



(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 201543738 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：104102966

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 28 日

(51)Int. Cl.：

*H01M2/14 (2006.01)**H01M4/36 (2006.01)**H01M4/13 (2010.01)**H01M4/139 (2010.01)**H01M10/052 (2010.01)*

(30)優先權：2014/01/28

南韓

10-2014-0010008

2015/01/28

南韓

10-2015-0013392

(71)申請人：L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

國立大學法人蔚山科學技術大學校產學協力團 (南韓) UNIST ACADEMY-
INDUSTRY RESEARCH CORPORATION (KR)

南韓

(72)發明人：張旭 JANG, WOOK (KR)；李相英 LEE, SANG YOUNG (KR)；曹昇範 CHO,
SEUNG BEOM (KR)；朴張勳 PARK, JANG HOON (KR)；金周明 KIM, JU MYUNG
(KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：3 共 37 頁

(54)名稱

表面被塗覆之陰極活性材料，其製法，及含有彼之鋰二次電池

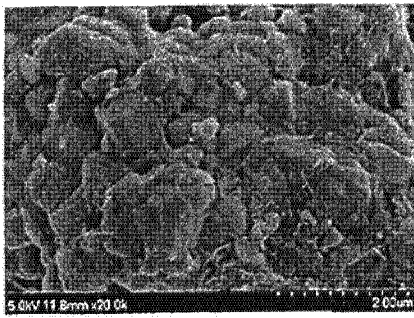
SURFACE-COATED POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, METHOD OF PREPARING THE
SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING THE SAME

(57)摘要

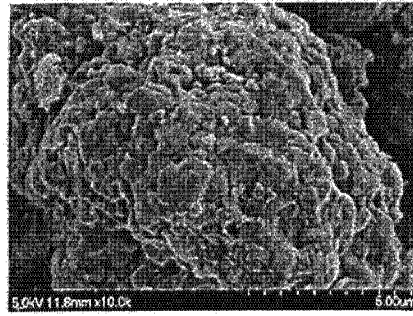
本發明關於表面經塗覆之正極活性材料，其包括：正極活性材料，及塗覆在該正極活性材料之表面上的奈米膜，其中該奈米膜包括聚醯亞胺(PI)及纖維狀碳材料；以及關於彼之製法。根據本發明之實施態樣，當正極活性材料之表面係經包括聚醯胺及纖維狀碳材料之奈米膜塗覆時，防止該正極活性材料與電解質溶液之間直接接觸，因而可抑制該正極活性材料與該電解質溶液之間的副反應。因此，可顯著改善二次電池之循環壽命特性。特別是在高溫及高電壓條件下，循環壽命特性及傳導性可獲得改善。

The present invention relates to a surface-coated positive electrode active material including: a positive electrode active material; and a nanofilm coated on the surface of the positive electrode active material, wherein the nanofilm includes polyimide (PI) and a fibrous carbon material, and a method of preparing the same. According to an embodiment of the present invention, when the surface of a positive electrode active material is coated with a nanofilm including polyamide and a fibrous carbon material, a direct contact between the positive electrode active material and an electrolytic solution is prevented, and thus side reactions between the positive electrode active material and the electrolytic solution may be inhibited. Therefore, cycle life characteristics of a secondary battery may be significantly improved. Particularly under a high-temperature and high-voltage condition, cycle life characteristics and conductivity may be improved.

圖 1



(a)



(b)

201543738

發明摘要

H01M 2/14 (2006.01)

H01M 4/36 (2010.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01)

※申請案號：104102966

※申請日：104 年 01 月 28 日

※IPC 分類：H01M 10/052 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

表面經塗覆之正極活性材料，製備彼之方法及含有彼之鋰二次電池

Surface-coated positive electrode active material, method of preparing the same, and lithium secondary battery including the same

【中文】

本發明關於表面經塗覆之正極活性材料，其包括：正極活性材料，及塗覆在該正極活性材料之表面上的奈米膜，其中該奈米膜包括聚醯亞胺（PI）及纖維狀碳材料；以及關於彼之製法。根據本發明之實施態樣，當正極活性材料之表面係經包括聚醯胺及纖維狀碳材料之奈米膜塗覆時，防止該正極活性材料與電解質溶液之間直接接觸，因而可抑制該正極活性材料與該電解質溶液之間的副反應。因此，可顯著改善二次電池之循環壽命特性。特別是在高溫及高電壓條件下，循環壽命特性及傳導性可獲得改善。

【 英文 】

The present invention relates to a surface-coated positive electrode active material including: a positive electrode active material; and a nanofilm coated on the surface of the positive electrode active material, wherein the nanofilm includes polyimide (PI) and a fibrous carbon material, and a method of preparing the same. According to an embodiment of the present invention, when the surface of a positive electrode active material is coated with a nanofilm including polyamide and a fibrous carbon material, a direct contact between the positive electrode active material and an electrolytic solution is prevented, and thus side reactions between the positive electrode active material and the electrolytic solution may be inhibited. Therefore, cycle life characteristics of a secondary battery may be significantly improved. Particularly under a high-temperature and high-voltage condition, cycle life characteristics and conductivity may be improved.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

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】(中文/英文)

表面經塗覆之正極活性材料，製備彼之方法及含有彼之鋰二次電池

Surface-coated positive electrode active material, method of preparing the same, and lithium secondary battery including the same

【技術領域】

[0001] 本發明關於一種表面經塗覆之正極活性材料、製備彼之方法、及含有彼之鋰二次電池，及更具體來說，係關於一種表面係經包括聚醯亞胺（PI）及纖維狀碳材料之奈米膜塗覆的正極活性材料、製備彼之方法、及含有彼之鋰二次電池。

【先前技術】

[0002] 由於鋰二次電池於 1991 年以小型、輕量且高電容量電池形式出現，鋰二次電池已廣泛用作可攜裝置之電力供應。隨著近來之電子、通訊、及電腦產業的快速發展，攝錄影機、行動電話、膝上型個人電腦等出現且持續地發展。此外，鋰二次電池作為用於驅動此等資訊及通訊行動電子裝置之電源的鋰二次電池之需求增加。

[0003] 鋰二次電池的限制在於當重複充電及放電時其循環壽命快速縮短。

[0004] 製程循環壽命特性縮短係因正極與電解液之間的副反應所致，且此現象在高電壓及高溫之狀態下會變得更嚴重。

[0005] 因此，需要發展用於高電壓之二次電池，以及為此，控制正極活性材料與電解質溶液之間的副反應或電極界面處之反應的技術非常重要。

[0006] 為了解決此等限制，發展用於將包括 Mg、Al、Co、K、Na、Ca 等之金屬氧化物塗覆至正極活性材料的表面上之技術。

[0007] 具體來說，大體上已知諸如 Al_2O_3 、 ZrO_2 、及 AlPO_4 之氧化物可塗覆至正極活性材料的表面上。亦建立此種塗層改善正極活性材料之安定性特性的理論。

[0008] 然而，在使用上述氧化物塗層之表面塗覆的情況下，該氧化物塗層不完全覆蓋正極活性材料之表面，而是奈米大小之粒子細微地分散在該正極活性材料中。

[0009] 因此，無法選擇使用氧化物塗層之正極活性材料的表面改質而是具有有限效果。再者，上述氧化物塗層為一種鋰離子無法難以移動通過彼之離子絕緣層，且會造成離子傳導性降低。

【發明內容】

技術問題

[0010] 因此，已設計本發明來解決上述限制。

[0011] 本發明目的係提供在正常電壓條件，特別是

在高溫及高電壓條件下具有循環壽命特性及高傳導性之正極活性材料，其係藉由以鋰離子可移動通過彼之奈米膜塗覆該正極活性材料而防止該正極活性材料與電解質溶液之間的副反應來提供。

[0012]

技術解決方案

[0013] 根據本發明之實施態樣，提供關於表面經塗覆之正極活性材料，其包括：正極活性材料，及塗覆在該正極活性材料之表面上的奈米膜，其中該奈米膜包括聚醯亞胺（PI）及纖維狀碳材料。

[0014] 又，根據本發明其他實施態樣，提供一種製備表面經塗覆之正極活性材料的方法，該方法包括：將纖維狀碳材料混合並分散於有稀釋聚醯胺酸（polyamic acid）之有機溶劑中以製備混合溶液；將正極活性材料分散於該混合溶液中以在該正極活性材料之表面上形成包括該聚醯胺酸及該纖維狀碳材料的膜；以及進行包括該膜之該正極活性材料的亞胺化。

[0015] 此外，本發明提供一種含有表面經塗覆之正極活性材料的正極。

[0016] 再者，本發明其他態樣提供一種含有該正極之鋰二次電池。

[0017]

有利效果

[0018] 根據本發明之實施態樣，當正極活性材料之

表面係經包括聚醯胺及纖維狀碳材料之奈米膜塗覆時，防止該正極活性材料與電解質溶液之間直接接觸，因而可抑制該正極活性材料與該電解質溶液之間的副反應。因此，可顯著改善二次電池之循環壽命特性。特別是在高溫及高電壓條件下，循環壽命特性及傳導性可獲得改善。

【圖式簡單說明】

[0019] 本文之附圖圖示本發明之範例實施態樣，以及連同本說明用以提供本發明概念的進一步理解，因此本發明不應詮釋為僅局限於該等圖式。圖式中：

[0020] 圖 1 為表面係經包括聚醯亞胺及纖維狀碳材料之奈米膜塗覆且根據本發明製備實例 1 所製備的正極活性材料之表面的電子顯微照片（FE-SEM）；

[0021] 圖 2 表面未經塗覆且於對照製備實例 1 中所製備之正極活性材料的電子顯微照片（FE-SEM）；及

[0022] 圖 3 表面係經聚醯胺塗覆且於對照製備實例 2 中所製備之正極活性材料的電子顯微照片（FE-SEM）。

【實施方式】

[0023] 下文中，將更詳細說明本發明以助瞭解本發明。

[0024] 說明及申請專利範圍中所使用之用語不應嚴格地解讀為普通或字典意義，而是應解讀為在本發明人可適當地定義用語而以最佳方式解釋其發明的原理之基礎上

符合本發明概念的意義及概念。

[0025] 根據本發明之實施態樣的表面經塗覆之正極活性材料包括：正極活性材料，及塗覆在該正極活性材料之表面上的奈米膜，其中該奈米膜包括聚醯胺（PI）及纖維狀碳材料。

[0026] 包括在根據本發明之實施態樣的表面經塗覆之正極活性材料不為離子絕緣層，諸如通常塗覆在表面上之典型無機氧化物層，而是可包括鋰離子於其中可移動之聚醯亞胺及纖維狀碳材料。

[0027] 當該奈米膜係塗覆在正極活性材料之表面上時，防止該正極活性材料與該電解質溶液之間的副反應，及因而可改善二次電池之循環壽命特性。具體來說，該奈米膜之特徵係塗覆作為覆蓋該正極活性材料全部表面的薄膜。因此，該表面經塗覆之正極活性材料可進一步改善正常電壓條件下，特別是高溫及高電壓條件下之循環壽命特性及傳導性。

[0028] 具體而言，包括在奈米膜中之聚醯亞胺可作為防止該正極活性材料與電解質溶液之間直接接觸的保護層。

[0029] 此外，連同聚醯胺一起包括在該奈米膜中的纖維狀碳材料為高度結晶碳質材料且具有非常高之導電性及鋰離子傳導性，因此該纖維狀碳材料可用以提供路徑以通過彼而可在電極中進行與鋰離子反應。因此，均勻地維持在充電/放電循環期間該電極中之電流及電壓分布，及

因而可大幅改善循環特性。具體來說，奈米碳管具有非常高強度及高斷裂抗性，及因而可改善因重複充電/放電或外力而變形的電流收集器。奈米碳管亦可防止異常電池環境（諸如高溫及過充）下該電流收集器表面氧化，因此電池之安定性可獲得大幅改善。

[0030] 再者，聚醯亞胺具有高離子傳導性，及因而對該具有高導電性之纖維狀碳材料提供高結合強度。因此，除了該纖維狀碳材料之外，聚醯胺亦改善鋰離子傳導性及/或導電性，並形成剛性奈米膜同時防止該活性材料與電解質溶液直接接觸。如此，具有該奈米膜之正極活性材料在導電性及離子傳導方面可為互補，原因係該奈米膜包括具有高離子傳導性之聚醯亞胺與具有高導電性之纖維狀碳材料二者。

[0031] 該纖維狀碳材料可為奈米碳管（CNT）、碳奈米纖維、或其混合物。即，該纖維狀碳材料可在該纖維狀碳材料包括直徑在奈米級範圍以及小縱橫比之形狀的概念下使用。再者，該纖維狀碳材料可包括線形或例如其全長或其部分長度捲曲或彎曲之任何形狀。

[0032] 該纖維狀碳材料之平均直徑可為 5 至 100 nm，較佳為 20 至 80 nm，及更佳為 10 至 50 nm。又，該纖維狀碳材料之平均長軸長度可為 0.1 至 5 μm ，及較佳為 0.5 至 3 μm 。

[0033] 又，該纖維狀碳材料之縱橫比可為 1 至 1,000，較佳為 1 至 300 或 6 至 300，及更佳為 1 至 150、

6 至 150，或 10 至 150。當該纖維狀碳材料之縱橫比小於 1 時，與聚醯亞胺一起形成之奈米膜難以黏附在該活性材料上，及因而會脫卸。當該縱橫比大於 1,000 時，於形成該奈米膜期間該纖維狀碳材料難以分散，因此該纖維狀碳材料會難以均勻分布在該膜中。

[0034] 在根據本發明實施態樣之正極活性材料中，該聚醯亞胺及該纖維狀碳材料之含量可以 1:1 至 1:10 之重量包括在該奈米膜中。當該聚醯亞胺及該纖維狀碳材料之含量小於 1:1 時，會難以獲得充足導電性。當該含量大於 1:10 時，該纖維狀碳材料會從該奈米膜脫卸。

[0035] 再者，該纖維狀碳材料之含量基於該表面經塗覆之正極活性材料的 100 重量%總重計可為 0.05 至 5 重量%，及較佳為 0.2 至 2 重量%。

[0036] 在根據本發明實施態樣之表面經塗覆之正極活性材料中，該奈米膜的厚度可為 1 至 200 nm，及較佳為 5 至 50 nm 之厚度。當奈米膜之厚度小於 1 nm 時，該正極活性材料與電解質溶液之間的副反應效應及因該奈米膜造成的導電性提高會不明顯。另一方面，當該奈米膜之厚度大於 200 nm 時，該奈米膜之厚度變得太大，因此鋰離子之移動率受阻且逗留時間會增加。

[0037] 根據本發明之實施態樣，該正極活性材料可用於正常電壓或高電壓應用，且能可逆地嵌入/脫嵌鋰之任何化合物可無限制地用作該正極活性材料。

[0038] 具體而言，根據本發明之實施態樣的表面經

塗覆之正極活性材料可包括選自由下列所組成之群組中的任一者、或二或多者的化合物氧化物： V_2O_5 、 TiS 、 MoS 、及具有六邊形岩鹽結構、橄欖石結構、或立方結構，且具有高電容量之尖晶石型鋰過渡金屬氧化物。

[0039] 更具體而言，該正極活性材料可包括選自由具有下列化學式 1 至 3 之氧化物、 V_2O_5 、 TiS 、及 MoS 所組成之群組中之任一者、或二或多者的混合物。

[0040] <化學式 1>

[0041] $Li_{1+x}[Ni_aCo_bMn_c]O_2$

[0042] 其中， $-0.5 \leq x \leq 0.6$ ； $0 \leq a, b, c \leq 1$ ；且 $x+a+b+c=1$ 。

[0043] <化學式 2>

[0044] $LiMn_{2-x}M_xO_4$

[0045] 其中， M 為選自由下列所組成之群組的至少一者： Ni 、 Co 、 Fe 、 P 、 S 、 Zr 、 Ti 、及 Al ；且 $0 \leq x \leq 2$ 。

[0046] <化學式 3>

[0047] $Li_{1+a}Fe_{1-x}M_x(PO_{4-b})X_b$

[0048] 其中， M 為選自由下列所組成之群組的至少一者： Al 、 Mg 、 Ni 、 Co 、 Mn 、 Ti 、 Ga 、 Cu 、 V 、 Nb 、 Zr 、 Ce 、 In 、 Zn 、及 Y ； X 為選自由下列所組成之群組的至少一者： F 、 S 、及 N ； $-0.5 \leq x \leq 0.5$ ； $0 \leq x \leq 0.5$ ；且 $0 \leq b \leq 0.1$ 。

[0049] 更具體而言，該正極活性材料可包括選自由下列所組成之群組中的任一者、或二或多者之混合物： $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li[Ni_aCo_bMn_c]O_2$

($0 < a, b, c \leq 1$ ，且 $a+b+c=1$)、及 LiFePO_4 。

[0050] 同時，本發明可提供製備該表面經塗覆之正極活性材料的方法。

[0051] 一種根據本發明之實施態樣的製備正極活性材料之方法可包括：將纖維狀碳材料混合並分散於有稀釋聚醯胺酸之有機溶劑中以製備混合溶液（步驟 i）；將正極活性材料分散於該混合溶液中以在該正極活性材料之表面上形成包括該聚醯胺酸及該纖維狀碳材料的膜（步驟 ii）；以及進行包括該膜之該正極活性材料的亞胺化（步驟 iii）。

[0052] 具體而言，在根據本發明之實施態樣的製備表面經塗覆之正極活性材料的方法中，步驟 i) 可包括將纖維狀碳材料混合並分散於有稀釋聚醯胺酸之有機溶劑中以製備混合溶液。

[0053] 該聚醯胺酸可藉由本技術中所使用之一般方法使用芳族酐及二胺製備。

[0054] 更具體而言，該聚醯胺酸可藉由使相同當量之芳族酐與二胺反應來製備。

[0055] 該芳族酐例如可包括選自由下列所組成之群組的任一者或二或多者之混合物：酞酸酐、焦蜜石酸二酐（pyromellitic dianhydride）、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、4',4'-氧二酞酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、1,2,4-苯三甲酸乙二醇（trimellitic ethylene glycol）、4,4'-（4',4'-異丙基聯苯氧基）二酞酸酐（4,4'-（4',4'-

isopropylbiphenoxy) biphthalic anhydride)、及苯偏三酐。

[0056] 又，該二胺例如可包括選自由下列所組成之群組的任一者、或二或多者之混合物：4,4'-氧二苯胺、對苯二胺、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)-苯基)丙烷、對亞甲基二苯胺、丙基四甲基二矽氧烷、聚芳族胺、4,4'-二胺基二苯砜、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、及3,5-二胺基-1,2,4-三唑。

[0057] 根據本發明之實施態樣，該聚醯胺酸可包括四級聚醯胺酸，且該四級聚醯胺酸較佳包括焦蜜石酸二酐、聯苯基二酐、苯二胺、及氧二苯胺。

[0058] 該聚醯胺酸可以基於100重量份該有機溶劑計為0.1至1重量份的量稀釋之狀態使用。

[0059] 該有機溶劑(但不局限於此)可為能溶解該聚醯胺酸之任何溶劑，及較佳為可包括選自由下列所組成之群組的任一者、或二或多者之混合物：環己烷、四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、及N-甲基吡咯啉酮。

[0060] 該纖維狀碳材料之縱橫比可為1至1,000，較佳為1至300或6至300，及更佳為1至150、6至150，或10至150。該具有此種縱橫比之纖維狀碳材料可具有比本技術中常用者較小的縱橫比。

[0061] 同時，由於纖維狀碳材料本質上具有彼此黏合的強烈傾向，存在當該纖維狀碳材料待分散於稀釋聚醯

胺酸之有機溶劑中時該纖維狀碳材料難以分散的限制。然而，在本發明中，該纖維狀碳材料係經表面處理以防止因該纖維狀碳材料之內聚性質所造成的在該奈米膜中之分散性變差。因此，在該奈米膜中之分散性能獲得改善。

[0062] 該表面處理可藉由使用電漿之方法或諸如羧基、羥基或胺基等官能基係共軛在該纖維狀碳材料的表面上之方法來進行。藉由此種表面處理，該纖維狀碳材料之內聚傾向會降低。再者，藉由使用經該表面處理之纖維狀碳材料，該纖維狀碳材料可均勻分散至該稀釋聚醯胺酸的有機溶劑內。

[0063] 在步驟 i) 中，於將該纖維狀碳材料混合及分散至該稀釋該聚醯胺酸之有機溶劑中期間，可另外包括分散劑以分散該纖維狀碳材料。該分散劑（但不局限於此）可為能用以協助該纖維狀碳材料與該稀釋該聚醯胺酸之有機溶劑混合及因而均勻分散遍佈該有機溶劑的任何化合物。例如，諸如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯（SBS）嵌段聚合物或苯乙烯-丁二烯-乙烯-苯乙烯（SBES）嵌段聚合物等嵌段聚合物可用作該分散劑。

[0064] 在步驟 i) 中，將該纖維狀碳材料混合及分散至該稀釋該聚醯胺酸之有機溶劑可在室溫（約 15 至 30℃）下使用通常能以 10,000 rpm 或更高之旋轉速度驅動的混合器進行。該溫度範圍及旋轉速度範圍可為使該纖維狀碳材料能平順地分散在該稀釋該聚醯胺酸之有機溶劑中的狀態。若該溫度太高，藉以將聚醯胺酸轉變成聚醯亞

胺之聚亞胺化會在早期階段進行。

[0065] 再者，在根據本發明之實施態樣的製備表面經塗覆之正極活性材料的方法中，該纖維狀碳材料之用量基於 100 重量份於步驟 ii) 中所使用之該正極活性材料計可為 0.05 至 5 重量份，及較佳為 0.2 至 2 重量份。

[0066] 在根據本發明之實施態樣的製備表面經塗覆之正極活性材料的方法中，步驟 ii) 可包括將正極活性材料分散至在步驟 i) 中製備之混合溶液中，以在該正極活性材料的表面上形成包括該聚醯胺酸及該纖維狀碳材料之膜。

[0067] 較佳係該正極活性材料係添加至該混合溶液中，然後使用高速混合器分散 1 小時或更久，以均勻分散在該混合溶液中。當在確認該正極活性材料係均勻分散之後藉由加熱及濃縮所得之溶液來去除該溶劑時，可獲得經包括聚醯胺酸及該纖維狀碳材料之膜表面塗覆的正極活性材料。

[0068] 在根據本發明之實施態樣的製備表面經塗覆之正極活性材料的方法中，步驟 iii) 可包括進行從步驟 ii) 所獲得且包括該膜之正極活性材料的亞胺化。

[0069] 該亞胺化可藉由以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之加熱速率且間隔為 50 至 100°C 將從步驟 ii) 所獲得且包括該膜之正極活性材料加熱至高達 300 至 400°C ，然後於該 300 至 400°C 之範圍內保持 10 至 120 分鐘來進行。再者，在該正極活性材料係以 50 至 100°C 之間隔加熱（例如可維持該高溫

10 至 120 分鐘) 之後，然後再次加熱該正極活性材料。更具體而言，該亞胺化可藉由以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之加熱速率分別將包括該膜之該正極活性材料加熱至高達 60°C 、 120°C 、 200°C 、 300°C 、及 400°C ，然後於 60°C 保持 30 分鐘，於 120°C 保持 30 分鐘，於 200°C 保持 60 分鐘，於 300°C 保持 60 分鐘，及於 400°C 保持 10 分鐘來進行。

[0070] 在從步驟 ii) 獲得之正極活性材料的表面上，可藉由步驟 iii) 形成包括該聚醯亞胺及該纖維狀碳材料之奈米膜。

[0071] 一種表面經塗覆之正極活性材料，其包括：正極活性材料；及在該根據本發明之實施態樣的正極活性材料表面上的包括聚醯亞胺及纖維狀碳材料之奈米膜，該正極活性材料防止該正極活性材料與電解質溶液直接接觸。因此，在正常電壓範圍及高電壓範圍二者中之循環壽命特性可獲得改善，且在高溫及高電壓條件下改善該循環壽命特性之效應特別較大。

[0072] 在說明及申請專利範圍中所使用之用語「正常電壓」意指鋰二次電池之充電電壓在 3.0 至 4.2 V 之範圍的情況，「高電壓」可意指充電電壓在 4.2 至 5.0 V 之範圍的情況，及「高溫」可意指 45 至 65°C 。

[0073] 再者，本發明提供一種含有表面經塗覆之正極活性材料的正極。

[0074] 該正極可藉由本技術中已知之一般方法製備。例如，該表面經塗覆之正極活性材料係與溶劑混合，

及若必要的話，與黏合劑、傳導材料及分散劑混合，且攪拌該混合物以製備漿體，然後將該漿體施加（塗覆）至由金屬材料製成之電流收集器上，之後壓縮該塗覆有該漿體的電流收集器並乾燥之以製備該正極。

[0075] 至於該電流收集器，可使用任何金屬材料，只要其具有高傳導性、在電池之電壓範圍內無反應性、及該正極活性材料之漿體可容易地與其黏附即可。陰極電流收集器之實例可包括但不局限於鋁、鎳或由彼之組合所製備之箔。

[0076] 用於形成該正極之溶劑可為有機溶劑，諸如 N-甲基吡咯啉酮（NMP）、二甲基甲醯胺（DMF）、丙酮、二甲基乙醯胺或水等。該等溶劑可個別使用或將二或更多種合併使用。考慮到漿體之塗覆厚度及製造產率，若溶劑可溶解及分散該正極活性材料、該黏合劑、及該傳導材料，該溶劑之使用充足。

[0077] 該黏合劑之實例可包括各種黏合劑聚合物，諸如聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物（PVDF-共聚-HFP）、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙醇醇、羧甲基纖維素（CMC）、澱粉、羥丙基纖維素、再生纖維素、聚乙烯吡咯啉酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸、乙烯-丙烯-二烯單體（EPDM）、磺化 EPDM、苯乙烯丁二烯橡膠（SBR）、氟橡膠、聚丙烯酸，及各上述材料中所含之氫係經 Li、Na、Ca 等置換的聚合物、或各種共聚物。

[0078] 該傳導材料無特別限制，只要其具有傳導性且在所製造之電池中不導致化學改變即可。例如，可使用下列材料作為該傳導材料：石墨，諸如天然石墨或人造石墨；碳黑，諸如碳黑、乙炔黑、ketjenblack、槽黑、爐黑、燈黑或熱碳黑；導電纖維，諸如碳纖維或金屬纖維；導電管，諸如奈米碳管；金屬粉末，諸如氟碳化物、鋁及鎳粉末；導電鬚狀物，諸如氧化鋅及鈦酸鉀鬚狀物；導電金屬氧化物，諸如氧化鈦；諸如聚伸苯衍生物之傳導材料。

[0079] 可使用水性分散劑或有機分散劑（諸如 N-甲基-2-吡咯啉酮）作為分散劑。

[0080] 再者，本發明提供一種二次電池，其包括該正極、負極、及配置於該正極與該負極之間的分隔件。

[0081] 作為用於根據本發明之實施態樣的負極之負極活性材料的實例，一般可使用鋰離子能嵌入及脫嵌之碳材料、鋰金屬、矽、或錫。較佳地，可使用碳材料，以及低度結晶碳、高度結晶碳等均可作為該碳材料。該高度結晶碳之代表性實例包括軟質碳及硬質碳，以及該高度結晶碳之代表性實例包括天然石墨、Kish 石墨、熱解碳、介相瀝青系碳纖維、內消旋碳微珠、介相瀝青、以及經烤焙之碳（backed carbon），諸如石油或煤溶瀝青衍生之焦碳等。

[0082] 再者，陽極電流收集器通常係製備成具有 3 至 500 μm 之厚度。此種陽極電流收集器無特別限制，只

要其具有傳導性且在所製造之電池中不導致化學改變即可。例如，可使用銅；不鏽鋼；鋁；鎳；鈦；經烤焙之碳（backed carbon）；經碳、鎳、鈦、銀等表面處理之銅或不鏽鋼；鋁-鎳合金。至於在該陰極電流收集器中，細微不規則可形成於該陽極電流收集器表面上以提高與該負極活性材料之結合強度，且該陽極電流收集器可以各種形式使用，該等形式係諸如膜、薄片、箔、網、多孔體、發泡體、或不織布體。

[0083] 至於該正極，可使用本技術中一般使用之任何材料作為黏合劑及用於該負極之傳導材料。將該負極活性材料與該等添加劑混合且攪拌以製備該負極活性材料之漿體，然後將該漿體塗覆於電流收集器上，之後壓縮該塗覆有該漿體之電流收集器以製備該負極。

[0084] 再者，可使用慣常用作分隔件之一般多孔聚合物膜作為該分隔件。例如從聚烯烴系聚合物（諸如乙烯同元聚合物、丙烯同元聚合物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物及乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物）所製成之多孔聚合物膜可單獨使用或以層壓形式使用。或者，可使用一般多孔不織布（諸如由具有高熔點之玻璃纖維、聚對苯二甲酸伸乙酯纖維等）所製成的不織布，但本發明不局限於此。

[0085] 一般用於鋰二次電池之電解質的任何材料可無限制地作可包括作為本發明中所使用之電解質中鋰鹽，及該鋰鹽之陰離子可為例如選自下列所組成之群組的任一

者： F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3SO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 及 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 。

[0086] 本發明中所使用之電解質的實例可包括有機液態電解質、無機液態電解質、固態聚合物電解質、凝膠型聚合物電解質、固態無機電解質、熔融無機電解質，彼等可用於製造鋰二次電池，但本發明不局限於此。

[0087] 雖然本發明之鋰二次電池在形狀方面無特別限制，但可具有例如使用罐之圓筒形、方形、袋形、或硬幣形。

[0088] 本發明之鋰二次電池組不僅用於用作小型裝置之電力供應的電池槽，亦可用作包括複數個電池槽之中型/大型電池模組中的單一電池。

[0089] 該中型/大型裝置之較佳實例可包括但不局限於電動載具、油電混合載具、插電式油電混合載具及電力儲存系統。

[0090] 下文，將參考實施例詳細描述本發明以具體地說明本發明。然而，本發明可以許多不同形式具體化且不應詮釋為局限於本文所述之實施態樣；而是提供該等實施態樣以對熟習本領域之人士更完整描述本發明概念。

[0091]

實施例

[0092] 下文茲參考實施例及實驗實例進一步說明，但本發明不局限於此。

[0093]

<表面經塗覆之正極活性材料之製備>

[0094]

製備實例 1

[0095]

步驟 i) 製備分散聚醯胺酸及 CNT 之混合溶液

[0096] 將 0.1 g 之平均直徑為 50 nm 且平均長軸長度為 1 μ m 的奈米碳管 (CNT) 添加至 20 g 在作為有機溶劑之二甲基乙醯胺稀釋至 0.5 重量%的聚醯胺酸之溶液中，以製備該聚醯胺酸及 CNT 係均勻分散的混合溶液。

[0097]

步驟 ii) 在正極活性材料上形成膜

[0098] 將 20 g 作為正極活性材料之 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子添加至該從步驟 i) 獲得的混合溶液，然後使用高速攪拌器攪拌所得之溶液 1 小時。於持續攪拌時，所得溶液之溫度提高至溶劑之沸點，因此將該溶劑蒸發而製備經包括該聚醯胺酸及 CNT 之膜表面塗覆的正極活性材料。

[0099]

步驟 iii) 進行亞胺化製備具有包括聚醯亞胺及 CNT 之奈米膜的表面經塗覆之正極活性材料

[0100] 該經包括聚醯胺酸及 CNT 之膜表面塗覆且於

步驟 ii) 中製備的正極活性材料係分別以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之加熱速率加熱至 60°C 、 120°C 、 200°C 、 300°C 、及 400°C ，然後於 60°C 保持 30 分鐘，於 120°C 維持 30 分鐘，於 200°C 保持 60 分鐘，於 300°C 保持 60 分鐘，及於 400°C 保持 10 分鐘以進行亞胺化。具有聚醯亞胺及 CNT 之奈米膜的表面經塗覆之正極活性材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 係於亞胺化完成之後製備。在此情況下，該奈米膜中之聚醯亞胺對 CNT 的重量比為 1:1。

[0101]

製備實例 2

[0102] 具有聚醯亞胺及 CNT 之奈米膜的表面經塗覆之正極活性材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 係使用與製備實例 1 相同方法製備，惟獨不同地控制製備實例 1 之步驟 i) 中的聚醯胺酸對 CNT 之重量比以使最終奈米膜中的聚醯亞胺對 CNT 之重量比為 1:2。

[0103]

製備實例 3

[0104] 具有聚醯亞胺及 CNT 之奈米膜的表面經塗覆之正極活性材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 係使用與製備實例 1 相同方法製備，惟獨控制製備實例 1 之步驟 i) 中的聚醯胺酸對 CNT 之重量比以使最終奈米膜中的聚醯亞胺對 CNT 之重量比為 1:5。

[0105]

製備實例 4

[0106] 具有聚醯亞胺及 CNT 之奈米膜的表面經塗覆之正極活性材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 係使用與製備實例 1 相同方法製備，惟獨控制製備實例 1 之步驟 i) 中的聚醯胺酸對 CNT 之重量比以使最終奈米膜中的聚醯亞胺對 CNT 之重量比為 1:7。

[0107]

製備實例 5

[0108] 具有聚醯亞胺及 CNT 之奈米膜的表面經塗覆之正極活性材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 係使用與製備實例 1 相同方法製備，惟獨控制製備實例 1 之步驟 i) 中的聚醯胺酸對 CNT 之重量比以使最終奈米膜中的聚醯亞胺對 CNT 之重量比為 1:10。

[0109]

對照製備實例 1

[0110] 與製備實例 1 相反的，使用未經表面塗覆之正極活性材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

[0111]

對照製備實例 2

[0112] 經聚醯亞胺表面塗覆之正極活性材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 係使用與製備實例 1 相同之方法製備，惟獨不添加實例 1 中之 CNT。

[0113]

對照製備實例 3

[0114] 表面經塗覆之正極活性材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

係使用與製備實例 1 相同之方法製備，惟獨未進行使用無添加聚醯胺酸之有機溶劑進行亞胺化，而是僅由 CNT 形成奈米膜。

[0115]

對照製備實例 4

[0116] 作為正極活性材料之表面經塗覆的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 係使用與製備實例 1 相同方法製備，惟獨使用 ketjenblack 代替 CNT 形成包括聚醯亞胺及 ketjenblack 的奈米膜。

[0117]

對照製備實例 5

[0118] 作為具有聚醯亞胺及 CNT 之奈米膜的正極活性材料之表面經塗覆 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 係使用與製備實例 1 相同方法製備，惟獨控制製備實例 1 之步驟 i) 中的聚醯胺酸對 CNT 之重量比以使最終奈米膜中的聚醯亞胺對 CNT 之重量比為 1:0.5。

[0119]

對照製備實例 6

[0120] 作為具有聚醯亞胺及 CNT 之奈米膜的正極活性材料之表面經塗覆 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 係使用與製備實例 1 相同方法製備，惟獨控制製備實例 1 之步驟 i) 中的聚醯胺酸對 CNT 之重量比以使最終奈米膜中的聚醯亞胺對 CNT 之重量比為 1:12。

[0121]

<製備鋰二次電池>

[0122]

實施例 1

[0123]

正極之製備

[0124] 使用於製備實施例 1 中製備的作為正極之表面經塗覆的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

[0125] 該正極活性材料、作為傳導材料之碳黑、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯 (PVDF) 係以 95:3:2 之重量比混合，然後將所得之混合物添加至 N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP) 溶劑中以製備陰極漿體混合物。將該陰極漿體混合物塗覆至厚度為約 20 μm 之作為陰極電流收集器的鋁薄膜上，於 130°C 乾燥 2 小時，然後對該經塗覆之鋁薄膜進行輥壓以製備正極。

[0126]

負極之製備

[0127] 使用鋰金屬箔作為負極。

[0128]

電解質溶液之製備

[0129] 將作為電解質之碳酸伸乙酯 (EC) 及碳酸乙基甲酯 (EMC) 以 1:2 之體積比混合，以製備非水性電解質溶劑，然後將 LiPF_6 添加至該非水性電解質溶劑以製備 1M LiPF_6 之非水性電解溶液。

[0130]

<鋰二次電池之製備>

[0131] 使用聚乙烯分隔件 (Tonen Co., F₂OBHE, 厚度 20 μm) 使由電解質溶液與聚丙烯之混合分隔件係配置在如此製備之正極與該負極之間, 然後藉由慣用方法製備聚合物電池。然後將所製備之非水性電解質溶液注至該聚合物電池以製備鈕扣電池型鋰二次電池。

[0132]

實施例 2 至 5

[0133] 使用與實施例 1 相同之方法製備鋰二次電池, 惟獨分別使用製備實例 2 至 5 中之正極活性材料。

[0134]

對照實例 1 至 6

[0135] 使用與實施例 1 相同之方法製備鋰二次電池, 惟獨分別使用對照製備實例 1 至 6 中之正極活性材料。

[0136]

實驗實例 1: SEM 顯微照片

[0137] 於製備實例 1 以及對照實例 1 及 2 中所製備之正極活性材料的形態係使用場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) 分析。該等結果分別顯示於圖 1 至 3。

[0138] 具體而言, 圖 1 顯示於本發明製備實例 1 中所製備之具有包括聚醯亞胺及 CNT 表面經塗覆 LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ 粒子。可看到厚度為數奈米之聚醯亞胺及 CNT 良好分散的奈米膜形成於該經塗覆的

LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ 粒子表面上。

[0139] 圖 2 顯示如同於對照製備實例 1 中之 LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ 的未經表面塗覆的純 LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ 粒子。圖 3 顯示於對照製備實例 2 中製備且未觀察到 CNT 之經聚醯亞胺表面塗覆的 LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ 粒子。

[0140]

實驗實例 2：根據奈米膜之組成改變的充電/放電電容量及效率特性之評估

[0141] 在 55℃ 下在 3 至 4.4 V 之電壓範圍內以 0.5 C 對實施例 1 及對照實例 1 至 4 之鋰二次電池（4.3 mAh 之電池電容量）充電及放電。如以下方程式所示，C 比率係當以 0.5 C 充電之電池係以 0.1 C 放電之電容量對當該以 0.5 C 充電之電池係以 2C 放電時之電容量的比。

[0142] [方程式 1]

[0143]
$$C\text{比率} = \frac{\text{以}2C\text{放電時之電容量}}{\text{以}0.1C\text{放電時之電容量}}$$

[0144]

[表 1]

	奈米膜 之組分	第一充電 電容量 (mAh/g)	第一放電 電容量 (mAh/g)	第一 效率 (%)	1 C 放電 電容量 (mAh/g)	C 比率 (%)	第 50 次 電容量 保持率 (%)
實施例 1	PI + CNT	220.5	195.8	88.8	182.1	89.5	92
對照實例 1	-	221.5	195.8	88.4	183.7	89.5	75
對照實例 2	PI	220.3	193.3	87.7	180.7	86.6	90
對照實例 3	CNT	220.5	196.0	88.9	182.1	89.5	80
對照實例 4	PI + KB	220.4	193.3	87.7	180.7	88.0	90

[0145] 如表 1 中所示，可發現相較於對照實例 1 至 4 中之鋰二次電池，實施例 1 中之鋰二次電池具有相似之初始充電/放電電容量，但其比率性能（C 比率）及第 50 次電容量保持率明顯較優異。

[0146] 具體而言，實施例 1 中之鋰二次電池與對照實例 1 至 4 中之鋰二次電池的第 50 次電容量保持率差異約 2 至 17%。

[0147] 此外，即使在表面經塗覆之正極活性材料之情況下，使用具有包括 CNT 及聚醯亞胺二者之奈米膜的正極活性材料之實施例 1 中的鋰二次電池之比率性能與對照實例 1 至 4 中之鋰二次電池差異至高達 3%且初始效率差異為約 1%。

[0148] 因此，全面地考慮該等結果，確認當將經基本上包括聚醯亞胺及纖維狀碳材料之奈米膜塗覆的正極活性材料用於鋰二次電池時，相較於不包括這兩種材料任一



者之情況，該鋰二次電池之性能可獲得整體改善。

[0149] 實驗實例 3：根據聚醯亞胺對纖維狀碳材料之重量比的改變之充電/放電電容量及效率特性的評估

[0150] 在與實驗實例 2 相同條件下評估實施例 2 至 5 及對照實例 5 及 6 之鋰二次電池的充電/放電電容量及效率特性。結果係示於下表 2。

[0151]

[表 2]

	PI:CNT	第一充電 電容量 (mAh/g)	第一放電 電容量 (mAh/g)	第一 效率 (%)	1 C 放電 電容量 (mAh/g)	C 比率 (%)	第 50 次 電容量 保持率 (%)
實施例 1	1:1	220.5	195.8	88.8	182.1	89.5	92
實施例 2	1:2	220.3	195.8	88.9	181.8	89.6	93
實施例 3	1:5	220.5	195.7	88.8	182.4	89.7	92
實施例 4	1:7	221.5	195.9	88.7	182.5	89.5	93
實施例 5	1:10	220.5	195.8	88.8	182.1	89.5	92
對照實例 5	1:0.5	220.5	195.8	88.8	182.1	87.0	90
對照實例 6	1:12	220.5	195.8	88.8	182.5	89.5	80

[0152] 如表 2 所示，可發現相較於對照實例 5 及 6 之鋰二次電池，實施例 1 至 5 中之鋰二次電池具有相似初始充電/放電電容量但比率性能（C 比率）及第 50 次電容量保持率明顯較優異。

[0153] 具體而言，聚醯亞胺對纖維狀碳材料之比係經適當調整的實施例 1 至 5 中之鋰二次電池與該比未經適



當調整的對照實例 5 及 6 中之鋰二次電池的第 50 次電容量保持率差異約 2 至 13%。

[0154] 再者，實施例 1 至 5 中之鋰二次電池與對照實例 5 及 6 中之鋰二次電池的比率性能差異為至高達約 3%。

[0155] 因此，全面考慮該等結果，確認當包括在該奈米膜中之聚醯亞胺對纖維狀碳材料的混合比經適當調整時，該鋰二次電池之性能可獲得整體改善。

[0156] 雖然已參考較佳實施態樣及圖式特別顯示及描述本發明，但熟習本領域之人士瞭解在不違背申請專利範圍所界定的本發明精神及範圍之下可進行各種形式與細節之改變。

申請專利範圍

1. 一種表面經塗覆之正極活性材料，其包含：
正極活性材料；及
塗覆在該正極活性材料之表面上的奈米膜，
其中該奈米膜包括聚醯亞胺（PI）及纖維狀碳材料。
2. 如申請專利範圍第 1 項之表面經塗覆之正極活性材料，其中該纖維狀碳材料為奈米碳管（CNT）、碳奈米纖維、或其混合物。
3. 如申請專利範圍第 1 項之表面經塗覆之正極活性材料，該奈米膜的厚度係在 1 至 200 nm 之範圍。
4. 如申請專利範圍第 1 項之表面經塗覆之正極活性材料，其中所包含之聚醯亞胺及該纖維狀碳材料的重量比為 1:1 至 1:10。
5. 如申請專利範圍第 1 項之表面經塗覆之正極活性材料，其中該纖維狀碳材料之含量基於該表面經塗覆之正極活性材料的總重計為 0.05 至 5 重量%。
6. 如申請專利範圍第 1 項之表面經塗覆之正極活性材料，其中該纖維狀碳材料之平均直徑為 5 至 100 nm 且平均長軸長度為 0.1 至 5 μm 。
7. 如申請專利範圍第 1 項之表面經塗覆之正極活性材料，其中纖維狀碳材料之縱橫比為 1 至 1,000。
8. 如申請專利範圍第 1 項之表面經塗覆之正極活性材料，其中該正極活性材料為選自由具有下列化學式 1 至 3 之氧化物、 V_2O_5 、TiS、及 MoS 所組成之群組中之任一

者、或二或多者的混合物：

<化學式 1>

$\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c]\text{O}_2$ ($-0.5 \leq x \leq 0.6$; $0 \leq a, b, c \leq 1$; 且 $x+a+b+c=1$) ；

<化學式 2>

$\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M 為選自由下列所組成之群組的至少一者：Ni、Co、Fe、P、S、Zr、Ti、及 Al；且 $0 \leq x \leq 2$) ；

<化學式 3>

$\text{Li}_{1+a}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x(\text{PO}_{4-b})\text{X}_b$ (M 為選自由下列所組成之群組的至少一者：Al、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、Zn、及 Y；X 為選自由下列所組成之群組的至少一者：F、S、及 N； $-0.5 \leq x \leq 0.5$ ； $0 \leq b \leq 0.1$) 。

9. 如申請專利範圍第 8 項之表面經塗覆之正極活性材料，其中該正極活性材料可為選自由下列所組成之群組中的任一者、或二或多者之混合物： LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c]\text{O}_2$ ($0 < a, b, c \leq 1$, 且 $a+b+c=1$) 、及 LiFePO_4 。

10. 一種製備表面經塗覆之正極活性材料的方法，該方法包括：

將纖維狀碳材料混合並分散於有稀釋聚醯胺酸 (polyamic acid) 之有機溶劑中以製備混合溶液；

將正極活性材料分散於該混合溶液中以在該正極活性材料之表面上形成包括該聚醯胺酸及該纖維狀碳材料的

膜；以及

進行包括該膜之該正極活性材料的亞胺化（imidization）。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該亞胺化包括在 300 至 400℃ 之範圍內維持 10 至 120 分鐘。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該亞胺化進一步包括在維持溫度之前以 3℃/min 之加熱速率以 50 至 100℃ 之間隔加熱至 300 至 400℃。

13. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該纖維狀碳材料為奈米碳管、碳奈米纖維、或其混合物。

14. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該纖維狀碳材料之平均直徑為 5 至 100 nm 且平均長軸長度為 0.1 至 5 μm。

15. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該纖維狀碳材料之縱橫比為 1 至 1,000。

16. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該纖維狀碳材料之用量基於 100 重量份該正極活性材料計為 0.05 至 5 重量份。

17. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該聚醯胺酸係以基於 100 重量份該有機溶劑計為 0.1 至 1 重量份的量稀釋。

18. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該聚醯胺酸係藉由使相同當量之芳族酐與二胺反應來製備。

19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該芳族酐

為選自由下列所組成之群組的任一者、或二或多者之混合物：酞酸酐、焦蜜石酸二酐（pyromellitic dianhydride）、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、4',4'-氧二酞酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、1,2,4-苯三甲酸乙二醇（trimellitic ethylene glycol）、4,4'-（4',4'-異丙基聯苯氧基）二酞酸酐（4,4'-（4',4'-isopropylbiphenoxy）biphtalic anhydride）、及苯偏三酸酐。

20. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該二胺係選自由下列所組成之群組的任一者、或二或多者之混合物：4,4'-氧二苯胺、對苯二胺、2,2-雙（4-（4-胺基苯氧基）-苯基）丙烷、對亞甲基二苯胺、丙基四甲基二矽氧烷、聚芳族胺、4,4'-二胺基二苯砜、2,2'-雙（三氟甲基）-4,4'-二胺基聯苯、及 3,5-二胺基-1,2,4-三唑。

21. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該聚醯胺酸包括四級聚醯胺酸。

22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該四級聚醯胺酸包括焦蜜石酸二酐、聯苯基二酐、苯二胺、及氧二苯胺。

23. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該有機溶劑包括選自由下列所組成之群組的任一者、或二或多者之混合物：環己烷、四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、及 N-甲基吡咯啉酮。

24. 一種正極，其包含如申請專利範圍第 1 項之表面經塗覆之正極活性材料。

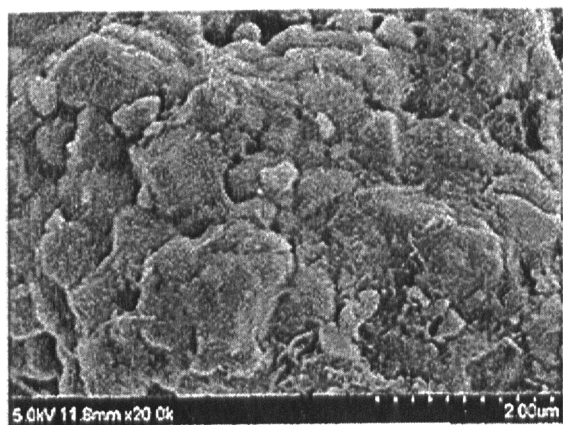
25. 一種鋰二次電池，其包含如申請專利範圍第 24 項之正極。

26. 如申請專利範圍第 25 項之鋰二次電池，其充電電壓為 4.2 至 5.0 V。

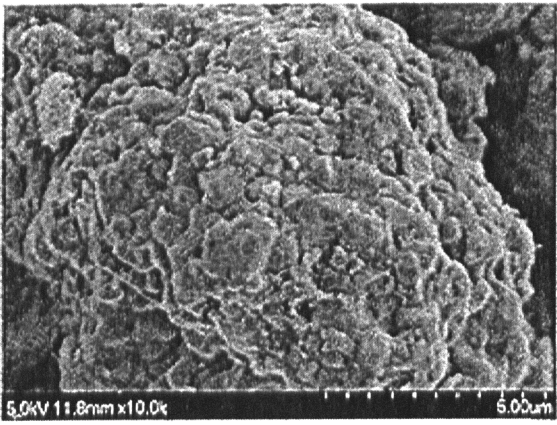


圖 式

圖 1

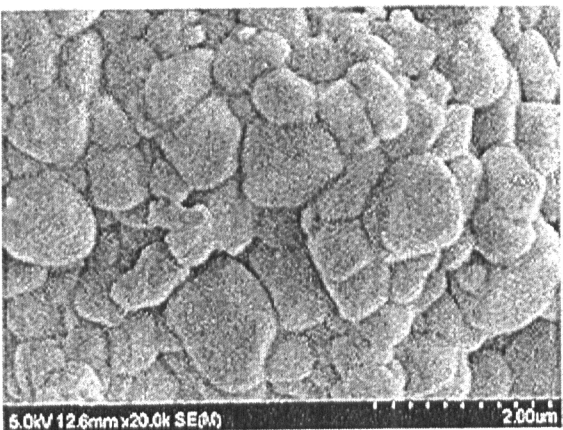


(a)

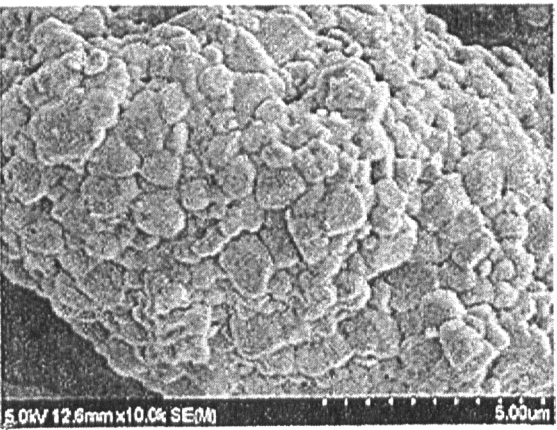


(b)

圖 2

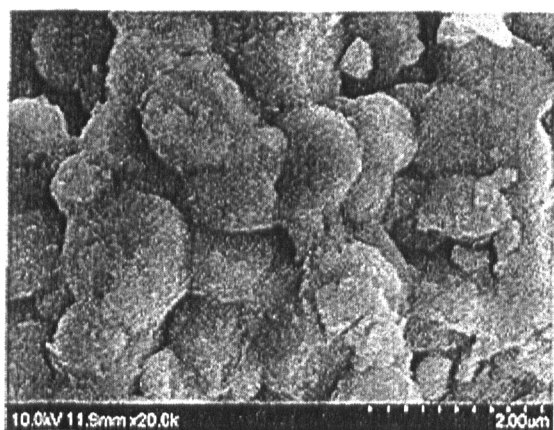


(a)

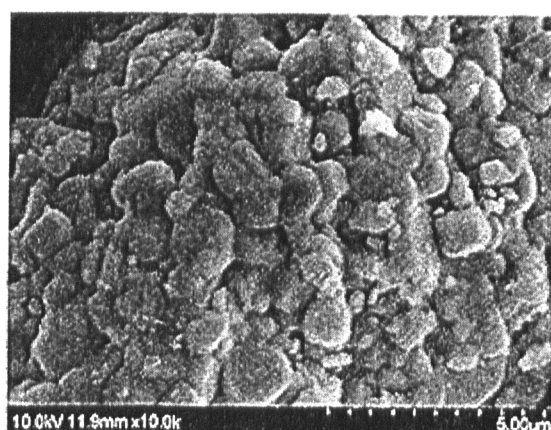


(b)

圖 3



(a)



(b)