



(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 I850240 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：108126352

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 25 日

(51) Int. Cl. :

*H01M4/134 (2010.01)**H01M4/1395 (2010.01)**H01M4/36 (2006.01)**H01M4/38 (2006.01)**H01M4/62 (2006.01)**H01M10/0525 (2010.01)*

(30) 優先權：2018/07/27 法國

1857007

(71) 申請人：法商愛克瑪公司 (法國) ARKEMA FRANCE (FR)

法國

(72) 發明人：普立 多明尼克 PLEE, DOMINIQUE (FR)；桑德斯 法比斯 多明古斯 朵絲

DOMINGUES DOS SANTOS, FABRICE (FR)；史密特 喬治理 SCHMIDT,

GREGORY (FR)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

CN 1389940A

CN 106471652A

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 22 頁

(54) 名稱

用於鋰離子電池之陽極

(57) 摘要

本發明係關於用於 Li 離子可再充電電池之陽極，該陽極覆蓋有基於氟化共聚物之保護膜。本發明亦係關於用於製備此陽極之方法。本發明亦係關於包含根據本發明之陽極的 Li 離子可再充電電池。本發明最後係關於氟化共聚物之用途，其用作用於覆蓋包含負電極活性材料之鋰離子電池之陽極的膜。

The invention relates to an anode for a Li-ion rechargeable battery, said anode being covered with a protective film based on fluorinated copolymer(s). The invention also relates to the processes for preparing this anode. The invention also relates to a Li-ion rechargeable battery comprising an anode according to the invention. The invention lastly relates to the use of fluorinated copolymer(s) as film for covering an anode for a lithium-ion battery comprising a negative electrode active material.



I850240

## 【發明摘要】

## 【中文發明名稱】

用於鋰離子電池之陽極

## 【英文發明名稱】

ANODE FOR LI-ION BATTERY

## 【中文】

本發明係關於用於Li離子可再充電電池之陽極，該陽極覆蓋有基於氟化共聚物之保護膜。本發明亦係關於用於製備此陽極之方法。本發明亦係關於包含根據本發明之陽極的Li離子可再充電電池。本發明最後係關於氟化共聚物之用途，其用作用於覆蓋包含負電極活性材料之鋰離子電池之陽極的膜。

## 【英文】

The invention relates to an anode for a Li-ion rechargeable battery, said anode being covered with a protective film based on fluorinated copolymer(s). The invention also relates to the processes for preparing this anode. The invention also relates to a Li-ion rechargeable battery comprising an anode according to the invention. The invention lastly relates to the use of fluorinated copolymer(s) as film for covering an anode for a lithium-ion battery comprising a negative electrode active material.

## 【指定代表圖】

無

## 【代表圖之符號簡單說明】

無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

用於鋰離子電池之陽極

### 【英文發明名稱】

ANODE FOR LI-ION BATTERY

### 【技術領域】

【0001】 本發明大體上係關於Li離子類型之鋰可再充電電池中電能儲存之領域。更具體言之，本發明係關於用於Li離子可再充電電池之陽極，該陽極包含基於氟化共聚物之保護膜。本發明亦係關於用於製備此陽極之方法。本發明最後係關於包含根據本發明之陽極的Li離子可再充電電池。

### 【先前技術】

【0002】 常用鋰離子電池包含基於溶劑及鋰鹽之可燃液體電解質。考慮到此類型之電池在電子消費產品(諸如電腦、平板電腦或行動電話(智慧型電話))領域中，以及在運輸領域中(尤其在電動車輛之情況下)的使用增加，改良此等鋰電池之安全性且降低製造成本已變為主要挑戰。此等電池使用石墨陽極，當充電時，Li離子插入至該等石墨陽極中。所形成之化合物為 $C_6Li$ ，亦即每72 g石墨一個Li當量。

【0003】 長期已知，藉由Li金屬陽極替代石墨將能夠實現能量密度之顯著增加，但使用由鋰金屬製得之陽極的主要挑戰係關於金屬還原期間之Li枝狀結晶之形成，其可涉及低庫倫效率、電池體積之增加、電解質分解之加速、分離器穿孔及因此短路及熱失控。

【0004】 有可能使用添加劑穩定界面或藉由充當屏蔽之製劑或藉由

用陶瓷以機械方式阻斷生長來癒合沈積物。

【0005】 Li陽極之穩定化將對基於溶劑/鹽配對之電池與基於固體聚合物電解質(SPE)電池兩者皆具有優勢，其中基於固體聚合物電解質(SPE)電池無液體溶劑，由此避免如在習知Li離子電池中使用可燃液體組分且使得能夠生產更薄且可能更靈活的電池。

【0006】 因此，由Yong-Gun Lee等人在公開案「*Dendrite-Free Lithium Deposition for Lithium Metal Anodes with Interconnected Microsphere Protection*」, **Chem. Mater.**, 2017, 29 (14), 第5906-5914頁中提出一種溶液。此文獻描述受聚苯乙烯-共-二乙烯苯(P(S-DVB))之微球保護的Li金屬陽極。此等微球引導離子朝向特定區且在枝狀結晶之生長期間對其施加機械壓力。

【0007】 由Y. Liu及Y. Cui在**Joule** 2017年1月, 第643-650頁公開之公開案「*Lithium Metal Anodes: A Recipe for Protection*」中提出之另一方法中，保護層可在電池之操作期間形成以形成SEI (固體電解質界面)。此界面為藉由 $\text{Li}_2\text{S}_6$ 與 $\text{P}_2\text{S}_5$ 之混合物(表示為LSPS)形成之離子導體，其經錯合以在二甲氧基乙烷(DME)中產生獨特的聚合性物種。添加劑在Li金屬之表面上還原，且得到 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 之密集層。此材料之非晶性質對良好的保護為關鍵的。SEI為均一且緊湊的，且無高缺陷密度。

【0008】 兩種前述方法因複雜而難以實施。微球必須具有高的尺寸及交聯均質性以防止其中枝狀結晶可能會施加壓力之薄弱區。亦必須充分控制 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 之結構以提供最佳保護。此控制不容易。此外，此結構對濕氣及氧氣極敏感且其處置為棘手的。

【0009】 Ding等人在**J. Am. Chem. Soc.** 2013, 135, 4450-4456中公

開之公開案「*Dendrite-Free Lithium Deposition via Self-Healing Electrostatic Shield Mechanism*」中提出藉助於陽離子減少鋰枝狀結晶形成之靜電自癒合機制，該等陽離子之還原可能性低於Li/Li<sup>+</sup> (Rb, Cs)。此等陽離子在最初Li叢集附近積聚，產生靜電屏蔽。此屏蔽不利於已經存在之叢集上新鋰原子之生長。此意謂鋰層具有較好品質且為更光滑的。此方法之缺點為由不佳SEI (固體電極界面)及Rb及Cs之成本及可用性所致之低庫倫效率。

【0010】用於穩定化與陽極之界面的另一溶液為用聚合物或固體層覆蓋電極。由I. S. Kang等人在**J. Electrochem. Soc.** 2014, 161, A53-A57中公開之公開案「*Improved Cycling Stability of Lithium Electrodes in Rechargeable Lithium Batteries*」描述在Li金屬陽極上施加聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)-共-聚(乙二醇)共聚物層。

【0011】文獻KR20110082289描述一種Li離子電池，其中含有鋰粉末之聚合物膜置放於電極與分離器之間。該膜係藉由在電極上施加一種溶液隨後為乾燥步驟來製備，鋰金屬在該溶液中分散於聚合物黏合劑溶液中。黏合劑溶液係藉由將以下聚合物中之至少一者溶解於非水性溶劑中來製備：基於氟之聚合物、丙烯酸聚合物、SBR (苯乙烯-丁二烯)橡膠及基於聚丙烯腈之聚合物。

【0012】然而，此等方法係基於限制且不改變枝狀結晶生長之固有行為。

【0013】因此，仍需要提供一種用於Li離子可再充電電池之陽極，其受抵禦枝狀結晶形成之有效手段保護且與工業實施方式相容。

【0014】本發明之目標因此為顯著尤其在高充電/放電速率之情況下

解決先前技術缺點中之至少一者，即枝狀結晶形成。

【0015】 本發明亦旨在提供用於製造此等陽極之方法，該等陽極藉助於氟化共聚物膜之沈積而穩定化。最後，本發明旨在提供包含經穩定化陽極之Li離子可再充電電池。

【發明內容】

【0016】 本發明首先係關於一種用於鋰離子電池之負電極(或陽極)，其包含集電體及覆蓋有氟化共聚物膜之負電極活性材料層。術語「氟化共聚物」包含下文所描述之共聚物及三元共聚物。

【0017】 典型地，該膜包含以下共聚物中之至少一者：

- 包含偏二氟乙烯及三氟乙烯單元的式P(VDF-TrFE)共聚物，或
- 包含偏二氟乙烯及四氟乙烯單元的式P(VDF-TFE)共聚物，或
- 選自以下之氟化三元共聚物：
  - 包含偏二氟乙烯、三氟乙烯及氯三氟乙烯單元的式P(VDF-TrFE-CTFE)三元共聚物，
  - 包含偏二氟乙烯、三氟乙烯及氯三氟乙烯單元的式P(VDF-TrFE-CTFE)三元共聚物，
  - 包含偏二氟乙烯、三氟乙烯及六氟丙烯單元的式P(VDF-TrFE-HFP)三元共聚物，
  - 包含偏二氟乙烯、四氟乙烯及1,1-氯氟乙烯單元的式P(VDF-TFE-CFE)三元共聚物，
  - 包含偏二氟乙烯、四氟乙烯及氯三氟乙烯單元的式P(VDF-TFE-CTFE)三元共聚物，
  - 包含偏二氟乙烯、四氟乙烯及六氟丙烯單元的式P(VDF-TFE-HFP)

三元共聚物。

【0018】 根據各種實施例，若需要組合，則該陽極包含以下特徵。

【0019】 根據一個實施例，該膜包含P(VDF-TrFE)共聚物與P(VDF-TFE)共聚物之摻混物。

【0020】 根據一個實施例，該膜包含P(VDF-TrFE)共聚物與前述三元共聚物中之一者的摻混物。

【0021】 根據一個實施例，該膜包含P(VDF-TFE)共聚物與前述三元共聚物中之一者的摻混物。

【0022】 根據一個實施例，該膜包含選自上文所列之彼等三元共聚物的兩種三元共聚物的摻混物。

【0023】 負電極活性材料為鹼金屬。根據一個實施例，負電極活性材料為鋰。

【0024】 根據一個實施例，該膜具有1至14  $\mu\text{m}$ 、較佳1至10  $\mu\text{m}$ 且更優選在2與10  $\mu\text{m}$ 之間範圍內的厚度(包括限值)。

【0025】 根據一個實施例，該膜具有1.2至2  $\text{g}/\text{cm}^3$ 範圍內之密度。

【0026】 本發明亦係關於一種用於製造負電極之方法，該負電極包含覆蓋有如上文所描述之氟化共聚物膜的負電極活性材料層。此方法包含在該負電極活性材料之表面上沈積或形成氟化共聚物膜之步驟。

【0027】 根據一個實施例，膜之形成經由溶劑途徑，藉由自氟化共聚物之溶液蒸發溶劑來進行。

【0028】 根據一個實施例，膜之沈積經由乾燥途徑進行，該乾燥途徑在於在適合的支撐物上製備氟化膜及將此氟化膜轉移至負電極活性材料層上。

【0029】 本發明之另一主題為一種包含該負電極、正電極及電解質之Li離子可再充電電池。

【0030】 本發明之另一主題為共聚物或摻混物之用途，該共聚物選自以下：

- 包含偏二氟乙烯及三氟乙烯單元的式P(VDF-TrFE)共聚物，
- 包含偏二氟乙烯及四氟乙烯單元的式P(VDF-TFE)共聚物，及
- 選自以下之氟化三元共聚物：包含偏二氟乙烯、三氟乙烯及氯氟乙烯單元的式P(VDF-TrFE-CFE)三元共聚物、包含偏二氟乙烯、三氟乙烯及氯三氟乙烯單元的式P(VDF-TrFE-CTFE)三元共聚物、包含偏二氟乙烯、三氟乙烯及六氟丙烯單元的式P(VDF-TrFE-HFP)三元共聚物、包含偏二氟乙烯、四氟乙烯及氯氟乙烯單元的式P(VDF-TFE-CFE)三元共聚物、包含偏二氟乙烯、四氟乙烯及氯三氟乙烯單元的式P(VDF-TFE-CTFE)三元共聚物及包含偏二氟乙烯、四氟乙烯及六氟丙烯單元的式P(VDF-TFE-HFP)三元共聚物，

該摻混物選自以下：P(VDF-TrFE)共聚物與P(VDF-TFE)共聚物之摻混物；P(VDF-TrFE)共聚物與前述三元共聚物中之一者的摻混物；P(VDF-TFE)共聚物與前述三元共聚物中之一者的摻混物及前述三元共聚物中兩種三元共聚物的摻混物；

其用作用於覆蓋包含負電極活性材料之鋰離子電池之陽極的膜，以便抑制負電極活性材料內鋰枝狀結晶之形成。

【0031】 本發明使得有可能克服現有技術水平之缺點。其更尤其提供由於在負電極活性材料之表面處沈積之氟化共聚物膜的存在而穩定化之

陽極，該膜抑制負電極活性材料內枝狀結晶之形成。其尤其適用於製造鋰離子可再充電電池，該鋰離子可再充電電池之該負電極活性材料為鋰。此電極之穩定性提高電池之效能及使用壽命。

#### 【實施方式】

【0032】 現在在隨後之實施方式中以更多細節及非限制性方式描述本發明。

【0033】 根據第一態樣，本發明係關於一種用於鋰離子電池之負電極，其包含集電體及覆蓋有氟化共聚物膜之負電極活性材料層。典型地，該膜包含至少一種包含偏二氟乙烯及三氟乙烯單元的式P(VDF-TrFE)共聚物，或包含偏二氟乙烯及四氟乙烯單元的式P(VDF-TFE)共聚物，或選自以下之氟化三元共聚物：包含偏二氟乙烯、三氟乙烯及1,1-氯氟乙烯單元的式P(VDF-TrFE-CFE)三元共聚物、包含偏二氟乙烯、三氟乙烯及氯三氟乙烯單元的式P(VDF-TrFE-CTFE)三元共聚物、包含偏二氟乙烯、三氟乙烯及六氟丙烯單元的式P(VDF-TrFE-HFP)三元共聚物、包含偏二氟乙烯、四氟乙烯及氯氟乙烯單元的式P(VDF-TFE-CFE)三元共聚物、包含偏二氟乙烯、四氟乙烯及氯三氟乙烯單元的式P(VDF-TFE-CTFE)三元共聚物及包含偏二氟乙烯、四氟乙烯及六氟丙烯單元的式P(VDF-TFE-HFP)三元共聚物、或該等共聚物中之一者與該等三元共聚物中之一者的摻混物、或兩種共聚物之摻混物或兩種三元共聚物之摻混物。

【0034】 負電極活性材料可為鹼金屬、鹼土金屬或來自硼族之元素。在本發明中所主張之負電極活性材料為鹼金屬。

【0035】 根據各種實施例，若需要組合，則該陽極包含以下特徵。

【0036】 根據一個實施例，該負電極活性材料為鋰。

【0037】 根據一個實施例，該膜具有1至14  $\mu\text{m}$ 、較佳1至10微米且更優選2至10  $\mu\text{m}$ 範圍內之厚度(包括限值)。必須限制氟化膜之厚度以避免產生對電池之功率操作不利的界面阻抗。在膜過厚之情況下，鋰之擴散減慢。

【0038】 根據一個實施例，該氟化膜具有1.2至2  $\text{g}/\text{cm}^3$ 範圍內之密度。

【0039】 根據一個實施例，該氟化膜為微孔尺寸在100 nm與1  $\mu\text{m}$ 之間的多孔膜。

【0040】 負電極活性材料層上氟化膜之存在使得有可能防止或至少極大地減少鋰枝狀結晶之形成。所靶向之共聚物或三元共聚物為天然極性的：FE相(用於共聚物之鐵電相)及/或RFE相(用於三元共聚物之弛豫鐵電相)，其與在極特定條件下(例如，藉由在特定溶劑中牽拉或溶解膜及緩慢蒸發或添加添加劑，該等溶液不與工業上適用的方法相容)針對PVDF所獲得之 $\beta$ 相類似。不希望詳述技術細節，本申請人認為獲自所描述之共聚物及三元共聚物的氟化膜之極性足以使得能夠將鋰陽離子定向於與收集器及Li金屬膜平行之平面中，而非定向於將促成枝狀結晶形成的垂直方向中。

【0041】 本發明因此基於氟化共聚物或三元共聚物或其摻混物之用途，其呈沈積於負電極活性材料之表面上的膜形式。術語「氟化」應理解為意謂包含-F基團之聚合物。

【0042】 較佳地，共聚物及三元共聚物為鐵電或弛豫鐵電聚合物。鐵電共聚物或三元共聚物具有大極化曲線磁滯(電荷對所應用領域)(具有高矯頑磁場(通常約為20  $\text{V}/\mu\text{m}$ ，或甚至50  $\text{V}/\mu\text{m}$ )及高剩餘極化(通常約為60  $\text{mC}/\text{m}^2$ )。弛豫三元共聚物或共聚物具有低矯頑磁場(通常低於10

V/ $\mu\text{m}$ )、低剩餘極化(通常低於 $20\text{ mC/m}^2$ )或甚至無剩餘極化、高飽和極化(通常約為 $60\text{ mC/m}^2$ 或甚至 $70\text{ mC/m}^2$ )及視電場頻率而隨溫度變化的最大介電電容率。

【0043】此外，另一優勢為共聚物且尤其三元共聚物之更高電容率的優勢，該等共聚物使得有可能在與鋰之界面處獲得更顯著的極化及電解質更顯著的解離。

【0044】共聚物及三元共聚物之 $23^\circ\text{C}$ 及 $1\text{ kHz}$ 下之相對介電電容率大於10。隨溫度變化之最大介電電容率為至少30或甚至40。相對介電電容率可藉由介電光譜分析量測。

【0045】P(VDF-TrFE)共聚物之居里溫度(Curie temperature)在 $50^\circ\text{C}$ 與 $140^\circ\text{C}$ 之間。本發明之聚合物之居里溫度可藉由差示掃描量熱法或藉由介電光譜分析量測。

【0046】根據一個實施例，在式P(VDF-TrFE)之共聚物中，衍生自三氟乙烯之單元相對於衍生自偏二氟乙烯及三氟乙烯之單元的總和的比例低於 $55\text{ mol}\%$ 且高於 $18\text{ mol}\%$ 。

【0047】根據一個實施例，在式P(VDF-TFE)之共聚物中，衍生自四氟乙烯之單元相對於衍生自偏二氟乙烯及四氟乙烯之單元的總和的比例低於 $60\text{ mol}\%$ 且高於 $10\text{ mol}\%$ 。

【0048】本發明之共聚物及三元共聚物可藉由使用任何已知方法，諸如乳液聚合、微乳液聚合、懸浮聚合及溶液聚合來產生。就三元共聚物而言，在文獻WO 2010/116105中所描述之方法的使用為尤其較佳的。此方法使得有可能獲得具有高分子量及適合結構之三元共聚物。

【0049】根據一個實施例，三元共聚物之重量平均莫耳質量，在此

專利申請案之上下文中亦由「分子量」(Mw)表示，具有200 000至1 500 000 g/mol、較佳250 000至1 000 000 g/mol且更特定言之300 000至700 000 g/mol之值。

【0050】 後者可藉由修改該方法之某些參數，諸如反應器中之溫度或藉由添加轉移劑來調整。

【0051】 分子量分佈可藉由SEC (尺寸排阻層析法)估計，其中以二甲基甲醯胺(DMF)作為溶離劑，使用一組孔隙度遞增之3個管柱。固定相為苯乙烯-DVB膠凝。偵測方法係基於折射率之量測，且使用聚苯乙烯標準品進行校準。將樣品以0.5 g/l溶解於DMF中且經由0.45 μm耐綸過濾器過濾。

【0052】 分子量亦可藉由根據ASTM D1238 (ISO 1133)在230°C在10 kg之負載下量測熔融流動指數(MFI)來評估。MFI在0.1與100之間、較佳在0.5與50之間且更特定言之在1與10之間。

【0053】 此外，分子量亦可根據標準ISO 1628藉由量測溶液中之黏度來表徵。甲基乙基酮(MEK)為用於測定黏度指數之三元共聚物之較佳溶劑。

【0054】 更一般而言，本發明之三元共聚物之莫耳組成可藉由各種手段測定。用於碳、氟及氯或溴元素之元素分析的習知方法產生兩個或三個具有兩個獨立未知數之獨立方程組(例如，% VDF及% TrFE，其中% Y = 100 - (% VDF + % TrFE))，其使得有可能明確地計算聚合物之重量組成，自重量組成推斷莫耳組成。

【0055】 亦可使用多核(在此實例中質子( $^1\text{H}$ )及氟( $^{19}\text{F}$ )) NMR技術，其藉由分析於適當氘化溶劑中之聚合物之溶液來實現。在裝配有多核探針

之FT-NMR光譜儀上記錄NMR譜圖。接著在根據一個或其他核產生之譜圖中定位由不同單體給出之特定信號。因此，舉例而言，在質子NMR中，TrFE(CFH=CF<sub>2</sub>)單元給出CFH基團之特定信號特徵(在約5 ppm處)。VDF之CH<sub>2</sub>基團情況相同(以3 ppm為中心之寬未解析峰)。兩種信號之相對積分給出兩種單體之相對豐度，亦即VDF/TrFE莫耳比。

**【0056】** 在質子NMR及氟NMR中獲得之各種信號之相對積分的組合產生方程組，其解析導致獲得各種單體單元之莫耳濃度。

**【0057】** 最後，有可能組合元素分析(例如，對於諸如氯或溴之雜原子)及NMR分析。因此，可藉由利用元素分析量測氯含量確定CTFE或CFE之含量。

**【0058】** 熟習此項技術者由此獲得允許其在無歧義且在必要精確度之情況下確定本發明之三元共聚物的組成的一系列方法或方法組合。

**【0059】** 根據一個實施例，三元共聚物中VDF單元與TrFE或TFE單元之莫耳比具有85/15至30/70且較佳75/25至40/60的值。

**【0060】** 根據一個實施例，衍生自CFE、HFP或CTFE單體之單元的比例相對於三元共聚物之所有單元為1至15 mol%、更佳1至12 mol%。

**【0061】** 根據一個實施例，氟化共聚物或三元共聚物可含有在自由基聚合期間引入之在0.1與10 mol%之間、較佳在0.2與8 mol%之間且特定言之在0.5與5 mol%之間的額外單元。此額外單元使得有可能在不降解膜之電活性特性之情況下改良膜之某些特定性能，諸如在引入酸、醇、縮水甘油基、磷酸酯類型(諸如三氟甲基丙烯酸)之功能單元情況下改良黏著力。

**【0062】** 根據一個實施例，氟化共聚物或三元共聚物可經官能化。

亦即在聚合步驟之後經化學修飾以便沿聚合物鏈引入化學官能基，例如使得能夠例如用攜帶疊氮官能基之三元共聚物交聯膜，或例如用攜帶締合官能基(諸如咪唑啉基、三唑基、三嗪基、二脲基(bisureyl)、脲基嘧啶基)之三元共聚物改良膜在電極上之黏著力。

**【0063】** 式P(VDF-TrFE)或P(VDF-TFE)之共聚物與上文所列且具有不同於三元共聚物的居里溫度之三元共聚物相容。術語「相容」應理解為意謂兩種聚合物之摻混物形成具有單一玻璃轉移溫度之均相。

**【0064】** 根據一個實施例，當沈積於該負電極活性材料上之氟化膜係由共聚物與三元共聚物之摻混物形成時，此等氟化膜以50:50至1:99、較佳45:55至1:99、更尤其較佳40:60至5:95之重量比存在。

**【0065】** 根據一實施例，該膜亦包含丙烯酸及/或甲基丙烯酸類型之相容聚合物。此等聚合物具有穩定膜、促進黏著力或使得能夠交聯之作用。

**【0066】** 根據第二態樣，本發明係關於一種用於製造包含負電極活性材料層之負電極的方法，該負電極活性材料層覆蓋有如上文所描述氟化共聚物膜。此方法包含在該負電極活性材料之表面上沈積或形成氟化共聚物膜之步驟。

**【0067】** 根據一個實施例，膜之沈積經由溶劑途徑進行。特定言之，若陽極係由Li金屬製得，則溶劑途徑方法在於將氟化共聚物及/或氟化三元共聚物溶解於不損壞陽極之溶劑或溶劑混合物中。具體言之，包括酮或酯之許多溶劑經由化學反應損壞Li金屬。

**【0068】** 基於偏二氟乙烯及三氟乙烯之共聚物及三元共聚物可溶於多種溶劑中。不同於PVDF均聚物，其易於結晶以自溶液得到極性(鐵電或

弛豫鐵電)相。其因此使得有可能簡單、快速且低成本地產生抑制枝狀結晶形成的沈積物。

**【0069】** 用於本發明中之溶劑選自由以下組成之群：碳酸酯、胺基甲酸酯、腈、醯胺、亞砒(諸如二甲亞砒)、環丁砒、硝基甲烷、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氫-2(1,H)-嘧啉酮、3-甲基-2-噁唑啉酮及其混合物。

**【0070】** 在腈中，可例如提及乙腈、丙酮腈、丙腈、甲氧基丙腈、二甲基胺基丙腈、丁腈、異丁腈、戊腈、特戊腈、異戊腈、戊二腈、甲氧基戊二腈、2-甲基戊二腈、3-甲基戊二腈、己二腈、丙二腈及其混合物。

**【0071】** 在碳酸酯中，可例如提及環狀碳酸酯，諸如(例如)碳酸仲乙酯(EC) (CAS: 96-49-1)、碳酸仲丙酯(PC) (CAS: 108-32-7)、碳酸仲丁酯(BC) (CAS: 4437-85-8)、碳酸二甲酯(DMC) (CAS: 616-38-6)、碳酸二乙酯(DEC) (CAS: 105-58-8)、碳酸甲基乙酯(EMC) (CAS: 623-53-0)、碳酸二苯酯(CAS 102-09-0)、碳酸甲基苯酯(CAS: 13509-27-8)、碳酸二丙酯(DPC) (CAS: 623-96-1)、碳酸甲基丙酯(MPC) (CAS: 1333-41-1)、碳酸乙基丙酯(EPC)、碳酸仲乙烯酯(VC) (CAS: 872-36-6)、碳酸氟仲乙酯(FEC) (CAS: 114435-02-8)、碳酸三氟仲丙酯(CAS: 167951-80-6)或其混合物。

**【0072】** 此等溶劑在0與100°C之間、較佳10與80°C之間且有利地15與70°C之間的溫度範圍有利地具有大於或等於1之介電常數。可使用 Sefelec LCR 819 LCR儀錶進行介電電容率量測，其使得可以量測與電容率成比例之電容。

**【0073】** 以膜形式將共聚物及/或三元共聚物及一或多種溶劑之溶液

沈積在負電極活性材料上的步驟之後為蒸發溶劑(乾燥膜)之步驟。在乾燥之後，根據一個實施例，該膜具有2至14  $\mu\text{m}$ 、較佳2至10微米範圍內之厚度(包括限值)。

**【0074】** 根據一個實施例，膜之沈積經由乾燥途徑進行，該乾燥途徑在於在適合的支撐物上製備氟化膜及將此氟化膜轉移至負電極活性材料層上。氟化膜之轉移藉由任何機械方法進行，其可藉助於滾筒或藉由層壓，隨後用不超過100°C之熱供應按壓。

**【0075】** 根據一個實施例，溶液含有共交聯劑，諸如在反應性雙鍵方面為雙官能或多官能性的(甲基)丙烯酸單體；雙官能或多官能一級胺；攜帶疊氮官能基之雙官能或多官能化合物；有機過氧化物；雙官能或多官能烯丙基化合物。在以膜形式沈積之後，根據本發明之方法包含以熱方式(在30°C與200°C之間、較佳在50°C與180°C之間且特定言之在60°C與160°C之間)；或以輻射方式(較佳用紫外輻射且特定言之用在250與405 nm之間的波長)交聯膜之步驟。在交聯膜之後，後者不溶於可用於產生溶液之此等溶劑中之一些或所有中，從而給予經交聯膜一個特定優勢，此係由於電解質之使用不再受膜之溶解度限制。

**【0076】** 本發明之另一主題為包含該負電極、正電極及電解質之Li離子可再充電電池。

**【0077】**

## 實例

以下實例非限制性地說明本發明之範疇。

**【0078】** 將樣品加熱至100°C且維持在此溫度下3分鐘以消除其熱歷程。接著將產物冷卻至-80°C且接著以5°C/min與20°C/min之間的速率加熱

至200°C。

**【0079】**

**實例1 (比較性)**

鈕扣電池組裝有Li金屬陽極、25 μm厚PP分離器及含有2% PVDF、5% Ketjen Black及93% NMC 111 ( $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.32}\text{O}_2$ )之陰極。電解質為呈具有EMC/EC (7/3體積)之混合物形式的1 M LiFSI。

**【0080】** 循環係在2°C下在3與4.2伏之間的充電及放電中進行300個循環。

**【0081】**

**實例2**

製備於3/7體積比EC/EMC混合物中之莫耳組成為80% VDF及20% TrFE的P(VDF-TrFE)共聚物溶液。隨後，將足以在乾燥之後獲得4微米膜之液體的量在手套工作箱中沈積於Li金屬箔上。進行共聚物溶液之相對快速蒸發。

**【0082】** 鈕扣電池組裝有經氟化共聚物處理之Li陽極、25 μm厚PP分離器及含有2% PVDF、5% Ketjen Black及93% NMC 111 ( $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.32}\text{O}_2$ )之陰極。電解質為呈具有EMC/EC (7/3體積比)之混合物形式的1 M LiFSI。

**【0083】** 循環係在2°C下在3與4.2伏之間的充電及放電中進行300個循環。

**【0084】**

**實例3**

在手套工作箱中拆卸兩個按鈕電池，且藉由掃描電子顯微法(SEM)

檢查Li陽極。經實例2之氟化共聚物處理之陽極開始具有極少的枝狀結晶，該等枝狀結晶尺寸小於50 nm且具有低表面密度。

【0085】來自比較實例1之未經處理陽極具有枝狀結晶，該等枝狀結晶之表面密度高得多且長度在幾奈米與約1微米之間。

【0086】

#### 實例4

製備於二甲氧基乙烷中之P(VDF-TrFE-CTFE)三元共聚物溶液。VDF單元與TrFE單元之莫耳比等於67%且CTFE之莫耳比例等於8%。隨後，將足以在乾燥之後獲得無孔4 μm膜之液體的量在手套工作箱中沈積於Li金屬箔上。進行共聚物溶液之相對快速蒸發。

【0087】鈕扣電池組裝有經氟化三元共聚物處理之Li陽極、25 μm厚PP分離器及含有2% PVDF、5% Ketjen Black及93% NMC 111 ( $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.32}\text{O}_2$ )之陰極。電解質為呈具有EMC/EC (7/3體積比)之混合物形式的1 M LiFSI。

【0088】循環係在2°C下在3與4.2伏之間的充電及放電中進行100個循環。

【0089】

#### 實例5

在手套工作箱中拆卸來自實例4之鈕扣電池且藉由掃描電子顯微法(SEM)檢查Li陽極。經實例4之氟化三元共聚物處理之陽極開始具有極少的枝狀結晶，該等枝狀結晶之尺寸小於12-13 nm且具有低表面密度。檢查顯示三元共聚物似乎比來自實例2之共聚物更有效。

【0090】

## 實例6

製備於1,3-二氧雜戊環中之莫耳組成為80% VDF及20% TrFE之P(VDF-TrFE)共聚物溶液。接著將該溶液沈積於玻璃支撐物上，靜置以乾燥持續消除溶劑所需之時間，接著將氟化共聚物膜分離且以機械方式在手套工作箱中施加至Li金屬帶材。在60°C之溫度下將1 MPa之壓力施加至總成且獲得可操縱的氟化膜-Li陽極複合物。鈕扣電池組裝有經氟化共聚物處理之Li陽極、25 μm厚PP分離器及含有2% PVDF、5% Ketjen Black及93% NMC 111 ( $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.32}\text{O}_2$ )之陰極。電解質為呈具有EMC/EC (7/3體積比)之混合物形式的1 M LiFSI。循環係在2°C下在3與4.2伏之間的充電及放電中進行100個循環。

**【0091】** 在手套工作箱中拆卸按鈕電池，且藉由掃描電子顯微法(SEM)檢查Li陽極。經處理陽極開始具有極少的枝狀結晶，該等枝狀結晶之尺寸小於50 nm，且具有低表面密度。

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種用於鋰離子電池之陽極，其包含負電極活性材料，該陽極覆蓋有膜，該膜包含至少一種選自以下之共聚物：

包含偏二氟乙烯及三氟乙烯單元的式P(VDF-TrFE)共聚物，

包含偏二氟乙烯及四氟乙烯單元的式P(VDF-TFE)共聚物，及

選自以下之氟化三元共聚物：包含偏二氟乙烯、三氟乙烯及氯氟乙烯單元的式P(VDF-TrFE-CFE)三元共聚物、包含偏二氟乙烯、三氟乙烯及氯三氟乙烯單元的式P(VDF-TrFE-CTFE)三元共聚物、包含偏二氟乙烯、三氟乙烯及六氟丙烯單元的式P(VDF-TrFE-HFP)三元共聚物、包含偏二氟乙烯、四氟乙烯及氯氟乙烯單元的式P(VDF-TFE-CFE)三元共聚物、包含偏二氟乙烯、四氟乙烯及氯三氟乙烯單元的式P(VDF-TFE-CTFE)三元共聚物及包含偏二氟乙烯、四氟乙烯及六氟丙烯單元的式P(VDF-TFE-HFP)三元共聚物，

或選自以下之摻混物：P(VDF-TrFE)共聚物與P(VDF-TFE)共聚物之摻混物；P(VDF-TrFE)共聚物與前述三元共聚物中之一者的摻混物；P(VDF-TFE)共聚物與前述三元共聚物中之一者的摻混物及前述三元共聚物中兩種三元共聚物的摻混物；

其中該負電極活性材料為鹼金屬。

### 【第2項】

如請求項1之陽極，其中該負電極活性材料為鋰。

### 【第3項】

如請求項1及2中任一項之陽極，其中該膜具有1  $\mu\text{m}$ 至14  $\mu\text{m}$ 範圍內

之厚度(包括限值)。

**【第4項】**

如請求項1或2之陽極，其中該膜具有 $1.2 \text{ g/cm}^3$ 至 $2 \text{ g/cm}^3$ 範圍內之密度。

**【第5項】**

如請求項1或2之陽極，其中，當沈積於該負電極活性材料上之氟化膜係由共聚物與三元共聚物之摻混物形成時，此等物質以50:50至1:99之重量比存在。

**【第6項】**

如請求項1或2之陽極，其中，在該包含偏二氟乙烯及三氟乙烯單元之式P(VDF-TrFE)共聚物中，衍生自三氟乙烯之單元相對於衍生自偏二氟乙烯及三氟乙烯之單元的總和的比例低於55 mol%且高於18 mol%。

**【第7項】**

如請求項1或2之陽極，其中，在該包含偏二氟乙烯及四氟乙烯單元之式P(VDF-TFE)共聚物中，衍生自四氟乙烯之單元相對於衍生自偏二氟乙烯及四氟乙烯之單元的總和的比例低於60 mol%且高於10 mol%。

**【第8項】**

如請求項1或2之陽極，其中該等三元共聚物中之該等VDF單元與該等TrFE或TFE單元之莫耳比具有85/15至30/70的值。

**【第9項】**

如請求項1或2之陽極，其中衍生自CFE、HFP或CTFE單體之單元相對於三元共聚物之所有該等單元的比例為1 mol%至15 mol%。

**【第10項】**

一種用於製造負電極之方法，該負電極包含覆蓋有如請求項1至9中任一項所定義之膜的負電極活性材料層，該方法包含將該膜沈積在該負電極活性材料之表面上之步驟。

**【第11項】**

如請求項10之方法，其中該膜之沈積經由溶劑途徑進行。

**【第12項】**

如請求項10之方法，其包含在於將如請求項1至9中任一項所定義之該至少一種共聚物溶解於選自由以下組成之群的溶劑中之步驟：碳酸酯、胺基甲酸酯、腈、醯胺、亞砒(諸如二甲亞砒)、環丁砒、硝基甲烷、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氫-2(1,H)-嘧啶酮、3-甲基-2-噁唑啉酮及其混合物。

**【第13項】**

如請求項10之方法，其中該膜之沈積經由乾燥途徑進行。

**【第14項】**

一種Li離子可再充電電池，其包含如請求項1至9中任一項之陽極、陰極及電解質。

**【第15項】**

一種共聚物或摻混物之用途，該共聚物選自以下：

包含偏二氟乙烯及三氟乙烯單元的式P(VDF-TrFE)共聚物，

包含偏二氟乙烯及四氟乙烯單元的式P(VDF-TFE)共聚物，及

選自以下之氟化三元共聚物：包含偏二氟乙烯、三氟乙烯及氯氟乙烯單元的式P(VDF-TrFE-CFE)三元共聚物、包含偏二氟乙烯、三氟乙烯及氯三氟乙烯單元的式P(VDF-TrFE-CTFE)三元共聚物、包含偏二氟乙

烯、三氟乙烯及六氟丙烯單元的式P(VDF-TrFE-HFP)三元共聚物、包含偏二氟乙烯、四氟乙烯及氯氟乙烯單元的式P(VDF-TFE-CFE)三元共聚物、包含偏二氟乙烯、四氟乙烯及氯三氟乙烯單元的式P(VDF-TFE-CTFE)三元共聚物及包含偏二氟乙烯、四氟乙烯及六氟丙烯單元的式P(VDF-TFE-HFP)三元共聚物，

該摻混物選自以下：P(VDF-TrFE)共聚物與該P(VDF-TFE)共聚物之摻混物；P(VDF-TrFE)共聚物與該等前述三元共聚物中之一者的摻混物；P(VDF-TFE)共聚物與該等前述三元共聚物中之一者的摻混物，及該等前述三元共聚物中兩種三元共聚物的摻混物；

其用作用於覆蓋包含負電極活性材料之鋰離子電池之陽極的膜，以便抑制該負電極活性材料內鋰枝狀結晶之形成。