



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109786729 B

(45) 授权公告日 2022.03.18

(21) 申请号 201811359367.7

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2018.11.15

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109786729 A

审查员 段雅静

(43) 申请公布日 2019.05.21

(30) 优先权数据

10-2017-0152435 2017.11.15 KR

10-2018-0058622 2018.05.23 KR

(73) 专利权人 ECOPRO BM 有限公司

地址 韩国忠清北道

(72) 发明人 崔文豪 徐峻源 李重汉 南志显

张圣珍 崔昇禹

(74) 专利代理机构 北京商专永信知识产权代理

事务所(普通合伙) 11400

代理人 方挺 侯晓艳

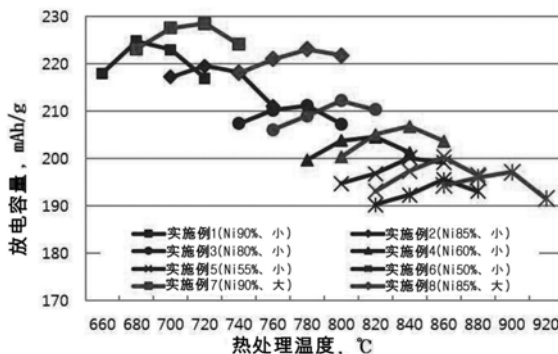
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

锂二次电池阳极活性物质组合物及包含其的锂二次电池

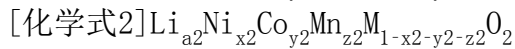
(57) 摘要

本发明涉及锂二次电池用阳极活性物质组合物及包含该组合物的锂二次电池,尤其涉及由不同的Ni组合及不同大小,但以相同的热处理温度制造的粒子的混合物构成的锂二次电池用阳极活性物质组合物及包含该组合物的锂二次电池。根据本发明,通过调节大粒子及小粒子的Ni含量,将大粒子及小粒子的最佳容量表现温度调节成相似,从而可制造输出及寿命得到提高的锂二次电池。



1. 一种阳极活性物质组合物,其特征在于:

在由以下述化学式1表示的粒子1及以下述化学式2表示的粒子2构成的阳极活性物质组合物中,



其中,在所述化学式1及所述化学式2中, $0.8 \leq x1 \leq 0.99$, $0.8 \leq x2 \leq 0.98$, $0.5 \leq a1 \leq 1.5$, $0.5 \leq a2 \leq 1.5$, $0.0 \leq y1 \leq 0.3$, $0.0 \leq y2 \leq 0.3$, $0.0 \leq z1 \leq 0.3$, $0.0 \leq z2 \leq 0.3$, $0.0 \leq 1-x1-y1-z1 \leq 0.3$, $0.0 \leq 1-x2-y2-z2 \leq 0.3$;

M为选自由B、Ba、Ce、Cr、F、Mg、Al、V、Ti、Fe、Zr、Zn、Si、Y、Nb、Ga、Sn、Mo、W、P、Sr及其组合构成的组的一种以上的元素,

其中,以所述化学式1表示的粒子1的大小大于以所述化学式2表示的粒子2;并且

所述 $x1$ 、 $x2$ 满足 $0.01 \leq x1-x2 < 0.1$ 的条件,以及

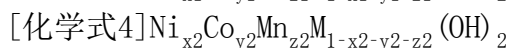
所述粒子2相对于阳极活性物质组合物总重量混合5~40重量%。

2. 根据权利要求1所述的阳极活性物质组合物,其特征在于:以所述化学式1表示的粒子1的大小为 $6\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$,而以上述化学式2表示的粒子2的大小为 $1\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$ 。

3. 一种锂二次电池,其特征在于:包含权利要求1至2的任一项所述的阳极活性物质组合物。

4. 根据权利要求1的阳极活性物质组合物的制造方法,包括:

制造并混合以如下化学式3表示的第一前体及以化学式4表示的第二前体,以制造前体组合物的步骤;



其中,在所述化学式3及4中, $0.8 \leq x1 \leq 0.99$, $0.8 \leq x2 \leq 0.98$, $0.0 \leq y1 \leq 0.3$, $0.0 \leq z1 \leq 0.3$, $0.0 \leq 1-x1-y1-z1 \leq 0.3$, $0.0 \leq y2 \leq 0.3$, $0.0 \leq z2 \leq 0.3$, $0.0 \leq 1-x2-y2-z2 \leq 0.3$;

以所述化学式3表示的第一前体粒子的大小大于以所述化学式4表示的第二前体粒子的大小;

M为选自由B、Ba、Ce、Cr、F、Mg、Al、V、Ti、Fe、Zr、Zn、Si、Y、Nb、Ga、Sn、Mo、W、P、Sr及其组合构成的组的一种以上的元素,

所述 $x1$ 、 $x2$ 满足 $0.01 \leq x1-x2 < 0.1$ 的条件;

混合锂化合物和所述前体组合物,在第一温度下进行第一热处理的步骤;

向所述锂化合物和所述前体组合物混合物添加选自由B、Ba、Ce、Cr、F、Mg、Al、V、Ti、Fe、Zr、Zn、Si、Y、Nb、Ga、Sn、Mo、W、P、Sr及其组合构成的组的一种以上的元素,在第二温度下进行第二热处理的步骤;及

将所述经二次热处理的混合物用蒸馏水水洗及进行干燥的步骤。

锂二次电池阳极活性物质组合物及包含其的锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂二次电池阳极活性物质组合物及包含该组合物的锂二次电池,尤其涉及由虽然Ni组合及大小不同,但以相同的热处理温度制造的粒子的混合物构成的锂二次电池用阳极活性物质组合物及包含该组合物的锂二次电池。

背景技术

[0002] 二次电池,尤其是锂二次电池广泛用于移动设备、笔记本电脑等小型间断电子设备领域。中大型电池开发也正在进行,尤其是随着电动汽车(EV)的普及,正在研究高容量的,电化学方面稳定的锂二次电池。

[0003] 在锂二次电池的构成要素中,阳极活性物质在电池内起到决定电池的容量及性能的重要作用。

[0004] 在二次电池制造领域,基于阳极活性物质的平均粒度及粒度分布优化,提高阳极极板的化合物的密度,以此提高二次电池的容量。

[0005] 作为阳极活性物质主要使用循环特性等各种物性相对优秀的锂钴氧化物(LiCoO₂),但用于LiCoO₂钴是所谓的稀有金属,因埋藏量少,产地分散,从而在供应方面存在不稳定的因素。另外,因钴的供应不稳定及锂二次电池的需求的增加,LiCoO₂的价格昂贵。

[0006] 在此背景下,对能够替代LiCoO₂的阳极活性物质的研究一直在持续,考虑过使用LiMnO₂、尖晶石结晶结构的LiMn₂O₄等含锂锰氧化物和含锂镍氧化物(LiNiO₂),但LiNiO₂以其制造方法的特性,难以以合理的费用投入实际的量产,而LiMnO₂LiMn₂O₄等锂锰氧化物存在循环特性等不好的缺点。

[0007] 因此,近来研究作为代表性的替代物质将包含镍(Ni)、锰(Mn)、钴(Co)中的两种以上的过渡金属的锂复合过渡金属氧化物或锂过渡金属磷酸化物用作阳极活性物质的方法,尤其是,对使用Ni、Mn、Co的三成分层状氧化物的研究一直在持续。

[0008] 另外,为提高阳极活性物质的能量密度,适当混合大粒子和小粒子增加密度是非常有利的。大粒子和小粒子根据镍(Ni)的含量具有各自的最佳热处理温度,小粒子因比表面积比大粒子大,能够在相对低的热处理温度下吸收更多的锂(Li)。但是,表现出小粒子的最佳容量的温度区间只能低于大粒子。

[0009] 另外,在混合组合物中,因表现出最佳性能的温度区间依赖混合比率高的大粒子的温度,混合比率相对低的小粒子难以在混合组合物中表现出最佳性能。

[0010] 因此,需要开发出能够同时满足大粒子和小粒子的最佳温度的阳极活性物质。

[0011] 因此,本发明人为克服上述现有技术中存在的问题,通过不断地研究和努力,发现在大粒子及小粒子的Ni组合和混合组合物中,在调节小粒子的比率的锂二次电池用阳极活性物质的组合物的情况下,能够通过调节大粒子及小粒子的Ni的组合优化热处理温度,从而制造出输出及寿命得到提高的混合组合物,由此完成了本发明。

[0012] 【先行技术文献】

[0013] 【专利文献】

[0014] (专利文献1)KR10-2014-0098433A

发明内容

[0015] 所要解决的课题

[0016] 本发明的目的在于克服现有技术之不足而提供一种在大小不同的粒子混合而成的阳极活性物质组合中,根据粒子大小改变组合的新的阳极活性物质组合。

[0017] 本发明的另一目的在于,提供一种包含上述阳极活性物质的锂二次电池。

[0018] 课题解决方案

[0019] 为达到上述目的,提供一种阳极活性物质,

[0020] 在由以下述化学式1表示的粒子1及

[0021] 以下述化学式2表示的粒子2构成的阳极活性物质组合中,

[0022] [化学式1] $\text{Li}_{a1}\text{Ni}_{x1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1}\text{M}_{1-x1-y1-z1}\text{O}_2$

[0023] [化学式2] $\text{Li}_{a2}\text{Ni}_{x2}\text{Co}_{y2}\text{Mn}_{z2}\text{M}_{1-x2-y2-z2}\text{O}_2$

[0024] (在上述化学式1及化学式2中, $0.6 \leq x1 \leq 0.99, 0.59 \leq x2 \leq 0.98, 0.5 \leq a1 \leq 1.5, 0.5 \leq a2 \leq 1.5, 0.0 \leq y1 \leq 0.3, 0.0 \leq y2 \leq 0.3, 0.0 \leq z1 \leq 0.3, 0.0 \leq z2 \leq 0.3, 0.0 \leq 1-x1-y1-z1 \leq 0.3, 0.0 \leq 1-x2-y2-z2 \leq 0.3$;

[0025] M为选自B、Ba、Ce、Cr、F、Mg、Al、Cr、V、Ti、Fe、Zr、Zn、Si、Y、Nb、Ga、Sn、Mo、W、P、Sr及其组合构成的组的一种以上的元素)

[0026] 上述 $x1、x2$ 满足 $0.01 \leq x1-x2 \leq 0.4$ 的条件。

[0027] 在现有技术的大粒子及小粒子混合组合中,因大粒子及小粒子表现出最佳容量的温度区间不同,依赖混合比率高的大粒子的温度区间,在混合组合中难以发挥小粒子的最佳性能。

[0028] 因此,本发明人发现可在通过调节大粒子和小粒子的镍(Ni)组合,调节大粒子及小粒子的最佳容量的同时,使大粒子及小粒子的热处理温度变得相同,由此可制造出输出及寿命得到提高的锂二次电池,由此完成了本发明。

[0029] 在本发明的锂二次电池用阳极活性物质组合中,上述 $x1、x2$ 满足 $0.01 \leq x1-x2 \leq 0.4$ 的条件。

[0030] 即在本发明的锂二次电池用阳极活性物质组合中,上述粒子2的Ni组合较之粒子1的Ni组合低1~40%,较佳为低5~40%。

[0031] 在本发明的锂二次电池用阳极活性物质组合中,上述粒子2的比率为相对于混合组合总重量的1~40%,较佳为5~40%。

[0032] 根据本发明的一实施例,在混合组合中确认根据小粒子的比率的最佳容量表现的结果表明,小粒子的Ni组合较之大粒子低5%,小粒子的比率在20~40%时表现出最佳容量,与此相反,即使小粒子的比率为20摩尔%,在小粒子的Ni组合与大粒子相同或低于10摩尔%时,未表现出最佳容量。

[0033] 另外,可确认在小粒子的Ni组合较之大粒子低5%,小粒子的比率为20%时,输出及寿命特性得到提高。这样的结果表明,在同时满足相对于大粒子的小粒子的Ni组合和在全部粒子中混合的小粒子的比率时,才能在混合组合中发挥最佳容量,改善输出特性及寿命特性。

[0034] 在本发明的锂二次电池用阳极活性物质组合物中,以上述化学式1表示的粒子1的大小为6 μm ~30 μm ,而以上述化学式2表示的粒子2的大小为1 μm ~6 μm 。

[0035] 上述本发明的以化学式1表示的粒子1的大小和以化学式2表示的粒子2的大小为经粒度测量仪分析的D50值。

[0036] 在本发明的锂二次电池用阳极活性物质组合物中,上述锂二次电池用阳极活性物质组合物的全部平均Ni的摩尔百分比为60~99%。

[0037] 在本发明的锂二次电池用阳极活性物质组合物中,本发明的阳极活性物质的大粒子及小粒子的最佳容量表现温度为860~720 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0038] 根据本发明的一实验例,确认根据一次热处理品的镍含量的最佳容量表现温度的结果表明,表现一次热处理品的最佳性能的温度根据镍的含量变化。另外,在小粒子的镍含量较之大粒子的镍含量低5%时,大粒子及小粒子的最佳容量表现温度变得相似。这样的结果表明,可通过调节小粒子的镍含量使最佳容量表现温度变得与大粒子的最佳容量表现温度变得相似,以使第一热处理温度变得相同,从而最大限度地发挥小粒子的最佳性能。

[0039] 另外,本发明提供一种包含上述阳极活性物质组合物的锂二次电池。

[0040] 本发明还提供本发明的阳极活性物质组合物的制造方法,包括:

[0041] 制造并混合以如下化学式3表示的第一前体及以化学式4表示的第二前体,以制造前体组合物的步骤:

[0042] [化学式3] $\text{Ni}_{x1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1}\text{M}_{1-x1-y1-z1}(\text{OH})_2$

[0043] [化学式4] $\text{Ni}_{x2}\text{Co}_{y2}\text{Mn}_{z2}\text{M}_{1-x2-y2-z2}(\text{OH})_2$

[0044] (在上述化学式3及4中, $0.6 \leq x1 \leq 0.99$, $0.59 \leq x2 \leq 0.98$, $0.0 \leq y1 \leq 0.3$, $0.0 \leq z1 \leq 0.3$, $0.0 \leq 1-x1-y1-z1 \leq 0.3$, $0.0 \leq y2 \leq 0.3$, $0.0 \leq z2 \leq 0.3$, $0.0 \leq 1-x2-y2-z2 \leq 0.3$;

[0045] M为选自由B、Ba、Ce、Cr、F、Mg、Al、Cr、V、Ti、Fe、Zr、Zn、Si、Y、Nb、Ga、Sn、Mo、W、P、Sr及其组合构成的组的一种以上的元素)

[0046] 混合锂化合物和上述前体组合物,在第一温度下进行第一热处理的步骤;

[0047] 向上述混合物添加选自由B、Ba、Ce、Cr、F、Mg、Al、Cr、V、Ti、Fe、Zr、Zn、Si、Y、Nb、Ga、Sn、Mo、W、P、Sr及其组合构成的组的一种以上的元素,在第二温度下进行第二热处理的步骤。

[0048] 本发明的阳极活性物质组合物的制造方法,还可包括将上述经二次热处理的混合物用蒸馏水水洗及进行干燥的步骤。

[0049] 本发明的阳极活性物质组合物的制造方法,各制造粒子大小及Ni含量不同的第一前体及第二前体,混合上述第一前体及第二前体之后,对第一前体及第二前体在相同温度下进行第一热处理。

[0050] 在本发明的锂二次电池用阳极活性物质组合物中,本发明的阳极活性物质的大粒子及小粒子的最佳容量表现温度为860~720 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0051] 在本发明中,确认根据阳极活性物质的镍含量的最佳容量表现温度的结果表明,表现热处理品的最佳性能的温度根据镍的含量变化,可确认在大小小的粒子的镍含量较之大小大的粒子镍含量低5%时,大小大的粒子及大小小的粒子的最佳容量表现温度变得相似。

[0052] 由此可知,本发明可通过调节大小小的粒子的镍含量使最佳容量表现温度与大小

大的粒子的最佳容量表现温度变得相似,对第一前体及第二前体在相同温度下进行第一热处理,使大小小的粒子也发挥最佳容量,从而使阳极活性物质最大限度地发挥最佳性能。

[0053] 在本发明的阳极活性物质组合物的制造方法中,上述 x_1 、 x_2 满足 $0.01 \leq x_1 - x_2 \leq 0.4$ 的条件。

[0054] 在本发明的阳极活性物质组合物的制造方法中,在上述混合前体组合物的步骤中,上述第二前体相对于前体组合物总重量混合5~40重量%。

[0055] 在本发明的阳极活性物质组合物的制造方法中,以上述化学式3表示的第一前体粒子的大小为6 μm ~30 μm ,而以上述化学式4表示的第二前体粒子的大小为1 μm ~6 μm 。

[0056] 发明效果

[0057] 本发明的锂二次电池用阳极活性物质组合物,由大小不同的粒子的混合物构成,可通过调节较之大小大的粒子的Ni组合的大小小的粒子的Ni组合及相对于混合物全部组合物的大小小的粒子的混合比率,将最佳容量表现温度调节成相似,从而可制造输出及寿命得到提高的锂二次电池。

附图说明

[0058] 图1为确认根据热处理温度的本发明的阳极活性物质的放电容量的结果示意图;

[0059] 图2为用SEM拍摄本发明的阳极活性物质(实施例1)的照片;

[0060] 图3为确认包含本发明的混合组合物的锂二次电池的最佳容量表现的结果示意图;

[0061] 图4为确认包含本发明的混合组合物的锂二次电池的输出特性的结果示意图;

[0062] 图5为确认包含本发明的混合组合物的锂二次电池的寿命特性的结果示意图。

具体实施方式

[0063] 下面,通过实施例对本发明进行详细说明。下述实施例只是示例性地表示本发明,本发明的范围不受这些实施例的限制。

[0064] 制造例:阳极活性物质的制造

[0065] 为制造阳极活性物质,首先通过共沉反应制得以 $\text{NiCoMn}(\text{OH})_2$ 表示的前体。以下表1所示比例的前体Ni组合进行制造。

[0066] [表1]

	区分	前体	镍 (Ni) 的含量
[0067]	制造例 1	小粒子	90%
	制造例 2	小粒子	85%
	制造例 3	小粒子	80%
	制造例 4	小粒子	60%
	制造例 5	小粒子	55%
	制造例 6	小粒子	50%
	制造例 7	大粒子	90%
	制造例 8	大粒子	85%
	制造例 9	大粒子	80%
	制造例 10	大粒子	60%
[0068]	制造例 11	大粒子	55%
	制造例 12	大粒子	50%

[0069] 向制得的前体添加LiOH或Li₂CO₃的锂化合物,在存在N₂O₂/(1~100LPM)的情况下,以1°C/min~20°C/min的升温速度进行4~20小时(维持区间为准)的一次热处理之后,混合包含Al的化合物0~10mol%进行二次热处理,从而制造出锂二次电池用阳极活性物质。

[0070] 之后,准备蒸馏水,将蒸馏水的温度固定在5~40°C之后,将上述制得的锂二次电池用阳极活性物质投入蒸馏水中,并在维持温度的同时进行水洗0.1~10小时。

[0071] 对经过水洗的活性物质进行filter press之后,以50-300°C干燥3-24小时。

[0072] 实验例1:最佳容量表现温度及放电容量的确认

[0073] 进行了确认制造例1~12的粒子表现最佳容量的一次热处理温度的实验。

[0074] 另外,制造包含制得的粒子的电池并将其结果表示于下表2及图1。

[0075] [表2]

区分	最佳容量体校温度 ($^{\circ}\text{C}$)	容量 (mAh/g)
制造例 1 (Ni90%, 小粒子)	680	224.8
制造例 2 (Ni85%, 小粒子)	720	219.6
制造例 3 (Ni88%, 小粒子)	780	211.1
制造例 4 (Ni60%, 小粒子)	820	204.5
制造例 5 (Ni55%, 小粒子)	840	200.1
制造例 6 (Ni50%, 小粒子)	860	195.6
制造例 7 (Ni90%, 大粒子)	720	228.5
制造例 8 (Ni85%, 大粒子)	780	223.1
制造例 9 (Ni80%, 大粒子)	800	212.2
制造例 10 (Ni60%, 大粒子)	840	206.8
制造例 11 (Ni55%, 大粒子)	860	200.3
制造例 12 (Ni50%, 大粒子)	900	197.1

[0076] 上表2及图1的结果表明,在小粒子的Ni含量较之大粒子约低5%时,表现小粒子的最佳容量的一次热处理温度与大粒子变得相似。

[0079] 比较例1~4及实施例1~6:混合阳极活性物质组合物的制造

[0080] 首先,根据下表3的Ni组合制造前体。之后,向上述制得的前体添加LiOH或 Li_2CO_3 的锂化合物,在存在 N_2O_2 /(1~100LPM)的情况下,以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ~ $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度进行4~20小时(维持区间为准)的一次热处理之后,混合包含Al的化合物0~10mol%进行二次热处理,从而制造出锂二次电池用阳极活性物质。

[0081] 之后,准备蒸馏水,将蒸馏水的温度固定在 $5\sim 40^{\circ}\text{C}$ 之后,将上述制得的锂二次电池用阳极活性物质投入蒸馏水中,并在维持温度的同时进行水洗0.1~10小时。

[0082] 对经过水洗的活性物质进行filter press之后,以 $50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 干燥3-24小时。

[0083] [表3]

区分	活性物质组成	Ni 组成		小粒子比率	
		Ni: Co: Mn	大粒子		小粒子
[0084]	比较例 1	90: 8: 2	90.0	90.0	20
	比较例 2	88: 8: 4	90.0	80.0	20
	比较例 3	60: 20: 20	60.0	60.0	20
	比较例 4	58: 20: 22	60.0	50.0	20
	实施例 1	88: 8: 4	90.0	85.0	40
	实施例 2	89: 8: 3	90.0	85.0	20
	实施例 3	90: 8: 2	90.0	85.0	5
	实施例 4	58: 20: 22	60.0	55.0	40
[0085]	实施例 5	59: 20: 21	60.0	55.0	20
	实施例 6	60: 20: 20	60.0	55.0	5

[0086] 实验例2: 阳极活性物质的SEM测量

[0087] 为确认在上述实施例制造的所有阳极活性物质(实施例1)的粒子大小,利用电子扫描显微镜(SEM)观察粒子并将其结果表示于图2。

[0088] 制造例: 电池的制造

[0089] 制造包含下述混合阳极活性物质的电池。

[0090] 1) 阳极浆料制造[5g标准]及极板制作

[0091] 利用自动搅拌器,1900rpm/10min速度,以4.7g:0.15g:0.15g的比率混合活性物质94wt.%、导电剂(super-P)3wt.%、结合剂(PVDF)3wt.%。之后,涂布铝箔[15um]之后,利用微型制膜器压制。制造之后,在135℃烘干箱中干燥4小时。

[0092] 2) 纽扣电池制作

[0093] 使用作为阳极的以单位面积2cm²冲压的涂布极板、作为阴极的锂金属箔、作为隔膜的W-Scope-20um聚丙烯、作为电解液的in EC/EMC=7/3组合的1.15M LiPF₆。另外,纽扣电池大小选用CR2016、CR2032类型,利用通常的方法在填充氩气的glove box中组装制作。

[0094] 实验例3: 在混合组合中确认根据小粒子的比率的最佳容量表现

[0095] 确认上述实施例1~6及比较例1及4的纽扣电池的最佳容量表现并将其结果表示于表4及图3。

[0096] [表4]

区分	Charge Capacity (mAh/g)	Discharge Capacity (mAh/g)	1 st Efficiency (%)
[0097] 实施例 1	241.9	223.7	92.5
实施例 2	241.6	226.3	93.7
实施例 3	241.6	224.2	92.8
实施例 4	224.3	205.6	91.7
实施例 5	225.3	206.5	91.7
实施例 6	225.5	204.9	90.9
[0098] 比较例 1	241.7	222.8	92.2
比较例 2	236.6	219.1	92.6
比较例 3	222.6	203.5	91.4
比较例 4	223.5	204.1	91.3

[0099] 从上表4及图3可确认,在小粒子的Ni组合较之大粒子低5%,混合组合物中小粒子的比率在2040%时表现出最佳容量。

[0100] 实验例4:大小粒混合组合物的输出特性确认

[0101] 确认上述实施例1~6及比较例1及4的纽扣电池的输出特性将其结果表示于表5及图4。

[0102] [表5]

区分	单位	0.2C	0.5C	1.0C	1.5C	2.0C	5.0C
[0103] 实施例 1	mAh/g	215.9	205.8	198.6	195.5	193	183.8
	%	96.5	92	88.8	87.4	86.3	82.2
实施例 2	mAh/g	219.2	208.7	201.3	197.8	195.2	186.4
	%	96.9	92.2	89	87.4	86.3	82.4
实施例 3	mAh/g	216.9	206.5	199.5	196	193.9	184.8
	%	96.7	92.1	89	87.4	86.5	82.4
实施例 4	mAh/g	200.0	192.4	185.0	181.3	178.5	167.0
	%	97.2	93.5	89.9	88.2	86.8	81.2
实施例 5	mAh/g	200.9	193.1	186.0	182.3	179.8	169.2
	%	97.3	93.5	90.1	88.3	87.1	81.9
实施例 6	mAh/g	198.8	190.8	183.6	179.7	176.2	164.7
	%	97.0	93.1	89.6	87.7	86.0	80.4
比较例 1	mAh/g	214.7	204.3	196.6	193.1	191.1	181.7
	%	96.3	91.7	88.2	86.6	85.8	81.5
[0104] 比较例 2	mAh/g	211.7	201.9	195.1	192	189.5	180.5
	%	96.6	92.2	89	87.6	86.5	82.4
比较例 3	mAh/g	198.7	189.9	182.9	179.3	176.1	164.2
	%	97.6	93.3	89.8	88.1	86.5	80.7
比较例 4	mAh/g	198.3	190.6	182.9	179.0	176.0	164.0
	%	97.1	93.4	89.6	87.7	86.2	80.3

[0105] 实验例5:大小粒混合组合物的首映特性

[0106] 确认上述实施例1~6及比较例1及4的纽扣电池的寿命特性将其结果表示于表6及图5。

[0107] [表6]

区分	Capacity Retention (50cycle, %)
比较例 1	91.7
比较例 2	89.9
比较例 3	88.2
比较例 4	89.8
实施例 1	93.7
实施例 2	95.0
实施例 3	93.1
实施例 4	94.4
实施例 5	94.9
实施例 6	94.3

[0108]

[0109] 从而上述表6及图5的结果可确认,实施例2的寿命最高。

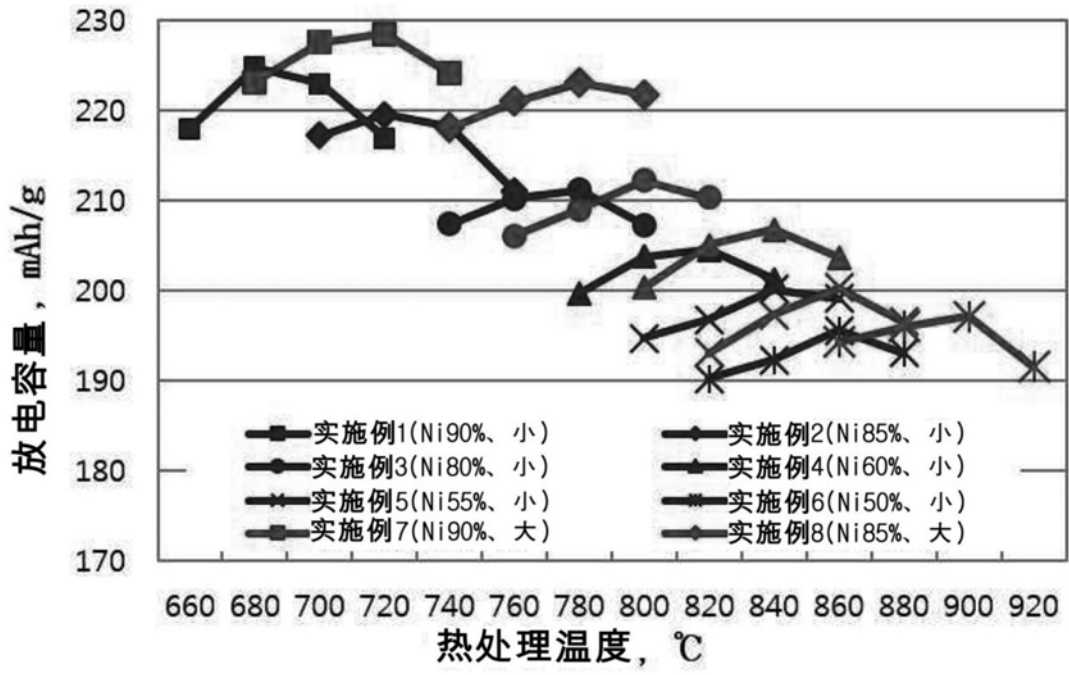


图1

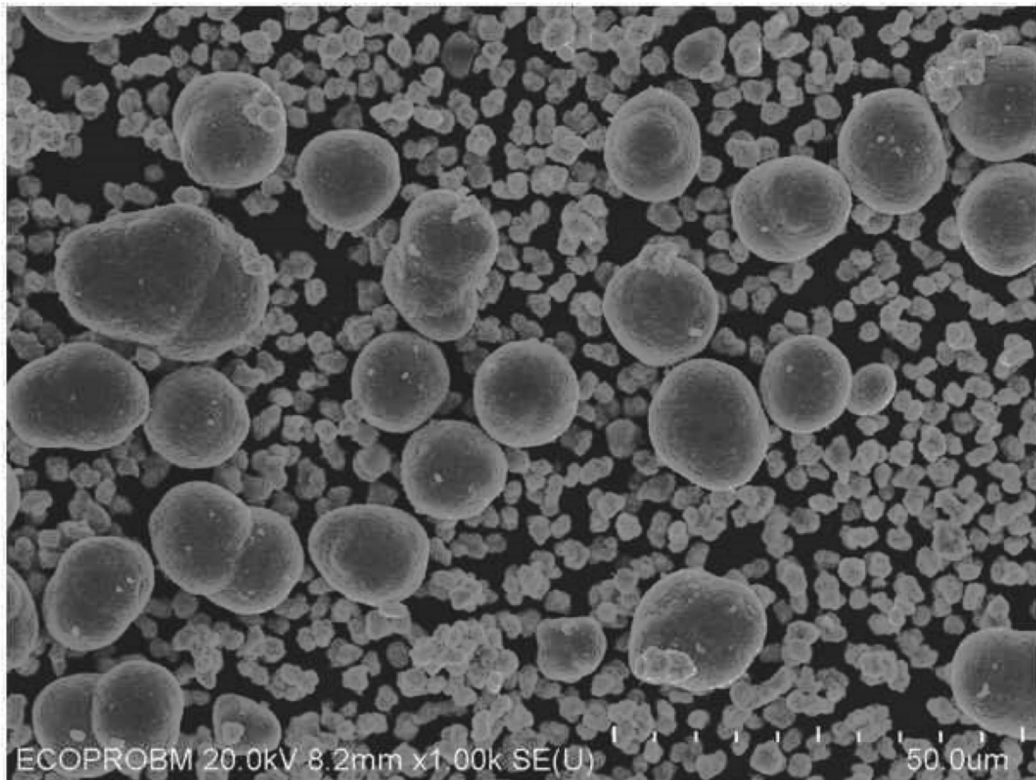


图2

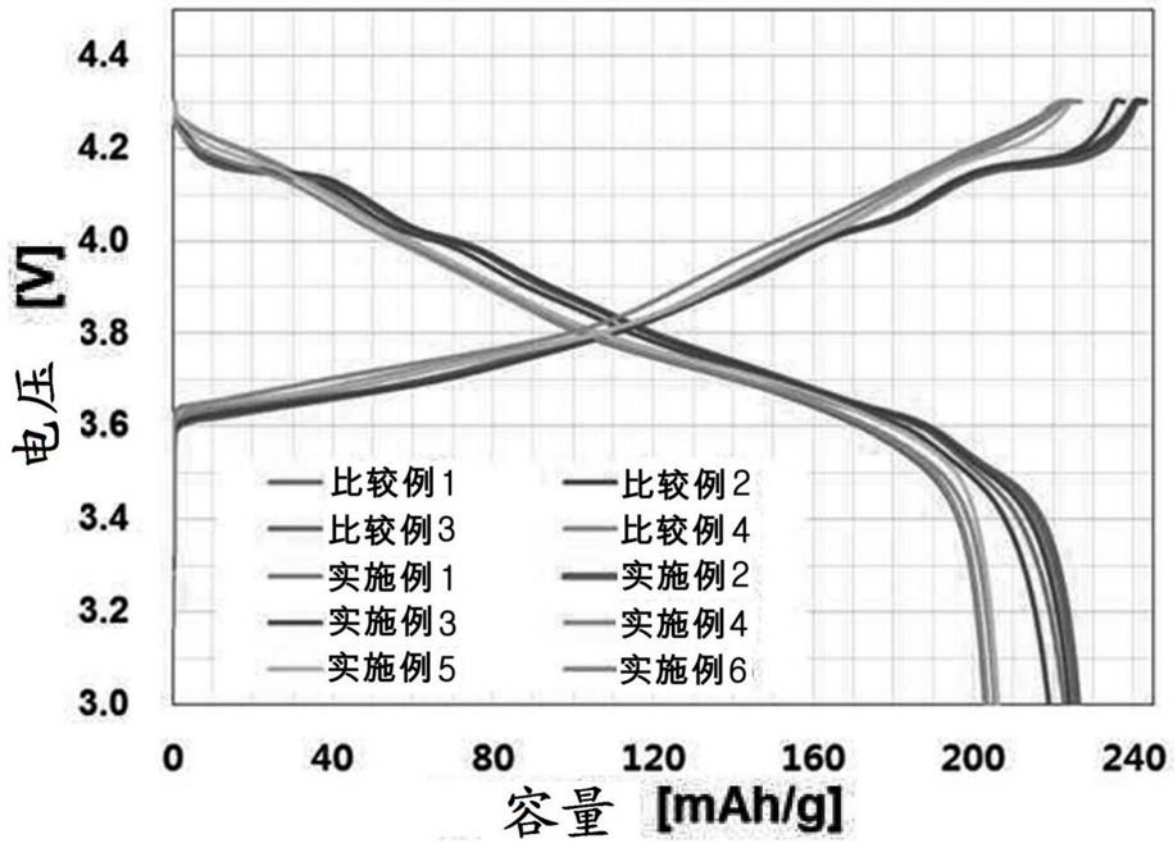


图3

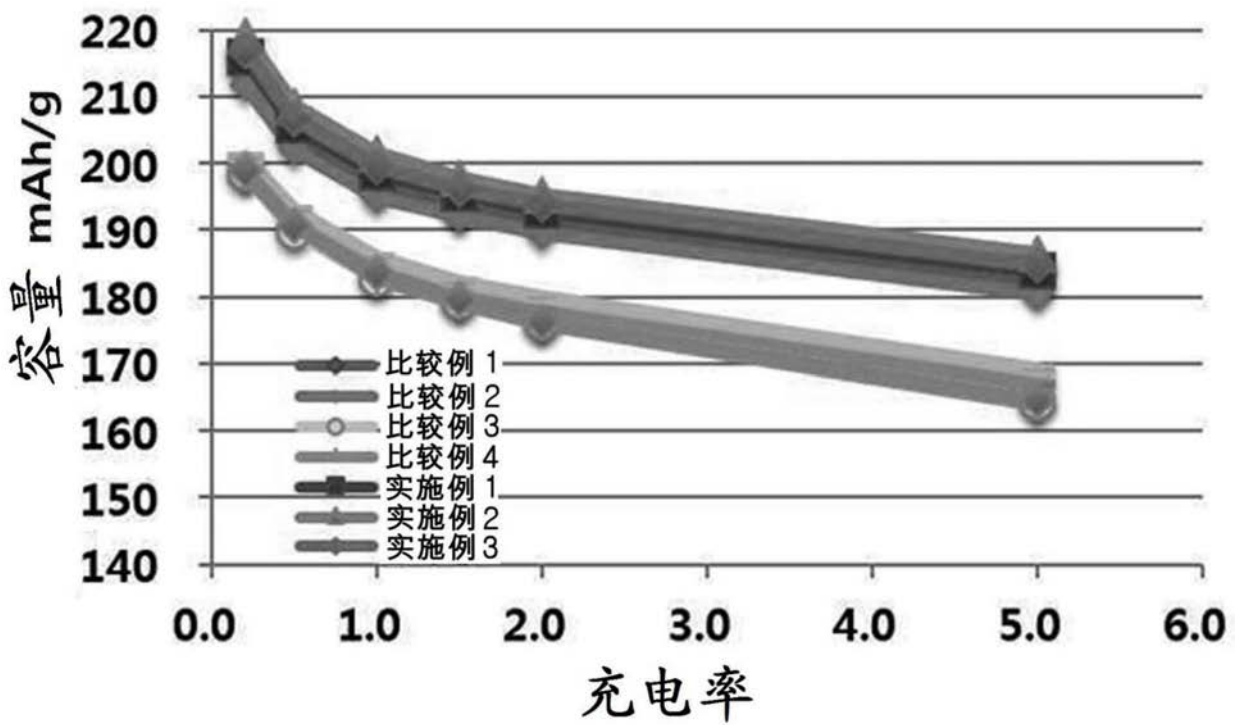


图4

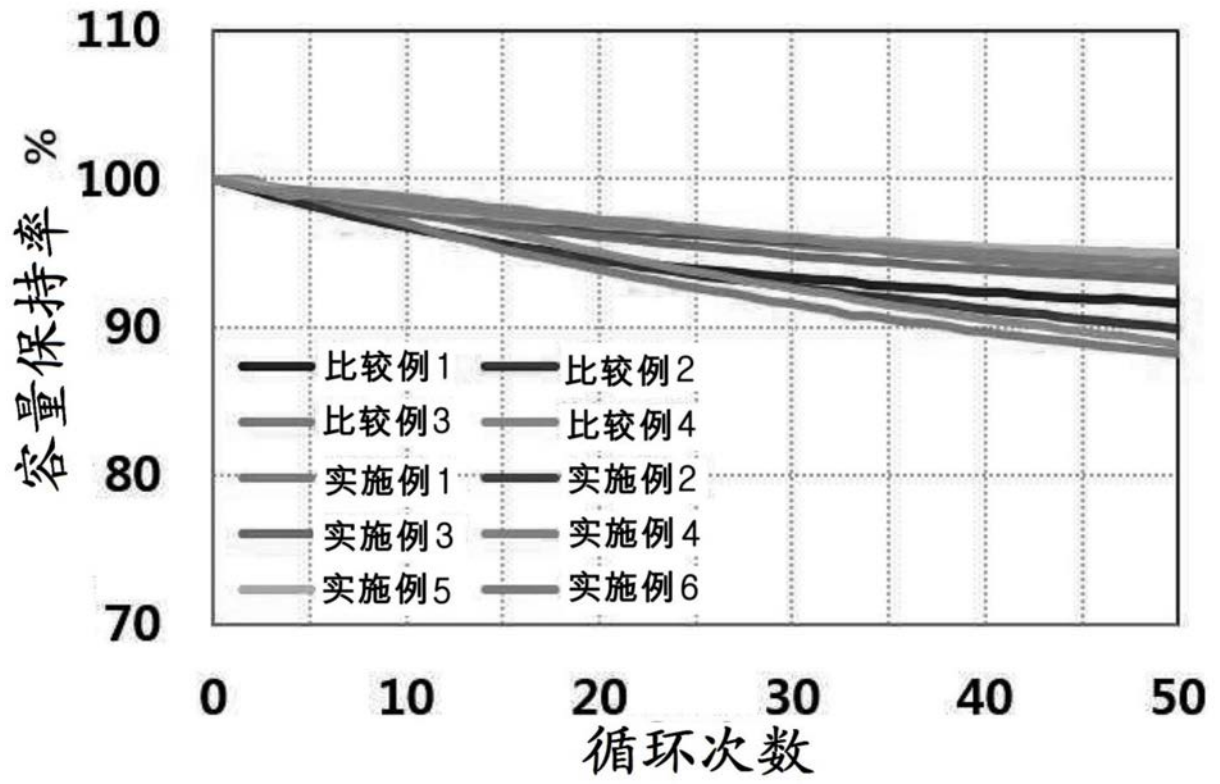


图5