



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111146413 B

(45) 授权公告日 2023.07.04

(21) 申请号 201911058343.2

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2019.11.01

H01M 4/36 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 4/525 (2010.01)

申请公布号 CN 111146413 A

H01M 10/0525 (2010.01)

(43) 申请公布日 2020.05.12

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

KR 20160074236 A, 2016.06.28

10-2018-0133787 2018.11.02 KR

KR 20160074236 A, 2016.06.28

(73) 专利权人 三星SDI株式会社

CN 104282903 A, 2015.01.14

地址 韩国京畿道

JP 2009266433 A, 2009.11.12

(72) 发明人 洪淳基 金荣基 朴最浚 李淳律

CN 107732193 A, 2018.02.23

蔡荣周 崔益圭 洪明子

US 2014205898 A1, 2014.07.24

审查员 王晶晶

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

权利要求书2页 说明书13页 附图4页

11105

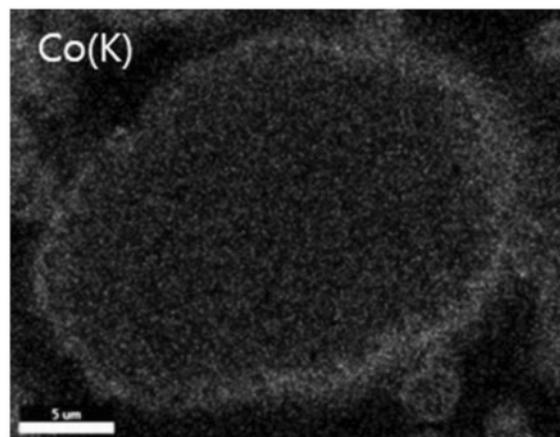
专利代理人 金拟粲

(54) 发明名称

用于可再充电锂电池的正极活性材料、其制备方法和包括其的可再充电锂电池

(57) 摘要

本发明涉及用于可再充电锂电池的正极活性材料、其制备方法和包括其的可再充电锂电池。公开了用于可再充电锂电池的正极活性材料，其包括基于镍的锂过渡金属氧化物，所述基于镍的锂过渡金属氧化物包括其中多个一次颗粒附聚的二次颗粒，其中所述二次颗粒包括芯和围绕所述芯的表层，并且所述表层包括多个一次颗粒和在所述一次颗粒之间的纳米尺寸的基于钴的锂过渡金属氧化物。



1. 用于可再充电锂电池的正极活性材料, 其包括
基于镍的锂过渡金属氧化物, 所述基于镍的锂过渡金属氧化物包括其中多个一次颗粒
附聚的二次颗粒,
所述二次颗粒包括芯和围绕所述芯的表层, 和
所述表层包括多个所述一次颗粒和吸入在所述一次颗粒之间的纳米尺寸的基于钴的
锂过渡金属氧化物,
Co元素总体上分散在所述基于镍的锂过渡金属氧化物二次颗粒内部并且以高的密度
存在于所述表层中, 和所述表层为与从所述正极活性材料的表面起的150nm-200nm的深度
对应的区域,

其中所述基于钴的锂过渡金属氧化物为由化学式1表示的化合物:

[化学式1]



其中, 在化学式1中, $0.9 \leq a \leq 1.05$, $0.8 \leq x \leq 1.0$, 并且M为选自如下的至少一种金属元
素:Ni、Mn、Al、Cr、Fe、V、Mg、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Cu、Zn、Ga、In、Sn、La、和Ce,

其中所述二次颗粒包括具有 $2\mu\text{m}$ - $3\mu\text{m}$ 的平均粒径D50的小粒径二次颗粒和具有 $15\mu\text{m}$ - 20
 μm 的平均粒径的大粒径二次颗粒。

2. 如权利要求1所述的正极活性材料, 其中所述基于钴的锂过渡金属氧化物具有
100nm-200nm的平均粒径。

3. 如权利要求1所述的正极活性材料, 其中基于所述正极活性材料的总量100重量%,
所述基于钴的锂过渡金属氧化物的含量为5重量%-15重量%。

4. 如权利要求1所述的正极活性材料, 其中包括所述用于可再充电锂电池的正极活性
材料的可再充电锂电池的微分充电容量dQ/dV-电压的充电曲线不具有在3.8V-4.0V的范围
处的峰。

5. 如权利要求1所述的正极活性材料, 其中所述基于镍的锂过渡金属氧化物为由化学
式2表示的化合物:

[化学式2]



其中, 在化学式2中, $0.9 \leq a \leq 1.05$, $0.4 \leq x \leq 0.95$, $0.1 \leq y \leq 0.3$, $0.1 \leq z \leq 0.3$, $x+y+z=1$, M为选自如下的至少一种金属元素:Mn、Al、Cr、Fe、V、Mg、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Cu、Zn、Ga、In、
Sn、La、和Ce。

6. 如权利要求1所述的正极活性材料, 其中所述大粒径二次颗粒和所述小粒径二次颗
粒混合比为90:10-50:50的重量比。

7. 如权利要求1所述的正极活性材料, 其中所述小粒径二次颗粒具有针形状、片形状、
或其组合。

8. 如权利要求1所述的正极活性材料, 其中所述正极活性材料进一步包括设置在所述
表层上的基于钴的锂过渡金属氧化物。

9. 制备用于可再充电锂电池的正极活性材料的方法, 包括:

将基于镍的过渡金属氢氧化物和锂盐混合以制备第一混合物;

将所述第一混合物在快速升温条件下在800°C-1000°C下进行第一热处理以制备包括

残余锂的第一烧制产物；和

将所述第一烧制产物与基于钴的过渡金属氢氧化物混合并且将其在750℃-950℃下进行第二热处理以获得如权利要求1-8任一项所述的正极活性材料。

10. 如权利要求9所述的方法，其中所述基于镍的过渡金属氢氧化物以90:10-50:50的重量比包括具有15μm-20μm的平均粒径的大粒径二次颗粒和具有2μm-3μm的平均粒径的小粒径二次颗粒。

11. 如权利要求9所述的方法，其中在所述第一混合物中，Li / (Ni+Co+Mn) 的摩尔比大于或等于0.99。

12. 如权利要求9所述的方法，其中所述快速升温条件包括其中将温度以4℃/分钟-6℃/分钟从25℃-100℃升高至800℃-1000℃的第一热处理反应温度的过程。

13. 如权利要求9所述的方法，其中所述第一热处理在空气气氛或者氧化性气体气氛中进行1小时-4小时。

14. 如权利要求9所述的方法，其中所述基于钴的过渡金属氢氧化物包括 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。

15. 如权利要求9所述的方法，其中所述基于钴的过渡金属氢氧化物具有100nm-200nm的平均粒径。

16. 如权利要求9所述的方法，其中所述锂盐包括如下的至少一种：氢氧化锂、碳酸锂、硫酸锂、和硝酸锂。

17. 如权利要求10所述的方法，其中所述小粒径二次颗粒具有针形状、片形状、或其组合。

18. 可再充电锂电池，包括：

包括如权利要求1-8任一项所述的正极活性材料的正极；

包括负极活性材料的负极；和

电解质。

用于可再充电锂电池的正极活性材料、其制备方法和包括其的可再充电锂电池

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2018年11月2日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请No.10-2018-0133787的优先权和权益,将其全部内容通过引用引入本文中。

技术领域

[0003] 公开了用于可再充电锂电池的正极活性材料、其制备方法、和包括其的可再充电锂电池。

背景技术

[0004] 为了满足多种设备的小型化和高性能,可再充电锂电池在小型化和减重以及高的能量密度方面已经变得日益重要。此外,可再充电锂电池的高的容量和高温稳定性、以及在高电压下的稳定性对于应用于电动车等而言变得重要。

[0005] 为了实现用于应用于所述用途的可再充电锂电池,已经研究了多种正极活性材料。

[0006] 同时包括Ni、Co、和Mn的基于镍的锂过渡金属氧化物提供比常规的LiCoO₂高的每单位重量的放电容量,但是由于低的填充密度而提供相对低的每单位体积的容量和放电容量。此外,所述基于镍的锂过渡金属氧化物在高电压下运行期间可显示出恶化的安全性。

[0007] 因此,需要改善基于镍的锂过渡金属氧化物的填充密度和热稳定性且提高正极板的混合物密度。

发明内容

[0008] 一种实施方式提供具有改善的充电和放电容量、效率、和循环寿命的正极活性材料。

[0009] 另一实施方式提供制备所述正极活性材料的方法。

[0010] 另一实施方式提供包括所述正极活性材料的可再充电锂电池。

[0011] 一种实施方式提供用于可再充电锂电池的正极活性材料,其包括基于镍的锂过渡金属氧化物,所述基于镍的锂过渡金属氧化物包括其中多个一次颗粒附聚的二次颗粒,其中所述二次颗粒包括芯和围绕所述芯的表层(表面层),和所述表层包括多个一次颗粒和吸入(吸收)在所述一次颗粒之间的纳米尺寸的基于钴的锂过渡金属氧化物。

[0012] 所述二次颗粒可包括具有约2μm-约5μm的平均粒径(D50)的小粒径二次颗粒和具有约15μm-约20μm的平均粒径的大粒径二次颗粒。

[0013] 所述基于钴的锂过渡金属氧化物可具有约100nm-约200nm的平均粒径。

[0014] 基于所述正极活性材料的总量100重量%,所述基于钴的锂过渡金属氧化物的含量可为约5重量%-约15重量%。

[0015] 所述基于钴的锂过渡金属氧化物可为由化学式1表示的化合物:

[0016] [化学式1]

[0017] $\text{Li}_a\text{Co}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$

[0018] 在化学式1中, $0.9 \leq a \leq 1.05$, $0.8 \leq x \leq 1.0$, 且M为选自如下的至少一种金属元素: Ni、Mn、Al、Cr、Fe、V、Mg、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Cu、Zn、Ga、In、Sn、La、和Ce。

[0019] 所述表层可为与从所述正极活性材料的表面起的约150nm-约200nm的深度对应的区域。

[0020] 包括所述用于可再充电锂电池的正极活性材料的可再充电锂电池的微分充电容量(dQ/dV) - 电压的充电曲线可不具有在约3.8V-约4.0V的范围处的峰。

[0021] 所述基于镍的锂过渡金属氧化物可为由化学式2表示的化合物:

[0022] [化学式2]

[0023] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$

[0024] 在化学式2中, $0.9 \leq a \leq 1.05$, $0.4 \leq x \leq 0.95$, $0.1 \leq y \leq 0.3$, $0.1 \leq z \leq 0.3$, $x+y+z=1$, 且M为选自如下的至少一种金属元素: Mn、Al、Cr、Fe、V、Mg、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Cu、Zn、Ga、In、Sn、La、和Ce。

[0025] 所述大粒径二次颗粒和所述小粒径二次颗粒的混合比可为约90:10-约50:50的重量比。

[0026] 所述小粒径二次颗粒可具有针形状、片形状、或其组合。

[0027] 所述正极活性材料可进一步包括设置在所述表层上的基于钴的锂过渡金属氧化物。

[0028] 另一实施方式提供制备用于可再充电锂电池的正极活性材料的方法, 其包括: 将基于镍的过渡金属氢氧化物和锂盐混合以制备第一混合物; 将所述第一混合物在快速升温条件下在约800°C-约1000°C下进行第一热处理以制备包括残余锂的第一烧制产物; 和将所述第一烧制产物与基于钴的过渡金属氢氧化物混合并且将其在约750°C-约950°C下进行第二热处理以获得所述正极活性材料。

[0029] 所述基于镍的过渡金属氢氧化物可以约90:10-约50:50的重量比包括具有约15μm-约20μm的平均粒径的大粒径二次颗粒和具有约2μm-约5μm的平均粒径的小粒径二次颗粒。

[0030] 在所述第一混合物中, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 的摩尔比可大于或等于约0.99。

[0031] 所述快速升温条件可包括其中将温度以约4°C/分钟-约6°C/分钟从约25°C-约100°C升高至约800°C-约1000°C的第一热处理反应温度的过程。

[0032] 所述第一热处理可在空气气氛或者氧化性气体气氛中进行约1小时-约4小时。

[0033] 所述基于钴的过渡金属氢氧化物可包括 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。

[0034] 所述基于钴的过渡金属氢氧化物可具有约100nm-约200nm的平均粒径。

[0035] 所述锂盐可包括氢氧化锂、碳酸锂、硫酸锂、和硝酸锂的至少一种。

[0036] 所述小粒径二次颗粒可具有针形状、片形状、或其组合。

[0037] 另一实施方式提供可再充电锂电池, 其包括: 包括所述正极活性材料的正极; 包括负极活性材料的负极; 和电解质。

[0038] 所述正极活性材料粉末的圆片密度(压实密度, pellet density)和所述正极的混合物密度可改善。

[0039] 通过包括所述基于钴的锂过渡金属氧化物,所述可再充电锂电池对于高温和高电压可为有利的。

[0040] 通过减少在高电压下产生的气体的量,所述可再充电锂电池可具有改善的高温循环寿命特性以及改善的充电和放电效率。

附图说明

[0041] 图1为显示根据实施方式的可再充电锂电池的分解透视图。

[0042] 图2为通过经由EDS(能量色散光谱法)分析实施例1中制备的正极活性材料的横截面而显示钴(Co)元素的分布的照片。

[0043] 图3A为显示根据实施例1和2以及对比例1-3的可再充电锂电池单元的微分容量(dQ/dV)-电压的充电曲线的图。

[0044] 图3B为图3A的放大图。

[0045] 图4为显示在实施例1、实施例2以及对比例1-3中制造的半单元电池的高温循环寿命特性的图。

[0046] 图5为显示大粒径和小粒径二次颗粒的组合的摄影图像。

具体实施方式

[0047] 下文中,详细地描述本发明的实施方式。然而,这些实施方式是示例性的,本发明不限于此并且本发明由权利要求的范围限定。

[0048] 如本文中使用的,当未另外提供具体定义时,将理解,当一个元件例如层、膜、区域、或基底被称作“在”另外的元件“上”时,其可直接在所述另外的元件上或者还可存在中间元件。

[0049] 根据实施方式的基于镍的锂过渡金属氧化物包括其中多个一次颗粒附聚的二次颗粒。

[0050] 所述二次颗粒可包括具有约 $2\mu\text{m}$ -约 $5\mu\text{m}$ 的平均粒径(D50)的小粒径二次颗粒和具有约 $15\mu\text{m}$ -约 $20\mu\text{m}$ 的平均粒径的大粒径二次颗粒的至少一种。换而言之,所述二次颗粒可为小粒径二次颗粒、大粒径二次颗粒、或其混合物,其中所述小粒径二次颗粒可具有约 $2\mu\text{m}$ -约 $3\mu\text{m}$ 的平均粒径,和所述大粒径二次颗粒可具有约 $17\mu\text{m}$ -约 $20\mu\text{m}$ 的平均粒径。当所述二次颗粒具有在所述范围内的平均粒径时,正极活性材料粉末的圆片密度和正极的混合物密度可改善,并且具有纳米尺寸平均粒径的基于钴的锂过渡金属氧化物可被良好地吸入(也称作“吸收”)在所述基于镍的锂过渡金属氧化物二次颗粒的表层中。

[0051] 当所述基于镍的锂过渡金属氧化物由所述大粒径二次颗粒和所述小粒径二次颗粒的混合物组成时,其混合比可为约90:10-约50:50、例如约90:10-约70:30、或约80:20。当所述基于镍的锂过渡金属氧化物二次颗粒满足所述比范围时,正极活性材料粉末的圆片密度和正极的混合物密度可改善。

[0052] 所述二次颗粒包括芯和围绕所述芯的表层,并且所述表层包括多个一次颗粒和在所述一次颗粒之间的纳米尺寸的基于钴的锂过渡金属氧化物。当所述纳米尺寸的基于钴的锂过渡金属氧化物被包括在所述表层中存在的所述一次颗粒之间,例如被吸收在所述二次颗粒的所述表层中时,正极活性材料粉末的圆片密度和正极的混合物密度可改善。此外,所

述基于钴的锂过渡金属氧化物具有对于高温和高电压而言有利的特性,在高电压下的气体产生量可减少,并且因此,可获得具有改善的高温循环寿命特性以及充电和放电效率的可再充电锂电池。

[0053] 包括所述用于可再充电锂电池的正极活性材料的可再充电锂电池的微分充电容量(dQ/dV)-电压的充电曲线可不具有在约3.8V-约4.0V的范围处的峰。当在所述电压范围内未发现峰时,所述纳米尺寸的基于钴的锂过渡金属氧化物被吸收在所述二次颗粒的所述表层中。因此,所述正极活性材料粉末的圆片密度和所述正极的混合物密度可改善,并且特别地,由于所述基于钴的锂过渡金属氧化物具有对于高温和高电压而言有利的特性,在高电压下的气体产生量可减少,并且因此,可获得具有改善的高温循环寿命特性以及充电和放电效率的可再充电锂电池。

[0054] 另一方面,所述表层可为与从所述正极活性材料的表面起的约150nm-约200nm的深度对应的区域。此处,所述表面为所述正极活性材料的最外表面。

[0055] 所述纳米尺寸的基于钴的锂过渡金属氧化物可为由化学式1表示的化合物。

[0056] [化学式1]

[0057] $Li_aCo_xM_{1-x}O_2$

[0058] 在化学式1中, $0.9 \leq a \leq 1.05$, $0.8 \leq x \leq 1.0$, 且M为选自如下的至少一种金属元素: Ni、Mn、Al、Cr、Fe、V、Mg、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Cu、Zn、Ga、In、Sn、La、和Ce。

[0059] 在实施方式中,所述纳米尺寸的基于钴的锂过渡金属氧化物可为例如 $LiCoO_2$ 。

[0060] 所述纳米尺寸的基于钴的锂过渡金属氧化物可具有小于约1μm、例如约100nm-约800nm、约100nm-约600nm、约100nm-约400nm、约100nm-约200nm、约100nm-约180nm、约100nm-约160nm、约100nm-约140nm、或者约100nm-约120nm的平均粒径。当所述基于钴的锂过渡金属氧化物具有在所述范围内的平均粒径时,正极活性材料粉末的圆片密度和正极的混合物密度可改善,且具有纳米尺寸平均粒径的所述基于钴的锂过渡金属氧化物可被良好地吸收在所述基于镍的锂过渡金属氧化物二次颗粒的所述表层中。

[0061] 基于所述正极活性材料的总重量100重量%,所述基于钴的锂过渡金属氧化物的含量可为约5重量%-约15重量%、例如约5重量%-约10重量%、约5重量%-约9重量%、或者约5重量%-约7重量%。当基于钴的锂过渡金属氧化物的含量在所述范围内时,所述正极活性材料粉末的圆片密度和所述正极的混合物密度可改善。

[0062] 在所述正极活性材料中,所述基于镍的锂过渡金属氧化物可为由化学式2表示的化合物。

[0063] [化学式2]

[0064] $Li_aNi_xCo_yM_zO_2$

[0065] 在化学式2中, $0.9 \leq a \leq 1.05$, $0.4 \leq x \leq 0.95$, $0.1 \leq y \leq 0.3$, $0.1 \leq z \leq 0.3$, $x+y+z=1$, 且M为选自如下的至少一种金属元素: Mn、Al、Cr、Fe、V、Mg、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Cu、Zn、Ga、In、Sn、La、和Ce。

[0066] 指示Ni摩尔比的x可为约0.4-约0.95、例如约0.45-约0.80、约0.45-约0.70、约0.45-约0.65、约0.50-约0.60、约0.53-约0.57。即,基于所述正极活性材料的除锂之外的金属的总量100原子%,可以约40原子%-约95原子%、例如约45原子%-约80原子%、约45原子%-约70原子%、约45原子%-约65原子%、约50原子%-约60原子%、或者约53原子%-约

57原子%的量包括Ni。因此,可提供具有改善的充电和放电效率以及循环寿命特性的可再充电锂电池。

[0067] 所述基于镍的锂过渡金属氧化物的小粒径二次颗粒可具有针形状、片形状、或其组合。当所述小粒径二次颗粒具有所述形状时,所述正极活性材料粉末的圆片密度和所述正极的混合物密度可改善。如本文中使用的,粒径可通过使用扫描电子显微镜(SEM)测量。在球形的情况下粒径是指直径,和在不同于球形的形状例如针状和片状的情况下,粒径意味着最长的长度。

[0068] 所述正极活性材料可进一步包括设置在所述表层上的基于钴的锂过渡金属氧化物。在所述表层上的基于钴的锂过渡金属氧化物可形成连续层或者可作为岛型存在,其可具有在约80nm-约120nm范围内的厚度。因此,在高电压下的气体产生量可减少,并且可获得具有改善的高温循环寿命特性以及充电和放电效率的可再充电锂电池。

[0069] 提供根据另一实施方式的制备正极活性材料的方法。下文中,详细地说明所述制备方法。

[0070] 将基于镍的过渡金属氢氧化物和锂盐混合以制备第一混合物;和将所述第一混合物在快速升温条件下在约800°C-约1000°C下进行第一热处理以制备包括残余锂的第一烧制产物。

[0071] 所述基于镍的过渡金属氢氧化物可以约90:10-约50:50的重量比包括具有约15μm-约20μm的平均粒径的大粒径二次颗粒和具有约2μm-约5μm的平均粒径的小粒径二次颗粒。

[0072] 在所述第一混合物中,Li / (Ni+Co+Mn)的摩尔比可为大于或等于约0.99、例如约1.00-约1.25。当在所述混合物中,Li / (Ni+Co+Mn)的摩尔比在所述范围内时,在由所述第一热处理制造的所述第一烧制产物中,大量的锂可残留在所述基于镍的锂过渡金属氧化物的表面上。该残余锂可在第二热处理中与基于钴的过渡金属氢氧化物反应并且被用于制备正极活性材料。

[0073] 所述快速升温条件可包括其中将所述第一混合物的温度以约4°C/分钟-约6°C/分钟从约25°C-约100°C升高至约800°C-约1000°C的第一热处理反应温度的过程。该过程可防止阳离子混合并且在所述基于镍的锂过渡金属氧化物的表面上产生大量的未反应的残余锂。

[0074] 所述第一热处理可在空气气氛或者氧化性气体气氛下在约800°C-约1000°C下进行约1小时-约4小时。由于进行在空气气氛或者氧化性气体气氛下在高温(约800°C-约1000°C)下的短时间(约1小时-约4小时)的第一热处理,未参与反应的基于镍的过渡金属氢氧化物可以大量存在。因此,在所述基于镍的锂过渡金属氧化物的表面上可包括大量的未反应的残余锂,并且通过抑制Ni向Ni²⁺的转变以及Ni²⁺向Li位点的移动,可改善阳离子混合。

[0075] 另一方面,所述氧化性气体气氛表示在空气中进一步包括氧气的气体气氛。所述氧化性气体气氛可具有约20体积%-约40体积%的氧气含量。

[0076] 第一热处理过程可通过设定大于或等于约5cm、例如范围约5cm-约8cm的装料高度而进行。以此方式,当所述热处理过程通过将所述混合物以大于或等于约5cm的高度插入到热处理设备中进行时,产量提高并且因此相对于制造成本而言是经济的,并且残留在所述第一烧制产物的表面上的未反应的锂量增加,并且因此,在后续的第二热处理过程中可良

好地形成正极活性材料。

[0077] 将所述第一烧制产物与所述基于钴的过渡金属氢氧化物混合,然后在约750℃-约950℃下进行第二热处理。

[0078] 所述第二热处理可通过如下进行:将温度以约5℃/分钟-约10℃/分钟从约25℃-约100℃的范围升高至在约750℃-约950℃范围内的用于所述第二热处理的反应温度,将温度在约750℃-约950℃下保持约10小时-约15小时,和将温度以约5℃/分钟-约10℃/分钟降低至约25℃-约100℃。

[0079] 第二热处理过程可在具有约40体积%-约100体积%的氧气含量的氧气气氛下进行。

[0080] 所述基于钴的过渡金属氢氧化物可包括 Co(OH)_2 。

[0081] 所述基于钴的过渡金属氢氧化物可具有约100nm-约200nm的平均粒径。

[0082] 当使用具有在所述范围内的平均粒径的所述基于钴的过渡金属氢氧化物时,在所述第二热处理过程期间制备的基于钴的锂过渡金属氧化物可不是简单地包覆在所述基于镍的锂过渡金属氧化物二次颗粒的表面上,而是被吸收在所述二次颗粒的表层中的一次颗粒之间。

[0083] 可调节所述基于钴的过渡金属氢氧化物的含量,使得基于作为最终产物的正极活性材料的总重量100重量%,以约5重量%-约15重量%的量包括所述纳米尺寸的基于钴的锂过渡金属氧化物。

[0084] 当所述基于钴的过渡金属氢氧化物的含量在所述范围内时,所述正极活性材料粉末的圆片密度和所述正极的混合物密度可改善。

[0085] 所述锂盐可为如下的至少一种:氢氧化锂、碳酸锂、硫酸锂、和硝酸锂。

[0086] 所述小粒径的基于镍的过渡金属氢氧化物二次颗粒可具有针形状、片形状、或其组合。通过所述制备正极活性材料的方法制备的所述小粒径的基于镍的过渡金属氢氧化物二次颗粒可保持针形状、片形状、或其组合。因此,所述正极活性材料粉末的圆片密度和所述正极的混合物密度可改善。相反,当通过分开制备大粒径的基于镍的过渡金属氧化物二次颗粒和小粒径的基于镍的过渡金属氢氧化物二次颗粒和将它们热处理而制备正极活性材料时,最终产物中的小粒径的基于镍的过渡金属氧化物二次颗粒可具有球形形状。在此情况下,可无法显示出以上圆片密度和混合物密度的改善效果。

[0087] 通过所述制备用于可再充电锂电池的正极活性材料的方法,提供如下的根据实施方式的用于可再充电锂电池的正极活性材料:其包括基于镍的锂过渡金属氧化物,所述基于镍的锂过渡金属氧化物包括其中多个一次颗粒附聚的二次颗粒,所述二次颗粒包括芯和围绕所述芯的表层,和所述表层包括多个一次颗粒和在所述一次颗粒之间的纳米尺寸的基于钴的锂过渡金属氧化物。

[0088] 另一实施方式提供可再充电锂电池,其包括:包括所述正极活性材料的正极;包括负极活性材料的负极;设置在所述正极和所述负极之间的隔板;以及电解质。

[0089] 所述正极包括集流体以及形成于所述集流体上并且包括所述正极活性材料的正极活性材料层。

[0090] 在所述正极活性材料层中,基于所述正极活性材料层的总重量,所述正极活性材料的含量可为约90重量%-约98重量%。此外,所述正极活性材料层可进一步包括粘结剂和

导电材料。此处,基于所述正极活性材料层的总重量,所述粘结剂和所述导电材料的各自量可为约1重量%-约5重量%。

[0091] 所述粘结剂可包括聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、聚氟乙烯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯酸类改性的(丙烯酸酯化的)苯乙烯丁二烯橡胶、环氧树脂、尼龙等,但是不限于此。

[0092] 所述导电材料的实例可包括:基于碳的材料例如天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等;金属粉末或金属纤维的基于金属的材料,包括铜、镍、铝、银等;导电聚合物例如聚亚苯基衍生物;或其混合物。

[0093] 所述集流体可包括铝箔、镍箔、或其组合,但是不限于此。

[0094] 所述负极包括集流体和形成于所述集流体上并且包括负极活性材料的负极活性材料层。

[0095] 所述负极活性材料可包括可逆地嵌入/脱嵌锂离子的材料、锂金属、锂金属合金、能够掺杂/去掺杂锂的材料、或过渡金属氧化物。

[0096] 所述可逆地嵌入/脱嵌锂离子的材料可包括碳材料。所述碳材料可为可再充电锂离子电池中的任何常用的基于碳的负极活性材料。其实例可为结晶碳、无定形碳、或其组合物。所述结晶碳可为非成形的、或者片、鳞片、球形、或纤维形状的天然石墨或人造石墨。所述无定形碳可为软碳、硬碳、中间相沥青碳化产物、烧结焦炭等。

[0097] 所述锂金属合金包括锂和选自如下的金属的合金:Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al、和Sn。

[0098] 所述能够掺杂/去掺杂锂的材料可为Si、Si_{10x}(0<x<2)、Si-Q合金(其中Q为选自碱金属、碱土金属、13族元素、14族元素、15族元素、16族元素、过渡金属、稀土元素、及其组合的元素,并且不是Si)、Sn、SnO₂、Sn-R合金(其中R为选自碱金属、碱土金属、13族元素、14族元素、15族元素、16族元素、过渡金属、稀土元素、及其组合的元素,并且不是Sn)等。这些材料的至少一种可与SiO₂混合。元素Q和R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、Tl、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、及其组合。

[0099] 所述过渡金属氧化物可为钒氧化物、锂钒氧化物、或者锂钛氧化物。

[0100] 在所述负极活性材料层中,基于所述负极活性材料层的总重量,可以约95重量%-约99重量%的量包括所述负极活性材料。

[0101] 在本发明的实施方式中,所述负极活性材料层包括粘结剂和任选地导电材料。在所述负极活性材料层中,基于所述负极活性材料层的总重量,所述粘结剂的含量可为约1重量%-约5重量%。当所述负极活性材料层进一步包括导电材料时,所述负极活性材料层包括约90重量%-约98重量%的所述负极活性材料、约1重量%-约5重量%的所述粘结剂、和约1重量%-约5重量%的所述导电材料。

[0102] 所述粘结剂改善负极活性材料颗粒与彼此以及与集流体的粘结性质。所述粘结剂包括非水溶性粘结剂、水溶性粘结剂、或其组合。

[0103] 所述非水溶性粘结剂可选自聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、聚氟乙烯、乙烯丙烯共聚物、聚丙烯腈、聚苯乙烯、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺酰亚胺、

聚酰亚胺、或其组合。

[0104] 所述水溶性粘结剂可为苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丙烯酸类改性的(丙烯酸酯化的)苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、丙烯酸类橡胶、丁基橡胶、氟橡胶、包含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚表氯醇、聚磷腈、乙烯丙烯二烯共聚物、聚乙烯基吡啶、氯磺化聚乙烯、胶乳、聚酯树脂、丙烯酸类树脂、酚醛树脂、环氧树脂、聚乙烯醇、或其组合。

[0105] 当使用所述水溶性粘结剂作为负极粘结剂时,可进一步使用基于纤维素的化合物以作为增稠剂提供粘度。所述基于纤维素的化合物包括如下的一种或多种:羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素、或其碱金属盐。所述碱金属可为Na、K、或Li。基于所述负极活性材料的100重量%,可以约0.1-约3重量%的量包括这样的增稠剂。

[0106] 所述导电材料可包括:基于碳的材料例如天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等;金属粉末或金属纤维的基于金属的材料,包括铜、镍、铝、银等;导电聚合物例如聚亚苯基衍生物;或其混合物。

[0107] 所述集流体可包括选自如下的至少一种:铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜、用导电金属涂覆的聚合物基底、及其组合。

[0108] 所述电解质包括非水有机溶剂和锂盐。

[0109] 所述非水有机溶剂充当用于输送参与电池的电化学反应的离子的介质。

[0110] 所述非水有机溶剂可包括碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸甲乙酯(PEC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、癸内酯、甲瓦龙酸内酯、己内酯、二丁基醚、四甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃、环己酮、乙醇、异丙醇、腈例如R-CN(R可为C2-C20直链、支化、或环状烃基团并且R可包括双键、芳族环、或醚键)等、酰胺例如二甲基甲酰胺等、二氧戊环类例如1,3-二氧戊环等、环丁砜等。

[0111] 所述有机溶剂可单独地或者以混合物使用。当所述有机溶剂以混合物使用时,可根据期望的电池性能控制混合比。

[0112] 此外,所述有机溶剂可进一步包括基于芳族烃的有机溶剂。所述基于芳族烃的有机溶剂的具体实例可选自苯、氟苯、1,2-二氟苯、1,3-二氟苯、1,4-二氟苯、1,2,3-三氟苯、1,2,4-三氟苯、氯苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、碘苯、1,2-二碘苯、1,3-二碘苯、1,4-二碘苯、1,2,3-三碘苯、1,2,4-三碘苯、甲苯、氟甲苯、2,3-二氟甲苯、2,4-二氟甲苯、2,5-二氟甲苯、2,3,4-三氟甲苯、2,3,5-三氟甲苯、氯甲苯、2,3-二氯甲苯、2,4-二氯甲苯、2,5-二氯甲苯、2,3,4-三氯甲苯、2,3,5-三氯甲苯、碘甲苯、2,3-二碘甲苯、2,4-二碘甲苯、2,5-二碘甲苯、2,3,4-三碘甲苯、2,3,5-三碘甲苯、二甲苯、及其组合。

[0113] 所述电解质可进一步包括碳酸亚乙烯酯或基于碳酸亚乙酯的化合物添加剂作为循环寿命改善添加剂。

[0114] 所述基于碳酸亚乙酯的化合物的实例可为碳酸二氟亚乙酯、碳酸氯代亚乙酯、碳酸二氯亚乙酯、碳酸溴代亚乙酯、碳酸二溴亚乙酯、碳酸硝基亚乙酯、碳酸氰基亚乙酯、碳酸氟代亚乙酯等。所述循环寿命改善添加剂的量可在合适的范围内使用。

[0115] 溶解在有机溶剂中的锂盐向电池供应锂离子,基本上使可再充电锂电池运行,并且改善在正极和负极之间的锂离子的输送。所述锂盐的实例包括选自如下的至少一种支持盐:LiPF₆;LiBF₄;LiSbF₆;LiAsF₆;LiN(SO₂C₂F₅)₂;Li(CF₃SO₂)₂N;LiN(SO₃C₂F₅)₂;Li(FSO₂)₂N;LiC₄F₉SO₃;LiClO₄;LiAlO₂;LiAlCl₄;LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂) (其中x和y为自然数,例如1-20的整数);LiCl;LiI;和LiB(C₂O₄)₂(双(草酸)硼酸锂,LiBOB)。所述锂盐的浓度可范围为约0.1M-约2.0M。当在以上浓度范围包括所述锂盐时,电解质可由于优化的电解质传导性和粘度而具有优异的性能和锂离子迁移率。

[0116] 取决于电池的类型,所述可再充电锂电池可进一步在所述负极和所述正极之间包括隔板。合适的隔板材料的实例包括聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、及其多层例如聚乙烯/聚丙烯双层隔板、聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯三层隔板、和聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层隔板。

[0117] 图1为根据实施方式的可再充电锂电池的分解透视图。根据实施方式的可再充电锂电池被图示为棱柱形电池,但是不限于此,并且可包括多种形状的电池例如圆柱形电池、袋型电池、钮扣型电池、硬币型电池等。

[0118] 参照图1,根据实施方式的可再充电锂电池100包括通过将介于正极10和负极20之间的隔板30卷绕而制造的电极组件40、和容纳电极组件40的壳50。电解质(未示出)可浸渍在正极10、负极20、和隔板30中。

[0119] 下文中,描述本公开内容的实施例和对比例。然而,以下实施例仅是实例并且本发明不限于此。

[0120] 实施例

[0121] 实施例1

[0122] (正极活性材料的制备)

[0123] 将碳酸锂(Li₂CO₃)和基于镍的过渡金属氢氧化物Ni_{0.55}Co_{0.25}Mn_{0.20}(OH)₂混合以具有Li:(Ni+Co+Mn)=1.01:1.00的摩尔比。此处,Ni_{0.55}Co_{0.25}Mn_{0.20}(OH)₂是通过将具有相同组成、但是不同直径的大粒径的基于镍的锂过渡金属氢氧化物和小粒径的基于镍的锂过渡金属氢氧化物以8:2的重量比混合而获得的。

[0124] 将第一混合物在如下条件下进行第一热处理以制备包括大粒径的由Li_{1.01}Ni_{0.55}Co_{0.25}Mn_{0.20}O₂表示的基于镍的锂过渡金属氧化物和小粒径的由Li_{1.01}Ni_{0.55}Co_{0.25}Mn_{0.20}O₂表示的基于镍的锂过渡金属氧化物的第一烧制产物:将温度以5℃/分钟从25℃升高至900℃,将其在900℃下保持2小时,和将其以5℃/分钟降低至25℃。另一方面,第一热处理过程是通过设定5cm的装料高度在空气气氛下进行的。

[0125] 将所述第一烧制产物与Co(OH)₂混合以包括基于作为最终产物的正极活性材料的100重量%的总重量的5重量%的纳米尺寸的基于钴的锂过渡金属氧化物。随后,通过如下进行第二热处理以制备以8:2的重量比包括大粒径的由LiNi_{0.55}Co_{0.25}Mn_{0.20}O₂表示的基于镍的锂过渡金属氧化物和小粒径的由LiNi_{0.55}Co_{0.25}Mn_{0.20}O₂表示的基于镍的锂过渡金属氧化物并且在所述大和小粒径的基于镍的锂过渡金属氧化物的表层中包括LiCoO₂的正极活性材料:将温度以5℃/分钟从25℃升高至850℃,将其在850℃下保持10小时,和将其以5℃/分钟降低至25℃。另一方面,所述第二热处理是在氧气(O₂)气氛下进行的。

[0126] 此处,所述大粒径的基于镍的锂过渡金属氢氧化物Ni_{0.55}Co_{0.25}Mn_{0.20}(OH)₂具有19.5μm的平均粒径(D50),所述小粒径的基于镍的锂过渡金属氢氧化物Ni_{0.55}Co_{0.25}Mn_{0.20}

(OH)₂具有2.6μm的平均粒径(D50)，并且所述Co(OH)₂具有100nm的平均粒径(D50)。

[0127] (正极的制造)

[0128] 将94重量%的所述正极活性材料、3重量%的科琴黑、和3重量%的聚偏氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合以制备正极活性材料浆料。将所述正极活性材料涂覆在Al箔上，之后将其干燥和压缩，以制造正极。

[0129] (半单元电池的制造)

[0130] 以常规方法，使用所制造的正极、锂金属对电极、隔板、和电解质制造2032型半单元电池。所述电解质是通过在碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯(50:50的体积比)的混合溶剂中溶解1.0M LiPF₆而制备的。所述隔板为20μm厚的聚乙烯多孔膜。

[0131] 实施例2

[0132] 根据与实施例1相同的方法制造正极活性材料、正极和半单元电池，除了如下之外：向第一烧制产物添加Co(OH)₂，使得基于最终产物的正极活性材料的100重量%的总重量，包括10重量%的纳米尺寸的基于钴的锂过渡金属氧化物。

[0133] 对比例1

[0134] 根据与实施例1相同的方法制造正极和半单元电池，除了如下之外：使用可商购获得的NCM622(LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}, Umicore)作为正极活性材料。

[0135] 对比例2

[0136] 根据与实施例1相同的方法制造正极活性材料、正极和半单元电池，除了如下之外：在正极活性材料的制备中，对于第一烧制产物添加使用具有4.5μm的平均粒径(D50)的Co₃O₄代替Co(OH)₂，其中基于最终产物的正极活性材料的100重量%的总重量，以5重量%的量包括所述钴氧化物；然后将混合物在20L粉末混合器中以2400rpm混合5分钟。

[0137] 对比例3

[0138] 根据与实施例1相同的方法制造正极活性材料、正极和半单元电池，除了如下之外：在正极活性材料的制备中，对于向第一烧制产物使用具有4.5μm的平均粒径(D50)的Co₃O₄代替Co(OH)₂，其中基于最终产物的正极活性材料的100重量%的总重量，以10重量%的量包括所述钴氧化物；然后将混合物在20L粉末混合器中以2400rpm混合5分钟且将其进行干式包覆。

[0139] 参照例1

[0140] 根据与实施例1相同的方法制造正极活性材料、正极、和半单元电池，除了如下之外：使用Co(OH)₂，使得基于正极活性材料的100重量%的总重量，以15重量%的量包括基于钴的锂过渡金属氧化物。

[0141] 参照例2

[0142] 根据与实施例1相同的方法制造正极活性材料、正极、和半单元电池，除了如下之外：对于Ni_{0.55}Co_{0.25}Mn_{0.20}(OH)₂，使用单独的所述大粒径的二次颗粒而没有所述小粒径的二次颗粒。

[0143] 评价实施例1：圆片密度和电极板的混合物密度的测量

[0144] 使用在实施例1和2、对比例1-3、以及参照例1和2中制造的正极活性材料和正极以测量所述正极活性材料的圆片密度和电极板的混合物密度，并且结果示于表1中。

[0145] 另一方面，圆片密度是以3.0000g的各正极活性材料(误差范围±0.0004g)测量和

记录的,其中将所述正极活性材料在13mm尺寸的KBr圆片模具中在4吨压力下保持30秒以测量降低的高度,和然后测量每体积的重量。

[0146] 此外,电极板混合物密度是通过将“电极板混合物重量”除以“电极板混合物厚度”而测量的,并且“电极板混合物重量”是通过从“每单位面积的电极板重量”减去“每单位面积的基底重量”而计算的,和“电极板混合物厚度”是通过从“电极板厚度”减去“基底厚度”而获得的。

[0147] [表1]

[0148]

	圆片密度 (g/cm ³)	电极板的混合物密度 (g/cm ³)
实施例1	3.51	3.61
实施例2	3.45	3.58
对比例1	3.34	3.52
对比例2	3.42	3.57
对比例3	3.35	3.53
参照例1	3.43	3.56
参照例2	3.29	3.40

[0149] 与根据对比例1-3的正极活性材料的那些相比,根据实施例1和2的正极活性材料呈现出提高的圆片密度,并且电极板的混合物密度也呈现出相同的结果。

[0150] 评价实施例2:基于钴的锂过渡金属氧化物包覆层

[0151] *EDS (能量色散x-射线光谱法) 测量照片

[0152] 通过EDS分析根据实施例1的正极活性材料的横截面以确认Ni、Co、和Mn良好地分散在所述正极活性材料内部(芯中)和表面(表层),并且测量所述基于镍的锂过渡金属氧化物二次颗粒在各斑点处的原子摩尔%。在EDS照片之中,测量其中分散Co元素的所述正极活性材料的横截面EDS照片并且其示于图2中。

[0153] 如图2中所示,Co元素总体上分散在所述基于镍的锂过渡金属氧化物二次颗粒内部,并且特别地,以高的密度存在于与从所述二次颗粒的表面起的约200nm的深度对应的表层区域中,且原因可为,Co(OH)₂和在所述基于镍的锂过渡金属氧化物二次颗粒的表面上的残余锂反应并且形成纳米尺寸的LiCoO₂。

[0154] *微分容量 (dQ/dV) - 电压充电曲线分析

[0155] 将根据实施例1和2以及对比例1-3的半单元电池以0.2C充电和放电一次,然后以相同方法充电和放电两次。图3A为显示第一次微分容量 (dQ/dV) - 电压充电曲线的图,和图3B为将第一次微分容量 (dQ/dV) - 电压充电曲线中的3.8-4.0V的电压范围放大的图。

[0156] 在图3A中,在3.8-4.0V的范围内显示的峰意味着LCO (LiCoO₂) 的存在。根据实施例1和对比例2的正极活性材料是通过将钴化合物在不同条件下包覆在所述基于镍的锂过渡金属氧化物二次颗粒的表面上而制备的,和当考察图3B时,实施例1未显示出所述峰,但是对比例2清楚地显示出所述峰。因此,本发明人确认,通过在实施例1的正极活性材料的制备期间使用具有不同平均粒径的双峰的基于镍的锂过渡金属氧化物的二次颗粒并且使在所述基于镍的锂过渡金属氧化物的表面上的残余锂与纳米尺寸的基于钴的过渡金属氢氧化物反应,LCO被吸收在所述基于镍的锂过渡金属氧化物二次颗粒的表层中。相反,由于在对比例2的正极活性材料的制备期间未满足实施例1中的上述条件,因此即使包覆与实施例1

相同量的钴化合物,LC0也作为在所述基于镍的锂过渡金属氧化物二次颗粒的表面上的岛型或者与所述基于镍的锂过渡金属氧化物二次颗粒的简单混合物存在。

[0157] 此外,随着在实施例2中在与实施例1相同的条件下进一步提高 Co(OH)_2 的输入量,LC0峰逐渐出现。该结果显示,对于实施例2,LC0被吸收在所述基于镍的锂过渡金属氧化物二次颗粒的表层中,并且同时,形成于所述二次颗粒的表面上。

[0158] 评价实施例3:初始充电和放电容量以及充电和放电效率

[0159] 将根据实施例1和2、对比例1-3、以及参照例1和2的半单元电池分别以0.2C在3.0至4.3V的电压范围内充电和放电一次,然后获得其充电容量、放电容量、以及充电和放电效率。这些结果示于表2中。

[0160] [表2]

	充电容量(mAh/g)	放电容量(mAh/g)	充电和放电效率(%)
[0161]	实施例 1 184.72	174.32	94.37 %
[0162]	实施例 2 184.08	172.94	93.95 %
	对比例 1 187.25	167.78	89.60 %
	对比例 2 184.65	170.93	92.57 %
	对比例 3 183.65	169.33	92.20 %
	参照例 1 183.06	170.65	93.22 %
	参照例 2 183.93	167.11	90.86 %

[0163] 如表2中所示,与对比例1-3的那些相比,根据实施例1和2的半单元电池呈现出优异的充电和放电效率。

[0164] 评价实施例4:高温循环寿命特性

[0165] 将根据实施例1和2、对比例1-3、以及参照例1和2的半单元电池在45°C的高温下在1.0C($1\text{C}=160\text{mAh/g}$)直至4.3V和0.05C截止的恒定电流-恒定电压模式下充电,然后在1.0C的恒定电流模式下放电至3.0V,这被视为一个充电和放电循环。将该循环重复总计100次,并且在各循环时测量其放电容量。根据方程1计算在第100次循环时的容量保持率,且结果示于表3中,和高温循环寿命图示于图4中。

[0166] [方程1]

[0167] 在第100次循环时的容量保持率[%]=[在第100次循环时的放电容量/在第1次循环时的放电容量]×100

[0168] [表3]

	高温循环寿命特性
	容量保持率[%] (45°C/100 次循环)
实施例 1	97.20 %
实施例 2	96.46 %
对比例 1	76.90 %
对比例 2	96.36 %
对比例 3	95.90 %
参照例 1	95.85 %
参照例 2	90.07 %

[0169] [0170] 如表3中所示,与对比例的半单元电池相比,实施例的半单元电池呈现出优异的高温放电容量保持率。此外,如图4中所示,与对比例1-3的半单元电池的那些相比,实施例的半单元电池呈现出改善的高温循环寿命特性。

[0171] 虽然已经关于当前被认为是实践性的实例实施方式的内容描述了本发明,但是将理解,本发明不限于所公开的实施方式。相反,其意图涵盖包括在所附权利要求的精神和范围内的多种变型和等同布置。

[0172] <附图标记说明>

[0173] 10:正极

[0174] 20:负极

[0175] 30:隔板

[0176] 40:电极组件

[0177] 50:电池壳

[0178] 100:可再充电锂电池

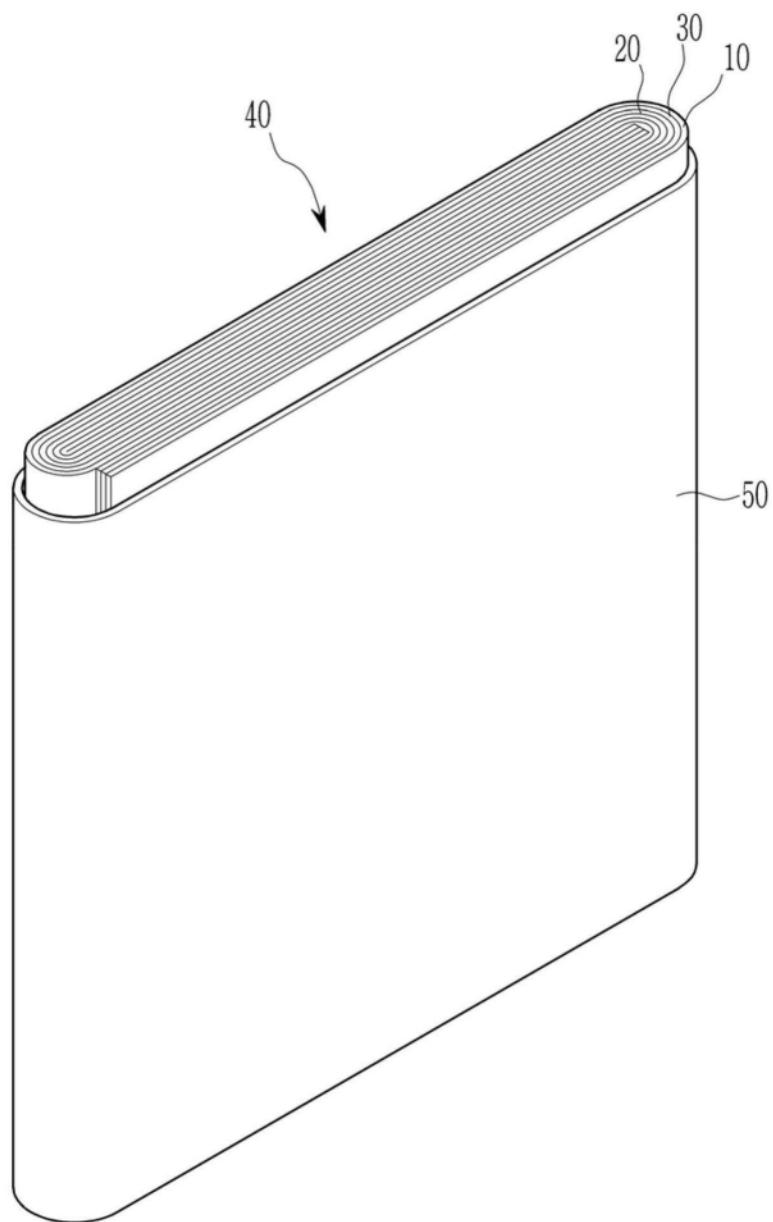
100

图1

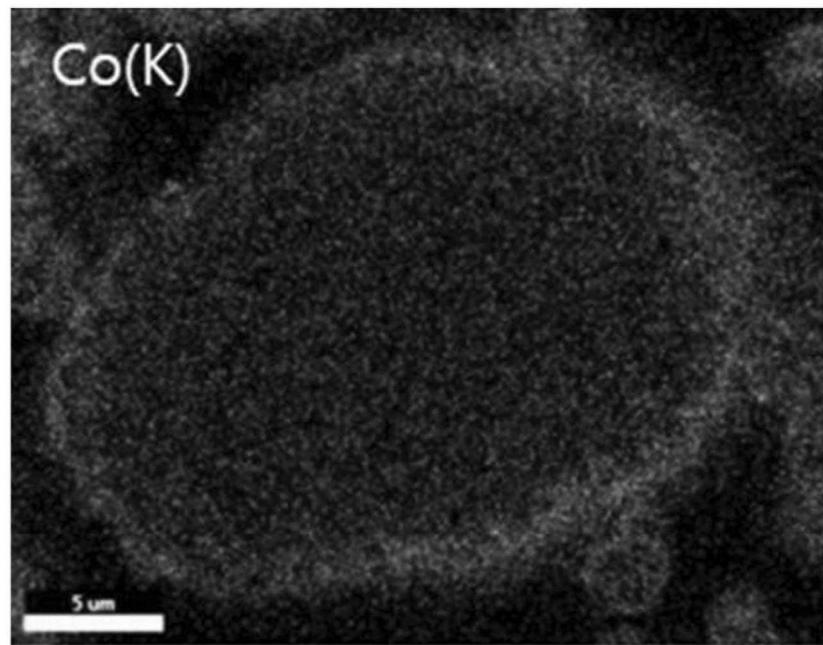


图2

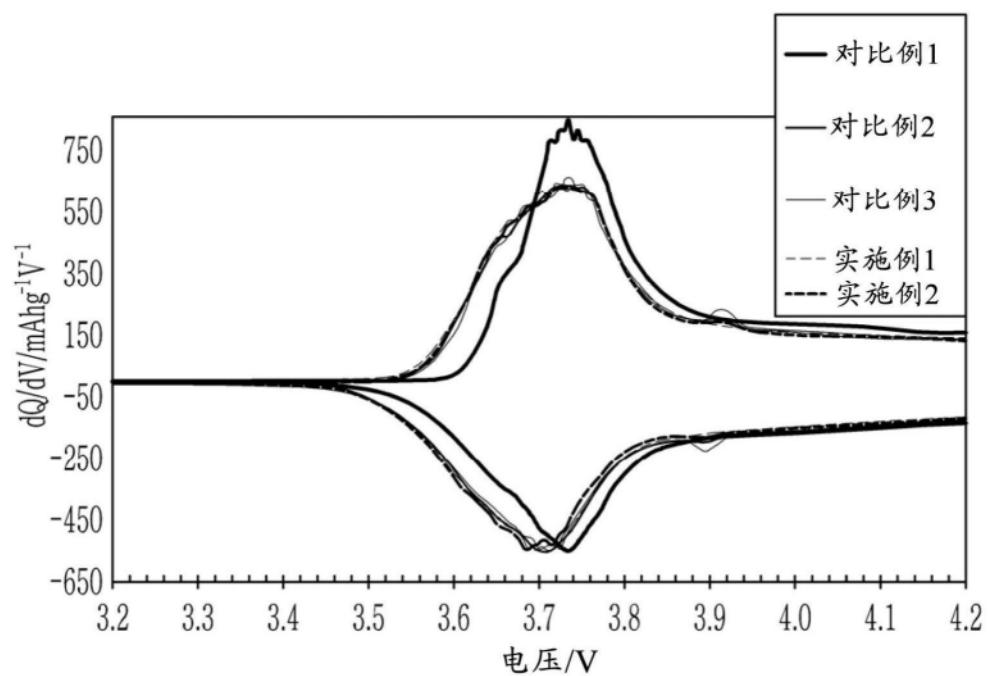


图3A

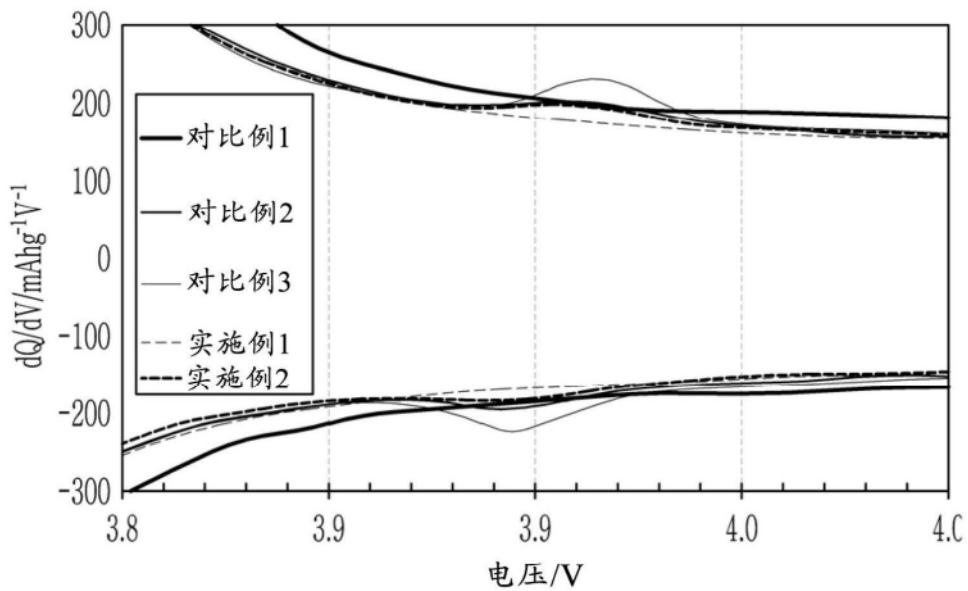


图3B

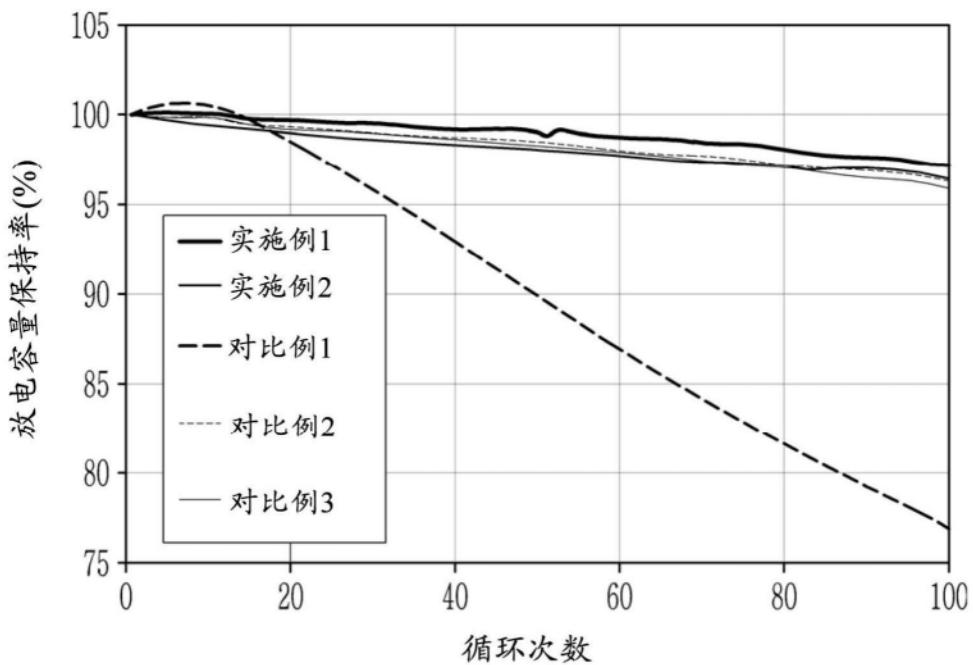


图4

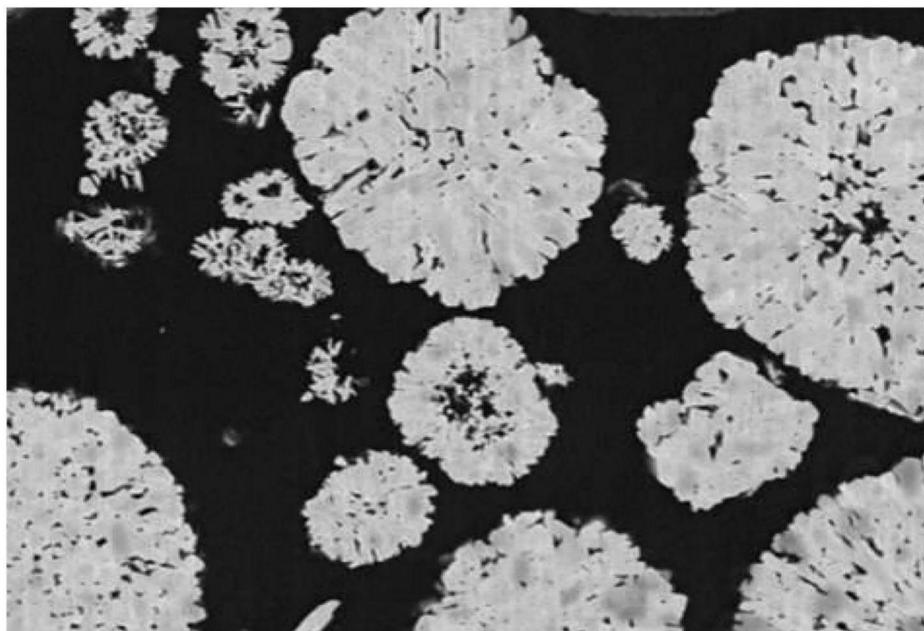


图5