



(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 I521777 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：103127618

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 12 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/485 (2010.01)* *H01M4/62 (2006.01)*
H01M4/131 (2010.01) *H01M10/052(2010.01)*
H01M10/052 (2010.01) *B60L11/18 (2006.01)*

(30)優先權：2013/09/12 歐洲專利局 13184077.9

(71)申請人：烏明克公司 (比利時) UMICORE (BE)

比利時

優美科韓國有限責任公司 (南韓) UMICORE KOREA LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：保羅森 詹斯 PAULSEN, JENS (DE)；洪憲表 HONG, HEONPYO (KR)；安惠善
 AHN, HYU SUN (KR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201131868A1

WO 2012/111116A1

WO 2013/010936A1

審查人員：洪敏峰

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：6 共 72 頁

(54)名稱

用於鋰離子電池的基於水之陰極漿料

WATER-BASED CATHODE SLURRY FOR A LITHIUM ION BATTERY

(57)摘要

提出了一種基於水之鋰離子電池陰極漿料，該漿料包含一包含鋰過渡金屬氧化物粉末之陰極活性材料，其中該鋰過渡金屬氧化物粉末由初級顆粒團聚體組成，該等初級顆粒包含一包含聚合物之塗層。該聚合物較佳的是一包含至少 50wt% 氟之含氟聚合物。該塗層較佳的是包含一第一內塗層和一第二外塗層，該第二外層包含該含氟聚合物，並且該第一內層由該含氟聚合物與該初級顆粒的表面的一反應產物組成。該反應產物較佳的是包含 LiF。

A water-based lithium ion battery cathode slurry comprising a cathode active material comprising a lithium transition metal oxide powder wherein the lithium transition metal oxide powder consists of agglomerates of primary particles, the primary particles comprising a coating layer comprising a polymer is proposed. The polymer is preferably a fluorine-containing polymer comprising at least 50 wt% of fluorine. The coating layer preferably comprises a first inner and a second outer coating layer, the second outer layer comprising the fluorine-containing polymer, and the first inner layer consisting of a reaction product of the fluorine-containing polymer and the surface of the primary particles. The reaction product preferably comprises LiF.

指定代表圖：

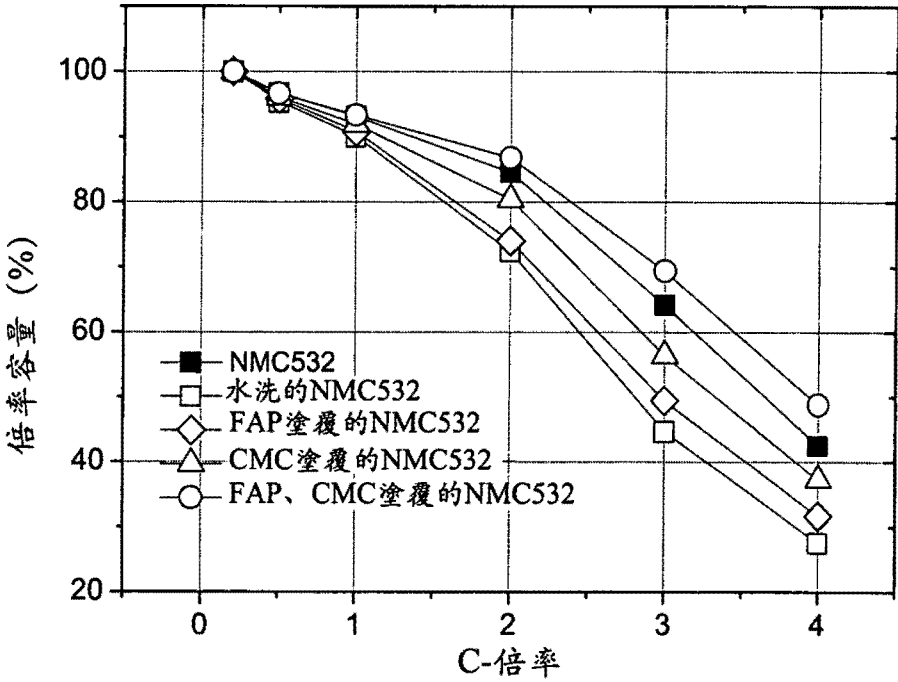


圖 1.1

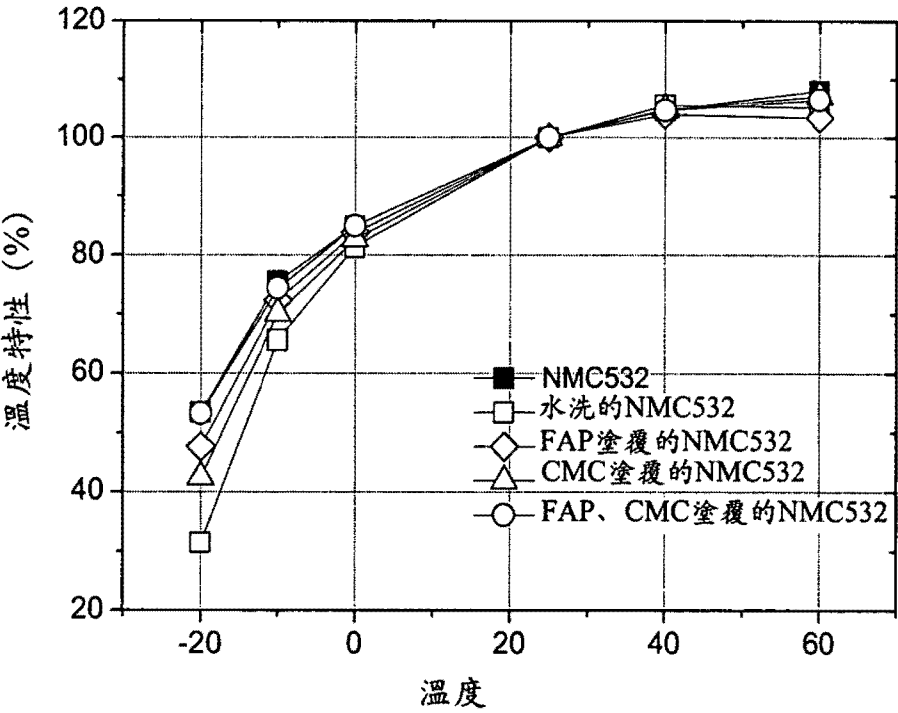


圖 1.2

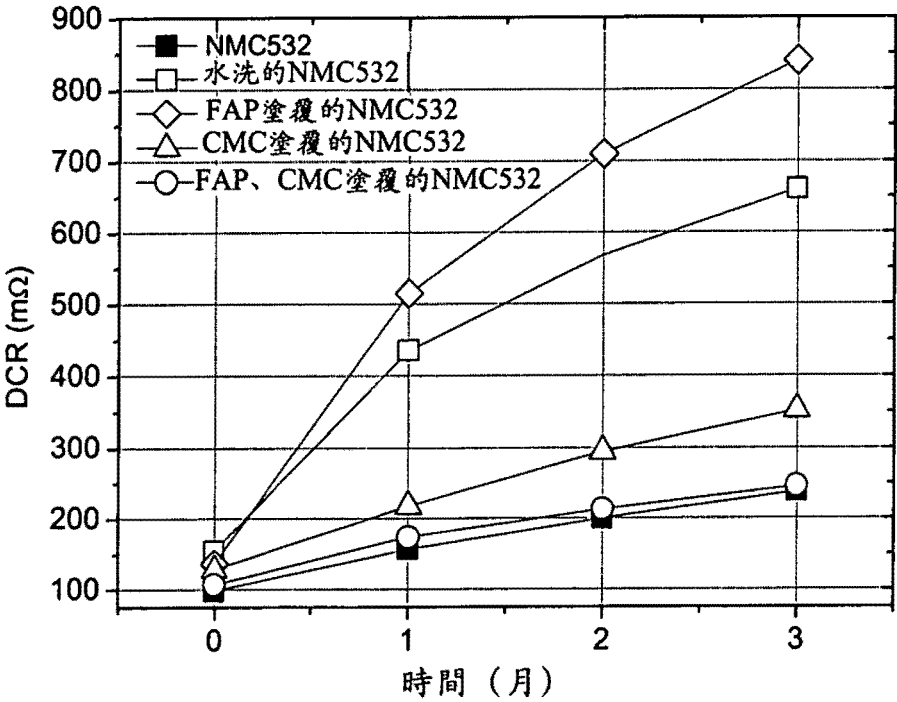


圖 1.3

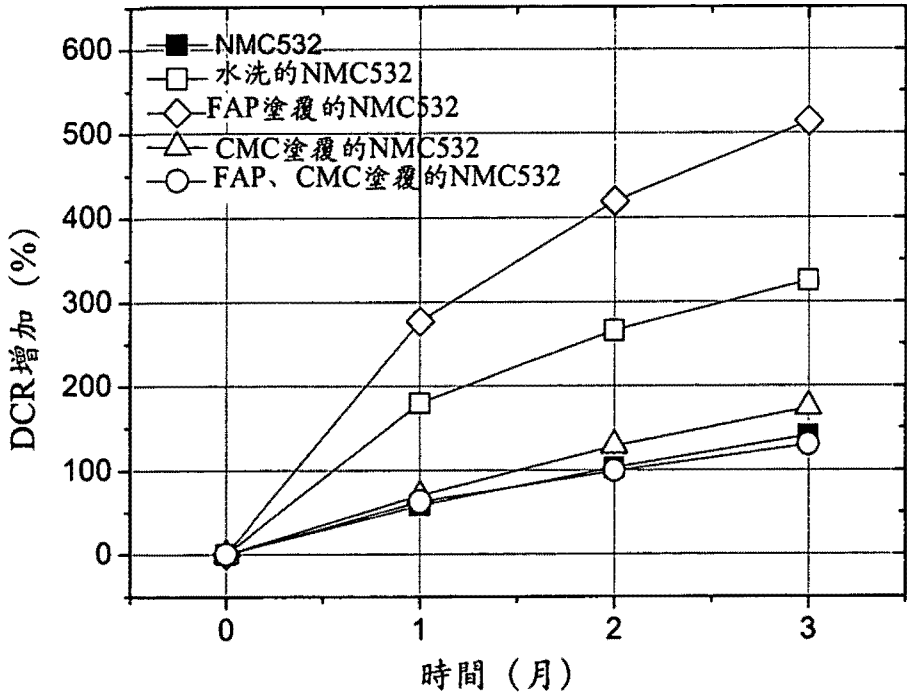


圖 1.4

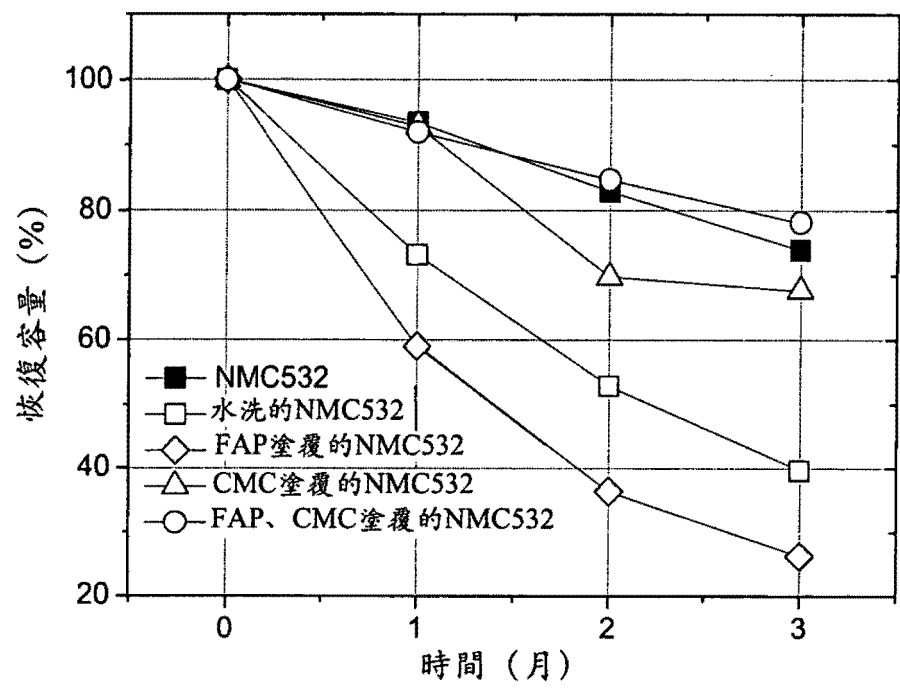


圖 1.5

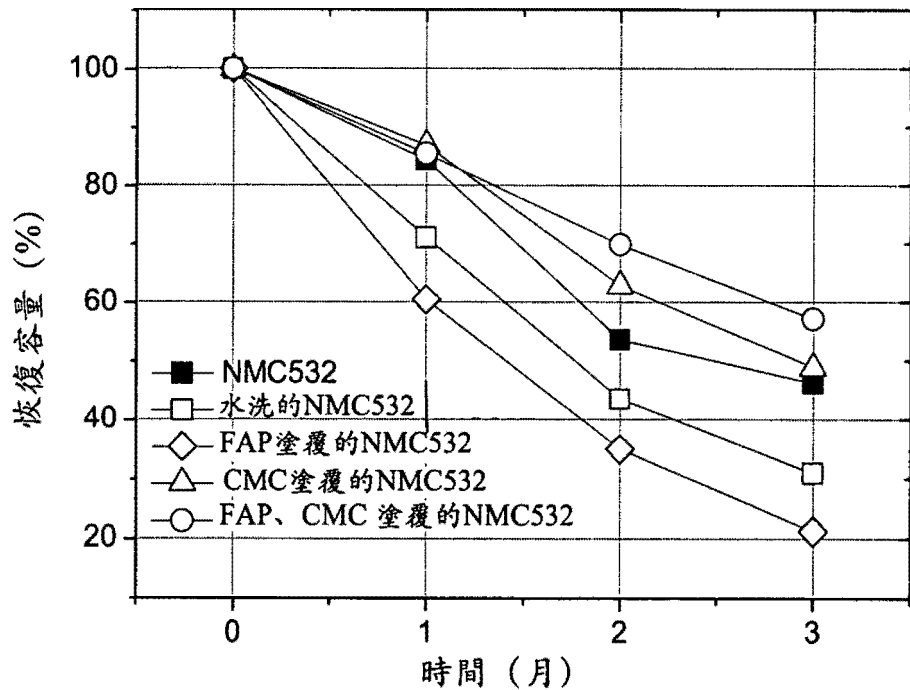


圖 1.6

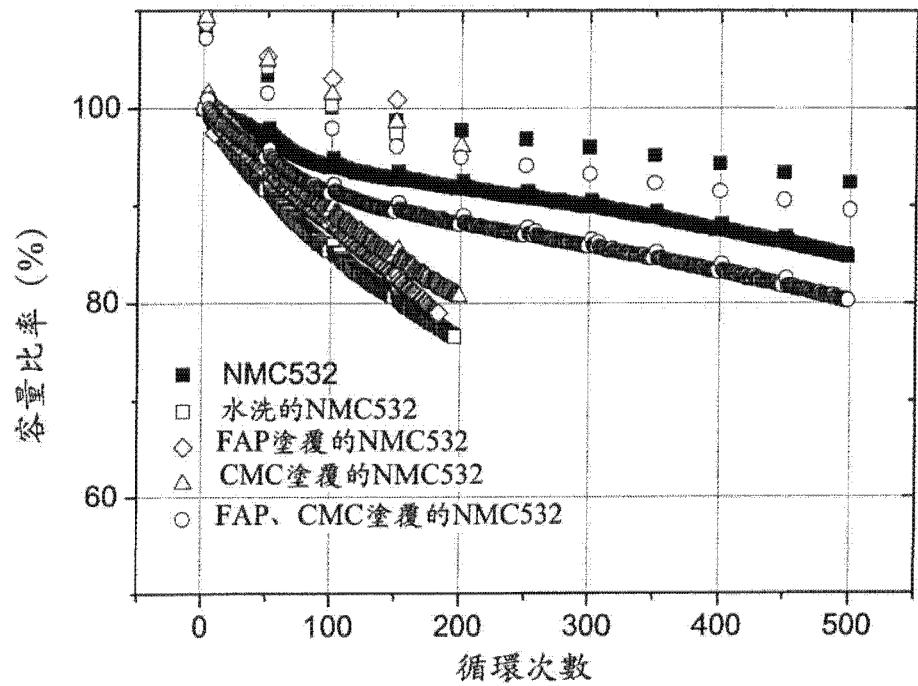


圖 1.7

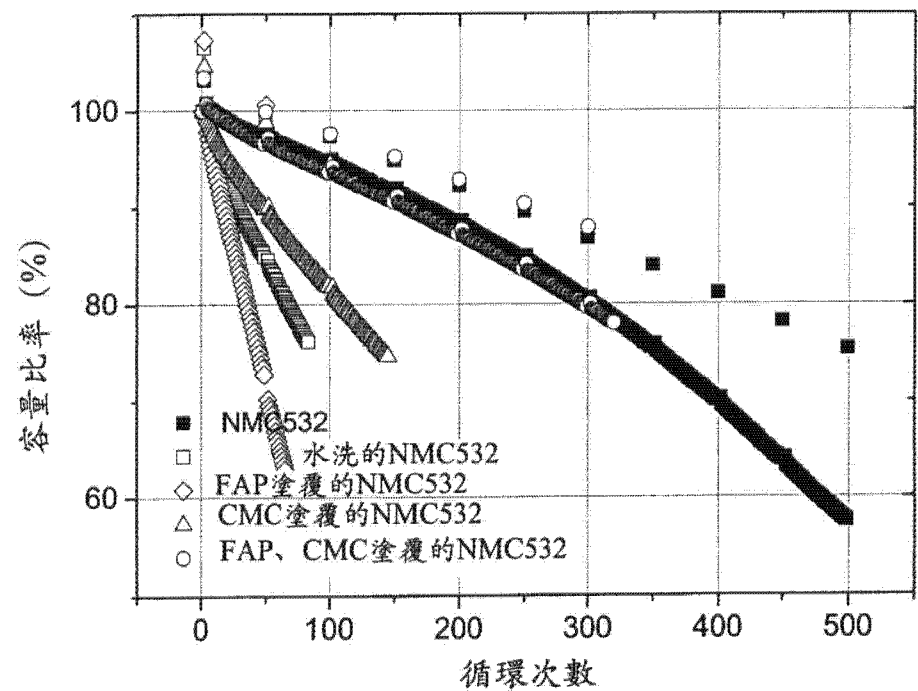


圖 1.8

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)

用於鋰離子電池的基於水之陰極漿料

Water-based cathode slurry for a lithium ion battery

【技術領域】

本發明涉及用於可充電鋰離子電池正極之基於水之電極塗覆技術。

【先前技術】

鋰離子電池基本上是一個膠捲 (jellyroll)，用電解質浸漬，附接到電流連接器上，並插入一電池殼體中。一個捲由至少一個負極 (陽極)、一多孔電絕緣膜 (隔膜) 和一正極 (陰極) 組成。典型地，一電極係兩側上塗覆有電活性複合材料的金屬箔 (或基板)。該電活性複合材料係多孔的並且由活性材料的顆粒組成，它含有一使該等顆粒相互粘合並粘合到基板上之粘合劑，並且它含有一使電導率增加的導電添加劑。孔隙將 - 在電池組裝之後 - 充滿電解質。

該負極 (陽極) 典型地由作為集流體的一銅箔組成，該活性複合材料典型地由 $> 90\%$ 之石墨類型碳組成，該剩餘 $< 10\%$ 由粘合劑以及導電添加劑組成。

傳統的電極製備技術係一濕式塗覆製程，其中將粘性

漿料塗覆在該集流體基板上。在該傳統方法中該漿料係一基於 NMP（N-甲基-吡咯啉酮）有機溶劑之分散體。使該粘合劑（典型地一基於 PVDF（聚偏二氟乙烯）之共聚物）溶解在溶劑中，並且使導電添加劑以及電活性電極材料懸浮在該漿料中。基於 NMP/PVDF 之漿料具有良好粘力學特性，該等粘力學特性在高塗覆速度下（典型地幾 km 每小時）允許高品質工業塗覆。

PVDF 不是最好的粘合劑但是非常適用於基於有機 NMP 之塗覆技術。PVDF 作為粘合劑的一重要的方面係所謂的溶脹能力。用於電池之電解質不能溶解但可軟化該 PVDF 粘合劑。所獲得的“溶脹的”PVDF 具有 Li 離子導電性。乾燥該電極後，部分活性材料顆粒被 PVDF 覆蓋。如果 PVDF 不是離子絕緣體，則該表面覆蓋將阻止鋰之輸送。由於該溶脹聚合物之離子導電特性，並且儘管 PVDF 之覆蓋，獲得了良好的容量以及倍率性能。NMP 係可燃的並且具有一些毒性。由於吸入和爆炸危險 NMP 蒸氣係主要的關注點，並且 NMP 蒸氣不能大量釋放到環境中。

傳統的有機塗覆製程，即在集流體基板上塗覆基於 NMP/PVDF 之漿料不便宜。NMP 具有相對高的蒸發溫度，所以在相對高溫（例如 120°C）下進行乾燥該電極。由於成本和環境原因，NMP 需要從熱乾燥氣體中回收。回收可藉由冷凝作用進行但是需要能量和相對昂貴的裝備。NMP 之可燃性要求設備係防爆的，這進一步增加了它的成本。因此已嘗試由一基於水之塗覆製程替換該基於

有機 NMP 的塗覆製程。對於負極（陽極），該等嘗試已經完全成功。儘管 10 年前陽極係僅藉由一 NMP 製程塗覆的，現在陽極主要部分係藉由一基於水之塗覆製程製備的。該基於水之塗覆製程優點係：(a) 非可燃性-並且因此不需要防爆設備，(b) 較低的乾燥溫度以及 (c) 不需要回收溶劑。

一種用於陽極塗覆之典型基於水之漿料係如下製備的：將 CMC（羧甲基纖維素）溶解在水中（為了改進粘力學特性），允許工業塗覆操作。同時，CMC 充當用於基於石墨之碳電活性材料（一般是疏水的）和碳導電添加劑之表面活性劑。電極乾燥後 CMC 留下來，充當粘合劑，但是 CMC 係易碎的。為了軟化該電極，使它更有彈性並且為了改進基板與塗層 SBR（苯乙烯-丁二烯橡膠）之間附著性，細顆粒物作為粘合劑加入到該漿料中。該等粘合劑顆粒不溶解。該等高級的 SBR 膠乳粘合劑可從例如 JSR 公司（東京，日本）獲得。

在正極（陰極）情況下，一種類似的方法係希望的。類似於陽極技術，在陰極的情況下，基於水之塗覆將減少成本並且是更環境友好的。然而，與陽極相反，用於陰極的基於水之塗覆係更難的。主要的問題係許多陰極材料在水中不是惰性之事實，這導致多個問題並且使用於陰極的基於水的塗覆製程之實施複雜化。使用基於水的塗覆技術製備陰極的一實例可以在 US 2013-0034651 中找到。在電池內，陰極係處於高電壓（當相對於 Li/Li^+ 測定時）。儘

管橡膠在低陽極電壓下是穩定的，但是大多數橡膠在高電壓下分解。因此，已開發出更適合的橡膠，如氟化丙烯酸膠乳橡膠。一種這樣的粘合劑係氟丙烯酸混合膠乳（TRD202A），並且由JSR公司提供。在本說明書中，我們稱其為“FAP”：氟丙烯酸酯聚合物。

在 WO 2012-111116 中提供了一種鋰離子二次電池，該鋰離子二次電池具有一由活性材料以及在水性溶劑中的粘合劑形成之正極。該正極活性材料表面塗覆有一疏水塗層並且該粘合劑溶解或分散在該水性溶劑中。正極活性材料粉末具有從約 1 μm 至 15 μm 範圍內之二次顆粒，並藉由大量活性材料微顆粒之團聚作用形成。塗覆有一抗水樹脂之正極活性材料可藉由以下方式獲得：藉由在適當的溶劑中分散並且混合該材料與抗水樹脂（如 PVDF）製備一糊狀混合物，並且在 100°C 與 180°C 之間乾燥該糊狀混合物。這種方法不是新的，儘管由於其他原因，一類似方法已經在 WO 2009-097680 中進行了描述。本發明諸位作者觀察到藉由 WO 2012-111116 與 WO 2009-097680 中的製程獲得的塗層在解決該等意在解決的問題方面是非常不令人滿意的。完整的塗覆、使陰極表面免于水侵蝕之充分保護、以及塗層到該陰極材料上令人滿意的附著都沒有獲得。所獲得的僅僅是藉由一相對厚並且不良附著的聚合物層之部分塗覆，該聚合物層沒有滲透到晶界中，並且因此僅僅部分二次顆粒並且不是初級顆粒被保護。這在 WO 2011-054440 中進行一些詳細解釋。

預期的是在將來鋰電池市場將越來越被汽車應用所控制。汽車應用要求非常大的電池。該等電池係昂貴的並且必須以最低的可能成本生產。成本的一重要部分來自正極。藉由一廉價且環境友好的製程提供該等電極可以幫助降低成本並且促進市場的接受。因此基於水之塗覆技術係一種用於發展汽車應用的鋰電池市場的有用技術（asset）。汽車電池還需要持續很多年。在此期間，電池不總是運行。長電池壽命（battery live）涉及到 2 個特性：(a) 存儲過程中小的容量損失以及 (b) 高循環穩定性。很多汽車電池（尤其對於混合動力汽車）要求高的脈衝功率，要求高脈衝功率來使得能夠有效的再生制動以及在加速過程中用於提供足夠的功率。與脈衝功率相關的一關鍵特性係直流電阻（DCR）。低 DCR 電阻係獲得高脈衝功率必不可少的。過去，改進用一種基於水之電極塗覆製程製備的陰極之 DCR 電阻已經是一問題。此外，在電池長期運行過程中限制 DCR 增長係一問題。

本發明旨在提供用於正極的基於水之塗覆組合物，該等正極特別地適合用於該等汽車電池應用，尤其考慮到之前舉例的 DCR 問題。

【發明內容】

從一第一方面來看，本發明可提供一種基於水之鋰離子電池陰極漿料，該漿料包含一陰極活性材料，該陰極活性材料包含一鋰過渡金屬氧化物粉末，其中該鋰過渡金屬

氧化物粉末由初級顆粒團聚體組成，該等初級顆粒包含一包含聚合物之塗層。該塗層可以是疏水的。該聚合物可以是一包含至少 50 wt% 氟之含氟聚合物。

在一實施方式中，該塗層包含一第一內塗層和一第二外塗層，該第二外層包含該含氟聚合物，並且該第一內層由該含氟聚合物與該初級顆粒表面的一反應產物組成。本發明還提供了一種基於水之鋰離子電池陰極漿料，該漿料包含一陰極活性材料，該陰極活性材料包含一鋰過渡金屬氧化物粉末，其中該鋰過渡金屬氧化物粉末由初級顆粒團聚體組成，該等初級顆粒包含一包含聚合物之塗層，其中該聚合物係一包含至少 50 wt% 氟之含氟聚合物，並且其中該塗層包含一第一內塗層和一第二外塗層，該第二外層包含該含氟聚合物，並且該第一內層由該含氟聚合物與該初級顆粒表面的一反應產物組成。

在上述實施方式中，該反應產物可包含 LiF。LiF 中的鋰可以源自該初級顆粒表面。在該包含 LiF 的反應產物中的氟可源自第二外層中存在的部分地分解的含氟聚合物。在一實施方式中，該第一內塗層由具有至少 0.5 nm、較佳的是至少 0.8 nm、並且最較佳的是至少 1 nm 厚度之 LiF 薄膜組成。在某些實施方式中，該含氟聚合物可能是 PVDF、PVDF-HFP 或 PTFE 中任一種，並且該含氟聚合物較佳的是由具有在 0.2 與 0.5 μm 之間平均粒度之團聚初級顆粒構成。

在一與上述的實施方式結合的實施方式中，該鋰過渡

金屬氧化物具有通式 $Li_{1+a}M_{1-a}O_{2\pm b}M'_kS_m$ ，其中 $-0.03 < a < 0.06$ 、 $b < 0.02$ ， M 係一基於金屬之組合物，其中至少 95% 的 M 由組 Ni 、 Mn 、 Co 、 Mg 和 Ti 中任一種或多種元素組成；並且其中 M' 由組 Ca 、 Sr 、 Y 、 La 、 Ce 和 Zr 中任一種或多種元素組成，其中 $0 \leq k \leq 0.1$ ， k 係以 wt% 表示的；並且 $0 \leq m \leq 0.6$ ， m 係以 mol% 表示的。在此，可能的是 $M = Ni_xMn_yCo_z$ ，其中 $x > 0$ ， $y > 0$ ， $z > 0$ ； $x + y + z = 1$ ；並且 $x/y \geq 1$ 。在一個實施方式中， $0.33 \leq x \leq 0.7$ ，並且 $0.1 < z < 0.35$ 。在另一個實施方式中， $0.4 \leq x \leq 0.6$ ，並且 $x/y > 1$ 。在一另外的實例中， $k = m = 0$ ， $0 \leq a \leq 0.04$ ， $x + y + z = 1$ ， $0.4 \leq x \leq 0.6$ ， $x/y > 1$ ，並且 $0.1 < z < 0.35$ 。

清楚的是，根據本發明之另外產品實施方式可以具有之前所述不同產品實例所涵蓋之特徵。該水性漿料可以進一步包含一導電劑（例如超導炭黑（Super-P）或石墨）以及一基於水之粘合劑（例如羧甲基纖維素（CMC）或氟丙烯酸酯聚合物（FAP））。

從一第二方面來看，本發明可以提供上述實施方式中任一項中所述之基於水之鋰離子電池陰極漿料在製造用於鋰離子電池的陰極中之用途，其中該陰極包含一鋁基板。本發明還可以提供上述實施方式中的任一項中所述之基於水之鋰離子電池陰極漿料在製造用於汽車應用的鋰離子電池中之用途。

對於在一基於水的塗覆中之應用，本發明揭露了一基

於雙殼層包覆的 Ni-Mn-Co 或 NMC 之陰極材料。外殼層係一聚合物，並且內殼層係一 LiF 薄膜。這樣一種材料從 WO 2011-054440 中已知，在 WO 2011-054440 中詳細地討論了該材料的結構、優點以及用於其製備的方法。因此，此申請藉由引用以其全文包括在此。該外殼層增加了該陰極材料之水穩定性。較小的水表面覆蓋度將與較小的對陰極的損壞以及較小的離子交換相關聯，該離子交換不是希望的，因為它造成該漿料的 pH 的增大以及強烈的 pH 恢復，如將在下面詳細討論的。該內殼層係 LiF 並且源自該聚合物與在陰極材料的表面上或附近存在的殘留鹼之反應。該反應有效地分解該表面鹼，因此降低該陰極材料的鹼電位。在 WO 2011-054440 中對一傳統的基於 NMP（N-甲基-吡咯啉酮）有機溶劑的分散體提出了雙殼層包覆之活性材料。此專利涉及藉由在粉末燒結與結合進一電極（在電池製造商的工廠內）之間的存儲時間期間將材料暴露於空氣從環境中吸收水蒸氣和 CO_2 。由於藉由直接浸入一水性粘合劑溶液發生的該等反應具有稍微不同的性質並且劇烈（aggressive）的多，因此關於與基於水的粘合劑結合的用途，從該等空氣暴露試驗中得不出結論。的確，在帶有與鋰過渡金屬粉末直接接觸的基於水的粘合劑的電池的性能上的減弱的主要原因之一係陰極表面的損壞，該陰極表面的損壞導致電池中的不希望的反反應。這藉由 M.Spreafico 等人，2014 年 2 月 18 日在網上公開的、在工業化學與工程化學研究雜誌中的“PVDF 膠乳作為粘合劑用

於鋰離子電池中的正極”(“PVDF Latex As a Binder for Positive Electrodes in Lithium-Ion Batteries”, in Industrial & Engineering Chemistry Research, published on the internet on February 18, 2014) 得到確認。Spreafico 指出水可以漸進地損壞該等顆粒的表面，從而催化不希望的來自陰極的反應，促進不可逆反應並且導致在循環過程中的容量損失。

【圖式簡單說明】

圖 1.1：基於水之粘合劑塗覆的 NMC532 之倍率容量結果（基於 NMP 的粘合劑全電池）

圖 1.2：基於水之粘合劑塗覆的 NMC532 之溫度特性（基於 NMP 的粘合劑全電池）

圖 1.3：基於水之粘合劑塗覆的 NMC532 之 DCR 結果（基於 NMP 的粘合劑全電池）

圖 1.4：基於水之粘合劑塗覆的 NMC532 之 DCR 增加結果（基於 NMP 的粘合劑全電池）

圖 1.5：基於水之粘合劑塗覆的 NMC532 之恢復容量結果（基於 NMP 的粘合劑全電池）

圖 1.6：基於水之粘合劑塗覆的 NMC532 之保留容量結果（基於 NMP 的粘合劑全電池）

圖 1.7：在室溫下基於水之粘合劑塗覆的 NMC532 之循環穩定性結果（基於 NMP 的粘合劑全電池）

圖 1.8：在 45°C 下基於水之粘合劑塗覆的 NMC532

之循環穩定性結果（基於 NMP 的粘合劑全電池）

圖 2.1：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之粘合劑系統中之倍率容量結果

圖 2.2：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之粘合劑系統中之 DCR

圖 2.3：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之粘合劑系統中之 DCR 增加

圖 2.4：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之粘合劑系統中之保留容量

圖 2.5：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之粘合劑系統中之恢復容量

圖 2.6：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之粘合劑系統中在室溫下的循環穩定性結果

圖 2.7：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之粘合劑系統中在 45°C 下的循環穩定性結果

圖 3.1：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之粘合劑系統中之倍率容量結果

圖 3.2：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之粘合劑系統中之溫度特性

圖 3.3：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之粘合劑系統中之 DCR

圖 3.4：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之粘合劑系統中之 DCR 增加

圖 3.5：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水

之粘合劑系統中之保留容量

圖 3.6：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之粘合劑系統中之恢復容量

圖 3.7：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水的粘合劑系統中在室溫下的循環穩定性結果

圖 3.8：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之粘合劑系統中在 45°C 下的循環穩定性結果

圖 4：在 250°C 下加熱的 Li Ni-Mn-Co 氧化物/1% PVDF 混合物之 FESEM 顯微照片。

圖 5.1：塗覆電極（沒有藉由輥壓壓實）之 SEM 顯微照片

左邊：基於水的塗覆-沒有添加酸。右邊：添加了酸。

圖 5.2：比較 4 個不同樣品的平衡後、添加酸 1 分鐘後以及添加酸 2 小時後之 pH。

圖 6.1：NMC532 與雙殼層 NMC532 在基於水之粘合劑系統全電池中之倍率容量

圖 6.2：NMC532 與雙殼層 NMC532 在基於水之粘合劑系統全電池中之溫度特性

圖 6.3：NMC532 與雙殼層 NMC532 在基於水之粘合劑系統全電池中之 DCR

圖 6.4：NMC532 與雙殼層 NMC532 在基於水之粘合劑系統全電池中之 DCR 增加

圖 6.5：NMC532 與雙殼層 NMC532 在基於水之粘合

劑系統全電池中之保留容量

圖 6.6：NMC532 與雙殼層 NMC532 在基於水之粘合劑系統全電池中之恢復容量

圖 6.7：NMC532 與雙殼層 NMC532 在室溫下的循環穩定性（基於水之粘合劑全電池）

圖 6.8：NMC532 與雙殼層 NMC532 在 45°C 下的循環穩定性（基於水之粘合劑全電池）

【實施方式】

感興趣的陰極係基於 Ni-Mn-Co 或 NMC 之陰極材料。它們的通用組成係 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{M}_{1-x}]\text{O}_2$ 其中 M 係 $\text{Ni}_{1-a-b}\text{Mn}_a\text{Co}_b$ 。我們將進一步將該等氧化鋰組合物稱為“NMC”。M 可以進一步被一摻雜劑 A 摻雜至最高達 5 mol%，該摻雜劑 A 可以是選自 Mg、Al、Ti、Zr、Ca、Ce、Cr、W、Si、Fe、Nb、Sn、Zn、V 與 B 中一種或多種。已知的實例係： $a = b = 0.33$ ，導致一“111”化合物；或 $a = 0.30$ ， $b = 0.20$ ，導致一“532”化合物；或 $a = b = 0.20$ ，導致一“622”化合物。該等材料具有一種層狀的晶體結構。該結構與 MOOH 結構緊密相關。這意味著，當 NMC 浸入水中時，一定量的 Li 將經歷對質子之離子交換，我們稱之為該 NMC 之“鹼電位”。該溶解的 Li 導致水 pH 之增加。取決於該 NMC 組成、它的表面積和水的量，該離子交換將平衡並且導致 pH 的增加值。

實際上，

- NMC：水比率越高，
- 該陰極活性材料的 Li：M 比率越高，
- 該陰極材料的 Ni：Mn 比率越高，並且
- 可獲得的用於交換之表面積越大，

陰極鹼電位將越高並且該基於水之漿料之最終 pH 將越高。因為該陰極與水之比率係非常高的所以製作基於水之漿料可能是相當困難的，因此導致在漿料中少量水的很高 pH。

本發明解決了在這方面預期的兩個主要問題：

- 1) Li 對質子的離子交換損壞該陰極材料，以及
- 2) 該漿料之高 pH 導致在塗覆過程中的問題。

在基於水之塗覆過程中該陰極材料暴露于水。水可以損壞陰極物品表面。循環穩定性和可用時間（calendar live），後者藉由監測存儲之後的恢復容量測定，由表面特性控制。因此，可能是基於水之塗覆導致差的循環穩定性以及短的可用時間。藉由本發明實現了不惡化循環穩定性和使用時間的基於水之塗覆技術之發展。

鋁箔幾乎專門作為集流體用於陰極。鋁結合了高 Li 電壓下對抗腐蝕的高穩定性和良好的力學特性、輕重量以及高導電性。可惜，Al 箔對具有高 pH 之鹼性溶液腐蝕侵蝕沒有抵抗力。一基於水之 NMC 漿料（尤其如果該 NMC 中的 Ni：Mn 比率係高的）係一相對濃縮之鹼性 LiOH 溶液。甚至在塗覆與乾燥之間的幾分鐘內，該基於水之漿料會嚴重腐蝕該鋁集流體箔。有 3 種方式來解決這個問題：

(a) 增加鋁的抗腐蝕性，(b) 向該漿料中添加酸來中和該鹼性溶液以便使其腐蝕性較小以及 (c) 降低該陰極材料之鹼電位。解決方案 (a) 受限於鋁之工業品質的可獲得性。

解決方案 (b) 致力於藉由添加酸減小該基於水的漿料的 pH。以此方式可以塗覆該漿料並且鋁箔不被腐蝕。然而，添加酸後，該漿料尚未達到一穩定態，並且該 pH 將恢復-其值將開始再次增加。此“pH 恢復”對於 NMC 是典型的並且當該 NMC 的鹼電位越高時將會越強，例如對於一更高的 Ni : Mn NMC。其他陰極材料像 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 基的尖晶石以及橄欖石 LiFePO_4 或者具有較低的鹼電位或者對於 pH 恢復示出較小的傾向。pH 恢復的風險導致對於立即塗覆該漿料的需求。在大規模生產條件下（其中塗覆製程經常持續許多小時）這係很難實現的。在這段時間期間關鍵的特性像粘度、分散度等等需要保持穩定。然而，如果該 pH 改變，則關鍵的特性（其取決於 pH）改變並且該塗覆製程變得不穩定。塗覆過程中的任何不穩定像 pH 的改變、粘度的改變、等等將是一嚴重的問題。如果該 NMC 陰極材料具有一較高的鹼電位，則需要添加更多酸，並且 pH 恢復將會更嚴重，導致甚至更嚴重的漿料問題。因此本發明提供了具有改進的水穩定性之 NMC 陰極材料，當在該漿料中應用時其對於 pH 恢復示出較小傾向。

對於解決方案 (c) 不同的 NMC 材料係可供使用的：

在 NMC 三角形 (LiNiO_2 - LiCoO_2 - $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$) 中，3 個主要的區域係感興趣的：

1： LiCoO_2 ：可以以一種方式來製備“LCO”使得它具有非常低的鹼電位以及酸添加後的小的 pH 恢復。因此， LiCoO_2 原則上作為陰極材料適合用於基於水之塗覆；並且不要求降低該鹼電位。然而，已知的是 LCO 具有嚴重缺陷。一主要缺陷係與相對高的鈷金屬成本相關的 Co 資源之相對短缺。還更糟糕的是，歷史上鈷的價格示出劇烈的波動，並且該等波動有可能增加了對於找到 LiCoO_2 的替代物的需求。由於這個以及其他的原因，對於在汽車應用中的使用，LCO 不是較佳的材料。

2：具有 $\text{Ni} : \text{Mn} \leq 1$ 的 NMC：具有接近一的 $\text{Ni} : \text{Mn}$ 的材料係穩固的 (robust)、相對水穩定的並且具有一相對低的鹼電位。這種陰極材料之實例係 442 或 111 的 NMC ($\text{Li}[\text{Li}_{0.05}\text{M}_{0.95}]\text{O}_2$ 其中 $\text{M} = \text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}$ 或 $\text{M} = \text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}$)。它們原則上適用於基於水之塗覆並且根據本發明的降低鹼電位的一表面處理將是有益但是較少需要。

3：具有高 $\text{Ni} : \text{Mn} > 1$ 的 NMC：隨著 NMC 中 $\text{Ni} : \text{Mn}$ 比率增大，該陰極容量增大，並且需要較少的鈷添加。因此陰極材料像 532 或 622 (其中 $\text{M} = \text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$ 或 $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ 的 LiMO_2 ，可能被摻雜) 結合了高容量和相對低的原料價格。它們保證最終電池容量的每 Ah (安培小時) 的廉價成本。因此如果該等優點可以用在汽車應

用中是非常有利的。然而，隨著 Ni : Mn 增加，該鹼電位急劇增加，並且初看起來對於高 Ni 的 NMC 陰極材料應用基於水之電極塗覆將是非常困難的。這個問題已經藉由本發明解決了。對於汽車工業特別感興趣的是具有“中間高”NMC 的 NMC 陰極材料，像 532，其中 $1 < \text{Ni} : \text{Mn} < 4$ ，並且更具體地 $1.2 < \text{Ni} : \text{Mn} \leq 2$ 。該等陰極材料（由於其低的每 Ah 容量成本）目前被用在低端電池中。成本上的競爭係非常強的，因此藉由應用基於水之塗覆製程節約成本變得重要，也用於低端應用。同時，中間高的 NMC 陰極像 532 對於基於水的塗覆是有希望的，因為在該漿料中需要的鹼含量降低係受限的，並且鹼含量輕微降低或水穩定性改進可以足夠允許成功的基於水之塗覆。對於該等材料，本發明係特別地感興趣的。

在本發明中另一方面係該漿料分散體之穩定性。一工業塗覆操作要求的是該漿料在塗覆過程中保持良好分散。取決於在溶劑中的固體成分（包括該陰極粉末和常見的碳添加劑）之表面電荷，一分散體可以是穩定的或可以傾向於團聚。通常一 pH 區域存在，其中一分散體係穩定的，但是如果 pH 值改變，則該漿料可變得不穩定。為了獲得一穩定的漿料，限制該陰極粉末的鹼電位係令人希望的。本發明提供了具有與水相互作用少的 NMC 陰極材料，給予更多的自由來以一方式調節該漿料的 pH 以便穩定該分散體並且避免團聚。

當應用一傳統的基於有機 NMP/PVDF 之塗覆時，該

電極活性材料可能部分地被 PVDF 粘合劑包覆。在電池中該 PVDF 塗層將在電解質中溶脹，因此變得對於 Li 離子是導電的。類似地，基於水的塗覆後，當使用一 CMC 增稠劑時，乾燥之後該電活性陰極材料可以部分或完全被 CMC 包覆。然而與 PVDF 相反，CMC 在該電解質中不溶脹並且傾向於產生一具有低 Li 離子導電性的表層。這個層導致增加的 DCR 電阻。本發明解決了發展導致低的 DCR 電阻之基於水之塗覆技術，以及在電池運行過程中降低 DCR 增加的關鍵問題。本發明傳授了：一可在電解質中溶脹的聚合物表面的存在產生了附加的擴散路徑，該等路徑可以降低直流電阻。

另外，當應用基於 NMP/PVDF 之塗覆時，該等陰極顆粒係由一允許一些彈性之柔性聚合物連接的。對於基於水之塗覆，該彈性係藉由添加橡膠顆粒（SBR，在陽極的情況下）提供的。對於本發明中的陰極，使用了氟化丙烯酸膠乳（FAP）橡膠。初步數據顯示（儘管該陰極條件的增加的穩定性（在高 Li 電壓下））：在惡劣條件下該穩定性不足以佔優勢。一更有彈性之陰極材料的發展允許降低所需要的膠乳量，這樣使得膨脹降低。

如前所說，為避免鋁腐蝕並且為了改進漿料的穩定性，對陰極材料存在需求，該等陰極材料具有高容量但具有低的鹼含量，這似乎是矛盾的。具有疏水表面保證更高的水穩定性。一彈性聚合物表面膜，如在本發明中提供的，保證更好的電極力學特性，具體地脆性的降低係預期

的。如果該表面膜在電解質中溶脹，則我們可以預期更高的倍率性能和較小的 DCR 電阻。

實驗細節

1) 塗覆

在實例 1 中描述了基於有機 NMP 之塗覆製程。在實例 2 中描述了基於水之塗覆製程。

2) 全電池組件

出於全電池測試目的，將製備的正極（陰極）與一個典型地是石墨類型的碳的負極（陽極），以及一多孔的電絕緣膜（隔膜）進行組裝。該全電池係藉由以下主要步驟製備的：(a) 電極分切 (b) 電極乾燥 (c) 捲繞膠捲 (d) 封裝。

(a) 電極分切：基於 NMP 或水的塗覆後該電極活性材料可藉由一分切機分切。根據電池應用確定該電極的寬度和長度。

(b) 附接接頭：有兩種類型的接頭。將鋁接頭附接到該正極（陰極）上，並且將銅接頭附接到該負極（陽極）上。

(c) 電極乾燥：將製備的正極（陰極）和負極（陽極）在一個真空烘箱中在 85°C 至 120°C 下乾燥 8 小時。

(d) 捲繞膠捲：乾燥該電極後，用捲繞機制成一膠捲。一膠捲由至少一個負極（陽極）、一多孔電絕緣膜（隔膜）和一正極（陰極）組成。

(e) 封裝：將製備的膠捲用鋁層壓膜封裝結合進 800 mAh 電池中，產生一種袋式電池 (pouch cell)。進一步地，該膠捲用電解質浸漬。根據該正極和負極以及多孔隔膜的孔隙率和尺寸計算電解質的量。最後，藉由一封口機密封該封裝的全電池。

3) 全電池評價

許多不同的全電池評價試驗係可能的。本發明示出了 (a) 循環穩定性，(b) 容量和倍率容量，(c) 膨脹，(d) 存儲試驗以及 (e) DCR 電阻試驗結果。

(a) 循環穩定性：電池完全充電和放電持續幾百次循環。該等循環試驗在 25°C 下或在高溫（例如 45°C）下進行以加速不想要的副反應，因此推動更快的容量損失。在基於水之塗覆情況下，我們可以預期水暴露可損壞該陰極。該損壞的陰極可負面影響在高溫下的循環穩定性。

(b) 容量和倍率容量：容量係在 0.1C 倍率的速度下、在 4.3 V 與 2.7 V 之間測定的放電容量。該倍率容量係在 0.5、1.0、2.0、3.0 和 4.0C 的速度下的放電容量，表示為在 0.2C 下的倍率的一百分比。0.2C 與在 5 小時內使一充電電池放電的電流相對應。1C，例如，是比該 0.2C 電流大 5 倍的電流。

(c) 膨脹：使袋式電池完全充電並且插入到烘箱中，該烘箱被加熱到 90°C 並且在那個溫度下停留幾個小時。在 90°C 下該充電陰極與電解質反應並且產生氣體。該逸出的氣體產生一膨脹。在該等實例中我們報導了高溫暴露

4 小時後測定的厚度增加（= 膨脹）的值。對於很多應用，膨脹係一相關問題並且此外，諸位作者預期膨脹係一檢測由於在塗覆過程中的水暴露造成的最終的表面損傷之非常敏感的方法。

(d) 存儲試驗，即剩餘的和恢復的容量：使電池完全充電並且在 60°C 下存儲 1 個月。一個月後將該電池從 60°C 室中移出並在 25°C 下進行測試。使該電池放電，在放電過程中測定剩餘容量。再充電後使該電池放電並且獲得恢復的容量。在這次容量檢查後存儲在 60°C 下繼續另一個月，再次測定剩餘和恢復的容量，然後第三次存儲該電池，並且再次測定。對於許多應用，除了相關性外，存儲實驗也是一評價在基於水之塗覆過程中的陰極損壞之非常敏感的工具。

(e) 與存儲試驗結合的 DCR 電阻試驗：在 60°C 下存儲 1、2 以及 3 個月後，除了容量測量之外，測定該電池 DCR 電阻。DCR 電阻從對電流脈衝的電壓回應中獲得，所用的程序係根據 USABC 標準（美國先進電池聯盟（United States Advanced Battery Consortium）LLC）。對於實際應用，DCR 電阻係非常相關的，因為數據可以用於將衰減率外推至將來以預測電池壽命；此外，DCR 電阻對於檢測對該等電極的損壞係非常敏感的，因為電解質與陽極或陰極之間反應產物作為低導電表層沈澱出來。

在所有的實驗中所謂的 NMC532（在 $\text{Li}_{1.03}\text{M}_{0.97}\text{O}_2$ 中具有一種金屬組成 $\text{M} = \text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$ 的 NMC）作為陰極

材料使用。NMC532 係一相對便宜的陰極材料；它具有中高鹼含量。NMC532 具有相對高的容量，在 0.1C 倍率下測試的大約 170 mAh/g（在 4.3 V 下）。具有較低 Ni 含量的 NMC 通常具有較低鹼並且因此允許更容易的基於水之塗覆。然而，含較低鹼之陰極材料（像 NMC111）也傾向於具有較低可逆容量。因此，NMC532 係低金屬成本，藉由基於水之製程塗覆的可行性以及可接受的高容量的良好的折中。在以下實例中將對本發明進行闡釋。

實例 1

實例 1 證實了基於水之塗覆與正常的基於 NMP 之塗覆相比如何導致很多變化。示出了在一基於水之塗覆製程中使用的不同步驟以及化學品之影響（例如 CMC 粘合劑的影響或水暴露的影響）。這係藉由製備不同陰極材料完成的，該等陰極材料全部來源於同型的先質，該先質係大規模生產的 NMC532 粉末。該等陰極材料然後用常規基於有機 NMP 的塗覆製程塗覆並且組裝完全袋式電池。對化學品的選擇，添加的化學品的量以及製程條件進行選擇以模擬一典型的基於水之塗覆。表 1.1 示出了該實驗設計。

表 1.1：基於水之粘合劑成分塗覆的 NMC532 樣品清單

實例	產品描述	
1A	參比 (NMC532)	NMC
1B	1A 水洗樣品	NMC + H ₂ O
1C	FAP (1.0 wt%) 塗覆的 1A	NMC + H ₂ O + FAP
1D	CMC (1.0 wt%) 塗覆的 1A	NMC + H ₂ O + CMC
1E	FAP (1.0 wt%) 與 CMC (1.0 wt%) 塗覆的 1A	NMC + H ₂ O + CMC + FAP

NMC532 樣品之製備

1A) 參比 NMC532 之製備

該參比 NMC532 係在優美科（韓國）（Umicore (Korea)）的大規模生產（MP）線上，藉由以下步驟製造的：(a) 鋰與鎳-錳-鈷先質共混；(b) 在一氧化氣氛中合成；和 (c) 研磨。每個步驟的詳細說明係如下：

步驟 (a)：用一乾粉混合製程使鋰與 Ni-Mn-Co 先質共混。將該等先質放進一容器中。將碳酸鋰和混合的 Ni-Mn-Co 羥基氧化物用作鋰與 Ni-Mn-Co 之先質。將該等先質在一豎直的單軸混合機內藉由一乾粉混合製程共混。

步驟 (b)：在一氧化氣氛中燒結。將該來自步驟 (a) 的粉末混合物在一隧道式爐中在一氧化氣氛中燒結。該燒結溫度係 $> 900^{\circ}\text{C}$ 並且該停留時間係約 10 小時。乾空氣

作為一氧化氣使用。

步驟 (c)：在燒結之後，最終，將該樣品在一個研磨機內進行研磨。

1B) 帶有水暴露的 NMC532 之製備

製備實例 1B 來調查水暴露的影響該水暴露類似于該基於水的塗覆製程中的製備漿料隨後乾燥。用於該水暴露的粉末係相同的 MP 等級並且實際上與樣品 1A 相同。

實例 1B 係藉由以下主要步驟製備的：(a) 使該 MP 粉末樣品浸入水中；和(b) 乾燥。

每個步驟的詳細說明係如下：

步驟 (a)：將 1.3 kg 的一 MP NMC532 樣品和 390 ml H_2O 加入到一燒杯中。用一頂置式攪拌器在 200 rpm 下將該混合物攪拌 1 小時。

步驟 (b)：乾燥：將鋰 鎳-錳-鈷氧化物和水的混合物，呈一漿料的形式，在一對流爐中在 $150^{\circ}C$ 下乾燥 15 小時。

1C) 帶有水暴露和 FAP 添加的 NMC532 之製備

製備實例 1C 以調查水暴露連同一 FAP 粘合劑添加的影響。該暴露與該基於水的塗覆製程的製備漿料隨後乾燥相關。使用的粉末係相同的 MP 等級並且實際上與樣品 1A 相同。

實例 1C 係藉由以下主要步驟製備的：(a) NMC532

(99%) 與基於水的粘合劑成分 (1%) 和水的濕混合 ;
(b) 乾燥 ; 和 (c) 研磨。

每個步驟的詳細說明係如下 :

步驟 (a) : 將 2 kg 的 NMC532 樣品與水 (600 ml) 混合並且添加 40.4 g 的一種在水中 50 wt% 的 FAP 粘合劑分散體。用一頂置式攪拌器在 600 rpm 下將該混合物攪拌 1 小時。

步驟 (b) : 乾燥 : 將該漿料在一對流爐中在 150°C 下乾燥 20 小時

步驟 (c) : 在乾燥之後 , 最終 , 將該樣品在一研磨機內進行研磨

1D) 帶有水暴露和 CMC 添加的 NMC532 之製備

製備實例 1D 以調查水暴露連同一 CMC (改變粘度的粘合劑添加劑) 添加的影響。該暴露與該基於水的塗覆製程的製備漿料隨後乾燥相關。使用的粉末係相同的 MP 等級並且實際上與樣品 1A 相同。

實例 1D 係藉由以下主要步驟製備的 : (a) NMC532 (99 wt%) 與 CMC (1 wt%) 和水的濕混合 ; (b) 乾燥 ; 和 (c) 研磨。

每個步驟之詳細說明係如下 :

步驟 (a) : 將 2 kg 的 NMC532 樣品與水 (100 ml) 混合並且添加 1030 g 的在水中的 2 wt% CMC 溶液。用一頂置式攪拌器在 600 rpm 下攪拌該混合物 1 小時。

步驟 (b)：乾燥：將該漿料在一對流爐中在 150°C 下乾燥 20 小時

步驟 (c)：在乾燥之後，最終，將該樣品在一研磨機內進行研磨。

1E) 帶有水暴露和粘合劑添加劑 CMC 以及 FAP 的 NMC532 的製備

製備實例 1E 以調查水暴露連同兩種粘合劑成分 (FAP 和 CMC) 的影響。該暴露類似于該基於水的塗覆製程的製備漿料隨後乾燥。使用的粉末係相同的 MP 等級並且實際上與樣品 1A 相同。

實例 1E 係藉由以下主要步驟製備的：(a) NMC532 (98%) 與基於水的粘合劑成分 (1% + 1%) 和水的濕混合；(b) 乾燥；和 (c) 研磨。

每個步驟的詳細說明係如下：

步驟 (a)：將 1.3 kg 的 NMC532 樣品與水 (50 ml) 和 663 g 在水中 1 wt% CMC 溶液以及 26.5 g 在水中 50 wt% FAP 分散體混合。用一頂置式攪拌器在 140 rpm 下攪拌該混合物 1 小時。

步驟 (b)：乾燥：將該漿料在對流爐中在 150°C 下乾燥 20 小時

步驟 (c)：在乾燥之後，最終，將該樣品藉由一研磨機進行研磨。

製備漿料與塗覆

藉由將 700 g 實例 1A 的 NMC532 (或實例 1B-1E 的暴露的樣品) 與 NMP, 7.29 g 的石墨, 7.29 g 的 super P® (特密高公司 (Timcal) 的導電炭黑) 和 145.8 g 在 NMP 溶液中的 10 wt% 基於 PVDF 的粘合劑混合來製備一種漿料。將該混合物在一行星式混合器中混合 2.5 小時。在混合過程中添加額外的 NMP。將該混合物轉移到一分散混合器中並且在進一步 NMP 添加下混合 1.5 小時。所用 NMP 的一典型的總量係 230 g。該漿料中的最終固體含量係大約 70 wt%。

將該漿料轉移到一塗覆線上。製備兩次塗覆的電極。目視檢查以及在顯微鏡下調查電極。沒有檢測到針孔, 並且沒有檢測到氧化鋁腐蝕的證據。該電極表面係平滑的。該電極載量係 16.1 g/cm^2 。該等電極藉由一輥式壓機壓實以獲得大約 3.2 g/cm^3 的電極密度。該等電極用於製備如之前所述的袋式電池類型的全電池。

全電池測試結果

表 1.2 至 1.7 列出了該全電池測試的詳細結果。圖 1.1-1.6 以圖的形式示出了該等表中的數據。表 1.2 示出了在 25°C 下測試的可逆容量和倍率性能的結果。該可逆容量係每處理過的樣品之重量, 包括基於水的粘合劑成分的重量, 碳添加劑和 PVDF (來源於基於 NMP 的塗覆) 重量當然排除。圖 1.1 匯總了表 1.2 的結果。

表 1.3 示出了從 -20°C 下的性能至 60°C 下的性能範圍內的溫度特性。該表中的數據以將完全充電（在 25°C 下）的電池浸入一恒溫室（temperature chamber）並且在溫度平衡後在 0.5C 倍率下測定放電容量後的 % 獲得的容量表示。圖 1.2 匯總了表 1.3 的結果。

表 1.4 示出了膨脹試驗的結果。將完全充電的電池插入到在 90°C 下的一預熱爐中並且在 90°C 下保持 4 小時，在這之後測定該厚度並與初始電池厚度進行比較。

表 1.5 示出了該 DCR（ $\text{DCR} = \text{DC 電阻}$ ）。根據用於脈衝測試的 USABC 程序計算 DC 電阻。該等脈衝係 1C 倍率持續 10 秒。圖 1.3 和 1.4 匯總了表 1.5 的數據。

表 1.6 和 1.7 示出了在 60°C 下存儲 3 個月的結果。表 1.6 示出了恢復容量。表 1.7 給出了保留容量。將兩個全充電電池插入到在 60°C 下加熱的室中。1 個月之後，移出該等電池，並且在 25°C 下使該等電池放電（釋放該保留容量）然後再充電並且放電，第二次的放電產生該恢復容量。該充電/放電循環在 $1\text{C}/1\text{C}$ 倍率下進行。在這之後，該等電池再次充電，並且繼續存儲，並且在第二個月之後測定恢復和保留數據。在 3 個月後重複相同的操作。圖 1.5 和 1.6 匯總了獲得的數據。

最終，圖 1.7 和 1.8 顯示了在 25°C 下或 45°C 下的循環穩定性。該等圖示出了在以 $1\text{C}/1\text{C}$ 充電/放電循環的循環過程中的放電容量比（與在 1C 放電倍率下的初始放電容量相比），每第 50 次的循環係以較低的倍率（ $1\text{C}/0.2\text{C}$

充電/放電）。

明顯地，用在一基於水之塗覆中的水暴露和化學品的添加改變該電池的性能。在大多數情況下性能惡化。然而，出人意料，具有包含用於基於水之塗覆所需的所有化學品（1% CMC + 1% FAP，水暴露的）的陰極的電池示出了良好的整體性能：該容量和倍率性能大致類似於參比，DCR 和儲存特性比較好，並且循環穩定性類似或僅略差，甚至膨脹係大致類似的。

實例 1 允許得出以下結論：基於水之塗覆係可能的，並且用於基於水之塗覆的化學品係與全電池相容的，並且最終該要求的水暴露不會導致急劇的電池惡化。

表 1.2：基於水之粘合劑塗覆的 NMC532 的容量與倍率容量結果（基於 NMP 的粘合劑全電池）

實例	說明	容量 (mAh/g)	倍率容量					
			0.2C	0.5C	1.0C	2.0C	3.0C	4.0C
1A	參比	156.7	100.0	96.7	93.1	85.0	64.0	43.0
1B	水洗的	149.3	100.0	95.4	90.1	72.0	45.0	28.0
1C	FAP 塗覆的	154.2	100.0	95.8	90.8	74.0	50.0	32.0
1D	CMC 塗覆的	152.9	100.0	96.1	91.9	80.0	56.0	37.0
1E	FAP、CMC 塗覆的	157.7	100.0	96.6	93.3	87.0	69.0	49.0

表 1.3：基於水之粘合劑塗覆的 NMC532 之溫度特性結果（基於 NMP 的粘合劑全電池）

實例	說明	溫度特性					
		-20°C	-10°C	0°C	25°C	40°C	60°C
1A	參比	53.4	75.5	84.9	100.0	104.7	108.1
1B	水洗的	31.4	65.6	81.4	100.0	105.6	105.3
1C	FAP 塗覆的	47.6	72.3	83.8	100.0	104.0	103.5
1D	CMC 塗覆的	42.4	70.1	82.7	100.0	104.9	107.1
1E	FAP、CMC 塗覆的	53.2	74.3	84.9	100.0	104.7	106.5

表 1.4：基於水之粘合劑塗覆的 NMC532 之膨脹結果（基於 NMP 的粘合劑全電池）

實例	說明	膨脹（%）
1A	參比	39.1
1B	水洗的	50.9
1C	FAP 塗覆的	47.0
1D	CMC 塗覆的	56.9
1E	FAP、CMC 塗覆的	37.1

表 1.5：基於水之粘合劑塗覆的 NMC532 之 DCR、DCR 增加（基於 NMP 的粘合劑全電池）

實例	DCR (mΩ)				DCR 增加 (%)		
	0 月	1 月	2 月	3 月	1 月	2 月	3 月
1A	98.7	157.5	200.7	237.5	59.0	103.0	141.0
1B	155.3	435.4	568.2	660.8	180.0	266.0	325.0
1C	136.8	515.1	709.6	840.0	277.0	419.0	514.0
1D	128.1	217.9	293.7	351.1	70.0	129.0	174.0
1E	106.9	174.0	213.0	245.8	63.0	99.0	130.0

表 1.6：基於水之粘合劑塗覆的 NMC532 之恢復容量（基於 NMP 的粘合劑全電池）

實例	說明	恢復容量 (%)		
		1 月	2 月	3 月
1A	參比	93.4	82.9	74.0
1B	水洗的	73.2	52.9	39.7
1C	FAP 塗覆的	59.0	36.5	26.3
1D	CMC 塗覆的	92.8	69.8	67.6
1E	FAP、CMC 塗覆的	91.9	84.7	78.2

表 1.7：基於水之粘合劑塗覆的 NMC532 之保留容量（基於 NMP 的粘合劑全電池）

實例	說明	保留容量 (%)		
		1 月	2 月	3 月
1A	參比	84.4	53.6	46.2
1B	水洗的	71.0	43.5	30.9
1C	FAP 塗覆的	60.4	35.0	21.2
1D	CMC 塗覆的	86.9	62.7	48.8
1E	FAP、CMC 塗覆的	85.5	69.8	57.1

實例 2

這個實例將比較包含藉由一基於水之塗覆製程（實例 2B）製備的正極之全電池相對於源自一基於 NMP + PVDF 之塗覆製程（實例 2A）的常規電極之性能。如在實例 1 中，NMC532（具有一金屬組成 $M = Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}$ 的 NMC）作為陰極材料使用，實例 2A 的材料與實例 1A 中的相同，實例 2B 中的材料使用一粉末，該粉末係相同的 MP 等級並且實際上與樣品 1A 相同。該等常規電極係如在實例 1 中所描述的製備的。

對於基於水的漿料製備和電極塗覆，藉由將 96 wt% 的 NMC532 粉末、1.5 wt% 的超導炭黑和 1 wt% 的石墨（作為導電劑），0.7 wt% 的羧甲基纖維素（CMC）和 1 wt% 的含氟丙烯酸酯聚合物（FAP）（作為該混合物的基

於水的粘合劑) 混合來製備一漿料。將此混合程序分成兩個步驟；第一步驟係用一行星式混合機低速混合大約 2.5 小時。該第一混合步驟的速度係大約 100 rpm。該第二步驟係用一分散混合機高速混合大約 1 小時。該第二混合步驟的速度係大約 4000 rpm。

在一塗膜機內將製備的漿料塗覆到鋁箔上。以固定的載重量、長度和寬度製備電極。該塗覆溫度係 60°C (在機器內)。塗覆後，該電極用一壓床壓制，獲得 3.2 g/cm³ 的電極密度。將該製備的電極在 85°C 下在一真空烘箱中乾燥 8 小時。

電化學測試：表 2.1-2.4 匯總了電化學電池特性的結果。圖 2.1-2.7 示出了表中的數據。

表 2.1 和圖 2.1 示出了在 25°C 下測試的可逆容量和倍率性能之結果。NMC532 在基於 NMP 的粘合劑系統和基於水的粘合劑系統中具有類似容量。

表 2.2 示出了該 DCR (DCR = DC 電阻)。根據用於脈衝測試的 USABC 程序計算 DC 電阻。該等脈衝係 1C 倍率持續 10 秒。圖 2.2 和 2.3 匯總了表 2 的數據。

表 2.3 和 2.4 示出了在 60°C 下存儲 3 個月的結果。表 2.3 示出了該恢復容量，表 2.4 給出了該保留容量。試驗方案與實例 1 中的一樣。

在高溫存儲試驗過程中，NMC532 在該基於水的粘合劑系統中的 DCR 和 DCR 增長好於 NMC532 在該基於有機 NMP 的粘合劑系統中的 DCR 和 DCR 增長。對於保留容量

和恢復容量，在該基於水的粘合劑系統中的 NMC532 樣品具有與在該基於 NMP 的粘合劑系統中的 NMC532 可比較的結果。

最後，圖 2.6 與 2.7 分別顯示了在 25°C 下和在 45°C 下的循環穩定性。該等圖示出了在以 1C/1C 充電放電循環的循環過程中的放電容量比（與在 1C 放電倍率下的初始放電容量相比），每第 50 次的循環係以較低的倍率（1C/0.2C 充電/放電）。與基於 NMP 的粘合劑系統相比，該等具有基於水之電極的電池在室溫下的循環穩定性是輕微更好的。在高的 T （ 45°C ）下具有基於水之塗覆電極的電池示出了一明顯更好的結果。

可以總結的是基於水之塗覆技術可以應用于汽車應用之 NMC 化合物。對於該 NMC532 產品，該基於水之粘合劑系統具有一輕微的更低，但是仍然可以接受之倍率性能。對於高溫存儲試驗（DCR，DCR 增加）和循環穩定性，基於水的塗覆示出了一優於常規塗覆之優點，尤其在 45°C 高溫下。

表 2.1：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之粘合劑系統中之容量與倍率容量

實例	說明	容量 (mAh/g)	倍率容量 (%)					
			0.2C	0.5C	1.0C	2.0C	3.0C	4.0C
2A	NMP (PVDF) 粘合劑系統	156.7	100.0	96.7	93.1	84.6	64.2	42.6
2B	基於水的粘 合劑系統	157.3	100.0	96.5	92.9	81.2	57.9	37.7

表 2.2：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之粘合劑系統中之 DCR、DCR 增加

實例	說明	DCR (mΩ)				DCR 增加 (%)		
		0 月	1 月	2 月	3 月	1 月	2 月	3 月
2A	NMP (PVDF) 粘合劑系統	101.1	157.4	200.7	237.5	55.7	98.5	135.0
2B	基於水的粘 合劑系統	114.2	153.3	176.6	202.3	34.3	54.6	77.2

表 2.3：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之
粘合劑系統中之保留容量

實例	說明	保留容量 (%)		
		1 月	2 月	3 月
2A	NMP (PVDF) 粘 合劑系統	84.4	53.6	46.2
2B	基於水的粘 合劑系統	74.6	65.2	59.5

表 2.4：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之
粘合劑系統中之恢復容量

實例	說明	恢復容量 (%)		
		1 月	2 月	3 月
2A	NMP (PVDF) 粘合劑系統	93.4	82.9	74.0
2B	基於水的粘 合劑系統	85.0	72.9	72.0

實例 3

在這個實例中，重複實例 2B (= 3B1) 的基於水之製備以檢查再現性。該實例將第二批全電池 (second full cell lot) 3B2 的結果與 3B1 的結果進行了比較。該實例證實了實例 2 的結果係可再現的。測定了附加特性像膨脹或低溫性能。表 3.1-3.6 匯總了該等試驗之結果。圖 3.1-3.8 示出了該等表中的數據。對於圖 3.1-3.7，使用下列參

比：

實例	在圖 3.1-3.7 中使用的參比
3A = 1A	AL521
3B1	AL634
3B2	AL777

表 3.1 示出了在 25°C 下測試的可逆容量和倍率性能結果。圖 3.1 匯總了表 1 的結果。實例 3B2 示出了與實例 3B1 類似容量。

表 3.2 和 3.3 將包含藉由一基於水之塗覆製程（實例 3B2）製備的正極的全電池與源自一基於 NMP + PVDF 的塗覆製程（實例 3A，與實例 1A 相同的材料）之常規電極進行了比較。表 3.2 示出了在 -20°C 下的性能至 60°C 下的性能範圍內的溫度特性。該表中的數據以將該完全充電（在 25°C 下）的電池浸入一恒溫室並且在溫度平衡後、在 0.5C 倍率下測定放電容量後的 % 獲得的容量表示。圖 3.2 匯總了表 3.2 的結果。可以清楚看到，具有基於水的陰極的電池比不上具有一基於 NMP 的粘合劑系統的電池的低溫特性，即使該等結果係不可接受的。表 3.3 示出了膨脹試驗的結果。將完全充電的電池插入在 90°C 下的一預熱爐中，在 90°C 下保持 4 小時，並且在那段時間測定厚度並將其與初始電池厚度進行比較。NMC532 在基於水的粘合劑系統（Ex 3B2）中的膨脹特性比 NMC532 在基於

NMP 的粘合劑系統（ Ex 3A ）中的差。

表 3.4 示出了該 DCR（DCR = DC 電阻）。根據用於脈衝測試的 USABC 程序計算 DC 電阻。該等脈衝係 1C 倍率持續 10 秒。圖 3.3 和 3.4 匯總了表 3.4 的數據。

表 3.5 和 3.6 示出了在 60°C 下存儲 3 個月的結果。表 3.5 示出了該保留容量，表 3.6 給出了該恢復容量。圖 3.5 和 3.6 匯總了獲得的數據。實例 3B2 給出了與實例 3B1 相比類似的或輕微改進的結果。最後，圖 3.7 與 3.8 顯示了在 25°C 下或在 45°C 下的循環穩定性。該方案係與實例 2 中的一樣，並且該等結果係可再現的。

可以總結的是基於水的塗覆技術可以應用並且給出了可再現的結果。實例 3B2 確認了實例 3B1 的結果。具體地，實例 3B2 確認了基於水的塗覆示出了較低的 DCR、良好的存儲特性和良好的循環壽命，儘管倍率性能係差的。還可以得出以下結論：為了應用基於水的塗覆尤其是膨脹，倍率性能以及低 T 性能仍應該提高。

表 3.1：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之粘合劑系統中之容量與倍率容量

實例	說明	容量 (mAh/g)	倍率容量 (%)					
			0.2C	0.5C	1.0C	2.0C	3.0C	4.0C
3B1	基於水的粘合劑系統	157.3	100.0	96.5	92.9	81.2	57.9	37.7
3B2		156.1	100.0	96.6	92.9	81.7	58.9	36.5

表 3.2：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之粘合劑系統中之溫度特性

實例	說明	溫度特性					
		-20°C	-10°C	0°C	25°C	40°C	60°C
3A = 1A	NMP (PVDF) 粘合劑系統	53.4	75.5	84.9	100.0	104.7	108.1
3B2	基於水的粘合劑系統	40.4	68.6	83.8	100.0	104.9	106.8

表 3.3：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之粘合劑系統中之膨脹特性

實例	說明	膨脹 (%)
3A = 1A	NMP (PVDF) 粘合劑系統	39.1
3B2	基於水的粘合劑系統	69.3

表 3.4：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之粘合劑系統中之 DCR、DCR 增加

實例	說明	DCR (mΩ)				DCR 增加 (%)		
		0 月	1 月	2 月	3 月	1 月	2 月	3 月
3B1	基於水的粘合劑系統	114.2	153.3	176.6	202.3	34.3	54.6	77.2
3B2		112.4	139.5	159.5	170.7	24.1	41.9	51.8

表 3.5：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之粘合劑系統中之保留容量

實例	說明	保留容量 (%)		
		1 月	2 月	3 月
3B1	基於水的粘合劑系統	74.6	65.2	59.5
3B2		81.5	57.6	54.7

表 3.6：NMC532 在基於 NMP 之粘合劑系統與基於水之粘合劑系統中之恢復容量

實例	說明	恢復容量 (%)		
		1 月	2 月	3 月
3B1	基於水的粘合劑系統	85.0	72.9	72.0
3B2		92.5	86.0	81.6

實例 4

這個實例揭露了一雙殼層包覆的 NMC 的製備，如在 WO 2011/054440 中描述的。該雙殼層包覆的 NMC 具有一由 LiF 組成之內殼層。該 LiF 係氟化聚合物與存在于未包覆的材料表面上的可溶性鹼反應的結果。由於這種表面鹼的消耗，總鹼含量（如藉由 pH 滴定測量）降低。較低的鹼含量應當導致比未包覆的 NMC 低的膨脹。該外殼層係一疏水聚合物。在製備基於水的漿料的過程中，該外部聚合物殼層保護至少部分的 NMC 表面免于水暴露。電池組裝後，該疏水聚合物在電解質中溶脹，並且該表面變成離

子導電性的。

該等實例中的雙殼層 NMC532 係藉由以下主要步驟製備的：(a) 鋰 Ni-Mn-Co 氧化物和含氟聚合物先質的共混；和 (b) 在一氧化氣氛中燒制。每個步驟的詳細說明係如下：

步驟 (a)：用一乾粉混合製程使鋰 Ni-Mn-Co 氧化物和氟先質共混。將該等先質放進一容器中。1 wt% 的精細粉末 PVDF-HFP (= 聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)) 共聚物作為氟化聚合物先質使用。使該鋰 Ni-Mn-Co 氧化物與氟先質在一豎直的單軸混合機內藉由一乾粉混合製程共混。

步驟 (b)：在一氧化氣氛中燒結。藉由使用來自步驟 (a) 的共混物、在一室式爐或槽式爐中、在一氧化氣氛中燒制該雙殼層 NMC532 樣品。在這個實例中，該燒結溫度係 250°C 並且該停留時間係 5 小時。該燒制發生在乾空氣流中，該乾空氣作為氧化氣體使用。圖 4 示出了在 250°C 下加熱的 Li Ni-Mn-Co 氧化物/1% PVDF 混合物的 FESEM 顯微照片。

兩種樣品 (4B 和 4D) 根據步驟 (a) 和 (b) 從兩種不同的 NMC532 先質樣品 (4A 和 4C) 製備。4A 係一先質樣品 (幾乎與實例 1A 相同的大規模生產的材料)，4C 係一種來自試產線的 NMC532 樣品並且具有比正常大規模生產高的可溶性鹼含量。表 4.1 總結了該樣品來歷 (sample history)。可溶性鹼藉由 pH 滴定來測量。為了

測定該 pH，將 7.5 g 樣品浸入到 100 ml 水中。在攪拌下，表面雜質如 Li_2CO_3 和 LiOH 溶解。此外， Li^+ （在固體中）置換 H^+ （在水中）的離子交換反應發生。攪拌 10 分鐘後藉由過濾獲得一澄清的液體。這種液體中的鹼含量藉由 pH 滴定直至 $\text{pH} = 4.5$ 獲得。以陰極材料的 $\mu\text{mol/g}$ 報告該等值。將雙殼層塗覆之後的總鹼含量與塗覆之前的值進行比較確認了 22%-25%的可溶性鹼含量降低。

表 4.1：

樣品編號	說明	樣品先質來源	可溶性鹼含量， $\mu\text{mol/g}$	可溶性鹼降低
4A	正常鹼 NMC532	大規模生產	68.4	
4B	雙殼層包覆的 NMC531	4A	52.0	24.0%
4C	增加的鹼 NMC532	試驗工廠	73.9	
4D	雙殼層包覆的較高鹼 NMC531	4C	57.3	22.5%

實例 5

實例 5 示出了一雙殼層塗覆導致較小的 pH 恢復。具有較高 Ni 含量的 NMC 具有較高的容量但也具有較高的可溶性鹼含量。該可溶性鹼導致嚴重的問題，因為它嚴重地腐蝕鋁集流體箔。該鋁箔腐蝕的開始可以很容易地藉由觀察針孔來檢測。該等針孔來源於氫氣逸出（當還是濕的、溫暖的時），並且隨著乾燥進行越來越多的鹼性塗層侵蝕

該鋁箔。

為了防止鋁腐蝕，藉由酸添加降低該塗覆漿料的 pH。在這個實例中，典型地添加 0.05 wt% 的 H_2SO_4 （以活性 NMC 的 wt% 表示）來降低 pH。

為了對此進行闡釋，大規模生產的 NMC532 如在實例 1A 中用於製備漿料。類似於在實例 2 中製備一基於水之漿料，其中例外的是沒有添加硫酸。塗覆之後目視檢查該等電極。此外，該等電極藉由 SEM 顯微鏡（沒有藉由輥壓壓實）檢查-參見圖 5.1，左邊的圖。該電極示出了損壞-針孔出現。針孔來源於鹼侵蝕鋁之後的氫氣逸出。在一些情況下對該鋁箔的損壞可以檢測。顯然地，鋁腐蝕發生。塗覆電極的 SEM 顯微照片，圖 5.1，右圖示出了酸添加的結果：避免了 Al 腐蝕，沒有針孔，並且該電極表面係平滑的。

一重要的問題係 pH 恢復。酸添加之後該 pH 立即降低，但是由於水與本體外表面之間的離子交換反應然後它逐漸地恢復。該恢復係高度不想要的因為變化的 pH 在塗覆製程過程中改變漿料特性，因此導致在大規模生產中的製程穩定性問題，並且終究它將導致鋁腐蝕。

在這個實例中，調查了將酸添加到 NMC532 以及雙殼層包覆的 NMC532 中之後的 pH 恢復。將 150 g 的樣品浸入到 75 ml 的水中。pH 係每 3 秒鐘記錄的。使該 pH 穩定並且 13 分鐘後，將 1.42 ml 的 10% H_2SO_4 （藉由水稀釋 1 體積濃 H_2SO_4 以產生 10 體積）的酸加入。該 pH 立即下

降，然後它不斷地恢復。對 2 組樣品進行了調查。表 5.1 匯總了該等樣品和結果。圖 5.2 詳細地示出了結果。5A 係參比 MNC532 並且等同於 4A。5B 係雙殼層塗覆後的相同的材料，並與 4B 相同。5C (= 4C) 係一具有較高鹼含量的參比 NMC532，並且 5D (= 4D) 係具有較高鹼含量的 NMC532 的雙殼層包覆的材料。我們觀察到雙殼層包覆的 NMC532 總體上具有比未包覆的參比低的 pH。如預期的，酸添加之前，高鹼 NMC (5C) 具有高的 pH 並且該恢復的 pH 也是高的。當使用雙殼層塗覆後的高鹼 NMC 時，相同量的酸導致一顯著較低的 pH (參見 5D)。

可以得出以下結論：雙殼層包覆的 NMC 的應用允許降低鋁腐蝕，並且以此方式基於水的塗覆技術可以向具有更高容量的 NMC“推進”；因為典型地更高容量伴隨著更高的鹼含量。

表 5.1：樣品概述

樣品	參考圖 5.2		可溶性鹼含量 $\mu\text{mol/g}$	酸添加前的 pH	酸添加 1 min 後的 pH	酸添加 2 小時後的 pH
5A	70822	正常鹼 NMC532	68.4	12.134	11.414	11.641
5B	EX1212	雙殼層包覆的 NMC532	52.0	11.844	10.734	11.320
5C	EX1211	增加的鹼 NMC532	73.9	12.350	11.991	11.943
5D	EX1171	雙殼層包覆的較高鹼 NMC532	57.3	12.032	11.779	11.618

實例 6

這個實例示出了在基於水之粘合劑系統中的雙殼層包覆的 NMC 與參比 NMC 的比較。正常的 NMC 以及雙殼層包覆的 NMC 作為陰極材料在破損的（wounded）袋式全電池中進行測試。該等電池中的正極藉由基於水之塗覆技術獲得。這個實例將該雙殼層包覆的 NMC 的性能與該參比的性能進行了比較。在這個實例中，該參比樣品還是用於雙殼層塗覆製程的先質。實例 6A 係該參比，並且是與實例 3B2 中的相同的材料。以一簡化方式表示，該參比 NMC 的芯以及該雙殼層包覆的 NMC 的芯係相同的。表 6.1 給出了所用樣品的綜述。在表 6.2 至 6.7 中匯總了電化學試驗結果（表 6.2 和 6.3：該塗層類型係該基於水的粘

合劑系統）。圖 6.1 至 6.8 顯示了該等表中的數據。

表 6.1：關於從基於水之塗覆電極製備的多批全電池的信息。

實例	產品類型	塗層類型
6A (= 3B2)	NMC532	基於水之粘合劑系統
6B	雙殼層包覆的 NMC532	

表 6.2 和圖 6.1 示出了容量和倍率性能結果。表 6.3 和圖 6.2 示出了溫度特性。在基於水的粘合劑系統全電池試驗中，該雙殼層 NMC532 具有比該 NMC532 參比樣品輕微低的容量以及低的倍率容量。在基於水的粘合劑系統全電池試驗中，該雙殼層 NMC532 和參比 NMC532 具有類似的溫度特性。輕微的容量損失以及輕微地較低的倍率性能可以藉由該雙殼層的存在解釋，該雙殼層不會有助於該可逆容量並且充當一附加電阻層。表 6.4 示出了該膨脹試驗的結果。該雙殼層包覆的 NMC 的性能類似於參比的性能。表 6.5 和圖 6.3 以及圖 6.4 示出了初始的 DCR 和在存儲過程中的 DCR 增長率。雙殼層包覆的 NMC 示出了優異的性能。該雙殼層包覆的 NMC 具有 (a) 一較低的初始 DCR 和 (b) 一低得多的增長率。表 6.6 和表 6.7 以及圖 6.5 示出了存儲之後的性能。該雙殼層包覆的 NMC 示出了優異的存儲特性；它具有最高的恢復容量的保留。

最終，圖 6.7 和圖 6.8 示出了循環穩定性的結果。與

該 NMC 參比的結果相比，在 25°C 下雙殼層包覆的 NMC 示出了顯著改進的循環穩定性，在 45°C 下該雙殼層包覆的 NMC 同樣具有更好的性能。

可以總結的是，雙殼層包覆的 NMC，當藉由基於水的塗覆技術應用時，與該 NMC 參比相比，總體上示出類似的、輕微更好或顯著改進的性能。對於要求高的脈衝功率的汽車應用，尤其重要的是在運行過程中的 DCR 的減少以及 DCR 增加的降低。由於汽車電池需要持續長時間，在儲存過程中高循環穩定性以及穩定的恢復容量係必需的。明顯地，雙殼層包覆的 NMC532，與沒有包覆的 NMC532 相比，示出了更低的 DCR、更少的 DCR 增加、更少的恢復容量損失以及顯著改進的循環穩定性。這使得本發明尤其適用於汽車應用。

表 6.2：NMC532 與雙殼層 NMC532 的容量與倍率容量結果
(基於水之粘合劑全電池)

實例	產品類型	容量 (mAh/g)	倍率容量 (%)					
			0.2C	0.5C	1.0C	2.0C	3.0C	4.0C
6A	NMC532	156.1	100.0	96.6	92.9	81.7	58.9	36.5
6B	雙殼層 NMC532	154.3	100.0	96.8	93.4	79.8	54.1	34.0

表 6.3：NMC532 與雙殼層 NMC532 之溫度特性（基於水之
粘合劑全電池）

實例	產品類型	溫度特性					
		-20°C	-10°C	0°C	25°C	40°C	60°C
6A	NMC532	40.4	68.6	83.8	100.0	104.9	106.8
6B	雙殼層 NMC532	41.0	69.2	82.9	100.0	104.5	105.4

表 6.4：NMC532 與雙殼層 NMC532 之膨脹特性（基於水之
粘合劑全電池）

實例	產品類型	膨脹（%）
6A	NMC532	69.3
6B	雙殼層 NMC532	68.3

表 6.5：NMC532 與雙殼層 NMC532 之 DCR、DCR 增加
（基於水之粘合劑全電池）

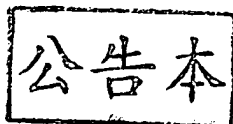
實例	產品類型	DCR (mΩ)				DCR 增加（%）		
		0 月	1 月	2 月	3 月	1 月	2 月	3 月
6A	NMC532	112.4	139.5	159.5	170.7	24.1	41.9	51.8
6B	雙殼層 NMC532	105.3	117.9	129.7	145.1	12.0	23.2	37.9

表 6.6：NMC532 與雙殼層 NMC532 之保留容量
(基於水之粘合劑全電池)

實例	產品類型	保留容量 (%)		
		1 月	2 月	3 月
6A	NMC532	81.5	57.6	54.7
6B	雙殼層 NMC532	84.0	58.5	46.4

表 6.7：NMC532 與雙殼層 NMC532 之恢復容量
(基於水之粘合劑全電池)

實例	產品類型	恢復容量 (%)		
		1 月	2 月	3 月
6A	NMC532	92.5	86.0	81.6
6B	雙殼層 NMC532	98.7	92.7	84.2



發明摘要

※申請案號：103127618

※申請日：103 年 08 月 12 日

※IPC 分類：H01M4/485(2010.01)
H01M4/62(2006.01)
H01M4/131(2010.01)
H01M10/0525(2010.01)
H01M10/052(2010.01)
B60L11/18(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於鋰離子電池的基於水之陰極漿料

Water-based cathode slurry for a lithium ion battery

【中文】

提出了一種基於水之鋰離子電池陰極漿料，該漿料包含一包含鋰過渡金屬氧化物粉末之陰極活性材料，其中該鋰過渡金屬氧化物粉末由初級顆粒團聚體組成，該等初級顆粒包含一包含聚合物之塗層。該聚合物較佳的是一包含至少 50 wt% 氟之含氟聚合物。該塗層較佳的是包含一第一內塗層和一第二外塗層，該第二外層包含該含氟聚合物，並且該第一內層由該含氟聚合物與該初級顆粒的表面的一反應產物組成。該反應產物較佳的是包含 LiF。

【 英文 】

A water-based lithium ion battery cathode slurry comprising a cathode active material comprising a lithium transition metal oxide powder wherein the lithium transition metal oxide powder consists of agglomerates of primary particles, the primary particles comprising a coating layer comprising a polymer is proposed. The polymer is preferably a fluorine-containing polymer comprising at least 50 wt% of fluorine. The coating layer preferably comprises a first inner and a second outer coating layer, the second outer layer comprising the fluorine-containing polymer, and the first inner layer consisting of a reaction product of the fluorine-containing polymer and the surface of the primary particles. The reaction product preferably comprises LiF.

圖 式

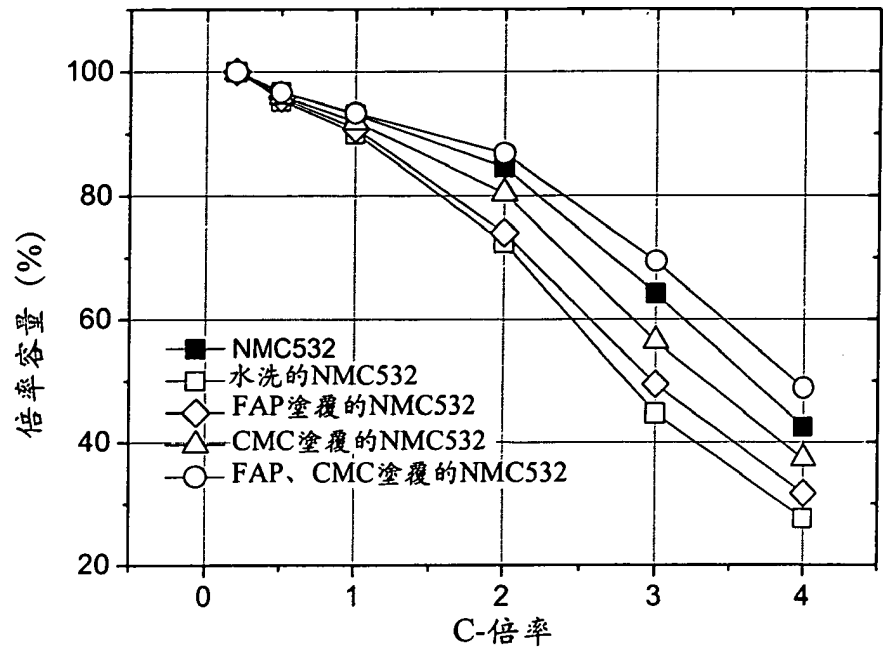


圖 1.1

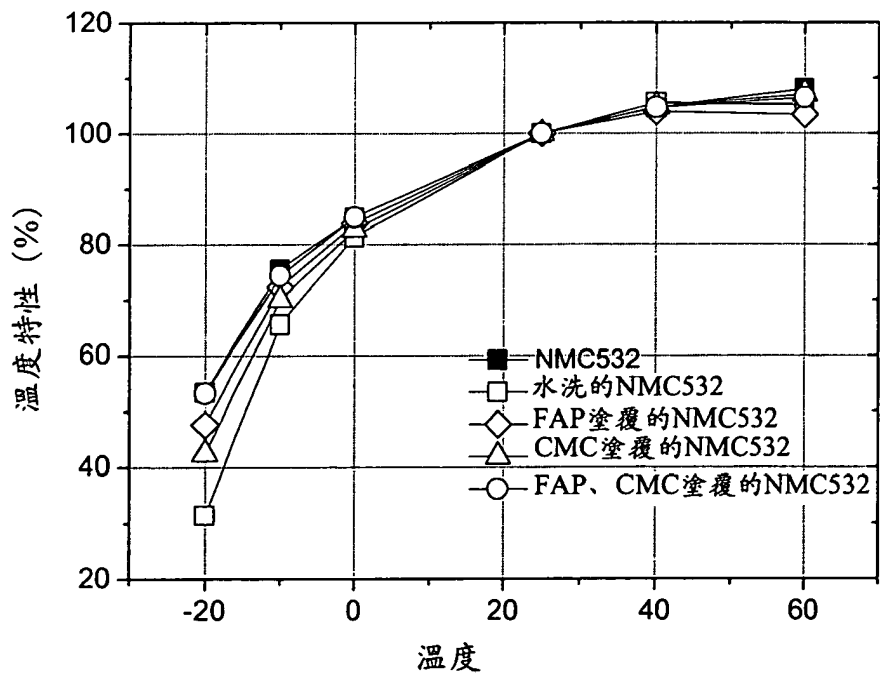


圖 1.2

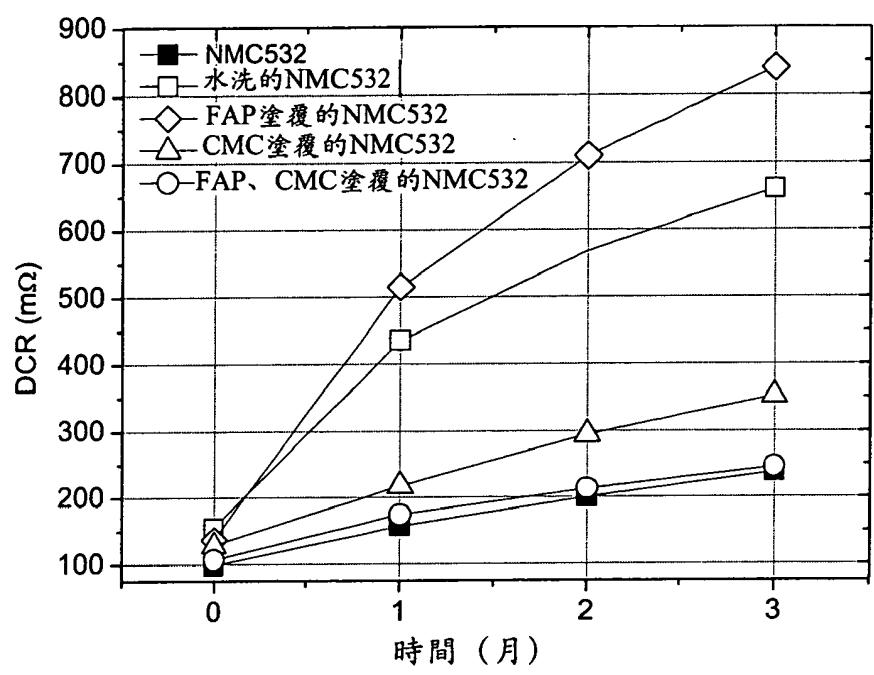


圖 1.3

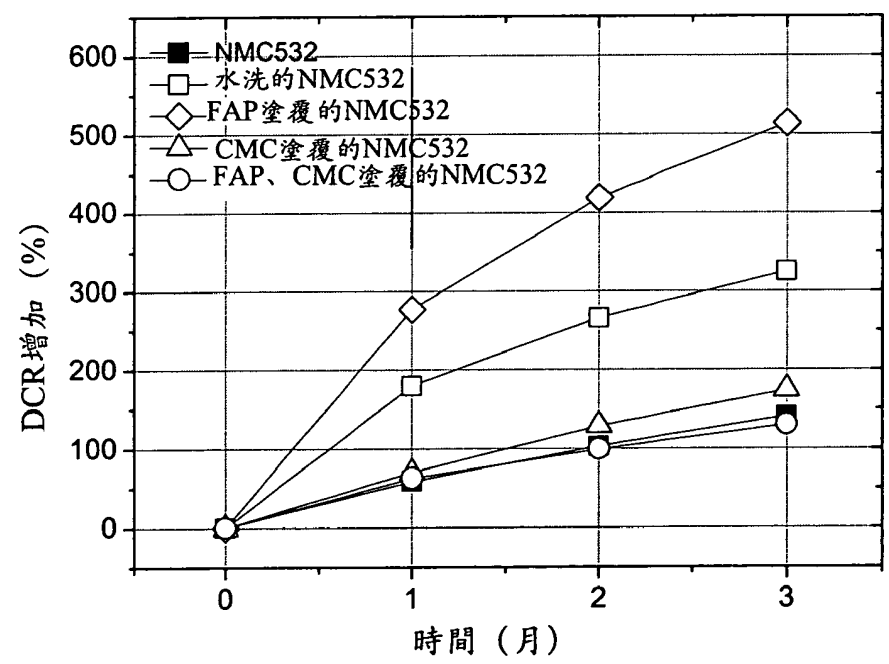


圖 1.4

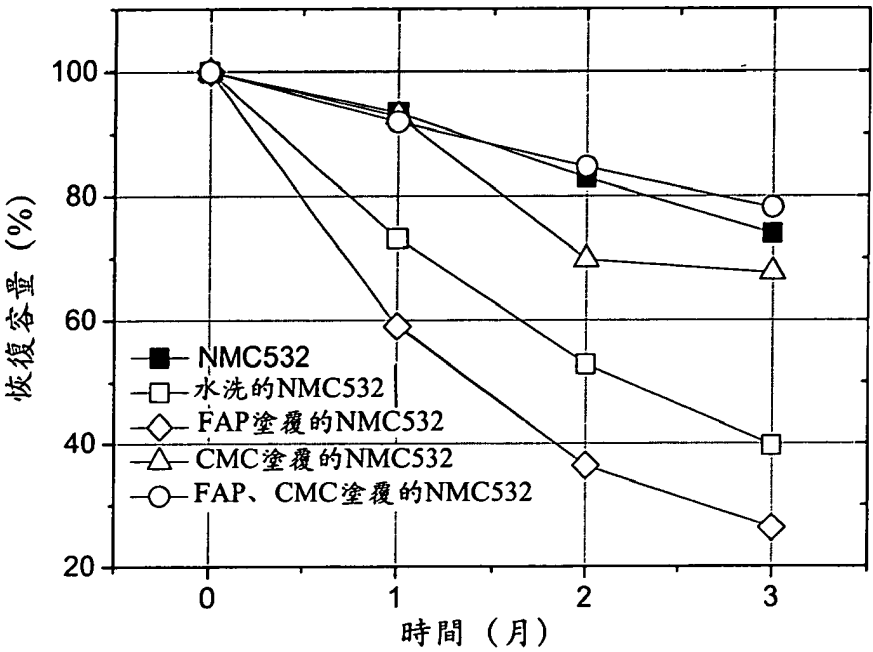


圖 1.5

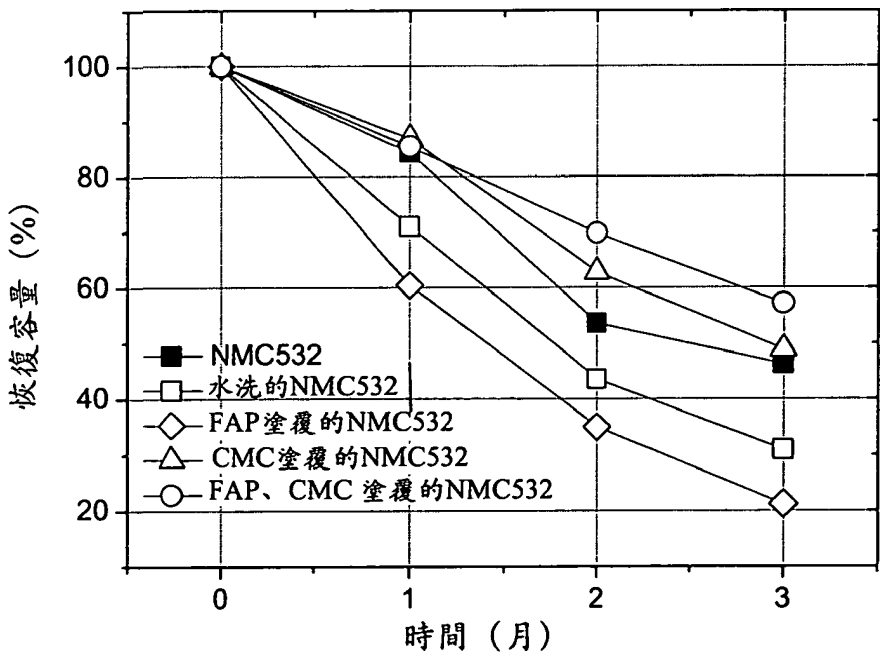


圖 1.6

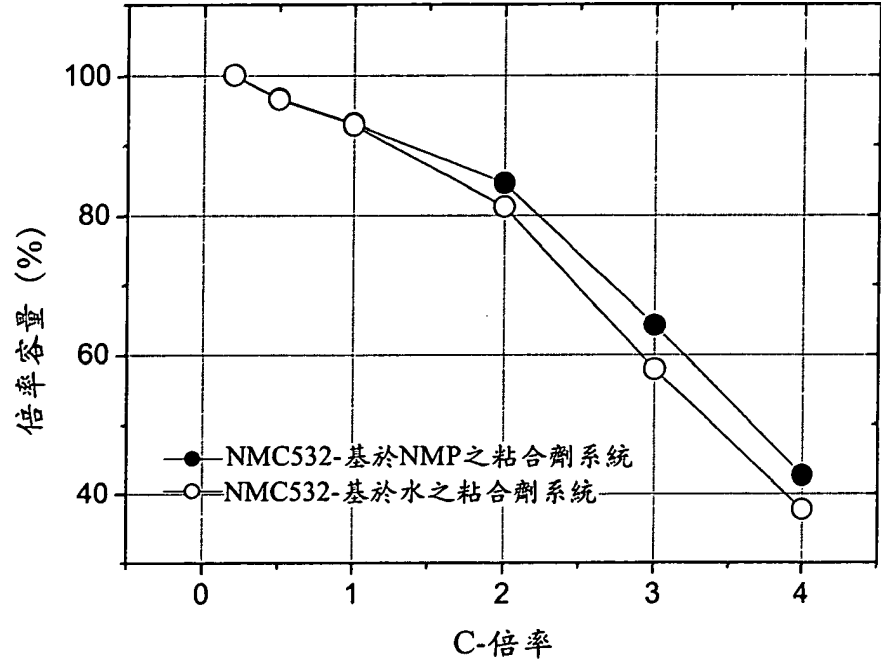


圖 2.1

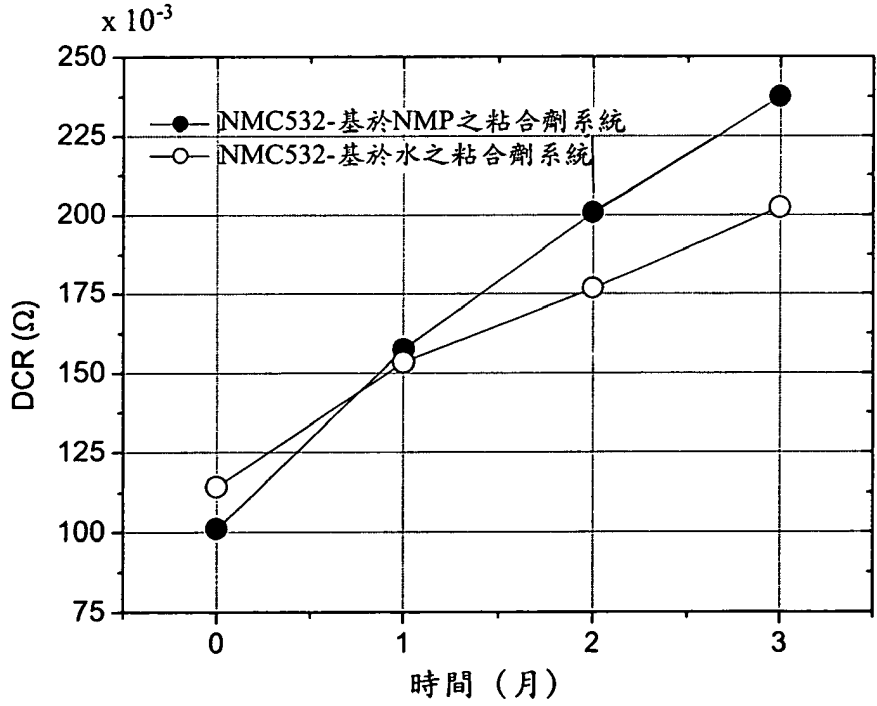


圖 2.2

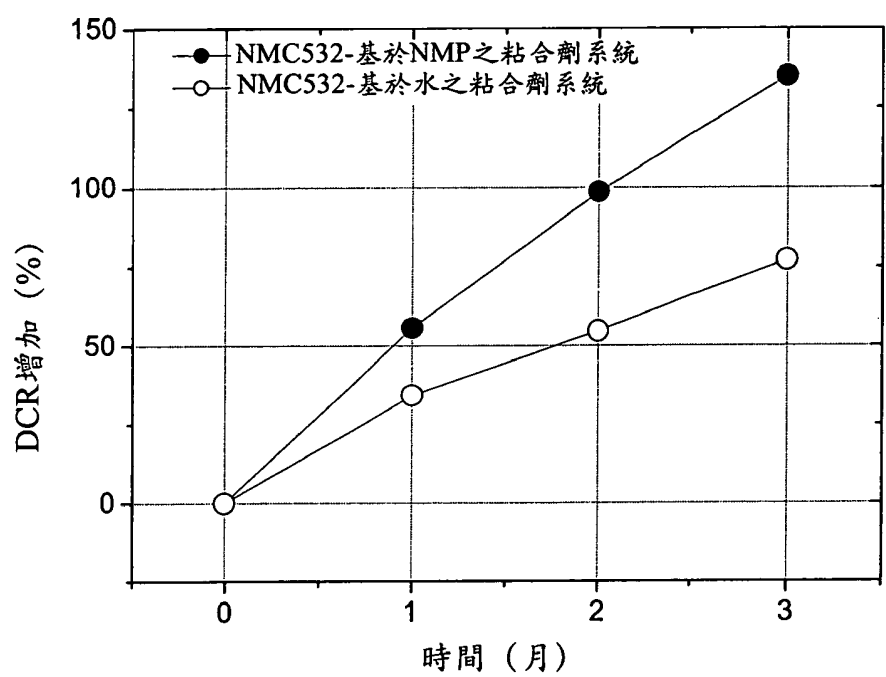


圖 2.3

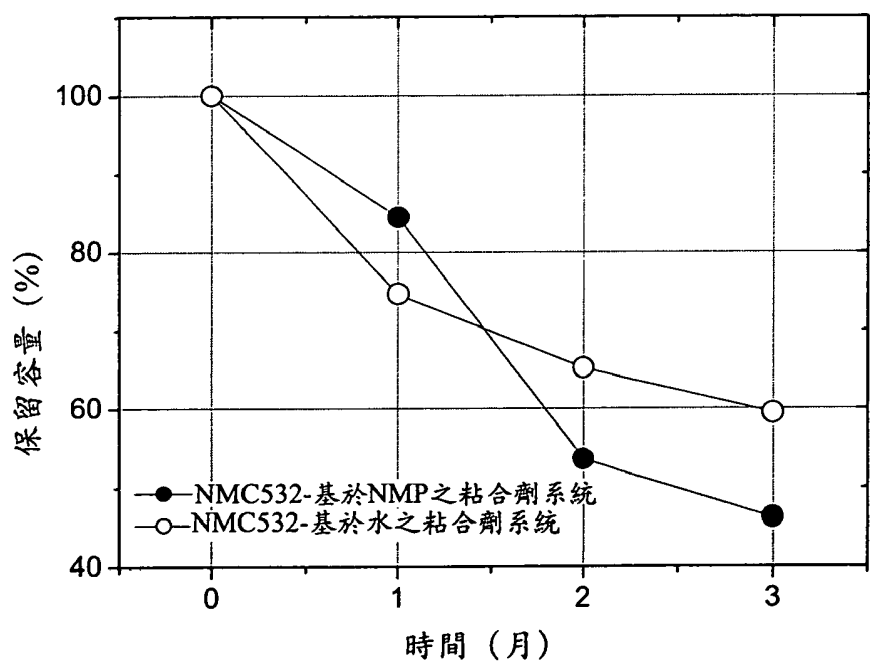


圖 2.4

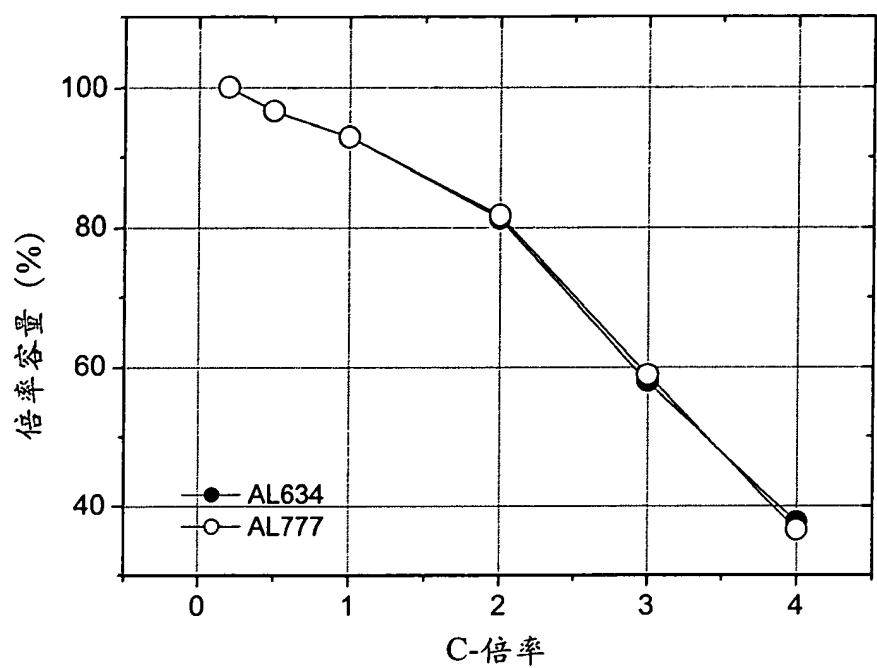


圖 3.1

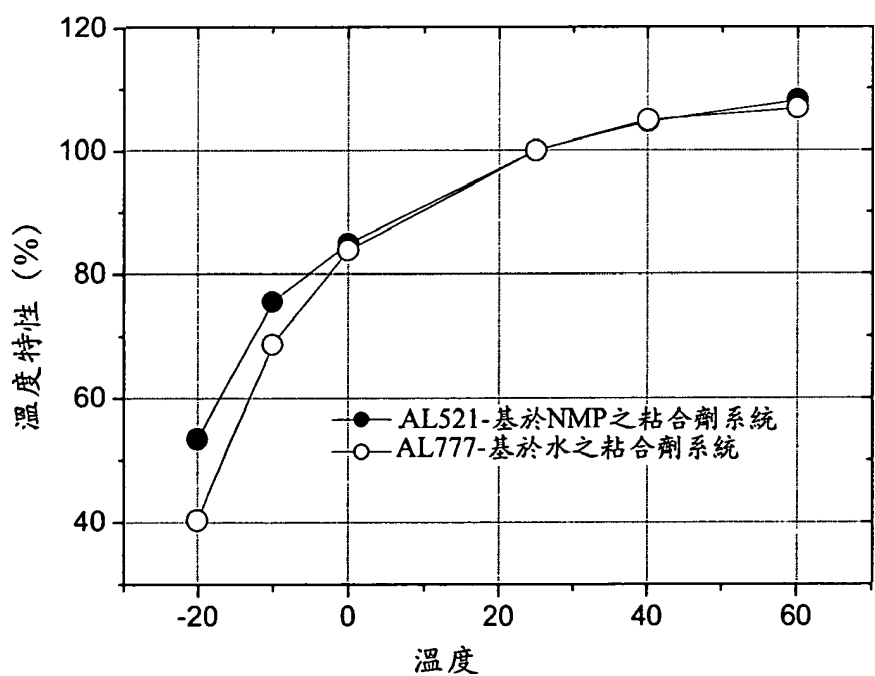


圖 3.2

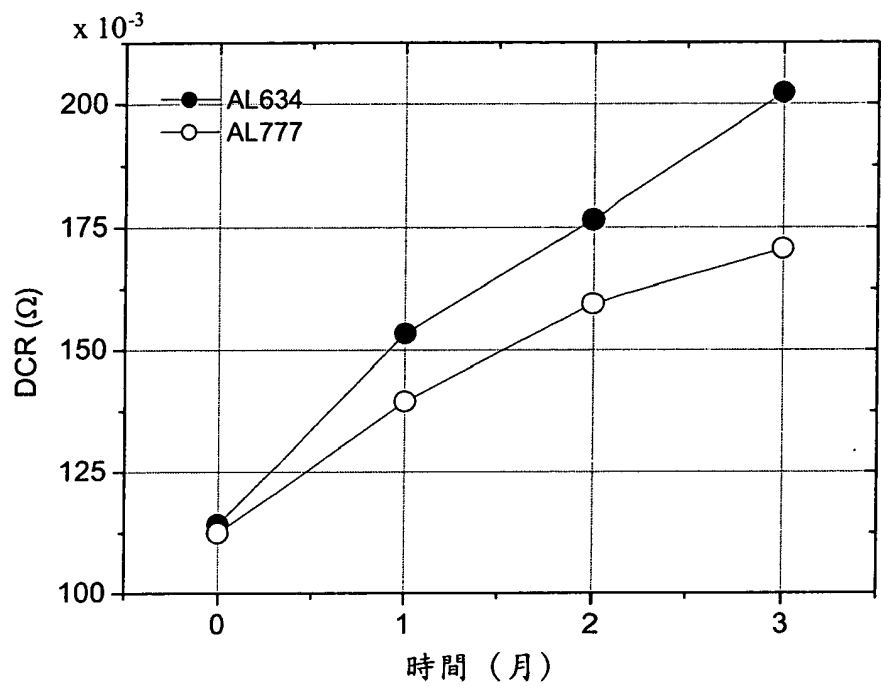


圖 3.3

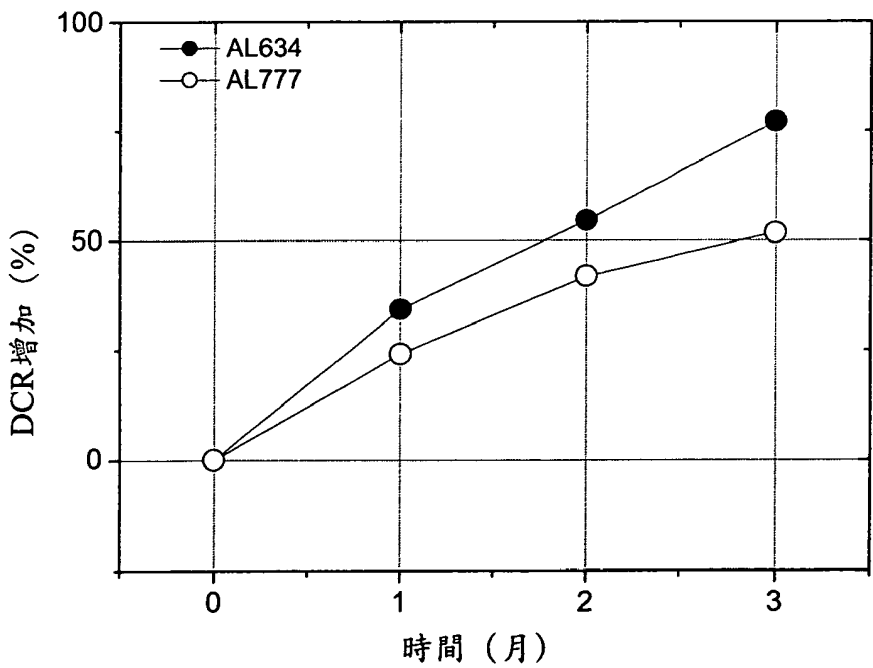


圖 3.4

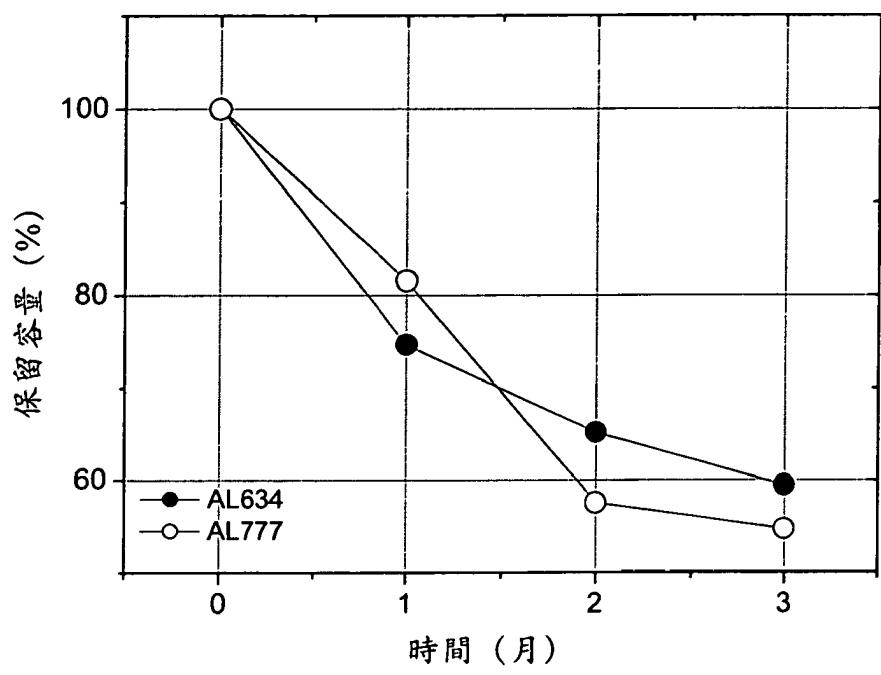


圖 3.5

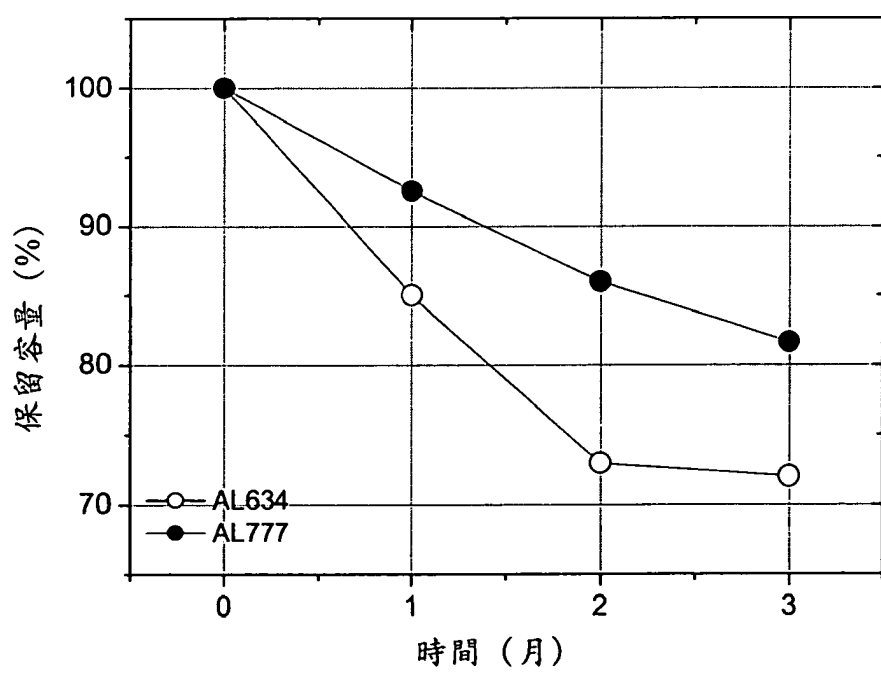


圖 3.6

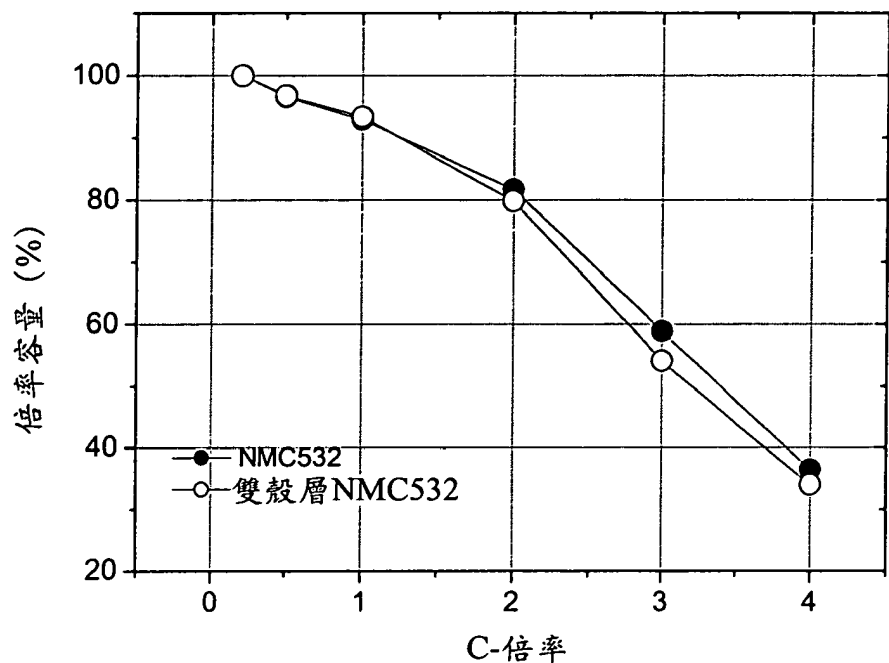


圖 6.1

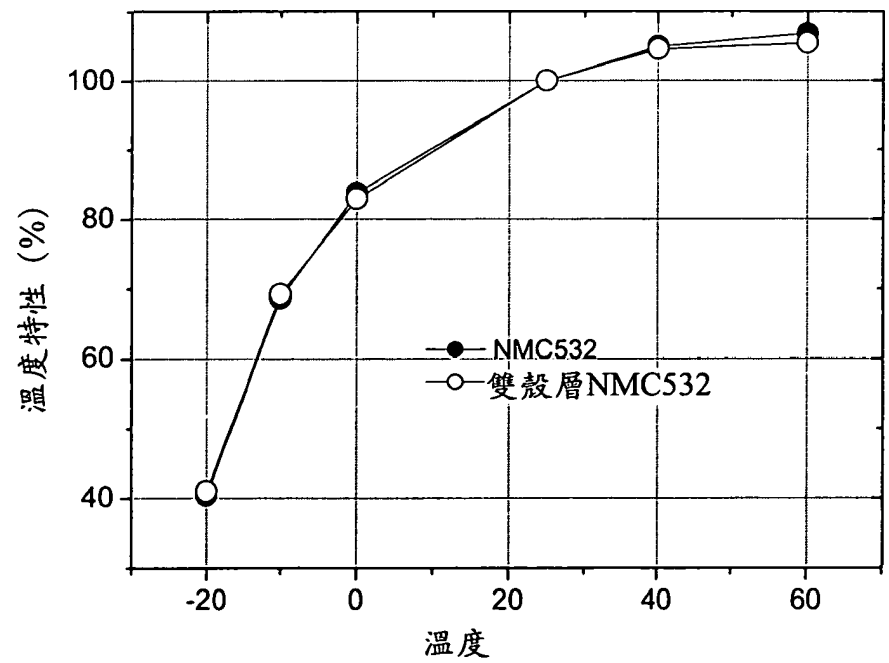


圖 6.2

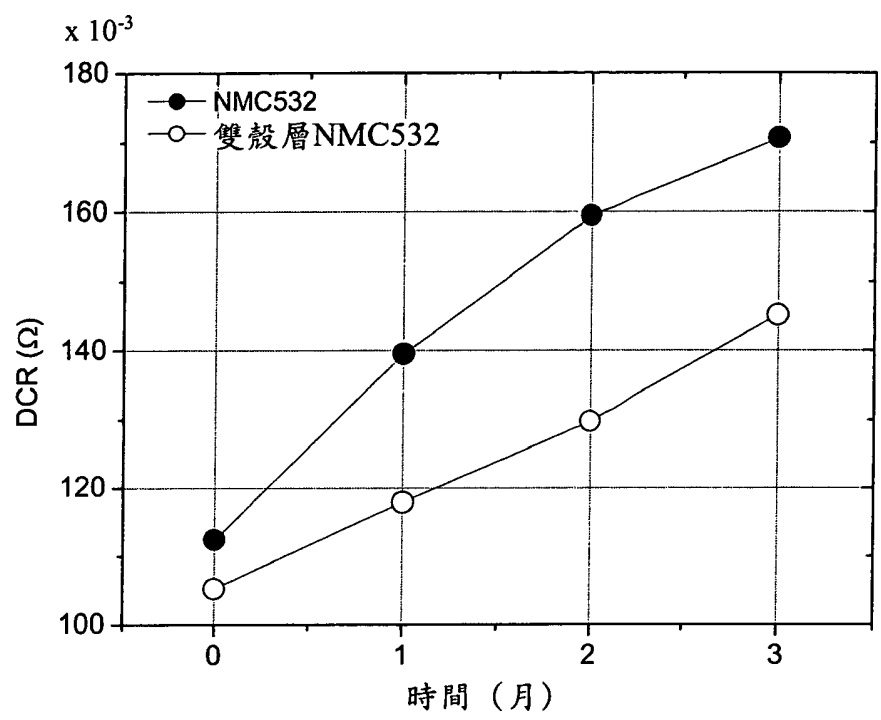


圖 6.3

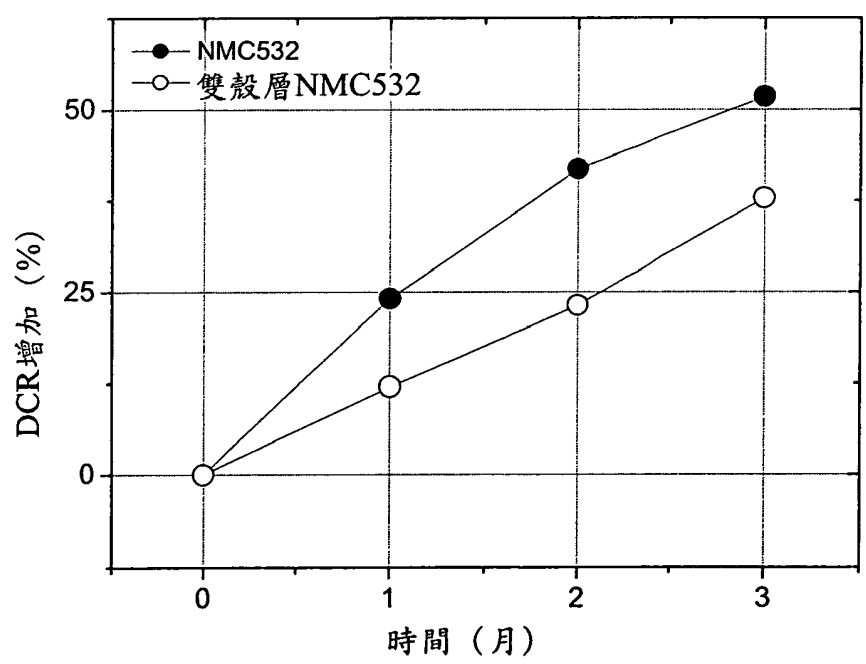


圖 6.4

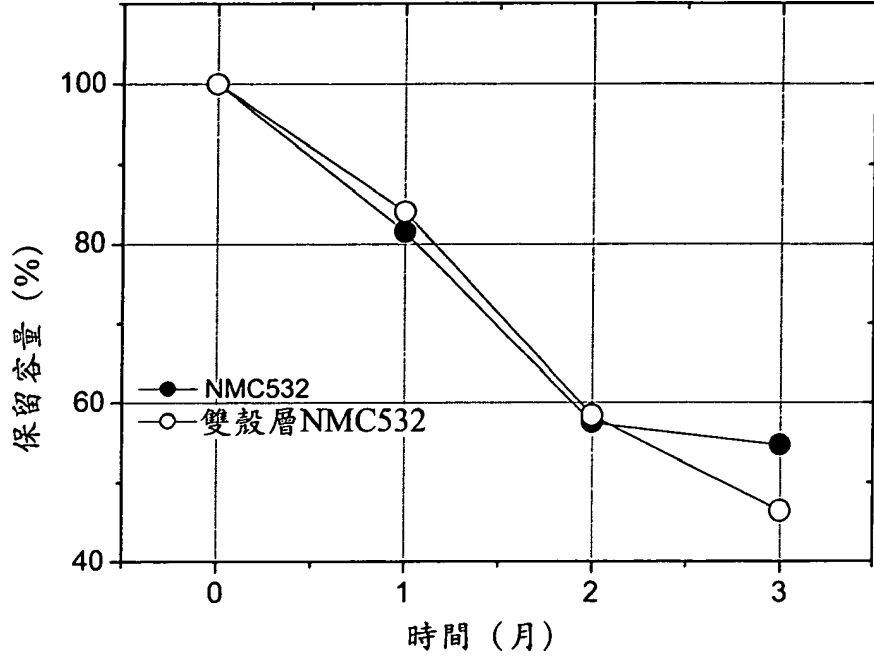


圖 6.5

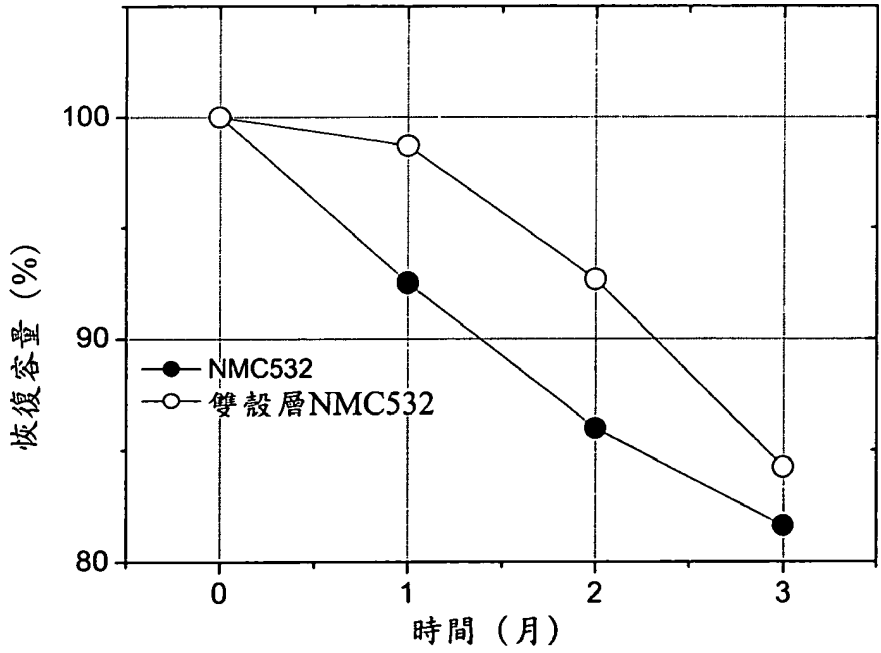


圖 6.6

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1.1~1.8)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【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. 一種基於水之鋰離子電池陰極漿料，其包含一包含鋰過渡金屬氧化物粉末之陰極活性材料，其中該鋰過渡金屬氧化物粉末由初級顆粒團聚體組成，該等初級顆粒包含一包含至少 50 wt% 氟的含氟聚合物之塗層，而該塗層包含一第一內塗層和一第二外塗層，該第二外層包含該含氟聚合物，並且該第一內層係由該含氟聚合物與該初級顆粒表面之反應產物所組成。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之基於水之鋰離子電池陰極漿料，其中該塗層係疏水的。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之基於水的鋰離子電池陰極漿料，其中該反應產物包含 LiF。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之基於水之鋰離子電池陰極漿料，其中該在 LiF 中的鋰源自該初級顆粒之表面。
5. 如申請專利範圍第 3 或 4 項所述之基於水之鋰離子電池陰極漿料，其中在該包含 LiF 之反應產物中之氟源自該第二外層中存在的部分地分解的含氟聚合物。
6. 如申請專利範圍第 2 至 4 中任一項所述之基於水之鋰離子電池陰極漿料，其中該第一內塗層由具有至少 0.5 nm、較佳的是至少 0.8 nm、並且最較佳的是至少 1 nm 厚度之 LiF 薄膜組成。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之基於水之鋰離子電池陰極漿料，其中該鋰過渡金屬氧化物具有通式 $\text{Li}_{1+a}\text{M}_1$ 。

$aO_{2\pm b}M'_kS_m$ ，其中 $-0.03 < a < 0.06$ 、 $b < 0.02$ ，M 係一基於金屬的組合物，其中至少 95% 的 M 由組 Ni、Mn、Co、Mg 和 Ti 中任一種或多種元素組成；並且其中 M' 由組 Ca、Sr、Y、La、Ce 和 Zr 中任一種或多種元素組成，其中 $0 \leq k \leq 0.1$ ，k 係以 wt% 表示的；並且 $0 \leq m \leq 0.6$ ，m 係以 mol% 表示的。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之基於水之鋰離子電池陰極漿料，其中 $M = Ni_xMn_yCo_z$ ，其中 $x > 0$ ， $y > 0$ ， $z > 0$ ； $x + y + z = 1$ ；並且 $x/y \geq 1$ 。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之基於水之鋰離子電池陰極漿料，其中 $0.33 \leq x \leq 0.7$ ，並且 $0.1 < z < 0.35$ 。

10. 如申請專利範圍第 8 項所述之基於水之鋰離子電池陰極漿料，其中 $0.4 \leq x \leq 0.6$ ，並且 $x/y > 1$ 。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述之基於水之鋰離子電池陰極漿料，其中該含氟聚合物係 PVDF、PVDF-HFP 或 PTFE 中任一種，並且其中該含氟聚合物較佳的是由具有在 0.2 與 0.5 μm 之間平均粒度之團聚初級顆粒構成。

12. 一種如申請專利範圍 1 項所述之基於水之鋰離子電池陰極漿料的用途，其係用於製造用於鋰離子電池之陰極，其中該陰極包含一鋁基板。

13. 一種如申請專利範圍第 1 項所述之基於水之鋰離子電池陰極漿料的用途，其係用於製造用於汽車應用之鋰離子電池。