

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7367072号
(P7367072)

(45)発行日 令和5年10月23日(2023.10.23)

(24)登録日 令和5年10月13日(2023.10.13)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	4/1391(2010.01)	H 0 1 M	4/1391
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62 Z
H 0 1 M	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36 C
		請求項の数	20 (全50頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2021-573529(P2021-573529)	(73)特許権者	518234977
(86)(22)出願日	令和2年4月8日(2020.4.8)		ジーアールエスティー・インターナシヨ
(65)公表番号	特表2022-535969(P2022-535969		ナル・リミテッド
	A)		中華人民共和国、ホンコン、ニュー・テ
(43)公表日	令和4年8月10日(2022.8.10)		リトリーズ、シャティン、オン・ライ・
(86)国際出願番号	PCT/CN2020/083716		ストリート 18、テクノロジー・パーク
(87)国際公開番号	WO2020/248678		12／フロア、ユニット 9－10
(87)国際公開日	令和2年12月17日(2020.12.17)		Unit 9－10, 12／F Tech
審査請求日	令和5年4月7日(2023.4.7)		nology Park, 18 On L
(31)優先権主張番号	PCT/CN2019/091107		ai Street, Shatin, N
(32)優先日	令和1年6月13日(2019.6.13)		ew Territories, Hong
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)		Kong, China
早期審査対象出願		(74)代理人	110001737
			弁理士法人スズエ国際特許事務所
		(72)発明者	ホ、カム・ピウ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池用のカソードを作成する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

二次電池のためのカソードを作成する方法であって、

1) 水と $R^1R^2R^3N$ の式を有する少なくとも一つの塩基とを具備する水溶液でニッケル含有の正極活性材料を処理して、第1の懸濁液を形成するステップと、

2) バインダー材料及び導電剤を水中に分散させて、第2の懸濁液を形成するステップと、

3) 前記第1の懸濁液に前記第2の懸濁液を混ぜて、第3の懸濁液を得るステップと、

4) ホモジナイザーによって前記第3の懸濁液を均質化して、均質化された正極スラリーを得るステップと、

5) 集電体上に前記均質化された正極スラリーを塗布して、前記集電体上に塗膜を形成するステップと、

6) 前記集電体上の前記塗膜を乾燥して、前記カソードを形成するステップと、

を具備し、

ここで、 R^1 、 R^2 、及び R^3 の各々は個々に、H、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-6} シクロアルキル、 C_{1-6} ヘテロアルキル、 C_{4-6} シクロアルキルアルキル、 C_{2-6} アルコキシアルキル、又は C_{3-6} アルコキシアルコキシアルキルであり、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-6} シクロアルキル、 C_{1-6} ヘテロアルキル、 C_{4-6} シクロアルキルアルキル、 C_{2-6} アルコキシアルキル、又は C_{3-6} アルコキシアルコキシアルキルは、必要に応じて一つ又は複数の置換基で置換され、前記置換基の各々は個々にアルキル又はシクロアルキルであ

る、方法。

【請求項 2】

R^1 、 R^2 、及び R^3 の各々は個々に、 C_{1-4} アルキル、 C_{3-5} シクロアルキル、 C_{1-4} ヘテロアルキル、 C_{2-4} アルコキシアルキル、又は C_{3-5} アルコキシアルコキシアルキルである、請求項 1 の方法。

【請求項 3】

R^1 、 R^2 、及び R^3 の各々は個々に、H、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、 n -ブチル、 $tert$ -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、シクロブチル、ペンチル、メトキシメチル、エトキシメチル、又はメトキシエトキシメチルである、請求項 1 の方法。

【請求項 4】

前記塩基は、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、シクロプロピルアミン、ブチルアミン、 N -ブチルアミン、 $tert$ -ブチルアミン、イソブチルアミン、 sec -ブチルアミン、シクロブチルアミン、ジメチルアミン、 N -エチルメチルアミン、ジエチルアミン、 N -メチルプロピルアミン、 N -メチルシクロプロパンアミン、 N -エチル- N -プロピルアミン、 N ，2-ジメチル-1-プロパンアミン、 N - $tert$ -ブチルメチルアミン、ジイソプロピルアミン、 N -メチル- $tert$ -ブチルアミン、トリメチルアミン、 N ， N -ジメチルエチルアミン、 N ， N -ジエチルメチルアミン、 N ， N -ジメチルイソプロピルアミン、トリエチルアミン、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択される、請求項 1 の方法。

【請求項 5】

前記正極活性材料は、 $Li_{1+x}Ni_aMn_bCo_cAl_{(1-a-b-c)}O_2$ 、 $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$ 、 $LiNi_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.7}Mn_{0.15}Co_{0.15}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ 、 $LiNi_{0.92}Mn_{0.04}Co_{0.04}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiNiO_2$ 、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択され、ここで、 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、及び $a + b + c \leq 1$ である、請求項 1 の方法。

【請求項 6】

前記正極活性材料は、コア及びシェル構造を有するコア-シェル複合物を具備し、又はコア及びシェル構造を有するコア-シェル複合物であり、前記コア及び前記シェルの各々は個々に、 $Li_{1+x}Ni_aMn_bCo_cAl_{(1-a-b-c)}O_2$ 、 $LiNiO_2$ 、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択され、ここで、 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、及び $a + b + c \leq 1$ である、請求項 1 の方法。

【請求項 7】

前記塩基の沸点は、1 atm の圧力で 100 °C 未満である、請求項 1 の方法。

【請求項 8】

前記水溶液中の前記塩基の濃度は、前記水溶液の総重量を基準にして重量で、5 % から 15 % までである、請求項 1 の方法。

【請求項 9】

前記第 3 の懸濁液の前記塩基の濃度は、前記第 3 の懸濁液の総重量を基準にして重量で、0.5 % から 3.5 % までである、請求項 1 の方法。

【請求項 10】

ステップ 1) は、5 °C から 30 °C までの温度で、5 分から 60 分の期間の間、調合される、請求項 1 の方法。

【請求項 11】

前記均質化された正極スラリーの pH は、8 から 14 までである、請求項 1 の方法。

【請求項 12】

前記バインダー材料は、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、アクリロニトリル共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル

10

20

30

40

50

、ポリ（フッ化ビニリデン）ヘキサフルオロプロペン、ラテックス、アルギン酸塩、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択され、ここで、前記アルギン酸塩の塩は、 Na 、 Li 、 K 、 Ca 、 NH_4 、 Mg 、 Al 、及びそれらの組み合わせからなるグループからなる選択されるカチオンを具備する、請求項1の方法。

【請求項13】

前記導電剤は、炭素、カーボンブラック、黒鉛、膨張黒鉛、グラフェン、グラフェンナノプレートレット、カーボンファイバ、カーボンナノファイバ、黒鉛化炭素フレーク、カーボンチューブ、カーボンナノチューブ、活性炭、メソポーラス炭素、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択される、請求項1の方法。

【請求項14】

30分から4時間の期間の間、1 kPaから20 kPaまでの真空圧下で、前記第3の懸濁液をガス抜きするステップを更に具備する、請求項1の方法。

【請求項15】

前記第3の懸濁液は、30分から6時間の期間の間、均質化される、請求項1の方法。

【請求項16】

前記均質化された正極スラリーの固体含有量は、前記均質化された正極スラリーの総重量を基準にして重量で、45%から75%までである、請求項1の方法。

【請求項17】

前記均質化された正極スラリーは、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、又はそれらの組み合わせからなるグループから選択される分散剤を含まない、請求項1の方法。

【請求項18】

ステップ4)の期間に観測されたpHの減少は、0.1 pH値から1.0 pH値までである、請求項1の方法。

【請求項19】

集電体上の塗膜は、2分から20分の期間の間、25から75°Cの温度で乾燥される、請求項1の方法。

【請求項20】

ステップ3)－6)のための処理時間は、5時間未満である、請求項1の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電池の分野に関する。特に、この発明はリチウムイオン電池用のカソードを作成するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

過去数十年間にわって、リチウムイオン電池（LIBs）は、その卓越したエネルギー密度、長いサイクル寿命及び高い放電能力のために、様々な用途、特に家庭用電化製品において広く使われるようになってきている。

【0003】

リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物（NMC）及びリチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物（NCA）などの多元素リチウム遷移金属酸化物は、 LiMnO_2 、 LiCoO_2 及び LiNiO_2 などの従来の正極活性材料（cathode active material）を超える優れた電気化学的な特性のために、普及している。このような優れた電気化学的な特性は、高いエネルギー密度及び優れた容量性能を含む。

【0004】

現在のところ、カソードは、しばしば、N-メチル-2-ピロリドンなどの有機溶媒中に正極活性材料、バインダー材料及び導電剤（conductive agent）を分散して正極スラリー（cathode slurry）を形成し、次に集電体（current collector）上に正極スラリーを塗り、そして、それを乾燥することによって、作成される。

10

20

30

40

50

【0005】

有機溶媒の代わりに水溶液の使用は、環境上の理由及び取り扱いの容易さのために好ましく、したがって、水性のスラリーは検討されている。しかし、カソード作成の間中に、ニッケル含有正極活性材料は水と反応する可能性があり、それは正極活性材料中の金属が正極活性材料から浸出することを引き起こし、そして、性能低下に繋がる。正極活性材料の表面でのリチウム溶解は、可溶性塩基の形成をもたらす。高可溶性塩基成分 (high soluble base content) は正極スラリーのpHを高くし、それは正極スラリー中の成分 (例えば、正極活性材料) の分散均一性及びバインダー材料の結合強度に影響し得る。それはまた電極 (例えば、集電体) の金属成分に対して悪影響を与えることができ、そして、正極活性材料の性能に悪影響を与える。例えば、正極活性材料はアルミニウム箔集電体と反応して、 $Al(OH)_3$ 沈殿物を生成し、それはリチウムイオンの移動を妨げ、それによって電池容量保持率は低減する。これらの要因はすべて劣等な電気化学的な特性に寄与する。従来、pH調整剤 (pH modifier) は、正極スラリーのpHを調整するために用いられる。しかし、このような添加剤は、特に高い電圧及び温度では、カソードで起こる電気化学的プロセスに有害影響を与え、それはひいては電池性能を損なう。したがって、正極スラリー作成のプロセスにおいて、正極活性材料の表面からのリチウム溶解を防ぐことが望ましい。

10

【0006】

欧州特許公開番号3044822Aは、水性のリチウム遷移金属酸化物正極スラリーを開示している。そのスラリーは、リチウム遷移金属酸化物パウダーを具備し、それはポリマー含有のコーティング層を具備している一次粒子からなる。コーティング層は、二つの層から構成される。その外層は、水の表面被覆率を低減することによって水とのpH上昇イオン交換反応を防ぐフッ素含有ポリマーを含有する。その内層は、外層のポリマーとリチウム遷移金属酸化物との間の反応のLiFなどの生成物を含有し、その反応は表面塩基を分解し、そして酸化物の塩基電位を減らす。しかし、フッ素含有ポリマーは電気抵抗を増し、それは電池性能の低下を導くだけでなく、人々の健康及び環境に危険をもたらす。

20

【0007】

以上のことから、電気化学的性能が良好なリチウムイオン電池用のニッケル含有正極活性物質を有する正極スラリーを簡便かつ迅速で環境に優しい方法で開発する要求が常にある。

【発明の概要】

30

【0008】

上述の要求は、本明細書に開示された様々な態様及び実施形態によって満たされる。本明細書に提供された二次電池のためのカソードを作成する方法は、

1) 水と $R^1R^2R^3$ の式 (formula) を有する少なくとも一つの塩基とを具備する水溶液で正極活性材料を処理して、第1の懸濁液を形成するステップと、

2) バインダー材料及び導電剤を水中に分散させて、第2の懸濁液を形成するステップと、

3) 前記第1の懸濁液に前記第2の懸濁液を混ぜて、第3の懸濁液を得るステップと、

4) ホモジナイザーによって前記第3の懸濁液を均質化して、均質化された正極スラリーを得るステップと、

40

5) 集電体上に前記均質化された正極スラリーを塗布して、前記集電体上に塗膜を形成するステップと、

6) 前記集電体上の前記塗布膜を乾燥して、前記カソードを形成するステップと、を具備し、

ここで、 R^1 、 R^2 、及び R^3 の各々は個々に、H、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-6} シクロアルキル、 C_{1-6} ヘテロアルキル、 C_{4-6} シクロアルキルアルキル、 C_{2-6} アルコキシアルキル、又は C_{3-6} アルコキシアルコキシアルキルであり、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-6} シクロアルキル、 C_{1-6} ヘテロアルキル、 C_{4-6} シクロアルキルアルキル、 C_{2-6} アルコキシアルキル、又は C_{3-6} アルコキシアルコキシアルキルは、必要に応じて (optionally) 一つ又は複数の置換基で置換され、前記置換基の各々は個々にアルキル又はシク

50

ロアルキルである。

【0009】

いくつかの実施形態では、塩基は、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、シクロプロピルアミン、ブチルアミン、N-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、シクロブチルアミン、ジメチルアミン、N-エチルメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルプロピルアミン、N-メチルシクロプロパンアミン、N-エチル-N-プロピルアミン、N, 2-ジメチル-1-プロパンアミン、N-tert-ブチルメチルアミン、ジイソプロピルアミン、N-メチル-tert-ブチルアミン、トリメチルアミン、N, N-ジメチルエチルアミン、N, N-ジエチルメチルアミン、N, N-ジメチルイソプロピルアミン、トリエチルアミン、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択される。

10

【0010】

ある実施形態では、陽極活性材料は、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択され、ここで、 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、及び $a + b + c \leq 1$ である。

20

【0011】

いくつかの実施形態では、陽極活性材料は、コア及びシェル構造を有するコア-シェル複合物を具備し、又はコア及びシェル構造を有するコア-シェル複合物であり、コア及びシェルの各々は個々に、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 、 LiCrO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiV_2O_5 、 LiTiS_2 、 LiMoS_2 、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択され、ここで、 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、及び $a + b + c \leq 1$ である

【0012】

いくつかの実施形態では、塩基の沸点は、1 atmの圧力で100℃未満である。

30

【0013】

ある実施形態では、溶液中の塩基の濃度は、水溶液の総重量を基準にして重量で、約5%から約15%までである。

【0014】

いくつかの実施形態では、バインダー材料は、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、アクリロニトリル共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、ポリ(フッ化ビニリデン)ヘキサフルオロプロペン、LA132、LA133、LA138、ラテックス、アルギン酸塩、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択され、そして、ここで、アルギン酸塩は、Na、Li、K、Ca、NH₄、Mg、Al、及びそれらの組み合わせから選択されたカチオンを具備する。

40

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、カソード電極を形成するためのステップを図示する実施形態のフローチャートである。

【0016】

【図2】図2は、有機及び塩基処理されたスラリーのD50粒子サイズ分布をそれぞれ示す。

【0017】

【図3】図3は、正極スラリー中のリチウムイオンの濃度と時間との関係を示すグラフである。

50

【0018】

【図4】図4a及び4bは、それぞれ、未処理及び塩基処理されたスラリーで被覆した後のカソード電極層の表面の外見を示す。

【0019】

【図5】図5は、異なる方法で作成された電極の剥離強度を示す棒グラフである。

【0020】

【図6】図6は、NMC811の第1の放電サイクルの三つの比容量－電圧曲線を示す。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本明細書に提供される二次電池のためのカソードを作成する方法は、

1) 水と $R^1R^2R^3$ の式を有する少なくとも一つの塩基とを具備する水溶液で正極活性材料を処理して、第1の懸濁液を形成するステップと、

2) バインダー材料及び導電剤を水中に分散させて、第2の懸濁液を形成するステップと、

3) 前記第1の懸濁液に前記第2の懸濁液を混ぜて、第3の懸濁液を得るステップと、

4) ホモジナイザーによって前記第3の懸濁液を均質化して、均質化された正極スラリーを得るステップと、

5) 集電体上に前記均質化された正極スラリーを塗布して、前記集電体上に塗膜を形成するステップと、

6) 前記集電体上の前記塗布膜を乾燥して、前記カソードを形成するステップと、
を具備し、

ここで、 R^1 、 R^2 、及び R^3 の各々は個々に、H、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-6} シクロアルキル、 C_{1-6} ヘテロアルキル、 C_{4-6} シクロアルキルアルキル、 C_{2-6} アルコキシアルキル、又は C_{3-6} アルコキシアルコキシアルキルであり、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-6} シクロアルキル、 C_{1-6} ヘテロアルキル、 C_{4-6} シクロアルキルアルキル、 C_{2-6} アルコキシアルキル、又は C_{3-6} アルコキシアルコキシアルキルは、必要に応じて一つ又は複数の置換基で置換され、前記置換基の各々は個々にアルキル又はシクロアルキルである。

【0022】

用語“電極”は、“カソード”又は“アノード”を指す。

【0023】

用語“正電極”は、カソードと区別なく用いられる。同様に、用語“負電極”は、アノードと区別なく用いられる。

【0024】

“バインダー材料”は、電極を形成するために、電極材料及び／又は導電剤を所定の位置に保持し、そして、それらを導電性の金属部に接着する、化学薬品(chemical)又は物質を指す。いくつかの実施形態では、電極はなんら導電剤を具備しない。

【0025】

用語“導電剤”は、化学的に不活性であり、かつ、良好な導電率を有する材料を指す。したがって、電極の導電率を改善するために、電極を形成するときに、導電剤にしばしば電極活物質が混ぜられる。

【0026】

用語“ホモジナイザー(homogenizer)”は、材料の均質化(homogenization)のために用いることができる装置を指す。用語“均質化”は、液体全体にわたって材料を均等に分散するプロセスを指す。如何なる従来のホモジナイザーも本明細書に開示された方法のために用いることができる。ホモジナイザーのいくつかの非限定的な例は、攪拌ミキサ、遊星攪拌ミキサ(planetary stirring mixer)、ブレンダー及び超音波処理器(ultrasonicator)を含む。

【0027】

用語“遊星ミキサ”均質な混合物を生成するために異なる材料を混ぜたり又は攪拌するた

10

20

30

40

50

めに用いることができる装置を指し、それは容器内で遊星運動を行う刃からなる。いくつかの実施形態では、遊星ミキサは、少なくとも一つの遊星刃と、少なくとも一つの高速分散刃とを具備する。惑星刃及び高速分散刃はそれら自身の軸上で回転し、そしてまた容器の周りを連続的に回転できる。回転速度は、回転体が1分で達成する回転の数を指す毎分回転 (rpm) の単位で表すことができる。

【0028】

用語“超音波処理器”は、試料中の粒子をゆり動かすために超音波エネルギーを印加できる装置を指す。本明細書に開示されたスラリーを分散できる任意の超音波処理器も本明細書において使用できる。超音波処理器のいくつかの非限定的な例は、超音波浴 (ultrasonic bath)、プローブ型超音波処理器 (probe-type ultrasonicator) 及び超音波フローセル (ultrasonic flow cell) を含む。

10

【0029】

用語“超音波浴”は、超音波浴の容器の壁を介して超音波エネルギーを液体試料中に伝える装置を指す。

【0030】

用語“プローブ型超音波処理器”は、直接超音波破碎 (direct sonication) のために媒質中に浸された超音波プローブを指す。用語“直接超音波処理”は、超音波が処理液体に直接的に結合されることを意味する。

【0031】

用語“超音波フローセル”又は“超音波反応チャンバー”は、超音波処理プロセスをフロースルー (flow-through) モードで実行できる装置を指す。いくつかの実施形態では、超音波フローセルは、単一経路、多重経路又は循環経路の構造である。

20

【0032】

用語“塗布”は、表面上に物質を敷く又は広げる行為を指す。

【0033】

用語“集電体”は、任意の導電性基板を指し、それは電極に接触し、そして、二次電池の放電又は充電の期間中に電極に流れる電流を伝導できる。集電体のいくつかの非限定的な例は、単一導電性金属の層又は基板、及び、カーボンプラックをベースとするコーティング層などの導電性コーティング層が覆い被さっている単一導電性金属の層又は基板を含む。単一導電性金属の層又は基板は、箔又は三次元のネットワーク構造を有する多孔質体の形態であり得る、そして、重合材料又は金属材料又は金属化ポリマーであり得る。いくつかの実施形態では、三次元の多孔質集電体は、コンフォーマルなカーボン層で覆われる。

30

【0034】

用語“電極層”は、電気化学的に活性な材料を具備する層を指し、それは集電体と接触する。いくつかの実施形態では、電極層は、集電体に被膜を塗布することにより作られる。いくつかの実施形態では、電極層は、電極層の表面上に設置される。他の実施形態では、三次元の多孔質集電体は、電極層でコンフォーマルに覆われる。

【0035】

用語“ドクタブレードイング (doctor blading)”は、硬質又は軟質の基板上の大面積膜の製造のためのプロセスのことを指す。コーティング厚は、コーティング刃とコーティング表面との間の調製可能なギャップ幅によって制御することができ、それは可変のウエット層厚の堆積を可能とする。

40

【0036】

用語“スロットーダイコーティング (slot-die coating)”は、硬質又は軟質の基板上の大面積膜の製造のためのプロセスのことを指す。ノズルを介してスラリーを基板上に連続的に噴出することによって、基板上にスラリーは塗布され、それはローラーに取り付けられ、そして、ノズルに向かって常に供給される。コーティングの厚さは、スラリー流又はローラーの速度を変えるなどの様々な方法で制御される。

【0037】

用語“室温”は、約18℃から約30℃までの室内温度、例えば、18, 19, 20, 2

50

1, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29又は30℃を指す。いくつかの実施形態では、室温は、約20℃+/-1℃又は+/-2℃又は+/-3℃のことを指す。他の実施形態では、室温は、約22℃又は約25℃の温度を指す。

【0038】

用語“粒子サイズD50”は、粒子サイズ分布が体積基準で得られ、そして全体の体積が100%となるように累積曲線を描いたときに、体積ベースの累積50%サイズ(D50)のことを指し、それは累積曲線上の50%の点での粒子サイズ(つまり、50番目の百分位数(メジアン)の粒子の直径)である。更に、本発明の正極活性材料に関し、粒子サイズD50は、一次粒子の相互凝集により形成できる二次粒子の体積平均粒子サイズを意味し、そして、粒子が一次粒子のみからなる場合は、一次粒子の体積平均粒径を意味する。

10

【0039】

用語“固体含有量(solid content)”は、蒸発後に残っている不揮発性材料の量のことを指す。

【0040】

用語“剥離強度”は、集電体及び電極活性材料コーティングなどの互いに結合した二つの材料を離すために必要とする力の量のことを指す。それは、そのような二つの材料の密着強度の度合いであり、そして、通常は、N/cmで表される。

【0041】

用語“Cレート”は、Ah又はmAhでのセル又は電池の全蓄電容量で表される、セル又は電池の充電又は放電のレートのことを指す。例えば、1Cのレートは、1時間での蓄積エネルギーの利用を意味し、0.1Cは、1時間でエネルギーの10%の利用又は10時間で全エネルギーの利用を意味し、そして、5Cは12分で全エネルギーの利用を意味する。

20

【0042】

用語“アンペア時(Ah)”は、電池の蓄電容量を特定するのに用いられる単位のことを指す。例えば、1Ahの容量を持つ電池は、1時間の間に1アンペア又は2時間の間に0.5アンペアなどの電流を供給できる。したがって、1アンペア時(Ah)は、3,600クロンの電荷と等価である。同様に、ミニアンペア時(Ah)もまた電池の蓄電容量のことを指し、そして、アンペア時の1/1,000である。

【0043】

用語“電池サイクル寿命”は、電池が初期の定格容量の80%を下回る前に電池が行うことができる完全充電/放電サイクルの数のことを指す。

30

【0044】

用語“容量”は、電池などの電気化学的セルが保持できる電荷の総量のことを指す電気化学的セルの特性である。容量は、典型的には、アンペア時の単位で表される。用語“比容量(specific capacity)”は、単位重量当たりの電池などの電気化学的セルの容量出力のことを指し、通常は、Ah/kg又はmAh/kgで表される。

【0045】

以下の説明では、用語“約(about)”又は“およそ(approximate)”がそれに関連して使用されるか否かにかかわらず、本明細書中のすべての数は近似値である。それらは1パーセント、2パーセント、5パーセント又はときには10から20パーセント変動し得る。下限 R^L と上限 R^U と用いた数値範囲が開示されるときはいつもその範囲内に収まる任意の数字は明確に開示される。特に、範囲内の下記の数字は明確的に $R = R^L + k * (R^U - R^L)$ で開示され、ここでkは0パーセントから100パーセントまで変わる変数である。そのうえ、上記のように二つのRで規定された任意の数値範囲もまた明確に開示される。

40

【0046】

一般に、リチウムイオン電池電極は、金属の集電体上に有機ベースのスラリーを放つことによって製造される。スラリーは、電極活性材料、導電性カーボン、及び、有機溶媒中のバインダー、最も一般的にはN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を含有する。バイ

50

ンダー、最も一般的にはフッ化ポリビニリデンバインダー(PVDF)が溶媒中に溶解され、そして、スラリー中には電極活性材料と同様に導電性添加物が懸濁されている。PVDFは、良好な電気化学的な安定性と、電極材料及び集電体への高密着性を提供する。しかし、PVDFは、可燃性かつ有毒であるが故に特定の取り扱いを必要とするN-メチル-2-ピロリドン(NMP)などのいくつかの特定の有機溶媒中にしか溶解できない。

【0047】

NMP回収システムは、NMP蒸気を回収するためのドライプロセスの期間中に適切な1に位置しなければならない。これは、巨額な投資を必要とするために、製造プロセスにかなりのコストが発生する。より費用がかからず、そして、より環境に優しい水性溶媒などの溶媒が好ましく、それは回収システムの巨大な資本コストを低減できるからである。有機NMPベースの被覆プロセス(coating process)を水溶性の被覆プロセスに置き換える試みは、負電極に対しては成功している。アノードコーティングに対する典型的な水溶性のスラリーは、カルボキシメチルセルロース(CMC)及びスチレンブタジエンゴム(SBR)を具備する。電池内では、カソードは高い電圧にある。SBRを含む多くのゴムはアノードの低い電圧でのみで安定であり、そして、高電圧で分解する。したがって、アノードとは反して、カソードに対する水性被覆(water-based coating)は更に困難である。

【0048】

水溶性のプロセスの別の懸念は、多くの正極活性材料は水中では不活性ではないという事実であり、これは問題を引き越し、そして、カソードに対する水性被覆プロセスの遂行を複雑にする。正極活性材料中のリチウムは H_2O と反応して $LiOH$ を生じさせ得り、電気化学的な特性の劣化をもたらす。一般に、正極活性材料の表面は、水溶性の処理に対するの安定性及び水溶性の処理との適合性を高めるために、イオン導電性固体化合物でコーティングされている。正極活性材料の表面上の塩基を中和することによって、スラリーpHを調整するために、溶液には酸も加えられ得る。しかし、水に晒されると、かなりの量の可溶性の塩基 $LiOH$ を連続的に形成し、かなりの割合で正極活性材料は損傷を受ける。

【0049】

したがって、本発明は、水溶性のスラリーの使用を通じてカソードを作成する方法を提供する。図1は、カソードを作成するための方法100のステップを図示する実施形態のフローチャートである。本明細書中に開示された方法において作成されたスラリーは、正極活性材料の水との反応性を最小限することによって改善された安定性を示し、それによって電池性能を高める。

【0050】

いくつかの実施形態では、ステップ101で、水溶液を用いて正極活性材料を分散することによって第1の懸濁液が形成される。いくつかの実施形態では、水溶液中に正極活性材料を分散して、第1の懸濁液を形成する。

【0051】

正極スラリーを作るための従来の先行技術は、正極活性材料を徹底的に乾燥するか、又は前処理の後に化学薬品を除去するステップを必要とし得る。この発明の一つの利点は、塩基を乾燥又は除去せずに、そのままスラリーを形成するために、正極活性材料が、塩基と、バインダーなどの他の成分(component)とに結合されていることである。これは、より速く、より効率的な生産につながる。

【0052】

驚いたことには、正極活性材料を形成する前のすべてのタイプの基本的な処理が、本発明の同じ所望の効果を達成するわけではない。塩基は、正極活性材料の形成の完成後に追加されるべきである。いくつかの実施形態では、塩基は、式 $R^1R^2R^3N$ を有し、式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 の各々は個々に、 H 、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-6} シクロアルキル、 C_{1-6} ヘテロアルキル、 C_{4-6} シクロアルキルアルキル、 C_{2-6} アルコキシアルキル、又は C_{3-6} アルコキシアルコキシアルキルであり、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-6} シクロアル

10

20

30

40

50

キル、 C_{1-6} ヘテロアルキル、 C_{4-6} シクロアルキルアルキル、 C_{2-6} アルコキシアルキル、又は C_{3-6} アルコキシアルコキシアルキルは、必要に応じて一つ又は複数の置換基で置換され、前記置換基の各々は個々にアルキル又はシクロアルキルである。

【0053】

いくつかの実施形態では、塩基は、式 $R^1R^2R^3N$ を有し、式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 の各々は個々に、 C_{1-4} アルキル、 C_{3-5} シクロアルキル、 C_{1-4} ヘテロアルキル、 C_{2-4} アルコキシアルキル、又は C_{3-5} アルコキシアルコキシアルキルである。ある実施形態では、塩基は、式 $R^1R^2R^3N$ を有し、式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 の各々は個々に、H、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、シクロブチル、ペンチル、メトキシメチル、エトキシメチル、又はメトキシエトキシメチルである。

10

【0054】

いくつかの実施形態では、塩基は、アンモニア、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン又はその組み合わせである。いくつかの実施形態では、塩基は、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、シクロプロピルアミン、ブチルアミン、*n*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、シクロブチルアミン、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択される第一級アミンである。ある実施形態では、ジメチルアミン、*N*-エチルメチルアミン、ジエチルアミン、*N*-メチルプロピルアミン、*N*-メチルシクロプロパンアミン、*N*-エチル-*N*-プロピルアミン、*N*，2-ジメチル-1-プロパンアミン、*N*-*tert*-ブチルメチルアミン、ジイソプロピルアミン、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択される第二級アミンである。いくつかの実施形態では、トリメチルアミン、*N*，*N*-ジメチルエチルアミン、*N*，*N*-ジエチルメチルアミン、*N*，*N*-ジメチルイソプロピルアミン、トリエチルアミン、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択される第三級アミンである。

20

【0055】

いくつかの実施形態では、第1の懸濁液のpHは、約8から約14まで、約8から約13.5まで、約8から約13まで、約8から約12.5まで、約8から約12まで、約8から約11.5まで、約8から約11まで、約8から約10.5から、約8から約10まで、約8から約9まで、約8.5から約14まで、約8.5から約13まで、約8.5から約12まで、約8.5から約11まで、約8.5から約10.5まで、約9から約14まで、約9から約13まで、約9から約12まで、約9から約11まで、約9から約10まで、約10から約14まで、約10から約13まで、約10から約12まで、約10から約11まで、約11から約14まで、約11から約13まで、約11から約12まで、約12から約14まで、又は約12から約13までである。ある実施形態では、第1の懸濁液のpHは、14未満、13.5未満、13未満、12.5未満、12未満、11.5未満、11未満、10.5未満、10未満、9.5未満、9未満、又は8.5未満である。いくつかの実施形態では、第1の懸濁液のpHは、8よりも大きく、8.5よりも大きく、9よりも大きくを超え、9.5よりも大きく、10よりも大きく、10.5よりも大きく、11よりも大きく、11.5よりも大きく、12よりも大きく、12.5よりも大きく、13よりも大きく、又は13.5よりも大きい。

30

40

【0056】

水溶液中に正極活性材料を分散して第1の懸濁液を形成するので、正極活性材料は水溶液中で塩基で処理される。塩基に晒されると、水中の正極活性材料の安定性は、高められる。バインダー及び導電剤などの他の電極成分の追加の前に、正極活性材料をしばらくのあいだ第1の混濁液中で処理できることが望まれ、そして必要である。正極活性材料は約1時間未満のあいだ水溶液中でされるべきである。もし処理時間が1分未満だと、正極活性材料は十分な処理を受けず、一方、処理時間が60分を超えると、正極活性材料が劣化することになる。いくつかの実施形態では、正極活性材料は、約1分から約60分まで、約1分から約50分まで、約1分から約40分まで、約1分から約30分まで、約1分か

50

ら約20分まで、約1分から約10分まで、約5分から約60分まで、約5分から約50分まで、約5分から約40分まで、約5分から約30分まで、約5分から約20分まで、約5分から約10分まで、約10分から約60分まで、約10分から約50分まで、約10分から約40分まで、約10分から約30分まで、約10分から約20分まで、約15分から約60分まで、約15分から約50分まで、約15分から約40分まで、約15分から約30分まで、約15分から約20分まで、約20分から約50分まで、約20分から約40分まで、又は約20分から約30分までの期間（time period）の間、水溶液で処理される。

【0057】

ある実施形態では、正極活性材料は、60分未満、55分未満、50分未満、45分未満、40分未満、35分未満、30分未満、25分未満、20分未満、15分未満、10分未満、又は5分未満の期間の間、水溶液で処理される。いくつかの実施形態では、正極活性材料は、約55分を超え、約50分を超え、約45分を超え、約40分を超え、約35分を超え、約30分を超え、約25分を超え、約20分を超え、約15分を超え、約10分を超え、又は約5分を超える期間の間、水溶液で処理される。

10

【0058】

水溶液中に正極活性材料を分散した後、第1の混濁液を形成するために、混合物は攪拌されるか、又はそのままの状態にされ得る。いくつかの実施形態では、第1の混濁液を形成するために、混合物は、約10分から約60分まで、約15分から約60分まで、約20分から約60分まで、約30分から約60分まで、約10分から約45分まで、約10分から約30分まで、又は約20分から約45分までの期間の間、混合物を攪拌するか、又はそのままの状態にされ得る。

20

【0059】

容量低下及びサイクル特性低下など電池性能への望ましくない影響を避けるためには、水溶液での正極活性材料の処理は、約5℃から約35℃までの温度範囲で行うべきであることが分かった。いくつかの実施形態では、正極活性材料は、約5℃から約30℃まで、約5℃から約25℃まで、約5℃から約20℃まで、約5℃から約15℃まで、又は約5℃から約10℃までの温度範囲で、水溶液で処理される。ある実施形態では、正極活性材料は、30℃未満、5℃未満、20℃未満、15℃未満、又は10℃未満の温度で、水溶液で処理される。いくつかの実施形態では、正極活性材料は、約25℃よりも高く、約20℃をよりも高く、約15℃よりも高く、約10℃よりも高く、又は約5℃よりも高い温度で、水溶液で処理される。

30

【0060】

第1の懸濁液中の塩基の濃度は、電池性能に大きな影響を与える。いくつかの実施形態では、懸濁液中の塩基の濃度は、水溶液の総重量を基準にして重量で、約1%から約30%までである。ある実施形態では、懸濁液中の塩基の濃度は、水溶液の総重量を基準にして重量で、約1%から約25%まで、約1%から約20%まで、約1%から約15%まで、約1%から約10%まで、約1%から約5%まで、約4%から約10%まで、約4%から約8%まで、約5%から約25%まで、約5%から約20%まで、約5%から約15%まで、約7%から約15%まで、約7%から約13%まで、約10%から約25%まで、約10%から約20%まで、約10%から約15%まで、約15%から約25%まで、又は約15%から約20%までである。いくつかの実施形態では、水溶液中の塩基の量は、水溶液の総重量を基準にして重量で、30%未満、25%未満、20%未満、15%未満、10%未満、5%未満、又は1%である。いくつかの実施形態では、第1の懸濁液中の塩基の低濃度は、電池の性能に顕著な変化を引き起こすには不十分である。水溶液中の塩基の低濃度は、水溶液の総重量を基準にして重量で、約5%、約6%、約7%、約8%、約9%、約10%、約13%、約15%又は約20%よりも高くあるべきである。

40

【0061】

いくつかの実施形態では、塩基の沸点は、水の沸点以下である。塗膜（coated film）が炉内乾燥されたとき、スラリー溶媒が実質的に除去される前に、塩基はしばしば除去さ

50

れる。いくつかの実施形態では、塩基の沸点は、1気圧 (atm) の圧力で、100℃未満、90℃未満、80℃未満、70℃未満、60℃未満、50℃未満、40℃未満、30℃未満、20℃未満、10℃未満、又は0℃未満である。ある実施形態では、塩基の沸点は、1atmの圧力で、-40℃よりも高く、-30℃よりも高く、-20℃よりも高く、-10℃よりも高く、10℃よりも高く、20℃よりも高く、30℃よりも高く、40℃よりも高く、50℃よりも高く、60℃よりも高く、70℃よりも高く、80℃よりも高く、又は90℃よりも高い。いくつかの実施形態では、塩基は、1atmの圧力で、-40℃と100℃との間、-40℃と80℃との間、-40℃と60℃との間、-40℃と50℃との間、-40℃と40℃との間、10℃と90℃との間、10℃と80℃との間、20℃と80℃との間、20℃と50℃との間、又は-40℃と30℃との間の沸点を有する。

10

【0062】

いくつかの実施形態では、活性電池電極材料は正極活性材料であり、正極活性材料は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、 LiV_2O_5 、 LiTiS_2 、 LiMoS_2 、 LiMnO_2 、 LiCrO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 、 LiFePO_4 及びそれらの組み合わせからなるグループから選択され、各 x は独立して0.3から0.8までであり、各 y は独立して0.1から0.45までであり、そして、各 z は独立して0から0.2までである。ある実施形態では、正極活性材料は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、 LiV_2O_5 、 LiTiS_2 、 LiMoS_2 、 LiMnO_2 、 LiCrO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 、 LiFePO_4 及びそれらの組み合わせからなるグループから選択され、各 x は独立して0.4から0.6までであり、各 y は独立して0.2から0.4までであり、そして、各 z は独立して0から0.1までである。他の実施形態では、正極活性材料は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiV_2O_5 、 LiTiS_2 、 LiMoS_2 、 LiMnO_2 、 LiCrO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 、又は LiFePO_4 ではない。更なる実施形態では、正極活性材料は、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、又は $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ではなく、各 x は独立して0.3から0.8までであり、各 y は独立して0.1から0.45までであり、そして、各 z は独立して0から0.2までである。

20

30

【0063】

ある実施形態では、正極活性材料は、Fe、Ni、Mn、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru、Si、Ge、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択されるドーパントがドーピングされる。いくつかの実施形態では、ドーパントは、Fe、Ni、Mn、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Ru、Si、又はGeではない。ある実施形態では、ドーパントは、Al、Sn、又はZrではない。

【0064】

本明細書に開示された方法は、特に、ニッケル含有正極活性材料を用いたカソードを作成するために適切である。本明細書に開示された方法によって作成されたニッケル含有カソードは、改善された電気化学的特性及び長期安定性を有する。

40

【0065】

いくつかの実施形態では、正極活性材料は、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC333)、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC532)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622)、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811)、 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)、 LiCoO_2 (LCO)、 LiNiO_2 (LNO)、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 (LMO)、 Li_2MnO_3 、及びそれらの組み合わせであり、ここで、 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、及び $a + b + c \leq 1$ である。ある実施形態では、

50

正極活性材料は、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$ ；ここで、 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、及び $a + b + c \leq 1$ である。いくつかの実施形態では、正極活性材料は、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$ 、を有し、 $0.33 \leq a \leq 0.92$ 、 $0.33 \leq a \leq 0.9$ 、 $0.33 \leq a \leq 0.8$ 、 $0.5 \leq a \leq 0.92$ 、 $0.5 \leq a \leq 0.9$ 、 $0.5 \leq a \leq 0.8$ 、 $0.6 \leq a \leq 0.92$ 、又は $0.6 \leq a \leq 0.9$ ； $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.2$ 、又は $0.2 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.2$ 、又は $0.2 \leq c \leq 0.5$ である。

10

【0066】

他の実施形態では、正極活性材料は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、又は Li_2MnO_3 ではない。更になる実施形態では、正極活性材料は、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$ 、又は $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ではない。

【0067】

ある実施形態では、正極活性材料は、コア及びシェル構造を有するコア-シェル複合物を具備し、又はコア及びシェル構造を有するコア-シェル複合物であり、コア及びシェルは互いに独立して、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 、 LiCrO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiV_2O_5 、 LiTiS_2 、 LiMoS_2 、及びそれらの組み合わせであり、 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、及び $a + b + c \leq 1$ である群から選択されるリチウム遷移金属酸化物を具備する。他の実施形態では、コア及びシェルは互いに独立して、二つ以上のリチウム遷移金属酸化物を具備する。いくつかの実施形態では、コア及びシェルの一つはリチウム遷移金属酸化物のみを具備しているが、他は二つ以上のリチウム遷移金属酸化物を具備する。リチウム遷移金属酸化物又はコア及びシェル中の酸化物は、同じ、又は異なっている又は部分的に異なっている構わない。いくつかの実施形態では、三つ以上のリチウム遷移金属酸化物は、コア上に均一に分布されている。ある実施形態では、三つ以上のリチウム遷移金属酸化物は、コア上に均一には分布されていない。いくつかの実施形態体では、正極活性材料は、コア-シェル複合物ではない。

20

30

【0068】

いくつかの実施形態では、コア及びシェル中の各リチウム遷移金属酸化物は独立して Fe 、 Ni 、 Mn 、 Al 、 Mg 、 Zn 、 Ti 、 La 、 Ce 、 Sn 、 Zr 、 Ru 、 Si 、 Ge 、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択されたドーパントがドーピングされている。ある実施形態では、コア及びシェルは互いに独立して二つ以上のドーピングされたリチウム遷移金属酸化物を具備する。いくつかの実施形態では、二つ以上のドーピングされたリチウム遷移金属酸化物は、コア上に均一に分布されている。ある実施形態では、二つ以上のドーピングされたリチウム遷移金属酸化物は、コア上に均一には分布されていない。

40

【0069】

いくつかの実施形態では、コアの直径は、約 $5 \mu\text{m}$ から約 $45 \mu\text{m}$ まで、約 $5 \mu\text{m}$ から約 $35 \mu\text{m}$ まで、約 $5 \mu\text{m}$ から約 $25 \mu\text{m}$ まで、約 $10 \mu\text{m}$ から約 $40 \mu\text{m}$ まで、又は約 $10 \mu\text{m}$ から約 $35 \mu\text{m}$ までである。ある実施形態では、シェルの厚さは、約 $1 \mu\text{m}$ から約 $45 \mu\text{m}$ まで、約 $1 \mu\text{m}$ から約 $35 \mu\text{m}$ まで、約 $1 \mu\text{m}$ から約 $25 \mu\text{m}$ まで、約 $1 \mu\text{m}$ から約 $15 \mu\text{m}$ まで、約 $1 \mu\text{m}$ から約 $10 \mu\text{m}$ まで、約 $1 \mu\text{m}$ から約 $5 \mu\text{m}$ まで、約 $3 \mu\text{m}$ から約 $15 \mu\text{m}$ まで、約 $3 \mu\text{m}$ から約 $10 \mu\text{m}$ まで、約 $5 \mu\text{m}$ から約 $10 \mu\text{m}$ まで、約 $10 \mu\text{m}$ から約 $45 \mu\text{m}$ まで、約 $10 \mu\text{m}$ から約 $35 \mu\text{m}$ まで、約 $10 \mu\text{m}$ から約 $25 \mu\text{m}$

50

mまで、約15 μmから約45 μmまで、約15 μmから約30 μmまで、約15 μmから約25 μmまで、約20 μmから約35 μm、又は約20 μmから約30 μmである。ある実施形態では、コア及びシェルの直径又は厚さ比は、15：85から85：15まで、25：75から75：25まで、30：70から70：30まで、又は40：60から60：40までの範囲内である。ある実施形態では、コア及びシェルの体積又は重量の比は、95：5、90：10、80：20、70：30、60：40、50：50、40：60、又は30：70である。

【0070】

いくつかの実施形態では、第2の混濁液は、ステップ102で、水中にバインダー材料及び導電剤を分散することによって形成される。

【0071】

任意の適切な材料はバインダー材料として用いることができる。いくつかの非限定的な例は、スチレンブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、アクリロニトリル共重合体、ポリアクリル酸（PAA）、ポリアクリロニトリル（PAN）、LA132、LA133、LA138、ラテックス、アルギン酸塩、フッ化ポリビニリデン（PVDF）、ポリ（フッ化ビニリデン）ヘキサフルオロプロペン（PVDF-HFP）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリスチレン、ポリ（ビニルアルコール）（PVA）、ポリ（ビニルアセテート）、ポリイソプレン、ポリアニリン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリウレタン、ポリビニルブチラル、ポリビニルピロリドン（PVP）、ゼラチン、キトサン、デンプン、寒天、キサンタンガム、アラビアガム、ジェランガム、グアーガム、カラヤガム、タラガム、トラガントガム、カゼイン、アミロース、ペクチン、カラギーナン、及びその組み合わせを含む。ある実施形態において、アルギン酸塩は、Na、Li、K、Ca、NH₄、Mg、Al、又はその組み合わせから選択されたカチオンを具備する。ある実施形態において、バインダー材料は、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、アクリロニトリル共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、LA132、LA133、LA138、ラテックス、アルギン酸塩、フッ化ポリビニリデン、ポリ（フッ化ビニリデン）ヘキサフルオロプロペン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレン、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（ビニルアセテート）、ポリイソプレン、ポリアニリン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリウレタン、ポリビニルブチラル、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、キトサン、デンプン、寒天、キサンタンガム、アラビアガム、ジェランガム、グアーガム、カラヤガム、タラガム、トラガントガム、カゼイン、アミロース、ペクチン、又はカラギーナンを含まない。ある実施形態において、バインダー材料は、例えばPVDF、PVDF-HFP、又はPTFEなどの含フッ素重合体ではない。

【0072】

導電剤として任意の適当な材料が用いられ得る。いくつかの実施形態では、導電剤は炭素質材料である。いくつかの非限定的な例は、炭素、カーボンブラック、黒鉛、膨張黒鉛、グラフェン、グラフェンナノプレートレット、カーボンファイバ、カーボンナノファイバ、黒鉛化炭素フレーク、カーボンチューブ、カーボンナノチューブ、活性炭、メソポーラス炭素、及びそれらの組み合わせを含む。ある実施形態では、導電剤は、炭素質材料を具備しない。

【0073】

いくつかの実施形態では、導電剤は、ポリピロール、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリフェニレンビニレン（PPV）、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）、ポリチオフェン、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択された導電性ポリマーである。いくつかの実施形態では、導電剤は、導電剤だけではなくバインダーとして同時に二つの役割を果たす。ある実施形態では、正電極層は、二つの成分、正極活性材料及び導電性ポリマーを具備する。他の実施形態では、正電極層は、正極活性材料、導電剤及び導電性ポリマーを具備する。ある実施形態では、導電性ポリマーは添加物であり、そして、正電極層は正極活性材料、導

10

20

30

40

50

電剤、バインダー及び導電性ポリマーを具備する。他の実施形態では、正電極層は導電性ポリマーを具備しない。

【0074】

ある実施形態では、第2の懸濁液中のバインダー材料及び導電材料のそれぞれの量は、第2の懸濁液の総重量を基準にして重量で、独立して約1%から約20%まで、約1%から約15%まで、約1%から約10%まで、約1%から約5%まで、約3%から約20%まで、約5%から約20%まで、約5%から約10%まで、約10%から約20%まで、約10%から約15%、又は約15%から約20%である。いくつかの実施形態では、第2の懸濁液中のバインダー材料及び導電材料の各々の量は個々に、第2の懸濁液の総重量を基準にして重量で、独立して20%未満、15%未満、10%未満、8%未満、又は6%未満である。

10

【0075】

いくつかの実施形態では、第2の懸濁液の固体含有量は、第2の懸濁液の総重量を基準にして重量で、約10%から約25%まで、約10%から約20%まで、約10%から約18%まで、約12%から約25%まで、約12%から約20%まで、約12%から約18%まで、約15%から約25%まで、約15%から約20%まで、又は約18%から約25%までである。ある実施形態では、第2の懸濁液の固体含有量は、第2の懸濁液の総重量を基準にして重量で、約10%、約12%、約15%、約18%、約20%、又は約25%である。ある実施形態では、第2の懸濁液の固体含有量は、第2の懸濁液の総重量を基準にして重量で、少なくとも約10%、少なくとも約12%、少なくとも約15%、少なくとも約18%、又は、少なくとも約20%である。ある実施形態では、第2の懸濁液の固体含有量は、第2の懸濁液の総重量を基準にして重量で、25%未満、20%未満、18%未満、又は15%未満である。

20

【0076】

いくつかの実施形態では、第2の懸濁液は、約10℃から約40℃まで、約10℃から約35℃まで、約10℃から約30℃まで、約10℃から約25℃まで、約10℃から約20℃、又は約10℃から約15℃までの温度で混合される。いくつかの実施形態では、第2の懸濁液は、40℃未満、35℃未満、30℃未満、25℃未満、20℃未満、15℃未満、又は10℃未満の温度で混合される。いくつかの実施形態では、第2の懸濁液は、約40℃、約35℃、約30℃、約25℃、約20℃、約15℃、又は約10℃の温度で混合される。

30

【0077】

第1の混濁液中で正極活性材料を処理している最中に、第2の懸濁液中にバインダー材料と導電剤とを混合することはできる。これは、第3の混濁液中で材料のより速い処理及びより良い分散を可能とするので有利である。しかし、これは決して必要とされるものではない。いくつかの実施形態では、バインダー材料及び導電剤は、第2の混濁液として別々に混合されず、しかし、均質化された正極スラリーを得るために、第1の混濁液中に直接的に加えられ、そして次にホモジナイザーによって均質化される。いくつかの実施形態では、バインダー材料及び導電剤は、正極活性材料を処理した後に、同時に又は連続的に、正極活性材料を既に含んでいる第1の懸濁液へ加えられ、ここで、第1の混濁液中の塩基の濃度は、バインダー材料及び導電剤を加える前又は後に、第3の混濁液中の塩基の所望の濃度に調整できる。第2の混濁液を形成せずに、バインダー材料及び導電剤を連続的に追加するときは、追加間に攪拌又は分散を用いてもよい。

40

【0078】

いくつかの実施形態では、ステップ103で、第1の混濁液に第2の混濁液を混ぜることで第3の混濁液が形成される。

【0079】

いくつかの実施形態では、第3の混濁液中の塩基の濃度は、第3の懸濁液の総重量を基準にして重量で、約0.25%から約3.5%まで、約0.25%から約3.0%まで、約0.25%から約2.5%まで、約0.25%から約2.0%まで、約0.25%から

50

約 1.75%まで、約 0.25%から約 1.6%まで、約 0.25%から約 1.5%まで、約 0.25%から約 1.25%まで、約 0.25%から約 1%まで、約 0.3%から約 1.75%まで、約 0.3%から約 1.6%まで、約 0.3%から約 1.5%まで、約 0.3%から約 1.25%まで、約 0.3%から約 1%まで、約 0.5%から約 2.5%まで、約 0.5%から約 2.0%まで、約 0.5%から約 1.75%まで、約 0.5%から約 1.6%まで、約 0.5%から約 1.5%まで、約 0.5%から約 1.25%まで、約 0.75%から約 2.5%まで、約 0.75%から約 2.0%まで、約 0.75%から約 1.75%まで、約 0.75%から約 1.6%まで、又は約 0.75%から約 1.5%までである。いくつかの実施形態では、第 3 の混濁液中の塩基の濃度は、第 3 の懸濁液の総重量を基準にして重量で、0.25%よりも大きく、0.3%よりも大きく、0.5%よりも大きく、0.75%よりも大きく、1.0%よりも大きく、1.25%よりも大きく、1.5%よりも大きく、1.6%よりも大きく、1.8%よりも大きく、2.0%よりも大きく、又は 2.5%よりも大きい。いくつかの実施形態では、第 3 の混濁液中の塩基の濃度は、第 3 の懸濁液の総重量を基準にして重量で、3.5%未満、3.0%未満、2.5%未満、2.0%、1.75%未満、1.6%未満、1.5%未満、1.25%未満、1%未満、0.75%未満、又は 0.5%未満である。いくつかの実施形態では、第 3 の混濁液中の塩基の濃度は、第 3 の懸濁液の総重量を基準にして重量で、約 0.25%、約 0.3%、約 0.5%、約 0.75%、約 1.0%、約 1.25%、約 1.5%、約 1.6%、約 2.0%、約 2.5%、約 3.0%、又は約 3.5%である。第 3 の混濁液中の塩基の濃度は、均質化された正極スラリー中の塩基の濃度に等しい。

【0080】

いくつかの実施形態では、混濁液中に閉じ込まれた気泡を取り除くために、第 3 の混濁液の均質化の前に、短い期間の間、減圧下で第 3 の混濁液はガス抜きされる。いくつかの実施形態では、約 1 kPa から約 20 kPa まで、約 1 kPa から約 15 kPa まで、約 1 kPa から約 10 kPa まで、約 5 kPa から約 20 kPa まで、約 5 kPa から約 15 kPa、又は約 10 kPa から約 20 kPa までの圧力で、第 2 の懸濁液はガス抜きされる。ある実施形態では、20 kPa 未満、15 kPa 未満、又は 10 kPa 未満の圧力で、懸濁液はガス抜きされる。いくつかの実施形態では、約 30 分から約 4 まで、約 1 時間から約 4 時間まで、約 2 時間から約 4 時間まで、又は約 30 分から約 2 時間の期間の間、混濁液はガス抜きされる。ある実施形態では、4 時間未満、2 時間未満、又は 1 時間未満の期間の間、混濁液はガス抜きされる。

【0081】

ある実施形態では、均質化の後に、第 3 の混濁液はガス抜きされる。均質化された第 3 の混濁液は、均質化前の第 3 の懸濁液をガス抜きするステップで述べた圧力及び持続時間で、ガス抜きされてもよい。

【0082】

ステップ 103 で、第 3 の混濁液は約 10℃から約 30℃までの温度でホモジナイザーによって均質化されて、均質化された正極スラリーが得られる。ホモジナイザーは温度制御システムを装備していてもよく、そして、第 3 の混濁液の温度は温度制御システムによって制御できる。ここで、粒子凝集を減少又は除去できる、及び／又はスラリー成分の均質な分布を促進できる任意のホモジナイザーを用いることができる。均質な分布は、良好な電池性能を有する電池を製造することにおいて重要な役割を果たす。いくつかの実施形態では、ホモジナイザーは、遊星攪拌ミキサ、攪拌ミキサ、ブレンダー、又は超音波処理器である。

【0083】

いくつかの実施形態では、第 3 の懸濁液は、約 10℃から約 30℃まで、約 10℃から約 25℃まで、約 10℃から約 20℃、又は約 10℃から約 15℃までの温度で均質化される。いくつかの実施形態では、第 3 の懸濁液は、30℃未満、25℃未満、20℃未満、又は 15℃未満の温度で均質化される。

【0084】

少なくとも一つの遊星刃と、少なくとも一つの高速分散刃とを具備する。いくつかの実施形態では、遊星攪拌ミキサは、少なくとも一つの遊星刃及び少なくとも一つの高速遊星刃を具備する。ある実施形態では、遊星刃の回転速度は、約20rpmから約200rpmまで、約20rpmから約150rpmまで、約30rpmから約150rpmまで、又は約50rpmから約100rpmまでである。ある実施形態では、分散刃の回転速度は、約1,000rpmから約4,000rpm、約1,000rpmから約3,500rpm、約1,000rpmから約3,000rpm、約1,000rpmから約2,000rpm、約1,500rpmから約3,000rpm、又は約1,500rpmから約2,500rpmまでである。

【0085】

ある実施形態では、超音波処理器は、超音波浴、プローブ型超音波処理器又は超音波フローセルである。いくつかの実施形態では、超音波処理器は、約10W/Lから約100W/Lまで、約20W/Lから約100W/Lまで、約30W/Lから約100W/Lまで、約40W/Lから約80W/Lまで、約40W/Lから約70W/Lまで、約40W/Lから約60W/Lまで、約40W/Lから約50W/Lまで、約50W/Lから約60W/Lまで、約20W/Lから約80W/Lまで、約20W/Lから約60W/Lまで、又は約20W/Lから約40W/Lまでの電力密度で稼働される。ある実施形態では、超音波処理器は、約10W/L、約20W/L、約30W/L、約40W/L、約50W/L、約60W/L、約70W/L、約80W/L、約90W/L、又は約100W/Lの電力密度で稼働される。

【0086】

水性スラリー (aqueous slurry) 中で正極活性材料を長期間の間均質化するとき、たとえ第3の懸濁液中に塩基が存在しても、水は正極活性材料に損傷を与えることができる。いくつかの実施形態では、第3の懸濁液は、約10分から約6時間まで、約10分から約5時間まで、約10分から約4時間まで、約10分から約3時間まで、約10分から約2時間まで、約10分から約1時間まで、約10分から約30分まで、約30分から約3時間まで、約30分から約2時間まで、約30分から約1時間まで、約1時間から約6時間まで、約1時間から約5時間まで、約1時間から約4時間まで、約1時間から約3時間まで、約1時間から約2時間まで、約2時間から約6時間まで、約2時間から約4時間まで、約2時間から約3時間まで、約3時間から約5時間、又は約4時間から約6時間までの期間の間、間均質化される。ある実施形態では、第3の懸濁液は、6時間未満、5時間未満、4時間未満、3時間未満、2時間未満、1時間未満、又は30分未満の期間の間、均質化される。いくつかの実施形態では、第3の懸濁液は、約6時間を超え、約5時間を超え、約4時間を超え、約3時間を超え、約2時間を超え、約1時間を超え、約30分を超え、約20分を超え、又は約10分を超える期間の間、均質化される。

【0087】

均質化を達成するための最も一般的な方法は、高攪拌速度、乱流を理想的に誘導することを用いることである。しかし、攪拌速度の増加は、しばしば、エネルギー需要の大きな増加を招き、そして、乱流を達成するために必要な応力は、しばしば、装置能力を超える。更に、このような応力は正極活性材料に損傷を与え、それはいくつかの正極活性材料はせん断に敏感であるからである。この発明の利点は、塩基の追加はスラリーのpHを安定化させ、それは次にスラリーの粘度を安定化させることである。これはスラリーを均質化することをより容易にし、そして穏やかな攪拌条件下での効果的な混合をもたらす。この発明の別の利点は、混合された成分が均質化に達するのに要する時間の短縮である。

【0088】

スラリーのpH値が均質化の期間中に変わり、そして、ある範囲の外であるとき、それは不水溶性の成分、例えば、スラリー中の電極活性材料及び導電剤の分散均一性及び粒子サイズ分布に影響を与え得り、それにより不十分な電極性能に帰着する。したがって、均質化の期間中はスラリーを一定のpH値に維持することが好ましい。

【0089】

いくつかの実施形態では、均質化された正極スラリーのpHは、約8から約14まで、約8から約13.5まで、約8から約13まで、約8から約12.5まで、約8から約12まで、約8から約11.5まで、約8から約11まで、約8から約10.5まで、約8から約10まで、約8から約9まで、約9から約14まで、約9から約13まで、約9から約12まで、約9から約11まで、約10から約14まで、約10から約13まで、約10から約12まで、約10から約11まで、約10.5から約14まで、約10.5から約13.5まで、約10.5から約13まで、約10.5から約12.5まで、約10.5から約12まで、約10.5から約11.5まで、約11から約14まで、約11から約13まで、約11から約12まで、約11.5から約12.5まで、約11.5から約12、又は約12から約14までである。ある実施形態では、均質化された正極スラリーのpHは、未満、13.5未満、13未満、12.5未満、12未満、11.5未満、11未満、10.5未満、10未満、9.5未満、9未満、8.5未満、又は8未満である。いくつかの実施形態では、均質化された正極スラリーのpHは、約7、約7.5、約8、約8.5、約9、約9.5、約10、約10.5、約11、約11.5、約12、約12.5、約13、約13.5又は約14である。

10

【0090】

ある実施形態では、均質化された正極スラリー中の導電剤の量は、均質化された正極スラリーの総重量を基準にして重量で、約0.5%から約5%まで、約0.5%から約3%まで、約1%から約5%まで、約1%から約4%まで、又は約2%から約3%までである。

【0091】

20

いくつかの実施形態では、均質化された正極スラリー中の導電剤の量は、均質化された正極スラリーの総重量を基準にして重量で、少なくとも約0.5%、少なくとも約1%、少なくとも約2%、少なくとも約3%、又は少なくとも約4%である。ある実施形態では、均質化された正極スラリー中の導電剤の量は、均質化された正極スラリーの総重量を基準にして重量で、多くても約1%、多くても約2%、多くても約3%、多くても約4%、又は多くても約5%である。

【0092】

ある実施形態では、均質化された正極スラリー中のバインダー材料の量は、均質化された正極スラリーの総重量を基準にして重量で、約1%から約15%まで、約1%から約10%まで、約1%から約5%まで、約3%から約15%まで、約5%から約15%まで、約5%から約10%まで、又は約10%から約15%までである。いくつかの実施形態では、均質化された正極スラリー中のバインダー材料の量は、均質化された正極スラリーの総重量を基準にして重量で、少なくとも15%、少なくとも10%、少なくとも8%、又は少なくとも6%である。

30

【0093】

いくつかの実施形態では、均質化された正極スラリー中で、バインダー材料の重量は、導電剤の重量やよりも大きい、小さい、又は同じである。ある実施形態では、導電剤の重量に対するバインダー材料の重量の比は、約1:10から約10:1まで、約1:10から約5:1まで、約1:10から約1:1まで、約1:10から約1:5まで、約1:5から約5:1まで、約1:3から約3:1まで、約1:2から約2:1、又は約1:1.5から約1.5:1までである。

40

【0094】

いくつかの実施形態では、均質化された正極スラリーの固体含有量は、均質化された正極スラリーの総重量を基準にして重量で、約40%から約80%まで、約45%から約75%まで、約45%から約70%まで、約45%から約65%まで、約45%から約60%まで、約45%から約55%まで、約45%から約50%まで、約50%から約75%まで、約50%から約70%まで、約50%から約65%まで、約55%から約75%まで、約55%から約70%まで、約60%から約75%、又は約65%から約75%までである。ある実施形態では、均質化された正極スラリーの固体含有量は、均質化された正極スラリーの総重量を基準にして重量で、約40%、約45%、約50%、約55%、約

50

60%、約65%、約70%、約75%、又は約80%である。いくつかの実施形態では、均質化された正極スラリーの固体含有量は、均質化された正極スラリーの総重量を基準にして重量で、少なくとも40%、少なくとも45%、少なくとも50%、少なくとも55%、少なくとも60%、少なくとも65%、又は少なくとも70%である。ある実施形態では、均質化された正極スラリーの固体含有量は、均質化された正極スラリーの総重量を基準にして重量で、75%未満、70%未満、65%未満、60%未満、55%未満、又は50%未満である。

【0095】

本発明の均質化された正極スラリーは、従来の正極活性材料スラリーよりも大きな固体含有量を有することができる。これは、どの時点においても更なる処理のために、より多くの正極活性材料が作成されることを可能とし、それ故に効率は向上し、生産性は最大化される。

【0096】

高粘度のスラリーは、バルク材料を分散して、均一なスラリーを得ることを困難にする。本明細書に開示される均質化された正極スラリーに用いられる溶媒は、少なくともアルコールを具備できる。アルコールの追加は、スラリーの加工性を改善することができ、そして、水の氷点を下げることができる。適切なアルコールのいくつかの非限定な例は、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、*tert*-ブタノール、*n*-ブタノール、及びそれらの組み合わせを含む。アルコールの総量は、均質化された正極スラリーの総重量を基準にして重量で、約1%から約30%まで、約1%から約20%まで、約1%から約10%まで、約1%から約5%まで、約1%から約3%まで、約3%から約30%まで、約3%から約20%まで、約3%から約10%まで、約5%から約20%まで、約5%から約15%まで、約5%から約10%まで、又は約8%から約15%までの範囲である。いくつかの実施形態では、スラリーはアルコールを具備しない。

【0097】

均質化された正極スラリーの粘度は、好ましくは、約8,000 mPa・s未満である。いくつかの実施形態では、均質化された正極スラリーの粘度は、好ましくは、約1,000 mPa・sから約8,000 mPa・sまで、約1,000 mPa・sから約7,000 mPa・sまで、約1,000 mPa・sから約6,000 mPa・sまで、約1,000 mPa・sから約5,000 mPa・sまで、約1,000 mPa・sから約4,000 mPa・sまで、約1,000 mPa・sから約3,000 mPa・sまで、約1,000 mPa・sから約2,500 mPa・s、又は約1,000 mPa・sから約2,000 mPa・sまでである。ある実施形態では、均質化された正極スラリーの粘度は、8,000 mPa・s未満、7,000 mPa・s未満、6,000 mPa・s未満、5,000 mPa・s未満、4,000 mPa・s未満、3,000 mPa・s未満、2,500 mPa・s未満、2,000 mPa・s未満、1,500 mPa・s、又は1,000 mPa・s未満である。いくつかの実施形態では、均質化された正極スラリーの粘度は、約1,000 mPa・s、約2,000 mPa・s、約3,000 mPa・s、約4,000 mPa・s、約5,000 mPa・s、約6,000 mPa・s、約7,000 mPa・s、又は約8,000 mPa・sである。したがって、結果として生じるスラリーは、十分に混合できるか、又は均質にできる。

【0098】

アルカリ性pHでは、正極活性材料の表面化学は変化し、それによって分散均質性 (dispersion homogeneity) 及び正極スラリー中の電極成分 (例えば、正極活性材料及び導電剤) の粒子サイズ分布に影響を与える。

【0099】

本明細書に開示された正極スラリーは小さいD50、及び一様かつ狭い粒子サイズ分布を有する。図2は、それぞれ、NMPベースのスラリー及び本発明の塩基処理されたスラリー中の正極活性材料粒子のD50サイズを示す。NMPベースのスラリーのD50は、どちらかといえば大きく、かつ著しく変動する一方、塩基処理されたスラリーのD50

は、時間が経つにつれても、小さく、かつ一定にどまることを見て取ることができる。これは、本発明の塩基処理されたスラリーの粒子は、時間が経つにつれても、凝集又はばらばらにならことを示しており、それゆえスラリーは、長期間の保存の後でも、高くかつ安定したレベルの分散のままである。これは、それから作られたリチウムイオン電池の寿命を向上するだけでなく、スラリー粒子の分散のいかなる変化を恐れることなく、スラリーは作成された後も長く使うことができるので、生産効率も向上する。

【0100】

いくつかの実施形態では、本発明の正極スラリーは、約1 μm から約20 μm まで、約1 μm から約18 μm まで、約1 μm から約15 μm まで、約1 μm から約12 μm まで、約1 μm から約10 μm まで、約1 μm から約8 μm まで、約1 μm から約6 μm まで、約3 μm から約20 μm まで、約3 μm から約18 μm まで、約3 μm から約15 μm まで、約3 μm から約12 μm まで、約3 μm から約10 μm まで、約3 μm から約8 μm まで、約3 μm から約6 μm まで、約4 μm から約15 μm まで、約4 μm から約12 μm まで、約4 μm から約10 μm まで、約4 μm から約8 μm まで、約4 μm から約6 μm まで、約6 μm から約20 μm まで、約6 μm から約18 μm まで、約6 μm から約15 μm まで、約6 μm から約12 μm まで、約6 μm から約10 μm まで、約6 μm から約8 μm まで、約8 μm から約15 μm まで、約8 μm から約12 μm まで、約8 μm から約10 μm まで、約10 μm から約20 μm まで、約10 μm から約18 μm まで、約10 μm から約15 μm まで、約10 μm から約12 μm まで、約11 μm から約20 μm まで、約11 μm から約18 μm 、又は約11 μm から約15 μm の範囲の粒子サイズD50を有する。ある実施形態では、正極活性材料の粒子直径D50は、20 μm 未満、18 μm 未満、15 μm 未満、12 μm 未満、10 μm 未満、8 μm 未満、7 μm 未満、6 μm 未満、5 μm 未満、4 μm 未満又は3 μm 未満である。いくつかの実施形態では、正極活性材料の粒子直径D50は、1 μm よりも大きく、2 μm よりも大きく、3 μm よりも大きく、4 μm よりも大きく、5 μm よりも大きく、6 μm よりも大きく、8 μm よりも大きく、10 μm 、又は11 μm よりも大きい。

【0101】

正極スラリーを作成する従来の方法では、スラリー中に正極活性材料、導電剤及びバインダー材料を分散することを援助するために、分散剤が用いられ得る。分散剤のいくつかの非限定的な例は、液体と固体との間の表面張力を下げる界面活性剤とポリマー酸を含む。いくつかの実施形態では、分散剤は、非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤、又はそれらの組み合わせである。

【0102】

本発明の一つの利点は、分散剤を使わずに室温で、スラリー成分を均一的に分散できることである。いくつかの実施形態では、本発明の方法は、第1の懸濁液、第2の懸濁液、第3の懸濁液、又は均質化された正極スラリーに分散剤を加えるステップを具備しない。ある実施形態では、第1の懸濁液、第2の懸濁液、第3の懸濁液、及び均質化された正極スラリーの各々は独立して分散剤を含まない。

【0103】

ポリマー酸のいくつかの非限定的な例は、ポリ乳酸、ポリコハク酸、ポリマレイン酸、フランカルボン酸、ポリフマル酸、ポリソルビン酸、ポリリノール酸、ポリリノレン酸、ポリグルタミン酸、ポリメタクリル酸、ポリリカン酸、ポリグリコール酸、ポリアスパラギン酸、ポリアミド酸、ポリ蟻酸、ポリ酢酸、ポリプロピオン酸、ポリ酪酸、ポリセバシン酸、その共重合体、及びそれらの組み合わせを含む。ある実施形態では、均質化された正極スラリーはポリマー酸を含まない。

【0104】

適切な非イオン海面界面活性剤のいくつかの非限定的な例は、カルボン酸エステル、ポリエチレングリコールエステル、及びそれらの組み合わせである。

【0105】

適当なアニオン界面活性剤のいくつかの非限定的な例は、アルキル硫酸塩、アルキルポ

リエトキシレートエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、スルホン酸塩、スルホコハク酸塩、サルコシン酸塩、及びそれらの組み合わせを含む。いくつかの実施形態では、アニオン界面活性剤は、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択されたカチオンを具備する。ある実施形態では、アニオン界面活性剤は、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ドデシル硫酸リチウム、又はそれらの組み合わせである。いくつかの実施形態では、均質化された正極スラリーは、アニオン界面活性剤を含まない。

【0106】

適当なカチオン界面活性剤のいくつかの非限定的な例は、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、イミダゾリウム塩、スルホニウム塩、及びそれらの組み合わせを含む。適当なアンモニウム塩のいくつかの非限定的な例は、ステアリルトリメチルアンモニウムブロミド（STAB）、セチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）、ミリスチルトリメチルアンモニウムブロミド（MTAB）、トリメチルヘキサデシル塩化アンモニウム、及びそれらの組み合わせを含む。いくつかの実施形態において、均質化された負極スラリー（anode slurry）は、カチオン界面活性剤を含まない。

【0107】

適当な両性界面活性剤のいくつかの非限定的な例は、カチオン基及びアニオン基の両方を含む界面活性剤である。カチオン基は、アンモニウム、ホスホニウム、イミダゾリウム、スルホニウム、又はそれらの組み合わせである。アニオン親水性基は、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸塩、ホスホン酸塩、又はそれらの組み合わせである。いくつかの実施形態において、均質化された負極スラリーは、両性界面活性剤を含まない。

【0108】

スラリー成分の均一な混合の後、集電体上に塗膜を形成するために、均質化された正極スラリーを集電体上に塗布することができ、続いて、ステップ104で乾かす。集電体は、正極活性材料の電気化学的な反応によって発生した電子を集めるため又は電気化学的な反応に必要な電子を供給するために作動する。いくつかの実施形態では、集電体は、箔、シート又は膜の形態であることができる。ある実施形態では、ステンレス鋼、チタン、ニッケル、アルミニウム、銅、又はそれらの合金又は導電性樹脂である。ある実施形態では、集電体は外層及び内層を具備する二層構造を有し、ここで、外層は導電性材料を具備し、そして、内層は絶縁材料又は別の導電性材料、例えば、導電性樹脂層を取り付けたアルミニウム又はアルミニウム膜で被覆された高分子絶縁材料を具備する。いくつかの実施形態では、集電体は外層、中間層及び内層を具備する三層構造を有し、ここで、外層及び内層は導電性材料を具備し、そして、中間層は絶縁材料又は別の導電性材料、例えば、両面（both sides）が金属膜で被覆されたプラスチック基板を具備する。ある実施形態では、外層、中間層及び内層の各々は独立してステンレス鋼、チタン、ニッケル、アルミニウム、銅、又はそれらの合金又は導電性樹脂である。いくつかの実施形態では、絶縁材料は、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリエポキシ、ポリ（アクリロニトリルブタジエンスチレン）、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリ（ビニルエステル）、ポリ塩化ビニル、ポリエーテル、ポリフェニレンオキシド、セルロースポリマ、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択された高分子材料である。ある実施形態では、集電体は四つ以上の層を有する。いくつかの実施形態では、集電体は保護被膜（protective coating）で被覆される。ある実施形態では、保護被膜は炭素含有材料を具備する。いくつかの実施形態では、集電体は保護被膜で被覆されない。

【0109】

水性スラリー中のニッケル含有正極活性材料に起こる、一つの好ましくない反応は、正極活性材料の表面から浸出し、そして、水と反応して Li_2O を形成するリチウムイオンである。リチウムイオンの浸出は、正極活性材料に変化を起こさせ、それから作られた電池の特性の低下をもたらす。したがって、リチウムイオン浸出は、正極スラリー作成、特に

10

20

30

40

50

ニッケル含有正極活性材料に水ベースの方法を適用する上で大きな障害である。

【0110】

窒素含有塩基中で正極活性材料を処理することによって、正極スラリー中のリチウムイオンの浸出を最小限に抑えるのに役立つことが発見されている。図3は、正極スラリー中のリチウムイオンの濃度と時間との関係を示すグラフである。本明細書に開示された方法によって作成されたスラリー中のリチウムイオンの濃度は、未処理の正極活性材料のそれよりも実質的に小さい。本明細書に開示された方法は、水性スラリー中の正極活性材料の安定性を向上し、かつ浸出されたりチウムイオンの量を効果的に低減する。

【0111】

いくつかの実施形態では、正極スラリー中のリチウムイオン濃度は、正極スラリーの総重量を基準にして、約300百万分の1 (ppm) から約800 ppmまで、約350 ppmから約800 ppmまで、約400 ppmから約800 ppmまで、約500 ppmから約800 ppmまで、約600 ppmから約800 ppmまで、約700 ppmから約800 ppmまで、約300 ppmから約750 ppmまで、約300 ppmから約700 ppmまで、約300 ppmから約600 ppmまで、約300 ppmから約500 ppmまで、約300 ppmから約400 ppmまで、約300 ppmから約350 ppmまで、約400 ppmから約700 ppm, 又は約500 ppmから約600 ppmまでの範囲である。いくつかの実施形態では、正極スラリー中のリチウムイオン濃度は、正極スラリーの総重量を基準にして、300 ppmよりも高く、350 ppmよりも高く、400 ppmよりも高く、500 ppmよりも高く、又は600 ppmよりも高い。いくつかの実施形態では、正極スラリー中のリチウムイオン濃度は、正極スラリーの総重量を基準にして、800 ppm未満、750 ppm未満、700 ppm未満、600 ppm未満、又は500 ppm未満である。いくつかの実施形態では、正極スラリー中のリチウムイオン濃度は、正極スラリーの総重量を基準にして、約300 ppm、約350 ppm、約400 ppm、約450 ppm、約500 ppm、約550 ppm、約600 ppm、約650 ppm、約700 ppm、約750 ppm、又は約800 ppmである。

【0112】

ある実施形態では、集電体上のカソード電極層及びアノード電極層の各々の厚さは、独立して、約10 µmから約90 µmまで、約15 µmから約90 µmまで、約20 µmから約90 µmまで、約25 µmから約90 µmまで、約25 µmから約80 µmまで、約25 µmから約75 µmまで、約25 µmから約50 µmまで、約30 µmから約90 µmまで、約30 µmから約80 µmまで、約35 µmから約90 µmまで、約35 µmから約85 µmまで、約35 µmから約80 µmまで、又は約35 µmから約75 µmまでである。いくつかの実施形態では、集電体上の電極層の厚さは、約25 µm、約30 µm、約35 µm、約40 µm、約45 µm、約50 µm、約55 µm、約60 µm、約65 µm、約70 µm、又は約75 µmである。

【0113】

集電体上のカソード電極層及びアノード電極層の各々の表面密度は、独立して、約1 mg/cm²から約40 mg/cm²まで、約1 mg/cm²から約35 mg/cm²まで、約1 mg/cm²から約30 mg/cm²まで、約1 mg/cm²から約25 mg/cm²まで、約1 mg/cm²から約15 mg/cm²まで、約3 mg/cm²から約40 mg/cm²まで、約3 mg/cm²から約35 mg/cm²まで、約3 mg/cm²から約30 mg/cm²まで、約3 mg/cm²から約25 mg/cm²まで、約3 mg/cm²から約20 mg/cm²まで、約3 mg/cm²から約15 mg/cm²まで、約5 mg/cm²から約40 mg/cm²まで、約5 mg/cm²から約35 mg/cm²まで、約5 mg/cm²から約30 mg/cm²まで、約5 mg/cm²から約25 mg/cm²まで、約5 mg/cm²から約20 mg/cm²まで、約5 mg/cm²から約15 mg/cm²まで、約8 mg/cm²から約40 mg/cm²まで、約8 mg/cm²から約35 mg/cm²まで、約8 mg/cm²から約30 mg/cm²まで、約8 mg/cm²から約25 mg/cm²まで、約8 mg/cm²から約20 mg/cm²まで、約10 mg/cm²から

約 40 mg/cm^2 まで、約 10 mg/cm^2 から約 35 mg/cm^2 まで、約 10 mg/cm^2 から約 30 mg/cm^2 まで、約 10 mg/cm^2 から約 25 mg/cm^2 まで、約 10 mg/cm^2 から約 20 mg/cm^2 まで、約 15 mg/cm^2 から約 40 mg/cm^2 まで、又は約 20 mg/cm^2 から約 40 mg/cm^2 である。

【0114】

いくつかの実施形態では、導電層は、その電流伝導度を向上するために、アルミニウム集電体上に被覆されることができる。ある実施形態では、導電層は、炭素、カーボンブラック、黒鉛、膨張黒鉛、グラフェン、グラフェンナノプレート、カーボンファイバ、カーボンナノファイバ、黒鉛化カーボンフレーク、カーボンチューブ、カーボンナノチューブ、活性炭、メソポーラスカーボン、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択される材料を具備する。いくつかの実施形態では、導電剤は、炭素、カーボンブラック、黒鉛、膨張黒鉛、グラフェン、グラフェンナノプレート、カーボンファイバ、カーボンナノファイバ、黒鉛化カーボンフレーク、カーボンチューブ、カーボンナノチューブ、活性炭、メソポーラスカーボンではない。

10

【0115】

いくつかの実施形態では、導電層は、約 $0.5 \mu\text{m}$ から約 $5.0 \mu\text{m}$ までの厚さを有する。導電層の厚さは、電池内の集電体によって占められる体積と電極材料の量と、それ故に電池内の容量とに影響を与えであろう。

【0116】

ある実施形態では、集電体上の導電層の厚さは、約 $0.5 \mu\text{m}$ から約 $4.5 \mu\text{m}$ まで、約 $1.0 \mu\text{m}$ から約 $4.0 \mu\text{m}$ まで、約 $1.0 \mu\text{m}$ から約 $3.5 \mu\text{m}$ まで、約 $1.0 \mu\text{m}$ から約 $3.0 \mu\text{m}$ まで、約 $1.0 \mu\text{m}$ から約 $2.5 \mu\text{m}$ まで、約 $1.0 \mu\text{m}$ から約 $2.0 \mu\text{m}$ まで、約 $1.1 \mu\text{m}$ から約 $2.0 \mu\text{m}$ まで、約 $1.2 \mu\text{m}$ から約 $2.0 \mu\text{m}$ まで、約 $1.5 \mu\text{m}$ から約 $2.0 \mu\text{m}$ まで、約 $1.8 \mu\text{m}$ から約 $2.0 \mu\text{m}$ まで、約 $1.0 \mu\text{m}$ から約 $1.8 \mu\text{m}$ まで、約 $1.2 \mu\text{m}$ から約 $1.8 \mu\text{m}$ まで、約 $1.5 \mu\text{m}$ から約 $1.8 \mu\text{m}$ まで、約 $1.0 \mu\text{m}$ から約 $1.5 \mu\text{m}$ 、又は約 $1.2 \mu\text{m}$ から約 $1.5 \mu\text{m}$ までである。いくつかの実施形態では、集電体上の導電層の厚さは、 $4.5 \mu\text{m}$ 未満、 $4.0 \mu\text{m}$ 未満、 $3.5 \mu\text{m}$ 未満、 $3.0 \mu\text{m}$ 未満、 $2.5 \mu\text{m}$ 未満、 $2.0 \mu\text{m}$ 未満、 $1.8 \mu\text{m}$ 未満、 $1.5 \mu\text{m}$ 未満、又は $1.2 \mu\text{m}$ 未満である。いくつかの実施形態では、集電体上の導電層の厚さは、 $1.0 \mu\text{m}$ よりも大きく、 $1.2 \mu\text{m}$ よりも大きく、 $1.5 \mu\text{m}$ よりも大きく、 $1.8 \mu\text{m}$ よりも大きく、 $2.0 \mu\text{m}$ よりも大きく、 $2.5 \mu\text{m}$ よりも大きく、 $3.0 \mu\text{m}$ よりも大きく、又は $3.5 \mu\text{m}$ よりも大きい。

20

30

【0117】

図4a及び4bは、それぞれ、未処理のスラリー及び本発明による塩基処理されたスラリーによって形成されたカソード電極層の表面の外見を示す。図4aは電極層の表面を横切って分布する異なるサイズのピンホールを示すが、一方、図4bは滑らかで連続的な電極層を示す。このようなピンホールは、本発明によって作成された電極と比べて、低い放電容量、不十分な寿命などの低い電気化学的な性能につながる。本発明によって提供された電極層の改善された表面形態は、それから作成された電極のより良い電気化学的な性能につながる。電池性能データも下記に示され、それは本発明に従って生産された電極を用いたときに達成された改善された性能を示す。

40

【0118】

また、本発明によって作成されたカソードは、電極層の集電体への強い接着性を示す。電極層にとっては集電体への良好な剥離強度を有することは重要であり、これは層間剥離又は電極の分離を防止するからであり、それは電極の機械的安定性及び電池のサイクル性に大きな影響を与えるであろう。したがって、電極は、電池製造の厳しさに耐えるために、十分な剥離強度を有するべきである。

【0119】

図5は、それぞれ、有機スラリー、未処理の正極活性材料を具備する水性スラリー及び本発明に従って作成された水性スラリーで被覆された電極の剥離強度を示す棒グラフであ

50

る。グラフは、本明細書に開示された方法によって作成された電極のための集電体に対する塗膜の剥離強度の増加を示している。

【0120】

いくつかの実施形態では、集電体と電極層との間の剥離強度は、約1.0 N/cmから約3.0 N/cmまで、約1.2 N/cmから約3.0 N/cmまで、約1.5 N/cmから約3.0 N/cmまで、約1.8 N/cmから約3.0 N/cmまで、約2.0 N/cmから約3.0 N/cmまで、約2.2 N/cmから約3.0 N/cmまで、約2.5 N/cmから約3.0 N/cmまで、約1.0 N/cmから約2.5 N/cmまで、約1.2 N/cmから約2.5 N/cmまで、約1.5 N/cmから約2.5 N/cmまで、約1.8 N/cmから約2.5 N/cmまで、約2.0 N/cmから約2.5 N/cmまで、約1.0 N/cmから約2.0 N/cmまで、約1.2 N/cmから約2.0 N/cmまで、又は約1.5 N/cmから約2.0 N/cmまでの範囲である。いくつかの実施形態では、集電体と電極層との間の剥離強度は、1.0 N/cm以上、1.2 N/cm以上、1.5 N/cm以上、2.0 N/cm以上、2.2 N/cm以上、又は2.5 N/cm以上である。いくつかの実施形態では、集電体と電極層との間の剥離強度は、3.0 N/cm未満、2.8 N/cm未満、2.5 N/cm未満、2.2 N/cm未満、2.0 N/cm未満、1.8 N/cm、又は1.5 N/cm未満である。

10

【0121】

下記の表4は、アンモニアで様々な濃度で前処理されたNMC811の希釈されたスラリーのICP質量スペクトルデータを示す。データは、正極活性材料を前処理したとき、正極活性材料からより少ないリチウムが溶媒中に溶けることを実証し、したがって、本発明の前処理は正極活性材料からのリチウムの損失を抑制できることを示している。正極活性材料のリチウム損失の抑制は、使用したアンモニアの濃度と相関関係があることを見て取ることができる。

20

【0122】

いくつかの実施形態では、正極活性材料のリチウム損失は、純水中の正極活性材料のリチウム損失と比較して、パーセンテージでは、約1パーセントと約50パーセントとの間で抑制される。ある実施形態では、正極活性材料のリチウム損失は、純水中の正極活性材料のリチウム損失と比較して、パーセンテージでは、約5パーセントと約50パーセントとの間、約10パーセントと約50パーセントとの間、約15パーセントと約50パーセントとの間、約20パーセントと約50パーセントとの間、約25パーセントと約50パーセントとの間、約1パーセントと約45パーセントとの間、約5パーセントと約45パーセントとの間、約10パーセントと約45パーセントとの間、約15パーセントと約45パーセントとの間、約20パーセントと約45パーセントとの間、約25パーセントと約45パーセントとの間、約1パーセントと約40パーセントとの間、約5パーセントと約40パーセントとの間、約10パーセントと約40パーセントとの間、約15パーセントと約40パーセントとの間、約20パーセントと約40パーセントとの間、約1パーセントと約35パーセントとの間、約5パーセントと約35パーセントとの間、約10パーセントと約35パーセントとの間、約15パーセントと約35パーセントとの間、約20パーセントと約35パーセントとの間、約1パーセントと約30パーセントとの間、約5パーセントと約30パーセントとの間、約10パーセントと約30パーセントとの間、約15パーセントと約30パーセントとの間、約1パーセントと約20パーセントとの間、約3パーセントと約20パーセントとの間、約5パーセントと約20パーセントとの間、約8パーセントと約20パーセントとの間、約10パーセントと約20パーセントとの間、約1パーセントと約15パーセントとの間、又は約1パーセントと約10パーセントとの間で抑制される。いくつかの実施形態では、正極活性材料のリチウム損失は、純水中の正極活性材料のリチウム損失と比較して、パーセンテージでは、約1パーセント以上、約3パーセント以上、約5パーセント以上、約8パーセント以上、約10パーセント以上、約12パーセント以上、約15パーセント以上、約18パーセント以上、約20パーセント以上、約25パーセント以上、又は約30パーセント以上で抑制される。いくつかの実

30

40

50

施形態では、正極活性材料のリチウム損失は、純水中の正極活性材料のリチウム損失と比較して、パーセンテージでは、約 50 パーセント以下、約 45 パーセント以下、約 40 パーセント以下、約 35 パーセント以下、約 30 パーセント以下、約 25 パーセント以下、約 20 パーセント以下、約 15 パーセント以下、約 10 パーセント以下、又は約 5 パーセント以下で抑制される。

【0123】

被覆の間中、pH は、スラリーの安定性を制御する際に重要なパラメータであり、それは粘度及び分散度などのスラリーの基本性質 (key properties) に影響するからである。もしスラリー pH が変化すると、そのような基本性質も変化する。pH 不安定性のリスクは、均質化の直後に、集電体上のスラリーを被覆する必要性を引き起こす。これは、被覆プロセスがしばしば何時間も続く大量生産条件下では、非常に困難である。被覆期間中の基本性質のいかなる変動も厳しい問題であり、そして被覆プロセスを不安定にさせる。本発明の利点の一つは、スラリー pH、そしてそれ故に基本性質は、均質化の期間中、そして均質化の後の長い間も、安定したままであることである。本明細書に開示されたスラリーの pH は、最大で 2 週間の長期の停滞保管の期間中、比較的一定にままである一方、従来の水ベースのスラリーの pH は保管中にかなり高くなることが分かった。pH の安定性は、このような長期保管の期間中に、本明細書に開示されたスラリーが同質 (homogeneous) 及び均一 (uniform) のままであることを可能し、被覆プロセスに進むためのスラリーの運送のための十分な時間を可能とする。

【0124】

正極スラリーは、約 10 分から約 6 時間まで、約 1 時間から約 6 時間まで、約 2 時間から約 6 時間まで、約 4 時間から約 6 時間まで、約 10 分から約 5 時間まで、約 1 時間から約 5 時間まで、約 3 時間から約 5 時間まで、約 10 分から約 4 時間まで、約 1 時間から約 4 時間まで、約 2 時間から約 4 時間まで、約 10 分から約 3 時間まで、約 1 時間から約 3 時間まで、約 2 時間から約 3 時間まで、約 10 分から約 2 時間まで、約 30 分から約 2 時間まで、約 1 時間から約 2 時間まで、約 10 分から約 1 時間まで、約 30 分から約 1 時間、又は約 10 分から約 30 分までの期間の間、第 3 の懸濁液を均質化することによって得ることができる。

【0125】

別の態様では、本明細書で提供されるリチウムイオン電池正極スラリーは、正極活性材料、導電剤、バインダー材料、 $R^1 R^2 R^3$ の式を有する少なくとも一つの塩基及び溶媒を具備し、ここで、 R^1 、 R^2 、及び R^3 の各々は個々に、H、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-6} シクロアルキル、 C_{1-6} ヘテロアルキル、 C_{4-6} シクロアルキルアルキル、 C_{2-6} アルコキシアルキル、又は C_{3-6} アルコキシアルコキシアルキルであり、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-6} シクロアルキル、 C_{1-6} ヘテロアルキル、 C_{4-6} シクロアルキルアルキル、 C_{2-6} アルコキシアルキル、又は C_{3-6} アルコキシアルコキシアルキルは、必要に応じて一つ又は複数の置換基で置換され、前記置換基の各々は個々にアルキル又はシクロアルキルである。

【0126】

いくつかの実施形態では、正極スラリー中の塩基の濃度は、正極スラリーの総重量を基準にして、約 0.5 % から約 3.5 % まで、約 0.5 % から約 3.0 % まで、約 0.5 % から約 2.5 % まで、約 0.5 % から約 2.0 % まで、約 0.5 % から約 1.75 % まで、約 0.5 % から約 1.6 % まで、約 0.5 % から約 1.5 % まで、又は約 0.5 % から約 1.25 % までである。

【0127】

いくつかの実施形態では、正極活性材料の量は、正極スラリーの総重量又は総体積を基準にして重量又は体積で、約 10 % から約 80 % まで、約 10 % から約 70 % まで、約 10 % から約 60 % まで、約 10 % から約 50 % まで、約 10 % から約 40 % まで、約 10 % から約 30 % まで、約 10 % から約 20 % まで、約 25 % から約 80 % まで、約 25 % から約 70 % まで、約 25 % から約 60 % まで、約 25 % から約 50 % まで、約 25 % か

ら約40%まで、約30%から約70%まで、約30%から約60%まで、約30%から約50%まで、約30%から約40%まで、約40%から約80%まで、約35%から約65%まで、約35%から約50%まで、約35%から約45%まで、約40%から約70%まで、約40%から約60%まで、約40%から約50%まで、約45%から約80%まで、約45%から約70%まで、約45%から約60%まで、約45%から約50%まで、約50%から約80%まで、約50%から約70%まで、約50%から約60%まで、約60%から約80%まで、又は約60%から約70%までである。ある実施形態では、正極活性材料の量は、正極スラリーの総重量又は総体積を基準にして重量又は体積で、少なくとも10%、少なくとも15%、少なくとも20%、少なくとも25%、少なくとも27.5%、少なくとも30%、少なくとも32.5%、少なくとも35%、少なくとも37.5%、少なくとも40%、少なくとも42.5%、少なくとも45%、少なくとも47.5%、少なくとも50%、少なくとも52.5%、少なくとも55%、少なくとも57.5%、少なくとも60%、少なくとも65%、少なくとも70%、又は少なくとも75%である。ある実施形態では、正極活性材料の量は、正極スラリーの総重量又は総体積を基準にして重量又は体積で、多くても25%、多くても27.5%、多くても30%、多くても32.5%、多くても35%、多くても37.5%、多くても40%、多くても42.5%、多くても45%、多くても47.5%、多くても50%、多くても52.5%、多くても55%、多くても57.5%、多くても60%、多くても65%、多くても70%、又は多くても75%である。

【0128】

スラリーは均質化の期間中安定したpHを維持するべきであり、それは不安定なpHは電池の寿命をかなり縮めるからである。一般に、正極活性材料が塩基中で前処理されたとき、スラリーpHは均質化の期間中わずかに減少することが分かった。ある実施形態では、均質化の期間中に観測されたpHの減少は、約0.1pH値から約1.0p値まで、約0.1pH値から約0.8p値まで、約0.1pH値から約0.6p値まで、約0.1pH値から約0.5p値まで、約0.1pH値から約0.4pH値まで、又は約0.1pH値から約0.3pH値までである。ある実施形態では、均質化の期間中に観測されたpHの減少は、1.0pH値よりも小さく、0.8pH値よりも小さく、0.6pH値よりも小さく、0.5pH値よりも小さく、0.45pH値よりも小さく、0.4pH値よりも小さく、0.35pH値よりも小さく、0.3pH値よりも小さく、0.2pH値、又は0.1pH値よりも小さい。

【0129】

集電体の厚さは、それが電池内で占める体積、必要な電極活性材料の量に影響を与え、それ故に電池の容量に影響を与える。いつかの実施形態では、集電体は、約5μmから約30μmまでの厚さを有する。ある実施形態では、集電体は、約5μmから約20μmまで、約5μmから約15μmまで、約10μmから約30μmまで、約10μmから約25μm、又は約10μmから約20μmまでの厚さを有する。

【0130】

ある実施形態では、被覆プロセスは、ドクターブレードコーター、スロットーダイコーター、トランスファーコーター(transfer coater)、スプレーコーター(spray coater)、ロールコーター(roll coater)、グラビアコーター(gravure coater)、ディップコーター(dip coater)、又はカーテンコーター(curtain coater)を用いて実行される。

【0131】

乾燥ポラス電極を作成するために溶媒を蒸発することは、電池を製造するために必要である。集電体上に均質化された正極スラリーを塗布した後、電池電極を得るために、集電体上の塗膜を乾燥機によって乾燥できる。ここでは、集電体上の塗膜を乾燥できる任意の乾燥機を用いることができる。いくつかの非限定な乾燥機の例は、バッチ乾燥オープン、コンベヤ乾燥オープン、及びマイクロ波乾燥オープンを含む。いくつかの非限定なコンベヤ乾燥オープンの例は、コンベヤ抵抗乾燥オープン、コンベヤ誘導乾燥オープン、及びコンベヤマイクロ波乾燥オープンを含む。

【0132】

いくつかの実施形態では、集電体上の塗膜を乾燥するためのコンベヤ抵抗乾燥オーブンは、一つ以上の加熱部を含み、加熱部の各々は個別に温度制御されるものであり、そして、加熱部の各々は独立して制御された加熱帯 (heating zones) を含み得る。

【0133】

ある実施形態では、コンベヤ乾燥オーブンは、コンベヤの一面に置かれた第1の加熱部と、第1の加熱部から反対側のコンベヤの一面に置かれた第2の加熱部とを具備し、第1及び第2の加熱部は、独立して、一つ以上の発熱体と、各発熱部の温度をモニタし、そして選択的に制御するように、第1の加熱部及び第2の加熱部の発熱体に接続された温度制御システムと、を具備する。

10

【0134】

いくつかの実施形態では、コンベヤ乾燥オーブンは、複数の加熱部を具備し、各加熱部は、加熱部内で一定の温度を維持するように作動される独立した発熱体を含む。

【0135】

ある実施形態では、第1及び第2の加熱部の各々は、独立して入口加熱帯 (inlet heating zone) 及び出口加熱帯 (outlet heating zone) を有し、入口加熱帯及び出口加熱帯の各々は、独立して、一つ以上の発熱体と、他の加熱帯の温度制御とは別に、各加熱帯の温度をモニタし、そして選択的に制御するように、入口加熱帯及び出口加熱帯の発熱体に接続された温度制御システムと、を具備する。

【0136】

集電体上の塗膜は、おおよそ75℃以下の温度で、おおよそ20分以下の間で乾燥されるべきである。被覆された正電極を75℃よりも高い温度で乾燥することは、カソードの好ましくない変形をもたらし、したがって、正電極の性能に影響を与える。

20

【0137】

いくつかの実施形態では、集電体上の塗膜は、約25℃から約75℃までの温度で乾燥できる。ある実施形態では、集電体上の塗膜は、約25℃から約70℃まで、約25℃から約65℃、約25℃から約60℃、約25℃から約55℃、約25℃から約50℃、約25℃から約45℃、約25℃から約40℃まで、約30℃から約75℃まで、約30℃から約70℃まで、約30℃から約65℃まで、約30℃から約60℃まで、約30℃から約55℃まで、約30℃から約50℃まで、約35℃から約75℃まで、約35℃から約70℃まで、約35℃から約65℃まで、約35℃から約60℃まで、約40℃から約75℃まで、約40℃から約70℃まで、約40℃から約65℃、又は約40℃から約60℃までの温度で乾燥できる。いくつかの実施形態では、集電体上の塗膜は、75℃未満、70℃未満、65℃未満、60℃未満、55℃未満、又は50℃未満の温度で乾燥する。いくつかの実施形態では、集電体上の塗膜は、約70℃より高い、約65℃より高い、約60℃より高い、約55℃より高い、約50℃より高い、約45℃より高い、約40℃より高い、約35℃より高い、約30℃より高い、又は約25℃より高い温度で乾燥する。

30

【0138】

ある実施形態では、コンベヤは、約1メートル/分から約120メートル/分まで、約1メートル/分から約100メートル/分まで、約1メートル/分から約80メートル/分まで、約1メートル/分から約60メートル/分まで、約1メートル/分から約40メートル/分まで、約10メートル/分から約120メートル/分まで、約10メートル/分から約80メートル/分まで、約10メートル/分から約60メートル/分まで、約10メートル/分から約40メートル/分まで、約25メートル/分から約120メートル/分まで、約25メートル/分から約100メートル/分まで、約25メートル/分から約80メートル/分まで、約25メートル/分から約60メートル/分まで、約50メートル/分から約120メートル/分まで、約50メートル/分から約100メートル/分まで、約50メートル/分から約80メートル/分まで、約75メートル/分から約12

40

50

0メートル／分まで、約75メートル／分から約100メートル／分まで、約2メートル／分から約25メートル／分まで、約2メートル／分から約20メートル／分まで、約2メートル／分から約16メートル／分まで、約3メートル／分から約30メートル／分まで、約3メートル／分から約20メートル／分まで、又は約3メートル／分から約16メートル／分までの速度で動く。

【0139】

コンベヤの長さ及び速度を制御することは、塗膜の乾燥時間を調整できる。いくつかの実施形態では、集電体上の塗膜は、約2分から約20分まで、約2分から約17分まで、約2分から約15分まで、約2分から約14分まで、約2分から約10分まで、約2分から約11分まで、約2分から約8分まで、約5分から約20分まで、約5分から約11分まで、約5分から約14分まで、約5分から約17分まで、又は約5分から約10分までの期間の間、乾燥できる。ある実施形態では、集電体上の塗膜は、5分未満、8分未満、10分未満、11分未満、14分未満、17分未満、又は20分未満の期間の間、乾燥できる。いくつかの実施形態では、集電体上の塗膜は、約5分、約8分、約10分、約11分、約14分、約17分、又は約20分の期間の間、乾燥できる。

【0140】

本発明によって作成された正極スラリーは、増大した安定性を有するけれども、正極活性材料は、水と化学的に反応するのに十分な活性を維持し、そして、それで特にステップ1)－6)の方法の総処理時間を制御することが好ましい。いくつかの実施形態では、ステップ1)－6)のための総処理時間は、約2時間から約6時間まで、約2時間から約5時間まで、約2時間から約4時間まで、又は約2時間から約3時間までである。ある実施形態では、ステップ1)－4)のための総処理時間は、8時間未満、7時間未満、6時間未満、5時間未満、4時間未満、又は3時間未満である。

【0141】

いくつかの実施形態では、ステップ4)－6)のための総処理時間は、約5分から約2時間まで、約5分から約1.5時間まで、約5分から約1時間まで、約5分から約30分まで、約10分から約2時間まで、約10分から約1.5時間まで、約10分から約1時間まで、約10分から約30分まで、約15分から約2時間まで、約15分から約1.5時間まで、約15分から約1時間まで、約15分から約30分までである。ある実施形態では、ステップ4)－6)のための総処理時間は、2時間未満、1.5時間未満、1時間未満、45分未満、30分未満、25分未満、20分未満、10分未満、又は5分未満である。いくつかの実施形態では、ステップ1)－6)のための総処理時間は、約8時間、約7時間、約6時間、約5時間、約4時間、約3時間、又は約2時間である。いくつかの実施形態では、ステップ1)－6)のための総処理時間は、約2時間から約8時間まで、約2時間から約7時間まで、約2時間から約6時間まで、約2時間から約5時間まで、約2時間から約4時間、又は約2時間から約3時間までである。ある実施形態では、ステップ1)－6)のための総処理時間は、8時間未満、7時間未満、6時間未満、5時間未満、4時間未満、又は3時間未満である。集電体上の塗膜が乾燥した後、カソードを形成する。いくつかの実施形態では、カソードの密度を高めるために、カソードは機械的に圧縮される。

【0142】

本明細書に開示された方法は、製造プロセス中に水性溶媒を用いることができる利点を有し、それは、有害な有機溶媒を扱ったりや、回収する必要性を無くすることにより安全性を改善できるだけでなく、処理時間及び装置を節約できる。本発明では水性溶媒が用いられるので、電極は乾燥するのに必要な時間とエネルギーが少なくて済む。加えて、全体的なプロセスを簡略化することでコストは低減される。したがって、この方法は、低コストで取り扱いが容易なため、特に工業プロセスに適している。

【0143】

上記の通り、本発明書に開示された塩基で正極活性材料を処理することにより、本発明書に開示されたスラリー作成方法は制御された正極スラリーpHを有し、スラリーの安定

性が順調に高まる。寿命や容量などの電池性能を低下させない水性の正極スラリーの開発は、本発明によって成し遂げられる。本発明に従って作成された正電極を具備している電池は、高いサイクル安定性を示す。また、塗膜の低い乾燥温度及び乾燥時間の短縮は、電池性能を大きく改善する。

【0144】

電極集合体 (electrode assembly) は、少なくとも一つのカソード、少なくとも一つのアノード及びカソードとアノードとの間に配置された少なくとも一つのセパレーターを具備する。また、本明細書で提供されるのは、上記の方法によって作成されたカソードを具備する電極集合体である。

【0145】

ある実施形態では、電極集合体は、含水率 (water content) を減らすために組み立てられた後に乾燥される。他の実施形態では、電極集合体の少なくとも一つの部品は、電極集合体を組み立てる前に乾燥される。いくつかの実施形態では、少なくとも一つの部品は、電極集合体を組み立てる前に予備乾燥される。ある実施形態では、セパレーターは、電極集合体に組み立てられる前に予備乾燥される。

【0146】

セパレーターは、非常に低い含水率まで乾燥させる必要はない。予備乾燥されたセパレーターの残りの含水率は、次の乾燥ステップによって更に低減できる。いくつかの実施形態では、予備乾燥されたセパレーターの含水率は、予備乾燥されたセパレーターの総重量を基準として、約 50 ppm から約 800 ppm まで、約 50 ppm から約 700 ppm まで、約 50 ppm から約 600 ppm まで、約 50 ppm から約 500 ppm まで、約 50 ppm から約 400 ppm まで、約 50 ppm から約 300 ppm まで、約 50 ppm から約 200 ppm まで、約 50 ppm から約 100 ppm まで、約 100 ppm から約 500 ppm まで、約 100 ppm から約 400 ppm まで、約 100 ppm から約 300 ppm まで、約 100 ppm から約 200 ppm まで、約 200 ppm から約 500 ppm まで、約 200 ppm から約 400 ppm まで、約 300 ppm から約 800 ppm まで、約 300 ppm から約 600 ppm まで、約 300 ppm から約 500 ppm まで、約 300 ppm から約 400 ppm まで、約 400 ppm から約 800 ppm まで、又は約 400 ppm から約 500 ppm までである。いくつかの実施形態では、予備乾燥されたセパレーターの含水率は、予備乾燥されたセパレーターの総重量を基準として重量で、500 ppm 未満、400 ppm 未満、300 ppm 未満、200 ppm 未満、100 ppm 未満、又は 50 ppm 未満である。

【0147】

ある実施形態では、乾燥された電極集合体は、乾燥された電極集合体の総重量を基準として、約 20 ppm から 350 ppm まで、約 20 ppm から 300 ppm まで、約 20 ppm から 250 ppm まで、約 20 ppm から 200 ppm まで、約 20 ppm から約 100 ppm まで、約 20 ppm から約 50 ppm まで、約 50 ppm から約 350 ppm まで、約 50 ppm から約 250 ppm まで、約 50 ppm から約 150 ppm まで、約 100 ppm から約 350 ppm まで、約 100 ppm から約 300 ppm まで、約 100 ppm から約 250 ppm まで、約 100 ppm から約 200 ppm まで、約 100 ppm から約 150 ppm まで、約 150 ppm から約 350 ppm まで、約 150 ppm から約 300 ppm まで、約 150 ppm から約 250 ppm まで、約 150 ppm から約 200 ppm まで、約 200 ppm から約 350 ppm まで、約 250 ppm から約 350 ppm まで、又は約 300 ppm から約 350 ppm までの含水率を有し得る。

【0148】

いくつかの実施形態では、乾燥されたセパレーターは、乾燥されたセパレーターの総重量を基準として、約 50 ppm から約 500 ppm まで、約 50 ppm から約 400 ppm まで、約 50 ppm から約 300 ppm まで、約 50 ppm から約 200 ppm まで、約 50 ppm から約 100 ppm まで、約 100 ppm から約 500 ppm まで、約 100 ppm から約 300 ppm まで、約 200 ppm から約 500 ppm まで、約 300 p

10

20

30

40

50

ppmから約500ppmまで、約400ppmから約500ppmまでの含水率を有し得る。

【0149】

図6は、NMPベースのスラリー、未処理の正極活性材料を含む水性スラリー及び本発明による塩基処理された正極活性材料を含む水性スラリーをそれぞれ使用して作成されたカソードを含む三つの電池の放電曲線を示す。グラフに図示されるように、本発明の塩基処理された水性スラリーを用いた電池は、従来の未処理の水性スラリーを用いた電池よりも優れた放電性能を示す。この結果は、本発明の塩基処理されたスラリー作成方法が電池の電気化学的な性能を著しく改善するという更なる証拠を提供する。更に、本発明に開示された方法は、従来の水ベースの方法よりも有利であることは明らかである。

10

【0150】

NMPベースのスラリーを用いた電池と比較した場合、本発明の塩基処理された水性スラリーを用いた電池は、図6に示されるように、同様の放電性能を示す。しかし、水性溶媒及び水溶性材料を用いることによって、本発明の方法は、水溶性材料は一般に安価であり、取り扱いに必要な特殊な装置が少ないため、製造コストを下げるばかりでなく、製造プロセスの環境への影響を低減する。したがって、本発明は、電池性能を犠牲にすることなく、より安価に、より環境に優しい方法でリチウムイオン電池を製造できる。

【0151】

以下の例は、本発明の実施形態を例示するために提示されているが、本発明を定められた特定の実施形態に限定することを意図するものではない。反対の指示がない限り、すべての部品とパーセンテージは重量によるものである。すべての数値は概算である。数値範囲が与えられている場合、記載された範囲外の実施形態は依然として本発明の範囲内に入る得ることを理解されたい。各例に記載されている特定の詳細は、本発明の必要な特徴として解釈されるべきではない。

20

例

【0152】

スラリーのpH値は、電極型pH計（ION2700、Euthech社）によって測定された。スラリーの粘度は、回転粘度計（NDJ-5S、Shanghai JTElectronic Technology社、中国）を用いて測定された。

【0153】

乾燥電極層の剥離強度は、引張試験機（DZ-106A、Dongguan Zonhow Test Equipment社、中国から入手）によって測定された。この試験は、180°の角度で集電体から電極層を剥離するために必要な平均力を、試験サンプルの幅18mm当たりのニュートンで測定する。18mmの幅接着テープ（3M；US；モデル番号810）の一片は、カソード電極層の表面に貼り付けられる。カソード片（cathode strip）は試験装置に留められ、そしてそのテープは180度で折り重ねられ、そして掴み具（jaw）内に置かれ、そして室温で1分当たり200mmの剥離速度で引っ張られた。測定された最大ストリッピング力（maximum stripping force）を剥離強度とした。測定は、平均値を見つけるために三回行われた。

30

【0154】

電極集合体内の含水率は、カール・フィッシャー滴定によって測定した。電極集合体は、アルゴンガスで満たされたグローブボックス内で、1cm×1cmの小片に切り込まれた。1cm×1cmのサイズを有する切られた電極集合体の重量は、試料小瓶内で測った。その後、計量された電極集合体は、カールフィッシャークーロメトリ湿度分析計（831KFのクーロメータ、メトローム社、スイス）を用いるカールフィッシャー滴定のために滴定容器内に追加された。測定は、平均値を見つけるために三回行われた。

40

【0155】

セパレーター内の含水率は、カール・フィッシャー滴定によって測定した。電極集合体は、アルゴンガスで満たされたグローブボックス内で、1cm×1cmの小片に切り込まれた。電極集合体は、アノード、カソード及びセパレーター層に分離された。分離されたア

50

ノード層の含水率は、上記のように、カール・フィッシャー滴定によって測定した。測定は、平均値を見つけるために三回行われた。

例 1

A) 正電極の作成

【0156】

25℃で5wt.%のアンモニア濃度を有する水溶液を生産するために、1.28gのアンモニア溶液(28wt.%)は5.87gの脱イオン水で希釈された。添加後、水溶液は、更に25℃で約25分間攪拌された。その後、25℃の水溶液に47gのNMC532(Henan Kelong NewEnergy社、中国新郷市から入手)が分散されることによって第1の懸濁液を作成された。第1の懸濁液は密封され、そして25℃で約30分間静置された。セパレーター内の含水率は、カール・フィッシャー滴定によって測定した。

10

【0157】

第2の懸濁液は、5.79gの脱イオン水に1.5gの導電剤(Super P; Timcal社、スイス、ボーディオから入手)及び10gのバインダー(LA138、含水率85%、Chengdu Indigo Power Sources社、中国)をオーバーヘッドスターラ(R20、IKA)で攪拌しながら分散することによって作成された。添加後、第2の懸濁液は、1,200rpmの速度で25℃で約30分間攪拌された。

【0158】

オーバーヘッドスターラーで攪拌しながら、第2の懸濁液に第1の懸濁液を加えることにより、0.5wt.%のアンモニア濃度を有する第3の懸濁液が作成された。次に、第3の懸濁液は、約10kPaの圧力下で1時間の間ガス抜きされた。次に、均質化された正極スラリーを形成するために、第3の懸濁液は、更に1,200rpmの速度で25℃で約60分間攪拌された。

20

【0159】

均質化された正極スラリーは、60µmのギャップ幅のドクターブレードコーターを用いて、集電体としての厚さ14µmの炭素被覆アルミニウム箔の片面上に塗られた。炭素被覆の厚さは1µmであった。カソード電極層を形成するために、アルミニウム箔上の塗スラリー膜(coated slurry film)は、約5メートル/分のコンベヤ速度で50℃で、電気加熱コンベヤオープン(TH-1A、Nanjing Tonghao Drying Equipment社、中国)によって乾燥された。乾燥時間は約6分であった。次に、カソード電極層の厚さを35µmにまで減らすために、電極はプレスされた。

30

B) 負電極の作成

【0160】

90wt.%の硬質炭素(HC;純度99.5%、Ruifute Technology社、中国広東省深セン市から取得)と、バインダーとしての1.5wt.%のカルボキシメチルセルローズ(CMC、BSH-12、第一工業製薬株式会社、日本)と、3.5wt.%のSBR(AL-2001、日本エイアンドエル株式会社)と、導電剤としての5wt.%のカーボンブラックとを脱イオン水に混合することによって、負電極スラリーは作成された。負極スラリーの固体含有量は50wt.%であった。スラリーは、厚さ55µmのギャップ幅のドクターブレードを用いて8µmの厚さを有する銅箔の片面上に塗られた。負電極を得るために、銅箔上の塗膜は、熱風乾燥機によって約50℃で2.4分間乾燥された。被覆の厚さを30µmにまで減らすために電極はプレスされ、そして表面密度は10mg/cm²であった。

40

C) コイン電池の組み立て

【0161】

CR2032コイン型リチウムセルは、アルゴンが充填されたグローブボックス内で組み立てられた。被覆されたカソードシード及びアノードシートは、ディスク形状の正電極及び負電極に切り込まれ、次に、それらは、カソードプレート及びアノードプレートを交互に積み重ねて、そして次にアルミニウムプラスチック積層膜で作られたケース内にパッケージすることによって、電極集合体に組み立てられた。カソードプレート及びアノードプ

50

レートは、セパレーターによって別々に離され、そして、ケースは前もって形成されていた。セパレーターは、不織布（MPM、日本）で作られた、セラミック被覆された微細ポラス（microporous）メンブレンであり、それは約 $25\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有していた。その後、電極集合体は、箱型真空下レジスタンスオープン（DZF-6020、Shenzhen Kejing Star Technology社、中国から取得）内で 105°C で約16時間乾燥された。乾燥後のセパレーター及び電極の含水率は、それぞれ、 200 ppm 及び 300 ppm であった。

【0162】

次に、電解液は、水分及び酸素の含有量が 3 ppm 未満の高純度のアルゴン雰囲気下で、パッケージされた電極を保持しているケースに注入された。電解質は、体積比が1：1：1のエチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、及びジメチルカーボネート（DMC）の混合物中の LiPF_6 （1M）の溶液であった。電解液の充満後、コイン電池は真空密閉され、そして次に標準円形形状のパンチツールを用いて機械的にプレスされた。

D) 電気機械的測定

【0163】

コイン形電池は、マルチチャネルバッテリテスタ（BTS-4008-5V10mA、Neware Electronics社、中国から入手）を用いて定電流モードで分析された。C/20での1サイクルが完了した後、それらはC/2のレートで充電及び放電された。放電容量を得るために、セルの充電／放電サイクルリング試験は、 25°C でC/2の電流密度で3.0と4.3Vとの間で実行された。例1のコイン電池の電気化学的性能は測定され、そして、下記の表1に示される。

【0164】

例2： 2.83gのアンモニア溶液（28wt.%）を13gの脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、4.99gの脱イオン水にバインダー及び導電剤を混合することによって第2の懸濁液が作成されたので、第2の懸濁液に第1の懸濁液が加えられたときに、1wt.%のアンモニア濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例1と同じ方法で作成された。

【0165】

例3： 4.87gのアンモニア液（28wt.%）を22.4gの脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、バインダーと導電剤とを5.14gの脱イオン水中で混合することによって第2の懸濁液が作成されたので、第2の懸濁液に第1の懸濁液が加えられたときに、1.5wt.%のアンモニア濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例1と同じ方法で作成された。

【0166】

例4： 水溶液は10wt.%のアンモニア濃度を有し、そして25.5gのアンモニア溶液（28wt.%）を4.59gの脱イオン水で希釈することによって形成され、及び、バインダーと導電剤とを5.14gの脱イオン水中で混合することによって第2の懸濁液が作成されたので、第2の懸濁液に第1の懸濁液が加えられたときに、1wt.%のアンモニア濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例1と同じ方法で作成された。

【0167】

例5： 4.12gのアンモニア液（28wt.%）を7.42gの脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、バインダーと導電剤とを6.88gの脱イオン水中で混合することによって第2の懸濁液が作成されたので、第2の懸濁液に第1の懸濁液が加えられたときに、1.5wt.%のアンモニア濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例4と同じ方法で作成された。

【0168】

例6： 水溶液は2wt.%のアンモニア濃度を有し、そして1.49gのアンモニア溶液（28wt.%）を19.3gの脱イオン水で希釈することによって形成され、及び、バインダーと導電剤とを4gの脱イオン水中で混合することによって第2の懸濁液が作成

されたので、第2の懸濁液に第1の懸濁液が加えられたときに、0.5 wt. %のアンモニア濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例1と同じ方法で作成された。

【0169】

例7： 水溶液は15 wt. %のアンモニア濃度を有し、そして2.55 gのアンモニア溶液（28 wt. %）を2.21 gの脱イオン水で希釈することによって形成され、及び、バインダーと導電剤とを8.17 gの脱イオン水中で混合することによって第2の懸濁液が作成されたので、第2の懸濁液に第1の懸濁液が加えられたときに、1 wt. %のアンモニア濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例1と同じ方法で作成された。

10

【0170】

例8： 3.83 gのアンモニア液（28 wt. %）を3.32 gの脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、バインダーと導電剤とを5.79 gの脱イオン水中で混合することによって第2の懸濁液が作成されたので、第2の懸濁液に第1の懸濁液が加えられたときに、1.5 wt. %のアンモニア濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例7と同じ方法で作成された。

【0171】

例9： 水溶液は0.71 gのジメチルアミン溶液（無水； $\geq 99\%$ 純度）を6.43 gの脱イオン水で希釈することによって形成された10 wt. %ジメチルアミン溶液であり、及び、バインダーと導電剤とを5.79 gの脱イオン水中で混合することによって第2の懸濁液が作成されたので、第2の懸濁液に第1の懸濁液が加えられたときに、1 wt. %のジメチルアミン濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例1と同じ方法で作成された。

20

【0172】

例10： 水溶液は0.71 gのトリメチルアミン溶液（無水； $\geq 99\%$ 純度）を6.43 gの脱イオン水で希釈することによって形成された10 wt. %トリメチルアミン溶液であり、及び、10 gのLA133バインダー（85%含水率；Chengdu Indigo Power Sources社、中国から入手）と1.5 gの導電剤（Super P；Timcal社、ボーディオ、スイスから入手）とを5.79 gの脱イオン水中で混合することによって第2の懸濁液が作成されたので、第2の懸濁液に第1の懸濁液が加えられたときに、1 wt. %のトリメチルアミン濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例1と同じ方法で作成された。

30

【0173】

例11： 1.15 gのトリメチルアミン溶液（無水； $\geq 99\%$ 純度）を10.4 gの脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、バインダーと導電剤とを6.88 gの脱イオン水中で混合することによって第2の懸濁液が作成されたので、第2の懸濁液に第1の懸濁液が加えられたときに、1.5 wt. %のトリメチルアミン濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例10と同じ方法で作成された。

【0174】

例12： 1.59 gのトリメチルアミン溶液（無水； $\geq 99\%$ 純度）を14.3 gの脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、バインダーと導電剤とを4.99 gの脱イオン水中で混合することによって第2の懸濁液が作成されたので、第2の懸濁液に第1の懸濁液が加えられたときに、2 wt. %のトリメチルアミン濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例10と同じ方法で作成された。

40

【0175】

例13： 10 gのLA138を同じ重さのポリアクリロニトリル（PAN）（85%含水率）に置き換えたことを除いて、正電極は例4と同じ方法で作成された。

【0176】

例14： 1.5 gの導電剤と、スチレンブタジエンゴム（SBR）とカルボキシメチルセルロース（CMC）との3 gの混合物（50%含水率）とを12.8 gの脱イオン水中

50

で混合することによって第2の混濁液が作成され、CMCに対するSBRの重量比が3から1まであったことを除いて、正電極は例4と同じ方法で作成された。

【0177】

例15： 1.5gの導電剤と15gのアルギン酸ナトリウム（10wt.%溶液）とを0.79gの脱イオン水中で混合することによって第2の混濁液が作成されたことを除いて、正電極は例4と同じ方法で作成された。

【0178】

例16： 1.5gの導電剤と3.33gのラテックス（55%含水率）とを14.3gの脱イオン水中で混合することによって第2の混濁液が作成されたことを除いて、正電極は例4と同じ方法で作成された。

【0179】

例17： 炭素被覆なしのアルミニウム箔上に均質化された正極スラリーが塗られたことを除いて、正電極は例4と同じ方法で作成された。

比較例1

【0180】

正電極スラリーは、オーバーヘッドスターラーで攪拌しながら、47gのNMC532（Henan Kelong NewEnergy社、中国新郷市から入手）、1.5gの導電剤（SuperP；Timcal社、ボーディオ、スイスから入手）及び10gのLA138バインダー（85%含水率、Chengdu Indigo Power Sources社、中国）を5.79gの脱イオン水中に分散することによって作成された。スラリーは、約10kPaの圧力で1時間の間ガス抜きされた。次に、スラリーは、更に1,200rpmの速度で25℃で約60分間攪拌された。

【0181】

均質化された正極スラリーは、45μmのギャップ幅のドクタブレードコーターを用いて、集電体としての厚さ13μmの厚さを有するアルミニウム箔の片面上に塗られた。カソード電極層を形成するために、アルミニウム箔上の塗スラリー膜は、電気加熱コンベヤオープン（TH-1A、Nanjing Tonghao Drying Equipment社、中国から入手）によって、約5メートル／分のコンベヤ速度で50℃で乾燥された。乾燥時間は約8分であった。次に、カソード電極層の厚さを35μmにまで減少するために、電極はプレスされた。

比較例2

【0182】

正極スラリーは、47gのNMC532（Henan Kelong NewEnergy社、中国新郷市から入手）、1.5gの導電剤（SuperP；Timcal社、ボーディオ、スイスから入手）、及び15gのフッ化ポリビニリデンバインダー（PVDF；NMPに溶けた10wt.%溶液；Solef（登録商標）5130、ソルベイ社、ベルギーから入手）をオーバーヘッドスターラーで攪拌しながら7.93gのN-メチル-2-ピロリドン（NMP；≥99%、シグマアルドリッチ社、米国）に分散させることによって作成された。スラリーは、約10kPaの圧力で1時間の間ガス抜きされた。次に、スラリーは、更に1,200rpmの速度で25℃で約60分間攪拌された。

【0183】

均質化された正極スラリーは、厚さ約45μmのギャップ幅のドクターブレードを用いて13μmの厚さを有する銅箔の片面上に塗られた。カソード電極層を形成するために、アルミニウム箔上の塗スラリー膜は、電気加熱コンベヤオープン（TH-1A、Nanjing Tonghao Drying Equipment社、中国から入手）によって、約5メートル／分のコンベヤ速度で50℃で乾燥された。乾燥時間は約6分であった。次に、カソード電極層の厚さを35μmにまで減らすために、電極はプレスされた。

【0184】

比較例3： 水溶液は0.71gのクエン酸を6.43gの脱イオン水中に加えることによって作成された10wt.%クエン酸溶液であることを除いて、正電極は例17と同じ方法で作成された。

10

20

30

40

50

例 2-17 及び比較例 1-3 の負電極の作成

【0185】

例 2-17 及び比較例 1-3 の負電極は、例 1 と同じ方法で作成された。

例 2-17 及び比較例 1-3 のコイン電池の組み立て

【0186】

例 2-17 及び比較例 1-3 のコイン電池は、例 1 と同じ方法で組み立てられた。

例 2-17 及び比較例 1-3 の電気化学的測定

【0187】

例 2-17 及び比較例 1-3 のコイン電池の電気化学的性能は、例 1 と同じ方法で測定され、そして試験結果は下記の表 1 に示される。

【0188】

例 18： 7 g の NMC532 を同じ重さの NMC622（Henan Kelong NewEnergy 社、中国新郷市から入手）に置き換えたことを除いて、正電極は例 1 と同じ方法で作成された。

【0189】

例 19： 2.83 g のアンモニア液（28 wt. %）を 13 g の脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、バインダー及び導電剤を 4.99 g の脱イオン水中で混合することによって第 2 の懸濁液が作成されたので、第 2 の懸濁液に第 1 の懸濁液が加えられたときに、1 wt. % のアンモニア濃度を有する第 3 の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例 18 と同じ方法で作成された。

【0190】

例 20： 4.87 g のアンモニア液（28 wt. %）を 22.4 g の脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、バインダー及び導電剤を 5.14 g の脱イオン水中で混合することによって第 2 の懸濁液が作成されたので、第 2 の懸濁液に第 1 の懸濁液が加えられたときに、1.5 wt. % のアンモニア濃度を有する第 3 の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例 18 と同じ方法で作成された。

【0191】

例 21： 7.44 g のアンモニア液（28 wt. %）を 34.2 g の脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、バインダー及び導電剤を 4 g の脱イオン水中で混合することによって第 2 の懸濁液が作成されたので、第 2 の懸濁液に第 1 の懸濁液が加えられたときに、2 wt. % のアンモニア濃度を有する第 3 の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例 18 と同じ方法で作成された。

【0192】

例 22： 水溶液は 7 wt. % のアンモニア濃度を有し、そして 4.25 g のアンモニア溶液（28 wt. %）を 12.8 g の脱イオン水で希釈することによって形成され、及び、バインダーと導電剤とを 3.86 g の脱イオン水中で混合することによって第 2 の懸濁液が作成されたので、第 2 の懸濁液に第 1 の懸濁液が加えられたときに、1.5 wt. % のアンモニア濃度を有する第 3 の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例 18 と同じ方法で作成された。

【0193】

例 23： 水溶液は 10 wt. % のアンモニア濃度を有し、そして 2.55 g のアンモニア溶液（28 wt. %）を 4.59 g の脱イオン水で希釈することによって形成され、及び、バインダーと導電剤とを 5.79 g の脱イオン水中で混合することによって第 2 の懸濁液が作成されたので、第 2 の懸濁液に第 1 の懸濁液が加えられたときに、1 wt. % のアンモニア濃度を有する第 3 の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例 18 と同じ方法で作成された。

【0194】

例 24： 4.12 g のアンモニア液（28 wt. %）を 7.42 g の脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、バインダー及び導電剤を 6.88 g の脱イオン水中で混合することによって第 2 の懸濁液が作成されたので、第 2 の懸濁液に第 1 の懸濁液が加えられたときに、1.5 wt. % のアンモニア濃度を有する第 3 の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例 18 と同じ方法で作成された。

濁液が加えられたときに、1.5 wt. %のアンモニア濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例23と同じ方法で作成された。

【0195】

例25： 5.67 gのアンモニア液（28 wt. %）を10.2 gの脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、バインダー及び導電剤を4.99 gの脱イオン水中で混合することによって第2の懸濁液が作成されたので、第2の懸濁液に第1の懸濁液が加えられたときに、2 wt. %のアンモニア濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例23と同じ方法で作成された。

【0196】

例26： 水溶液は13 wt. %のアンモニア濃度を有し、そして3.83 gのアンモニア溶液（28 wt. %）を4.42 gの脱イオン水で希釈することによって形成され、及び、バインダーと導電剤とを4.69 gの脱イオン水中で混合することによって第2の懸濁液が作成されたので、第2の懸濁液に第1の懸濁液が加えられたときに、1.5 wt. %のアンモニア濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例18と同じ方法で作成された。

【0197】

例27： 水溶液は15 wt. %のアンモニア濃度を有し、そして2.38 gのアンモニア溶液（28 wt. %）を2.06 gの脱イオン水で希釈することによって形成され、及び、バインダーと導電剤とを3.72 gの脱イオン水中で混合することによって第2の懸濁液が作成されたので、第2の懸濁液に第1の懸濁液が加えられたときに、1 wt. %のアンモニア濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例18と同じ方法で作成された。

【0198】

例28： 3.83 gのアンモニア液（28 wt. %）を3.32 gの脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、バインダー及び導電剤を5.79 gの脱イオン水中で混合することによって第2の懸濁液が作成されたので、第2の懸濁液に第1の懸濁液が加えられたときに、1.5 wt. %のアンモニア濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例27と同じ方法で作成された。

【0199】

例29： 5.1 gのアンモニア液（28 wt. %）を4.42 gの脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、バインダー及び導電剤を3.4 gの脱イオン水中で混合することによって第2の懸濁液が作成されたので、第2の懸濁液に第1の懸濁液が加えられたときに、2 wt. %のアンモニア濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例27と同じ方法で作成された。

【0200】

例30： 炭素被覆なしのアルミニウム箔上に均質化された正極スラリーが塗られたことを除いて、正電極は例24と同じ方法で作成された。

比較例4

【0201】

正電極スラリーは、オーバーヘッドスターラーで攪拌しながら、47 gのNMC622（Henan Kelong NewEnergy社、中国新郷市から入手）と、1.5 gの導電剤（SuperP; Timcal社、ボーディオ、スイスから入集）と、10 gのLA138バインダー（85%含水率、Chengdu Indigo Power Sources社、中国から入手）とを18.4 gの脱イオン水中に分散することによって作成された。スラリーは、約10 kPaの圧力で1時間の間ガス抜きされた。次に、スラリーは、更に1,200 rpmの速度で25℃で約60分間攪拌された。

【0202】

均質化された正極スラリーは、45 µmのギャップ幅のドクタブレードコーターを用いて、集電体としての厚さ13 µmの厚さを有するアルミニウム箔の片面上に塗られた。カソード電極層を形成するために、アルミニウム箔上の塗スラリー膜は、約5メートル/分

10

20

30

40

50

のコンベヤ速度で50℃で、電気加熱コンベヤオーブン（TH-1A、Nanjing Tonghao Drying Equipment社、中国）によって乾燥された。乾燥時間は約6分であった。次に、カソード電極層の厚さを35μmにまで減らすために、電極はプレスされた。

【0203】

比較例5： 1μmの厚さを有する炭素被覆ありのアルミニウム箔上に均質化された正極スラリーが塗られたことを除いて、正電極は比較例4と同じ方法で作成された。

比較例6

【0204】

正電極スラリーは、オーバーヘッドスターラーで攪拌しながら、47gのNMC622（Henan Kelong NewEnergy社、中国新郷市から入手）と、1.5gの導電剤（SuperP; Timcal社、ボーディオ、スイスから入集）と、15gのPVDFバインダー（NMPに溶けた10wt.%溶液；Solef（登録商標）5130、ソルベイ社、ベルギーから入手）とを13.4gのNMP（≧99%、シグマアルドリッチ社、米国）中に分散することによって作成された。スラリーは、約10kPaの圧力下で1時間の間ガス抜きされた。次に、スラリーは、更に1,200rpmの速度で25℃で約60分間攪拌された。

【0205】

均質化された正極スラリーは、45μmのギャップ幅のドクタブレードコーターを用いて、集電体としての13μmの厚さを有するアルミニウム箔の片面上に塗られた。カソード電極層を形成するために、アルミニウム箔上の塗スラリー膜は、約5メートル／分のコンベヤ速度で50℃で、電気加熱コンベヤオーブン（TH-1A、Nanjing Tonghao Drying Equipment社、中国から入手）によって乾燥された。乾燥時間は約6分であった。次に、カソード電極層の厚さを35μmにまで減らすために、電極はプレスされた。

比較例7

【0206】

25℃で10wt.%のアンモニア濃度を有する水溶液を生産するために、4.12gのアンモニア溶液（28wt.%）は、7.42gの脱イオン水で希釈された。添加後、水溶液は、更に25℃で約5分間攪拌された。その後、25℃の水溶液に47gのNMC622（Henan Kelong NewEnergy社、中国新郷市から入手）を分散させることによって第1の懸濁液が作成された。第1の懸濁液は密封され、そして25℃で約30分間静置された。次に、カソード材料は濾過され、そして、箱型真空下レジスタンスオーブン（DZF-6020、Shenzhen Kejing Star Technology社、中国から取得）内で60℃で乾燥された。乾燥時間は約12時間であった。

【0207】

正電極スラリーは、オーバーヘッドスターラーで攪拌しながら、すべての乾燥されたカソード材料と、1.5gの導電剤（SuperP; Timcal社、ボーディオ、スイスから入集）と、10gのバインダー（LA138；85%含水率、Chengdu Indigo Power Source社、中国）とを26.9gの脱イオン水中に分散することによって作成された。次に、スラリーは、更に1,200rpmの速度で25℃で約60分間攪拌された。

【0208】

均質化された負電極スラリーは、45μmのギャップ幅のドクタブレードコーター（MSK-AFA-III、Shenzhen Kejing Star Technology社、中国から入手）を用いて、集電装置としての厚さ13μmのアルミニウム箔の片面上に塗られた。次に、アルミニウム箔上の塗膜は、箱型真空下レジスタンスオーブン（DZF-6020、Shenzhen Kejing Star Technology社、中国から取得）内で50℃で乾燥された。乾燥時間は約6分であった。カソード電極層の厚さを35μmにまで減らすために、電極はプレスされた。

【0209】

比較例8： 10gのLA138バインダーが15gのPVDF（Solef（登録商標）5130、ソルベイ社、ベルギーから入手）に置き換えられ、そしてスラリーを形成するための26.9gの脱イオン水が21.9gのNMP（≧99%、シグマアルドリッチ社、米

国)に置き換えられたことを除いて、正電極は比較例 7 と同じ方法で作成された。

例 18-30 及び比較例 4-8 の負電極の作成

【0210】

例 18-30 及び比較例 4-8 の負電極は、例 1 と同じ方法で作成された。

例 18-30 及び比較例 4-8 のコイン電池の組み立て

【0211】

例 18-30 及び比較例 4-8 のコイン電池は、例 1 と同じ方法で組み立てられた。

例 18-30 及び比較例 4-8 の電気化学的測定

【0212】

例 18-30 及び比較例 4-8 のコイン電池の電気化学的性能は、例 1 と同じ方法で測定され、そして試験結果は下記の表 2 に示される。

10

【0213】

例 31: 47 g の NMC622 が同じ重さの NMC811 に置き換えられ、そして、10 g の LA138 が同じ重さの LA133 に置き換えられたことを除いて、正電極は例 19 と同じ方法で作成された。

【0214】

例 32: 4.87 g のアンモニア液 (28 wt. %) を 22.4 g の脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、バインダー及び導電剤が 5.14 g を脱イオン水中で混合することによって第 2 の懸濁液が作成されたので、第 2 の懸濁液に第 1 の懸濁液が加えられたときに、1.5 wt. % のアンモニア濃度を有する第 3 の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例 31 と同じ方法で作成された。

20

【0215】

例 33: 7.6 g のアンモニア液 (28 wt. %) を 35 g の脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、バインダー及び導電剤を 5.33 g の脱イオン水中で混合することによって第 2 の懸濁液が作成されたので、第 2 の懸濁液に第 1 の懸濁液が加えられたときに、2 wt. % のアンモニア濃度を有する第 3 の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例 31 と同じ方法で作成された。

【0216】

例 34: 水溶液は 10 wt. % のアンモニア濃度を有し、そして 4 g のアンモニア溶液 (28 wt. %) を 7.2 g の脱イオン水で希釈することによって形成され、及び、バインダーと導電剤とを 4.93 g の脱イオン水中で混合することによって第 2 の懸濁液が作成されたので、第 2 の懸濁液に第 1 の懸濁液が加えられたときに、1.5 wt. % のアンモニア濃度を有する第 3 の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例 31 と同じ方法で作成された。

30

【0217】

例 35: 5.67 g のアンモニア液 (28 wt. %) を 10.2 g の脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、バインダー及び導電剤を 4.99 g の脱イオン水中で混合することによって第 2 の懸濁液が作成されたので、第 2 の懸濁液に第 1 の懸濁液が加えられたときに、2 wt. % のアンモニア濃度を有する第 3 の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例 34 と同じ方法で作成された。

40

【0218】

例 36: 7.44 g のアンモニア液 (28 wt. %) を 13.4 g の脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、バインダー及び導電剤を 4 g の脱イオン水中で混合することによって第 2 の懸濁液が作成されたので、第 2 の懸濁液に第 1 の懸濁液が加えられたときに、2.5 wt. % のアンモニア濃度を有する第 3 の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例 34 と同じ方法で作成された。

【0219】

例 37: 12 g のアンモニア液 (28 wt. %) を 21.6 g の脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、バインダー及び導電剤を 4 g の脱イオン水中で混合することによって第 2 の懸濁液が作成されたので、第 2 の懸濁液に第 1 の懸濁液が加え

50

られたときに、3.5 wt. %のアンモニア濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例34と同じ方法で作成された。

【0220】

例38： 水溶液は15 wt. %のアンモニア濃度を有し、そして3.83 gのアンモニア溶液（28 wt. %）を3.32 gの脱イオン水で希釈することによって形成され、及び、バインダーと導電剤とを5.79 gの脱イオン水中で混合することによって第2の懸濁液が作成されたので、第2の懸濁液に第1の懸濁液が加えられたときに、1.5 wt. %のアンモニア濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例31と同じ方法で作成された。

【0221】

例39： 5.1 gのアンモニア液（28 wt. %）を4.42 gの脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、バインダー及び導電剤を3.4 gの脱イオン水中で混合することによって第2の懸濁液が作成されたので、第2の懸濁液に第1の懸濁液が加えられたときに、2 wt. %のアンモニア濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例38と同じ方法で作成された。

【0222】

例40： 6.66 gのアンモニア液（28 wt. %）を5.77 gの脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、バインダー及び導電剤を3.69 gの脱イオン水中で混合することによって第2の懸濁液が作成されたので、第2の懸濁液に第1の懸濁液が加えられたときに、2.5 wt. %のアンモニア濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例38と同じ方法で作成された。

【0223】

例41： 8.5 gのアンモニア液（28 wt. %）を7.37 gの脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、バインダー及び導電剤を4.99 gの脱イオン水中で混合することによって第2の懸濁液が作成されたので、第2の懸濁液に第1の懸濁液が加えられたときに、3 wt. %のアンモニア濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例38と同じ方法で作成された。

【0224】

例42： 10.4 gのアンモニア液（28 wt. %）を9.03 gの脱イオン水で希釈することによって水溶液が形成され、及び、バインダー及び導電剤を5.39 gの脱イオン水中で混合することによって第2の懸濁液が作成されたので、第2の懸濁液に第1の懸濁液が加えられたときに、3.5 wt. %のアンモニア濃度を有する第3の懸濁液が形成されたことを除いて、正電極は例38と同じ方法で作成された。

【0225】

例43： 第1の懸濁液が密封され、そして30分間静置されたことを除いて、正電極は例35と同じ方法で作成された。

【0226】

例44： 第1の懸濁液が密封され、そして60分間静置されたことを除いて、正電極は例35と同じ方法で作成された。

【0227】

例45： 第1の懸濁液が密封されず、そして静置されたが、オーバーヘッドスターラーによって、1,200 rpmの速度で25℃で10分間活発に攪拌されたことを除いて、正電極は例35と同じ方法で作成された。

【0228】

例46： 第1の懸濁液は密封されず、そして静置されたが、オーバーヘッドスターラーによって、1,200 rpmの速度で25℃で60分間活発に攪拌されたことを除いて、正電極は例35と同じ方法で作成された。

【0229】

例47： 炭素被覆なしのアルミニウム箔上に均質化された正極スラリーが塗られたことを除いて、正電極は例35と同じ方法で作成された。

10

20

30

40

50

【0230】

例48： 47 gのNMC811が同じ重さのNCAに置き換えられたことを除いて、正電極は例35と同じ方法で作成された。

【0231】

例49： 47 gのNMC532が、コアとしてのNMC532と、シェルとしての $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.53}\text{Mn}_{0.29}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ とを具備するコア-シェル正極活性材料(C-S)に置き換えられたことを除いて、正電極は例4と同じ方法で作成された。正極活性材料は、約35 μm の粒子サイズD50を有する。シェルの厚さは、約3 μm であった。

【0232】

例50： 47 gのNMC532が、コアとしてのNMC622と、シェルとしての $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.53}\text{Mn}_{0.29}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ とを具備するコア-シェル正極活性材料(C-S)に置き換えられたことを除いて、正電極は例4と同じ方法で作成された。正極活性材料は、約35 μm の粒子サイズD50を有する。シェルの厚さは、約3 μm であった。

比較例9

【0233】

正電極スラリーは、オーバーヘッドスターラーで攪拌しながら、47 gのNMC811 (Henan Kelong NewEnergy社、中国新郷市から入手)と、1.5 gの導電剤 (SuperP; Timcal社、ボーディオ、スイスから入手)と、10 gのLA133バインダー (含水率85%、Chengdu Indigo Power Sources社、中国から入手)とを20.9 gの脱イオン水中に分散することによって作成された。スラリーは、約10 kPaの圧力で1時間の間ガス抜きされた。次に、スラリーは、更に1,200 rpmの速度で25℃で約60分間攪拌された。

【0234】

均質化された正極スラリーは、45 μm のギャップ幅のドクタブレードコーターを用いて、集電体としての13 μm の厚さを有するアルミニウム箔の片面上に塗られた。カソード電極層を形成するために、アルミニウム箔上の塗スラリー膜は、約5メートル/分のコンベヤ速度で50℃の電気加熱コンベヤオープン (TH-1A、Nanjing Tonghao Drying Equipment社、中国から入手)によって乾燥された。乾燥時間は約6分であった。次に、カソード電極層の厚さを35 μm にまで減らすために、電極はプレスされた。

【0235】

比較例10： 正電極スラリーは、1 μm の厚さを有する炭素被覆ありのアルミニウム箔上に均質化された正極スラリーが塗られたことを除いて、比較例9と同じ方法で作成された。

比較例11

【0236】

正電極スラリーは、オーバーヘッドスターラーで攪拌しながら、47 gのNMC811 (Henan Kelong NewEnergy社、中国新郷市から入手)と、1.5 gの導電剤 (SuperP; Timcal社、ボーディオ、スイスから入手)と、15 gのPVDE (Solef (登録商標) 5130、ソルベイ社、ベルギーから入手)とを15.9 gのNMP ($\geq 99\%$ 、シグマアルドリッチ社、米国)に分散することによって作成された。スラリーは、約10 kPaの圧力で1時間の間ガス抜きされた。次に、スラリーは、更に1,200 rpmの速度で25℃で約60分間攪拌された。

【0237】

均質化された正極スラリーは、45 μm のギャップ幅のドクタブレードコーターを用いて、集電体としての13 μm の厚さを有するアルミニウム箔の片面上に塗られた。カソード電極層を形成するために、アルミニウム箔上の塗スラリー膜は、約5メートル/分のコンベヤ速度で50℃で、電気加熱コンベヤオープン (TH-1A、Nanjing Tonghao Drying Equipment社、中国から入手)によって乾燥された。乾燥時間は約6分であった。次に、

カソード電極層の厚さを 35 μm にまで減らすために、電極はプレスされた。

例 31-50 及び比較例 9-11 の負電極の作成

【0238】

例 31-50 及び比較例 9-11 の負電極は、例 1 と同じ方法で作成された。

例 31-50 及び比較例 9-11 のコイン電池の組み立て

【0239】

例 31-50 及び比較例 9-11 のコイン電池は、例 1 と同じ方法で組み立てられた。

例 31-50 及び比較例 9-11 の電気化学的測定

【0240】

例 31-50 及び比較例 9-11 のコイン電池の電気化学的性能は、例 1 と同じ方法で測定され、そして試験結果は下記の表 3 に示される。

10

20

30

40

50

【表 1】

表1

正極 活性 材料	水溶液			第1の懸濁液での処理			溶媒	第3の懸濁液の均一化			正極スラリーのpH		0.5C初期放電 容量(mAh/g)	50サイクル後の 容量保持率(%)
	塩基 濃度(%)	pH	温度 (°C)	時間 (分)	塩基 濃度(%)	温度 (°C)		塩基 濃度(%)	温度 (°C)	時間 (時)	開始	終了		
例1	NH ₃	5	12.0	25	30	水	水	0.5	25	1	11.8	11.5	145	83.7
例2	NH ₃	5	11.9	25	30	水	水	1	25	1	11.8	11.6	144	83.5
例3	NH ₃	5	12.0	25	30	水	水	1.5	25	1	11.9	11.7	147	82.8
例4	NH ₃	10	12.1	25	30	水	水	1	25	1	12.0	11.7	157	87.9
例5	NH ₃	10	12.1	25	30	水	水	1.5	25	1	12.0	11.7	152	82.6
例6	NH ₃	2	11.8	25	30	水	水	0.5	25	1	11.7	11.5	125	80.3
例7	NH ₃	15	12.3	25	30	水	水	1	25	1	12.1	11.9	147	85.1
例8	NH ₃	15	12.3	25	30	水	水	1.5	25	1	12.2	11.9	149	82.5
例9	NH(CH ₃) ₂	10	12.1	25	30	水	水	1	25	1	11.9	11.6	147	83.8
例10	N(CH ₃) ₃	10	12.0	25	30	水	水	1	25	1	11.9	11.6	142	85.8
例11	N(CH ₃) ₃	10	12.1	25	30	水	水	1.5	25	1	12.0	11.7	145	83.5
例12	N(CH ₃) ₃	10	12.0	25	30	水	水	2	25	1	11.9	11.6	134	83.6
例13	NH ₃	10	12.1	25	30	水	水	1	25	1	12.0	11.7	152	84.2
例14	NH ₃	10	12.1	25	30	水	水	1	25	1	11.9	11.7	148	83.1
例15	NH ₃	10	12.0	25	30	水	水	1	25	1	11.9	11.6	149	82.7
例16	NH ₃	10	12.1	25	30	水	水	1	25	1	11.9	11.6	150	83.7
例17	NH ₃	10	12.1	25	30	水	水	1	25	1	12.0	11.7	152	84.3
比較例1	---	---	---	---	---	水	水	---	25	1	11.7	11.5	124	80.2
比較例2	---	---	---	---	---	NMP	NMP	---	25	1	11.7	11.8	158	84.2
比較例3	クエン酸*	10	11.0	25	30	水	水	1	25	1	10.9	11.1	111	75.3

*塩基での処理と比較するために酸で処理されている

10

20

30

40

50

【表 2】

表2

	正極 活性 材料	水溶液		第1の懸濁液での処理			溶媒	第3の懸濁液の均一化			正極スラリーのpH		0.5C初期放電 容量(mAh/g)	50サイクル後の 容量保持率(%)
		塩基 濃度(%)	塩基	pH	温度 (°C)	時間 (分)		塩基 濃度(%)	温度 (°C)	時間 (時)	開始	終了		
例18	NMC622	NH ₃	5	12.6	25	30	水	0.5	25	1	12.5	12.2	153	82.3
例19	NMC622	NH ₃	5	12.5	25	30	水	1	25	1	12.6	12.3	154	82.7
例20	NMC622	NH ₃	5	12.6	25	30	水	1.5	25	1	12.6	12.3	155	83.2
例21	NMC622	NH ₃	5	12.6	25	30	水	2	25	1	12.7	12.4	156	84.1
例22	NMC622	NH ₃	7	12.7	25	30	水	1.5	25	1	12.7	12.3	155	87.3
例23	NMC622	NH ₃	10	12.8	25	30	水	1	25	1	12.6	12.1	155	88.4
例24	NMC622	NH ₃	10	12.7	25	30	水	1.5	25	1	12.7	12.2	160	95.0
例25	NMC622	NH ₃	10	12.8	25	30	水	2	25	1	12.7	12.3	154	85.0
例26	NMC622	NH ₃	13	12.9	25	30	水	1.5	25	1	12.7	12.4	155	86.2
例27	NMC622	NH ₃	15	12.9	25	30	水	1	25	1	12.6	12.3	153	83.7
例28	NMC622	NH ₃	15	13.0	25	30	水	1.5	25	1	12.7	12.3	155	84.5
例29	NMC622	NH ₃	15	13.0	25	30	水	2	25	1	12.8	12.5	152	83.8
例30	NMC622	NH ₃	10	12.8	25	30	水	1.5	25	1	12.7	12.2	150	84.7
比較例4	NMC622	—	—	—	—	—	水	—	25	1	12.2	12.2	145	78.8
比較例5	NMC622	—	—	—	—	—	水	—	25	1	12.1	12.2	154	80.2
比較例6	NMC622	—	—	—	—	—	NMP	—	25	1	12.2	12.5	162	87.3
比較例7*	NMC622	NH ₃	10	12.8	25	30	水	—	25	1	12.2	12.5	147	80.3
比較例8*	NMC622	NH ₃	10	12.7	25	30	NMP	—	25	1	12.3	12.2	127	74.2

*正極活性材料は、塩基で処理した後、第3の懸濁液に加える前に完全に乾燥される

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3

正極 活性 材料	水溶液		第1の懸濁液での処理			溶媒	第3の懸濁液の均一化			正極スラリーのpH		0.5C初期放電 容量(mAh/g)	50サイクル後の 容量保持率(%)	
	塩基 濃度(%)	pH	温度 (℃)	時間 (分)	塩基 濃度(%)		温度 (℃)	時間 (時)	開始	終了				
例31	NMC811	NH ₃	5	13.2	25	30	水	1	25	1	13.1	12.7	172	83.2
例32	NMC811	NH ₃	5	13.2	25	30	水	1.5	25	1	13.1	12.8	173	83.7
例33	NMC811	NH ₃	5	13.2	25	30	水	2	25	1	13.2	12.7	175	84.2
例34	NMC811	NH ₃	10	13.3	25	30	水	1.5	25	1	13.1	12.8	186	88
例35	NMC811	NH ₃	10	13.2	25	30	水	2	25	1	13.2	12.9	180	95.7
例36	NMC811	NH ₃	10	13.3	25	30	水	2.5	25	1	13.2	12.8	179	88.8
例37	NMC811	NH ₃	10	13.3	25	30	水	3.5	25	1	13.3	12.9	176	85.9
例38	NMC811	NH ₃	15	13.5	25	30	水	1.5	25	1	13.2	12.9	178	84.8
例39	NMC811	NH ₃	15	13.5	25	30	水	2	25	1	13.3	12.9	177	83.9
例40	NMC811	NH ₃	15	13.6	25	30	水	2.5	25	1	13.4	12.9	176	85.1
例41	NMC811	NH ₃	15	13.7	25	30	水	3	25	1	13.5	13.0	173	85.3
例42	NMC811	NH ₃	15	13.6	25	30	水	3.5	25	1	13.5	13.0	175	85.7
例43	NMC811	NH ₃	10	13.2	25	10	水	2	25	1	13.2	12.9	178	93.6
例44	NMC811	NH ₃	10	13.3	25	60	水	2	25	1	13.3	12.9	179	94.4
例45	NMC811	NH ₃	10	13.2	25	10	水	2	25	1	13.3	12.8	183	88.0
例46	NMC811	NH ₃	10	13.3	25	60	水	2	25	1	13.2	12.9	181	87.3
例47	NMC811	NH ₃	10	13.3	25	30	水	2	25	1	13.2	12.9	163	80.2
例48	NCA	NH ₃	10	13.1	25	30	水	2	25	1	13.0	12.8	178	93.3
例49	C-S	NH ₃	10	12.2	25	30	水	1	25	1	12.0	11.7	153	86.9
例50	C-S	NH ₃	10	12.3	25	30	水	1	25	1	12.1	11.7	155	87.8
比較例9	NMC811	—	—	—	—	—	水	—	25	1	13.2	13.3	169	77.3
比較例10	NMC811	—	—	—	—	—	水	—	25	1	13.0	13.2	165	75.2
比較例11	NMC811	—	—	—	—	—	NMP	—	25	1	13.2	13.7	182	85.7

【表 4】

表4			
アンモニア 溶液の濃度(M)	カソード材料から溶解した Liの希釈されていない量(ppm)*	純水処理と比較して カソード材料から溶解したLiの%	
0	35205.768	100.00	
2.552	34404.465	97.72	
3.318	32258.222	91.63	
3.828	31817.213	90.38	
4.338	31160.625	88.51	
5.104	30619.663	86.97	
*追加されたカソード材料中のリチウムの総量に基づく			

【0241】

本発明は限られた数の実施形態に関して説明されてきたが、一実施形態の特定の特徴は、本発明の他の実施形態に起因されるべきではない。いくつかの実施形態では、方法は、本明細書に記載されていない多数のステップを含み得る。他の実施形態では、方法は、本明細書に列挙されていないステップを含まないか、又は実質的に含まない。説明された実施形態からの変形及び変更が存在する。添付の特許請求の範囲は、本発明の範囲内に入るものとして、それらすべての修正及び変形をカバーすることを意図している。

[付記 1]

- 二次電池のためのカソードを作成する方法であって、
- 1) 水と $R^1R^2R^3$ の式を有する少なくとも一つの塩基とを具備する水溶液で正極活性材料を処理して、第1の懸濁液を形成するステップと、
 - 2) バインダー材料及び導電剤を水中に分散させて、第2の懸濁液を形成するステップと、
 - 3) 前記第1の懸濁液に前記第2の懸濁液を混ぜて、第3の懸濁液を得るステップと、

4) ホモジナイザーによって前記第3の懸濁液を均質化して、均質化された正極スラリーを得るステップと、

5) 集電体上に前記均質化された正極スラリーを塗布して、前記集電体上に塗膜を形成するステップと、

6) 前記集電体上の前記塗膜を乾燥して、前記カソードを形成するステップと、を具備し、

ここで、 R^1 、 R^2 、及び R^3 の各々は個々に、H、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-6} シクロアルキル、 C_{1-6} ヘテロアルキル、 C_{4-6} シクロアルキルアルキル、 C_{2-6} アルコキシアルキル、又は C_{3-6} アルコキシアルコキシアルキルであり、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-6} シクロアルキル、 C_{1-6} ヘテロアルキル、 C_{4-6} シクロアルキルアルキル、 C_{2-6} アルコキシアルキル、又は C_{3-6} アルコキシアルコキシアルキルは、必要に応じて一つ又は複数の置換基で置換され、前記置換基の各々は個々にアルキル又はシクロアルキルである、方法。

[付記2]

R^1 、 R^2 、及び R^3 の各々は個々に、 C_{1-4} アルキル、 C_{3-5} シクロアルキル、 C_{1-4} ヘテロアルキル、 C_{2-4} アルコキシアルキル、又は C_{3-5} アルコキシアルコキシアルキルである、付記1の方法。

[付記3]

R^1 、 R^2 、及び R^3 の各々は個々に、H、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、シクロブチル、ペンチル、メトキシメチル、エトキシメチル、又はメトキシエトキシメチルである、付記1の方法。

[付記4]

前記塩基は、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、シクロプロピルアミン、ブチルアミン、*N*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、シクロブチルアミン、ジメチルアミン、*N*-エチルメチルアミン、ジエチルアミン、*N*-メチルプロピルアミン、*N*-メチルシクロプロパンアミン、*N*-エチル-*N*-プロピルアミン、*N*，2-ジメチル-1-プロパンアミン、*N*-*tert*-ブチルメチルアミン、ジイソプロピルアミン、*N*-メチル-*tert*-ブチルアミン、トリメチルアミン、*N*，*N*-ジメチルエチルアミン、*N*，*N*-ジエチルメチルアミン、*N*，*N*-ジメチルイソプロピルアミン、トリエチルアミン、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択される、付記1の方法。

[付記5]

前記正極活性材料は、 $Li_{1+x}Ni_aMn_bCo_cAl_{(1-a-b-c)}O_2$ 、 $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$ 、 $LiNi_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.7}Mn_{0.15}Co_{0.15}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ 、 $LiNi_{0.92}Mn_{0.04}Co_{0.04}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 Li_2MnO_3 、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択され、ここで、 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、及び $a + b + c \leq 1$ である、付記1の方法。

[付記6]

前記正極活性材料は、コア及びシェル構造を有するコア-シェル複合物を具備し、又はコア及びシェル構造を有するコア-シェル複合物であり、前記コア及び前記シェルの各々は個々に、 $Li_{1+x}Ni_aMn_bCo_cAl_{(1-a-b-c)}O_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 Li_2MnO_3 、 $LiCrO_2$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 LiV_2O_5 、 $LiTiS_2$ 、 $LiMoS_2$ 、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択され、ここで、 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、及び $a + b + c \leq 1$ である、付記1の方法。

[付記7]

前記塩基の沸点は、1 a t mの圧力で1 0 0℃未満である、付記1の方法。

[付記8]

前記水溶液中の前記塩基の濃度は、前記水溶液の総重量を基準にして重量で、約5%から約15%までである、付記1の方法。

[付記9]

前記第3の懸濁液の前記塩基の濃度は、前記第3の懸濁液の総重量を基準にして重量で、約0.5%から約3.5%までである、付記1の方法。

[付記10]

ステップ1)は、約5℃から約30℃までの温度で、約5分から約60分の期間の間、調合される、付記1の方法。

[付記11]

前記均質化された正極スラリーのpHは、約8から約14までである、付記1の方法。

[付記12]

前記バインダー材料は、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、アクリロニトリル共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、ポリ(フッ化ビニリデン)ヘキサフルオロプロペン、LA132、LA133、LA138、ラテックス、アルギン酸塩、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択され、ここで、前記アルギン酸塩の塩は、Na、Li、K、Ca、NH₄、Mg、Al、及びそれらの組み合わせからなるグループからなる選択されるカチオンを具備する、付記1の方法。

[付記13]

前記導電剤は、炭素、カーボンブラック、黒鉛、膨張黒鉛、グラフェン、グラフェンナノプレートレット、カーボンファイバ、カーボンナノファイバ、黒鉛化炭素フレーク、カーボンチューブ、カーボンナノチューブ、活性炭、メソポーラス炭素、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択される、付記1の方法。

[付記14]

約30分から約4時間の期間の間、約1kPaから約20kPaまでの真空圧下で、前記第3の懸濁液をガス抜きするステップを更に具備する、付記1の方法。

[付記15]

前記第3の懸濁液は、約30分から約6時間の期間の間、均質化される、付記1の方法。

[付記16]

前記均質化された正極スラリーの固体含有量は、前記均質化された正極スラリーの総重量を基準にして重量で、約45%から約75%までである、付記1の方法。

[付記17]

前記均質化された正極スラリーは、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、又はそれらの組み合わせからなるグループから選択される分散剤を含まない、付記1の方法。

[付記18]

ステップ4)の期間に観測されたpHの減少は、約0.1pH値から約1.0pH値までである、付記1の方法。

[付記19]

集電体上の塗膜は、約2分から約20分の期間の間、約25から約75℃の温度で乾燥される、付記1の方法。

[付記20]

ステップ3)－6)のための処理時間は、5時間未満である、付記1の方法。

10

20

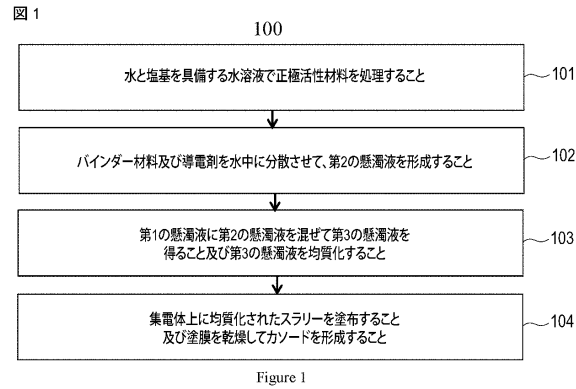
30

40

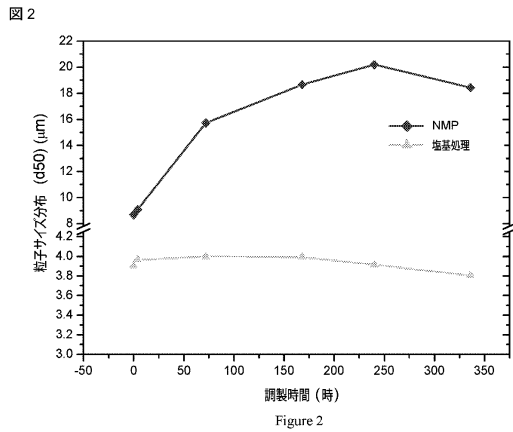
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

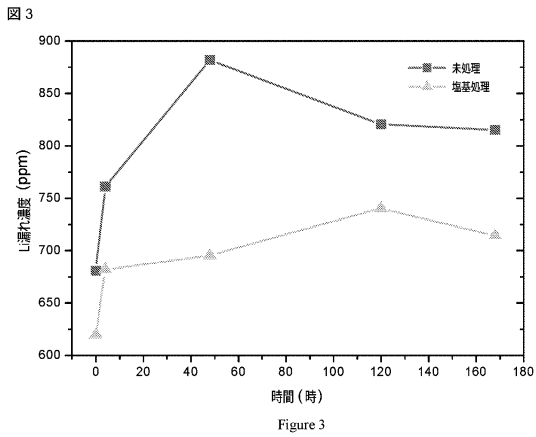
20

30

40

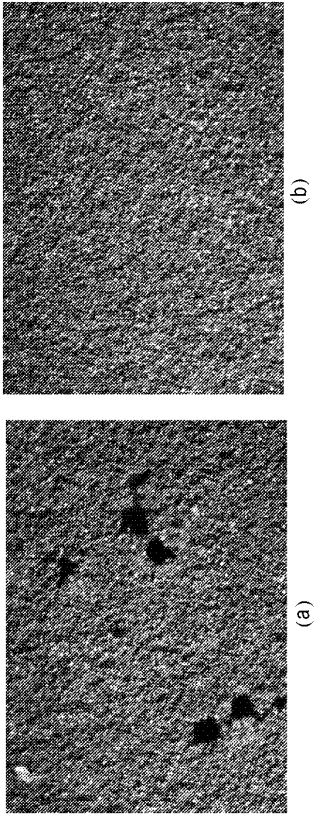
50

【図 3】



【図 4】

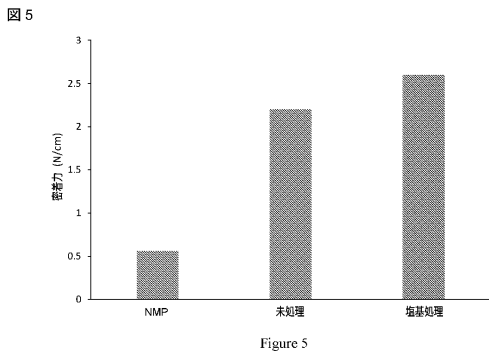
図 4



10

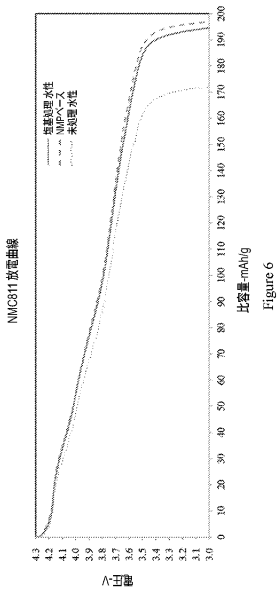
20

【図 5】



【図 6】

図 6



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/485(2010.01)

H 0 1 M 4/485

H 0 1 M 4/58 (2010.01)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/36

E

中華人民共和国、ホンコン、ニュー・テリトリーズ、パク・シェク・コク、ホンコン・サイエンス・パーク、サイエンス・パーク・ウエスト・アベニュー 19、ビルディング 19ダブリュ、12 /フロア、ユニット 1222

(72)発明者

チャン、インカイ

中華人民共和国、ホンコン、ニュー・テリトリーズ、パク・シェク・コク、ホンコン・サイエンス・パーク、サイエンス・パーク・ウエスト・アベニュー 19、ビルディング 19ダブリュ、12 /フロア、ユニット 1222

審査官 梅野 太朗

(56)参考文献

特開2018-190493 (JP, A)

特開2018-172256 (JP, A)

中国特許出願公開第109860506 (CN, A)

(58)調査した分野

(Int.Cl., DB名)

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