



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201834302 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 16 日

(21) 申請案號：106135003

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 13 日

(51) Int. Cl. :

*H01M4/131 (2010.01)**H01M4/13 (2010.01)**H01M10/052 (2010.01)**H01M4/137 (2010.01)**H01M4/1399 (2010.01)*

(30) 優先權：2016/12/13

世界智慧財產權組織

PCT/US2016/066335

(71) 申請人：德商漢高股份有限及兩合公司 (德國) HENKEL AG &amp; CO. KGAA (DE)

德國

(72) 發明人：立摩曼 約翰 ZIMMERMAN, JOHN (US)；麥克吉 約翰 D MCGEE, JOHN D.

(US)；戴爾 安德魯 M DAHL, ANDREW M. (US)；科摩福德 約翰 J

COMOFORD, JOHN J. (US)；麥考密克 大衛 R MCCORMICK, DAVID R.

(US)；唐納森 葛雷格利 T DONALDSON, GREGORY T. (US)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 38 頁

(54) 名稱

改良之二次鋰離子電池及鋰電容器電極組合物

IMPROVED SECONDARY LI ION BATTERY AND LI CAPACITOR ELECTRODE COMPOSITIONS

(57) 摘要

本發明揭示一種經設計為原位乾燥沈積物的電極材料，其包含至少一種金屬螯合聚合物；能夠可逆插入鋰離子的活性材料；複數個電導體顆粒；黏合劑聚合物。該電極材料使用非水性溶劑形成為漿料。該金屬螯合聚合物可為多酚聚合物、醛、酮或其混合物與胺之反應產物。該電極材料漿料沈積於集電器上且乾燥以形成二次鋰離子電池中之正電極。該經沈積電極材料具有高度可撓性、與該集電器之黏著力、針對電解質損壞的抗性及較低電阻。該電極材料在額外成本相對較低且製程複雜度不增加的情況下，形成優良的正電極。

Disclosed is an electrode material designed to be a dry in place deposit comprising at least one metal chelating polymer; an active material capable of reversibly intercalating lithium ions; a plurality of electrical conductor particles; a binder polymer. The electrode material is formed into a slurry using a non-aqueous solvent. The metal chelating polymer may be a reaction product of a polyphenolic polymer; an aldehyde, a ketone, or mixtures thereof; and an amine. The electrode material slurry is deposited on a current collector and dried to form a positive electrode in a secondary lithium ion battery. The deposited electrode material has high flexibility, adhesion to the current collector, resistance to electrolyte damage, and low electrical resistance. The electrode material forms a superior positive electrode at a relatively low additional cost and with no increase in process complexity.

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

改良之二次鋰離子電池及鋰電容器電極組合物

### 【英文發明名稱】

IMPROVED SECONDARY Li ION BATTERY AND Li CAPACITOR  
ELECTRODE COMPOSITIONS

### 【技術領域】

本發明大體上係關於含有非水性電解質之電能儲存裝置，諸如二次(亦即可再充電)鋰離子電池、鋰離子電容器及其類似物。更確切而言，本發明提供用於此等裝置中的正電極，其對電解質及電解質中之酸所致之損壞的抗性改良，且電極材料與電極集電器的黏著力改良。亦提供一種具有較少製造步驟之製備正電極的方法，及用於製備該正電極的組合物。

### 【先前技術】

在二次鋰離子電池中，主要組分為正電極、負電極、通常位於正電極與負電極之間的可滲透分離器，及非水性電解質溶液。正電極與負電極均包括覆蓋有電極材料層的集電器。電極材料通常在黏合劑中含有電導體材料及允許鋰離子可逆插入自身的活性材料。電極材料通常被製備成漿料，將其施加於集電器，且隨後原位乾燥以形成黏著於集電器之電極材料層，亦即電極層。

在使用及再充電期間，鋰離子電池之電極層及其類似物傾向於膨脹及收縮。在此等膨脹及收縮循環期間，必需保持集電器與電極層中之活性材料之間的接觸。用於將電極材料固定至集電器之黏合劑可有助於保持此接觸，但效能受到黏合劑特徵(例如可撓性)的限制。因此，集電器與電極

層之間需要改良之黏著力，使得其對於因裝置之膨脹及收縮而導致的分層具有抗性。

另外，當使用鋰離子電池時，電解質中之HF及其他酸的含量增加，最終攻擊含有活性材料的電極層及集電器，此會縮短裝置使用壽命。因此，仍需要防止此等酸破壞電極層及電極層與集電器之連接的材料。

最後，電極及其材料在高電流消耗及高溫的範圍內必須滿足上述準則。

對此等問題之以往解決方案包括使用各種黏合劑材料、黏合劑組合、更高黏合劑含量、在集電器與電極材料之間使用導電底塗劑預塗層以增加黏合劑與集電器的黏著力。電極材料作為漿料之多步驟應用亦已使用。US2010/0248027嘗試以多個步驟鑄造電極漿料，此不合需要的原因在於其更昂貴且需要額外塗佈步驟及乾燥步驟，使其在經濟上不可行。迄今，黏合劑及導電底塗劑之缺陷為其極其昂貴且因此其使用成本可為一限制因素。JP2004342504描述已嘗試多種方法緩和由氫氟酸造成的效能衰減，此等方法在商業上通常不適用，原因是其使用昂貴的添加劑或導致如JP2004342504內所述的其他問題。另外，使用黏合劑及底塗劑仍需要多個處理步驟。因此，就需要較少處理步驟而言，需要更具成本效益且高效的解決方案以獲得所需的最終結果。

### 【發明內容】

本發明之一目標為提供電極材料，用於在集電器上形成包括至少一種金屬螯合聚合物之電極層。金屬螯合聚合物提供以下益處中之至少一者：增加電極材料與集電器之黏著力；減小電極之電阻；增加電極材料層針對酸(例如HF)侵蝕的耐化學性；且增加附著於集電器之電極材料層(電

極層)的可撓性。

在一個實施例中，本發明包含用於鋰離子電儲存裝置的非水性電極材料，其包含：包含多酚聚合物、醛、酮或其混合物與胺之反應產物的至少一種金屬螯合聚合物；其中該金屬螯合聚合物能夠螯合且結合至金屬；能夠可逆插入鋰離子的活性材料；複數個電導體顆粒；及黏合劑聚合物。

在另一實施例中，本發明包含用作鋰離子電儲存裝置之正電極的電極，該電極包含：集電器；及黏著至集電器之至少一個表面上之由電極材料製成的電極層，該電極材料包含：包含多酚聚合物、醛、酮或其混合物與胺之反應產物的至少一種金屬螯合聚合物；能夠螯合且結合至金屬之聚合物；能夠可逆插入鋰離子之活性材料；複數個電導體顆粒；及黏合劑聚合物。

在又一實施例中，本發明包含用於鋰離子電儲存裝置之非水性電極材料中間產物，其包含：包含多酚聚合物、醛、酮或其混合物與胺之反應產物的至少一種金屬螯合聚合物，該金屬螯合聚合物能夠螯合且結合至金屬；複數個電導體顆粒；及黏合劑聚合物。

除在操作實例中或以其他方式指示的情況以外，表示成分數量、反應條件或定義本文所用成分參數的所有數字應理解為在所有情況下由術語「約」修飾。在整個說明書中，除非明確相反地規定，否則百分比、「份數」及比值均以重量計或以質量計；關於本發明之指定目的之適合或較佳材料之群組或類別的說明表示該群組或類別之任何兩個或大於兩個成員的混合物同樣為適合或較佳的；化學術語中之組分描述係指在添加至說明書中所特定說明之任何組合中時的組分，或在組合物內藉由一或多種新添加組分之間之化學反應原位產生的組分，及當添加其他組分時已存在於組合

物中的一或多種組分；呈離子形式之組分的說明另外表示存在足以使整體組合物及添加至組合物中之任何物質產生電中性的相對離子；因此，隱含指定之任何相對離子較佳選自可能範圍內之以離子形式明確指定的其他組分；否則，此類相對離子可自由選定，但應避免對本發明之目標有不利作用的相對離子；分子量(MW)為重均分子量；詞語「莫耳」意指「公克莫耳」，且詞語本身及其所有文法變化可用於藉由其中存在之原子的所有類型及數目所定義的任何化學物種，不論該等物種為離子、中和、不穩定、假設或實際上具有明確定義之分子之穩定中和物質。

如本文所使用，術語「正電極」將被熟習此項技術者理解為一種製品，其意欲在例如鋰離子電池或其類似物的電能儲存裝置中用作正電極。該製品不一定為所裝配裝置的一部分且充當裝置之正電極。該製品可為成品或其一部分或可為在電能儲存裝置之製造期間所製得的中間產物。

因各種原因，根據本發明之電極材料中間產物、電極材料及電極層較佳可基本上不含先前技術中用於類似目的之組合物中所用的多種成分。特定言之，獨立地對於下列各種較佳最少化成分而言，根據本發明之正電極、電極材料、電極材料中間產物較佳依指定的升序含有不超過1.0、0.5、0.35、0.10、0.08、0.04、0.02、0.01、0.001或0.0002%(該等數值更佳以公克/公升為單位)的水；布朗斯特-勞瑞酸化合物(Brønsted-Lowry acid compounds)；鈉離子及鉛。

在本發明書及申請專利範圍中，當報導一參數之值範圍時，值範圍理解為包括所列舉範圍值之間的所有值。所有百分比值均以說明書所定義之重量計，通常以總乾燥電極材料重量計而非以總電極重量或漿料重量計。

熟習此項技術者依據較佳實施例之詳細描述將更加顯而易知本發明之此等及其他特徵及優勢。

### 【實施方式】

本發明係針對強化電極之形成以用於二次鋰離子電池及利用鋰離子化學物質之其他電能儲存裝置。在本發明書中，重點為測試可用於鋰離子電池中之電極；然而，此等相同發明屬性同樣適用於其他裝置，諸如鋰離子電容器及其類似物。本發明提供用於鋰離子電池之正電極的電極材料及製備電極材料中間產物、包含電極材料之電極層及正電極的方法。本發明電極具有更佳的结构完整性、降低的電阻、抵抗電解質溶液中之HF侵蝕的耐久性增強，且電極材料具有增強之可撓性及更佳的集電器黏著力，以便更佳地耐受膨脹及收縮循環，從而減小電極層與集電器的分離。

如上述，二次鋰離子電池具有三個主要組分：正電極、負電極及與電極接觸之非水性電解質溶液。大多數亦包括置放於正電極與負電極之間的一些分離片形式。正電極與負電極均包括覆蓋有所附著電極材料的集電器。

集電器可呈網狀、發泡體、箔片、桿狀之結構形式或不干擾集電器功能的另一形態。集電器材料視電極為正電極或負電極而變化。負電極之最常見集電器為銅( $\text{Cu}^0$ )或鎳( $\text{Ni}^0$ )金屬之薄片或箔片。根據本發明之正電極的集電器材料可為諸如多孔體之含鋁材料且宜可為鋁( $\text{Al}^0$ )。其可呈上述結構形式中之任一者。集電器之含金屬表面上塗覆有電極材料且該電極材料必須黏著至該等表面。

根據本發明之電極材料產生對金屬表面(特定言之，正電極之集電器的含鋁表面)之黏著力改良的電極層。

電極材料可含有允許鋰離子可逆插入自身的活性材料；有助於電流在活性材料與集電器之間移動的電導體材料；及將電極材料黏合至集電器上以形成電極層的一或多種黏合劑。

二次鋰離子電池可藉助鋰離子行進通過電解質且可逆插入正電極及負電極之活性材料內的能力再充電。在二次電池中，當電池充電時，鋰離子在正電極與負電極之間的第一方向上流動且當電池放電時，在相反方向(第二方向)上流動。二次電池之正電極及負電極不論電流流動皆保留此等結構設計，但視電池是否充電或放電而定，交替地為陽極或陰極。依定義，裝置之陰極為電流流出裝置的電極且陽極為電流自外部流入裝置的電極，同樣當電池放電時，正電極為陰極且當電池充電時，正電極為陽極。始終自陽極移至陰極之鋰離子移動通過電解質且可逆插入負電極或正電極之活性材料內，此視二次電池放電或充電而定。

當鋰離子移入及移出電極活性材料時，鋰離子插入電極活性材料內可引起電極材料發生顯著膨脹及收縮；一些材料之尺寸變化可為400%。在此等膨脹及收縮循環期間，必需保持集電器與活性材料之間的界面完好以避免過早損壞裝置。界面展示電極材料與集電器之間的黏著力損失宜小於約90%、80%、70%、60%、50%、40%、30%、20%、10%、5%或1%，較佳為升序。

在電解質中隨時間形成之酸可干擾電極中之集電器與電極材料之間的黏著力。包括於電極材料中之黏合劑有助於保持集電器與活性材料及電導體材料之間地接觸，然而，其具有較高成本且並非在所有電解質中均有效。以電極材料之乾重計，黏合劑可以至少約1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20重量%且不超過

(較佳為升序)約40、39、38、37、36、35、34、33、32、31、30、29、28、27、26、25、24、23、22或21重量%之含量存在於根據本發明之電極材料內，黏合劑量宜在1至20重量%，且較佳1至10重量%之範圍內。形成鋰離子電池之本發明電極所用的一種黏合劑為聚偏二氟乙烯。聚偏二氟乙烯(PVDF)為由單體偏二氟乙烯聚合而形成的非反應性及熱塑性含氟聚合物。可用於形成根據本發明之電極的其他黏合劑包括聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚丙烯腈(PAN)、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、聚四氟乙烯(PTFE)、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)及聚四氟乙烯(PTFE)共聚物、羧基甲基纖維素CMC)、羥丙基甲基纖維素(HPMC)、甲基纖維素(MC)及聚丙烯酸鈉(PAAS)。

通常將黏合劑添加至溶劑中且隨後與活性鋰儲存材料(亦即活性材料)合併，諸如石墨、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiMnCoO}_2$ 、 $\text{LiNiCoAlO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{BaTi}_6\text{O}_{14}$ 、 $\text{LiCrP}_2\text{O}_7/\text{C}$ 或 $\text{LiFePO}_4$ 及導電添加劑，諸如碳黑、石墨、石墨烯或碳奈米纖維，以形成電極漿料。隨後，漿料沈積至諸如銅或鋁之集電器上。漿料可藉由此項技術中之任何已知方法沈積，包括藉由噴塗、滾塗、拉引棒塗覆、烏棒塗覆、凹板印刷、槽縫式塗佈及其他卷塗方法。乾燥漿料，視情況壓延以移除所有殘餘溶劑及任何水，從而可調節乾燥時間、溫度及任何所用真空以獲得此最終結果。乾燥電極漿料以將其黏合至集電器，從而形成黏著於集電器的電極材料，通常為電極層，由此形成正電極。

電極材料之總乾燥塗層重量可在至少約(較佳為升序)40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、110、120、130、140或 $150\text{ g/m}^2$ 總乾重且不超過(較佳為升序)約300、275、250、225、200、

175、170或160 g/m<sup>2</sup>總乾重之範圍內，較佳為50至250 g/m<sup>2</sup>，更佳為100至175 g/m<sup>2</sup>總乾重。電極漿料較佳塗覆至集電器之至少一個表面上；然而，其可按需要塗覆至多個表面上。

用於製備電極漿料之最常見溶劑為適用於本發明之N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)。可用於本發明之其他溶劑包括N,N二甲基甲醯胺(DMF)、N,N二乙基甲醯胺(DEF)、二甲亞砜(DMSO)、四氫呋喃(THF)及某些醇類。

正電極中之適合活性材料通常為一些形式之金屬氧化物。宜用於根據本發明之正電極的活性材料包含錳之尖晶石，例如氧化鋰錳；金屬氧化物；或聚陰離子，例如磷酸鋰鐵。金屬氧化物可為層狀氧化物，如氧化鋰鈷。在一些實施例中，正電極可具有活性材料之混合物，諸如過渡金屬氧化物、層狀金屬氧化物及其類似物。活性材料之適合形式包括LiCoO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiFePO<sub>4</sub>、LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>2</sub>及LiNiCoAlO<sub>2</sub>及其類似物。鋰離子能夠可逆插入之任何材料可為根據本發明之適合活性材料，其限制條件為材料未過度干擾本發明之益處。用於負電極之典型活性材料為石墨或石墨烯，導電材料為碳黑。石墨准許鋰離子高效地可逆插入自身。在鋰離子二次電池中，市面上最流行的負電極活性材料為石墨。已替代石墨使用之其他活性材料包括Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>，其形成尖晶石、硬碳、錫/鈷合金及矽/碳材料。

適用於根據本發明之電極材料及電極材料中間產物中之電導體材料的材料包含碳黑、石墨、石墨烯及碳奈米顆粒中之至少一者。在一個實施例中，用於正電極之電導體材料為碳黑。電導體材料可具有0.001至50微米直徑之粒徑，粒徑宜可為約0.002、0.01、0.05、0.1、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12或13微米，且不超過(較佳為升序)約

45、40、35、30、29、28、27、26、25、24、23、22、21、20、19、18、17、16或15微米。在某些實施例中，電導體顆粒可具有非球面形狀且可具有諸如片形、薄片、奈米片、奈米纖維、奈米棒、奈米管之形狀及其他形狀。此等其他形狀可具有0.34、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20奈米，且不超過(較佳為升序)約100、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、39、38、37、36、35、34、33、32、31、30、29、28、27、26、25、24、23、22或21奈米(nm)之厚度，及0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12或13微米且不超過(較佳為升序)約50、40、30、29、28、27、26、25、24、23、22、21、20、19、18、17、16或15微米之長度/寬度。任何導電材料可為根據本發明之適合電導體材料，其限制條件為材料不過度干擾本發明之益處。

適用於鋰離子電子裝置之電解質為包含含有小於20 ppm水之有機液體及鋰離子錯合物的非質子電解質。水較佳保持小於100 ppm，且最佳小於20 ppm以減少電解質中HF的形成。用於本發明中之電解質有機溶劑或載劑的實例包括有機碳酸酯，諸如碳酸二甲酯、碳酸仲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙酯、氟化碳酸酯、環酯、直鏈酯、環醚及直鏈醚。本發明之電解質中的鋰離子錯合物可包含 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 及 $\text{LiOSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 中之一或多者。如此項技術中所知，多種此類電解質在其他電池組分存在下常常會經歷化學降解路徑，此通常更容易在高溫下發生，包括營運操作中典型的彼等高溫。可產生之副產物包括可減弱聚合物

塗層在鋁上之黏著力的HF。關於常見鋰離子電池電解質在358°K之高儲存溫度下的熱降解評述，參見例如「Thermal Stability of LiPF<sub>6</sub> Salt and Li-ion Battery Electrolytes Containing LiPF<sub>6</sub>」，Yang 等人，Lawrence Berkeley National Laboratory, 2006。

本發明係針對一種新穎電極材料，其使得電極材料與集電器的黏著力出現所需的增強，達成抗HF侵蝕，電極可撓性增加且電阻減小。根據本發明之電極材料不需要高含量之黏合劑材料、導電底塗層，或漿料材料之多個塗覆步驟。其為沈積於正電極上所設計的電極材料。

在本發明中，已發現特定類別之金屬螯合聚合物形成極其有效的組合物以用於將正電極材料黏合至正集電器。此等金屬螯合聚合物較佳為曼尼希反應產物(Mannich reaction products)且由以下之反應形成：多酚聚合物；醛、酮或其混合物；及胺。在通篇本說明書及申請專利範圍中，根據本發明之聚合物被稱為金屬螯合聚合物。其發現包含鋁之集電器的特殊用途。本發明金屬螯合聚合物如美國專利第5,891,952號中所述形成。美國專利第5,891,952號('952 專利)特此全部併入本發明說明書中。用於本發明中之金屬螯合聚合物最初開發為水性表面塗層材料以試圖自通常需要有機載體材料之表面塗層材料移動。'952專利之水性塗料組合物可用作呈水性的塗料組合物且具有較低的揮發性有機化合物值。本發明人已發現此等金屬螯合聚合物具有出乎意外的非水性用途，亦即併入用於製造電極層之非水性電極材料及電極中間產物中，從而在金屬螯合聚合物含量極低的情況下、以高度有效方式增強多種材料與集電器的黏著力。

在一個實施例中，根據本發明之電極材料包含至少一種金屬螯合聚合物，其包含多酚聚合物、醛、酮或其混合物與胺之反應產物，該金屬螯

合聚合物能夠螯合且結合至金屬；能夠可逆插入鋰離子之活性材料；複數個電導體顆粒；及黏合劑聚合物。

在一個實施例中，根據本發明之電極材料中間產物在無如上述之活性材料存在下製得，且包含至少一種包含多酚聚合物、醛、酮或其混合物及胺之反應產物的金屬螯合聚合物，該金屬螯合聚合物能夠螯合且黏合至金屬；複數個電導體顆粒；及黏合劑聚合物。

本發明之電極材料及電極材料中間產物亦可包括用於黏合劑聚合物的少量交聯催化劑、殺生物劑、濕潤劑及分散劑。

藉由本發明方法製備之金屬螯合聚合物為以下之反應產物：組分A，其為至少一種酚系聚合物或共聚物；組分B，其為醛、酮、或其混合物；及組分C，其為至少一種胺。如此形成之聚合物中的至少一者能夠螯合且結合至金屬。反應較佳藉由曼尼希反應過程進行。過程產生如聚合物化學技術內已知的各種聚合物產物，且所產生聚合物中之至少一或多者為金屬螯合聚合物。較佳地，金屬螯合聚合物在結合且螯合鋁及含鋁金屬時特別有效。

製備用於根據本發明之電極材料中之金屬螯合聚合物的方法包含以下步驟：步驟I)在20°C至50°C之溫度下，使水中之酚系聚合物或共聚物組分A與有機鹼或無機鹼反應以形成相應的苯氧化物鹽；步驟II)在20°C至100°C，較佳50°C至80°C範圍內之溫度下，使得自步驟I)之水溶液與胺組分C(較佳為二級胺)及組分B(醛、酮或其混合物)反應；視情況步驟III)添加酸以中和鹼且與產物中之胺官能基反應以溶解產物；及步驟IV)使得自步驟III)之水溶液通過酸陽離子交換管柱(H<sup>+</sup>形式)以移除鹼離子，諸如鈉離子。若亦需移除未反應之二級胺，則使用強酸陽離子交換管柱。若需僅移除鹼離

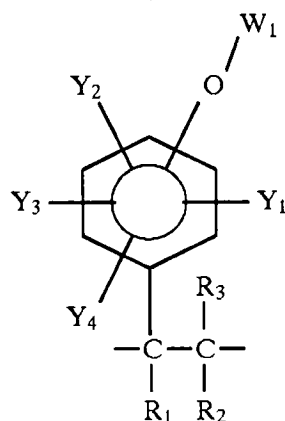
子，則使用弱酸陽離子交換管柱。在用於本發明之前，將金屬螯合聚合物之水溶液乾燥成粉末形式以移除所有水。此步驟為必需的且將'952專利之水溶液轉化成粉末聚合物以用於本發明。用於製備水溶液中之多酚聚合物產物之組分A、B及C的量通常為組分B的至少約0.25、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9或1.0，且不超過(較佳為升序)約1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.2、2.4或2.5分子當量，及組分C的至少約0.25、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9或1.0，且不超過(較佳為升序)約1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.2、2.4或2.5分子當量，皆以組分A之1分子當量計。此等組分之絕對量經選擇以提供得自步驟IV)之水溶液，以溶液之總重量計，其在溶液中含有(較佳為升序)至少約1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20重量%且不超過(較佳為升序)約55、54、53、52、51、50、49、48、47、46、45、44、43、42、41、40、39、38、37、36、35、34、33、32、31、30、29、28、27、26、25、24、23、22或21重量%之固體。固體宜在5至50重量%，較佳15至35重量%之範圍內。

在步驟I)中，有機鹼或無機鹼可為鹼金屬氫氧化物，例如氫氧化鈉或氫氧化鉀，但是亦可使用氫氧化四烷基銨，例如氫氧化四丁銨或氫氧化四芳銨。以酚系聚合物或共聚物之莫耳數計，鹼可以至少(較佳為升序)約5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29或30莫耳%，且不超過(較佳為升序)約55、54、53、52、51、50、49、48、47、46、45、44、43、42或40莫耳%之量存在，以酚系聚合物或共聚物之莫耳數計，宜為至少10莫耳%且較佳為至少25莫耳%。步驟I)較佳在20°C至50°C，更佳20°C至25°C範

圍內之溫度下進行。當需要時，步驟III)使用酸中和鹼。其可為有機或無機酸。用於此目的之較佳酸包括碳酸、乙酸、檸檬酸、草酸、抗壞血酸、苯膦酸、氯甲基膦酸；單、二及三氯乙酸、三氟乙酸、硝酸、磷酸、氫氟酸、硫酸、硼酸、氫氯酸及其類似物；此等酸可單獨或彼此組合採用。在步驟IV)中，強酸陽離子交換管柱為磺酸或膦酸類型之彼等管柱。弱酸陽離子交換管柱為羧酸類型之彼等管柱。

組分A之分子量可在約360至30,000或大於30,000之範圍內。在一個實施例中，組分A為具有2500至10,000，較佳約5,000至約7500之分子量的聚(4-乙烯基苯酚)。尤佳組分A為4-羥基苯乙烯。本文所使用之術語「共聚物」包括聚合物(諸如三元共聚物)，其由兩種或大於兩種單體組分製成。組分A，亦即酚系聚合物或共聚物可選自如下所述之聚合物化合物(a)至(d)。

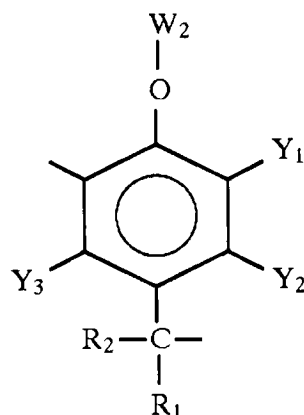
組分A可為(a)具有至少一個式I單元的聚合物材料：



其中R<sub>1</sub>至R<sub>3</sub>就該等單元之每一者而言獨立地選自由以下組成之群：氫、具有1至約5個碳原子之烷基，或具有約6至約18個碳原子之芳基；Y<sub>1</sub>至Y<sub>4</sub>就該等單元之每一者而言獨立地選自由以下組成之群：氫或具有1至18個碳原子之烷基或芳基；且W<sub>1</sub>就該等單元之每一者而言獨立地選自由以下組成之群：氫或可水解基團，諸如醯基，例如乙醯基、苯甲醯基及其

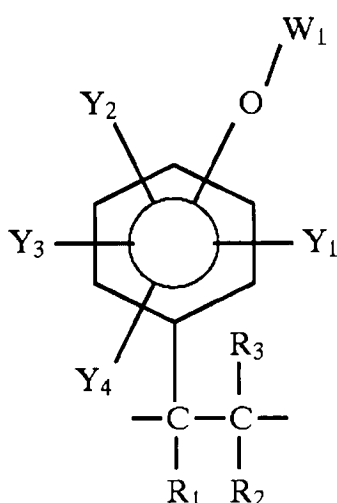
類似基團，較佳為氫。

組分A可為(b)具有至少一個式II單元的聚合物材料：



其中 $R_1$ 至 $R_2$ 就該等單元之每一者而言獨立地選自由以下組成之群：氫、具有1至約5個碳原子之烷基或具有約6至約18個碳原子之芳基； $Y_1$ 至 $Y_3$ 就該等單元之每一者而言獨立地選自由以下組成之群：氫或具有1至18個碳原子之烷基或芳基；且 $W_1$ 就該等單元之每一者而言獨立地選自由以下組成之群：氫或可水解基團，諸如醯基、例如乙醯基、苯甲醯基及其類似基團，較佳為氫。

組分A可為(c)共聚物材料，其中該共聚物之至少一部分具有對應於式III之結構：



其中 $R_1$ 至 $R_3$ ； $Y_1$ 至 $Y_4$ ；及 $W_1$ 如式I中所定義，且該部分之至少一部分與具有 $C=C$ 雙鍵部分之一或多種單體聚合。具有 $C=C$ 雙鍵部分之有用單

體包括就該等單元之每一者而言獨立地選自由以下組成之群的彼等單體：  
丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯、乙炔基甲基酮、異丙炔基甲基酮、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、甲基丙烯酸正戊酯、苯乙烯、間溴苯乙烯、對溴苯乙烯、吡啶、二烯丙基二甲基銨鹽、1,3-丁二烯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸第三丁胺基乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、正丁基乙炔基醚、第三丁基乙炔基醚、間氯苯乙烯、鄰氯苯乙烯、對氯苯乙烯、甲基丙烯酸正癸酯、N,N-二烯丙基三聚氰胺、N,N-二正丁基丙烯醯胺、衣康酸二正丁酯、順丁烯二酸二正丁酯、甲基丙烯酸二乙胺基乙酯、二乙二醇單乙炔基醚、反丁烯二酸二乙酯、衣康酸二乙酯、乙炔基膦酸二乙酯、乙炔基膦酸、順丁烯二酸二異丁酯、衣康酸二異丙酯、順丁烯二酸二異丙酯、反丁烯二酸二甲酯、衣康酸二甲酯、順丁烯二酸二甲酯、反丁烯二酸二正壬酯、順丁烯二酸二正壬酯、反丁烯二酸二辛酯、衣康酸二正辛酯、衣康酸二正丙酯、正十二烷基乙炔基醚、反丁烯二酸單乙酯、順丁烯二酸單乙酯、丙烯酸乙酯、肉桂酸乙酯、N-乙基甲基丙烯醯胺、甲基丙烯酸乙酯、乙基乙炔基醚、5-乙基-2-乙炔吡啶、5-乙基-2-乙炔吡啶-1-氧化物、丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-羥丙酯、甲基丙烯酸異丁酯、異丁基乙炔基醚、異戊二烯、甲基丙烯酸異丙酯、異丙基乙炔基醚、衣康酸、甲基丙烯酸十二烷酯、甲基丙烯醯胺、甲基丙烯酸、甲基丙烯腈、N-羥甲基丙烯醯胺、N-甲基酮甲基丙烯醯胺、N-異丁氧基甲基丙烯醯胺、N-異丁氧基甲基甲基丙烯醯胺、N-烷氧基甲基丙烯醯胺、N-烷氧基甲基甲基丙烯醯胺、N-乙炔基-己內醯胺、丙烯酸甲酯、N-甲基甲基丙烯醯胺、 $\alpha$ -甲基苯

乙烯、間甲基苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、2-甲基-5-乙烯吡啶、甲基丙烯酸正丙酯、對苯乙烯磺酸鈉、甲基丙烯酸硬酯酯、苯乙烯、對苯乙烯磺酸、對苯乙烯磺酸胺、溴乙烯、9-乙烯基吡啶、氯乙烯、偏二氯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、2-乙烯吡啶、4-乙烯吡啶、2-乙烯吡啶N-氧化物、4-乙烯基嘓啶、N-乙烯吡咯啶酮；且 $W_1$ 、 $Y_1$ 至 $Y_4$ 及 $R_1$ 至 $R_3$ 如以上聚合物材料(a)。在該等材料內，任何單一單體與任何其他單體之比率可為約1:99至約99:1，較佳約5:1至約1:5，且更佳1.5:1至約1:1.5。

組分A可為(d)縮聚物，亦即其中聚合材料(a)、(b)或(c)中任一者與選自由以下組成之群的第二化合物縮合：酚類(較佳為苯酚、烷基苯酚、芳基苯酚、甲酚、間苯二酚、兒茶酚、連苯三酚)、鞣酸、(可水解且縮合)清漆型酚醛樹脂、木質素化合物，連同醛、酮或其混合物一起以產生縮合樹脂產物。

組分B較佳為醛，且其最佳為甲醛，尤其多聚甲醛之形式。甲醛通常可以含有大量甲醇(例如15%甲醇)的形式市購。由於本發明聚合物形成方法係在有機溶劑不存在下進行，因此較佳使用不含甲醇之甲醛，諸如非抑制之含水甲醛。多聚甲醛亦為不含有任何醇組分之甲醛方便形式。

組分C為胺，較佳為二級胺，例如甲乙胺、二甲胺、二乙胺、二乙醇胺、甲基乙醇胺、二丙胺、二正丁胺、二異戊基胺、二苯甲基胺、甲基二乙基乙二胺、甲基苯胺、哌啶、1,2,3,4-四氫異喹啉、6-甲氧基-1,2,3,4-四氫異喹啉、嗎啉、哌嗪、 $\alpha$ -甲基胺基苯基乙基酮、 $\alpha$ -乙醯乙基苯甲胺；苯甲基-(2-環己酮基甲基)-胺、3,4-亞甲基二氧基苯甲基-(2-環己酮基甲基)-胺、N-甲基-還原葡萄糖胺、葡萄糖胺、及第三丁胺；或其混合物。亦可使用一級胺，諸如 $C_1$ 至 $C_{12}$ 烷基胺及其類似物。

製備根據本發明之電極材料時，以總乾燥電極材料重量計，金屬螯合聚合物可以(較佳為升序)約0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.7、0.8、1、1.3、1.5、1.7、2.0、2.1、2.3、2.5、2.7、2.9、3.0、3.1、3.3、3.5、3.7、3.9、4.0、4.1、4.3、4.5、4.7、4.9、5、5.5、6、6.5、7、7.5、8、8.5或9重量%，且不超過(較佳為升序)約20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10重量%之量包括，金屬螯合聚合物較佳以0.1至15重量%之含量包括於電極材料中。

製備根據本發明之電極材料中間產物(亦即，無活性材料)時，以總乾燥電極材料重量計，金屬螯合聚合物可以(較佳為升序)約0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.7、0.8、1、1.3、1.5、1.7、2.0、2.1、2.3、2.5、2.7、2.9、3.0、3.1、3.3、3.5、3.7、3.9、4.0、4.1、4.3、4.5、4.7、4.9、5、5.5、6、6.5、7、7.5、8、8.5或9重量%，且不超過(較佳為升序)約25、24、23、22、21、20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10重量%之量包括，金屬螯合聚合物較佳以0.1至25重量%之量包括於電極材料中間產物中。

根據本發明之含有正電極活性材料的電極材料組合物可具有下表1中所述的組成。

**表1**

組分	以總乾重計之重量%	以總乾重計之較佳重量%
金屬螯合聚合物	0.1 - 15	0.5 - 5
電導體材料	1-40	1-15
正電極活性材料	9-97.9	80-97.5
黏合劑材料	1-40	1-15
總計	100	100

在另一實施例中，本發明包含不包括正電極活性材料且可具有如下表2中所述之組成的電極材料中間產物。

表2

組分	以總乾重計之重量%	以總乾重計之較佳重量%
金屬螯合聚合物	0.1 - 25	1 - 15
電導體材料	50 - 90	65 - 75
黏合劑材料	5 - 25	17 - 25
總計	100	100

表1及2之電極材料組成均亦可包括少量，但有效量之用於黏合劑聚合物之交聯催化劑、殺生物劑、濕潤劑及分散劑中之一或多者。

如所論述，金屬螯合聚合物較佳為曼尼希反應聚合物。聚合物之金屬螯合劑官能基向鋁集電器提供螯合黏著力。此等螯合聚合物亦有助於將活性材料及任何其他添加劑黏合至集電器。特定螯合基亦提供針對含高HF之電解質的耐腐蝕性，如下文所示。

## 實例

### 電極材料實例

#### 實例A

在第一系列實驗中，本發明說明如下。測試正電極使用下表3中所述之三種漿料製備。為製備所有電極漿料，使用溶劑N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)。實例C<sub>1</sub>為電極漿料中使用標準製備黏合劑及其他組分的對照樣品。實例K<sub>1</sub>使用本發明實例金屬螯合聚合物K製備。聚合物K使用聚(4-羥基苯乙烯)作為組分A、多聚甲醛作為組分B及胺N-甲基-D-還原葡萄糖胺作為組分C來製備。實例G<sub>1</sub>使用另一個本發明實例金屬螯合聚合物G製備。聚合物G使用聚(4-羥基苯乙烯)作為組分A、多聚甲醛為組分B及胺N-甲基乙醇胺作為組分C來製備。

實例藉由以所列次序用乾燥氛圍手套袋將其添加至有蓋的樣品杯中製備。所有實例中所使用之溶劑為在工業中為標準溶劑的N-甲基-2-吡咯

啉酮 (NMP)。 碳黑為得自 Cabot Corporation Edison NJ 之 Vulcan XC72R。其具有30奈米(nm)之斯托克斯直徑(Stokes diameter)的平均粒徑，且80%顆粒之直徑在8至60 nm之範圍內。電導體材料較佳具有直徑為0.001至50微米之粒徑。在某些實例中，電導體顆粒可具有非球面形狀且可具有諸如片形、薄片、奈米片、奈米纖維、奈米棒、奈米管之形狀及其他形狀。此等其他形狀可具有0.34至100奈米(nm)之厚度及0.5至25微米之長度/寬度。

對於所有實例而言，除活性材料以外之所有組分以表中所列的次序合併且使用以下時程在行星混合器中預混合：在1300 rpm下為20秒，在2000 rpm下為10秒，在1700 rpm下為10秒，在1500 rpm下為10秒，及在1400 rpm下為10秒。不與活性材料混合允許其他組分徹底混合，原因為活性材料可顯著增加組合物之黏度。將密封杯返回至袋中且經由添加活性材料來繼續混合且在2000 rpm下混合3分鐘以形成漿料。

**表3**

組分(公克)	比較實例C <sub>1</sub>	實例G <sub>1</sub>	實例K <sub>1</sub>
溶劑 (NMP)	58.0	39.2	39.2
金屬螯合聚合物	0.0	1.3	1.3
PVDF黏合劑	3.4	3.6	3.6
導電材料碳黑	3.4	5.0	5.0
活性材料(LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	35.2	50.9	50.9

隨後，使用5或7.5密耳之間隙寬度的烏桿塗覆器將表3之各實例漿料塗覆至預清洗鋁箔，以在乾燥之後得到110至130公克/公尺<sup>2</sup>乾重的沈積重量。樣品隨後在80°C下乾燥13分鐘，且隨後在60°C下壓延。使用MTI公司之單元，在約24呎/分鐘下，使用零間隙且在60°C下通過一次來進行壓延。壓延樣品隨後藉由在-27至-30吋汞柱真空度下，在120°C下加熱16小

時進一步乾燥。最終乾燥步驟之重要性為充分地乾燥樣品以移除所有殘餘溶劑及水，因此可調節乾燥時間、溫度及所用真空度來獲得此最終結果。電極漿料經乾燥以形成電極材料，通常為黏著至集電器的電極層，從而形成正電極。塗佈電極漿料之其他方法包括滾塗、噴塗、拉引棒塗覆、凹板印刷、槽縫式塗佈及其他卷式塗佈方法。

如上所述製備之各電極調配物的樣品隨後經受一系列關於官能基、電阻、黏著力及針對含HF電解質之抗性的測試。電阻在使用固定接觸區域及固定負荷之各樣品的多個區域內加以測試，此測試係針對如上所述經乾燥之後且暴露於任何電解質溶液之前的樣品進行。以下測試中所用的電解質為LiPF<sub>6</sub>於具有250 ppm之HF濃度、重量比為1:1之碳酸仲乙酯及碳酸二乙酯中的1莫耳濃度溶液。經塗佈集電器之黏著力係在暴露於熱電解質(在358°K下為150分鐘)之後表徵，其藉由在移除電解質之後量測90°膠帶拉離Scotch牌膠帶#610所移除的塗層。另外，將如表3中所述之固定數量的LiMn<sub>2</sub>O塗佈箔片浸入固定體積之電解質中且在相同高溫下老化240小時，之後測定電解質內之HF及錳殘餘物的濃度。

表4

測試	比較實例C <sub>1</sub>	實例G <sub>1</sub>	實例K <sub>1</sub>
電解質暴露之前的電阻(歐姆/cm <sup>2</sup> )	0.32	0.13	0.19
黏著力損失%	100	30	0
暴露10天之後的HF濃度(ppm)	555	ND	702
暴露10天之後的電解質Mn濃度(ppm)	96	ND	83

結果表明，根據本發明之金屬螯合聚合物即使在所用極低含量下使用，亦得到多個顯著益處。對照樣品具有0.32歐姆/cm<sup>2</sup>之相對較高電阻，對比而言，根據本發明所製備之樣品的電阻則低得多。在實例G<sub>1</sub>之情況下，電阻僅為對照樣品C<sub>1</sub>實驗值的40%，降低極顯著。同樣，用聚合物K

製備之實例K<sub>1</sub>的電阻僅為對照樣品C<sub>1</sub>實驗值之59%。此等值重要的原因為電阻愈低，則活性材料能夠愈佳地通過電流且電極發揮作用的效率愈高。根據本發明所製備之樣品的黏著力亦藉由本發明顯著強化。鑒於對照樣品之結果，此等結果非常驚人。電極材料與鋁箔之此強得多的黏著力出乎意外，尤其鑒於金屬螯合聚合物在如此低的含量下使用。以電極漿料中之非溶劑組分的總重量計，金屬螯合聚合物以2.1重量%之量存在。最後，240小時之後樣品中HF之量測表明在測試期間內HF存在顯著上升。另外，資料表明，儘管HF之含量甚至更高，但是聚合物K之黏著力甚至比根據本發明之聚合物G優良得多。亦量測溶解於電解質中之錳的量。電解質最初不含有錳。在240小時之加熱暴露之後，使用對照樣品C<sub>1</sub>所製備之樣品老化的電解質分析展示96 ppm Mn，然而使用根據本發明之聚合物K實例K<sub>1</sub>所製備之樣品老化的電解質展示僅83 ppm Mn。錳之唯一來源為含有LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>活性材料之電極材料及用作集電器之鋁箔。此等材料中之任一者的溶解均不合需要。Mn於電解質內的溶解減少為重要的效能益處，其中含LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>電池的主要缺陷為電容隨時間而降低，原因為活性材料被電解質溶解。

## 實例B

鑒於使用本發明聚合物K所製備之實例A樣品的良好黏著力驚人，在隨後一系列實驗中，對聚合物K與高黏著性比較聚合物進行比較。使用非根據本發明之高黏著值聚合物黏合劑的益處與根據本發明之金屬螯合聚合物K加以比較以確定聚合物K之結果是否僅可歸因於優良黏著力。在隨後此系列實驗中，高黏著值黏合劑聚丙稀腈(實例P，並非根據本發明之金屬螯合聚合物)與對照樣品實例C<sub>2</sub>以及用金屬螯合聚合物K製備的樣品實例S

加以比較。另外，實例S中聚合物K的含量比先前實驗中所用之聚合物之量小75%，參見表3，實例K<sub>1</sub>。最後，使用不同於實例A活性材料的活性材料且兩種類型之鋁箔作為集電器加以測試。電極漿料根據表5、以下表中所列之次序製備，如上文針對實例A漿料所述。

**表5**

組分	比較實例C <sub>2</sub> (g)	實例 S (g)	比較實例P (g)
溶劑(NMP)	58.0	64.8	58.0
螯合聚合物K	0.0	0.3	0.0
PVDF黏合劑	3.4	2.4	0.0
聚丙烯腈黏合劑	0.0	0.0	3.4
碳黑	3.4	2.9	3.4
活性材料(LiCoO <sub>2</sub> )	35.2	29.6	35.2

表5之各實例漿料隨後使用具有5或7.5密耳之間隙寬度的鳥桿塗覆器塗覆至兩種不同類型之鋁箔：箔片A及箔片B，以得到110至130公克/公尺<sup>2</sup>乾重之沈積乾重量。箔片A為如上文針對第一系列實驗所述之預清潔鋁箔。箔片B為油性箔片，其更典型地為用於製備鋰離子電池之電極的生產線箔片。樣品隨後在80°C下乾燥13分鐘，且隨後如以上對於第一實例所述在60°C下壓延。最終乾燥步驟之重要性為充分地乾燥樣品以移除所有殘餘溶劑及水，因此可調節乾燥時間、溫度及所用真空度以獲得此最終結果。

隨後測試樣品之電阻、黏著力及彎曲可撓性。如上所述測試電阻及黏著力。

如下測試彎曲可撓性。新製備之樣品在給定厚度之測試彎曲模上彎曲以根據ASTM D4145-10測定樣品作為在彎曲模上彎曲的結果是否斷裂及/或分層。此測試係針對測定電極之實際功能，因在使用時其可撓性需要足以在儲存裝置中形成所需的最終形式。在多個電池中，製備正電極、

分離器及負電極之層合物，且隨後將此層合物自身輥壓成「凝膠捲」形式以置放於電池箱中。因此，功能性電極需要可撓性，因此其可在最終電池實施例中形成。在本發明實驗中，一系列T彎曲模係由0.03吋厚的坯料面板根據ASTM D4145-10製備。測試模為0摺疊彎曲模(意指扁平的未彎曲0.03吋厚面板)，1摺疊彎曲模為摺疊1次的面板厚度，2摺疊彎曲模為摺疊2次的面板厚度，3摺疊彎曲模為摺疊3次的面板厚度且4摺疊彎曲模為摺疊4次的面板厚度，其中0摺疊之保形彎曲為最嚴格的測試且4摺疊為嚴格度最小。評級如下：評級00為通過0摺疊彎曲模的彎曲測試，評級0為通過1摺疊彎曲模的彎曲測試等。樣品測試自最小嚴格度開始直至最嚴格，且樣品分別接受3、2、1、0或00的評級，此視當箔片圍繞各種尺寸之T型彎保形地彎曲時，哪個測試彎曲模引起開裂及/或分層而定。分數00表示極其可撓的樣品，而分數3表示更不可撓的樣品。

測試結果展示於以下表6及7中。表6展示箔片A預清潔箔片之結果。在資料中，可發現所有三個樣品基本上皆具有0.11至0.10歐姆/cm<sup>2</sup>之相同電阻。習知電極材料樣品C<sub>2</sub>在暴露至電解質之後經歷的黏著力損失比樣品S(具有根據本發明之金屬螯合聚合物K)或樣品P(用並非根據本發明之高黏著性黏合劑聚丙稀腈製備)大得多。在此測試中，根據本發明之聚合物K產生的黏著力為具有習知黏合劑之習知電極材料的40倍。本發明相對於高黏著性黏合劑聚丙稀腈之改良展示於彎曲可撓性測試中。習知電極材料與根據本發明使用聚合物K所製備之電極材料均具有00之最高可撓性評級，意謂其可圍繞0摺疊彎曲模(對應於0.03吋厚之未彎曲面板邊緣)彎曲而無開裂或分層。相比之下，高黏著性黏合劑聚丙稀腈具有1之較不良評級，其表示通過較大直徑2摺疊彎曲模的彎曲測試。因此，本發明允許製備針對

熱電解質暴露之抗性高且可撓性評級極好的電極。

**表6：箔片A**

測試	比較實例C <sub>2</sub>	實例S	比較實例P
接觸電阻(歐姆/cm <sup>2</sup> )	0.11	0.11	0.10
黏著力損失	40 %	1%	0%
彎曲可撓性	00	00	1

表7展示箔片B油性非清潔箔片之結果。在資料中，可發現所有三個樣品基本上皆具有0.10至0.08歐姆/cm<sup>2</sup>之相同電阻。習知電極材料樣品C<sub>2</sub>在暴露於電解質之後經歷總共100%的黏著力損失。用根據本發明之金屬螯合聚合物K製得的樣品S具有10%之損失，意謂其黏著效能為習知材料的至少10倍。因此，即使在製造條件下，根據本發明之電極材料相比於習知材料亦具有極優良的黏著力。用並非根據本發明之高黏著性黏合劑聚丙稀腈製備的樣品P在暴露於電解質之後仍不損失黏著力，然而，其可撓性效能沒有根據本發明之樣品S好。在彎曲可撓性測試中的確發現本發明相對於高黏著性黏合劑聚丙稀腈之價值。習知材料與根據本發明使用聚合物K所製備之電極材料均具有00之最高可撓性等級，意謂其可圍繞0摺疊彎曲模(對應於0.03吋厚之未彎曲面板邊緣)彎曲而無開裂或分層。對比之下，高黏著性黏合劑聚丙稀腈樣品P具有3之評級，其表示通過較大直徑4摺疊彎曲模的彎曲測試。因此，本發明允許製備具有較高電解質抗性及極好可撓性評級的電極。

**表7：箔片B**

測試	比較實例C <sub>2</sub>	實例S	比較實例P
黏著力損失	100 %	10%	0%
接觸電阻(歐姆/cm <sup>2</sup> )	0.10	0.08	0.09
彎曲可撓性	00	00	3

組合實驗結果表明，使用金屬螯合聚合物所製備之電極材料在暴露

於電解質時具有極優良的抗損性、針對較高含量HF之抗性、極好的彎曲測試可撓性及較低的電阻。有益效果無法僅藉由使用如聚丙烯腈之高黏著性黏合劑來重複。金屬螯合聚合物對於多種活性材料組成均為有效的。

在另一實施例中，本發明可包含如表8中所述之電極材料中間產物以藉由添加電極活性材料形成電極材料。電極材料中間產物包含：包含多酚聚合物、醛、酮或其混合物與胺之反應產物的至少一種金屬螯合物，金屬螯合聚合物能夠螯合且結合至金屬；複數個電導體顆粒；及黏合劑聚合物。此等三種組分如上所述，中間產物亦可包括用於黏合劑聚合物之少量交聯催化劑、殺生物劑、濕潤劑及分散劑。本發明電極材料中間產物在暴露於電解質及熱之後展示良好的黏著力，具有極低的阻抗，對化學品之較高的抗性，較高的電化學穩定性且可用於較薄及超薄應用中。中間產物可用於0.1至25 g/m<sup>2</sup>，更佳0.1至1 g/m<sup>2</sup>之塗層厚度。此等較薄塗層可極快速地乾燥，在400°F下較佳30秒至24小時內，更佳在60秒至60分鐘內。一系列此等電極材料中間產物使用以上之金屬螯合聚合物G製備。此外，聚合物G包含聚(4-羥基苯乙烯)作為組分A、多聚甲醛作為組分B及N-甲基乙醇胺作為組分C。根據本發明製得之實例1至9及並非根據本發明之比較實例10及11的形成方法在以下給出。

## 電極材料中間產物實例

### 實例1

實例1電極材料中間產物藉由合併2.52 g之聚合物G儲備溶液、8.46 g之聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)儲備溶液及13.76 g顏料漿來製備。組合隨後使用溶劑NMP稀釋至9重量%固體，隨後在基板上使用。聚合物G儲備溶液製備如下。將265 g量之聚合物G添加至1000 ml之去離子水中，混

合，且隨後傾析。聚合物隨後使用刮勺收集。隨後將29.42 g之回收聚合物G溶解於69.92 g NMP中以得到聚合物G儲備溶液。PMMA儲備溶液藉由將7.03 g丙烯酸類甲基丙烯酸酯共聚物與47.85 g之NMP合併來製備。混合物在密封玻璃瓶中加熱至65°C以溶解PMMA。PMMA溶液在使用之前冷卻。顏料漿製備如下。將188.11 g之量的NMP添加至不鏽鋼容器中。用1.625"罩殼/鋸片式葉輪以750 rpm混合的同時，添加以下物：2.9 g之具有平均MW 10,000的聚乙烯吡咯啉酮；42.86 g之具有99%顆粒<75微米的導電合成石墨粉末；及14.36 g得自Cabot之碳黑XC72丸粒。組合混合60分鐘。混合物隨後轉移至500 ml高密度聚乙烯(HDPE)瓶中且與350 ml之Zirconox® 1.8 mm研磨珠粒介質合併，該組合在震盪器研磨機中處理1.75小時以形成顏料漿。Zirconox®介質得自Jyoti Ceramic Industries且其呈陶瓷微研磨珠粒形式，在本說明書之所有實例中，在研磨步驟之後，研磨珠粒藉由不鏽鋼網過濾糊狀物來移除且回收以自最終顏料漿分離珠粒。

## 實例2

實例2電極材料中間產物藉由合併如實例1中所述製備之2.54 g聚合物G儲備溶液、如實例1中所述製備之8.46 g PMMA儲備溶液、13.499 g顏料漿及28.498 g奈米管顏料漿來製備。組合隨後使用溶劑NMP稀釋為9重量%的固體，隨後在基板上使用。顏料漿製備如下。在不鏽鋼容器中，202.3 g之NMP用1.625"罩殼/鋸片式葉輪以750 rpm混合。向容器中添加以下物：2.21 g之具有平均MW 10,000的聚乙烯吡咯啉酮；32.68 g具有99%顆粒<75微米的導電合成石墨粉末；及10.875 g碳黑XC72丸粒。組合混合60分鐘。混合物隨後轉移至500 ml HDPE瓶中且與350 ml之

Zirconox® 1.8 mm 研磨珠粒介質合併，該組合在震盪器研磨機中處理 1.75 小時。奈米管顏料漿製備如下。在不鏽鋼容器中，212 g 之 NMP 用 1.625" 罩殼/鋸片式葉輪以 1500 rpm 混合。向容器中添加以下物：碳奈米管於 NMP 溶劑中的 23.5 g 之 12 重量% 溶液分四份添加，每次添加之間混合 10 分鐘。混合物隨後轉移至 500 ml HDPE 瓶中且與 350 ml 之 Zirconox® 1.8 mm 研磨珠粒介質合併，該組合在震盪器研磨機中處理 1.25 小時以形成奈米管顏料漿，如上所述將其與珠粒分離。

### 實例3

實例3 電極材料中間產物如下製備：首先將 10.786 g 聚合物 G 溶解於 71.842 g NMP 的 11.68 g 儲備溶液、1.085 g 丙烯酸類甲基丙烯酸酯共聚物與得自實例1之 13.8 g 顏料漿合併以形成整體調配物。隨後將 25.142 g 整體調配物與 9.1 g 之 1-丙醇合併以形成實例3。

### 實例4

實例4 電極材料中間產物如下製備：首先將得自實例3之聚合物 G 的 11.69 g 儲備溶液、1.086 g 丙烯酸類甲基丙烯酸酯共聚物與 19.1 g 得自實例1之顏料漿合併以形成整體調配物。隨後將 30.457 g 整體調配物與 11.7 g 之 1-丙醇合併以形成實例4。

### 實例5

實例5 電極材料中間產物如下製備：首先將得自實例3之聚合物 G 的 25.097 g 儲備溶液、1.09 g 丙烯酸類甲基丙烯酸酯共聚物、16.0 g 得自實例1之顏料漿與 20.0 g 得自實例2之奈米管顏料漿合併以形成整體調配物。隨後將 47.271 g 整體調配物與 6.0 g 之 1-丙醇合併以形成實例5。

### 實例6

實例6電極材料中間產物藉由合併以下製備：1.52 g聚合物G儲備溶液，其藉由將39.10 g聚合物G與60.119 g NMP合併、同時攪拌溶解來製備；9.406 g丙烯酸類甲基丙烯酸酯共聚物儲備溶液，其藉由將19.244 g丙烯酸類甲基丙烯酸酯共聚物與72.32 g之NMP在玻璃瓶中合併來製備，該瓶密封且置放於60°C之烘箱中以溶解丙烯酸類甲基丙烯酸酯共聚物，且隨後冷卻，隨後使用；9.35 g顏料漿，其藉由將142.5 g之NMP添加至不鏽鋼容器中，同時用1.625"罩殼/鋸片式葉輪以500 rpm混合來製備；添加9.5 g聚合物G，隨後添加42.8 g具有99%顆粒75<微米之導電合成石墨粉末及14.3 g碳黑XC72丸粒，同時混合，隨後將速度增加至1300 rpm且在此保持一小時，混合物隨後轉移至具有350 ml Zirconox® 1.8 mm研磨珠粒介質之500 ml HDPE瓶中且在震盪器研磨機中處理1.75小時以形成顏料漿；及7.2 g之1-丙醇以形成實例6。

### 實例7

實例7電極材料中間產物藉由合併以下製備：1.504 g如實例6中製備之聚合物G儲備溶液；9.45 g如實例6中製備之丙烯酸類甲基丙烯酸酯共聚物儲備溶液；根據實例6所製備之8.21 g顏料漿；10.23 g奈米管顏料漿，其藉由將160 g之NMP添加至不鏽鋼容器中，同時以500 rpm混合來製備；添加碳奈米管於NMP溶劑中的16 g之12重量%溶液，隨後將速度增加至800 rpm且添加16 g碳奈米管，隨後將速度增加至1700 rpm，且添加16 g碳奈米管，將速度增加至2000 rpm，且添加16 g碳奈米管，速度在2000 rpm下保持一小時，隨後將不鏽鋼容器之內含物轉移至具有350 ml Zirconox®1.8 mm研磨珠粒介質之500 ml HDPE瓶中且在震盪器研磨機中處理1.25小時以形成奈米管顏料漿；及3.85 g之1-丙醇以形成實例7。

## 實例8

實例8電極材料中間產物藉由合併以下製備：4.54 g如實例6中所製備之聚合物G儲備溶液；9.43 g如實例6中所製備之丙烯酸類甲基丙烯酸酯共聚物儲備溶液；8.18 g之根據實例6所製備的顏料漿；11.18 g之根據實例7所製備的奈米管顏料漿；及4.4 g之1-丙醇，以形成實例8。

## 實例9

實例9電極材料中間產物藉由合併以下製備：4.9 g下述聚合物G儲備溶液；聚偏二氟乙烯(PVDF)於NMP中的12%溶液16.8 g；及27.5 g如下所述製備之顏料漿。在形成中間產物之後，固體利用NMP稀釋至9重量%之固體含量，隨後用於基板上。聚合物G之儲備溶液藉由將265 g之聚合物G添加至1000 ml去離子水中，同時混合來製備，傾析聚合物，隨後用刮勺收集聚合物G。隨後，將30.572 g之回收聚合物G溶解於69.1 g之NMP中以得到聚合物G之儲備溶液。顏料漿藉由將202.1 g之NMP添加至不鏽鋼容器內製備。用1.625"罩殼/鋸片葉輪以750 rpm混合的同時，添加以下物：5.99 g具有平均MW 10,000之聚乙烯吡咯啉酮，30.08 g具有99%顆粒<75微米之導電合成石墨粉末及10.04 g之XC72碳黑丸粒。在混合1小時之後，將內含物轉移至具有350 ml Zirconox<sup>®</sup> 1.8 mm研磨珠粒介質之500 ml HDPE瓶中且在震盪器研磨機中處理1.75小時以形成顏料漿。

## 對照實例10

對照實例10為不包括金屬螯合聚合物之PMMA黏合劑對照實例。其藉由合併以下製備：3.80 g如下所述製備的丙烯酸類甲基丙烯酸酯共聚物儲備溶液；16.28 g如下所述製備的顏料漿；及24.00 g之NMP。實例10混合物隨後用NMP稀釋至9重量%固體，隨後在基板上使用。丙烯酸類甲基

丙烯酸脂共聚物儲備溶液藉由將27.4 g丙烯酸類甲基丙烯酸脂共聚物添加至76.7 g之NMP中，同時混合來製備。將混合物加熱至100°C以溶解丙烯酸類甲基丙烯酸脂共聚物，溶液在使用之前冷卻。顏料漿如下製備。將201.9 g之量的NMP添加至不鏽鋼容器中。用1.625"罩殼/鋸片葉輪以750 rpm混合的同時，添加以下物：6.0 g具有平均MW 10,000之聚乙烯吡咯啉酮，30.0 g具有99%顆粒<75微米之導電合成石墨粉末及10.1 g之碳黑XC72丸粒。隨後將內含物轉移至具有350 ml Zirconox<sup>®</sup> 1.8 mm研磨珠粒介質之500 ml HDPE瓶中且在震盪器研磨機中處理1.75小時以形成顏料漿。

### 對照實例11

對照實例11為不包括金屬螯合聚合物之PVDF黏合劑對照實例。其藉由合併以下製備：聚氟乙烯於NMP中的12重量%溶液8.33 g；16.28 g如實例10中所製備的顏料漿；及19.39 g之NMP。實例11混合物隨後用NMP稀釋至9重量%固體，隨後在基板上使用。

### 實例1-9以及對照實例10及11之測試

為測試上述電極材料中間產物在電解質存在下之黏著力，進行一系列測試且結果呈現如下。樣品使用拉引棒塗覆至預清潔鋁箔片，且塗覆為0.15至0.3 g/m<sup>2</sup>範圍內的極薄塗層。塗層在400°F下乾燥60秒。黏著力如上所述表徵。根據本發明之實例1-9及非根據本發明之對照實例10及11的結果在下表8中給出。結果表明，即使在0.15至0.3 g/m<sup>2</sup>之極薄塗層中，電極材料中間產物亦對鋁基板具有極高的黏著力。加熱電解質暴露之後的損失決不超過1%且在多個情況下無損失。對於包括PMMA黏合劑組分之實例1-8，以及使用PVDF黏合劑組分之實例9而言，此為真實的。藉助於對

比，包括黏合劑PMMA之實例10，非根據本發明之對照實例，損失了60%的黏著力。類似地，包括黏合劑PVDF之實例11，非根據本發明之對照實例，損失了25%的黏著力。總而言之，相比於而言，根據本發明之電極材料中間產物在電解質存在下的黏著力為不包括金屬螯合聚合物之對照實例的逾25至60倍。

**表8**

實例#	乾燥塗層中金屬螯合 聚合物G的重量%	塗層重量g/m <sup>2</sup>	黏著力測試損失%
1	9	0.3	1
1	9	0.15	0
2	9	0.3	1
2	9	0.15	1
3	9	0.3	0
4	7	0.3	0
5	15	0.3	0
6	8	0.3	1
7	8	0.3	1
8	16	0.3	1
9	11	0.3	0
9	11	0.15	0
10	0	0.3	60
11	0	0.3	25

前述本發明已根據相關法定標準描述，因此本說明書本質上具例示性而非限制性。所揭示實施例之變化及修改對熟習此項技術者可變得顯而易見且確實在本發明之範疇內。因此，給予本發明之法律保護範疇可僅藉由研究以下申請專利範圍加以確定。



201834302

**【發明摘要】****【中文發明名稱】**

改良之二次鋰離子電池及鋰電容器電極組合物

**【英文發明名稱】****IMPROVED SECONDARY Li ION BATTERY AND Li CAPACITOR  
ELECTRODE COMPOSITIONS****【中文】**

本發明揭示一種經設計為原位乾燥沈積物的電極材料，其包含至少一種金屬螯合聚合物；能夠可逆插入鋰離子的活性材料；複數個電導體顆粒；黏合劑聚合物。該電極材料使用非水性溶劑形成為漿料。該金屬螯合聚合物可為多酚聚合物、醛、酮或其混合物與胺之反應產物。該電極材料漿料沈積於集電器上且乾燥以形成二次鋰離子電池中之正電極。該經沈積電極材料具有高度可撓性、與該集電器之黏著力、針對電解質損壞的抗性、及較低電阻。該電極材料在額外成本相對較低且製程複雜度不增加的情況下，形成優良的正電極。

**【英文】**

Disclosed is an electrode material designed to be a dry in place deposit comprising at least one metal chelating polymer; an active material capable of reversibly intercalating lithium ions; a plurality of electrical conductor particles; a binder polymer. The electrode material is formed into a slurry using a non-aqueous solvent. The metal chelating polymer may be a reaction product of a polyphenolic polymer; an aldehyde, a ketone, or mixtures thereof; and an amine. The electrode

material slurry is deposited on a current collector and dried to form a positive electrode in a secondary lithium ion battery. The deposited electrode material has high flexibility, adhesion to the current collector, resistance to electrolyte damage, and low electrical resistance. The electrode material forms a superior positive electrode at a relatively low additional cost and with no increase in process complexity.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種用於鋰離子電儲存裝置之非水性電極材料，其包含：

至少一種金屬螯合聚合物，其包含多酚聚合物、醛、酮或其混合物與胺之反應產物，該金屬螯合聚合物能夠螯合且結合至金屬；

活性材料，其能夠可逆插入鋰離子；

複數個電導體顆粒；及

黏合劑聚合物。

### 【第2項】

如請求項1之非水性電極材料，其中該至少一種金屬螯合聚合物包含多酚聚合物、醛、酮或其混合物與胺之曼尼希反應產物。

### 【第3項】

如請求項1之非水性電極材料，其中該胺包含以下中之至少一者：甲乙胺、二甲胺、二乙胺、二乙醇胺、甲基乙醇胺、二丙胺、二正丁胺、二異戊基胺、二苯甲胺、甲基二乙基乙二胺、甲基苯胺、哌啶、1,2,3,4-四氫異喹啉、6-甲氧基-1,2,3,4-四氫異喹啉、嗎啉、哌嗪、 $\alpha$ -甲基胺基苯基乙基酮、 $\alpha$ -乙醯乙基苯甲胺；苯甲基-(2-環己酮基甲基)-胺、3,4-亞甲基二氧基苯甲基-(2-環己酮基甲基)-胺、N-甲基-還原葡萄糖胺、葡萄糖胺、第三丁胺； $C_1$ 至 $C_{12}$ 烷基胺；及其混合物。

### 【第4項】

如請求項1之非水性電極材料，其中該多酚聚合物為聚(4-乙炔基苯酚)。

### 【第5項】

如請求項4之非水性電極材料，其中該多酚聚合物為聚(4-羥基苯乙烯)。

**【第6項】**

如請求項1之非水性電極材料，其中該醛為多聚甲醛。

**【第7項】**

如請求項1之非水性電極材料，其進一步包含非水性溶劑，該非水性溶劑包含以下中之至少一者：N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、N,N二甲基甲醯胺(DMF)、N,N二乙基甲醯胺(DEF)、二甲亞砜(DMSO)、四氫呋喃(THF)、水醇及其混合物。

**【第8項】**

如請求項1之非水性電極材料，其中該活性材料包含LiCoO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiNiMnCoO<sub>2</sub>、LiNiCoAlO<sub>2</sub>、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>及LiFePO<sub>4</sub>中之至少一者且其中該等電導體顆粒包含碳黑、石墨、石墨烯及碳奈米顆粒中之至少一者。

**【第9項】**

如請求項1之非水性電極材料，其中該黏合劑聚合物包含以下中之至少一者：聚偏二氟乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚丙烯腈(PAN)、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、聚四氟乙烯(PTFE)、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)及聚四氟乙烯(PTFE)共聚物、羧基甲基纖維素(CMC)、羥丙基甲基纖維素(HPMC)、甲基纖維素(MC)、聚丙烯酸鈉(PAAS)及其混合物。

**【第10項】**

如請求項1至9中任一項之非水性電極材料，其中該非水性電極材料乾燥時包含：約0.1至15重量%之金屬螯合聚合物，約1至40重量%之電導

體材料，約9至97.9重量%之活性材料及約1至40重量%之黏合劑聚合物，皆以該電極材料總乾重計。

**【第11項】**

一種如請求項1至9中任一項之非水性電極材料作為塗覆至集電器且經乾燥之層用於該電儲存裝置之正電極的用途。

**【第12項】**

一種製備用於鋰離子電儲存裝置之正電極的方法，其包含以下步驟：

將如請求項1至9中任一項之非水性電極材料的漿料塗覆至集電器之至少一個表面上以形成層；

使該漿料在該集電器上乾燥，以將該非水性電極材料黏合至該集電器，從而形成黏著至該集電器的正電極層。

**【第13項】**

如請求項12之方法，其中該電極材料係以在該集電器上原位乾燥時產生50至250公克/公尺<sup>2</sup>之塗層的量沈積。

**【第14項】**

一種用於鋰離子電儲存裝置之正電極，其包含：

集電器；及

黏著至該集電器之至少一個表面上的如請求項1至9中任一項之該非水性電極材料。

**【第15項】**

一種用於鋰離子電儲存裝置之非水性電極材料中間產物，其包含：

至少一種金屬螯合聚合物，其包含多酚聚合物、醛、酮或其混合物

與胺之反應產物，該金屬螯合聚合物能夠螯合且結合至金屬；

複數個電導體顆粒；及

黏合劑聚合物。

**【第16項】**

如請求項15之非水性電極材料中間產物，其中該至少一種金屬螯合聚合物包含多酚聚合物、醛、酮或其混合物與胺之曼尼希反應產物。

**【第17項】**

如請求項15之非水性電極材料中間產物，其中該多酚聚合物為聚(4-乙炔基苯酚)；且該胺包含以下中之至少一者：甲乙胺、二甲胺、二乙胺、二乙醇胺、甲基乙醇胺、二丙胺、二正丁胺、二異戊基胺、二苯甲胺、甲基二乙基乙二胺、甲基苯胺、哌啶、1,2,3,4-四氫異喹啉、6-甲氧基-1,2,3,4-四氫異喹啉、嗎啉、哌嗪、 $\alpha$ -甲基胺基苯基乙基酮、 $\alpha$ -乙醯乙基苯甲胺；苯甲基-(2-環己酮基甲基)-胺、3,4-亞甲基二氧基苯甲基-(2-環己酮基甲基)-胺、N-甲基-還原葡萄糖胺、葡萄糖胺、第三丁胺；C<sub>1</sub>至C<sub>12</sub>烷基胺；及其混合物。

**【第18項】**

如請求項15之非水性電極材料中間產物，其中該多酚聚合物包含聚(4-羥基苯乙烯)且該醛包含多聚甲醛。

**【第19項】**

如請求項15之非水性電極材料中間產物，其進一步包含非水性溶劑，該非水性溶劑包含以下中之至少一者：N-甲基-2-吡咯啶酮(NMP)、N,N二甲基甲醯胺(DMF)、N,N二乙基甲醯胺(DEF)、二甲亞砜(DMSO)、四氫呋喃(THF)、水醇及其混合物。

**【第20項】**

如請求項15之非水性電極材料中間產物，其中該黏合劑聚合物包含以下中之至少一者：聚偏二氟乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚丙烯腈(PAN)、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、聚四氟乙烯(PTFE)、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)及聚四氟乙烯(PTFE)共聚物、羧基甲基纖維素(CMC)、羥丙基甲基纖維素(HPMC)、甲基纖維素(MC)、聚丙烯酸鈉(PAAS)及其混合物。

**【第21項】**

如請求項15之非水性電極材料中間產物，其中以該電極材料中間產物之所有該等組分的總重量計，該至少一種金屬螯合聚合物以7至16重量百分比之量存在。

**【第22項】**

一種如請求項15至21中任一項之非水性電極材料作為塗覆至集電器且經乾燥之層用於該電儲存裝置之正電極的用途。