



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 10 2012 015829-9 A2



(22) Data de Depósito: 26/06/2012
(43) Data da Publicação: 06/08/2013
(RPI 2222)

(51) Int.Cl.:
H01M 4/62
H01M 4/139
H01M 10/052

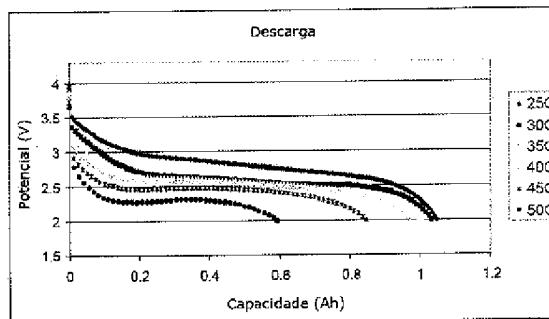
(54) Título: SUSPENSÃO E MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE UM ELETRODO PARA UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA

(30) Prioridade Unionista: 03/08/2011 GB 11133782

(73) Titular(es): Leclanché SA

(72) Inventor(es): Dr. Hilmi Buga, Jean Pierre Blanc, Werner Scheifele

(57) Resumo: SUSPENSÃO E MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE UM ELETRODO PARA UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA. A presente invenção se refere a uma suspensão ou pasta a fabricação de eletrodos para baterias secundárias para baterias secundárias tais como céclulas eletroquímicas contendo íon de lítio. A suspensão compreende um ligante à base de água com CMC, SBR e PVDF como materiais ligantes.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para: “**SUSPENSÃO E MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE UM ELETRODO PARA UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA**”.

Descrição

Campo da Invenção

5 A presente invenção se refere a eletrodos para baterias secundárias. Em particular, a presente divulgação se refere a suspensões ou pastas para uso em células eletroquímicas contendo íon de lítio.

Introdução e Técnica Relacionada

Os eletrodos para células eletroquímicas são frequentemente produzidos via a fixação de um material eletroquimicamente ativo de eletrodo a um coletor de corrente. 10 Coletores de corrente conhecidos são suportes rígidos ou chapas flexíveis feitas de um material condutor. Exemplos de materiais coletores de corrente amplamente usados incluem o cobre ou alumínio, mas outros materiais podem ser usados. Métodos de fixação do material eletroquimicamente ativo de eletrodo ao coletor compreendem laminação, colagem 15 usando adesivos ou revestimento. Estes métodos para fabricar eletrodos são amplamente utilizados na técnica.

É conhecida uma grande variedade de materiais eletroquimicamente ativáveis ou ativos de eletrodo para fabricar anodos e catodos em diferentes sistemas de baterias e dependendo da aplicação da bateria. O material eletroquimicamente ativo de eletrodo é 20 fabricado como uma suspensão ou pasta e subsequentemente depositado como revestimento sobre o coletor de corrente, ou a suspensão é fabricada como uma camada auto-sustentável que, posteriormente, é fixada ao coletor de corrente.

A suspensão ou pasta geralmente compreende uma mistura de um material eletroquimicamente ativável ou ativo e um material ligante para formar a suspensão/pasta. 25 Componentes adicionais são frequentemente adicionados, tais como aditivos condutores (isto é, negro de fumo, grafite, fibras de carbono, VGCF (fibras de carbono crescidas por vapor), etc.).

Um grande número de materiais ligantes é conhecido na técnica. Fluoreto de polivinilideno (PVDF) ou copolímeros de fluoreto de polivinilideno e hexafluoropropileno 30 (PVDF-HFP) têm excelentes propriedades químicas e mecânicas quando utilizados como material ligante em uma suspensão para eletrodos positivos e negativos. Em particular, o PVDF fornece uma boa estabilidade eletroquímica e elevada adesão aos materiais dos eletrodos e aos coletores de corrente. PVDF é, portanto, um material ligante preferencial para suspensões de eletrodos. O PVDF, no entanto, tem a desvantagem de só poder ser 35 dissolvido em algum solvente orgânico específico, tal como acetona, de modo que tal solvente tem que ser usado, o que requer manuseio específico, padrões de produção e reciclagem dos solventes orgânicos de forma ecologicamente correta. O PVDF também é

conhecido por uma certa instabilidade a longo prazo na química da célula.

O uso de soluções aquosas ao invés de solventes orgânicos é preferível devido a questões ambientais e de manuseio e por isso foi considerado o uso de suspensões à base de água. Possíveis ligantes para suspensões à base de água conhecidos na técnica incluem 5 carboximetilcelulose (CMC) e borracha de estireno-butadieno (SBR). A publicação de H. Buqa *et al.* "Study of a styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries" no Journal of Power Sources, 161 (2006), 617-622 descreve o uso de SBR e CMC como ligantes em soluções aquosas e seus desempenhos eletroquímicos em comparação com o PVDF em solvente orgânico.

10 O documento EP 0907214, correspondente ao documento US 6.183.907, compara a borracha de acrilonitrila-butadieno combinada com CMC e combinações de CMC e SBR como ligantes em uma solução aquosa com fluoreto de polivinilideno em um solvente orgânico.

15 O documento JP 2000 357505A descreve o uso do PVDF em uma dispersão aquosa agindo como um material ligante. O solvente orgânico N-metil-2-pirrolidona (NMP) é adicionado à solução.

O documento JP 2008 135334 sugere o uso de uma camada polimérica feita com PVDF sobre a qual é feito um revestimento com uma suspensão compreendendo CMC e SBR como materiais ligantes.

20 Foram feitas estas e outras tentativas para combinar PVDF com suspensões à base de água para aproveitamento das vantagens conhecidas do PVDF como ligante para suspensões de eletrodos, sem a utilização de solventes orgânicos que necessitam de tratamento específico durante a produção, mas até o momento, não houve nenhuma aplicação bem-sucedida.

25 É um objeto da presente invenção superar as desvantagens da técnica anterior.

Sumário da invenção

A presente divulgação fornece uma composição para uma suspensão ou uma pasta para a fabricação de um eletrodo para uma célula eletroquímica. A célula eletroquímica pode ser uma célula de íon de lítio e pode ser uma bateria primária ou secundária. A 30 suspensão compreende uma combinação de pelo menos três dentre ácido poliacrílico (PSS), carboximetilcelulose (CMC), borracha de estireno-butadieno e fluoreto de polivinilideno (PVDF) em uma solução aquosa. A suspensão compreende ainda um composto eletroquimicamente ativo ou ativável. Desta forma, o PVDF pode ser usado em uma suspensão à base de água, o que permite um manuseio mais fácil e menos poluição 35 ambiental e custos reduzidos, ao mesmo tempo em que mantém as vantagens químicas e eletroquímicas do PVDF, isto é, a estabilidade eletroquímica, possibilidade de laminação, estabilidade de longa duração, redução do conteúdo de ligante que permite maiores valores

da taxa C (C-rate), etc. A combinação do PVDF com SBR e CMC ou PAA também tem boas propriedades adesivas o que permite a laminação e/ou revestimento da suspensão sem o uso de adesivos adicionais.

5 Foi verificado que a combinação consistindo em PVDF com CMC e SBR em uma solução aquosa pode ser usada como ligante em uma suspensão de eletrodo positivo ou negativo, onde CMC e SBR são usados como ligante e o PVDF é usado como agente de laminação.

10 Alternativamente, CMC ou SBR pode ser substituído por PAA como material ligante. Uma combinação de PVDF com PAA e SBR também pode ser igualmente usada em uma suspensão de eletrodo positivo ou negativo. PAA pode ser usado para reduzir o pH da suspensão, o que ajuda a evitar ou suprimir a corrosão.

15 Uma combinação de PVDF com SBR, CMC e PAA também pode ser usada em uma solução aquosa combinando as vantagens de CMC e PAA.

20 Um látex pode ser disperso nesta solução aquosa para estabilizar o PVDF na solução aquosa. O uso de uma dispersão de PVDF-látex torna possível usar PVDF em soluções aquosas, mantendo as vantagens de PVDF como agente de laminação e, ao mesmo tempo, evitando o uso de solventes orgânicos.

25 Não são necessários ou usados solventes orgânicos ou outros componentes adicionais além do látex para dissolver o PVDF na solução aquosa.

20 A solução aquosa é água deionizada.

30 Pode ser usada uma concentração de cerca de 0,5% a cerca de 10% em peso de cada um dos CMC, SBR e PVDF para uma suspensão estável com boas propriedades químicas e elétricas.

35 A composição da suspensão não requer solventes orgânicos, mas tais solventes poderiam ser usados sem que isso mudasse o espírito da patente. As suspensões podem ser livres de qualquer solvente orgânico e, desta forma, é evitado ou reduzido o manuseio caro, restritivo e complicado de solventes orgânicos durante a fabricação da suspensão.

40 Em muitos casos, é importante ter um material de eletrodo efetivo livre de água antes da adição do eletrólito. A suspensão ou o eletrodo fabricado pode, portanto, ser seca.

45 O material eletroquimicamente ativável pode compreender pelo menos um dentre grafite, titanato, óxidos metálicos de lítio tais como LMO (óxido misto de lítio e manganês), Li-NCA (óxido misto de lítio e níquel e cobalto), LCO (óxido misto de lítio e cobalto), LNCM (óxido misto de lítio e níquel e cobalto e manganês), LFP (fósfato misto de lítio e ferro) e outros óxidos metálicos ou outros materiais conhecidos na técnica, assim como as suas misturas. A suspensão pode ser usada para um eletrodo positivo e/ou para um eletrodo negativo.

50 A presente divulgação também se refere a um método ou a fabricação de um

eletrodo para uma célula eletroquímica. O método compreende preparar uma suspensão compreendendo uma combinação de pelo menos três dentre PAA, CMC, SBR e PVDF em uma solução aquosa, revestir ou laminar a suspensão em um coletor de corrente e secar a suspensão. O látex pode ser adicionado à solução aquosa para estabilizar a suspensão.

5 O látex pode ser usado em uma dispersão com o PVDF na solução aquosa. A solução aquosa pode compreender ainda pelo menos dois dentre PAA, CMC, SBR adicionados à dispersão.

O método pode compreender ainda adicionar um eletrólito não-aquoso ao eletrodo.

10 O método e a suspensão têm a vantagem de que apenas soluções aquosas, que podem ser facilmente manuseadas e têm um uso menos dispendioso, são usadas.

Breve descrição das figuras

A presente invenção conforme definida pelas reivindicações será agora descrita com respeito a exemplos detalhados e em referências às figuras nas quais:

15 A Figura 1 mostra as características de ciclo de vida para células eletroquímicas contendo catodos de Li-NCO e anodo de grafite preparadas com uma mistura de ligante à base de água; e

A Figura 2 mostra um comportamento da capacidade de taxa de descarga da célula eletroquímica de Li-NCO/Grafite da Figura 1.

Descrição Detalhada

20 Uma célula eletroquímica de acordo com a presente divulgação pode ser preparada por métodos padrão conhecidos pelos técnicos no assunto. É de conhecimento geral para um técnico no assunto usar suspensões para fabricar eletrodos positivos e negativos, isto é, catodos ou anodos. A suspensão pode revestir um coletor de corrente. O coletor de corrente pode ser uma chapa metálica e pode compreender materiais tal como cobre ou alumínio, 25 mas outros coletores de corrente podem ser usados com a presente invenção.

Uma suspensão de acordo com a presente divulgação é preparada pela mistura de um ligante com um material ativo para eletrodo em uma solução aquosa. Podem ser adicionados outros componentes.

30 O ligante compreende uma composição de carboximetilcelulose (CMC), borracha de estireno-butadieno (SBR) como ligante e fluoreto de polivinilideno (PVDF) como agente de laminação. Não são utilizados outros materiais ligantes. Alternativamente ou adicionalmente ao CMC pode ser usado ácido poliacrílico (PAA) para reduzir o pH da suspensão. A quantidade total de ligante na suspensão pode ser de cerca de 0,5% a cerca de 30% em peso. Bons resultados têm sido obtidos com uma quantidade total de ligante na suspensão de cerca de 10% em peso. O ligante pode ser misturado em uma solução aquosa feita com água deionizada. Pode ser adicionado látex em uma concentração de 35 cerca de 0,5% a 10% para estabilizar a dispersão aquosa de PVDF.

A suspensão compreende um material de eletrodo ativo e outros componentes tais como negro de fumo e, opcionalmente, aditivos adicionais.

Um exemplo para material de eletrodo ativo para anodo pode ser grafite. Exemplos de um material de eletrodo ativo para catodo compreendem LFP, LNCM, LCO, Li-NCA, LMO 5 ou outros óxidos metálicos e as suas misturas.

Exemplo 1 – Suspensão de eletrodo para anodo

Uma suspensão de eletrodo de grafite pode compreender 2% de CMC ou PAA, 5% de SBR, 3% de PVDF, 2% de negro de fumo e 88% de grafite. Os componentes acima podem ser misturados em uma suspensão em uma solução aquosa. A solução aquosa pode 10 ser água deionizada. Pode ser adicionado látex à solução para manter o PVDF em uma dispersão estável. Os materiais usados estão disponíveis comercialmente. Não são usados outros materiais. O conteúdo de água depende dos materiais ativos, ligante e outros materiais condutores e suas concentrações usadas na suspensão.

Exemplo 2 – Suspensão de eletrodo para catodo

15 Uma suspensão de eletrodo para catodo pode ser preparada misturando 4% de CMC ou PAA, 6% de SBR, 3% de PVDF, 6% de negro de fumo e 88% em peso de LFP ou outro óxido metálico. Pode ser adicionado látex à solução para manter o PVDF em uma dispersão estável. O Li-NCO apresentado neste exemplo é preparado usando PVDF como 20 Ligante e acetona como solvente. No entanto, os eletrodos de Li-NCO podem ser preparados usando: NMP, água, acetona, DMAc (dimetilacetamida) ou outros solventes orgânicos.

As suspensões acima revestiram um coletor de corrente do anodo e um coletor 25 contador do catodo, respectivamente. O coletor de corrente pode ser feito a partir de qualquer material conhecido como, por exemplo, alumínio ou cobre e pode ser na forma de uma chapa. O catodo e o anodo produzidos desta maneira foram inseridos em uma célula eletroquímica, separados por um separador.

As células eletroquímicas produzidas desta maneira foram testadas para verificação das características de ciclo de vida e do seu comportamento de capacidade de taxa de descarga em função da temperatura.

30 A Figura 1 mostra as características do ciclo de vida para células eletroquímicas que contêm catodos de Li-NCO e anodos de grafite preparados com uma mistura de ligante à base de água. A suspensão é preparada usando PVDF como ligante e acetona como solvente. A retenção de capacidade é constante durante, pelo menos, duzentos ciclos de carga e recarga, indicando um bom ciclo de vida para células eletroquímicas baseadas em 35 suspensões à base de água.

A Figura 2 mostra o comportamento de capacidade de taxa de descarga de células de Li-NCO/grafite. Os eletrodos de grafite foram preparados com a mistura de ligante à base

de água do exemplo 1. Os resultados indicam que não há diferença entre o uso de suspensões à base de água em comparação com as suspensões à base de solventes orgânicos ou outras suspensões. O uso de suspensões à base de água permite, portanto, reduzir ou evitar o uso de solventes orgânicos nas suspensões, o que facilita a fabricação

5 das suspensões.

Deve ser observado que podem ser preparadas suspensões livres de solventes orgânicos. No entanto, pode ser usada uma determinada concentração de solventes orgânicos em algumas aplicações da presente divulgação. O solvente orgânico não é necessário, no entanto, para a dissolução do material ligante e o ligante pode ser usado na

10 solução aquosa.

Embora a descrição acima de um exemplo detalhado tenha sido dada apenas para fins ilustrativos, outros materiais ativos de eletrodo podem ser usados com CMC, SBR e PVDF como materiais ligantes em uma solução aquosa. Um técnico no assunto otimizará as concentrações de CMC, SBR e PVDF dependendo do material ativo de eletrodo usado e

15 das propriedades desejadas da suspensão.

REIVINDICAÇÕES

1. Suspensão para a fabricação de um eletrodo para uma célula eletroquímica (contendo íon de lítio), a suspensão **caracterizada** por compreender uma combinação de pelo menos três dentre ácido poliacrílico (PAA), carboximetilcelulose (CMC), borracha de estireno-butadieno (SBR) e fluoreto de polivinilideno (PVDF) em uma solução aquosa e um composto eletroquimicamente ativável.
2. Suspensão de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** por compreender o fluoreto de polivinilideno (PVDF) e pelo menos dois dentre ácido poliacrílico (PAA), carboximetilcelulose (CMC) e borracha de estireno-butadieno (SBR).
3. Suspensão de acordo com as reivindicações 1 ou 2, **caracterizada** por compreender ainda látex na solução aquosa.
4. Suspensão de acordo com a reivindicação 3, **caracterizada** por compreender uma dispersão do fluoreto de polivinilideno (PVDF) e do látex na solução aquosa.
5. Suspensão de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizada** por a solução aquosa compreender água deionizada.
6. Suspensão de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizada** por a composição ser livre de solvente orgânico.
7. Suspensão de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizada** por a concentração de cada um dos pelo menos três dentre ácido poliacrílico (PAA), carboximetilcelulose (CMC), borracha de estireno-butadieno (SBR) e fluoreto de polivinilideno (PVDF) ser cerca de 0,5% a cerca de 10% em peso.
8. Suspensão de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizada** por a suspensão ser uma suspensão de eletrodo de uma bateria de íon de lítio.
9. Suspensão de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizada** por o material eletroquimicamente ativável compreender pelo menos um dentre grafite, titanato, óxidos metálicos de lítio tais como LMO, Li-NCA, LCO, LNCM, LFP e outros óxidos metálicos ou outros materiais conhecidos na técnica, bem como as suas misturas.
10. Método para a fabricação de um eletrodo para uso em uma célula eletroquímica, o método **caracterizado** por compreender:
 - preparar uma suspensão compreendendo uma combinação de pelo menos três dentre ácido poliacrílico (PAA), carboximetilcelulose (CMC), borracha de estireno-butadieno (SBR) e fluoreto de polivinilideno (PVDF) como ligante em uma solução aquosa,
 - revestir ou laminar a suspensão sobre um coletor de corrente.
11. Método de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** por a preparação da suspensão compreender dispersar látex na solução aquosa para estabilizar a solução aquosa.

12. Método de acordo com as reivindicações 10 ou 11, **caracterizado** por compreender ainda adicionar um eletrólito não-aquoso.
13. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 12, **caracterizado** por a concentração de cada um dos pelo menos três dentre ácido poliacrílico (PAA), carboximetilcelulose (CMC), borracha de estireno-butadieno (SBR) e fluoreto de polivinilideno (PVDF) ser de cerca de 0,5% a cerca de 10% em peso.
- 5 14. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 13, **caracterizado** por compreender ainda secar a suspensão.

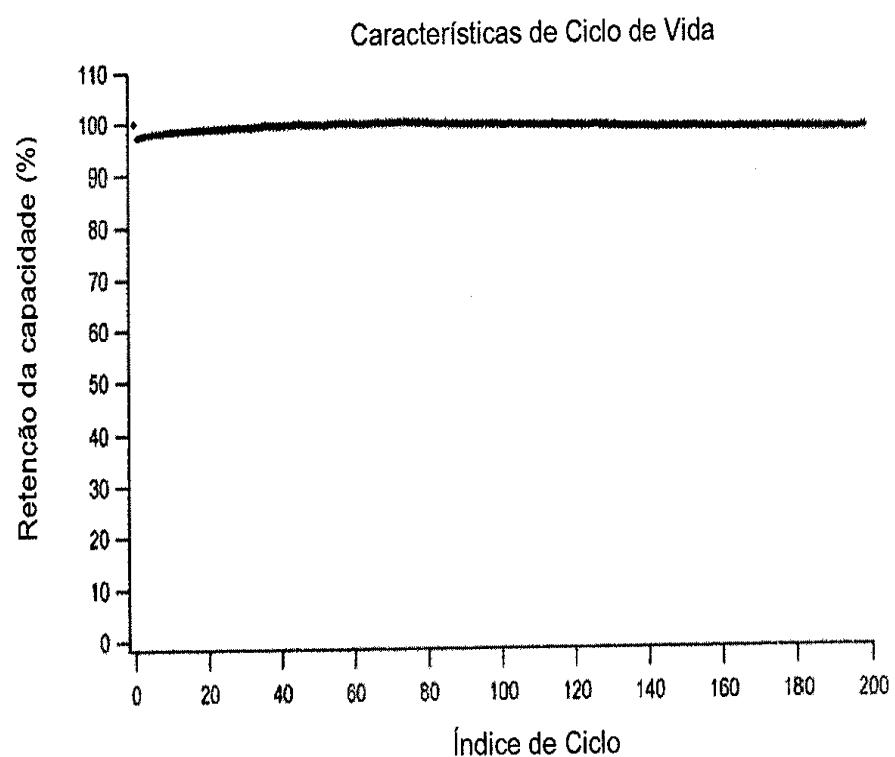


Fig. 1

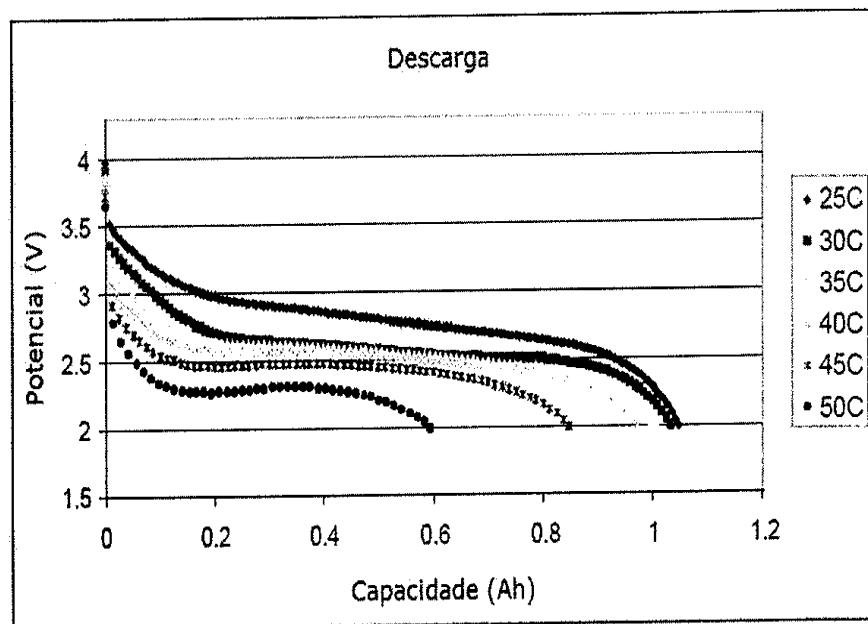


Fig. 2

Resumo da Patente de Invenção para: **“SUSPENSÃO E MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE UM ELETRODO PARA UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA”.**

A presente invenção se refere a uma suspensão ou pasta para a fabricação de eletrodos para baterias secundárias tais como células eletroquímicas contendo íon de lítio. A 5 suspensão compreende um ligante à base de água com CMC, SBR e PVDF como materiais ligantes.