 μm 至約 100 μm 之間。在一實施例中，第三富黏合劑層 650 之厚度在約 40 μm 至約 65 μm 之間。與由相同材料形成之固態薄膜比較，第三富黏合劑層 650 之孔隙率可在約 15% 與約 35% 之間。與由相同材料形成之固態薄膜比較，第三富黏合劑層 650 之孔隙率可在約 18% 與約 27% 之間。

【0095】 視情況，在方塊 720、730、740、750、760，及 770 中之任一方塊之後，可將漿料混合物曝露於可選乾燥製程以移除存在於漿料混合物中之液體，例如溶劑。可將第二漿料混合物曝露於可選乾燥製程以移除在沉積製程中殘留之任何溶劑。可選乾燥製程可包含但不限定於諸如空氣乾燥製程之乾燥製程，例如，將漿料混合物曝露於加熱氣體（例如經加熱氮氣）、真空乾燥製程、紅外線乾燥製程中之至少一者，及加熱沉積有漿料混合物之集電器。在某些實施例中，可同時乾燥該兩種漿料混合物。

【0096】 在方塊 770 中，第一富黏合劑層 610、第一陰極材料層 620、第二富黏合劑層 630、第二陰極材料層 640，及第三富黏合劑層 650 經壓縮以達到所需之孔隙率。在顆粒沉積在導電基板上之後，可藉由使用壓縮技術（例如壓延製程）

來壓縮顆粒以在使層表面平坦化之同時達到所需之壓緊顆粒淨密度。在一些實施例中，在壓縮製程期間將自約 2000 psi 至 7000 psi 之壓力施加至陰極材料層。

【0097】 在某些實施例中，第一陰極材料層 620 在壓縮之後的孔隙率大於第二陰極材料層 640 之孔隙率。在某些實施例中，在壓縮之後，第一陰極材料層 620 之孔隙率小於第二陰極材料層 640 之孔隙率。

【0098】 實例

【0099】 提供以下非限制性實例以進一步說明本文中所述之實施例。然而，該等實例並非旨在涵蓋全部內容，及並非旨在限制本文中所述之實施例之範疇。

【0100】 第一及第二漿料組成具有重量百分比為 65%之固體含量，及包含重量百分比為 4%之 PVDF、3.2%之碳黑(carbon black; CB)，及 92.8%之鋰鎳錳鈷氧化物(lithium nickel-manganese-cobalt oxide; NMC)，該第一及第二漿料組成用於以下實例。標記為 MX-3 之 NMC 之平均粒度為 3 微米且標記為 MX-10 之 NMC 之平均粒度為 10 微米。該兩種漿料組成含有 NMC 以用作陰極活性材料。

【0101】 實例 B0507-1 至 B0507-3：

【0102】 對於實例 B0507-1 至 B0507-3，藉由使用刮刀製程將具有 MX-10 之第一漿料混合物沉積在厚度為 18.5 微米之鋁箔集電器上。將鋁箔集電器及第一漿料混合物加熱至 80℃ 以使溶劑蒸發及形成第一陰極材料層。將具有 MX-3 之第二漿料混合物沉積在第一陰極材料層上。將鋁箔集電器、第一陰極

材料層，及第二漿料混合物加熱至 80℃ 以使溶劑蒸發及形成第二陰極材料層。在 2000 psi 與 7000 psi 之間之壓力下將第一陰極材料層及第二陰極材料層曝露於單個壓延製程。第一陰極材料層之最終厚度為 65.8 微米及其最終孔隙率為 36%。第二陰極材料層之最終厚度為 97.6 微米及其最終孔隙率為 42%。

【0103】 實例 B0508-1 至 B0508-3：

【0104】 對於實例 B0508-1 至 B05087-3，藉由使用刮刀製程將具有 MX-3 之第一漿料混合物沉積在厚度為 18.8 微米之鋁箔集電器上。將鋁箔集電器及第一漿料混合物加熱至 80℃ 以使溶劑蒸發及形成第一陰極材料層。將具有 MX-10 之第二漿料混合物沉積在第一陰極材料層上。將鋁箔集電器、第一陰極材料層，及第二漿料混合物加熱至 80℃ 以使溶劑蒸發及形成第二陰極材料層。在 2000 psi 與 7000 psi 之間之壓力下將第一陰極材料層及第二陰極材料層曝露於單個壓延製程。第一陰極材料層之最終厚度為 64.6 微米及其最終孔隙率為 38%。第二陰極材料層之最終厚度為 110 微米及其最終孔隙率為 34%。

【0105】 結果：

	樣品 ID	C/10 (第 2 循環)	2/3C (第 8 循環)		1C (第 10 循環)		2C (第 12 循環)	
		負載 (mAh/cm ²)	負載 (mAh/cm ²)	保留率 (%)	負載 (mAh/cm ²)	保留率 (%)	負載 (mAh/cm ²)	保留率(%)
MX10/MX3	B0507-1	5.88	4.92	83.7	3.86	65.6	2.02	34.4
	B0507-2	5.98	5.21	87.1	4.23	70.7	2.31	38.6
	B0507-3	6.06	4.95	81.7	3.89	64.2	1.92	31.7
MX3/MX10	B0508-1	6.2	4.79	77.3	3.50	56.5	1.57	25.3
	B0508-2	6.03	4.82	79.9	3.58	59.4	1.66	27.5
	B0508-3	6.00	4.93	82.2	3.67	61.2	1.61	26.8

表 I

【0106】 儘管前述內容係針對本發明之實施例，但亦可在不脫離本發明之基本範疇之情況下設計本發明之其他及進一步實施例，及本發明之範疇由以下專利申請範圍所決定。

【符號說明】**【0107】**

100 部分電池單元

101 負載

102a 陽極

102b 陽極

103 陰極結構

103a 陰極

103b 陰極

104a 隔板層

104b 隔板層

111 集電器

113 集電器

115 隔板

120 部分電池單元

202 多層陰極材料

210 第一陰極材料層

220 第二陰極材料層

300 製程流程圖

310 方塊

- 320 方塊
- 330 方塊
- 340 方塊
- 402 多層陰極材料
- 403 部分多層陰極電極結構
- 410 第一富黏合劑層
- 420 第一陰極材料層
- 430 第二富黏合劑層
- 500 製程流程圖
- 510 方塊
- 520 方塊
- 530 方塊
- 540 方塊
- 550 方塊
- 603 部分多層陰極電極結構
- 604 多層陰極材料
- 610 第一富黏合劑層
- 620 第一陰極材料層
- 630 第二富黏合劑層
- 640 第二陰極材料層
- 650 第三富黏合劑層
- 700 製程流程圖
- 710 方塊
- 720 方塊

730 方塊

740 方塊

750 方塊

760 方塊

770 方塊

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

【序列表】 (請換頁單獨記載)

無



申請日：

IPC分類：

發明摘要

※ 申請案號：103109114

※ 申請日：2014 年 03 月 13 日

※IPC 分類：

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01)

【發明名稱】（中文/英文）

用於製造較厚電極之多層電池電極設計

MULTI-LAYER BATTERY ELECTRODE DESIGN FOR ENABLING
THICKER ELECTRODE FABRICATION

【中文】

本發明之實施例大體係關於大容量蓄能裝置及製造大容量蓄能裝置之方法及設備。在一實施例中，提供用於形成多層陰極結構之方法。該方法包含以下步驟：提供導電基板；沉積包含陰極活性材料之第一漿料混合物以在導電基板上方形形成第一陰極材料層；沉積包含陰極活性材料之第二漿料混合物以在第一陰極材料層上方形成第二陰極材料層，及壓縮剛沉積之第一陰極材料層及第二陰極材料層以達到所需之孔隙率。

【英文】

Implementations of the present invention relate generally to high-capacity energy storage devices and methods and apparatus for fabricating high-capacity energy storage devices. In one implementation, a method for forming a multi-layer cathode structure is provided. The method comprises providing a conductive substrate, depositing a first slurry mixture comprising a cathodically active

material to form a first cathode material layer over the conductive substrate, depositing a second slurry mixture comprising a cathodically active material to form a second cathode material layer over the first cathode material layer, and compressing the as-deposited first cathode material layer and the second cathode material layer to achieve a desired porosity.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 4D ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

113 集電器

402 多層陰極材料

403 部分多層陰極電極結構

410 第一富黏合劑層

420 第一陰極材料層

430 第二富黏合劑層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種用於形成一多層陰極結構之方法，該方法包含以下步驟：

提供一導電基板；

沉積一富黏合劑漿料混合物以形成一第一富黏合劑層於一導電基板上，其中該第一富黏合劑層，與由相同材料形成之固態薄膜比較，具有一孔隙率介於 18%與 27%之間，且其中該富黏合劑漿料混合物包含一陰極活性材料、一黏合劑、及一導電材料與一溶劑中至少之一；

沉積包含一陰極活性材料之一第一漿料混合物以在該第一富黏合劑層上形成一第一陰極材料層；

形成一第二富黏合劑層於該第一陰極材料層；

沉積包含一陰極活性材料之一第二漿料混合物以在該第二富黏合劑層上形成一第二陰極材料層；及

形成一第三富黏合劑漿料層於該第二陰極材料層上，其中該富黏合劑漿料混合物包含大於 4.2 重量百分比(%)之該黏合劑。

2. 如請求項 1 所述之方法，其中，該第一漿料混合物及該第二漿料混合物中之每一者單獨包含：

一陰極活性材料；及

一黏合劑、一黏合前驅物、一導電材料，及一溶劑中之至少一者。

3. 如請求項 1 所述之方法，其中，該第一漿料混合物之一固體含量不同於該第二漿料混合物之一固體含量。
4. 如請求項 2 所述之方法，其中，該第一漿料混合物之該陰極活性材料之一敲緊密度不同於該第二漿料混合物之該陰極活性材料之一敲緊密度。
5. 如請求項 4 所述之方法，其中，該第一漿料混合物之該陰極活性材料不同於該第二漿料混合物之該陰極活性材料。
6. 如請求項 4 所述之方法，其中，該第一漿料混合物中之黏合劑重量百分比(%)不同於該第二漿料混合物中之黏合劑重量百分比(%)。
7. 如請求項 4 所述之方法，其中，該第一漿料混合物之粒度分佈不同於該第二漿料混合物之粒度分佈。
8. 如請求項 7 所述之方法，其中，該第一漿料混合物之該粒度分佈及該第二漿料混合物之該粒度分佈中之每一者單獨選自一單模態粒度分佈、一雙模態粒度分佈，及一多模態粒度分佈。
9. 如請求項 4 所述之方法，其中，該導電基板包含鋁。

10. 如請求項 4 所述之方法，其中，該第一漿料混合物之該陰極活性材料及該第二漿料混合物之該陰極活性材料中之每一者單獨選自由以下各者組成之群組：二氧化鋰鈷 (LiCoO_2)、二氧化鋰錳 (LiMnO_2)、二硫化鈦 (TiS_2)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{MnO}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiFe}_{1-x}\text{MgPO}_4$ 、 LiMoPO_4 、 LiCoPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiVOPO_4 、 LiMP_2O_7 、 $\text{LiFe}_{1.5}\text{P}_2\text{O}_7$ 、 LiVPO_4F 、 LiAlPO_4F 、 $\text{Li}_5\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 、 $\text{Li}_5\text{Cr}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_5\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ 、 LiNiO_2 ，及上述各者之組合。

11. 如請求項 4 所述之方法，其中，該黏合劑選自由以下各者組成之群組：聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride; PVDF)、苯乙烯丁二烯橡膠 (styrene butadiene rubber; SBR)、羧甲基纖維素 (carboxymethylcellulose; CMC)，及上述各者之組合。

12. 如請求項 4 所述之方法，其中，該第一漿料混合物之該陰極活性材料包含具有一第一平均直徑之顆粒，及該第二漿料混合物之該陰極活性材料包含具有一第二平均直徑之顆粒，其中該第二平均直徑大於該第一平均直徑。

13. 如請求項 1 所述之方法，進一步包含壓縮該剛沉積之第一富黏合劑層、該第一陰極材料層、該第二富黏合劑層、該

第二陰極材料層、及該第三富黏合劑層，以達到一所需之孔隙率。

14. 如請求項 13 所述之方法，其中壓縮該剛沉積之第一富黏合劑層、該第一陰極材料層、該第二富黏合劑層、該第二陰極材料層、及該第三富黏合劑層，以達到一所需之孔隙率，包含壓延該些剛沉積之層。

15. 如請求項 1 所述之方法，其中該第一漿料混合物包含一黏合劑在 1 重量百分比(%)至 4 重量百分比(%)之間。

16. 如請求項 1 所述之方法，其中該第一陰極材料層具有一孔隙率在 15%與 20%之間且包含一 LiCoO_2 其具有一平均粒度自 $8\ \mu\text{m}$ 至 $25\ \mu\text{m}$ ，而該第二陰極材料層具有一孔隙率在 30%與 60%之間且包含鋰鎳錳鈷氧化物(NMC)、 LiFePO_4 或 LiMn_2O_4 其具有一平均粒度自 $1\ \mu\text{m}$ 至 $6\ \mu\text{m}$ 。

material to form a first cathode material layer over the conductive substrate, depositing a second slurry mixture comprising a cathodically active material to form a second cathode material layer over the first cathode material layer, and compressing the as-deposited first cathode material layer and the second cathode material layer to achieve a desired porosity.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 4D ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

113 集電器

402 多層陰極材料

403 部分多層陰極電極結構

410 第一富黏合劑層

420 第一陰極材料層

430 第二富黏合劑層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無