



(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 I630748 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：106146230

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 28 日

(51)Int. Cl. : H01M4/134 (2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

(71)申請人：財團法人工業技術研究院(中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路4段195號

(72)發明人：吳偉新 WU, WEIHSIN (TW)；吳笙卉 WU, SHENG HUI (TW)；趙基揚 CHAO, CHI YANG (TW)；劉昆霖 LIU, KUN LIN (TW)；方家振 FANG, CHIA CHEN (TW)

(74)代理人：洪澄文；顏錦順

(56)參考文獻：

CN 100474683C

CN 103874724B

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：8 共 42 頁

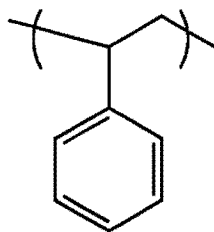
(54)名稱

負極及包含其之鋰離子電池

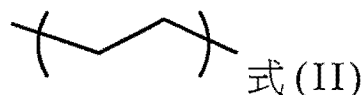
ANODE AND LITHIUM ION BATTERY EMPLOYING THE SAME

(57)摘要

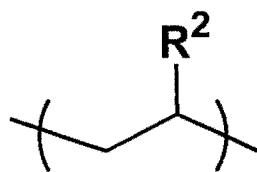
本揭露提供一種負極及包含其之鋰離子電池。該負極包含：一含鋰電極層；以及一單離子傳導層，配置於該含鋰電極層上。單離子傳導層包含一無機粒子、一單離子導體高分子(single-ion conductor polymer)、以及一黏結劑，其中該單離子導體高分子具有式(I)所示結構之第一重複單元、式(II)所示結構之第二重複單元、式(III)所示結構之第三重複單元、以及式(IV)所示結構之第四重複單元



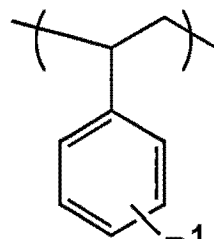
式(I)



式(II)



式(III)

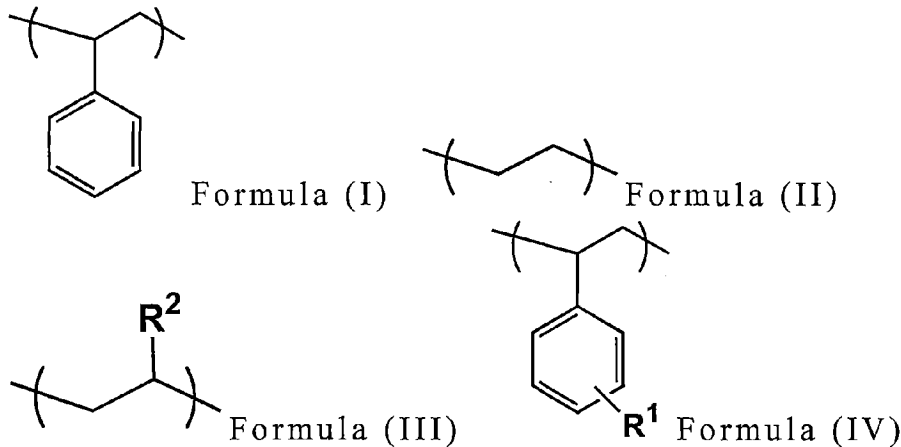


式(IV)

其中， $R^1$  係  $O^-M^+$ 、 $SO_3^-M^+$ 、 $N(SO_2F)^-M^+$ 、 $N(SO_2CF_3)^-M^+$ 、 $N(SO_2CF_2CF_3)^-M^+$ 、 $COO^-M^+$  或  $PO_4^-M^+$ ； $M^+$  為  $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Cs^+$ 、或上述之組合；以及， $R^2$  係  $CH_3$ 、 $CH_2CH_3$ 、或

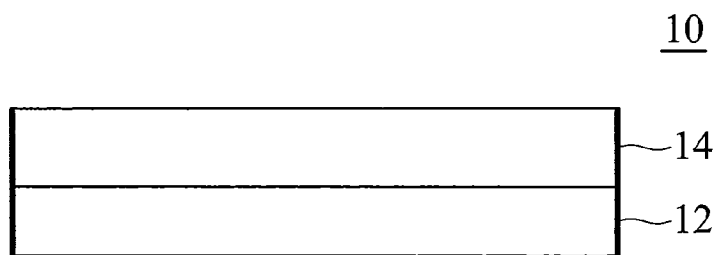
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ，且其中該無機粒子的重量與該單離子導體高分子及該黏結劑的重量總合之比例係 4:1 至 9:1，以及該黏結劑的重量對該單離子導體高分子的重量之比例係 1:1 至 9:1。

An anode and a lithium ion battery employing the same are provided. The anode includes a lithium-containing layer and a single-ion conductive layer. The single-ion conductive layer includes an inorganic particle, a single-ion conductor polymer, and a binder. The single-ion conductor polymer has a first repeat unit of Formula (I), a second repeat unit of Formula (II), a third repeat unit of Formula (III), and a fourth repeat unit of Formula (IV)



, wherein  $\text{R}^1$  is  $\text{O}^-\text{M}^+$ ,  $\text{SO}_3^-\text{M}^+$ ,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})^-\text{M}^+$ ,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)^-\text{M}^+$ ,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)^-\text{M}^+$ ,  $\text{COO}^-\text{M}^+$ , or  $\text{PO}_4^-\text{M}^+$ ;  $\text{M}^+$  is  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , or combinations thereof; and  $\text{R}^2$  is  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , or  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ . In particular, the weight ratio of the inorganic particle to the sum of the single-ion conductor polymer and the binder is from 4:1 to 9:1, and the weight ratio of the binder to the single-ion conductor polymer is from 1:1 to 9:1.

指定代表圖：



符號簡單說明：

10 . . . 負極

12 . . . 含鋰電極層

14 . . . 單離子傳導層

第 1 圖

# 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】** 負極及包含其之鋰離子電池

Anode and lithium ion battery employing the same

**【技術領域】**

**【0001】** 本揭露關於一種負極及包含其之鋰離子電池。

**【先前技術】**

**【0002】** 鋰離子二次電池已成為商業化電池之主流，並朝向更輕薄短小、能量密度更高、壽命更長及更安全之方向努力。

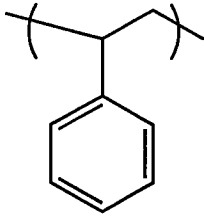
**【0003】** 枝晶生長係為電池充電期間發生之現象，藉此，活性物質(通常為諸如鋅或鋰之金屬)係自氧化態還原且沈積於一基材上。依據充電條件，金屬可呈一樹枝形式沈積，進而穿透隔離膜。因此，鋰離子二次電池在充電時若於負極上產生樹枝狀結晶物，有造成短路引起爆炸之虞。

**【0004】** 因此，業界需要一種新穎的負極應用於金屬離子二次電池以解決上述問題。

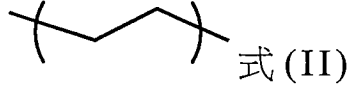
**【發明內容】**

**【0005】** 根據本揭露實施例，本揭露提供一種負極，包含一含鋰電極層，以及一單離子傳導層配置於該含鋰電極層上。單離子傳導層包含一無機粒子、一單離子導體高分子(single-ion conductor polymer)、以及一黏結劑，其中該單離子導體高分子具有式(I)所示結構之第一重複單元、式(II)所示結構之第二重複單元、式(III)所示結構之第三重複單元、以及式(IV)所示結構之

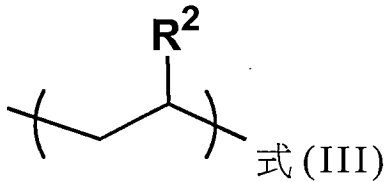
第四重複單元



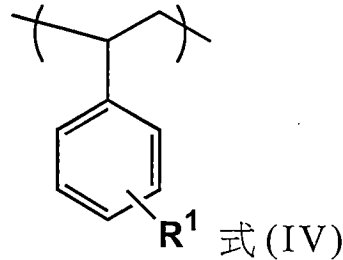
式(I)



式(II)



式(III)



式(IV)

其中， $R^1$ 係 $O^-M^+$ 、 $SO_3^-M^+$ 、 $N(SO_2F)^-M^+$ 、 $N(SO_2CF_3)^-M^+$ 、 $N(SO_2CF_2CF_3)^-M^+$ 、 $COO^-M^+$ 或 $PO_4^-M^+$ ； $M^+$ 為 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Cs^+$ 、或上述之組合；以及， $R^2$ 係 $CH_3$ 、 $CH_2CH_3$ 、或 $CH_2CH_2OCH_2CH_3$ 。該無機粒子的重量與該單離子導體高分子及該黏結劑的重量總合之比例係4:1至9:1，以及該黏結劑的重量對該單離子導體高分子的重量之比例係1:1至9:1。

【0006】根據本揭露其他實施例，本揭露提供一種金屬離子電池，例如為鋰離子電池。該鋰離子電池包含：一正極；一隔離膜；上述之負極；以及，一電解液。其中，該負極以隔離膜與該正極相隔，以及該電解液設置於該正極與負極之間。

#### 【圖式簡單說明】

##### 【0007】

第1圖係本揭露實施例所述負極之示意圖；

第2圖係本揭露實施例所述鋰離子電池之示意圖；

第3圖係本揭露實施例1所述鋰離子電池(1)其負極表面光學顯微鏡(optical microscope)圖；

第4圖係本揭露比較例1所述鋰離子電池(2)其負極表面光學顯微鏡(optical microscope)圖；

第5圖係顯示本揭露實施例1所述鋰離子電池(1)其負極表面阻值與時間的關係；

第6圖係顯示本揭露比較例1所述鋰離子電池(2)其負極表面阻值與時間的關係；

第7圖係顯示本揭露實施例1-5及比較例2-3所述鋰離子電池其充電的極化電壓；以及

第8圖係顯示本揭露實施例1-5及比較例2-3所述鋰離子電池其放電的極化電壓。

#### **【實施方式】**

**【0008】** 以下針對本揭露之金屬離子電池作詳細說明。應了解的是，以下之敘述提供許多不同的實施例或例子，用以實施本揭露之不同樣態。以下所述特定的元件及排列方式僅為簡單描述本揭露。當然，這些僅用以舉例而非本揭露之限定。此外，在不同實施例中可能使用重複的標號或標示。這些重複僅為了簡單清楚地敘述本揭露，不代表所討論之不同實施例及/或結構之間具有任何關連性。且在圖式中，實施例之形狀、數量、或是厚度可擴大，並以簡化或是方便標示。再者，圖式中各元件之部分將以分別描述說明之，值得注意的是，圖中未繪示或描述之元件，為所屬技術領域中具有通常知識者所知的形式，此外，特定之實施例僅為揭示本揭露使用之特定方式，其並非用以限定本揭露。

【0009】本揭露提供一種負極，可應用於儲能裝置(例如鋰離子電池)。此外，本揭露亦提供一種鋰離子電池，包含上述負極。由於鋰金屬本身化學活性高，在有機溶劑中容易反應沉積形成固態金屬膜。本揭露所述負極具有一特定的單離子傳導層，而該單離子傳導層可同時兼顧離子傳導度與機械強度，除了可抑制枝晶的生成外，亦可提高電池的庫倫效率並改善循環壽命。

【0010】根據本揭露實施例，請參照第1圖，本揭露所述負極10包含一含鋰電極層12，以及一單離子傳導層14配置於該含鋰電極層12上。此外，該負極10可更包含一集電層(未圖示)，而該含鋰電極層12係配置於該集電層上。

【0011】根據本揭露實施例，本揭露所述負極由該含鋰電極層以及該單離子傳導層所構成，且該單離子傳導層係直接配置於該含鋰電極層之上。此外，根據本揭露實施例，本揭露所述負極由該集電層、該含鋰電極層、以及該單離子傳導層所構成，其中該含鋰電極層係配置於該單離子傳導層及該集電層之間。

【0012】根據本揭露實施例，該含鋰電極層可為鋰層或含鋰化合物層，其中該含鋰化合物層可例如為LiAl、LiMg、LiZn、Li<sub>3</sub>Bi、Li<sub>3</sub>Cd、Li<sub>3</sub>Sb、Li<sub>4</sub>Si、Li<sub>4.4</sub>Pb、Li<sub>4.4</sub>Sn、LiC<sub>6</sub>、Li<sub>3</sub>FeN<sub>2</sub>、Li<sub>2.6</sub>Co<sub>0.4</sub>N、或Li<sub>2.6</sub>Cu<sub>0.4</sub>N。根據本揭露實施例該含鋰電極層14可進一步包含穩相球狀碳(MCMB)、氣相成長碳纖維(VGCF)、奈米碳管(CNT)、石墨烯、焦炭、石墨、碳黑、乙炔黑、碳纖維、或玻璃質碳。根據本揭露實施例，該集電層可為鋁箔、或銅箔。根據本揭露實施例，該單離子傳導層14可包含一無機粒子、一

單離子導體高分子(single-ion conductor polymer)、以及一黏結劑。此外，根據本揭露實施例，該單離子傳導層14可由該無機粒子、該單離子導體高分子(single-ion conductor polymer)、以及該黏結劑所構成。

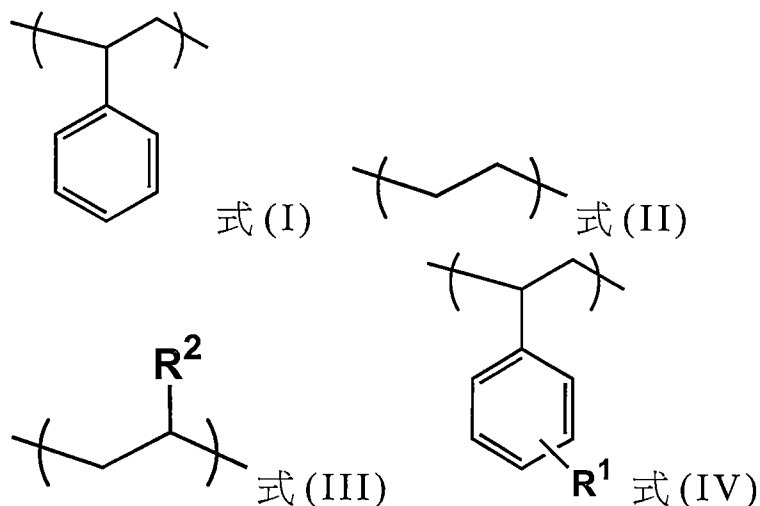
【0013】根據本揭露實施例，該無機粒子的重量與該單離子導體高分子及該黏結劑的重量總合之比例可為4:1至9:1，例如5:1、6:1、7:1、或8:1。若該無機粒子的重量與該單離子導體高分子及該黏結劑的重量總合之比例過低，則該單離子傳導層的機械強度不足，易導致枝晶刺穿該單離子傳導層。若該無機粒子的重量與該單離子導體高分子及該黏結劑的重量總合之比例過高，則該單離子傳導層較脆且伸縮性(flexibility)不足，亦無法有效抑制枝晶的生成。

【0014】根據本揭露實施例，該黏結劑的重量對該單離子導體高分子的重量之比可為1:1至9:1，例如2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、或8:1。若黏結劑的重量對該單離子導體高分子的重量之比過低，則所得該單離子傳導層阻抗過高，不利鋰的沉積。若黏結劑的重量對該單離子導體高分子的重量之比過高，則該單離子傳導層無法有效抑制枝晶的生成。

【0015】根據本揭露實施例，該無機粒子可為氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化鋅( $\text{ZnO}$ )、氧化矽( $\text{SiO}_2$ )、氮化銅( $\text{Cu}_3\text{N}$ )、碳酸鋰( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、或上述之組合。此外，根據本揭露實施例，該無機粒子的平均粒徑可為300nm至500nm，例如：330nm至470nm、或350nm至450nm。

【0016】根據本揭露實施例，該黏結劑可為聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene difluoride、PVDF)、聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯 (poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene)、PVDF-HFP)、聚氟乙烯 (polyvinylfluoride、PVF)、苯乙烯-丁二烯橡膠 (styrene-butadiene rubber、SBR)、腈丁二烯橡膠 (nitrile-butadiene rubber、NBR)、或上述之組合。

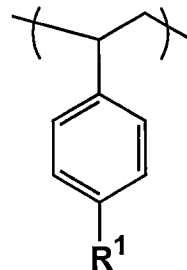
【0017】根據本揭露實施例，該單離子導體高分子 (single-ion conductor polymer) 可具有式(I)所示結構之第一重複單元、式(II)所示結構之第二重複單元、式(III)所示結構之第三重複單元、以及式(IV)所示結構之第四重複單元



其中， $R^1$  係  $O^-M^+$ 、 $SO_3^-M^+$ 、 $N(SO_2F)^-M^+$ 、 $N(SO_2CF_3)^-M^+$ 、 $N(SO_2CF_2CF_3)^-M^+$ 、 $COO^-M^+$  或  $PO_4^-M^+$ ； $M^+$  為  $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Cs^+$ 、或上述之組合；以及， $R^2$  係  $CH_3$ 、 $CH_2CH_3$ 、或  $CH_2CH_2OCH_2CH_3$ 。舉例來說，該單離子導體高分子可為經鋰化及磺化的氫化苯乙烯/丁二烯共聚物 (hydrogenated styrene/butadiene copolymer)、經鋰化及磺化的氫化苯乙烯/乙烯/丁二烯共聚物 (hydrogenated styrene/ethylene/butadiene copolymer)、經鋰化及磺化的氫化苯

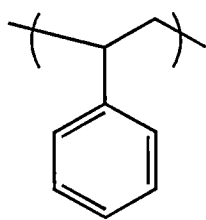


乙 烯 / 丙 烯 / 丁 二 烯 共 聚 物 (hydrogenated styrene/propylene/butadiene copolymer)、或經鋰化及磺化的苯乙 烯/乙 烯/丙 烯 共 聚 物 (styrene/ethylene/propylene copolymer)。根

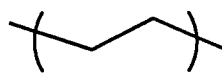


據本揭露實施例，第四重複單元可例如為  $R^1$ ，其中  $R^1$  係 之定義與上述相同。根據本揭露實施例，該第四重複單元的數 量與該第一重複單元及該第四重複單元的數量總合之比值可為 約 0.3 至 0.7，例如 0.4、0.5、0.6、或 0.65。換言之，該單離子 導體高分子的磺酸化程度可為約 30%至 70%、例如 40%、50%、 60%、或 65%。根據本揭露實施例，該第一重複單元及該第四重 複單元的重量總合與該單離子導體高分子的重量的比值可為 0.2 至 0.5，例如 0.25、0.28、0.33、0.36、0.4、0.43、0.46、或 0.49。根據本揭露實施例，該單離子導體高分子的重量平均分子 量(Mw)可大於或等於 10,000，例如為：10,000 至 200,000、20,000 至 160,000、或 80,000 至 150,000。

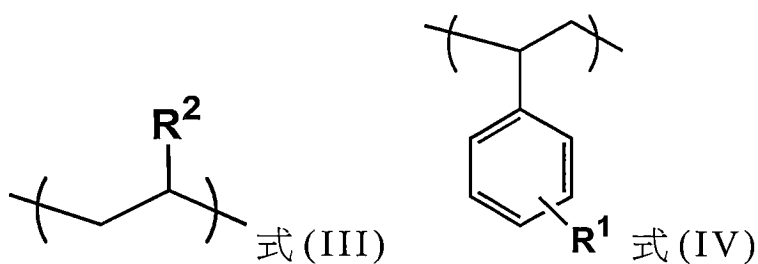
【0018】根據本揭露實施例，該單離子導體高分子 (single-ion conductor polymer)可具有w個式(I)所示結構之第一 重複單元、x個式(II)所示結構之第二重複單元、y個式(III)所示 結構之第三重複單元、以及z個式(IV)所示結構之第四重複單元



式(I)

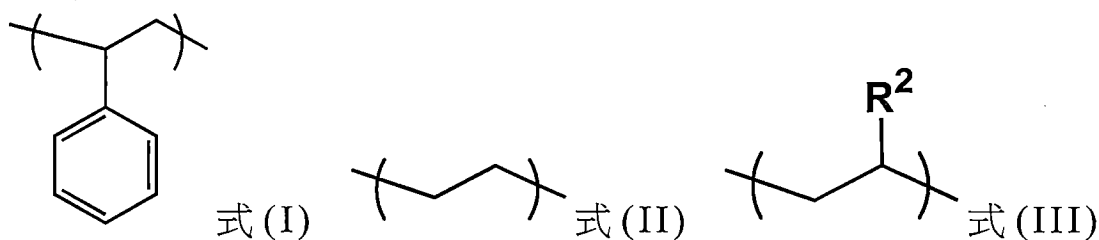


式(II)

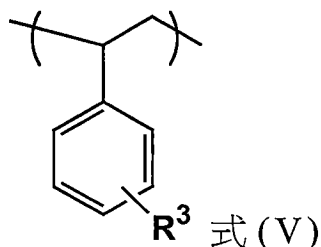


其中， $R^1$ 、 $R^2$ 、及  $M^+$  的定義與上述相同； $w \geq 10$ ； $x \geq 10$ ； $y \geq 10$ ； $z \geq 10$ ；以及  $w+x+y+z \geq 100$ 。根據本揭露實施例， $z/w+z$  可為 0.3 至 0.7，例如 0.4、0.5、0.6、或 0.65。根據本揭露實施例， $650 \geq w+x+y+z \geq 100$ 。

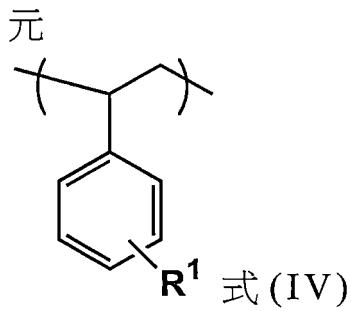
【0019】根據本揭露實施例，該單離子導體高分子的製備方式可包含以下步驟。首先，提供一高分子，其中該高分子可具有式(I)所示結構之第一重複單元、式(II)所示結構之第二重複單元、式(III)所示結構之第三重複單元



其中， $R^2$  定義與上述相同。接著，對該高分子其式(I)所示結構之第一重複單元其苯環上的氫進行取代反應，以將部份式(I)所示結構之第一重複單元轉換成式(V)所示結構之第五重複單元



，其中  $R^3$  係  $OH$ 、 $SO_3H$ 、 $N(SO_2F)H$ 、 $N(SO_2CF_3)H$ 、 $N(SO_2CF_2CF_3)H$ 、 $COOH$ 、或  $PO_4H$ 。接著，對所得產物進行鋰化，以將式(V)所示結構之第五重複單元轉換成式(IV)所示結構之第四重複單



其中， $R^1$  定義與上述相同。

【0020】根據本揭露實施例，該高分子可例如為氫化苯乙烯/丁二烯共聚物(hydrogenated styrene/butadiene copolymer)、氫化苯乙烯/乙烯/丁二烯共聚物(hydrogenated styrene/ethylene/butadiene copolymer)(例如：氫化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物(SEBS))、氫化苯乙烯/丙烯/丁二烯共聚物(hydrogenated styrene/propylene/butadiene copolymer)、或苯乙烯/乙烯/丙烯共聚物(styrene/ethylene/propylene polymer)。

【0021】根據本揭露實施例，為使該單離子傳導層具有足夠之機械強度及較佳之電化學性質，該單離子傳導層之厚度可介於約 $2\mu\text{m}$ 至 $6\mu\text{m}$ ，例如可介於約 $2.1\mu\text{m}$ 至 $5.5\mu\text{m}$ 、 $2.1\mu\text{m}$ 至 $5.0\mu\text{m}$ 、 $2.2\mu\text{m}$ 至 $4.5\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 至 $4\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ 至 $3.5\mu\text{m}$ 、 $2.6\mu\text{m}$ 至 $3.4\mu\text{m}$ 、或 $2.7\mu\text{m}$ 至 $3.3\mu\text{m}$ 。如此一來，本揭露所述具有單離子傳導層的負極可達到抑制枝晶生成的目的，提高電池的庫倫效率並改善循環壽命。

【0022】根據本揭露實施例，該單離子傳導層的製備方式可包含以下步驟。首先，將黏結劑及無機粒子分散於一第一溶劑(例如：二甲醚(dimethyl ether))中，得到一第一溶液。接著，將該單離子導體高分子溶解於一第二溶劑(例如：四氫呋喃

(tetrahydrofuran、THF))中，得到一第二溶液。接著，將該第一溶液與該第二溶液混合得到一塗佈組合物，其中該塗佈組合物的固含量可控制在5wt%至20wt%之間，例如6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、10wt%、11wt%、12wt%、13wt%、14wt%、15wt%、16wt%、17wt%、18wt%、或19wt%。接著，將該塗佈組合物以一塗佈製程形成一膜層，其中該塗佈製程可例如為網印、旋轉塗佈法(spin coating)、棒狀塗佈法(bar coating)、刮刀塗佈法(blade coating)、滾筒塗佈法(roller coating)、溶劑澆鑄法(solvent casting)、或浸漬塗佈法(dip coating)。接著，對該膜層進行一烘烤製程(製程溫度可為50°C至160°C(再往上則超過鋰熔點)，例如70°C、100°C、或150°C)，得到本揭露所述單離子傳導層。根據本揭露實施例，該塗佈製程可為溶劑澆鑄法，而該單離子傳導層的厚度可利用該塗佈組合物的固含量來加以調整。

**【0023】** 根據本揭露實施例，請參照第2圖，本揭露亦提供一種鋰離子電池100。該鋰離子電池100包含：一正極102、一隔離膜104、上述負極10、以及一電解液106。其中，該負極10以隔離膜104與該正極102相隔，且該電解液設置於該正極102與負極10之間。根據本揭露實施例，隔離膜例如是一多孔結構。亦即隔離膜的孔隙均勻分布在整片隔離膜中。該正極、隔離膜與負極的相互堆疊結構則是浸泡於電解液中。也就是電解液是充斥於整個電池體內。根據本揭露某些實施例，本揭露所述單離子傳導層可進一步形成於該隔離膜與正極之間。

**【0024】** 根據本揭露實施例，該正極可由正極材料所構成。

此外，根據本揭露實施例，該正極可包含正極材料形成於一集電層，其中該集電層可為鋁箔、或銅箔。根據本揭露實施例，正極材料可為鋰、銅、含鋰氧化物、含鋰硫化物、含鋰硒化物、含鋰碲化物、含鋰磷化物、含鋰矽化物、含鋰鋁化物、含鋰硼化物、或上述之組合。根據本揭露實施例，該正極材料可為四氟硼酸鋰( $\text{LiBF}_4$ )、氯酸鋰( $\text{LiClO}_4$ )、氧化鋰鈷( $\text{LiCoO}_2$ )、氧化鋰鎳( $\text{LiNiO}_2$ )、氧化鋰錳( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、氧化鋰錳鈷( $\text{LiMnCoO}_4$ )、氧化鋰鈷鎳錳( $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}$ )、磷酸鋰鈷( $\text{LiCoPO}_4$ )、氧化鋰錳鉻( $\text{LiMnCrO}_4$ )、氧化鋰鎳鈮( $\text{LiNiVO}_4$ )、氧化鋰錳鎳( $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ )、氧化鋰鈷鈮( $\text{LiCoVO}_4$ )、或上述之組合。

**【0025】** 根據本揭露實施例，該隔離膜包括絕緣材料，例如聚乙烯(PE)、聚丙烯(polypropylene, PP)、聚四氟乙烯膜、聚醯胺膜、聚氯乙烯膜、聚二氟乙烯膜、聚苯胺膜、聚亞醯胺膜、不織布、聚對苯二甲二乙酯(polyethylene terephthalate)、聚苯乙烯(polystyrene, PS)、纖維素(cellulose)、或上述組合。舉例來說，該隔離膜可例如為PE/PP/PE多層複合結構。

**【0026】** 根據本揭露實施例，該電解液可包含溶劑及含鋰化合物。根據本揭露實施例，該溶劑可為有機溶劑，例如酯類溶劑、酮類溶劑、碳酸酯類溶劑、醚類溶劑、烷類溶劑、醯胺類溶劑、或上述之組合。根據本揭露實施例，該溶劑可為1,2-二乙氧基乙烷(1,2-diethoxyethane)、1,2-二甲氧基乙烷(1,2-dimethoxyethane)、1,2-二丁氧基乙烷(1,2-dibutoxyethane)、四氫呋喃(tetrahydrofuran)、2-甲基四氫呋喃(2-methyl

tetrahydrofuran)、二甲基乙醯胺(dimethylacetamide, DMAc)、N-甲基吡咯酮(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)、乙酸甲酯(methyl acetate)、乙酸乙酯(ethyl acetate)、丁酸甲酯(methyl butyrate)、丁酸乙酯(ethyl butyrate)、丙酸甲酯(methyl proionate)、丙酸乙酯(ethyl proionate)、乙酸丙酯(propyl acetate, PA)、丁基內酯( $\gamma$ -butyrolactone, GBL)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)、碳酸丙烯(propylene carbonate, PC)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)、碳酸甲乙酯(ethylmethyl carbonate, EMC)、碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)、碳酸乙烯基酯(vinylene carbonate)、碳酸丁烯酯(butylene carbonate)、碳酸二丙基酯(dipropyl carbonate)、或上述之組合。一般來說, 當電解液為碳酸酯類溶劑時, 雖然可使電池具有較高之操作電壓, 但亦容易導致負極上產生鋰樹枝狀結晶物, 造成電池性能降低。本揭露所述具有特定單離子傳導層之負極, 可達到抑制枝晶形成的目的。因此, 非常適合搭配碳酸酯類溶劑(作為電解液之溶劑), 可解決習知技術以碳酸酯類溶劑作為電解液溶劑所遭遇到的問題。

**【0027】** 根據本揭露實施例, 該含鋰化合物可例如為  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiFSI}$ (雙氟磺醯亞胺鋰鹽)、 $\text{LiDFOB}$ (二氟草酸硼酸鋰)、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiGaCl}_4$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiO}_2\text{CCF}_3$ 、 $\text{LiSO}_3\text{F}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (LiBOB)、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiLaTi}_2\text{O}_6$ 、

$\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、或上述之組合。此外，根據本揭露某些實施例，該電解液可使用固態電解質。該固態電解質可例如為 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、或上述之組合。

**【0028】** 為了讓本揭露之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉數實施例及比較實施例，作詳細說明如下：

**【0029】** 單離子導體高分子

**【0030】** 製備例1：

將4克苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物(SEBS polymer，購自於Sigma-Aldrich)(苯乙烯衍生重複單元為28wt%)加入一第一反應瓶中，並加入100毫升1,2-二氯乙烷(dichloroethane、DCE)於該第一反應瓶中以溶解該苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物。接著，在氮氣環境下加熱至40°C攪拌1小時。將7.6毫升醋酸酐(acetic anhydride)加入一第二反應瓶中。接著，在0°C下將2.13毫升硫酸(sulfuric acid)緩慢加入該第二反應瓶中。攪拌1小時後，得到硫酸乙醯。接著，將所得之硫酸乙醯緩慢加入第一反應瓶中。接著，將第一反應瓶加熱至80°C，並在氮氣環境下攪拌8小時，得到磺酸化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物(SSEBS)。

**【0031】** 接著，將4克磺酸化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物加入一反應瓶中，並加入100毫升1,2-二氯乙烷(dichloroethane、DCE)於該反應瓶中以溶解該磺酸化苯乙烯-乙烯

/丁二烯-苯乙烯共聚物。接著，將100毫升氫氧化鋰水溶液(濃度為4M)逐滴加入該反應瓶中，可觀察到有沉澱產生。過濾抽乾後，以水在60°C下清洗沉澱物三次，以移除過量的氫氧化鋰，得到鋰化磺酸化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物(1)(SSEBS-Li-40)。以紅外線光譜儀(FT-IR)分析磺酸化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物(SSEBS)以及鋰化磺酸化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物(1)，可得知經鋰化後，磺酸化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物(SSEBS)的IR特徵峰由1730 $\text{cm}^{-1}$ 位移至1670  $\text{cm}^{-1}$ ，且磺酸化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物(SSEBS)的IR特徵峰1007  $\text{cm}^{-1}$ 至1184  $\text{cm}^{-1}$ 之強度下降。

【0032】 利用氫氧化鈉溶液(濃度為0.1N，溶於甲苯與甲醇中，甲苯與甲醇的體積比為9:1)對所得鋰化磺酸化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物(1)(Mw約為129,000)進行精準滴定，可得知其磺酸化程度(DS%)約為40%。

【0033】 製備例2：

將4克苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物(SEBS polymer，購自於Sigma-Aldrich)(重量平均分子量為718,000，苯乙烯衍生重複單元為28wt%)加入一第一反應瓶中，並加入100毫升1,2-二氯乙烷(dichloroethane、DCE)於該第一反應瓶中以溶解該苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物。接著，在氮氣環境下加熱至40°C攪拌1小時。將9.5毫升醋酸酐(acetic anhydride)加入一第二反應瓶中。接著，在0°C下將2.66毫升硫酸(sulfuric acid)緩慢加入該第二反應瓶中。攪拌1小時後，得到硫酸乙醯。接著，將所得之硫酸乙醯緩慢加入第一反應瓶中。接著，將第一反應瓶加熱至80°C，並在氮氣



環境下攪拌8小時，得到磺酸化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物(SSEBS)。

【0034】 接著，將4克磺酸化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物加入一反應瓶中，並加入100毫升1,2-二氯乙烷(dichloroethane、DCE)於該反應瓶中以溶解該磺酸化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物。接著，將100毫升氫氧化鋰水溶液(濃度為M)逐滴加入該反應瓶中，可觀察到有沉澱產生。過濾抽乾後，以水在60°C下清洗沉澱物三次，以移除過量的氫氧化鋰，得到鋰化磺酸化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物(2)(SSEBS-Li-60)。利用氫氧化鈉溶液(濃度為0.1N，溶於甲苯與甲醇中，甲苯與甲醇的體積比為9:1)對所得鋰化磺酸化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物(2)(M<sub>w</sub>約為134,400)進行精準滴定，可得知其磺酸化程度(DS%)約為60%。

#### 【0035】 鋰離子電池

#### 【0036】 實施例1

首先，提供一具有鋰金屬層(厚度為100μm)的銅箔(厚度為12μm)。接著，將3.3重量份製備例2所得之鋰化磺酸化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物(2)溶解於四氫呋喃(tetrahydrofuran、THF)中得到一第一溶液(固含量為5wt%)，以及將83.3重量份氧化鋁(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)及13.4重量份聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene)、PVDF-HFP)(購自於Sigma-Aldrich、重量平均分子量為約400,000)溶解於二甲醚(dimethyl ether)中得到一第二溶液(固含量為20wt%)。接著，將第一溶液對第二溶液混合，並以溶劑澆鑄法

塗佈於鋰金屬層。在70°C下烘乾半小時後，得到具有單離子傳導層(1)(厚度為約2-3 $\mu\text{m}$ )的電極極板。接著，取 $\text{LiPF}_6$ (鋰鹽)與碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)混合，得到濃度為1.1M的溶液。接著，加入 $\text{LiDFOB}$ (二氟草酸硼酸鋰)於該溶液中( $\text{LiDFOB}$ 的量為2wt%，以該溶液總重為基準)，得到電解液。接著，按照電極極板、隔離膜(聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)三層膜，厚度為約10-20 $\mu\text{m}$ )、電極極板順序排列(每一電極極板皆以該單離子傳導層(1)朝向該隔離膜)，並以鋁塑膜將其封裝並注入上述電解液，得到鋰離子電池(1)。

**【0037】** 對鋰離子電池(1)進行充電試驗，並在試驗後以光學顯微鏡(optical microscope)觀察鋰的沉積，結果如第3圖所示。

**【0038】** 比較例1

首先，提供一具有鋰金屬層(厚度為100 $\mu\text{m}$ )的銅箔(厚度為12 $\mu\text{m}$ )，作為電極板。接著，取 $\text{LiPF}_6$ (鋰鹽)與碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)混合，得到濃度為1.1M的溶液。接著，加入 $\text{LiDFOB}$ (二氟草酸硼酸鋰)於該溶液中( $\text{LiDFOB}$ 的量為2wt%，以該溶液總重為基準)，得到電解液。接著，按照電極極板、隔離膜(聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)三層膜，厚度為10 $\mu\text{m}$ -20 $\mu\text{m}$ )、電極極板順序排列，並以鋁塑膜將其封裝並注入上述電解液，得到鋰離子電池(2)。

**【0039】** 對鋰離子電池(2)進行充電試驗，並在試驗後以光學顯微鏡(optical microscope)觀察鋰的沉積，結果如第4圖所示。

**【0040】** 由第3圖可知，具有本揭露所述負極的鋰離子電池(1)，在進行充電後，所沉積的鋰層較緻密。反觀，比較例1所述

的鋰離子電池(2)，由於不具有本揭露所述單離子傳導層，因此在充電後所沉積的鋰層較鬆散(mossy-like)(如第4圖所示)，無法抑制枝晶產生。

**【0041】** 將實施例1所述鋰離子電池(1)在開路電壓下，不施加任何電流與電壓，以阻抗分析儀測量電極與電解液介面阻值的變化與時間的關係，結果如第5圖所示。此外，將比較例1所述鋰離子電池(2)在開路電壓下，不施加任何電流與電壓，以阻抗分析儀測量電極與電解液介面阻值的變化與時間的關係，結果如第6圖所示。由第5及6圖可知，比較例1所述鋰離子電池(2)其電極表面阻值隨時間有較大幅度的變化，因此表示比較例1所述鋰離子電池(2)其電極表面穩定性差，導致電池循環穩定性下降。反觀本揭露實施例1所述鋰離子電池(1)，其電極表面阻值隨時間並未有大幅度的變化，表示本揭露實施例1所述鋰離子電池(1)其電極表面穩定性佳，可改善電池循環穩定性，且該並具備保護鋰金屬的功能。

#### **【0042】 比較例2**

依據實施例1所述鋰離子電池(1)的製備方法，除了將電極極板上單離子傳導層(1)的厚度由2-3 $\mu\text{m}$ 增加至約10 $\mu\text{m}$ ，得到鋰離子電池(3)。

#### **【0043】 比較例3**

依據實施例1所述鋰離子電池(1)的製備方法，除了將電極極板上單離子傳導層(1)的厚度由2-3 $\mu\text{m}$ 降低至約1-1.5 $\mu\text{m}$ ，得到鋰離子電池(4)。

#### **【0044】 實施例2**

首先，提供一具有鋰金屬層(厚度為 $100\mu\text{m}$ )的銅箔(厚度為 $12\mu\text{m}$ )。接著，將2.0重量份製備例2所得之鋰化磺酸化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物(2)溶解於四氫呋喃(tetrahydrofuran、THF)中得到一第一溶液(固含量為5wt%)，以及將90.0重量份氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )及8.0重量份聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene)、PVDF-HFP)(購自於Sigma-Aldrich、重量平均分子量為約400,000)溶解於二甲醚(dimethyl ether)中得到一第二溶液(固含量為20wt%)。接著，將第一溶液對第二溶液混合，並以溶劑澆鑄法塗佈於鋰金屬層。在 $70^\circ\text{C}$ 下烘乾半小時後，得到具有單離子傳導層(2)(厚度為約 $2\text{-}3\mu\text{m}$ )的電極極板。接著，取 $\text{LiPF}_6$ (鋰鹽)與碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)混合，得到濃度為1.1M的溶液。接著，加入 $\text{LiDFOB}$ (二氟草酸硼酸鋰)於該溶液中( $\text{LiDFOB}$ 的量為2wt%，以該溶液總重為基準)，得到電解液。接著，按照電極極板、隔離膜(聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)三層膜，厚度為約 $10\text{-}20\mu\text{m}$ )、電極極板順序排列(每一電極極板皆以該單離子傳導層(2)朝向該隔離膜)，並以鋁塑膜將其封裝並注入上述電解液，得到鋰離子電池(5)。

### 【0045】 實施例3

首先，提供一具有鋰金屬層(厚度為 $100\mu\text{m}$ )的銅箔(厚度為 $12\mu\text{m}$ )。接著，將4.0重量份製備例2所得之鋰化磺酸化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物(2)溶解於四氫呋喃(tetrahydrofuran、THF)中得到一第一溶液(固含量為5wt%)，以

及將80.0重量份氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )及16.0重量份聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene)、PVDF-HFP)(購自於Sigma-Aldrich、重量平均分子量為約400,000)溶解於二甲醚(dimethyl ether)中得到一第二溶液(固含量為20wt%)。接著，將第一溶液對第二溶液混合，並以溶劑澆鑄法塗佈於鋰金屬層。在70°C下烘乾半小時後，得到具有單離子傳導層(3)(厚度為約2-3 $\mu\text{m}$ )的電極極板。接著，取 $\text{LiPF}_6$ (鋰鹽)與碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)混合，得到濃度為1.1M的溶液。接著，加入LiDFOB(二氟草酸硼酸鋰)於該溶液中(LiDFOB的量為2wt%，以該溶液總重為基準)，得到電解液。接著，按照電極極板、隔離膜(聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)三層膜，厚度為約10-20 $\mu\text{m}$ )、電極極板順序排列(每一電極極板皆以該單離子傳導層(3)朝向該隔離膜)，並以鋁塑膜將其封裝並注入上述電解液，得到鋰離子電池(6)。

#### 【0046】 實施例4

首先，提供一具有鋰金屬層(厚度為100 $\mu\text{m}$ )的銅箔(厚度為12 $\mu\text{m}$ )。接著，將1.7重量份製備例2所得之鋰化磺酸化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物(2)溶解於四氫呋喃(tetrahydrofuran、THF)中得到一第一溶液(固含量為5wt%)，以及將83.3重量份氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )及15.0重量份聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene)、PVDF-HFP)(購自於Sigma-Aldrich、重量平均分子量為約400,000)溶解於二甲醚(dimethyl ether)中得到一第二溶液(固含量為

20wt%)。接著，將第一溶液對第二溶液混合，並以溶劑澆鑄法塗佈於鋰金屬層。在70°C下烘乾半小時後，得到具有單離子傳導層(4)(厚度為約2-3 $\mu\text{m}$ )的電極極板。接著，取 $\text{LiPF}_6$ (鋰鹽)與碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)混合，得到濃度為1.1M的溶液。接著，加入 $\text{LiDFOB}$ (二氟草酸硼酸鋰)於該溶液中( $\text{LiDFOB}$ 的量為2wt%，以該溶液總重為基準)，得到電解液。接著，按照電極極板、隔離膜(聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)三層膜，厚度為約10-20 $\mu\text{m}$ )、電極極板順序排列(每一電極極板皆以該單離子傳導層(4)朝向該隔離膜)，並以鋁塑膜將其封裝並注入上述電解液，得到鋰離子電池(7)。

#### 【0047】 實施例5

首先，提供一具有鋰金屬層(厚度為100 $\mu\text{m}$ )的銅箔(厚度為12 $\mu\text{m}$ )。接著，將8.35重量份製備例2所得之鋰化磺酸化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物(2)溶解於四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF)中得到一第一溶液(固含量為5wt%)，以及將83.3重量份氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )及8.35重量份聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene)、PVDF-HFP)(購自於Sigma-Aldrich、重量平均分子量為約400,000)溶解於二甲醚(dimethyl ether)中得到一第二溶液(固含量為20wt%)。接著，將第一溶液對第二溶液混合，並以溶劑澆鑄法塗佈於鋰金屬層。在70°C下烘乾半小時後，得到具有單離子傳導層(5)(厚度為約2-3 $\mu\text{m}$ )的電極極板。接著，取 $\text{LiPF}_6$ (鋰鹽)與碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)混合，得到濃度為1.1M

的溶液。接著，加入 LiDFOB(二氟草酸硼酸鋰)於該溶液中(LiDFOB的量為2wt%，以該溶液總重為基準)，得到電解液。接著，按照電極極板、隔離膜(聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)三層膜，厚度為約10-20 $\mu\text{m}$ )、電極極板順序排列(每一電極極板皆以該單離子傳導層(5)朝向該隔離膜)，並以鋁塑膜將其封裝並注入上述電解液，得到鋰離子電池(8)。

**【0048】** 對實施例1所得之鋰離子電池(1)、比較例2及3所得之鋰離子電池(3)及(4)、以及實施例2-5所得之鋰離子電池(5)-(8)以0.5mAh進行過電壓充電及放電試驗，觀察其成核點過電壓及穩定沉積過電壓，結果分別如第7及8圖所示。由第7及8圖可知，當該單離子傳導層的厚度過高(大於6 $\mu\text{m}$ )或厚度過低(小於2 $\mu\text{m}$ )易造成成核點過電壓及穩定沉積過電壓過大，使得鋰金屬持續朝同一點沉積，容易造成枝晶形成。此外，由第7及8圖可知，當黏結劑的重量對該單離子導體高分子的重量之比在1:1至9:1之間以及無機粒子與單離子導體高分子及黏結劑的重量總合之比在4:1至9:1之間時，所得之鋰離子電池之成核點過電壓及穩定沉積過電壓皆較平緩，這表示鋰金屬朝不同方向沉積，達到抑制枝晶的目的。

#### **【0049】 實施例6**

首先，提供一具有鋰金屬層(厚度為100 $\mu\text{m}$ )的銅箔(厚度為12 $\mu\text{m}$ )。接著，將3.3重量份製備例2所得之鋰化磺酸化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物(2)溶解於四氫呋喃(tetrahydrofuran、THF)中得到一第一溶液(固含量為5wt%)，以

及將 83.3 重量份氧化鋅 (ZnO) 及 13.4 重量份聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯 (poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene)、PVDF-HFP) (購自於 Sigma-Aldrich、重量平均分子量為約 400,000) 溶解於二甲醚 (dimethyl ether) 中得到一第二溶液 (固含量為 20wt%)。接著，將第一溶液對第二溶液混合，並以溶劑澆鑄法塗佈於鋰金屬層。在 70°C 下烘乾半小時後，得到具有單離子傳導層 (6) (厚度為約 2-3  $\mu\text{m}$ ) 的電極極板。接著，取  $\text{LiPF}_6$  (鋰鹽) 與碳酸二乙酯 (diethyl carbonate, DEC) 混合，得到濃度為 1.1M 的溶液。接著，加入  $\text{LiDFOB}$  (二氟草酸硼酸鋰) 於該溶液中 ( $\text{LiDFOB}$  的量為 2wt%，以該溶液總重為基準)，得到電解液。接著，按照電極極板、隔離膜 (聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯 (PP/PE/PP) 三層膜，厚度為約 10 - 20  $\mu\text{m}$ )、電極極板順序排列 (每一電極極板皆以該單離子傳導層 (6) 朝向該隔離膜)，並以鋁塑膜將其封裝並注入上述電解液，得到鋰離子電池 (9)。

#### 【0050】 實施例 7

首先，提供一具有鋰金屬層 (厚度為 100  $\mu\text{m}$ ) 的銅箔 (厚度為 12  $\mu\text{m}$ )。接著，將 3.3 重量份製備例 2 所得之鋰化磺酸化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物 (2) 溶解於四氫呋喃 (tetrahydrofuran、THF) 中得到一第一溶液 (固含量為 5wt%)，以及將 83.3 重量份氧化鋁 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 及 13.4 重量份聚氟乙烯 (polyvinylfluoride、PVF) (購自於 Sigma-Aldrich、重量平均分子量為約 186,000) 溶解於二甲醚 (dimethyl ether) 中得到一第二溶液 (固含量為 20wt%)。接著，將第一溶液對第二溶液混合，並以



溶劑澆鑄法塗佈於鋰金屬層。在70°C下烘乾半小時後，得到具有單離子傳導層(7)(厚度為約2-3 $\mu\text{m}$ )的電極極板。接著，取LiPF<sub>6</sub>(鋰鹽)與碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)混合，得到濃度為1.1M的溶液。接著，加入LiDFOB(二氟草酸硼酸鋰)於該溶液中(LiDFOB的量為2wt%，以該溶液總重為基準)，得到電解液。接著，按照電極極板、隔離膜(聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)三層膜，厚度為約10-20 $\mu\text{m}$ )、電極極板順序排列(每一電極極板皆以該單離子傳導層(7)朝向該隔離膜)，並以鋁塑膜將其封裝並注入上述電解液，得到鋰離子電池(10)。

#### 【0051】 實施例8

首先，提供一具有鋰金屬層(厚度為20 $\mu\text{m}$ )的銅箔(厚度為12 $\mu\text{m}$ )。接著，將3.3重量份製備例2所得之鋰化磺酸化苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物(2)溶解於四氫呋喃(tetrahydrofuran、THF)中得到一第一溶液(固含量為5wt%)，以及將83.3重量份氧化鋁(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)及13.4重量份聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene)、PVDF-HFP)(購自於Sigma-Aldrich、重量平均分子量為400,000)溶解於二甲醚(dimethyl ether)中得到一第二溶液(固含量為20wt%)。接著，將第一溶液對第二溶液混合，並以溶劑澆鑄法塗佈於鋰金屬層。在70°C下烘乾半小時後，得到具有單離子傳導層(1)(厚度為約2-3 $\mu\text{m}$ )的負極極板。接著，將氧化鋰鈷(LiCoO<sub>2</sub>)、聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯(PVDF-HFP)、與導電碳(購自於中鋼碳素)(91.3wt%：5wt%：3.7wt%)混合溶於N-甲基吡咯

烷酮(NMP)中，製備成正極漿料並以固定間隙的刮刀塗布於厚約15 $\mu\text{m}$ 的鋁箔上，經110 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥約8小時並且滾輪輾壓後，得到正極極板。接著，取 $\text{LiPF}_6$ (鋰鹽)與碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)混合，得到濃度為1.1M的溶液。接著，加入 $\text{LiDFOB}$ (二氟草酸硼酸鋰)於該溶液中( $\text{LiDFOB}$ 的量為2wt%，以該溶液總重為基準)，得到電解液。接著，按照負極極板(負極極板以該單離子傳導層(1)朝向該隔離膜)、隔離膜(聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)三層膜，厚度為約10 -20 $\mu\text{m}$ )、正極極板順序排列，並以鋁塑膜將其封裝並注入上述電解液，得到鋰離子電池(11)。

#### 【0052】 比較例4

首先，提供一具有鋰金屬層(厚度為20 $\mu\text{m}$ )的銅箔(厚度為12 $\mu\text{m}$ )，作為負極極板。接著，按照負極極板、隔離膜(聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)三層膜，厚度為約10 -20 $\mu\text{m}$ )、正極極板(同實施例8所述之正極極板)順序排列，並以鋁塑膜將其封裝並注入電解液(同實施例8所述之電解液)，得到鋰離子電池(12)。

#### 【0053】 比較例5

首先，提供一具有鋰金屬層(厚度為20 $\mu\text{m}$ )的銅箔(厚度為12 $\mu\text{m}$ )。接著，將83.3重量份氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )及16.7重量份聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene)、PVDF-HFP)(購自於Sigma-Aldrich、重量平均分子量為400,000)溶解於二甲醚(dimethyl ether)中得到一溶液(固含量為20wt%)。接著，將該溶液以溶劑澆鑄法塗佈於鋰金屬層。在70 $^{\circ}\text{C}$ 下烘乾半小時後，得

到具有膜層(1)(厚度為約2-4 $\mu\text{m}$ )的負極極板。接著，按照負極極板(負極極板以該膜層(1)朝向該隔離膜)、隔離膜(聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)三層膜，厚度為約10-20 $\mu\text{m}$ )、正極極板(同實施例8所述之正極極板)順序排列，並以鋁塑膜將其封裝並注入電解液(同實施例8所述之電解液)，得到鋰離子電池(13)。

#### 【0054】 比較例6

首先，提供一具有鋰金屬層(厚度為20 $\mu\text{m}$ )的銅箔(厚度為12 $\mu\text{m}$ )。接著，將50重量份氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )及50重量份聚偏二氟乙炔 - 共 - 六 氟 丙 烯 (poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene)、PVDF-HFP)(購自於Sigma-Aldrich、重量平均分子量為400,000)溶解於二甲醚(dimethyl ether)中得到一溶液(固含量為20wt%)。接著，將該溶液以溶劑澆鑄法塗佈於鋰金屬層。在70 $^{\circ}\text{C}$ 下烘乾半小時後，得到具有膜層(2)(厚度為約2-4 $\mu\text{m}$ )的負極極板。接著，按照負極極板(負極極板以該膜層(2)朝向該隔離膜)、隔離膜(聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)三層膜，厚度為約10-20 $\mu\text{m}$ )、正極極板(同實施例8所述之正極極板)順序排列，並以鋁塑膜將其封裝並注入電解液(同實施例8所述之電解液)，得到鋰離子電池(14)。

#### 【0055】 比較例7

首先，提供一具有鋰金屬層(厚度為20 $\mu\text{m}$ )的銅箔(厚度為12 $\mu\text{m}$ )。接著，將80重量份氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )及20重量份聚偏二氟乙炔 - 共 - 六 氟 丙 烯 (poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene)、PVDF-HFP)(購自於

Sigma-Aldrich、重量平均分子量為400,000)溶解於二甲醚(dimethyl ether)中得到一溶液(固含量為20wt%)。接著，將該溶液以溶劑澆鑄法塗佈於鋰金屬層。在70°C下烘乾半小時後，得到具有膜層(3)(厚度為約2-4 $\mu\text{m}$ )的負極極板。接著，按照負極極板(負極極板以該膜層(3)朝向該隔離膜)、隔離膜(聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)三層膜，厚度為約10-20 $\mu\text{m}$ )、正極極板(同實施例8所述之正極極板)順序排列，並以鋁塑膜將其封裝並注入電解液(同實施例8所述之電解液)，得到鋰離子電池(15)。

#### 【0056】 比較例8

首先，提供一具有鋰金屬層(厚度為20 $\mu\text{m}$ )的銅箔(厚度為12 $\mu\text{m}$ )。接著，將90重量份氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )及10重量份聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene)、PVDF-HFP)(購自於Sigma-Aldrich、重量平均分子量為400,000)溶解於二甲醚(dimethyl ether)中得到一溶液(固含量為20wt%)。接著，將該溶液以溶劑澆鑄法塗佈於鋰金屬層。在70°C下烘乾半小時後，得到具有膜層(4)(厚度為約2-4 $\mu\text{m}$ )的負極極板。接著，按照負極極板(負極極板以該膜層(4)朝向該隔離膜)、隔離膜(聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)三層膜，厚度為約10-20 $\mu\text{m}$ )、正極極板(同實施例8所述之正極極板)順序排列，並以鋁塑膜將其封裝並注入電解液(同實施例8所述之電解液)，得到鋰離子電池(16)。

#### 【0057】 比較例9

首先，提供一具有鋰金屬層(厚度為20 $\mu\text{m}$ )的銅箔(厚度為

12 $\mu$ m)。接著，將聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene)、PVDF-HFP)(購自於Sigma-Aldrich、重量平均分子量為400,000)溶解於二甲醚(dimethyl ether)中得到一溶液(固含量為5wt%)。接著，將該溶液以溶劑澆鑄法塗佈於鋰金屬層。在70 $^{\circ}$ C下烘乾半小時後，得到具有膜層(5)(厚度為約2-4 $\mu$ m)的負極極板。接著，按照負極極板(負極極板以該膜層(5)朝向該隔離膜)、隔離膜(聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)三層膜，厚度為約10-20 $\mu$ m)、正極極板(同實施例8所述之正極極板)順序排列，並以鋁塑膜將其封裝並注入電解液(同實施例8所述之電解液)，得到鋰離子電池(17)。

【0058】對實施例8所述之單離子傳導層(1)及比較例9所述之膜層(5)(由聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯構成)進行平均楊氏模數的量測，並計算出剪切模數，結果如表1所示。

【0059】表1

	成份	平均楊氏模數	平均剪切模數
實施例8所述之單離子傳導層(1)	SSEBS-Li-60(3.3%) /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (83.3%)/ PVDF-HFP(13.4%)	14GPa	5.26GPa
比較例9所述之膜層(5)	PVDF-HFP(100%)	0.5GPa	0.19GPa

【0060】由表1可得知，本揭露所述之單離子傳導層，由於具有特定比例的成份(無機粒子、單離子導體高分子(single-ion conductor polymer)、以及黏結劑)，因此具有足夠的機械強度與

高鋰離子轉換數，可避免枝晶刺穿該膜層，達到抑制枝晶生成的目的。

**【0061】 比較例 10**

首先，提供一具有鋰金屬層(厚度為 $20\ \mu\text{m}$ )的銅箔(厚度為 $12\ \mu\text{m}$ )。接著，將83.3重量份氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )及16.7重量份聚偏二氟乙炔-共-六氟丙炔(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene)、PVDF-HFP)(購自於Sigma-Aldrich、重量平均分子量為400,000)溶解於二甲醚(dimethyl ether)中得到一溶液(固含量為20wt%)。接著，將該溶液以溶劑澆鑄法塗佈於鋰金屬層。在 $70^\circ\text{C}$ 下烘乾半小時後，得到具有膜層(1)(厚度為約 $2\text{-}4\ \mu\text{m}$ )的電極極板。接著，將製備例2所得之鋰化磺酸化苯乙烯-乙炔/丁二炔-苯乙烯共聚物(2)溶解於四氫呋喃(tetrahydrofuran、THF)中得到一溶液(固含量為5wt%)，將該溶液以溶劑澆鑄法塗佈於膜層(1)。在 $70^\circ\text{C}$ 下烘乾半小時後，得到具有聚合物膜(1)(厚度為約 $2\ \mu\text{m}$ )/膜層(1)的負極極板。接著，按照負極極板(負極極板以該聚合物膜(1)朝向該隔離膜)、隔離膜(聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)三層膜，厚度為約 $10\text{-}20\ \mu\text{m}$ )、正極極板(同實施例8所述之正極極板)順序排列，並以鋁塑膜將其封裝並注入電解液(同實施例8所述之電解液)，得到鋰離子電池(18)。

**【0062】** 以 $0.1\text{C}$ 充電與 $0.5\text{C}$ 放電之循環方式，量測實施例8所述鋰離子電池(11)、比較例4所述鋰離子電池(12)、比較例5所述鋰離子電池(13)、比較例9所述鋰離子電池(17)、以及比較例

10所述鋰離子電池(18)在不同循環圈數下其充放電之後之電容量及庫倫效率，結果如表2所示。

【0063】 表2

循環圈數	鋰離子電池	放電電容量 (mAh)	庫倫效率 (%)
3	鋰離子電池(11)	171.6	96.6
	鋰離子電池(12)	163.2	90.7
	鋰離子電池(13)	167.2	95.8
	鋰離子電池(17)	164.7	93.5
	鋰離子電池(18)	145.6	82.6
5	鋰離子電池(11)	172.1	98.6
	鋰離子電池(12)	168.6	95.3
	鋰離子電池(13)	168.0	97.8
	鋰離子電池(17)	163.7	95.5
	鋰離子電池(18)	142.2	95.2
30	鋰離子電池(11)	156.0	98.2
	鋰離子電池(12)	109.5	92.8
	鋰離子電池(13)	152.0	95.1
	鋰離子電池(17)	145.9	94.9
	鋰離子電池(18)	55.0	82.3

【0064】 由表2可得知，與不具有本揭露所述單離子傳導層的鋰離子電池相比，本揭露所述鋰離子電池具有較高的放電電容量及庫倫效率。基於上述，本揭露所述負極具有一單離子傳導層確實可抑制枝晶的生成，得到較平整的鋰沉積層。如此一

來，可提高電池的放電電容量、庫倫效率、以及循環壽命。

【0065】雖然本揭露已以數個實施例揭露如上，然其並非用以限定本揭露，任何本技術領域中具有通常知識者，在不脫離本揭露之精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本揭露之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

### 【符號說明】

#### 【0066】

- 10 負極；
- 12 含鋰電極層；
- 14 單離子傳導層；
- 100 鋰離子電池；
- 102 正極；
- 104 隔離膜；
- 106 電解液。



I630748

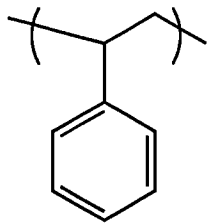
## 發明摘要

【發明名稱】 負極及包含其之鋰離子電池

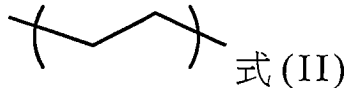
Anode and lithium ion battery employing the same

【中文】

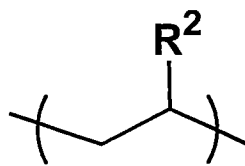
本揭露提供一種負極及包含其之鋰離子電池。該負極包含：一含鋰電極層；以及一單離子傳導層，配置於該含鋰電極層上。單離子傳導層包含一無機粒子、一單離子導體高分子 (single-ion conductor polymer)、以及一黏結劑，其中該單離子導體高分子具有式(I)所示結構之第一重複單元、式(II)所示結構之第二重複單元、式(III)所示結構之第三重複單元、以及式(IV)所示結構之第四重複單元



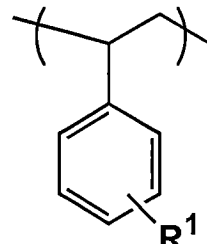
式(I)



式(II)



式(III)

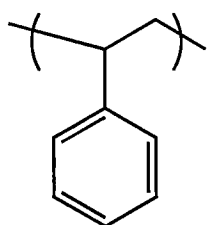


式(IV)

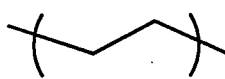
其中， $R^1$  係  $O^-M^+$ 、 $SO_3^-M^+$ 、 $N(SO_2F)^-M^+$ 、 $N(SO_2CF_3)^-M^+$ 、 $N(SO_2CF_2CF_3)^-M^+$ 、 $COO^-M^+$  或  $PO_4^-M^+$ ； $M^+$  為  $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Cs^+$ 、或上述之組合；以及， $R^2$  係  $CH_3$ 、 $CH_2CH_3$ 、或  $CH_2CH_2OCH_2CH_3$ ，且其中該無機粒子的重量與該單離子導體高分子及該黏結劑的重量總合之比例係 4:1 至 9:1，以及該黏結劑的重量對該單離子導體高分子的重量之比例係 1:1 至 9:1。

## 【英文】

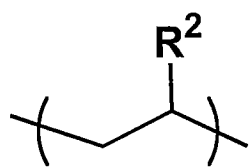
An anode and a lithium ion battery employing the same are provided. The anode includes a lithium-containing layer and a single-ion conductive layer. The single-ion conductive layer includes an inorganic particle, a single-ion conductor polymer, and a binder. The single-ion conductor polymer has a first repeat unit of Formula (I), a second repeat unit of Formula (II), a third repeat unit of Formula (III), and a fourth repeat unit of Formula (IV)



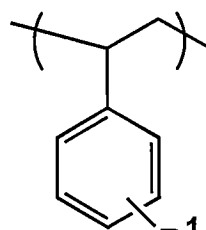
Formula (I)



Formula (II)



Formula (III)



Formula (IV)

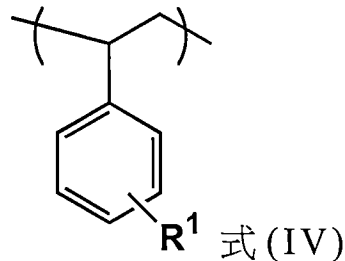
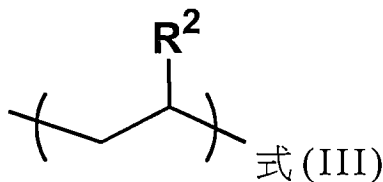
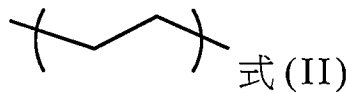
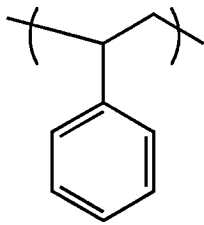
, wherein  $R^1$  is  $O^-M^+$ ,  $SO_3^-M^+$ ,  $N(SO_2F)^-M^+$ ,  $N(SO_2CF_3)^-M^+$ ,  $N(SO_2CF_2CF_3)^-M^+$ ,  $COO^-M^+$ , or  $PO_4^-M^+$ ;  $M^+$  is  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ , or combinations thereof; and  $R^2$  is  $CH_3$ ,  $CH_2CH_3$ , or  $CH_2CH_2OCH_2CH_3$ . In particular, the weight ratio of the inorganic particle to the sum of the single-ion conductor polymer and the binder is from 4:1 to 9:1, and the weight ratio of the binder to the single-ion conductor polymer is from 1:1 to 9:1.

## 申請專利範圍

1. 一種負極，包含：

一含鋰電極層；以及

一單離子傳導層，配置於該含鋰電極層上，其中該單離子傳導層包含一無機粒子、一單離子導體高分子(single-ion conductor polymer)、以及一黏結劑，其中該單離子導體高分子具有式(I)所示結構之第一重複單元、式(II)所示結構之第二重複單元、式(III)所示結構之第三重複單元、以及式(IV)所示結構之第四重複單元



，其中  $R^1$  係  $O^-M^+$ 、 $SO_3^-M^+$ 、 $N(SO_2F)^-M^+$ 、 $N(SO_2CF_3)^-M^+$ 、 $N(SO_2CF_2CF_3)^-M^+$ 、 $COO^-M^+$  或  $PO_4^-M^+$ ； $M^+$  為  $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Cs^+$ 、或上述之組合；以及， $R^2$  係  $CH_3$ 、 $CH_2CH_3$ 、或  $CH_2CH_2OCH_2CH_3$ ，且其中該無機粒子的重量與該單離子導體高分子及該黏結劑的重量總合之比例係 4:1 至 9:1，以及該黏結劑的重量對該單離子導體高分子的重量之比例係 1:1 至 9:1。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之負極，其中該第四重複單元的數量與該第一重複單元及該第四重複單元的數量總合之比值

係 0.3 至 0.7。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之負極，其中該第一重複單元及該第四重複單元的重量總合與該單離子導體高分子的重量的比值係 0.2 至 0.5。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之負極，其中該含鋰電極層係鋰層或含鋰化合物層。

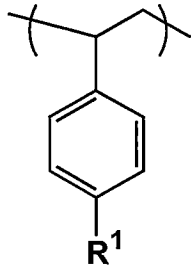
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之負極，其中該無機粒子係氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化鋅( $\text{ZnO}$ )、氧化矽( $\text{SiO}_2$ )、氮化銅( $\text{Cu}_3\text{N}$ )、碳酸鋰( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、或上述之組合。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之負極，其中該黏結劑係聚偏二氟乙烯(polyvinylidene difluoride、PVDF)、聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene)、PVDF-HFP)、聚氟乙烯(polyvinylfluoride、PVF)、苯乙烯-丁二烯橡膠(styrene-butadiene rubber、SBR)、腈丁二烯橡膠(nitrile-butadiene rubber、NBR)、或上述之組合。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之負極，其中該單離子傳導層之厚度係  $2\mu\text{m}$  至  $6\mu\text{m}$ 。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之負極，其中該單離子傳導層係直接配置於該含鋰電極層上。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之負極，其中該第四重複單



元係  $R^1$ ，其中  $R^1$  係  $O^-M^+$ 、 $SO_3^-M^+$ 、 $N(SO_2F)^-M^+$ 、 $N(SO_2CF_3)^-M^+$ 、 $N(SO_2CF_2CF_3)^-M^+$ 、 $COO^-M^+$  或  $PO_4^-M^+$ ；以及， $M^+$  為  $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Cs^+$ 、或上述之組合。

10. 一種鋰離子電池，包含：

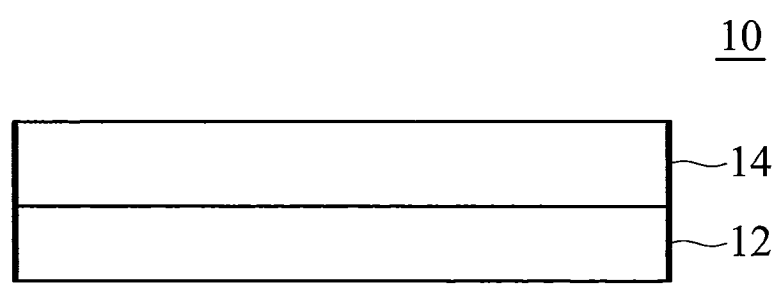
一正極；

一隔離膜；

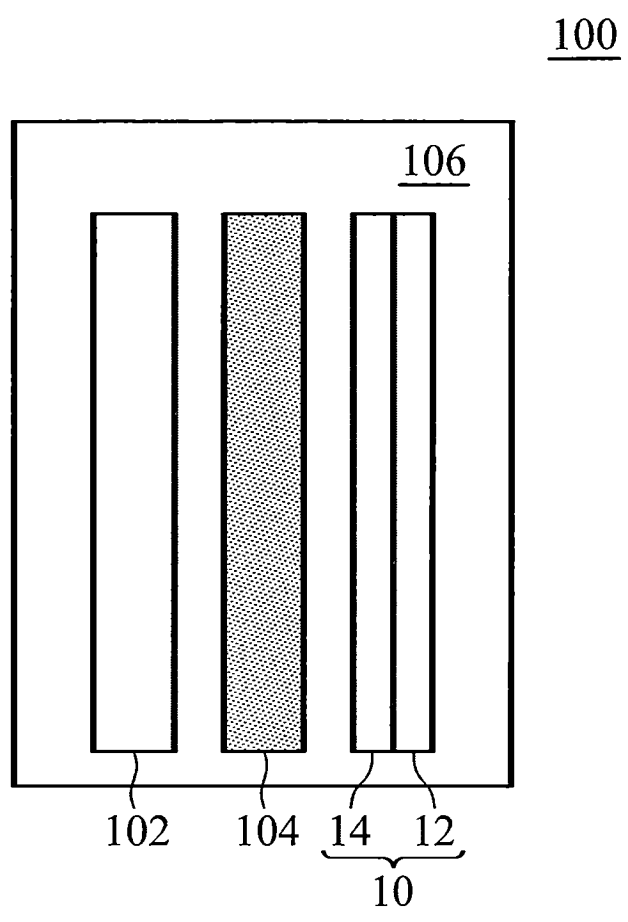
申請專利範圍第 1 項所述之負極，其中該負極以隔離膜與該正極相隔；以及

一電解液設置於該正極與負極之間。

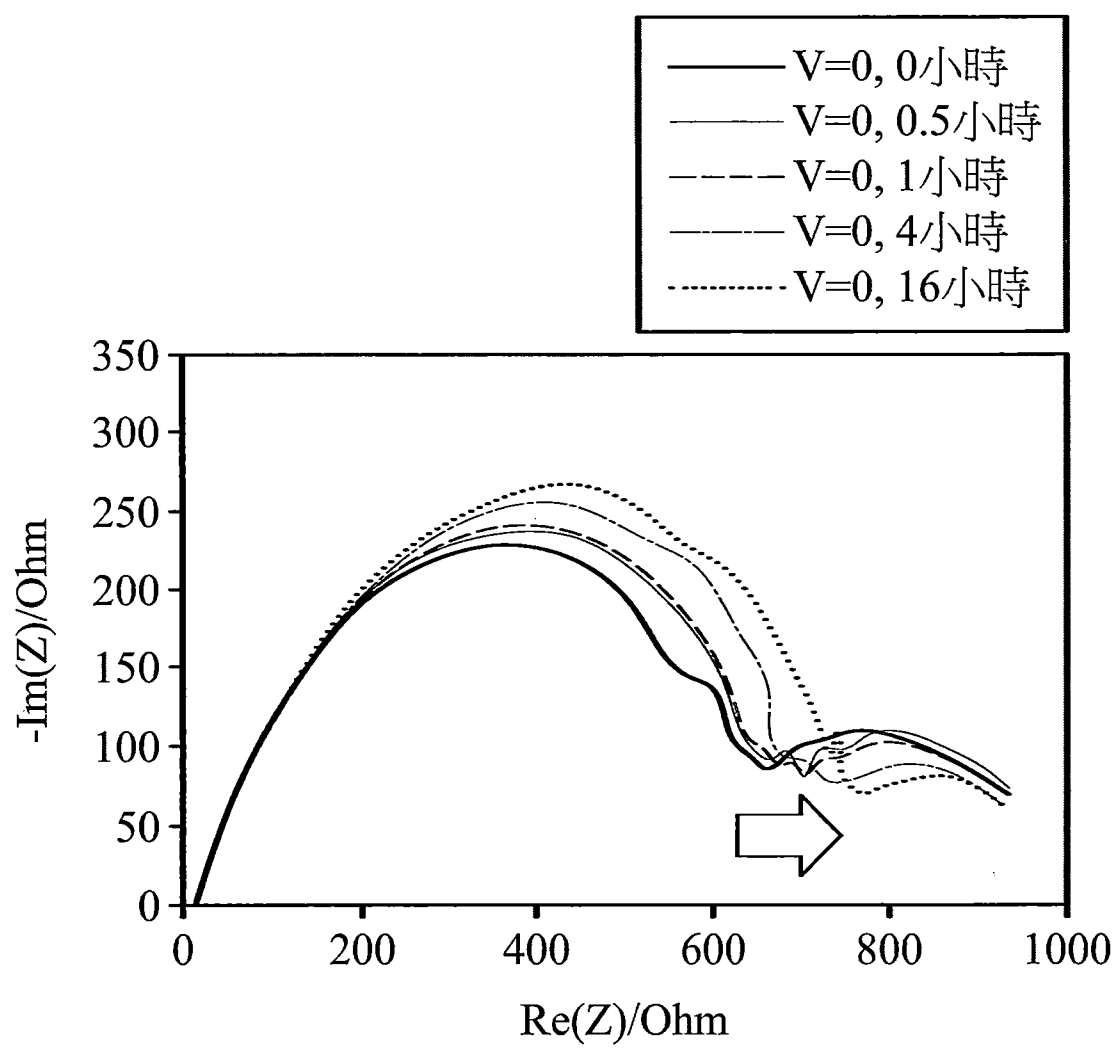
圖式



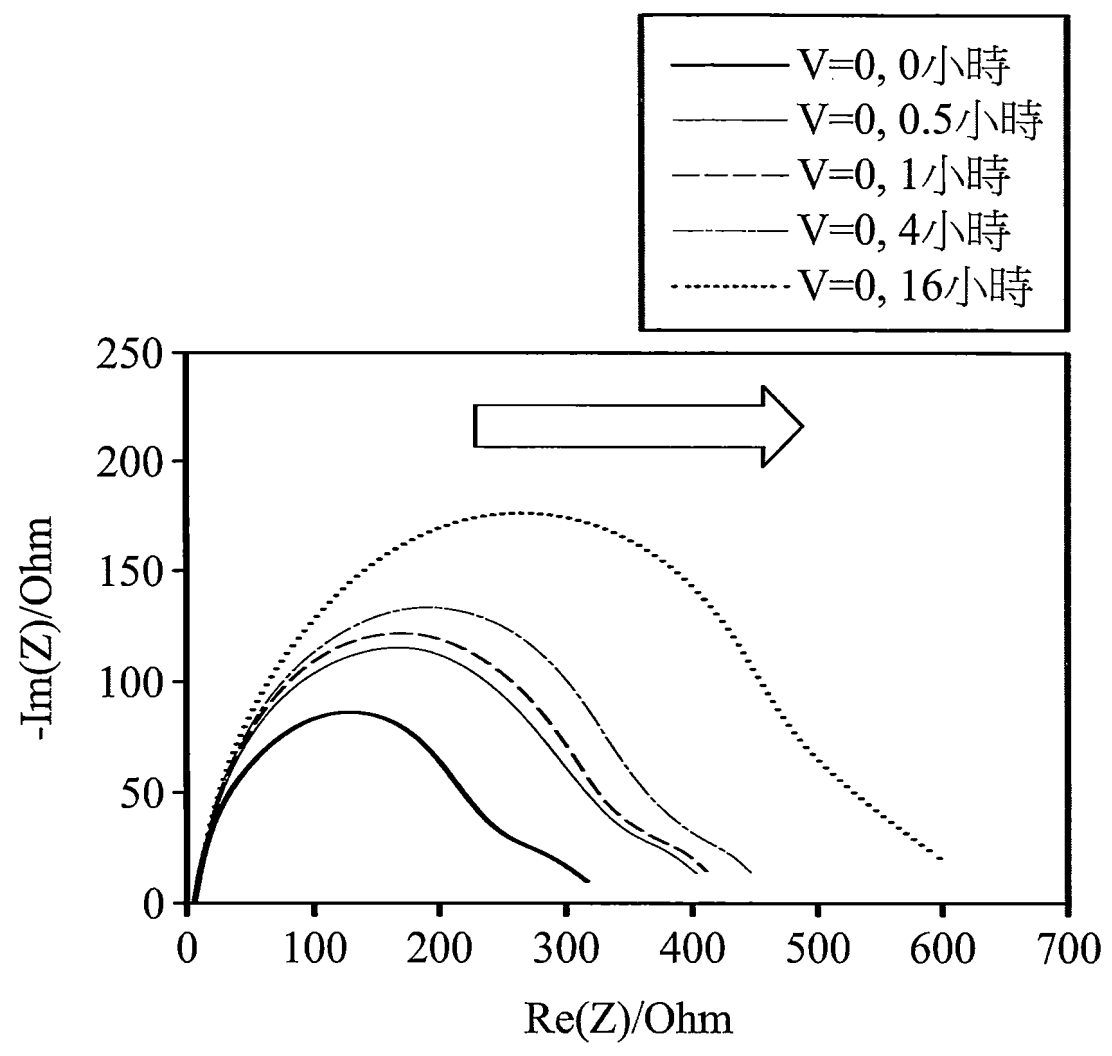
第 1 圖



第 2 圖

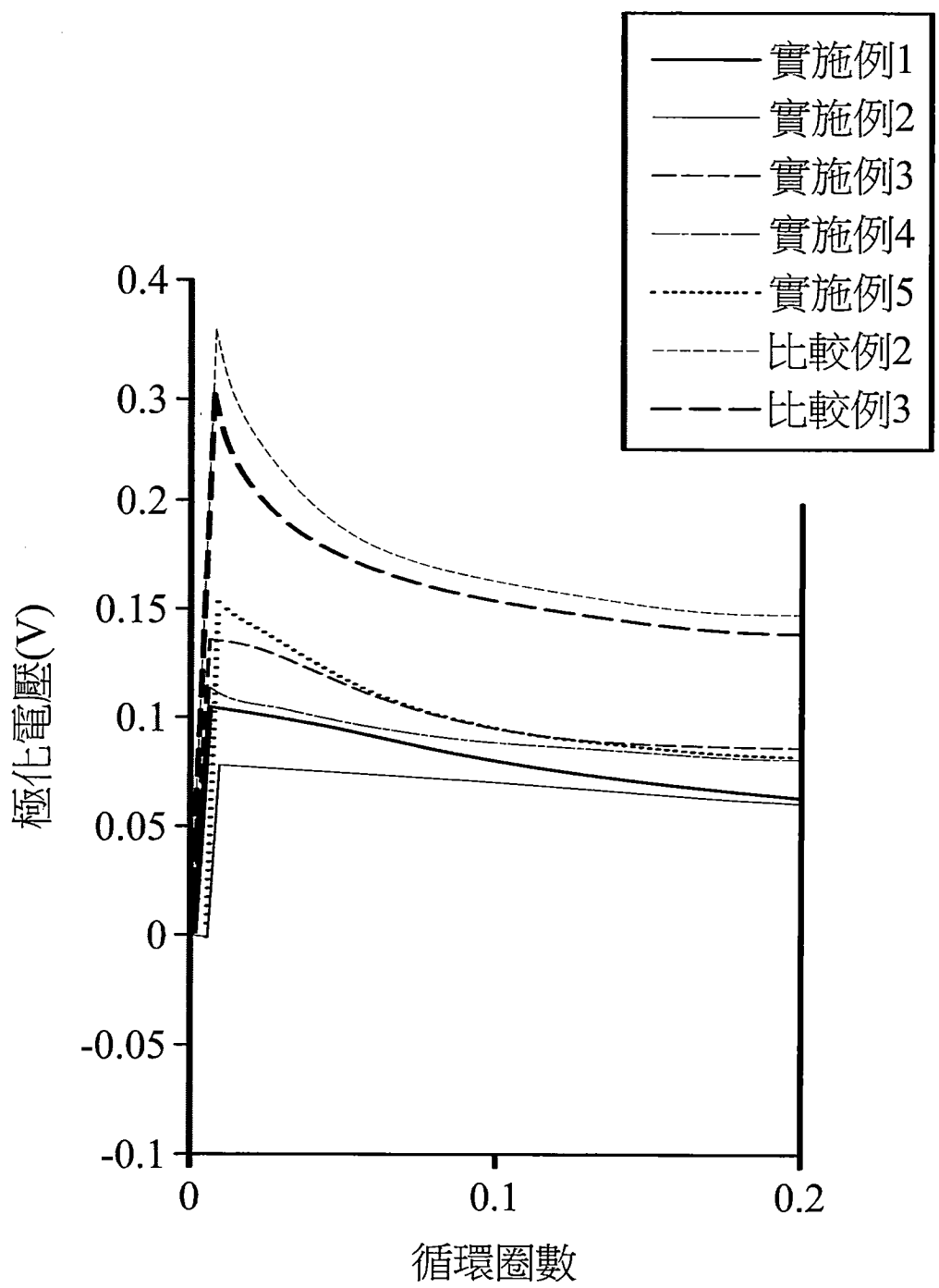


第 5 圖

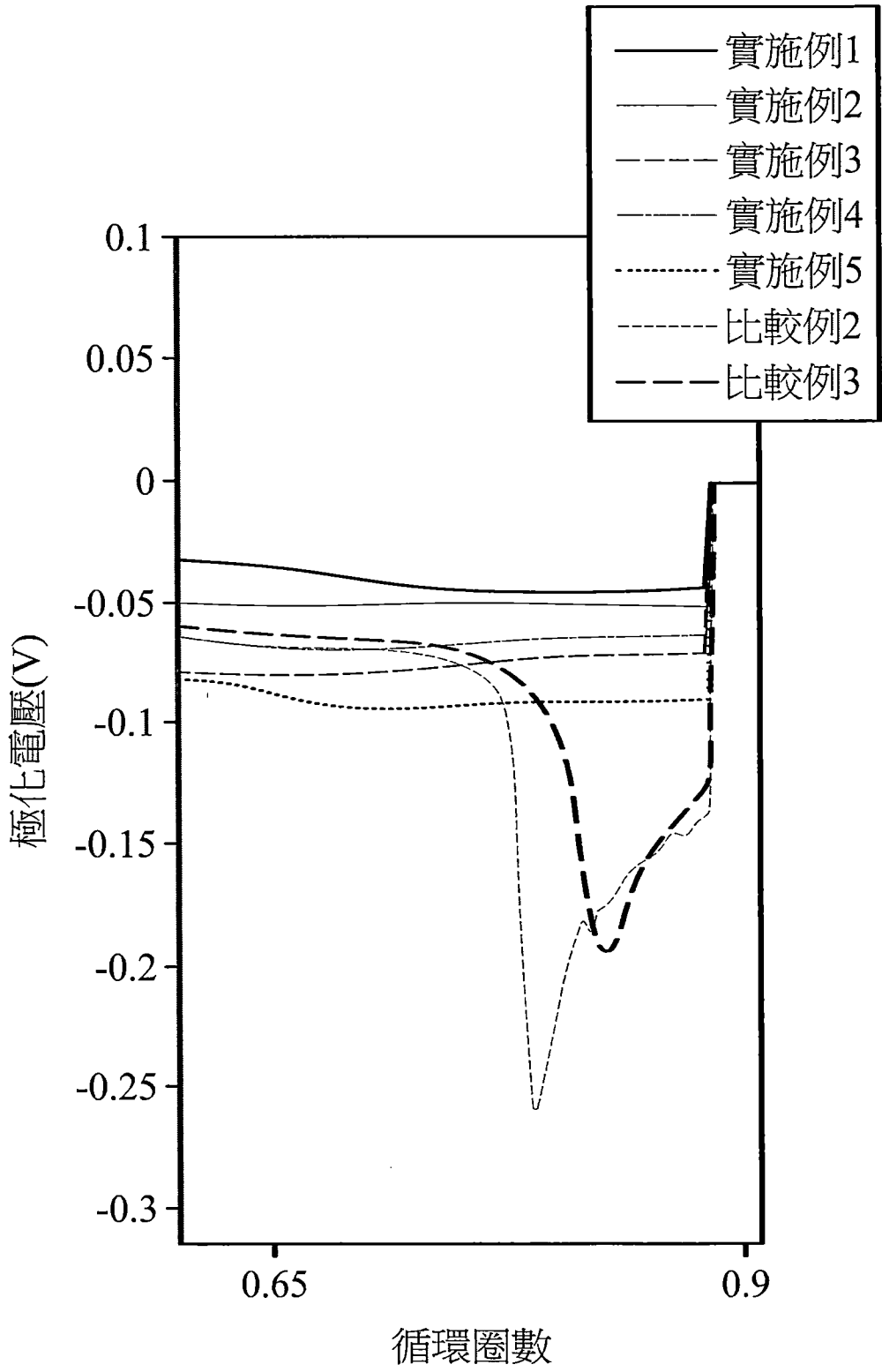


第 6 圖





第 7 圖



第 8 圖

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第( 1 )圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

- 10 負極；
- 12 含鋰電極層；
- 14 單離子傳導層。

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無。