



(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 201025697 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：098129864

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 04 日

(51)Int. Cl.：

H01M10/42 (2006.01)

H01M10/052 (2010.01)

H01M10/0585(2010.01)

(30)優先權：2008/12/31 中華民國 097151797

(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：吳弘俊 WU, HUNG CHUN (TW)；鄭錦淑 CHENG, CHIN SHU (TW)；許榮木 HSU, JUNG MU (TW)；王復民 WANG, FU MING (TW)；楊長榮 YANG, CHANG RUNG (TW)；潘金平 PAN, JING PIN (TW)；蘇靜怡 SU, CHING YI (TW)；王宗雄 WANG, TSUNG HSIUNG (TW)

(74)代理人：洪澄文；顏錦順

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：5 共 44 頁

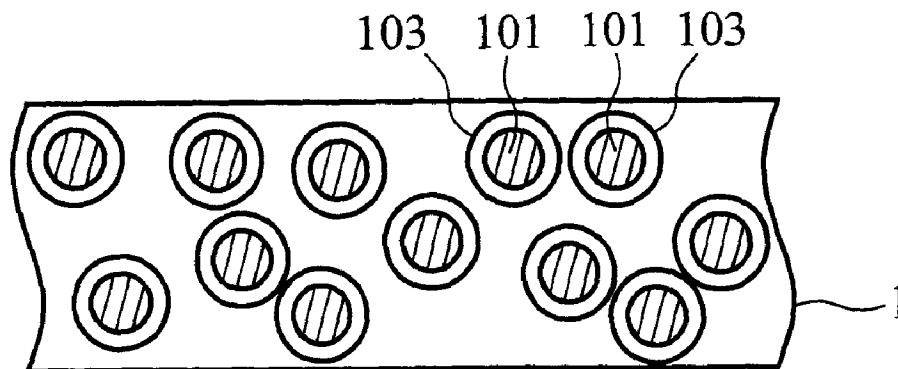
(54)名稱

鋰電池及其製造方法

LITHIUM BATTERY AND FABRICATION METHOD THEREOF

(57)摘要

本發明提供一種高安全鋰電池，包括：一正極極板與一負極極板；一隔離膜，位於正極極板與負極極板之間以定義一容置區域；以及，一電解質溶液，位於容置區域。正極極板或或負極極板之材料表面具有一熱作動保護膜，當鋰電池升溫至一熱作動溫度(onset temperature)時，熱作動保護膜進行交聯反應以阻障熱失控進而避免電池產生爆炸，其中熱作動溫度約 80-280°C。本發明更提供上述高安全鋰電池之製造方法。



1：正極極板

101：電極材料

103：熱作動保護膜



(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 201025697 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：098129864

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 04 日

(51)Int. Cl.：

H01M10/42 (2006.01)

H01M10/052 (2010.01)

H01M10/0585(2010.01)

(30)優先權：2008/12/31 中華民國 097151797

(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：吳弘俊 WU, HUNG CHUN (TW)；鄭錦淑 CHENG, CHIN SHU (TW)；許榮木 HSU, JUNG MU (TW)；王復民 WANG, FU MING (TW)；楊長榮 YANG, CHANG RUNG (TW)；潘金平 PAN, JING PIN (TW)；蘇靜怡 SU, CHING YI (TW)；王宗雄 WANG, TSUNG HSIUNG (TW)

(74)代理人：洪澄文；顏錦順

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：5 共 44 頁

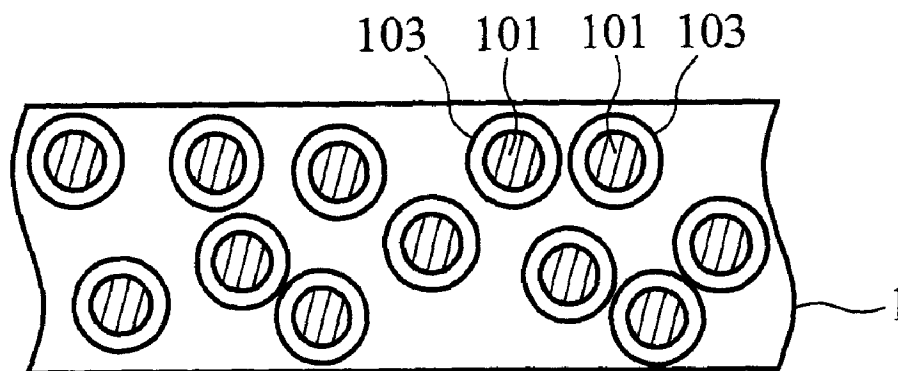
(54)名稱

鋰電池及其製造方法

LITHIUM BATTERY AND FABRICATION METHOD THEREOF

(57)摘要

本發明提供一種高安全鋰電池，包括：一正極極板與一負極極板；一隔離膜，位於正極極板與負極極板之間以定義一容置區域；以及，一電解質溶液，位於容置區域。正極極板或負極極板之材料表面具有一熱作動保護膜，當鋰電池升溫至一熱作動溫度(onset temperature)時，熱作動保護膜進行交聯反應以阻障熱失控進而避免電池產生爆炸，其中熱作動溫度約 80-280°C。本發明更提供上述高安全鋰電池之製造方法。



1：正極極板

101：電極材料

103：熱作動保護膜

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於二次鋰離子電池，且特別是有關於一種具有熱作動安全機制之高安全性二次鋰離子電池。

【先前技術】

由於一次電池不符環保需求，因此近年來可充電的二次電池系統逐漸受到重視。隨著可攜式電子產品之快速發展和普遍化，鋰離子二次電池因兼具重量輕、高電壓值與高能量密度等特點，使得其市場需求量與日遽增。鋰離子二次電池與鎳氫、鎳鋅、鎳鎘電池相比，具有工作電壓高、能量密度大、重量輕、壽命長及環保性佳等優點，也是未來應用在可撓式電池的最佳選擇。

鋰離子二次電池在電腦(Computer,即資訊產品)、通訊(Communication)及消費性電子(Consumer electronics)等 3C 產品上的運用已漸為普及，對鋰電池性能的要求也越來越高，諸如輕質耐用、高電壓、高能量密度與高安全性等，尤其在輕型電動車、電動車、大型儲電產業上的應用及拓展潛力極高。不過，由於鋰電池系統使用的耐高電壓有機溶劑(此有機溶劑大都為酯類有機分子)具可燃性，且高電容量正/負極活性物質在溫度上升時，會分解放出大量熱量，使得鋰電池在不當使用時所產生的熱，可能會引燃有機溶劑，有較高的危險性，甚至起火爆炸；此外，鋰離子電池在充放電過程中，由於正極材料結構的崩解或產生相變化，都會使正極材料結構中的氧脫出，而這些脫出的氧

會與電解液起反應作用，使電池內部溫度瞬間升高，造成鋰離子二次電池的安全問題。因此該類鋰電池應用產品對因意外穿刺或外力衝擊破壞因素，所造成內短路極速放熱的熱失控（thermal runaway）及電池爆炸等現象之風險避免，將更為重視。高安全性儼然成為下世代高電壓、高能量密度和高電容量之鋰電池必須克服及解決的課題，尤其是在路上行走的輕型電動車、電動車越容易受撞擊或車禍所產生的對電池擠壓變形的危險。

習知文獻和專利中，對於鋰電池正極材料作表面改質提升安全性作法為，利用金屬氧化物或金屬氟化物批覆在 LiMO_2 (M 代表過渡金屬) 表面，此方法可以提升材料結構穩定性，降低材料與電解液間的放熱量，達到安全提升目的。不過，引入金屬氧化物或金屬氟化物在電極材料表面所形成的保護膜，其本身不具有熱作動安全機制，且亦無法有效抑制脫氧現象，其對因外加環境因素引發的內短路，例如意外穿刺或外力衝擊破壞，所引發瞬間高熱而造成電池爆炸的風險仍未有效減降。請參見 JP Patent No. 1999-317230；JP Patent No. 2005-209469；W. Lu, J. Liua, Y.K. Sun and K. Amine, *Journal of Power Sources*, 167 (2007) 212；B.-C. Park, H.-B. Kima, S.-T. Myung, K. Amine, I. Belharouak, S.-M. Lee, and Y.-K. Suna, *Journal of Power Sources*, 178 (2008) 826。

綜上所述，目前仍需針對二次鋰離子電池的電極材料進行改良，以確保鋰電池系統的高安全性。

【發明內容】

本發明提供一種鋰電池，包括：一正極極板與一負極極板；一隔離膜，位於正極極板與負極極板之間以定義一容置區域；以及一電解質溶液，位於容置區域；其中正極極板或負極極板之材料表面具有一熱作動保護膜，當鋰電池升溫至一熱作動溫度時，熱作動保護膜進行交聯反應以阻障熱失控，其中熱作動溫度約 80-280℃。

本發明亦提供一種鋰電池的製造方法，包括下列步驟：提供一電極材料粉末；以一含氮高分子改質電極材料粉末；將改質之電極材料粉末、一導電添加劑、以及一黏結劑製成一改質極板，其具有一含氮高分子披覆於電極材料表面；形成一含有改質極板之鋰電池；以及，對鋰電池進行充電活化，以於改質極板形成一熱作動保護膜。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

【實施方式】

本發明提供一種高安全鋰電池，其電極材料表層含有可在 80℃~250℃ 熱作動安全機制的保護膜，能大幅減降熱失控發生的風險，提昇鋰電池的安全性。該保護膜透過與電極材料粉末、導電添加劑及黏結劑所組成的電極板材漿料，於攪拌混合及塗佈烘乾過程中披覆於電極材料之表層。

本發明揭示的高安全性鋰電池，為運用具熱作動機能的含氮高分子，批覆於電極材料表面進行改質，建構兩道

獨立安全防護作動機制，且是唯一明顯呈現可同時與正負極板材料進行氧化還原反應，並形成不同類型之熱變性奈米多孔性結構固態電解質界層保護膜(solid-electrolyte interface, SEI Film)，除能保護正負極板材料外，當在電池升溫至保護膜之熱作動溫度(onset temperature)時，保護膜會進行交聯反應，阻斷極板鋰離子的擴散傳導，作動出第二道安全防衛機制以阻障熱失控，加上鋰電池結構內部隔離膜熱熔閉孔的第一道安全防衛機制，兩道獨立安全防衛機制的作動區塊連結可發揮相乘效應，大幅提昇鋰電池的安全性。

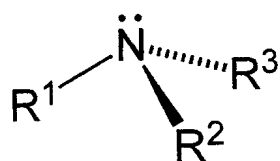
傳統鋰電池以一道安全防衛機制的作動只能達 6δ 標準，而本發明之較佳實施例藉由兩道安全防衛作動機制則可推進至 9δ，甚至達 12δ 標準(6δ+6δ)，可大幅減降發生電池意外風險的機率，有效解決鋰電池內短路產生之高熱及燃燒爆炸的風險問題。

本發明係於二次鋰離子電池的製作過程中，添加含氮高分子作為電極材料的改質劑，經改質後之電極材料經混漿塗佈於金屬箔板上及烘乾程序做成極板，在電池充電活化過程中會在電極極板上形成獨特具熱作動機制的安全性鈍化膜(SEI, solid electrolyte interface)。尤其是充飽電的正極極板，受熱時不易有氧從正極材料釋出與電解液起反應，能有效降低正極極板與電解液間的反應熱量，因此可大幅提升鋰電池的安全性，且不影響電池既有之性能。

本發明所使用具熱作動機制之含氮高分子改質劑，較佳為(A)胺(amines)、醯胺(amides)、醯亞胺(imides)、馬來

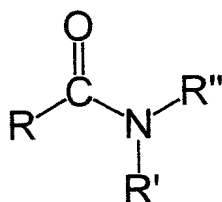
醯亞胺 (maleimides)、或亞胺 (imine) 與 (B) 二酮化合物 (diones) 反應而成之超分歧高分子 (hyper branched polymers)。應注意的是，此處所稱之“含氮高分子”，除了包括數量平均分子量 1500 以上之含氮化合物外，亦包括數量平均分子量 200 至 2999 之含氮寡聚物。

(A1) 上述胺系 (amines) 的化學結構為：



其中 R^1 、 R^2 及 R^3 可相同或不同，為 H、脂肪族 (aliphatic) 或芳香族 (aromatic)，尤指一級胺 (Primary amines， R^2 及 R^3 均為 H)。具體實例包括：1,1'-雙(甲氧基羰基)二乙烯胺 (1,1'-bis(methoxycarbonyl)divinylamine；BDA)、N-甲基-N,N-二乙烯胺 (N-methyl-N,N-divinylamine)、二乙烯基苯基胺 (divinylphenylamine) 等。

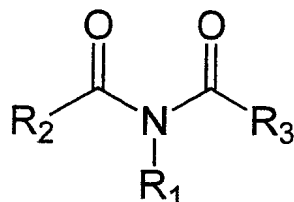
(A2) 上述醯胺系 (amides) 的化學結構為：



其中 R 、 R' 及 R'' 可相同或不同，為 H、脂肪族 (aliphatic) 或芳香族 (aromatic)，尤指一級醯胺 (Primary amides， R' 及 R'' 均為 H)。具體實例包括：N-乙烯基醯胺 (N-Vinylamide)、二乙烯基醯胺 (divinylamide)、甲矽烷基 (乙烯基) 醯胺

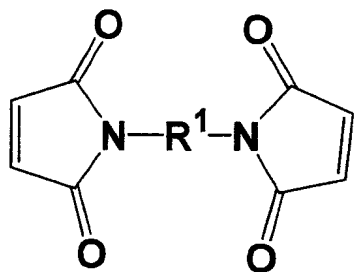
(Silyl(vinyl)amides)、乙醛酸化乙烯醯胺(glyoxylated-vinyl amide)等。

(A3)上述醯亞胺系(imides)的化學結構為：

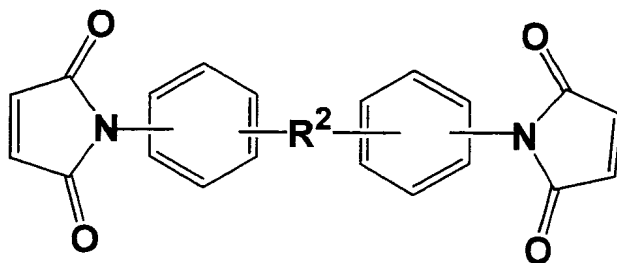


其中 R_1 、 R_2 及 R_3 可相同或不同，為 H、脂肪族(aliphatic)或芳香族(aromatic)。具體實例包括：乙烯醯亞胺(N-Vinylimide)、N-乙烯基酞醯亞胺(N-Vinylphthalimide)、乙烯基乙醯胺(vinylacetamide)等二乙烯醯亞胺(divinylimide)。

(A4)上述馬來醯亞胺系(maleimides)包括單馬來醯亞胺、雙馬來醯亞胺、三馬來醯亞胺及多馬來醯亞胺，其中雙馬來醯亞胺單體具有式(I)或式(II)所示結構：



式(I)



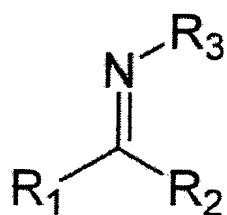
式(II)

其中 R^1 為 $-RCH_2R-$ ， $-RNH_2R-$ ， $-C(O)CH_2-$ ， $-CH_2OCH_2-$ ， $-C(O)-$ ， $-O-$ ， $-O-O-$ ， $-S-$ ， $-S-S-$ ， $-S(O)-$ ，

$-\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2-$, $-(\text{O})\text{S}(\text{O})-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{O})-$, 伸苯基, 伸聯苯基, 取代的伸苯基或取代
 的伸聯苯基, 及 R^2 為 $-\text{RCH}_2-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$,
 $-\text{O}-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{S}-$, $-(\text{O})\text{S}(\text{O})-$, 或 $-\text{S}(\text{O})-$, 其中 R 為 1-6 個
 碳的烷基。雙馬來醯亞胺之具體實例包括: N,N'-雙馬來醯
 亞胺 -4,4'-二苯基代甲烷 (N,N'-bismaleimide-4,4'-diphenylmethane)、1,1'-(亞甲基雙
 -4,1-亞苯基)雙馬來醯亞胺 [1,1'-(methylenedi-4,1-phenylene)bismaleimide]、N,N'-(1,1'-
 二苯基-4,4'-二亞甲基)雙馬來醯亞胺 [N,N'-(1,1'-biphenyl-4,4'-diyl)bismaleimide]、N,N'-(4-甲基
 -1,3-亞苯基)雙馬來醯亞胺 [N,N'-(4-methyl-1,3-phenylene)bismaleimide]、1,1'-(3,3'-二
 甲基-1,1'-二苯基-4,4'-二亞甲基)雙馬來醯亞胺 [1,1'-(3,3'-dimethyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diyl)bismaleimide]、
 N,N'-乙烯基二馬來醯亞胺 (N,N'-ethylenedimaleimide)、
 N,N'-(1,2-亞苯基)二馬來醯亞胺 [N,N'-(1,2-phenylene)dimaleimide]、N,N'-(1,3-亞苯基)二馬
 來醯亞胺 [N,N'-(1,3-phenylene)dimaleimide]、N,N'-雙馬來
 醯亞胺硫 (N,N'-thiodimaleimid)、N,N'-雙馬來醯亞胺二硫
 (N,N'-dithiodimaleimid)、N,N'-雙馬來醯亞胺酮
 (N,N'-ketonedimaleimid)、N,N'-亞甲基雙馬來醯亞胺
 (N,N'-methylene-bis-maleinimid)、雙馬來醯亞胺甲-醚
 (bis-maleinimidomethyl-ether)、1,2-雙馬來醯亞胺基-1,2-乙
 二醇 [1,2-bis-(maleimido)-1,2-ethandiol]、N,N'-4,4'-二苯醚-

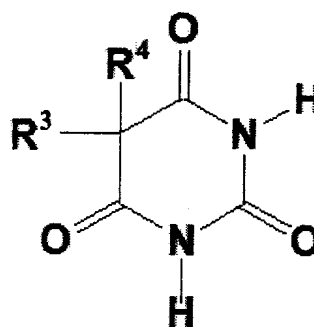
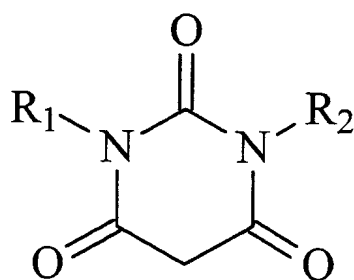
雙馬來醯亞胺(N,N'-4,4'-diphenylether-bis-maleimid)、及 4,4'-雙馬來醯亞胺-二苯砜 [4,4'-bis(maleimido)-diphenylsulfone]等。

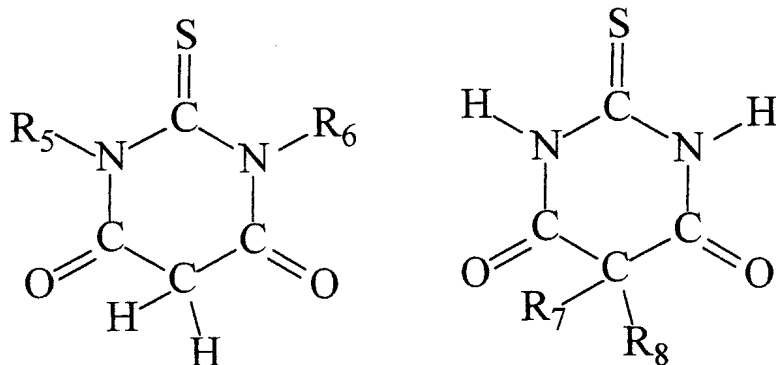
(A5)上述亞胺(imine)的化學結構為：



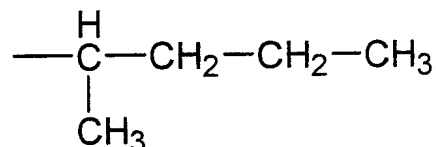
其中 R_1 、 R_2 及 R_3 可相同或不同，為 H、脂肪族(aliphatic)或芳香族(aromatic)。具體實例包括：乙烯基亞胺(divinylimine)、烯丙基亞胺(allylic imine)等。

(B)二酮基化合物(diones)包括：(B1)巴比土酸和其衍生物，以及(B2)乙醯丙酮和其衍生物；其中，(B1)巴比土酸和其衍生物化學結構為：



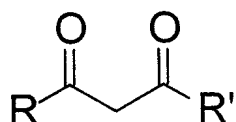


其中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 係為相同或不同之取代基，包括 H, CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 或



；其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 均為 H 者為巴比土酸。

而(B2)乙醯丙酮和其衍生物的化學結構為：



R 、 R' 可為脂肪族(aliphatic)或芳香族(aromatic)或雜環族；其中， R 、 R' 均為甲基(methyl)時，該化合物為乙醯丙酮。

二酮化合物(B)所需總用量與胺(amines)、醯胺(amides)、醯亞胺(imides)、馬來醯亞胺(maleimides)、亞胺(imines)系列單體(A)的莫耳比率可為 1:20~4:1，較佳比例範圍為 1:5~2:1，更佳比率範圍為 1:3~1:1。

本發明之改質方法，係將上述含氮高分子直接先將極板材料粉末改質；之後，再與導電添加劑、黏結劑等其他

成份攪拌混合以形成電極極板漿料組成物。將所得之電極極板漿料組成物塗佈於一金屬箔片(例如鋁箔)後經乾燥、碾壓即可形成一改質之電極極板。

例如正極材料粉末，以上述具熱作動機能的含氮高分子改質後，再與導電添加劑、黏結劑等其他成份攪拌混合以形成正極漿料組成物。正極材料粉末通常為鋰金屬複合氧化物(lithium mixed metal oxide)，例如 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 Li_2CrO_4 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 LiMPO_4 ($M=\text{transition metal}$)、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)、 $\text{LiMc}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、或上述之組合，且 Mc 為二價金屬。粒徑約介於 $1\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 之間。

舉例而言，將上述鋰金屬複合氧化物粉末與一含氮高分子溶液攪拌混合，通常在常溫下攪拌 1~5 天，較佳約 2~3 天即可完成改質。其中鋰金屬複合氧化物粉末與含氮高分子溶液之體積比約 1 : 1~1 : 4，較佳約為 1 : 2；而含氮高分子溶液之固含量範圍可為 1%~20%，較佳在 1%~5%，所使用之溶劑包括(但不限於) γ -丁酸內酯(γ -Butyrolactone)、丙烯碳酸酯(Propylene Carbonate)、甲基吡咯烷酮(NMP；N-methyl pyrrolidone)單溶劑或上述溶劑組成之混合共溶劑系統。

改質後之正極材料粉末，可再透過純化程序，諸如過濾、清洗、及乾燥等步驟進行純化，使其能呈現更佳的性能。舉例而言，可將上述改質後之混合溶液經過濾紙過濾殘餘溶劑，再將過濾後之粉末以兩倍體積之溶劑混合與充

分攪拌，並經濾紙過濾殘餘溶劑，如此重複數次。最後，再將過濾後之改質粉體烘乾，以得到純化後之正極材料改質粉末。

將所得之正極材料改質粉末、導電添加劑、及黏結劑分散於一溶劑中，以得到一正極漿料組成物，其中正極材料改質粉末：導電添加劑：黏結劑之重量比約 80~93：0.1~5：0.1~5，較佳約 91：6：3。導電添加劑可為碳黑、石墨、乙炔黑、鎳粉、鋁粉、鈦粉或不銹鋼粉等、或前述之組合。黏結劑(binder)可以增加電極之機械性質，適合之黏著劑可為聚二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVdF)、苯乙烯丁二烯橡膠(styrene-butadiene rubber, SBR)、聚醯胺(polyamide)、三聚氰胺樹脂(melamine resin)、或上述之組合。適合之溶劑包括(但不限於)： γ -丁酸內酯(γ -Butyrolactone)、丙烯碳酸酯(Propylene Carbonate)、甲基吡咯烷酮(N-methyl pyrrolidone)單溶劑或共溶劑系統。此外，正極漿料組成物可進一步包括其他添加劑，例如界面活性劑、反應起始劑等。

將所得之正極漿料組成物塗佈於一金屬箔片(例如鋁箔)後經乾燥、碾壓即可形成一改質之正極極板。此時含氮高分子係披覆於電極材料表面，並在後續的電池活化時形成熱作動保護膜。乾燥程序之加熱溫度較佳約 100~150°C。

應可了解的是，熟悉此技術人士可依照上述程序對負極極板材料進行改質。舉例而言，可將負極材料粉末與一含氮高分子溶液攪拌混合，通常在常溫下攪拌 1~5 天，較佳約 2~3 天即可完成改質。其中負極材料粉末與含氮高分

子溶液之體積比約 2 : 1~1 : 5，較佳約為 1 : 1~1:2；而含氮高分子溶液之固含量範圍可為 1%~20%，較佳在 1%~5%，所使用之溶劑包括(但不限於) γ -丁酸內酯(γ -Butyrolactone)、丙烯碳酸酯(Propylene Carbonate)、甲基吡咯烷酮(NMP; N-methyl pyrrolidone)單溶劑或上述溶劑組成之混合共溶劑系統。將所得之電極極板漿料組成物塗佈於一金屬箔片(例如鋁箔)後經乾燥、碾壓即可形成一改質之負極極板。

第 1A 圖顯示本發明一實施例之鋰電池 10 之剖面示意圖，其包含一對正極極板 1 與負極極板 3，其中正極極板 1 為經由本發明前述方法所製成之改質正極極板。正極極板 1 與負極極板 3 之間具有隔離膜 5，用以定義容置區域 2。在容置區域 2 中含有電解質溶液。此外，在上述結構之外為封裝結構 6，用以包覆正極極板 1、負極極板 3、隔離膜 5、以及電解質溶液。

上述之負極極板 3 包括碳化物及鋰合金。碳化物可為碳粉體、石墨、碳纖維、奈米碳管、或上述之混合物。在本發明一實施例中，碳化物為碳粉體，粒徑約介於 $1\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 之間。金屬系列負極可為 Al、Zn、Bi、Cd、Sb、Si、Pb、Sn、 Li_3FeN_2 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$ 、或上述之組合。除了上述兩種物質，負極極板可進一步包含金屬氧化物如 SnO 、 SnO_2 、 GeO 、 GeO_2 、 In_2O 、 In_2O_3 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Ag_2O 、 AgO 、 Ag_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 SiO 、 ZnO 、 CoO 、 NiO 、 FeO 、 TiO_2 、 $\text{Li}_3\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 或上述之組合。負極極板 1 中可更包含黏結劑，如聚二氟乙烯、苯乙烯丁

二烯橡膠、聚醯胺、三聚氰胺樹脂等。

上述之隔離膜 5 為一絕緣材料，可為聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、或上述之多層結構如 PE/PP/PE。

上述之電解質溶液之主要成份為有機溶劑、鋰鹽、以及添加劑。有機溶劑可為 γ -丁基內酯(γ -butyrolactone, 簡稱 GBL)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)、乙酸丙酯(propyl acetate, PA)、碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)、碳酸甲乙酯(ethylmethyl carbonate, EMC)、或上述之組合。鋰鹽可為 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiGaCl_4 、 LiNO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSCN 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 LiO_2CCF_3 、 LiSO_3F 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 或上述之組合。

第 1B 圖顯示改質正極極板 1 之部分放大示意圖。經過含氮高分子改質後之正極極板 1 於電池活化過程時，可形成一個非晶型(amorphous)含氮的固態電解質介面(SEI; solid electrolyte interface)膜 103 於電極材料 101 表面，稱為”熱作動保護膜”。以 Ar 離子濺擊鑑定，其為厚度大於 30nm 之奈米結構，例如 30-150nm，較佳 40-100nm。當電池受熱時，此熱作動保護膜 103 的末端官能基可進一步進行交聯反應，阻斷極板鋰離子的擴散傳導，且可以抑制和減少氧分子從受熱極板中釋出，讓鋰電池極板材料與電解液間的放熱反應降低，進而使電池安全性大幅提升。

在上述中，熱作動保護膜 103 進行再反應(熱交聯反應)

的溫度稱為”熱作動溫度(onset temperature)”。舉例而言，當含氮高分子為雙馬來醯亞胺與巴比土酸所形成之高分子時，熱作動保護膜的末端官能基包含了乙烯基(來自雙馬來醯亞胺)與胺基(來自巴比土酸)，當電池受熱時，乙烯基與胺基開始進行交聯反應的溫度即為熱作動溫度。在本發明中，熱作動溫度通常控制在約 80~280℃，較佳約 100℃~220℃，更佳約 130℃~200℃。

習知技術中，即使因為電池中的添加劑(或電解液或黏結劑)含 N 原子，而在電極材料表面形成含氮之 SEI 膜，但其厚度通常小於 30nm，在電極材料表面之覆蓋率不佳，且其缺乏上述之熱作動機制，因此完全無法防止熱失控。其中，覆蓋率不佳可由觀察不含熱作動膜的電池活化後，其正極極板表面所含金屬氧化物的過渡金屬 2p 軌域之 XPS 結合能訊號還是很強得到確認，如第 3A 圖所示，因此其 5 分鐘與 0 分鐘的訊號積分面積(A_{5mins}/A_{0mins})差異很小。相較之下，本發明含熱作動保護膜材料其過渡元素 2p XPS 的訊號積分面積大小在 5 分鐘與 0 分鐘之比值(A_{5mins}/A_{0mins})大於 6，如第 3B 圖所示。此外，由第 4D 圖亦可看出，不含熱作動膜的電池其 Co 2p XPS 的訊號(775-790 e.v.)強度與面積大小是比含熱作動保護膜材料的 Co 2p XPS 的訊號大 8-10 倍。

根據上述，本發明使用具熱作動安全機能的含氮高分子材料改質之電極極板材料的鋰電池能展現極高的安全性，可通過具強迫性電池內短路效應的探針穿刺較嚴苛的試驗，且不影響電池既有之性能，可廣泛應用在相關安全

需求之 3C、輕型電動車、電動車及大型儲電產業。

應注意的是，本發明並不限於含氮高分子之熱作動保護膜，其他可在正極或負極材料上形成均勻批覆，且具有熱作動反應機制之材料均在本發明之熱作動保護膜範圍內。例如，熟悉本技術之人士亦可使用含硫高分子(於 XPS 表面分析時將顯示 S 1s 訊號)、作為熱作動保護膜，並藉由適當的單體選擇與交聯官能基的搭配，控制所需之熱作動溫度。上述中，含硫高分子可為具硫基、磺酸基、硫脲基之有機高分子。

【含氮高分子合成例 1~9】

(1)將 2.55 克(0.071M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與 0.45 克(0.035M) 巴比土酸置於 500 毫升四頸反應器中，後加 97 克之 N-甲基吡咯酮(NMP)攪拌使其溶解；接著於 130℃條件下反應 48 小時，獲得固含量 3.0% 之含氮高分子，其為具有超分歧結構之雙馬來醯亞胺寡聚物，其分歧度約 75%；DSC 分析(heating rate:10℃/min @ N₂)，其熱交聯溫度約為 80℃~90℃。

(2)將 2.55 克(0.071M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與 0.45 克(0.035M) 巴比土酸置於 500 毫升四頸反應器中，後加 97 克之 γ -丁基內酯(GBL)攪拌使其溶解；接著於 130℃條件下反應 48 小時，獲得固含量 3.0% 之含氮高分子，其分歧度約 65%；DSC 分析(heating rate:10℃/min @ N₂)，其熱交聯溫度約為 120℃~130℃。

(3)將 2.55 克(0.071M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與 0.45 克(0.035M) 巴比土酸置於 500 毫升四頸反應器中，後加 97 克之 N-甲基吡咯酮(NMP)與 γ -丁基內酯(γ -butyrolactone，簡稱 GBL)依重量比為 1：1 所組合的共溶劑系統攪拌使其溶解；接著於 130℃條件下反應 48 小時，獲得固含量 3.0% 之含氮高分子，其分歧度約 70%；DSC 分析(heating rate:10℃/min @ N2)，其熱交聯溫度約為 90℃~100℃。

(4)將 2.55 克(0.071M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與 0.45 克(0.045M) 乙醯丙酮(acetylactone)置於 500 毫升四頸反應器中，後加 97 克之二甲基甲醯胺(N,N-Dimethylformamide，DMF)溶劑攪拌使其溶解；接著於 130℃條件下反應 48 小時，獲得固含量 3.0% 之含氮高分子，其分歧度約 50%；DSC 分析(heating rate:10℃/min @ N2)，其熱交聯溫度約為 170℃~190℃。

(5)將 2.55 克(0.0071M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與 0.45 克(0.029M) 1,3 二甲基巴比土酸置於 500 毫升四頸反應器中，後加 97 克之丙烯碳酸酯(Propylene Carbonate)與碳酸二乙酯(diethyl carbonate，DEC)依體積比為 4：6 所組合的共溶劑系統攪拌使其溶解；接著於 130℃條件下反應 48 小時，獲得固含量 3.0% 之含氮高分子，其分歧度約 65%；DSC 分析(heating rate:10℃/min @ N2)，其

熱交聯溫度約為 220°C~230°C。

(6)將 2.275 克(0.064M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺及 0.275 克(0.048M) N-苯基馬來醯亞胺與 0.45 克(0.035M) 巴比土酸置於 500 毫升四頸反應器中，後加 97 克之 N-甲基吡咯酮(NMP)攪拌使其溶解；接著於 130°C 條件下反應 48 小時，獲得固含量 3.0% 之含氮高分子，其分歧度約 55%；DSC 分析(heating rate:10°C/min @ N2)，其熱交聯溫度約為 160°C~200°C。

(7)將 9.311 克(0.538M) N-苯基馬來醯亞胺與 0.689 克(0.054M)巴比土酸置於 500 毫升四頸反應器中，後加 90 克之 N-甲基吡咯酮(NMP)攪拌使其溶解；接著於 130°C 條件下反應 96 小時，獲得固含量 10% 之含氮高分子，其分歧度約 50%；DSC 分析(heating rate:10°C/min @ N2)，其熱交聯溫度約為 180°C~210°C。

(8)將 4.053 克(0.030M) 2-乙烯基-4,6-二氨基-1,3,5-三嗪(2-vinyl-4,6-diamino-1,3,5-triazine)與 0.947 克(0.008M) 巴比土酸置於 500 毫升四頸反應器中，後加 95 克之 N-甲基吡咯酮(NMP)攪拌使其溶解；接著於 130°C 條件下反應 24 小時，獲得固含量 5% 之含氮高分子，其分歧度約 65%。DSC 分析(heating rate:10°C/min @ N2)，其熱交聯溫度約為 110°C~140°C。

(9) 將 5.748 克 (0.033M) N-乙 烯 酞 醯 亞 胺 (2-vinylphthalimide) 與 4.252 克 (0.033M) 巴比土酸置於 500 毫升四頸反應器中，後加 90 克之 N-甲基吡咯酮(NMP)攪拌使其溶解；接著於 130°C 條件下反應 16 小時，獲得固含量 10% 之含氮高分子，其分歧度約 70%。DSC 分析(heating rate:10°C/min @ N₂)，其熱交聯溫度約為 230°C~260°C。

【實施例】

將一倍體積的 LiCoO₂ 粉末與二倍體積的 3% 固含量 NMP 系統的含氮高分子溶液(來自合成例 1)，於常溫攪拌混合約 3 天進行改質。

先將上述改質後的混合溶液，經過濾紙過濾殘餘 NMP 溶劑，再將過濾後改質 LiCoO₂ 粉末以二倍體積的 NMP 混合與充分攪拌，並經濾紙過濾殘餘 NMP 溶劑，如此重覆三次；最後再將最後過濾的改質 LiCoO₂ 粉末，攤平於鋁箔紙以 130°C 進行乾燥 1 小時，即得到純化後之改質 LiCoO₂ 粉末。

將 91 克純化後之改質 LiCoO₂ 粉末、6 克之 KS6(導電添加劑)、3 克之聚偏氟乙烯(Poly(vinylidene fluoride); PVdF)黏結劑分散於 N-甲基吡咯酮(NMP)中，將此漿體塗佈於鋁箔後於 130°C 乾燥，壓縮並剪裁以形成正極極板。

將上述所得之正極極板配合標準制式鋰電池商用 MCMB2528 (Osaka Gas Co., Japan) 石墨負極極板，與 PP/PE/PP 三層隔離膜，捲繞形成電池芯 (jelly roll)，配合鋁外殼形構成 503759 (0.5cm 厚、3.7cm 寬、5.0cm 長) 電

池，其間保持三邊封口（封口壓合條件：4.0 kgf/cm², 180°C/3s）與一邊未封口；最後將標準鋰電池電解液(1.1M LiPF₆/EC+PC+DEC(體積比 EC:PC:DEC=3:2:5))，由另一邊未封口灌入，抽氣後進行最後封口（封口壓合條件：4.0 kgf/cm², 180°C/3s），其中電池電解液灌液量為 4.2g/顆，最後再以標準化成程序（formation），進行鋰電池活化即得實施例之參考鋰電池成品。

【比較例 1】

與實施例相同，差別在於正極極板所用之 LiCoO₂ 粉末沒有經過任何改質，其餘極板材料、電池之製作、電解液、鋰鹽之種類及比例均與實施例相同。

【比較例 2】

與實施例相同，差別在於正極極板所用之 LiCoO₂ 粉末以 2wt%之聯苯(傳統電聚合安全添加劑)進行改質，其餘極板材料、電池之製作、電解液、鋰鹽之種類及比例均與實施例相同。

【充電活化測試】

將實施例與比較例 1 之 LiCoO₂ 極板組裝成鈕扣型半電池，組裝完靜置一天候，進行 4.3V 充電活化測試，充電過程的交流阻抗(AC impedance)分別如第 2A 圖(比較例)與第 2B 圖(實施例)所示。

未充電前實施例與比較例 1 電池之交流阻抗差不多，

隨著 LiCoO_2 電池充電過程中，有含氮高分子改質之電池在類似電位下之固、液介面阻抗都比較大(AC 半圓大)，阻抗大代表含氮高分子參與在 LiCoO_2 電池活化過程中生成較厚之鈍化膜(SEI, solid electrolyte interface)。

【XPS 表面分析】

將上述比較例和實施例之改質 LiCoO_2 極板組裝成鈕扣型半電池，組成在 4.3V 充飽後，在充滿 Ar 氣體的手套箱中拆解電池，將拆解的 LiCoO_2 極板以 DMC 溶劑清洗和乾燥，然後做 LiCoO_2 極板之 XPS(X-ray photoelectron spectrometer)表面分析(XPS 之 X 光源強度為 15keV 及 30.2W 強度，光的尺寸為 $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$)，如第 3A 圖(比較例 1)與第 3B 圖(實施例)所示之 Co-2p XPS 分析結果。第 0 分鐘，改質 LiCoO_2 極板幾乎看不到 Co 訊號，而比較例 1 未經改質之 LiCoO_2 極板非常明顯有 Co 訊號，代表改質 LiCoO_2 極板有一層較厚的 SEI 覆蓋在上面。經過 5 分鐘 Ar 離子濺擊極板後，改質 LiCoO_2 極板的 Co 的訊號才較明顯，隨著濺擊時間越久，Co 訊號越來越強(濺擊條件：對 SiO_2 約 2.3 nm/分鐘的濺擊速率)。

不含熱作動保護膜材料 Co 2p XPS 的訊號其 5 分鐘與 0 分鐘差異很小(第 3A 圖)，而含熱作動保護膜材料 Co 2p XPS 的訊號差異很大(第 3B 圖)。經積分計算，第 3B 圖中 Co 2p 訊號範圍(775-790 e.v.)訊號積分面積大小(A)在 5 分鐘與 0 分鐘之比值高達 11($A_{5\text{mins}}/A_{0\text{mins}}$)，而第 3B 圖之比值($A_{5\text{mins}}/A_{0\text{mins}}$)只有 5。

第 4A 圖與第 4B 圖分別顯示實施例之改質 LiCoO_2 極板的 C-1s(第 4A 圖)與 N-1s(第 4B 圖)XPS 表面分析結果，其顯示改質 LiCoO_2 極板除了含有傳統 SEI 組成外(polycarbonate)，另外還含 N 組成(在 396 到 403 e.v.結合能的範圍)之 SEI，此含 N 之 SEI 強度經過 20 分鐘 Ar 離子濺擊還是很強。含 N 之 SEI 代表雙馬來醯亞胺寡聚物在電池活化充電時，氧化生成在 LiCoO_2 材料表面上，形成具熱作動的保護膜。

請參見第 4C 圖，利用 Ar 離子對改質 LiCoO_2 極板進行表面 SEI 的濺擊， LiCoO_2 極板之 Co 濃度訊號在 20 分鐘濺擊後趨近緩和(代表覆蓋在 LiCoO_2 SEI 保護膜漸漸被濺擊掉)，若以 Ar 離子對 SiO_2 的濺擊速率約 2.3 nm/分鐘粗略估計，此含 N 之 SEI 保護膜層厚度約 40-50 nm。

第 4D 圖顯示比較例 1 與實施例電池活化前/後之 Co-2p XPS 分析結果。由圖中可看出，比較例 1 未改質之電極有明顯之 Co 訊號，而實施例改質之電極幾乎看不到 Co 訊號，表示其被覆蓋一層含氮的熱作動保護膜。此外，經過電池活化後，Co 訊號更小，代表電池活化後含氮的熱作動保護膜覆蓋在 LiCoO_2 的緻密性更佳。

【DSC 與 O_2 TGA-Mass 測試】

將上述比較例 1 和實施例之 LiCoO_2 極板組成鈕扣型半電池，在 4.3V 充飽電後，在充滿 Ar 氣體的手套箱中拆解電池，將含電解液極板刮取 7-10mg 放入可耐壓 150bar 之量測熱分析的樣品盤中，做差示掃描量熱儀(DSC)測試；

另外清洗和乾燥後的 LiCoO_2 極板做熱重分析+質譜儀分析 (O_2 TGA-Mass)。由第 5A 圖之 DSC 結果發現改質後之正極材料與電解液間的放熱起始溫度不僅延後發生，且放熱量反應也降低，由第 5B 圖之 O_2 TGA-Mass 發現改質後可抑制和減少氧分子從受熱的正極材料結構中釋出。

將實施例和比較例 1 的正極材料粉末改成 LiMn_2O_4 或 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ，製備出改質與未改質的 LiMn_2O_4 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 極板並組成鈕扣型半電池，在 4.3V 充電飽電後，在充滿 Ar 氣體的手套箱中拆解電池，將含電解液極板刮取 7-10mg 放入可耐壓 150bar 之量測熱分析的樣品盤中，做差示掃描量熱儀(DSC)測試，所得 LiMn_2O_4 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 之 DSC 放熱結果如下表所示，改質後的樣品其放熱量較低，相較於比較例，減降幅度分別可達 52%和 27%。

	LiMn_2O_4	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
實施例	359 J/g	854 J/g
比較例 1	743 J/g	1173 J/g

【安全性測試】

將實施例與比較例 1、2 所得之 503759 鋰電池 4.2V 活化後，實施例活化後電池以 0.2C 放電速率所得平均電容量為 1274mAh，比較例活化後電池以 0.2C 放電速率所得平均電容量為 1340mAh，將兩種實施例的 503759 鋰電池進行穿刺實驗，並將熱偶溫度計鑲埋在穿刺的釘子上，穿刺實驗結果如下表所示，經過添加含氮高分子改質之正極極板可

以提升電池安全性，並降低穿刺時的電池短路點溫度，且遠低於未改質之比較例 1 與傳統安全添加劑(聯苯；BP)改質之比較例 2。

	樣品數量/穿刺結果	電池短路點溫度(°C)
比較例 1	2/2 失敗	>600°C
比較例 2	2/2 失敗	>600°C
實施例	5/5 通過	105~200°C

雖然本發明已以數個較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

第 1A 圖係本發明一實施例之鋰電池之剖面示意圖。

第 1B 圖顯示改質正極極板之部分放大示意圖。

第 2A-2B 圖分別顯示比較例與實施例之電池進行充電活化過程的交流阻抗。

第 3A-3B 圖分別顯示比較例與實施例之正極極板的 Co-2p XPS 表面分析結果。

第 4A-4B 圖分別顯示實施例之改質正極極板的 C-1s 與 N-1s XPS 表面分析結果。

第 4C 圖顯示利用 Ar 離子對改質正極極板進行濺擊時，極板表面原子濃度訊號與濺擊時間的關係圖。

第 4D 圖顯示比較例與實施例電池活化前/後之 Co-2p XPS 表面分析結果。

第 5A-5B 圖分別顯示比較例與實施例之電池進行 DSC 與 O₂ TGA-Mass 的分析結果。

【主要元件符號說明】

1~正極極板；

2~容置區域；

3~負極極板；

5~隔離膜；

6~封裝結構；

10~鋰電池；

101~電極材料；

103~熱作動保護膜。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98129864

※申請日：98.9.4

※IPC 分類：H01M10/42 (2006.01)

H01M10/052 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01M10/0585 (2010.01)

鋰電池及其製造方法/Lithium battery and fabrication method thereof

二、中文發明摘要：

本發明提供一種高安全鋰電池，包括：一正極極板與一負極極板；一隔離膜，位於正極極板與負極極板之間以定義一容置區域；以及，一電解質溶液，位於容置區域。正極極板或或負極極板之材料表面具有一熱作動保護膜，當鋰電池升溫至一熱作動溫度(onset temperature)時，熱作動保護膜進行交聯反應以阻障熱失控進而避免電池產生爆炸，其中熱作動溫度約 80-280°C。本發明更提供上述高安全鋰電池之製造方法。

三、英文發明摘要：

This invention provides a lithium ion battery with improved safety, which includes a cathode plate, an anode plate, a separator disposed there between to define a reservoir region, and an electrolyte filled in the reservoir region. A thermal protective film covers the surface of cathode or anode materials. When the battery temperature rises over a

on-set temperature of the protective film, it undergoes a crosslinking reaction to inhibit thermal runaway, thus preventing the explosion of battery. The onset temperature is between about 80°C and 280°C. A method for fabricating the lithium ion battery is also provided.

七、申請專利範圍：

1.一種鋰電池，包括：

一正極極板與一負極極板；

一隔離膜，位於該正極極板與該負極極板之間以定義一容置區域；以及

一電解質溶液，位於該容置區域；

其中該正極極板或負極極板之材料表面具有一熱作動保護膜，當該鋰電池升溫至一熱作動溫度時，該熱作動保護膜進行交聯反應以阻障熱失控，其中該熱作動溫度約80-280℃。

2.如申請專利範圍第1項所述之鋰電池，其中該熱作動保護膜披覆該正極極板之材料表面，其包括：鋰金屬複合氧化物、導電添加劑、以及黏結劑。

3.如申請專利範圍第2項所述之鋰電池，其中該鋰金屬複合氧化物包括： LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 Li_2CrO_4 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 LiMPO_4 (M為過渡金屬)、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)、 $\text{LiMc}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、或上述之組合，且Mc為二價金屬。

4.如申請專利範圍第2項所述之鋰電池，其中該導電添加劑包括：碳黑、石墨、乙炔黑、鎳粉、鋁粉、鈦粉、不銹鋼粉、或前述之組合。

5.如申請專利範圍第2項所述之鋰電池，其中該黏結劑包括：聚二氟乙烯、苯乙烯丁二烯橡膠、聚醯胺、三聚

氰胺樹脂、或前述之組合。

6.如申請專利範圍第 1 項所述之鋰電池，其中該熱作動保護膜包含一含氮高分子。

7.如申請專利範圍第 6 項所述之鋰電池，其中該含氮高分子係由：(A)胺(amines)、醯胺(amides)、醯亞胺(imides)、馬來醯亞胺(maleimides)、或亞胺(imines)與(B)二酮化合物(diones)反應而成。

8.如申請專利範圍第 7 項所述之鋰電池，其中該二酮化合物(B)包括：巴比土酸(barbituric acid)、巴比土酸衍生物、乙醯丙酮(acetylactone)、或乙醯丙酮衍生物。

9.如申請專利範圍第 8 項所述之鋰電池，其中該含氮高分子係由雙馬來醯亞胺單體與巴比土酸反應所形成。

10.如申請專利範圍第 1 項所述之鋰電池，其中該熱作動保護膜之熱作動溫度約 100°C~220°C。

11.如申請專利範圍第 10 項所述之鋰電池，其中該熱作動保護膜之熱作動溫度約 130°C~200°C。

12.如申請專利範圍第 1 項所述之鋰電池，更包括一封裝結構，包覆該正極極板、該負極極板、該隔離膜、以及該電解質溶液。

13.如申請專利範圍第 1 項所述之鋰電池，其中該熱作動保護膜於 XPS 表面分析時顯示 N 1s 或 S 1s 訊號。

14.如申請專利範圍第 1 項所述之鋰電池，其中該熱作動保護膜之厚度大於 30nm。

15.如申請專利範圍第 1 項所述之鋰電池，其中該熱作動保護膜於 XPS 表面分析時，其過渡元素 2p XPS 的訊號

積分面積大小在 5 分鐘與 0 分鐘之比值大於 6。

16.一種鋰電池的製造方法，包括下列步驟：

提供一電極材料粉末；

以一含氮高分子改質該電極材料粉末；

將改質之電極材料粉末、一導電添加劑、以及一黏結劑製成一改質極板，其具有一含氮高分子披覆於電極材料表面；

形成一含有該改質極板之鋰電池；以及

對該鋰電池進行充電活化，以於該改質極板形成一熱作動保護膜。

17.如申請專利範圍第 16 項所述之鋰電池的製造方法，其中該電極材料粉末為鋰金屬複合氧化物粉末，包括：
 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 Li_2CrO_4 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 LiMPO_4 (M 為過渡金屬)、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)、 $\text{LiMc}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、或上述之組合，且 Mc 為二價金屬。

18.如申請專利範圍第 17 項所述之鋰電池的製造方法，其中係以一固含量約 1~20% 之含氮高分子溶液對該鋰金屬複合氧化物粉末進行改質。

19.如申請專利範圍第 16 項所述之鋰電池的製造方法，其中該含氮高分子係由：(A)胺(amines)、醯胺(amides)、醯亞胺(imides)、或馬來醯亞胺(maleimides)、或亞胺(imines)與(B)二酮化合物(diones)反應而成。

20.如申請專利範圍第 16 項所述之鋰電池的製造方

法，其中該二酮化合物(B)包括：巴比土酸(barbituric acid)、巴比土酸衍生物、乙醯丙酮(acetylactone)、或乙醯丙酮衍生物。

21.如申請專利範圍第 20 項所述之鋰電池的製造方法，其中該含氮高分子係由雙馬來醯亞胺單體與巴比土酸反應所形成。

22.如申請專利範圍第 16 項所述之鋰電池的製造方法，其中該改質之電極材料粉末：該導電添加劑：該黏結劑之重量比約 80~93：0.1~5：0.1~5。

23.如申請專利範圍第 16 項所述之鋰電池的製造方法，其中該導電添加劑包括：碳黑、石墨、乙炔黑、鎳粉、鋁粉、鈦粉、不銹鋼粉、或前述之組合。

24.如申請專利範圍第 16 項所述之鋰電池的製造方法，其中該黏結劑包括：聚二氟乙烯、苯乙烯丁二烯橡膠、聚醯胺、三聚氰胺樹脂、或前述之組合。

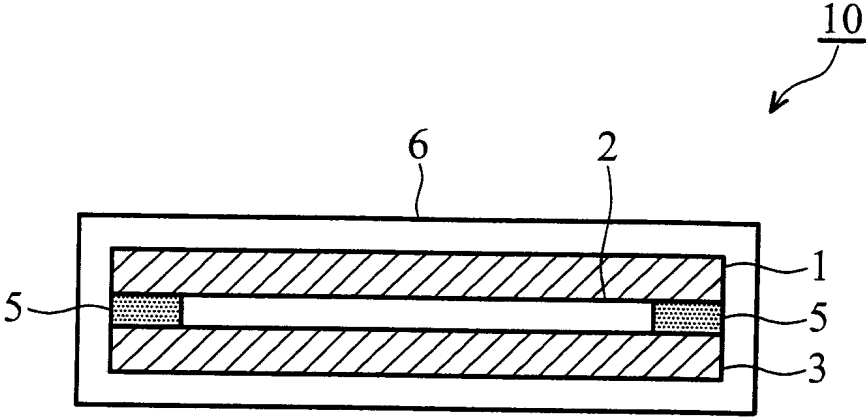
25.如申請專利範圍第 16 項所述之鋰電池的製造方法，其中該熱作動保護膜之熱作動溫度約 80-280℃。

26.如申請專利範圍第 16 項所述之鋰電池的製造方法，其中該熱作動保護膜於 XPS 表面分析時顯示 N 1s 或 S 1s 訊號。

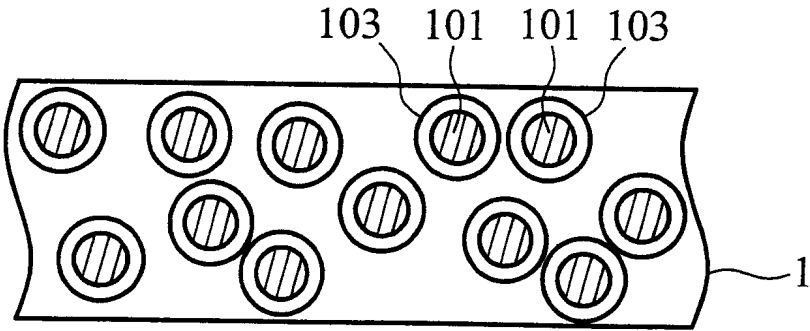
27.如申請專利範圍第 16 項所述之鋰電池的製造方法，其中該熱作動保護膜之厚度大於 30nm。

28.如申請專利範圍第 16 項所述之鋰電池的製造方法，其中該熱作動保護膜於 XPS 表面分析時，其過渡元素 2p XPS 的訊號積分面積大小在 5 分鐘與 0 分鐘之比值大於

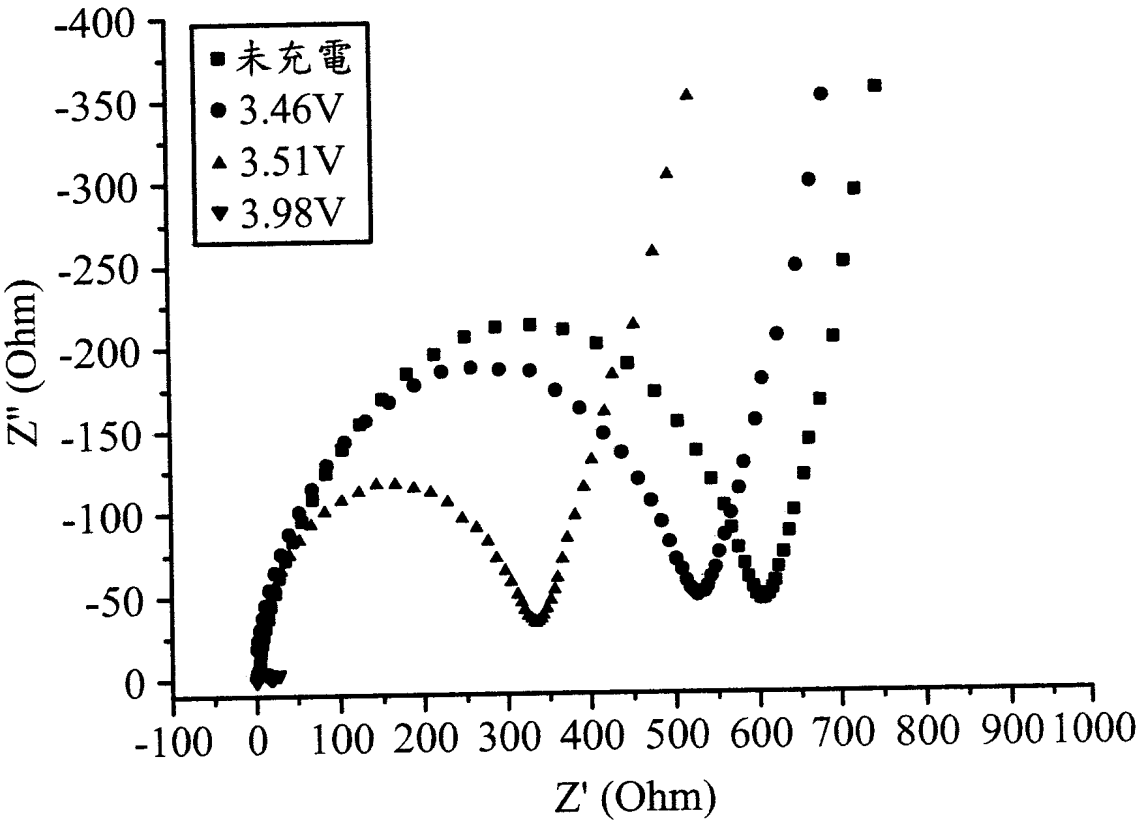




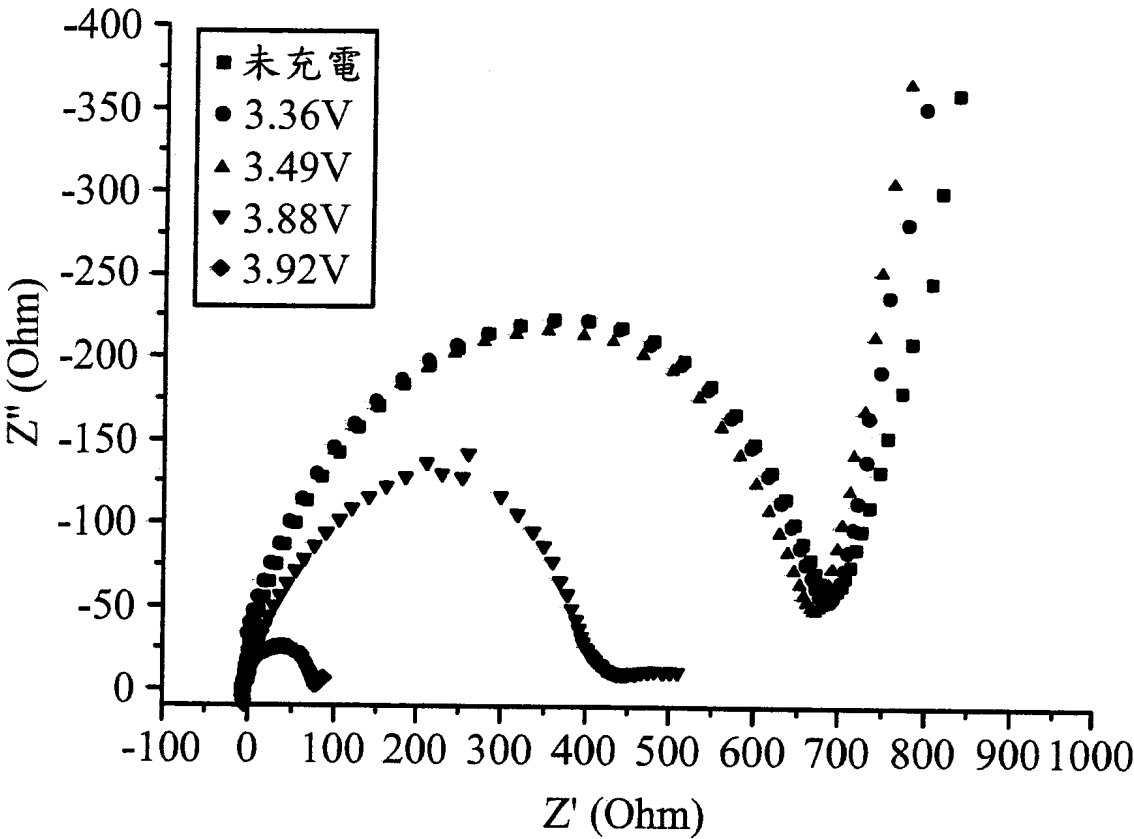
第 1A 圖



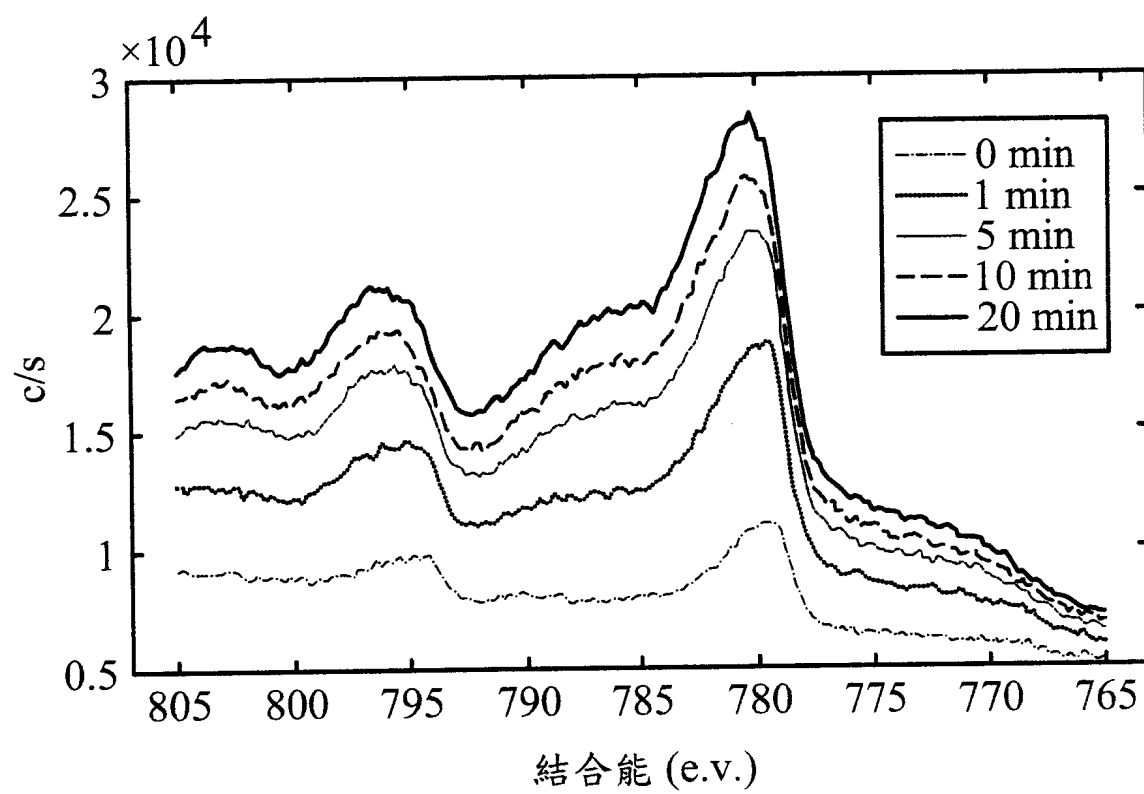
第 1B 圖



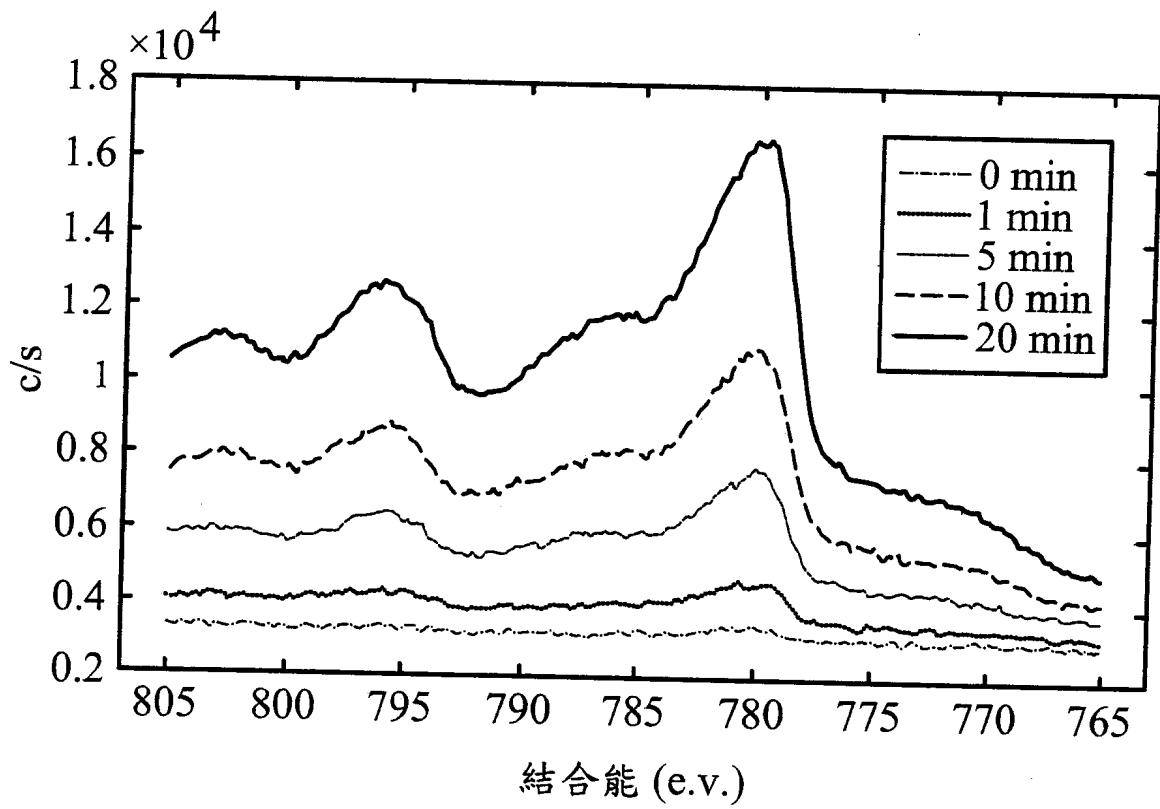
第 2A 圖



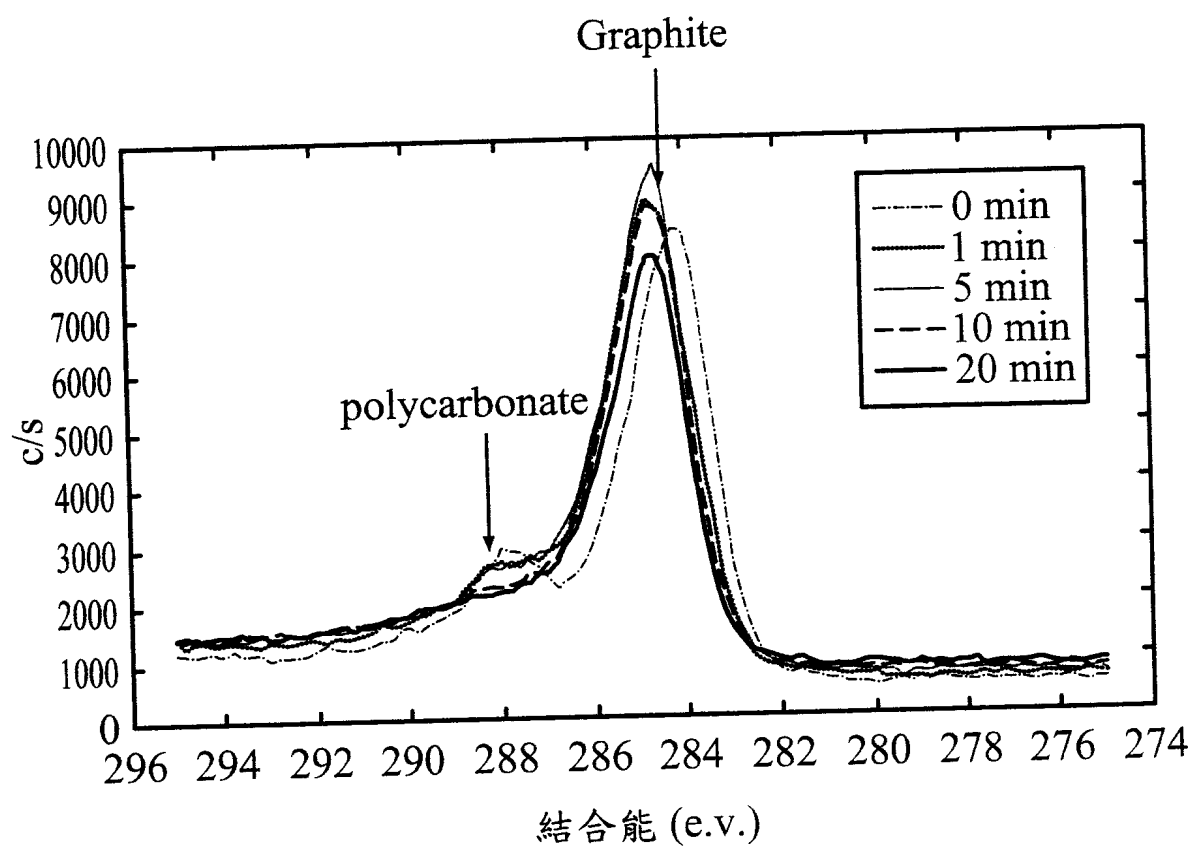
第 2B 圖



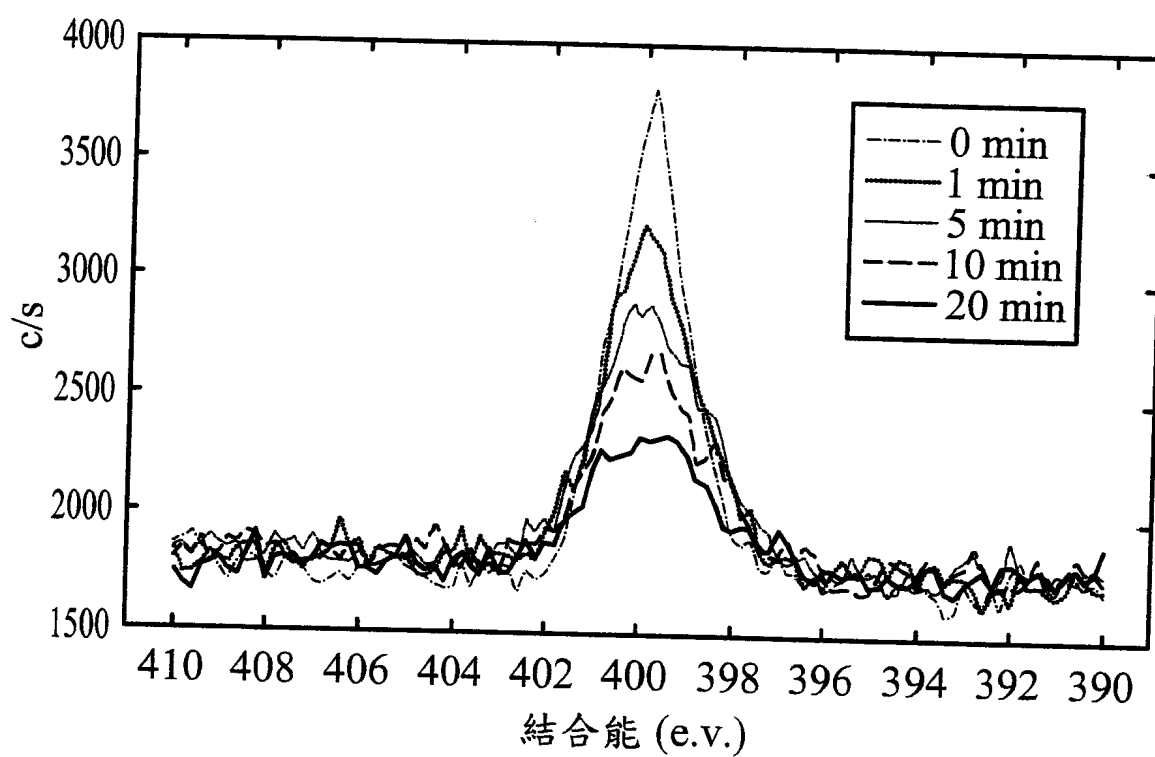
第 3A 圖



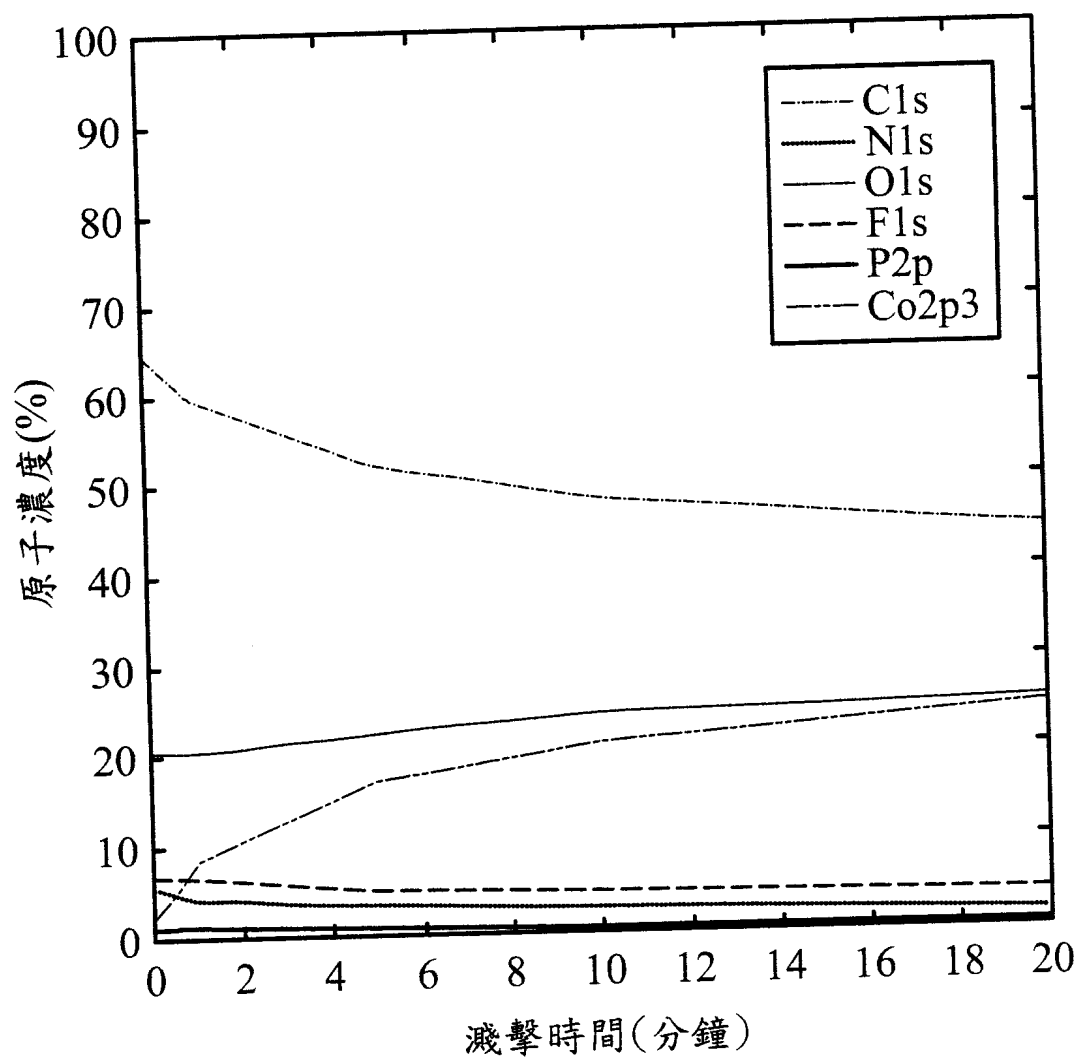
第 3B 圖



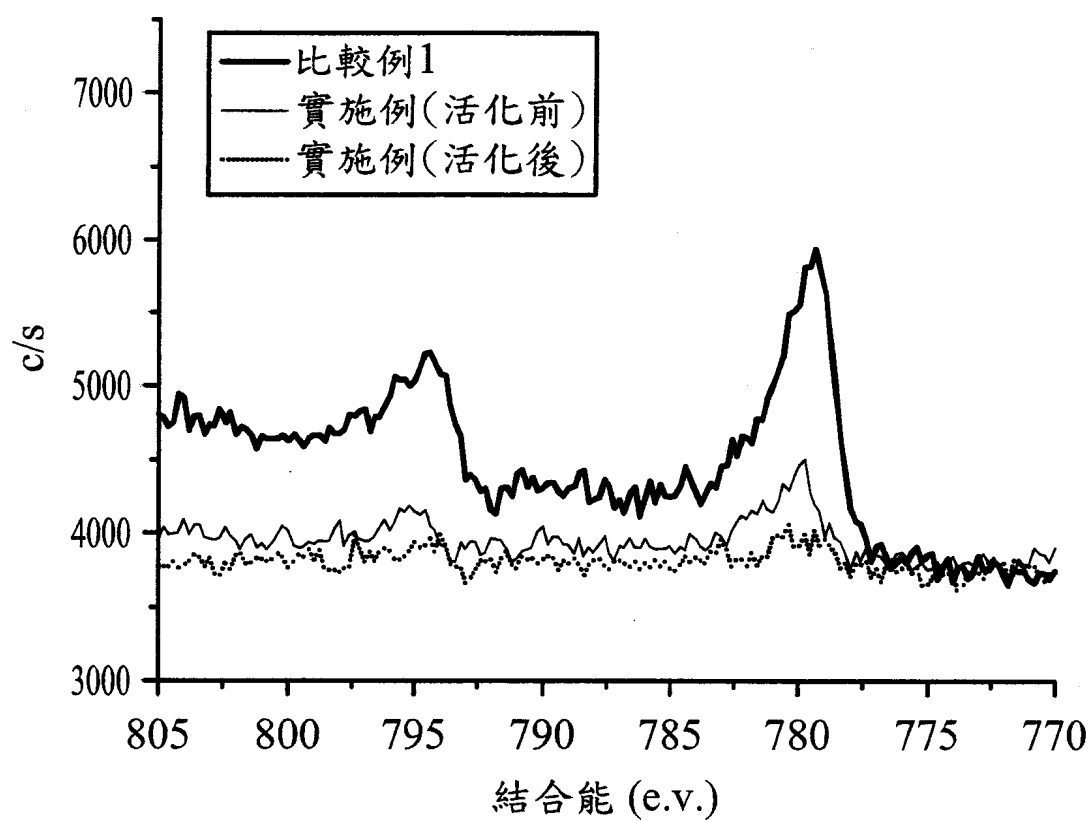
第 4A 圖



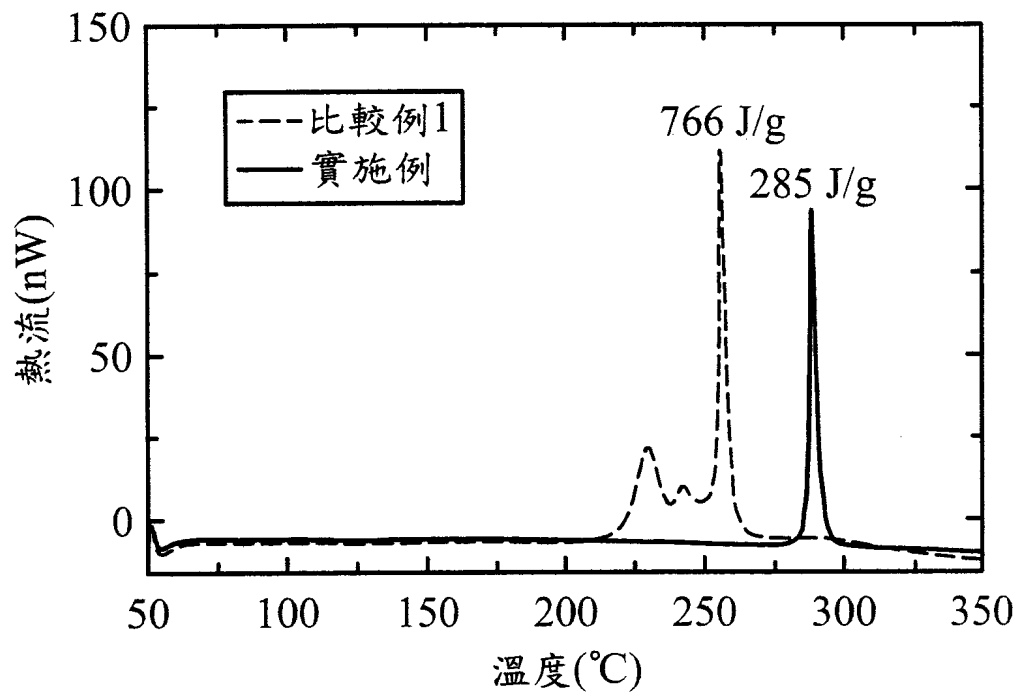
第4B圖



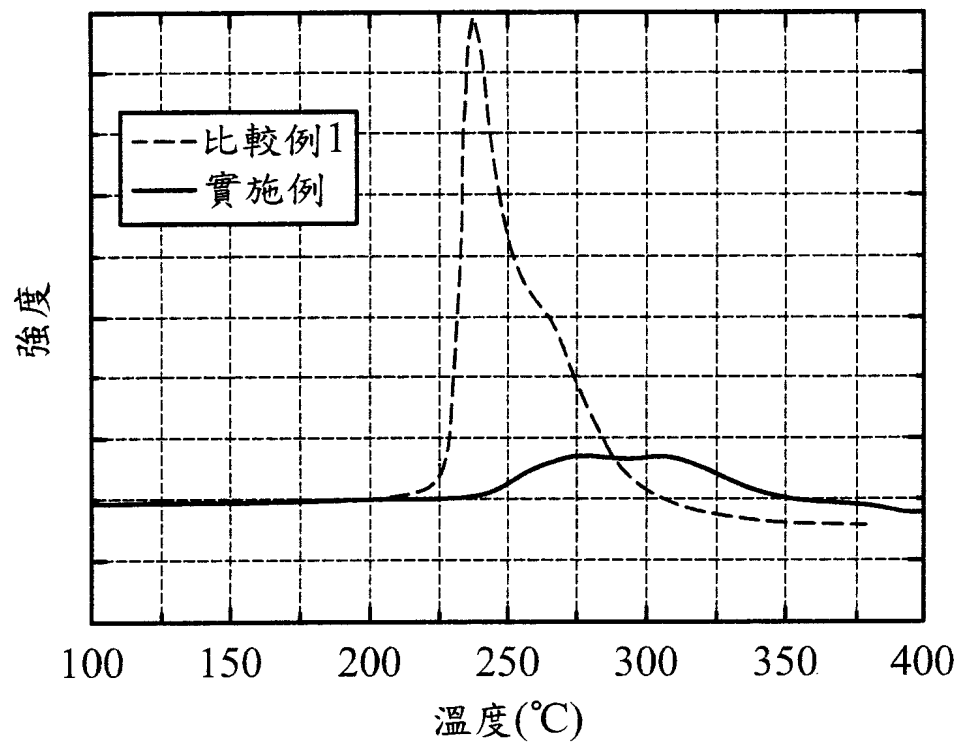
第 4C 圖



第4D圖



第 5A 圖



第 5B 圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1B ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1~正極極板；

101~電極材料；

103~熱作動保護膜。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無。