



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103857626 B

(45)授权公告日 2016.07.27

(21)申请号 201280042008.3

(22)申请日 2012.08.21

(30)优先权数据

61/529,307 2011.08.31 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.02.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/051644 2012.08.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/070298 EN 2013.05.16

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 莱夫·克里斯坦森

杰罗姆·E·斯坎兰

安东尼·P·林德特

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 王铁军

(51)Int.Cl.

H01M 4/131(2010.01)

C01G 45/12(2006.01)

C01G 51/00(2006.01)

C01G 53/00(2006.01)

H01M 4/1391(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

Sun-Ho Kang et al.. "Study of $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{4/9}\text{Co}_{1/9}\text{Ni}_{4/9})_{1-x}\text{O}_2$ Cathode Materials for Vehicle Battery Applications".

《Journal of The Electrochemical Society》.2011,第158卷(第8期),第A936-A941页.

审查员 兰瑾耀

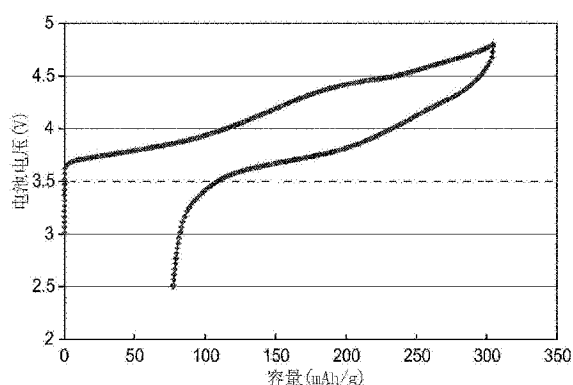
权利要求书2页 说明书10页 附图5页

(54)发明名称

用于锂离子电化学电池的高容量正极及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了用于锂离子电化学电池的正极,在30℃下,当在2.5V与4.7V vs. Li/Li^+ 之间循环时,当将第52次循环后的容量与第2次循环后的容量进行比较时,所述正极在50次循环后具有大于约95%的容量保留。可用于所提供的正极的组合物可以具有式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)_{1-x}\text{O}_2$,其中 $0.05 \leq x \leq 0.10$, $a+b+c=1$, $0.6 \leq b/a \leq 1.1$, $c/(a+b) < 0.25$,并且a、b和c均大于零。制备这些正极的过程包括在850℃至925℃下焙烧所述组合物。



1. 一种用于锂离子电化学电池的正极, 包含具有下式的组合物:



其中 $0.05 \leq x \leq 0.10$, $a+b+c=1$, $0.6 \leq b/a \leq 1.1$, $c/(a+b) < 0.25$,

并且 a 、 b 和 c 均大于零,

其中, 在 30°C 下, 当在 2.5V 与 4.7V vs. Li/Li^+ 之间循环时, 当将第 52 次循环后的容量与第 2 次循环后的容量进行比较时, 所述组合物在 50 次循环后具有大于 95% 的容量保留,

其中所述组合物已通过加热至 850°C 至 925°C 范围内的温度来制备。

2. 根据权利要求 1 所述的用于锂离子电化学电池的正极, 其中 $0.10 \leq c \leq 0.20$ 。

3. 根据权利要求 2 所述的用于锂离子电化学电池的正极, 其中 b/a 为约 1。

4. 根据权利要求 1 所述的用于锂离子电化学电池的正极, 其中 $0.05 \leq x \leq 0.07$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的用于锂离子电化学电池的正极, 其中, 在 50°C 下, 当在 2.5V 与 4.7V vs. Li/Li^+ 之间循环时, 当将第 52 次循环后的容量与第 2 次循环后的容量进行比较时, 所述组合物在 50 次循环后具有大于 90% 的容量保留。

6. 一种锂离子电化学电池, 包含:

阳极;

电解质; 以及

根据权利要求 1 的正极。

7. 一种用于锂离子电化学电池的正极, 包含具有多个颗粒的组合物, 所述多个颗粒包括:

具有下式的芯:



其中 $0.05 \leq x \leq 0.10$, $a+b+c=1$, $0.6 \leq b/a \leq 1.1$, $c/(a+b) < 0.25$,

a 、 b 和 c 均大于零; 以及

基本上包围所述芯的外壳, 所述芯包含混合锂的包括锰和镍的过渡金属氧化物, 其中锰与镍的摩尔比大于 b/a , 并且 $b/a > 1$, 其中, 在 30°C 下, 当在 2.5V 与 4.7V vs. Li/Li^+ 之间循环时, 当将第 52 次循环后的容量与第 2 次循环后的容量进行比较时, 所述组合物在 50 次循环后具有大于 95% 的容量保留。

8. 根据权利要求 7 所述的用于锂离子电化学电池的正极, 其中所述芯具有其中 $0.10 \leq c \leq 0.20$ 的式。

9. 根据权利要求 7 所述的用于锂离子电化学电池的正极, 其中所述芯具有其中 $0.05 \leq x \leq 0.07$ 的式。

10. 根据权利要求 7 所述的用于锂离子电化学电池的正极, 其中所述组合物已通过加热至 850°C 至 925°C 范围内的温度来制备。

11. 根据权利要求 7 所述的用于锂离子电化学电池的正极, 其中, 在 50°C 下, 当在 2.5V 与 4.7V vs. Li/Li^+ 之间循环时, 当将第 52 次循环后的容量与第 2 次循环后的容量进行比较时, 所述组合物在 50 次循环后具有大于 90% 的容量保留。

12. 根据权利要求 7 所述的用于锂离子电化学电池的正极, 其中所述芯具有式 $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}]\text{O}_2$, 并且所述外壳具有 1.27 的 b/a 的比率。

13. 一种锂离子电化学电池, 包含:

阳极；

电解质；以及

根据权利要求7的正极。

14. 一种制备包含具有下式的组合物的正极的方法：



其中 $0.05 \leq x \leq 0.10$, $a+b+c=1$, $0.6 \leq b/a \leq 1.1$, $c/(a+b) < 0.25$,

并且 a 、 b 和 c 均大于零, 所述方法包括：

使 $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}$ 的摩尔比为 $a:b:c$ 的过渡金属氢氧化物或碳酸盐沉淀

以 $[(1+x)/(1-x)]$ 比 1 的 Li 与过渡金属的摩尔比将所述过渡金属氢氧化物或碳酸盐与 Li 源混合；

在约 500°C 下烧结所述混合物至少 4 小时；以及

在烧结后, 在 850°C 至 925°C 下焙烧所述混合物至少 12 小时。

15. 根据权利要求 14 所述的制备正极的方法, 其中 $0.10 \leq c \leq 0.20$ 。

16. 根据权利要求 14 所述的制备正极的方法, 其中 b/a 为约 1。

17. 根据权利要求 14 所述的制备正极的方法, 其中 $0.05 \leq x \leq 0.07$ 。

18. 根据权利要求 14 所述的制备正极的方法, 其中在 50°C 下, 当在 2.5V 与 4.7V vs. Li/Li^+ 之间循环时, 当将第 52 次循环后的容量与第 2 次循环后的容量进行比较时, 所述组合物在 50 次循环后具有大于 90% 的容量保留。

19. 一种制备正极的方法, 包括：

针对下式



使 $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}$ 的摩尔比为 $a:b:c$ 的过渡金属氢氧化物或碳酸盐沉淀, 以形成氢氧化物混合物,

其中 $0.05 \leq x \leq 0.10$, $a+b+c=1$, $0.6 \leq b/a \leq 1.1$, $c/(a+b) < 0.25$,

并且 a 、 b 和 c 均大于零；

将所述过渡金属氢氧化物或碳酸盐分散于氨水中；

将所述混合物加热至大于 60°C ；

加入包含锰和镍的可溶性混合过渡金属盐的水溶液, 其中所述锰与镍的摩尔比大于 >1 , 并且使其沉淀以形成芯-壳氢氧化物或碳酸盐；

干燥所述芯-壳氢氧化物或碳酸盐；

将所述芯-壳氢氧化物或碳酸盐与锂盐混合；

在约 500°C 下烧结所述混合物至少 4 小时；以及

在烧结后, 在 850°C 至 925°C 下焙烧所述混合物至少 12 小时。

用于锂离子电化学电池的高容量正极及其制备方法

技术领域

[0001] 本公开涉及用于锂离子电化学电池的正极。

背景技术

[0002] 二次锂离子电化学电池通常包括正极,其包含锂过渡金属氧化物形式的锂,负极,隔膜和电解质。已用于正极的过渡金属氧化物的例子包括钴酸锂和镍酸锂。已用于正极的其它示例性过渡金属氧化物材料包括钴、镍和/或锰的氧化物的混合物。负极通常包括石墨,钛酸锂或包括电化学活性元素,例如Si、Sn、Al、Ga、Ge、In、Bi、Pb、Zn、Cd、Hg、和Sb的合金。

[0003] 设计锂离子电化学电池的挑战包括获得高容量、高充放电率、低不可逆容量、成本和成本之间的平衡。钴酸锂(LiCoO_2)被广泛用作商用产品,例如计算机和手持式电话的锂离子电化学电池的正极。由于 LiCoO_2 的高密度, LiCoO_2 电极具有高容量,由于其层状结构,其能够快速充放电,以及具有低不可逆容量。然而, LiCoO_2 是昂贵的,并在热反应时会偶尔失控。为了调节费用和安全性能,锰和镍可以被加入到氧化物结构中,形成更低成本和更高稳定性的所谓NMC(镍,锰,钴)氧化物。不过,这些氧化物的容量相对 LiCoO_2 的容量没有显著增加。

[0004] 通常,由于完全脱锂状态的结构不稳定性,在循环(充电)过程中层状锂过渡金属氧化物从来没有完全脱锂。因此,实现更高容量的一个方式是设计这样的正极材料,其在更高脱锂时具有增加的稳定性,且可以被循环到更高电压(例如,4.3到4.8V vs. Li/Li^+ 或更大)。通常,锂混合金属氧化物(NMC)正极材料,例如 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}]\text{O}_2$ 会良好地循环到高达约4.35V到4.4V(vs. Li/Li^+)的电压充电。不过,当这类材料被充电超过该值,如达到4.8V vs. Li/Li^+ 时,其循环寿命相当差。

发明内容

[0005] 存在对这样的正极材料的需要,其可用于允许循环到高电压(例如,4.8V vs. Li/Li^+)并且循环间容量衰减小的锂离子电化学电池。与常规材料相比,所提供的用于制备电极的正极材料及其制备方法可以允许高电压循环,并且具有很小或降低的循环间容量衰减。

[0006] 在一个方面,提供用于锂离子电化学电池的正极包含具有式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)_{1-x}\text{O}_2$ 的组合物,其中 $0.05 \leq x \leq 0.10$, $a+b+c=1$, $0.6 \leq b/a \leq 1.1$, $c/(a+b) < 0.25$,a、b和c均大于零,并且其中,在30℃下,当在2.5V和4.7V vs. Li/Li^+ 之间循环时,当将第52次循环后的容量与第2次循环后的容量进行比较时,所述组合物在50次循环后具有大于约95%的容量保留。所述组合物可通过在850℃至925℃范围内的温度下焙烧前体制备。钴的量可从约10摩尔%到约20摩尔%之间变化(基于总金属含量),且锰和镍的量可以是约相同的(b/a 为约1)。过量锂的量可从5%到7%变化($0.05 \leq x \leq 0.07$)。在50℃下,在2.5V与4.7V vs. Li/Li^+ 之间循环时,与第2次循环比较时,类似的组合物可以在52次循环后具有大于约90%的容量

保留。

[0007] 在另一方面,提供的用于锂离子电化学电池的正极包含这样的组合物,其包括多个具有芯的颗粒,该芯具有式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)_{1-x}\text{O}_2$ 的芯,其中 $0.05 \leq x \leq 0.10$, $a+b+c=1$, $0.6 \leq b/a \leq 1.1$, $c/(a+b) < 0.25$, a 、 b 和 c 均大于零,以及包围所述芯的外壳,所述外壳包含锂混合的过渡金属氧化物,该过渡金属氧化物包含锰和镍,其中锰与镍的摩尔比大于1,其中所述组合物在30℃下,在2.5V与4.7V vs. Li/Li^+ 之间循环时,与循环2次后的容量相比,在52循环次后具有大于约95%的容量保留。

[0008] 在又一方面,提供了制备用于锂离子电化学电池的具有下式的正极的方法,

[0009] $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)_{1-x}\text{O}_2$, 其中 $0.05 \leq x \leq 0.10$, $a+b+c=1$, $0.6 \leq b/a \leq 1.1$, $c/(a+b) < 0.25$, a 、 b 和 c 均大于零,所述方法包括首先用氢氧化物或碳酸盐沉淀摩尔比为 $a:b:c$ 的 $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}$ 盐的含水混合物,形成混合金属氢氧化物或碳酸盐,干燥混合的金属氢氧化物或碳酸盐,将混合的金属氢氧化物或碳酸盐与锂源混合,从而使 Li 与过渡金属的摩尔比为 $[(1+x)/(1-x)]$ 比1,在约500℃下烧结所述混合物至少约4小时,以及在烧结后,在约850℃至约925℃下焙烧所述混合物至少12小时。

[0010] 最后,在另一方面,提供了制备正极的方法,所述方法包括首先用氢氧化物或碳酸盐源沉淀 $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}$ 盐的含水混合物,形成混合金属氢氧化物或碳酸盐,其中所述摩尔比 $a:b:c$ 针对式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)_{1-x}\text{O}_2$, 其中 $0.05 \leq x \leq 0.10$, $a+b+c=1$, $0.6 \leq b/a \leq 1.1$, 以及 $c/(a+b) < 0.25$, a 、 b 和 c 均大于零,干燥所述氢氧化物或碳酸盐,以形成干燥的过渡金属氢氧化物或碳酸盐粉末,将该粉末分散于氨水中;作为种子分散体,将所述混合物加热到约60℃;加入包含锰和镍的可溶性混合过渡金属盐的水溶液,其中锰与镍的摩尔比大于1,以及将氢氧化物或碳酸盐外壳沉淀在所述芯颗粒上,以便形成芯-壳氢氧化物或碳酸盐;干燥所述芯-壳氢氧化物或碳酸盐;将锂源(例如 LiOH ,或 Li_2CO_3 盐)与所述芯-壳氢氧化物或碳酸盐混合;在约500℃下烧结所述混合物至少约4小时;以及在烧结后,在约850℃至约925℃下焙烧所述混合物至少12小时。

[0011] 在本公开中:

[0012] “循环”指的是脱锂后的锂化或反之亦然;

[0013] “负极”指的是放电过程中,发生电化学氧化和脱锂的电极(常常被称为阳极);以及

[0014] “正极”指的是在放电过程中,发生电化学还原和锂化的电极(常常被称为正极);以及

[0015] “基本上包围”指的是外壳几乎完全包围所述芯,但是可以具有一些暴露所述芯非常小的部分的缺陷。

[0016] 所提供的正极和包含这些正极的电化学电池可以在高电压(大于4.4V vs. Li/Li^+ , 并且高达约4.8V vs. Li/Li^+)工作,以及在多次循环后,比常规电极和电池具有更高的容量保留。

[0017] 上述发明内容并非意图描述本发明的每种实施方式的每个公开实施例。附图说明和后面的具体实施方式举例说明示例性实施例。

附图说明

[0018] 图1示出用于在30℃和在50℃循环的实例1的组合物和竞争性材料(在1000℃下焙烧的商用 $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{0.42}\text{Ni}_{0.42}\text{Co}_{0.16})_{1-x}\text{O}_2$, (商用材料A, 其中 $x=0.03-0.04$))的容量(mAh/g) vs. 循环次数的比较曲线图。

[0019] 图2示出用于在50℃循环的实例1的组合物电池的电压(V) vs. 容量(mAh/g)的曲线图。

[0020] 图2a示出图2的电压曲线的差分容量 dQ/dV vs. V的曲线图。

[0021] 图3示出在50℃循环的实例1的组合物电池的电压(V) vs. 容量(mAh/g)的曲线图。

[0022] 图3a示出图3的电压曲线的差分容量 dQ/dV vs. V的曲线图。

[0023] 图4示出在50℃循环的实例2和实例1的组合物容量(mAh/g) vs. 循环次数的对比曲线图。

[0024] 图5示出在50℃循环的实例3和实例3的组合物容量(mAh/g) vs. 循环次数的对比曲线图。

[0025] 图6示出在50℃循环的实例4的组合物容量(mAh/g) vs. 循环次数的对比曲线图。

[0026] 图7示出在50℃循环的实例1、实例6和商用 $\text{Li}_{1.05}[\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}]\text{O}_2$ (商用材料A)的组合物容量(mAh/g) vs. 循环次数的曲线图。

具体实施方式

[0027] 在下面的实施方式中, 参考了作为本实施方式的一部分的附图集, 其中通过例证方式示出几个具体实施例。应当理解, 在不脱离本发明的范围或实质的情况下, 可以考虑和实施其它实施例。因此, 以下具体实施方式并不具有限制意义。

[0028] 除非另外指明, 表达用于本说明书和权利要求中的结构尺寸、数量和物理特性的所有数字应当被理解为在全部情况下被术语“约”修饰。因此, 除非有相反的说明, 否则在上述说明书和所附权利要求中列出的数值参数均为近似值, 其可以根据本领域的技术人员利用本文公开的教导内容寻求获得的期望特性而改变。由端点表述的数值范围包括该范围内的所有数字(例如1到5包括1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 以及5)以及该范围内的任何范围。

[0029] 已开发用于锂离子电池的正极材料比 LiCoO_2 更便宜且更安全。在商用电池中, 包含镍、锰和钴(NMC)的混合锂过渡金属氧化物正逐渐取代锂钴氧化物。例如像式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16})_{1-x}\text{O}_2$ (在这里被称为商用材料A), 以及 $\text{Li}_{1+x}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-x}]\text{O}_2$ (在下文中, 被称为商用材料B)都是可商购获得的(例如, 购自3M Company, St. Paul, MN)。这些材料可以具有约3-4% (x 为约0.03-0.04)的过量锂, 其可以在高温(通常约1000℃)下焙烧, 并且优化用于在2.5V到约4.3V vs. Li/Li^+ 的范围内在可充电电池内循环。如果这些材料被充电到高电压, 例如4.8V, 它们在约4.6V并不表现很强的氧损耗平台的迹象, 且在循环期间的容量保留低(在约50次循环后, 约25%的容量损失, 以及在150次循环后, 几乎完全损失容量保留)。

[0030] Kang等人在“Study of $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{4/9}\text{Co}_{1/9}\text{Ni}_{4/9})_{1-x}\text{O}_2$ Cathode Materials for Vehicle Battery Applications”, J. Electrochemical Society, 158(8)A936-A941(2011)中描述了NMC型氧化物正极材料 $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{4/9}\text{Co}_{1/9}\text{Ni}_{4/9})_{1-x}\text{O}_2$, 其初始循环到4.6V时, 类似表现

出弱“氧损耗”特征。至于上面提到的NMC型材料,作者指出他们的材料在2.5V到4.4V之间循环良好,但是当被氧化到更高电压时,在循环时会遭受相当大的容量损失。令人惊讶地,我们已经发现通过稍微增加过量锂,以及通过控制氧化物焙烧温度,可制备NMC型氧化物,其不仅在环境温度(30℃),而且在升高的温度(50℃),当被循环到4.7V vs. Li/Li⁺时,都具有很大改善的循环寿命性能。

[0031] 正如本领域中普通技术人员熟知,锂混合的金属氧化物材料可以层状的O3结构存在,其具有过渡金属氧化物和锂的交替层,每对交替层之间都有氧层。O3结构允许在从约2.5到4.3V的电压范围内,在没有显著改变结构的情况下,相对容易地移去和插入部分锂。因此,O3层状结构的存在使得在没有很大容量损失的情况下,能够多次充电、放电和再充电所述材料(易于移入和移出晶体结构中的锂层的锂离子和电子)。所述过渡金属层的平均氧化态相应升高或降低。

[0032] 特定的氧化物组合物允许结合额外的Li(过量Li)到所述层状结构中。这允许形成LiMO₂和Li₂MnO₃固体溶液。当这类天然锂混合金属氧化物材料首次充电时,锂离子(和电子)从所述层状结构中移去。如果电压被提升到足够高,且所述过渡金属层已经达到其最高氧化态时,即大于约4.6V vs. Li/Li⁺时,仍然可以不可逆的耗氧代价迫使电子离开所述层状结构。在这些更高电压下,这被称为“氧损耗”。当在4.8V使用时,商用NMC材料并不表现出强的氧损耗特征,并且如果在4.4V以上循环,表现出弱的容量保留。

[0033] 令人惊讶地,当某些锂混合金属氧化物(NMC氧化物)具有在5%与10%之间的过量锂,并通过在850℃至925℃的窄温度范围内焙烧制备时,可制备在高电压下具有改善的循环特性的材料。另外,还发现这种改善的性能不是普遍的,而是取决于组合物。仅当钴对剩余过渡金属总量的摩尔比小于25%,并且Mn与Ni的摩尔比在1.1到0.6之间时,NMC氧化物表现出这种循环改善。具有式Li_{1+x}[(Ni_aMn_bCo_c)_{1-x}]O₂的材料满足这种要求,其中a+b+c=1,b/c=0.6到1.1,以及x=0.05至0.1。

[0034] 还提供了用于锂离子电化学电池的正极,其包含具有式Li_{1+x}(Ni_aMn_bCo_c)_{1-x}O₂的组合物,其中0.05 ≤ x ≤ 0.10,a+b+c=1,0.6 ≤ b/a ≤ 1.1,以及c/(a+b) < 0.25。此外,这些电极的特征在于,在30℃下,在2.5V与4.7V vs. Li/Li⁺之间循环时,比较第2次循环后的容量与第52次循环后的容量,所述组合物在50次循环后具有大于约95%的容量保留。在某些实施例中,0.10 ≤ c ≤ 0.20。在其它实施例中,b与a的比或b/a为约1。在某些实施例中,0.05 ≤ x ≤ 0.07。在某些实施例中,在50℃下,在2.5V与4.7V vs. Li/Li⁺之间循环时,比较第2次循环后的容量与第52次循环后的容量,所述组合物在50次循环后具有大于约90%的容量保留。

[0035] 在某些实施例中,用于锂离子电化学电池的正极包含如下组合物,所述组合物包括多个颗粒,所述多个颗粒具有芯并基本被外壳包围,所述芯具有式Li_{1+x}(Ni_aMn_bCo_c)_{1-x}O₂,

[0036] 其中0.05 ≤ x ≤ 0.10,a+b+c=1,0.6 ≤ b/a ≤ 1.1,c/(a+b) < 0.25,并且所述外壳包含锂混合过渡金属氧化物,其包含锰和镍,其中锰与镍的摩尔比大于>1,其中,所述组合物在30℃下,在2.5V与4.7V vs. Li/Li⁺之间循环时,在以相同速率记录的50次循环后具有大于约95%的容量保留。此外,这些电极特征在于,在30℃下,在2.5V与4.7V vs. Li/Li⁺之间循环时,比较第2次循环后的容量与第52次循环后的容量,所述组合物在50次循环后具有大于约95%的容量保留。在某些实施例中,0.10 ≤ c ≤ 0.20。在其它实施例中,b与a的比或b/a为约1。在某些实施例中,0.05 ≤ x ≤ 0.07。在某些实施例中,所述组合物在50℃下,在2.5V与

4.7V vs. Li/Li⁺之间循环时,以相同速率记录的50次循环后具有大于约90%的容量保留。

[0037] 所提供的正极可引入锂离子电化学电池中。所提供的锂离子电化学电池还可以包括负极,其包含碳、石墨、钛酸盐、合金或这些物质的混合物。可用的合金活性材料包括硅、锡、或它们的组合。此外,所述合金包含至少一种过渡金属。合适的过渡金属包括但不限于钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锆、铌、钼、钨、以及它们的组合。所述合金活性材料还可任选地包括银、铅、锗、磷、镓、铋、铝、镉、炭、或钪、镧系元素、锕系元素中的一种或多种,或它们的组合。合适的镧系元素包括镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、铟、以及镱。合适的锕系元素包括钍、镅、镎。某些合金组合物包含例如从铈、镧、镨、钕、或它们的组合中选择的镧系元素。

[0038] 通常,合金活性材料可包括大于55摩尔%的硅。可用的合金活性材料可以从具有下列组分的材料中选择, SiAlFeTiSnMm、SiFeSn、SiAlFe、SnCoC、以及它们的组合,其中“Mm”指的是包括镧系元素的混合稀土金属。某些混合稀土金属包含,例如45重量%到60重量%的铈,20重量%到45重量%的镧,1重量%到10重量%的镨,1重量%到25重量%的钕。其它混合稀土金属包含30重量%到40重量%的镧,60重量%到70重量%的铈,少于1重量%的镨,以及少于1重量%的钕。其它混合稀土金属包含40重量%到60重量%的铈,以及40重量%到60重量%的镧。所述混合稀土常包含少量杂质(例如,少于1重量%,少于0.5重量%,或少于0.1重量%)例如铁、镁、硅、钼、锌、钙、铜、铬、铅、钛、锰、碳、硫和磷。所述混合稀土金属通常镧系元素的含量为至少97重量%,至少98重量%,或至少99重量%。一个示例性混合稀土金属可以从Alfa Aesar, Ward Hill, MA商购获得,其具有99.9重量%的纯度,其包含约50重量%的铈,18重量%的钕,6重量%的镨,22重量%的镧,以及3重量%的其它稀土。

[0039] 示例性活性合金材料包括Si₆₀Al₁₄Fe₈TiSn₇Mm₁₀、Si₇₁Fe₂₅Sn₄、Si₅₇Al₂₈Fe₁₅、5n₃₀Co₃₀C₄₀,或它们的组合。所述活性合金材料可以是包含硅的非晶相和包含金属互化物的纳米晶相的混合物,所述金属互化物包括锡。可用于所提供的锂离子电化学电池的示例性合金活性材料可以在例如美国专利6680145(Obrovac等人),6699336(Turner等人),以及7498100(Christensen等人)以及美国专利公开2007/0148544(Le),2007/0128517(Christensen等人),2007/0020522,以及2007/0020528(两个均是Obrovac等人)中找到。

[0040] 所提供的电化学电池需要电解质。可使用多种电解质。代表性的电解质可以包含一种或多种锂盐以及固态、液态或凝胶形式的电荷传输介质。示例性锂盐在电池电极可以工作的电化学窗口和温度范围内(例如从约-30℃至约70℃)是稳定的,在所选的电荷传输介质中是可溶解的,并在所选的锂离子电池中性能良好。示例性锂盐包括LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、锂双(草酸)硼酸盐、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiAsF₆、LiC(CF₃SO₂)₃,以及它们的组合。示例性固态电解质包括聚合物介质,例如聚环氧乙烷,含氟共聚物,聚丙烯腈以及它们的组合,以及本领域的技术人员熟悉的其它固态介质。示例性液态电解质包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸丙烯酯、γ-丁内酯、二氟乙酸甲酯、乙酸乙酯、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚(双(2-甲氧基乙基)醚)、四氢呋喃、二氧戊环、以及它们的组合,以及本领域的技术人员说熟悉的其它介质。示例性电解质凝胶包括在美国专利No.6387570(Nakamura等人)和6780544(Noh)中描述的那些电解质。

[0041] 所述电解质可包含本领域的技术人员熟悉的其它添加剂。例如,所述电解质可以

包含氧化还原化学学校,例如在美国专利申请公开No.2009/0286162(Lamanna等人)中描述的那些氧化还原化学学校。

[0042] 复合材料电极,例如所提供的正极可以包含例如本领域的技术人员熟悉的添加剂。所述电极组合物可以包括导电稀释剂,以促进电子在所述复合材料电极颗粒之间以及从所述复合材料到电流集电体转移。导电稀释剂可以包括但不限于炭黑、金属、金属氮化物、金属碳化物、金属硅化物和金属硼化物。代表性的导电碳稀释剂包括炭黑,例如SUPER P和SUPER S(均可以从比利时的MMM Carbon商购获得),SHAWANIGAN BLACK(Chevron Chemical Co.,Houston,TX),乙炔黑,炉黑,灯黑,石墨,碳纤维以及它们的组合。

[0043] 所述电极组合物可包含粘合增进剂,其促进所述组合物和/或导电稀释剂对粘结剂的粘合。粘合增进剂和粘结剂的组合有助于所述电极组合物在重复的锂化/脱锂循环期间,更好适应可在所述组合物中发生的体积变化。作为另外一种选择,所述粘结剂自身可以提供对金属和合金的足够好的附着力,使得不必加入粘合增进剂。如果使用,粘合增进剂可形成为所述粘结剂自身的一部分(例如,以加入的官能团的形式),其可以是在所述复合材料颗粒上的涂层,可以被加入到导电稀释剂,或可以是这类措施的组合。粘合增进剂的例子包括在美国专利申请公开No.2004/0058240A1(Christensen)中描述的硅烷、钛酸盐和膦酸盐。

[0044] 本发明提供了制备用于锂离子电化学电池的具有式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)_{1-x}\text{O}_2$ 的正极的方法,其中 $0.05 \leq x \leq 0.10$, $a+b+c=1$, $0.6 \leq b/a \leq 1.1$, $c/(a+b) < 0.25$,

[0045] 所述方法包括:首先用氢氧化物或碳酸盐沉淀摩尔比为 $a:b:c$ 的 $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}$ 盐的含水混合物,形成混合金属氢氧化物或碳酸盐,干燥混合的金属氢氧化物或碳酸盐,然后将混合的金属氢氧化物或碳酸盐与锂源混合,从而提供 Li 与过渡金属 $[(1+x)/(1-x)]$ 比1的摩尔比。在约 500°C 下烧结所述混合物至少约4小时;以及在烧结后,在约 850°C 至约 925°C 下焙烧所述混合物至少12小时。在某些实施例中, $0.10 \leq c \leq 0.20$ 。在其它实施例中, b 对 a 的比或 b/a 为约1。在某些实施例中, $0.05 \leq x \leq 0.07$ 。在某些实施例中,在 50°C 下,在 2.5V 与 4.7V vs. Li/Li^+ 之间循环时,比较第52次循环后的容量与第2次循环后的容量,所述组合物在50次循环后具有大于约90%的容量保留。

[0046] 最后,提供了制备正极的方法,所述方法包括首先通过氢氧化物或碳酸盐源沉淀摩尔比为 $a:b:c$ 的 $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}$ 盐的含水混合物,形成混合的金属氢氧化物或碳酸盐,干燥所述混合的金属氢氧化物或碳酸盐,将该粉末分散于氨水中;将所述混合物加热到约 60°C ;将包含锰和镍的可溶性混合过渡金属盐的水溶液加入到氢氧化物或碳酸盐分散体中,其中锰与镍的摩尔比大于 b/a 并大于1,以及用氢氧化物或碳酸盐源沉淀,以形成芯-壳氢氧化物或碳酸盐;干燥所述芯-壳氢氧化物或碳酸盐;用锂盐混合所述芯-壳氢氧化物或碳酸盐,以提供 Li 与过渡金属(组合的芯和外壳) $[(1+x)/(1-x)]$ 比1的摩尔比;在约 500°C 下烧结所述混合物至少约4小时;以及在烧结后,在约 850°C 至约 925°C 下焙烧所述混合物至少12小时。

[0047] 本发明的目的和优点进一步通过下面的实例说明,但是在这些实例中引用的特定材料及其量以及其它条件和细节不应被解释为不当限制本发明。

[0048] 实例

[0049] 循环试验

[0050] 正极组合物通过使用Mazerustar搅拌器,将重量组成为(90:5:5)的氧化物、导电

稀释剂(Super P,MMM)以及粘结剂(PVDF,Aldrich Chemicals)在MNP(Aldrich Chemicals)中混合8分钟制备。悬浮液被切口棒涂布机涂覆在铝箔上,并且所述涂层在100℃的炉中干燥。所述涂层被切割成电极,并使用金属锂反电极组装成2325纽扣电池。所述电池使用Maccor循环仪(Maccor,Tulsa,Oklahoma)循环,前两个循环以C/10的充电和放电速率,在2.5V与4.8V vs.Li/Li⁺之间充电和放电,后面的循环以C/4的充电和放电速率,在2.5与4.7V之间充电和放电。所述电池在30℃或50℃的炉中进行平衡,在50次循环后的容量保留是通过比较循环52次后的容量和循环2次后的容量确定的。

[0051] 实例1

[0052] 组合物(Ni_{0.42}Mn_{0.42}Co_{0.16})(OH)₂的15g混合过渡金属氢氧化物(可以从OMG,Kokkola,Finland商购获得)与7.8g的Li(OH)·H₂O在研钵中被混合,所述混合物在500℃下烧结4小时,接着在900℃下焙烧12小时,以形成Li_{1+x}[(Ni_{0.42}Mn_{0.42}Co_{0.16})_{1-x}]₂O₂,其中x=0.06。

[0053] 图1示出实例1的组合物和商用材料A相比的容量(mAh/g)vs.循环次数的曲线图。商用材料A是具有式Li_{1+x}[(Ni_{0.42}Mn_{0.42}Co_{0.26})_{1-x}]₂O₂的混合锂的金属氧化物,其中x为约0.03-0.04。对于两种材料,所述循环如上所述在30℃下和50℃下进行。和具有类似过渡金属组合物的商用材料A相比,所述曲线图示出实例1在30℃和50℃循环期间的容量损耗更小。实例1的组合物比商用材料A具有更多的过量锂,并在比所述商用材料A更低的温度下焙烧。所述结果表明在两个循环温度下,实例1的组合物作为循环次数函数的容量变化的斜率比商用材料A的低。

[0054] 图2示出实例1的组合物电池电压(V)vs.容量(mAh/g)的曲线图。可以在图2中4.5-4.7伏附近观察到“氧损耗”平台。通过观察在约4.6V示出明显峰值的差分容量曲线(dQ/dV vs Q)(参照图2),“氧损耗”平台的存在特别明显。

[0055] 图3示出商用材料A的电池电压(V)vs.容量(mAh/g)的曲线图。如果存在,该曲线图并不示出太多“氧损耗”平台(在dQ/dV vs Q的曲线中4.6V处没有峰值(参照图3a))。

[0056] 实例2

[0057] 氢氧化物(Ni_{0.5}Mn_{0.4}Co_{0.1})(OH)₂在500mL的搅拌槽反应器中制备,所述搅拌槽反应器配备温度控制,受控搅拌器速度,以及pH探针控制。将Ni:Mn:Co的摩尔比为5:4:1的Ni(SO₄)·H₂O、Mn(SO₄)·H₂O以及Co(SO₄)·H₂O的2M溶液以2-5mL/min的速率计量加入到容纳75mL蒸馏水的反应器中。在反应期间,所述反应器的pH被保持在9.9-10.0,温度为环境温度,并且所述溶液未脱气。持续加入硫酸盐溶液直至达到所述反应器的最大容积。然后,清洗并干燥所述氢氧化物,以形成过渡金属氢氧化物。

[0058] 15g的该氢氧化物与7.8g的Li(OH)·H₂O在研钵中混合,并且所述混合物在500℃下烧结4小时,然后在900℃下焙烧12小时,以形成目标组合物Li_{1+x}(Ni_{0.5}Mn_{0.4}Co_{0.1})(1-x)₂O₂,其中x=0.06。

[0059] 比较例1

[0060] 在该比较例中,制备氧化物Li_{1+x}[(Ni_{0.5}Mn_{0.4}Co_{0.1})_(1-x)]₂O₂,其中x=0.05,并在1000℃下焙烧。

[0061] 6g的上述氢氧化物与3.04g的Li(OH)·H₂O在研钵中混合,并且所述混合物在500℃下烧结4小时,接着在1000℃下焙烧12小时,以形成目标组合物Li_{1+x}(Ni_{0.5}Mn_{0.4}Co_{0.1})_(1-x)₂O₂。

O₂, 其中 $x=0.05$ 。

[0062] 图4示出实例2和比较例1的组合物的容量(mAh/g) vs. 循环次数的对比曲线图。两种组合物均为具有50%镍、40%锰以及10%钴的混合金属氧化物。比较例1的组合物具有5%的过量锂($x=0.05$), 并且实例2的组合物具有6%的过量锂。图4示出在50℃下相同组合物的作为循环的函数的容量的区别, 但其中实例2较比较例1具有更多的过量锂, 并且实例1的组合物在850℃至950℃下而非1000℃的温度下焙烧。

[0063] 比较例2

[0064] 在该比较例中, 我们比较商用Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂(从3M company, St. Paul, Mn. 商购获得的BC-618)与类似实例1中制备并在900℃下焙烧的Li_{1+x}[(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})_{1-x}]O₂, 其中 $x=0.06$ 。观察到两个样品之间, 在50℃下的循环稳定性没有改善。该实例表明, 存在窄组合物范围, 其中过量锂以及在850℃至925℃下焙烧产生高电压正极材料。

[0065] 比较例3和实例3

[0066] 该实例描述在实例2和比较例2的步骤之后, 在1000℃下焙烧的 $x=0.05$ 的Li_{1+x}[(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})_{1-x}]O₂(比较例3)与在900℃下焙烧的 $x=0.06$ 的Li_{1+x}[(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})_{1-x}]O₂(实例3)的合成。比较例3和实例3的样品对锂循环, 如上所述。循环的结果在图5中示出。

[0067] 图5示出比较例3和实例3的组合物的容量(mAh/g) vs. 循环次数的对比曲线图。这些结果表明较高量的过量锂和较低焙烧温度对正极组合物在高电压下性能的重要性。

[0068] 比较例4A和比较例4B

[0069] 该实例描述根据实例2在1000℃下焙烧的 $x=0.05$ 的Li_{1+x}[(Ni_{0.17}Mn_{0.17}Co_{0.66})_{1-x}]O₂(比较例4A)与在900℃下焙烧的 $x=0.06$ 的Li_{1+x}[(Ni_{0.17}Mn_{0.17}Co_{0.66})_{1-x}]O₂(比较例4B)的合成。比较例4A和4B的样品在50℃对锂循环, 如上所述。比较例4A和4B两者在50℃均表现出弱循环特性, 与循环2次后的容量比, 循环52次后容量保留少于90%。

[0070] 图6示出比较例4A(在1000℃下焙烧)和4B(在900℃下焙烧)在50℃循环的容量(mAh/g) vs. 循环次数的对比曲线图。比较例4A和4B均不满足 $c/(a+b) < 0.25$ 的组合物要求, 且这两种材料在50次循环后容量保留均小于90%。

[0071] 比较例5

[0072] 该实例描述根据实例2在900℃下焙烧的 $x=0.06$ 的Li_{1+x}[(Ni_{0.6}Mn_{0.3}Co_{0.1})_{1-x}]O₂的合成。前体氢氧化物在1000℃下焙烧不能获得任何有意义的结果。可以观察到, 在900℃下焙烧的样品显示“氧损耗”平台。该比较例表明在容量对电池电压曲线中的“氧损耗”是必需的, 但不足以产生稳定的高电压正极。比较例5不满足 $0.6 \leq b/a \leq 1.2$ 的组合物要求, 并且比较例5表明在50次循环后小于90%的容量保留。

[0073] 实例6

[0074] 在配备有入口端口和出口端和、温度控制、受控的搅拌器速度和pH探针控制的10L搅拌槽反应器中, 180g的(Ni_{0.42}Mn_{0.42}Co_{0.16})(OH)₂(与上述相同)和0.2M的NH₃OH被加入到1.5L的去离子水中。在搅动时以氩气吹扫分散体, 并加热到60℃。Ni(SO₄)·H₂O和Mn(SO₄)·H₂O(Ni/Mn的比为0.44/0.56)的1.5M溶液以3ml/min的速率, 在5小时内计量加入到所述分散体中, 以形成芯-壳过渡金属氢氧化物。加入的过渡金属硫酸盐的量足以形成30%(原子比)的外壳。冲洗并干燥所述氢氧化物, 以形成具有Ni:Mn(44:56原子比)的外壳组合物的过渡金属氢氧化物粉末。

[0075] 15g该氢氧化物与7.8258g $\text{Li}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在研钵中混合,并且所述混合物在500℃下烧结4小时,接着在900℃下焙烧12小时,以形成目标组合物 $\text{Li}_{1+x}\{[(\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16})_{1-x}]_{0.70}[(\text{Ni}_{0.44}\text{Mn}_{0.56})_{1-x}]_{0.30}\}\text{O}_2$,其中 $x=0.06$ 。

[0076] 图7示出容量(mAh/g)vs.循环次数的曲线图,其说明与在50℃循环的实例1以及商用材料A(在1000℃下焙烧)比较,实例6在50℃下具有改善的循环特性。图7示出提供芯-壳组合物的附加效果。

[0077] 下列是根据本发明的各方面,用于锂离子电化学电池的高容量正极及其制备方法的示例性实施例。

[0078] 实施例1是用于锂离子电化学电池的正极,其包含具有下式

[0079] $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)_{1-x}\text{O}_2$ 的组合物,

[0080] 其中 $0.05 \leq x \leq 0.10$, $a+b+c=1$, $0.6 \leq b/a \leq 1.1$, $c/(a+b) < 0.25$,并且a、b和c均大于零,其中,在30℃下,当在2.5V与4.7V vs. Li/Li^+ 之间循环时,当将第52次循环后的容量与第2次循环后的容量进行比较时,所述组合物在50次循环后具有大于约95%的容量保留。

[0081] 实施例2是根据实施例1的用于锂离子电化学电池的正极,其中 $0.10 \leq c \leq 0.20$ 。

[0082] 实施例3是根据实施例2的用于锂离子电化学电池的正极,其中b/a为约1。

[0083] 实施例4是根据实施例1的用于锂离子电化学电池的正极,其中 $0.05 \leq x \leq 0.07$ 。

[0084] 实施例5是根据实施例1的用于锂离子电化学电池的正极,其中所述组合物已通过加热至850℃至925℃范围内的温度来制备。

[0085] 实施例6是根据实施例1的用于锂离子电化学电池的正极,其中,在50℃下,当在2.5V与4.7V vs. Li/Li^+ 之间循环时,当将第52次循环后的容量与第2次循环后的容量进行比较时,所述组合物在50次循环后具有大于约90%的容量保留。

[0086] 实施例7是锂离子电化学电池,其包含:阳极;电解质;以及根据实施例1的正极。

[0087] 实施例8是用于锂离子电化学电池的正极,其包含具有多个颗粒的组合物,所述多个颗粒包括:具有下式的芯

[0088] $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)_{1-x}\text{O}_2$,

[0089] 其中 $0.05 \leq x \leq 0.10$, $a+b+c=1$, $0.6 \leq b/a \leq 1.1$, $c/(a+b) < 0.25$, a、b和c均大于零;以及基本上包围所述芯的外壳,所述芯包含混合锂的包括锰和镍的过渡金属氧化物,其中锰与镍的摩尔比大于b/a,并且 $b/a > 1$,其中,在30℃下,当在2.5V与4.7V vs. Li/Li^+ 之间循环时,当将第52次循环后的容量与第2次循环后的容量进行比较时,所述组合物在50次循环后具有大于约95%的容量保留。

[0090] 实施例9是根据实施例8的用于锂离子电化学电池的正极,其中所述芯具有其中 $0.10 \leq c \leq 0.20$ 的式。

[0091] 实施例10是根据实施例8的用于锂离子电化学电池的正极,其中所述芯具有其中 $0.05 \leq x \leq 0.07$ 的式。

[0092] 实施例11是根据实施例8的用于锂离子电化学电池的正极,其中所述组合物已通过加热至850℃至925℃范围内的温度来制备。

[0093] 实施例12是根据实施例8的用于锂离子电化学电池的正极,其中,在50℃下,当在2.5V与4.7V vs. Li/Li^+ 之间循环时,当将第52次循环后的容量与第2次循环后的容量进行比较时,所述组合物在50次循环后具有大于约90%的容量保留。

[0094] 实施例13是根据实施例8的用于锂离子电化学电池的正极,其中所述芯具有式 $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}]\text{O}_2$,并且所述外壳具有b/a为1.27的比率。

[0095] 实施例14是锂离子电化学电池,其包含:阳极;电解质;以及根据实施例8的正极。

[0096] 实施例15是制备具有下式的正极的方法

[0097] $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)_{1-x}\text{O}_2$,

[0098] 其中 $0.05 \leq x \leq 0.10$, $a+b+c=1$, $0.6 \leq b/a \leq 1.1$, $c/(a+b) < 0.25$,并且a、b和c均大于零,所述方法包括:沉淀Ni:Mn:Co的摩尔比为a:b:c的过渡金属氢氧化物或碳酸盐,以Li与过渡金属 $[(1+x)/(1-x)]$ 比1的摩尔比混合所述过渡金属氢氧化物或碳酸盐和Li源1;在约500℃下烧结所述混合物至少约4小时;以及在烧结后,在约850℃至约925℃下焙烧所述混合物至少12小时。

[0099] 实施例16是根据实施例15的制备正极的方法,其中 $0.10 \leq c \leq 0.20$ 。

[0100] 实施例17是根据实施例15的制备正极的方法,其中b/a为约1。

[0101] 实施例18是根据实施例15的制备正极的方法,其中 $0.05 \leq x \leq 0.07$ 。

[0102] 实施例19是根据实施例15的制备正极的方法,其中,在50℃下,当在2.5V与4.7V vs. Li/Li^+ 之间循环时,当将第52次循环后的容量与第2次循环后的容量进行比较时,所述组合物在50次循环后具有大于约90%的容量保留。

[0103] 实施例20是制备正极的方法,其包括:针对下式

[0104] $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)_{1-x}\text{O}_2$,使过渡金属氢氧化物或碳酸盐沉淀,其中Ni:Mn:Co的摩尔比为a:b:c,

[0105] 其中 $0.05 \leq x \leq 0.10$, $a+b+c=1$, $0.6 \leq b/a \leq 1.1$, $c/(a+b) < 0.25$,并且a、b和c均大于零,以形成氢氧化物混合物;将所述过渡金属氢氧化物或碳酸盐分散于氨水中;将所述混合物加热到大于约60℃;加入包含锰和镍的可溶性混合过渡金属盐的水溶液,其中锰与镍的摩尔比 >1 ,并且使其沉淀以形成芯-壳氢氧化物或碳酸盐;干燥所述芯-壳氢氧化物或碳酸盐;

[0106] 将锂源与所述芯-壳氢氧化物或碳酸盐混合;

[0107] 在约500℃下烧结所述混合物至少4小时;以及

[0108] 在烧结后,在约850℃至约925℃下焙烧所述混合物至少12小时。没有脱离本发明的范围和实质的各种修改和更改对于本领域的技术人员来说是显而易见的。应当理解,本发明并非旨在被本文所述的示例性实施例和实例不当限制,并且这些实例和实施例仅以举例方式给出,其中本发明的范围旨在仅由随附权利要求限定。在本公开引用的所有参考文献以引用的方式全文并入本文。

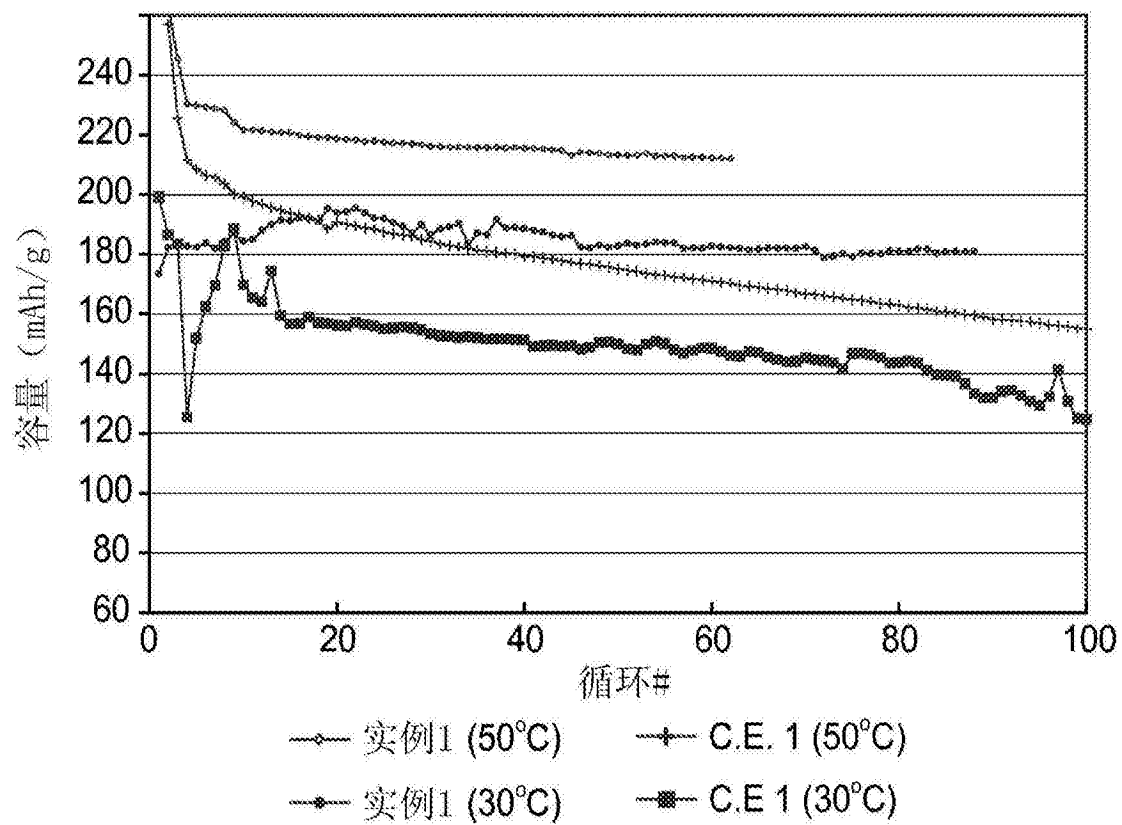


图1

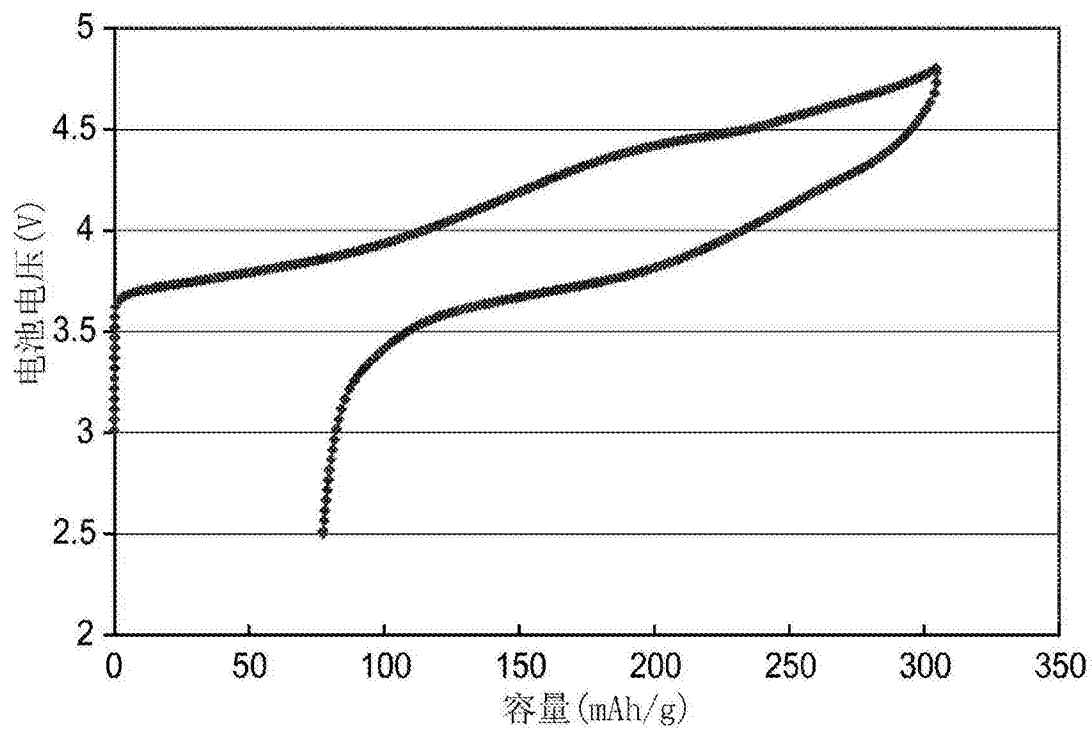


图2

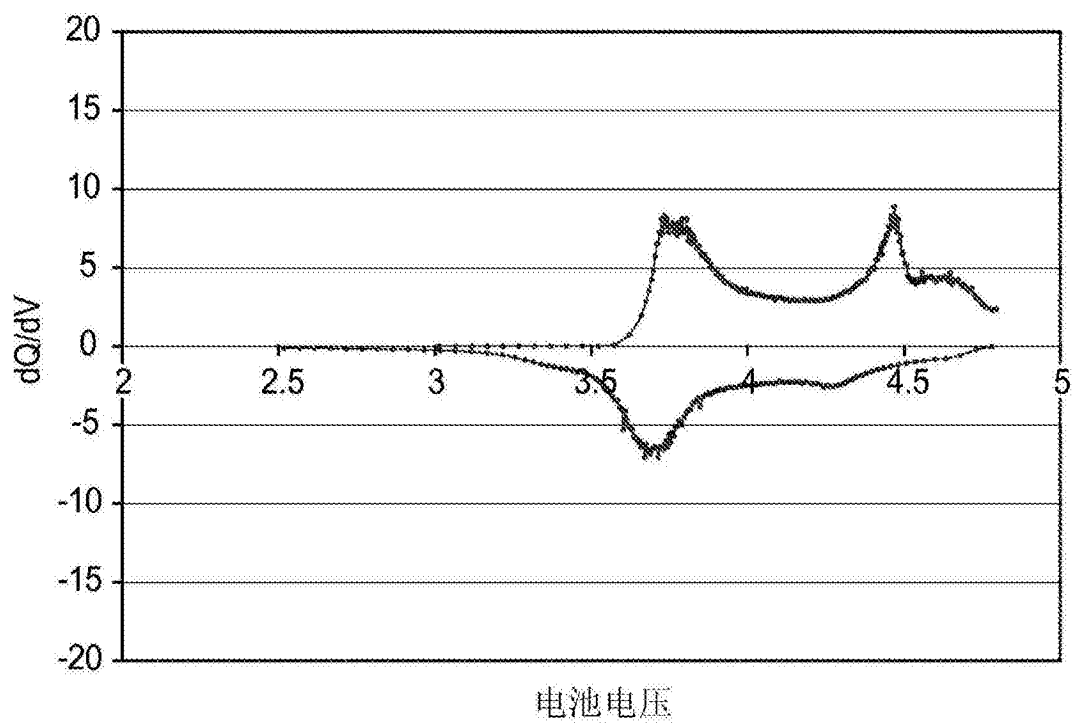


图2a

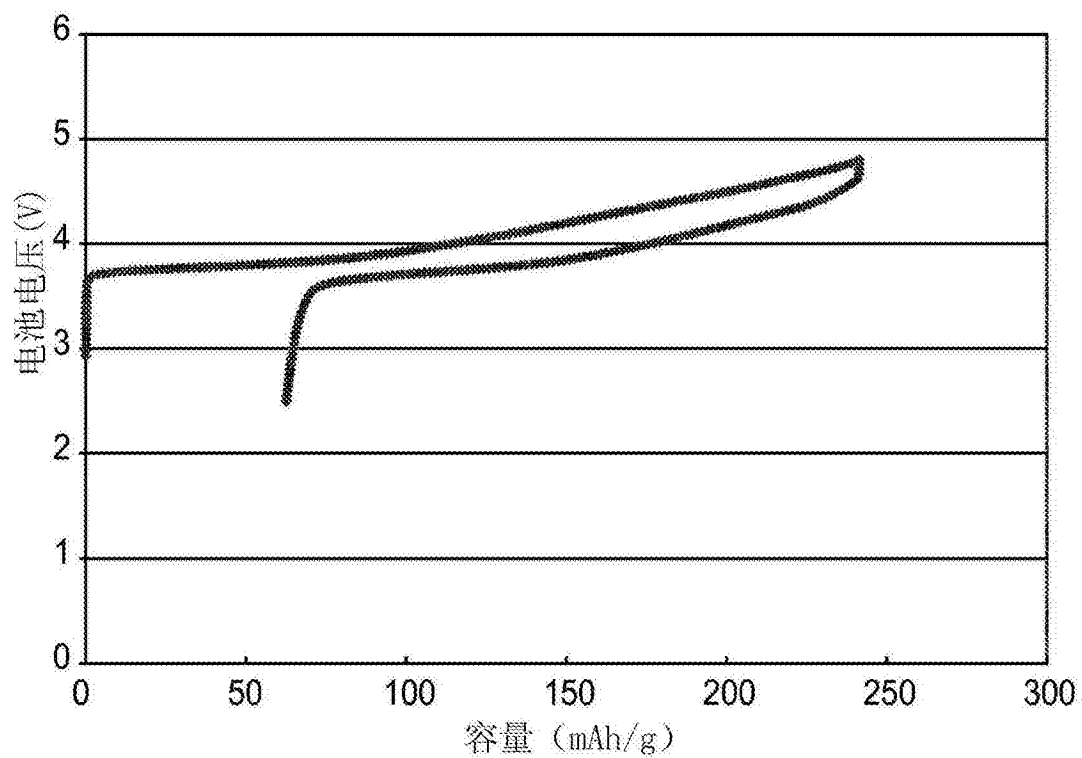


图3

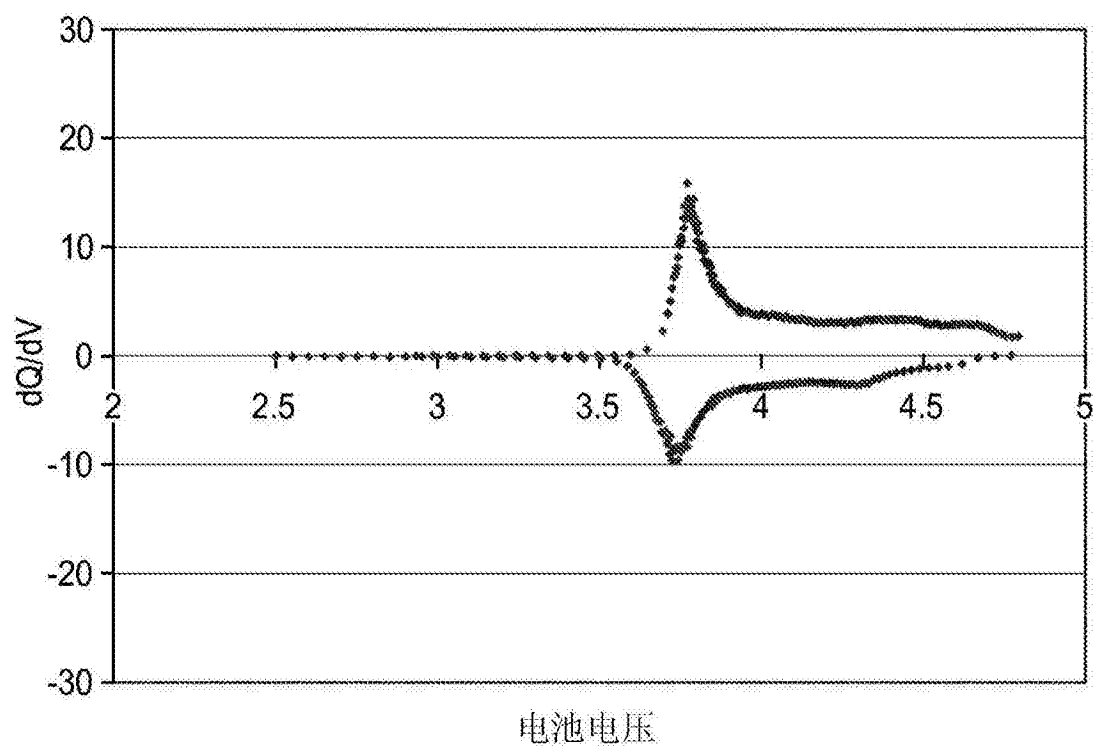


图3a

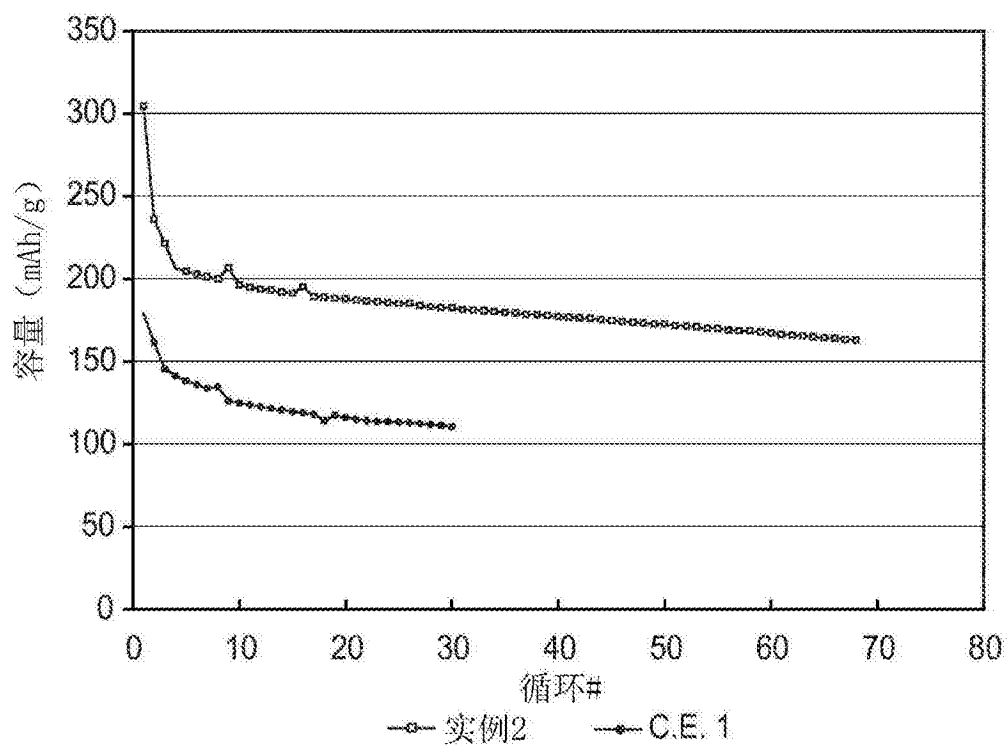


图4

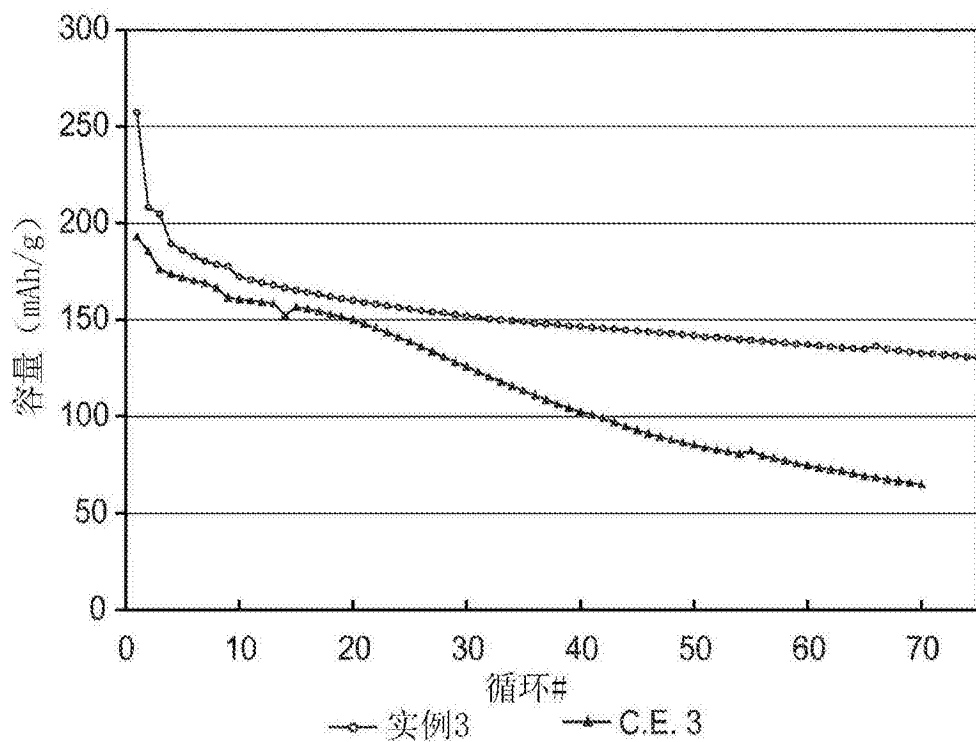


图5

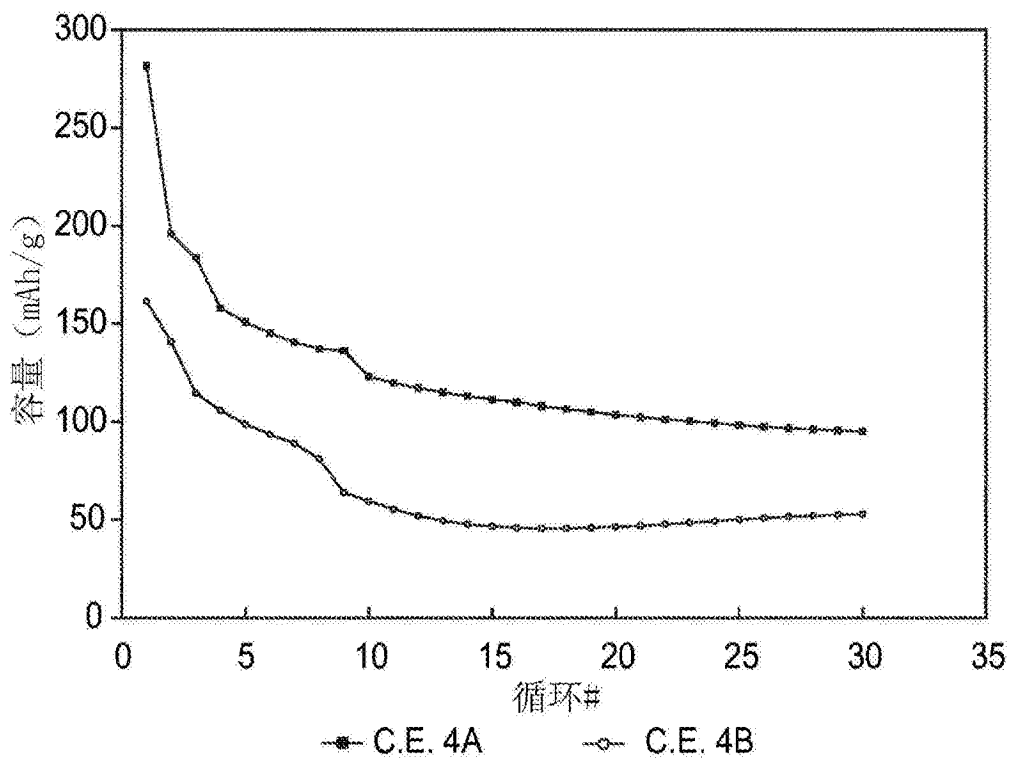


图6

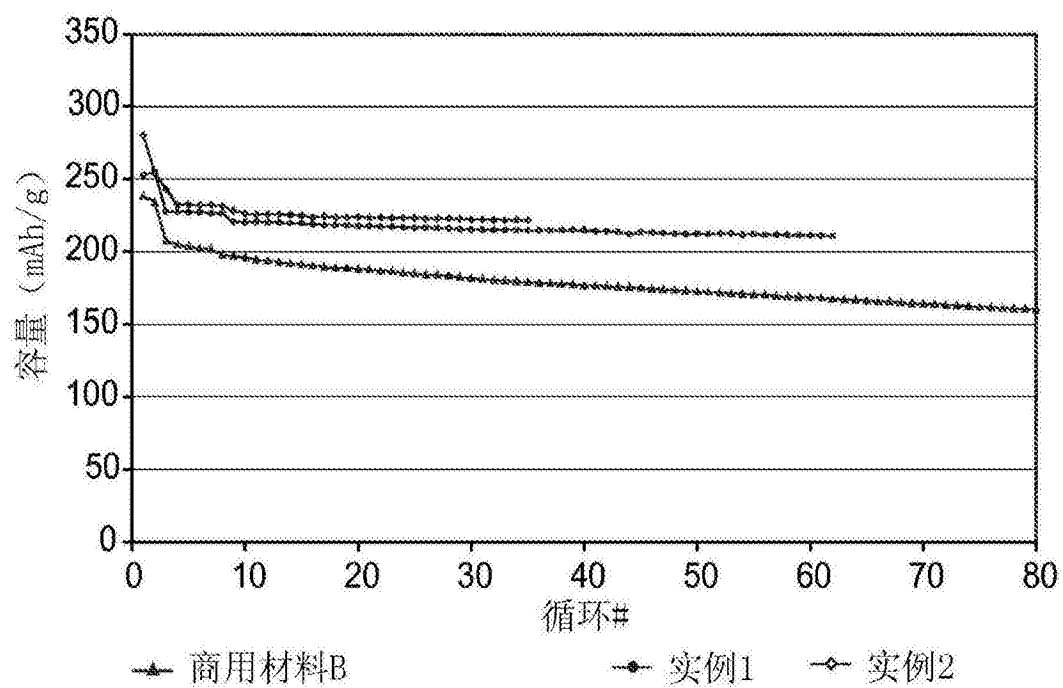


图7