



(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 I663769 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：107105219

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 13 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/62 (2006.01)**H01M4/485 (2010.01)**H01M4/505 (2010.01)**H01M4/525 (2010.01)**H01M10/052 (2010.01)*

(71)申請人：國立臺灣科技大學(中華民國) NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (TW)

臺北市大安區基隆路四段 43 號

(72)發明人：王復民 WANG, FU-MING (TW)；陳崇賢 CHERN, CHORNG-SHYAN (TW)

(74)代理人：葉璟宗；詹東穎；劉亞君

(56)參考文獻：

TW I602849B

"Chemical, Bacteriological, and Toxicological Properties of Cyanuric Acid and Chlorinated Isocyanurates as Applied to Swimming Pool Disinfection", AJPH, Vol.64, No.2, p155, Feb 1974。

"Isothermal polymerization kinetics of N,N'-bismaleimide-4,4'-diphenylmethane with cyanuric acid", Thermochimica Acta, Vol.647, p30-35, Available online 23 November 2016。

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：4 共 27 頁

(54)名稱

寡聚物添加劑的製備方法、寡聚物添加劑以及鋰電池

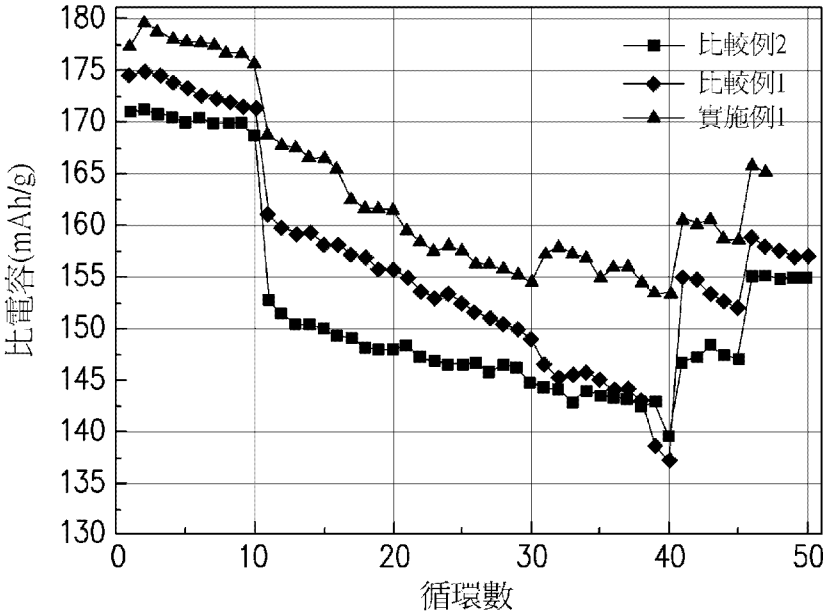
METHOD OF PREPARING AN OLIGOMER ADDITIVE, OLIGOMER ADDITIVE AND LITHIUM BATTERY

(57)摘要

一種寡聚物添加劑的製備方法，其步驟包括將具有二級胺的化合物(A)與鹼性化合物(B)進行反應；接者，將上述反應後的產物與具有不飽和碳碳雙鍵的化合物(C)於溶劑中進行反應；將上述方法所製成的寡聚物添加劑用於鋰電池的陰極時，在高溫、摔落、外力形變等任意使用環境下，可有效保護陰級電極芯結構並維持鋰電池循環壽命。

A method of preparing an oligomer additive, including steps of: reacting a compound (A) having a secondary amine with a basic compound (B). And then, adding the production of the above reaction to a compound (C) having an unsaturated carbon-carbon double bond in a solvent. When the oligomer additive prepared by the above method is used in the cathode of a lithium battery, the cathode electrode core structure can be effectively protected from any usage environment such as high temperature, drop, external force deformation; and can maintain the lithium battery life.

指定代表圖：



【圖2】



I663769

【發明摘要】

【中文發明名稱】寡聚物添加劑的製備方法、寡聚物添加劑以及鋰電池

【英文發明名稱】 METHOD OF PREPARING AN OLIGOMER ADDITIVE, OLIGOMER ADDITIVE AND LITHIUM BATTERY

【中文】一種寡聚物添加劑的製備方法，其步驟包括將具有二級胺的化合物（A）與鹼性化合物（B）進行反應；接者，將上述反應後的產物與具有不飽和碳碳雙鍵的化合物（C）於溶劑中進行反應；將上述方法所製成的寡聚物添加劑用於鋰電池的陰極時，在高溫、摔落、外力形變等任意使用環境下，可有效保護陰級電極芯結構並維持鋰電池循環壽命。

【英文】 A method of preparing an oligomer additive, including steps of: reacting a compound (A) having a secondary amine with a basic compound (B). And then, adding the production of the above reaction to a compound (C) having an unsaturated carbon-carbon double bond in a solvent. When the oligomer additive prepared by the above method is used in the cathode of a lithium battery, the cathode electrode core structure can be effectively protected from any usage environment such as high temperature, drop, external force deformation; and can maintain the lithium battery life.

【指定代表圖】圖2。

【代表圖之符號簡單說明】無。

【特徵化學式】無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】寡聚物添加劑的製備方法、寡聚物添加劑以及鋰電池

【英文發明名稱】METHOD OF PREPARING AN OLIGOMER ADDITIVE, OLIGOMER ADDITIVE AND LITHIUM BATTERY

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種寡聚物添加劑的製備方法，且特別是有關於一種用於鋰電池的寡聚物添加劑的製備方法。

【先前技術】

【0002】 由於一次電池不符環保需求，因此近年來可重複充電放電兼具重量輕、高電壓值與高能量密度等特點的二次鋰電池之市場需求量與日遽增。所謂的二次鋰電池，係指利用鋰電池在陰、陽極材料之中做可循環充電與放電之電池，現今對二次鋰電池諸如輕質耐用、高電壓、高能量密度與高安全性等性能的要求也越來越高，二次鋰電池尤其在輕型電動車、電動車、大型儲電產業上的應用及拓展潛力極高。

【0003】 然而，在一般市面已商業化的二次鋰電池上仍大量使用鋰過渡金屬氧化物作為陰極材料，其主要的缺點在於在高溫應用時，電池中的鋰鹽容易裂解進而破壞陰極材料的結構，使得鋰金屬氧化物結構中的氧氣容易釋出參與燃燒反應，此為導致二次鋰

電池爆炸、膨脹與性能衰退的主要原因之一。因此，如何能夠讓鋰鹽在高溫應用下持續維持結構穩定性是日前此領域技術人員所欲達成的目標之一。

【0004】 目前，大部分提出的解決辦法為改用其他穩定性更佳的陰極材料、添加不同種類之添加劑於電解液中改善陰極材料的表面性質、或是在電池模組中增添散熱機構等。然而，這些方法皆會使得製備電池步驟變為更加繁瑣。

【0005】 為了解決上述的技術問題，本發明藉由特定的方法製備寡聚物添加劑，可直接添加於現有商業化的陰極鋰過渡金屬氧化物的漿料中，使其性能有大幅度的提升，應用性極高。

【發明內容】

【0006】 本發明提供一種寡聚物添加劑的製備方法，將本方法所製成的寡聚物添加劑用於鋰電池的陰極時，在高溫、摔落、外力形變等任意使用環境下，可有效保護陰級電極芯結構並維持鋰電池循環壽命。

【0007】 本發明的寡聚物添加劑的製備方法，其步驟包括將具有二級胺的化合物（A）與鹼性化合物（B）進行反應；接者，將上述反應後的產物與具有不飽和碳碳雙鍵的化合物（C）於溶劑中進行反應。

【0008】 在本發明的一實施例中，具有二級胺的化合物（A）與鹼性化合物（B）的質量比介於 1:5 至 1:20 之間。

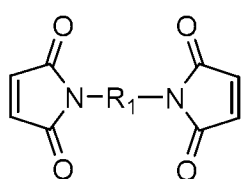
【0009】 在本發明的一實施例中，以寡聚物添加劑的總重量為 100 重量份計，具有二級胺的化合物（A）的使用量為 0.5 重量份至 5 重量份，鹼性化合物（B）的使用量為 5 重量份至 50 重量份，及具有不飽和碳碳雙鍵的化合物（C）的使用量為 2 重量份至 20 重量份。

【0010】 在本發明的一實施例中，具有二級胺的化合物（A）具有三個或三個以上的二級胺。

【0011】 在本發明的一實施例中，具有二級胺的化合物（A）為三聚氰酸(Cyanuric acid, CA)。

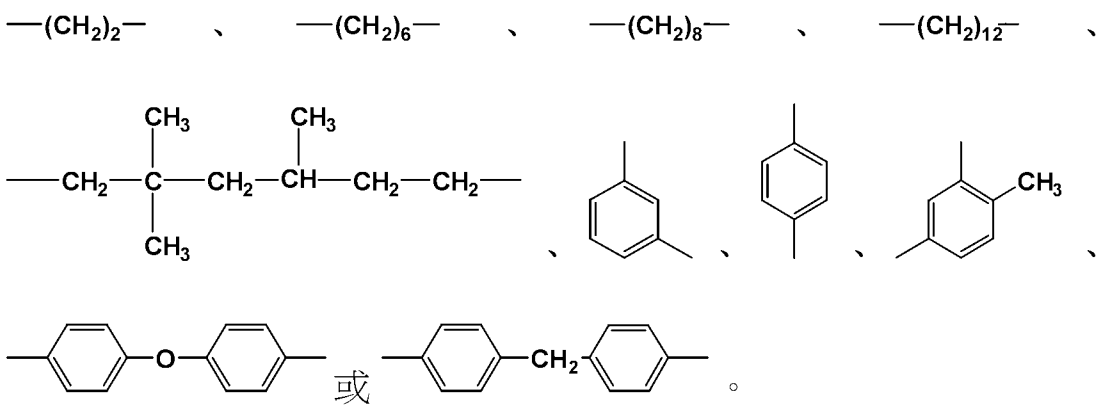
【0012】 在本發明的一實施例中，鹼性化合物（B）為二甲基亞砜(Dimethyl sulfoxide, DMSO)。

【0013】 在本發明的一實施例中，具有不飽和碳碳雙鍵的化合物（C）為單馬來醯亞胺或雙馬來醯亞胺，其中單馬來醯亞胺選自由 N-苯基馬來醯亞胺、N-(鄰甲基苯基)-馬來醯亞胺、N-(間甲基苯基)-馬來醯亞胺、N-(對甲基苯基)-馬來醯亞胺、N-環己烷基馬來醯亞胺、馬來醯亞胺基酚、馬來醯亞胺基苯并環丁烯、含磷馬來醯亞胺、磷酸基馬來醯亞胺、氧矽烷基馬來醯亞胺、N-(四氫吡喃基-氧基苯基)馬來醯亞胺、及 2,6-二甲苯基馬來醯亞胺所組成的族群中至少一種，以及所述雙馬來醯亞胺具有式 1 所表示的結構：



式 1，

其中R₁包括：



【0014】 本發明的寡聚物添加劑由上述寡聚物添加劑的製備方法製備而成，其中，由具有二級胺的化合物（A）與鹼性化合物（B）進行反應後，再與具有不飽和碳碳雙鍵的化合物（C）於溶劑中進行反應而得，且具有二級胺的化合物（A）與鹼性化合物（B）的質量比介於 1:5 至 1:20 之間。

【0015】 本發明的鋰電池包括陽極、陰極、隔離膜、電解液以及封裝結構。陰極與陽極分離配置，且陰極包括如前所述的寡聚物添加劑。隔離膜設置於陽極與陰極之間，且隔離膜、陽極及陰極定義出容置區域。電解液設置於容置區域中。封裝結構包覆陽極、陰極及電解液。

【0016】 在本發明的一實施方式中，上述的電解液包括有機溶劑、鋰鹽以及添加劑。

【0017】 在本發明的一實施方式中，上述的添加劑包括單馬來醯亞胺、聚馬來醯亞胺、雙馬來醯亞胺、聚雙馬來醯亞胺、雙馬來醯亞胺與單馬來醯亞胺之共聚物、碳酸亞乙烯酯或其混合物。

【0018】 基於上述，本發明的寡聚物添加劑藉由先將具有二級

胺的化合物（A）與鹼性化合物（B）進行反應後，再與具有不飽和碳碳雙鍵的化合物（C）於溶劑中進行反應而製備，其不會影響電池特性，反而可以克服上述先前技術的缺點而提升整體電池之能量密度，並藉由調控電池性能，進而改善電池的循環壽命。

【0019】 為讓本發明的上述特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉實施例，並配合所附圖式作詳細說明如下。

【圖式簡單說明】

【0020】

圖 1 為依照本發明實施例的鋰電池的剖面示意圖。

圖 2 為具有實驗例 1 與比較例 1、比較例 2 的鋰電池在室溫下的充電放電循環次數及放電電容量的關係圖。

圖 3 是實施例 1 及比較例 3 的鋰電池在室溫下的充放電曲線關係圖。

圖 4 是實驗例 1 與比較例 3 的鋰電池之交流阻抗譜。

【實施方式】

【0021】 在本文中，由「一數值至另一數值」表示的範圍，是一種避免在說明書中一一列舉該範圍中的所有數值的概要性表示方式。因此，某一特定數值範圍的記載，涵蓋該數值範圍內的任意數值以及由該數值範圍內的任意數值界定出的較小數值範圍，如同在說明書中明文寫出該任意數值和該較小數值範圍一樣。

【0022】 為了製備出在任意使用環境下，可有效保護鋰電池的陰級電極芯結構並維持電池循環壽命的寡聚物添加劑，本發明提出一種寡聚物添加劑的製備方法，其可達到上述優點。以下，特舉實施方式作為本發明確實能夠據以實施的範例。

【0023】 <寡聚物添加劑的製備方法>

【0024】 本發明的一實施方式提出一種寡聚物添加劑的製備方法，其步驟包括將具有二級胺的化合物（A）與鹼性化合物（B）進行反應；接者，將上述反應後的產物與具有不飽和碳碳雙鍵的化合物（C）於溶劑中進行反應。

【0025】 <具有二級胺的化合物（A）>

【0026】 在本實施方式中，從提升反應速率的觀點，具有二級胺的化合物（A）較佳為具有三個或三個以上的二級胺，在另一實施例中，具有二級胺的化合物（A）較佳為三聚氰酸。

【0027】 <鹼性化合物（B）>

【0028】 在本實施方式中，只要化合物（B）為鹼性，其種類並不受限制，舉例來說，可以是二甲基亞砜(DMSO)、二甲基甲醯胺(DMF)、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、N-甲基吡咯啉酮(NMP)、 γ -丁內酯(GBL)、其他鹼性化合物、或上述之組合，從提升反應速率的觀點，鹼性化合物（B）較佳為二甲基亞砜(DMSO)。

【0029】 另外，在本實施方式中，製備寡聚物添加劑的方法包含先將具有二級胺的化合物（A）與鹼性化合物（B）進行反應，其中，只要具有二級胺的化合物（A）可溶解於鹼性化合物（B）中，

其添加比例並不限制，例如具有二級胺的化合物（A）與所述鹼性化合物（B）的質量比較佳為介於 1:5 至 1:20 之間，更佳為介於 1:7 至 1:7.5 之間，藉由上述比例，可達到較佳的溶解度，提升反應速率，並可降低成本。

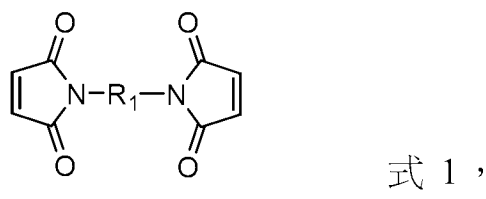
【0030】 詳細而言，在本實施方式中，具有三個二級胺的三聚氰酸具有三組=N-基與 OH 基，其與作為具有不飽和碳碳雙鍵的化合物（C）的馬來醯亞胺的反應是不利的，原因在於高分子反應的活化能低，使得熱穩定性不佳。因此，本發明藉由將三聚氰酸與馬來醯亞胺反應之前，先將三聚氰酸與作為鹼性化合物的 DMSO 進行反應，以將三聚氰酸中的三個=N-基反應為-NH-基，並將 OH 基反應為=O 基，藉由上述的反應，可使三聚氰酸與不飽和碳碳雙鍵化合物於較高的溫度進行反應，以提升整體高分子反應效率以及熱穩定性。

【0031】 <具有不飽和碳碳雙鍵的化合物（C）>

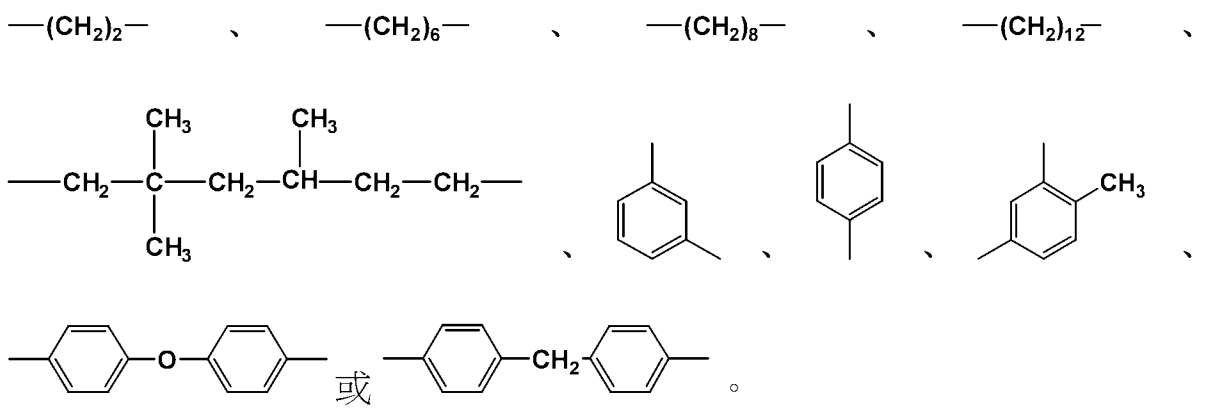
【0032】 在本實施方式中，只要化合物（C）具有不飽和碳碳雙鍵，其種類並不受限制，舉例來說，可以是丙烯酸、甲基丙烯酸、乙炔基乙酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸、5-己烯酸、9-癸烯酸、9-十一烯酸等之不飽和羧酸；丙烯醯氯、甲基丙烯醯氯、山梨醯氯、烯丙醇氯甲酸酯、異丙烯基苯酚氯甲酸酯或羥基苯乙烯氯甲酸酯等之醯氯或氯甲酸酯；異丙烯基苯酚、羥基苯乙烯、羥基苯基馬來醯亞胺、馬來醯亞胺、羥基苯甲酸烯丙酯或羥基苯甲酸甲基烯丙酯等之具有不飽和酸的酚類等、馬來酸、富馬酸和馬來酸酐，從提

升反應速率的觀點，具有不飽和碳碳雙鍵的化合物（C）較佳為馬來醯亞胺。

【0033】 在本實施方式中，馬來醯亞胺例如是單馬來醯亞胺或雙馬來醯亞胺。單馬來醯亞胺例如是選自由 N-苯基馬來醯亞胺、N-(鄰甲基苯基)-馬來醯亞胺、N-(間甲基苯基)-馬來醯亞胺、N-(對甲基苯基)-馬來醯亞胺、N-環己烷基馬來醯亞胺、馬來醯亞胺基酚、馬來醯亞胺基苯并環丁烯、含磷馬來醯亞胺、磷酸基馬來醯亞胺、氧矽烷基馬來醯亞胺、N-(四氫吡喃基-氧基苯基)馬來醯亞胺、及 2,6-二甲苯基馬來醯亞胺所組成的族群。雙馬來醯亞胺可具有式 1 所表示的結構：



其中 R₁ 包括：



【0035】 在本實施方式中，上述的製備方法只要獲得的寡聚物添加劑產物具有本案上述的技術效果，其各成份添加的比例並不特別限制，例如以寡聚物添加劑的總重量為 100 重量份計，具有二級胺的化合物（A）的使用量較佳為 0.5 重量份至 5 重量份，更佳為 1 重量份至 3 重量份；鹼性化合物（B）的使用量較佳為 5 重量份至 50 重量份，更佳為 10 重量份至 15 重量份；及具有不飽和碳碳雙鍵的化合物（C）的使用量較佳為 2 重量份至 20 重量份，更佳為 5 重量份至 10 重量份，藉由上述比例製備出的寡聚物添加劑，可提升整體電池之能量密度，進而改善電池的循環壽命。

【0036】 <溶劑>

【0037】 在本發明中，溶劑可為有機溶劑，可列舉 N-甲基吡咯烷酮（N-methyl pyrrolidone，NMP）、 γ -丁基內酯（ γ -butyrolactone，GBL）或丙烯基碳酸酯（propylene carbonate，PC）。上述的溶劑可單獨使用或混合使用。在另一實施例中，溶劑較佳為單獨使用 N-甲基吡咯烷酮。

【0038】 本發明的溶劑，較佳為與鹼性化合物（B）為不同的化合物，但使用與鹼性化合物（B）相同的化合物亦可。

【0039】 <寡聚物添加劑>

【0040】 在本實施方式中，藉由上述寡聚物添加劑的製備方法所製備出的寡聚物添加劑中，其具有二級胺的化合物（A）與鹼性化合物（B）的質量比較佳為介於 1:5 至 1:20 之間，更佳為介於 1:7 至 1:7.5 之間。

【0041】 值得說明的是，寡聚物添加劑可應用於鋰電池的陰極材料中。進一步而言，寡聚物添加劑因具良好熱反應性故會於陰極材料表面上形成一保護層，該保護層可有效阻絕高溫環境對陰極結構的破壞，其原因如下：如上所述，寡聚物添加劑具有高度分枝結構，故能與一般陰極材料中的金屬氧化物形成穩定的有機高分子分布在其表面上，以及由於寡聚物添加劑具有高熱反應性、高熱穩定性及剛硬的化學結構，可促使所形成的保護層亦具有高熱穩定性。如此一來，在高溫環境下，陰極材料包括寡聚物添加劑的鋰電池仍可具有良好的電容量、電池效率與安全性，並能夠改善電池的循環壽命。

【0042】 另外，如前文所述，透過使用鹼性化合物（B）先與具有二級胺的化合物（A）進行反應後，再將其產物與具有不飽和碳碳雙鍵的化合物（C）於溶劑中進行反應，可使得寡聚物添加劑的反應速率、轉化率及結構等獲得調控，藉此提升整體電池之能量密度，進而改善電池的循環壽命。

【0043】 <鋰電池>

【0044】 本發明的另一實施方式提出一種鋰電池，其包括任一種前述實施方式中的寡聚物添加劑。以下，將參照圖 1 進行詳細說明。

【0045】 圖 1 是依照本發明一實施方式的鋰電池的剖面示意圖。

【0046】 請參照圖 1，鋰電池 100 包括陽極 102、陰極 104、隔離膜 106、電解液 108 以及封裝結構 112。

【0047】 在本實施方式中，陽極 102 包括陽極金屬箔 102a 及陽極材料 102b，其中陽極材料 102b 透過塗佈或是濺鍍而配置於陽極金屬箔 102a 上。陽極金屬箔 102a 例如是銅箔、鋁箔、鎳箔或高導電性不鏽鋼箔。陽極材料 102b 例如是碳化物或金屬鋰。上述作為陽極材料 102b 的碳化物例如是、碳粉體、石墨、碳纖維、奈米碳管、石墨烯或上述之混合物搭配組合。然而，在其他實施方式中，陽極 102 也可僅包括陽極材料 102b。

【0048】 陰極 104 與陽極 102 分離配置。陰極 104 包括陰極金屬箔 104a 及陰極材料 104b，其中陰極材料 104b 透過塗佈而配置於陰極金屬箔 104a 上。陰極金屬箔 104a 例如是銅箔、鋁箔或、鎳箔或高導電性不鏽鋼箔。陰極材料 104b 包括任一種前述實施方式中的寡聚物添加劑，以及鋰與過渡金屬混合氧化物 (lithium mixed transition metal oxide)，其中以陰極材料 104b 的總重為 100 重量份計，寡聚物添加劑的含量為 0.5 重量份至 5 重量份，較佳為 1 重量份至 3 重量份，以及鋰過渡金屬混合氧化物的含量例如為 80 重量份至 95 重量份。若寡聚物添加劑的含量低於 0.5 重量份，則電池安全特性不明顯；若寡聚物添加劑的含量高於 5 重量份，則電池循環壽命不佳。所述鋰與過渡金屬混合氧化物例如是 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 Li_2CrO_4 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMc}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 或其組合，且 $0 < x < 1$ ，Mc 為二價金屬。

【0049】 另外，在一實施方式中，鋰電池 100 可更包括高分子黏

著劑 (polymer binder)，且高分子黏著劑與陽極 102 及/或陰極 104 反應，以增加電極的機械性質。詳細而言，陽極材料 102b 可藉由高分子黏著劑黏著於陽極金屬箔 102a 上，以及陰極材料 104b 可藉由高分子黏著劑黏著於陰極金屬箔 104a 上。高分子黏著劑例如是聚二氟乙烯 (PVDF)、苯乙烯丁二烯橡膠 (SBR)、聚醯胺、三聚氰胺樹脂或上述之組合。

【0050】 隔離膜 106 設置於陽極 102 與陰極 104 之間，且隔離膜 106、陽極 102 及陰極 104 定義出容置區域 110。隔離膜 106 的材料例如是絕緣材料，而絕緣材料可為聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 或上述材料的多層複合結構如 PE/PP/PE。

【0051】 在本實施方式中，電解液 108 設置於容置區域 110 中，且電解液 108 包括有機溶劑、鋰鹽以及其他添加劑，其中有機溶劑的添加量占電解液 108 的 55 wt% 至 90 wt%，鋰鹽的添加量占電解液 108 的 10 wt% 至 35 wt%，以及其他添加劑的添加量則占電解液 108 的 0.05 wt% 至 10 wt%。然而，在其他實施方式中，電解液 108 也可不添加其他添加劑。

【0052】 有機溶劑例如是 γ -丁基內酯、碳酸乙烯酯 (ethylene carbonate, EC)、碳酸丙烯酯、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。

【0053】 鋰鹽例如是 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 或上述之組合。

【0054】 其他添加劑例如包括單馬來醯亞胺、聚馬來醯亞胺、雙馬來醯亞胺、聚雙馬來醯亞胺、雙馬來醯亞胺與單馬來醯亞胺之共聚物、碳酸亞乙烯酯 (vinylene carbonate, VC) 或其混合物。單馬來醯亞胺例如是選自由 N-苯基馬來醯亞胺、N-(鄰甲基苯基)-馬來醯亞胺、N-(間甲基苯基)-馬來醯亞胺、N-(對甲基苯基)-馬來醯亞胺、N-環己烷基馬來醯亞胺、馬來醯亞胺基酚、馬來醯亞胺基苯并環丁烯、含磷馬來醯亞胺、磷酸基馬來醯亞胺、氧矽烷基馬來醯亞胺、N-(四氫吡喃基-氧基苯基)馬來醯亞胺、及 2,6-二甲苯基馬來醯亞胺所組成的族群。雙馬來醯亞胺可具有如上述式 1 所表示的結構。

【0055】 封裝結構 112 則用以包覆陽極 102、陰極 104 及電解液 108。封裝結構 112 的材料例如是鋁箔。

【0056】 特別說明的是，利用任一種前述實施方式中的寡聚物添加劑，直接添加入鋰電池 100 的陰極材料 104b 的漿料內進行混合，可以有效分佈於陰極材料 104b 的粒子表面上，藉由寡聚物添加劑的批覆以形成保護層，並且電池仍可以有效進行充放電。如此一來，在任意使用環境下，寡聚物添加劑不但不會影響電池特性，反而有效保護鋰電池 100 的陰極材料 104b，並提升整體電池之能量密度，可維持電池循環壽命，使鋰電池 100 的性能有大幅

度的提升，應用性極高。

【0057】 此外，鋰電池 100 中之具有保護層的陰極 104 可以透過在現有的電池製程中於陰極材料中直接添加寡聚物添加劑來形成，因此在不需要改變任何電池設計、電極材料與電解液的情形下，便能夠有效維持鋰電池 100 在任意使用環境下之電池循環壽命。

【0058】 以下將以實驗例與比較例來對本發明的寡聚物添加劑的效果進行說明。

【0059】 實施例 1

首先，將 1.4827 克的三聚氰酸加入於 11.25 克的 DMSO 中，攪拌 5 分鐘後置於室溫下至全部溶解，其產物代號為 DMSO/CA；接者，將上述全部的 DMSO/CA、6.4121 克的馬來醯亞胺(莫耳比為 2:3)與 150 克的 NMP(溶劑)添加至反應器中，並於 130°C 的溫度下一邊攪拌一邊進行 1 小時的反應後進行冰浴，以獲得寡聚物添加劑，並以添加比例 1.5 重量份加入陰極漿料中。

【0060】 比較例 1

直接將 1.4827 克的三聚氰酸、6.4121 克的馬來醯亞胺(莫耳比為 2:3)與 150 克的 NMP(溶劑)添加至反應器中，並於 130°C 的溫度下一邊攪拌一邊進行 1 小時的反應後進行冰浴，以獲得寡聚物添加劑，並以添加比例 1.5 重量份加入陰極漿料中。

【0061】 比較例 2

鋰電池無添加任何添加劑。

【0062】 比較例 3

首先，將 1.4827 的巴比妥酸(barbituric acid, BTA)加入於 11.25 的 DMSO 中直至全部溶解，其產物代號為 DMSO/BTA；接者，將 DMSO/BTA 與馬來醯亞胺以莫耳比為 1:2 的比例添加至反應器中，並於 130°C 的溫度下進行 1 小時的反應後，以添加比例 1.5 重量份加入陰極漿料中。

【0063】 將實施例 1 與比較例 1~2 的寡聚物添加劑分別應用於相同的鋰電池的陰極材料中，並對鋰電池進行循環壽命測試。圖 2 為具有實施例 1 與比較例 1 的寡聚物添加劑的鋰電池以及不具有寡聚物添加劑的鋰電池(比較例 2)在室溫下的充電放電循環次數及放電電容量的關係圖。由圖 2 可以清楚看出，當鋰電池具有本發明的寡聚物添加劑(實施例 1)時，相較於未添加寡聚物添加劑的鋰電池(比較例 2)，其電池放電電容量在 10 圈之後依然可維持在較高的電池放電電容量(約 172~176mAh/g)；另外，在進行多重高速率充放電之後，當鋰電池具有本發明的寡聚物添加劑(實施例 1)時，相較於未添加寡聚物添加劑的鋰電池(比較例 2)，其電池放電電容量在 50 圈之後依然可維持在較高的電池放電電容量(約 165~157mAh/g)，顯示本發明的寡聚物添加劑不但不會影響電池特性，反而可以克服先前技術的缺點而略為提升整體電池之能量密度。

【0064】 接著，對實施例 1 及比較例 3 的鋰電池進行充電放電性能測試，而其量測結果示於圖 3 中。

【0065】 使用恆電位儀（由 Biologic 公司製造，型號為 VMP3），將實施例 1 及比較例 3 的鋰電池在室溫（30℃）的環境下，以固定電流/電壓進行充電放電。首先，以 0.2 C 的固定電流將電池充電至 4.3V，直到電流小於或等於 0.01 C。接著，以固定電流 0.2 C 將電池放電至截止電壓（3V）。圖 3 繪示本發明之實施例 1 及比較例 3 的鋰電池在室溫下的充放電曲線關係圖。

【0066】 由圖 3 中可知，比較例 3 的鋰電池的放電電容量以 160.3 mAh/g 略低於實施例 1 的鋰電池的放電電容量 164.5mAh/g。也就是說，相較於比較例 3 的鋰電池，在室溫下，實施例 1 之陰極具有寡聚物添加劑的鋰電池具有較高的放電電容量；換句話說，具有有三個或三個以上的二級胺化合物的實施例 1，相較於具有兩個的二級胺化合物的比較例 3，具有較高的放電電容量。

【0067】 另外，以電化學交流阻抗譜(electrochemical impedance spectrometry, EIS)紀錄實驗例 1 與比較例 3 的鋰電池之交流阻抗譜，結果顯示於圖 4，可以觀察到實驗例 1 與比較例 3 的鋰電池的交流阻抗表現，分別都呈現出 2 個半圓弧形曲線，此曲線代表鋰電池的作用以及不同電子傳遞機制結果的呈現，其中實驗例 1 與比較例 3 所得到的數據相比具有相對低的阻值。因此實驗例 1 的鋰電池具有相當低的體電阻；換句話說，具有有三個或三個以上的二級胺化合物的實施例 1，相較於具有兩個的二級胺化合物的比較例 3，具有相對低的電阻值。

【0068】 實施例 2

【0069】 將 2 克的三聚氰酸分別添加至 14 克與 15 克的 DMSO 中，攪拌 5 分鐘後置於室溫下進行溶解度試驗，其結果如下表 1：

【0070】 表 1

添加比例	溶解情形
2 克的三聚氰酸/14 克 DMSO	可溶 (4 小時溶解，接近飽和濃度)
2 克的三聚氰酸/15 克 DMSO	可溶 (1 小時溶解)

【0071】 由表 1 可知，當 2 克的三聚氰酸與 14 克的 DMSO 反應時，已接近飽和濃度，4 小時後可以溶解；當 2 克的三聚氰酸與 15 克的 DMSO 反應時，1 小時即可溶解，換句話說，三聚氰酸與 DMSO 在上述的添加比例下，三聚氰酸都可溶解於 DMSO，即可應用於本案的發明。

【0072】 雖然本發明已以實施例揭露如上，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，在不脫離本發明的精神和範圍內，當可作些許的更動與潤飾，故本發明的保護範圍當視後附的申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

【0073】

100：鋰電池

102：陽極

102a：陽極金屬箔

102b：陽極材料

104：陰極

104a：陰極金屬箔

104b：陰極材料

106：隔離膜

108：電解液

110：容置區域

112：封裝結構

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種寡聚物添加劑的製備方法，其步驟包括將具有二級胺的化合物（A）與鹼性化合物（B）進行反應；

接者，將上述反應後的產物與具有不飽和碳碳雙鍵的化合物（C）於溶劑中進行反應；

其中所述具有二級胺的化合物（A）具有三個或三個以上的二級胺；

所述具有二級胺的化合物（A）與所述鹼性化合物（B）的質量比介於1:5至1:20之間。

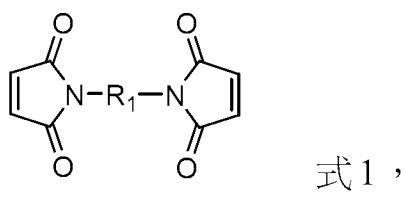
【第2項】 如申請專利範圍第1項所述寡聚物添加劑的製備方法，其中以所述寡聚物添加劑的總重量為100重量份計，所述具有二級胺的化合物（A）的使用量為0.5重量份至5重量份，所述鹼性化合物（B）的使用量為5重量份至50重量份，及所述具有不飽和碳碳雙鍵的化合物（C）的使用量為2重量份至20重量份。

【第3項】 如申請專利範圍第1項所述寡聚物添加劑的製備方法，所述具有二級胺的化合物（A）為三聚氰酸。

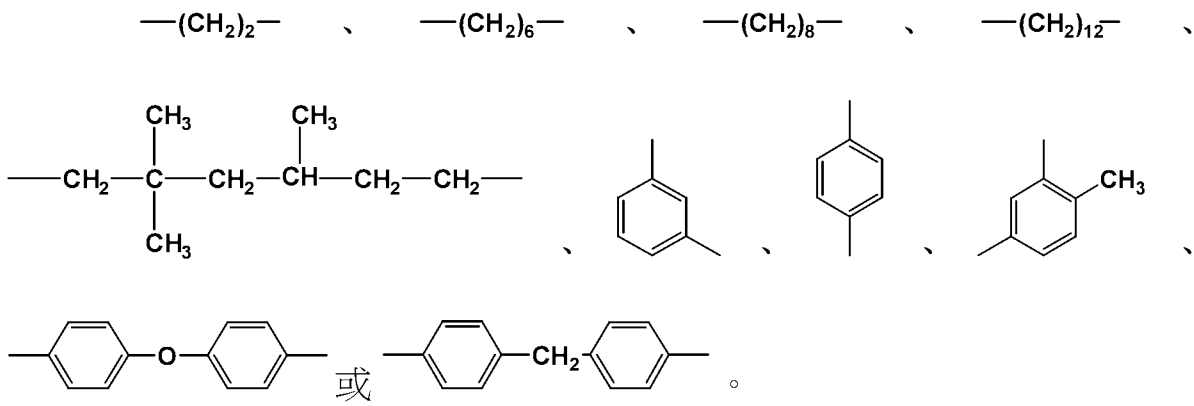
【第4項】 如申請專利範圍第1項所述寡聚物添加劑的製備方法，其中所述鹼性化合物（B）為二甲基亞碲。

【第5項】 如申請專利範圍第1項所述寡聚物添加劑的製備方法，其中所述具有不飽和碳碳雙鍵的化合物（C）為單馬來醯亞胺或雙馬來醯亞胺，其中所述單馬來醯亞胺選自由N-苯基馬來醯亞胺、N-(鄰甲基苯基)-馬來醯亞胺、N-(間甲基苯基)-馬來醯亞胺、N-(對

甲基苯基)-馬來醯亞胺、N-環己烷基馬來醯亞胺、馬來醯亞胺基酚、馬來醯亞胺基苯并環丁烯、含磷馬來醯亞胺、磷酸基馬來醯亞胺、氧矽烷基馬來醯亞胺、N-(四氫吡喃基-氧基苯基)馬來醯亞胺、及2,6-二甲苯基馬來醯亞胺所組成的族群中至少一種，以及所述雙馬來醯亞胺具有式1所表示的結構：



其中R₁包括：



【第6項】一種寡聚物添加劑，其是由申請專利範圍第1項至第5項中任一項所述的寡聚物添加劑的製備方法所製備而成，其中，由具有二級胺的化合物（A）與鹼性化合物（B）進行反應後，再與具有不飽和碳碳雙鍵的化合物（C）於溶劑中進行反應而得；

所述具有二級胺的化合物（A）與所述鹼性化合物（B）的質量比介於1:5至1:20之間。

【第7項】一種鋰電池，包括：

陽極；

陰極，與所述陽極分離配置，且所述陰極包括由如申請專利範圍第 6 項所述的寡聚物添加劑；

隔離膜，設置於所述陽極與所述陰極之間，且所述隔離膜、所述陽極及所述陰極定義出容置區域；

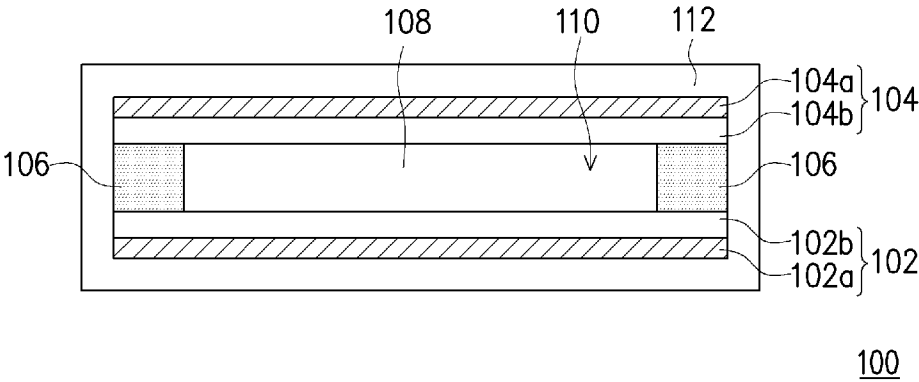
電解液，設置於該容置區域中；以及

封裝結構，包覆所述陽極、所述陰極及所述電解液。

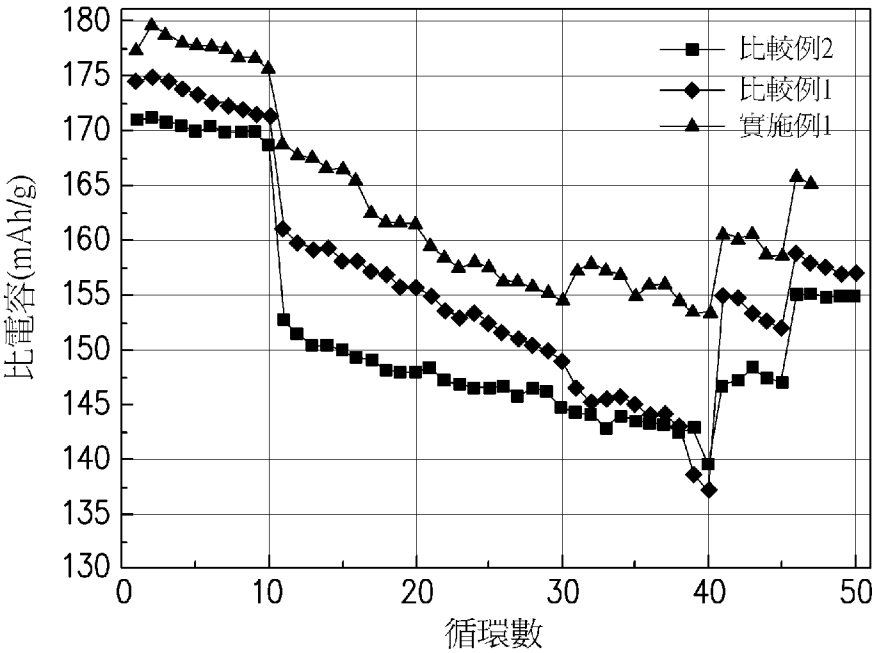
【第8項】如申請專利範圍第7項所述的鋰電池，其中所述電解液包括有機溶劑、鋰鹽以及添加劑。

【第9項】如申請專利範圍第7項所述的鋰電池，其中所述添加劑包括單馬來醯亞胺、聚馬來醯亞胺、雙馬來醯亞胺、聚雙馬來醯亞胺、雙馬來醯亞胺與單馬來醯亞胺之共聚物、碳酸亞乙烯酯或其混合物。

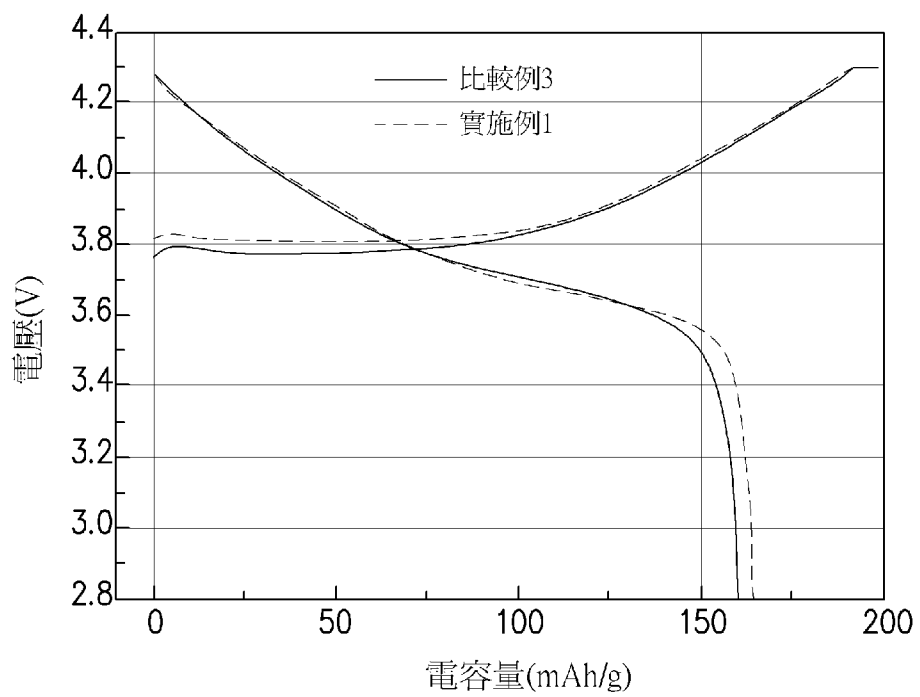
【發明圖式】



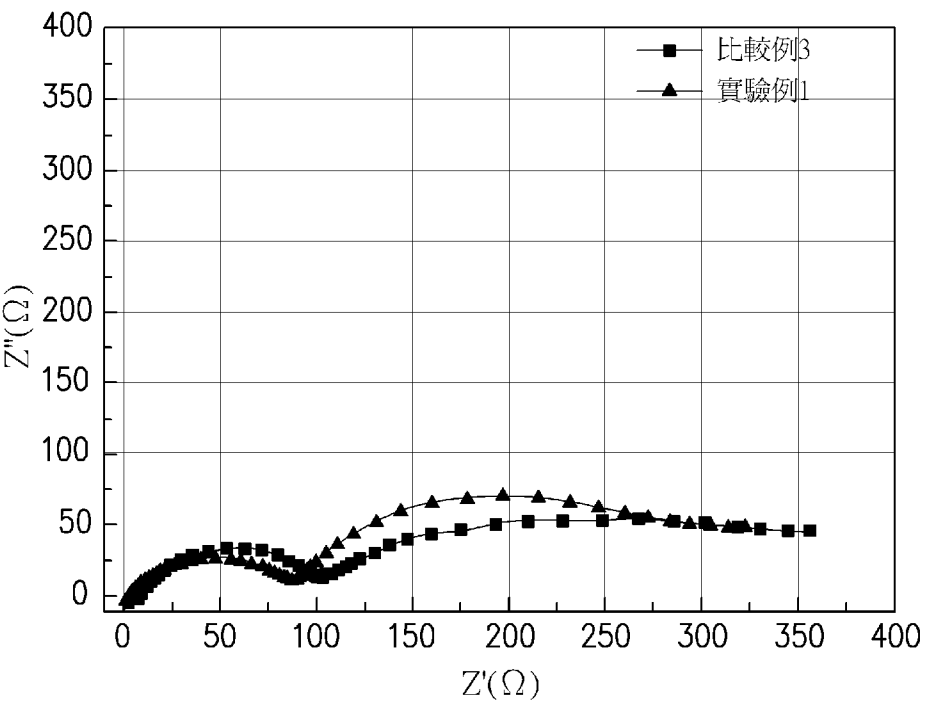
【圖1】



【圖2】



【圖3】



【圖4】