



(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 201624805 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：104127672

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 25 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/02 (2006.01)**H01M4/13 (2010.01)**H01M10/02 (2006.01)*

(30)優先權：2014/08/26

南韓

10-2014-0111503

2015/08/21

南韓

10-2015-0117753

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

南韓

(72)發明人：張旭 JANG, WOOK (KR)；曹昇範 CHO, SEUNG BEOM (KR)；郭益淳 KWAK, ICK SOON (KR)；安峻成 AHN, JUN SEONG (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：4 共 43 頁

(54)名稱

表面塗覆之正極活性材料，其製備方法及包括彼之鋰二次電池

SURFACE COATED POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREOF AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING THE SAME

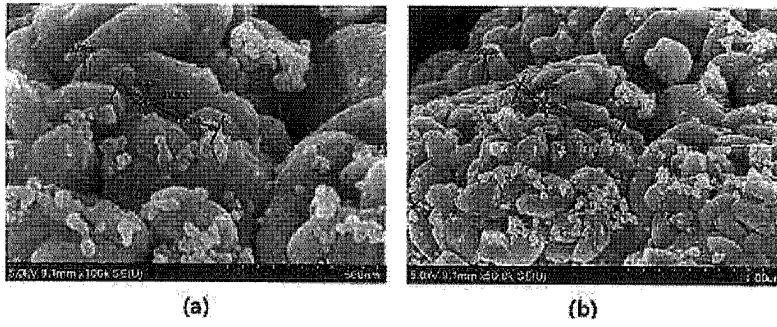
(57)摘要

本發明係關於表面塗覆之正極活性材料，其製法和包括彼之鋰二次電池。更特定言之，其係關於表面經包括聚醯亞胺(PI)和導電性奈米粒子奈米膜塗覆之正極活性材料，其製法，和包括彼之鋰二次電池。根據本發明之表面經奈米膜塗覆之正極活性材料能夠防止正極活性材料與電解質直接接觸，藉此抑制正極活性材料和電解質之間的副反應，結果，使用包括彼之正極的鋰二次電池之壽命性質顯著獲得改良，且特別地，可增進在高溫和高電壓條件下之壽命性質和導電性。

The present invention relates to a surface coated positive electrode active material, a preparation method thereof, and a lithium secondary battery including the same. More specifically, it relates to a positive electrode active material of which surface is coated with a nanofilm including polyimide (PI) and conductive nanoparticles, a preparation method thereof, and a lithium secondary battery including the same. The positive electrode active material of which surface is coated with the nanofilm according to the present invention is capable of preventing direct contact of the positive electrode active material with an electrolyte thereby suppressing a side reaction between the positive electrode active material and the electrolyte, and as a result, a lifespan property of a lithium secondary battery using a positive electrode including the same may be significantly improved, and particularly, a lifespan property and conductivity are capable of being enhanced under a high temperature and high voltage condition.

指定代表圖：

圖 1



201624805

發明摘要

※申請案號：104127672

※申請日：104 年 08 月 25 日

※IPC 分類：
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 1/02 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

表面塗覆之正極活性材料，其製備方法及包括彼之鋰
二次電池Surface coated positive electrode active material, preparation method
thereof and lithium secondary battery including the same

【中文】

本發明係關於表面塗覆之正極活性材料，其製法和包括彼之鋰二次電池。更特定言之，其係關於表面經包括聚醯亞胺(PI)和導電性奈米粒子奈米膜塗覆之正極活性材料，其製法，和包括彼之鋰二次電池。根據本發明之表面經奈米膜塗覆之正極活性材料能夠防止正極活性材料與電解質直接接觸，藉此抑制正極活性材料和電解質之間的副反應，結果，使用包括彼之正極的鋰二次電池之壽命性質顯著獲得改良，且特別地，可增進在高溫和高電壓條件下之壽命性質和導電性。

【 英文 】

The present invention relates to a surface coated positive electrode active material, a preparation method thereof, and a lithium secondary battery including the same. More specifically, it relates to a positive electrode active material of which surface is coated with a nanofilm including polyimide (PI) and conductive nanoparticles, a preparation method thereof, and a lithium secondary battery including the same. The positive electrode active material of which surface is coated with the nanofilm according to the present invention is capable of preventing direct contact of the positive electrode active material with an electrolyte thereby suppressing a side reaction between the positive electrode active material and the electrolyte, and as a result, a lifespan property of a lithium secondary battery using a positive electrode including the same may be significantly improved, and particularly, a lifespan property and conductivity are capable of being enhanced under a high temperature and high voltage condition.

【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)

表面塗覆之正極活性材料，其製備方法及包括彼之鋰二次電池

Surface coated positive electrode active material, preparation method thereof and lithium secondary battery including the same

相關申請案之交互參照

[0001] 本申請案聲明 2014 年 8 月 26 日向韓國智慧財產局提出申請的韓國專利申請案第 10-2014-0111503 號及 2015 年 8 月 21 日向韓國智慧財產局提出申請的韓國專利申請案第 10-2015-0117753 號之權利和優先權，茲將該案全文以引用方式納入本文中。

【技術領域】

[0002] 本發明係關於表面經塗覆之正極活性材料、其製備方法及包含彼之鋰二次電池，更特別地，係關於其表面經包括聚醯亞胺(PI)和導電性奈米粒子之奈米膜塗覆的正極活性材料、其製備方法及包含彼之鋰二次電池。

【先前技術】

[0003] 由於在 1991 年被發現為小、輕且大容量的電池，所以鋰二次電池被廣泛用於作為行動裝置的電源。近

來，隨著電子、通訊和電腦工業的迅速發展，發展出攝錄像機、行動電話、筆記型電腦且進展神速，對於作為驅動這些行動電子通訊裝置的之電源的鋰二次電池的需求日增。

[0004] 鋰二次電池的問題在於隨著重複充電和放電而使得壽命迅速降低。

[0005] 此壽命降低係由介於正極和電解質之間的副反應所造成，且此現象在高電壓和高溫條件下會更嚴重。

[0006] 據此，須開發用於高電壓的二次電池，關於此，控制介於正極活性材料和電解質之間的副反應或電極界面反應的技術非常重要。

[0007] 欲解決此問題，開發出將包括 Mg、Al、Co、K、Na、Ca 之類的金屬氧化物塗覆於正極活性材料表面上的技術。

[0008] 特別地，一般知道氧化物(如 Al_2O_3 、 ZrO_2 和 AlPO_4)能夠被塗覆在正極活性材料表面上。亦使得塗層增進正極活性材料的安定性。

[0009] 但是，在使用氧化物塗覆的表面塗層中，氧化物塗層採用以奈米尺寸粒子形式精細分散的形式代替氧化物塗層覆蓋正極活性材料全表面。

[0010] 結果，限制了正極活性材料以氧化物塗層修飾表面的效果。此外，氧化物塗層係一種離子隔絕層的類型，其中，鋰離子的遷徙困難，且會造成離子導電性降低。

[0011] 鑑於以上者，本發明之發明者研究，甚至於在高電壓條件下亦能夠展現極佳壽命性質，且同時具有極佳安全性的正極活性材料，並證實藉由在正極活性材料表面上形成包括聚醯亞胺和導電性奈米粒子的奈米膜而製得之表面經塗覆的正極活性材料，其因為奈米膜而可以有效地抑制介於正極活性材料和電解質之間的副反應，並展現極佳的壽命性質和導電性，甚至於高電壓條件下亦然，且同時具有極佳的安全性，並完成本發明。

【發明內容】

所欲解決技術問題

[0012] 鑑於以上者，著手本發明，本發明之具體實施例係針對提出一種表面經塗覆的正極活性材料，其具有極佳的壽命性質，此不僅於一般電壓條件下而是特別地在高溫和高壓條件下，並具有極佳的導電性，且同時具有極佳的安定性，其達成方式係以鋰離子可遷徙於其中的奈米膜塗覆整個正極活性材料表面，並藉此而有效地抑制介於正極活性材料和電解質之間的副反應。

[0013] 本發明的另一具體實施例係提出製備表面經塗覆之正極活性材料之方法。

[0014] 本發明的又另一具體實施例係針對提出包括表面經塗覆之正極活性材料之正極。

[0015] 此外，本發明的又另一具體實施例提出鋰二次電池，其包括正極、負極和配置於正極和負極之間的隔

板。

解決問題之技術手段

[0016] 本發明的一個特點提出一種表面經塗覆之正極活性材料，其包括正極活性材料；和塗覆於正極活性材料表面上之包括聚醯亞胺(PI)和導電性奈米粒子的奈米膜，其中該導電性奈米粒子係選自由下列所組成的群組中之一或多種類型：銻錫氧化物、銻錫氧化物、鋁鋅氧化物和氧化鋅。

[0017] 此外，本發明的另一特點提出一種製備表面經塗覆之正極活性材料之方法，該方法包括將導電性奈米粒混合和分散於有機溶劑稀釋用的聚醯胺酸(polyamic acid)中，以製備混合溶液；藉由將正極活性材料分散於混合溶液中，以在正極活性材料表面上形成包括聚醯胺酸和導電性奈米粒子的膜；和使成膜的正極活性材料進行醯亞胺化反應，其中導電性奈米粒子係選自由下列所組成的群組中之一或多種類型：銻錫氧化物、銻錫氧化物、鋁鋅氧化物和氧化鋅。

[0018] 此外，本發明的又另一特點提出一種正極，其包括表面經塗覆之正極活性材料。

[0019] 此外，本發明的又另一特點提出一種鋰二次電池，其包括正極、負極和配置於正極和負極之間的隔板。

發明對照先前技術之功效

[0020] 根據本發明之正極活性材料表面經包括聚醯亞胺和導電性奈米粒子的奈米膜塗覆，特別地，該導電性奈米粒子係選自由下列所組成的群組中之一或多種類型：銻錫氧化物、銻錫氧化物、摻鋁的鋅氧化物和氧化鋅。據此，可防止正極活性材料和電解質的直接接觸，並可抑制介於正極活性材料和電解質之間的副反應。

[0021] 結果是，使用包括表面經根據本發明之奈米膜塗覆的正極活性材料之正極之鋰二次電池的壽命性質獲顯著改良，特別地，在高溫和高壓條件下，具有增進的壽命性質和導電性。

【圖式簡單說明】

[0022] 附圖說明本發明之較佳具體實施例，且進一步闡釋本發明的技術概念及前述本發明的內容，因此，本發明應不受限於此處所提出的具體實施例。

[0023] 圖 1 係在本發明之實例 1 中製得之經包括聚醯亞胺和銻錫氧化物(其為導電性奈米粒子)的奈米膜塗覆之正極活性材料之表面上取得的電子顯微照片(FE-SEM)。

[0024] 圖 2 係在比較例 1 中製得之其表面未經塗覆的正極活性材料之表面上取得的電子顯微照片(FE-SEM)。

[0025] 圖 3 係在比較例 2 中製得之其表面經聚醯亞胺塗覆的正極活性材料之表面上取得的電子顯微照片(FE-SEM)。

[0026] 圖 4 係在比較用製備例 4 中製得之其表面經聚醯亞胺和碳奈米管塗覆的正極活性材料之表面上取得的電子顯微照片 (FE-SEM)。

【實施方式】

[0027] 下文中，將詳細描述本發明。

[0028] 本說明書和專利申請範圍中所用的詞彙或字彙不欲受限地依一般或字典定義解讀，且應基於本發明者可適當地界定詞彙的概念以便於以最佳可能方式描述本發明，依本發明之相關技術意見之意義和概念解讀。

[0029] 本發明提出表面經塗覆之正極活性材料，其在高溫和高電壓條件下，具有極佳的安全性，並具有極佳的壽命性質和導電性。

[0030] 根據本發明的一個具體實施例之表面經塗覆之正極活性材料包括正極活性材料；塗覆於正極活性材料表面上之包括聚醯亞胺 (PI) 和導電性奈米粒子的奈米膜，其中該導電性奈米粒子係選自由下列所組成的群組中之一或多種類型：銻錫氧化物、銻錫氧化物、鋁鋅氧化物和氧化鋅。

[0031] 根據本發明之奈米膜係鋰離子可遷徙的膜代替離子隔絕層 (如此技術已知的無機氧化物表面塗層)，且奈米膜可包括上述聚醯亞胺 (PI) 和導電性奈米粒子。藉由奈米膜包括聚醯亞胺 (PI)，鋰離子可輕易遷徙，並藉由包括導電性奈米粒子，可增進導電性。

[0032] 此外，奈米膜可環繞正極活性材料的全表面，且藉奈米膜環繞正極活性材料表面，可防止正極活性材料與電解質直接接觸，並據此，可抑制介於正極活性材料和電解質之間的副反應。結果，使用包括其表面經奈米膜塗覆之正極活性材料之正極的鋰二次電池具有提高的安全性和增進的壽命性質。特別地，不僅於一般電壓條件下具有優良的壽命性質和導電性，在高溫和高電壓條件下亦然。

[0033] 特定言之，奈米膜中含括的聚醯亞胺扮演保護膜的角色，防止正極活性材料與電解質直接接觸。

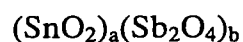
[0034] 聚醯亞胺係具有酸醯亞胺結構之聚合物的統稱，且可自使用芳族酞和芳族二胺之合成得到。本發明中，聚醯亞胺可由使用以下描述的聚醯胺酸進行的醯亞胺化反應得到。

[0035] 此外，奈米膜中含括的導電性奈米粒子具有極佳的導電性和鋰離子傳導性，並可扮演提供能夠與電極中的鋰離子反應之路徑的角色，結果是，能夠大幅增進壽命性質，此藉由在包括其表面經奈米膜塗覆的正極活性材料之鋰二次電池之充電-放電循環的期間內，均勻地維持電流和電壓分佈而達成。

[0036] 特定言之，根據本發明之導電性奈米粒子可為選自由以下所組成之群組中之一或多種類型：銻錫氧化物(ATO)、銦錫氧化物(ITO)、鋁鋅氧化物(AZO)和氧化鋅(ZO)。

[0037] 銻錫氧化物代表摻混銻的錫氧化物，且可藉以下化學式 1 表示。

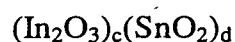
[化學式 1]



式中， $a:b=85:15$ 至 $97:3$ 。

[0038] 銦錫氧化物代表摻混銦的錫氧化物，且可藉以下化學式 2 表示。

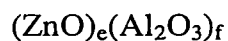
[化學式 2]



式中， $c:d=85:15$ 至 $95:5$ 。

[0039] 鋁錫氧化物代表摻混鋁的錫氧化物，且可藉以下化學式 3 表示。

[化學式 3]



式中， $e:f=97:3$ 至 $99:1$ 。

[0040] 此外，該導電性奈米粒子具有低於 50 nm 的平均粒徑，且具有低於上述範圍的較小平均粒徑會因為比表面積提高而更有利。

[0041] 如前述者，根據本發明之奈米膜所包括之聚醯亞胺和導電性奈米粒子具有 1:0.5 至 10 的重量比。聚醯亞胺和導電性奈米粒子之重量比低於 1:0.5 時，難得到足夠的導電性，而當高於 1:10 時，會發生導電性奈米粒子自奈米膜脫附的問題。

[0042] 此外，以 100 重量%表面塗覆之正極活性材料

總重計，該導電性奈米粒子含量係由 0.05 重量%至 5 重量%，較佳地在 0.2 重量%至 2 重量%範圍內。

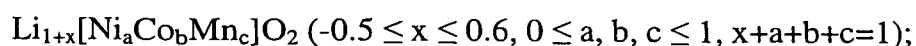
[0043] 奈米膜可具有 1 nm 至 200 nm 的厚度，較佳地為 5 nm 至 50 nm。奈米膜的厚度低於 1 nm 時，因為奈米膜不顯著，所以介於正極活性材料和電解質之間的副反應的效應及導電效應提高。此外，奈米膜的厚度高於 200 nm 時，奈米膜厚度過度提高成為鋰離子移動的阻礙，且電阻提高。

[0044] 根據本發明之正極活性材料可用於一般電壓或高電壓，且可以無特別限制地使用，只要其為能夠可逆地使鋰插入 / 脫附的化合物即可。

[0045] 特定言之，根據本發明的一個具體實施例之正極活性材料可包括具有高容量性質之具有六面緊縮層狀塊鹽結構、橄欖石結構和立方結構的尖晶石鋰過渡金屬氧化物，此外，選自由 V_2O_5 、TiS、和 MoS 所組成之群組中之任一者或其中的二或更多種類型之錯合氧化物。

[0046] 更特定地，正極活性材料可包括由以下化學式 4 至化學式 6 之氧化物、及 V_2O_5 、TiS 和 MoS 所組成之群組中之任一者，或這些之中的二或更多種類型之混合物。

[化學式 4]



[化學式 5]



和 Al 所組成之群組中之一或多種元素， $0 \leq x \leq 2$)；

[化學式 6]

$\text{Li}_{1+a}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_b \cdot \text{X}_b$ (M 係選自由 Al、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、Zn 和 Y 所組成之群組中之一或多個元素，X 係選自由 F、S 和 N 所組成之群組中之一或多個元素， $-0.5 \leq a \leq +0.5$ ， $0 \leq x \leq 0.5$ ， $0 \leq b \leq 0.1$)。

[0047] 更特定言之，正極活性材料可包括選自由 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c]\text{O}_2$ ($0 < a, b, c \leq 1$ ， $a+b+c=1$) 和 LiFePO_4 所組成之群組中之任一者，或這些之中的二或更多種類型之混合物。

[0048] 此外，本發明提出製備表面經塗覆之正極活性材料之方法。

[0049] 根據本發明的一個具體實施例之製備表面經塗覆之正極活性材料之方法包括將導電性奈米粒子混合及分散於用於稀釋聚醯胺酸的有機溶劑中，以製備混合溶液(步驟 1)；藉由將正極活性材料分散於該混合溶液中，而在正極活性材料表面上形成包括聚醯胺酸和導電性奈米粒子的膜(步驟 2)；和使成膜的正極活性材料進行醯亞胺化反應(步驟 3)，其中該導電性奈米粒子係選自由下列所組成的群組中之一或多種類型：銻錫氧化物、銻錫氧化物、鋁鋅氧化物和氧化鋅。

[0050] 步驟 1 係均勻地分散用以形成奈米膜之材料以製備混合溶液的步驟，其可藉由將導電性奈米粒子添

加、混合和分散於用於稀釋聚醯胺酸的有機溶劑中的方式進行。

[0051] 步驟 1 中，混合和分散導電性奈米粒子和用於稀釋聚醯胺酸的有機溶劑時，分散劑可以進一步含括於分散液中。未特別限制此分散劑，只要其為能夠藉由混入導電性奈米粒子和用於稀釋聚醯胺酸的有機溶劑中，扮演有助於導電性奈米粒子均勻地分散遍佈於有機溶劑中之角色的化合物即可，其例子可包括嵌段聚合物，如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段聚合物(SBS 嵌段聚合物)或苯乙烯-丁二烯-乙烯-苯乙烯嵌段聚合物(SBES 嵌段聚合物)。

[0052] 步驟 1 中，導電性奈米粒子和用於稀釋聚醯胺酸的有機溶劑之混合及分散通常係使用可以 10,000 rpm 或更高的旋轉速率操作的混合機於室溫(約 15°C 至 30°C)進行。溫度範圍和旋轉速率範圍可為纖維型碳材料可以順利地分散於用於稀釋聚醯胺酸的有機溶劑中之條件，當溫度過高時，會有將聚醯胺酸轉化成聚醯亞胺的聚醯亞胺化反應過早進行的顧慮。

[0053] 同時，當導電性奈米粒子和聚醯亞胺各者分別塗覆於正極活性材料上，使得先塗覆導電性奈米粒子或先塗覆聚醯亞胺，藉由塗覆導電性奈米粒子可確保導電性網絡，藉由塗覆聚醯亞胺可防止與電解質接觸，但是，有著導電性奈米粒子與聚醯亞胺的角色相抵觸的顧慮，使得導電性奈米粒子塗覆於內側時，無法有利地確保導電性網絡，聚醯亞胺塗覆於內側時，無法防止導電性奈米粒子與

電解質接觸。

[0054] 但是，根據本發明的一個具體實施例之用於製備正極活性材料之方法，藉由實施步驟 1，可以在正極活性材料上形成導電性奈米粒子和聚醯亞胺均勻分散於其中的奈米膜，且可輕易地自彼確保導電性網絡，藉由在防止與電解質接觸中扮演極佳的角色，可以有效地防止副反應。

[0055] 根據本發明之聚醯胺酸係用於形成前述奈米膜中所含括的聚醯亞胺的先質材料，並可包括 4 組份聚醯胺酸。

[0056] 此 4 組份聚醯胺酸較佳地為包括苯均四酸二酐(pyromellitic dianhydride)、聯苯二酐、苯二胺和氧化二苯胺(oxydianiline)的聚醯胺酸。

[0057] 此外，未特別限制聚醯胺酸，且可使用此技術中一般已知的方法製備及使用，或可使用購買的市售材料。使用製備的聚醯胺酸時，可藉由使芳族酐和芳族二胺在極性芳族溶劑中反應而得到聚醯胺酸。其中，芳族酐和芳族二胺可以相同當量反應。

[0058] 特定言之，未特別限制芳族酐，其例子可包括由下列組成之群組中之任一者：酞酸酐、苯均四酸二酐(pyromellitic dianhydride)、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐、4',4-氧二酞酸酐、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、1,2,4-苯三甲酸乙二醇(trimellitic ethylene glycol)、4,4'-(4',4-異丙基二苯氧基)二酞酸酐和 1,2,4-苯三甲酸酐，或這些之

中的二或更多種類型之混合物。

[0059] 此外，未特別限制芳族二胺，其例子可包括選自由下列所組成之群組中之任一者：4,4'-氧二苯胺(4,4'-oxydianiline)、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(p-methylene dianiline)、丙基四甲基二矽氧烷、聚芳族胺、4,4'-二胺基二苯基砒、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯和 3,5-二胺基-1,2,4-三唑，或這些之中的二或更多種類型之混合物。

[0060] 以 100 重量%有機溶劑計，聚醯胺酸用量可為 0.1 重量%至 1 重量%。

[0061] 未特別限制有機溶劑，只要其為能夠溶解聚醯胺酸的溶劑即可，其例子可包括選自由下列所組成之群組：環己烷、四氯化碳、三氯甲烷、二氯甲烷、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺和 N-甲基吡咯啉酮，或這些之中的二或更多種類型之混合物。

[0062] 此外，如前述者，相對於 100 重量%正極活性材料，根據本發明之導電性奈米粒子的用量可為 0.05 重量%至 5 重量%，較佳地為 0.2 重量%至 2 重量%。

[0063] 步驟 2 係在正極活性材料表面上形成包括聚醯胺酸和導電性奈米粒子的膜之步驟，其藉由將正極活性材料分散於步驟 1 中製備的混合溶液中，以在正極活性材料表面上形成膜，且可藉由添加正極活性材料及使其均勻分散於混合溶液中，及之後經由加熱和濃縮所得者而移除溶劑的方式進行。

[0064] 未特別限制正極活性材料之分散，且例如，可藉由將正極活性材料引至混合溶液中，及之後使用高速攪拌機攪拌所得者達 1 小時或更長的時間的方式進行。

[0065] 步驟 3 係使得包括步驟 2 中製的膜之正極活性材料進行醯亞胺化反應以形成表面上有奈米膜形成之正極活性材料之步驟。

[0066] 醯亞胺化反應可藉由將包括步驟 2 中製得的膜之正極活性材料在 50℃ 至 100℃ 區間，在以 3℃ / 分鐘的速率加熱高至約 300℃ 至 400℃，及之後在 300℃ 至 400℃ 的溫度範圍內維持 10 分鐘至 120 分鐘的方式進行。此外，溫度可以 50℃ 至 100℃ 的區間提高，之後維持，例如，10 分鐘至 120 分鐘，及之後再度提高。更特定言之，可藉由各以 3℃ / 分鐘的速率將包括此膜的正極活性材料加熱至 60℃、120℃、200℃、300℃ 和 400℃，及於 60℃ 維持 30 分鐘，120℃ 維持 30 分鐘，200℃ 維持 60 分鐘，300℃ 維持 60 分鐘和 400℃ 維持 10 分鐘，的方式進行醯亞胺化反應。

[0067] 此外，本發明提出一種正極，其包括表面經塗覆之正極活性材料。

[0068] 此正極可使用此技術一般已知的方法製得。例如，經由將溶劑，和必要時，黏合劑、導電劑、填料和分散劑混入表面經塗覆之正極活性材料並攪拌所得者，製得正極活性材料漿料，之後將所得者施用(塗覆)於正極收集器上，及之後壓縮和乾燥所得者，而製得正極。

[0069] 正極收集器通常具有 3 μm 至 500 μm 的厚度，且可使用正極活性材料漿料易黏附並具有高導電性且不會造成對應的電池之化學變化的任何金屬材料。正極收集器的非限制例可包括銅、不銹鋼、鋁、鎳、鈦、經烘烤的碳或鋁、或其表面經碳、鎳、鈦、銀之類處理的不銹鋼、鋁-鎳合金等。此外，欲黏合至正極活性材料，可以使用表面上有細微不均勻度的形式，或者具有各種形式者，如膜、片、箔、網、多孔材料、泡沫和非梭織物。

[0070] 用於形成正極的溶劑包括有機溶劑(如 N-甲基吡咯啉酮(NMP)、二甲基甲醯胺(DMF)、丙酮和二甲基乙醯胺)、水之類，這些溶劑可以單獨使用或以二或更多類型之混合物使用。考慮施用的漿料厚度和產率，溶劑用量係能夠溶解和分散正極活性材料、黏合劑和導電劑的量。

[0071] 黏合劑係輔助正極活性材料與導電劑之黏合及用於正極收集器之黏合的組份，例如，各種類型的黏合劑聚合物，如聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HFP)、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、羧甲基纖維素(CMC)、澱粉、羧丙基纖維素、再生的纖維素、聚乙烯基吡咯啉酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸、乙烯-丙烯-二烯單體(EPDM)、磺化的 EPDM、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、氟橡膠、聚丙烯酸、其氫經 Li、Na、Ca 之類取代的聚合物、或各種共聚物。

[0072] 未特別限制導電劑，只要其具有導電性且未引發對應電池的化學變化即可，其例子可包括石墨，如天

然石墨或人造石墨；碳黑，如碳黑、乙炔黑、科琴碳黑(ketjen black)、槽黑(channel black)、爐黑、燈黑、或熱導電性碳黑(thermal black)；導電性纖維，如碳纖維或金屬纖維；導電管，如碳奈米管；金屬粉末，如氟化碳粉末、鋁或鎳粉；導電性鬚狀物，如氧化鋅和鈦酸鉀；導電性金屬氧化物，如氧化鈦；和導電性材料，如聚伸苯基衍生物。

[0073] 填料係用以抑制正極膨脹的組份，其使用可視須要決定，未特別限制填料，以要其為不會引發對應的電池中之化學變化的纖維材料即可。其例子包括以烯烴為底的聚合物，如聚乙烯和聚丙烯；及纖維材料，如玻璃纖維和碳纖維。

[0074] 可以使用水性分散劑或有機分散劑(如 N-甲基-2-吡咯啉酮)作為分散劑。

[0075] 塗覆可使用此技術一般知道的方法進行，例如，可藉由將正極活性材料漿料分佈於正極收集器的上表面上，及之後使用刮刀等均勻地分散該漿料等方式進行。此方法之外，可使用模鑄、間歇塗覆和網版印刷方法。

[0076] 未特別限制乾燥，但可在 50℃ 至 200℃ 的真空烤箱中進行 1 天或更短的時間。

[0077] 此外，本發明提出鋰二次電池，其包括正極、負極和配置於正極和負極之間的隔板。

[0078] 根據本發明之具體實施例之鋰二次電池包括其表面經包括聚醯亞胺和碳黑的奈米膜塗覆之正極活性材

料的正極、負極、配置於正極和負極之間的隔板、和電解質。

[0079] 此外，根據本發明之具體實施例之鋰二次電池在一般電壓和高電壓範圍皆展現極佳的壽命性質，且特別地，在高溫和高電壓範圍中具有更佳的壽命性質。特定言之，此鋰二次電池具有 4.2 V 至 5.0 V 的充電電壓。

[0080] 本說明中所謂的“一般電壓”是指鋰二次電池的充電電壓範圍在由 3.0 V 至低於 4.2 V 的範圍內，“高電壓”是指充電電壓在由 4.2 V 至 5.0 V 的範圍內，“高溫”是指由 45°C 至 65°C 的範圍。

[0081] 未特別限制負極，且可藉由將負極活性材料漿料施用於負極收集器的一面上的上表面上，及之後乾燥所得者而製得，負極活性材料漿料除了負極活性材料以外，可視須要地包括添加劑，如黏合劑、導電劑、填料和分散劑。

[0082] 作為根據本發明之具體實施例之負極中所用的負極活性材料，一般使用能夠吸收和釋出鋰離子的碳材料、鋰金屬、矽、錫之類。較佳地使用碳材料，低晶碳和高晶碳皆可用。低晶碳基本上包括軟碳和硬碳，高晶碳基本上包括天然石墨、Kish 石墨、熱解碳、以碳纖維為底的介晶相瀝青、介晶相微珠、介晶相瀝青、和經高溫烘烤的碳，如石油或煤焦瀝青衍生的焦炭。

[0083] 負極收集器可與前述正極收集器相同，或含括於其中，含括於負極中的添加劑(如黏合劑、導電劑、

填料和分散劑)可以與前述製備正極中所用者相同，或含括於其中。

[0084] 此外，隔板可為具有高離子穿透性和機械強度的分隔薄膜，且通常具有 0.01 μm 至 10 μm 的孔徑和 5 μm 至 300 μm 的厚度。作為此隔板，多孔聚合物膜，例如，自聚烯烴為底的聚合物(如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物和乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物)製得的多孔聚合物膜可以單獨使用或以其層合物使用。或者，可以使用常用的多孔非梭織物，例如，高熔點玻璃纖維或聚對酞酸乙二酯製的非梭織物，但是，隔板不限於此。

[0085] 本發明所用電解質可包括電解質中常用的鋰鹽，且未特別限制。

[0086] 鋰鹽的陰離子可為選自由以下者所組成的群組中之一或多者： F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 和 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 。

[0087] 本發明中使用的電解質可包括鋰二次電池製備中可用之以有機為底的液態電解質、以無機為底的液態電解質、固態聚合物電解質、凝膠類型的聚合物電解質、固態無機電解質、熔化的無機電解質之類，但不限於此。

[0088] 未特別限制本發明之鋰二次電池的外觀，且可包括使用罐的圓筒型、四方型、囊型、硬幣型之類。

[0089] 根據本發明之鋰二次電池可用於電池槽作為小裝置的電力供應器，且可較佳地作為包括數個電池槽的中至大尺寸電池模組的單元電池。

[0090] 中至大尺寸裝置的較佳例子包括電動載具、混合電動載具、插置式混合電動載具和電力儲存系統，但是，裝置不限於此。

[0091] 下文中，將對照實例地特定描述本發明。但是，根據本發明之實例可被修飾成各種其他形式，且不應將本發明之範圍解讀為限於以下描述的例子。提出本發明的實例以對具有此技術之一般知識者更完整地描述本發明。

[0092] 實例

[0093] 下文中，以實例和試驗例進一步描述本發明，但本發明不限於這些實例和試驗例。

[0094] 製備例 1

[0095] 藉由將具有 30%固體和 27 nm 的平均粒徑之 3 g 銻錫氧化物(ATO)漿料(Advanced Nano Products，韓國)添加和均勻分散於已稀釋於二甲基乙醯胺中以具有 0.5 重量%的 20 g 聚醯胺酸溶液中，製得聚醯胺酸和銻錫氧化物的混合溶液(聚醯亞胺：導電性奈米粒子=1:3)。

[0096] 在製得的混合溶液中，引入 20 g 的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子作為正極活性材料，之後，將所得者使用高速攪拌器攪拌 1 小時。持續攪拌的同時，溫度提高至溶劑的沸點以蒸發溶劑，結果，製得表面經包括聚醯胺酸和銻錫氧化物的膜塗覆之正極活性材料。

[0097] 藉由將製得之表面經包括聚醯胺酸和銻錫氧化物的膜塗覆之正極活性材料以 3°C / 分鐘的速率加熱至 60°C 、 120°C 、 200°C 、 300°C 和 400°C ，並於 60°C 維持 30 分鐘， 120°C 維持 30 分鐘， 200°C 維持 60 分鐘， 300°C 維持 60 分鐘和 400°C 維持 10 分鐘，進行醯亞胺化反應。完成醯亞胺化反應時，製得表面經包括聚醯亞胺和銻錫氧化物的奈米膜塗覆之 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極活性材料。

[0098] 製備例 2

[0099] 以與製備例 1 中相同的方式製備表面經包括聚醯亞胺和銻錫氧化物的奈米膜塗覆之 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極活性材料，但使用具有 30% 固體和 30 nm 的平均粒徑的銻錫氧化物漿料 (Advanced Nano Product) 代替銻錫氧化物漿料。

[0100] 製備例 3

[0101] 以與製備例 1 中相同的方式製備表面經包括聚醯亞胺和鋁鋅氧化物的奈米膜塗覆之

$\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極活性材料，但使用具有 20%固體和 20 nm 的平均粒徑的鋁鋅氧化物漿料(Advanced Nano Product)代替銻錫氧化物漿料。

[0102] 製備例 4

[0103] 以與製備例 1 中相同的方式製備表面經包括聚醯亞胺和氧化鋅漿料的奈米膜塗覆之

$\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極活性材料，但使用具有 20%固體和 25 nm 的平均粒徑的氧化鋅漿料(Advanced Nano Product)代替銻錫氧化物漿料。

[0104] 製備例 5

[0105] 以與製備例 1 中相同的方式製備表面經奈米膜塗覆之 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極活性材料，但調整聚醯胺酸在二甲基乙醯胺中的稀釋濃度、溶液量、和銻錫氧化物(ATO)漿料(Advanced Nano Products，韓國)的添加量，使得奈米膜中之聚醯亞胺和導電性奈米粒子的重量比為 1:0.5。

[0106] 製備例 6

[0107] 以與製備例 1 中相同的方式製備表面經奈米膜塗覆之 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極活性材料，但調整聚醯胺酸在二甲基乙醯胺中的稀釋濃度、溶液量、和銻錫氧化物(ATO)漿料(Advanced Nano Products，韓國)的添加

量，使得奈米膜中之聚醯亞胺和導電性奈米粒子的重量比為 1:7。

[0108] 製備例 7

[0109] 以與製備例 1 中相同的方式製備表面經包括奈米膜塗覆之 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極活性材料，但調整聚醯胺酸在二甲基乙醯胺中的稀釋濃度、溶液量、和銻錫氧化物(ATO)漿料(Advanced Nano Products, 韓國)的添加量，使得奈米膜中之聚醯亞胺和導電性奈米粒子的重量比為 1:10。

[0110] 比較用製備例 1

[0111] 使用表面未經塗覆的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

[0112] 比較用製備例 2

[0113] 以與製備例 1 中相同的方式製備表面經聚醯亞胺塗覆的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極活性材料，但未添加製備例 1 中的銻錫氧化物漿料。

[0114] 比較用製備例 3

[0115] 以與製備例 1 中相同的方式製備表面經包括聚醯亞胺和碳黑的奈米膜塗覆之 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極活性材料，但使用具有 30 nm 之平均粒徑的碳黑代替銻錫氧化物漿料。

[0116] 比較用製備例 4

[0117] 以與製備例 1 中相同的方式製備表面經包括聚醯亞胺和碳奈米管的奈米膜塗覆之 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極活性材料，但使用碳奈米管代替銻錫氧化物漿料。

[0118] 比較用製備例 5

[0119] 以與製備例 1 中相同的方式製備表面經奈米膜塗覆之 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極活性材料，但調整聚醯胺酸在二甲基乙醯胺中的稀釋濃度、溶液量、和銻錫氧化物 (ATO) 漿料 (Advanced Nano Products, 韓國) 的添加量，使得奈米膜中之聚醯亞胺和導電性奈米粒子的重量比為 1:0.1。

[0120] 比較用製備例 6

[0121] 以與製備例 1 中相同的方式製備表面經奈米膜塗覆之 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極活性材料，但調整聚醯胺酸在二甲基乙醯胺中的稀釋濃度、溶液量、和銻錫氧化物 (ATO) 漿料 (Advanced Nano Products, 韓國) 的添加量，使得奈米膜中之聚醯亞胺和導電性奈米粒子的重量比為 1:12。

[0122] 實例 1

[0123] 正極之製備

[0124] 製備例 1 中製得之表面經塗覆的

$\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極活性材料、作為導電劑的碳黑、和作為黏合劑的聚偏二氟乙烯(PVdF)以 95:3:2 的重量比混合，所得者加至 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)溶劑中以製得正極活性材料漿料。將此正極活性材料漿料施用於厚度約 20 μm 的鋁(Al)薄膜(正極收集器)上，所得者於 130°C 乾燥 2 小時，之後滾壓以製得正極。

[0125] 負極之製備

[0126] 使用鋰金屬箔片作為負極。

[0127] 電解質之製備

[0128] 將 LiPF_6 加至藉由混合體積比為 1:2 的碳酸乙二酯(EC)和碳酸乙基甲酯(EMC)而製得的非水性電解質溶劑中，製得 1M LiPF_6 非水性電解質，作為電解質。

[0129] 鋰二次電池之製備

[0130] 藉一般方法，使用製得的正極、負極和聚乙烯隔板(Tonen Chemical Corporation, F2OBHE, 厚度=20 μm)及於其間提供電解質及混合的聚丙烯隔板，製備聚合物型電池之後，注入製得的非水性電解質以製得硬幣型鋰二次電池。

[0131] 實例 2

[0132] 以與實例 1 中相同的方式製得鋰二次電池，

但使用製備例 2 製得的正極活性材料代替製備例 1 製得的正極活性材料。

[0133] 實例 3

[0134] 以與實例 1 中相同的方式製得鋰二次電池，但使用製備例 3 製得的正極活性材料代替製備例 1 製得的正極活性材料。

[0135] 實例 4

[0136] 以與實例 1 中相同的方式製得鋰二次電池，但使用製備例 4 製得的正極活性材料代替製備例 1 製得的正極活性材料。

[0137] 實例 5

[0138] 以與實例 1 中相同的方式製得鋰二次電池，但使用製備例 5 製得的正極活性材料代替製備例 1 製得的正極活性材料。

[0139] 實例 6

[0140] 以與實例 1 中相同的方式製得鋰二次電池，但使用製備例 6 製得的正極活性材料代替製備例 1 製得的正極活性材料。

[0141] 實例 7

[0142] 以與實例 1 中相同的方式製得鋰二次電池，但使用製備例 7 製得的正極活性材料代替製備例 1 製得的正極活性材料。

[0143] 比較例 1

[0144] 以與實例 1 中相同的方式製得鋰二次電池，但使用比較用製備例 1 製得的正極活性材料代替製備例 1 製得的正極活性材料。

[0145] 比較例 2

[0146] 以與實例 1 中相同的方式製得鋰二次電池，但使用比較用製備例 2 製得的正極活性材料代替製備例 1 製得的正極活性材料。

[0147] 比較例 3

[0148] 以與實例 1 中相同的方式製得鋰二次電池，但使用比較用製備例 3 製得的正極活性材料代替製備例 1 製得的正極活性材料。

[0149] 比較例 4

[0150] 以與實例 1 中相同的方式製得鋰二次電池，但使用比較用製備例 4 製得的正極活性材料代替製備例 1 製得的正極活性材料。

[0151] 比較例 5

[0152] 以與實例 1 中相同的方式製得鋰二次電池，但使用比較用製備例 5 製得的正極活性材料代替製備例 1 製得的正極活性材料。

[0153] 比較例 6

[0154] 以與實例 1 中相同的方式製得鋰二次電池，但使用比較用製備例 6 製得的正極活性材料代替製備例 1 製得的正極活性材料。

[0155] 試驗例 1: SEM 顯微照片

[0156] 使用電子顯微鏡(FE-SEM)分析製備例 1 及比較用製備例 1、比較用製備例 2 和比較用製備例 4 中製得之正極活性材料的形態。其結果分別示於圖 1 至圖 4。

[0157] 特定檢視時，圖 1 係觀察本發明之實例 1 中製備之表面經包括聚醯亞胺和銻錫氧化物的奈米膜塗覆之 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子的表面之結果，可看到聚醯亞胺和銻錫氧化物(作為導電性奈米粒子)充分分散於其中之具有幾奈米厚度的奈米膜形成於經塗覆的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子表面上。

[0158] 圖 2 出示比較用製備例 1 的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子，其為表面未經塗覆的純 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子，且該表面上無塗層存在，而圖 3 出示其表面經

比較用製備例 2 製備的聚醯亞胺塗覆的

$\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子，並觀察到聚醯亞胺塗層形成。

[0159] 此外，圖 4 出示比較用製備例 4 中製得之其表面經聚醯亞胺和碳奈米管塗覆的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子，觀察發現碳奈米管聚集而非均勻分散。

[0160] 試驗例 2：取決於材料，充電和放電容量和效率性質之評估

[0161] 欲比較性地評估實例 1 至 4 和比較例 1 至 4 中製得的各個鋰二次電池的充電和放電容量和效能性質，各個鋰二次電池(電池容量 4.3 mAh)以 3 V 至 4.4 V 的電壓區段於 45°C 以 0.5C 充電和放電。C-比率係電池以 0.5C 以 0.1C 充電時的容量和以 2C 放電時的容量之比，其使用以下算式表示：

[算式 1]

C-比率 = (以 2C 放電時的容量值) / (以 0.1C 放電時的容量值)

[表 1]

類別	奈米膜	首次 充電容量 (mAh/g)	首次 放電容量 (mAh/g)	首次效率 (%)	C-比率 (%)	第50次容量 維持率 (%)
實例 1	PI+ATO	213	202	94.8	92.1	95
實例 2	PI+ITO	213	202	94.8	92.1	95
實例 3	PI+AZO	211	200	94.8	91.9	95
實例 4	PI+ZO	212	201	94.8	92.0	95
比較例 1	-	212	201	94.8	92.0	80
比較例 2	PI	214	202	94.8	85.0	90
比較例 3	PI+CB	212	201	94.8	90.0	90
比較例 4	PI+CNT	212	201	94.8	90.0	90

[0162] 如表 1 可見者，證實相較於比較例 1 至比較例 4 的鋰二次電池，實例 1 至 4 的鋰二次電池具有類似的初充電和放電容量，但具有明顯更優良的比率決定性質(C-比率)和第 50 次容量維持率。

[0163] 特定地檢視時，證實相較於比較例 1 之包括表面未經塗覆的正極活性材料之鋰二次電池，根據本發明之實例 1 至實例 4 的鋰二次電池具有類似的比率決定性

質，但具有明顯更優良的第 50 次容量維持率，且相較於比較例 2 之包括表面僅經聚醯亞胺塗覆的正極活性材料之鋰二次電池，根據本發明之實例 1 至實例 4 的鋰二次電池具有明顯更優良的第 50 次容量維持率和比率決定性質。

[0164] 此外，相較於比較例 3 之其表面經聚醯亞胺和碳黑塗覆之鋰二次電池，及相較於比較例 4 之其表面經聚醯亞胺和碳奈米管塗覆的鋰二次電池，實例 1 至實例 4 之包括根據本發明之正極活性材料的鋰二次電池展現些微更優良的比率決定性質和明顯更優良的第 50 次容量維持率。

[0165] 據此，證實相較於比較例 1 至 4 之鋰二次電池的性能，實例 1 至 4 之鋰二次電池的性能通常獲得改良。

[0166] 試驗例 3：取決於含量，充電和放電容量和效率性質之評估

[0167] 欲比較性地評估實例 1、5 至 7 及比較例 5 和 6 中製得的各個鋰二次電池的充電和放電容量和效能性質，使用與試驗例 2 中相同的方法，其結果示於以下的表 2。

[表 2]

類別	奈米膜 (PI:N.P.)	首次 充電容量 (mAh/g)	首次 放電容量 (mAh/g)	首次效率 (%)	C-比率 (%)	第50次容量 維持率 (%)
實例 1	1:3	213	202	94.8	92.1	95
實例 5	1:0.5	213	202	94.8	91.8	95
實例 6	1:7	213	202	94.8	92.3	95
實例 7	1:10	213	202	94.8	93.0	95
比較例 5	1:0.1	213	202	94.8	86	90
比較例 6	1:13	213	202	94.8	92	85

[0168] 如由表 2 可看出者，相較於比較例 5 和 6 的鋰二次電池，實例 1、5 至 7 的鋰二次電池具有類似的初始充電和放電容量，證實奈米膜中的聚醯亞胺和導電性奈米粒子的混合重量比並非影響容量的因素，但其證實比率決定性質(C-比率)和第 50 次容量維持率明顯較佳。

[0169] 由以上結果所示，證實根據本發明之實例 1、5 至 7 的鋰二次電池與奈米膜中具有較低或較高的聚醯亞胺和導電性奈米粒子之混合重量比之比較例 5 和 6 的鋰二次電池在比率決定性質和第 50 次容量維持率的性能方面有顯著的不同。

[0170] 據此，證實相較於比較例 5 和 6 的

鋰二次電池，實例 1、5 至 7 的鋰二次電池之性能通常獲得改良。

申請專利範圍

1. 一種表面塗覆之正極活性材料，其包含：

正極活性材料；和

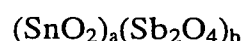
塗覆於該正極活性材料表面上之包括聚醯亞胺(PI)和導電性奈米粒子的奈米膜，

其中該導電性奈米粒子係選自由下列所組成的群組中之一或多種類型：銻錫氧化物、銻錫氧化物、鋁鋅氧化物和氧化鋅。

2. 如申請專利範圍第 1 項之表面塗覆之正極活性材料，其中該奈米膜所包括之聚醯亞胺和該導電性奈米粒子具有 1:0.5 至 1:10 的重量比。

3. 如申請專利範圍第 1 項之表面塗覆之正極活性材料，其中該銻錫氧化物係以下化學式 1 表示的化合物：

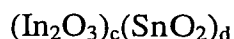
[化學式 1]



其中，式中， $a:b=85:15$ 至 $97:3$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 項之表面塗覆之正極活性材料，其中該銻錫氧化物係以下化學式 2 表示的化合物：

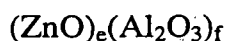
[化學式 2]



其中，式中， $c:d=85:15$ 至 $95:5$ 。

5. 如申請專利範圍第 1 項之表面塗覆之正極活性材料，其中該鋁鋅氧化物係以下化學式 3 表示的化合物：

[化學式 3]



其中，式中， $e:f=97:3$ 至 $99:1$ 。

6. 如申請專利範圍第 1 項之表面塗覆之正極活性材料，其中該導電性奈米粒子具有低於 50 nm 的平均粒徑。

7. 如申請專利範圍第 1 項之表面塗覆之正極活性材料，其中該奈米膜具有由 1 nm 至 200 nm 的厚度範圍。

8. 如申請專利範圍第 1 項之表面塗覆之正極活性材料，其中以 100 重量%表面塗覆之正極活性材料總重計，該導電性奈米粒子含量係由 0.05 重量%至 5 重量%。

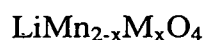
9. 如申請專利範圍第 1 項之表面塗覆之正極活性材料，其中該正極活性材料係選自由下列所組成的群組中之任何一者：下列化學式 4 至化學式 6 之氧化物、 V_2O_5 、 TiS 和 MoS ，或這些之中的二或更多類型之混合物：

[化學式 4]



$(-0.5 \leq x \leq 0.6, 0 \leq a, b, c \leq 1, x+a+b+c=1)$ ；

[化學式 5]



(M 係選自由下列所組成之群組中之一或多種元素：
 Ni 、 Co 、 Fe 、 P 、 S 、 Zr 、 Ti 和 Al ， $0 \leq x \leq 2$)；

[化學式 6]



(M 係選自由下列所組成之群組中之一或多種元素：Al、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、Zn 和 Y，X 係選自由下列所組成之群組中之一或多種元素：F、S 和 N， $-0.5 \leq a \leq +0.5$ ， $0 \leq x \leq 0.5$ ， $0 \leq b \leq 0.1$)。

10. 如申請專利範圍第 9 項之表面塗覆之正極活性材料，其中該正極活性材料係選自由下列所組成之群組中之任一者：LiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄、Li[Ni_aCo_bMn_c]O₂ ($0 < a, b, c \leq 1$ ， $a + b + c = 1$) 和 LiFePO₄，或這些之中的二或更多種類型之混合物。

11. 一種製備表面塗覆之正極活性材料之方法，其包含：

將導電性奈米粒子混合和分散於有機溶劑稀釋用的聚醯胺酸(polyamic acid)中，以製備混合溶液；

藉由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表面上形成包括聚醯胺酸和該導電性奈米粒子的膜；和

使成膜的正極活性材料進行醯亞胺化反應，

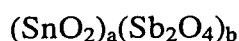
其中該導電性奈米粒子係選自由下列所組成的群組中之一或多種類型：銻錫氧化物、銻錫氧化物、鋁鋅氧化物和氧化鋅。

12. 如申請專利範圍第 11 項之製備表面塗覆之正極活性材料之方法，其中以 50℃ 至 100℃ 的區間，在以 3℃ / 分鐘的速率將溫度提高到 300℃ 至 400℃ 的同時，進行該醯亞胺化反應。

13. 如申請專利範圍第 12 項之製備表面塗覆之正極活性材料之方法，其中該醯亞胺化反應進一步包括在升溫之後，維持於 300℃ 至 400℃ 的溫度範圍達 10 分鐘至 120 分鐘。

14. 如申請專利範圍第 11 項之製備表面塗覆之正極活性材料之方法，其中該銻錫氧化物係以下化學式 1 表示的化合物：

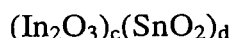
[化學式 1]



其中，式中， $a:b=85:15$ 至 $97:3$ 。

15. 如申請專利範圍第 11 項之製備表面塗覆之正極活性材料之方法，其中該銦錫氧化物係以下化學式 2 表示的化合物：

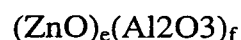
[化學式 2]



其中，式中， $c:d=85:15$ 至 $95:5$ 。

16. 如申請專利範圍第 11 項之製備表面塗覆之正極活性材料之方法，其中該鋁鋅氧化物係以下化學式 3 表示的化合物：

[化學式 3]



其中，式中， $e:f=97:3$ 至 $99:1$ 。

17. 如申請專利範圍第 11 項之製備表面塗覆之正極活性材料之方法，其中以 100 重量%有機溶劑計，聚醯胺

酸用量是由 0.1 重量%至 1 重量%。

18. 如申請專利範圍第 11 項之製備表面塗覆之正極活性材料之方法，其中該聚醯胺酸係藉由使芳族酐和二胺以相同當量反應所製備。

19. 如申請專利範圍第 18 項之製備表面塗覆之正極活性材料之方法，其中該芳族酐係選自由下列所組成之群組中之任一者：酞酸酐、苯均四酸二酐、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐、4',4-氧二酞酸酐、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、1,2,4-苯三甲酸乙二醇、4,4'-(4',4-異丙基二苯氧基)二酞酸酐和 1,2,4-苯三甲酸酐，或這些之中的二或更多種類型之混合物。

20. 如申請專利範圍第 18 項之製備表面塗覆之正極活性材料之方法，其中該二胺係選自由下列所組成之群組中之任一者：4,4'-氧二苯胺、對-苯二胺、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)-苯基)丙烷、對伸甲基二苯胺、丙基四甲基二矽氧烷、聚芳族胺、4,4'-二胺基二苯基砒、2,2'-雙(四氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯和 3,5-二胺基-1,2,4-三唑，或這些之中的二或更多種類型之混合物。

21. 如申請專利範圍第 11 項之製備表面塗覆之正極活性材料之方法，其中該聚醯胺酸包括 4 組份聚醯胺酸。

22. 如申請專利範圍第 21 項之製備表面塗覆之正極活性材料之方法，其中該 4 組份聚醯胺酸係包括苯均四酸二酐(pyromellitic dianhydride)、聯苯二酐、苯二胺和氧化二苯胺(oxydianiline)之聚醯胺酸。

23. 如申請專利範圍第 11 項之製備表面塗覆之正極活性材料之方法，其中該有機溶劑係選自由下列所組成之群組：環己烷、四氯甲烷、三氯甲烷、二氯甲烷、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺和 N-甲基吡咯啉酮，或這些之中的二或更多種類型之混合物。

24. 一種正極，其包含如申請專利範圍第 1 項之表面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；

負極；和

配置於該正極和該負極之間的隔板。

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

圖式

圖 1

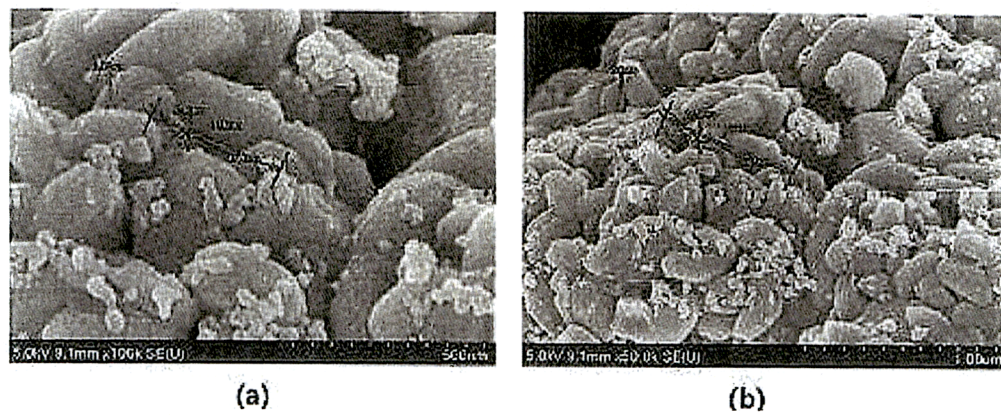


圖 2

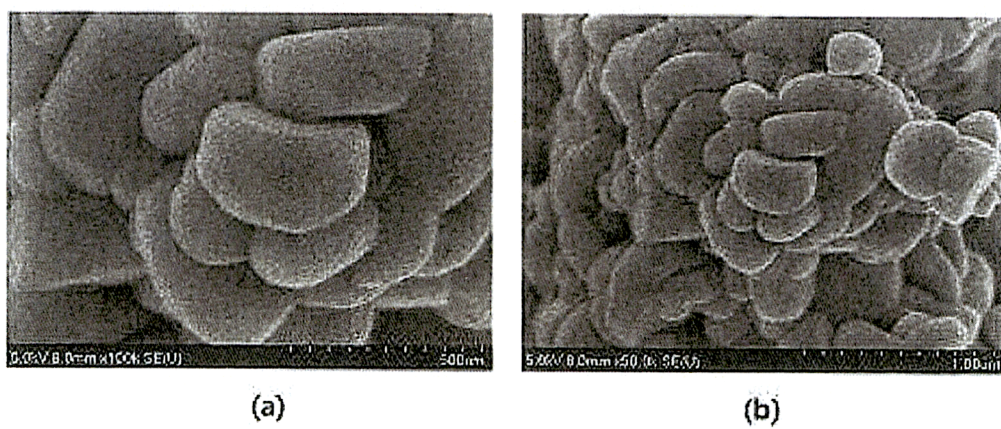


圖 3

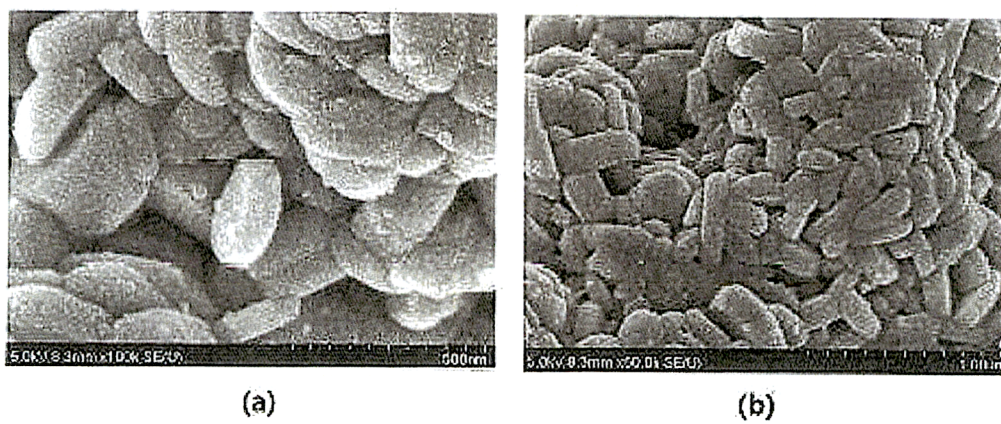


圖 4

