



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107681151 B

(45) 授权公告日 2021.03.16

(21) 申请号 201710172445.1

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2017.03.22

H01M 4/485 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 4/505 (2010.01)

申请公布号 CN 107681151 A

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(43) 申请公布日 2018.02.09

审查员 井二宝

(30) 优先权数据

10-2016-0098646 2016.08.02 KR

10-2016-0130564 2016.10.10 KR

(73) 专利权人 ECOPRO BM有限公司

地址 韩国忠清北道

(72) 发明人 崔文豪 辛钟承 金同希 田石用

庾炫钟 李京准 朴荣男

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 唐秀玲 林柏楠

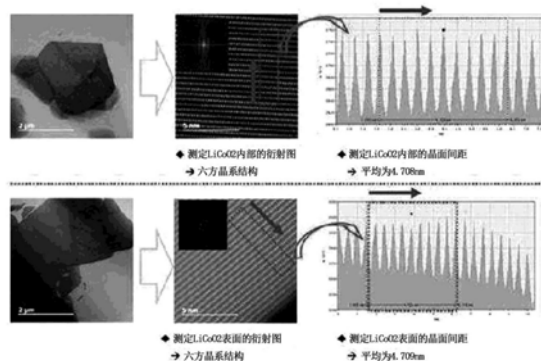
权利要求书1页 说明书16页 附图28页

(54) 发明名称

锂二次电池用锂复合氧化物及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种锂复合氧化物及其制备方法,更详细地,涉及一种由于在二次粒子的内部和表面部中晶体结构晶面间距不同,从而锂残留量减少的同时具有改善容量特性、阻抗特性和寿命特性的效果的锂复合氧化物及其制备方法。



1. 一种锂复合氧化物二次粒子,是由多个一次粒子凝集而成的,其中,晶体结构晶面间距从二次粒子的中心向表面方向减小;

其中,在通过XPS测得的Co2p芯能级光谱分析时,所述二次粒子的自旋轨道分裂(spin-orbit-split) 2p_{3/2}峰的束缚能(P1)和2p_{1/2}峰的束缚能(P2)的范围如下:

$$779\text{eV} \leq (P1) \leq 780\text{eV}$$

$$794\text{eV} \leq (P2) \leq 795\text{eV}.$$

2. 根据权利要求1所述的锂复合氧化物二次粒子,其中,所述锂复合氧化物二次粒子为六方晶系结构,从粒子表面向中心方向形成锂离子扩散路径。

3. 根据权利要求1所述的锂复合氧化物二次粒子,其中,所述二次粒子在其表面部包含Co涂层,所述表面部的厚度为0.3至1 μm 。

4. 根据权利要求1所述的锂复合氧化物二次粒子,其中,在XRD分析时,所述二次粒子在(104)、(110)、(113)、(101)、(102)和(003)位置至少出现一个峰。

5. 根据权利要求1所述的锂复合氧化物二次粒子,其中,在通过XPS测得的O1s芯能级光谱分析时,所述二次粒子的531eV附近的峰强度(I531)与528.5eV附近的峰强度(I528)之比如下:

$$(I531) / (I528) \leq 2.$$

6. 根据权利要求1所述的锂复合氧化物二次粒子,其中,在通过XPS测得的C1s芯能级光谱分析时,所述二次粒子的289eV附近的峰强度(I289)与284.5eV附近的峰强度(I284)之比如下:

$$(I289) / (I284) \leq 0.9.$$

7. 一种包含权利要求1至6中任一项所述的锂复合氧化物二次粒子的锂二次电池。

8. 根据权利要求7所述的锂二次电池,其中,所述锂二次电池的锂残留量为6000ppm以下。

锂二次电池用锂复合氧化物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂复合氧化物及其制备方法,更详细而言,涉及如下的锂复合氧化物及其制备方法:在以往的沿晶体的a轴和c轴方向形成锂离子扩散路径(Li ion pathway)的正极活性物质中,为改善锂残留量,在制备工序中实施洗涤,其结果,虽然锂残留量减少,但导致性能下降,根据这种情况,通过对表面进行异种元素涂层,使得在位于二次粒子内部的一次粒子和位于二次粒子表面部的一次粒子中晶体结构晶面间距有差异,并且具有改善容量特性、阻抗特性和寿命特性的效果。

背景技术

[0002] 随着对移动设备的技术开发和需求的增加,对作为能源的二次电池的需求快速增长。在这些二次电池中,可商购获得并广泛使用具有高能量密度和工作电压、长循环寿命和低自放电的锂二次电池。

[0003] 锂二次电池通常使用含锂的钴氧化物(LiCoO₂)作为正极活性物质。此外,还考虑使用含锂的锰氧化物,如具有层状晶体结构的LiMnO₂和具有尖晶石晶体结构的LiMn₂O₄,以及含锂的镍氧化物LiNiO₂。

[0004] 上文提及的正极活性物质中,LiCoO₂由于其优越的寿命特性和充放电效率目前被广泛使用,但存在如下缺点,如容量小,由于作为原料使用的钴的有限来源之故较昂贵,因此在大规模用作中大型电池领域(如电动车辆)的动力源时,价格竞争力受到限制等。并且,上文提及的正极活性物质中,锂锰氧化物如LiMnO₂、LiMn₂O₄等具有如下优点,如因作为原料使用的锰来源丰富而廉价、环保和热稳定性优异等,但也存在一些问题如容量小、高温特性和循环特性差等。

[0005] 制备锂复合氧化物的方法通常包括以下阶段:制备过渡金属前驱体,将所述过渡金属前驱体与锂化合物混合,随后烧成所述混合物。这时,使用LiOH和/或Li₂CO₃作为所述锂化合物。通常优选,当正极活性物质的Ni含量为65%以下时使用Li₂CO₃,当Ni含量为65%以上时由于是低温反应而使用LiOH。

[0006] 但是,由于Ni含量为65%以上的镍富系统(Ni rich system)是低温反应,因此具有在正极活性物质表面以LiOH、Li₂CO₃形态存在的锂残留量较高的问题。这种残存锂,也就是未反应的LiOH和Li₂CO₃在电池中与电解液等反应,引起气体的产生及膨胀现象,从而导致高温安全性严重下降的问题。另外,在制备极板前混合浆料时,由于未反应的LiOH粘度高而导致凝胶化。

[0007] 为去除这种未反应的Li,通常在制备活性物质后实施洗涤工序,使锂残留量大幅减少,但这种情况下,在洗涤工序中正极活性物质的表面发生损伤,导致容量和率特性下降,并且还引起另一种问题,如高温储存时阻抗增加。因此现状是,需要用于既减少锂残留量又改善容量特性、效率特性和寿命特性的方法。

[0008] (专利文献1)韩国专利公开公报说明书第10-2011-0108566号

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 为解决上述的课题,本发明的目的在于提供一种锂残留量减少的同时具有改善容量特性、阻抗特性和寿命特性的效果的新型锂复合氧化物。

[0011] 技术方案

[0012] 为解决上述的课题,本发明提供一种锂复合氧化物二次粒子,是由多个一次粒子凝集而成的,所述一次粒子的晶体结构晶面间距从二次粒子的中心向表面方向减小。

[0013] 本发明的锂复合氧化物二次粒子中,所述晶面间距 d_1 和 d_2 ,是指从正极活性物质的晶体结构分析(如TEM分析)结果中得到的以测定部分的晶面间距为中心相邻的10个晶面间距的平均值。晶面间距从二次粒子的中心向表面方向减小,是意味着均包括“在一次粒子中晶面间距从中心向表面方向减小”和“与位于二次粒子中心的一次粒子中的晶面间距相比,位于二次粒子表面部的一次粒子中的晶面间距减小”。

[0014] 本发明的锂复合氧化物二次粒子,其特征在于,所述二次粒子内部的晶体结构晶面间距 d_1 为4.8nm以上。

[0015] 本发明的锂复合氧化物二次粒子,其特征在于,所述二次粒子表面的晶体结构晶面间距 d_2 为4.7nm以下。

[0016] 本发明的锂复合氧化物二次粒子,其特征在于,所述锂复合氧化物二次粒子为六方晶系结构,从粒子表面向中心方向形成锂离子扩散路径。

[0017] 本发明的锂复合氧化物二次粒子,其特征在于,所述二次粒子在其表面部包含Co涂层,所述表面部的厚度为0.3至 $1\mu\text{m}$ 。即,在本发明的锂复合氧化物二次粒子中,位于表面部的一次粒子,是指处于从二次粒子的最外层起0.3至 $1\mu\text{m}$ 厚度范围以内的一次粒子。

[0018] 本发明的锂复合氧化物二次粒子,其特征在于,在XRD分析时,所述二次粒子在(104)、(110)、(113)、(101)、(102)和(003)位置至少出现一个峰。在(104)、(110)、(113)、(101)、(102)和(003)位置出现的峰是 LiCoO_2 粒子显示的特征性峰,本发明的锂复合氧化物二次粒子是在洗涤工序后通过Co涂层而出现上述的特征性峰。

[0019] 本发明的锂复合氧化物二次粒子,其特征在于,在通过XPS测得的Co2p芯能级光谱分析时,所述二次粒子的自旋轨道分裂(spin-orbit-split) $2p_{3/2}$ 峰的束缚能(P1)和 $2p_{1/2}$ 峰的束缚能(P2)的范围如下:

[0020] $779\text{eV} \leq (\text{P1}) \leq 780\text{eV}$

[0021] $794\text{eV} \leq (\text{P2}) \leq 795\text{eV}$ 。

[0022] 本发明的锂复合氧化物二次粒子,其特征在于,在通过XPS测得的O1s芯能级光谱分析时,所述二次粒子的531eV附近的峰强度(I531)与528.5eV附近的峰强度(I528)之比如下:

[0023] $(\text{I531}) / (\text{I528}) \leq 2$ 。

[0024] 本发明的锂复合氧化物二次粒子,其特征在于,在通过XPS测得的C1s芯能级光谱分析时,所述二次粒子的289eV附近的峰强度(I289)与284.5eV附近的峰强度(I284)之比如下:

[0025] $(\text{I289}) / (\text{I284}) \leq 0.9$ 。

[0026] 本发明的锂复合氧化物二次粒子,其特征在于,所述二次粒子由下述化学式1表

示：

[0027] [化学式1] $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{1-(x1+y1+z1)}\text{Co}_{x1}\text{M1}_{y1}\text{M2}_{z1}\text{M3}_{r1}\text{O}_a$

[0028] (在所述化学式1中, M1为Mn或Al; M2和M3为选自由Al、Ba、B、Co、Ce、Cr、F、Li、Mg、Mn、Mo、P、Sr、Ti和Zr组成的组中的金属; 并且 $0.95 \leq x1 \leq 1.05$, $1.50 \leq a \leq 2.1$, $0.02 \leq x1 \leq 0.25$, $0.01 \leq y1 \leq 0.20$, $0 \leq z1 \leq 0.20$, $0 \leq r1 \leq 0.20$ 。)

[0029] 另外, 本发明提供一种制备本发明的正极活性物质的方法, 包括以下阶段:

[0030] 第一阶段, 制备由下述化学式2表示的锂二次电池用正极活性物质前驱体:

[0031] [化学式2] $\text{Ni}_{1-(x2+y2+z2)}\text{Co}_{x2}\text{M1}_{y2}\text{M2}_{z2}(\text{OH})_2$

[0032] (在所述化学式2中, M1为Mn或Al; M2是选自由Al、Ba、B、Co、Ce、Cr、F、Li、Mg、Mn、Mo、P、Sr、Ti和Zr组成的组中的金属; 并且 $0 \leq x2 \leq 0.25$, $0 \leq y2 \leq 0.20$, $0 \leq z2 \leq 0.20$ 。);

[0033] 第二阶段, 使所述锂二次电池用正极活性物质前驱体与锂化合物反应, 并进行第一热处理, 制备正极活性物质;

[0034] 第三阶段, 用蒸馏水或碱性水溶液洗涤所述正极活性物质;

[0035] 第四阶段, 将所述洗涤的正极活性物质用包含选自由Al、Ba、B、Co、Ce、Cr、F、Li、Mg、Mn、Mo、P、Sr、Ti和Zr组成的组中的金属M2的溶液进行涂层反应;

[0036] 第五阶段, 干燥所述正极活性物质粒子; 以及

[0037] 第六阶段, 将所述干燥的正极活性物质与选自由Al、Ba、B、Co、Ce、Cr、F、Li、Mg、Mn、Mo、P、Sr、Ti和Zr组成的组中的金属M3混合, 并进行第二热处理, 以使所述金属M3掺杂在粒子内部。

[0038] 制备本发明的正极活性物质的方法, 其特征在于, 在所述第四阶段中, 用含Co溶液进行涂层反应。

[0039] 另外, 本发明提供一种包含本发明的锂复合氧化物二次粒子的锂二次电池。

[0040] 本发明的锂二次电池, 其特征在于, 所述锂二次电池的锂残留量为6000ppm以下。

[0041] 技术效果

[0042] 本发明的锂复合氧化物, 其通过洗涤工序及异种金属涂层工序, 使二次粒子内部的晶体结构晶面间距与二次粒子表面部的晶体结构晶面间距不同, 由此, 包含本发明所述的锂复合氧化物的二次电池, 其锂残留量减少的同时具有改善容量特性、阻抗特性和寿命特性的效果。

附图说明

[0043] 图1表示测定本发明比较例1的 LiCoO_2 正极活性物质的衍射图及晶面间距的结果。

[0044] 图2表示测定本发明一实施例制备的正极活性物质的TEM及EDX照片的结果。

[0045] 图3表示测定本发明一实施例制备的正极活性物质的衍射图及晶面间距的结果。

[0046] 图4表示测定本发明一实施例制备的正极活性物质的TEM及EDX照片的结果。

[0047] 图5表示测定本发明一实施例制备的正极活性物质的衍射图及晶面间距的结果。

[0048] 图6表示测定本发明一实施例制备的正极活性物质中Ni、Co和Al各浓度从表面向中心部方向的变化结果。

[0049] 图7表示测定本发明一实施例制备的正极活性物质的EDX照片的结果。

[0050] 图8表示测定本发明一实施例制备的正极活性物质的衍射图及晶面间距的结果。

- [0051] 图9表示测定本发明一实施例制备的正极活性物质的TEM及EDX照片的结果。
- [0052] 图10表示测定本发明一实施例制备的正极活性物质中Ni、Co和Al各浓度从表面向中心部方向的变化结果。
- [0053] 图11表示在本发明一实施例制备的正极活性物质表面部的3个位置测定Ni、Co和Al各浓度向中心部方向的变化结果。
- [0054] 图12至图14表示测定本发明一实施例及比较例制备的正极活性物质的衍射图及晶面间距的结果。
- [0055] 图15至图16表示测定本发明的比较例制备的活性物质的EDX照片的结果。
- [0056] 图17至图19表示测定本发明一实施例及比较例制备的正极活性物质的衍射图及晶面间距的结果。
- [0057] 图20至图21表示测定本发明一实施例制备的正极活性物质中Ni、Co和Al各浓度从表面向中心部方向的变化结果。
- [0058] 图22至图25表示测定本发明一实施例及比较例制备的正极活性物质的XRD的结果。
- [0059] 图26表示测定本发明一实施例及比较例制备的正极活性物质的XPS的结果。
- [0060] 图27至图31表示测定包含本发明一实施例及比较例制备的正极活性物质的电池特性的结果。

具体实施方式

- [0061] 下面根据实施例更详细说明本发明。但是，本发明并不限于以下实施例。
- [0062] <比较例1>
- [0063] 作为比较例1，采用了购买的LiCoO₂正极活性物质。
- [0064] <实验例>测定晶体结构晶面间距
- [0065] 对于所述比较例1的LiCoO₂正极活性物质的位于二次粒子表面部的一次粒子及位于二次粒子内部的一次粒子，分别测定衍射图及晶面间距，测定结果示于图1。
- [0066] 将LiCoO₂正极活性物质粒子放在碳网片(Carbon grid)上，经过包括涂覆碳、涂覆Pt、离子束切片过程的TEM预处理，按2000万倍~2500万倍的比率放大后，由以测定部分的晶面间距为中心相邻的10个晶面间距的平均距离来测出测定部分的晶面间距。
- [0067] 如图1所示，LiCoO₂正极活性物质的位于二次粒子内部的一次粒子及位于二次粒子表面部的一次粒子的衍射图均为六方晶系结构，位于二次粒子内部的一次粒子及位于二次粒子表面部的一次粒子的晶面间距均测定为4.70nm。
- [0068] <实施例1>制备正极活性物质
- [0069] 首先通过共沉淀反应制备NiCo(OH)₂前驱体。在制得的前驱体中加入Li₂CO₃和LiOH作为锂化合物，再加入Al和Mg作为M1，然后进行第一热处理，制备锂二次电池用正极活性物质。
- [0070] 准备蒸馏水，将所述制得的锂二次电池用正极活性物质投入蒸馏水中，在保持温度的同时，洗涤所述制得的锂二次电池用正极活性物质。
- [0071] 然后，将0.03摩尔的硫酸钴水溶液按一定比例投入所述正极活性物质洗涤溶液中，同时搅拌正极活性物质，投入时间为1小时，从而用Co作为M2对正极活性物质的表面进

行涂层并洗涤,再在真空条件120℃下干燥。

[0072] 在形成有涂层的正极活性物质中加入Ti作为M3,在450℃下进行第二热处理,制备锂二次电池用正极活性物质。

[0073] <实验例>TEM和EDX测定

[0074] 测定所述实施例1制备的正极活性物质的TEM及EDX照片,测定结果示于图2。

[0075] 如图2所示可知,就本发明实施例1制备的正极活性物质而言,二次粒子表面的Co浓度较高,Co浓度从二次粒子的表面向内部逐渐递减,Co浓度在二次粒子中呈梯度分布,而不是恒定的。

[0076] <实验例>测定晶体结构晶面间距

[0077] 对于所述实施例1制备的正极活性物质的位于二次粒子内部的一次粒子及形成有Co和Ti涂层的位于表面部的一次粒子,分别测定衍射图及晶面间距,测定结果示于图3。

[0078] 如图3所示,Co涂层的厚度为约80nm,位于二次粒子内部的一次粒子的衍射图为六方晶系结构,对位于二次粒子内部的一次粒子而言,在TEM照片中相邻10个晶面间距的平均测定为4.88nm,相对于此,形成有Co涂层的位于表面的一次粒子其衍射图为六方晶系结构,而晶面间距测定为4.73nm。

[0079] 由此可知,与位于没有钴涂层的二次粒子内部的一次粒子相比,位于表面的一次粒子的晶面间距有所减小,位于表面的一次粒子的晶面间距变更为与比较例的LiCoO₂的晶面间距相似。

[0080] <实施例2>制备正极活性物质

[0081] 通过与上述实施例1相同地实施洗涤和涂层工序,制备实施例2的正极活性物质,不同的是,将4mol%浓度的钴水溶液加入所述正极活性物质的洗涤溶液中。

[0082] <实验例>TEM和EDX测定

[0083] 测定所述实施例2制备的正极活性物质的TEM及EDX照片,测定结果示于图4。

[0084] 如图4所示可知,就本发明实施例2制备的正极活性物质而言,二次粒子表面的Co浓度较高,Co浓度向二次粒子内部逐渐递减呈梯度分布,而不是恒定的。

[0085] <实验例>测定晶体结构晶面间距

[0086] 对于所述实施例1制备的正极活性物质的位于二次粒子内部的一次粒子及形成有Co和Ti涂层的位于表面部的一次粒子,分别测定衍射图及晶面间距,测定结果示于图5。

[0087] 如图5所示,Co涂层的厚度为约90nm,位于二次粒子内部的一次粒子的衍射图为六方晶系结构,对位于二次粒子内部的一次粒子而言,在TEM照片中相邻10个晶面间距的平均测定为4.85nm,相对于此,形成有Co涂层的位于表面的一次粒子其衍射图为六方晶系结构,而晶面间距测定为4.73nm。

[0088] 由此可知,与位于没有钴涂层的二次粒子内部的一次粒子相比,位于表面的一次粒子的晶面间距有所减小,位于表面的一次粒子的晶面间距变更为与比较例的LiCoO₂的晶面间距相似。

[0089] <实施例3>制备NCM系正极活性物质

[0090] 与上述实施例1相同地制备实施例3的正极活性物质,不同的是,将5mol%浓度的钴水溶液加入所述正极活性物质的洗涤溶液中实施涂层。

[0091] <实验例>扫描浓度

[0092] 测定所述实施例3制备的正极活性物质中Ni、Co和Al各浓度从二次粒子表面部向粒子中心方向的变化,测定结果示于图6。

[0093] 从图6可知,就本发明实施例3制备的正极活性物质而言,在Co涂层上Co浓度从表面向中心方向逐渐递增,但随后Co浓度向中心方向逐渐递减,Co涂层的厚度为0.1 μm 。

[0094] <实验例>TEM和EDX测定

[0095] 分别测定所述实施例3制备的正极活性物质中Ni、Co和Al从二次粒子表面部向粒子中心方向的EDX照片,测定结果示于图7。

[0096] 从图7可知,就本发明实施例3制备的正极活性物质而言,在Co涂层上Co浓度从表面向中心方向逐渐递增,但随后Co浓度向中心方向逐渐递减,且沿着一次粒子的界面部Co浓度显示较高。

[0097] <实验例>测定晶体结构晶面间距

[0098] 对于所述实施例3制备的正极活性物质的位于二次粒子内部的一次粒子及形成有Co和Ti涂层的位于表面部的一次粒子,分别测定衍射图及晶面间距,测定结果示于图8。

[0099] 如图8所示,Co涂层的厚度为约100nm,位于二次粒子内部的一次粒子的衍射图为六方晶系结构,对位于二次粒子内部的一次粒子而言,在TEM照片中相邻10个晶面间距的平均测定为4.84nm,相对于此,形成有Co涂层的位于表面的一次粒子其衍射图为六方晶系结构,而晶面间距测定为4.67nm。

[0100] 由此可知,与位于没有钴涂层的二次粒子内部的一次粒子相比,形成有Co涂层的位于表面的一次粒子的晶面间距有所减小,位于表面的一次粒子的晶面间距变更为与比较例的LiCoO₂的晶面间距相似。

[0101] <实施例4>制备NCM系正极活性物质

[0102] 与上述实施例1相同地制备实施例4的正极活性物质,不同的是,将10mol%浓度的钴水溶液加入所述正极活性物质的洗涤溶液中进行洗涤和涂层。

[0103] <实验例>TEM和EDX测定

[0104] 测定所述实施例4制备的正极活性物质的二次粒子表面的TEM及EDX照片,测定结果示于图9。

[0105] 如图9所示可知,就本发明实施例4制备的正极活性物质而言,二次粒子表面的Co浓度较高,Co浓度向二次粒子内部逐渐递减呈梯度分布,而不是恒定的。

[0106] 另外,从EDX测定结果可知,Co呈棒状一次粒子形状的分布,从而在棒状一次粒子的周边部测定的Co浓度较高。

[0107] <实验例>扫描粒子内部的浓度

[0108] 分别测定所述实施例4制备的正极活性物质中Ni、Co和Al各浓度从二次粒子表面向粒子中心方向的变化,测定结果示于图10。

[0109] 从图10可知,就本发明实施例4制备的正极活性物质而言,在二次粒子的Co涂层部分Co浓度从表面向中心方向逐渐递增,但随后Co浓度向中心方向逐渐递减,Co涂层的厚度为0.14 μm 。

[0110] <实验例>扫描浓度

[0111] 在所述实施例4制备的正极活性物质的二次粒子表面的3个位置测定Ni、Co和Al各浓度从粒子表面向粒子中心方向的变化,测定结果示于图11。

[0112] 如图11所示,在所述实施例4制备的正极活性物质的二次粒子表面的3个单独的位置,涂层的厚度为 $0.14\mu\text{m}$,由此可知浓度梯度层均匀形成。

[0113] 〈实验例〉测定晶体结构晶面间距

[0114] 对于所述实施例4制备的正极活性物质的位于二次粒子内部的一次粒子及形成有Co和Ti涂层的位于表面部的一次粒子,分别测定衍射图及晶面间距,测定结果示于图12。

[0115] 如图12所示,Co涂层的厚度为 140nm ,位于二次粒子内部的一次粒子的衍射图为六方晶系结构,晶面间距测定为 4.85nm ,相对于此,形成有Co涂层的位于表面部的一次粒子其衍射图为六方晶系结构,而晶面间距测定为 4.69nm 。

[0116] 由此可知,与位于没有钴涂层的二次粒子内部的一次粒子相比,形成有Co涂层的位于表面的一次粒子的晶面间距有所减小,位于表面的一次粒子的晶面间距变更为与比较例的 LiCoO_2 的晶面间距相似。

[0117] 〈实验例〉测定涂层界面的晶体结构晶面间距

[0118] 对于所述实施例4制备的正极活性物质的位于二次粒子表面的一次粒子内部及位于二次粒子表面的一次粒子中涂层界面部分,测定衍射图及晶面间距,测定结果示于图13。

[0119] 如图13所示,位于正极活性物质的二次粒子表面的一次粒子内部及位于二次粒子表面的一次粒子中Co和Ti涂层的界面部的衍射图为六方晶系结构,晶面间距测定为 4.71nm 。

[0120] 位于所述二次粒子内部的一次粒子的晶面间距测定为 4.85nm ,且形成有Co和Ti涂层的位于二次粒子表面的一次粒子的晶面间距测定为 4.69nm ,相对于此,形成有Co和Ti涂层的位于二次粒子表面的一次粒子中涂层界面部的晶面间距测定为 4.71nm ,由此可知,其测定值是位于二次粒子内部的一次粒子的晶面间距与形成有Co和Ti涂层的位于二次粒子表面的一次粒子的晶面间距的中间值。

[0121] 另外,可知涂层界面的晶面间距变更为与比较例的 LiCoO_2 的晶面间距相似。

[0122] 〈实验例〉测定一次粒子界面的晶体结构晶面间距

[0123] 测定所述实施例4制备的正极活性物质的形成有Co和Ti涂层的位于二次粒子表面的一次粒子其界面的衍射图及晶面间距,测定结果示于图14。

[0124] 如图14所示,在正极活性物质的位于二次粒子表面部的一次粒子的界面部,一次粒子的衍射图为六方晶系结构,晶面间距测定为 4.69nm 和 4.71nm ,由此可知其测定值是芯部的晶面间距与涂层部分的晶面间距的中间值。

[0125] 另外,可知一次粒子界面部的晶面间距变更为与比较例的 LiCoO_2 的晶面间距相似。

[0126] 〈实施例5〉制备正极活性物质

[0127] 与上述实施例1相同地制备实施例5的正极活性物质,不同的是,进行第一热处理后制得由组成式 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.816}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.034}\text{O}_2$ 表示的锂二次电池用正极活性物质,且不加入Ti。

[0128] 〈实施例6〉制备正极活性物质

[0129] 与上述实施例1相同地制备实施例6的正极活性物质,不同的是,进行第一热处理后制得由组成式 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.903}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.014}\text{Mg}_{0.003}\text{O}_2$ 表示的锂二次电池用正极活性物质。

[0130] 〈实施例7〉制备正极活性物质

[0131] 与上述实施例1相同地制备实施例7的正极活性物质,不同的是,进行第一热处理后制得由组成式 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.965}\text{Co}_{0.02}\text{Al}_{0.014}\text{Mg}_{0.001}\text{O}_2$ 表示的锂二次电池用正极活性物质。

[0132] <实施例8>制备正极活性物质

[0133] 与上述实施例7相同地制备实施例8的正极活性物质,不同的是,将4mol%浓度的钴水溶液加入所述正极活性物质的洗涤溶液中实施涂层。

[0134] <实施例9>制备正极活性物质

[0135] 与上述实施例7相同地制备实施例9的正极活性物质,不同的是,将5mol%浓度的钴水溶液加入所述正极活性物质的洗涤溶液中实施涂层。

[0136] <实施例10>制备正极活性物质

[0137] 与上述实施例7相同地制备实施例10的正极活性物质,不同的是,进行第一热处理后制得由组成式 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.985}\text{Al}_{0.014}\text{Mg}_{0.001}\text{O}_2$ 表示的锂二次电池用正极活性物质。

[0138] 上述实施例1~10中的最终组成式分别列于下表1中。

[0139] [表1]

	最终组成式
	$\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{1-(x1+y1+z1)}\text{Co}_{x1}\text{M1}_{y1}\text{M2}_{z1}\text{M3}_{r1}\text{O}_a$
实施例 1	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.903}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.015}\text{Mg}_{0.001}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$
实施例 2	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.893}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.015}\text{Mg}_{0.001}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$
实施例 3	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.883}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.015}\text{Mg}_{0.001}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$
实施例 4	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.833}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.015}\text{Mg}_{0.001}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$
[0141] 实施例 5	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.786}\text{Co}_{0.18}\text{Al}_{0.034}\text{O}_2$
实施例 6	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.873}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.015}\text{Mg}_{0.001}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$
实施例 7	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.933}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.015}\text{Mg}_{0.001}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$
实施例 8	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.923}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.015}\text{Mg}_{0.001}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$
实施例 9	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.913}\text{Co}_{0.07}\text{Al}_{0.015}\text{Mg}_{0.001}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$
实施例 10	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.953}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.015}\text{Mg}_{0.001}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$

[0142] <比较例2>

[0143] 与上述实施例4相同地制备比较例3的正极活性物质,不同的是,将活性物质粒子加入0.1mol的钴水溶液中进行搅拌和涂层,再干燥。

[0144] <比较例3>

[0145] 与上述实施例4相同地制备比较例3的正极活性物质,不同的是,洗涤时不含Co,且不实施Ti加入工序和第二热处理。

[0146] <实验例>TEM和EDX测定

[0147] 测定上述比较例2制备的正极活性物质的二次粒子表面的TEM及EDX照片,测定结果示于图15。

[0148] 如图15所示可知,就本发明比较例2制备的正极活性物质而言,通过将活性物质粒子加入钴水溶液中搅拌的工序,Co集中分布于粒子表面,但由于之后未实施热处理工序而表面不平坦,并且没有掺杂在内部。

[0149] <比较例4>

[0150] 与上述比较例3相同地制备比较例4的正极活性物质,不同的是,加入0.001mol浓度的Ti,进行第二热处理。

[0151] <比较例5>

[0152] 与上述比较例3相同地制备比较例5的正极活性物质,不同的是,通过第一热处理制备锂二次电池用正极活性物质后,不实施洗涤工序。

[0153] <比较例6>

[0154] 与上述比较例3相同地制备比较例6的正极活性物质,不同的是,进行第一热处理后制得由组成式 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.014}\text{O}_2$ 表示的锂二次电池用正极活性物质。

[0155] <比较例7>

[0156] 与上述比较例4相同地制备比较例7的正极活性物质,不同的是,进行第一热处理后制得由组成式 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.903}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.014}\text{Mg}_{0.003}\text{O}_2$ 表示的锂二次电池用正极活性物质。

[0157] <比较例8>

[0158] 与上述比较例4相同地制备比较例8的正极活性物质,不同的是,进行第一热处理后制得由组成式 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.965}\text{Co}_{0.02}\text{Al}_{0.014}\text{Mg}_{0.001}\text{O}_2$ 表示的锂二次电池用正极活性物质。

[0159] <比较例9>

[0160] 与上述比较例4相同地制备比较例9的正极活性物质,不同的是,进行第一热处理后制得由组成式 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.985}\text{Al}_{0.014}\text{Mg}_{0.001}\text{O}_2$ 表示的锂二次电池用正极活性物质。

[0161] 上述比较例1~9中的第一次烧成后的最终组成式分别列于下表2中。

[0162] [表2]

	最终组成式
	$\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{1-(x1+y1+z1)}\text{Co}_{x1}\text{M1}_{y1}\text{M2}_{z1}\text{M3}_{r1}\text{O}_a$
[0163] 比较例 1	LiCoO_2
比较例 2	实施例 4 的洗涤干燥物
比较例 3	比较例 4 的洗涤干燥物
[0164] 比较例 4	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.933}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.015}\text{Mg}_{0.001}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$
比较例 5	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.934}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.015}\text{Mg}_{0.001}\text{O}_2$ (非洗涤物)
比较例 6	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$
[0164] 比较例 7	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.903}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.015}\text{Mg}_{0.001}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$
比较例 8	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.963}\text{Co}_{0.02}\text{Al}_{0.015}\text{Mg}_{0.001}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$
比较例 9	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.983}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.015}\text{Mg}_{0.001}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$

[0165] <实验例> TEM和EDX测定

[0166] 测定上述比较例4制备的正极活性物质的二次粒子表面的TEM及EDX照片,测定结果示于图16。

[0167] 从图16可知,就本发明比较例4制备的正极活性物质而言,由于在制备活性物质后没有实施Co涂层工序,因此Co浓度在粒子内分布均匀,没有观察到Co浓度从粒子表面部向粒子内部呈梯度分布。

[0168] <实验例>测定晶体结构晶面间距

[0169] 测定上述比较例4制备的正极活性物质的二次粒子表面的衍射图及晶面间距,测定结果示于图17。

[0170] 如图17所示,表面部的衍射图为六方晶系结构,晶面间距测定为4.85nm。

[0171] 测定上述比较例4制备的正极活性物质的位于二次粒子内部的一次粒子的衍射图及晶面间距,测定结果示于图18。

[0172] 如图18所示,正极活性物质的位于二次粒子内部的一次粒子的衍射图为六方晶系结构,晶面间距测定为4.83nm。由此可知,当未实施Co涂层时,即使进行第二热处理,正极活性物质的位于二次粒子内部的一次粒子与位于表面的一次粒子相比,晶面距离也大致相

似。

[0173] 〈实验例〉测定一次粒子界面的晶体结构晶面间距

[0174] 测定上述比较例4制备的正极活性物质的位于二次粒子表面的一次粒子的界面的衍射图及晶面间距,测定结果示于图19。

[0175] 如图19所示,位于二次粒子表面的一次粒子的界面的衍射图为六方晶系结构,晶面间距测定为4.81nm和4.88nm。

[0176] 另外,从图18和图19可知,当未实施Co涂层时,在一次粒子的内部及界面,衍射图及晶面间距相似。

[0177] 〈实验例〉扫描浓度

[0178] 分别测定上述比较例4制备的正极活性物质中Ni、Co和Al从二次粒子表面向芯部方向的浓度,测定结果示于图20。

[0179] 从图20可以看出,就本发明比较例4制备的正极活性物质而言,Ni、Co和Al的浓度在粒子中恒定。

[0180] 〈实验例〉扫描浓度

[0181] 分别测定所述实施例4制备的正极活性物质中Ni、Co和Al在与位于二次粒子表面的一次粒子的表面呈水平方向上的浓度,测定结果示于图21。

[0182] 从图21可以看出,就本发明比较例4制备的正极活性物质而言,Ni、Co和Al的浓度在粒子中恒定,由于未实施Co涂层而Co浓度不呈梯度分布,在表面和内部晶面间距也相似。

[0183] 〈实验例〉XRD测定

[0184] 对上述实施例4及比较例1的LiCoO₂正极活性物质进行XRD测定,测定结果示于图22及图23。

[0185] 从图22及图23所示可知,就本发明比较例4制备的形成有Co和Ti涂层的正极活性物质而言,和比较例1的LiCoO₂一样检测到(104)、(110)、(113)、(101)、(102)和(003)峰。

[0186] 〈实验例〉XRD测定

[0187] 对上述比较例2的正极活性物质进行XRD测定,测定结果示于图24。

[0188] 从图24所示可知,就本发明比较例2制备的正极活性物质而言,仅检测到Co(OH)₂的峰,未检测到在LiCoO₂中特征性地观察到的(104)、(110)、(113)、(101)、(102)和(003)峰。

[0189] 〈实验例〉XRD测定

[0190] 对未实施Co涂层的上述比较例4和实施Co涂层后进行热处理的实施例4的正极活性物质进行XRD测定,测定结果示于图25。

[0191] 从图25所示可知,就本发明的未实施Co涂层的上述比较例4的正极活性物质而言,未检测到在LiCoO₂中特征性地观察到的(104)、(110)、(113)、(101)、(102)和(003)峰。

[0192] 〈实验例〉XPS测定

[0193] 对未实施Co涂层的上述比较例4和用5mol%浓度的钴水溶液实施涂层的实施例3的正极活性物质进行XPS测定,测定结果示于图26。

[0194] 从图26所示可知,当根据本发明在洗涤过程中实施钴涂层时,Co2p峰的强度相对于比较例4的强度显得较强,这些峰大部分是由于Co⁺³而显示的。另外,可知Li₂CO₃的峰强度相对于比较例4有所减小。

[0195] <实验例>测定锂残留量

[0196] 测定上述实施例1至10及比较例4至9制备的复合氧化物的锂残留量,测定结果示于下表3。

[0197] 为了测定锂残留量,将1g活性物质浸泡于5g蒸馏水中搅拌5分钟,取滤液,用0.1MHCl滴定,直至所述滤液的pH为5并测量所滴加的HCl的体积,由此分析活性物质的锂残留量。

[0198] 从下表3可以看出,就本发明实施例制备的活性物质而言,与比较例5中未经烧成的情况相比,锂残留量大幅减少。

[0199] [表3]

	锂残留量 (ppm)		
	LiOH	Li ₂ CO ₃	总量
比较例 4	1043	1787	2830
比较例 5	7516	9733	17249
比较例 6	2628	987	3615
比较例 7	1017	1686	3396
比较例 8	1744	1622	3366
比较例 9	1856	2212	4068
实施例 1	1506	1996	3502
实施例 2	1432	1971	3403
实施例 3	1562	1549	3111
实施例 4	2142	2450	4592
实施例 5	2556	862	3418
实施例 6	1730	1830	3560
实施例 7	1630	2166	3796
实施例 8	2035	2433	4468
实施例 9	1569	2067	3636
实施例 10	2519	1881	4400

[0202] <制备例>电池的制备

[0203] 将实施例1至10及比较例4和6至9制备的正极活性材料、作为导电材料的super P、以及作为粘合剂的聚偏氟乙烯(PVdF)分别以92:5:3重量比混合,制备出浆料。将所述浆料均匀涂覆在15μm厚度的铝箔上,并且在135℃下真空干燥,制备出锂二次电池用正极。

[0204] 将所述正极和锂箔设为相对电极,多孔性聚乙稀膜(Celgard LLC制造的Celgard 2300,厚度:25μm)设为隔膜,并且使用在碳酸乙酯和碳酸甲乙酯的体积比为3:7的混合溶剂中溶解有1.15M浓度的LiPF₆的液体电解液,通过常规的制备工序制备硬币电池。

[0205] <实验例>测定电池特性:初始容量

[0206] 测定由上述实施例1至10及比较例4和6至9制备的活性物质制成的电池的初始容量,测定结果示于图27a(实施例1至4和比较例4)、图27b(实施例5和比较例6)、图27c(实施例6和比较例7)、图27d(实施例7至9和比较例8)及图27e(实施例10和比较例9)。

[0207] 参照图27a至图27e,当根据本发明实施例实施Co涂层时,与比较例相比,容量和效率特性测定为优秀。

[0208] 测定由上述实施例1至10及比较例4和6至9制备的活性物质制成的电池的初始容量,测定结果列于下表4。

[0209] [表4]

	0.1C 充电/放电		
	充电 (mAh/g)	放电 (mAh/g)	首次效率 (%)
[0210] 实施例 1	242.2	215.9	89.1
实施例 2	239.9	214.4	89.4
实施例 3	239.0	215.0	90.0
实施例 4	231.7	215.2	92.9
实施例 5	213.9	194.1	90.8
[0211] 实施例 6	232.5	213.7	91.9
实施例 7	248.9	222.3	89.3
实施例 8	247.2	222.5	90.0
实施例 9	245.1	220.9	90.1
实施例 10	251.8	221.6	88.0
比较例 4	244.5	209.7	85.8
比较例 6	217.1	190.2	87.6
比较例 7	239.3	211.3	88.3
比较例 8	255.1	219.0	85.9
比较例 9	258.2	221.6	85.8

[0212] <实验例>测定电池特性:率特性

[0213] 测定由上述实施例1至10及比较例4和6至9制备的活性物质制成的电池的效率特性,测定结果示于图28a(实施例1至4和比较例4)、图28b(实施例5和比较例6)、图28c(实施例6和比较例7)、图28d(实施例7至9和比较例8)及图28e(实施例10和比较例9)。

[0214] 参照图28a至图28e,当根据本发明实施例实施Co涂层时,与比较例相比,容量和效率特性测定为优秀。

[0215] 对由上述实施例1至10及比较例4和6至9制备的活性物质制成的电池的效率特性测定的结果列于下表5。

[0216] [表5]

项目	0.1C	0.2C	0.5C	1.0C	1.5C	2.0C
实施例 1	100.0%	97.6%	94.2%	91.8%	90.2%	89.2%
实施例 2	100.0%	97.8%	94.5%	92.3%	90.9%	89.8%
实施例 3	100.0%	97.7%	94.6%	92.3%	90.7%	89.6%
实施例 4	100.0%	97.9%	94.5%	91.9%	90.2%	89.0%
实施例 5	100.0%	98.9%	95.2%	92.2%	90.4%	87.3%
实施例 6	100.0%	97.2%	93.0%	89.9%	88.4%	86.8%
实施例 7	100.0%	96.9%	93.1%	90.2%	88.4%	85.6%
实施例 8	100.0%	96.7%	92.5%	89.5%	87.4%	87.4%
实施例 9	100.0%	97.0%	93.2%	90.5%	88.8%	89.6%
实施例 10	100.0%	96.5%	92.7%	89.7%	87.1%	88.2%
比较例 4	100.0%	97.3%	94.2%	92.0%	90.6%	86.2%
比较例 6	100.0%	98.3%	94.1%	91.1%	89.4%	88.2%
比较例 7	100.0%	96.3%	92.5%	89.5%	87.7%	86.2%
比较例 8	100.0%	96.3%	92.6%	89.4%	86.1%	82.5%
比较例 9	100.0%	96.3%	92.6%	89.3%	85.9%	82.3%

[0219] <实验例>测定电池特性:寿命特性

[0220] 测定由上述实施例1至10及比较例4和6至9制备的活性物质制成的电池的寿命特性,测定结果示于图29a(实施例1至4和比较例4)、图29b(实施例5和比较例6)、图29c(实施例6和比较例7)、图29d(实施例7至9和比较例8)及图29e(实施例10和比较例9)。

[0221] 参照图28a至图28e,可知当根据本发明实施例实施Co涂层时,与比较例相比,寿命特性得到改善。

[0222] 对由上述实施例1至10及比较例4和6至9制备的活性物质制成的电池的寿命特性测定的结果列于下表6。

[0223] [表6]

	常温下的寿命	
	循环 50 次后、首次效率 (%)	
[0224]	实施例 1	77.4
	实施例 2	80.4
	实施例 3	78.9
	实施例 4	74.9
	实施例 5	89.5
	实施例 6	55.0
	实施例 7	54.6
	实施例 8	61.4
	实施例 9	63.3
	实施例 10	68.5
	比较例 4	77.5
比较例 6	88.7	
[0225]	比较例 7	55.0
	比较例 8	53.1
	比较例 9	63.0

[0226] <实验例>测定电池特性:高温储存特性

[0227] 测定由上述实施例1至3和5至10及比较例4和6至9制备的活性物质制成的电池的高温储存特性,储存前的结果示于图30a(实施例1至3和比较例4)、图30b(实施例5和比较例6)、图30c(实施例6和比较例7)、图30d(实施例7至9和比较例8)及图30e(实施例10和比较例9),储存后的结果示于图31a(实施例1至3和比较例4)、图31b(实施例5和比较例6)、图31c(实施例6和比较例7)、图31d(实施例7至9和比较例8)及图31e(实施例10和比较例9)。

[0228] 参照图30a至图30e和图31a至图31e,可知当根据本发明实施例实施Co涂层时,与比较例相比,高温储存后阻抗没有大幅度增加,因此高温储存特性得到较大的改善。

[0229] 对由上述实施例1至3和5至10及比较例4和6至9制备的活性物质制成的电池的高温储存特性测定的结果列于下表7。

[0230] [表7]

	高温储存 (0hm)	
	储存前	储存后
[0231] 实施例 1	4.5	16.1
实施例 2	4.3	16.6
实施例 3	4.3	13.1
实施例 5	4.4	28.5
实施例 6	6.2	6.7
实施例 7	5.0	10.0
实施例 8	4.5	8.6
实施例 9	4.5	8.7
实施例 10	7.2	28.4
比较例 4	20.8	40.3
比较例 6	10.0	96.2
[0232] 比较例 7	21.9	60.6
比较例 8	348.9	656.0
比较例 9	434.5	498.0

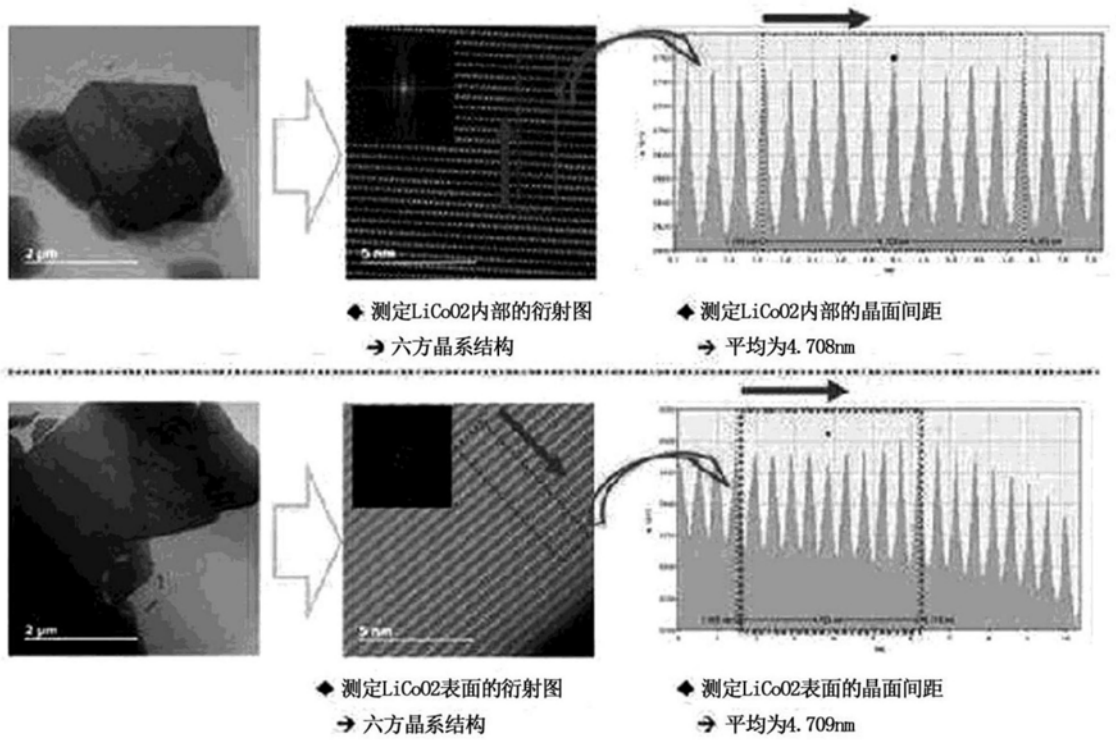


图1

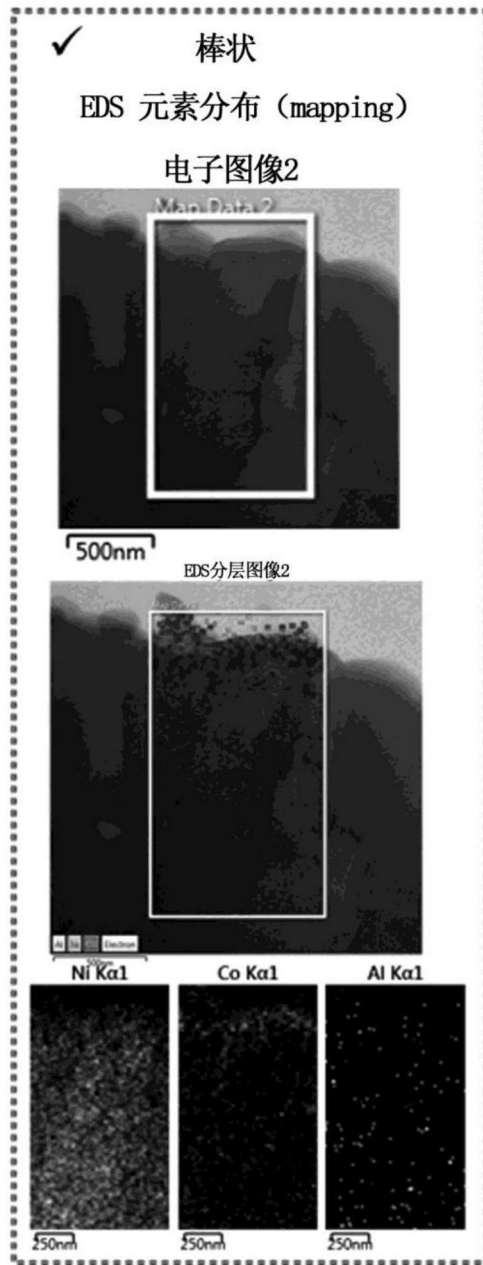


图2

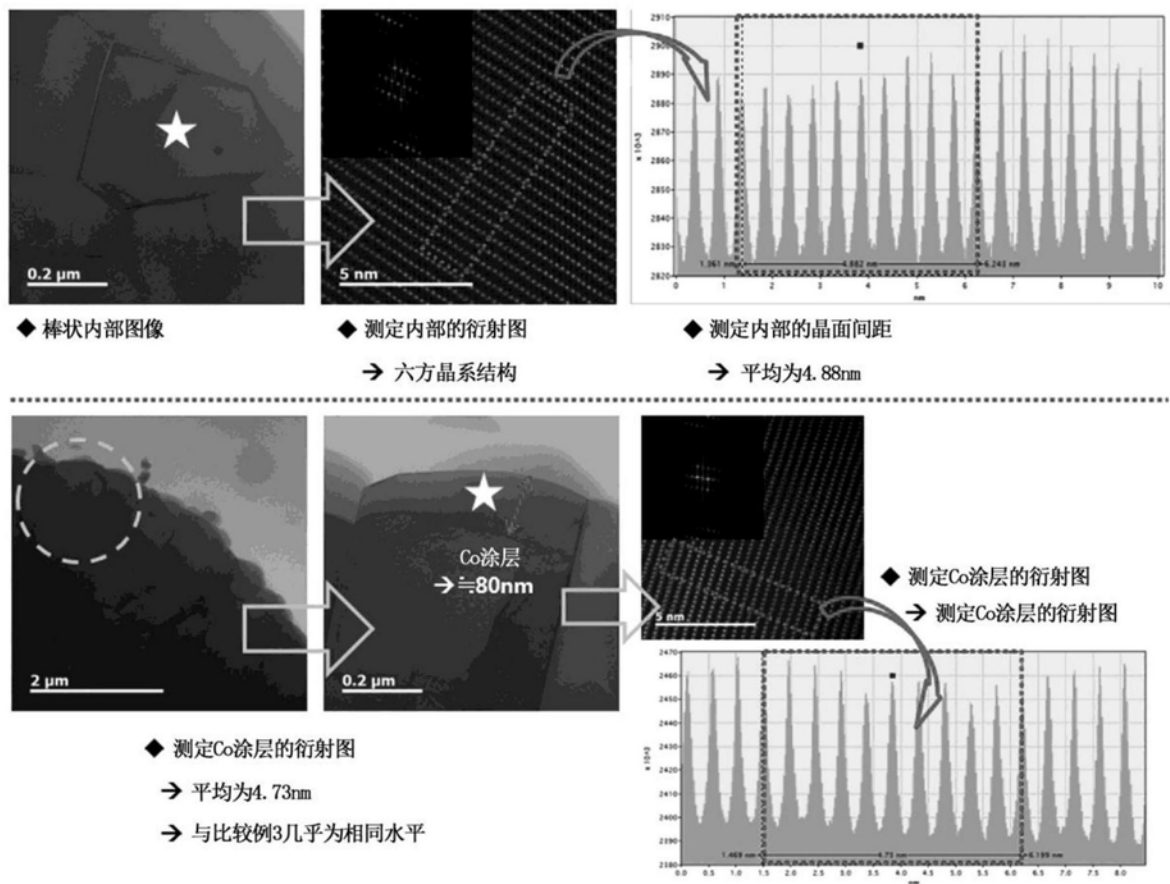


图3

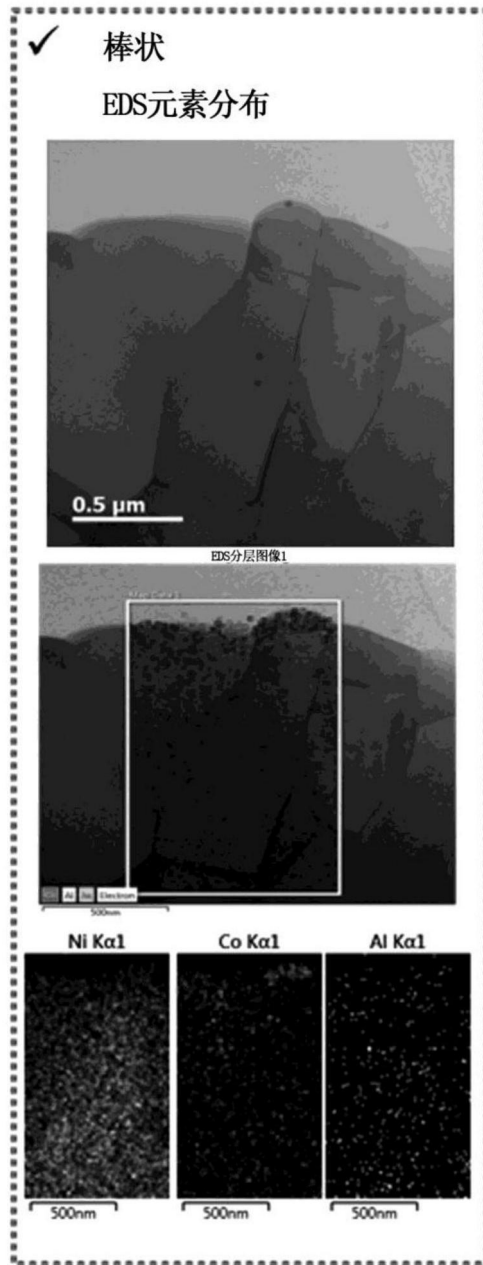


图4

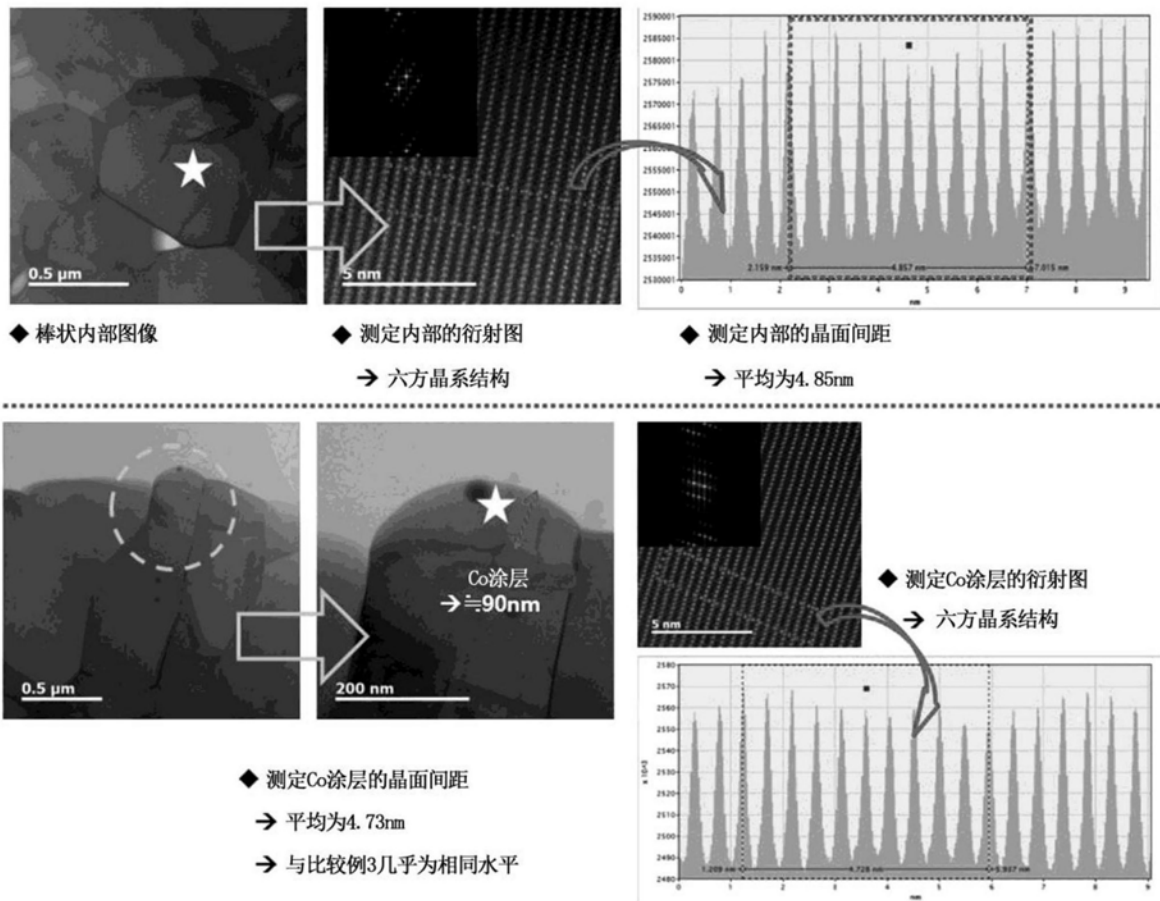


图5

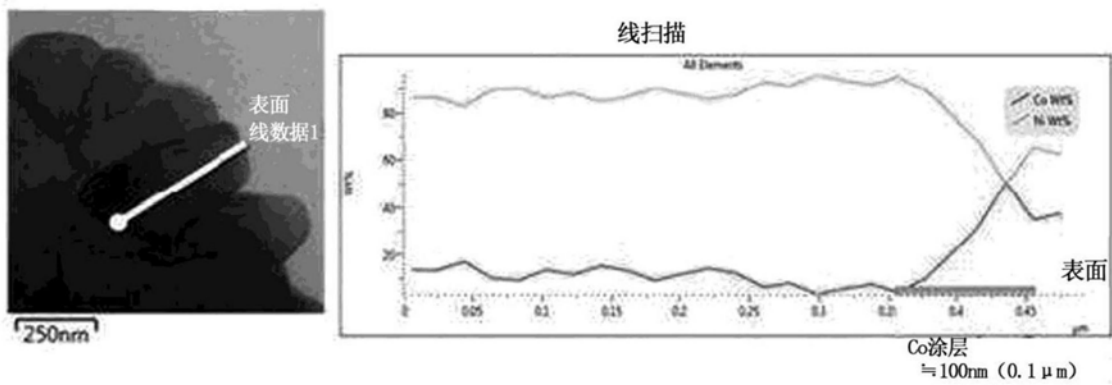


图6

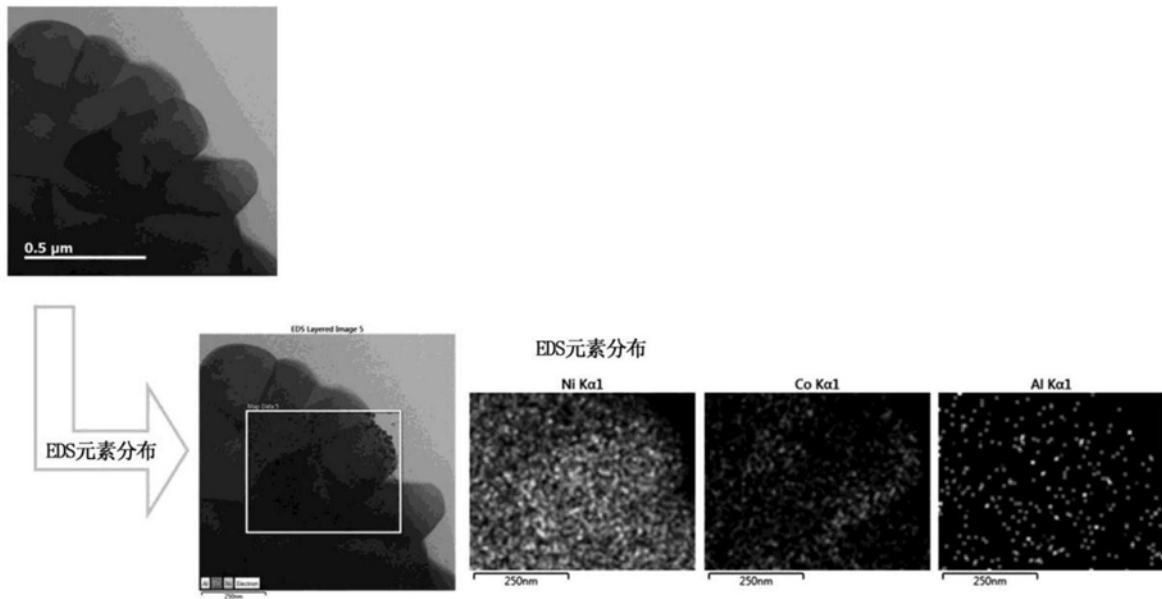


图7

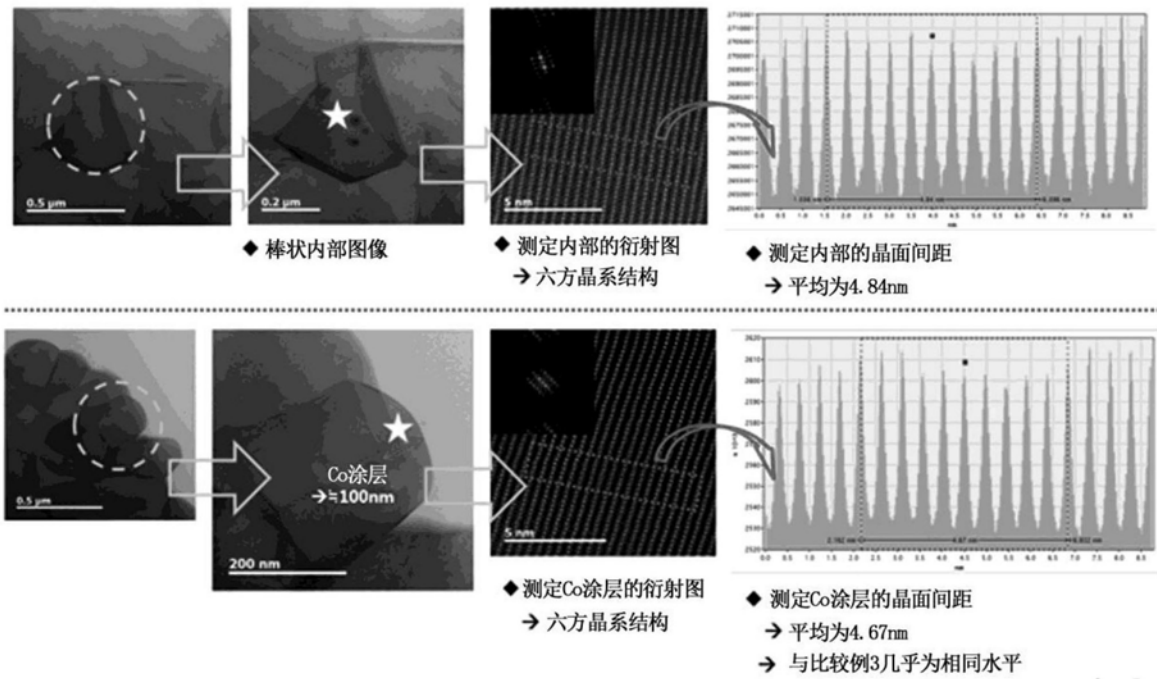


图8

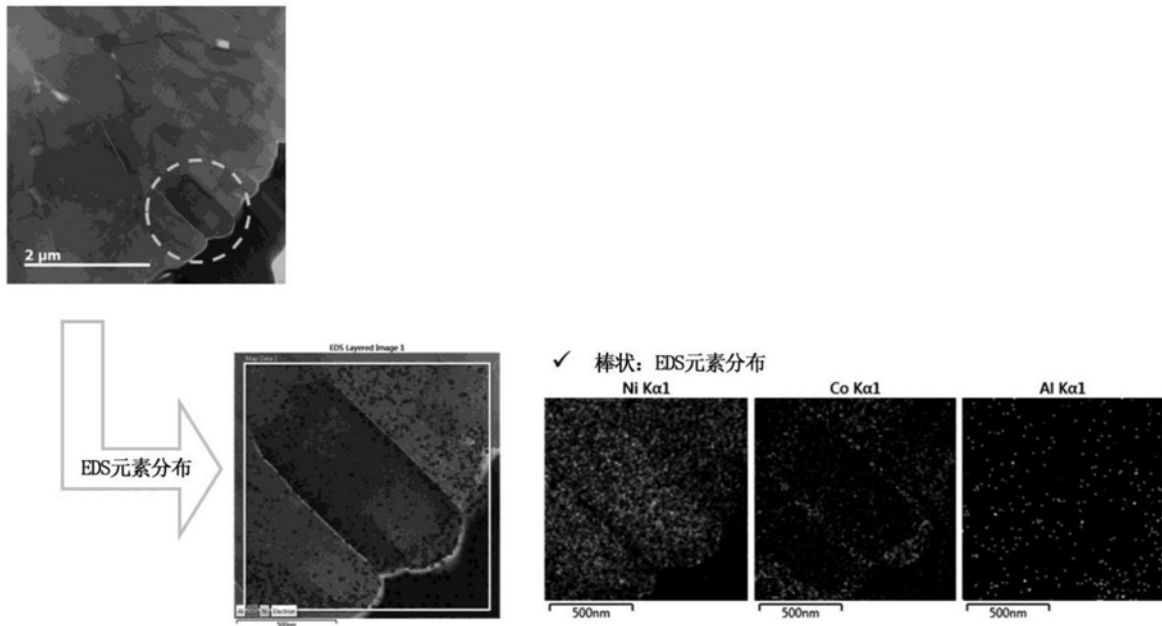


图9

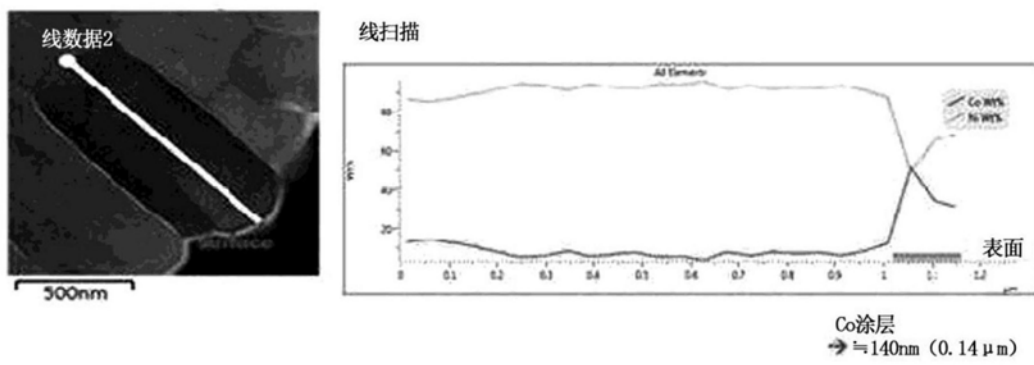
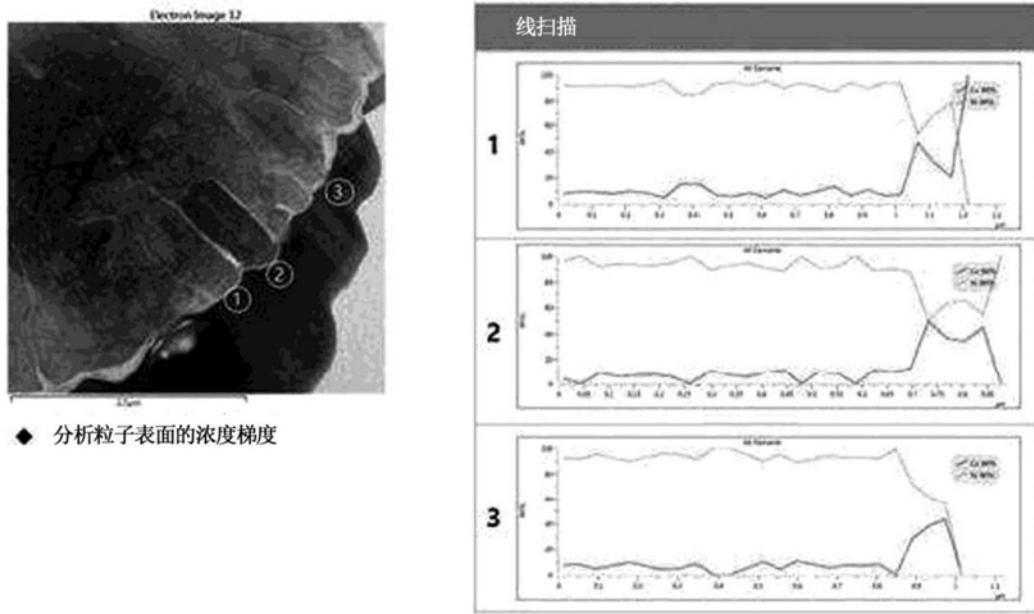
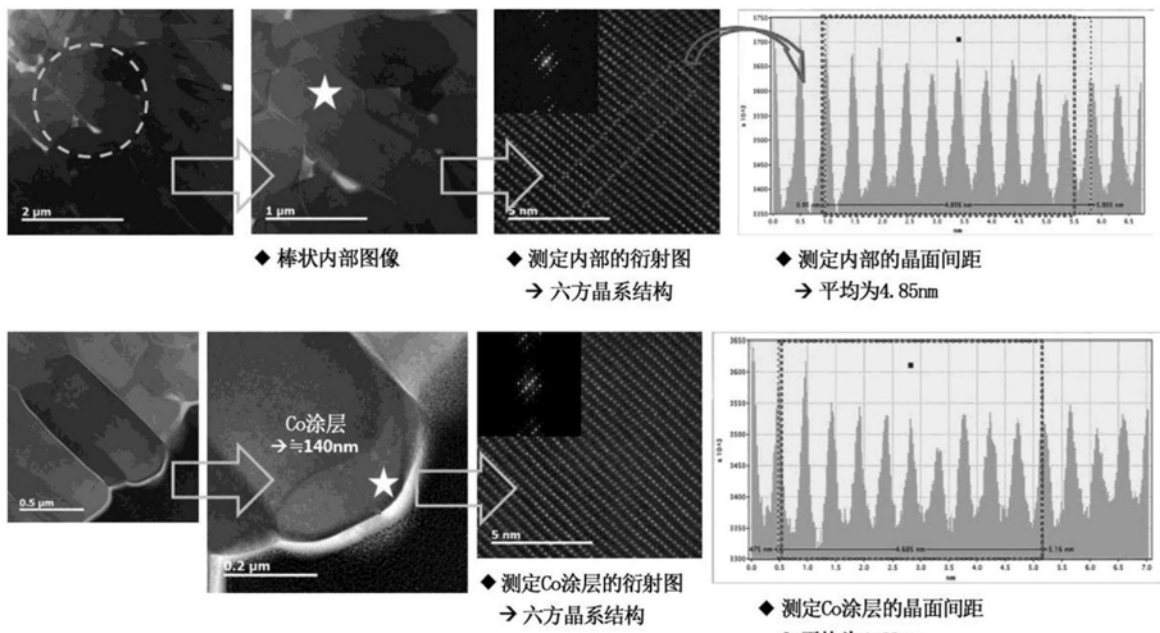


图10



◆ 分析粒子表面的浓度梯度

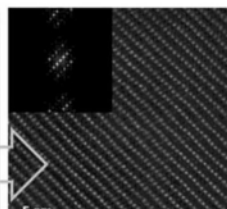
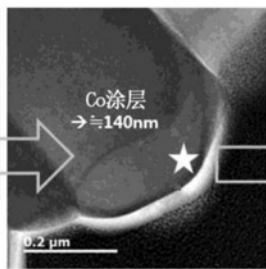
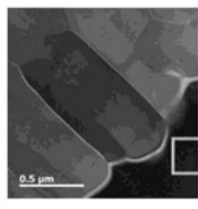
图11



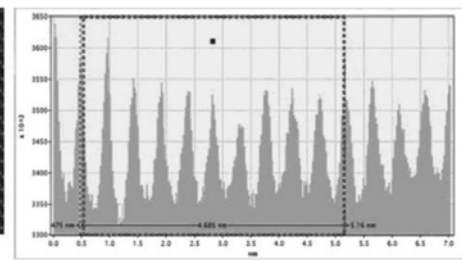
◆ 棒状内部图像

◆ 测定内部的衍射图
→ 六方晶系结构

◆ 测定内部的晶面间距
→ 平均为4.85nm



◆ 测定Co涂层的衍射图
→ 六方晶系结构



◆ 测定Co涂层的晶面间距
→ 平均为4.69nm

图12

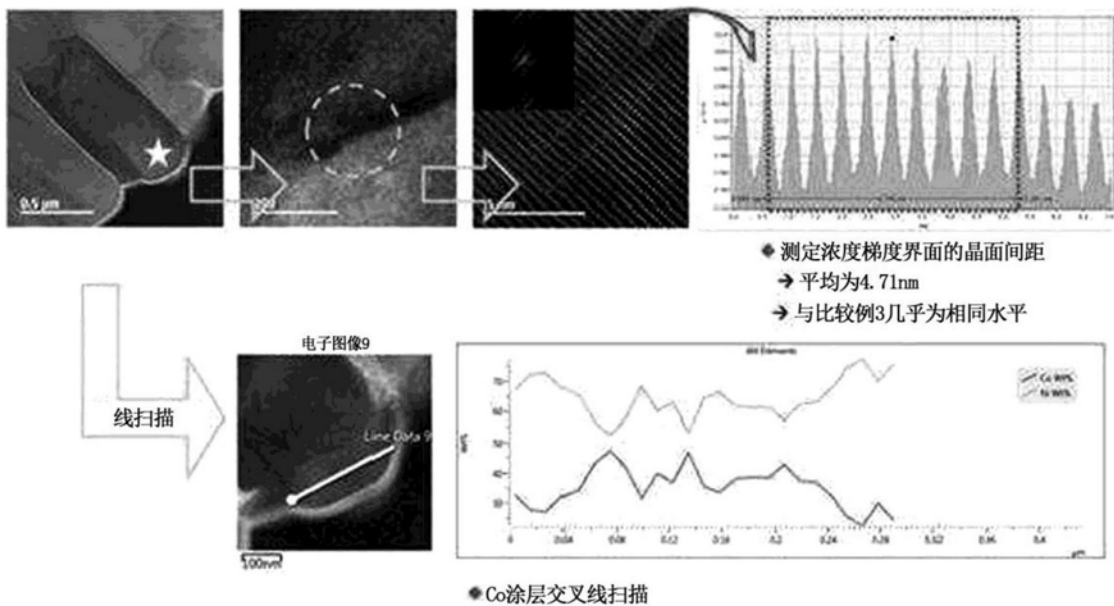


图13

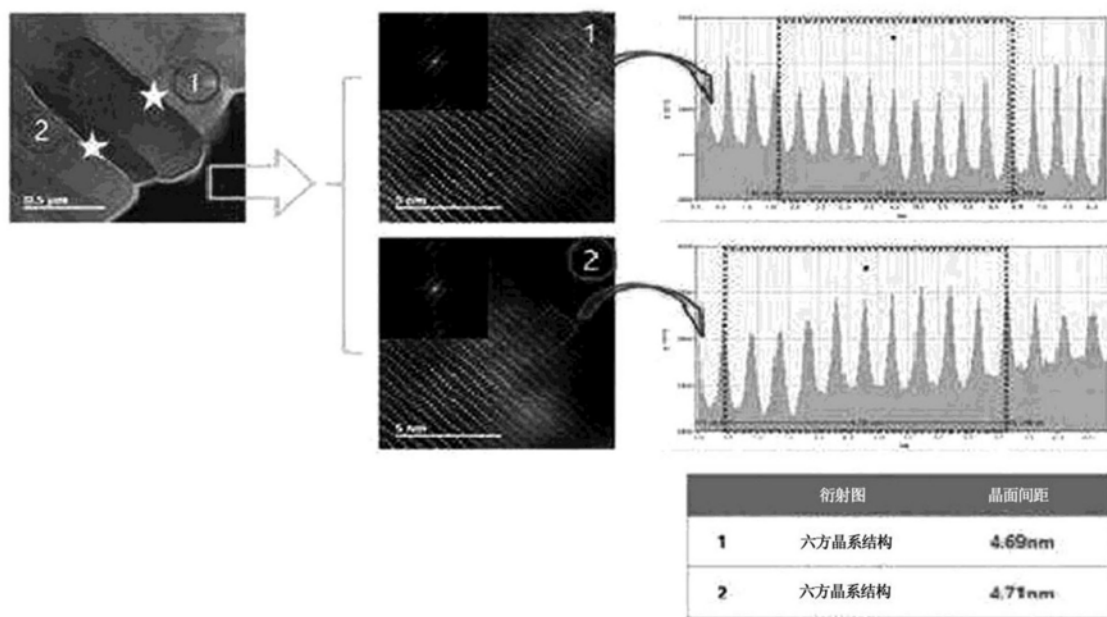


图14

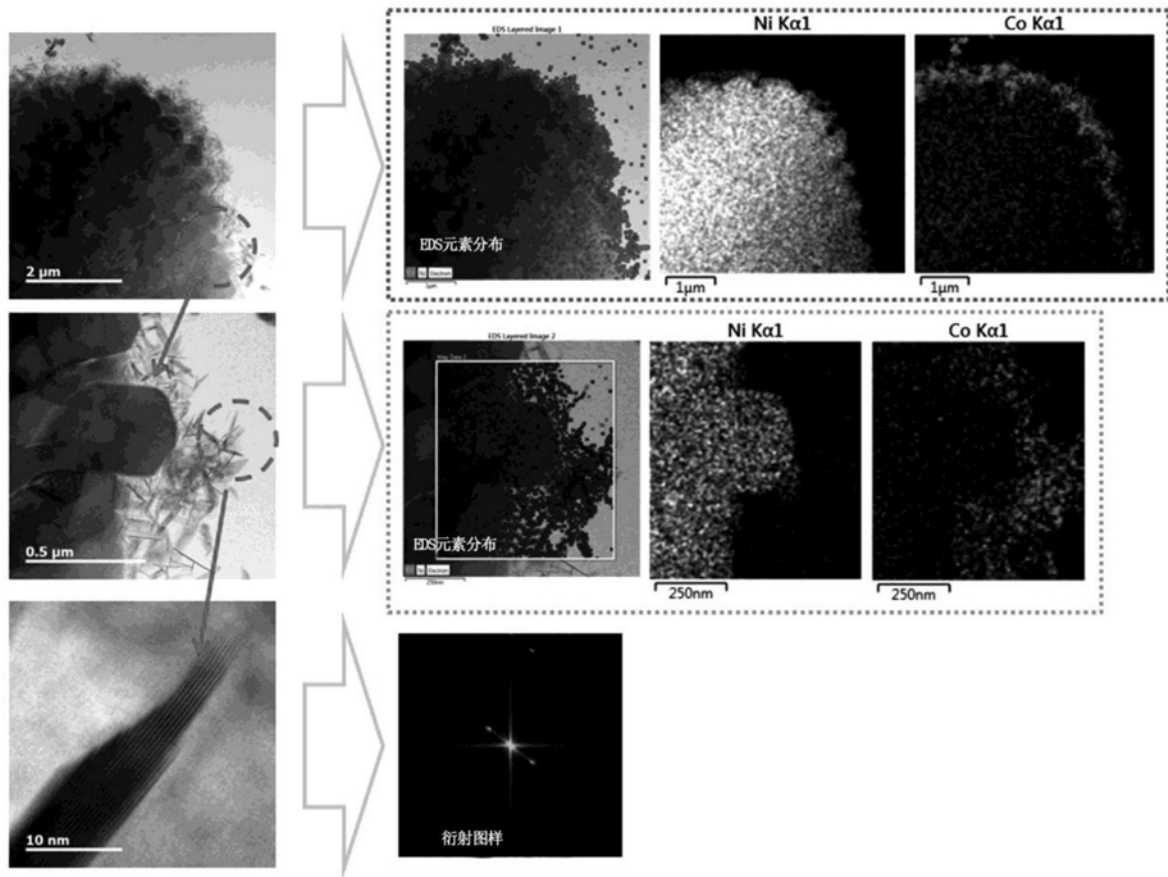


图15

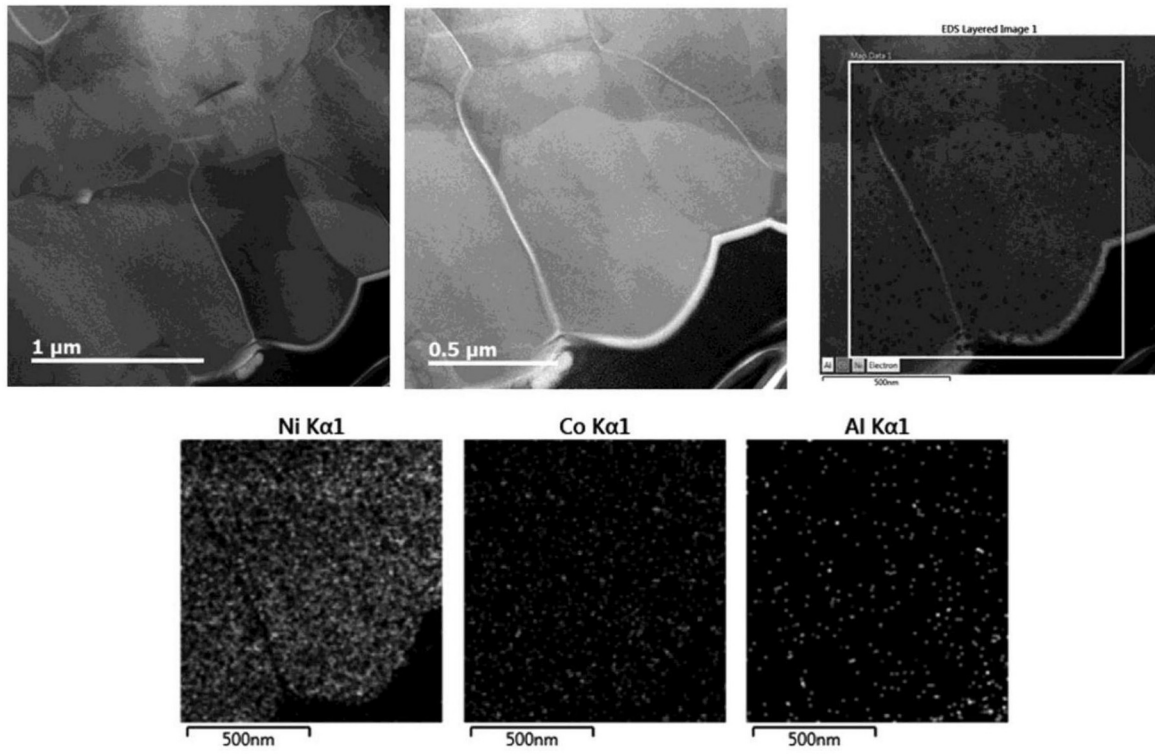


图16

✓ 棒状_表面: 测定衍射图及晶面间距

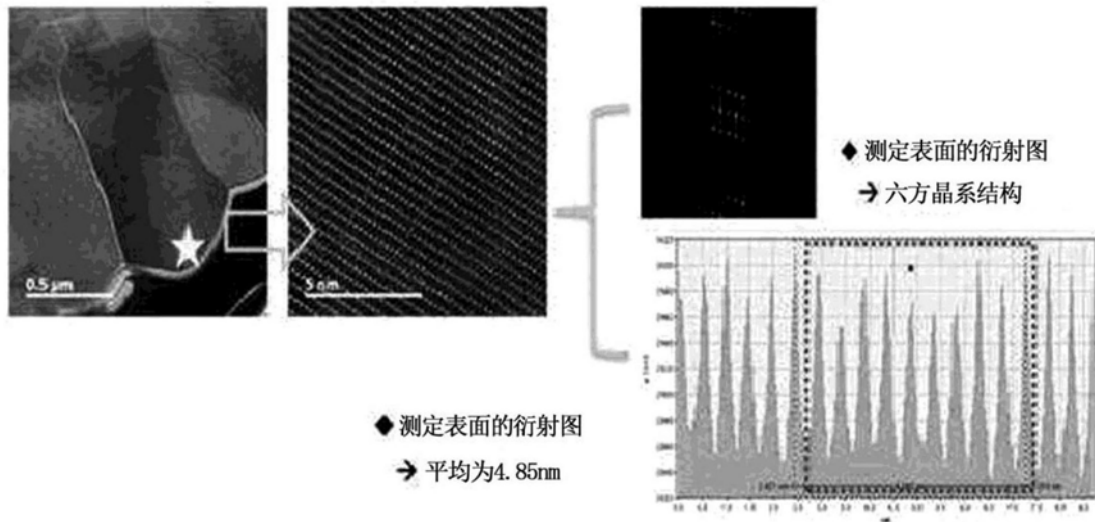


图17

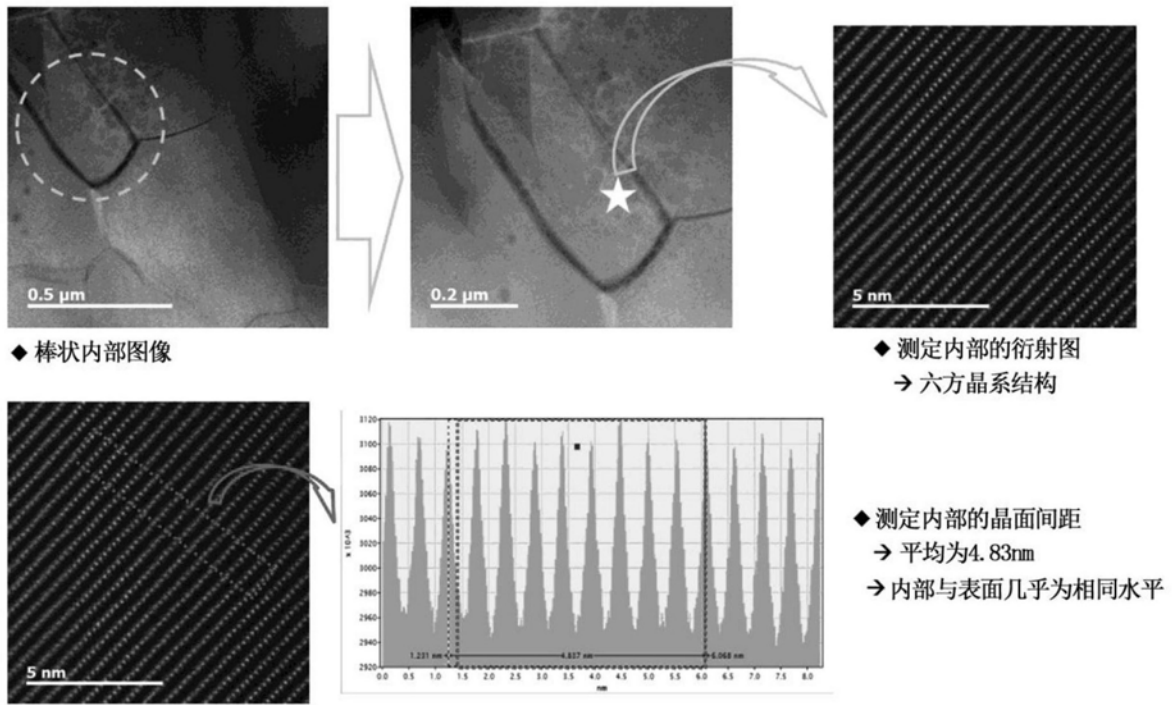


图18

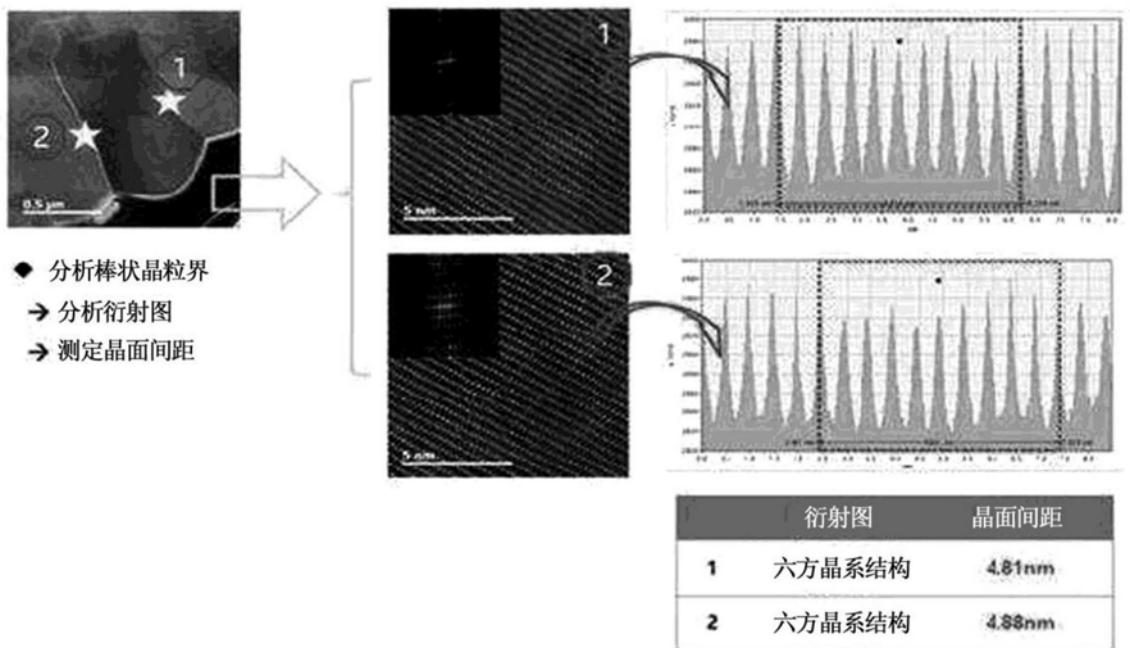


图19

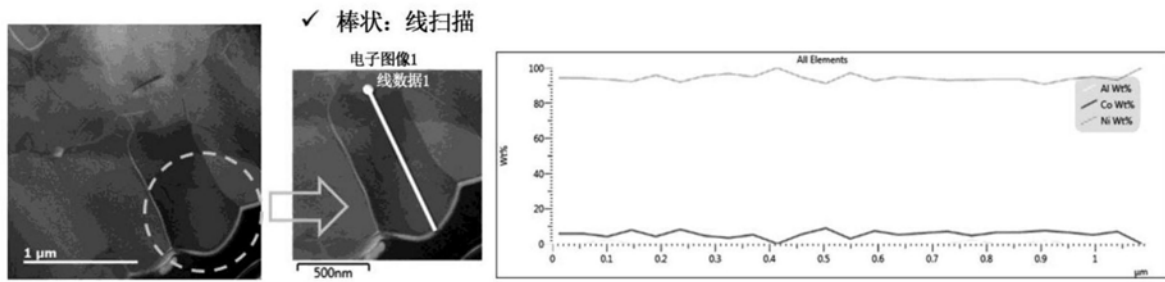


图20

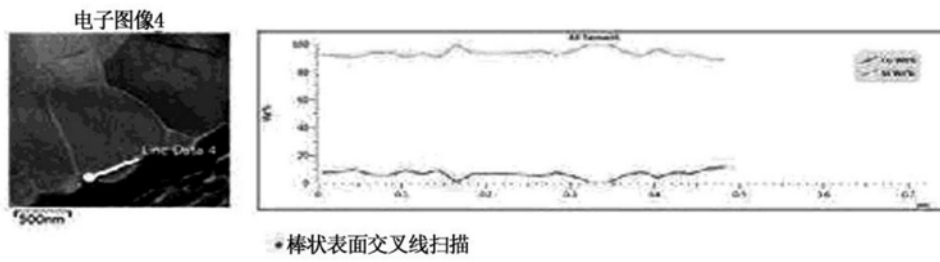


图21

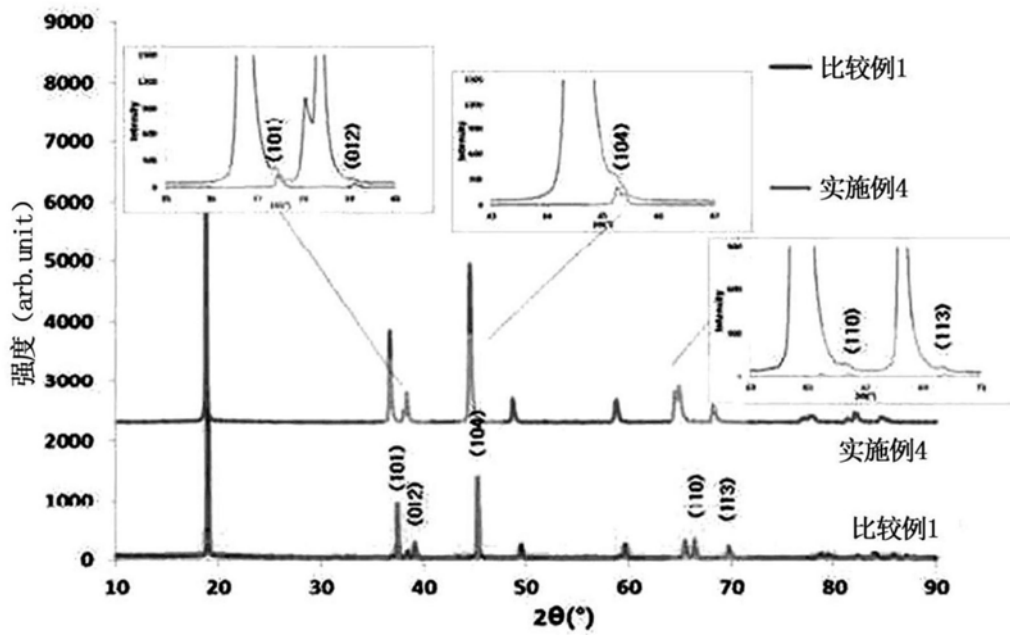


图22

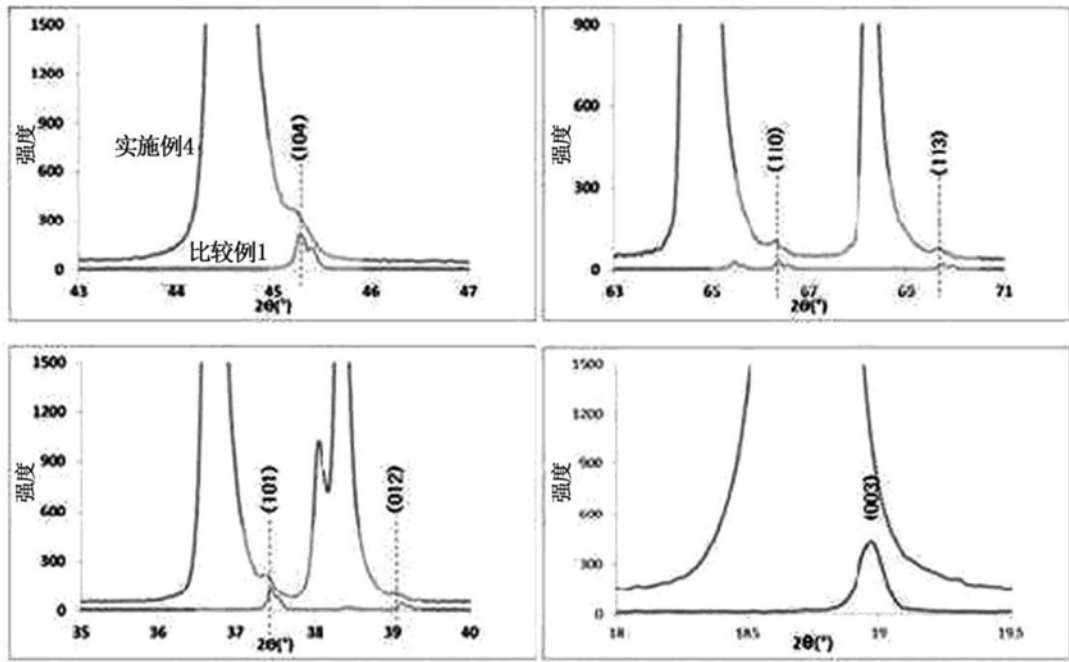


图23

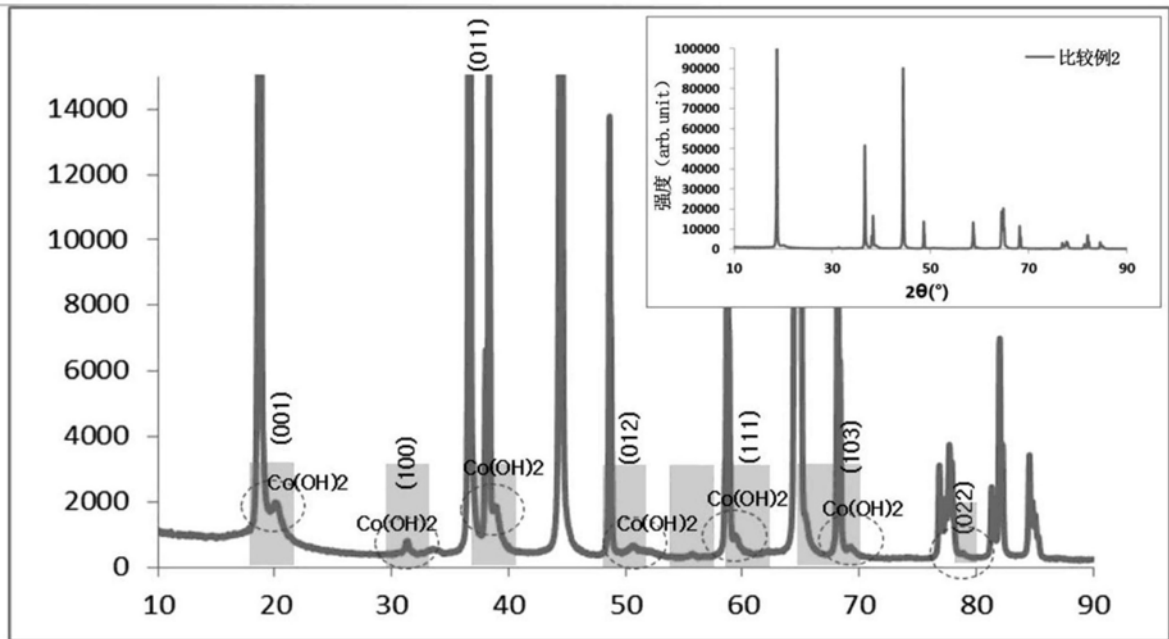


图24

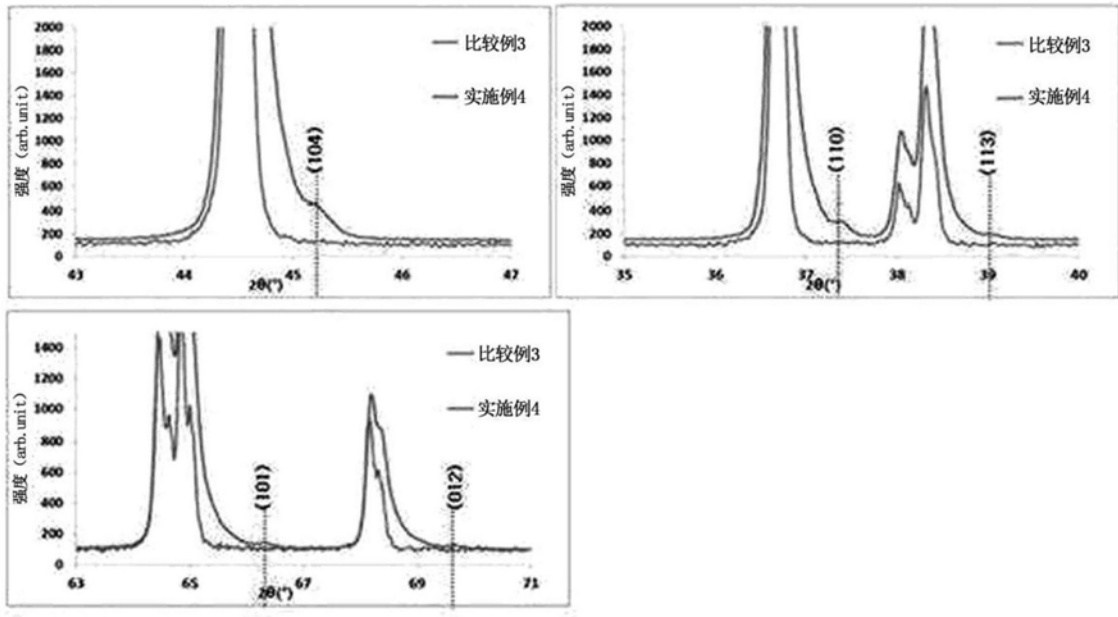


图25

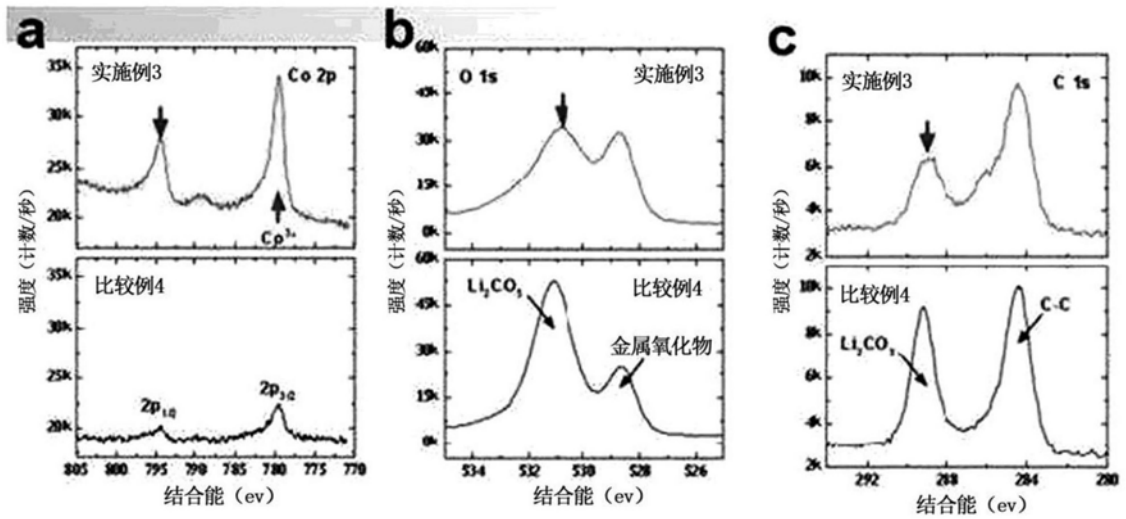


图26

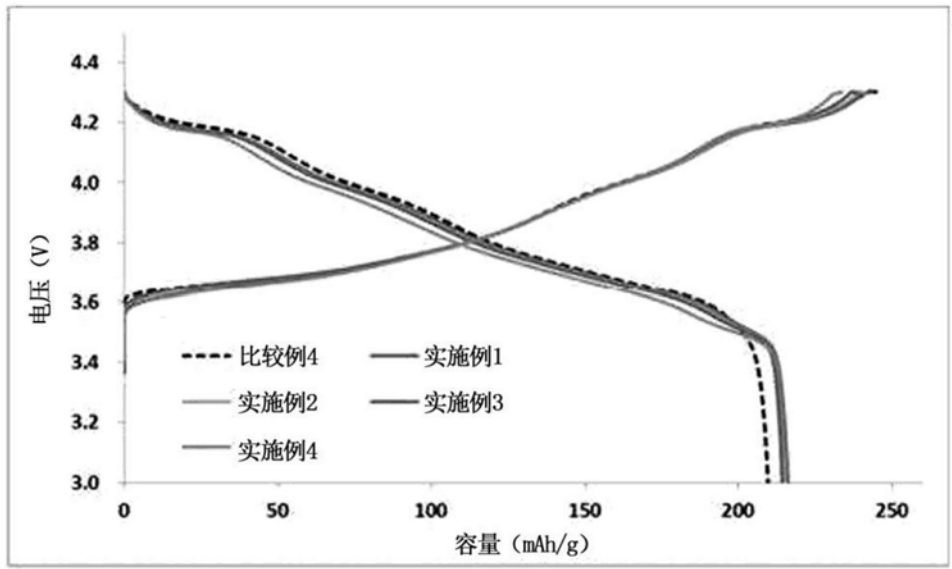


图27a

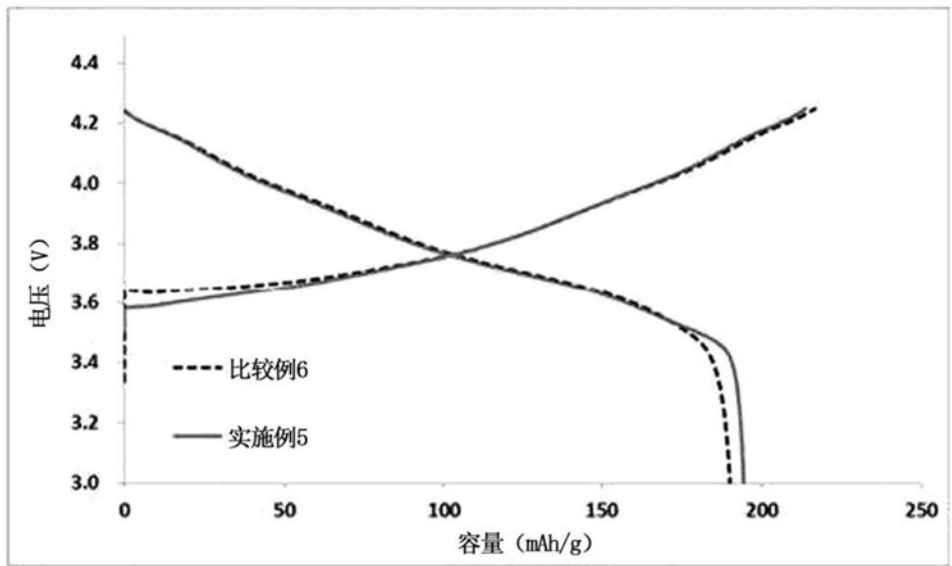


图27b

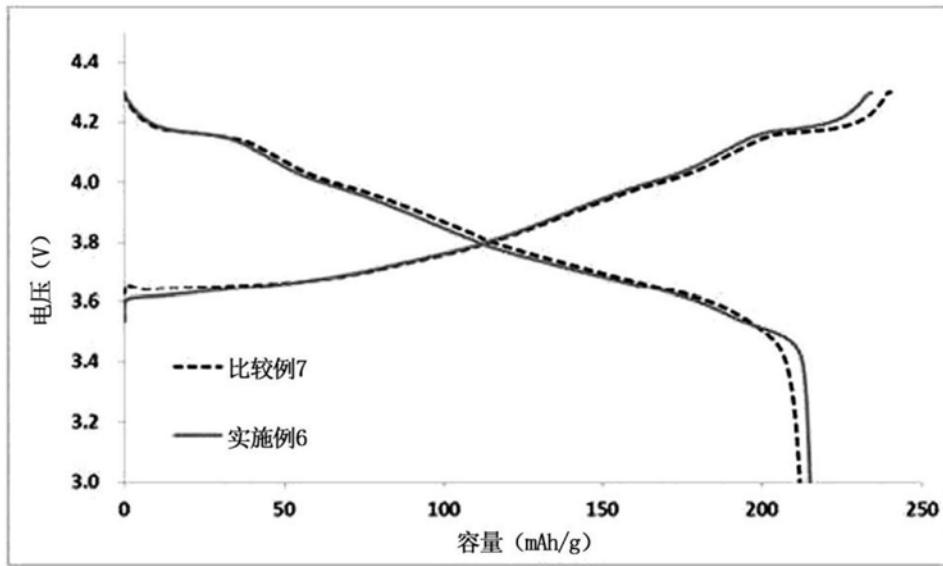


图27c

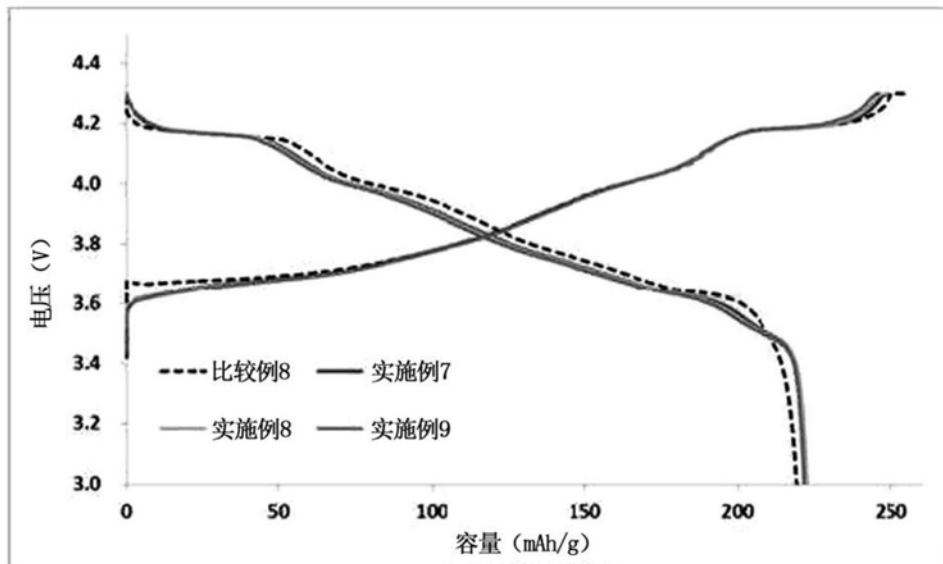


图27d

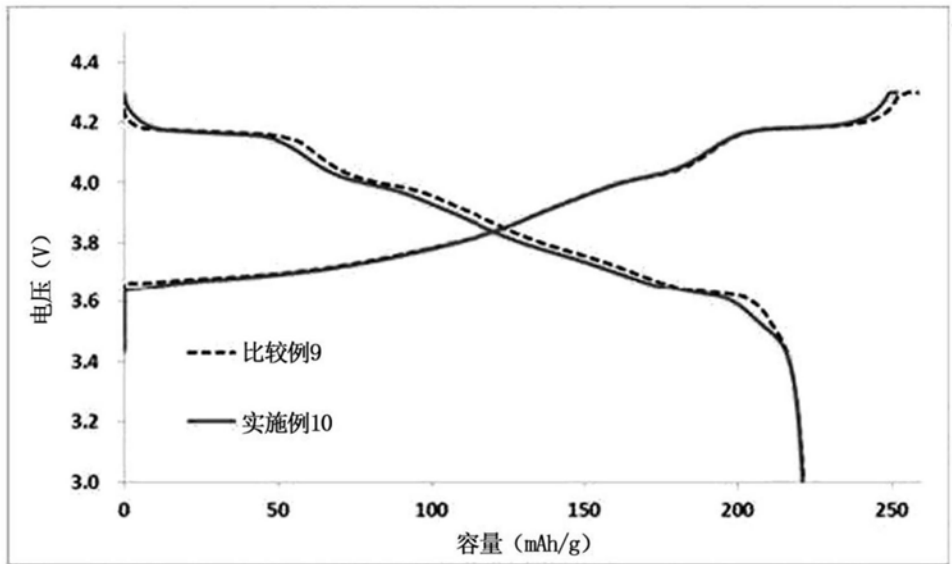


图27e

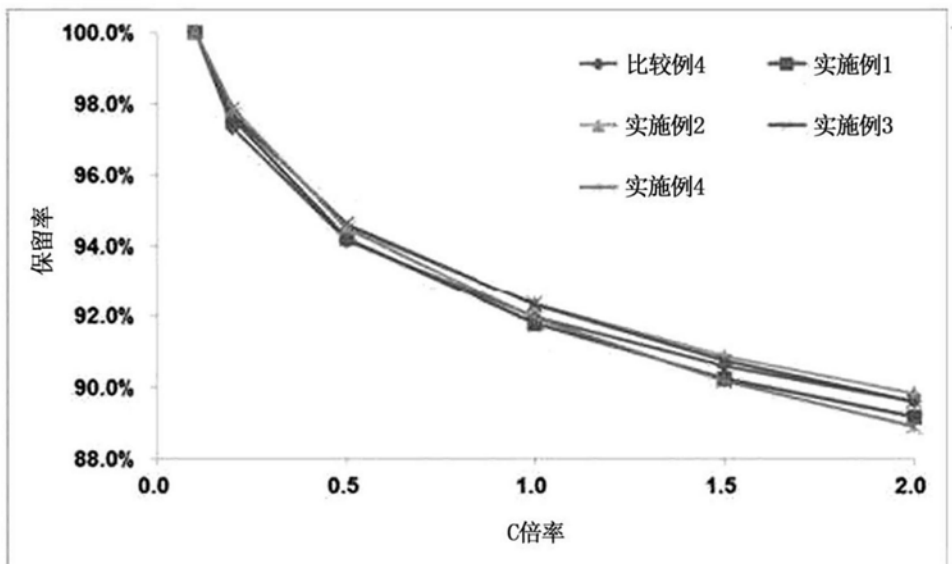


图28a

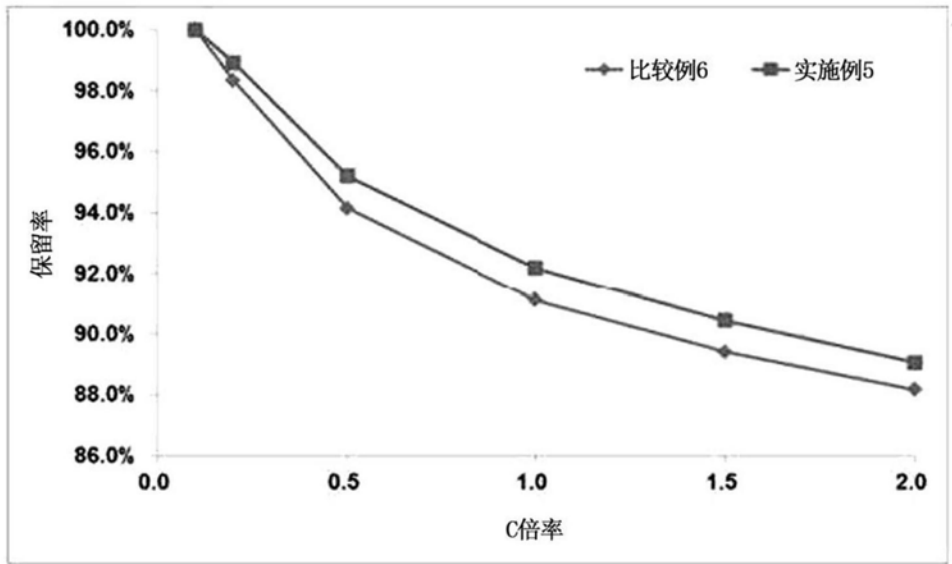


图28b

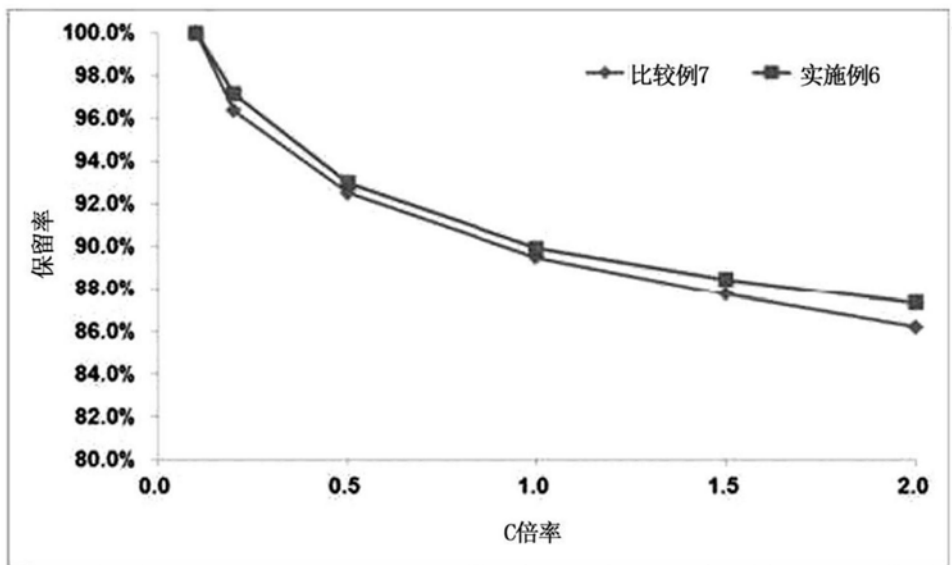


图28c

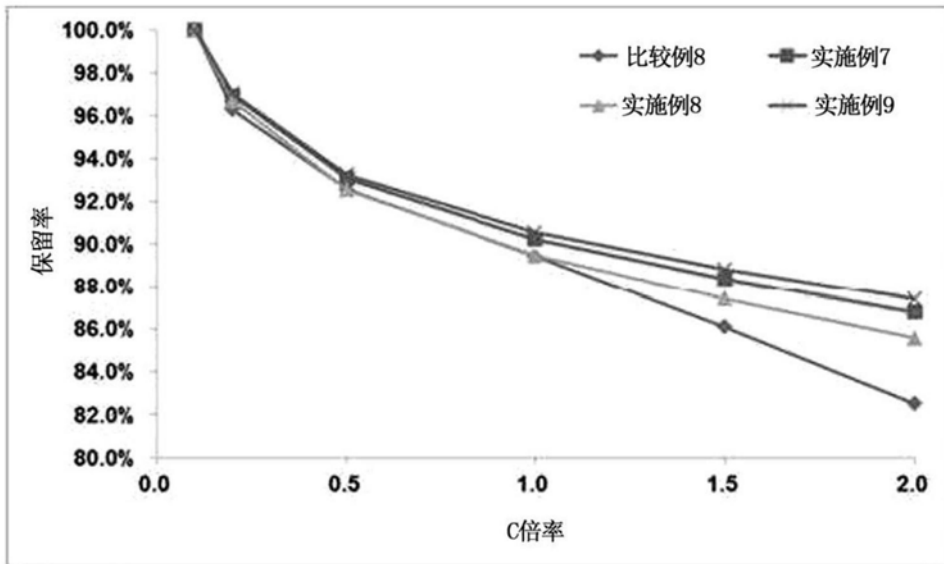


图28d

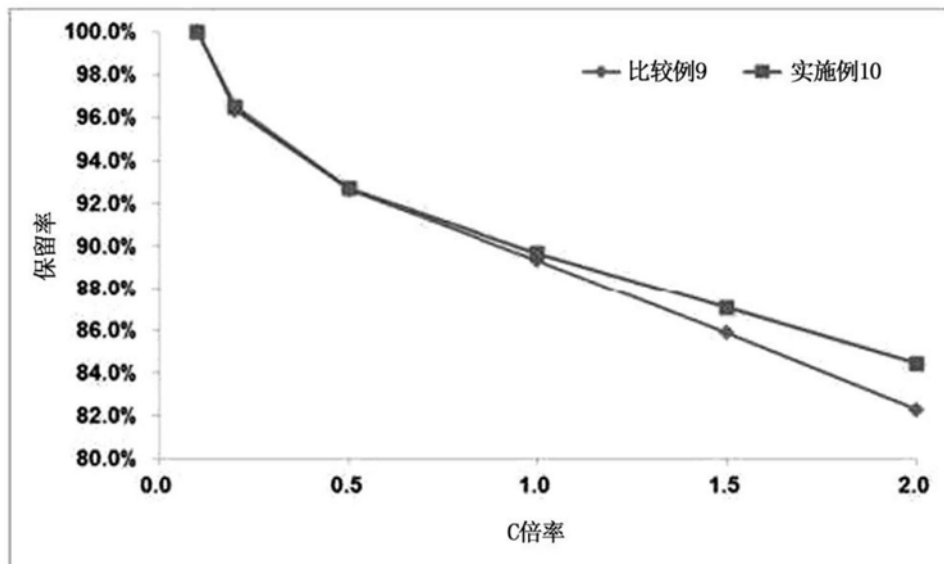


图28e

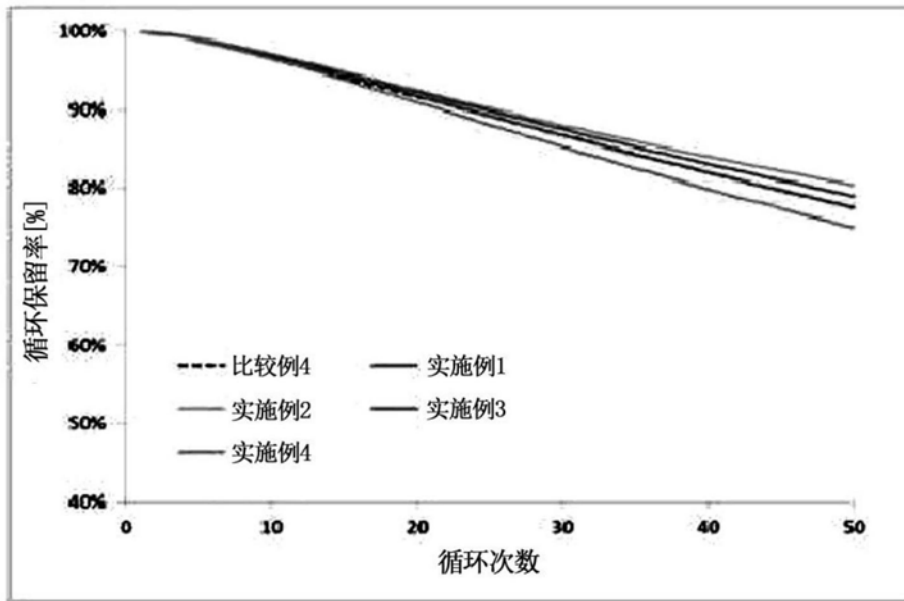


图29a

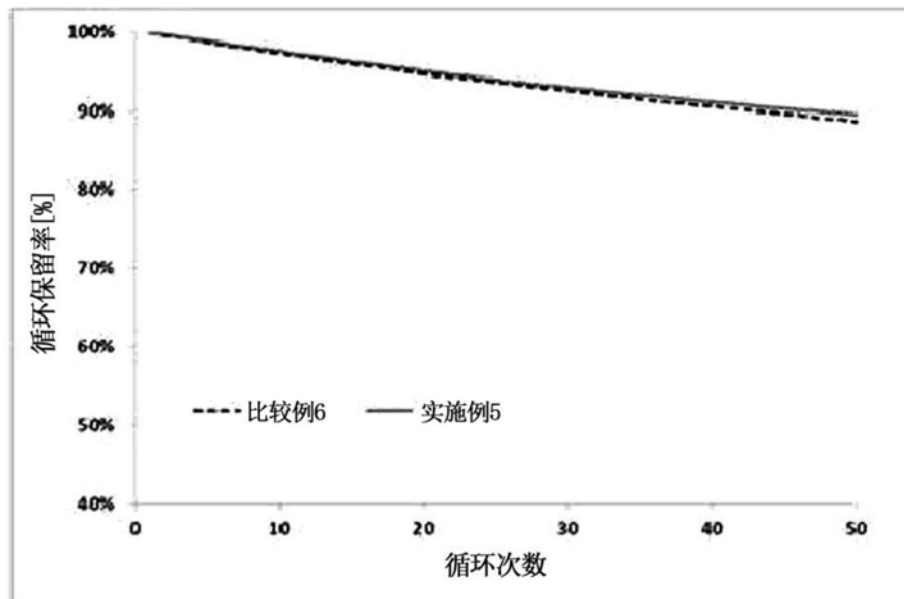


图29b

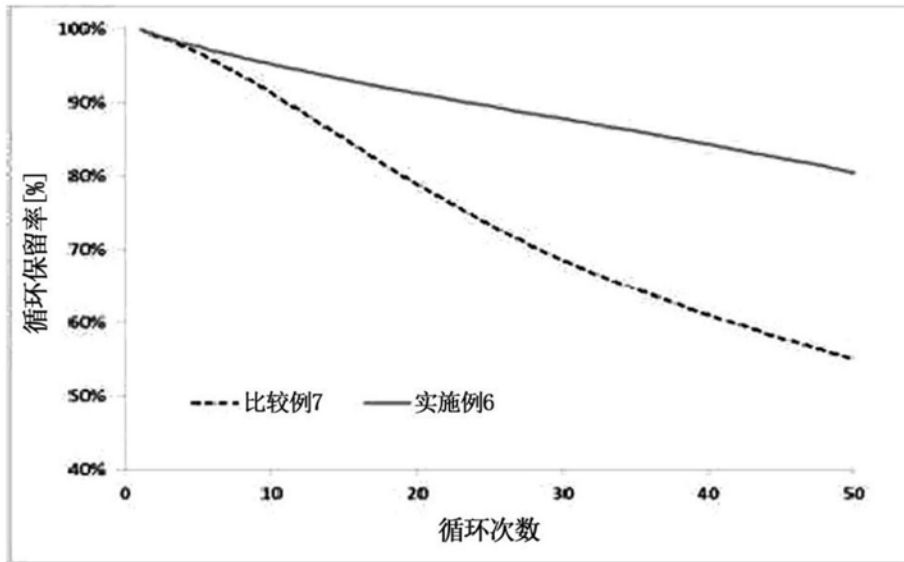


图29c

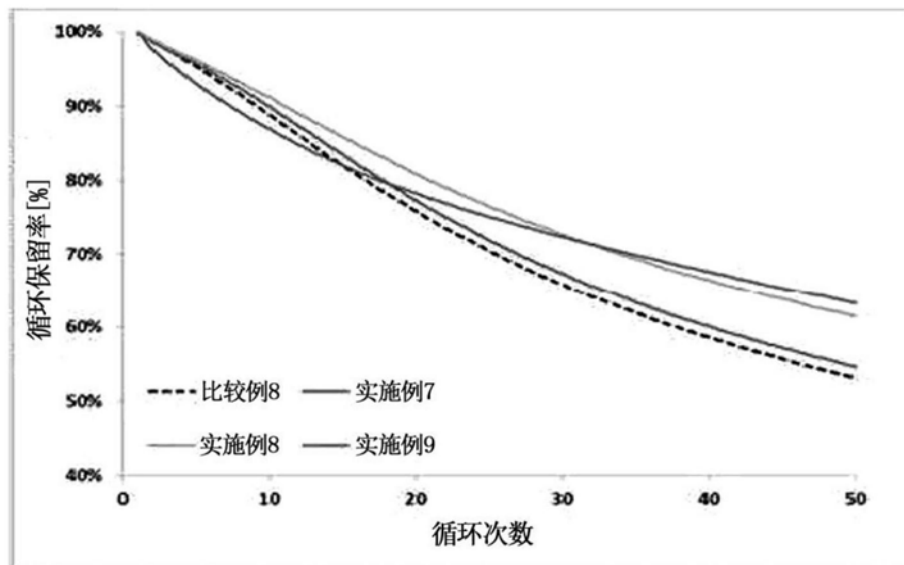


图29d

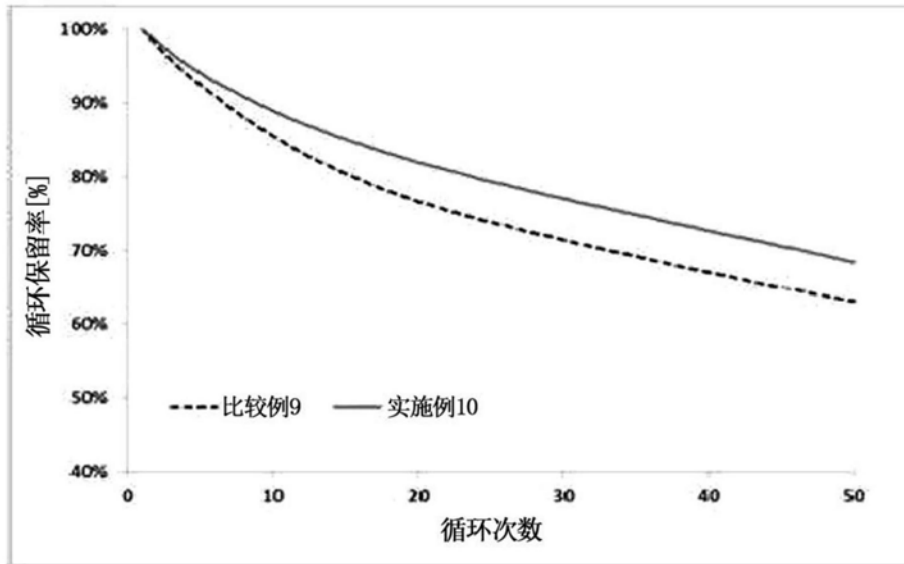


图29e

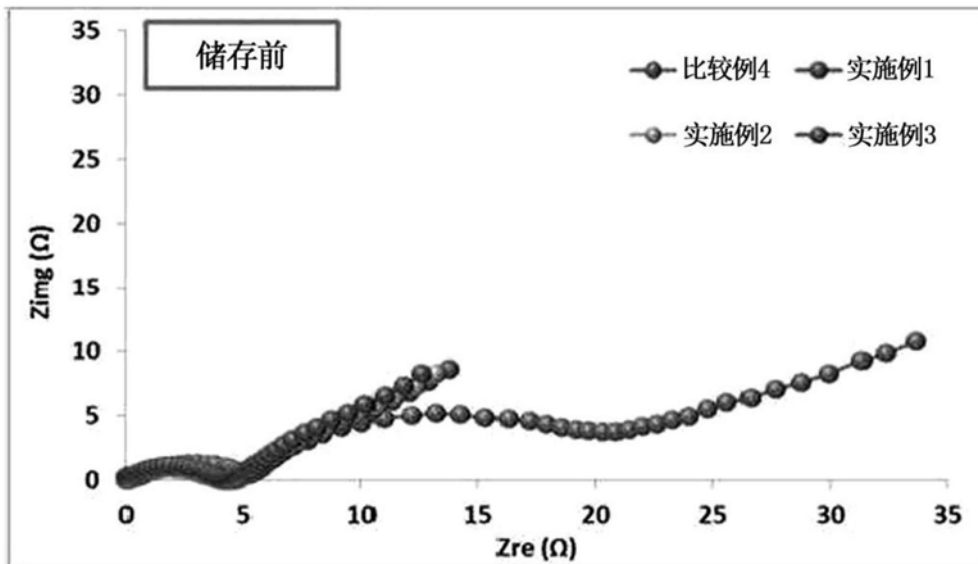


图30a

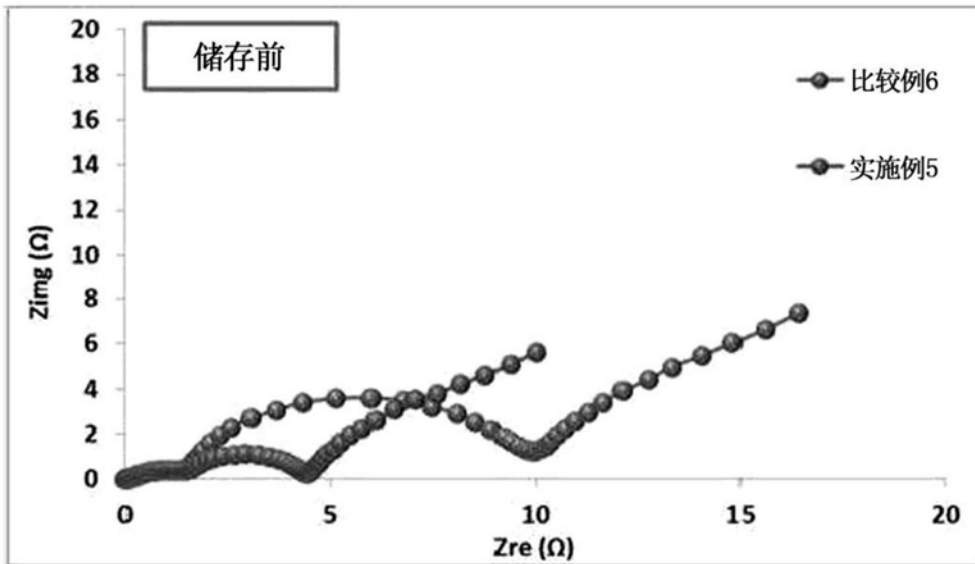


图30b

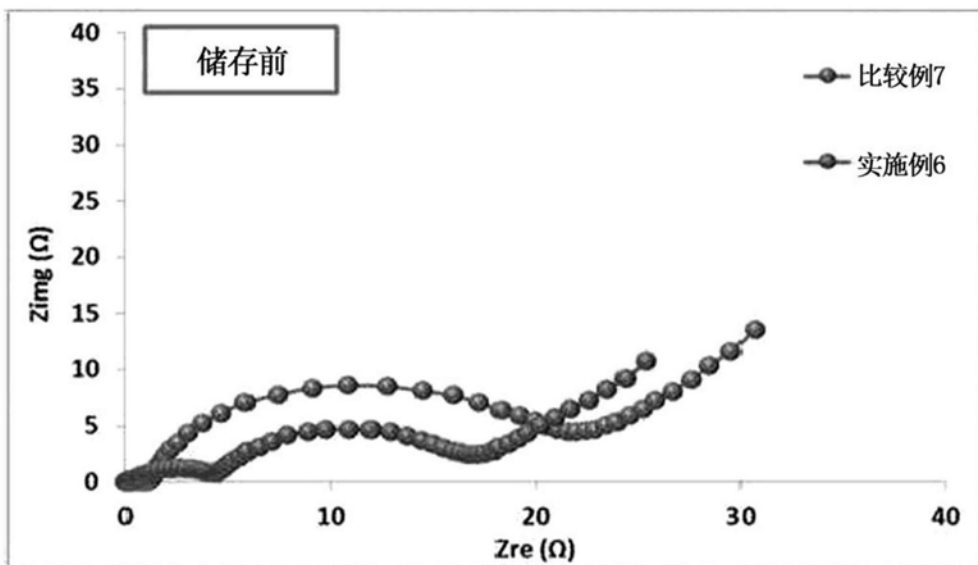


图30c

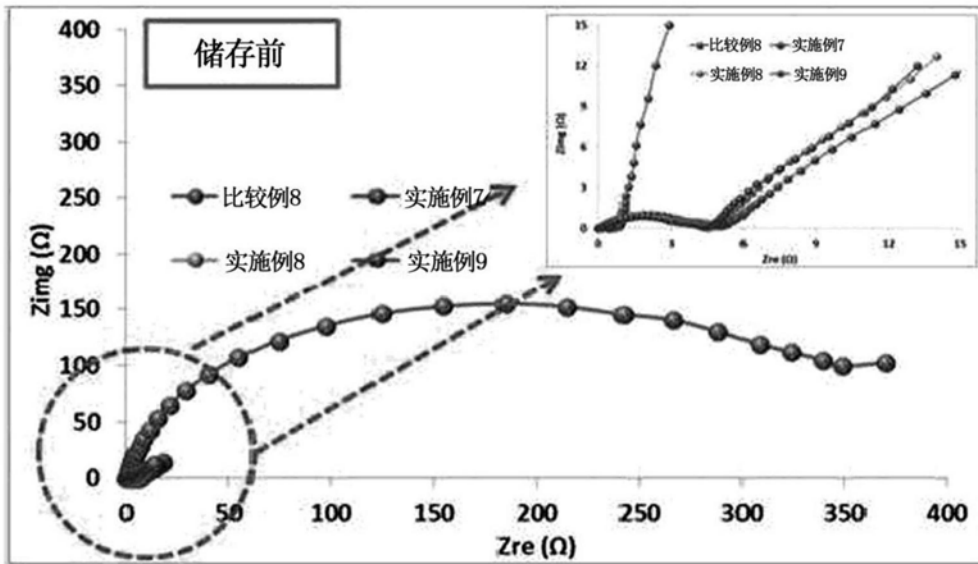


图30d

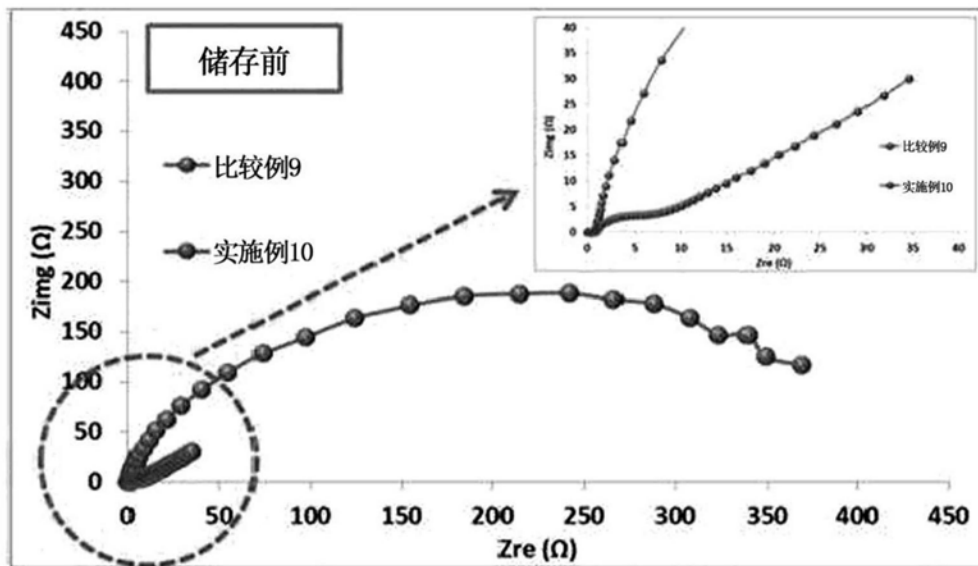


图30e

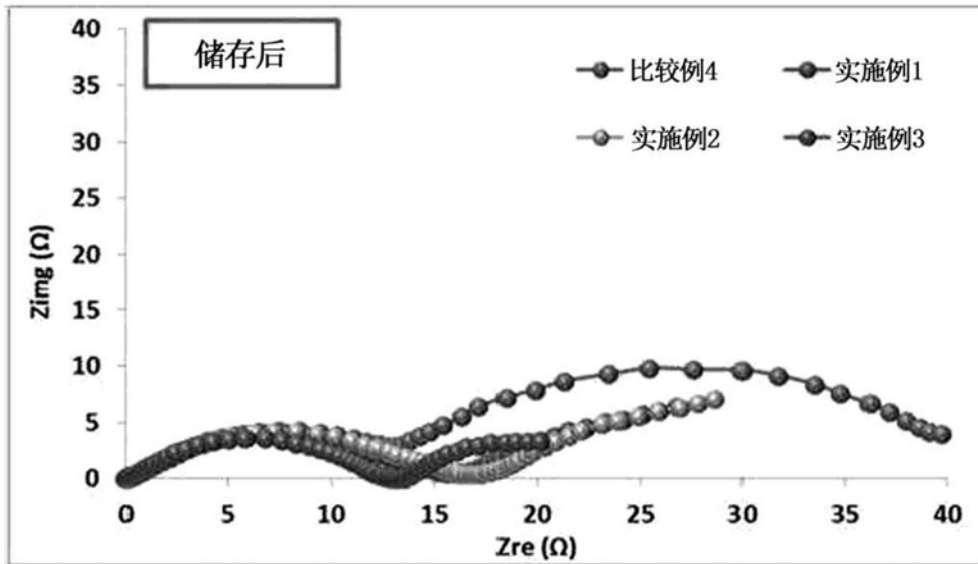


图31a

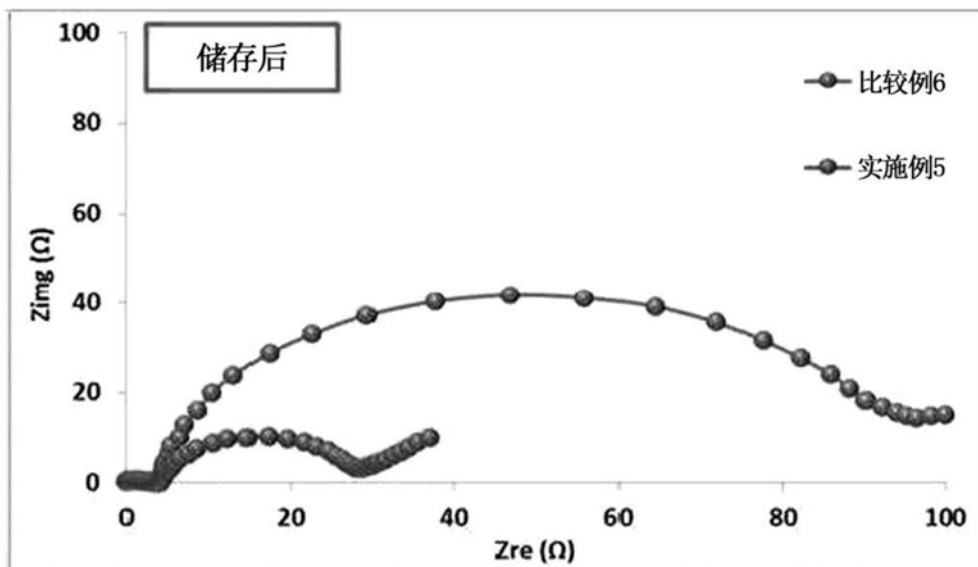


图31b

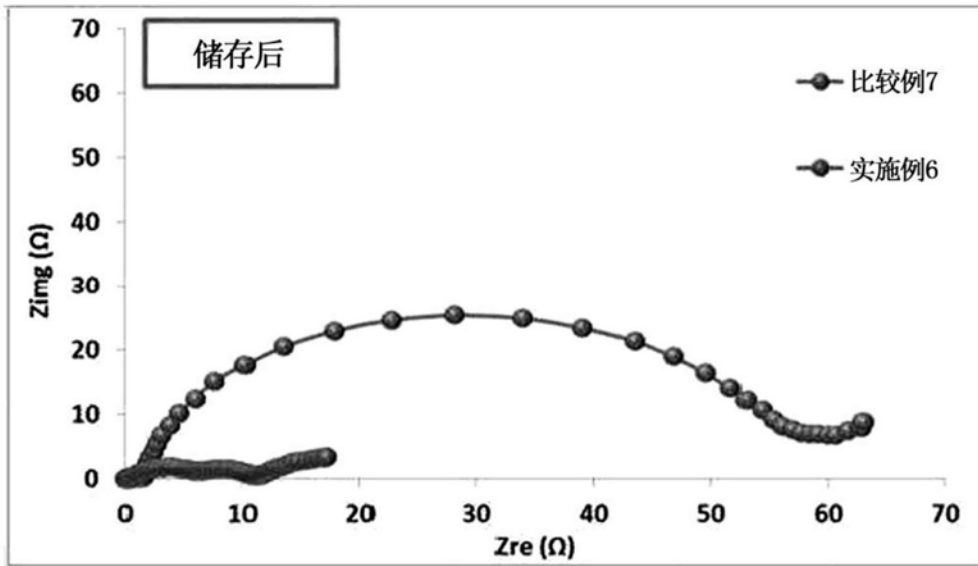


图31c

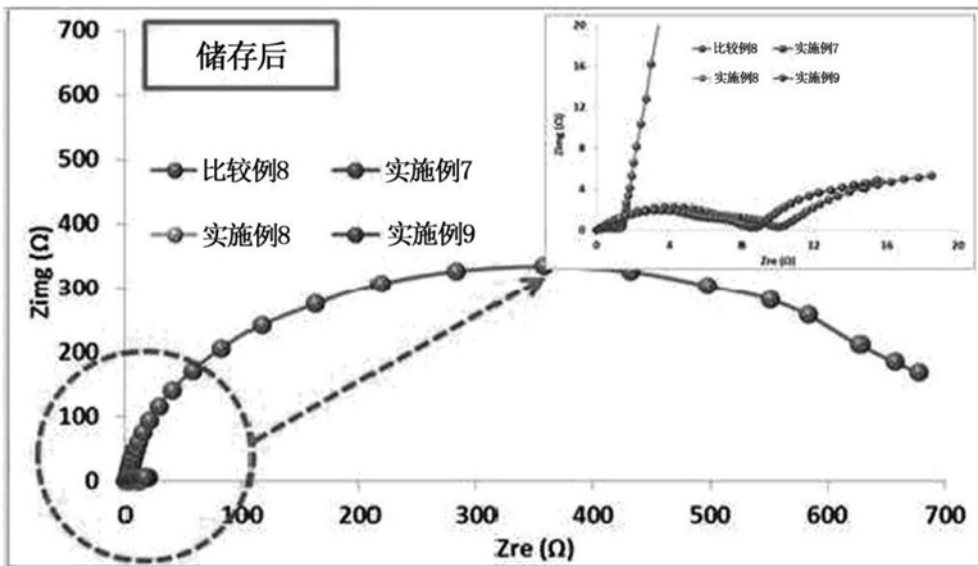


图31d

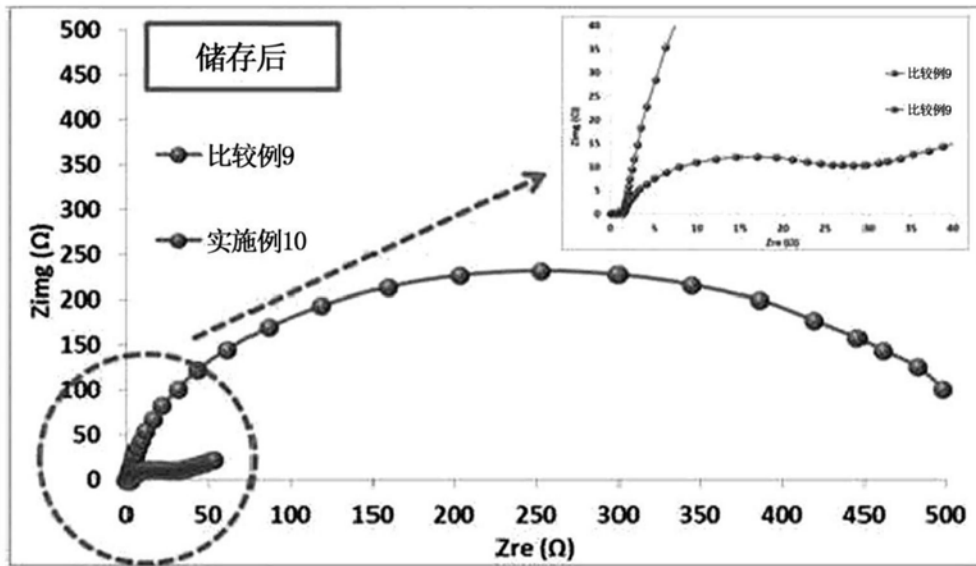


图31e