

公告本

申請日期	90 年 3 月 27 日
案 號	90107200
類 別	HO1M 4/62

A4
C4

533616

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	具有含氟底漆之結構與具該結構之電極
	英 文	Structure comprising a fluoro primer and electrode based on this structure
二、發明 創作人	姓 名	(1) 本諾特·巴立爾 Barriere, Benoit (2) 麥克·布奇 Burchill, Michael (3) 宮木義行 Miyaki, Yoshiyuki
	國 籍	(1) 法國 (2) 美國 (3) 日本
	住、居所	(1) 法國巴克教堂街二十七號 27, rue de l'Eglise, 27170 Barc, France (2) 美國賓州朗荷恩漢普頓街八十三號 83 Hampton Dr., Langhorne, PA 19047, U.S.A. (3) 日本京都市下京區中堂寺栗田町一丁目 3-12-14 Taishogun, Otsu-shi, 520-21, Shiga Japan
	三、申請人	
	姓 名 (名稱)	(1) 阿托芬娜公司 ATOFINA
	國 籍	(1) 法國
	住、居所 (事務所)	(1) 法國菩克斯密契勒特路四 / 八號 4/8, cours Michelet, 92800 Puteaux, France
	代 表 人 姓 名	(1) 亨利·尼爾 Neel, Henry

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , ☐有 ☐無主張優先權
法國 2000 年 3 月 31 日 00 04201 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

本發明有關一種包括含氟底漆之結構，且有關以該結構為主之電極。詳言之，該結構連續包括金屬層、含氟底漆及含氟聚合物層。含氟聚合物層可由具有高碳及／或氧化物含量之含氟聚合物所取代，而其自身可作為電活性層。該含氟聚合物於此情況下歸類為黏合劑；其對該電活性層產生黏結力。連續地包括金屬層、含氟底漆及該電活性層之結構係構成鋰－離子電池之電極。

製備鋰－離子電池時，含有混合氧化物填料或碳及／或石墨填料之電活性層——含有其他用以調整電性能之成份——通常係藉著於含氟聚合物黏合劑存在下，將該填料分散於溶劑中而製備。所得之分散液藉“鑄造”方法沉積於金屬集極上，蒸除溶劑，視所使用之填料，而產生負或正極。

所使用之金屬集極若為負極，則通常係為銅箔或銅格網，若為正極，則為鋁箔或鋁格網。該聚合物黏合劑對電活性層產生黏結力，且確定對金屬集極之黏著性。該黏結性及黏著性係為製造令人滿意之電池所必需。

該層之黏結力較差時，無法例如於不發生傷害電活性材料之碎裂的情況下，在電池之多層結構中捲繞或堆積電極。當對於集極之黏著性不足時，亦產生此項主要缺點。

電池之性能標準與黏合劑特性之關係密切。良好黏合劑使得可使用相對於黏合劑需要量的充分電活性成份含量下製備薄層，因此可具有高比電容。該黏合劑亦應於充電及放電周期中，對氧化還原反應具有安定性，且亦應對於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(2)

電池中所存在之電解質不敏感。該電解質一般含有碳酸酯型溶劑，諸如碳酸丙二醇酯、碳酸乙二醇酯或碳酸二甲基乙酯，及鋰鹽諸如 LiPF_6 或 LiBF_4 。P V D F 或 VF_2 共聚物係為具有作為鋰電池黏合劑之特性的材料。

先前技藝 W O 9 7 / 2 7 2 6 0 描述一種結構，其連續包括 (i) 含氟聚合物，(i i) 黏著劑，由兩種選自 P V D F 均聚物、丙烯酸系聚合物及以 VF_2 (亞乙烯基氟) 為主之共聚物的聚合物之混合物所組成及 (i i i) 金屬層。亦描述由電活性層所組成之鋰-離子電池電極，其黏合劑係為沉積於銅或鋁箔上之組成物 (i i)。

先前技藝 W O 9 7 / 3 2 3 4 7 描述一種鋰-離子電池電極，由電活性層所組成，其黏合劑係為接枝有丙烯酸系聚合物之含氟聚合物，該電活性層係沉積於銅或鋁箔上。

不論是含氟聚合物對於金屬之黏著性，或以含氟聚合物為主之電活性層於鋰-離子電池中之黏著性，固定有改善黏著性之效果。現在已發現藉著部分脫氟氫作用，之後氧化，以化學性地修飾之含氟聚合物可構成用以強化該黏著性之底漆。

· 使用於連續包括金屬層、含氟底漆及含氟聚合物層之結構中，或

· 使用於連續包括金屬層 (集極)、含氟底漆及電活性層之鋰-離子電池電極中。

本發明之優點在於其不再為了製造電活性層，而必需

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (3)

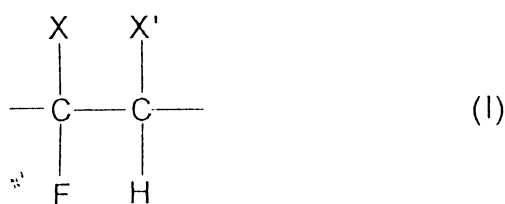
使用製法極複雜之經接枝含氟聚合物或含氟聚合物之混合物。使用一般含氟聚合物或共聚物即可達到效果。

本發明有關一種結構，連續包括金屬層 L 1、含氟底漆 L 2 及含氟聚合物層 L 3，其中該含氟底漆 L 2 係藉著部分脫氫氟作用，之後氧化，而自含氟聚合物化學性地修飾製得。

根據一特定型式，本發明之結構係為鋰－離子電池之電極，其中金屬 L 1 係為集極，而具有高碳及／或氧化物含量之含氟聚合物 L 3 係為其電活性層。

就金屬而言，可例示的有鋼、不銹鋼、鋁、銅、鎳、鈦、鉛、銀、鉻及其各種合金。

就含氟底漆 L 2 而言，其係藉部分脫氫氟作用，之後氧化，而自含氟聚合物化學性地修飾製得。經修飾之含氟聚合物可為含氟塑料或含氟彈料，其限制條件為其含有具有通式 (I) 之單元：



其中 X 及 X' 個別可為氫原子、鹵素——尤其是氟或氯、或全鹵化烷基——尤其是全氟烷基，使得經化學性修飾之聚合物更易黏著於金屬基材，尤其是由銅或鋁製得者。

可使用之含氟聚合物可藉不飽和烯烴單體之聚合或共

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

聚而製備。為得到具有式(I)單元之含氟聚合物，該單體及／或共聚單體應同時包含鍵結於碳原子上之氟原子及鍵結於碳原子上之氫原子。例如，可使用之含氟聚合物可為自以氫氟碳化物為主之單體製備之均聚物，或可為自不飽和全氟單體衍生之共聚物，其係與一或多種含有氫-H之不飽和單體——即以氫氟碳化物為主之單體及／或不含氟之單體——共聚。

可使用之不飽和烯烴單體實例有六氟丙烯(H F P)、四氟乙烯(T F E)、亞乙烯基氟(V F₂)、氯三氟乙烯(C T F E)、2-氯五氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚諸如 C F₃-O-C F=C F₂ 或 C F₃-C F₂-O-C F=C F₂、1-氫五氟丙烯、2-氫-五氟丙烯、二氯二氟乙烯、三氟乙烯、1, 1-二氯氟乙烯、及全氟-1, 3-二噁茂，諸如 U S 4 558 142 所述，及不含氟之不飽和烯烴單體，諸如乙烯、丙烯、丁烯及高聚同系物。

可使用含有氟之二烯烴，例如諸如全氟二烯丙基醚及全氟-1, 3-丁二烯之二烯烴。

該不飽和烯烴單體或共聚單體可經聚合，以藉先前技藝已知使用於含氟聚合物中之方法，得到含氟聚合物。

尤其，就合成聚(偏二氟乙烯) (P V D F) 之方法而言，專利 U S 3 553 185 及 E P 1 120 524 描述一種合成 P V D F 之方法，其係將亞乙烯基氟(V F₂) 置入含水懸浮液中，並將其聚合。專利 U S

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (5)

4 0 2 5 7 0 9、U S 4 5 6 9 9 7 8、
U S 4 3 6 0 6 5 2、U S 6 2 6 3 9 6 及
E P 0 6 5 5 4 6 8 描述藉著將 CF_2 置於含水乳液
中並使其聚合，以合成 P V D F 之方法。

通常，該不飽和烯烴含氟單體可經聚合，並視情況與
不含氟之烯烴單體於含水乳液中共聚。該乳液含有例如水
溶性起始劑，諸如銨或鹼金屬磷酸鹽或鹼金屬高錳酸鹽，
其產生自由基，亦含有一或多種乳化劑，諸如銨或鹼金屬
全氟辛酸鹽。

其他於含水膠態懸浮液中進行之方法係使用基本上可
溶於有機相之起始劑，諸如二烷基過氧化物、烷基過氧化
氫、過氧二碳酸二烷酯或偶氮基過氧化物，該起始劑係與
膠體結合，諸如甲基纖維素、甲基羥丙基纖維素、甲基丙
基纖維素及甲基羥乙基纖維素。

許多含氟聚合物及共聚物係市售品，尤其是得自
Elf Atochem S.A.公司商標 Kynar[®]者。

經修飾以轉化成 L 2 之含氟聚合物以含水分散液形式
為佳，諸如乳液或懸浮液。此種分散液可為來自前述合成
方法之一的產物。

經修飾以轉化成 L 2 之聚合物以 P V D F 均聚物或
 VF_2 / H F P 共聚物為佳。

該含氟聚合物使用鹼進行部分脫氫氟作用，經部分脫
氫氟之含氟聚合物隨之與氧化劑進行反應，產生新穎之含
氟聚合物 L 2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(6)

該含氟聚合物之脫氫作用係藉由鹼於含水介質或於有機溶劑中進行。可使用之鹼係列示於W O 9 8 / 0 8 8 8 0 中。其可為例如氫氧化物諸如氫氧化鉀 (K O H)、氫氧化銨 (N H ₄ O H)、氫氧化鈉 (N a O H)、L i O H (氫氧化鋰)、碳酸鹽諸如碳酸鉀 (K ₂ C O ₃) 或碳酸鈉 (N a ₂ C O ₃)、三級胺、氫氧化四烷基銨或金屬醇鹽。含氟聚合物乳液於含水介質中之脫氫作用亦描述於專利申請案W O 9 8 / 0 8 8 7 9 中。該鹼可與觸媒同時使用，或不使用觸媒。該鹼亦可為具有以烴為主之結構的胺衍生物，其可溶於或部分可溶於水或有機溶劑中，尤其是1，8-二氮雜二環〔5.4.0〕十二碳-7-烯 (D B U) 或1，4-二氮雜二環〔2.2.2〕辛烷 (D A B C O)。

該觸媒可為例如溴化四丁基銨 (T B A B) 或四烷基鎘、烷基芳基鎘、烷基銨及烷基鎘鹵化物。鹼性化合物及視情況使用之觸媒可溶解溶劑諸如苯、四氫呋喃 (T H F) 及水中或於其中稀釋。

該氧化以藉著過氧化氫 (H ₂ O ₂) 於多相含水介質中進行為佳。詳言之，水相中之過氧化氫在與使用有機溶劑之方法比較之下，藉著使廢棄物減至最少，而產生較佳方法。水相中之過氧化氫與其他氧化劑比較之下，可簡化流出物之處理。然而，可使用其他可於含水介質中具有活性之氧化劑，例如鈀鹵化物或鉻鹵化物，尤其是P d C l ₂ 及C r C l ₂，鹼金屬高錳酸鹽，例如K M n O ₄、過酸、烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(7)

基過氧化物或過硫酸鹽，視情況組合 H_2O_2 。

較佳係與 H_2O_2 水溶液之反應或接觸係於由 6.5 至 8 之 pH 範圍內進行，由 6.7 至 7.6 較佳。原因係為 pH 低於 6.5 時，該反應極慢，而 pH 高於 8 時，存有該 H_2O_2 分解反應變成無法控制之危險。

與 H_2O_2 之反應或接觸較佳係於 $20^\circ C$ 至 $100^\circ C$ 之溫度範圍內進行，以 $50^\circ C$ 至 $90^\circ C$ 較佳。

H_2O_2 之添加總量，以純過氧化物計，相對於該反應介質之總重係由 1 至 50 重量百分比為佳。此量範圍以 2 至 12 百分比較佳。

根據本發明方法修飾之聚合物 L2 具有較未經化學修飾之含氟聚合物比較之下，大幅增高之黏著性及黏結性。此等改善之性質解決了對於含有氧化物或碳之含氟聚合物 L3 的電活性層集極之黏著性的問題。

對於自該 PVDF 均聚物衍生之 L2 而言，L2 之 MFI（熔流指數）以介於 0.2 及 5 克 / 10 分鐘（於 $230^\circ C$ 於 10 公斤負載下）之間為佳，而自 VF₂ 與 HFP 之共聚物衍生之 L2 係介於 2 及 10 克 / 10 分鐘（ $230^\circ C$ ，5 公斤負載）之間。

就鋰－離子電池之電極而言，位於金屬 L1 上之底漆層的厚度可介於 1 及 10 微米之間，以 1 及 2 微米之間為佳。

就含氟聚合物 L3 而言，其可選自含有前述供經處理以產生 L2 之聚合物使用之通式 (I) 的單元之聚合物或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (8)

共聚物。

含氟聚合物 L 3 之實例最特別的有

— P V D F，亞乙烯基氟 (V F₂) 均聚物及亞乙烯基氟 (V F₂) 共聚物，較佳係含有至少 50 重量百分比之 V F₂ 及至少一種其他含氟單體諸如氯基三氟乙烯 (C T F E)、六氟丙烯 (H F P)、三氟乙烯 (V F₃) 或四氟乙烯 (T F E)，

— 三氟乙烯 (V F₃) 均聚物及共聚物，

— 結合氯基三氟乙烯 (C T F E)、四氟乙烯 (T F E)、六氟丙烯 (H F P) 及 / 或乙烯單元及視情況使用之 V F₂ 及 / 或 V F₃ 單元之共聚物，尤其是三聚物。

此等含氟聚合物 L 3 中，以使用 P V D F 為佳。

L 3 之 M V I (以體積計之 M F I) 以介於 0 . 5 及 2 . 5 厘米³ / 10 分鐘為佳 (在 230 °C 下，5 公斤負載)

根據本發明特定型式，含氟聚合物層 L 3 可具有高碳及 / 或氧化物含量，本身係為電活性層。該含氟聚合物於此情況下係歸類為黏合劑，對該電活性層產生黏結力。含有 L i M_x O_y 類型之鋰的混合氧化物 (其中 M 係為過渡金屬諸如 M n、N i 或 C o) 或含有各種類型之碳 (石墨或作為夾置鋰離子用之化合物的特定碳) 的薄層係個別用以製備鋰 - 離子電池中之正極 (供混合氧化物填料使用) 及負極 (供碳填料使用)。

因此，本發明亦有關：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(9)

— 一種供鋰－離子電池使用而具有前述結構之正極，其中金屬 L 1 以鋁為佳，該含氟底漆 L 2 係藉部分脫氫氟作用，之後氧化而自含氟聚合物化學性修飾製得，且包含混合氧化物粒子之含氟聚合物層 L 3 係為電活性層；

— 一種供鋰－離子電池使用而具有前述結構之負極，其中金屬 L 1 以銅為佳，該含氟底漆 L 2 係藉部分脫氫氟作用，之後氧化而自含氟聚合物化學性修飾製得，且包含碳粒子之含氟聚合物層 L 3 係為電活性層。

實施例 1：經化學修飾之聚偏二氟乙烯之製備

此實施例中，作為起始物質之含氟聚合物係為根據 U S 專利 4 0 2 5 7 0 9 所述之乳化方法製備之聚偏二氟乙烯 (P V D F) 膠乳。於 1 0 5 °C 下乾燥 2 4 小時之後，該膠乳產生乾燥粉末。此粉末熔化時，於 2 3 0 °C 下於 1 0 公斤下，具有 0 . 6 至 1 克 / 1 0 分鐘之流動指數。該膠乳——以下稱為膠乳 1——含有 4 0 重量百分比之 P V D F。然而，本發明方法特別可應用於任何藉乳化方法製得之 P V D F 膠乳或 V F₂ 共聚物或應用於藉懸浮方法製得之任何 P V D F 或 V F₂ 共聚物之懸浮液。

· 脫氫氟步驟

開始時，7 . 2 公斤含有於水中 1 5 重量百分比之 N a O H 的氫氧化鈉水溶液係於攪動之 2 0 公升反應器中製備。此溶液調至 7 0 °C，於 1 8 0 轉每分鐘攪拌下，在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (10)

0 . 7 2 公 斤 / 分 鐘 之 速 率 下 添 加 7 . 2 公 斤 膠 乳 1 - - 視 情 況 於 去 離 子 水 中 稀 釋 以 具 有 特 定 固 體 含 量 。 得 到 棕 色 凝 結 乳 液 ， 進 一 步 降 解 則 變 得 更 深 色 。 視 該 脫 氫 氟 反 應 之 期 間 而 定 ， 得 到 黑 色 細 粉 ， 其 於 一 般 有 機 溶 劑 中 逐 漸 變 成 不 可 溶 ， 尤 其 是 二 甲 基 甲 醯 胺 (D M F) 或 N - 甲 基 吡 咯 啉 酮 (N M P) 。

· 與 氧 化 劑 進 行 反 應 之 步 驟

反 應 介 質 - - 仍 攪 拌 且 保 持 於 7 0 ° C 之 溫 度 - - 係 藉 著 添 加 約 2 . 5 公 斤 之 3 6 重 量 百 分 比 之 濃 度 的 鹽 酸 而 酸 化 至 $pH = 5$ 。 之 後 於 0 . 4 公 斤 / 分 鐘 之 速 率 下 添 加 1 . 6 8 公 斤 濃 度 為 3 5 重 量 百 分 比 之 過 氧 化 氫 ， 藉 著 添 加 含 有 1 5 重 量 百 分 比 $NaOH$ 之 氫 氧 化 鈉 溶 液 而 使 pH 增 加 至 介 於 6 . 6 與 7 . 6 之 間 的 值 。 該 混 合 物 藉 著 添 加 相 同 之 氫 氧 化 鈉 溶 液 ， 而 使 pH 保 持 於 6 . 6 及 7 . 6 之 間 。 發 現 凝 結 乳 液 逐 漸 變 色 ， 由 淡 黃 色 變 成 赭 色 。

· 整 理

濾 出 懸 浮 液 中 之 固 體 凝 結 物 產 生 淡 黃 色 粉 末 ， 其 於 攪 拌 下 使 用 三 份 在 2 0 公 升 水 中 之 分 散 液 洗 滌 ， 連 續 過 濾 。 於 1 0 5 ° C 爐 中 乾 燥 至 定 重 ， 得 到 粉 末 。

· 定 性

此 粉 末 產 物 之 定 性 係 藉 著 測 量 在 3 0 0 毫 微 米 下 之 吸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (11)

光度而進行，其係使用在 N M P 中 0 . 1 重量百分比之產物濃度使用 Perkin-Elmer L C - 7 5 分光光度計分析得到。進行測量之前的溶解時間係為 2 4 小時。

實施例 2：聚偏二氟乙烯均聚物及兩種聚偏二氟乙烯與六氟丙烯（H F P）經修飾之共聚物的製備

此等試驗係於以下實驗條件下使用與實施例 1 相同之方式進行，得到以下分析結果：

試樣	起始膠乳	HFP之質 量百分比	熔體指數	膠乳之固 體含量	降 解 時 間(分鐘)	氧 化 處 理時間 (分鐘)	在NMP中之溶 液中於300nm 下之吸光度
A	Kynar ®50	0	0.6-1(1)	42%	30	150	0.19
B	Kynar ®50	0	0.6-1(1)	42%	60	150	0.206
C	Kynar ®50	0	0.6-(1)	42%	90	200	0.262
D	Kynarflex ® 2800	11	0.8-1(2)	11%	230	75	0.154
E	Kynarflex ® 2750	15	3-4(2)	20%	250	75	0.174

(1) 於 2 3 0 ° C ， 1 0 公 斤 負 載

(2) 於 2 3 0 ° C ， 5 公 斤 負 載

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (12)

實施例 3 : P V D F 於金屬箔上之 1 至 2 微米厚塗層的製備

3 克聚偏二氟乙烯於 55 °C 下於磁石攪拌下，溶解於 87 克 N - 甲基 - 2 - 吡咯啉酮（以下簡稱為 NMP，購自 M e r c k，純度 > 99 百分比）至少 30 分鐘（難以溶解之等級長達 4 小時）。一旦冷卻，使用刷子或布將該溶液施加於金屬箔（負極用銅或正極用鋁），於 120 °C 下蒸除溶劑歷經 10 分鐘。形成於該金屬上之 P V D F 層的厚度係介於 1 及 2 微米之間。

實施例 4 : 於塗佈或不塗佈底漆之鋁箔上之 P V D F 塗層的製備

10 克聚偏二氟乙烯於 55 °C 下於磁石攪拌下溶於 90 克 NMP 中至少 30 分鐘（難以溶解之等級長達 4 小時）。一旦冷卻，該溶液於塗佈或未塗佈底漆且厚度 20 微米之鋁箔上分佈，藉手動 Doctor Blade 刮板形成薄膜。該薄膜於 120 °C 下於通風爐中乾燥 30 分鐘。形成於該金屬上之 P V D F 層係約 40 微米厚度。

實施例 5 : 用以形成供 Li - 離子電池使用之負極的溶液之製備

5 克聚偏二氟乙烯於 55 °C 下於磁石攪拌下溶於 85 克 NMP 中至少 30 分鐘（難以溶解之等級長達 4 小時）。於該溶液中添加 45 克得自 Osaka Gaz 平均粒徑 6 微米之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (13)

M C M B 6 - 2 8 石墨粉末。此等粉末於室溫下藉磁石攪拌而分散於該溶液中歷經 3 0 分鐘，之後於高攪拌速度（2 0 0 0 轉每分鐘）下於 Dispermat 商標多槳式葉輪混合器中歷經 3 分鐘。

實施例 6：供 L i - 離子電池使用之負極的製備

實施例 5 之溶液分佈於厚度 2 0 微米之鋁箔上，藉設定於 4 0 0 微米之手動 Doctor Blade 刮板形成薄膜。該薄膜於 9 0 °C 下於通風爐中乾燥 1 5 分鐘，之後於 1 4 0 °C 於真空下隔夜。形成於該銅箔上之導電層包含 1 0 重量百分比之聚偏二氟乙烯及 9 0 百分比石墨。其密度或”每單位面積之重量”係約 1 2 克 / 厘米²，而平均厚度係為 1 2 0 微米。

實施例 7：用以形成供 L i - 離子電池使用之正極的溶液之製備

5 克聚偏二氟乙烯於 5 5 °C 下於磁石攪拌下溶於 6 2 克 N M P 中至少 3 0 分鐘（難以溶解之等級長達 4 小時）。於該溶液中添加 1 . 5 克乙炔型導電性碳黑粉末（Denka Black）及 4 5 . 5 克得自 Union Minière 且平均粒徑 5 微米之 L i C o O₂ 粉末。此等粉末於室溫下藉磁石攪拌而分散於該溶液中歷經 3 0 分鐘，之後於高攪拌速度（2 0 0 0 轉每分鐘）下於 Dispermat 商標多槳式葉輪混合器中歷經 3 分鐘。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (14)

實施例 8：供 Li - 離子電池使用之正極的製備

實施例 7 之溶液分佈於厚度 20 微米之鋁箔上，藉設定於 350 微米之手動 Doctor Blade 刮板形成薄膜。該薄膜於 90℃ 下於通風爐中乾燥 15 分鐘，之後於 140℃ 於真空下隔夜。形成於該銅箔上之導電層包含 6 重量百分比之聚偏二氟乙烯、3 百分比導電性碳黑及 91 百分比

LiCoO₂。其密度或“每單位面積之重量”係約 1.9 克/厘米²，而平均厚度係為 120 微米。

實施例 9：該導電層與該金屬箔之間的黏著性測定

於實施例 4、實施例 8 或實施例 8 所述之組合體中裁出 25 毫米寬度及至少 10 厘米長度之長條，藉具有相同寬度而位於該導電層側面之雙面膠帶（商標 TESA，參考編號 # 4970）黏著於剛性金屬載體上。該組合體係單純地藉手加壓而壓向該載體。該剛性載體 + 雙面膠帶 + 導電層 + 金屬箔係稱為“剝離試片”。

該剝離試片裝置於分配予 Adamel Lhomargy 之 DY30 測力計上。金屬載體保持固定。藉手或使用剃刀起始該導電層與該鋁箔之間的破裂。該鋁箔之未固定部分固定於可移動領上，於 180° 下於 100 毫米/分鐘抽拉速度下抽拉。藉使用 10 N 之力單元測定即時拉力。該金屬箔與該導電層之間剝離期間，此力之平均值稱為“剝離力”。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (15)

實施例 10：具有或不具有底漆之 P V D F 塗層的比較

使用 Elf Atochem 所售之 Kynar[®]761 以根據實施例 4 於未塗佈或根據實施例 4 塗佈有實施例 2 經化學修飾之 P V D F 均聚物 " A " 底漆之鋁箔上形成塗層。若該鋁箔未塗佈底漆，則 Kynar[®]761 無法黏著於鋁上。若鋁箔塗佈實施例 2 經化學修飾之 P V D F 均聚物 " A " 底漆，則 Kynar[®]761 黏著於鋁，使用實施例 9 所述之方法，以 $0.22\text{ N} / 25\text{ mm}$ 測量該 Kynar[®]761 塗層與鋁箔之間的剝離力，標準偏差為 $0.06\text{ N} / 25\text{ mm}$ 。

實施例 11：具有及不具有底漆之負極的比較

使用 Elf Atochem 所售之 Kynar[®]761 以根據實施例 5 及實施例 6 形成負極，其係未塗佈或根據實施例 4 塗佈有實施例 2 經化學修飾之 P V D F 均聚物 " A " 、" B " 及 " C " 底漆，或根據實施例 4 塗佈塗佈有實施例 2 經化學修飾之 P V D F / H P F 共聚物。亦使用實施例 2 經化學修飾之 P V D F 均聚物 " A " 或來自 Kureha 之 P V D F 均聚物 K F - 1300 (市場上之 "標準物") 根據實施例 5 及實施例 6 形成負極，與前述者比較。使用實施例 9 所述之方法，可測量該導電層與鋁箔之間的剝離力，結果列於下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (16)

表：

所使用之黏合劑	底漆	剝離力(克/25毫米)
Kynar [®] 761	no	55
Kynar [®] 761	A	110
Kynar [®] 761	B	200
Kynar [®] 761	C	200
Kynar [®] 761	D	170
Kynar [®] 761	E	200
A	no	220
KF-1300	no	140

因此，中級黏合劑之 P V D F 均聚物諸如 Kynar[®] 761 可用以與供化學修飾 P V D F 均聚物或供化學修飾 P V D / H F P 共聚物使用之底漆一起用以製造負極，而形成具有良好品質之電極，如同其與使用 K F - 1 3 0 0 或經化學修飾之 P V D F 均聚物 " A " 所製造之電極比較之下所證明。

實施例 12：具有或不具有底漆之正極的比較

使用 Elf Atochem 所售之 Kynar[®] 761 以根據實施例 7 及實施例 8 形成正極，其係未塗佈或根據實施例 4 塗佈有實施例 2 經化學修飾之 P V D F 均聚物 " A " 、 " B " 及 " C " 底漆。亦使用實施例 2 經化學修飾之 P V D F 均聚物 " A " 或來自 Kureha 之 P V D F 均聚物 K F - 1 3 0 0 (市

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (17)

場上之”標準物”)根據實施例7及實施例8形成正極，與前述者比較。使用實施例9所述之方法，可測量該導電層與鋁箔之間的剝離力，結果列於下表：

所使用之黏合劑	底漆	剝離力(克/25毫米)
Kynar® 761	no	25
Kynar® 761	A	430
Kynar® 761	B	450
Kynar® 761	C	400
A	no	340
KF-1300	no	60

因此，中級黏合劑之P V D F均聚物諸如Kynar® 761可用以與供化學修飾P V D F均聚物或供化學修飾P V D / H F P共聚物使用之底漆一起用以製造負極，而形成具有良好品質之電極，如同其與使用K F - 1 3 0 0或經化學修飾之P V D F均聚物”A”所製造之電極比較之下所證明。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：具有含氟底漆之結構與具該結構之電極)

本發明有關一種結構，其連續包括金屬層 L 1、含氟底漆 L 2 及含氟聚合物層 L 3，其中含氟底漆 L 2 係藉由部分脫氫氟作用，之後氧化，而自含氟聚合物化學修飾衍生。

根據一特定型式，本發明之結構係為鋰－離子電池之電極，其中金屬 L 1 係為集極，而具有高碳及／或氧化物含量之含氟聚合物 L 3 係為其電活性層。

英文發明摘要 (發明之名稱：**STRUCTURE COMPRISING A FLUORO PRIMER AND ELECTRODE BASED ON THIS STRUCTURE**)

The present invention relates to a structure successively comprising a layer of a metal L1, a fluoro primer L2 and a layer of a fluoro polymer L3 in which the fluoro primer L2 is derived from a fluoro polymer chemically modified by a partial dehydrofluorination followed by an oxidation.

According to one specific form, the structure of the invention is an electrode of a lithium-ion battery in which the metal L1 is the collector and the fluoro polymer L3, which has a high content of carbon and/or oxides, is the electroactive layer thereof.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

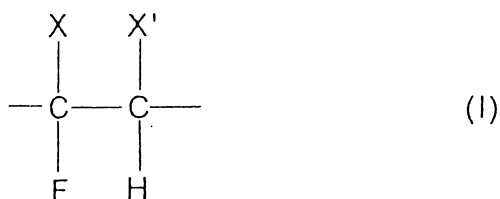
91.7.26 修正

補正

六、申請專利範圍

1. 一種電極結構，其連續包括金屬層 L 1、含氟底漆 L 2 及含氟聚合物層 L 3，其中含氟底漆 L 2 係得自一種藉部份脫氫氟作用然後氧化而化學修飾的含氟聚合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之結構，其中欲進行化學修飾之聚合物含有通式 (I) 之單元：



其中 X 及 X' 個別可為氫原子、鹵素（尤其是氟或氯）、或全鹵化烷基（尤其是全氟烷基）。

3. 如申請專利範圍第 2 項之結構，其中欲進行化學修飾之聚合物係為 P V D F 均聚物或 V F₂ / H F P 共聚物。

4. 一種鋰－離子電池用電極，其具有申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之結構，其中金屬 L 1 係為集極，而具有高碳及／或氧化物含量之含氟聚合物 L 3 係為其電活性層。

5. 如申請專利範圍第 4 項之鋰－離子電池用電極，其為正極且其中該金屬 L 1 以鋁為佳，含氟底漆 L 2 係得自一種藉部份脫氫氟作用然後氧化而化學修飾的含氟聚合物，而該包括混合氧化物粒子之含氟聚合物層 L 3 係為電活性層。

6. 如申請專利範圍第 4 項之鋰－離子電池用電極，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

六、申請專利範圍

其為負極且其中該金屬 L 1 以銅為佳，含氟底漆 L 2 係得自一種藉部份脫氫氟作用然後氧化而化學修飾的含氟聚合物，而該包括碳粒子之含氟聚合物層 L 3 係為電活性層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂