



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103947019 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 23

(21) 申请号 201280055851. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 11. 27

H01M 4/485(2006. 01)

C01G 23/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

2011-260436 2011. 11. 29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/007579 2012. 11. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/080515 JA 2013. 06. 06

(71) 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 竹内崇 长谷川正树 后藤夏美

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘航 段承恩

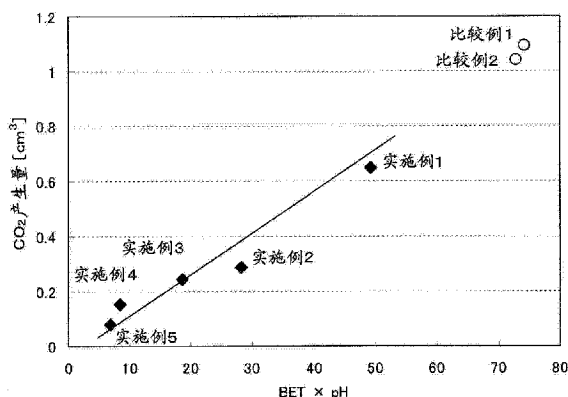
权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

负极活性物质、蓄电装置以及负极活性物质的制造方法

(57) 摘要

本申请所公开的负极活性物质,包含具有尖晶石结构的钛酸锂,在将所述钛酸锂的采用 BET 法测定出的比表面积记为 B,使 1g 的所述钛酸锂浸渍在 50cm<sup>3</sup>重蒸馏水中并搅拌 30 分钟后的所述重蒸馏水的 pH 值记为 P 的情况下,满足 B×P < 50 的关系,其中,所述比表面积的单位为 m<sup>2</sup>/g。



1. 一种负极活性物质,包含具有尖晶石结构的钛酸锂,  
在将所述钛酸锂的通过 BET 法测定出的比表面积记为 B,使 1g 的所述钛酸锂浸渍在 50cm<sup>3</sup> 重蒸馏水中并搅拌 30 分钟后的所述重蒸馏水的 pH 值记为 P 的情况下,满足  $B \times P < 50$  的关系,其中,所述比表面积的单位为 m<sup>2</sup>/g。
2. 根据权利要求 1 所述的负极活性物质,  
所述 B 为 0.7m<sup>2</sup>/g 以上、4.7m<sup>2</sup>/g 以下,并且,所述 P 为 9.7 以上、10.7 以下。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的负极活性物质,所述钛酸锂具有用 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 表示的组成。
4. 根据权利要求 1 ~ 3 的任一项所述的负极活性物质,所述 B 和所述 P 满足  $B \times P < 30$  的关系。
5. 根据权利要求 1 ~ 4 的任一项所述的负极活性物质,所述钛酸锂被实施了水洗洗涤。
6. 根据权利要求 1 ~ 4 的任一项所述的负极活性物质,所述钛酸锂被实施了温水洗涤。
7. 一种蓄电装置,具备包含权利要求 1 ~ 6 的任一项所规定的负极活性物质的负极。
8. 一种负极活性物质的制造方法,是制造权利要求 1 ~ 4 的任一项所规定的负极活性物质的方法,包括:合成所述钛酸锂之后,用液体洗涤所述钛酸锂的工序。
9. 根据权利要求 8 所述的负极活性物质的制造方法,所述液体以水为主成分,所述水的温度为 40°C 以上、80°C 以下。
10. 一种负极活性物质的制造方法,包括:通过将氧化钛、与氢氧化锂和碳酸锂的至少一方在熔融盐中烧成,合成具有尖晶石结构的钛氧化物的工序。
11. 根据权利要求 10 所述的负极活性物质的制造方法,所述熔融盐通过混合氯化锂和氯化钾并使其熔融而得到。

## 负极活性物质、蓄电装置以及负极活性物质的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及负极活性物质、蓄电装置以及负极活性物质的制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,作为高能量密度的蓄电装置,锂离子二次电池已被实用化。

[0003] 以往,作为锂离子二次电池中的能吸藏释放锂离子的负极材料,一般使用碳系的材料。但是,在使用了碳材料的负极中,锂离子的吸藏释放的反应电位低达 0.1V(vs. Li/Li<sup>+</sup>) 以下,接近于锂的溶解析出电位,因此特别是在反应性降低的低温环境下的快速充电时容易发生金属锂向负极表面的析出。金属锂向负极上的析出不仅成为内部短路的原因,而且通过钝化也成为容量下降的原因,有可能引起电池的工作不良和性能劣化。

[0004] 因而,作为替代碳材料的负极材料,进行了以钛酸锂为首的氧化物系材料的研究。钛酸锂是具有与用于正极材料的锰酸锂同样的尖晶石型的晶体结构的复合氧化物,能够可逆地进行锂离子的吸藏释放。钛酸锂与锰酸锂不同,在低达约 1.5V(vs. Li/Li<sup>+</sup>) 的电位可逆地与锂反应,因此能够用作负极材料。另外,在该电位下的充放电反应时的体积变化非常小,作为反复进行充放电的二次电池用的电极材料能够期待具有优异的特性。

[0005] 作为公知的钛酸锂,例如专利文献 1 公开了一种负极活性物质,其具有用 Li<sub>a</sub>Ti<sub>3-a</sub>O<sub>4</sub> (式中 a 表示 0 < a < 3 的数) 表示的组成,平均粒径小于 1 μm 的一次粒子构成了平均粒径 5 ~ 100 μm 的二次粒子。

[0006] 另外,专利文献 2 公开了平均细孔直径为 5nm 至 50nm、pH 值在 10 至 11.2 的范围的钛酸锂。根据专利文献 1、2,能够实现大电流特性和循环特性优异的二次电池。

[0007] 在先技术文献

[0008] 专利文献 1:日本特开 2001-143702 号公报

[0009] 专利文献 2:日本特开 2009-176752 号公报

### 发明内容

[0010] 然而,对于上述的现有技术而言,要求进一步提高二次电池的特性。

[0011] 本申请的非限定的例示的一个实施方式,提供一种与现有技术相比具有优异的特性的蓄电装置和用于该蓄电装置的负极活性物质以及负极活性物质的制造方法。

[0012] 本发明的一个方式涉及的负极活性物质,包含具有尖晶石结构的钛酸锂,在将所述钛酸锂的通过 BET 法测定出的比表面积(单位为 m<sup>2</sup>/g) 记为 B,使 1g 的所述钛酸锂浸渍在 50cm<sup>3</sup> 重蒸馏水(再蒸馏水)中并搅拌 30 分钟后的所述重蒸馏水的 pH 值记为 P 的情况下,满足 B×P < 50 的关系。

[0013] 根据本发明的一个方式涉及的负极活性物质,由于成为 CO<sub>2</sub> 的产生源的碳酸锂、氢氧化锂等碱性物质的量和成为 CO<sub>2</sub> 与电解质的反应场的钛酸锂的比表面积的量被调整了,所以在高温保存时能够有效地抑制 CO<sub>2</sub> 的产生。因此,包含该负极活性物质的蓄电装置具有在高温保存时气体产生很少的高可靠性。

## 附图说明

[0014] 图 1 的 (a) 是本发明的第二实施方式的锂离子二次电池的立体图。(b) 是本发明的第二实施方式的锂离子二次电池的剖面图。(c) 是本发明的第二实施方式的电极群 13 的放大剖面图。

[0015] 图 2 是表示  $B \times P$  的物性指标与  $\text{CO}_2$  产生量的关系的曲线图。

[0016] 图 3 是表示在评价放电输出特性的电池中使用的正极的电极尺寸的图。

[0017] 图 4 是表示在评价放电输出特性的电池中使用的负极的电极尺寸的图。

[0018] 图 5 是表示  $B \times P$  的物性指标与输出特性的关系的曲线图。

## 具体实施方式

[0019] 本申请的发明人为了提高将钛酸锂用作负极活性物质的锂离子二次电池的特性而进行了各种研究。其结果已知：在将钛酸锂用于负极活性物质的锂离子二次电池中，与将碳材料用作负极活性物质的情况相比，在高温保存时气体的产生、特别是  $\text{CO}_2$  的产生较多。

[0020] 本申请的发明人为了改善该问题，在高温保存时抑制  $\text{CO}_2$  的产生，进行与用作负极活性物质的钛酸锂粒子的表面状态相关的详细的研究，从而完成本发明。本发明的一个方式的概要如下。

[0021] 作为本发明的一个方式的负极活性物质，包含具有尖晶石结构的钛酸锂，在将所述钛酸锂的通过 BET 法测定出的比表面积（单位为  $\text{m}^2/\text{g}$ ）记为  $B$ ，使 1g 的所述钛酸锂浸渍在  $50\text{cm}^3$  重蒸馏水中并搅拌 30 分钟后的所述重蒸馏水的 pH 值记为  $P$  的情况下，满足  $B \times P < 50$  的关系。

[0022] 也可以：所述  $B$  为  $0.7\text{m}^2/\text{g}$  以上、 $4.7\text{m}^2/\text{g}$  以下，并且所述  $P$  为 9.7 以上、10.7 以下。

[0023] 所述钛酸锂可以具有用  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  表示的组成。

[0024] 所述  $B$  和所述  $P$  也可以满足  $B \times P < 30$  的关系。

[0025] 所述钛酸锂被实施了水洗洗涤。

[0026] 在一个优选的实施方式中，所述钛酸锂也可以被实施了温水洗涤。

[0027] 本发明的一个方式涉及的蓄电装置，具备包含上述任一项所规定的负极活性物质的负极。

[0028] 本发明的一个方式涉及的负极活性物质的制造方法，是上述任一项所规定的负极活性物质的制造方法，包括：合成所述钛酸锂之后，使用液体洗涤所述钛酸锂的工序。

[0029] 也可以：所述液体以水为主成分，所述水的温度为  $40^\circ\text{C}$  以上、 $80^\circ\text{C}$  以下。

[0030] 作为本发明的另一方式的负极活性物质的制造方法，包括：通过将氧化钛、与氢氧化锂和碳酸锂的至少一方在熔融盐中烧成，来合成具有尖晶石结构的钛氧化物的工序。

[0031] 所述熔融盐可以通过混合氯化锂和氯化钾并使其熔融来得到。

[0032] （第一实施方式）

[0033] 说明本发明的负极活性物质的实施方式。

[0034] 本实施方式的负极活性物质，包含具有尖晶石结构的钛酸锂。作为具有尖晶石结构的钛酸锂，能列举出具有  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的组成的钛酸锂。在将钛酸锂用作锂离子二次电池的负极活性物质的情况下，伴随着充放电反应，取得  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) 的状态。

[0035] 钛酸锂的粒子中,作为杂质相,可以包含锐钛矿型氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ )、金红石型氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ )、 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 。即使包含这样的杂质层,也能够获得本实施方式的效果。另外,用异种元素置换了构成要素的一部分元素后的钛酸锂也能适合地用于本实施方式的负极活性物质。这是因为,通过本实施方式的负极活性物质得到的效果主要与钛酸锂粒子的表面状态相关,钛酸锂的严密的组成状态的影响极小。

[0036] 根据专利文献 2,在负极活性物质的表面残存碳酸锂、氢氧化锂等的未反应 Li 成分的情况下,其与非水电解质进行反应,产生  $\text{CO}_2$ 、氢气。但是,本申请的发明人详细地研究了钛酸锂粒子表面的状态和高温保存时的  $\text{CO}_2$  的产生机理,其结果已知: $\text{CO}_2$  的产生量不仅依赖于未反应的 Li 成分,还依赖于钛酸锂的比表面积。再者,在将钛酸锂粉末和碳酸酯系电解液进行密封、并高温保存的情况下产生的气体中所含的  $\text{CO}_2$  的比率为 97% 以上,产生气体的大部分是  $\text{CO}_2$ 。

[0037] 本申请的发明人详细地研究了各种的钛酸锂的 pH 值、比表面积和  $\text{CO}_2$  产生量的关系,其结果得到下述见解:在 pH 值与比表面积之积小于 50 的情况下能够抑制为一定量以下的  $\text{CO}_2$  产生量。另外已知:在 pH 值与比表面积之积小于 30 的情况下能够更加抑制  $\text{CO}_2$  的产生量。

[0038] 具体来说,pH 值 P 定义为:测定将钛酸锂的粉末 1g 浸渍在  $50\text{cm}^3$  重蒸馏水中,搅拌 30 分钟,通过过滤而除去了钛酸锂粉末的重蒸馏水的 pH 值所得到的值。pH 值的测定,能够使用例如市售的 pH 值测量计来进行。

[0039] 比表面积 B 能够通过基于 Brunauer-Emmet-Teller's equation 的利用  $\text{N}_2$  吸附的一点式 BET 法进行测定。

[0040] 如上述那样,在本实施方式的负极活性物质中,钛酸锂的上述 P 和 B 满足下述式 (1) 的关系。

[0041]  $B \times P < 50 \dots (1)$

[0042] 优选:钛酸锂的比表面积 B 为  $0.7\text{m}^2/\text{g}$  以上、 $4.7\text{m}^2/\text{g}$  以下,pH 值 P 为 9.7 以上、10.7 以下。在比表面积 B 小于  $0.7\text{m}^2/\text{g}$  的情况下,有放电输出特性下降的倾向。另外,在比表面积 B 大于  $4.7\text{m}^2/\text{g}$  的情况下,有  $\text{CO}_2$  的产生变多的倾向。另外,在 pH 值低于 9.7 的情况下,有作为活性物质的充放电容量下降的倾向,在高于 10.7 的情况下,有  $\text{CO}_2$  产生变多的倾向。

[0043] 在满足上述式 (1) 的情况下,能够抑制  $\text{CO}_2$  的产生的详细原因完全不明确。但是可以认为,如上述那样定义的 pH 值 P,与附着于钛酸锂的表面上的未反应的 Li 的量相关联,未反应的 Li 的量越多,特别是在锂离子二次电池达到高温的情况下,非水电解溶剂的分解越进展。另外,在钛酸锂的表面包含参与非水电解溶剂的分解的羟基等的官能团,因此可以认为,比表面积 B 越增加,在锂离子二次电池达到高温的情况下,非水电解溶剂的分解越进展。

[0044] 本实施方式的负极活性物质,能够通过混合含有构成元素的化合物并进行烧成来合成。自以往,在钛酸锂的合成中一般采用固相反应法。具体来说,能够通过以下工序进行制造,即:将 Li 源和氧化钛以成为适当的比率那样的比例进行称量,将称量的原料合起来均匀地混合的工序;和对混合物进行烧成的工序。在添加添加元素的情况下,在 Li 源和氧化钛中添加添加元素原料并混合,进行烧成即可。有烧成后的钛酸锂的一次粒径依赖于氧化钛的粒径的情况。因此,为了得到在以下实施例中使用的比表面积小于  $5\text{m}^2/\text{g}$  的钛酸锂,

氧化钛的一次粒径可以是  $0.05\ \mu\text{m}$  以上、 $2.0\ \mu\text{m}$  以下。在小于  $0.05\ \mu\text{m}$  的情况下,合成的钛酸锂的一次粒径没有变得充分大。另外,在一次粒径大于  $2.0\ \mu\text{m}$  的情况下,有与 Li 源的反应未充分进展,不能得到均匀的钛酸锂的情况。一般地,合成后的钛酸锂的比表面积 B 如上述那样依赖于包含氧化钛的原料粉末的粒度、烧成条件以及添加元素。因此,通过调整这些项目,能够合成具有能满足上述式 (1) 的比表面积 B 特别是  $0.7\text{m}^2/\text{g}$  以上、 $4.7\text{m}^2/\text{g}$  以下的比表面积 B 的钛酸锂。

[0045] 在使用固相反应法的情况下, Li 源,能够使用 LiOH 或其水合物、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、LiF、 $\text{Li}_2\text{O}$  等。作为 LiOH 的水合物,一般是一水合物 ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ),但也可以使用其他的含水量的 LiOH 水合物。从反应温度和杂质的残存可能性的观点来看,可以使用 LiOH 或其水合物、或者  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 。氧化钛,能够使用金红石型以及锐钛矿型的晶体结构的氧化钛。从反应的进展容易度的观点来看,可以使用锐钛矿型的晶体结构的氧化钛。

[0046] 烧成既可以在大气气氛中进行,也可以在氧气气氛中或者氮、氩等的惰性气体气氛中进行。烧成温度依赖于使用的 Li 源、氧化钛、添加元素材料,当通过在  $700^\circ\text{C}$  以上、 $1000^\circ\text{C}$  以下左右的温度烧成混合物,就能够得到钛酸锂粉末。与烧成温度的高温化相伴地,示出钛酸锂的一次粒径增大、比表面积减少的倾向。当烧成温度超过  $950^\circ\text{C}$  时,  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  等的异相的混入量增加,因此,为了得到如在实施例中所使用的比表面积小于  $5\text{m}^2/\text{g}$  的钛酸锂,也可以在  $800^\circ\text{C}$  以上、 $950^\circ\text{C}$  以下进行烧成。另外,如果烧成时间为 3 小时以上,则能够得到结晶性高的钛酸锂。示出了:与烧成时间的长时间化相伴地,钛酸锂的一次粒径增大、比表面积减少的倾向。因此,为了得到如实施例中所使用的比表面积小于  $5\text{m}^2/\text{g}$  的钛酸锂,可以是 5 小时以上、15 小时以下的烧成时间。在使烧成时间比 15 小时长的情况下,生产率下降。

[0047] 通过固相反应法合成后的钛酸锂粉末,容易发生凝聚或者烧结,但能够通过粉碎(碎解)工序来调整粒度分布。在粉碎方法中可考虑使用了喷射式粉碎机、珠磨机、球磨机、增幸(masuko)粉碎机、乳钵等的装置以及器具的粉碎方法。其中,使用喷射式粉碎机的粉碎方法,通过在气流中使粒子彼此冲撞来进行粉碎,因此杂质的混入可能性少,是有用的。

[0048] 在采用至此为止的工序得到的钛酸锂满足上述式 (1) 的情况下,能够原样地用作本实施方式的负极活性物质,但为了使 pH 值更加降低,也可以实施以下记述的温水洗涤。

[0049] 在通过固相反应法制成的钛酸锂中,一般包含在合成过程中未反应的 LiOH、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  这样的碱性物质。通过将合成的钛酸锂在水中搅拌洗涤,能够除去碱性物质。既可以是能溶解这些碱性物质的水以外的液体,也可以使用例如包含有机酸的有机溶剂。但是,这些碱性物质在水中最好地溶解,所以也可以用以水为主成分的液体洗涤钛酸锂。另外,采用室温的水也能够除去碱性物质,但为了提高碱性物质的除去效果和效率,洗涤水可以是  $40^\circ\text{C}$  以上、 $80^\circ\text{C}$  以下的温水。在水温低于  $40^\circ\text{C}$  的情况下,有碱性物质的除去没有充分地进展的情况,在水温高于  $80^\circ\text{C}$  的情况下,有因保温、防止蒸发这样的观点设备复杂化的情况。

[0050] 在洗涤碱性物质以后,通过干燥钛酸锂,能够得到本实施方式的负极活性物质。作为干燥温度,没有特别的限制,但可以是  $100^\circ\text{C}$  以上、 $700^\circ\text{C}$  以下。在低于  $100^\circ\text{C}$  的情况下,干燥需要时间,在高于  $700^\circ\text{C}$  的情况下,有由于钛酸锂的粒子彼此的烧结而不能得到所希望的物性的情况。

[0051] 本实施方式的负极活性物质,通过熔融盐合成法也能够合成。在使用熔融盐合成法的情况下,与固相反应法不同,能够合成凝聚少、不需要粉碎工序的材料。具体来说,能够

通过以下工序来制造,即:将Li源、氧化钛、和熔融盐材料以成为适当的比率那样的比例进行称量,将称量的原料合起来均匀地混合的工序;烧成混合物的工序;和洗涤烧成物,除去熔融盐的工序。在烧成工序中,在烧成温度下在液体状态的熔融盐中进行反应,反应后也存在熔融盐中,所以能够合成与其他的粒子的接触少、凝聚或者烧结少的负极活性物质。

[0052] 在熔融盐合成法中,Li源,能够使用LiOH或其水合物、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、LiF、 $\text{Li}_2\text{O}$ 等。作为LiOH的水合物,一般是一水合物( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ),但也可以使用其他的含水量的LiOH水合物。从反应温度和杂质的残存可能性的观点来看,可以使用LiOH或其水合物、或者 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 。氧化钛,能够使用金红石型以及锐钛矿型的晶体结构的氧化钛。从反应的进展容易度的观点来看,可以使用锐钛矿型的晶体结构的氧化钛。作为熔融盐材料,只要是熔点较低、而且能够用洗涤工序除去的化合物即可。为了使反应容易进展,可以使用含有Li元素的化合物,例如能使用LiCl、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 等。另外,也能够使用KCl、LiCl与KCl的混合物等。

[0053] 烧成既可以在大气气氛中进行,也可以在氧气氛中或者氮、氩等的惰性气体气氛中进行。烧成温度依赖于使用的Li源、氧化钛、添加元素材料,但通过在使用的熔融盐的熔点以上的温度烧成混合物,能得到钛酸锂与熔融盐的混合物。

[0054] 在洗涤工序中,通过使用溶化熔融盐的液体,能够容易地洗涤钛酸锂与熔融盐的混合物,并除去熔融盐。例如,在使用LiCl以及KCl、或者LiCl与KCl的混合物作为熔融盐的情况下,能够利用水来溶化。即使是室温的水也能够进行熔融盐的除去,但为了在除去熔融盐的同时高效地进行碱性物质的除去,洗涤水也可以是 $40^\circ\text{C}$ 以上、 $80^\circ\text{C}$ 以下的温水。在水温低于 $40^\circ\text{C}$ 的情况下,有碱性物质的除去没有充分地进展的情况,在水温高于 $80^\circ\text{C}$ 的情况下,有因保温、防止蒸发这样的观点设备复杂化的情况。在洗涤熔融盐和碱性物质以后,通过干燥钛酸锂,能够得到本实施方式的负极活性物质。作为干燥温度,没有特别的限制,但可以是 $100^\circ\text{C}$ 以上、 $700^\circ\text{C}$ 以下。在低于 $100^\circ\text{C}$ 的情况下,干燥需要时间,在高于 $700^\circ\text{C}$ 的情况下,有由于钛酸锂的粒子彼此的烧结而不能得到所希望的物性的情况。

[0055] (第二实施方式)

[0056] 以下,说明本发明的蓄电装置的实施方式。本实施方式的蓄电装置是锂离子二次电池。图1的(a)和(b)是本实施方式的锂离子二次电池的立体图和剖面图。

[0057] 本实施方式的锂离子二次电池,如图1的(a)和(b)所示,具备:电极群13、收纳电极群13的电池外壳14、和填充到电池外壳14内的非水电解液15。电极群13中的正极连接在正极引线11上,电极群13中的负极连接在负极引线12上。正极引线11和负极引线12被引出到电池外壳14的外部。

[0058] 电极群13,如图1的(c)所示,具备正极1、负极2、和设置在正极1与负极2之间的隔板3。正极1具有:厚度 $20\mu\text{m}$ 的铝箔形成的正极集电体1a和涂覆在正极集电体1a的表面的包含 $\text{LiCoO}_2$ 的正极活性物质层1b。另一方面,负极2具有厚度 $20\mu\text{m}$ 的铝箔形成的负极集电体2a和涂覆在负极集电体2a的表面的包含 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的负极活性物质层2b。隔板3由例如聚乙烯制微孔膜形成。

[0059] 作为正极活性物质层1b的材料,可以使用 $\text{LiCoO}_2$ 以外的含锂过渡金属氧化物。例如,可列举出 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ( $\text{M} = \text{Na}, \text{Mg}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Pb}, \text{Sb}, \text{B}$ 中的至少一种, $x = 0 \sim 1.2$ , $y = 0 \sim 0.9$ , $z = 1.7 \sim 2.3$ )。在这些材料之外,只要是充电时的正极1的电位

以锂为基准超过 4V 那样的材料即可。另外,作为正极活性物质,也可以混合多种不同的材料来使用。在正极活性物质为粉末的情况下,平均粒径没有特别限定,特别地可以为 0.1 ~ 30  $\mu\text{m}$ 。正极活性物质层 1b 通常具有 50  $\mu\text{m}$  至 100  $\mu\text{m}$  左右的厚度,但也可以是形成在正极集电体 1a 上的薄膜(厚度 0.1  $\mu\text{m}$  至 10  $\mu\text{m}$ )。另外,也可以是厚度 10  $\mu\text{m}$  至 50  $\mu\text{m}$  的厚膜。

[0060] 正极活性物质层 1b,既可以包含活性物质以外的导电材料和粘结剂这两方,也可以仅包含其中的任一方。或者,正极活性物质层 1b,也可以不包含导电材料和粘结剂,而仅由活性物质构成。

[0061] 正极 1 用的导电材料,只要是在正极 1 的充放电电位下不发生化学变化的电子传导性材料,则无论是什么都可以。例如,既可以以单独的方式使用石墨类、炭黑类、碳纤维、金属纤维等的导电性纤维类、金属粉末类、导电性晶须类、导电性金属氧化物或者有机导电性材料等,也可以将它们以混合物的形式来使用。导电材料的添加量没有特别限定,相对于正极材料,可以为 1 至 50 重量%,也可以为 1 至 30 重量%。

[0062] 用于正极 1 中的粘结剂,可以是热塑性树脂和热固性树脂中的任意树脂。作为能够使用的粘结剂,例如有以聚乙烯、聚丙烯为首的聚烯烃树脂、以聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、六氟丙烯 (HFP) 为首的氟系树脂、它们的共聚物树脂、聚丙烯酸和其共聚物树脂等。

[0063] 在导电材料、粘结剂之外,还能使用填料、分散剂、离子导体、压力增强剂以及其他各种添加剂。填料,只要是在锂离子二次电池内不发生化学变化的纤维状材料,则无论什么都可以。

[0064] 正极集电体 1a 的材料,只要是在正极 1 的充放电电位下不发生化学变化的电子导体,则无论什么都可以。例如,能使用不锈钢、铝、钛、碳、导电性树脂等。另外,优选:在正极集电体 1a 的表面通过表面处理而带有凹凸。形状,除薄片之外,还可以是膜、片、网、被冲孔了的形状、板条体、多孔质体、泡沫体、纤维群、无纺布体的成形体等中的任意的形状。厚度没有特别限定,但一般是 1 至 500  $\mu\text{m}$ 。

[0065] 作为负极活性物质层 2b 的材料,使用第一实施方式的负极活性物质材料。另外,作为负极活性物质,也可以混合其他的不同的材料来使用。

[0066] 第一实施方式的负极活性物质材料,与石墨等的以往的负极活性物质材料相比,电子传导性低,因此,本实施方式的锂离子电池的负极,也可以包含第一实施方式的负极活性物质材料以外的导电材料。负极活性物质用的导电材料,只要是在负极的充放电电位下不发生化学变化的电子传导性材料,则无论什么都可以。例如,既可以以单独的方式使用石墨类、炭黑类、碳纤维、金属纤维等的导电性纤维类、金属粉末类、导电性晶须类、导电性金属氧化物或者有机导电性材料等,也可以将它们以混合物的形式来使用。导电材料的添加量没有特别限定,但相对于负极材料,可以为 1 至 50 重量%,也可以为 1 至 30 重量%。

[0067] 此外,负极活性物质层 2b,在活性物质和导电材料以外,还可以包含粘结剂。可以是热塑性树脂和热固性树脂中的任意树脂。作为能够使用的粘结剂,例如有以聚乙烯、聚丙烯为首的聚烯烃树脂、以聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、六氟丙烯 (HFP) 为首的氟系树脂和它们的共聚物树脂、聚丙烯酸和其共聚物树脂等。

[0068] 在导电材料、粘结剂之外,还能使用填料、分散剂、离子导体、压力增强剂以及其他各种添加剂。填料只要是在锂离子二次电池内不发生化学变化的材料,则无论什么都



可以。

[0069] 作为负极集电体 2a, 可以使用例如铜箔、镍箔、不锈钢箔等, 在本实施方式的锂离子电池的情况下, 由于负极的充放电电位高, 所以与以往的电池不同, 能够使用铝箔。

[0070] 非水电解液 15, 使用非水电解液之中的在锂离子二次电池中所使用的电解液。例如, 能够将碳酸亚乙酯 (EC) (市售电池级) 和碳酸乙基甲基酯 (EMC) (市售电池级) 以 1:3 的比率混合成的非水溶剂用于非水电解液中。在该非水溶剂中, 作为支持电解质盐, 以 1mol/l 的浓度溶解有  $\text{LiPF}_6$  (市售电池级)。在本实施方式中, 作为电解液的一例, 使用了该组合的非水溶剂和支持电解质盐, 但也可以使用锂离子二次电池中所使用的其他组合的电解液。

[0071] 根据本实施方式的锂离子二次电池, 如在第一实施方式中已说明的那样, 通过负极活性物质满足上述式 (1) 所示的物性, 即使在高温保存时气体产生也少。因此, 本实施方式的锂离子二次电池, 在以强度弱的金属层压体作为封装外壳的情况下, 高温保存时的变形也小, 在具有内压动作型的电流阻断安全机构的情况下也具有在高温保存时安全机构不会误动作的高可靠性。

[0072] 本实施方式是以片型的锂离子二次电池为一例进行了说明, 但本实施方式的锂离子二次电池, 也可以具有其他的形状。例如, 本实施方式的锂离子二次电池也可以具有圆筒形、角形形状。另外, 也可以具有在电动汽车等中使用的大型形状。

[0073] 本实施方式的锂离子二次电池, 能合适地用于便携信息终端、便携电子设备、家庭用小型电力储存装置、机动两轮车、电动汽车、混合动力电动车等。另外, 也能够用于这些以外的设备。

[0074] 实施例

[0075] 合成示出各种比表面积和 pH 值 P 的钛酸锂, 并详细地说明调查了特性的结果。

[0076] 1. 负极活性物质的合成

[0077] (实施例 1)

[0078] 实施例 1 的负极活性物质材料, 采用固相反应法合成。

[0079] 称量  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$  的原料, 使得  $\text{LiOH}/\text{TiO}_2$  的摩尔混合比变为 4/5, 将这些原料放入乳钵中, 混合约 10 分钟。原料  $\text{TiO}_2$ , 使用了具有锐钛矿型的晶体结构、平均粒径约为  $0.3 \mu\text{m}$  的二氧化钛。

[0080] 将混合后的原料粉末放入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  制的坩埚中, 在大气气氛的电炉内进行烧成。烧成温度设为  $800^\circ\text{C}$ , 烧成温度的保持时间设为 5 小时。

[0081] 从坩埚中取出烧成后的材料, 用乳钵粉碎约 10 分钟, 得到目标的钛酸锂粉末。

[0082] (实施例 2)

[0083] 实施例 2 的负极活性物质材料, 除了以下的工序以外与实施例 1 同样地合成, 所述工序是: 将烧成温度设为  $850^\circ\text{C}$ , 将烧成温度的保持时间设为 12 小时, 从坩埚中取出烧成后的材料, 用乳钵粉碎约 10 分钟, 反复进行 3 次用  $60^\circ\text{C}$  的温水洗涤过滤的工序后, 在真空状态下在  $400^\circ\text{C}$  保持 12 小时, 使其干燥。

[0084] (实施例 3)

[0085] 实施例 3 的负极活性物质材料, 除了将烧成温度设为  $900^\circ\text{C}$ 、将烧成温度的保持时间设为 12 小时以外, 与实施例 2 同样地合成。

[0086] (实施例 4)

[0087] 实施例 4 的负极活性物质材料,除了将烧成温度设为 950°C、将烧成温度的保持时间设为 12 小时以外,与实施例 2 同样地合成。

[0088] (实施例 5)

[0089] 实施例 5 的负极活性物质材料,采用熔融盐合成法合成。

[0090] 称量  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$  原料,使得  $\text{LiOH}/\text{TiO}_2/\text{LiCl}/\text{KCl}$  的摩尔混合比变为 4/5/12/8,将这些原料放入乳钵中,混合约 10 分钟。原料  $\text{TiO}_2$ ,使用了具有锐钛矿型的晶体结构、平均粒径为约 0.3  $\mu\text{m}$  的二氧化钛。

[0091] 将混合后的原料粉末放入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  制的坩埚中,在大气气氛的电炉内进行烧成。烧成温度设为 800°C,烧成温度的保持时间设为 8 小时。

[0092] 从坩埚中取出烧成后的材料,通过反复进行 3 次用 60°C 的温水洗涤过滤的工序来除去了熔融盐。将充分除去了熔融盐后的粉体在真空状态下在 400°C 保持 12 小时,使其干燥,得到目标的钛酸锂粉末。

[0093] (比较例 1)

[0094] 购得采用一次粒子形成了大致球形状的二次粒子(平均粒径 24  $\mu\text{m}$ ,采用 BET 法得到的比表面积 2.9  $\text{m}^2/\text{g}$ )的市售电池级的钛酸锂 ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) 粉末,进行粉碎处理,作为比较例 1 的负极活性物质。粉碎中使用了株式会社セイシン企业制的喷射式粉碎机。

[0095] (比较例 2)

[0096] 购得采用一次粒子形成了大致球形状的二次粒子(平均粒径 24  $\mu\text{m}$ ,采用 BET 法得到的比表面积 2.9  $\text{m}^2/\text{g}$ )的市售电池级的钛酸锂 ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) 粉末,使用株式会社セイシン企业制的喷射式粉碎机进行了粉碎处理后,反复进行 3 次用 60°C 的温水洗涤过滤的工序后,在真空状态下在 400°C 保持 12 小时,使其干燥,作为比较例 2 的负极活性物质。

[0097] 2. 比表面积测定

[0098] 使用一点式的 BET 法测定了实施例 1~5、比较例 1 和比较例 2 的负极活性物质的比表面积。测定中使用了岛津マイクロメリテック公司制的 ASAP-2010。吸附气体使用  $\text{N}_2$ ,测定样品的重量设为 1g。测定出的值作为上述式(1)的 B 值示于表 1 中。

[0099] 3. pH 值的测定

[0100] 使用以下的方法测定了实施例 1~5、比较例 1 和比较例 2 的负极活性物质的 pH 值。将实施例 1~5、比较例 1 和比较例 2 的各负极活性物质 1g 浸渍在 50  $\text{cm}^3$  重蒸馏水中后,使用搅拌器搅拌 30 分钟,测定通过抽引过滤除去了负极活性物质的水溶液的 pH 值,作为负极活性物质的 pH 值。pH 值测量计使用 HORIBA 制的产品,pH 值测量计在使用 pH7 以及 pH9 的标准液进行校正后使用。将测定出的值作为上述式(1)的 P 值示于表 1 中。

[0101] 4.  $\text{CO}_2$  产生量的测定

[0102] 使用以下的方法测定了实施例 1~5、比较例 1 以及比较例 2 的负极活性物质的  $\text{CO}_2$  产生量。将实施例 1~5、比较例 1 以及比较例 2 的各负极活性物质 2g 和非水电解液 3  $\text{cm}^3$  收容在短边侧具有开口部的铝层压体制袋(短边 6  $\text{cm} \times$  长边 12  $\text{cm}$ )中后,在减压下进行密封,作为评价样品。再者,作为非水电解液,使用:在碳酸亚乙酯(EC)(市售电池级)和碳酸乙基甲基酯(EMC)(市售电池级)以 1:3 的比率混合成的非水溶剂中,以 1  $\text{mol/l}$  的浓度溶解了作为支持电解质盐的  $\text{LiPF}_6$ (市售电池级)的非水电解液。

[0103] 接着,将评价样品放入恒温槽中,在60℃保持一个星期。然后,从恒温槽中取出,采用气相色谱仪(Varian制MicroGC CP4900)进行了已产生的CO<sub>2</sub>的定量分析。将从其结果算出的CO<sub>2</sub>产生量示于表1中。另外,在图2中,示出实施例1~5和比较例1、2的表1中所示的用上式(1)定义的B×P值与CO<sub>2</sub>产生的关系。

[0104] 表1

[0105]

负极活性物质	B(比表面积) [m <sup>2</sup> /g]	P(pH)	B×P值	CO <sub>2</sub> 量 [cm <sup>3</sup> ]
实施例1	4.6	10.7	49.2	0.65
实施例2	2.7	10.4	28.1	0.29
实施例3	1.8	10.3	18.5	0.24
实施例4	0.8	10.4	8.3	0.15
实施例5	0.7	9.7	6.8	0.09
比较例1	6.4	11.6	74.2	1.09
比较例2	6.7	10.9	73.0	1.04

[0106] 从表1和图2可以认为,CO<sub>2</sub>的产生量与B×P值成比例。另外,从实施例1~3的结果的比较、以及实施例4、5的结果的比较可知,并不是仅pH值或者仅比表面积影响到CO<sub>2</sub>的产生量。

[0107] 在专利文献2中记载了:通过使本申请中规定的负极活性物质的pH值小于11.2而能够谋求电池容量的维持和副反应的抑制。但是,从比较例2的结果可以认为,即使满足专利文献2的条件,也有不能充分地抑制CO<sub>2</sub>的产生的情况。可以认为这是由于B×P值大于50的缘故。

[0108] 与此相对,从图2可知,实施例1~5由于B×P值小于50,所以能够充分地抑制CO<sub>2</sub>的产生量。特别是通过B值为0.7m<sup>2</sup>/g以上、4.7m<sup>2</sup>/g以下,P值为9.7以上、10.7以下,CO<sub>2</sub>的产生量得到抑制。另外可知,在B×P值小于30的情况下,在上述的条件下能够使CO<sub>2</sub>的产生量为0.4cm<sup>3</sup>以下。因此,B×P值也可以小于30。

[0109] 5. 放电输出特性的评价

[0110] 如在第二实施方式中已说明的那样,制作使用了实施例1~5、比较例1以及比较例2的负极活性物质的锂离子二次电池,对于评价了其放电输出特性的结果进行说明。

[0111] <正极的制作>

[0112] 作为正极活性物质,准备了LiNi<sub>0.80</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>(平均粒径10.8μm,采用BET法得到的比表面积0.48m<sup>2</sup>/g)。向100重量份的活性物质中加入3重量份的作为导电材料的乙炔黑、4重量份的作为粘结剂的聚偏二氟乙烯、以及适量的N-甲基-2-吡咯烷酮,进行搅拌混合,得到了浆液状的正极合剂。再者,聚偏二氟乙烯以预先溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮中的状态使用。

[0113] 接着,如图1(c)所示,在厚度20μm的铝箔形成的正极集电体1a的两面上涂覆所述浆液状正极合剂(正极活性物质层1b),将涂膜干燥,用辊进行轧制。

[0114] 用作正极活性物质的LiNi<sub>0.80</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>的调制法如下。向浓度1mol/l的硫酸镍溶液中加入规定比率的硫酸钴,调制了金属盐水溶液。一边将该金属盐水溶液以维持在50℃的状态以低速进行搅拌,一边滴下含有30重量%的氢氧化钠的碱溶液使得pH值变为

12,得到了氢氧化物的沉淀。在对该沉淀物进行过滤并水洗以后,通过在空气中加热到80℃来进行干燥。

[0115] 将得到的氢氧化物在30℃的反应槽内的水中进行搅拌,向反应槽中添加规定量的 $\text{NaAlO}_2$ ,充分搅拌后,使用硫酸进行中和直至反应槽内的pH值变为9。其结果,作为含有Al的化合物的氢氧化铝在氢氧化物的表面均匀地析出。其后,除去水分,在空气气氛中在700℃烧成10小时,得到了作为三元系氧化物的 $[\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}$ 。通过粉末X射线衍射,确认出所得到的氧化物具有单一相。

[0116] 进而,向所得到的氧化物中混合氢氧化锂一水合物的粉末,使得将Ni、Co、Al加起来的摩尔数与Li的摩尔数之比变为1:1,在氧气气氛中用10小时升温至750℃,在750℃进行36小时的热处理,由此得到作为目标的 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。通过粉末X射线衍射(リガク公司制),确认出所得到的 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 是单一相的六方晶层状结构。在进行了粉碎以及分级处理以后,根据采用扫描型电子显微镜(日立ハイテクノロジーズ制)的观察,已确认:0.2 $\mu\text{m}$ ~1.0 $\mu\text{m}$ 左右的一次粒子多数凝聚而形成了大致球状或者椭圆体状的二次粒子。再者,平均粒径使用散射式粒度分布测定装置(HORIBA制)来求出。

[0117] 将得到的极板冲裁成为图3所示的尺寸,剥离作为引线安装部的引板部分的正极合剂(正极活性物质层1b)而得到正极1。涂覆有正极合剂(正极活性物质层1b)的正极集电体1a具有30mm×40mm的长方形形状。

[0118] <负极的制作>

[0119] 作为负极活性物质使用实施例1的钛酸锂,向100重量份的活性物质中加入4重量份的作为导电材料的乙炔黑、5重量份的作为粘结剂的聚偏二氟乙烯、以及适量的N-甲基-2-吡咯烷酮,进行搅拌并混合,得到浆液状的负极合剂。再者,聚偏二氟乙烯以预先溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮中的状态使用。

[0120] 接着,如图1(c)所示,在厚度20 $\mu\text{m}$ 的铝箔形成的负极集电体2a的单面上涂覆所述浆液状负极合剂(负极活性物质层2b),对涂膜进行干燥,用辊进行轧制。

[0121] 将得到的极板冲裁成为图4所示的尺寸,剥离作为引线安装部的引板部分的负极合剂(负极活性物质层2b),得到负极2。涂覆有负极合剂(负极活性物质层2b)的负极集电体2a具有31mm×41mm的长方形形状。负极的每单位面积的活性物质重量进行调整,使得成为相对的正极单面的每单位面积的活性物质重量的1.25倍。

[0122] <组装>

[0123] 将得到的正极1和负极2隔着隔板3进行层叠,制作了如图1(c)所示的电极群13。作为隔板,使用了厚度20 $\mu\text{m}$ 的聚乙烯制微多孔膜。

[0124] 接着,如图1(a)所示,在电极群13的正极1上焊接了铝制的正极引线11,并在负极2上焊接了铝制的负极引线12。其后,将电极群13收容在3个方向开口的厚度0.12mm的铝层压膜制的电池外壳14的内部,用聚丙烯制的带固定在电池外壳14的内面上。对包含正极引线11和负极引线12露出来的开口部的开口部进行热熔合,未热熔合地仅残留1个开口部,将电池外壳14做成袋状。从未进行热熔合的开口部注入电解液15,在减压和脱气后,在减压状态下对开口部进行热熔合,将电池内部密封。再者,作为电解液15,使用:在碳酸亚乙酯(EC)(市售电池级)和碳酸乙基甲基酯(EMC)(市售电池级)以1:3的比率混合成的非水溶剂中,以1mol/l的浓度溶解了作为支持电解质盐的 $\text{LiPF}_6$ (市售电池级)的

电解液。制作的电池,具有厚度 0.5mm、宽度 50mm、高度 100mm 的尺寸,以 2.7V 对该电池充电时的设计容量是 50mAh。将这样制作的电池记为电池 A。

[0125] 将除了负极活性物质使用了实施例 2~5、比较例 1 以及比较例 2 的钛酸锂以外同样地制作的电池分别记为电池 B~G。

[0126] <完工充放电>

[0127] 将制作成的电池 A~G 在室温环境下以 2.5mA 的电流值进行恒流充电到 2.7V 后,以 2.5mA 的电流值进行恒流放电到 1.5V。再次进行上述充放电,作为完成电池。另外,将第 2 次的放电容量作为初始放电容量。

[0128] <输出特性评价>

[0129] 将结束了完工充放电的电池 A~G 在室温环境下以 2.5mA 的电流值进行恒流充电到 2.7V 后,以 100mA 的电流值进行恒流放电到 1.5V。将此时得到的放电容量作为高率放电容量。

[0130] 以下定义电池的输出特性的指标。

[0131] 输出特性 (%) = 高率放电容量 (mAh) / 初始放电容量 (mAh) × 100

[0132] 将得到的电池 A~G 的输出特性示于表 2 中。

[0133] 表 2

[0134]

负极活性物质	电池	初始放电容量 [mAh]	高率放电容量 [mAh]	输出特性 [%]
实施例1	电池A	51.4	43.7	85.0
实施例2	电池B	51.6	43.4	84.2
实施例3	电池C	50.8	42.4	83.5
实施例4	电池D	50.1	41.3	82.4
实施例5	电池E	49.2	40.3	81.9
比较例1	电池F	50.7	43.2	85.3
比较例2	电池G	51.3	43.7	85.2

[0135] 如表 2 所示可知,实施例的负极活性物质,输出特性都显示了 80% 以上的高的数值。在高率放电中使用的电流值 100mA 是将制作成的电池用 30 分钟放电的电流值,在这样高的电流值下能够放出电池具有的总容量的 80% 以上的电显示出在实用方面具有充分的输出性能。

[0136] 另外,图 5 示出作为本实施方式的负极活性物质的物性指标的用上式 (1) 定义的 B×P 值与输出特性的关系。由于输出特性受到活性物质的比表面积一些影响,因此随着用上式 (1) 定义的 B×P 值变大,输出特性也提高一些。但是,与 B×P 值的增加相伴的输出性能的提高有饱和的倾向,使用了实施例 1 的活性物质的电池 A 与使用了比较例 1 以及比较例 2 的活性物质的电池 F 以及 G 的输出特性,看不到有意义的差别。因此,通过使 B×P 值小于 50,能够提供输出特性优异、即使高温保存时气体产生也少的可靠性优异的锂离子二次电池。

[0137] 产业上的利用可能性

[0138] 根据本发明的一个方式,能够实现在高温保存时气体产生少的可靠性优异的锂离子二次电池。本发明能够很好地用于特别是将钛酸锂用作负极材料的锂离子二次电池。

- [0139] 附图标记说明
- [0140] 1 : 正极
- [0141] 1a : 正极集电体
- [0142] 1b : 正极活性物质层
- [0143] 2 : 负极
- [0144] 2a : 负极集电体
- [0145] 2b : 负极活性物质层
- [0146] 3 : 隔板
- [0147] 11 : 正极引线
- [0148] 12 : 负极引线
- [0149] 13 : 电极群
- [0150] 14 : 电池外壳
- [0151] 15 : 电解液 。

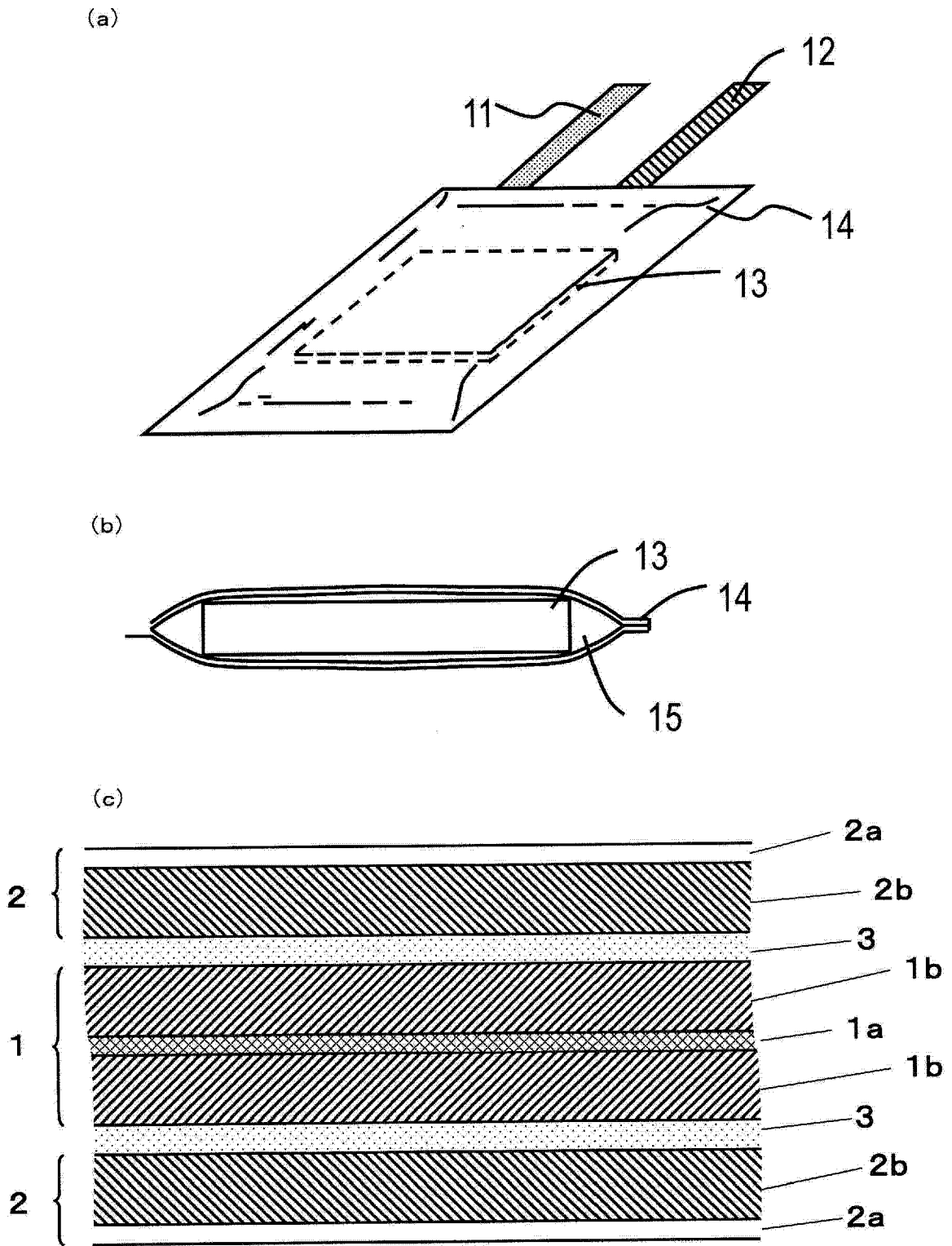


图 1

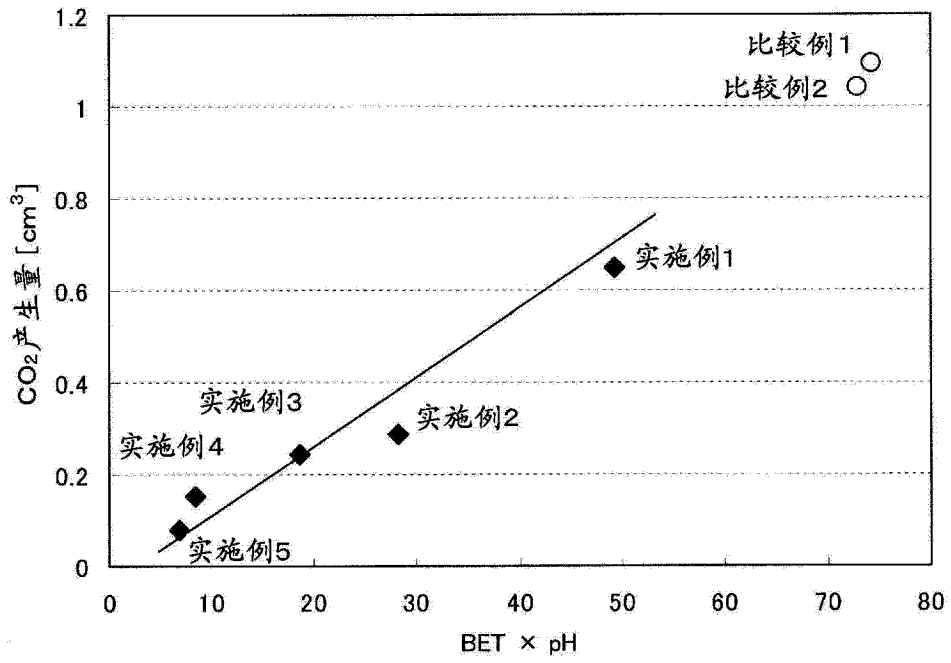


图 2

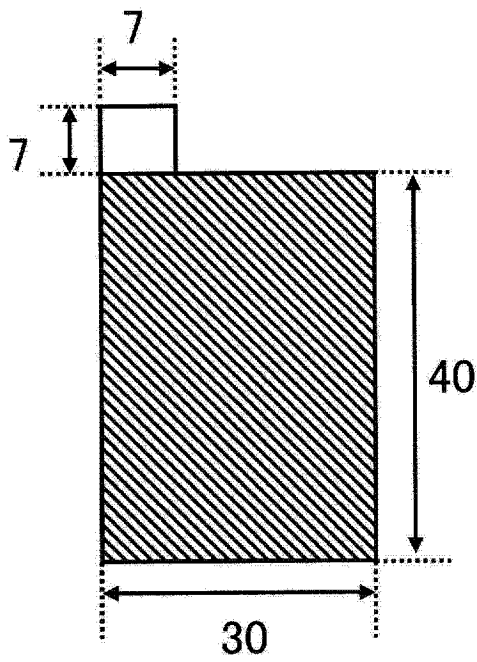


图 3

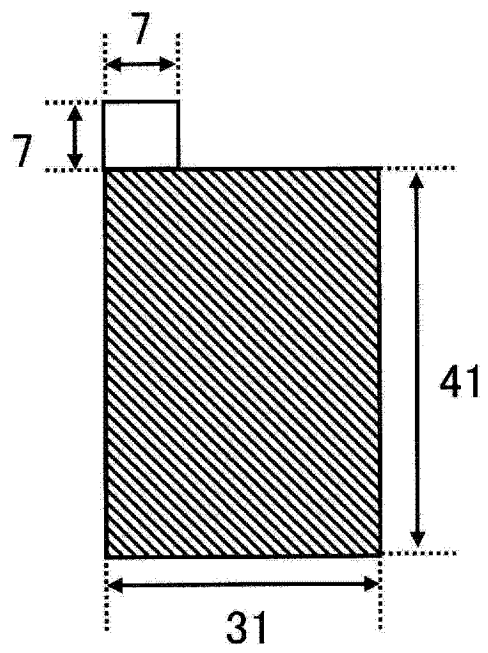


图 4



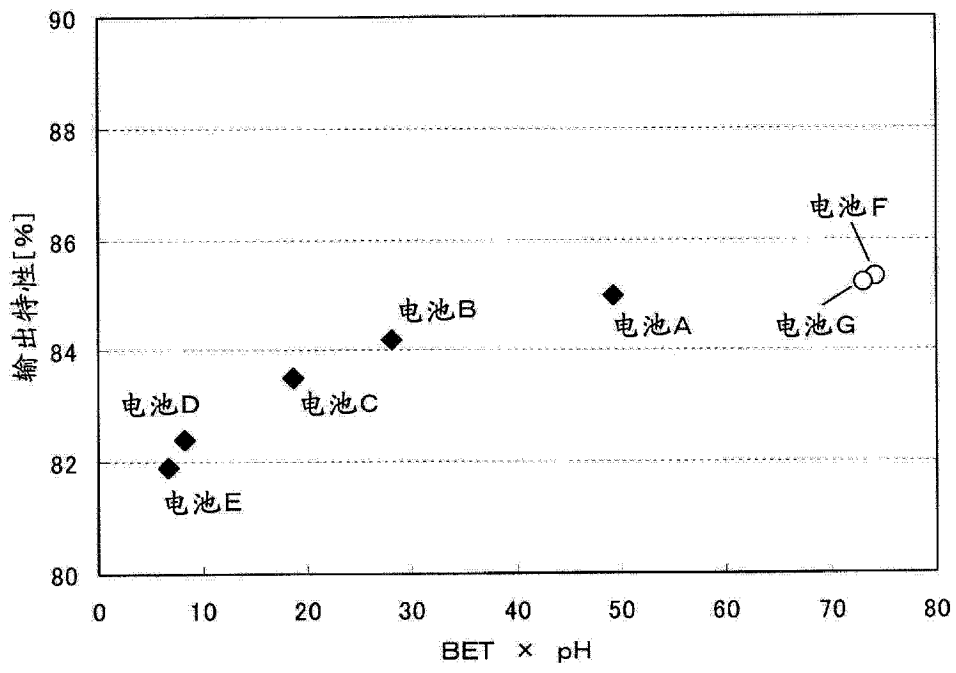


图 5