(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106165163 B
(45)授权公告日 2019.03.15

(21)申请号 201580006270.6

(22)申请日 2015.01.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106165163 A

(43)申请公布日 2016.11.23

(30)优先权数据
10-2014-0010008 2014.01.28 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.07.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2015/000936 2015.01.28

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/115815 KO 2015.08.06

(73)专利权人 株式会社LG化学
地址 韩国首尔
专利权人 蔚山科学技术院

(72)发明人 张旭 李相英 曹昇范 朴张勋 金周明

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
代理人 陈海涛 穆德骏

(51)Int.Cl.
H01M 4/62(2006.01) (续)

(56)对比文件
WO 2013147087 A1,2013.10.03,
CN 103199257 A,2013.07.10,
CN 103515584 A,2014.01.15,
Jang-Hoon Park et al."A novel ion-conductive protection skin based on polyimide gel polymer electrolyte: application to nanoscale coating layer of high voltage LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 cathode materials for lithium-ion batteries".《Journal of materials chemistry》.2012,第22卷第12574-12581页.
Jang-Hoon Park et al."Polyimide gel polymer elecrtolyte-nanoencapsulated LiCoO2 cathode materials for high-voltage Li-ion batetries".《Electrochemistry communications》.2010,第12卷第1099-1102页.
Jang-Hoon Park et al."Polyimide/carbon black composite nanocoating layers as a ficile surface modification strategy for high-voltage lithium ion cathode materials".《Journal of Materials Chemistry A》.2013,第1卷第12441-12447页.

审查员 栗志同

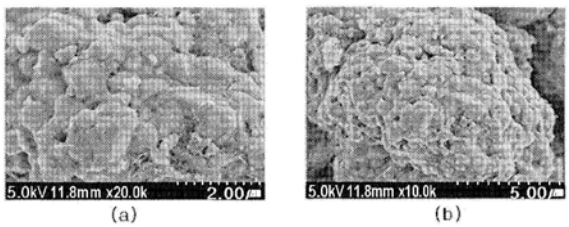
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

表面涂布的正极活性材料、其制备方法以及包含其的锂二次电池

(57)摘要

本发明涉及一种表面涂布的正极活性材料及其制备方法,所述表面涂布的正极活性材料包含:正极活性材料;和涂布在所述正极活性材料表面上的纳米膜,其中所述纳米膜包含聚酰亚胺(PI)和纤维碳材料。根据本发明的实施方案,当正极活性材料的表面涂布有包含聚酰亚胺和纤维碳材料的纳米膜时,防止所述正极活性材料与电解液之间直接接触,从而抑制所述正极活性材料与所述电解液之间的副反应。因此,二次电池的循环寿命特性可以明显提高。特别地,在高温和高电压条件下,循环寿命特性和电导率可以提高。



(a) (b)

CN 106165163 B

[转续页]

[接上页]

(51)Int.Cl.

H01M 4/525(2006.01)

H01M 4/505(2006.01)

H01M 4/13(2006.01)

H01M 10/052(2006.01)

1.一种表面涂布的正极活性材料,包含:

正极活性材料;和

涂布在所述正极活性材料的表面上的纳米膜,

其中所述纳米膜包含聚酰亚胺和碳纳米管,

所述碳纳米管经历表面处理以均匀分布在所述纳米膜中。

2.根据权利要求1所述的表面涂布的正极活性材料,所述纳米膜的厚度为1nm～200nm。

3.根据权利要求1所述的表面涂布的正极活性材料,其中以1:1～1:10的重量比包含所述聚酰亚胺和所述碳纳米管。

4.根据权利要求1所述的表面涂布的正极活性材料,其中基于所述表面涂布的正极活性材料的总重量,所述碳纳米管的含量为0.05重量%～5重量%。

5.根据权利要求1所述的表面涂布的正极活性材料,其中所述碳纳米管的平均直径为5nm～100nm,且平均主轴长度为0.1μm～5μm。

6.根据权利要求1所述的表面涂布的正极活性材料,其中所述碳纳米管具有1～1000的长宽比。

7.根据权利要求1所述的表面涂布的正极活性材料,其中所述正极活性材料是选自如下物质中的任意一种物质或两种以上物质的混合物:具有如下化学式1～3的氧化物、V_2O_5、TiS和MoS,

〈化学式1〉

$Li_{1+x}[Ni_aCo_bMn_c]O_2$,其中$-0.5\leqslant x\leqslant 0.6$;$0\leqslant a,b,c\leqslant 1$;且$x+a+b+c=1$;

〈化学式2〉

$LiMn_{2-x}M_xO_4$,其中M是选自如下元素中的至少一种元素:Ni、Co、Fe、P、S、Zr、Ti和Al;且$0\leqslant x\leqslant 2$;

〈化学式3〉

$Li_{1+a}Fe_{1-x}M_x(PO_{4-b})X_b$,其中M是选自如下元素中的至少一种元素:Al、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、Zn和Y;X是选自如下元素中的至少一种元素:F、S和N;$-0.5\leqslant x\leqslant 0.5$;$0\leqslant x\leqslant 0.5$;且$0\leqslant b\leqslant 0.1$。

8.根据权利要求7所述的表面涂布的正极活性材料,其中所述正极活性材料是选自如下物质中的任意一种物质或两种以上物质的混合物:

$LiCoO_2$;

$LiNiO_2$;

$LiMnO_2$;

$LiMn_2O_4$;

$Li[Ni_aCo_bMn_c]O_2$,其中$0<a,b,c\leqslant 1$,且$a+b+c=1$;和

$LiFePO_4$。

9.一种制备权利要求1的表面涂布的正极活性材料的方法,所述方法包括:

将碳纳米管混合并分散在稀释有聚酰胺酸的有机溶剂中,以制备混合溶液;

将正极活性材料分散在所述混合溶液中以在所述正极活性材料的表面上形成包含所述聚酰胺酸和所述碳纳米管的膜;以及

对包含所述膜的所述正极活性材料实施亚胺化。

10.根据权利要求9所述的方法，其中所述亚胺化包括：在300℃～400℃的范围内保持10分钟～120分钟。

11.根据权利要求10所述的方法，其中所述亚胺化还包括：在保持温度之前，在50℃～100℃的间隔下在3℃/分钟的加热速度下加热至高达300℃～400℃。

12.根据权利要求9所述的方法，其中所述碳纳米管的平均直径为5nm～100nm，且平均主轴长度为0.1μm～5μm。

13.根据权利要求9所述的方法，其中所述碳纳米管具有1～1000的长宽比。

14.根据权利要求9所述的方法，其中基于100重量份的所述正极活性材料，以0.05重量份～5重量份的量使用所述碳纳米管。

15.根据权利要求9所述的方法，其中基于100重量份的所述有机溶剂，以0.1重量份～1重量份的量对所述聚酰胺酸进行稀释。

16.根据权利要求9所述的方法，其中通过使得芳族酸酐与二胺在相同的当量下反应，制备所述聚酰胺酸。

17.根据权利要求16所述的方法，其中所述芳族酸酐是选自如下物质中的任意一种物质或两种以上物质的混合物：邻苯二甲酸酐、苯均四酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、4',4-氧二邻苯二甲酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、偏苯三乙二醇、4,4'-(4',4-异丙基双苯氧基)双邻苯二甲酸酐和偏苯三酸酐。

18.根据权利要求16所述的方法，其中所述二胺是选自如下物质中的任意一种物质或两种以上物质的混合物：4,4'-氧二苯胺、对苯基二胺、2,2-双(4-(4-氨基苯氧基)-苯基)丙烷、对亚甲基二苯胺、丙基四甲基二硅氧烷、聚芳胺、4,4'-二氨基二苯砜、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯和3,5-二氨基-1,2,4-三唑。

19.根据权利要求9所述的方法，其中所述聚酰胺酸包括季聚酰胺酸。

20.根据权利要求19所述的方法，其中所述季聚酰胺酸包括苯均四酸二酐、联苯二酐、苯二胺和氧二苯胺。

21.根据权利要求9所述的方法，其中所述有机溶剂包含选自如下物质中的任意一种物质或两种以上物质的混合物：环己烷、四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和N-甲基吡咯烷酮。

22.一种正极，所述正极包含权利要求1的表面涂布的正极活性材料。

23.一种锂二次电池，所述锂二次电池包含权利要求22的正极。

24.根据权利要求23所述的锂二次电池，具有4.2V～5.0V的充电电压。

表面涂布的正极活性材料、其制备方法以及包含其的锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种表面涂布的正极(positive electrode)活性材料、其制备方法以及包含其的锂二次电池，且更特别地，涉及一种正极活性材料、其制备方法以及包含其的锂二次电池，所述正极活性材料用包含聚酰亚胺(PI)和纤维碳材料的纳米膜进行表面涂布。

背景技术

[0002] 自1991年锂二次电池作为紧凑、质轻且高容量的电池出现以来，锂二次电池已经被广泛用作便携式装置的电源。随着近期在电子、通讯和计算机行业内的快速发展，出现了摄像机、蜂窝电话、膝上型电脑、个人计算机等且正在持续发展。而且，对作为用于驱动这种信息和通讯用移动电子装置的电源的锂二次电池的需求增加。

[0003] 锂二次电池的限制在于，其循环寿命随其重复充电和放电而急剧下降。

[0004] 循环寿命特性的这种下降是由于正极与电解液之间的副反应造成的，且这种现象在高电压和高温状态下变得更严重。

[0005] 因此，需要开发一种用于高电压下的二次电池，为此，用于控制正极活性材料与电解液之间的副反应或在电极界面处的反应的技术是非常重要的。

[0006] 为了克服这些限制，开发了在正极活性材料的表面上涂布包括Mg、Al、Co、K、Na、Ca等的金属氧化物的技术。

[0007] 特别地，通常已知的是，可以将诸如Al_2O_3、ZrO_2和$AlPO_4$的氧化物涂布在正极活性材料的表面上。这也是确立的理论，即这种涂层改善正极活性材料的稳定性特性。

[0008] 然而，在使用上述氧化物涂层的表面涂布的情况中，氧化物涂层不完全覆盖正极活性材料的表面，而是纳米级粒子精细分散在正极活性材料中。

[0009] 因此，使用氧化物涂层对正极活性材料进行表面改性不能进行选择，而是具有受限制的效果。而且，上述氧化物涂层是一种离子绝缘层，锂离子难以移动通过所述离子绝缘层，且会导致离子传导率下降。

发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 因此，为了克服上述限制而提出了本发明。

[0012] 本发明的目的是提供一种正极活性材料，所述正极活性材料通过利用纳米膜对正极活性材料的整个表面进行涂布而在正常电压条件下且特别是在高温和高电压条件下具有循环寿命特性和高电导率，其中锂离子可以移动通过所述纳米膜以防止正极活性材料与电解液之间的副反应。

[0013] 技术方案

[0014] 根据本发明的一个实施方案，提供一种表面涂布的正极活性材料，包含：正极活性材料；和涂布在所述正极活性材料的表面上的纳米膜，其中所述纳米膜包含聚酰亚胺(PI)

和纤维碳材料。

[0015] 此外，根据本发明的另一个实施方案，提供一种制备表面涂布的正极活性材料的方法，所述方法包括：将纤维碳材料混合并分散在稀释有聚酰胺酸的有机溶剂中，以制备混合溶液；将正极活性材料分散在所述混合溶液中以在所述正极活性材料的表面上形成包含所述聚酰胺酸和所述纤维碳材料的膜；以及对包含所述膜的所述正极活性材料实施亚胺化。

[0016] 另外，本发明提供一种包含所述表面涂布的正极活性材料的正极。

[0017] 此外，本发明提供一种包含所述正极的锂二次电池。

[0018] 有益效果

[0019] 根据本发明的一个实施方案，当利用包含聚酰亚胺和纤维碳材料的纳米膜对正极活性材料的表面进行涂布时，防止正极活性材料与电解液之间的直接接触，并由此可以抑制正极活性材料与电解液之间的副反应。因此，可以明显提高二次电池的循环寿命特性。特别是在高温和高电压条件下，循环寿命特性和导电性可以提高。

附图说明

[0020] 本文中的附图显示了本发明的示例性实施方案，且与说明一起，用于进一步理解发明概念，并由此不应将本发明解释为仅限于所述附图。在图中：

[0021] 图1是根据本发明的正极活性材料的表面的电子显微照片(FE-SEM)，所述正极活性材料利用包含聚酰亚胺和纤维碳材料的纳米膜进行表面涂布并是在制备例1中制备的；

[0022] 图2是正极活性材料的电子显微照片(FE-SEM)，所述正极活性材料未进行表面涂布且是在比较制备例1中制备的；且

[0023] 图3是正极活性材料的电子显微照片(FE-SEM)，所述正极活性材料利用聚酰亚胺进行表面涂布并是在比较制备例2中制备的。

具体实施方式

[0024] 下文中，将对本发明进行更详细地说明以有助于理解本发明。

[0025] 说明书和权利要求书中使用的术语或单词不应严格解释为普通或词典的含义，而是应在发明人对术语的概念进行适当定义从而以最佳方式解释他或她自己发明的原则的基础上，解释为与发明概念一致的含义和概念。

[0026] 根据本发明一个实施方案的表面涂布的正极活性材料包含：正极活性材料；和涂布在所述正极活性材料的表面上的纳米膜，其中所述纳米膜包含聚酰亚胺(PI)和纤维碳材料。

[0027] 包含在根据本发明一个实施方案的表面涂布的正极活性材料中的纳米膜不是通常涂布在表面上的诸如典型无机氧化物层的离子绝缘层，而是可以包含在其中锂离子可移动的聚酰亚胺和纤维碳材料。

[0028] 当在正极活性材料的表面上涂布纳米膜时，防止正极活性材料与电解液之间的副反应，并由此可以改善二次电池的循环寿命特性。特别地，所述纳米膜的特征在于，涂布为覆盖正极活性材料整个表面的薄膜。因此，表面涂布的正极活性材料可以进一步改善在正常电压条件下、且特别是在高温和高电压条件下的循环寿命特性和导电性。

[0029] 具体地，包含在纳米膜中的聚酰亚胺可以充当防止正极活性材料与电解液之间直接接触的保护层。

[0030] 另外，与聚酰亚胺一起包含在纳米膜中的纤维碳材料是高度结晶的碳质材料，并具有非常高的电导率和锂离子传导率，从而纤维碳材料可以用于提供一种通道，通过所述通道可以在电极中实施与锂离子的反应。因此，在充/放电循环期间均匀保持电流和电压在电极中的分布，并由此大大改善循环特性。特别地，碳纳米管具有非常高的强度和高的抗断裂性，并由此可以防止集电器因重复充/放电或外力而变形。碳纳米管还可以防止集电器在反常的电池环境如高温和过充下发生表面氧化，从而可以大大改善电池的稳定性。

[0031] 此外，聚酰亚胺具有高的离子传导率，并由此提供与具有高电导率的纤维碳材料的高结合强度。因此，除了纤维碳材料之外，所述聚酰亚胺可以提高锂离子传导率和/或电导率，并在防止活性材料与电解液直接接触的同时形成刚性纳米膜。由此，具有纳米膜的正极活性材料在电导率和离子传导率方面可以是互补性的，因为纳米膜包含具有高离子传导率的聚酰亚胺和具有高电导率的纤维碳材料两者。

[0032] 所述纤维碳材料可以是碳纳米管(CNT)、碳纳米纤维或它们的混合物。即，纤维碳材料可以在纤维碳材料包括具有纳米级范围的直径和小的长宽比的形状的概念下使用。而且，纤维碳材料可以包括线性形状，或可以是例如在其完整长度上或在其长度的一部分上变弯或弯曲的任意形状。

[0033] 纤维碳材料的平均直径可以为5～100nm，优选20～80nm，且更优选10～50nm。此外，纤维碳材料的平均主轴长度可以为0.1～5μm，并优选0.5～3μm。

[0034] 此外，纤维碳材料的长宽比可以为1～1000，优选1～300或6～300，且更优选1～150、6～150或10～150。当纤维碳材料的长宽比小于1时，与聚酰亚胺一起形成的纳米膜难以粘合在活性材料上，并由此脱落。当长宽比大于1000时，在形成纳米膜期间纤维碳材料难以分散，从而纤维碳材料难以均匀分布在膜上。

[0035] 在根据本发明一个实施方案的正极活性材料中，聚酰亚胺与纤维碳材料的含量可以以1:1～1:10的重量比包含在纳米膜中。当聚酰亚胺和纤维碳材料的含量小于1:1时，难以获得足够的电导率。当含量大于1:10时，纤维碳材料会从纳米膜脱落。

[0036] 此外，基于总共100重量％的表面涂布的正极活性材料，纤维碳材料的含量可以为0.05～5重量％，并优选0.2～2重量％。

[0037] 在根据本发明一个实施方案的表面涂布的正极活性材料中，纳米膜的厚度可以为1～200nm，并优选5～50nm。当纳米膜的厚度小于1nm时，由纳米膜导致的正极活性材料与电解液之间的副反应影响和电导率的升高不明显。另一方面，当纳米膜的厚度大于200nm时，纳米膜的厚度变得太大，从而锂离子的迁移率受到阻碍且电阻会升高。

[0038] 根据本发明的一个实施方案，正极活性材料可以用于正常电压或高电压应用，且能够可逆性地嵌入/脱嵌锂的任意化合物都可以不受约束地用作正极活性材料。

[0039] 具体地，根据本发明一个实施方案的表面涂布的正极活性材料可以包含选自如下物质中的任意一种物质或两种以上物质的复合氧化物：V_2O_5、TiS、MoS和尖晶石型锂过渡金属氧化物，所述尖晶石型锂过渡金属氧化物具有六角层岩-盐结构、橄榄石结构或立方结构，并具有高的容量。

[0040] 更具体地，正极活性材料可以包含选自如下物质中的任意一种物质或两种以上物

质的混合物:具有如下化学式1～3的氧化物、V_2O_5、TiS和MoS。

[0041] <化学式1>

[0042] $Li_{1+x}[Ni_aCo_bMn_c]O_2$

[0043] 其中,$-0.5\leqslant x\leqslant 0.6$;$0\leqslant a,b,c\leqslant 1$;且$x+a+b+c=1$。

[0044] <化学式2>

[0045] $LiMn_{2-x}M_xO_4$

[0046] 其中M是选自如下元素中的至少一种元素:Ni、Co、Fe、P、S、Zr、Ti和Al;且$0\leqslant x\leqslant 2$。

[0047] <化学式3>

[0048] $Li_{1+a}Fe_{1-x}M_x(PO_{4-b})X_b$

[0049] 其中,M是选自如下元素中的至少一种元素:Al、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、Zn和Y;X是选自如下元素中的至少一种元素:F、S和N;$-0.5\leqslant x\leqslant 0.5$;$0\leqslant x\leqslant 0.5$;且$0\leqslant b\leqslant 0.1$。

[0050] 更具体地,正极活性材料可以包含选自如下物质中的任意一种物质或两种以上物质的混合物:$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$、$Li[Ni_aCo_bMn_c]O_2$($0<a,b,c\leqslant 1$,且$a+b+c=1$)和$LiFePO_4$。

[0051] 同时,本发明可提供一种制备表面涂布的正极活性材料的方法。

[0052] 根据本发明一个实施方案的制备正极活性材料的方法可以包括:将纤维碳材料混合并分散在稀释有聚酰胺酸的有机溶剂中,以制备混合溶液(步骤i);将正极活性材料分散在所述混合溶液中以在所述正极活性材料的表面上形成包含所述聚酰胺酸和所述纤维碳材料的膜(步骤ii);以及对包含所述膜的所述正极活性材料实施亚胺化(步骤iii)。

[0053] 具体地,在根据本发明一个实施方案的制备表面涂布的正极活性材料的方法中,步骤i)可以包括将纤维碳材料混合并分散在稀释有聚酰胺酸的有机溶剂中,以制备混合溶液。

[0054] 所述聚酰胺酸可以通过本领域内使用的普通方法使用芳族酸酐和二胺制备。

[0055] 更具体地,通过使得芳族酸酐与二胺在相同的当量下反应,可以制备聚酰胺酸。

[0056] 芳族酸酐例如可以包含选自如下物质中的任意一种物质或两种以上物质的混合物:邻苯二甲酸酐、苯均四酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、4',4-氧二邻苯二甲酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、偏苯三乙二醇(trimellitic ethylene glycol)、4,4'-(4',4-异丙基双苯氧基)双邻苯二甲酸酐和偏苯三酸酐。

[0057] 此外,所述二胺例如可以包含选自如下物质中的任意一种物质或两种以上物质的混合物:4,4'-氧二苯胺、对苯基二胺、2,2-双(4-(4-氨基苯氧基)-苯基)丙烷、对亚甲基二苯胺、丙基四甲基二硅氧烷、聚芳胺、4,4'-二氨基二苯砜、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯和3,5-二氨基-1,2,4-三唑。

[0058] 根据本发明的一个实施方案,聚酰胺酸可以包括季聚酰胺酸,且所述季聚酰胺酸优选包括苯均四酸二酐、联苯二酐、对苯二胺和氧二苯胺。

[0059] 基于100重量份的有机溶剂,所述聚酰胺酸可以以0.1～1重量份的量稀释的方式使用。

[0060] 所述有机溶剂尽管不限于但可以为能够溶解聚酰胺酸的任意溶剂,并优选可包括选自如下物质中的任意一种物质或两种以上物质的混合物:环己烷、四氯化碳、氯仿、二氯

甲烷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和N-甲基吡咯烷酮。

[0061] 纤维碳材料的长宽比可以为1～1000，优选1～300或6～300，且更优选1～150、6～150或10～150。与本领域中通常使用的纤维碳材料相比，具有这种长宽比的纤维碳材料可以具有相对更小的长宽比。

[0062] 同时，由于纤维碳材料固有地具有相互粘着的强烈趋势，所以存在的限制在于，当纤维碳材料分散在稀释有聚酰胺酸的有机溶剂中时，纤维碳材料难以分散。然而，在本发明中，纤维碳材料经历表面处理以防止在纳米膜中的分散性的劣化，所述劣化是由纤维碳材料的粘着性质造成的。因此，能够改善在纳米膜中的分散性。

[0063] 通过使用等离子体的方法或其中将诸如羧基、羟基或胺基的官能团结合到纤维碳材料表面的方法，可以实施所述表面处理。通过这种表面处理，纤维碳材料的粘着趋势会下降。此外，通过使用经历了表面处理的纤维碳材料，纤维碳材料可以均匀分散在其中稀释有聚酰胺酸的有机溶剂中。

[0064] 在步骤i)中，在将纤维碳材料混合并分散在其中稀释有聚酰胺酸的有机溶剂中的过程中，可以另外包含分散剂以分散纤维碳材料。所述分散剂尽管不限于但可以是能够有助于纤维碳材料与其中稀释有聚酰胺酸的有机溶剂混合，并由此均匀分散在全部有机溶剂中的任意化合物。例如，可以将诸如苯乙烯-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)嵌段聚合物的嵌段聚合物用作所述分散剂。

[0065] 在步骤i)中，将纤维碳材料混合并分散在其中稀释有聚酰胺酸的有机溶剂中的工艺可以使用混合器在室温(约15～30℃)下实施，所述混合器通常能够在10000rpm以上的转速下驱动。温度范围和转速范围可以是使得纤维碳材料顺利分散在其中稀释有聚酰胺酸的有机溶剂中的条件。如果温度太高，则在早期发生聚亚胺化，聚酰胺酸通过所述聚亚胺化转变为聚酰亚胺。

[0066] 此外，在根据本发明一个实施方案的制备表面涂布的正极活性材料的方法中，基于100重量份用于步骤ii)中的正极活性材料，可以以0.05～5重量份并优选0.2～2重量份的量使用纤维碳材料。

[0067] 在根据本发明一个实施方案的制备表面涂布的正极活性材料的方法中，步骤ii)可以包括将正极活性材料分散在步骤i)中制备的混合溶液中以在所述正极活性材料的表面上形成包含所述聚酰胺酸和所述纤维碳材料的膜。

[0068] 优选的是，将正极活性材料添加到混合溶液中，然后使用高速混合器分散1小时以上以均匀分散在混合溶液中。当在确认正极活性材料均匀分散之后通过加热并浓缩制得的溶液来除去溶剂时，可以得到经包含聚酰胺酸和纤维碳材料的膜进行表面涂布的正极活性材料。

[0069] 在根据本发明一个实施方案的制备表面涂布的正极活性材料的方法中，步骤iii)可以包括对得自步骤ii)并包含所述膜的正极活性材料实施亚胺化。

[0070] 通过在50～100℃的间隔下在3℃/分钟的加热速度下对得自步骤ii)并包含膜的正极活性材料进行加热直至约300～400℃，然后在300～400℃的范围内保持10～120分钟，可以实施亚胺化。此外，在50～100℃的间隔下对正极活性材料加热之后，例如可以将高温保持10～120分钟，然后对正极活性材料再次进行加热。更具体地，通过在3℃/分钟的加热速度下将包含膜的正极活性材料分别加热至高达60℃、120℃、200℃、300℃和400℃，然后

在60℃下保持30分钟、在120℃下保持30分钟、在200℃下保持60分钟、在300℃下保持60分钟和在400℃下保持10分钟，可以实施亚胺化。

[0071] 在得自步骤ii)的正极活性材料的表面上，通过步骤iii)可以形成包含聚酰亚胺和纤维碳材料的纳米膜。

[0072] 根据本发明一个实施方案的表面涂布的正极活性材料防止正极活性材料与电解液直接反应，所述表面涂布的正极活性材料包含：正极活性材料；和在所述正极活性材料的表面上的包含聚酰亚胺和纤维碳材料的纳米膜。因此，循环寿命特性会在正常电压范围和高电压范围两者内都改善，且特别地在高温和高电压条件下改善循环寿命特性的效果会更大。

[0073] 作为用于说明书和权利要求书中的术语，“正常电压”是指其中锂二次电池的充电电压为3.0～4.2V的情况，“高电压”是指其中充电电压为4.2～5.0V的情况，且“高温”是指45～65℃。

[0074] 此外，本发明提供一种包含所述表面涂布的正极活性材料的正极。

[0075] 通过本领域内已知的普通方法可以制备正极。例如，将表面涂布的正极活性材料与溶剂以及如果需要而添加的粘合剂、导电材料和分散剂混合，并搅动混合物以制备浆料，然后将浆料施加(涂布)到由金属材料制成的集电器上，其后对涂布有浆料的集电器进行压缩并干燥以制备正极。

[0076] 关于集电器，可以使用任意金属材料，只要其具有高电导率，在电池的电压范围内无反应性，且正极活性材料的浆料易于与其粘合即可。正极集电器的实例可以包括但不限于铝、镍或由其组合制备的箔。

[0077] 用于形成正极的溶剂可以是：有机溶剂如N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮和二甲基乙酰胺；或水等。这些溶剂可以单独或以其两种以上组合的方式使用。考虑浆料的涂布厚度和制造收率，如果溶剂能够溶解并分散正极活性材料、粘合剂和导电材料，则溶剂的使用是足够的。

[0078] 粘合剂的实例可以包括多种粘合剂聚合物如偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVBF-co-HEP)、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸、乙烯-丙烯-双烯单体(EPDM)、磺化的EPDM、丁苯橡胶(SBR)、氟橡胶、聚丙烯酸和其中包含在各种上述物质中的氢被Li、Na、Ca等置换的聚合物或各种共聚物。

[0079] 导电材料没有特别限制，只要其在制造的电池中不会造成化学变化的条件下具有电导率即可。例如，可以将如下物质用作导电材料：石墨如天然石墨或人造石墨；炭黑类材料如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑或热裂法炭黑；导电纤维如碳纤维或金属纤维；导电管如碳纳米管；金属粉末如氟化碳、铝和镍粉末；导电晶须如氧化锌或钛酸钾；导电金属氧化物如氧化钛；导电材料如聚亚苯基衍生物。

[0080] 可以将水性分散剂或有机分散剂如N-甲基-2-吡咯烷酮用作所述分散剂。

[0081] 此外，本发明提供一种二次电池，所述二次电池包含所述正极、负极(negative electrode)和设置在所述正极与所述负极之间的隔膜。

[0082] 作为根据本发明实施方案的用于负极的负极活性材料的实例，通常使用能够嵌入并脱嵌锂离子的碳材料、锂金属、硅或锡。优选地，可以使用碳材料，且可以将低结晶性碳、

高结晶性碳等用作所述碳材料。低结晶性碳的代表性实例包括软碳和硬碳，且高结晶性碳的代表性实例包括天然石墨、初生石墨、热解碳、中间相沥青基碳纤维、中间相碳微球、中间相沥青和烧结碳如石油或煤焦油沥青衍生的焦炭。

[0083] 此外，通常在3～500μm厚度条件下制备负极集电器。这种负极集电器没有特别限制，只要其在制造的电池中不会造成化学变化的条件下具有电导率即可。例如，可以使用：铜；不锈钢；铝；镍；钛；烧结碳；经碳、镍、钛、银等表面处理过的铜或不锈钢；铝-镉合金。如同正极集电器中，在负极集电器的表面上形成细小的不规则处，从而提高与负极活性材料的结合强度，且可以以诸如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体或无纺布体的各种形式使用负极集电器。

[0084] 至于正极，可以将本领域通常使用的任意材料用作用于负极的粘合剂和导电材料。将负极活性材料和添加剂混合并搅动以制备负极活性材料的浆料，然后将浆料涂布到集电器上，且其后对涂布有浆料的集电器进行压缩以制备负极。

[0085] 此外，可以将常规用作隔膜的普通多孔聚合物膜用作所述隔膜。例如，可以单独或以层压的形式使用由聚烯烃类聚合物制成的多孔聚合物膜，所述聚烯烃类聚合物例如为乙烯均聚物、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。或者，可以使用普通的多孔无纺布，例如由具有高熔点的玻璃纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维等制成的无纺布，但本发明不限制于此。

[0086] 可以将通常用于锂二次电池的电解质中的任意材料不受约束地用于作为用于本发明中的电解质而包含的锂盐，且锂盐的阴离子可以为例如选自如下阴离子中的任意一种阴离子：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^-和$(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$。

[0087] 用于本发明中的电解质的实例可以包括可以用于制造锂二次电池中的有机液体电解质、无机液体电解质、固体聚合物电解质、凝胶型聚合物电解质、固体无机电解质和熔融无机电解质，但本发明不限制于此。

[0088] 尽管在形状方面没有特别限制，但本发明的锂二次电池可以具有例如使用罐的圆柱形形状、方形形状、袋型形状或硬币形状。

[0089] 根据本发明的锂二次电池不仅可以用于用作小型装置电源的电池单元，还优选用作包含多个电池单元的中型/大型电池模块的单个电池。

[0090] 中型/大型装置的优选实例可以包括但不限于电动车辆、混合电动车辆、插电式混合电动车辆和电力存储系统。

[0091] 下文中，将参考实施例对本发明进行详细说明以具体描述本发明。然而，本发明可以以许多不同方式实施且不应解释为限于本文中所提出的实施方案；相反，提供这些实施方案是为了向本领域技术人员更完整地描述本发明。

[0092] 实施例

[0093] 下文中，将参考实施例和实验例做进一步说明，但本发明不限制于此。

[0094] <制备表面涂布的正极活性材料>

[0095] 制备例1

[0096] 步骤i)制备其中分散有聚酰胺酸和CNT的混合溶液

[0097] 将0.1g具有50nm平均直径和1μm平均主轴长度的碳纳米管(CNT)添加到20g溶液中,所述溶液在作为有机溶剂的二甲基乙酰胺中稀释至0.5重量%的聚酰胺酸,从而制备其中均匀分散聚酰胺酸和CNT的混合溶液。

[0098] 步骤ii)在正极活性材料上形成膜

[0099] 将20g作为正极活性材料的$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$粒子添加到得自步骤i)的混合溶液中,然后使用高速混合器将制得的溶液搅动1小时。在继续搅动的同时,将制得的溶液的温度升至溶剂的沸点,从而将溶剂蒸发以制备表面涂布有包含聚酰胺酸和CNT的膜的正极活性材料。

[0100] 步骤iii)实施亚胺化以制备具有包含聚酰胺酸和CNT的纳米膜的表面涂布的正极活性材料

[0101] 在3℃/分钟的加热速度下将表面涂布有包含聚酰胺酸和CNT的膜且是在步骤ii)中制备的正极活性材料分别加热至高达60℃、120℃、200℃、300℃和400℃,然后在60℃下保持30分钟、在120℃下保持30分钟、在200℃下保持60分钟、在300℃下保持60分钟和在400℃下保持10分钟,以实施亚胺化。在完成亚胺化之后,制备了具有包含聚酰亚胺和CNT的纳米膜的表面涂布的正极活性材料$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$。在此情况中,在纳米膜中聚酰亚胺对CNT的重量比为1:1。

[0102] 制备例2

[0103] 除了以不同方式控制制备例1的步骤i)中聚酰胺酸对CNT的重量比使得在最终纳米膜中聚酰亚胺对CNT的重量比为1:2之外,使用与制备例1中相同的方法制备了具有包含聚酰亚胺和CNT的纳米膜的表面涂布的正极活性材料$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$。

[0104] 制备例3

[0105] 除了在制备例1的步骤i)中对聚酰胺酸对CNT的重量比进行控制以使得在最终纳米膜中聚酰亚胺对CNT的重量比为1:5之外,使用与制备例1中相同的方法制备了具有包含聚酰亚胺和CNT的纳米膜的表面涂布的正极活性材料$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$。

[0106] 制备例4

[0107] 除了在制备例1的步骤i)中对聚酰胺酸对CNT的重量比进行控制以使得在最终纳米膜中聚酰亚胺对CNT的重量比为1:7之外,使用与制备例1中相同的方法制备了具有包含聚酰亚胺和CNT的纳米膜的表面涂布的正极活性材料$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$。

[0108] 制备例5

[0109] 除了在制备例1的步骤i)中对聚酰胺酸对CNT的重量比进行控制以使得在最终纳米膜中聚酰亚胺对CNT的重量比为1:10之外,使用与制备例1中相同的方法制备了具有包含聚酰亚胺和CNT的纳米膜的表面涂布的正极活性材料$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$。

[0110] 比较制备例1

[0111] 与制备例1相反,使用未经表面涂布的正极活性材料$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$。

[0112] 比较制备例2

[0113] 除了不添加实施例1中的CNT之外,使用与制备例1中相同的方法制备了用聚酰亚胺表面涂布的正极活性材料$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$。

[0114] 比较制备例3

[0115] 除了使用未添加聚酰胺酸的有机溶剂不实施亚胺化而纳米膜仅有CNT形成之外,

使用与制备例1中相同的方法制备了表面涂布的正极活性材料$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$。

[0116] 比较制备例4

[0117] 除了形成使用科琴黑代替CNT的包含聚酰亚胺和科琴黑的纳米膜之外，使用与制备例1中相同的方法制备了表面涂布的$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$以作为正极活性材料。

[0118] 比较制备例5

[0119] 除了在制备例1的步骤i)中对聚酰胺酸对CNT的重量比进行控制以使得在最终纳米膜中聚酰亚胺对CNT的重量比为1:0.5之外，使用与制备例1中相同的方法制备了具有包含聚酰亚胺和CNT的纳米膜的表面涂布的$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$以作为正极活性材料。

[0120] 比较制备例6

[0121] 除了在制备例1的步骤i)中对聚酰胺酸对CNT的重量比进行控制以使得在最终纳米膜中聚酰亚胺对CNT的重量比为1:12之外，使用与制备例1中相同的方法制备了具有包含聚酰亚胺和CNT的纳米膜的表面涂布的$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$以作为正极活性材料。

[0122] <制备锂二次电池>

[0123] 实施例1

[0124] 制备正极

[0125] 使用在制备例1中制备的表面涂布的$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$作为正极活性材料。

[0126] 以95:3:2的重量比对正极活性材料、作为导电材料的炭黑和作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVDF)进行混合，然后将制得的混合物添加到N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂以制备正极浆料混合物。将正极浆料混合物涂布到具有约20μm厚度的作为正极集电器的铝薄膜上，在130℃下干燥2小时，然后将涂布的铝薄膜经历辊压以制备正极。

[0127] 制备负极

[0128] 将锂金属箔用作负极。

[0129] 制备电解液

[0130] 作为电解质，以1:2的体积比对碳酸亚乙酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)进行混合以制备非水电解质溶剂，然后将$LiPF_6$添加到非水电解质溶剂中以制备1M $LiPF_6$的非水电解液。

[0131] 制备锂二次电池

[0132] 使用聚乙烯隔膜(东燃公司(Tonen Co.)，F_2OBHE，厚度为20μm)，使得将由电解液和聚丙烯构成的混合隔膜设置在由此制备的正极与负极之间，然后通过常规方法制备了聚合物电池。然后将制备的非水电解液注入聚合物电池以制备硬币单元型锂二次电池。

[0133] 实施例2～5

[0134] 除了分别使用制备例2～5中的正极活性材料之外，使用与实施例1中相同的方法制备了锂二次电池。

[0135] 比较例1～6

[0136] 除了分别使用比较制备例1～6中的正极活性材料之外，使用与实施例1中相同的方法制备了锂二次电池。

[0137] 实验例1:SEM显微照片

[0138] 使用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对在制备例1和比较制备例1和2中制备的正极活性材料的形态进行了分析。将结果分别示于图1～3中。

[0139] 具体地，图1显示了具有包含聚酰亚胺和CNT的纳米膜的表面涂布的

$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$粒子的表面，所述$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$粒子是在本发明的制备例1中制备的。可看出，在涂布的$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$粒子的表面上形成了聚酰亚胺和CNT良好分散的具有几纳米厚度的纳米膜。

[0140] 图2显示了未经表面涂布的纯$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$粒子，以作为比较制备例1中的$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$粒子。图3显示了经聚酰亚胺表面涂布的$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$粒子，所述$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$粒子是在比较制备例2中制备的且未观察到CNT。

[0141] 实验例2：充/放电容量和效率特性随纳米膜组成的变化而变化的评价

[0142] 在55℃下在3～4.4V的电压范围内对实施例1和比较例1～4中的锂二次电池(4.3mAh的电池容量)在0.5C下充电和放电。如下面方程式1中所示，C倍率是当对在0.5C下充电的电池在0.1C下放电时的容量对当对在0.5C下充电的电池在2C下放电时的容量之比。

[0143] [方程式1]

[0144] C倍率＝在2C下放电时的容量/在0.1C下放电时的容量

[0145] [表1]

[0146]

	纳米膜中的组分	首次充电容量(mAh/g)	首次放电容量(mAh/g)	首次效率(%)	1 C 放电容量(mAh/g)	C 倍率(%)	第 50 次的容量保持率 (%)
实施例 1	PI+CNT	220.5	195.8	88.8	182.1	89.5	92
比较例 1	-	221.5	195.8	88.4	183.7	89.5	75
比较例 2	PI	220.3	193.3	87.7	180.7	86.6	90
比较例 3	CNT	220.5	196.0	88.9	182.1	89.5	80
比较例 4	PI + KB	220.4	193.3	87.7	180.7	88.0	90

[0147] 如表1中所示，能够发现，与比较例1～4中的锂二次电池相比，实施例1中的锂二次电池具有类似的初始充/放电容量，但其倍率性能(C倍率)和第50次的容量保持率明显更优异。

[0148] 具体地，在第50次容量保持率方面，实施例1中的锂二次电池与比较例1～4中的锂二次电池相差约2～17％。

[0149] 而且，即使在表面涂布的正极活性材料的情况中，实施例1中的其中使用具有包含CNT和聚酰亚胺两者的纳米膜的正极活性材料的锂二次电池与比较例1～4中的锂二次电池，在倍率性能方面相差高达3％且在初始效率方面相差约1％。

[0150] 因此，综合考虑这些结果可确认，当将涂布有主要包含聚酰亚胺和纤维碳材料的纳米膜的正极活性材料用于锂二次电池时，与不包含两种材料中的任意一种材料的情况相比，锂二次电池的性能总体上会改善。

[0151] 实验例3：充/放电容量和效率特性随聚酰亚胺对纤维碳材料的重量比的变化而变化的评价

[0152] 关于实施例2～5和比较例5和6中的锂二次电池(电池容量为4.3mAh)，在与实验例2相同的条件下对充/放电容量和效率特性进行了评价。将结果示于下表2中。

[0153] [表2]

[0154]

	PI:CNT	首次充电容量(mAh/g)	首次放电容量(mAh/g)	首次效率(%)	1 C 放电容量(mAh/g)	C 倍率(%)	第 50 次的容量保持率 (%)
实施例 1	1:1	220.5	195.8	88.8	182.1	89.5	92
实施例 2	1:2	220.3	195.8	88.9	181.8	89.6	93
实施例 3	1:5	220.5	195.7	88.8	182.4	89.7	92
实施例 4	1:7	221.5	195.9	88.7	182.5	89.5	93
实施例 5	1:10	220.5	195.8	88.8	182.1	89.5	92
比较例 5	1:0.5	220.5	195.8	88.8	182.1	87.0	90
比较例 6	1:12	220.5	195.8	88.8	182.5	89.5	80

[0155] 如表2中所示，能够发现，与比较例5和6中的锂二次电池相比，实施例1～5中的锂二次电池具有类似的初始充/放电容量，但其倍率性能(C倍率)和第50次的容量保持率明显更优异。

[0156] 具体地，在第50次容量保持率方面，实施例1～5中的其中对聚酰亚胺对纤维碳材料的重量比进行适当调节的锂二次电池与比较例5和6中的其中未对所述重量比进行适当调节的锂二次电池相差约2～13％。

[0157] 而且，实施例1～5中的锂二次电池与比较例5和6中的锂二次电池在倍率性能方面相差高达约3％。

[0158] 因此，综合考虑这些结果可确认，当对包含在纳米膜中的聚酰亚胺对纤维碳材料的重量比进行适当调节时，锂二次电池的性能总体上会改善。

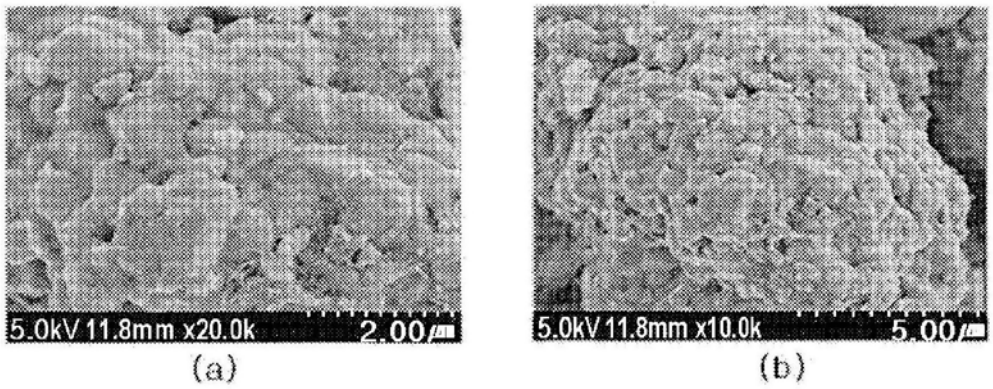

5.0kV 11.8mm x20.0k 2.00μm
(a)
5.0kV 11.8mm x10.0k 5.00μm
(b)

图1

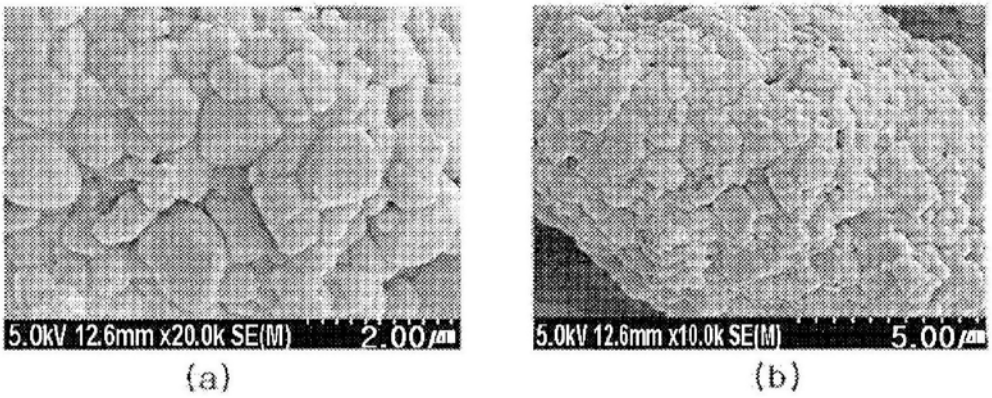

5.0kV 12.6mm x20.0k SE(M) 2.00μm
(a)
5.0kV 12.6mm x10.0k SE(M) 5.00μm
(b)

图2

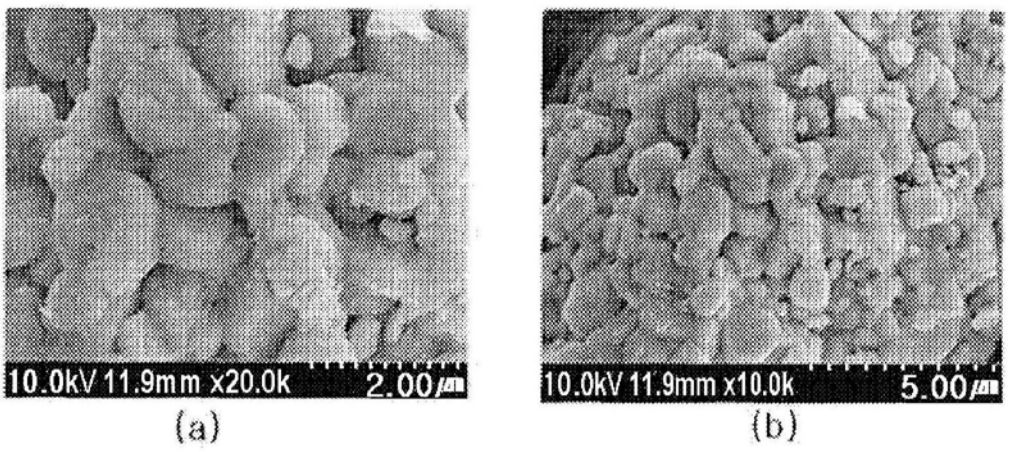

10.0kV 11.9mm x20.0k 2.00μm
(a)
10.0kV 11.9mm x10.0k 5.00μm
(b)

图3