



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115939331 A

(43) 申请公布日 2023.04.07

(21) 申请号 202210991474.1

H01M 4/525 (2010.01)

(22) 申请日 2022.08.18

H01M 4/62 (2006.01)

(30) 优先权数据

10-2021-0108960 2021.08.18 KR

(71) 申请人 三星SDI株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 李章旭 梁祐荣 崔益圭

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

专利代理师 袁媛 康泉

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/1315 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

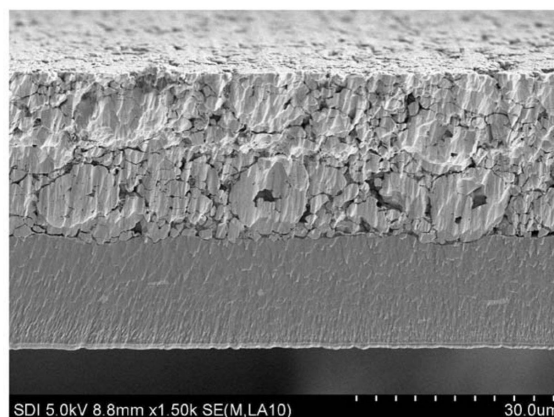
权利要求书3页 说明书23页 附图8页

(54) 发明名称

正极活性物质、其制备方法、包括其的正极和锂二次电池

(57) 摘要

本申请中提供了用于锂二次电池的正极活性物质、其制备方法、包括其的正极和包括正极的锂二次电池。正极活性物质包括：各自包括多个大的初级颗粒的镍类锂金属氧化物次级颗粒，镍类锂金属氧化物次级颗粒具有在其中具有孔的中空结构，多个大的初级颗粒中的每一个具有约 $2\mu\text{m}$ 至约 $6\mu\text{m}$ 的尺寸，并且镍类锂金属氧化物次级颗粒中的每一个具有约 $10\mu\text{m}$ 至约 $18\mu\text{m}$ 的尺寸；以及在镍类锂金属氧化物次级颗粒的表面上的含钴化合物的涂层。



1. 一种用于锂二次电池的正极活性物质,所述正极活性物质包括:

各自包括多个大的初级颗粒的镍类锂金属氧化物次级颗粒,所述镍类锂金属氧化物次级颗粒具有在其中具有孔的中空结构,所述多个大的初级颗粒具有 $2\mu\text{m}$ 至 $6\mu\text{m}$ 的尺寸,并且所述镍类锂金属氧化物次级颗粒具有 $10\mu\text{m}$ 至 $18\mu\text{m}$ 的尺寸;以及

在所述镍类锂金属氧化物次级颗粒的表面上的含钴化合物的涂层。

2. 如权利要求1所述的正极活性物质,其中所述多个大的初级颗粒的表面或晶界中的至少一个包括所述含钴化合物的涂层。

3. 如权利要求1所述的正极活性物质,其中基于所述正极活性物质的总含量,所述含钴化合物的涂层中的钴化合物的含量为 $0.1\text{mol}\%$ 至 $5.0\text{mol}\%$ 。

4. 如权利要求1所述的正极活性物质,其中所述含钴化合物的涂层具有 1nm 至 50nm 的厚度。

5. 如权利要求1所述的正极活性物质,其中,在所述含钴化合物的涂层中,所述钴化合物为氧化钴、氧化锂钴或其组合。

6. 如权利要求5所述的正极活性物质,其中所述含钴化合物的涂层进一步包括硼、锰、磷、铝、锌、锆或钛中的至少一种。

7. 如权利要求1所述的正极活性物质,其中所述正极活性物质中的所述孔具有 $2\mu\text{m}$ 至 $7\mu\text{m}$ 的尺寸。

8. 如权利要求1所述的正极活性物质,其中所述镍类锂金属氧化物次级颗粒包括由以下式1表示的化合物:

式1



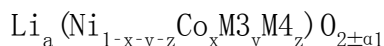
其中在式1中,M1为Co、Mn或Al中的至少一种,

M2为硼、镁、钙、锶、钡、钛、钒、铬、铁、铜或锆中的至少一种,并且

$0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.6 \leq (1-x-y) < 1$, $0 \leq x < 0.4$, $0 \leq y < 0.4$, 并且 $0 \leq \alpha 1 \leq 0.1$, 并且其中不包括其中x和y均为0的情况。

9. 如权利要求1所述的正极活性物质,其中所述镍类锂金属氧化物次级颗粒包括由以下式2表示的化合物:

式2



其中在式2中,M3为Mn或Al中的至少一种,

M4为硼、镁、钙、锶、钡、钛、钒、铬、铁、铜或锆中的至少一种,并且

$0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.6 \leq (1-x-y-z) < 1$, $0 \leq x < 0.4$, $0 \leq y < 0.4$, $0 \leq z < 0.4$, 并且 $0 \leq \alpha 1 \leq 0.1$, 并且其中不包括其中所有的x、y和z均为0的情况。

10. 如权利要求1所述的正极活性物质,其中所述多个大的初级颗粒具有 $2\mu\text{m}$ 至 $4\mu\text{m}$ 的尺寸,并且所述镍类锂金属氧化物次级颗粒具有 $12\mu\text{m}$ 至 $18\mu\text{m}$ 的尺寸。

11. 如权利要求1所述的正极活性物质,其中通过X-射线衍射分析测量的所述正极活性物质的峰强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 为1.2至4.0,并且

通过X-射线衍射分析测量的所述正极活性物质的面积比 $A_{(003)}/A_{(104)}$ 为1.1至1.4。

12. 如权利要求1所述的正极活性物质,其中所述镍类锂金属氧化物次级颗粒包括具有

单层或两层结构的大的初级颗粒层。

13. 一种制备用于锂二次电池的正极活性物质的方法,所述方法包括:

将M1前体或M2前体中的至少一种、镍前体和碱性溶液混合以获得混合物,使所述混合物经历共沉淀反应,然后干燥所述混合物以获得其中具有孔的镍类金属前体;

获得所述其中具有孔的镍类金属前体和锂前体的混合物;

进行所述混合物的初级热处理以获得所述初级热处理的产物;以及

在没有所述产物的粉碎工艺的情况下向所述初级热处理的所述产物添加钴前体,以获得混合物,并且进行所述混合物的次级热处理以制备正极活性物质,

其中所述初级热处理在比所述次级热处理的温度更高的温度下进行,

所述M1前体为钴前体、锰前体或铝前体中的至少一种,并且

所述M2前体含有硼、镁、钙、锶、钡、钛、钒、铬、铁、铜或锆中的至少一种。

14. 如权利要求13所述的方法,其中所述镍类金属前体中的所述孔具有2 μ m至7 μ m的尺寸。

15. 如权利要求13所述的方法,其中所述钴前体为Co(OH)₂、CoOOH、CoO、Co₂O₃、Co₃O₄、Co(OCOCH₃)₂·4H₂O、CoCl₂·6H₂O、Co(NO₃)₂·6H₂O、CoSO₄·7H₂O或其组合。

16. 如权利要求13所述的方法,其中所述镍类金属前体为由以下式3表示的化合物、由以下式4表示的化合物或其组合:

式3

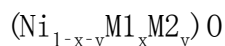


其中,在式3中,M1为Co、Mn或Al中的至少一种,

M2为硼、镁、钙、锶、钡、钛、钒、铬、铁、铜或锆中的至少一种,并且

0.6 $\leq$ (1-x-y)<1, 0 $\leq$ x<0.4, 并且0 $\leq$ y<0.4, 并且其中不包括其中x和y均为0的情况,并且

式4



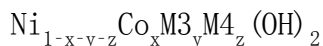
其中,在式4中,M1为Co、Mn或Al中的至少一种,

M2为硼、镁、钙、锶、钡、钛、钒、铬、铁、铜或锆Zr中的至少一种,并且

0.6 $\leq$ (1-x-y)<1, 0 $\leq$ x<0.4, 并且0 $\leq$ y<0.4, 并且其中不包括其中x和y均为0的情况。

17. 如权利要求13所述的方法,其中所述镍类金属前体为由以下式5表示的化合物、由以下式6表示的化合物或其组合:

式5

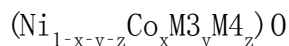


其中,在式5中,M3为Mn或Al中的至少一种,

M4为硼、镁、钙、锶、钡、钛、钒、铬、铁、铜或锆中的至少一种,并且

0.6 $\leq$ (1-x-y-z)<1, 0 $\leq$ x<0.4, 0 $\leq$ y<0.4, 并且0 $\leq$ z<0.4, 并且其中不包括其中所有的x、y和z均为0的情况,并且

式6



其中,在式6中,M3为Mn或Al中的至少一种,

M4为硼、镁、钙、锶、钡、钛、钒、铬、铁、铜或锆中的至少一种,并且

$0.6 \leq (1-x-y-z) < 1, 0 \leq x < 0.4, 0 \leq y < 0.4$, 并且 $0 \leq z < 0.4$, 并且其中不包括其中所有的x、y和z均为0的情况。

18. 如权利要求13所述的方法, 其中混合所述镍类金属前体和所述锂前体, 使得Li/Me的摩尔比为0.9或更大且小于1.1, 其中Me为除Li、O和H之外的元素。

19. 如权利要求13所述的方法, 其中所述锂前体为氢氧化锂、碳酸锂、硫酸锂、硝酸锂或其组合。

20. 如权利要求13所述的方法, 其中所述初级热处理在氧化气体气氛下在800℃至1200℃的温度下进行。

21. 如权利要求13所述的方法, 其中所述次级热处理在氧化气体气氛下在600℃至850℃的温度下进行。

22. 一种用于锂二次电池的正极, 所述正极包括:

正极集电器; 和在所述正极集电器上的正极活性物质层,

其中所述正极活性物质层包括:

如权利要求1至21中任一项所述的正极活性物质; 以及

大颗粒或其聚集体中的至少一种, 所述大颗粒与所述正极活性物质具有相同的组成。

23. 如权利要求22所述的正极, 其中所述正极活性物质包括尺寸为0.5μm至4μm的所述孔。

24. 如权利要求22所述的正极, 其中所述大颗粒在所述正极的表面部分中的量大于在所述正极的中心部分中的量, 所述中心部分邻近于所述正极集电器。

25. 如权利要求22所述的正极, 其中具有中空结构的所述正极活性物质在所述正极的中心部分中的量大于在所述正极的表面部分中的量, 所述中心部分邻近于所述正极集电器。

26. 如权利要求22所述的正极, 其中所述正极包括具有单层或两层结构的正极活性物质层。

27. 一种锂二次电池, 包括: 如权利要求22至26中任一项所述的正极; 负极; 以及在所述正极和所述负极之间的电解质。

正极活性物质、其制备方法、包括其的正极和锂二次电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求在韩国知识产权局于2021年8月18日提交的韩国专利申请第10-2021-0108960号的优先权和权益,其全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 一个或多个实施方式涉及用于锂二次电池的正极活性物质、其制备方法、包括其的正极和包括正极的锂二次电池。

背景技术

[0004] 随着便携式电子装置和通信装置的发展,开发具有高能量密度的锂二次电池的期望或需要非常大或高。然而,具有高能量密度的锂二次电池可能具有差的安全性,并且因此期望或需要在这方面进行改进。

[0005] 为了制造具有长寿命和减少的气体的锂二次电池,正在研究使用单晶正极活性物质作为用于锂二次电池的正极活性物质。单晶正极活性物质的问题在于,由于单晶化的高温热处理,会发生颗粒聚集或产率降低。

[0006] 为了解决单晶正极活性物质的颗粒聚集,当使用单晶正极活性物质时,进行粉碎工艺。然而,当以这种方式进行粉碎工艺时,正极活性物质的结晶度劣化,其表面缺陷发生,并且其残留的粉碎材料作为杂质产生,因此期望或需要在这方面进行改进。

发明内容

[0007] 一个或多个实施方式的方面涉及用于锂二次电池的正极活性物质,其中抑制或减少了颗粒之间的聚集并且降低了阳离子混合比。

[0008] 一个或多个实施方式的方面涉及制备正极活性物质的方法。

[0009] 一个或多个实施方式的方面涉及包括正极活性物质的正极。

[0010] 一个或多个实施方式的方面涉及包括正极的锂二次电池。

[0011] 另外的方面将部分地在以下描述中陈述,并且部分地从描述中显而易见,或可通过本公开呈现的实施方式的实践而了解到。

[0012] 一个或多个实施方式提供了用于锂二次电池的正极活性物质,正极活性物质包括:各自包括多个单晶(或大的)初级颗粒的镍类锂金属氧化物次级颗粒,镍类锂金属氧化物次级颗粒具有其中具有孔的中空结构,多个单晶(或大的)初级颗粒具有约2 μm 至约6 μm 的尺寸(平均尺寸),并且镍类锂金属氧化物次级颗粒具有约10 μm 至约18 μm 的尺寸(平均尺寸);以及在镍类锂金属氧化物次级颗粒的表面上的含钴化合物的涂层。

[0013] 一个或多个实施方式提供了制备用于锂二次电池的正极活性物质的方法,该方法包括:将M1前体或M2前体中的至少一种(例如,选自M1前体和M2前体中的一种)、镍前体和碱性溶液混合以获得混合物,使混合物经历共沉淀反应,然后干燥混合物以获得其中具有孔的镍类金属前体;获得其中具有孔的镍类金属前体和锂前体的混合物;进行混合物的初级

热处理以获得初级热处理的产物;以及在没有产物的粉碎工艺的情况下向初级热处理的产物添加钴前体以获得混合物,并且进行混合物的次级热处理以制备上述正极活性物质,其中初级热处理在比次级热处理的温度更高的温度下进行,M1前体为钴前体、锰前体或铝前体中的至少一种(例如,选自钴前体、锰前体和铝前体中的一种),并且M2前体含有硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)或锆(Zr)中的至少一种(例如,选自硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)和锆(Zr)中的一种元素)。

[0014] 一个或多个实施方式提供了用于锂二次电池的正极,正极包括:正极集电器;和在正极集电器上的正极活性物质层,其中正极活性物质层包括上述正极活性物质,以及大颗粒或其聚集体中的至少一种(例如,选自大颗粒和其聚集体中的一种)、大颗粒与正极活性物质具有相同的组成。一个或多个实施方式提供了锂二次电池,包括:上述正极;负极;以及在正极和负极之间的电解质。

附图说明

[0015] 本公开的实施方式的上述和其他方面、特征和/或原理将从结合所附附图的下述描述中更显而易见,其中:

[0016] 图1A为根据实施例1制备的正极活性物质的横截面的扫描电子显微镜(SEM)图像;

[0017] 图1B为阐释具有根据本公开的一个或多个实施方式的一层结构的中空正极活性物质的结构的示意图;

[0018] 图1C为阐释具有根据本公开的一个或多个实施方式的两层结构的中空正极活性物质的结构的示意图;

[0019] 图2A为根据比较例2制备的正极活性物质的横截面的扫描电子显微镜图像;

[0020] 图2B为根据比较例4制备的正极活性物质的横截面的扫描电子显微镜图像;

[0021] 图2C为根据制备例1制备的镍类金属前体的横截面的扫描电子显微镜图像;

[0022] 图2D为根据比较制备例1制备的镍类金属前体的横截面的扫描电子显微镜图像;

[0023] 图3A和图3B为各自阐释当根据制造例1制造正极时进行压制前的状态的图像;

[0024] 图3C为阐释当根据制造例1制造正极时进行压制后的状态的图像;

[0025] 图3D为阐释当根据比较制造例4制造正极时进行压制后的状态的图像;

[0026] 图4为根据本公开的一个或多个实施方式的锂二次电池的示意性透视图;

[0027] 图5为阐释实施例1的正极活性物质的能量色散光谱(EDS)的结果的图像,其中通过能量色散光谱(EDS)测量钴离子在正极活性物质中的浓度分布;并且

[0028] 图6为阐释比较例1的正极活性物质的能量色散光谱分析的结果的图像。

具体实施方式

[0029] 现将更详细地参考其示例阐释在所附附图中的实施方式,其中相同的附图标记通篇指相同的元件,并且可不提供其重复描述。就此而言,本实施方式可具有不同的形式,并且不应解释为限于本文陈述的描述。因此,通过参考附图仅描述实施方式,以解释本描述的方面。这些实施方式是作为示例提供的,使得本公开将是透彻的和完整的,并且将向本领域技术人员充分传达本公开的方面和特征。因此,对于本领域普通技术人员来说,对于完整理

解本公开的方面和特征来说不必要的工艺、元件和技术可以不描述。在附图中,为了清楚起见,可以放大元件、层和区域的相对尺寸。

[0030] 如本文中所用,术语“和/或”包括一个或多个相关列举项目的任何和所有组合。表述比如“中的至少一个”在要素的列表之后时,修饰要素的整个列表,而不修饰列表的单个要素。表述比如“中的至少一个”、“多个”、“中的一个”和其他介词短语在要素的列表之前/后,应理解为包括析取词,如果写成合取词列表,则反之亦然。例如,表述“a、b或c中的至少一个”、“a、b和c中的至少一个”、“选自由a、b和c组成的组中的一个”、“选自a、b和c中的至少一个”、“a、b和c之中的至少一个”、“a、b和c中的一个”、“a至c中的至少一个”指示仅a,仅b,仅c,a和b二者,a和c二者,b和c二者,所有的a、b和c,或其变型。

[0031] 将理解,尽管术语“第一”、“第二”、“第三”等可在本文中用于描述各种元件、组件、区域、层和/或部分,但是这些元件、组件、区域、层和/或部分不应受这些术语的限制。这些术语用于区分一个元件、组件、区域、层或部分与另一元件、组件、区域、层或部分。因此,在不背离本公开的精神和范围的情况下,以下描述的第一元件、组件、区域、层或部分可被称为第二元件、组件、区域、层或部分。

[0032] 将理解,当元件或层被称为“在”另一元件或层“上”时,其可直接在另一元件或层上,或者可存在一个或多个居间元件或层。另外,也将理解,当元件或层被称为“在”两个元件或层“之间”时,其可为在两个元件或层之间的唯一的元件或层,或者也可存在一个或多个居间元件或层。

[0033] 本文中使用的术语仅用于描述特定的实施方式的目的并且不旨在限制本公开。如本文中使用的,单数形式“一个(a)”和“一个(an)”旨在也包括复数形式,除非上下文另外清楚地指示。将进一步理解。术语“包含(comprises)”、“包含(comprising)”、“包括(includes)”和“包括(including)”在本说明书中使用,指定存在叙述的特征、整数、步骤、操作、元件和/或组件,但是不排除存在或添加一个或多个其他特征、整数、步骤、操作、元件、组件和/或其组。

[0034] 如本文中使用的,术语“基本上”、“约”和类似的术语用作近似的术语而不用作程度的术语,并且旨在考虑本领域普通技术人员将认识到的测量值或计算值的固有偏差。如本文中使用的“基本上”包括叙述值并且意指在如由本领域普通技术人员考虑所讨论的测量和与特定量的测量相关的误差(即,测量系统的局限性)而确定的特定值的可接受偏差范围内。例如,“约”可意指在叙述值的一个或多个标准偏差内,或在叙述值的 $\pm 30\%$ 、 $\pm 20\%$ 、 $\pm 10\%$ 或 $\pm 5\%$ 内。并且,本文中阐述的任何数值范围旨在包括包含在阐述范围内的相同数值精度的所有子范围。例如,“1.0至10.0”的范围旨在包括阐述的最小值1.0和阐述的最大值10.0之间(并且包括1.0和10.0),即,具有等于或大于1.0的最小值且等于或小于10.0的最大值的所有子范围,比如,例如,2.4至7.6。本文中阐述的任何最大数值界限旨在包括纳入其中的所有较低数值界限,并且本说明书中阐述的任何最小数值界限旨在包括纳入其中的所有较高数值界限。因此,申请人保留修改本说明书(包括权利要求书)的权利,以明确地阐述纳入本文中明确地阐述的范围内的任何子范围。此外,当描述本公开的实施方式时“可”的使用指“本公开的一个或多个实施方式”。如本文中使用的,术语“使用(use)”、“使用(使用)”和“使用(used)”可视为分别与术语“利用(utilize)”、“利用(utilizing)”和“利用(utilized)”同义。

[0035] 除非另外限定,否则本文中使用的术语(包括技术术语和科学术语)具有与本公开所属领域中普通技术人员通常理解的含义相同的含义。将进一步理解,术语,比如在常用词典中限定的那些,应解释为具有与它们在相关领域和/或本说明书的语境中的含义一致的含义,并且不应以理想化的或过于正式的意义来解释,除非本文明确地如此限定。

[0036] 下文中,将更详细描述根据一个或多个实施方式的用于锂二次电池的正极活性物质、其制备方法、包括其的正极和包括正极的锂二次电池。

[0037] 为了制造具有改善的寿命特性的锂二次电池,使用含有单晶正极活性物质的正极。在制造期间通过注入过量的锂,单晶正极活性物质经历高温热处理的工艺。在该情况下,由于高温热处理,颗粒聚集或产率降低,并且残留的锂增加。在一个或多个实施方式中,当锂二次电池利用这种单晶正极活性物质制造时,容量和充电/放电效率降低。

[0038] 在单晶正极活性物质中,发生颗粒聚集,使得当制造正极时应进行粉碎工艺。在这种粉碎工艺之后,正极活性物质的单晶性质劣化,生成残留的粉碎产物,并且其表面电阻变高,因此需要对其进行改进。

[0039] 因此,本发明的发明人已完成具有改善的表面电阻性质的一体颗粒(例如,单独的、分离的颗粒)正极活性物质,其不需要粉碎工艺,因为不会发生颗粒聚集,解决了上述问题。

[0040] 根据一个或多个实施方式的用于锂二次电池的正极活性物质包括:各自包括多个大的初级颗粒的镍类锂金属氧化物次级颗粒,次级颗粒(即,镍类锂金属氧化物次级颗粒)具有其中具有孔的中空结构,大的初级颗粒具有(例如,多个大的初级颗粒中的每一个具有)约 $2\mu\text{m}$ 至约 $6\mu\text{m}$ 的尺寸,并且次级颗粒具有(例如,多个次级颗粒中的每一个具有)约 $10\mu\text{m}$ 至约 $18\mu\text{m}$ 的尺寸;以及布置在镍类锂金属氧化物次级颗粒的表面上的含钴化合物的涂层。

[0041] 在本说明书中,当颗粒为球形时,“尺寸”指示平均颗粒直径,并且当颗粒为非球形时,“尺寸”指示长轴长度。颗粒的尺寸可利用扫描电子显微镜或颗粒尺寸分析仪测量。作为颗粒尺寸分析仪,可利用例如HORIBA、LA-950激光颗粒尺寸分析仪。当利用颗粒尺寸分析仪测量颗粒的尺寸时,平均颗粒直径(或尺寸)被称为D50。D50是指在颗粒尺寸分布(例如,累积分布)中累积体积对应于50vol%的颗粒的平均直径(或尺寸),并且是指在以最小颗粒尺寸到最大颗粒尺寸的顺序累积的分布曲线中,当颗粒总数为100%时,从最小颗粒开始对应于50%的颗粒尺寸的值。

[0042] 当正极活性物质包括含钴化合物的涂层时,表面电阻特性得到改善,包括使用该涂层的正极的锂二次电池具有改善的寿命特性。

[0043] 在根据一个或多个实施方式的正极活性物质中,次级颗粒可包括具有单层或两层结构的大的初级颗粒层。

[0044] 根据一个或多个实施方式的正极活性物质10为次级颗粒,并且如图1B中显示,包括具有单层结构的中空大的初级颗粒层。中空大的初级颗粒层含有初级颗粒11。

[0045] 如图1C中显示,根据一个或多个实施方式的正极活性物质10包括具有两层结构的中空大的初级颗粒层。由于这种结构,可在压制期间容易进行断裂工艺。在图1C中,附图标记11a和11b分别表示第一初级颗粒和第二初级颗粒,它们分别形成布置在第一层上的初级颗粒层和布置在第二层上的初级颗粒层。

[0046] 根据一个或多个实施方式的正极活性物质具有簇状结构,其易于通过压制而破碎

以制造正极,并且因此不需要粉碎工艺。当使用这种正极活性物质时,可以制造具有其中导电剂和粘结剂在正极板中连续连接的形式正极。

[0047] 根据一个或多个实施方式的正极活性物质可包括在压制工艺期间部分破碎的多个大的初级颗粒,以及各自为初级颗粒聚集体的次级颗粒。

[0048] 在根据一个或多个实施方式的正极活性物质中,初级颗粒(即,大的初级颗粒)的尺寸为,例如,约2 μm 至约6 μm ,约2 μm 至约4 μm ,或约2 μm 至约3.5 μm ,并且次级颗粒的尺寸为,例如,约10 μm 至约18 μm ,约12 μm 至约18 μm ,或约12 μm 至约14 μm 。在一些实施方式中,正极活性物质内部的孔的尺寸为约2 μm 至约7 μm ,约2 μm 至约5 μm ,或约2.5 μm 至约4 μm 。当初级颗粒的尺寸、次级颗粒的尺寸和孔的尺寸分别在上述范围内时,可获得具有卓越的或适当的容量特性的正极活性物质。

[0049] 如本文中所用,可使用压汞法、气体吸附法(比如BET(Brunauer、Emmett和Teller)或BJH(Barrett-Joyner-Halenda))或SEM等测量孔的尺寸,并且术语“孔的尺寸”可意指平均孔尺寸。对于孔尺寸分析,主要使用压汞法或气体吸附法,并使用通常已知的孔测量法。通过SEM的测量使用图像分析。在实施方式中,使用气体吸附法比如BET(Brunauer、Emmett、Teller)来测量孔的尺寸。

[0050] 如本文中所用,术语正极活性物质的“内部”指从正极活性物质的中心到正极活性物质的表面的总体积的50vol%至70vol%,例如,60vol%的区域,或指在从正极活性物质的中心到正极活性物质的表面的总距离中,排除距正极活性物质的最外表面3 μm 内的区域(外部)的剩余区域。

[0051] 在根据一个或多个实施方式的正极活性物质中,含钴化合物的涂层形成在多个初级颗粒的表面或晶界中的至少一个上。

[0052] 含钴化合物的涂层可涂覆正极活性物质的全部或部分表面。例如,涂层可涂覆正极活性物质的表面的90%或更小,80%或更小,70%或更小,50%或更小,40%或更小,30%或更小,20%或更小,10%或更小,或1%至10%。

[0053] 基于正极活性物质的总含量(例如,量)(100mol%),涂层中钴化合物的含量(例如,量)为0.1mol%至5.0mol%、0.5mol%至5.0mol%、1mol%至4mol%或1.5mol%至3mol%。当钴化合物的含量(例如,量)在上述范围内时,在正极活性物质的合成工艺中,可通过将金属层中包括的 Ni^{3+} 大量还原成 Ni^{2+} 以及将金属层中包括的 Co^{4+} 大量还原成 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 或同时将两个类型(种类)的离子还原来降低电解质和正极活性物质的界面之间的反应性。

[0054] 含钴化合物的涂层包括氧化钴、氧化锂钴或其组合。在一些实施方式中,含钴化合物的涂层可进一步包括硼、锰、磷、铝、锌、锆或钛中的至少一种(例如,选自硼、锰、磷、铝、锌、锆和钛中的一种)。

[0055] 涂层具有约1nm至约50nm、约5nm至约45nm或约10nm至约35nm的厚度。当涂层的厚度在上述范围内时,可获得具有改善的表面电阻特性的正极活性物质。

[0056] 镍类锂金属氧化物为由式1表示的化合物。

[0057] 式1

[0058] $\text{Li}_a(\text{Ni}_{1-x-y}\text{M1}_x\text{M2}_y)\text{O}_{2\pm a1}$

[0059] 在式1中,M1为Co、Mn或Al中的至少一种(例如,选自其中的一种元素),

[0060] M2为硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)或锆(Zr)中的至少一种(例如,选自硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)和锆(Zr)中的一种元素),

[0061] 满足 $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.6 \leq (1-x-y) < 1$, $0 \leq x < 0.4$, $0 \leq y < 0.4$, 并且 $0 \leq a1 \leq 0.1$, 并且不包括其中x和y(例如,同时)均为0的情况。

[0062] 镍类锂金属氧化物为,例如,由式2表示的化合物。

[0063] 式2

[0064] $\text{Li}_a(\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}_3\text{M}_4)_2\text{O}_{2\pm a1}$

[0065] 在式2中,M3为Mn或Al中的至少一种(例如,选自Mn和Al中的一种元素),M4为硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)或锆(Zr)中的至少一种(例如,选自硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)和锆(Zr)中的一种元素),满足 $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.6 \leq (1-x-y-z) < 1$, $0 \leq x < 0.4$, $0 \leq y < 0.4$, $0 \leq z < 0.4$, 并且 $0 \leq a1 \leq 0.1$, 并且不包括其中所有的x、y和z为0的情况。

[0066] 表述“其中所有的x、y和z为0的情况”表示“其中x、y和z均为0的情况”。

[0067] 通过利用Cu K α 辐射(1.54056Å)的X-射线衍射分析测量的根据一个或多个实施方式的正极活性物质的峰强度比($I_{(003)}/I_{(104)}$)为约1.2至约4.0,约1.2至约2.0,约1.3至约1.8,约1.3至约1.6,或约1.3至约1.4。当峰强度比($I_{(003)}/I_{(104)}$)在上述范围内时,正极活性物质的晶体结构的稳定性可得到改善。

[0068] 根据一个或多个实施方式,在镍含量(例如,量)为88mol%的正极活性物质的情况下,其峰强度比($I_{(003)}/I_{(104)}$)为约1.2至约1.4,并且在镍含量(例如,量)为93mol%的正极活性物质的情况下,其峰强度比($I_{(003)}/I_{(104)}$)为约1.3至约2.0。

[0069] 当正极活性物质和包括正极活性物质的电极板的峰强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 在上述范围内时,正极活性物质的晶体结构的稳定性得到改善,并且根据锂的吸收/解吸的正极活性物质的膨胀率和收缩率可得到改善。因此,电池的容量特性可得到改善。

[0070] 在X-射线衍射分析中,峰强度I(003)和峰强度I(104)分别指(003)平面峰的强度I(003)和(104)平面峰的强度I(104)。在一些实施方式中,峰强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ (其为(003)平面峰和(104)平面峰的强度比)为用于评估晶粒的基本上均匀取向度的参数,并且可评估阳离子混合或阳离子交换的程度。例如,(104)平面表示与锂离子移动路径的平面垂直的平面。在一个或多个实施方式中,随着具有层状结构的晶面的取向度增加,(104)平面的峰强度降低。因此,取向越高,相同晶体取向平面增加得越多,因此(104)平面的峰强度降低,并且因此峰强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 增加。例如,这意味着随着峰强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 增加,形成了稳定的正极活性物质结构。

[0071] 通过X-射线衍射分析测量的根据一个或多个实施方式的正极活性物质的(003)平面峰的面积与(104)平面峰的面积的面积比($A_{(003)}/A_{(104)}$)为约1.1至约1.4,约1.12至约1.38,约1.15至约1.35,或约1.2至约1.3。

[0072] 当通过X-射线衍射分析测量根据一个或多个实施方式的正极的峰强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 时,峰强度比等于正极中含有的正极活性物质通过X-射线衍射分析测量的峰强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 。

[0073] 本公开的正极活性物质具有 0.079° 至 0.082° ,例如, 0.081° 的FWHM $_{(003)}$,以及 0.800

至0.900,例如,0.850的 $\text{FWHM}_{(003)}/\text{FWHM}_{(104)}$ 的比率。因此,可以发现,正极活性物质为晶体材料。这里, $\text{FWHM}_{(003)}$ 表示对应于(003)平面的峰的半峰全宽(FWHM),并且 $\text{FWHM}_{(104)}$ 表示对应于(104)平面的峰的半峰全宽。

[0074] 在一些实施方式中,可以发现,当通过扫描电子显微镜观察横截面微观结构时,通过检查亚微米级或更高级的晶粒和晶界,根据一个或多个实施方式的正极活性物质为晶体材料。

[0075] 当正极活性物质和包括正极活性物质的电极板的面积比($A_{(003)}/A_{(104)}$)和峰强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 在上述范围内时,正极活性物质的晶体结构的稳定性得到改善,并且根据锂的吸收/解吸的正极活性物质的膨胀率和收缩率可得到改善。因此,电池的容量特性可得到改善。

[0076] 下文中,将描述根据一个或多个实施方式的制备正极活性物质的方法。

[0077] 首先,通过将M1前体和M2前体中的至少一种(例如,选自M1前体和M2前体中的一种金属前体)、镍前体和碱性溶液混合而获得的混合物经历共沉淀反应,然后干燥以获得其中具有孔的镍类金属前体。镍类金属前体具有非晶性质。

[0078] M1前体与式1的M1相同,并且为钴前体、锰前体和铝前体中的至少一种(例如,选自钴前体、锰前体和铝前体中的一种)。在一些实施方式中,M2前体与式1的M2相同,为含有硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)或锆(Zr)中的至少一种的前体(例如,选自硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)和锆(Zr)中的一种元素)。

[0079] 金属前体可为,例如,镍前体,以及钴前体、锰前体或M2金属前体中的至少一种(例如,选自镍前体,以及钴前体、锰前体和M2金属前体中的一种)。

[0080] 在共沉淀反应期间,分两步调节混合物的pH。第一步骤为孔形成步骤,并且将混合物的pH调节至11.5至12.0。第二步骤为颗粒生长步骤,并且将混合物的pH调节至,例如,10.5至11.9。第二步骤在比第一步骤的pH低的pH下进行。镍类金属前体的内部和外部之间的合成速率之差是由以这种方式改变共沉淀速率而引起的。结果,可以获得其中具有孔的镍类金属前体。这里,镍类金属前体指用于获得镍类金属锂氧化物的前体。

[0081] 在第一步骤中,例如,将混合物的pH调节至11.6至11.9或11.7至11.8。在第二步骤中,例如,将混合物的pH调节至10.8至11.7,11至11.7,11.2至11.6或11.3至11.6的范围。第一步骤和第二步骤之间的pH之差为约0.1至1.5,0.1至1.0,0.1至0.8,0.1至0.6,0.1至0.5,0.1至0.3或0.1至0.2。这样,通过将第二步骤中混合物的pH降低至与第一步骤中混合物的pH相比的上述差,改变了共沉淀速率,从而在镍类金属前体的内部和外部之间产生合成速率之差。结果,可以获得其中具有孔的镍类金属前体。这里,镍类金属前体指用于获得镍类金属锂氧化物的前体。

[0082] 第一步骤中混合物的搅拌时间可根据第一步骤的pH条件而改变,但是在,例如,8小时至12小时或9小时至10小时的范围内。

[0083] 在本公开中,上述共沉淀反应以比制备正极活性物质前体的一般方法中的速率更快的速率进行,使得核的孔分散被控制或选择为高的,并且因此可容易地制造正极活性物质,而无需对正极活性物质进行单独的粉碎工艺,从而改善产率。当孔分散被控制或选择为高的时,活性物质在热处理后具有更多的孔,使得活性物质在压制期间容易破裂,使得包括

活性物质的正极具有卓越的或适当的电化学性质。这里,通过在搅拌速度快的同时将搅拌时间调节得短,可以高速进行共沉淀。

[0084] 与正极活性物质一样,其中具有孔的镍类金属前体包括各自含有多个初级颗粒的次级颗粒,并且具有其中具有孔的中空结构。次级颗粒具有约10 μm 至约18 μm 的尺寸。初级颗粒具有约0.2 μm 至约0.3 μm 的尺寸。

[0085] 上述其中具有孔的镍类金属前体表现出非晶特性,并且包括具有孔的内部和具有比内部更致密的结构的外部。镍类金属前体的非晶特性可通过X射线衍射分析来确认。

[0086] 如本文中所用,镍类金属前体的“内部”指其中存在大量孔的孔区域,并且指从前体中心到前体表面的总体积的中心起50vol%至70vol%,例如,60vol%的区域,或在从前体中心到前体表面的总距离中,排除距正极活性物质的最外表面3 μm 内的区域(外部)的剩余区域。

[0087] 根据一个或多个实施方式,镍类金属前体的内部为孔区域,并且表示长轴长度为约2 μm 至约7 μm ,例如,约3.5 μm 至约5 μm 的区域。

[0088] 在其中具有孔的镍类金属前体中,孔区域的尺寸为约2 μm 至约7 μm ,并且次级颗粒的尺寸为约10 μm 至约15 μm ,或约11 μm 至约14 μm 。当镍类金属前体的孔区域的尺寸和次级颗粒的尺寸分别在上述范围内时,可获得具有卓越的或适当的相稳定性和改善的容量特性的正极活性物质。

[0089] 混合物可包括络合剂和/或pH调节剂等。

[0090] pH调节剂用于降低反应器中金属离子的溶解度,以使金属离子作为氢氧化物沉淀。pH调节剂为,例如,氢氧化铵、氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠(Na_2CO_3)和/或任何其他适当的pH调节剂。pH调节剂为,例如,氢氧化钠(NaOH)。

[0091] 络合剂用于控制共沉淀反应中沉淀物的形成速率。络合剂为,例如,氢氧化铵(NH_4OH) (氨水)、柠檬酸、丙烯酸、酒石酸、乙醇酸和/或任何其他适当的络合剂。所用的络合剂的含量(例如,量)为一般水平。络合剂为,例如,氨水。

[0092] 期望的或适当的镍类金属前体可通过洗涤和干燥根据共沉淀反应获得的产物来获得。这里,干燥在本领域技术人员已知的适当的条件下进行。

[0093] 上述镍前体以及M1前体和M2前体中的至少一种(例如,选自M1前体和M2前体中的一种金属前体)包括,例如,镍前体,以及锰前体和/或钴前体。在一个或多个实施方式中,金属前体包括,例如,镍前体,以及钴前体和/或铝前体。

[0094] 镍前体的示例可包括 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiO 、 NiOOH 、 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NiSO_4 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、脂肪酸镍盐、镍卤化物和其组合。锰前体的示例可包括锰氧化物比如 Mn_2O_3 、 MnO_2 和/或 Mn_3O_4 ,锰盐比如 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、乙酸锰、二羧酸锰、柠檬酸锰和/或脂肪酸锰盐,锰羟基氧化物,和/或锰卤化物比如氯化锰。

[0095] 钴前体的示例可包括 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoOOH 、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 CoCl_2 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CoSO_4 、 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和其组合。

[0096] 铝前体的示例可包括氢氧化铝、氯化铝、氧化铝和其组合。

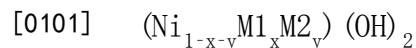
[0097] 在上述M2前体中,含有每种元素的前体可为各自含有每种元素的盐、氢氧化物、羟基氧化物、卤化物或其组合。这里,含有每种元素的上述盐可包括各自含有上述元素的硫酸盐、醇盐、草酸盐、磷酸盐、卤化物、卤氧化物、硫化物、氧化物、过氧化物、乙酸盐、硝酸盐、碳

酸盐、柠檬酸盐、邻苯二甲酸盐和/或高氯酸盐中的至少一种(例如,选自上述中的一种)。

[0098] 化学计量控制或选择镍前体的含量(例如,量)以及M1前体和M2前体中的至少一种(例如,选自M1前体和M2前体中的一种金属前体)的含量(例如,量),使得获得期望的或适当的镍类金属前体。

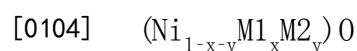
[0099] 镍类金属前体为由式3表示的化合物、由式4表示的化合物或其组合。

[0100] 式3



[0102] 在式3中,M1为Co、Mn和Al中的至少一种(例如,选自上述中的一种元素),M2为硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)和锆(Zr)中的至少一种(例如,选自上述中的一种元素),并且满足 $0.6 \leq (1-x-y) < 1$, $0 \leq x < 0.4$,并且 $0 \leq y < 0.4$,并且不包括其中x和y均为0的情况。

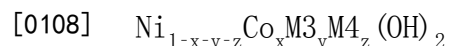
[0103] 式4



[0105] 在式4中,M1为Co、Mn和Al中的至少一种(例如,选自上述中的一种元素),M2为硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)和锆(Zr)中的至少一种(例如,选自上述中的一种元素),并且满足 $0.6 \leq (1-x-y) < 1$, $0 \leq x < 0.4$,并且 $0 \leq y < 0.4$,并且不包括其中x和y均为0的情况。

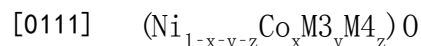
[0106] 镍类金属前体为,例如,由式5表示的化合物、由式6表示的化合物或其组合。

[0107] 式5



[0109] 在式5中,M3为Mn和Al中的至少一种(例如,选自上述中的一种元素),M4为硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)和锆(Zr)中的至少一种(例如,选自上述中的一种元素),并且满足 $0.6 \leq (1-x-y-z) < 1$, $0 \leq x < 0.4$, $0 \leq y < 0.4$,并且 $0 \leq z < 0.4$,并且不包括其中所有的x、y和z为0的情况。

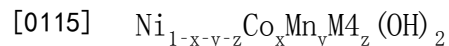
[0110] 式6



[0112] 在式6中,M3为Mn和Al中的至少一种(例如,选自上述中的一种元素),M4为硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)和锆(Zr)中的至少一种(例如,选自其中的一种元素),并且满足 $0.6 \leq (1-x-y-z) < 1$, $0 \leq x < 0.4$, $0 \leq y < 0.4$,并且 $0 \leq z < 0.4$,并且不包括其中所有的x、y和z均为0的情况。

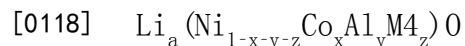
[0113] 镍类金属前体为,例如,由式7表示的化合物、由式8表示的化合物或其组合。

[0114] 式7



[0116] 在式7中,M4为硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)和锆(Zr)中的至少一种(例如,选自上述中的一种元素),并且满足 $0.6 \leq (1-x-y-z) < 1$, $0 \leq x < 0.4$, $0 \leq y < 0.4$,并且 $0 \leq z < 0.4$,并且不包括其中所有的x、y和z均为0的情况。

[0117] 式8



[0119] 在式8中,M4为硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁

(Fe)、铜 (Cu) 和锆 (Zr) 中的至少一种 (例如,选自上述中的一种元素),并且满足 $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.6 \leq (1-x-y-z) < 1$, $0 \leq x < 0.4$, $0 \leq y < 0.4$, 并且 $0 \leq z < 0.4$, 并且不包括其中所有的 x 、 y 和 z 均为 0 的情况。

[0120] 然后,获得其中具有孔的镍类金属前体和锂前体的混合物。

[0121] 化学计量调节锂前体和镍类金属前体的混合比,从而制备期望的或适当的正极活性物质。进行混合物的初级热处理。通过初级热处理进行相转变和晶粒生长,以制备初级热处理的产物。

[0122] 在没有产物粉碎工艺的情况下将钴前体添加至初级热处理的产物中,以获得混合物。当在镍类金属氧化物的表面上形成含钴化合物的涂层时,使用钴前体。

[0123] 如本文中所用,“粉碎”利用比如喷射磨等设备进行,该设备施加强力(气动压力和/或机械压力等)以去除构成次级颗粒的初级颗粒的强聚集。

[0124] 对根据上述工艺获得的混合物进行次级热处理,以制备根据一个或多个实施方式的正极活性物质。

[0125] 次级热处理在比初级热处理的温度更低的温度下进行,并且当进行次级热处理时结晶度恢复。当次级热处理在比第一热处理的温度更高的温度下进行,难以获得具有卓越的或适当的相稳定性的大颗粒。在一个或多个实施方式中,在制造方法中,当初级热处理的产物经历粉碎工艺时,难以获得具有中空结构的正极活性物质。

[0126] 可混合镍类金属前体和锂前体,使得 Li/Me 的摩尔比 (其中 Me 为,例如,除 Li、O 和 H 之外的元素) 为 0.9 或更大且小于 1.1, 大于 1.0 且小于 1.1, 1.01 至 1.05 或 1.02 至 1.04。镍类金属前体和锂前体的混合工艺可通过两个工艺而不是一个工艺来进行。例如,在第一混合中,可控制或选择镍类金属前体和锂前体的量,使得 Li/Me 的摩尔比 (其中 Me 为,例如,除 Li、O 和 H 之外的元素) 为 0.9, 并且在第二混合中,可控制或选择镍类金属前体和锂前体的量,使得 Li/Me 的摩尔比 (其中 Me 为,例如,除 Li、O 和 H 之外的元素) 为 0.5。

[0127] 锂前体可为,例如,氢氧化锂、碳酸锂、硫酸锂、硝酸锂或其组合。

[0128] 初级热处理在 800°C 至 1200°C, 830°C 至 1150°C, 850°C 至 1100°C, 850°C 至 950°C, 或 870°C 至 920°C 的温度下在氧化气氛下进行,并且次级热处理在 600°C 至 850°C, 600 至 800°C, 650°C 至 800°C, 700°C 至 800°C, 或 720°C 至 790°C 的温度下在氧化气氛下进行。当初级热处理和次级热处理在以上条件下进行时,可制造高密度和长寿命锂二次电池。

[0129] 初级热处理时间根据初级热处理温度而变化,例如,初级热处理进行约 8 小时至约 20 小时。

[0130] 氧化气氛使用氧化气体比如氧气或空气,例如,氧化气体包括 10 vol% 至 20 vol% 的氧气或空气和 80 vol% 至 90 vol% 的惰性气体。

[0131] 分解 (disintegration) 工艺可进一步在初级热处理和次级热处理之间进行。通过这种分解工艺,进一步解决颗粒聚集现象,使得可制造高密度和长寿命锂二次电池。

[0132] 如本文中所用,“分解”通常利用比如切割磨机、辊式破碎机和球磨机的设备进行,以去除次级颗粒之间的弱聚集。这种分解工艺通过利用旋转冲击磨机、切割磨机、球磨机或珠磨机分散至适当或合适的尺寸来进行,每种磨机都配备有内置的分级装置比如筛网。如本文中所用,“分解”指在分散以相对弱的力聚集的材料 (比如颗粒聚集体或粒状产物) 的工艺。

[0133] 根据一个或多个实施方式,分解利用辊式破碎机在约100rpm至约300rpm,约100rpm至约250rpm,或约120rpm至约275rpm的旋转速度下进行。辊式破碎机之间的间隔为约1mm至约3mm,约1.2mm至约2.8mm,或约1.5mm。用于分解的搅拌时间根据分解条件而变化,但是分解通常进行约10秒至约60秒。

[0134] 当形成含钴化合物的涂层时使用的钴前体的示例包括氢氧化钴、硫酸钴、钴醇盐、草酸钴、磷酸钴、卤化钴、卤氧化钴、硫化钴、氧化钴、过氧化钴、乙酸钴、硝酸钴、碳酸钴、柠檬酸钴、邻苯二甲酸钴、高氯酸钴或其组合。例如,钴前体可包括 Co_3O_4 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoO 、 CoOOH 、 $\text{Co}(\text{OCOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中的至少一种(例如,选自其中的一种化合物)。

[0135] 化学计量控制或选择钴前体的含量(例如,量),使得基于正极活性物质的总含量(例如,量),含钴化合物的涂层中含有的钴化合物的含量(例如,量)为约0.1mol%至约5.0mol%,或约0.5mol%至约5.0mol%。

[0136] 镍类金属前体和锂前体的混合可为干燥混合,并且可利用混合器等进行。干燥混合可利用研磨进行。研磨条没有特别限制,但是可进行混合,使得几乎没有变形,比如用作起始材料的前体的微粉化。可以预先控制或选择与镍类金属前体混合的锂前体的尺寸。锂前体的尺寸(平均颗粒直径或尺寸)在约5 μm 至约15 μm 的范围内,例如,约10 μm 。所需的混合物可通过在约300rpm至约3,000rpm的旋转速度下研磨具有该尺寸的锂前体和镍类金属前体来获得。当在研磨工艺期间混合器的内部温度升至30℃或更高时,可进行冷却工艺以将混合器的内部温度保持在室温(25℃)的范围内。

[0137] 镍类金属前体为,例如, $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.06}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.04}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.06}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 。

[0138] 根据一个或多个实施方式的镍类锂金属氧化物为,例如, $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.06}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.04}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0139] 根据一个或多个实施方式,提供了用于锂二次电池的正极,该正极包括正极集电器、上述正极活性物质以及与正极活性物质和其聚集体具有相同的组成的大颗粒中的至少一种(例如,选自上述中的一种)。

[0140] 根据一个或多个实施方式的正极可包括,例如,上述正极活性物质和与正极活性物质具有相同的组成的大颗粒。

[0141] 如本文中所用,“大颗粒”指整体结构,其中颗粒不作为形态相彼此聚集,而是作为

独立相存在,并且可以是单独存在的颗粒,其中没有晶界,并且由一个颗粒组成。大颗粒可为单晶或包括几种晶体的多晶颗粒。大颗粒可以是整体颗粒。大颗粒可表示通过在正极压制期间部分压碎或破碎镍类锂金属氧化物次级颗粒而获得的产物,而不是镍类锂金属氧化物次级颗粒本身,镍类锂金属氧化物次级颗粒本身是形成正极活性物质层时使用的起始材料。

[0142] 根据一个或多个实施方式的正极的正极活性物质含有尺寸为约 $0.5\mu\text{m}$ 至约 $4\mu\text{m}$ 或约 $0.5\mu\text{m}$ 至约 $2\mu\text{m}$ 的孔。孔的尺寸可通过SEM分析确认。

[0143] 压制正极后,正极活性物质分解,并且因此聚集的初级颗粒分散以制造晶体正极板。这些孔为,例如,封闭的孔。压制后电极的密度为 3.3g/cc 或更大。

[0144] 正极包括正极活性物质层,正极活性物质层具有这样的结构,其中,颗粒通过在其表面部分比在其邻近于正极集电器的中心部分受到更多的压制而破碎。正极活性物质层具有上述结构的原因是因为正极活性物质层在其表面部分比在其邻近于正极集电器的中心部分受到更多的压制。正极活性物质层的结构可基于通过SEM等的图像面积来评估。

[0145] 在中心部分处的正极活性物质的尺寸为约 $1\mu\text{m}$ 至约 $7\mu\text{m}$,并且在表面部分处的正极活性物质的尺寸为约 $1\mu\text{m}$ 至约 $5\mu\text{m}$ 。

[0146] 正极包括正极活性物质层,正极活性物质层具有这样的结构,其中其邻近于正极集电器的中心部分进一步包括中空正极活性物质,与其表面部分相比,该中空正极活性材料具有中空结构。正极活性物质层的结构可基于通过SEM等的图像面积来评估。在压制后正极中正极活性物质的孔的尺寸可以不同于在压制前正极中正极活性物质的孔的尺寸。

[0147] 根据一个或多个实施方式的正极可包括,例如,具有单层或两层结构的正极活性物质层。正极活性物质层的结构可通过SEM和/或TEM等来确认。

[0148] 如本文中所用,“表面部分”指示正极集电器(基板)远离(远距)正极活性物质层的区域,并指距正极活性物质层的最外表面30%长度至50%长度,例如40%长度的区域(b),或距正极活性物质层的最外表面约 $20\mu\text{m}$ 内的区域(当正极活性物质层的总厚度为约 $40\mu\text{m}$ 时)。

[0149] “中心部分”指示正极活性物质层邻近(接近)于正极集电器(基板)的区域,并且指距从正极集电器到正极活性物质层的最外表面的总长度的中心的50%长度至70%长度,例如60%长度的区域,或指排除距正极活性物质层的最外表面约 $20\mu\text{m}$ (基于约 $40\mu\text{m}$ 的正极活性材料层的总厚度)内的区域的剩余区域。

[0150] 根据一个或多个实施方式的正极可在不进行正极活性物质的粉碎工艺的情况下制造,使得产率可得到改善。

[0151] 根据一个或多个实施方式的锂二次电池包括上述正极、负极以及在正极和负极之间的电解质。

[0152] 当利用根据一个或多个实施方式的制备正极活性物质的方法时,可以抑制或减少颗粒之间的聚集并改善产率,以及在没有粉碎工艺的情况下制造大颗粒(例如,包括大颗粒或由大颗粒组成)或晶体正极活性物质。在一个或多个实施方式中,当利用正极活性物质时,可以制造具有高密度和改善的寿命的锂二次电池。

[0153] 下文中,将描述制造锂二次电池的方法,该电池包括含有根据一个或多个实施方式的正极活性物质的正极、负极、含锂盐的非水电解质和隔板。

[0154] 通过在集电器上分别施加和干燥用于形成正极活性物质层的组合物和用于形成负极活性物质层的组合物形成正极活性物质层和负极活性物质层,来制备正极和负极。

[0155] 用于形成正极活性物质层的组合物通过混合正极活性物质、导电材料、粘结剂和溶剂来制备。作为正极活性物质,利用根据一个或多个实施方式的镍类活性物质。

[0156] 正极粘结剂用于改善正极活性物质颗粒之间的粘附力以及正极活性物质和正极集电器之间的粘附力。正极粘结剂的具体示例可包括聚偏二氟乙烯(PVDF)、偏二氟乙烯、六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HFP)、聚乙烯醇、聚丙烯腈、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)、磺化的EPDM、苯乙烯-丁二烯橡胶、氟橡胶和其一种或多种适当的共聚物。这些粘结剂可单独使用,并且可作为其两种或更多种的混合物使用。

[0157] 导电材料没有特别限制,只要其具有导电性(例如,为导体)且不会引起电池的化学变化,并且其示例可包括石墨,比如天然石墨和/或人工石墨;碳类材料,比如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑和/或热炭黑;导电纤维,比如碳纤维和/或金属纤维;碳氟化物;金属粉末,比如铝粉末和/或镍粉末;导电晶须,比如氧化锌和/或钛酸钾;导电金属氧化物,比如氧化钛;和导电材料,比如聚亚苯衍生物。

[0158] 基于100重量份的正极活性物质的总重,导电材料的含量(例如,量)为1重量份至10重量份或1重量份至5重量份。当导电材料的含量(例如,量)在上述范围内时,最终获得的电极具有卓越的或适当的导电性质。

[0159] 溶剂的非限制性示例可包括N-甲基吡咯烷酮,并且基于100重量份的正极活性物质,溶剂的含量(例如,量)为20重量份至200重量份。当溶剂的含量(例如,量)在上述范围内时,有利于形成活性物质层的操作。

[0160] 正极集电器具有约3 μ m至约500 μ m的厚度,并且没有特别限制,只要其具有高导电性且不会引起电池的化学变化,并且其非限制性示例可包括不锈钢、铝、镍、钛、热处理的碳或经碳、镍、钛和/或银表面处理的铝或不锈钢制成的集电器。集电器可通过在其表面上形成细微的不规则来增加正极活性物质的粘附力,并且一个或多个适当的形式比如膜、薄片、箔、网、多孔体、泡沫和/或非织物是可能的。

[0161] 另外,将负极活性物质、粘结剂和溶剂混合以制备用于形成负极活性物质层的组合物。

[0162] 作为负极活性物质,可利用能够可逆地嵌入/脱嵌锂离子的材料、锂金属、锂金属的合金、能够掺杂和去掺杂锂的材料、过渡金属氧化物或其组合。

[0163] 能够可逆地嵌入/脱嵌锂离子的材料的示例可包括碳材料,即通常用于锂二次电池的碳类负极活性物质。碳类负极活性物质的示例可包括结晶碳、非晶碳或其组合。结晶碳的示例可包括石墨,比如无定形的、板状、鳞片状、球形和/或纤维状天然石墨和/或人工石墨,并且非晶碳的示例包括软碳、硬碳、中间相沥青碳化物和/或煅烧的焦炭。

[0164] 作为锂金属的合金,可利用锂和包括(例如,选自)Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al和/或Sn的金属的合金。

[0165] 能够掺杂和去掺杂锂的材料示例可包括硅类材料比如Si、SiO_x(0<x<2)、Si-Q合金(Q为包括(例如,选自)碱金属、碱土金属、第13族元素、第14族元素、第15族元素、第16族元素、稀土元素或其组合的元素,不为Si)、Si-C复合材料、Sn、SnO₂、Sn-R(R为包括(例如,选

自)碱金属、碱土金属、第13族元素、第14族元素、第15族元素、第16族元素、稀土元素或其组合的元素,不为Sn)和/或Sn-C复合材料。在一个或多个实施方式中,可利用SiO₂和上述材料中的至少一种的混合物。Q和R可包括(例如,可选自)Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po和/或组合。

[0166] 氧化锂钛可用作过渡金属氧化物。

[0167] 负极粘结剂的非限制性示例可包括一个或多个适当的类型(种类)的粘结剂聚合物,比如聚偏二氟乙烯(PVDF)、偏二氟乙烯、六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HFP)、聚乙烯醇、聚丙烯腈、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)、磺化的EPDM、苯乙烯-丁二烯橡胶、氟橡胶、聚丙烯酸和其中聚丙烯酸的氢被Li、Na或Ca取代的聚合物,和/或其一个或多个适当的共聚物。

[0168] 负极活性物质层可进一步包括增稠剂。

[0169] 作为增稠剂,可利用羧甲基纤维素(CMC)、羧乙基纤维素、淀粉、再生纤维素、乙基纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素或聚乙烯醇中的至少一种,例如,CMC。

[0170] 基于100重量份的负极活性物质,溶剂的含量(例如,量)为约100重量份至约300重量份。当溶剂的含量(例如,量)在上述范围内时,有利于形成负极活性物质层的操作。

[0171] 当确保导电性时,负极活性物质层不需要导电材料。当期望或需要时,负极活性物质层可进一步包括导电材料。导电材料没有特别限制,只要其具有导电性(例如,为导体)且不会引起电池的化学变化,并且其示例可包括石墨,比如天然石墨和/或人工石墨;碳类材料,比如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑和/或热炭黑;导电纤维,比如碳纤维和/或金属纤维;碳氟化物;金属粉末,比如铝粉末和/或镍粉末;导电晶须,比如氧化锌和钛酸钾;导电金属氧化物,比如氧化钛;和/或导电材料,比如聚亚苯衍生物。导电材料可为炭黑,并且在一个或多个实施方式中,炭黑具有数十纳米的平均颗粒直径(或尺寸)。

[0172] 当负极活性物质层含有导电材料时,基于100重量份的负极活性物质层的总重,导电材料的含量(例如,量)为0.01重量份至10重量份,0.01重量份至5重量份,或0.1重量份至2重量份。

[0173] 负极集电器通常被制成具有约3 μ m至约500 μ m的厚度。负极集电器没有特别限制,只要其具有高导电性且不会引起电池的化学变化,并且其非限制性示例可包括不锈钢、铝、镍、钛、热处理的碳或经碳、镍、钛和/或银表面处理的铝和/或不锈钢制成的集电器,和/或由铝-铜合金制成的集电器。与正极集电器一样,负极集电器可通过在其表面上形成细微的不规则来增加负极活性物质的粘附力,并且一个或多个适当的形式比如膜、薄片、箔、网、多孔体、泡沫和/或非织物是可能的。

[0174] 在根据上述工艺制备的正极和负极之间插入隔板。

[0175] 隔板具有约0.01 μ m至约10 μ m的孔直径(或尺寸)和约5 μ m至约300 μ m的厚度。例如,作为隔板,利用烯烃类聚合物比如聚丙烯或聚乙烯;或者由玻璃纤维制成的薄片或非织物。当固体电解质比如聚合物用作电解质时,固体电解质也可用作隔板。

[0176] 含锂盐的非水电解质包括非水电解质和锂盐。作为非水电解质,可利用非水电解液、有机固体电解质、无机固体电解质和/或任何其他适当的非水电解质。

[0177] 非水电解质的非限制性示例可包括质子惰性有机溶剂,比如N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸丙二醇酯、碳酸乙二醇酯、碳酸丁二醇酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、二甲基亚砜、1,3-二氧戊环、N,N-甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二氧戊环、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧戊环衍生物、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、碳酸丙二醇酯衍生物、四氢呋喃衍生物、醚、丙酸甲酯和/或丙酸乙酯。

[0178] 有机固体电解质的非限制性示例可包括聚乙烯衍生物、聚环氧乙烷衍生物、聚环氧丙烷衍生物、磷酸酯聚合物、聚酯硫化物、聚乙烯醇和/或聚偏二氟乙烯。

[0179] 无机固体电解质的非限制性示例可包括锂(Li)的氮化物、卤化物和硫酸盐,比如 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 和/或 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 。

[0180] 作为容易地可溶于非水电解质中的材料的锂盐的非限制性示例可包括 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯硼酸锂或其组合。

[0181] 图4为阐释根据本公开的一个或多个实施方式的锂二次电池的结构的示意性透视图。

[0182] 参考图4,锂二次电池41包括根据一个或多个实施方式的正极43、负极42和隔板44。其中正极43、负极42和隔板44卷绕或折叠的电极配件容纳于电池壳体45中。隔板44可设置在正极43和负极42之间以形成每个单电池结构,并且这些单电池结构堆叠。随后,将有机电解质注入到电池壳体45中,并且电池壳体45用盖配件46密封以完成锂二次电池41。电池壳体45可为圆柱形壳体、矩形壳体、薄膜壳体和/或任何其他适当的电池壳体。例如,锂二次电池41可为大的薄膜电池。锂二次电池41可为锂离子电池。在单电池结构容纳在袋中之后,该单电池结构用有机电解质浸渍,并密封以完成锂离子聚合物电池。在一个或多个实施方式中,多个单电池结构堆叠以形成电池组,并且该电池组可用于需要高容量和高输出的所有电器中。例如,该电池组可用于笔记本、智能电话和/或电动车(EV)等。

[0183] 在一个或多个实施方式中,因为锂二次电池在高温下具有卓越的或适当的存储稳定性、寿命特性和高倍率特性,因此其可用于电动车(EV)。例如,锂二次电池可用于混合动力车比如插电混合动力车(PHEV)。

[0184] 将参考下述实施例和比较例更详细描述本公开。然而,陈述这些实施例以阐释本公开,并且本公开的范围不限于此。

[0185] 镍类金属前体的制备

[0186] 制备例1

[0187] 镍类金属前体($\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}(\text{OH})_2$)通过共沉淀来合成。

[0188] 将硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸钴($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)以 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=92:6:2$ 的摩尔比溶解于作为溶剂的蒸馏水中,以制备金属原料混合溶液。为了产生复合物,制备稀氨水(NH_4OH)溶液和氢氧化钠(NaOH)。其后,将金属原料混合溶液、氨水和氢氧化钠放入反应器中以获得混合物。添加氢氧化钠,以保持反应器中的pH。

[0189] 在将混合物的pH调节至11.7的pH并将混合物搅拌10小时后,将混合物的pH调节至11.5,以基于初始pH将pH降低约0.2,使得共沉淀速率改变,以在镍类金属前体的内部和外

部之间产生合成速率差,从而获得其中具有孔的镍类金属前体。

[0190] 在搅拌反应混合物的同时进行反应约20小时后,停止添加金属原料混合溶液。

[0191] 过滤反应器中的料浆溶液,用高纯度蒸馏水洗涤,然后在200℃的热风烘箱中干燥24小时,以获得其中具有孔的中空结构镍类金属前体($\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}(\text{OH})_2$)。镍类金属前体为次级颗粒,每个次级颗粒为初级颗粒的聚集体,并且次级颗粒的平均颗粒直径(或尺寸)为约14 μm 。

[0192] 比较制备例1

[0193] 不具有中空结构的镍类金属前体($\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}(\text{OH})_2$)以与制备例1中基本上相同的方式获得,只是将混合物的pH保持在11.7不变,而不是将混合物的pH调节至11.7并搅拌混合物10小时然后将混合物的pH调节至11.5以基于初始pH将pH降低约0.2。

[0194] 用于锂二次电池的正极活性物质的制备

[0195] 实施例1

[0196] 将碳酸锂添加至制备例1的中空结构镍类金属前体($\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}(\text{OH})_2$)以获得第一混合物。第一混合物中锂和金属的混合摩尔比(Li/M)为约1.04。这里,金属含量(例如,量)为Ni、Co和Mn的总含量(例如,量)。将混合物在空气气氛下在900℃下进行初级热处理15小时。

[0197] 利用辊式破碎机(间隔:0.1mm)分解初级热处理产物,然后通过胶体磨(间隔<100 μm)分解,以制备颗粒尺寸为约13 μm 至约14 μm 的产物。

[0198] 将钴前体($\text{Co}(\text{OH})_2$)添加至根据上述工艺分解的产物中,并且在氧气气氛下在约770℃下进行次级热处理以制备具有中空结构且包括含钴化合物的涂层的正极活性物质($\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$)。控制或选择钴前体的含量(例如,量),使得基于正极活性物质的总含量(例如,量),含钴化合物的涂层中钴化合物的含量(例如,量)为2mol%。

[0199] 根据实施例1获得的正极活性物质具有次级颗粒的状态,每个次级颗粒为初级颗粒的聚集体。初级颗粒的尺寸为约3.5 μm ,次级颗粒的平均颗粒直径(或尺寸)为约13 μm ,并且次级颗粒中的每一个具有其中具有3 μm 的尺寸的孔。基于最终获得的正极活性物质的总含量(例如,量),钴化合物的含量(例如,量)为2mol%,并且涂层的厚度为约20nm。

[0200] 比较例1

[0201] 将碳酸锂添加至制备例1的中空结构镍类金属前体($\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}(\text{OH})_2$))以获得第一混合物。第一混合物中锂和金属的混合摩尔比(Li/M)为约1.04。这里,金属含量(例如,量)为Ni、Co和Mn的总含量(例如,量)。将混合物在空气气氛下在900℃进行初级热处理15小时。

[0202] 利用Hosogawa喷射磨(鼓风机35Hz,AFG 8000rpm,空气4kgf/cm²)粉碎根据上述工艺获得的初级热处理产物,以制备具有非中空结构的镍类锂金属氧化物。

[0203] 将钴前体($\text{Co}(\text{OH})_2$)添加至具有非中空结构的镍类锂金属氧化物中,并且在氧气气氛下在约770℃下进行次级热处理以制备具有非中空结构的正极活性物质(颗粒尺寸:3 μm 至4 μm)。

[0204] 比较例2

[0205] 具有非中空结构的镍类锂金属氧化物和具有非中空结构的正极活性物质(颗粒尺寸:3 μm 至4 μm)以与比较例1中基本上相同的方式制备,只是不进行次级热处理。

[0206] 对于根据比较例1和比较例2制备的正极活性物质,利用喷射磨的粉碎工艺作为基本工艺另外进行,并且在粉碎后获得的具有非中空结构的镍类锂金属氧化物显示出尺寸为约3 μm 至约4 μm 的小晶粒晶体形式。这些小晶粒晶体具有差的粉末流动特性,因此在大规模生产中的制造加工性差。另外,根据比较例1和比较例2制备的正极活性物质具有粉碎的初级颗粒的形式,但是具有许多表面缺陷,并且显示出其中颗粒破碎的形状。表面缺陷是由粉碎工艺引起的。

[0207] 相比之下,因为实施例1的正极活性物质保持大晶粒形式,所以其比表面积小,并且其流动性是卓越的或适当的,因此与利用比较例1和比较例2的正极活性物质的情况相比,其大规模生产加工性得到改善。

[0208] 实施例2至实施例7、比较例2-1和比较例2-2

[0209] 正极活性物质以与实施例1中基本上相同的方式制备,只是根据表1中显示的反应条件改变制备工艺,从而获得表1中显示的正极活性物质。

[0210] 表1

[0211]

类别	正极活性物质			反应条件
	初级颗粒尺寸(μm)	次级颗粒尺寸(μm)	内部孔尺寸(μm)	
实施例 1	3.5	13	3	初级热处理: 900°C 次级热处理: 770°C
实施例 2	2	15	5	与实施例 1 相同, 只是初级热处理温度变为 870°C
实施例 3	6	15	5	与实施例 1 相同, 只是初级热处理温度变为 930°C

[0212]	实施例 4	3.5	10	5	与实施例 1 相同, 只是镍类金属前体的尺寸变为 11 μm
	实施例 5	3.5	18	5	与实施例 1 相同, 只是镍类金属前体的尺寸变为 19 μm 。
	实施例 6	3.5	15	2	与实施例 1 相同, 只是镍类金属前体的内部孔尺寸小于实施例 1 的镍类金属前体的内部孔尺寸
	实施例 7	3.5	15	7	与实施例 1 相同, 只是镍类金属前体的内部孔尺寸大于实施例 1 的镍类金属前体的内部孔尺寸
	比较例 2-1	0.5	3	0	与实施例 1 相同, 只是粉碎在比比较例 1 的喷射磨条件更高的压力下进行
	比较例 2-2	5	5	0	与实施例 1 相同, 只是粉碎在比比较例 1 的喷射磨条件更低的压力下进行

[0213] 比较例3

[0214] 包括大颗粒且具有中空结构的镍类锂金属氧化物和正极活性物质以与实施例1中基本上相同的方式制备, 只是在770℃下进行初级热处理以及在900℃下进行次级热处理。

[0215] 当根据比较例3制备正极活性物质时, 次级热处理在比初级热处理的温度更高的温度下进行。结果, 在获得的正极活性物质中, 与实施例1的正极活性物质相比, 晶体生长较少且阳离子混合特性差。当根据比较例3制备正极活性物质时, 因为次级热处理在900℃下进行, 所以Ni不易形成层状结构, 因此大量的Ni相转变为尖晶石或立方相, 并且以氢氧化钴形式添加的钴没有施加在表面上, 而是扩散到颗粒中。结果, 与实施例1的正极活性物质相比, 比较例3的正极活性物质具有非常不同的晶体性质。

[0216] 比较例4 (无孔的镍类金属前体用作起始材料)

[0217] 正极活性物质以与实施例1中基本上相同的方式制备, 只是使用根据比较制备例1获得的不具有中空结构的镍类金属前体 ($\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}(\text{OH})_2$) 代替制备例1的具有中空结构的镍类金属前体。

[0218] 当根据比较例4进行初级热处理时, 与实施例1相比, 制备在其中不具有中空结构且具有致密初级颗粒的正极活性物质。

[0219] 实施例8和实施例9

[0220] 正极活性物质以与实施例1中基本上相同的方式制备, 只是基于正极活性物质的总含量 (例如, 量), 控制或选择钴前体的含量使得含钴化合物的涂层中钴化合物的含量分

别为0.1mol%和5.0mol%。

[0221] 制造例1:硬币单电池的制造

[0222] 在没有单独的粉碎工艺的情况下利用根据实施例1获得的正极活性物质($\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$),如下制造硬币单电池。

[0223] 利用混合器将96g的根据实施例1获得的正极活性物质($\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$)、2g的聚偏二氟乙烯、47g的作为溶剂的N-甲基吡咯烷酮和2g的作为导电剂的炭黑的混合物脱泡,以制备用于形成正极活性物质的均匀分散的料浆。

[0224] 以这种方式制备的料浆利用刮刀施加到铝箔上以制成薄板,然后将该薄板在135℃下干燥3小时或更长时间,并且进行压制和真空干燥以制造正极。

[0225] 2032型硬币单电池利用正极和作为对电极的锂金属电极制造。由多孔聚乙烯(PE)膜制成的隔板(厚度:约16μm)插入正极和锂金属电极之间,并且注入电解质以制备2032型硬币单电池。作为电解质,利用将含有溶解于溶剂(其中碳酸乙二醇酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)以3:5的体积比混合)中的1.1M LiPF_6 的溶液。

[0226] 当硬币单电池根据制造例1制造时,制造正极时不必经历粉碎工艺,并且可使在压制工艺中聚集的初级颗粒分散。因此,可改善产率。

[0227] 制造例2至制造例9:硬币单电池的制造

[0228] 硬币单电池以与制造例1中基本上相同的方式制造,只是利用实施例2至实施例9的正极活性物质中的每一种代替实施例1的正极活性物质。

[0229] 比较制造例1:硬币单电池的制造

[0230] 硬币单电池以与制造例1中基本上相同的方式制造,只是根据比较例1获得的正极活性物质($\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$)用作正极活性物质。

[0231] 比较制造例2

[0232] 硬币单电池以与比较制造例1中基本上相同的方式制造,只是利用比较例2的正极活性物质代替比较例1的正极活性物质。

[0233] 比较制造例3

[0234] 硬币单电池以与比较制造例1中基本上相同的方式制造,只是利用比较例3的正极活性物质代替比较例1的正极活性物质。

[0235] 比较制造例4

[0236] 硬币单电池以与比较制造例1中基本上相同的方式制造,只是利用比较例4的正极活性物质代替比较例1的正极活性物质。

[0237] 评估例1:扫描电子显微镜

[0238] (1) 实施例1、比较例2和比较例4

[0239] 使实施例1、比较例2和比较例4的正极活性物质进行扫描电子显微镜分析。利用Magellan 400L (FEI公司)作为扫描电子显微镜,并且分析结果显示在图1A以及图2A和图2B中。

[0240] 图1A为实施例1的正极活性物质的横截面的扫描电子显微镜(SEM)图像,图2A为比较例2的正极活性物质的横截面的SEM图像,并且图2B为比较例4的正极活性物质的横截面的SEM图像。

[0241] 参考图1A,实施例1的正极活性物质为大的颗粒形式(例如,包括大颗粒或晶体),

具有在其中具有孔的中空结构,并且包括尺寸为 $3.5\mu\text{m}$ 的初级颗粒和尺寸为 $13\mu\text{m}$ 的次级颗粒。

[0242] 如图2A中显示的,比较例2的正极活性物质具有小晶粒($1\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$)的形状且没有孔。实施例1的正极活性物质为比较例2的小颗粒(初级颗粒)被粉碎之前的聚集体(次级颗粒)。

[0243] 相比之下,尽管比较例4的正极活性物质为图2B中显示的晶体形式,但其具有致密的聚集形式,而没有中空结构。

[0244] (2) 制备例1和比较制备例1

[0245] 使制备例1和比较制备例1的镍类金属前体进行扫描电子显微镜分析,并且其分析结果显示在图2C和图2D中。

[0246] 参考图2C和图2D,制备例1的镍类金属前体在其中具有孔并且包括尺寸为 $13.7\mu\text{m}$ 的次级颗粒。存在孔的内部具有约 $5.76\mu\text{m}$ 的长轴长度,并且显示出非晶结构。

[0247] 相比之下,如图2D中显示,与制备例1的镍类金属前体不同,比较制备例1的镍类金属前体显示在其中没有孔的结构。

[0248] 评估例2

[0249] 测量实施例1、比较例1和比较例2的正极活性物质的D50、BET (Brunauer、Emmett和Teller)比表面积和休止角,并且显示在表2中。

[0250] 对于休止角,利用测量粉末堆积的角度的方法。利用PT-D型或种类的粉末测试仪(由Hosokawa Micron Corporation制造)测量休止角。例如,配备有内径为 5mm 的喷嘴的漏斗利用支撑物提供,使得漏斗的上部位于距水平板 225mm 的位置,喷嘴的下部位于距水平板 135mm 的位置。粉末收集台位于距离喷嘴下部 75mm 的位置。在小心不要振动的同时,将正极活性物质注入漏斗中以其不挥发,并测量由粉末收集台上形成的圆锥形粉末层的斜面的水平面形成的角的角度。相同的实验重复3次,并且测量的角度的平均值被设定为休止角。

[0251] 表2

[0252]

类别	D50 (μm)	BET比表面积 (m^2/g)	休止角 ($^\circ$)
实施例1	13.8	0.203	27.5
比较例1	3.3	0.675	43.2
比较例2	2.8	0.858	49.4

[0253] 如表2中给出,可发现,与比较例1和比较例2的正极活性物质相比,实施例1的正极活性物质具有大的D50、小的BET比表面积和小的休止角,这表明流动性更好。

[0254] 评估例3:制造正极期间压制后的状态的分析

[0255] 为了比较在制造例1和比较制造例4的正极中压制后的颗粒尺寸和孔存在,进行扫描电子显微镜分析。

[0256] 扫描电子显微镜分析结果显示在图3A至图3D中。图3A和图3B显示出当制造制造例1的正极时压制前的状态。图3C显示出在制造根据制造例1的正极的工艺期间压制后的状态,并且图3D显示出在制造根据比较制造例4的正极的工艺期间压制后的状态。

[0257] 在制造例1的正极中,具有孔的正极活性物质通过压制而分解和分散。结果,如图3C中显示,正极活性物质层具有两层结构,并且包括镍类金属氧化物次级颗粒作为正极活性物质,每个次级颗粒包括多个大的初级颗粒。

[0258] 制造例1的正极包括初级颗粒A和次级颗粒B(其为初级颗粒的聚集体)的混合物。可确认,在正极活性物质层中存在孔。初级颗粒A为多个大的初级颗粒,并且次级颗粒B显示出其中镍类锂金属氧化物次级颗粒通过正极的压制而被部分压碎或破碎的状态。

[0259] 在一个或多个实施方式中,可发现,在正极活性物质层中,颗粒在其表面部分比在其邻近于正极集电器的中心部分受到更多的压制而破碎。

[0260] 在根据比较制造例4制造的正极中,使用不具有中空结构的比较例4的正极活性物质。如图3D中显示,在比较制造例4的正极中,与制造例1的正极不同,在制造正极的工艺期间压制后没有发生次级颗粒的分离,从而表明正极的状态与制造例1的正极的状态(例如,如图3C中显示)非常不同。与制造例1的情况相比,当使用比较制造例4的正极时,电化学特性差。

[0261] 评估例4:X-射线衍射分析

[0262] 利用X'pert pro (PANalytical) 利用Cu K α 辐射(1.54056 Å)使根据实施例1制备的正极活性物质和根据比较例1至比较例3制备的正极活性物质进行X-射线衍射分析,并且结果显示在表3中。

[0263] 在表3中, $I_{(003)}$ 指对应于(003)平面的峰(具有约18°至约19°的 2θ 的峰)的强度,并且 $I_{(104)}$ 指对应于(104)平面的峰(具有约44.5°的 2θ 的峰)的强度。另外, $FWHM_{(003)}$ 指对应于(003)平面的峰的半峰全宽(FWHM),并且 $FWHM_{(104)}$ 指对应于(104)平面的峰的半峰全宽(FWHM)。在表3中, $A_{(003)}$ 指对应于(003)平面的峰的面积,并且 $A_{(104)}$ 指对应于(104)平面的峰的面积。

[0264] 表3

类别	$FWHM_{(003)}(^{\circ})$	$FWHM_{(003)}/FWHM_{(104)}$	$I_{(003)}/I_{(104)}$	$A_{(003)}/A_{(104)}$
实施例 1	0.0807	0.85	1.73	1.35
比较例 1	0.0818	0.73	1.66	1.21
比较例 2	0.0805	0.79	1.65	1.23
比较例 3	0.0850	0.63	1.31	1.12

[0266] 从表3的 $FWHM_{(003)}$ 和 $FWHM_{(003)}/FWHM_{(104)}$ 特性发现,实施例1的正极活性物质为晶体。另外,发现实施例1的正极活性物质没有经历粉碎工艺,使得其对正极活性物质具有较少的晶体损坏,并且因此与比较例1至比较例3相比具有优异的晶体特性。可从上述 $FWHM_{(003)}$ 和 $FWHM_{(003)}/FWHM_{(104)}$ 值确认,正极活性物质的晶体损坏较小。一般而言, $FWHM_{(003)}$ 越低,具有基本上均匀的晶体结构的在(003)方向上生长的活性物质的晶粒越大,并且 $FWHM_{(003)}/FWHM_{(104)}$ 比越高,活性物质的晶粒以基本上均匀的晶体结构在(104)方向上生长。

[0267] 如从表3中可发现,实施例1的正极活性物质表现出与比较例2的晶体特性类似的水平。与比较例1和比较例2的正极活性物质相比,当利用实施例1的这种正极活性物质时,阳离子的混合比降低,并且因此高容量是可能的。

[0268] 评估例5:充电-放电特性

[0269] 在根据制造例1、比较制造例1、比较制造例2和比较制造例4制造的硬币单电池中,用充电器(制造商:TOYO,型号:TOYO-3100)评估充电-放电特性等。

[0270] 在第一次充电-放电循环中,硬币单电池在25℃下以0.1C的恒定电流充电,直到电压达到4.2V,然后以恒定电压充电,直到电流达到0.05C。在完全充电的硬币单电池经历约10分钟的休止期后,硬币单电池以0.1C的恒定电流放电,直到电压达到3V。在第二次充电-放电中,硬币单电池以0.2C的恒定电流充电,直到电压达到4.2V,然后以恒定电压充电,直到电流达到0.05C。在完全充电的硬币单电池经历约10分钟的休止期后,硬币单电池以0.2C的恒定电流放电,直到电压达到3V。

[0271] 对于寿命评估,硬币单电池以1C的恒定电流充电,直到电压达到4.2V,然后用恒定电压充电,直到电流达到0.05C。在完全充电的硬币单电池经历约10分钟的休止期后,硬币单电池以0.2C的恒定电流放电,直到电压达到3V。该循环重复50次,并且进行评估。

[0272] 使用方程式2计算容量保持率(CRR),并且使用方程式3计算充电-放电效率。

[0273] 方程式2

[0274] 容量保持率[%]=[第50次循环的放电容量/第1次循环的放电容量]×100

[0275] 方程式3

[0276] 充电-放电效率[%]=[第1次循环的放电电压/第1次循环的充电电压]×100

[0277] 评估了上述容量保持率和充电/放电效率,并且显示在表4中。

[0278] 表4

类别	充电-放电效率(%)	容量保持率(%)
制造例1	88	94
比较制造例1	89	95
比较制造例2	89	94
比较制造例4	87	89

[0280] 参考表4,与不含孔且未粉碎的比较制造例4的硬币单电池相比,根据制造例1制造的硬币单电池具有改善的容量保持率和充电-放电效率。另外,如表4中显示,从表4可以看出,与比较制造例1和比较制造例2的硬币单电池相比,制造例1的硬币单电池具有几乎相同的充电-放电效率和容量保持率,但是如以上表2中显示,与进行粉碎的比较制造例1和比较制造例2的硬币单电池相比,颗粒的加工性(流动性)大大改善,从而有利于大规模生产。

[0281] 评估例6:能量色散光谱(EDS)分析

[0282] 通过EDS测量实施例1和比较例1的正极活性物质中金属离子的浓度分布,并且结果分别显示在图5和图6中。

[0283] 如图5中显示,可发现,在实施例1的正极活性物质中,钴以较高浓度趋向其表面存在。

[0284] 相比之下,如图6中显示,比较例1的正极活性物质总体上显示出基本上均匀的钴分布。在比较例1的情况下,因为在粉碎后,尺寸为3μm至4μm的颗粒的表面涂覆有钴,所以钴容易从表面渗透到内部,使得钴总体上表现出基本均匀的分布特性。相比之下,在实施例1的情况下,因为颗粒具有13μm的尺寸,所以与比较例1相比,钴以较高的浓度趋向其表面存在。

[0285] 当利用根据一个或多个实施方式的用于锂二次电池的正极活性物质时,可省略正极活性物质的粉碎工艺,可抑制或减少颗粒之间的聚集,可改善产率,并且可降低阳离子混合比,从而可制造具有高容量的用于锂二次电池的大颗粒镍类活性物质。利用这种用于锂

二次电池的正极活性物质制造的锂二次电池具有改善的充电-放电效率和容量保持率。

[0286] 本文中描述的根据本发明的实施方式的介质、电子装置和/或电池,例如,电池控制器和/或任何其他相关装置或组件可利用任何适当的硬件、固件(例如,专用集成电路)、软件或者软件、固件和硬件的组合来实施。例如,装置的各种组件可形成在一个集成电路(IC)芯片上或形成在分离的IC芯片上。此外,装置的各种组件可在柔性印刷电路膜、带载封装(TCP)或印刷电路板(PCB)上实施,或在一个基板上形成。此外,装置的各种组件可为在一个或多个计算装置中一个或多个处理器上运行的、执行计算机程序指令并与其他系统组件交互以执行本文中描述的各种功能的进程或线程。计算机程序指令被存储在存储器中,该存储器可在计算装置中使用标准存储器装置,比如,例如,随机存取存储器(RAM)来实施。计算机程序指令也可被存储在其他非暂时性计算机可读介质,比如,例如CD-ROM或闪存驱动器等中。而且,本领域技术人员应认识到,在不背离本公开的实施方案的范围的情况下,各种计算装置的功能可结合或集成到单个计算装置中,或者专用计算装置的功能可分布在一个或多个其他计算装置上。

[0287] 应理解,本文中描述的实施方案应仅以描述性意义考虑并且不用于限制的目的。每个实施方式中的特征或方面的描述通常应考虑可用于其他实施方式中的其他类似的特征或方面。尽管已经参考附图描述了一个或多个实施方式,但是本领域普通技术人员将理解,在不背离如由所附权利要求和其等效方式限定的本公开的精神和范围的情况下,可在其中进行形式和细节上的各种改变。

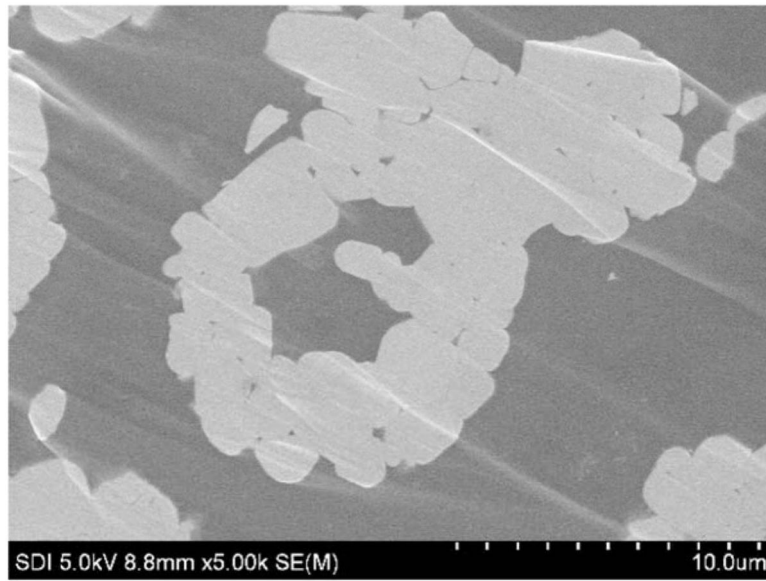


图1A

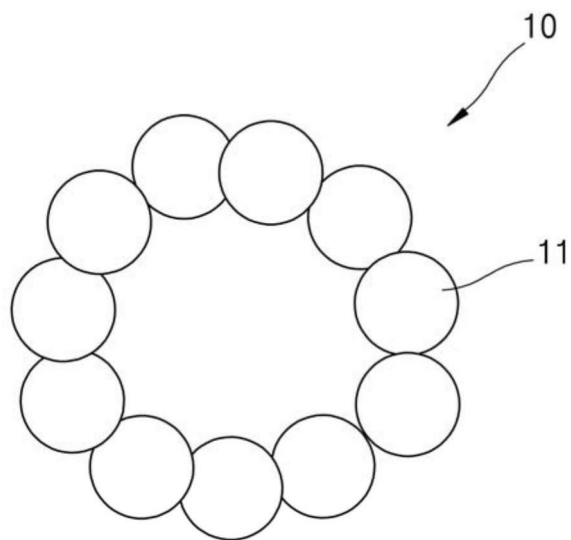


图1B

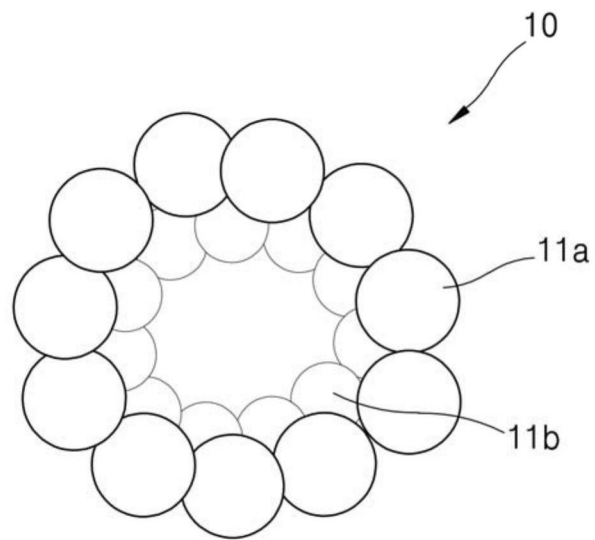


图1C

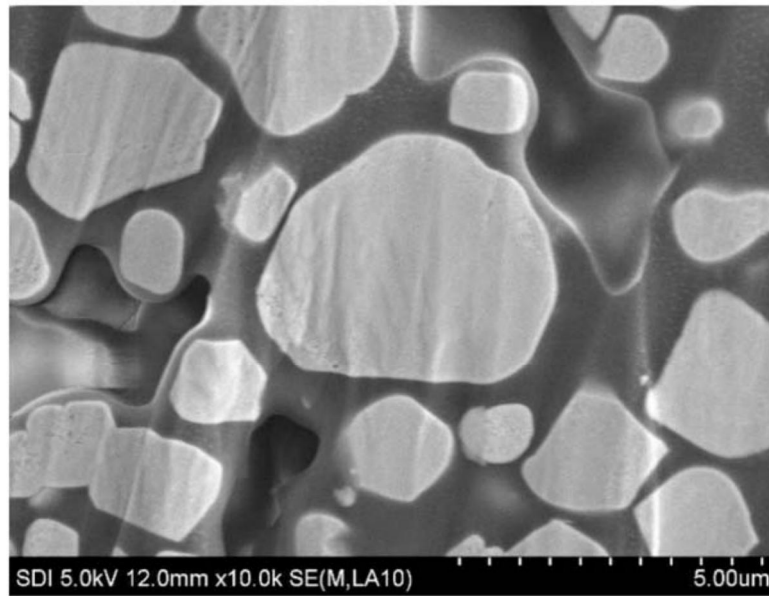


图2A

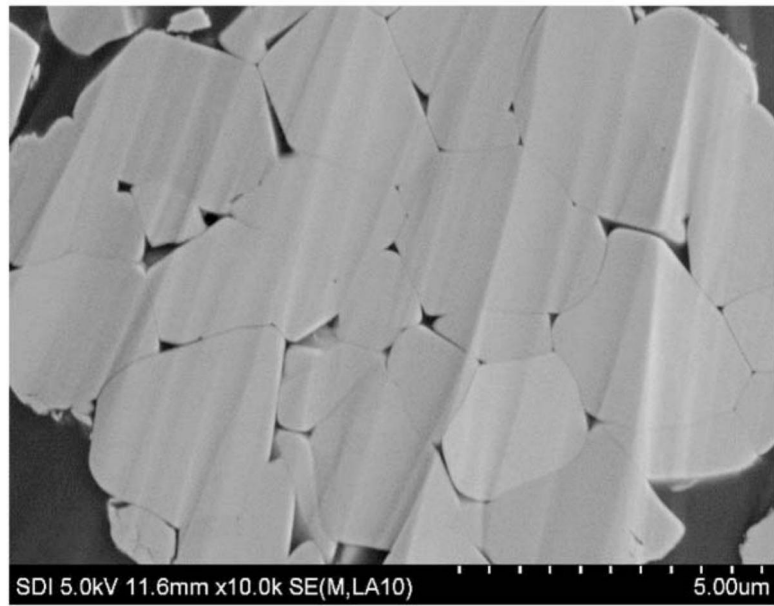


图2B

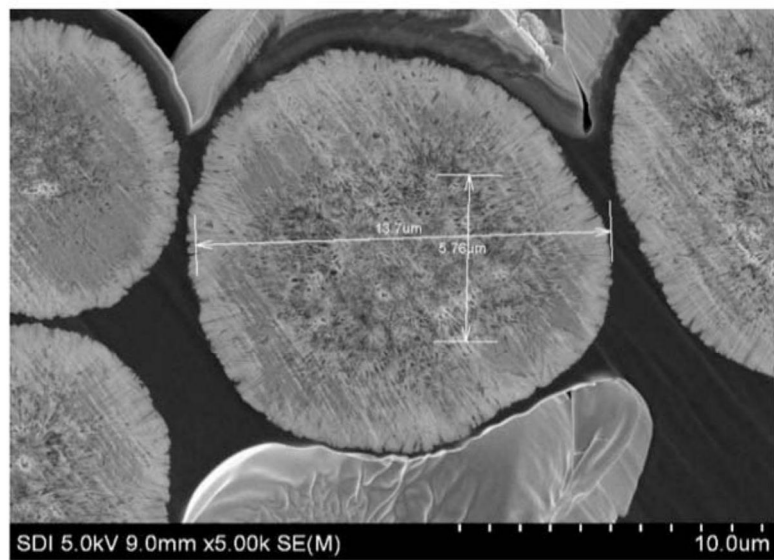


图2C

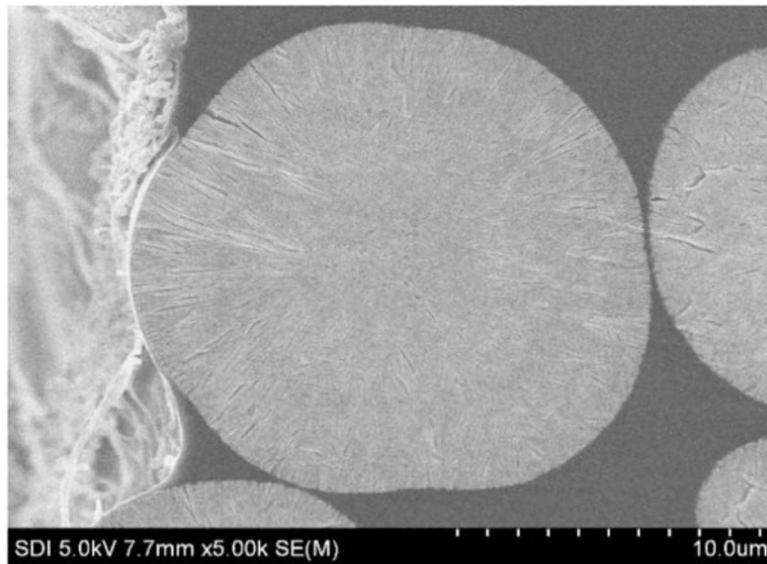


图2D

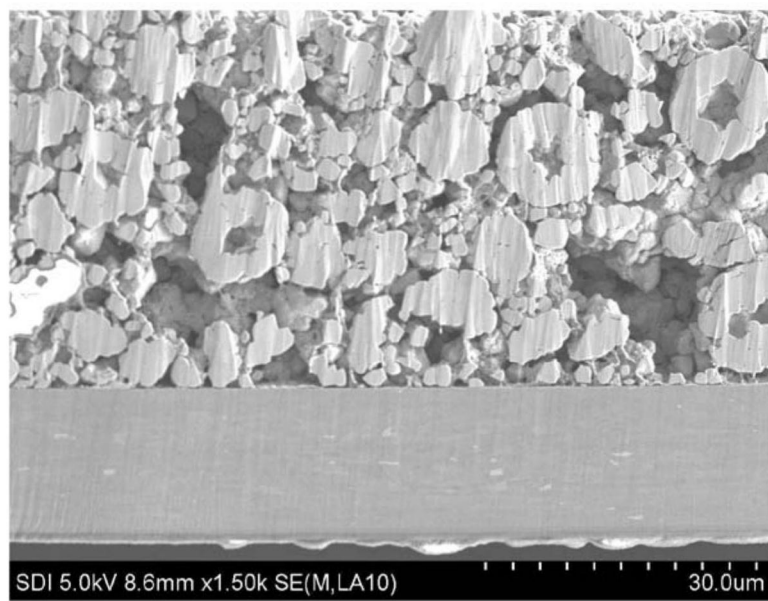


图3A

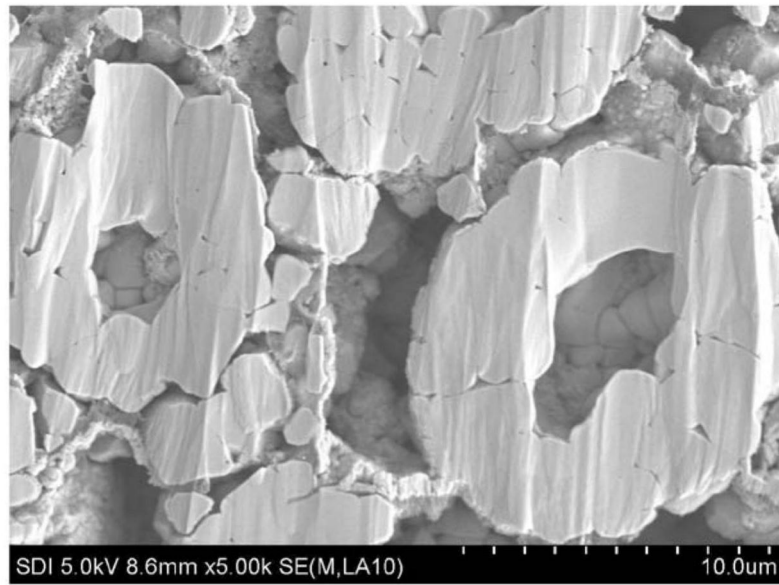


图3B

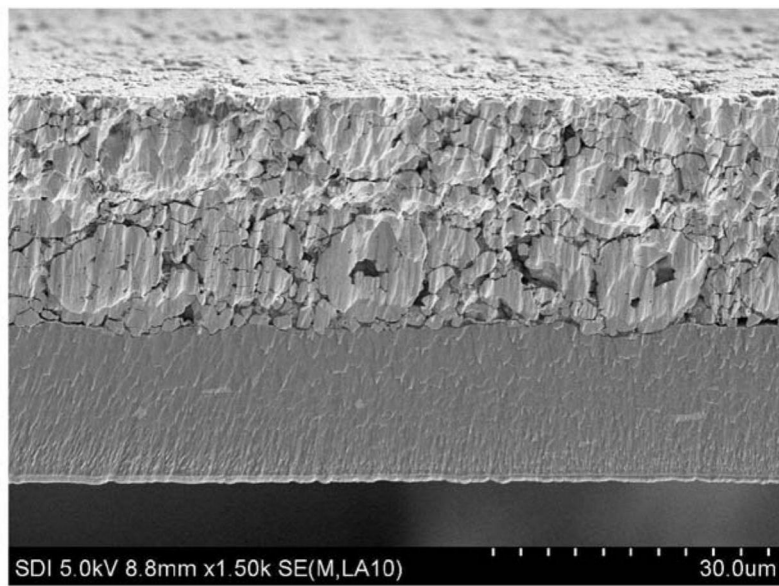


图3C

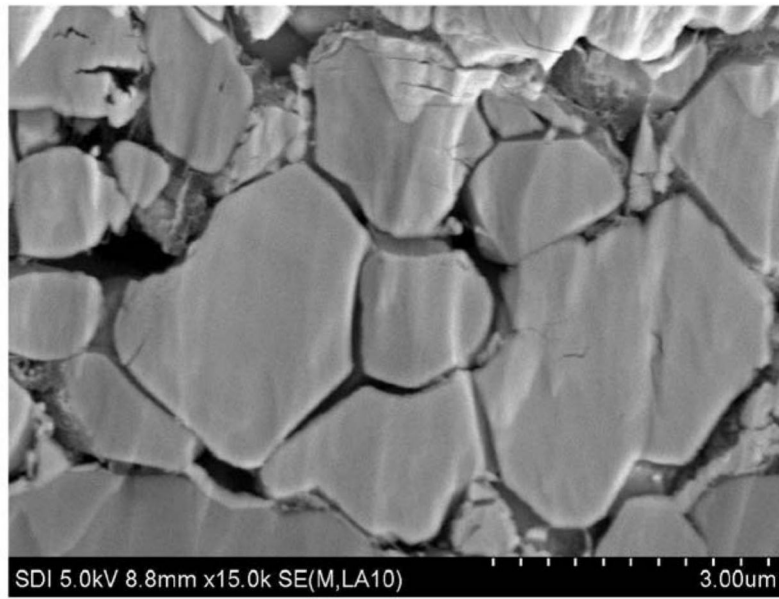


图3D

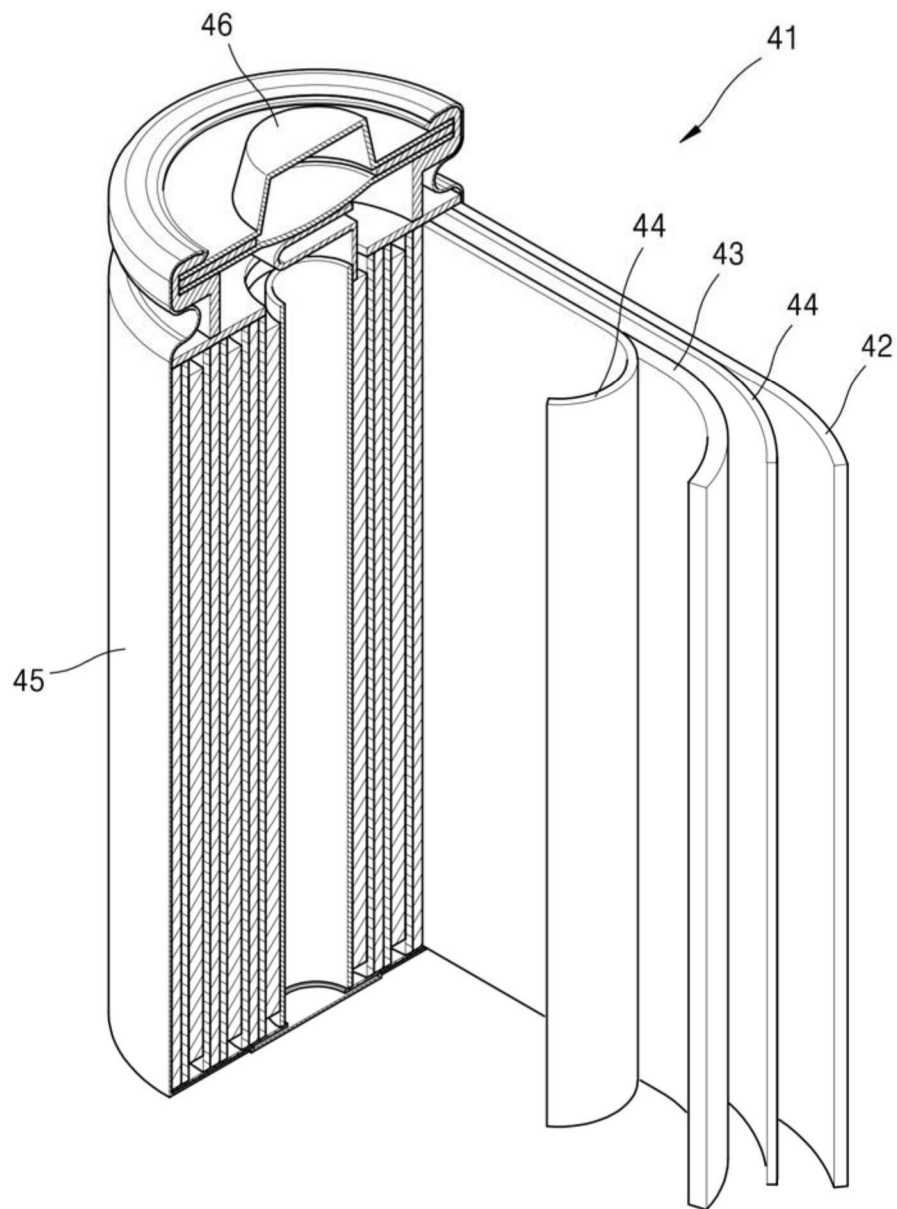


图4

Co L 序列

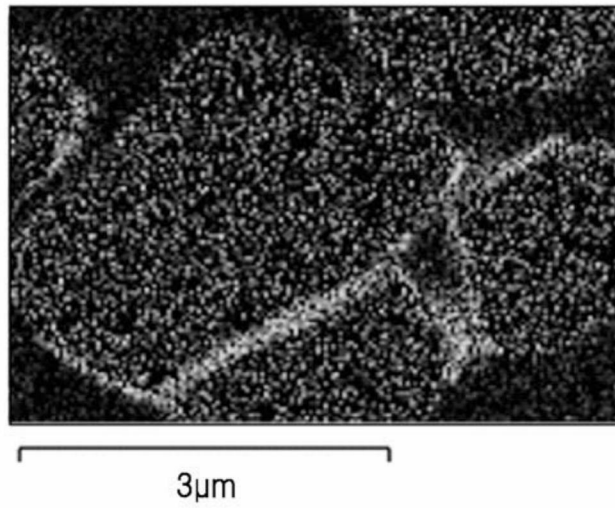


图5

Co L 序列

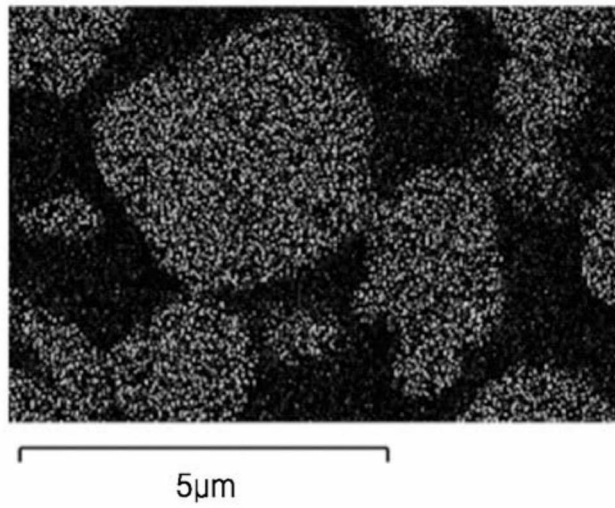


图6