

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於二次電池之電極。詳言之，本發明係關於供在含鋰離子之電化學電池中使用的漿液或糊漿。

### 【先前技術】

電化學電池之電極通常係藉由使電化學活性電極材料附著於集電器來製造。已知集電器為由傳導性材料製成之剛性支撐物或可撓性箔片。廣泛使用之集電器材料之實例包括銅或鋁，但亦可使用其他材料。使電化學活性電極材料附著於集電器之方法包含使用黏著劑或塗料來疊層、膠合。該等製造電極之方法廣泛使用於該技術中。

已知有各種各樣的電化學可活化或活性電極材料可用於製造不同電池系統之陽極及陰極，且此視電池應用而定。電化學活性電極材料被製成漿液或糊漿且隨後塗佈於集電器上，或該漿液被製成自支撐層且隨後附著於集電器。

該漿液或糊漿通常包含電化學可活化或活性材料與黏合劑材料之混合物，以用於形成該糊漿/漿液。通常添加其他組分，諸如傳導性添加劑(亦即碳黑、石墨、碳纖維、VGCF(氣相生長碳纖維)等)。

大量黏合劑材料在該項技術中為人所知。已發現聚偏二氟乙烯(PVDF)或聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)共聚物當作為黏合劑材料用於正電極及負電極之漿液時具有極佳化學及機械性質。詳言之，PVDF向電極材料及集電器

提供良好電化學穩定性及高黏著力。因此，PVDF 為電極漿液之較佳黏合劑材料。然而，PVDF 具有僅能溶解於一些特定有機溶劑之缺陷，諸如必須使用丙酮，其需特定處理、生產標準及以環境友好方式使用有機溶劑再循環。亦已知 PVDF 在電池化學中具有一些長期不穩定性。

出於環保及處理原因，較佳為使用水性溶液替代有機溶劑，且已考慮了水基漿液。在該項技術中已知可能用於水基漿液之黏合劑包含羧甲基纖維素(CMC)及苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)。H. Buqa 等人之出版文獻「Study of a styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries」(Journal of Power Sources,161 (2006),617-622)描述了 SBR 及 CMC 作為黏合劑呈水性溶液形式之使用及其相較於 PVDF 在有機溶劑中之電化學效能。

對應於 US 6,183,907 之 EP 0 907 214 比較了丙烯腈-丁二烯橡膠與 CMC 之組合、CMC 與 SBR 之組合作為黏合劑呈水性溶液形式的使用狀況與聚偏二氟乙烯在有機溶劑中的使用狀況。

JP 2000 357505A 描述了使用呈水性分散液形式之 PVDF 充當黏合劑材料。向溶液中添加有機溶劑 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)。

JP 2008 135334 建議使用由 PVDF 製成之聚合層，於該層上塗佈包含 CMC 及 SBR 作為黏合劑材料之漿液。

已進行了此等及其他嘗試來組合 PVDF 與水基漿液以

便利用以 PVDF 作為電極漿液之黏合劑的已知優勢，而不必使用要求在製造期間作出特定處理的有機溶劑，但迄今為止尚未有成功的實施例。

本發明之一目的為克服先前技術之缺陷。

### 【發明內容】

本發明提供一種用於製造電化學電池之電極的漿液組合物或漿液。電化學電池可為鋰離子電池且可為主電池或二次電池。該漿液包含聚丙烯酸(PAA)、羧甲基纖維素(CMC)、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)及聚偏二氟乙烯(PVDF)中之至少三者呈水性溶液形式的組合。漿液進一步包含電化學活性或可活化化合物。以此方式，可以水基漿液形式使用 PVDF，此在保持 PVDF 之化學及電化學優勢(亦即電化學穩定性、疊層可能性、壽命穩定性、降低黏合劑含量、實現較高 C-率等)的同時，使得處理更簡單、環境污染更少及成本降低。PVDF 與 SBR 及 CMC 或 PAA 之組合亦具有良好黏著性質，此允許無需使用額外黏著劑即可對漿液進行疊層及/或塗佈操作。

已發現，由 PVDF 與 CMC 及 SBR 組成呈水性溶液形式之組合可用作正電極或負電極漿液之黏合劑，其中 CMC 及 SBR 用作黏合劑，且 PVDF 用作疊層劑。

或者，CMC 或 SBR 可用 PAA 代替而作為黏合劑材料。PVDF 與 PAA 及 SBR 之組合可同樣地用於正電極或負電極漿液中。PAA 可用來降低漿液之 PH 值，此有助於避免或抑

制腐蝕。

亦可以水性溶液形式使用 PVDF 與 SBR、CMC 及 PAA 之組合，此組合了 CMC 與 PAA 之優勢。

乳膠可分散於該水性溶液中以便穩定水性溶液中之 PVDF。使用 PVDF-乳膠分散液使使用呈水性溶液形式之 PVDF 成為可能，保持了 PVDF 作為疊層劑之優勢，同時避免了使用有機溶劑。

不需要或使用有機溶劑或其他除乳膠外之額外組分來使 PVDF 溶解於水性溶液中。

水性溶液為去離子水。

為了獲得具有良好化學及電學性質之穩定漿液，CMC、SBR 及 PVDF 中之每一者的使用濃度可為約 0.5 重量%至約 10 重量%。

漿液組合物不需要有機溶劑，但在不會改變本專利之精神的情況下可使用該等溶劑。該等漿液可不含任何有機溶劑，且可在漿液製造期間避免或減少針對有機溶劑之昂貴、嚴格又複雜之處理。

在許多情況下，在添加電解質之前具有無水有效電極材料為重要的。漿液或已製成之電極因此可為乾燥的。

電化學可活化材料可包含以下至少一者：石墨、鈦酸鹽、鋰金屬氧化物(諸如 LMO(鋰錳氧化物)、Li-NCA(鋰鎳鈷鋁氧化物)、LCO(鋰鈷氧化物)、LNCM(鋰鎳鈷錳氧化物)、LFP(磷酸鋰鐵))及該項技術中已知之其他金屬氧化物或其他材料，以及其摻合物。該漿液可用於正電極及/或負電極。

本發明亦係關於一種製造用於電化學電池之電極之方法。該方法包含製備包含 PAA、CMC、SBR 及 PVDF 中之至少三者呈水性溶液形式之組合的漿液，將該漿液塗佈或疊層於集電器上，及使該漿液乾燥。可添加乳膠至水性溶液中以便穩定該漿液。

可以分散液形式將乳膠與 PVDF 水性溶液一起使用。水性溶液可進一步包含可被添加至分散液中之 PAA、CMC、SBR 中的至少二者。

該方法可進一步包含向電極添加非水性電解質。

該方法及漿液具有以下優勢：僅使用可容易處理且較少以成本密集型方式使用的水性溶液。

現將關於詳述實施例及參照隨附圖式來描述如由申請專利範圍所界定之本發明。

### 【實施方式】

根據本發明之電化學電池可藉由為熟悉該項技術者所知之標準方法來製備。熟悉該項技術者普遍知曉使用漿液來製造正電極或負電極，亦即陰極或陽極。漿液可被塗佈於集電器上。集電器可為金屬箔片且可包含諸如銅或鋁之材料，但本發明亦可使用其他集電器。

根據本發明之漿液係藉由使黏合劑與活性電極材料混合於水性溶液中來製備。可添加其他組分。

黏合劑包含作為黏合劑之羧甲基纖維素(CMC)與苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)及作為疊層劑之聚偏二氟乙烯(PVDF)

的組合物。不使用其他黏合劑材料。或者，或除 CMC 之外，可用聚丙烯酸(PAA)降低漿液之 PH 值。漿液中之黏合劑總量可為約 0.5 重量%至約 30 重量%。漿液中之黏合劑總量為約 10 重量%時已獲得良好結果。黏合劑可混合於由去離子水製成之水性溶液中。可添加約 0.5%至約 10%之濃度的乳膠來穩定水性 PVDF 分散液。

漿液包含活性電極材料及其他組分(諸如碳黑)及視情況選用之其他添加劑。

陽極活性電極材料之實例可為石墨。陰極活性電極材料之實例包含 LFP、LNCM、LCO、Li-NCA、LMO 或其他金屬氧化物及其摻合物。

#### 實施例 1-陽極電極漿液

石墨電極漿液可包含 2% CMC 或 PAA、5% SBR、3% PVDF、2%碳黑及 88%石墨。上述組分可以水性溶液形式來混合至漿液中。水性溶液可為去離子水。可添加乳膠至溶液中以便維持 PVDF 呈穩定分散液形式。所用材料為可購得者。不使用其他材料。水含量取決於活性材料、黏合劑及其他傳導性材料以及其於漿液中之使用濃度。

#### 實施例 2-陰極電極漿液

陰極電極漿液可藉由使用 4% CMC 或 PAA、6% SBR、3% PVDF、6%碳黑及 88% LFP 或另一種金屬氧化物(以重量計)來混合而成。可添加乳膠至溶液中以便維持 PVDF 呈穩定分散液形式。使用 PVDF 作為黏合劑及使用丙酮作為溶劑來製備此草案中所呈現之 Li-NCO。不過，可使用以下材料

來製備 Li-NCO 電極：NMP、水、丙酮或其他有機溶劑。

分別將上述漿液塗佈於陽極集電器及陰極計數收集器上。集電器可由任何已知材料製成，諸如有鋁或銅，且可呈箔片形式。以此方式製成之陰極及陽極被插入到電化學電池中，用隔板分隔。

視溫度而定，測試以該種方式製成之電化學電池的循環壽命特徵及放電率容量特性。

圖 1 展示含有用水基黏合劑混合物製備之 Li-NCO 陰極及石墨陽極之電化學電池的循環壽命特徵。使用 PVDF 作為黏合劑及使用丙酮作為溶劑來製備漿液。在至少兩百次充電及再充電循環期間容量保持恆定表明基於水基漿液之電化學電池具有良好的循環壽命。

圖 2 展示 Li-NCO/石墨電池之放電率容量特性。用實施例 1 之水基黏合劑混合物來製備石墨電極。結果表明相較於基於有機溶劑之漿液或其他漿液，使用水基漿液不存在任何差異。因此，使用水基漿液允許減少或避免漿液中有機溶劑之使用，從而有助於漿液之製造。

應注意，可製備不含有機溶劑之漿液。然而，可在本發明之一些應用中使用一定濃度之有機溶劑。然而，並非必需有機溶劑來溶解黏合劑材料，且黏合劑可以水性溶液形式來使用。

儘管上文對詳述實施例所作之描述僅為了說明目的而給出，但是其他活性電極材料可與作為黏合劑材料之 CMC、SBR 及 PVDF 一起以水性溶液形式來使用。熟悉該

項技術者將視所用活性電極材料及所要漿液性質而定來最優化 CMC、SBR 及 PVDF 之濃度。

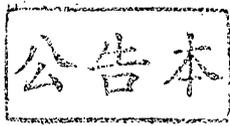
【圖式簡單說明】

圖 1 展示含有用水基黏合劑混合物製備之 Li-NCO 陰極及石墨陽極之電化學電池的循環壽命特徵；及

圖 2 展示圖 1 之 Li-NCO/石墨電化學電池之放電率容量特性。

【主要元件符號說明】

無



## 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101119925

※申請日：101.6.4

※IPC 分類：

H01M 4/02 (2006.01)  
H01M 4/36 (2006.01)

### 一、發明名稱：(中文/英文)

用於電池電極的水性漿液

Aqueous slurry for battery electrodes

### 二、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於製造二次電池(諸如含鋰離子之電化學電池)之電極的漿液或糊漿。該漿液包含用 CMC、SBR 及 PVDF 作為黏合劑材料之水基黏合劑。

### 三、英文發明摘要：

The present invention relates to a slurry or paste for the manufacture of electrodes for secondary batteries such as lithium ion containing electrochemical cells. The slurry comprises a water based binder with CMC, SBR and PVDF as binder materials.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種用於製造含鋰離子之電化學電池之電極的漿液，該漿液包含聚丙烯酸(PAA)與羧甲基纖維素(CMC)中之至少一者、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)及聚偏二氟乙烯(PVDF)呈水性溶液形式的組合及電化學可活化材料。

2. 如申請專利範圍第 1 項之漿液，其進一步在該水性溶液中包含乳膠。

3. 如申請專利範圍第 2 項之漿液，其在該水性溶液中包含該聚偏二氟乙烯(PVDF)及該乳膠之分散液。

4. 如申請專利範圍第 1 項之漿液，其中在該水性溶液中包含去離子水。

5. 如申請專利範圍第 1 項之漿液，其中該組合物不含有機溶劑。

6. 如申請專利範圍第 1 項之漿液，其中該聚丙烯酸(PAA)、該羧甲基纖維素、該苯乙烯-丁二烯橡膠及該聚偏二氟乙烯中之每一者的濃度為約 0.5 重量%至約 10 重量%。

7. 如申請專利範圍第 1 項之漿液，其中該漿液為鋰離子電池之電極漿液。

8. 如申請專利範圍第 1 項之漿液，其中該電化學可活化材料包含以下至少一者：石墨、鈦酸鹽、諸如 LMO、Li-NCA、LCO、LNCM、LFP 之鋰金屬氧化物及技術領域中已知之其他金屬氧化物或其他材料，以及其摻合物。

9. 一種製造用於含鋰離子之電化學電池之電極的方法，該方法包含：

製備一種漿液，該漿液包含聚丙烯酸(PAA)與羧甲基纖維素(CMC)中之至少一者、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)及聚偏二氟乙烯(PVDF)的組合，其作為黏合劑且呈水性溶液形式，將該漿液塗佈或疊層於集電器上。

10.如申請專利範圍第9項之方法，其中製備該漿液包含使乳膠分散於該水性溶液中以便穩定該水性溶液。

11.如申請專利範圍第9項之方法，其進一步包含添加非水性電解質。

12.如申請專利範圍第9項之方法，其中該聚丙烯酸(PAA)、該羧甲基纖維素、該苯乙烯-丁二烯橡膠及該聚偏二氟乙烯中之每一者的濃度為約0.5重量%至約10重量%。

13.如申請專利範圍第9項之方法，其進一步包含乾燥該漿液。

## 八、圖式：

(如次頁)