



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114258600 B

(45) 授权公告日 2024.05.24

(21) 申请号 202080057346.9  
 (22) 申请日 2020.07.02  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 114258600 A  
 (43) 申请公布日 2022.03.29  
 (30) 优先权数据  
 19184165.9 2019.07.03 EP  
 19184186.5 2019.07.03 EP  
 19184201.2 2019.07.03 EP  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2022.02.14  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/EP2020/068723 2020.07.02  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02021/001500 EN 2021.01.07  
 (73) 专利权人 尤米科尔公司  
 地址 比利时布鲁塞尔

专利权人 株式会社韩国尤米科尔  
 (72) 发明人 熊仓真一 梁太炫 延斯·鲍森  
 马克西姆·布朗吉诺  
 伊尔西·阿古斯蒂纳  
 (74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
 责任公司 11219  
 专利代理人 王潜 郭国清  
 (51) Int.Cl.  
 H01M 4/36 (2006.01)  
 H01M 4/505 (2010.01)  
 H01M 4/525 (2010.01)  
 (56) 对比文件  
 CN 102832389 A, 2012.12.19  
 CN 107207281 A, 2017.09.26  
 CN 107210422 A, 2017.09.26  
 CN 108023077 A, 2018.05.11 (续)  
 审查员 郭子航  
 权利要求书2页 说明书18页 附图5页

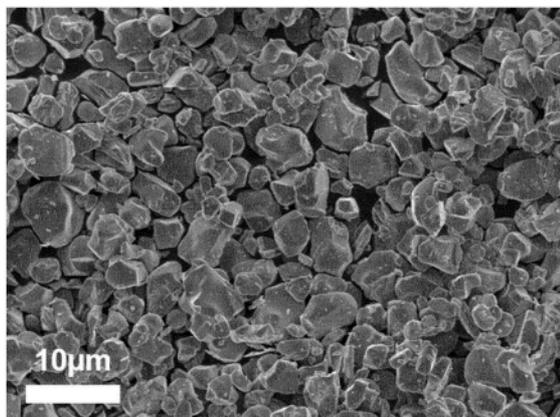
(54) 发明名称

作为用于可再充电锂离子电池的正电极活性材料的锂镍锰钴复合氧化物

(57) 摘要

本发明提供了一种适用于锂离子电池的正电极活性材料粉末,该正电极活性材料粉末包含锂过渡金属基氧化物粒子,该粒子包含芯和表面层,所述表面层在所述芯的顶部上,所述粒子包含以下元素:Li、金属M'和氧,其中金属M'具有式: $M' = (Ni_z Mn_y Co_x)_{1-k} A_k$ ,其中A为掺杂物, $0.55 \leq z \leq 0.89, 0.05 \leq y \leq 0.25, 0.05 \leq x \leq 0.25, x+y+z+k=1$ ,并且 $k \leq 0.01$ ;所述正电极活性材料粉末具有在 $3 \mu m$ 至 $15 \mu m$ 范围内的中值粒度D50,以及在5nm至200nm范围内,优选在5nm至150nm范围内的表面层厚度;所述表面层包含铝,铝含量相对于该正电极活性材料粉末的总重量大于或等于0.04wt%且小于或等于0.15wt%;所述表面层包含 $LiAlO_2$ 相和 $LiM''O_2$ 相,其中M''包含Al、Ni、Mn

和Co,所述 $LiAlO_2$ 以相对于该正电极活性材料粉末的M'的总原子含量大于或等于0.10at%且小于或等于0.30at%的含量存在于所述表面层中,所述 $LiM''O_2$ 相以相对于该正电极活性材料粉末的M'的总原子含量大于0.00at%且小于0.14at%的含量存在。



CN 114258600 B

[接上页]

**(56) 对比文件**

CN 108807887 A,2018.11.13	JP 5204913 B1,2013.06.05
CN 109037649 A,2018.12.18	US 2003035999 A1,2003.02.20
CN 109075327 A,2018.12.21	US 2004258836 A1,2004.12.23
CN 109256533 A,2019.01.22	US 2018019464 A1,2018.01.18
JP 2010129471 A,2010.06.10	US 2018034045 A1,2018.02.01
	US 2018269477 A1,2018.09.20
	WO 2017055977 A1,2017.04.06

1. 一种适用于锂离子电池的正电极活性材料粉末,所述正电极活性材料粉末包含锂过渡金属基氧化物粒子,所述锂过渡金属基氧化物粒子包含芯和表面层,所述表面层在所述芯的顶部上,所述粒子包含以下元素:Li、金属M'和氧,其中所述金属M'具有式: $M' = (Ni_z Mn_y Co_x)_{1-k} A_k$ ,其中A为掺杂物并且是以下元素中的一种或多种:Al、B、S、Mg、Zr、Nb、W、Si、Ba、Sr、Ca、Zn、Cr、V、Y和Ti, $0.50 \leq z \leq 0.89$ , $0.05 \leq y \leq 0.25$ , $0.05 \leq x \leq 0.25$ , $x+y+z+k=1$ ,并且 $k \leq 0.01$ ,

所述正电极活性材料粉末具有在 $3\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 范围内的中值粒度D50,以及在5nm至200nm范围内的表面层厚度,其中表面层厚度被定义为位于每个粒子的横截面周边的第一点与位于所述第一点和所述粒子的几何中心或质心之间限定的线上的第二点之间的最短距离,其中在第二点位置处通过STEM观察到晶体结构转变,

所述表面层包含铝,所述铝的含量相对于所述正电极活性材料粉末的总重量大于或等于0.04wt%且小于或等于0.15wt%,

所述表面层包含 $LiAlO_2$ 相和 $LiM''O_2$ 相,其中M''包含Al、Ni、Mn和Co,所述 $LiAlO_2$ 以相对于所述正电极活性材料粉末的M'的总原子含量大于或等于0.10at%且小于或等于0.30at%的含量存在于所述表面层中,所述 $LiM''O_2$ 相以相对于所述正电极活性材料粉末的M'的总原子含量大于0.00at%且小于0.14at%的含量存在。

2. 根据权利要求1所述的正电极活性材料粉末,其中所述正电极活性材料粉末具有在5nm至150nm范围内的表面层厚度。

3. 根据权利要求1所述的正电极活性材料粉末,其中所述芯包含以下元素:Li、M'和氧,其中M'具有式: $M' = Ni_z Mn_y Co_x A_k$ ,其中A为掺杂物, $0.60 \leq z \leq 0.86$ , $0.05 \leq y \leq 0.25$ , $0.05 \leq x \leq 0.25$ , $x+y+z+k=1$ ,并且 $k \leq 0.01$ 。

4. 根据权利要求1所述的正电极活性材料粉末,其中所述锂过渡金属基氧化物粒子具有大于或等于100的Al表面覆盖率 $A1/A2$ ,其中A1为包含在所述表面层中的元素Al、Ni、Mn、Co和S的原子比 $A1/(Ni+Mn+Co+Al+S)$ ,所述原子比A1是通过XPS光谱分析获得的,并且其中A2为通过ICP获得的原子比 $A1/(Ni+Mn+Co+Al+S)$ 。

5. 根据权利要求1至3中的任一项所述的正电极活性材料粉末,其中所述表面层具有在 $73.0 \pm 0.2\text{eV}$ 至 $74.5 \pm 0.2\text{eV}$ 结合能范围内的最大Al2p峰强度,所述强度是通过XPS光谱分析获得的。

6. 根据前述权利要求5所述的正电极活性材料粉末,其中所述表面层具有在 $73.6 \pm 0.2\text{eV}$ 至 $74.0 \pm 0.2\text{eV}$ 结合能范围内的最大Al2p峰强度。

7. 根据权利要求1至4中的任一项所述的正电极活性材料粉末,所述正电极活性材料粉末具有通式: $Li_{1+a} ((Ni_z Mn_y Co_x Al_v)_{1-k} A_k)_{1-a} O_2$ ,其中仅A为掺杂物,其中 $0.50 \leq z' \leq 0.89$ , $0.05 \leq y' \leq 0.25$ , $0.05 \leq x' \leq 0.25$ , $x'+y'+z'+v+k=1$ , $0.0014 \leq v \leq 0.0054$ , $-0.05 \leq a' \leq 0.05$ ,并且 $k \leq 0.01$ 。

8. 根据权利要求1至4中的任一项所述的正电极活性材料粉末,所述正电极活性材料粉末包括跨度在0.25-0.90范围内的多晶形态。

9. 一种用于制造根据权利要求1至8中任一项所述的正电极活性材料粉末的方法,所述方法包括以下连续步骤:

a) 制备锂过渡金属基氧化物化合物,

b) 将所述锂过渡金属基氧化物化合物与铝离子源湿法混合,从而获得混合物,以及  
c) 将所述混合物在温度为350°C至小于500°C的炉中在氧化气氛中加热1小时至10小时的时间,以获得所述正电极活性材料粉末。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述铝离子源是 $\text{NaAlO}_2$ 。

11. 根据权利要求9所述的方法,其中在步骤c)中所述温度为至多450°C。

12. 一种电池,所述电池包含根据权利要求1至8中任一项所述的正电极活性材料粉末。

13. 根据权利要求12所述的电池在电动汽车或混合动力电动汽车中的用途。

## 作为用于可再充电锂离子电池的正电极活性材料的锂镍锰钴复合氧化物

[0001] 技术领域和背景技术

[0002] 本发明涉及一种用于锂离子二次电池 (LIB) 的锂镍 (锰) 钴基氧化物正电极活性材料粉末, 该锂离子二次电池 (LIB) 适用于电动汽车 (EV) 和混合动力电动汽车 (HEV) 应用, 该正电极活性材料粉末包含锂过渡金属基氧化物粒子, 该粒子具有芯, 芯的顶部上设置有表面层。该粒子包含以下元素: Li、金属M'和氧, 其中金属M'具有式:  $M' = (Ni_z Mn_y Co_x)_{1-k} A_k$ , 其中A为掺杂物,  $0.50 \leq z \leq 0.89$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.25$ ,  $0.05 \leq x \leq 0.25$ ,  $x+y+z+k=1$ , 并且  $k \leq 0.01$ 。

[0003] 正活性材料被定义为在正电极中具有电化学活性的材料。对于活性材料, 必须理解材料在预定时间段内经受电压变化时能够捕获和释放Li离子。

[0004] 具体地, 本发明涉及一种高镍 (锰) 钴基氧化物正电极活性材料 (下文称为“hN(M)C化合物”), 即, 其中Ni与M'的原子比至少为50.0at%的hN(M)C化合物。

[0005] 在本发明的框架中, at%表示原子百分比。浓度的给定元素表达中的at%或“原子百分比”意指要求保护的化合物中所有原子的百分之多少是所述元素的原子。

[0006] 通过应用以下公式:  $E_{wt1} = \frac{(E_{at1} \times E_{aw1})}{\sum_{i=1}^n (E_{ati} \times E_{awi})} \times 100\%$ , 材料中第一元素E的重量百分比 (wt%) ( $E_{wt1}$ )

可转换为所述材料中所述第一元素E的给定原子百分比 (at%) ( $E_{at1}$ ), 其中 $E_{at1}$ 与 $E_{aw1}$ 的乘积除以材料中其他元素的 $E_{ati} \times E_{awi}$ 之和,  $E_{aw1}$ 为第一元素E的原子量 (或分子量)。n为整数, 表示包含在材料中的不同元素的数量。

[0007] 随着EV和HEV的发展, 产生了对符合此类应用条件的锂离子电池的需求, 并且因为hN(M)C化合物具有相对低廉的成本 (相对于锂钴氧化物化合物等替代物而言) 和较高的容量, 人们越来越多地探索hN(M)C化合物作为固态候选材料用作LIB的正电极活性材料。

[0008] 虽然hN(M)C化合物因上述优点而具有良好应用前景, 但也存在Ni原子含量高于50.0%时循环稳定性下降等缺点。

[0009] 因此, 目前需要获得具有足够高的首次放电容量 (即, 至少175mAh/g) 和循环寿命 (即, 在25°C下至少1900次循环, 直到LIB达到大约80%的保留容量) 同时在至少4.0V的工作电压下保持必要的低衰减率QF1C (即, 不超过12%) 的hN(M)C化合物, 这是在本发明的框架内, 在适用于(H)EV应用的LIB中使用这种hN(M)C化合物的先决条件。

[0010] 本发明的目的是提供一种正电极活性材料粉末, 其具有在25°C下至少1900次循环的改善的循环寿命以及至少175mAh/g的改善的第一充电容量, 所述参数通过本发明的分析方法获得。

### 发明内容

[0011] 通过提供根据权利要求1所述的正电极活性材料粉未来实现该目标, 该正电极活性材料粉末包括含有铝的表面层, 铝含量相对于该正电极活性材料粉末的总重量大于或等于0.04wt%且小于或等于0.15wt%。

[0012] 此外, 所述表面层包含 $LiAlO_2$ 和 $LiM''_{1-a}Al_aO_2$ , 其中Al取代了包含Ni、Mn和Co的M''。

[0013] 该表面层中 $\text{LiAlO}_2$ 相含量相对于该正电极活性材料粉末中M'的总原子含量大于或等于0.10at%且小于或等于0.30at%。

[0014] 该表面层中 $\text{LiM}''_{1-a}\text{Al}_a\text{O}_2$ 相含量相对于该正电极活性材料粉末中M'的总原子含量大于0.00at%且小于0.14at%。

[0015] 根据本发明所述的正电极活性材料粉末具有 $3\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 范围内的中值粒度D50,以及5nm至200nm范围内的表面层厚度。

[0016] 实际上观察到,使用根据EX1的正电极活性材料粉末实现了超过1900次循环的改善的循环寿命,在 $25^\circ\text{C}$ 为80%的容量保持率,以及超过 $175\text{mAh/g}$ 的改善的首次放电容量,该正电极活性材料粉末具有以下特征:

[0017] -该表面层中的铝含量相对于该粉末的总重量为0.10wt%,

[0018] - $\text{LiAlO}_2$ 含量相对于该粉末的M'的总原子含量为0.15at%,

[0019] - $\text{LiM}''_{1-a}\text{Al}_a\text{O}_2$ 含量相对于该粉末的M'的总原子含量为0.08at%。

[0020] EX1粉末的粒子具有平均厚度为10nm的表面层,并且它们的粒度分布的特征在于D50为 $3.9\mu\text{m}$ 。

[0021] 本发明涉及以下实施方案:

[0022] 实施方案1

[0023] 在第一方面,本发明涉及适用于锂离子电池的正电极活性材料粉末,所述正电极活性材料粉末包含锂过渡金属基氧化物粒子,所述粒子包含芯和表面层,所述表面层在所述芯的顶部上,所述粒子包含以下元素:

[0024] Li、金属M'和氧,其中金属M'具有式: $\text{M}' = (\text{Ni}_z\text{Mn}_y\text{Co}_x)_{1-k}\text{A}_k$ ,其中A为掺杂物, $0.50 \leq z \leq 0.89$ , $0.05 \leq y \leq 0.25$ , $0.05 \leq x \leq 0.25$ , $x+y+z+k=1$ ,并且 $k \leq 0.01$ ,所述正电极活性材料粉末具有在 $3\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 范围内的中值粒度D50,以及在1nm至200nm范围内,优选在5nm至200nm范围内的表面层厚度,

[0025] 所述表面层包含铝,铝含量相对于该正电极活性材料粉末的总重量大于或等于0.04wt%且小于或等于0.15wt%,

[0026] 所述表面层包含 $\text{LiAlO}_2$ 相和 $\text{LiM}''\text{O}_2$ 相,其中M''包含Al、Ni、Mn和Co,所述 $\text{LiAlO}_2$ 以相对于正电极活性材料粉末的M'的总原子含量大于或等于0.10at%且小于或等于0.30at%的含量存在于所述表面层中,所述 $\text{LiM}''\text{O}_2$ 相以相对于正电极活性材料粉末的M'的总原子含量大于0.00at%且小于0.14at%的含量存在。

[0027] 在该第一实施方案中,表面层具有优选5nm至15nm,更优选5nm至50nm,最优选5nm至100nm的厚度。

[0028] 厚度也可包括在5nm至150nm的范围内。

[0029] 优选地, $0.60 \leq z \leq 0.89$ 。

[0030] 更优选地, $0.70 \leq z \leq 0.89$ 。

[0031] 最优选地, $0.60 \leq z \leq 0.86$ 。

[0032] 尤其优选地, $z < 0.89$ 。

[0033] A源可在前体制备的共沉淀步骤期间注入到浆液中,或者可随后与所制备的前体共混,然后加热。例如,A源可以是硝酸盐、氧化物、硫酸盐或碳酸盐化合物,但不限于这些示例。通常添加掺杂物以改善正电极活性材料的性能,来支持锂扩散或抑制与电解质的副反

应。掺杂物通常均匀地分布在芯中。正电极活性材料中的掺杂物通过分析方法的组合来识别,如电感耦合等离子体(ICP)方法和TEM-EDS(透射电子显微镜-能量色散X射线光谱)的组合。

#### [0034] 实施方案2

[0035] 在第二实施方案中,优选地根据实施方案1,根据本发明所述的正电极活性材料粉末的粒子包含铝,并且具有XPS图案,该XPS图案具有在 $73.0 \pm 0.1\text{eV}$ 至 $74.5 \pm 0.2\text{eV}$ 、优选 $73.6 \pm 0.2\text{eV}$ 至 $74.0 \pm 0.2\text{eV}$ 结合能范围内的最大Al2p峰强度,所述强度通过XPS光谱分析获得。

[0036] 最大Al2p峰值在 $73.6\text{eV}$ 至 $74.0\text{eV}$ 范围内,表明表面层中Al的主要形式为 $\text{LiAlO}_2$ 。如表8所示,最大Al2p峰值在 $73.6\text{eV}$ 至 $74.0\text{eV}$ 范围内的hN(M)C化合物表现出更高的比容量(如表5所示)和更好的电池循环寿命(如表6所示)。

#### [0037] 实施方案3

[0038] 在第三实施方案中,优选地根据实施方案1或2,所述锂过渡金属基氧化物粒子具有大于或等于100的Al表面覆盖率 $A1/A2$ ,其中A1为包含在表面层中的元素Al、Ni、Mn、Co和S的原子比 $A1/(Ni+Mn+Co+Al+S)$ ,所述原子比A1通过XPS光谱分析获得,并且其中A2为通过ICP获得的原子比 $A1/(Ni+Mn+Co+Al+S)$ 。

[0039] A1通过以下方法获得,该方法包括以下连续步骤:

[0040] 1) 获取锂过渡金属基氧化物粒子的XPS光谱;

[0041] 2) 对所述XPS光谱进行去卷积,以便识别三个不同的峰(A1峰1、A1峰2和A1峰3),这些峰具有三个相应的面积(面积\_1,面积\_2,面积\_3),分别分配到 $\text{LiM}^{n-1-a}\text{Al}_a\text{O}_2$ (A1峰1;面积\_1) $\text{LiAlO}_2$ (A1峰2;面积\_2),和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (A1峰3;面积\_3)化合物;

[0042] 3) 通过对所述三个不同峰的面积(面积\_1至面积\_3)求和来计算总Al2p峰面积值;以及

[0043] 4) 将所述Al2p峰面积值转换为原子比 $A1(\text{at}\%/\text{at}\%) = (A1/(Ni+Mn+Co+Al+S))$

[0044] 步骤4) 根据以下方法获得,所述方法包括以下连续步骤:

[0045] a) 使用具有Smart背景函数的Thermo Scientific Advantage软件拟合Ni、Mn、Co和S的主要XPS峰,以获得每种元素的峰面积;

[0046] b) 使用Thermo Scientific Advantage软件和Scofield相对灵敏度库,将从步骤4a)获得的Ni、Mn、Co和S峰面积以及从步骤3)获得的A1峰面积转换为at%。

[0047] c) 通过将A1 at%的值除以Ni、Mn、Co、Al和S at%的总和,将所述Al2p at%转化为A1。

[0048] 至少为100的A1表面覆盖率 $A1/A2$ 值说明表面层中铝的均匀分布存在于芯的顶部上。如表9所示,在表面层中具有A1的均匀分布的hN(M)C化合物表现出更高的比容量(如表5所示)和更好的电池循环寿命(如表6所示)。

#### [0049] 实施方案4

[0050] 在第四实施方案中,优选地根据前述实施方案中的任一项,根据本发明所述的hNMC阴极材料具有整体形态。

[0051] 整体形态代表在适当的显微镜技术如扫描电镜(SEM)中观察到的单个粒子或由两个或三个初级粒子组成的次级粒子的形态。在由SEM提供的以下情况下粉末被称为整体粉

末:在至少 $45\mu\text{m}$ 乘以至少 $60\mu\text{m}$ (即,至少 $2700\mu\text{m}^2$ ),优选地 $100\mu\text{m}$ 乘以至少 $100\mu\text{m}$ (即,至少 $10000\mu\text{m}^2$ )的视野中,80%或更多的粒子具有整体形态。多晶形态代表由多于三个初级粒子组成的次级粒子的形态。图1.1和图1.2分别显示了具有整体和多晶形态的粒子的SEM图像的示例。

#### [0052] 实施方案5

[0053] 在第五实施方案中,优选地根据前述实施方案中的任一项,正电极活性材料粉末具有通式: $\text{Li}_{1+a}(\text{Ni}_z\text{Mn}_y\text{Co}_x\text{Al}_v)_{1-k}\text{A}_k)_{1-a}\text{O}_2$ ,其中仅A为掺杂物,其中: $0.50\leq z'\leq 0.89$ , $0.05\leq y'\leq 0.25$ , $0.05\leq x'\leq 0.25$ , $x'+y'+z'+v+k=1$ , $0.0014\leq v\leq 0.0054$ , $-0.05\leq a'\leq 0.05$ ,并且 $k\leq 0.01$ 。

[0054] 优选地, $0.60\leq z'\leq 0.89$ 。

[0055] 更优选地, $0.70\leq z'\leq 0.89$ 。

[0056] 最优选地, $0.60\leq z'\leq 0.86$ 。

[0057] 尤其优选地, $z'<0.89$ 。

#### [0058] 实施方案6

[0059] 在第六实施方案中,优选地根据前述实施方案中的任一项,A为以下元素中的一种或多种元素:Al、B、S、Mg、Zr、Nb、W、Si、Ba、Sr、Ca、Zn、Cr、V、Y和Ti。

#### [0060] 实施方案7

[0061] 在第七实施方案中,优选地根据前述实施方案中的任一项,表面层的厚度被定义为位于每个粒子的横截面周边的第一点与位于所述第一点和所述粒子的几何中心(或质心)之间限定的线上的第二点之间的最短距离,其中在第二点位置处通过STEM观察到晶体结构转变。晶体结构转变可包括从表面层中的混合立方体和尖晶石结构转变为粒子芯中的分层结构。

[0062] 所有上文提供的实施方案1至7是可组合的。

[0063] 本发明涉及根据前述实施方案1至7中任一项所述的正电极活性材料粉末在电池中的用途。

[0064] 本发明还包括用于制造根据前述实施方案1至7中任一项所述的正电极活性材料粉末的方法,该方法包括以下步骤:

[0065] -制备锂过渡金属基氧化物化合物,

[0066] -将所述锂过渡金属基氧化物化合物与铝离子源混合,优选与 $\text{NaAlO}_2$ 混合,从而获得混合物,以及

[0067] -将该混合物在温度为 $350^\circ\text{C}$ 至小于 $500^\circ\text{C}$ ,优选地至多 $450^\circ\text{C}$ 的炉中在氧化气氛中加热1小时至10小时的时间,以获得根据本发明的正电极活性材料粉末。

### 附图说明

[0068] 图1.1.具有整体形态的粒子的SEM图像

[0069] 图1.2.具有多晶形态的粒子的SEM图像

[0070] 图2.拟合过程之前EX1的XPS Al峰去卷积(x轴:结合能,y轴:计数)

[0071] 图3.拟合过程之后EX1的XPS Al峰去卷积(x轴:结合能,y轴:计数)

[0072] 图4: $4\mu\text{m}$ 整体NMC的DQ1与QF1C图(x轴:DQ1,y轴:QF1C)

- [0073] 图5.4.20V和25℃下EX1和CEX1-B的全电池循环稳定性比较(x轴:循环数,y轴:容量保持率)
- [0074] 图6.多晶NMC(EX2和CEX5)和高Ni NMC(CEX6)的DQ1与QF1C图(x轴:DQ1,y轴:QF1C)
- [0075] 图7.EX1、CEX1、CEX3、CEX7的XPS Al2p峰比较(x轴:结合能,y轴:计数)
- [0076] 图8.EX1的TEM成像显示从表面层到芯的方向上的晶体结构转变

### 具体实施方式

[0077] 在附图和以下具体实施方式中,对优选的实施方案进行了详细描述以能够实践本发明。尽管参照这些特定的优选的实施方案描述了本发明,但应当理解,本发明不限于这些优选的实施方案。本发明包括许多替代、修改和等同形式,考虑到以下具体实施方式和附图,这些形式将是显而易见的。

[0078] 在实施例中使用以下分析方法:

[0079] A. 纽扣电池测试

[0080] A1. 纽扣电池制备

[0081] 为了制备正电极,使用高速均化器制备在溶剂(NMP,Mitsubishi)中含有按重量计90:5:5的正电极活性材料粉末、导体(Super P,Timcal)和粘结剂(KF#9305,Kureha)的浆料。使用具有230μm间隙的刮涂刀涂覆器将均化浆料涂抹在铝箔的一面上。将经浆料涂抹的铝箔在120℃的烘箱中干燥,然后使用压延工具压制。然后再次在真空烘箱中干燥,以完全移除电极膜中的剩余溶剂。纽扣电池在充满氩气的手套箱中组装。隔膜(Celgard 2320)位于正电极和用作负电极的锂箔片之间。将含1M LiPF<sub>6</sub>的EC:DMC(1:2)用作电解质,并且滴在隔膜和电极之间。然后,将纽扣电池完全密封以防止电解质渗漏。

[0082] A2. 测试方法

[0083] 使用Toscat-3100计算机控制的恒电流循环站(来自Toyo)将每个纽扣电池在25℃下循环。用于评估样品的纽扣电池测试计划表详述于表2中。计划表使用160mA/g的1C电流定义,并且包括在4.3V-3.0V/Li金属窗口范围内评估0.1C下的倍率性能。以恒定电流模式(CC)测量初始充电容量CQ1和放电容量DQ1。

[0084] QF1C是外推到100次循环的容量衰减率,并且计算为:

$$[0085] \quad QF1C (\%/100) = \left(1 - \frac{DQ_{35}}{DQ_8}\right) \times \frac{100}{27} \times 100$$

[0086] 表2:纽扣电池测试计划

循环次数	充电				放电			
	C 倍率	终止电流	休息(min)	V/Li 金属 (V)	C 倍率	终止电流	休息(min)	V/Li 金属 (V)
1	0.10	-	30	4.3	0.10	-	30	3.0
2	0.25	0.05C	10	4.3	0.20	-	10	3.0
3	0.25	0.05C	10	4.3	0.50	-	10	3.0
4	0.25	0.05C	10	4.3	1.00	-	10	3.0
5	0.25	0.05C	10	4.3	2.00	-	10	3.0
6	0.25	0.05C	10	4.3	3.00	-	10	3.0
7	0.25	0.1C	10	4.5	0.10	-	10	3.0
8	0.25	0.1C	10	4.5	1.00	-	10	3.0
9~33	0.50	0.1C	10	4.5	1.00	-	10	3.0
34	0.25	0.1C	10	4.5	0.10	-	10	3.0
35	0.25	0.1C	10	4.5	1.00	-	10	3.0

[0087] B. 全电池测试

[0088] B1. 全电池制备

[0089] 如下制备650mAh(柔性)袋式电池:将正电极活性材料、导体(Super-P, Timcal)、作为导电剂的石墨(KS-6, Timcal)和作为粘结剂的聚偏二氟乙烯(PVDF 1710, Kureha)添加到作为分散介质的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,使得正电极活性材料粉末、导电剂以及粘结剂的质量比设定为92/3/1/4。之后,捏合该混合物以制备混合物浆料。然后将所得的混合物浆料施加到由15 $\mu$ m厚的铝箔制成的集流体的两侧上。施加区域的宽度为43mm,长度为405mm。正电极活性材料的典型负载重量为约11.5 $\pm$ 0.2mg/cm<sup>2</sup>。然后干燥电极并使用120kgf(1176.8N)的压力压延至3.4 $\pm$ 0.05g/cm<sup>3</sup>的电极密度。另外,将用作阴极集流片的铝板电弧焊接到该正电极的端部。

[0090] 使用可商购获得的负电极。简而言之,在10 $\mu$ m厚的铜箔的两侧上施加质量比为96/2/2的石墨、羧甲基纤维素钠(CMC)和苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)的混合物。将用作负电极集流片的镍板电弧焊接到该负电极的端部。负电极活性材料的典型负载重量为8 $\pm$ 0.5mg/cm<sup>2</sup>。

[0091] 将六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)盐以1.0mol/L的浓度溶解于体积比为1:1:1的碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合溶剂中,得到非水性电解质。将1wt%碳酸亚乙烯酯(VC)、0.5wt%双(草酸)硼酸锂(LiBOB)和1wt%LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>作为添加剂引入上述电解质中。

[0092] 为了获得螺旋卷绕电极组件,使用卷芯棒螺旋卷绕正极片、负极片和夹在它们之间的由厚度为20 $\mu$ m的微孔聚合物膜(Celgard<sup>®</sup> 2320, Celgard)制成的隔膜片。然后将该组件和该电解质放入露点为-50 $^{\circ}$ C的风干室中的铝层压袋中,从而制备扁平袋式锂二次蓄电池。当充电至4.2V时,该二次电池的设计容量为650mAh。将非水性电解质溶液在室温下浸渍8小时。将该蓄电池以其预期容量的15%进行预充电,并在室温老化一天。然后将该蓄电池脱气并密封铝袋。如下制备电池以供使用:在CC模式(恒定电流)下,使用0.2C的电流(其中1C=650mA)将电池充电直至4.2V,然后在CV模式(恒定电压)下充电直至达到C/20的截止电流,然后在CC模式下以0.5C倍率放电,降至2.7V的截止电压。

[0093] B2. 全电池循环寿命测试

[0095] 将制备好的全电池在以下条件下于25℃进行多次充放电,以确定其充放电循环性能:

[0096] 一在CC模式下以1C倍率进行充电,最高至4.2V,然后在CV模式下充电直至达到C/20,

[0097] 一然后将电池放置休息10分钟,

[0098] 一在CC模式下以1C倍率进行放电,降至2.7V,

[0099] 一然后将电池放置休息10分钟,

[0100] 一进行充放电循环,直到蓄电池达到约80%的剩余容量。每100次循环,在CC模式下以0.2C倍率进行一次放电,降至2.7V。

[0101] C. 电感耦合等离子体 (ICP) 分析

[0102] 使用Agilent ICP 720-ES,通过电感耦合等离子体 (ICP) 方法测量正电极活性材料化合物的组成。在锥形瓶中将1g粉末样品溶解于50mL高纯度盐酸中。用表面皿覆盖该锥形瓶并在380℃的热板上加热该锥形瓶直到前体完全溶解。在冷却至室温后,将锥形瓶中的溶液倒入250mL容量瓶中。之后,用去离子水填充容量瓶直至250mL刻度,然后完全均化。用移液管取出适量溶液,转入250mL容量瓶以进行第二次稀释,此时向容量瓶中装入内标液和10%的盐酸直至250mL刻度,然后均化。最后,将该溶液用于ICP测量。Al与Ni、Mn、Co、Al和S的总量的原子比(Al/(Ni+Mn+Co+Al+S) (at%))被命名为A2。

[0103] D. X射线光电子能谱 (XPS) 分析

[0104] D1. 测量条件

[0105] 在本发明中,X射线光电子能谱 (XPS) 用于识别和确定存在于根据本发明的阴极材料粒子的表面层中的Al基化合物或相中的每一者的含量(以at%计)。

[0106] 此类识别包括执行:i) 通过XPS识别的Al2p峰的拟合(参见章节D2—XPS峰处理),以及ii) 通过计算经由Al2p峰的拟合识别的化合物中的每一者的含量而进行的定量相分析(参见章节D3—Al基化合物的含量)。

[0107] 另外,XPS用于本发明的框架中以测量Al表面覆盖率值,该值指示根据本发明的粒子的表面层中所述Al分布的均匀性程度。

[0108] D2. XPS峰处理

[0109] 在XPS测量中,从样品表面层的前几纳米(例如,1nm至10nm)处采集信号。因此,通过XPS测量的所有元素都包含在表面层中。假设表面层中的已识别相分布均匀。

[0110] XPS原始数据的定量相分析基于XPS信号的处理,该处理导致XPS峰的去卷积并确定现有的Al基化合物对去卷积峰贡献。

[0111] 进行XPS峰去卷积以获得原子Al基化合物的不同贡献,该原子Al基化合物包含所研究的正电极活性材料粒子的表面层中的 $\text{LiM}^{1-a}\text{Al}_a\text{O}_2$ 、 $\text{LiAlO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。通过在表面上对未与Li发生反应的 $\text{NaAlO}_2$ 加热形成 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。

[0112] 为根据本发明的正电极活性材料粉末测量的XPS峰基本上为位于窄结合能范围内的多个亚峰的组合。在从70eV到79eV的结合能范围处出现(或居中)最大强度的Al2p峰由不同含Al化合物的不同亚峰贡献组成。每个亚峰的位置(最大强度的位置)彼此不同。

[0113] 本发明中的包括XPS峰去卷积过程的XPS信号处理遵循下文提供的步骤:

[0114] 步骤1) 通过线性函数去除背景,

[0115] 步骤2) 决定拟合模型的公式,

[0116] 步骤3) 决定拟合模型的公式中变量的约束,

[0117] 步骤4) 在计算之前决定变量的初始值,

[0118] 步骤5) 进行计算

[0119] 步骤1) 通过线性函数去除背景

[0120] 在本发明中,使用在 $65 \pm 0.5\text{eV}$ 至 $85 \pm 0.5\text{eV}$ 范围内的Al2p窄程扫描的光谱来进行XPS信号处理,其中光谱包括在70eV至85eV范围内具有最大强度(或居中)的Al2p峰并且与Ni3p峰重叠,这些峰中的每个峰在65eV至71eV范围内具有最大强度(或居中)。在 $65.0 \pm 0.5\text{eV}$ 至 $81.5 \pm 0.5\text{eV}$ 范围内,测量数据点的背景被线性基线化。

[0121] 步骤2) 决定拟合模型的公式

[0122] Ni3p峰有四个亚峰,Al2p峰有三个亚峰,峰中心在 $65.0 \pm 0.5\text{eV}$ 至 $81.5 \pm 0.5\text{eV}$ 范围内。峰被标记为Ni3p1、Ni3p1卫星、Ni3p2、Ni3p2卫星、Al峰1、Al峰2和Al峰3。卫星峰是在比其主峰的结合能高几个eV处出现的较小附加峰。其与来自XPS仪器中阳极材料的未过滤X射线源相关联。Al峰1至Al峰3对应于存在于粒子表面层中的化合物,每个峰分别与以下各项相关:i)  $\text{LiM}''_{1-a}\text{Al}_a\text{O}_2$ 相,ii)  $\text{LiAlO}_2$ 相和iii)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相。

[0123] 表1示出了 $\text{LiM}''_{1-a}\text{Al}_a\text{O}_2$ 相、 $\text{LiAlO}_2$ 相和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相的最大峰强度位置范围的参考。Al峰1的结合能范围随掺杂在结构中的Al的量而变化。

[0124] 表1: XPS峰参考

峰	结合能范围 (eV)	化合物归属	参考文献
Al 峰 1	72.6-73.1	$\text{LiM}''_{1-a}\text{Al}_a\text{O}_2$	Chem. Mater. 第 19 卷, 第 23 期, 第 5748-5757 页, 2007 年; J. Electrochem. Soc., 154(12)A1088-1099, 2007; 和 Chem. Mater. 第 21 卷, 第 23 期, 第 5607-5616 页, 2009 年。
[0125] Al 峰 2	73.5-73.9	$\text{LiAlO}_2$	Moulder, J. F., XPS 手册, Perkin-Elmer, 1992 年
Al 峰 3	73.9-74.3	$\text{Al}_2\text{O}_3$	

[0126] 拟合模型的公式是根据伪Voigt公式,其为通常用于XPS峰拟合的高斯函数和洛伦兹函数的组合。公式为:

$$[0127] \quad y = y_0 + A' \left[ m_u \frac{2}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} + (1 - m_u) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w} e^{-\frac{4 \ln 2}{w^2}(x - x_c)^2} \right]$$

[0128] 其中 $y_0$  = 偏移量, $x_c$  = 亚峰的中心位置, $A'$  = 亚峰的面积, $w$  = 亚峰的宽度(半峰全宽或FWHM),并且 $m_u$  = 轮廓形状因子。

[0129] 步骤3) 决定拟合模型的公式中变量的约束

[0130] 五个变量( $y_0, x_c, A', w, m_u$ )的约束条件描述如下:

[0131]  $-y_0$  (偏移量):

[0132] 所有7个亚峰中的 $y_0$ 为0。

[0133]  $-x_c$  (亚峰的中心位置):

[0134] Ni3p1的 $x_c \geq 66.0\text{eV}$ ;

- [0135] Ni3p1的 $X_c \leq \text{Ni3p1卫星的} X_c - 0.7\text{eV}$ ;
- [0136] Ni3p1卫星的 $X_c \leq \text{Ni3p2的} X_c - 0.7\text{eV}$ ;
- [0137] Ni3p2的 $X_c \leq 72\text{eV}$ ;
- [0138] Ni3p2的 $X_c \leq \text{Ni3p2卫星的} X_c - 0.7\text{eV}$ ;
- [0139]  $72.3\text{eV} \leq \text{A1峰1的} X_c \leq 73.3\text{eV}$ ;
- [0140]  $73.5\text{eV} \leq \text{A1峰2的} X_c \leq 73.9\text{eV}$ ;以及
- [0141]  $73.9\text{eV} \leq \text{A1峰3的} X_c \leq 74.3\text{eV}$ 。
- [0142] A1峰1到A1峰3的 $X_c$ 的范围确定自Chem.Mater.第19卷,第23期,第5748-5757页,2007年;J.Electrochem.Soc.,154(12)A1088-1099,2007;和Chem.Mater.第21卷,第23期,第5607-5616页,2009年。
- [0143] -A' (亚峰面积):
- [0144] Ni3p1的 $A' * 0.1 \leq \text{Ni3p1卫星的} A' * 1.2 \leq \text{Ni3p1的} A'$ ;
- [0145] Ni3p2的 $A' * 0.1 \leq \text{Ni3p2卫星的} A'$ ;以及
- [0146] 所有7个亚峰的A'均大于1.0。
- [0147] -w (亚峰的宽度):
- [0148]  $1.2 \leq w \leq 1.8$
- [0149] - $M_u$  (轮廓形状因子):
- [0150]  $0.1 \leq m_u \leq 0.9$
- [0151] 步骤4) 在计算之前决定变量的初始值
- [0152] 当通过以下步骤获得变量的初始值时,可再现拟合亚峰的计算:
- [0153] 1)  $y_0$ 、w和 $m_u$ 的初始值分别设定为0、1.5和0.7。
- [0154] 2) 亚峰Ni3p1、Ni3p1卫星、Ni3p2、Ni3p2卫星、A1峰1、A1峰2和A1峰3的 $x_c$ 的初始值分别为67.0eV、68.0eV、69.0eV、70.0eV、73.0eV、73.7eV和74.3eV。
- [0155] 3) 亚峰Ni3p1、Ni3p1卫星、Ni3p2和Ni3p2卫星的A'的初始值通过以下过程获得:
- [0156] 3.a) Ni3p1的亚峰的A'为Ni3p峰的最大峰强度乘以1.5倍,其中该峰的形状被估计为底边为3eV的三角形。
- [0157] 3.b) Ni3p2的亚峰的A'为Ni3p1的亚峰的A'的60%。
- [0158] 3.c) Ni3p1卫星的亚峰的A'为Ni3p1的亚峰的A'的80%。
- [0159] 3.d) Ni3p2卫星的亚峰的A'为Ni3p2的亚峰的A'的80%。
- [0160] 4) 峰A1峰1、A1峰2和A1峰3的A'的初始值通过以下步骤获得:
- [0161] 4.a) 根据以下公式计算A12p的三个亚峰的A'值:
- [0162]  $A' = \text{分数因子 (FF)} \times \text{估计面积} \times \text{归一化因子 (NF)}$
- [0163] 分数因子 (FF) 是在 $x_0$ 至 $x_n$ 范围内A12p的三个亚峰的 $x_c$ 的函数,其中 $x_0 = 72.8\text{eV}$ 并且 $x_n = 74.6\text{eV}$ 。A1峰1的强度从 $x_n$ 线性降低至 $x_0$ 。
- [0164] 4.b) A1峰3的强度从 $x_n$ 线性增加至 $x_0$ 。因此,位于A1峰1和A1峰3之间的A1峰2的强度在其中心73.7eV处具有最高的强度。根据以下公式计算每个亚峰的分数因子 (FF):
- [0165] A1峰1的 $FF = \frac{x_n - x_c}{x_n - x_0}$ ;

$$[0166] \quad \text{Al峰2的} FF = -4. \left( \left( \frac{x_n - x_c}{x_n - x_o} \right) - 0.5 \right)^2;$$

$$[0167] \quad \text{Al峰3的} FF = x_n - \left( \frac{x_n - x_c}{x_n - x_o} \right).$$

[0168] 估计面积为Al2p峰的最大峰强度\*2.5,其中峰的形状估计为底边为5eV的三角形。

[0169] 4.c) 当将亚峰相加时,添加归一化因子(NF)以从总计算峰中减去重叠面积。重要的是因为峰面积(A')公式中的前两个分量(分数因子和估计面积)包括使得计算的强度过高的一些重叠区域。计算方法中,简化了亚峰,将亚峰视为一个三角形,三角形的底边为b,高度为t。Al峰1、Al峰2和Al峰3的最大强度位置为 $x_c$ ,分别为73.0V、73.7eV和74.3eV。假设所有亚峰具有相同的尺寸和形状,并且底边被设定为3eV。每个亚峰的归一化因子计算如下:

$$[0170] \quad \text{Al峰1的} NF = \frac{\text{Al峰1}}{\text{重叠的Al峰1}} = \frac{\left(\frac{1}{2} \cdot 3 \cdot t\right)}{\left(\frac{1}{2} \cdot 3 \cdot t\right) + \left(\frac{1}{2} \cdot 2.3 \cdot \frac{23}{30} t\right)} = 0.57;$$

$$[0171] \quad \text{Al峰2的} NF = \frac{\text{Al峰2}}{\text{重叠的Al峰2}} = \frac{\left(\frac{1}{2} \cdot 3 \cdot t\right)}{\left(\frac{1}{2} \cdot 3 \cdot t\right) + \left(\frac{1}{2} \cdot 2.3 \cdot \frac{23}{30} t\right) + \left(\frac{1}{2} \cdot 2.4 \cdot \frac{24}{30} t\right) + \left(\frac{1}{2} \cdot 1.7 \cdot \frac{17}{30} t\right)} = 0.39; \text{以及}$$

$$[0172] \quad \text{Al峰3的} NF = \frac{\text{Al峰3}}{\text{重叠的Al峰3}} = \frac{\left(\frac{1}{2} \cdot 3 \cdot t\right)}{\left(\frac{1}{2} \cdot 3 \cdot t\right) + \left(\frac{1}{2} \cdot 2.4 \cdot \frac{24}{30} t\right) + \left(\frac{1}{2} \cdot 1.7 \cdot \frac{17}{30} t\right)} = 0.51。$$

[0173] 表3示出了EX1的变量的初始值的示例。

[0174] 表3:EX1的变量的初始值的示例

参数	Ni 3s1	Ni 3s1 卫星	Ni 3s2	Ni 3s2 卫星	Al 峰 1	Al 峰 2	Al 峰 3
[0175] $y_0$	0	0	0	0	0	0	0
$x_c$	67.0	68.0	69.0	70.0	73.0	73.7	74.3

[0176] A'	13227.6	10582.1	7936.5	6349.2	5499.9	10301.4	8052.0
w	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
$m_u$	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7

[0177] 步骤5) 进行计算

[0178] 峰去卷积过程由嵌入Microsoft Excel软件(版本1808)中的Solver工具辅助。将目标单元的最小值设定为Solver计算的目标。目标单元返回测量曲线和计算曲线之间的差值的平方和。当测量曲线和计算曲线之间的相关系数达到99.5%或更高时,终止计算。当数值更接近100%时,其表示计算曲线的形状与测量曲线的形状紧密匹配。否则,迭代将继续进行达到目标的最小值。

[0179] 拟合过程之前和之后EX1的Al2p峰分别如图2(x轴:结合能,y轴:计数)和图3(x轴:结合能,y轴:计数)所示。计算变量结果在表4中示出。

[0180] 表4:EX1拟合后的计算参数

参数	Ni3p1	Ni3p1 卫星	Ni3p2	Ni3p2 卫星	Al 峰 1	Al 峰 2	Al 峰 3
y <sub>0</sub>	0	0	0	0	0	0	0
[0181] x <sub>c</sub>	66.7	67.8	68.9	70.4	72.3	73.5	74.3
A'	10583.9	10503.2	8302.3	6579.1	4222.3	8207.0	6950.1
w	1.4	1.4	1.6	1.8	1.8	1.4	1.3
mu	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7

[0182] D3) 与所识别的Al亚峰1至Al亚峰3相关的Al基化合物的含量

[0183] 通过将每个Al亚峰的面积除以所有三个Al亚峰的总面积,将每个Al亚峰的A' (面积)的比率直接转化为表面层中对应Al化合物之间的相对原子比。然后相对于正电极活性材料粉末中M'的总原子含量提供LiM'<sub>1-a</sub>Al<sub>a</sub>O<sub>2</sub>、LiAlO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的量。

[0184] 例如,基于表4,在EX1的表面层中Al峰1 (LiM'<sub>1-a</sub>Al<sub>a</sub>O<sub>2</sub>) : Al峰2 (LiAlO<sub>2</sub>) : Al峰3 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的相对原子比为23at% : 42at% : 35at%。由于铝的总含量包含在EX1的表面层中并且通过ICP分析获得,通过将正电极活性材料粉末中Al/M'的原子百分比(通过ICP测量)乘以每个Al亚峰的相对原子比(通过XPS测量),得到相对于正电极活性材料粉末的M'的总原子含量的LiM'<sub>1-a</sub>Al<sub>a</sub>O<sub>2</sub>、LiAlO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的量。例如,EX1中LiAlO<sub>2</sub>的量为0.36at% (Al/M') \* 42% (LiAlO<sub>2</sub> / (LiM'<sub>1-a</sub>Al<sub>a</sub>O<sub>2</sub> + LiAlO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) = 0.15at%。

[0185] D4) XPS峰积分和覆盖率

[0186] 除Al2p以外,其他元素的所有主峰使用具有Smart背景函数的Thermo Scientific Avantage软件进行拟合。Smart背景是一个Shirley型基线,其约束条件是背景强度必须低于数据点强度。Al2p峰积分面积的计算方式为B2) XPS去卷积过程中Al峰1、Al峰2和Al峰3的总面积。Scofield相对灵敏度文库用于由积分峰面积计算原子分数。Al与Ni、Mn、Co、Al和S的总量的原子比(Al/(Ni+Mn+Co+Al+S) (at%))被命名为A1。

[0187] A1表面覆盖率值的计算方式为将通过XPS测量的粒子表面的Al的分数(A1)除以通过ICP测量的粒子中的Al分数(A2)。

[0188] A1对正电极活性材料的表面覆盖率的计算方式如下:

$$[0189] \text{Al表面覆盖率} = \frac{\text{Al/M}^*(\text{XPS})}{\text{Al/M}^*(\text{ICP})} = \frac{\text{A1}}{\text{A2}}$$

[0190] 其中M\*为正电极活性材料粒子的Ni、Mn、Co、Al和S的总原子分数。

[0191] A1的表面覆盖率表示铝对正电极活性材料粒子的覆盖程度。当A1表面覆盖率值高时,A1化合物以均匀分布覆盖表面。

[0192] E. 扫描透射电子显微镜 (STEM)

[0193] 为了检查粒子内的Al分布,通过Helios nanoolab 450hp (FEI, USA, <https://www.nanolabtechnologies.com/helios-nanolab-450-fei/>) 双束扫描电子显微镜聚焦离子束 (SEM-FIB) 来制备粒子的横截面TEM薄片。Ga离子束使用30kV电压和30pA-7nA电流。蚀刻的样品的尺寸为5μm\*8μm,厚度为100nm。在300kV加速电压下,使用GRAND ARM300F (JEOL, <https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JEM-ARM300F.html>) 对样品进行STEM成像。分辨率为0.063nm,检测器角度为8C (54-200mrad)。

[0194] F. PSD测量

[0195] 在将粉末分散于水性介质中之后,使用配备有Hydro MV湿分散附件的Malvern Mastersizer 3000测量粒度分布(PSD)。为了改善粉末的分散性,施加足够的超声辐射和搅拌,并引入适当的表面活性剂。D10、D50和D90被定义为累积体积%分布的10%、50%和90%处的粒子尺寸。跨度被定义为跨度 = (D90-D10)/D50。

#### [0196] G. 结果

[0197] 本发明通过以下实施例进一步说明:

#### [0198] 比较例1

[0199] 通过芯制备(工艺A)、研磨工艺(工艺B)、干燥(工艺C)获得整体NMC CEX1-A和CEX1-B,步骤如下进行:

[0200] 工艺A:芯制备:

[0201] 这种双重烧结工艺是Li源和混合过渡金属前体(以下简称MTH)之间的固态反应:

[0202] A1) 共沉淀法:通过KR101547972B1(从第6页编号25至第7页编号32)中描述的工艺来制备MTH,该MTH具有通式 $M'(OH)_2$ ,其中 $M' = Ni_{0.625}Mn_{0.175}Co_{0.200}$ 。MTH的D50为约 $4\mu m$ 。

[0203] A2) 第一次共混:为了获得缺锂烧结前体,将 $Li_2CO_3$ 和前体以0.80的Li/M'比率均匀共混。

[0204] A3) 第一次烧结:将第一共混步骤得到的共混物在炉内的空气气氛中于 $895^\circ C$ 烧结9小时。压碎烧结的块。从该步骤获得的产物为Li/M' = 0.80的粉末状缺锂烧结前体。

[0205] A4) 第二次共混:将缺锂烧结前体与 $LiOH \cdot H_2O$ 共混,以将Li化学计量校正为Li/M' = 1.045。

[0206] A5) 第二次烧结:将第二次共混得到的共混物在炉内的含空气气氛中于 $920^\circ C$ 烧结9小时。压碎烧结的块。

[0207] 工艺B:湿磨法:

[0208] B1) 第一次研磨:研磨来自A5的压碎的大团聚化合物以制备团聚的中间体NMC。

[0209] B2) 第二次研磨-湿磨:为了将从B1获得的团聚的中间产物粒子分离成整体初级粒子,采用了湿式球磨工艺。将50g团聚的中间产物NMC放入250mL容器中,该容器装有50mL去离子水和1cm  $ZrO_2$ 球,填充比为容器体积的50%。该容器在商用球磨机设备上旋转15小时,计算研磨速度约为20cm/s。

[0210] 工艺C:过滤和干燥:

[0211] 将湿磨的固体粉末与水分离。将过滤后的湿磨化合物在常规烘箱中于 $80^\circ C$ 用干燥空气干燥。D50为 $4.2\mu m$ 并且跨度为1.00的干燥整体高Ni NMC被标记为CEX1-A。

[0212] 通过与CEX1-A的制备类似的方式获得CEX1-B,不同的是,对工艺C的最终产物在 $375^\circ C$ 下进行10小时的额外热处理。

[0213] 任选地,掺杂物源可在步骤中A1)的共沉淀工艺中或步骤A2)或A4)中的共混步骤中与锂源一起加入。例如,可加入掺杂物以改善正电极活性材料粉末产物的电化学特性。

[0214] CEX1-A和CEX1-B不是根据本发明的。

#### [0215] 实施例1

[0216] 根据本发明,通过与CEX1-A的制备类似的方式获得整体NMC EX1,不同的是,在工艺B2期间添加0.5at% (Al比M')的 $NaAlO_2$ ,并且对工艺C的最终产物在 $375^\circ C$ 下进行10小时的额外热处理。

[0217] 比较例2

[0218] 通过与EX1的制备类似的方式获得整体NMC CEX2-A,不同的是,不进行额外热处理。

[0219] 通过与EX1的制备类似的方式获得整体NMC CEX2-B,不同的是,在750°C而不是375°C下额外热处理10小时。

[0220] CEX2-A和CEX2-B不是根据本发明的。

[0221] 比较例3

[0222] 通过与EX1的制备类似的方式获得不是根据本发明的整体NMC CEX3,不同的是,在工艺B2期间加入2.0at% (Al比M')的NaAlO<sub>2</sub>而不是0.5at%的NaAlO<sub>2</sub>。

[0223] 比较例4

[0224] 通过以下过程获得不是根据本发明的整体NMC CEX4。将CEX1-A与0.5at% (Al比M')的NaAlO<sub>2</sub>粉末干法混合。将混合物在375°C下加热10小时。

[0225] 表5:整体NMC的表面处理条件和电化学特性的汇总

[0226]

ID	根据本发明	Al (wt%)	表面处理方法	热处理 (°C)	DQ1 (mAh/g)	QFIC (%)	与权利要求的特征的联系
CEX1-A	否	0.00	-	-	160.44	45.90	低 Al
CEX1-B	否	0.00	-	375	173.01	81.64	低 Al
EX1	是	0.10	湿	375	178.14	11.24	在本发明中
CEX2-A	否	0.10	湿	-	168.86	29.91	低量 LiAlO <sub>2</sub>
CEX2-B	否	0.10	湿	750	166.74	17.22	高量 LiM <sup>n</sup> <sub>1-a</sub> Al <sub>a</sub> O <sub>2</sub>
CEX3	否	0.52	湿	375	169.10	10.52	高 Al
CEX4	否	0.14	干燥	375	175.42	29.04	低表面覆盖率

[0227] 表5汇总了NaAlO<sub>2</sub>的表面处理条件和电化学特性,也如图3所示。可以明显看出,EX1优于采用不同表面处理条件的其他材料。在375°C下进行额外热处理的湿处理方法可有效地提高容量,同时保持其循环稳定性。

[0228] 图5示出了EX1和CEX1-B在4.20V和25°C下的全电池循环性能。循环寿命被定义为放电容量降至低于初始放电容量的80%之前的充电-放电循环次数。循环寿命的值通过线性方程外推并示于表6中。显然,EX1具有小梯度,并且在2197次循环后达到容量的80%。

[0229] 表6:全电池循环寿命

[0230]

ID	根据本发明	循环寿命 (#)
EX1	是	2197
CEX1-B	否	1263

[0231] 比较例5

[0232] 不是根据本发明的多晶NMC CEX5,可通过专利申请W02017042654A1(从第8页第27行至第9页第7行)中所论述的双重烧结工艺获得,其过程如下:

[0233] A1) 共沉淀:通过中试管线中的沉淀获得含金属前体。该方法使用更大规模(约

100L)的CSTR。向反应器中提供金属硫酸盐溶液(2mol/L  $M'SO_4$ ,其中 $M' = Ni_{0.625}Mn_{0.175}Co_{0.200}$ )和氢氧化钠溶液(10mol/L NaOH)的进料。另外,加入 $NH_4OH$ 溶液流(15mol/L)作为络合剂。停留时间(反应器体积除以总流速)为3小时,温度设定为60℃。建议 $N_2$ 的保护气氛以保持杂质的含量较低。将收集的经沉淀含金属前体浆料用去离子水过滤洗涤,然后在 $N_2$ 气氛中在150℃下干燥24小时,从而获得含混合金属的前体 $M'O_{0.43}(OH)_{1.57}$ ,其中金属组成为 $M' = Ni_{0.625}Mn_{0.175}Co_{0.200}$ 。

[0234] A2)分馏:通过分馏技术将A1工艺的产物分为具有三种不同粒度的含金属前体。该工艺在分类器中完成,空气流量为5~8m<sup>3</sup>/min,转速为9000RPM。在第一次分馏过程中,从注入设备的50kg粉末中,分出7.5kg的粗馏分(总量的15%)。剩余的42.5kg粉末在第二次分馏中重新分类,得到15kg细馏分(总量的30%)和27.5kg粉末状(总量的55%)的窄跨度含金属前体。

[0235] A3)第一次共混:将工艺A2的 $LiOH \cdot H_2O$ 与窄跨度前体以0.85的Li/M'比率均匀共混。

[0236] A4)第一次烧结:将第一共混物在氧气气氛中于700℃烧结11.5小时。将烧结后的滤饼压碎、分级并过筛成粉末,该粉末为缺锂烧结前体

[0237] A5)第二次共混:将缺锂烧结前体与 $LiOH \cdot H_2O$ 共混,以将Li化学计量校正为Li/M' = 1.01。

[0238] A6)第二次烧结:将第二次共混得到的共混物在氧气气氛中于805℃烧结10小时。将第二次烧结产物研磨并筛分以避免形成团聚物。

[0239] A7)热处理:将第二烧结步骤得到的化合物在氧气气氛中于375℃加热10小时,得到D50为13.0μm、跨度为0.79的正电极活性材料。该正电极活性材料被标记为CEX5。

#### [0240] 实施例2

[0241] 根据本发明,通过下面的过程获得多晶NMC EX2。

[0242] 将1kg CEX5、1L去离子水和0.25at% $NaAlO_2$ 放入5L容器中,用顶置搅拌器搅拌2小时。将湿粉末与水分离。分离的湿化合物在80℃下干燥。将干燥后的化合物在氧气气氛中于375℃加热10小时,并命名为EX2。

#### [0243] 比较例6

[0244] 本实施例示出了制备极高Ni整体NMC的制造方法,并且每个工序之后的产物(中间产物)的特性被视为比较例。

[0245] 通过与EX1的制备类似的方式获得不是根据本发明的多晶NMC CEX6,不同的是下面的过程A。

[0246] A1)共沉淀:通过KR101547972B1中描述的工艺制备具有 $M'(OH)_2$ 的一般组成的MTH,其中 $M' = Ni_{0.90}Co_{0.10}$ 。MTH的D50为4.4μm。

[0247] A2)第一次共混:将 $LiOH$ 和MTH以0.80的Li/M'比率均匀共混。

[0248] A3)第一次烧结:将第一共混步骤得到的共混物在氧气气氛中于730℃烧结11.5小时。从该步骤获得的产物为Li/M' = 0.80的粉末状缺锂烧结前体

[0249] A4)第二次共混:将缺锂烧结前体与 $LiOH$ 共混,以将Li化学计量校正为Li/M' = 1.01。

[0250] A5)第二次烧结:将第二次共混得到的共混物在炉内的 $O_2$ 气氛中于830℃烧结10小

时。压碎烧结的块。

[0251] 表7:多晶NMC的表面处理条件和电化学特性的汇总

ID	根据本发明	Al (wt%)	表面处理 方法	热处理 (°C)	DQ1 (mAh/g)	与权利要求的 特征的联系
[0252] CEX5	否	0.00	-	375	186.74	低 Al
EX2	是	0.05	湿	375	190.15	
CEX6	否	0.10	湿	375	122.62	高 Ni (z)

[0253] 表7汇总了表面处理条件和电化学特性,也如图6所示。结果表明,用375°C热处理进行表面处理同样适用于对EX2即多晶芯的表面处理。然而,非常高Ni NMC芯(CEX6)的表面处理效果不佳。

[0254] 比较例7

[0255] CEX7-A通过与CEX1-A的制备类似的方式获得,不同的是,在工艺B期间添加2.0at%的NaAlO<sub>2</sub>。

[0256] 通过与CEX1-A的制备类似的方式获得CEX7-B,不同的是,在工艺B期间添加2.0at%的NaAlO<sub>2</sub>,并且对最终产物在空气气氛下于750°C进行10小时的额外热处理。

[0257] 将CEX1-A和2at%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末干混合,并命名为CEX7-C。

[0258] 将CEX7-C在空气气氛中于375°C加热10小时,并命名为CEX7-D。

[0259] CEX7-A、CEX7-B、CEX7-C和CEX7-D不是根据本发明的。

[0260] 为了确认表面层的化学组成,定性分析Al2p峰。图7示出了来自XPS分析的Al2p峰。在75eV至76eV附近的结合能区出现了一个Al2p峰作为Al主峰。除CEX1-A外,所有样品均检测到Al2p峰。引导线是CEX7-A中Al2p峰的最大峰位置,作为目测观察峰位置偏移的参考。

[0261] 表8汇总了Al2p峰的最大峰位置和通过峰去卷积计算得到Al化合物的量。CEX7-A、CEX3和CEX7-B表现出热处理温度的影响。结果表明,由于在375°C下的热处理(CEX3),Al2p峰的最大峰位置转移到较低结合能,从74.38eV到73.98eV。此结果证实了NaAlO<sub>2</sub>与Li在表面上反应形成LiAlO<sub>2</sub>相。用较低NaAlO<sub>2</sub>含量制备的EX1与CEX3表现出相同的趋势,Al2p峰的最大峰位置为74.08eV。当加热温度增加到750°C时,Al向芯部扩散,并且形成LiM<sup>1-a</sup>Al<sub>a</sub>O<sub>2</sub>相。上述现象可通过Al2p峰的最大峰位置转移到较低结合能(CEX7-B)得到证明。另一方面,CEX7-D的Al2p峰的最大峰位置保持在与CEX7-C大致相同的位置,说明在375°C下热处理以用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末进行干燥表面处理并没有改变Al的化学状态。最终,分别以Al峰1、Al峰2和Al峰3表示的LiM<sup>1-a</sup>Al<sub>a</sub>O<sub>2</sub>、LiAlO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的计算比率与Al2p峰的最大峰位置非常吻合。

[0262] 表8:Al2p峰位置和峰去卷积的结果

[0263]

ID	Al/M' (at%)	表面处理 方法	Al 源	热处理 (°C)	Al2p 峰的最大 峰位置 (eV)	原子比/M' (at%)		
						掺杂 Al 的 LiM <sup>n</sup> O <sub>2</sub>	LiAlO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CEX1-A	0.00	-	-	-	-	-	-	-
CEX7-A	1.84	湿	NaAlO <sub>2</sub>	-	74.38	0.15	0.00	1.69
CEX3	1.84	湿	NaAlO <sub>2</sub>	375	74.08	0.35	0.70	0.79
CEX7-B	1.84	湿	NaAlO <sub>2</sub>	750	72.98	1.30	0.42	0.13
EX1	0.36	湿	NaAlO <sub>2</sub>	375	73.98	0.08	0.15	0.13
CEX7-C	1.95	干燥	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	74.58	0.02	0.06	1.88
CEX7-D	1.95	干燥	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	375	74.38	0.11	0.00	1.84

[0264] Al的峰定量结果与ICP结果一起示于表9中。Al表面覆盖率值,定义为由XPS测量的Al/M\*和由ICP测量的Al/M\*的比率。当Al很好地覆盖粒子表面时,预计Al表面覆盖率高。在表9所示的实施例和比较例列表中,EX1的Al表面覆盖率最高,说明EX1的表面处理工艺是最有效的。在相同的加热温度下,用0.5%NaAlO<sub>2</sub>的表面处理比在CEX3中用2.0%NaAlO<sub>2</sub>的表面处理的覆盖率更高。这与表5所示的EX1的较高电化学性能直接相关。CEX7-B中较高的处理温度显示较低的Al表面覆盖率值,这是因为Al可能在较高温度下通过芯扩散,从而较少的Al保留在表面层中。前面也提到,在CEX7-B中LiM<sup>n-1-a</sup>Al<sub>a</sub>O<sub>2</sub>相的比例较高。相似地,没有热处理的CEX7-A也具有较低的Al表面覆盖率,这表明加热温度的选择很重要。

[0265] 在CEX7-C和CEX7-D中,添加使用常规Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末的比较例,每一者分别不进行热处理和在375°C下进行热处理。干燥表面处理具有低均匀性对照,因此Al表面覆盖率值也低于湿法工艺。

[0266] 表9:表面上的Al量(由XPS得出)、整个粒子的Al量(由ICP得出)及计算的覆盖率的汇总

[0267]

ID	Al (wt%)	表面处 理方 法	Al 源	热处理 (°C)	Al/M* (at/at)		Al 表面覆盖 率 (A1/A2)
					A1 (XPS)	A2 (ICP)	
CEX1-A	0.00	-	-	-	0.00	0.000	0
CEX7-A	0.52	湿	NaAlO <sub>2</sub>	-	0.52	0.019	28
CEX3	0.52	湿	NaAlO <sub>2</sub>	375	0.61	0.019	32
CEX7-B	0.52	湿	NaAlO <sub>2</sub>	750	0.44	0.019	23
EX1	0.10	湿	NaAlO <sub>2</sub>	375	0.43	0.004	122
CEX7-C	0.55	干燥	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.56	0.020	29
CEX7-D	0.55	干燥	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	375	0.57	0.020	29

[0268] 表面层厚度“t”(参见图8)是测得的从粒子的表面层周边的第一点到发生晶体结

构转变的第二点的最小线性距离。晶体结构转变包括从表面层中混合的立方和尖晶石结构转变为粒子芯中的分层结构。根据STEM,估计EX1的t为10nm。

[0269] 就包含铝作为存在于其芯中的掺杂物的hNMC而言,这意味着在施加表面处理之前,相对于根据本发明的hNMC的施加表面处理之后正电极活性材料粉末中铝的总量( $Al_{总}$ ),表面层中铝的量( $Al_{表面}$ )通过以下过程获得:

[0270] 1) 首先,通过ICP分析获得正电极活性材料粉末中铝的总量( $Al/M^*_{ICP}$ )。

[0271] 2) 其次,通过如EDS和/或EELS(电子能量损失光谱)的技术测量粒子的横截面的线轮廓。

[0272] 3) 第三,表面层的厚度是测得的从粒子表面层周边的第一点到发生晶体结构转变的第二点的最小线性距离D。

[0273] 4) 第四,通过对 $Al/M^*$ 积分在表面层中沿一维线轮廓的距离得到Area1参数,通过对 $Al/M^*$ 积分从表面层外边缘到粒子中心的距离得到Area2参数。假设粒子为球形并且表面层为均匀的,则面积1和面积2用于通过以下公式计算 $Al_{表面}$ 与 $Al_{总}$ 的原子比。

$$[0274] \quad Al_{表面}/Al_{总} = \frac{\frac{4}{3}\pi(\text{面积}2)^3 - \frac{4}{3}\pi(\text{面积}2 - \text{面积}1)^3}{\frac{4}{3}\pi(\text{面积}2)^3} \times 100 \text{ (at\%)}$$

[0275] 根据以下公式: $Al/M^*_{ICP} * Al_{表面}/Al_{总}$ ,通过将 $Al/M^*_{ICP}$ 比率乘以 $Al_{表面}/Al_{总}$ 比率来获得相对于正电极活性材料粉末中M'的总原子含量的表面层中铝的量。

[0276] 具体地,Al以含量1存在于表面层中,该含量定义为:

$$[0277] \quad l \text{ (mol\%)} = \left( \frac{Al}{M^*} \right)_{ICP} \times \left( \frac{Al_{表面}}{Al_{总}} \right)$$

[0278] 其中:

[0279]  $\left( \frac{Al}{M^*} \right)_{ICP}$  为通过ICP测量的所述粉末中Al含量与M\*含量的原子比,其中M\*是Ni、Mn、

Co、Al和S的总原子含量,并且

$$[0280] \quad \frac{Al_{表面}}{Al_{总}} = \frac{\frac{4}{3}\pi(\text{面积}2)^3 - \frac{4}{3}\pi(\text{面积}2 - \text{面积}1)^3}{\frac{4}{3}\pi(\text{面积}2)^3} \times 100$$

[0281] 其中:

[0282]  $-Al_{表面}$  为通过EDS测量的所述表面层中以at%计的Al的含量;

[0283]  $-Al_{总}$  为通过EDS测量的所述粉末的粒子中以at%计的Al的总含量;

[0284]  $-$ 面积1为通过cross-section-TEM-EDS测量的 $Al/M^*$ 含量在D上的积分:

$$[0285] \quad \text{面积}1(\text{at\%/at\%}) = \int_{x=0}^{x=D} \frac{Al}{M^*(x)}, \text{ 其中:}$$

[0286]  $-Al(x)$  是通过cross-section-TEM EDS测量的横截面粒子的点x处Al的原子含量,

[0287]  $-M^*(x)$  是通过cross-section-TEM EDS测量的横截面粒子的点x处Ni、Mn、Co、Al和S的原子含量,并且

[0288]  $-x$  是通过TEM测量的在限定表面厚度的第一点位置与第二点位置之间的距离,以nm为单位表示,

[0289] -面积2为通过cross-SEM EDS测量的Al/M\*含量在距离C上的积分：

[0290] 面积2(at%/at%) =  $\int_{x=0}^{x=C} \frac{Al}{M^*(x)}$ ，其中：

[0291] -Al(x)是通过cross-section-TEM EDS测量的横截面粒子的点x处Al的原子含量，

[0292] -M\*(x)是通过cross-section-TEM EDS测量的横截面粒子的点x处Ni、Mn、Co、Al和S的原子含量，并且

[0293] -x是通过TEM测量的在所述第一点位置(在x=0nm处)和所述粒子的几何中心(在x=C处)之间的距离，以nm为单位表示，其中C优选地在2.0μm至10.0μm的范围内。

[0294] 比较例8

[0295] 制备Ni与M'原子比为86at%且具有式Li<sub>1-a</sub>(Ni<sub>0.86</sub>Mn<sub>0.04</sub>Co<sub>0.10</sub>)<sub>1-a</sub>O<sub>2</sub>的多晶hNMC粉末以识别表面处理效果，制备过程如下：

[0296] 1) 共沉淀：在CSTR中，用混合的镍-锰-钴硫酸盐、氢氧化钠和氨，通过共沉淀工艺制备具有金属组合物M'=Ni<sub>0.86</sub>Mn<sub>0.04</sub>Co<sub>0.10</sub>的过渡金属基氢氧化物前体M'O<sub>0.16</sub>(OH)<sub>1.84</sub>。

[0297] 2) 共混：为了获得中间产物，将由步骤1)制备的混合的过渡金属基前体和作为锂源的LiOH·H<sub>2</sub>O在工业共混设备中以1.02的Li/M'比均匀共混。

[0298] 3) 烧结：将共混物在氧气气氛中于765℃烧结12小时。在烧结之后，将烧结的粉末分类并筛分，以获得非团聚hNMC粉末。

[0299] 命名为CEX8的最终hNMC粉末具有式Li<sub>1.002</sub>M'<sub>0.998</sub>O<sub>2</sub>，并且其D50和跨度分别为11.2μm和0.53。CEX8不是根据本发明的。

[0300] CEX8不是根据本发明的。

[0301] 实施例3

[0302] EX3通过以下过程制备：将1kg的CEX8与铝和硫酸根离子溶液共混，该铝和硫酸根离子溶液通过将11.68g的Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·16H<sub>2</sub>O溶解于29.66mL的去离子水中来制备。将制备的共混物在氧气气氛中于375℃加热8小时。加热后，将粉末压碎、分类并筛分以获得CEX8。因此，相对于EX3的总重量，hNMC化合物(EX3)含有约1000ppm的Al。

[0303] EX3是根据本发明的。

[0304] 通过与实施例1相同的方法评估EX3和CEX8的电化学性能。初始放电容量和不可逆容量在表8中示出。

[0305] 表10: Ni/M'原子比为86at%的多晶hNMC粉末的表面处理条件和电化学特性的汇总

ID	根据本发明	Al (wt%)	表面处理 方法	热处理 (℃)	DQ1 (mAh/g)	QF1C (%)	与权利要求的特征的联系
CEX8	否	0.00	-	-	207.6	7.8	高 Ni, 低 Al
EX3	是	0.10	湿	375	212.3	10.0	高 Ni、Al

[0307] 如表8所示，与CEX8相比，Ni与M'的原子比高达0.86的hNMC化合物(EX3)表现出更高的DQ1和QF1C改善。观察结果表明，可以对Ni与M'的原子比为0.86的组合物进行表面处理。

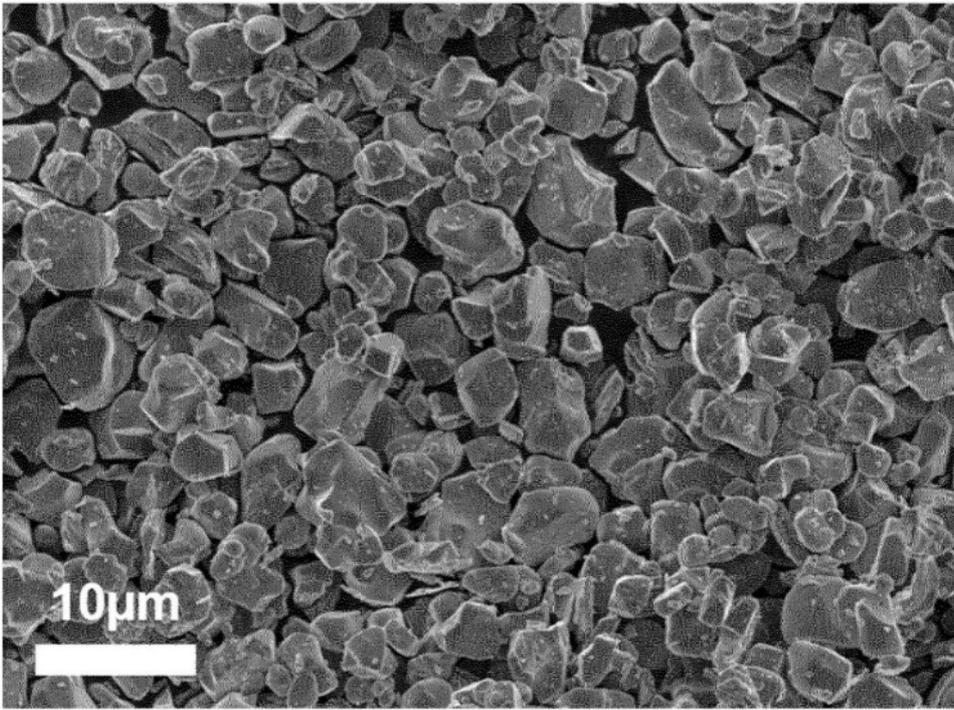


图1.1

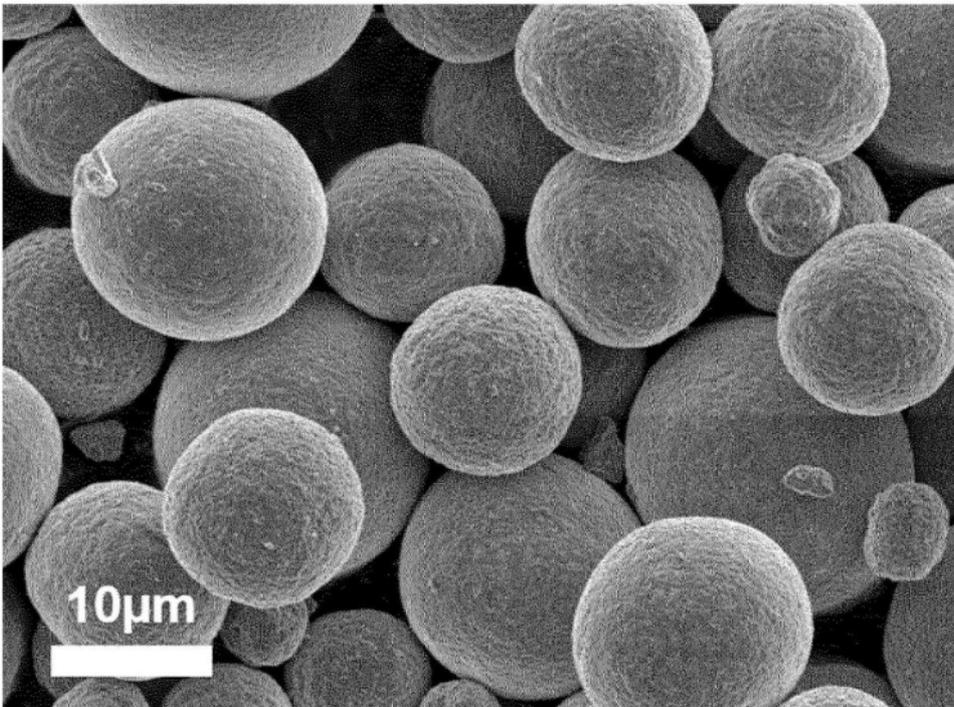


图1.2

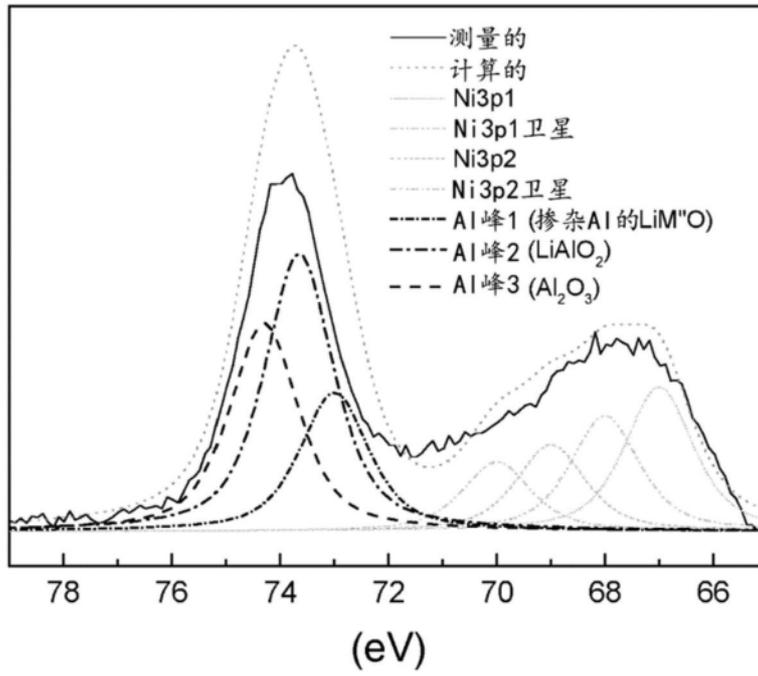


图2

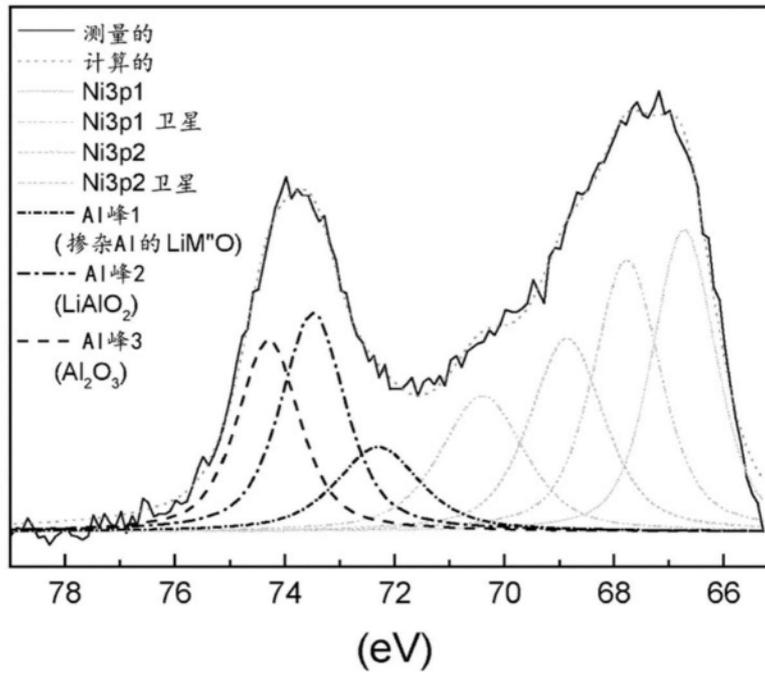


图3

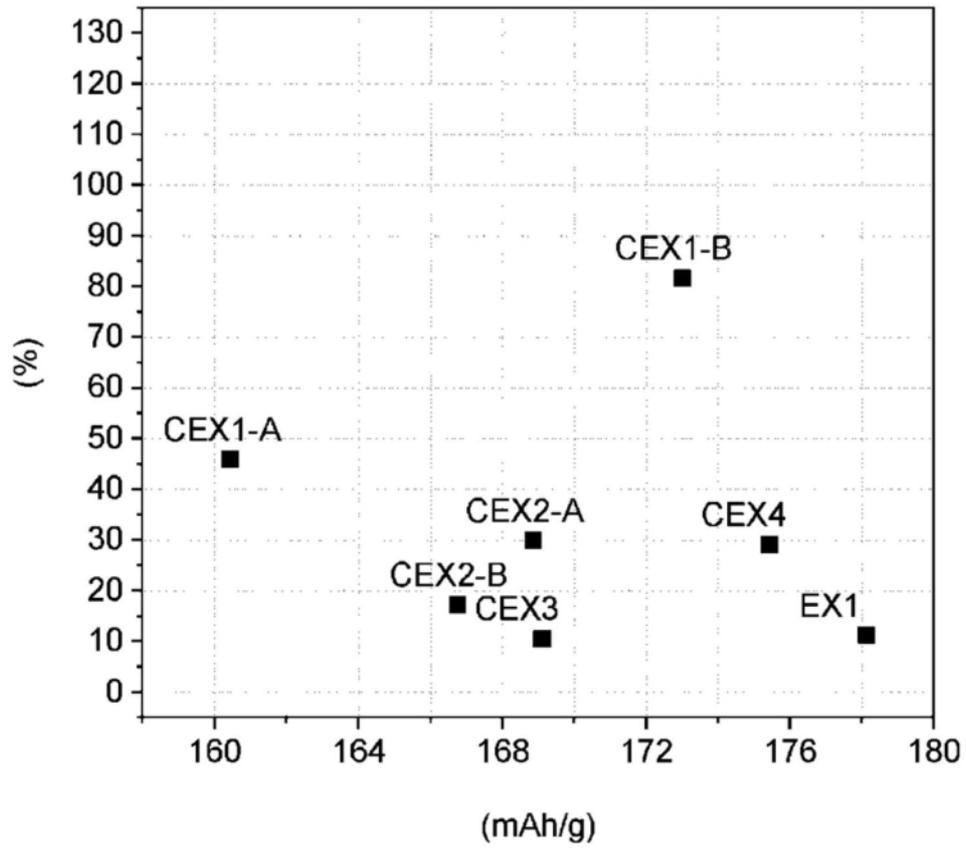


图4

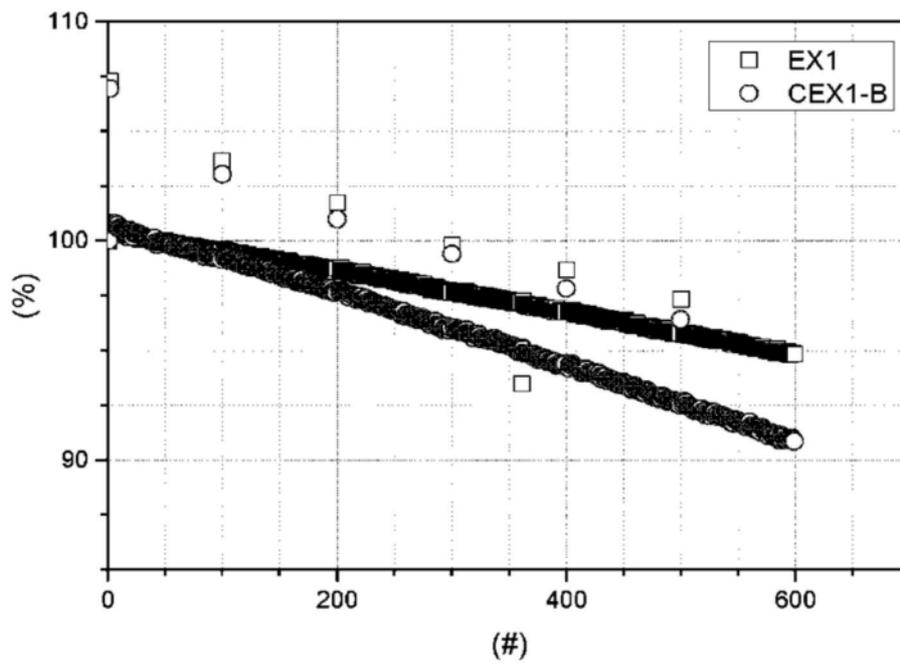


图5

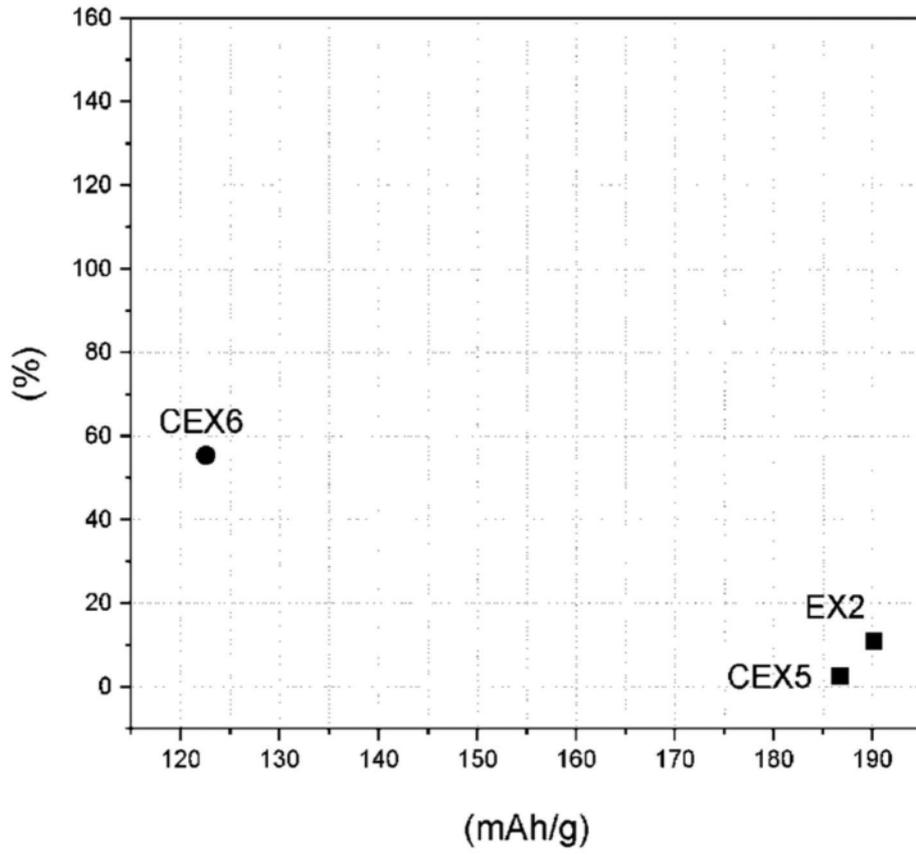


图6

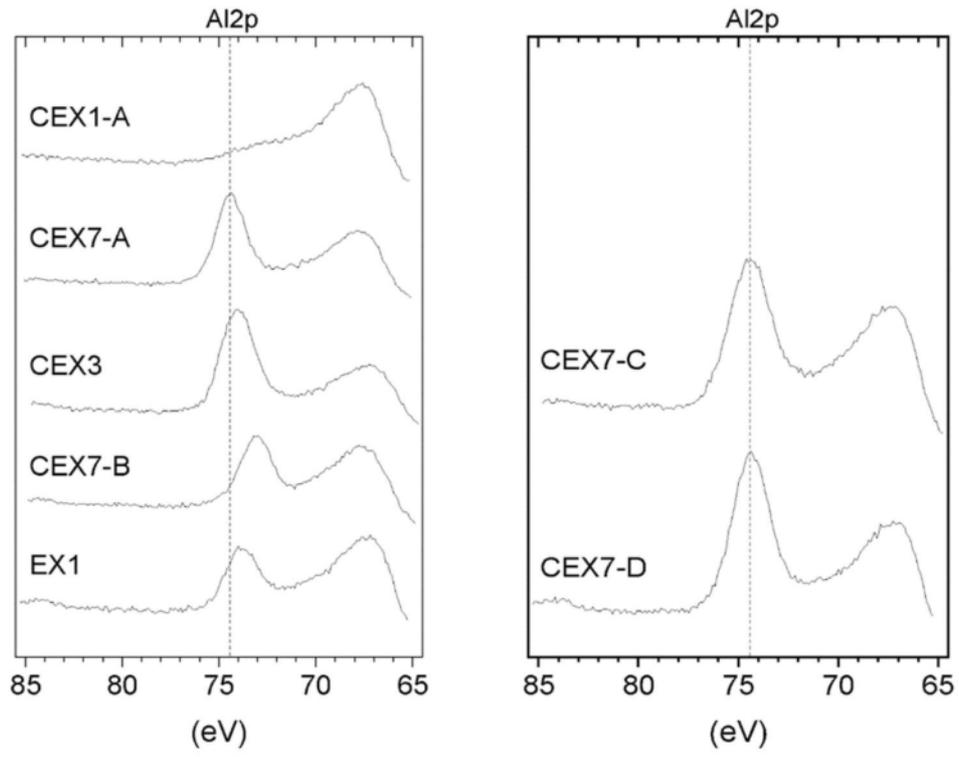


图7

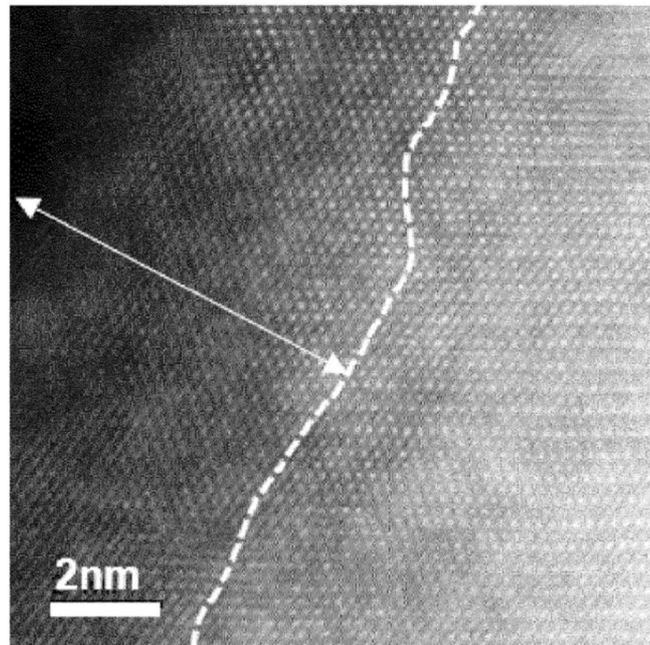


图8