



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106663799 B

(45)授权公告日 2019.11.08

(21)申请号 201580030667.9

H01M 4/525(2010.01)

(22)申请日 2015.08.26

H01M 4/58(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 4/60(2006.01)

申请公布号 CN 106663799 A

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/052(2010.01)

(43)申请公布日 2017.05.10

(30)优先权数据

10-2014-0111504 2014.08.26 KR

10-2015-0117752 2015.08.21 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.12.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2015/008915 2015.08.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/032223 KO 2016.03.03

(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 安峻成

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 杨海荣 穆德骏

(51)Int.Cl.

H01M 4/505(2010.01)

(56)对比文件

KR 20110126418 A,2011.11.23,

KR 20110126418 A,2011.11.23,

CN 102186932 A,2011.09.14,

CN 103682247 A,2014.03.26,

CN 104054200 A,2014.09.17,

Jang-Hoon Park et al.“Polyimide/  
carbon black composite nanocoating layers  
as a facile surface modification strategy  
for high-voltage lithium ion cathode  
materials”.《Journal of Materials  
Chemistry A》.2013,第1卷第12441-12447页.

Jang-Hoon Park et al.“Polyimide/  
carbon black composite nanocoating layers  
as a facile 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 王翠莲

权利要求书2页 说明书13页 附图1页

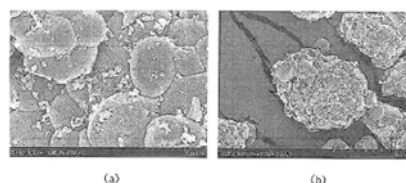
(54)发明名称

表面涂覆的正极活性材料、其制备方法和包含其的锂二次电池

(57)摘要

本发明涉及表面涂覆的正极活性材料、其制备方法和包含其的锂二次电池。更具体地,本发明涉及表面涂覆有含有聚酰亚胺(PI)和炭黑的纳米膜的正极活性材料、其制备方法和包含其的锂二次电池。表面涂覆有所述纳米膜的所述正极活性材料能防止正极活性材料与电解质之间的直接接触,因而能抑制所述正极活性材料和所述

电解质之间的副反应,能显著改进使用含有所述正极活性材料的正极的锂二次电池的寿命特性,并且尤其能改进在高温和高电压条件下的寿命特性和传导性。



(a)

(b)

1. 表面涂覆的正极活性材料,其包含:  
正极活性材料;和  
涂覆在所述正极活性材料表面上的包含聚酰亚胺和炭黑的纳米膜,  
其中所述纳米膜包含重量比为1:0.5至1:5的所述聚酰亚胺和所述炭黑,  
其中根据ASTM D-1510测量的所述炭黑的碘值为从200mg/g至400mg/g,  
其中根据ASTM D-2414测量的所述炭黑的吸油值为从100cc/100g至200cc/100g。
2. 根据权利要求1所述的表面涂覆的正极活性材料,其中所述炭黑的表面被疏水化。
3. 根据权利要求1所述的表面涂覆的正极活性材料,其中所述炭黑具有小于1000nm的平均粒径。
4. 根据权利要求1所述的表面涂覆的正极活性材料,其中所述纳米膜具有从1nm至200nm的厚度范围。
5. 根据权利要求1所述的表面涂覆的正极活性材料,其中相对于100重量%的总的表面涂覆的正极活性材料,所述炭黑的含量是从0.05重量%至5重量%。
6. 根据权利要求1所述的表面涂覆的正极活性材料,其中所述正极活性材料是选自下面化学式1至化学式3的氧化物、 $V_2O_5$ 、TiS和MoS中的任一种,或这些当中两种或更多种类型的混合物:  
[化学式1]  
 $Li_{1+x}[Ni_aCo_bMn_c]O_2$   
其中,在所述式中, $-0.5 \leq x \leq 0.6$ ,  $0 \leq a, b, c \leq 1$ ,  $x+a+b+c=1$ ;  
[化学式2]  
 $LiMn_{2-x}M_xO_4$   
其中,在所述式中,M是选自Ni、Co、Fe、P、S、Zr、Ti和Al中的一种或多种元素,  $0 \leq x \leq 2$ ;  
[化学式3]  
 $Li_{1+a}Fe_{1-x}M_x(PO_4)_bX_b$   
其中,在所述式中,M是选自Al、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、Zn和Y中的一种或多种元素,X是选自F、S和N中的一种或多种元素,并且 $-0.5 \leq a \leq +0.5$ ,  $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 \leq b \leq 0.1$ 。
7. 根据权利要求6所述的表面涂覆的正极活性材料,其中所述正极活性材料是选自如下的任一种: $LiCoO_2$ ;  $LiNiO_2$ ;  $LiMnO_2$ ;  $LiMn_2O_4$ ;  $Li[Ni_aCo_bMn_c]O_2$ , 其中 $0 < a, b, c \leq 1$ ,  $a+b+c=1$ ; 和  $LiFePO_4$ ; 或这些当中两种或更多种类型的混合物。
8. 制备根据权利要求1所述的表面涂覆的正极活性材料的方法,所述方法包括:  
将炭黑混合并分散到稀释有聚酰胺酸的有机溶剂中,制备混合溶液;  
通过将正极活性材料分散到所述混合溶液中,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炭黑的膜;和  
使所述成膜的正极活性材料进行酰亚胺化反应,  
其中基于100重量%的所述正极活性材料,所述炭黑的用量为0.05重量%至5重量%。
9. 根据权利要求8所述的制备表面涂覆的正极活性材料的方法,其中在以3℃/分钟的速率按50℃至100℃的间隔升高温度直到300℃至400℃的同时进行所述酰亚胺化反应。
10. 根据权利要求9所述的制备表面涂覆的正极活性材料的方法,其中所述酰亚胺化反

应还包括在升高温度之后,将温度在300℃至400℃的范围内保持10分钟至120分钟。

11.根据权利要求8所述的制备表面涂覆的正极活性材料的方法,其中基于100重量%的有机溶剂,所述聚酰胺酸的用量为0.1重量%至1重量%。

12.根据权利要求8所述的制备表面涂覆的正极活性材料的方法,其中通过使芳族酐和二胺以相同的当量反应来制备所述聚酰胺酸。

13.根据权利要求8所述的制备表面涂覆的正极活性材料的方法,其中所述聚酰胺酸包括如下的4组分聚酰胺酸,所述4组分聚酰胺酸包括均苯四甲酸二酐、联苯二酐、苯二胺和二氨基二苯醚。

14.一种锂二次电池,具有4.2V至5.0V的充电电压,所述锂二次电池包含:

正极,其包含根据权利要求1所述的表面涂覆的正极活性材料;

负极;和

设置在所述正极和负极之间的隔膜。

## 表面涂覆的正极活性材料、其制备方法和包含其的锂二次电池

### 技术领域

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求2014年8月26日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请 No.10-2014-0111504和2015年8月21日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请No.10-2015-0117752的优先权和权益,所述韩国专利申请的全部内容通过参考并入本文中。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及表面涂覆的正极活性材料、其制备方法和包含其的锂二次电池,更特别地,涉及表面涂覆有包含聚酰亚胺(PI)和炭黑的纳米膜的正极活性材料、其制备方法和包含其的锂二次电池。

### 背景技术

[0004] 自从锂二次电池在1991年作为小、轻且大容量的电池出现,锂二次电池已经被广泛用作移动装置的电源。近来,随着电子、通讯和计算机工业的迅速发展,摄像机、移动电话、膝上型电脑已经出现并有显著的进展,而对于作为驱动这些移动电子信息通讯装置的电源的锂二次电池的需求日益增加。

[0005] 锂二次电池的问题在于,随着反复充电和放电,寿命迅速降低。

[0006] 这种寿命降低是由正极(positive electrode)和电解质之间的副反应造成的,并且这种现象在高电压和高温条件下可变得更严重。

[0007] 因此,需要开发用于高电压的二次电池,为此,控制正极活性材料和电解质之间的副反应或电极界面反应的技术是非常重要的。

[0008] 为了解决这种问题,已经开发了在正极活性材料的表面上涂覆包含 Mg、Al、Co、K、Na、Ca等的金属氧化物的技术。

[0009] 特别地,一般知道氧化物例如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{AlPO}_4$ 能够涂覆在正极活性材料的表面上。还确定了所述涂层提高正极活性材料的稳定性。

[0010] 然而,在使用所述氧化物涂层的表面涂层中,所述氧化物涂层采取以纳米尺寸的粒子形式微细分散的形式,而不是覆盖正极活性材料整个表面的氧化物涂层。

[0011] 结果,所述氧化物涂层对正极活性材料的表面改性效果受限。另外,所述氧化物涂层是一种类型的离子绝缘层,其中锂离子迁移困难并可能引起离子传导性降低。

[0012] 鉴于以上,本发明的发明人研究出了即使在高电压条件下也能够表现出优异的寿命性质同时具有优异的安全性的正极活性材料,并且确认了,通过在所述正极活性材料的表面上形成包含聚酰亚胺和具有特定碘值和吸油值的炭黑的纳米膜而制备的表面涂覆的正极活性材料,可以由于所述纳米膜而有效地抑制所述正极活性材料和电解质之间的副反应,并且即使在高电压条件下也可以表现出优异的寿命性质和传导性同时具有优异的安全性,并且完成了本发明。

- [0013] 现有技术文献  
[0014] 专利文献  
[0015] 专利文献1:KR2009-0018981A

## 发明内容

### [0016] 技术问题

[0017] 鉴于以上做出了本发明,并且本发明的一个实施方式涉及通过用其中锂离子可迁移的纳米膜涂覆整个正极活性材料表面并由此有效抑制所述正极活性材料和电解质之间的副反应,从而提供表面涂覆的正极活性材料,所述表面涂覆的正极活性材料不仅在一般电压条件下,而且特别在高温和高电压条件下具有优异的寿命性质,并且具有优异的传导性同时具有优异的安全性。

[0018] 本发明的另一个实施方式涉及提供所述表面涂覆的正极活性材料的制备方法。

[0019] 本发明的又一个实施方式涉及提供包含所述表面涂覆的正极活性材料的正极。

[0020] 此外,本发明的又一个实施方式提供了包含所述正极、负极(negative electrode)和设置在所述正极和负极之间的隔膜的锂二次电池。

### [0021] 技术方案

[0022] 本发明的一个方面提供了表面涂覆的正极活性材料,其包含正极活性材料、和涂覆在所述正极活性材料表面上的包含聚酰亚胺(PI)和炭黑的纳米膜,其中所述纳米膜包含重量比为1:0.5至5的所述聚酰亚胺和炭黑。

[0023] 另外,本发明的另一个方面提供了表面涂覆的正极活性材料的制备方法,所述方法包括:将炭黑混合和分散到稀释有聚酰胺酸的有机溶剂中,制备混合溶液;通过将正极活性材料分散到所述混合溶液中,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炭黑的膜;和使所述成膜的正极活性材料进行酰亚胺化反应,其中基于100重量%的所述正极活性材料,所述炭黑的用量为0.05重量%至5重量%。

[0024] 此外,本发明的又一个方面提供了包含所述表面涂覆的正极活性材料的正极。

[0025] 此外,本发明的又一个方面提供了包含所述正极、负极和设置在所述正极和负极之间的隔膜的锂二次电池。

### [0026] 有益效果

[0027] 根据本发明的正极活性材料的表面涂覆有包含聚酰亚胺和炭黑、特别是碘值为200mg/g至400mg/g且吸油值为0.1cc/g至0.2cc/g的炭黑的纳米膜。因此,能够防止所述正极活性材料与电解质直接接触,并能够抑制所述正极活性材料和所述电解质之间的副反应。

[0028] 结果,使用包含根据本发明的表面涂覆有纳米膜的正极活性材料的正极的锂二次电池具有显著改进的寿命性质,并且特别是在高温和高电压条件下具有提高的寿命性质和传导性。

## 附图说明

[0029] 附图示出了本发明的优选实施方式,并同上述发明内容一样进一步教导本发明的技术思想,因此本发明不应该被解释为限于在本文中阐述的实施方式。

[0030] 图1是对本发明实施例1中制备的正极活性材料的表面的电子显微照片 (FE-SEM) 结果,所述正极活性材料的表面涂覆有包含聚酰亚胺和炭黑的纳米膜。

[0031] 图2是对比较例1中制备的表面未涂覆的正极活性材料的表面的电子显微照片 (FE-SEM) 结果。

[0032] 图3是对比较例2中制备的表面涂覆有聚酰亚胺的正极活性材料的表面的电子显微照片 (FE-SEM) 结果。

## 具体实施方式

[0033] 下文中,将详细描述本发明。

[0034] 在本说明书和权利要求书中使用的术语或措辞不应限于按普通或词典的定义解释,而应该基于发明人为了以最佳的可能方式描述本发明而可以适当定义术语的概念的原则,解释为与本发明的技术思想所对应的含义和概念。

[0035] 本发明提供了表面涂覆的正极活性材料,其具有优异的安全性,并且在高温和高电压条件下具有优异的寿命性质和传导性。

[0036] 根据本发明一个实施方式的所述表面涂覆的正极活性材料包含正极活性材料;和涂覆在所述正极活性材料表面上的包含聚酰亚胺 (PI) 和炭黑的纳米膜,其中所述纳米膜包含重量比为1:0.5至5的所述聚酰亚胺和炭黑。

[0037] 根据本发明的纳米膜是锂离子可迁移的膜而不是离子绝缘层如本领域中一般知道的无机氧化物表面涂层,并且所述纳米膜可以包含如上所述的聚酰亚胺 (PI) 和炭黑。通过所述包含聚酰亚胺 (PI) 的纳米膜,锂离子可以容易地迁移,而通过包含炭黑,可以提高电子传导性。

[0038] 另外,所述纳米膜可以包围所述正极活性材料的整个表面,而通过包围所述正极活性材料表面的纳米膜,可以防止所述正极活性材料与电解质直接接触,因此可以抑制所述正极活性材料和所述电解质之间的副反应。结果,使用包含表面涂覆有纳米膜的正极活性材料的正极的锂二次电池可具有增加的安全性和提高的寿命性质。特别地,不仅在一般电压条件下,并且在高温和高电压条件下,寿命性质和传导性都可以是优异的。

[0039] 具体地,纳米膜中包含的聚酰亚胺可以起防止正极活性材料与电解质直接接触的保护膜的作用。

[0040] 所述聚酰亚胺是具有酰亚胺结构的聚合物的统称,并且可以从使用芳族酐和芳族二胺的合成中得到。在本发明中,可以如后文所述的,使用聚酰胺酸、通过酰亚胺化反应得到所述聚酰亚胺。

[0041] 另外,纳米膜中包含的炭黑具有非常优异的导电性和锂离子传导性,并且可以起提供能够与电极中的锂离子反应的路径的作用,因此能够通过包含表面涂覆有纳米膜的正极活性材料的锂二次电池充放电循环期间均匀保持所述电极中的电流和电压分布而大幅提高寿命性质。

[0042] 根据本发明的炭黑可以是具有在特定数值范围内选择的碘值和吸油值的炭黑。

[0043] 本发明中所用的术语“碘值”表示当卤素与油和脂肪或脂肪酸利用卤素加成双键的反应相互作用时,将所吸收的卤素量转化为碘得到的按g计的100g样品吸收的碘量,并用作表示样品中不饱和脂肪酸双键数量的数字,且随着碘值数增加,存在的双键数量越多。

[0044] 在本发明中所使用的炭黑中,根据ASTM D-1510测量的碘值可以为从200mg/g至400mg/g,并且当所述炭黑的碘值小于200mg/g时,所述炭黑难以在纳米膜中充分分散,而当所述碘值大于400mg/g时,可能发生传导性降低的问题。

[0045] 换句话说,当碘值在上述范围内时,存在于炭黑中的不饱和键(双键)的数量可能是适当的,具体地,炭黑粒子之间的结合力、当分散在溶剂中时与所述溶剂的结合力、与其它混合物的结合力等被适当控制,并且当分散在溶剂中时,所述炭黑可均匀分散,或可适当聚集从而确保传导网络。

[0046] 本发明中使用的术语“吸油值(OAN)”是吸附液体(油)的性质的测量值,并且可以用作能够表示样品的结构特性、特别是分散度的数字。

[0047] 在本发明中所使用的炭黑中,根据ASTM D-2414测量的吸油值可以为从100cc/100g至200cc/100g。

[0048] 当吸油值在上述范围内时,可能意味着由互相部分聚集的炭黑一次粒子形成的二级结构具有恰当的形式,并且这种具有恰当形式的二级结构可能意味着所述炭黑能够顺利分散在溶剂中,并当确保传导网络时能够确保各种途径。

[0049] 通过根据本发明的炭黑具有在上述范围内的碘值和吸油值,所述炭黑可具有比一般使用的炭黑更优异的溶剂分散性,并且由于优异的二级结构形式而明显更容易确保传导网络。

[0050] 根据本发明的正极活性材料具有在表面上形成的纳米膜,并且当炭黑与聚酰亚胺一起在该纳米膜上均匀分布时,与炭黑混合于电极浆料中使用的情況相比,需要具有更优异的分散性和适当的二级结构。因此,利用电极浆料制备中使用的炭黑的碘值和吸油值,可能难以在纳米膜上均匀分散所述炭黑。

[0051] 然而,如上所述,具有上述碘值和吸油值数值的炭黑由于优异的分散性可以相当均匀地分布在纳米膜上,并且由于均一和优异的二级结构可以顺利确保传导网络。

[0052] 另外,所述炭黑可以是一次粒子、二次粒子或一次粒子和二次粒子的混合物。当炭黑是一次粒子时,所述炭黑可具有10nm至100nm的平均粒径,而当炭黑是二次粒子时,所述炭黑可具有小于1000nm的平均粒径。此外,当炭黑是二次粒子时,所述二次粒子可以压碎使用,以具有与一次粒子相似的平均粒径。

[0053] 另外,炭黑的表面可以优选被疏水化。在本文中,所述表面疏水化没有特别的限制并可以利用本领域公知的方法进行,例如可以通过如下来进行:在空气气氛或氮气气氛下在450℃至550℃的温度范围内对炭黑进行热处理,将所得物浸在酸溶液或碱溶液中进行预处理,然后将所得物分散到全氟化的化合物中。

[0054] 如上所述,根据本发明的纳米膜可包含重量比为1:0.5至5的所述聚酰亚胺和炭黑。当所述聚酰亚胺和炭黑的重量比小于1:0.5时,可能难以得到足够的导电性,而当大于1:5时,可发生炭黑从所述纳米膜中脱附的问题。

[0055] 另外,相对于100重量%的总的表面涂覆的正极活性材料,所包含的炭黑可以为0.05重量%至5重量%,并优选0.2重量%至2重量%。

[0056] 所述纳米膜可具有1nm至200nm、优选5nm至50nm的厚度。当所述纳米膜具有小于1nm的厚度时,由所述纳米膜引起的正极活性材料和电解质之间副反应的效应和导电性增加的效应可能不明显。另外,当所述纳米膜具有大于200nm的厚度时,所述纳米膜的厚度过

度增加,从而变成锂离子迁移中的障碍,且电阻可能增加。

[0057] 根据本发明的正极活性材料可以在一般电压或高电压下使用,并且可以没有特别限制地使用,只要其是能够可逆地插入/脱附锂的化合物即可。

[0058] 具体地,根据本发明的一个实施方式的正极活性材料可以包括具有高容量性质的具有六角密排层状岩盐结构、橄榄石结构和立方结构的尖晶石锂过渡金属氧化物,并且除此之外,还可以包括选自 $V_2O_5$ 、TiS和MoS中的任一种或这些当中两种或更多种类型的复合氧化物。

[0059] 更具体地,所述正极活性材料可以包括选自下面的化学式1至化学式3的氧化物、 $V_2O_5$ 、TiS和MoS中的任一种,或这些当中两种或更多种类型的混合物:

[0060] [化学式1]

[0061]  $Li_{1+x}[Ni_aCo_bMn_c]O_2$

[0062] ( $-0.5 \leq x \leq 0.6, 0 \leq a, b, c \leq 1, x+a+b+c=1$ );

[0063] [化学式2]

[0064]  $LiMn_{2-x}M_xO_4$

[0065] (M是选自Ni、Co、Fe、P、S、Zr、Ti和Al中的一种或多种元素,  $0 \leq x \leq 2$ );

[0066] [化学式3]

[0067]  $Li_{1+a}Fe_{1-x}M_x(PO_4)_bX_b$

[0068] (M是选自Al、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、Zn和Y中的一种或多种元素,X是选自F、S和N中的一种或多种元素,并且 $-0.5 \leq a \leq +0.5, 0 \leq x \leq 0.5, 0 \leq b \leq 0.1$ )。

[0069] 更具体地,所述正极活性材料可以包括选自 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li[Ni_aCo_bMn_c]O_2$  ( $0 < a, b, c \leq 1, a+b+c=1$ ) 和 $LiFePO_4$ 中的任一种,或这些当中两种或更多种类型的混合物。

[0070] 另外,本发明提供了所述表面涂覆的正极活性材料的制备方法。

[0071] 根据本发明的一个实施方式的制备表面涂覆的正极活性材料的方法包括:将炭黑混合和分散到稀释有聚酰胺酸的有机溶剂中,制备混合溶液(步骤1);通过将正极活性材料分散到所述混合溶液中,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炭黑的膜(步骤2);和使所述成膜的正极活性材料进行酰亚胺化反应,其中基于100重量%的所述正极活性材料,所述炭黑的用量为0.05重量%至5重量%。

[0072] 步骤1是均匀地分散形成纳米膜的材料以制备混合溶液的步骤,并可以通过在稀释有聚酰胺酸的有机溶剂中添加、混合和分散炭黑来进行。

[0073] 在步骤1中,当将所述炭黑和所述稀释有聚酰胺酸的有机溶剂混合和分散时,所述分散液中还可以包含分散剂。所述分散剂没有特别限制,只要其是能够通过混合到所述炭黑和所述稀释有聚酰胺酸的有机溶剂中而起帮助所述炭黑总体上均匀分散在所述有机溶剂中的作用的化合物即可,并且其实例可以包括嵌段聚合物,例如苯乙烯-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)。

[0074] 在步骤1中,通常利用可在10,000rpm或更高的转速下运转的混合器在室温下(大约15℃至30℃)进行所述炭黑和所述稀释有聚酰胺酸的有机溶剂的混合和分散。所述温度范围和所述转速范围可以是纤维型碳材料可以顺利分散在稀释有聚酰胺酸的有机溶剂中

时所处的条件,并且当温度过高时,会有聚酰胺酸转化为聚酰亚胺的聚酰亚胺化反应可能过早进行的顾虑。

[0075] 同时,当所述炭黑和所述聚酰亚胺各自分别涂覆在所述正极活性材料上而使得首先涂覆炭黑或首先涂覆聚酰亚胺时,可以通过用所述炭黑涂覆来确保传导性网络,和通过用所述聚酰亚胺涂覆可以防止与电解质的接触,然而会有如下的顾虑:所述炭黑和聚酰亚胺的作用可能冲突,使得当炭黑涂覆在内部时,可能不能有利地确保传导性网络,和当聚酰亚胺涂覆在内部时,可能不能防止炭黑与电解质的接触。

[0076] 然而,按照根据本发明的一个实施方式的制备正极活性材料的方法,通过进行步骤1可以在正极活性材料上形成其中均匀地分散有炭黑和聚酰亚胺的纳米膜,并由此可以容易地确保传导性网络,并且可以通过在防止与电解质的接触方面发挥优异的作用而有效地防止副反应。

[0077] 根据本发明的聚酰胺酸是用于形成上述纳米膜中包含的聚酰亚胺的前体材料,并且可包括4组分聚酰胺酸。

[0078] 所述4组分聚酰胺酸优选是包括均苯四甲酸二酐、联苯二酐、苯二胺和二氨基二苯醚的聚酰胺酸。

[0079] 另外,所述聚酰胺酸没有特别限制,并且可利用本领域中公知的方法来制备使用,或可购买使用可商购的材料。当制备聚酰胺酸来使用时,可通过使芳族酐和芳族二胺在极性芳族溶剂中反应而得到所述聚酰胺酸。在此,所述芳族酐和所述芳族二胺可以相同的当量反应。

[0080] 具体地,所述芳族酐没有特别限制,其实例可以包括选自邻苯二甲酸酐、均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、4',4'-氧双邻苯二甲酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、偏苯三甲酸乙二醇、4,4'-(4'-异丙基二苯氧基)邻苯二甲酸酐和偏苯三酸酐中的任一种,或这些当中两种或更多种类型的混合物。

[0081] 另外,所述芳族二胺没有特别限制,并且其实例可以包括选自4,4'-二氨基二苯醚、对苯二胺、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-1,2,4-三唑中的任一种,或这些当中两种或更多种类型的混合物。

[0082] 基于100重量%的有机溶剂,所述聚酰胺酸可以0.1重量%至1重量%使用。

[0083] 所述有机溶剂没有特别限制,只要其是能够溶解所述聚酰胺酸的溶剂即可,其实例可以包括选自环己烷、四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和N-甲基吡咯烷酮中的任一种,或这些当中两种或更多种类型的混合物。

[0084] 另外,如上所述,相对于100重量%的所述正极活性材料,根据本发明的炭黑可以0.05重量%至5重量%,优选以0.2重量%至2重量%使用。

[0085] 步骤2是通过在步骤1中制备的混合溶液中分散所述正极活性材料而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炭黑的膜,以便在所述正极活性材料的表面上形成膜的步骤,并可以通过在所述混合溶液中添加和均匀分散所述正极活性材料,然后通过加热和浓缩所得物而除去所述溶剂来进行。

[0086] 所述正极活性材料的分散没有特别限制,例如,可以通过向所述混合溶液引入所述正极活性材料,然后利用高速搅拌器将所得物搅拌1小时或更长来进行。

[0087] 步骤3是使步骤2中制备的所述包含膜的正极活性材料进行酰亚胺化反应,以便形成在表面上形成有纳米膜的正极活性材料的步骤。

[0088] 可以通过以3℃/分钟的速率按50℃至100℃的间隔加热步骤2中制备的所述包含膜的正极活性材料直到大约300℃至400℃,然后在300℃至400℃的范围内保持所述温度10分钟至120分钟,来进行所述酰亚胺化反应。另外,所述温度可以按50℃至100℃的间隔升高,然后保持例如10分钟至120分钟,然后再次升高。更具体地,可以将所述包含膜的正极活性材料以3℃/分钟的速率各自加热至60℃、120℃、200℃、300℃和400℃,并将温度在60℃保持30分钟、在120℃保持30分钟、在200℃保持60分钟、在300℃保持60分钟和在400℃保持10分钟,来进行所述酰亚胺化反应。

[0089] 此外,本发明提供了包含所述表面涂覆的正极活性材料的正极。

[0090] 可以利用本领域公知的方法制备所述正极。例如,通过向所述表面涂覆的正极活性材料混合溶剂和必要时的粘合剂、导体、填料和分散剂并搅拌所得物来制备正极活性材料浆料,然后将所得物施加(涂覆)在正极集电器上,然后压缩和干燥所得物,可以制备所述正极。

[0091] 所述正极集电器一般可以使用厚度为3μm至500μm的那些,并可以使用正极活性材料浆料容易粘附并具有高传导性而在相应的电池中不引起化学变化的任何金属材料。所述正极集电器的非限制性实例可以包括铜、不锈钢、铝、镍、钛、烘焙碳或铝,或表面用碳、镍、钛、银等处理过的不锈钢,铝-镉合金等。另外,为了与所述正极活性材料粘结,可以使用具有在表面上形成细微不均匀性的形式,或具有各种形式例如膜、板、箔、网、多孔材料、泡沫和无纺布的那些。

[0092] 用于形成所述正极的溶剂包括有机溶剂例如N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮和二甲基乙酰胺、水等,并且这些溶剂可以单独或作为两种或更多种类型的混合物使用。考虑到所施加的浆料厚度和制备产率,能够溶解和分散所述正极活性材料、粘合剂和导体的量是足够的溶剂用量。

[0093] 所述粘合剂是辅助所述正极活性材料与导体粘结和用于所述正极集电器的粘结的组分,例如各种类型的粘合聚合物,例如聚偏二氟乙烯-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-二烯单体(EPDM),磺化EPDM,苯乙烯丁二烯橡胶(SBR),氟橡胶,聚丙烯酸,和它们的氢被Li、Na、Ca等取代的聚合物,或各种共聚物。

[0094] 所述导体没有特别限制,只要其具有传导性并且在相应的电池中不引起化学变化即可,其实例可以包括石墨例如天然石墨或人造石墨;炭黑例如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑或热裂法炭黑;导电纤维例如碳纤维或金属纤维;导电管例如碳纳米管;金属粉末例如碳氟、铝或镍粉末;导电晶须例如氧化锌和钛酸钾;导电金属氧化物例如氧化钛;传导性材料例如聚亚苯基衍生物。

[0095] 所述填料是抑制正极膨胀的组分,其使用可以根据需要而定,并且所述填料没有特别限制,只要其是纤维材料并且在相应的电池中不引起化学变化即可。其实例可以包括烯烃类聚合物例如聚乙烯和聚丙烯;以及纤维材料例如玻璃纤维和碳纤维。

[0096] 作为分散剂,可以使用水性分散剂或有机分散剂例如N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0097] 可以利用本领域公知的方法进行涂覆,例如,可以通过在正极集电器的上表面上分布所述正极活性材料浆料,然后利用刮刀等均匀分散所述浆料来进行。除了这种方法之外,还可以使用诸如模铸、逗号涂覆和丝网印刷的方法。

[0098] 所述干燥没有特别的限制,但可以在50℃至200℃的真空炉中进行1天或更短。

[0099] 此外,本发明提供了包括所述正极、负极和设置在所述正极和负极之间的隔膜的锂二次电池。

[0100] 根据本发明的一个实施方式的锂二次电池包括所述包含正极活性材料的正极、负极、设置在所述正极和负极之间的隔膜、和电解质,所述正极活性材料的表面涂覆有包含聚酰亚胺和炭黑的纳米膜。

[0101] 另外,根据本发明的一个实施方式的锂二次电池可以在一般电压和高电压区域内均表现出优异的寿命性质,并且特别是在高温和高电压区域内可具有更优异的寿命性质。具体地,所述锂二次电池具有4.2V至5.0V的充电电压。

[0102] 本说明书中所使用的术语“一般电压”可以指其中锂二次电池的充电电压是在从3.0V且小于4.2V范围内的区域,术语“高电压”可以指其中充电电压是在从4.2V至5.0V范围内的区域,术语“高温”可以指从45℃至65℃的范围。

[0103] 所述负极没有特别限制,并可以通过在负极集电器一侧的上表面上施加负极活性材料浆料,然后干燥所得物来制备,并且所述负极活性材料浆料除了负极活性材料之外,必要时还可以包含添加剂例如粘合剂、导体、填料和分散剂。

[0104] 根据本发明的一个实施方式,作为负极中使用的负极活性材料,通常可以使用能够吸收和释放锂离子的碳材料、金属锂、硅、锡等。可以优选使用碳材料,并且可以使用低结晶碳和高结晶碳两者。低结晶碳通常包括软碳和硬碳,而高结晶碳通常包括天然石墨、漂浮石墨、热解碳、中间相沥青类碳纤维、中间相碳微珠、中间相沥青、和高温烘焙碳如石油或煤焦油沥青衍生的焦炭。

[0105] 所述负极集电器可以与如上所述的正极集电器相同,或包括在其中,并且所述负极中包含的添加剂例如粘合剂、导体、填料和分散剂可以与如上所述用于制备所述正极的那些相同,或包括在其中。

[0106] 另外,所述隔膜可以是具有高离子透过率和机械强度的绝缘薄膜,并且一般可具有0.01μm至10μm的孔径、和5μm至300μm的厚度。作为这样的隔膜,多孔聚合物膜,例如由聚烯烃类聚合物例如乙烯均聚物、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制备的多孔聚合物膜可以单独或作为其层压体使用。或者,可以使用常见的多孔无纺布,例如由高熔点玻璃纤维或聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维制成的无纺布,然而所述隔膜不限于此。

[0107] 本发明中所使用的电解质可以包含电解质中常用的锂盐,而没有特别限制。

[0108] 所述锂盐的阴离子可以是选自以下的一种或多种: $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 和 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 。

[0109] 本发明中所使用的电解质可包括能够用于锂二次电池制备中的有机类液体电解质、无机类液体电解质、固体聚合物电解质、凝胶型聚合物电解质、固体无机电解质、熔融无

机电解质等,但不限于此。

[0110] 本发明锂二次电池的外观没有特别限制,并可以包括采用罐的圆筒型、方形、袋型、硬币型等。

[0111] 根据本发明的锂二次电池可以用在用作小型装置电源的电池单元中,并还可以优选用作包含许多电池单元的中到大型电池模块中的单位电池。

[0112] 所述中到大型装置的优选实例包括电动车辆、混合动力车辆、插电式混合动力车辆和蓄电系统,然而所述装置不限于此。

[0113] 在下文中,将参考实施例具体描述本发明。然而,根据本发明的实施例可以修改成各种其它形式,而本发明的范围不应解释为受限于下面描述的实施例。提供本发明的实施例是为了对具有本领域一般知识的人员更完整地描述本发明。

[0114] 实施例

[0115] 在下文中,将参考实施例和试验例进一步描述本发明,然而本发明不限于这些实施例和试验例。

[0116] 制备例1

[0117] 通过向20g的其中聚酰胺酸在二甲基乙酰胺中稀释到具有0.5重量%的浓度的溶液添加0.1g的碘值为200mg/g、吸油值为150cc/100g 和平均粒径为200nm的炭黑并均匀分散,来制备聚酰胺酸和炭黑的混合溶液。

[0118] 向所制备的混合溶液引入20g的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子作为正极活性材料,然后利用高速搅拌器将所得物搅拌1小时。在继续搅拌的同时,将温度升高到所述溶剂的沸点以蒸发溶剂,结果制备了表面涂覆有包含聚酰胺酸和炭黑的膜的正极活性材料。

[0119] 通过将所述制备的表面涂覆有包含聚酰胺酸和炭黑的膜的正极活性材料以3℃/分钟的速率各自加热到60℃、120℃、200℃、300℃和 400℃,并将温度在60℃保持30分钟、在120℃保持30分钟、在200℃保持60分钟、在300℃保持60分钟和在400℃保持10分钟,来进行酰亚胺化反应。随着所述酰亚胺化反应完成,制备了表面涂覆有包含聚酰亚胺和炭黑的纳米膜的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极活性材料。在本文中,在所制备的纳米膜中的聚酰亚胺和炭黑具有1:0.5的重量比。

[0120] 制备例2

[0121] 以与制备例1相同的方式制备表面涂覆有包含聚酰亚胺和炭黑的纳米膜的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极活性材料,不同之处在于使用碘值为 400mg/g而不是200mg/g的炭黑。

[0122] 制备例3

[0123] 以与制备例1相同的方式制备表面涂覆有包含聚酰亚胺和炭黑的纳米膜的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极活性材料,不同之处在于使用碘值为 300mg/g和吸油值为100cc/100g的炭黑。

[0124] 制备例4

[0125] 以与制备例1相同的方式制备表面涂覆有包含聚酰亚胺和炭黑的纳米膜的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极活性材料,不同之处在于使用碘值为 300mg/g和吸油值为200cc/100g的炭黑。

[0126] 制备例5

[0127] 以与制备例1相同的方式制备表面涂覆有包含聚酰亚胺和炭黑的纳米膜的  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极活性材料,不同之处在于调节引入的聚酰胺酸和炭黑的量,使得最终制备的纳米膜中的聚酰亚胺和炭黑具有1:5的重量比。

[0128] 比较制备例1

[0129] 使用表面未涂覆的  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

[0130] 比较制备例2

[0131] 以与制备例1相同的方式制备表面涂覆有聚酰亚胺的  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极活性材料,不同之处在于未添加制备例1中的炭黑。

[0132] 比较制备例3

[0133] 以与制备例1相同的方式制备表面涂覆有包含聚酰亚胺和炭黑的纳米膜的  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极活性材料,不同之处在于使用碘值为 150mg/g和吸油值为150cc/100g的炭黑。

[0134] 比较制备例4

[0135] 以与制备例1相同的方式制备表面涂覆有包含聚酰亚胺和炭黑的纳米膜的  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极活性材料,不同之处在于使用碘值为 450mg/g和吸油值为150cc/100g的炭黑。

[0136] 比较制备例5

[0137] 以与制备例1相同的方式制备表面涂覆有包含聚酰亚胺和炭黑的纳米膜的  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极活性材料,不同之处在于使用碘值为 300mg/g和吸油值为50cc/100g的炭黑。

[0138] 比较制备例6

[0139] 以与制备例1相同的方式制备表面涂覆有包含聚酰亚胺和炭黑的纳米膜的  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极活性材料,不同之处在于使用碘值为 300mg/g和吸油值为250cc/100g的炭黑。

[0140] 比较制备例7

[0141] 以与制备例1相同的方式制备表面涂覆有包含聚酰亚胺和炭黑的纳米膜的  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极活性材料,不同之处在于调节引入的聚酰胺酸和炭黑的量,使得最终制备的纳米膜中的聚酰亚胺和炭黑具有1:0.1的重量比。

[0142] 比较制备例8

[0143] 以与制备例1相同的方式制备表面涂覆有包含聚酰亚胺和炭黑的纳米膜的  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极活性材料,不同之处在于调节引入的聚酰胺酸和炭黑的量,使得最终制备的纳米膜中的聚酰亚胺和炭黑具有1:15的重量比。

[0144] 实施例1

[0145] 正极的制备

[0146] 将制备例1中制备的表面涂覆的  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极活性材料、作为导体的炭黑和作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)以95:3:2的重量比混合,将所得物添加到N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂中来制备正极活性材料浆料。将所述正极活性材料浆料施加在厚度大约20 $\mu\text{m}$  的铝(Al)薄膜正极集电器上,将所得物在130℃干燥2小时,然后辊压以制备正极。

[0147] 负极的制备

[0148] 将锂金属箔用作负极。

[0149] 电解质的制备

[0150] 作为电解质,向通过以1:2的体积比混合碳酸亚乙酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)制备的非水电解质溶剂添加 $\text{LiPF}_6$ ,来制备1M  $\text{LiPF}_6$ 非水电解质。

[0151] 锂二次电池的制备

[0152] 在使用所制备的正极、负极和聚乙烯隔膜(Tonen Chemical Corporation, F20BHE,厚度=20 $\mu\text{m}$ )并在其间提供电解质和聚丙烯的混合隔膜通过常见方法制备聚合物型电池后,向其注入所制备的非水电解质以制备硬币电池型锂二次电池。

[0153] 实施例2

[0154] 以与实施例1相同的方式制备锂二次电池,不同之处在于使用制备例2中制备的正极活性材料代替制备例1中制备的正极活性材料。

[0155] 实施例3

[0156] 以与实施例1相同的方式制备锂二次电池,不同之处在于使用制备例3中制备的正极活性材料代替制备例1中制备的正极活性材料。

[0157] 实施例4

[0158] 以与实施例1相同的方式制备锂二次电池,不同之处在于使用制备例4中制备的正极活性材料代替制备例1中制备的正极活性材料。

[0159] 实施例5

[0160] 以与实施例1相同的方式制备锂二次电池,不同之处在于使用制备例5中制备的正极活性材料代替制备例1中制备的正极活性材料。

[0161] 比较例1

[0162] 以与实施例1相同的方式制备锂二次电池,不同之处在于使用比较制备例1中制备的正极活性材料代替制备例1中制备的正极活性材料。

[0163] 比较例2

[0164] 以与实施例1相同的方式制备锂二次电池,不同之处在于使用比较制备例2中制备的正极活性材料代替制备例1中制备的正极活性材料。

[0165] 比较例3

[0166] 以与实施例1相同的方式制备锂二次电池,不同之处在于使用比较制备例3中制备的正极活性材料代替制备例1中制备的正极活性材料。

[0167] 比较例4

[0168] 以与实施例1相同的方式制备锂二次电池,不同之处在于使用比较制备例4中制备的正极活性材料代替制备例1中制备的正极活性材料。

[0169] 比较例5

[0170] 以与实施例1相同的方式制备锂二次电池,不同之处在于使用比较制备例5中制备的正极活性材料代替制备例1中制备的正极活性材料。

[0171] 比较例6

[0172] 以与实施例1相同的方式制备锂二次电池,不同之处在于使用比较制备例6中制备的正极活性材料代替制备例1中制备的正极活性材料。

[0173] 比较例7

[0174] 以与实施例1相同的方式制备锂二次电池,不同之处在于使用比较制备例7中制备的正极活性材料代替制备例1中制备的正极活性材料。

[0175] 比较例8

[0176] 以与实施例1相同的方式制备锂二次电池,不同之处在于使用比较制备例8中制备的正极活性材料代替制备例1中制备的正极活性材料。

[0177] 试验例1:SEM显微镜照片

[0178] 利用电子显微镜(FE-SEM)分析制备例1与比较制备例1和2中制备的正极活性材料的形态。结果分别示于图1至图3中。

[0179] 当具体检查时,图1是本发明的实施例1中制备的所述表面涂覆有包含聚酰亚胺和炭黑的纳米膜的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子的表面的观察结果,并能够看出在所述涂覆的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子表面上形成了其中良好地分散有聚酰亚胺和炭黑的数纳米厚度的纳米膜。

[0180] 图2示出了比较制备例1的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子,其是表面未涂覆的纯 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子,而图3示出了在比较制备例2中制备的表面涂覆有聚酰亚胺的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子,并且未观察到炭黑。

[0181] 试验例2:对充电和放电容量以及效率性质的评价

[0182] 为了比较性地评价在实施例1至5和比较例1至8中制备的各锂二次电池的充电和放电容量以及效率性质,将所述锂二次电池(电池容量 4.3mAh)中的每个在45℃下在3V至4.4V的电压区间内充电和放电(0.5C 充电/1C放电)。C-倍率是以0.5C充电的电池以0.1C放电时的容量与以2C 放电时的容量之比,如下面的数学方程所示的:

[0183] [数学方程1]

[0184]  $\text{C-倍率} = (\text{以2C放电时的容量值}) / (\text{以0.1C放电时的容量值})$

[0185] 【表1】

[0186]

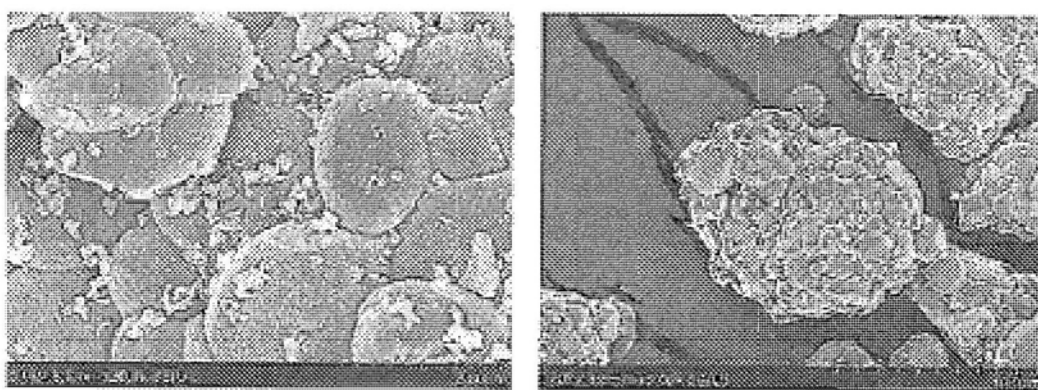
| 类别    | 首次充电容量<br>(mAh/g) | 首次放电容量<br>(mAh/g) | 首次效率<br>(%) | C-倍率<br>(%) | 第 50 次容量<br>保持率<br>(%) |
|-------|-------------------|-------------------|-------------|-------------|------------------------|
| 实施例 1 | 219               | 198               | 90.4        | 91.3        | 97                     |
| 实施例 2 | 220               | 199               | 90.5        | 91.8        | 97                     |
| 实施例 3 | 220               | 199               | 90.5        | 91.5        | 97                     |
| 实施例 4 | 219               | 198               | 90.4        | 91.4        | 97                     |
| 实施例 5 | 220               | 199               | 90.5        | 91.8        | 97                     |
| 比较例 1 | 218               | 200               | 91.6        | 91.2        | 85                     |
| 比较例 2 | 218               | 196               | 90.0        | 88.5        | 95                     |
| 比较例 3 | 219               | 195               | 89.0        | 88.5        | 85                     |
| 比较例 4 | 218               | 194               | 89.0        | 88.7        | 88                     |
| 比较例 5 | 220               | 195               | 88.6        | 90.0        | 90                     |
| 比较例 6 | 219               | 194               | 88.6        | 90.0        | 90                     |
| 比较例 7 | 219               | 195               | 89.0        | 88.7        | 85                     |
| 比较例 8 | 220               | 190               | 86.4        | 88.0        | 80                     |

[0187] 从表1能够看出,确认了与比较例1至比较例8的锂二次电池相比,实施例1至5的锂二次电池具有相似的初始充电和放电容量,但具有明显更优异的倍率决定性质(C-倍率)和第50次容量保持率。

[0188] 当具体检查时,确认了根据本发明的实施例1至实施例5的锂二次电池与包含表面未涂覆的正极活性材料的比较例1的锂二次电池相比,具有相似的倍率决定性质但具有明显更优异的第50次容量保持率,并且与包含表面仅涂覆有聚酰亚胺的正极活性材料的比较例2的锂二次电池相比,具有略高的第50次容量保持率但具有明显更优异的倍率决定性质。

[0189] 另外,与包含表面涂覆有聚酰亚胺和炭黑,然而其中的炭黑不是根据本发明的炭黑或混合比超出本发明范围的正极活性材料的比较例3至比较例8的锂二次电池相比,包含根据本发明的正极活性材料的实施例1至实施例5的锂二次电池表现出更优异的倍率决定性质和第50次容量保持率。

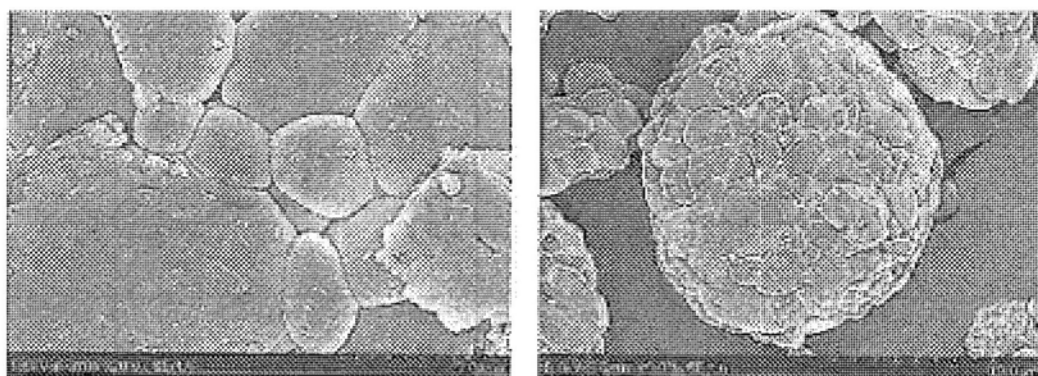
[0190] 因此,确认了与比较例1至8的锂二次电池相比,实施例1至5的锂二次电池的性能通常得以改进。



(a)

(b)

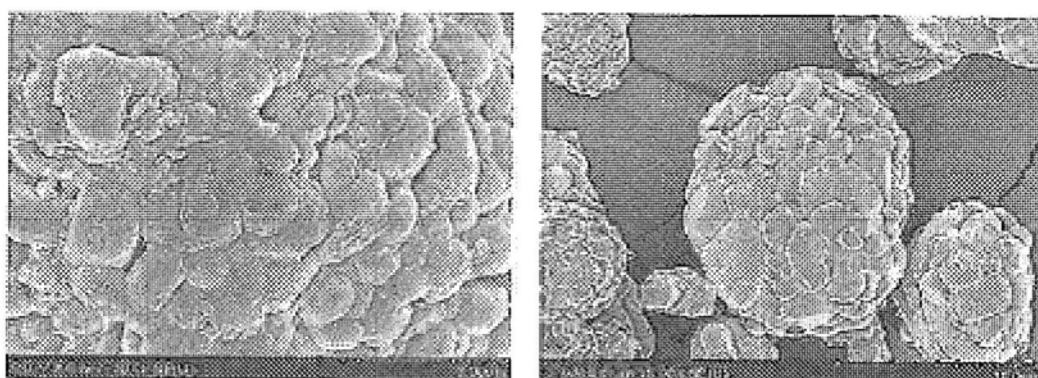
图1



(a)

(b)

图2



(a)

(b)

图3