



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102315446 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 20

(21) 申请号 201110189756. 1

(22) 申请日 2011. 07. 01

(30) 优先权数据

2010-151742 2010. 07. 02 JP

(73) 专利权人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 山梶正树

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

H01M 4/58(2010. 01)

(56) 对比文件

CN 101399336 A, 2009. 04. 01,

审查员 胡明军

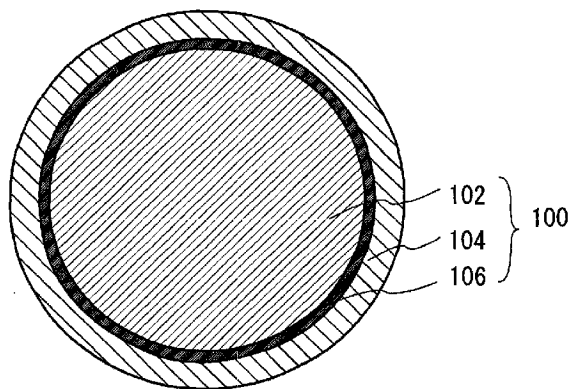
权利要求书2页 说明书12页 附图5页

(54) 发明名称

电极材料和形成电极材料的方法

(57) 摘要

本发明的一个目的是提供具有高电导率的电极材料和使用所述电极材料的电力存储装置。本发明的一个目的是提供具有高容量的电极材料和使用所述电极材料的电力存储装置。提供了一种颗粒电极材料,它包括含有由通式 Li_2MSiO_4 (式中, M 表示选自 Fe、Co、Mn 和 Ni 的至少一种元素) 表示的化合物作为主要组分的芯,和含有由通式 LiMPO_4 表示的化合物作为主要组分并覆盖所述芯的覆盖层。此外,所述芯和所述覆盖层之间设置有固溶体材料。使用这种结构可以得到具有高电导率的电极材料。此外,使用这种电极材料,可以得到具有高放电容量的电力存储装置。



1. 一种电极材料,其包括:

包含由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物作为主要成分的芯,通式中 M 表示选自 Fe、Co、Mn 和 Ni 中的至少一种元素;

包含由通式 $\text{LiM}'\text{PO}_4$ 表示的化合物作为主要成分并覆盖所述芯的覆盖层,通式中 M' 表示选自 Fe、Co、Mn 和 Ni 中的至少一种元素;和

所述芯和所述覆盖层之间的固溶体材料,

其中由通式 $\text{LiM}'\text{PO}_4$ 表示的化合物与由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物相比具有高电导率。

2. 如权利要求 1 所述的电极材料,其特征在于,所述电极材料进一步包括覆盖所述覆盖层的碳涂层。

3. 如权利要求 2 所述的电极材料,其特征在于,所述碳涂层的厚度大于 0nm 且小于或等于 100nm。

4. 一种电极材料,其包括:

包含由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物作为主要成分的芯,通式中 M 表示选自 Fe、Co、Mn 和 Ni 中的至少一种元素;

包含由通式 LiMPO_4 表示的化合物作为主要成分并覆盖所述芯的覆盖层,通式中 M 表示选自 Fe、Co、Mn 和 Ni 中的至少一种元素;和

所述芯和所述覆盖层之间的固溶体材料,

其中由通式 LiMPO_4 表示的化合物与由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物相比具有高电导率,并且通式 Li_2MSiO_4 中的 M 与通式 LiMPO_4 中的 M 相同。

5. 如权利要求 4 所述的电极材料,其特征在于,所述电极材料进一步包括覆盖所述覆盖层的碳涂层。

6. 如权利要求 5 所述的电极材料,其特征在于,所述碳涂层的厚度大于 0nm 且小于或等于 100nm。

7. 如权利要求 4 所述的电极材料,其特征在于,在所述固溶体材料中,有约 10% 的由通式 LiMPO_4 表示的化合物溶解于由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物中。

8. 一种电力存储装置,其包括:

正极,所述正极包括正极集电器和位于所述正极集电器上的正极活性材料;和

负极,所述负极面向所述正极,正极和负极之间设置有分隔器,

所述正极活性材料包括电极材料,所述电极材料包括:

包含由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物作为主要成分的芯,通式中 M 表示选自 Fe、Co、Mn 和 Ni 中的至少一种元素;

包含由通式 LiMPO_4 表示的化合物作为主要成分并覆盖所述芯的覆盖层,通式中 M 表示选自 Fe、Co、Mn 和 Ni 中的至少一种元素;和

所述芯和所述覆盖层之间的固溶体材料,

其中由通式 LiMPO_4 表示的化合物与由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物相比具有高电导率。

9. 如权利要求 8 所述的电力存储装置,其特征在于,所述电极材料进一步包括覆盖所述覆盖层的碳涂层。

10. 如权利要求 9 所述的电力存储装置,其特征在于,所述碳涂层的厚度大于 0nm 且小

于或等于 100nm。

11. 一种电力存储装置,其包括:

正极,所述正极包括正极集电器和位于所述正极集电器上的正极活性材料;和

负极,所述负极面向所述正极,正极和负极之间设置有分隔器,

所述正极活性材料包括电极材料,所述电极材料包括:

包含由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物作为主要成分的芯,通式中 M 表示选自 Fe、Co、Mn 和 Ni 中的至少一种元素;

包含由通式 LiMPO_4 表示的化合物作为主要成分并覆盖所述芯的覆盖层,通式中 M 表示选自 Fe、Co、Mn 和 Ni 中的至少一种元素;和

所述芯和所述覆盖层之间的固溶体材料,

其中由通式 LiMPO_4 表示的化合物与由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物相比具有高电导率,并且通式 Li_2MSiO_4 中的 M 与通式 LiMPO_4 中的 M 相同。

12. 如权利要求 11 所述的电力存储装置,其特征在于,所述电极材料进一步包括覆盖所述覆盖层的碳涂层。

13. 如权利要求 12 所述的电力存储装置,其特征在于,所述碳涂层的厚度大于 0nm 且小于或等于 100nm。

14. 如权利要求 11 所述的电力存储装置,其特征在于,在所述固溶体材料中,有约 10% 的由通式 LiMPO_4 表示的化合物溶解于由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物中。

15. 一种形成电极材料的方法,其包括:

通过将溶液加入作为 Li 供应源的化合物、作为 M 供应源的化合物和作为 Si 供应源的化合物中,并混合所述溶液和用于第一混合材料的化合物,形成第一混合材料,其中 M 表示选自 Fe、Co、Mn 和 Ni 中的至少一种元素;

将所述第一混合材料进行第一次热处理,通过将作为 Li 供应源的化合物、作为 M' 供应源的化合物和作为 PO_4 供应源的化合物加入经第一次热处理的所述第一混合材料中,并混合所述第一混合材料和用于第二混合材料的化合物,形成第二混合材料,其中 M' 表示选自 Fe、Co、Mn 和 Ni 中的至少一种元素;和

将所述第二混合材料进行第二次热处理,

其中所述电极材料包括:

包含由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物作为主要成分的芯,通式中 M 表示选自 Fe、Co、Mn 和 Ni 中的至少一种元素;

包含由通式 $\text{LiM}'\text{PO}_4$ 表示的化合物作为主要成分并覆盖所述芯的覆盖层,通式中 M' 表示选自 Fe、Co、Mn 和 Ni 中的至少一种元素;和

所述芯和所述覆盖层之间的固溶体材料,

其中由通式 $\text{LiM}'\text{PO}_4$ 表示的化合物与由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物相比具有高电导率。

电极材料和形成电极材料的方法

[0001] 发明背景

1. 发明领域

[0002] 本发明涉及电极材料和形成电极材料的方法。

[0003] 2. 相关领域描述

[0004] 便携式电子装置（例如个人计算机和移动电话机）领域取得了显著进步。便携式电子装置需要具有高密度能量，体积小、重量轻并且可靠的可充电电力存储装置。例如，锂离子二次电池是已知的这种电力存储装置。此外，由于对环境问题和能量问题的认识提高，安装有二次电池的电力推进车辆也在快速发展。

[0005] 锂离子二次电池中，已知具有橄榄石结构并包含锂 (Li) 和铁 (Fe)、锰 (Mn)、钴 (Co) 或镍 (Ni) 的磷酸化合物，例如磷酸锂铁 (LiFePO_4)、磷酸锂锰 (LiMnPO_4)、磷酸锂钴 (LiCoPO_4) 或磷酸锂镍 (LiNiPO_4) 用作正极活性材料（参见专利文献 1，非专利文献 1 和非专利文献 2）。

[0006] 此外，认为具有橄榄石结构的基于（硅酸盐）的化合物与具有橄榄石结构的磷酸盐化合物一样可以用作锂离子二次电池的正极活性材料（例如，专利文献 2）。此外，专利文献 2 中公开了通过在正极活性材料中加入碳组分来增加正极活性材料电导率的方法。

[0007] [参考文献]

[0008] [专利文献]

[0009] [专利文献 1] 日本公开专利申请第 H11-25983 号

[0010] [专利文献 2] 日本公开专利申请第 2007-335325 号

[0011] [非专利文献]

[0012] [非专利文献 1] Byoungwoo Kang, Gerbrand Ceder, " Nature ", 2009, Vol. 458(12), pp. 190-193

[0013] [非专利文献 2] F. Zhou 等, " Electrochemistry Communications ", 2004, Vol. 6, pp. 1144-1148

发明内容

[0014] 但是，具有橄榄石结构的磷酸盐化合物或具有橄榄石结构的硅酸盐化合物的体相电导率 (bulk electrical conductivity) 低，其单一颗粒难以获得足够的特性从而用作电极材料。

[0015] 考虑到上述问题，本发明的一个目的是提供一种具有改进电导率的电极材料和本发明一个实施方式中使用该电极材料的电力存储装置。

[0016] 此外，一个目的是提供具有高容量的电极材料和本发明一个实施方式中使用该电极材料的电力存储装置。

[0017] 本发明的一个实施方式是电极材料和形成电极材料的方法。将在下文中描述其具体内容。

[0018] 本发明的一个实施方式是一种颗粒电极材料,它包括含有由通式 Li_2MSiO_4 (式中, M 表示选自 Fe、Co、Mn 和 Ni 的至少一种元素) 表示的化合物作为主要组分的芯,和含有由通式 LiMPO_4 表示的化合物作为主要组分并覆盖所述芯的覆盖层。

[0019] 通式 Li_2MSiO_4 中的 M 可以与通式 LiMPO_4 中的 M 不同或相同。此外,优选由通式 LiMPO_4 表示的化合物与由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物相比具有高电导率。

[0020] 该结构中,优选固溶体材料设置在芯和覆盖层之间。

[0021] 该结构中,优选设置覆盖所述覆盖层的碳涂层。该结构中,优选所述碳涂层的厚度大于 0nm 且小于或等于 100nm。

[0022] 该结构中,优选所述颗粒的粒度直径大于或等于 10nm 且小于或等于 100nm。

[0023] 该结构中,优选所述芯的重量重于所述覆盖层的重量。

[0024] 根据本发明的一个实施方式,可以得到具有高电导率的电极材料。此外,使用这种电极材料,可以得到具有高放电电容的电力存储装置。

[0025] 附图简要说明

[0026] 附图中:

[0027] 图 1A 和 1B 是正极活性材料(颗粒形式)的横截面图;

[0028] 图 2 示出电力存储装置的一个例子的横截面图;

[0029] 图 3A 和 3B 是分别显示电力存储装置的一个应用实施例的示意图;

[0030] 图 4 是显示电力存储装置的一个应用实施例的透视图;

[0031] 图 5 是显示电力存储装置的一个应用实施例的示意图;

[0032] 图 6 是显示无线电力供应系统构造的一个例子的示意图;和

[0033] 图 7 是显示无线电力供应系统构造的一个例子的示意图。

[0034] 发明详述

[0035] 以下将参照附图对实施方式进行详细描述。应注意,本发明不限于以下描述的实施方式,本领域技术人员可以理解本发明的方式和具体内容可以以多种方式进行变化,而不偏离本说明书等公开的本发明的精神。不同实施方式的结构可以适当地组合进行实施。应注意,以下所述本发明的结构中,同样的部分或具有类似功能的部分用同样的附图标记表示,并省略对其的具体描述。

[0036] 应注意,某些情况下,为了方便理解,附图等中所示的各结构的位置、尺寸、范围等未精确表示。因此,本发明不限于附图等中所示的位置、尺寸、范围等。

[0037] 应注意,此说明书中,使用“第一”、“第二”和“第三”之类的序数是为了识别组分,并不是用来限制组分数。

[0038] (实施方式 1)

[0039] 在此实施方式中,参照图 1A 和 1B 描述作为本发明一个实施方式的电极材料的结构。

[0040] 图 1A 是本发明一个实施方式中正极活性材料 100 的横截面示意图。

[0041] 正极活性材料 100 是颗粒形式,以下将描述的正极活性材料层使用颗粒形式的大量正极活性材料 100 形成。

[0042] 如图 1A 所示,正极活性材料 100 包括含有由通式 Li_2MSiO_4 (式中, M 表示选自 Fe、Co、Mn 和 Ni 的至少一种元素) 表示的化合物作为主要组分的芯 102,和含有由通式 LiMPO_4

表示的化合物作为主要组分并覆盖所述芯 102 的覆盖层 104。此外,固溶体材料 106 存在于芯 102 和覆盖层 104 之间。固溶体材料 106 中,少量由通式 LiMPO_4 表示的化合物溶解于由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物中。固溶体材料 106 中,优选有约 10% 的由通式 LiMPO_4 表示的化合物溶解于由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物中。

[0043] 如图 1A 所示,固溶体材料 106 存在于含有由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物作为主要组分的芯 102,和含有由通式 LiMPO_4 表示的化合物作为主要组分的覆盖层 104 之间。因此,当通式 Li_2MSiO_4 中的 Li 插入和脱离正极活性材料 100 表面时,能垒降低。结果是,使得正极活性材料 100 能得到接近理论容量的可用容量。此外,正极活性材料 100 的电导率得以提高。

[0044] 正极活性材料 100 具有芯-壳结构。所述芯-壳结构是两种化学物质中的一种形成芯,两种化学物质中的另一种像壳一样覆盖所述芯的结构。使用这种结构,所述芯可以通过覆盖层 104 变得稳定,覆盖层 104 因为芯 102 而具有高的功能性,可以同时利用芯 102 和覆盖层 104 的特性。即,芯 102 包括由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物,1 摩尔过渡金属中包含 2 摩尔 Li;这样,正极活性材料 100 可以用作具有高容量的电极材料。此外,芯 102 被由通式 LiMPO_4 表示的化合物覆盖,所述由通式 LiMPO_4 表示的化合物的电导率比由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物高,从而可以形成具有高容量和高电导率的电极材料(正极活性材料 100)。

[0045] 如图 1B 所示,正极活性材料 100 包括含有由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物作为主要组分的芯 102,和含有由通式 LiMPO_4 表示的化合物作为主要组分并覆盖所述芯 102 的覆盖层 104。此外,覆盖层 104 被碳涂层 108 覆盖。此外,有固溶体材料 106 存在于芯 102 和覆盖层 104 之间。

[0046] 如图 1B 所示,通过设置在覆盖层 104 表面的碳涂层 108,正极活性材料 100 的电导率得以改进。此外,当正极活性材料 100 通过碳涂层 108 彼此接触时,正极活性材料 100 彼此电连接,从而可以进一步改进正极活性材料 100 的电导率。

[0047] 接下来,描述本发明一个实施方式中形成电极材料(正极活性材料 100)的方法的一个例子。

[0048] 首先,描述包含由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物的芯 102 的形成方法的一个例子。

[0049] 首先,将溶液加入通式中 Li 的供应源化合物、通式中 M 的供应源化合物、和通式中 Si 的供应源化合物中并混合;这样形成了混合材料。例如,通式中 M 表示选自铁(Fe)、锰(Mn)、钴(Co)、镍(Ni)等的一种或多种元素。

[0050] 例如,可以使用锂盐,如碳酸锂(Li_2CO_3)、氧化锂(Li_2O)、硫化锂(Li_2S)、过氧化锂(Li_2O_2)、硫酸锂(Li_2SO_4)、亚硫酸锂(Li_2SO_3)、或硫代硫酸锂($\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$)作为通式中 Li 的供应源化合物。

[0051] 例如,可以使用氧化物,如氧化铁(II)(FeO)、氧化锰(II)(MnO)、氧化钴(II)(CoO)、氧化镍(II)(NiO),或草酸盐,例如二水合草酸铁(II)($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、二水合草酸锰(II)($\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、二水合草酸钴(II)($\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、或二水合草酸镍(II)($\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)作为通式中 M 的供应源化合物。

[0052] 例如,可以使用氧化硅(SiO_2)作为通式中 Si 的供应源化合物。

[0053] 此外,可以使用偏硅酸锂(Li_2SiO_3)作为导入锂和硅酸盐的原料。

[0054] 接着,将溶剂加入通式中 Li 的供应源化合物、通式中 M 的供应源化合物、和通式中

Si 的供应源化合物中并混合 ;这样形成了混合材料。

[0055] 例如,可以使用球磨处理作为混合通式中 Li 的供应源化合物、通式中 M 的供应源化合物和通式中 Si 的供应源化合物的方法。具体方法如下所述。将高挥发性溶剂例如丙酮加入化合物中,使用由金属或陶瓷制成的球(球直径大于或等于 $\phi 1\text{mm}$ 且小于或等于 $\phi 10\text{mm}$),以大于或等于 50rpm 且小于或等于 500rpm 进行处理,时间大于或等于 30 分钟且小于或等于 5 小时。通过进行球磨处理,可以将原料微粒化同时进行混合,这样可以在成形之后将 Li_2MSiO_4 微粒化。此外,通过进行球磨处理,这些化合物可以得以均一地混合,在成形之后电极材料的结晶度变高。虽然使用丙酮作为溶剂,但乙醇、甲醇或类似物也可以使用。

[0056] 例如,可以按照以下方式进行球磨处理:使用偏硅酸锂作为通式中 Li 的供应源化合物和通式中 Si 的供应源化合物,二水合草酸铁(II)作为通式中 M 的供应源化合物,加入丙酮作为溶剂。

[0057] 随后,加入混合材料,这样使得溶剂(丙酮)蒸发。接着,使用团粒压制机向混合材料施压,这样将混合材料成形为团粒。将团粒进行第一次热处理(预烘烤)。

[0058] 例如,将进行球磨处理的化合物混合材料(偏硅酸锂和二水合草酸铁(II))加热至 50°C ,从而将溶剂(丙酮)蒸发。接着,使用团粒压制机向混合材料施加 14.7Pa ($150\text{kgf}/\text{cm}^2$) 的压力 5 分钟,这样将混合材料成形为团粒。然后,成形为团粒的混合物在氮气气氛下进行第一次热处理(预烘烤)。

[0059] 第一次热处理可以在高于或等于 250°C ,且低于或等于 450°C 的条件下进行,优选低于或等于 400°C ,时间大于或等于 1 小时,且小于或等于 20 小时,优选小于或等于 10 小时。本实施方式中,第一次热处理在 350°C 烘烤温度下进行 10 小时。通过低于或等于 400°C 的低温第一次热处理(预烘烤),二水合草酸铁(II)变为氧化铁(II)。

[0060] 第一次热处理可以在惰性气氛中进行以避免通式中 M 的氧化。例如,可以使用氮气、稀有气体(氦气、氖气、氩气、氙气等)或类似物作为惰性气氛。另外,第一次热处理可以在氢气气氛下进行。

[0061] 接着,经过第一次热处理的混合材料用研钵等研磨,再将混合材料成形为团粒。将团粒进行第二次热处理(主烘烤)。

[0062] 例如,第二次热处理可以在惰性气氛下,以高于或等于 700°C 且低于或等于 800°C 的烘烤温度进行大于或等于 1 小时且小于或等于 20 小时。例如,第二次热处理可以在氮气气氛下以 700°C 烘烤温度进行 10 小时。通过第二次热处理,可以形成微粒化的电极材料的芯。

[0063] 通过上述步骤,可以形成包含由 Li_2MSiO_4 表示的化合物的芯 102。

[0064] 接下来,描述包含由通式 LiMPO_4 表示的化合物并覆盖芯 102 的覆盖层 104 的形成方法的一个例子。

[0065] 首先,将溶液加入通式中 Li 的供应源化合物、通式中 M 的供应源化合物、和通式中 PO_4 的供应源化合物中,并进行混合;这样形成了混合材料。例如,通式中 M 表示选自铁(Fe)、锰(Mn)、钴(Co)、镍(Ni)等的一种或多种元素。

[0066] 由于通式中 Li 的供应源化合物和通式中 M 的供应源化合物可以使用 Li_2MSiO_4 的形成方法中所述的材料形成,在此省略具体描述。此外,通式 Li_2MSiO_4 中的 M 可以与通式

LiMPO₄中的 M 不同或相同。

[0067] 例如,可以使用磷酸氢二铵 ((NH₄)₂HPO₄)、磷酸二氢铵 (NH₄H₂PO₄) 或五氧化二磷 (P₂O₅) 作为通式中 PO₄的供应源化合物。

[0068] 首先,使用研钵等对由 Li₂MSiO₄表示的化合物进行研磨。接着,将溶剂加入通式中 Li 的供应源化合物、通式中 M 的供应源化合物、和通式中 PO₄的供应源化合物中并混合;这样形成了混合材料。

[0069] 可以使用球磨处理作为混合通式中 Li 的供应源化合物、通式中 M 的供应源化合物和通式中 PO₄的供应源化合物的方法。省略对球磨处理具体方法的详细描述, Li₂MSiO₄形成方法中所述的方法适用于此。通过进行球磨处理,可以将化合物微粒化同时进行混合。

[0070] 例如,可以按照以下方式进行球磨处理:使用 Li₂CO₃作为 Li 的供应源化合物、FeC₂O₄·2H₂O 作为 M 的供应源化合物和 NH₄H₂PO₄作为 PO₄的供应源化合物,加入丙酮作为溶剂。

[0071] 随后,加热混合材料,这样使得溶剂(丙酮)蒸发。接着,使用团粒压制机向混合材料施压,这样将混合材料成形为团粒。将团粒进行第三次热处理(预烘烤)。

[0072] 例如,将进行球磨处理的化合物混合材料(Li₂CO₃, FeC₂O₄·2H₂O 和 NH₄H₂PO₄) 加热至 50℃,从而将溶剂(丙酮)蒸发。接着,使用团粒压制机向混合材料施加 14.7Pa(150kgf/cm²) 的压力 5 分钟,这样将混合材料成形为团粒。接着,成形为团粒的混合物进行第三次热处理(预烘烤),在氮气气氛中,温度为 350℃条件下烘烤 10 小时。通过进行第三次热处理,可以形成含有由通式 Li₂MSiO₄表示的化合物的芯 102 和含有由通式 LiMPO₄表示的化合物并覆盖芯 102 的覆盖层 104。例如,可以形成 Li₂FeSiO₄作为芯 102,形成 LiFePO₄作为覆盖层 104。芯 102 的重量重于覆盖层 104 的重量。

[0073] 接着,在高温(600℃)下进行第四次热处理(主烘烤)。通过进行第四次热处理,芯 102(例如 Li₂FeSiO₄) 和覆盖层 104(例如 LiFePO₄) 中所含的元素扩散到芯 102 和覆盖层 104 中,这样形成了芯 102 和覆盖层 104 之间界线不清楚的固溶体材料 106。通过固溶体材料 106 的形成,可以形成图 1A 和 1B(正极活性材料 100) 所示的结构。当这种固溶体材料 106 存在时,与不存在固溶体材料 106 的情况相比,芯 102 中所含的 Li 容易有效地插入和脱离。此外,通过进行第四次热处理, LiMPO₄的结晶度可以增加。通过 LiMPO₄结晶度的增加, Li 可以更容易地插入和脱离。

[0074] 应注意,在第四次热处理中,可以加入有机化合物如葡萄糖。加入葡萄糖之后进行后续步骤时,来自葡萄糖的碳被承载在正极活性材料的表面上(参见图 1B。)

[0075] 应注意,本说明书中,覆盖层 104 表面承载有碳的状态也表示磷酸铁化合物是碳涂覆的。

[0076] 覆盖层 104 表面承载的碳厚度(也表示为碳涂层 108) 大于 0nm 且小于或等于 100nm,优选大于或等于 2nm 且小于或等于 10nm。

[0077] 通过在覆盖层 104 表面上承载碳,正极活性材料 100 的表面电导率得以增加。此外,当正极活性材料 100 通过表面上承载的碳彼此接触时,正极活性材料 100 彼此电连接,从而可以进一步增加正极活性材料 100 的电导率。

[0078] 如果在芯 102 上形成碳涂层 108,芯 102 可能被还原。但按照本发明的一个实施方式,在芯 102 上形成覆盖层 104,可以抑制芯 102 因碳涂层 108 的还原。

[0079] 应注意,虽然本实施方式中使用葡萄糖作为碳供应源,这是由于葡萄糖容易与覆盖层 104 中所含的磷酸盐基团反应,也可以使用能与磷酸盐基团反应的环单糖、直链单糖或多糖代替葡萄糖。

[0080] 应注意,虽然本实施方式中描述了将有机化合物加入第四次热处理的一个例子,但本发明的实施方式不限于此。有机化合物可以在第五次热处理之后加入以形成碳涂层 108。

[0081] 通过第四次热处理得到的正极活性材料 100 的颗粒粒度大于或等于 10nm 且小于或等于 100nm,优选大于或等于 20nm 且小于或等于 60nm。当正极活性材料 100 的颗粒粒度在上述范围内时,正极活性材料 100 的颗粒小;因此,锂离子可以容易地插入和脱离。因此,电力存储装置的速率特性得以改进,可以在短时间内进行充电和放电。

[0082] Li_2MSiO_4 的烘烤温度比 LiMPO_4 的烘烤温度高 100℃ 或更高。因此,可以将固溶体材料 106 的厚度制薄。

[0083] 可以使用溶胶-凝胶法、水热法、共沉淀法、喷涂干燥法等代替本实施方式中所述的方法作为芯 102 的成形方法。此外,可以使用溅射法、CVD 法、溶胶-凝胶法、水热法、共沉淀法等代替本实施方式中所述的方法作为覆盖层 104 的成形方法。

[0084] 本实施方式可以与任一其它实施方式结合使用。

[0085] (实施方式 2)

[0086] 本实施方式中,对使用实施方式 1 中所述成形步骤所得的电极材料作为正极活性材料的锂离子二次电池进行描述。图 2 示出锂离子二次电池的示意结构。

[0087] 图 2 中所示的锂离子二次电池中,正极 202、负极 207 和分隔器 (separator) 210 设置在外壳 220 中,与外部隔离,电解质溶液 211 填充在外壳 220 中。此外,分隔器 210 设置在正极 202 和负极 207 之间。

[0088] 第一电极 221 和第二电极 222 分别连接至正极集电器 200 和负极集电器 205,通过第一电极 221 和第二电极 222 进行充电和放电。此外,正极活性材料层 201 和分隔器 210 之间以及负极活性材料层 206 和分隔器 210 之间有一些间隙。但所述结构不限于此;正极活性材料层 201 可以与分隔器 210 接触,负极活性材料层 206 可以与分隔器 210 接触。此外,锂离子二次电池可以卷成圆柱形,分隔器 210 设置在正极 202 和负极 207 之间。

[0089] 在正极集电器 200 上形成正极活性材料层 201。正极活性材料层 201 包括实施方式 1 中形成的大量电极材料。另一方面,在负极集电器 205 上形成负极活性材料层 206。本说明书中,正极活性材料层 201 和其上形成有正极活性材料层 201 的正极集电器 200 统称为正极 202。负极活性材料层 206 和其上形成有负极活性材料层 206 的负极集电器 205 统称为负极 207。

[0090] 应注意,“活性材料”表示涉及离子的插入和脱离,其功能为载体的材料,并不包括含有葡萄糖的碳层等。因此,活性材料的电导率表示活性材料本身的电导率,不表示包括其表面上形成的碳层的活性材料层的电导率。

[0091] 可以使用具有高电导率的材料,例如铝或不锈钢,作为正极集电器 200。电极集电器 200 可以是箔状、片状、网状或类似合适的形状。

[0092] 在正极活性材料层 201 中,包括实施方式 1 中所述的正极活性材料 100,正极活性材料 100 包括含有由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物的芯 102 和含有由通式 LiMPO_4 表示的化

合物作为主要组分并覆盖芯 102 的覆盖层 104。另外,包括实施方式 1 中所述的正极活性材料 100 和覆盖所述正极活性材料 100 的碳涂层 108,正极活性材料 100 包括含有由通式 Li_2MSiO_4 表示的化合物的芯 102 和含有由通式 LiMPO_4 表示的化合物作为主要组分并覆盖芯 102 的覆盖层 104。优选固溶体材料 106 存在于芯 102 和覆盖层 104 之间。

[0093] 在实施方式 1 中所述的第四次热处理(主烘烤)之后,再次使用球磨机研磨正极活性材料 100 得到细粉末。将导电辅助剂、粘合剂或溶剂与所得的细粉末混合得到糊料。

[0094] 可以使用本身是电子导体且不会与电池装置中其它材料发生化学反应的材料作为导电辅助剂。例如,可以使用基于碳的材料,例如石墨、碳纤维、炭黑、乙炔黑和 VGCF(注册商标);金属材料,例如铜、镍、铝和银;以及其混合物的粉末、纤维等。导电辅助剂是辅助活性材料间电导率的材料;它填充在彼此分隔的活性材料之间并使得活性材料之间进行传导。

[0095] 可以使用多糖,例如淀粉、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、再生纤维素或二乙酰基纤维素;热塑性树脂,例如聚氯乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯或聚丙烯;或具有橡胶弹性的聚合物,例如乙烯-丙烯-二烯单体(EPDM)、磺化 EPDM、苯乙烯-丁二烯橡胶、丁二烯橡胶、氟橡胶或聚环氧乙烷作为粘合剂。

[0096] 用于电极材料的正极活性材料 100,导电辅助剂和粘合剂分别以 80-96 重量%、2-10 重量%和 2-10 重量%混合,总和为 100 重量%。此外,体积约等于电极材料、导电辅助剂和粘合剂混合体积的有机溶剂与其混合并加工为浆料状态。应注意,通过加工电极材料、导电辅助剂、粘合剂和有机溶剂混合物得到的浆料状态的物体也称为浆料。可以使用 N-甲基-2-吡咯烷酮、乳酸酯等作为溶剂。活性材料、导电辅助剂和粘合剂的比例优选以这样的方式适当地调节,例如,当活性材料和导电辅助剂在膜成形时具有低的粘附性的时候,使粘合剂的量增加,当活性材料具有高的阻抗的时候,使导电辅助剂的量增加。

[0097] 本发明中使用铝箔作为正极集电器 200,浆料滴落其上并通过浇铸法铺展得很薄。然后,通过辊压机将浆料进一步延伸,厚度变得均一。然后进行真空干燥(压力小于或等于 10Pa)或加热干燥(温度为 150°C 至 280°C)。从而在正极集电器 200 上形成正极活性材料层 201。正极活性材料层 201 理想的厚度选自范围 20 μm 至 100 μm 。优选适当地调节正极活性材料层 201 的厚度,使得不会产生裂纹和分离。此外,不仅当正极集电器是平板状时,而且当正极集电器卷成筒状时(虽然这取决于锂离子二次电池的形式),都优选正极活性材料层 201 不产生裂纹和分离。

[0098] 可以使用具有高电导率的材料,例如铜、不锈钢、铁或镍,作为负极集电器 205。

[0099] 使用锂、铝、石墨、硅或锗等作为负极活性材料层 206。负极活性材料层 206 可以通过涂覆法、溅射法或蒸发法等负极集电器 205 上形成。另外,可以单独使用各种材料作为负极活性材料层 206。理论上,与石墨相比,锗、硅、锂和铝的锂吸藏容量较大。当吸藏容量大时,即使小区域也能充分地进行充电和放电,可以得到作为负极的功能;因此,可以实现成本降低和二次电池的小型化。但是,对于硅等情况,其体积增加是锂吸藏之前体积的约 4 倍;因此,必须关注材料自身易损坏的可能性和爆炸的风险等。

[0100] 可以使用电解质是液态的电解质溶液,电解质是固态的固态电解质作为电解质。电解质溶液包含碱金属离子或碱土金属离子作为载体离子,该载体离子负责导电。碱金属离子的例子包括锂离子、钠离子和钾离子。碱土金属离子的例子包括钙离子、锶离子和钡离

子。

[0101] 例如,电解质溶液 211 包括溶剂和溶解在溶剂中的锂盐或钠盐。锂盐的例子包括氯化锂 (LiCl)、氟化锂 (LiF)、高氯酸锂 (LiClO₄)、四氟硼酸锂 (LiBF₄)、LiAsF₆、LiPF₆、Li (C₂F₅SO₂)₂N。钠盐的例子包括氯化钠 (NaCl)、氟化钠 (NaF)、高氯酸钠 (NaClO₄) 和氟硼酸钠 (NaBF₄)。

[0102] 用于电解质溶液 211 的溶剂的例子包括环碳酸酯 (例如,碳酸亚乙酯 (以下简称为 EC)、碳酸亚丙酯 (PC)、碳酸亚丁酯 (BC) 和碳酸亚乙烯酯 (VC));非环碳酸酯 (例如,碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸乙基甲基酯 (EMC),碳酸甲基丙基酯 (MPC)、碳酸甲基异丁基酯 (MIBC) 和碳酸二丙酯 (DPC));脂族羧酸酯 (例如,甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯和丙酸乙酯);非环醚 (例如,1,2-二甲氧基乙烷 (DME)、1,2-二乙氧基乙烷 (DEE)、乙氧基甲氧基乙烷 (EME)、和 γ -内酯如 γ -丁内酯);环醚 (例如,四氢呋喃和 2-甲基四氢呋喃);环砜 (例如,环丁砜);磷酸烷基酯 (例如,二甲亚砜和 1,3-二氧戊环,和磷酸三甲酯,磷酸三乙酯,和磷酸三辛酯);及其氟化物。上述溶剂均可以单独使用或结合使用。

[0103] 可以使用纸、无纺布物、玻璃纤维、合成纤维如尼龙 (聚酰胺)、维尼纶 (也称为维尼纶) (基于聚乙烯醇的纤维)、聚酯、丙烯酸类、聚烯烃或聚氨酯等作为分隔器 210。但是,应选择不溶于上述溶解质溶液 211 的材料。

[0104] 用于分隔器 210 的材料更具体的例子是基于氟基聚合物的高分子化合物、聚醚如聚环氧乙烷和聚环氧丙烷、聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯、聚丙烯腈、聚偏二氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯腈、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯亚胺、聚丁二烯、聚苯乙烯、聚异戊二烯和聚氨酯,其衍生物,纤维素,纸,和无纺布物,均可以单独使用或结合使用。

[0105] 上述锂离子二次电池进行充电时,正极末端连接至第一电极 221,负极末端连接至第二电极 222。电子经第一电极 221 从正极 202 中失去并经第二电极 222 转移至负极 207。此外,从正极的正极活性材料层 201 的活性材料中溶出锂离子,通过分隔器 210 到达负极 207,负极活性材料层 206 中的活性材料获得锂离子。锂离子和电子在该区域中聚集,吸藏在负极活性材料层 206 中。同时,正极活性材料层 201 中,电子从活性材料释放到外部,活性材料中所含的金属 M 发生氧化反应。

[0106] 放电时,在负极 207 中,负极活性材料层 206 释放锂离子,电子转移至第二电极 222。锂离子通过分隔器 210,到达正极活性材料层 201,正极活性材料层 201 中的活性材料获得锂离子。同时,来自负极 207 的电子也到达正极 202,金属 M 发生还原反应。

[0107] 上述制造的锂离子二次电池包括具有橄榄石结构的磷酸锂化合物或具有橄榄石结构的硅酸锂化合物作为正极活性材料。此外,将能引起载体产生的第二金属元素加入磷酸锂化合物或硅酸锂化合物中,从而改进体相电导率。因此,本实施方式中所得锂离子二次电池是具有高放电电容的锂离子二次电池,能高速地充电和放电。

[0108] 本实施方式中所述的结构和方法等可以适当地与其它实施方式中所述的任何结构和方法等结合使用。

[0109] (实施方式 3)

[0110] 本实施方式中,对实施方式 2 中所述的电力存储装置的应用实施例进行描述。

[0111] 实施方式 2 所述的电力存储装置可以在电子装置中使用,例如,照相机如数码相

机或摄像机、数码相框、移动电话机（也称为蜂窝电话或蜂窝电话机）、便携式游戏机、便携式信息终端或发声装置。此外，电力存储装置可以在电动推进车辆中使用，例如电动车、混合动力车、火车、养护车、卡车、轮椅和自行车。

[0112] 图 3A 显示移动电话的一个例子。在移动电话 410 中，显示器部分 412 结合在外壳 411 之内。外壳 411 设置有操作按钮 413、操作按钮 417、外部连接端口 414、扬声器 415 和麦克风 416 等。

[0113] 图 3B 显示电子书终端的一个例子。电子书终端 430 包括两个外壳，第一外壳 431 和第二外壳 433，二者通过铰链 432 彼此连接。第一和第二外壳 431 和 433 能以铰链 432 为轴打开和关闭。第一显示器部分 435 和第二显示器部分 437 分别结合在第一外壳 431 和第二外壳 433 中。此外，第二外壳 433 设置有操控按钮 439、电源开关 443 和扬声器 441 等。

[0114] 图 4 是电动轮椅 501 的透视图。电动轮椅 501 包括供使用者坐下的座位 503，座位 503 后面的靠背 505，座位 503 前面并低于座位 503 的脚凳 507，座位 503 左右两侧的扶手 509 和靠背 505 上方并在靠背 505 后面的把手 511。控制轮椅运行的控制器 513 安装在其中一个扶手 509 上。通过低于座位 503 的框 515 在座位 503 的前下方安装一对前轮 517，在座位 503 的后下方安装一对后轮 519。后轮 519 与具有马达、刹车、齿轮等的驱动部分 521 相连。控制部分 523 包括电池、电力控制器、控制装置等，安装在座位 503 下面。控制部分 523 与控制器 513 和驱动部分 521 相连。随着使用者操作控制器 513，驱动部分 521 通过控制部分 523 驱动。控制部分 523 控制向前移动、向后移动、转弯等操作和电动轮椅 501 的速度。

[0115] 实施方式 2 中所述的电力存储装置可以用作控制部分 523 的电池。控制部分 523 的电池可以通过使用插入式系统供电进行外部充电。

[0116] 图 5 显示电动车的一个例子。电力存储装置 651 设置在电动车 650 中。通过控制电路 653 控制电力存储装置 651 的电力输出，并供电至驱动装置 657。控制电路 653 由电脑 655 控制。

[0117] 驱动装置 657 包括 DC 电动机或 AC 电动机，单独使用或与内燃机结合使用。电脑 655 依据输入的数据，如操控数据（例如加速、减速或停止）和电力车 650 行驶中的数据（例如上坡或下坡数据，或驱动轮的负载数据），向控制电路 653 输出控制信号。控制电路 653 根据电脑 655 的控制信号调节电力存储装置 651 供应的电能，从而控制驱动装置 657 的输出。设置 AC 电动机时，结合使用将直流电转化为交流电的变流器。

[0118] 实施方式 2 中所述的电力存储装置可以用作电力存储装置 651 的电池。电力存储装置 651 可以通过使用插件系统供电来进行外部充电。

[0119] 应注意，当电力推进车辆是火车时，火车可以用顶挂式电缆或导轨供电进行充电。

[0120] 本实施方式可以与任一其它实施方式结合使用。

[0121] （实施方式 4）

[0122] 本实施方式中，将结合图 6 和图 7 中的框图描述根据本发明一个实施方式的电力存储装置用于无线电力供应系统（以下表示为 RF 电力供应系统）中的实施例。各框图中，独立的框表示电力接收装置和电力供应装置中的元件，这是根据其功能分类。但是，实际上很难根据其功能完全区分，某些情况下一个元件可能涉及多种功能。

[0123] 首先，参考图 6 描述 RF 电力供应系统。

[0124] 电力接收装置 800 是由电力供应装置 900 供电驱动的电子装置或电力推进车辆，电力接收装置在适当的情况下也可以用于由电力驱动的其他目的。电子装置的典型例子包括照相机如数码相机或摄像机、数码相机框、移动电话机（也称为蜂窝电话或蜂窝电话机）、便携式游戏机、便携式信息终端、放声装置、显示器装置和电脑等。电力推进车辆的典型例子包括电动车、混合动力车、电动火车、养护车、卡车和轮椅等。此外，电力供应装置 900 具有向电力接收装置 800 提供电能的功能。

[0125] 图 6 中，电力接收装置 800 包括电力接收装置部分 801 和电力负载部分 810。电力接收装置部分 801 至少包括一种电力接收装置天线电路 802、信号处理电路 803 和电力存储装置 804。电力供应装置 900 包括一种电力供应装置天线电路 901 和信号处理电路 902。

[0126] 电力接收装置天线电路 802 具有接收通过电力供应装置天线电路 901 传输的信号或传输信号至电力供应装置天线电路 901 的功能。信号处理电路 803 处理电力接收装置天线电路 802 接收到的信号，控制电力存储装置 804 的充电和电力存储装置 804 向电力负载部分 810 的供电。电力负载部分 810 是驱动部分，它接收电力存储装置 804 的电力并驱动电力接收装置 800。电力负载部分 810 的典型例子包括马达和驱动电路等。另一种电力负载部分在适当的情况下可以替代使用。电力供应装置天线电路 901 具有向电力接收装置天线电路 802 传输信号或者从电力接收装置天线电路 802 接收信号的功能。信号处理电路 902 控制电力供应装置天线电路 901 的运行。即，信号处理电路 902 可以控制电力供应装置天线电路 901 传输的信号的强度、频率等。

[0127] 使用根据本发明一个实施方式的电力存储装置作为 RF 电力供应系统中的电力接收装置 800 中所包含的电力存储装置 804。

[0128] 在 RF 电力供应系统中使用根据本发明一个实施方式的电力存储装置，其电力存储量比常规电力存储装置更大。因此，无线电力供应的时间间隔得以延长（不需要频繁的电力供应）。

[0129] 此外，在 RF 电力供应系统中使用根据本发明一个实施方式的电力存储装置，如果电力负载部分 810 的电力存储量与常规电力存储装置相同，则可以形成紧凑而轻巧的电力接收装置 800。因此，可以降低总成本。

[0130] 接下来，参照图 7 描述 RF 电力供应系统的另一个实施例。

[0131] 图 7 中，电力接收装置 800 包括电力接收装置部分 801 和电力负载部分 810。电力接收装置部分 801 至少包括电力接收装置天线电路 802、信号处理电路 803、电力存储装置 804、整流电路 805、调制电路 806 和电源电路 807。此外，电力供应装置 900 至少包括电力供应装置天线电路 901、信号处理电路 902、整流电路 903、调制电路 904、解调电路 905 和振荡电路 906。

[0132] 电力接收装置天线电路 802 具有接收通过电力供应装置天线电路 901 传输的信号或传输信号至电力供应装置天线电路 901 的功能。当电力接收装置天线电路 802 接收电力供应装置天线电路 901 传输的信号时，整流电路 805 具有根据电力接收装置天线电路 802 接收的信号产生 DC 电压的功能。信号处理电路 803 具有处理电力接收装置天线电路 802 接收到的信号，控制电力存储装置 804 的充电，和从电力存储装置 804 向电源电路 807 供电的功能。电源电路 807 具有将电力存储装置 804 存储的电压转换为电力负载部分所需的电压的功能。当某种响应信号从电力接收装置 800 传输到电力供应装置 900 时使用调制电路

806。

[0133] 使用电源电路 807 可以控制对电力负载部分 810 的供电。这样,可以抑制对电力负载部分 810 的超电压使用,减少电力接收装置 800 的退化和故障。

[0134] 此外,使用调制电路 806 可以使信号从电力接收装置 800 传输至电力供应装置 900。因此,当判断电力接收装置 800 的充电量并且电力接收装置 800 充进一定量的电时,信号从电力接收装置 800 传输至电力供应装置 900,从而停止电力供应装置 900 向电力接收装置 800 供电。因此,不可能对电力存储装置 804 完全充电,从而可以降低电力存储装置 804 由于过充导致的退化或故障并增加电力存储装置 804 的充电次数。

[0135] 电力供应装置天线电路 901 具有传输信号至电力接收装置天线电路 802 或者从电力接收装置天线电路 802 接收信号的功能。当信号传输至电力接收装置天线电路 802 时,信号处理电路 902 产生信号,传输至电力接收装置。振荡电路 906 是能产生某一频率的信号的电路。调制电路 904 具有根据信号处理电路 902 产生的信号和振荡电路 906 产生的某一频率的信号向电力供应装置天线电路 901 提供电压的功能。这样,信号从电力供应装置天线电路 901 中输出。另一方面,当接收到来自电力接收装置天线电路 802 的信号时,整流电路 903 具有对所接收的信号进行整流的功能。解调电路 905 从由整流电路 903 整流的信号中提取电力接收装置 800 传输至电力供应装置 900 的信号。信号处理电路 902 具有分析解调电路 905 提取的信号的功能。

[0136] 应注意,只要 RF 电力供应可以进行,电路之间可以提供任意电路。例如,在电力接收装置 800 接收电磁波和整流电路 805 产生 DC 电压后,如 DC-DC 转换器或调节器的电路可以产生恒定电压。这样可以抑制电力接收装置内部的超电压使用。

[0137] 使用根据本发明一个实施方式的电力存储装置作为 RF 电力供应系统中的电力接收装置 800 中所包含的电力存储装置 804。

[0138] 在 RF 电力供应系统中使用根据本发明一个实施方式的电力存储装置,其电力存储量比常规电力存储装置更大。因此,无线电力供应的时间间隔得以延长(不需要频繁的电力供应)。

[0139] 此外,在 RF 电力供应系统中使用根据本发明一个实施方式的电力存储装置,如果可以驱动电力负载部分 810 的电力存储量与常规电力存储装置相同,则可以形成紧凑而轻巧的电力接收装置 800。因此,可以降低总成本。

[0140] 应注意,当在 RF 电力供应系统中使用根据本发明一个实施方式的电力存储装置并且电力接收装置天线电路 802 和电力存储装置 804 彼此交叠时,优选不会因为由于电力存储装置 804 的充电放电导致电力存储装置 804 变形而改变电力接收装置天线电路 802 的阻抗。这是因为在某些情况下,天线的阻抗改变时,造成无法充分地供电。例如,电力存储装置 804 可以放置于使用金属或陶瓷形成的电池组中。应注意,这种情况下电力接收装置天线电路 802 和电池组优选彼此之间隔开几十微米或更多。

[0141] 在本实施方式中,对充电信号的频率没有限制,可以是任意频带,只要能传输电力即可。例如,充电信号可以是任意 135kHz 的 LF 频带(长波)、13.56MHz 的 HF 频带、900MHz 至 1GHz 的 UHF 频带和 2.45GHz 的微波频带。

[0142] 信号传输方法根据适当的情况可以从多种方法中选择,所述方法包括电磁耦合法、电磁感应法、共振法和微波法。在本发明一个实施方式中,为了防止由于含湿气的自来

物质（例如雨或泥）导致的能量损失，可以使用低频带的电磁感应法或共振法，优选使用 3MHz 至 30MHz 的短波、300kHz 至 3MHz 的中波、30kHz 至 300kHz 的长波或 3kHz 至 30kHz 的极长波。

[0143] 本实施方式可以与任一其它实施方式结合使用。

[0144] 此申请基于 2010 年 7 月 2 日向日本专利局提交的日本专利申请第 2010-151742 号，其整个内容通过引用结合于此。

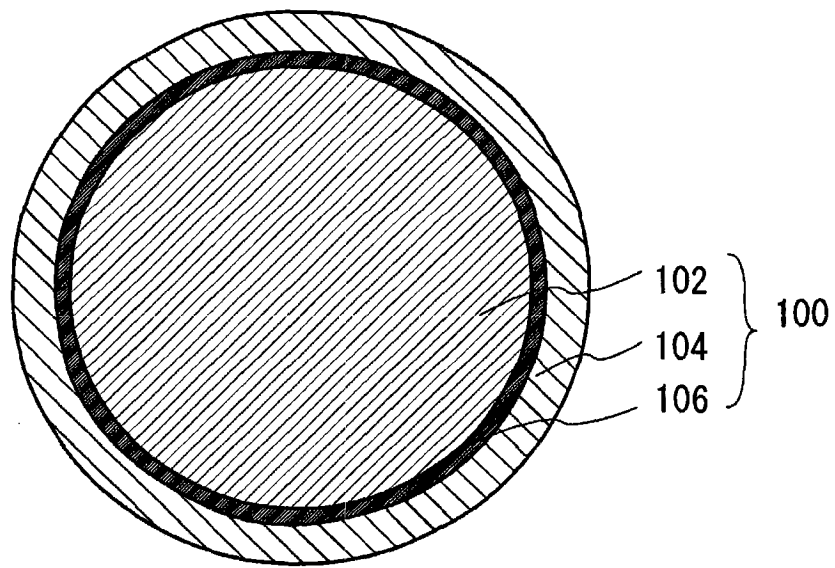


图 1A

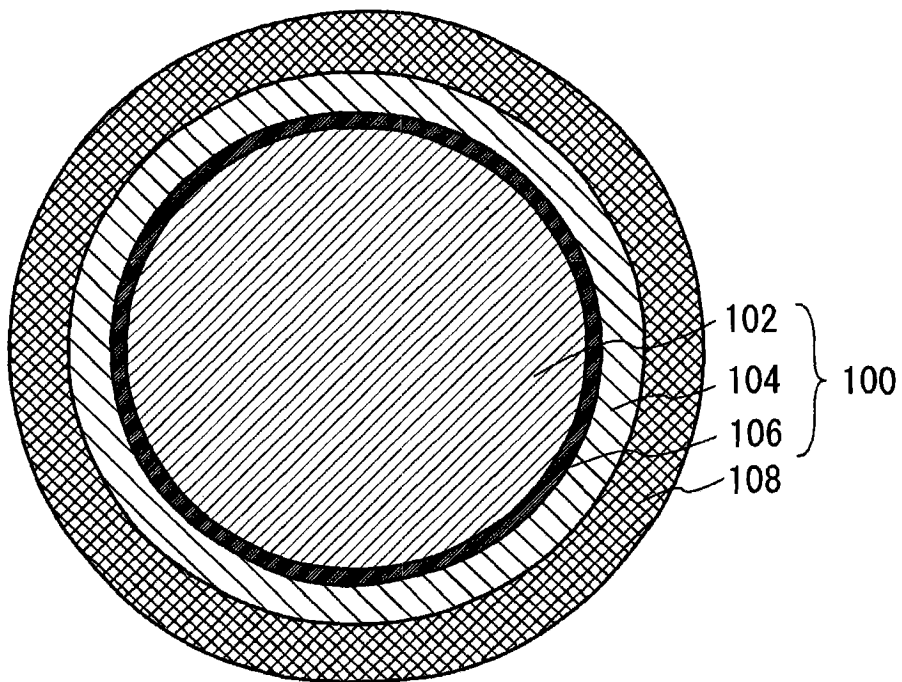


图 1B

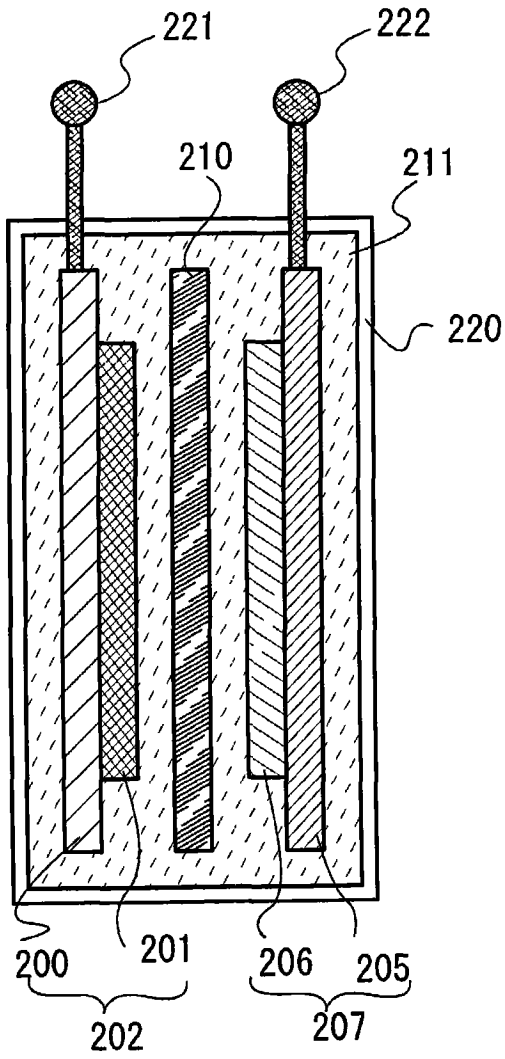


图 2

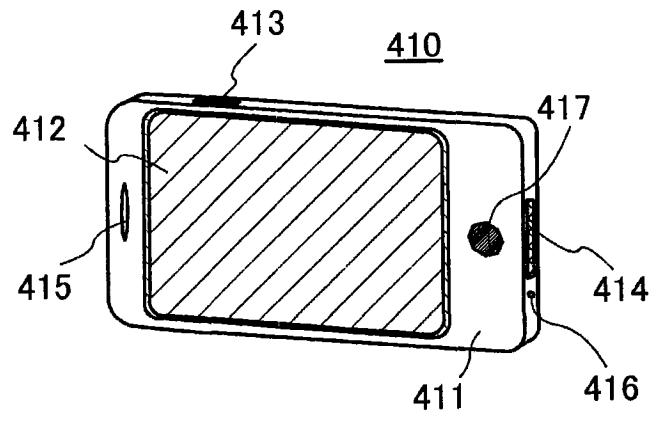


图 3A

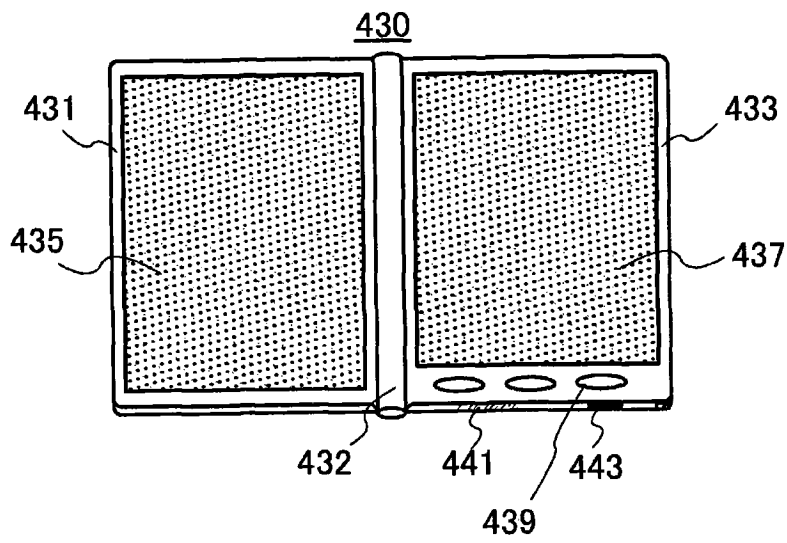


图 3B

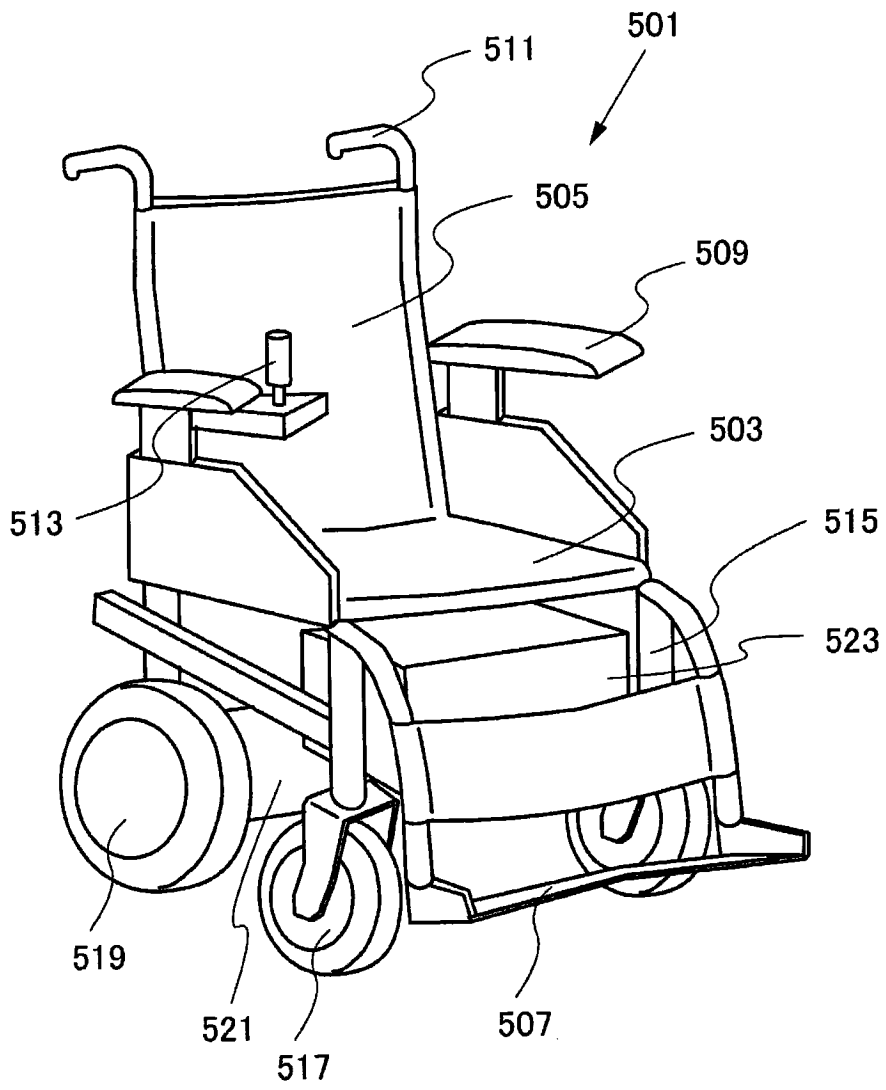


图 4

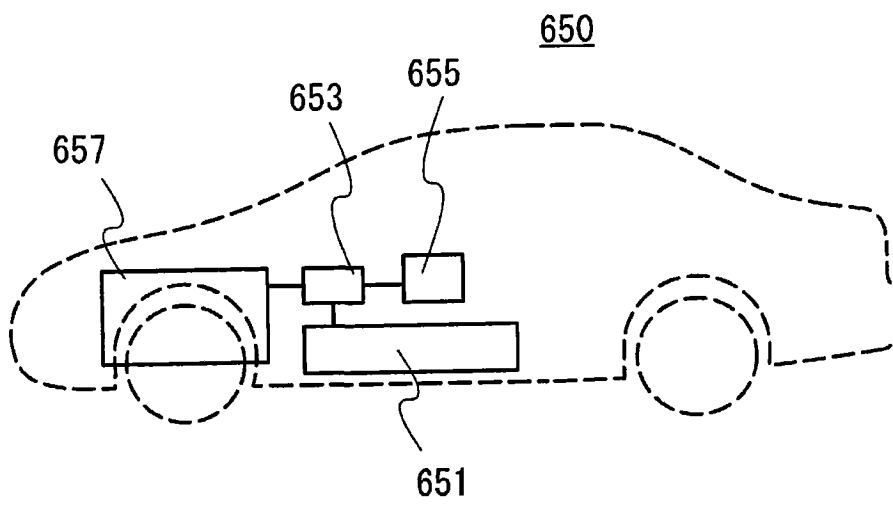


图 5

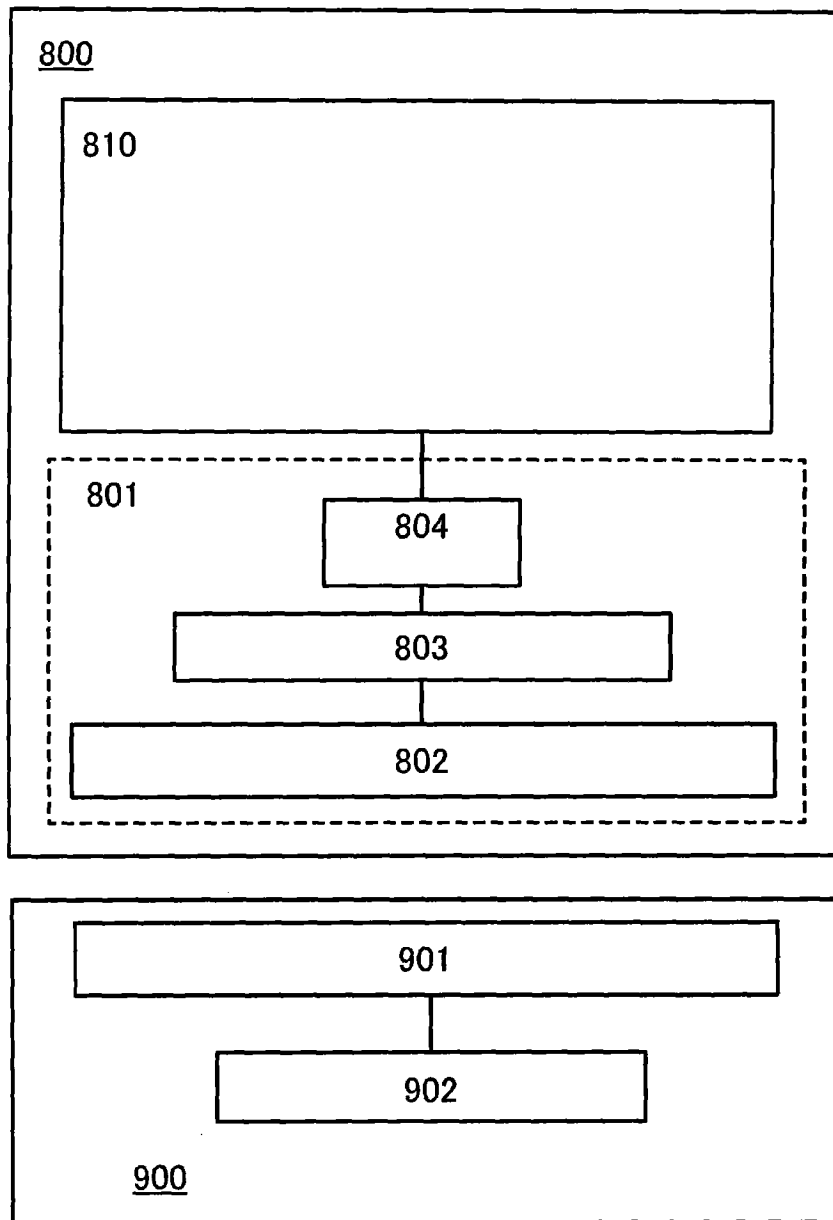


图 6

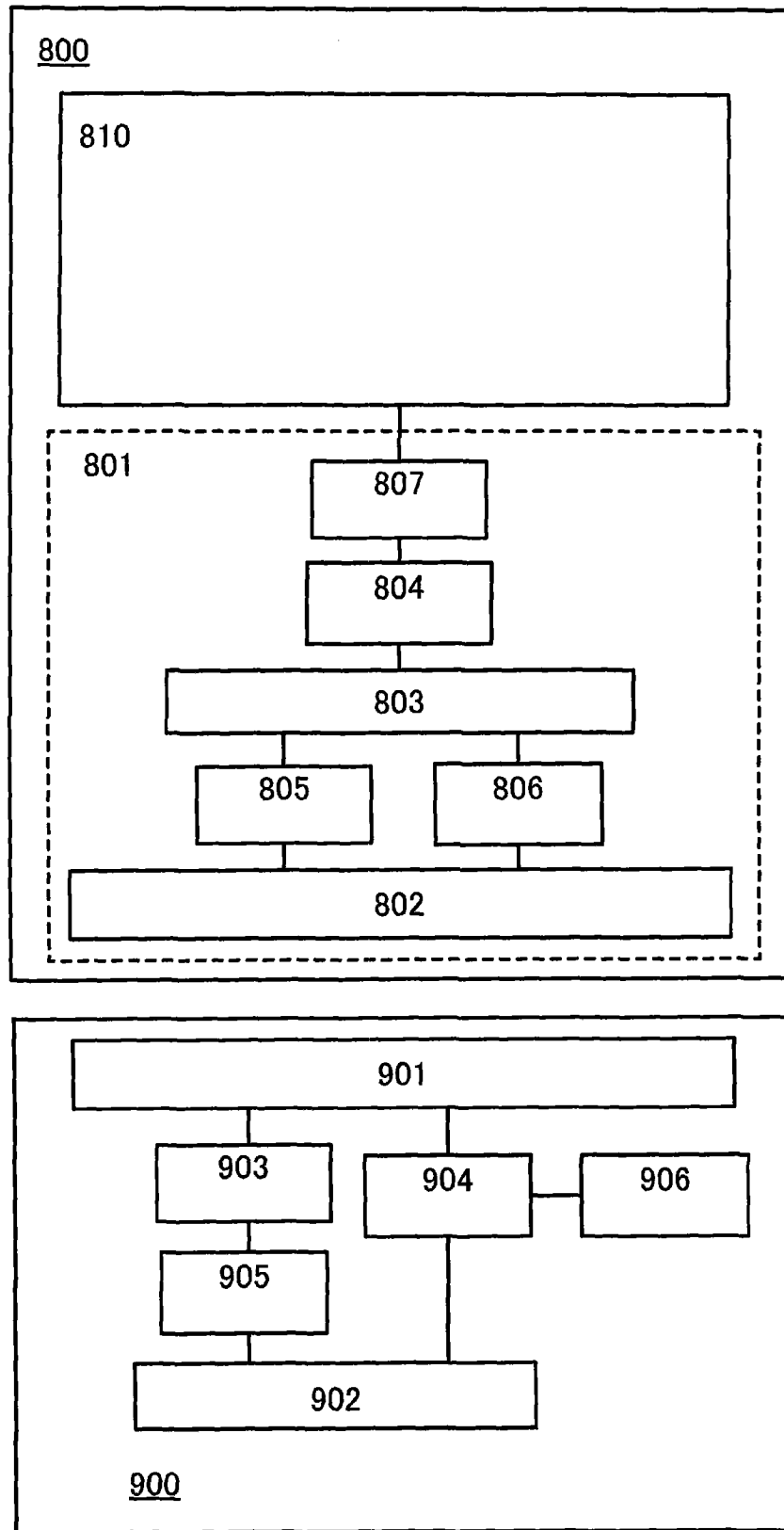


图 7