



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118591900 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 03

(21) 申请号 202380018390.2

(22) 申请日 2023.01.19

(30) 优先权数据

2022-010209 2022.01.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/001459 2023.01.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/145591 JA 2023.08.03

(71) 申请人 松下新能源株式会社

地址 日本

(72) 发明人 原田朋宏

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

专利代理师 蒋亭

(51) Int. Cl.

H01M 4/131 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

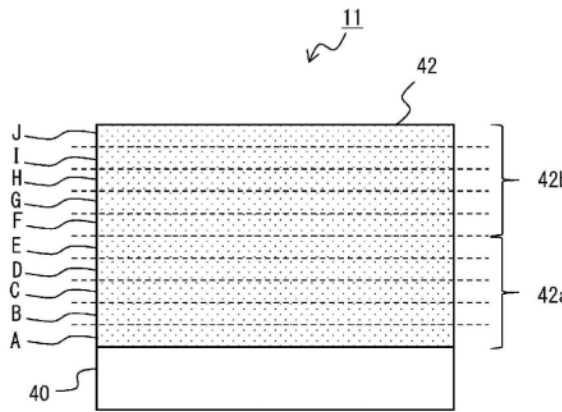
权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

二次电池用正极和二次电池

(57) 摘要

二次电池用正极的特征在于,具备正极集电体(40)、以及设置于正极集电体(40)上且包含正极活性物质和粘结剂的正极合剂层(42),所述粘结剂包含具有三维网眼结构的高分子粘结剂,在将正极合剂层(42)在厚度方向上2等分、将正极集电体(40)侧的下半部分设为第1区域(42a)、将正极合剂层(42)的表面侧的上半部分设为第2区域(42b)的情况下,在第1区域(42a)中包含比第2区域(42b)多的所述具有三维网眼结构的高分子粘结剂。



1. 一种二次电池用正极,其具备正极集电体、以及设置于所述正极集电体上且包含正极活性物质和粘结剂的正极合剂层,所述粘结剂包含具有三维网眼结构的高分子粘结剂,

在将所述正极合剂层在厚度方向上2等分,将所述正极集电体侧的下半部分设为第1区域,将所述正极合剂层的表面侧的上半部分设为第2区域的情况下,在所述第1区域中包含比所述第2区域多的所述具有三维网眼结构的高分子粘结剂。

2. 根据权利要求1所述的二次电池用正极,其中,所述第2区域中不包含所述具有三维网眼结构的高分子粘结剂。

3. 根据权利要求1或2所述的二次电池用正极,其中,所述第1区域和所述第2区域中所含的粘结剂具有PVDF骨架,

根据针对所述第1区域的通过加热产生气体分析EGA-MS得到的关于质荷比 $m/z=132$ 的温度-色谱曲线观测到的峰的产生开始温度,高于根据针对所述第2区域的通过加热产生气体分析EGA-MS得到的关于质荷比 $m/z=132$ 的温度-色谱曲线观测到的峰的产生开始温度。

4. 根据权利要求3所述的二次电池用正极,其中,在将所述正极合剂层在厚度方向上10等分,将10等分后的区域从所述正极集电体侧起依次设为A区域、B区域、C区域、D区域、E区域、F区域、G区域、H区域、I区域、J区域的情况下,

所述D区域、所述E区域和所述F区域的各区域中所含的来自粘结剂的F元素的比例中最高的F元素的比例W相对于所述A区域、所述B区域和所述C区域的各区域中所含的来自粘结剂的F元素的比例中最高的F元素的比例V之比 $W/V$ 小于1.3。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的二次电池用正极,其中,所述正极活性物质包含通式: $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 所示的锂复合氧化物,式中, $a$ 、 $x$ 、 $y$ 满足 $0.97 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ ,M包含选自Mn、Al、B、W、Sr、Mg、Mo、Nb、Ti、Si和Zr中的至少1种。

6. 一种二次电池用正极,其具备正极集电体、以及设置于所述正极集电体上且包含正极活性物质和具有PVDF骨架的粘结剂的正极合剂层,

在将所述正极合剂层在厚度方向上2等分,将所述正极集电体侧的下半部分设为第1区域,将所述正极合剂层的表面侧的上半部分设为第2区域的情况下,根据针对所述第1区域的通过加热产生气体分析EGA-MS得到的关于质荷比 $m/z=132$ 的温度-色谱曲线观测到的峰的产生开始温度,高于根据针对所述第2区域的通过加热产生气体分析EGA-MS得到的关于质荷比 $m/z=132$ 的温度-色谱曲线观测到的峰的产生开始温度。

7. 根据权利要求6所述的二次电池用正极,其中,在将所述正极合剂层在厚度方向上10等分,将10等分后的区域从所述正极集电体侧起依次设为A区域、B区域、C区域、D区域、E区域、F区域、G区域、H区域、I区域、J区域的情况下,

所述D区域、所述E区域和所述F区域的各区域中所含的来自粘结剂的F元素的比例中最高的F元素的比例W相对于所述A区域、所述B区域和所述C区域的各区域中所含的来自粘结剂的F元素的比例中最高的F元素的比例V之比 $W/V$ 小于1.3。

8. 根据权利要求6或7所述的二次电池用正极,其中,所述正极活性物质包含通式: $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 所示的锂复合氧化物,式中, $a$ 、 $x$ 、 $y$ 满足 $0.97 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ ,M包含选自Mn、Al、B、W、Sr、Mg、Mo、Nb、Ti、Si和Zr中的至少1种。

9. 一种二次电池,其具备权利要求1~8中任一项所述的二次电池用正极。

## 二次电池用正极和二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池用正极和二次电池。

### 背景技术

[0002] 作为二次电池中使用的二次电池用正极,例如在专利文献1中公开了一种片状电极,其是在导电性基体上形成合剂膜而成的,所述合剂膜是利用呈网眼状结构的高分子粘结剂和高分子固体电解质将活性物质粒子粘合而成的。

[0003] 另外,例如,在专利文献2中公开了一种非水电解质二次电池用正极,其具备正极集电体、包含正极活性物质和粘结剂的正极合剂层、以及位于所述正极集电体与所述正极合剂层之间且包含导电材料和粘结剂的中间层,所述中间层中的粘结剂的质均分子量大于所述正极合剂层中的粘结剂的质均分子量。

[0004] 另外,例如,在专利文献3中公开了一种二次电池用电极的制造方法,其包括:在集电体的表面涂敷第1层用浆料的工序、在所述第1层用浆料干燥之前在所述第1层用浆料上涂敷第2层用浆料的工序、以及在涂敷所述第1层用浆料和所述第2层用浆料后使所述第1层用浆料和所述第2层用浆料干燥而得到在所述集电体上依次层叠有第1层和第2层的层叠结构的工序,所述第1层用浆料中使用的第1溶液的粘度高于所述第2层用浆料中使用的第2溶液的粘度。

[0005] 另外,例如,在专利文献4中公开了一种非水电解质二次电池,其具备:在铝芯体上设置有具有正极活性物质和粘结剂的正极活性物质层的正极、负极、以及具有非水溶剂和电解质盐的非水电解质,所述正极活性物质层具有A层和B层,所述A层形成于所述铝芯体侧,是使用包含重均分子量50万以上且100万以下的聚偏二氟乙烯的粘结剂而成的,所述B层形成于所述A层上,是使用包含重均分子量15万以上且40万以下的聚偏二氟乙烯的粘结剂而成的。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平10-106540号公报

[0009] 专利文献2:国际公开第2016/024394号

[0010] 专利文献3:日本特开2019-96501号公报

[0011] 专利文献4:日本特开2009-259699号公报

### 发明内容

[0012] 本发明的目的在于提供能够抑制反复进行电池的充放电时的直流电阻(DCR)的上升的二次电池用正极和二次电池。

[0013] 本发明的一个方式的二次电池用正极,其特征在于,具备正极集电体、以及设置于所述正极集电体上且包含正极活性物质和粘结剂的正极合剂层,所述粘结剂包含具有三维网眼结构的高分子粘结剂,在将所述正极合剂层在厚度方向上2等分,将所述正极集电体侧

的下半部分设为第1区域,将所述正极合剂层的表面侧的上半部分设为第2区域的情况下,在所述第1区域中包含比所述第2区域多的所述具有三维网眼结构的高分子粘结剂。

[0014] 另外,作为本发明的一个方式的二次电池用正极,其特征在于,具备正极集电体、以及设置于所述正极集电体上且包含正极活性物质和具有PVDF骨架的粘结剂的正极合剂层,

[0015] 在将所述正极合剂层在厚度方向上2等分,将所述正极集电体侧的下半部分设为第1区域,将所述正极合剂层的表面侧的上半部分设为第2区域的情况下,根据针对所述第1区域的通过加热产生气体分析(EGA-MS)得到的关于质荷比(m/z) = 132的温度-色谱曲线观测到的峰的产生开始温度,高于根据针对所述第2区域的通过加热产生气体分析(EGA-MS)得到的关于质荷比(m/z) = 132的温度-色谱曲线观测到的峰的产生开始温度。

[0016] 另外,作为本发明的一个方式的二次电池,其特征在于,具备所述二次电池用正极。

[0017] 根据本发明的一个方式,能够提供能够抑制反复进行电池的充放电时的直流电阻(DCR)的上升的二次电池用正极和二次电池。

## 附图说明

[0018] 图1是作为实施方式的一个例子的二次电池的示意截面图。

[0019] 图2是作为实施方式的一个例子的正极的示意截面图。

[0020] 图3是作为实施方式的另一个例子的正极的示意截面图。

## 具体实施方式

[0021] 以下,对作为本发明的一个方式的二次电池的一个例子进行说明。

[0022] 图1是作为实施方式的一个例子的二次电池的示意截面图。图1所示的二次电池10具备正极11和负极12隔着间隔件13卷绕而成的卷绕型的电极体14、电解质、分别配置于电极体14的上下的绝缘板18、19、以及收纳所述构件的电池壳体15。电池壳体15由有底圆筒形状的壳体主体16和堵塞壳体主体16的开口部的封口体17构成。需要说明的是,也可以代替卷绕型的电极体14而应用正极和负极隔着间隔件交替层叠而成的层叠型的电极体等其他形态的电极体。另外,作为电池壳体15,可例示圆筒形、方形、硬币形、纽扣形等金属制壳体、将树脂片层压而形成的树脂制壳体(所谓层压型)等。

[0023] 电解质可以为水系电解质,但优选为包含非水溶剂和溶解于非水溶剂的电解质盐的非水电解质。非水溶剂例如可以使用酯类、醚类、腈类、酰胺类和它们中的2种以上的混合溶剂等。非水溶剂可以含有将这些溶剂的氢的至少一部分用氟等卤素原子取代而得到的卤素取代物。电解质盐例如使用LiPF<sub>6</sub>等锂盐。需要说明的是,电解质并不限于液体电解质,也可以是使用了凝胶状聚合物等的固体电解质。

[0024] 壳体主体16例如有底圆筒形状的金属制容器。在壳体主体16与封口体17之间设置垫片28,确保电池内部的密闭性。壳体主体16例如具有侧面部的一部分向内侧伸出的、支承封口体17的伸出部22。伸出部22优选沿着壳体主体16的周向形成为环状,在其上表面支承封口体17。

[0025] 封口体17具有从电极体14侧起依次层叠有过滤器23、下阀体24、绝缘构件25、上阀

体26和盖27的结构。构成封口体17的各构件例如具有圆板形状或环状,除了绝缘构件25以外的各构件相互电连接。下阀体24和上阀体26在各自的中央部相互连接,在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件25。如果由内部短路等引起的发热而二次电池10的内压上升,则例如下阀体24以将上阀体26向盖27侧上推的方式变形而断裂,下阀体24与上阀体26之间的电流路径被切断。如果内压进一步上升,则上阀体26断裂,气体从盖27的开口部排出。

[0026] 在图1所示的二次电池10中,安装于正极11的正极引线20通过绝缘板18的贯通孔向封口体17侧延伸,安装于负极12的负极引线21通过绝缘板19的外侧向壳体主体16的底部侧延伸。正极引线20通过焊接等连接到封口体17的底板即过滤器23的下表面,与过滤器23电连接的封口体17的顶板即盖27成为正极端子。负极引线21通过焊接等连接到壳体主体16的底部内表面,壳体主体16成为负极端子。

[0027] 以下,对正极11、负极12、间隔件13进行详述。

[0028] [正极]

[0029] 图2是作为实施方式的一个例子的正极的示意截面图。正极11具备正极集电体40和设置于正极集电体上的正极合剂层42。正极集电体40可以使用铝等在正极11的电位范围内稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的膜等。正极合剂层42包含正极活性物质、粘结剂。正极合剂层42优选进一步包含导电材料。粘结剂包含具有三维网眼结构的高分子粘结剂。

[0030] 正极11例如通过将包含正极活性物质、粘结剂、导电材料等的正极合剂浆料涂布于正极集电体40上并干燥而形成正极合剂层42后,利用压延辊等对正极合剂层42进行压延来制作。需要说明的是,正极合剂层42的制作方法的具体情况如后所述。

[0031] 将图2所示的正极合剂层42在厚度方向上2等分,将正极集电体40侧的下半部分设为第1区域42a,将正极合剂层42的表面侧的上半部分设为第2区域42b。并且,在本实施方式中,在第1区域42a中,与第2区域42b相比,包含更多的具有三维网眼结构的高分子粘结剂。这样,通过与第2区域42b相比在第1区域42a中包含更多的具有三维网眼结构的高分子粘结剂,能够抑制由电池的反复充放电导致的直流电阻的上升。发挥该效果的机理尚不充分明确,但推测如下。

[0032] 推测通过在第1区域42a中包含大量的具有三维网眼结构的高分子粘结剂,从而正极活性物质彼此的粘着性、与导电材料的粘着性、进而正极合剂层42与正极集电体40的粘着性提高,因此即使由于电池的反复充放电而引起正极合剂层42膨胀收缩,第1区域42a的导电路径、第1区域42a与正极集电体40的导电路径也不易被切断。其结果,认为由电池的反复充放电引起的直流电阻的上升得到抑制。

[0033] 三维网眼结构是指直链状的高分子通过交联点等化学结合而三维地呈网眼状扩展的结构,并不是指粘结剂的纤维通过物理熔接而三维地呈网眼状扩展的结构。具有三维网眼结构的高分子在直链状高分子中具有至少1点以上的交联点等化学结合点。然而,仅在直链状高分子的末端部具有交联点等化学结合点的结构并非是具有三维网眼结构的高分子。并且,具有三维网眼结构的高分子粘结剂例如可以通过将作为粘结剂发挥功能的高分子交联而形成。交联的形成可以使用基于交联剂的添加、加热、紫外线、电子束的照射等的公知的方法。其中,从在正极电位下电化学稳定的观点出发,优选具有三维网眼结构的高分子粘结剂包含含氟的聚合物,含氟的聚合物被交联。即,优选通过使具有粘着力的含氟的聚

合物交联而形成三维网眼结构。

[0034] 含氟的聚合物可以包含选自来自偏氟乙烯 (VDF) 的单元、来自六氟丙烯 (HFP) 的单元和来自四氟丙烯 (TFE) 的单元中的至少1种。在该情况下,含氟的聚合物本身具有优异的粘着性。其中,从电化学稳定性等观点出发,含氟的聚合物优选至少包含来自VDF的单元。含氟的聚合物优选包含选自聚偏二氟乙烯 (PVDF) 和包含来自偏二氟乙烯 (VDF) 的单元的共聚合物中的至少1种。共聚合物可以为嵌段共聚合物,也可以为无规共聚合物。

[0035] 含氟的聚合物可以通过交联性单体(交联剂)进行交联。例如,关于含氟的聚合物,可以与交联性单体进行脱水缩合反应,形成酰胺键或酯键,经由交联性单体使含氟的聚合物间交联。交联性单体可以具有有助于缩合反应的官能团(例如羟基、羧基、氨基等)。作为交联性单体的具体例,可举出三甲基六亚甲基二胺、过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、双酚A、六亚甲基二胺、乙二胺、异丙基乙二胺、萘二胺、2,4,4-三甲基-1或6-己二胺等。含氟的聚合物可以具有有助于与交联性单体的脱水缩合反应的官能团(例如羟基、羧基、氨基等),也可以在含氟的聚合物中导入该官能团。例如,可以使导入有羧基的含氟的聚合物与具有2个氨基的交联性单体进行脱水缩合反应,通过酰胺键,借助交联性单体使含氟的聚合物间交联。

[0036] 具有三维网眼结构的高分子粘结剂的平均分子量例如为100,000以上且2,000,000以下。需要说明的是,所述平均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)而求出的数均分子量(聚苯乙烯换算值)。

[0037] 第2区域42b中所含的具有三维网眼结构的高分子粘结剂的含量只要少于第1区域42a中所含的具有三维网眼结构的高分子粘结剂的含量即可,优选在第2区域42b中不包含具有三维网眼结构的高分子粘结剂。在第2区域42b中,优选代替具有三维网眼结构的高分子粘结剂而包含具有三维网眼结构的高分子粘结剂以外的其他粘结剂。由此,电解液容易从正极合剂层42的表面渗入,能够进一步抑制由电池的反复充放电引起的直流电阻的上升。

[0038] 第2区域42b中所含的具有三维网眼结构的高分子粘结剂以外的其他粘结剂的含量例如相对于正极合剂层42中所含的粘结剂的总质量为30质量%~70质量%的范围。作为具有三维网眼结构的高分子粘结剂以外的其他粘结剂,可举出不具有三维网眼结构的高分子粘结剂。不具有三维网眼结构的高分子是指直链状的高分子,且不具有交联点等化学结合的结构的高分子、以及仅在直链状的高分子的末端部具有交联点等化学结合点的结构的高分子。不具有三维网眼结构的高分子粘结剂例如为氟树脂、聚烯烃树脂、丙烯酸树脂等,作为具体例,可举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸、聚丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸共聚物等。

[0039] 第1区域42a中所含的具有三维网眼结构的高分子粘结剂的含量例如相对于正极合剂层42中所含的粘结剂的总质量为30质量%~70质量%的范围。需要说明的是,第1区域42a中也可以包含具有三维网眼结构的高分子粘结剂以外的其他粘结剂。

[0040] 在本实施方式中,优选第1区域42a和第2区域42b中所含的粘结剂具有PVDF骨架,并且,根据针对第1区域42a的通过加热产生气体分析(EGA-MS)得到的关于质荷比( $m/z$ ) = 132的温度-色谱曲线观测到的峰的产生开始温度(T1),高于根据针对第2区域42b的通过加热产生气体分析法(EGA-MS法)得到的关于质荷比( $m/z$ ) = 132的温度-色谱曲线观测到的峰

的产生开始温度(T2)。由此,进一步抑制由电池的反复充放电引起的直流电阻的上升。

[0041] 根据关于质荷比(m/z)=132的温度-色谱曲线观测到的峰,是来自通过具有PVDF骨架的粘结剂的加热分解而产生的分解产物即1,3,5-三氟苯的峰。并且,可以说表示该峰的产生开始温度(即,峰上升时的温度)越高,例如难以热分解、凝聚性高的具有PVDF骨架的高分子粘结剂越存在于区域内。因此,本实施方式由于T1高于T2,所以在第1区域42a内存在凝聚性高的具有PVDF骨架的高分子粘结剂。因此,推测正极活性物质彼此的粘着性、与导电材料的粘着性、进而正极合剂层42与正极集电体40的粘着性提高,即使由于电池的反复充放电而引起正极合剂层42膨胀收缩,第1区域42a的导电路径、第1区域42a与正极集电体40的导电路径也不易被切断。其结果,认为由电池的反复充放电引起的直流电阻的上升得到抑制。需要说明的是,对于T1高于T2的正极合剂层42的制作例,在后面叙述。

[0042] 在加热产生气体分析(EGA-MS)中,使用了具备由惰性毛细管直接连接的加热炉(Pyrolyzer)和质谱仪的气相色谱(GC)测定装置。

[0043] GC测定装置:产品名:HP6890,Agilent公司制

[0044] 加热炉:产品名:PY2020D,Frontier Laboratories公司制

[0045] 质谱仪:产品名:HP-5973,Hewlett Packard公司制

[0046] 惰性毛细管:产品名:Ultra Alloy DTM,长度2.5m×内径0.15mm

[0047] 在气相色谱(GC)测定装置中设置试样2mg,在氦气氛下(标准状态下流速20ml/分钟),以升温速度10°C/分钟升温至温度60°C~500°C,将试样热分解。对产生的气体中所含的试样进行分解产物的质量分析,获得温度-色谱曲线。在所得到的温度-色谱曲线中,将来自试样的分解产物的关于质荷比(m/z)=132的温度-色谱曲线上观测到的峰作为来自具有PVDF骨架的高分子粘结剂的分解产物即1,3,5-三氟苯的峰。测定中使用的试样是从正极合剂层42的第1区域42a削取的试样、或从第2区域42b削取的试样。

[0048] 将图2所示的正极合剂层42在厚度方向上10等分,将10等分后的区域从正极集电体40侧起依次设为A区域、B区域、C区域、D区域、E区域、F区域、G区域、H区域、I区域、J区域。

[0049] 并且,在本实施方式中,优选A~J区域中所含的粘结剂具有PVDF骨架,D区域、E区域和F区域的各区域中所含的来自粘结剂的F元素的比例中最高的F元素的比例(W)相对于A区域、B区域和C区域的各区域中所含的来自粘结剂的F元素的比例中最高的F元素的比例(V)之比(W/V)小于1.3。在W/V之比小于1.3的情况下,与W/V之比为1.3以上的情况相比,成为靠近正极集电体40的A~C的区域的粘结剂的含量多的状态,因此正极集电体40与正极合剂层42的粘接力变强。其结果,认为即使正极合剂层42因电池的反复充放电而膨胀收缩,也能够抑制正极合剂层42从正极集电体40剥离,因此还进一步抑制直流电阻的上升。

[0050] 在此,各区域中所含的来自粘结剂的F元素的比例是指各区域中所含的来自粘结剂的F元素的量相对于全部区域(即A区域~J区域)中所含的来自粘结剂的F元素的总量的比例(原子%)。这样的F元素的比例通过对于正极合剂层42的截面,从正极集电体40侧沿着正极合剂层42的表面侧用电子探针显微分析仪(EPMA)进行分析,在各区域中测定来自粘结剂的F元素量,由此算出。作为电子探针显微分析仪(EPMA),例如使用株式会社岛津制作所制的产品名EMPA-1600型。

[0051] <EPMA的测定条件>

[0052] 加速电压:15kV

[0053] 光束直径:2 $\mu$ m

[0054] 累计时间:1秒

[0055] 步骤间隔:2 $\mu$ m

[0056] 试样电流:0.15 $\mu$ A

[0057] 作为正极合剂层42中所含的正极活性物质,可例示含有Co、Mn、Ni等过渡金属元素的锂复合氧化物。锂复合氧化物例如可以包含Ni、Co、Mn、Al、Zr、B、Mg、Sc、Y、Ti、Fe、Cu、Zn、Cr、Pb、Sn、Na、K、Ba、Sr、Ca、W、Mo、Nb、或Si等。锂复合氧化物可以单独使用1种,也可以混合使用多种。

[0058] 另外,从能够实现二次电池的高容量化的方面出发,正极活性物质优选包含通式: $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ (式中,a、x、y满足 $0.97 \leq a \leq 1.2$ , $0.8 \leq x \leq 1.0$ , $0 \leq y \leq 0.2$ ,M包含选自Mn、Al、B、W、Sr、Mg、Mo、Nb、Ti、Si和Zr中的至少1种)所示的锂复合氧化物,式中,更优选 $y=0$ 。需要说明的是,通过使用所述通式所示的锂复合氧化物,通常由电池的反复充放电引起的直流电阻容易上升。但是,在本实施方式中,如上所述,发挥抑制由电池的反复充放电引起的直流电阻的上升的效果,因此即使使用所述通式所示的锂复合氧化物,也能够抑制由电池的反复充放电引起的直流电阻的上升。

[0059] 正极合剂层42中所含的导电材料例如可举出非晶碳(例如炭黑、乙炔黑、科琴黑等)、石墨、碳纳米管等碳系材料、金属粒子等。

[0060] 对正极合剂层42的制作方法的一个例子进行说明。例如,将正极活性物质、导电材料和具有三维网眼结构的高分子粘结剂等与溶剂一起混合,制备第1正极合剂浆料。另外,与该浆料分开地,将正极活性物质、导电材料和不具有三维网眼结构的高分子粘结剂或比第1正极合剂浆料少量的具有三维网眼结构的高分子粘结剂等与溶剂(即分散剂)一起混合,制备第2正极合剂浆料。然后,在正极集电体40上以规定的厚度涂布第1正极合剂浆料后,在第1正极合剂浆料之上以规定的厚度涂布第2正极合剂浆料并进行干燥,由此形成正极合剂层42形成。

[0061] 例如,通过在第1正极合剂浆料中使用三维网眼结构且具有PVFD骨架的高分子粘结剂,在第2正极合剂浆料中使用不具有三维网眼结构而具有PVFD骨架的高分子粘结剂,能够使所述T1高于T2。另外,例如,在第1正极合剂浆料和第2正极合剂浆料中使用三维网眼结构且具有PVFD骨架的高分子粘结剂的情况下,通过在第1正极合剂浆料中使用分子量比第2正极合剂浆料中使用的高分子粘结剂高的高分子粘结剂,能够使所述T1高于T2。

[0062] 作为正极合剂层42的制作方法的另一个例子,可以在正极集电体40上以规定的厚度涂布所述第1正极合剂浆料并干燥后,在干燥后的涂膜上以规定的厚度涂布所述第2正极合剂浆料并干燥。但是,与这样的浆料的依次干燥相比,在正极集电体40上以规定的厚度涂布第1正极合剂浆料后,在第1正极合剂浆料之上以规定的厚度涂布第2正极合剂浆料并进行干燥这样的浆料的同时干燥更容易将所述W/V调整为小于1.3。

[0063] 正极合剂层42中所含的正极活性物质的含量相对于正极合剂层42的总质量例如优选为90质量%以上。正极合剂层42中所含的导电材料的含量相对于正极合剂层42的总质量优选为1质量%以上。另外,正极合剂层42中所含的粘结剂的含量相对于正极合剂层42的总质量优选为0.5质量%以上。

[0064] 图3是作为实施方式的另一个例子的正极的示意截面图。正极11具备正极集电体

50和设置于正极集电体50上的正极合剂层52。正极集电体50可以使用铝等在正极11的电位范围内稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的膜等。正极合剂层52包含正极活性物质、粘结剂。优选正极合剂层42进一步包含导电材料。

[0065] 正极11例如通过将包含正极活性物质、粘着材、导电材料等的正极合剂浆料涂布于正极集电体50上并干燥而形成正极合剂层52后,利用压延辊等对正极合剂层52进行压延来制作。需要说明的是,正极合剂层52的制作方法的详细情况如后所述。

[0066] 将图3所示的正极合剂层52在厚度方向上2等分,将正极集电体50侧的下半部分设为第1区域52a,将正极合剂层52的表面侧的上半部分设为第2区域52b。在本实施方式中,第1区域52a和第2区域52b中所含的粘结剂包含具有PVDF骨架的粘结剂,并且,根据针对第1区域52a的通过加热产生气体分析(EGA-MS)得到的关于质荷比( $m/z$ ) = 132的温度-色谱曲线观测到的峰的产生开始温度(T1),高于根据针对第2区域52b的通过加热产生气体分析法(EGA-MS法)得到的关于质荷比( $m/z$ ) = 132的温度-色谱曲线观测到的峰的产生开始温度(T2)。由此,进一步抑制由电池的反复充放电引起的直流电阻的上升。发挥该效果的机理尚不充分明确,但推测如下。

[0067] 根据关于质荷比( $m/z$ ) = 132的温度-色谱曲线观测到的峰,是来自通过具有PVDF骨架的粘结剂的加热分解而产生的分解产物即1,3,5-三氟苯的峰。并且,表示该峰的产生开始温度(即,峰上升时的温度)越高,例如越在区域内存在难以热分解、凝聚性高的具有PVDF骨架的粘结剂。因此,本实施方式由于T1高于T2,所以可以说在第1区域52a内存在凝聚性高的具有PVDF骨架的粘结剂。因此,推测正极活性物质彼此的粘着性、与导电材料的粘着性、进而正极合剂层52与正极集电体50的粘着性提高,即使正极合剂层52因电池的反复充放电而膨胀收缩,第1区域52a的导电路径、第1区域52a与正极集电体50的导电路径也不易被切断。其结果,认为由电池的反复充放电引起的直流电阻的上升得到抑制。加热产生气体分析(EGA-MS)的方法和条件如上所述,因此省略。需要说明的是,对于T1高于T2的正极合剂层52的制作例,在后文叙述。

[0068] 具有PVDF骨架的粘结剂例如为包含来自聚偏二氟乙烯(PVDF)和偏二氟乙烯(VDF)的单元的共聚物等。共聚物可以为嵌段共聚物,也可以为无规共聚物。具有PVDF骨架的粘结剂可以具有三维网眼结构。关于三维网眼结构,如上所述,例如,具有PVDF骨架的粘结剂可以通过利用交联剂的添加、加热、紫外线、电子束的照射等的公知的方法进行交联而形成三维网眼结构。交联剂(交联性单体)如上所述。

[0069] 具有PVDF骨架的粘结剂的平均分子量例如为100,000以上且2,500,000以下。需要说明的是,所述的平均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)求出的数均分子量(聚苯乙烯换算值)。

[0070] 正极合剂层52中可以包含具有PVDF骨架的粘结剂以外的其他粘结剂。作为具有PVDF骨架的粘结剂以外的其他粘结剂,例如可举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸、聚丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸共聚物等。

[0071] 将图3所示的正极合剂层52在厚度方向上10等分,将10等分后的区域从正极集电体50侧起依次设为A区域、B区域、C区域、D区域、E区域、F区域、G区域、H区域、I区域、J区域。

[0072] 并且,在本实施方式中,A~J区域中所含的粘结剂包含具有PVDF骨架的粘结剂,D区域、E区域和F区域的各区域中所含的来自粘结剂的F元素的比例中最高的F元素的比例

(W)相对于A区域、B区域和C区域的各区域中所含的来自粘结剂的F元素的比例中最高的F元素的比例(V)之比(W/V)优选小于1.3。在W/V之比小于1.3的情况下,与W/V之比为1.3以上的情况相比,成为靠近正极集电体50的A~C的区域的粘结剂的含量多的状态,因此正极集电体50与正极合剂层52的粘接力变强。其结果,认为即使正极合剂层52因电池的反复充放电而膨胀收缩,也抑制正极合剂层52从正极集电体50剥离,因此也进一步抑制直流电阻的上升。关于各区域中所含的来自粘结剂的F元素的比例的测定方法,如上所述,因此省略。

[0073] 作为正极合剂层52中所含的正极活性物质,可例示含有Co、Mn、Ni等过渡金属元素的锂复合氧化物。锂复合氧化物例如可以包含Ni、Co、Mn、Al、Zr、B、Mg、Sc、Y、Ti、Fe、Cu、Zn、Cr、Pb、Sn、Na、K、Ba、Sr、Ca、W、Mo、Nb、或Si等。锂复合氧化物可以单独使用1种,也可以混合使用多种。

[0074] 另外,从能够实现二次电池的高容量化的方面出发,正极活性物质优选包含通式: $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ (式中,a、x、y满足 $0.97 \leq a \leq 1.2$ , $0.8 \leq x \leq 1.0$ , $0 \leq y \leq 0.2$ ,M包含选自Mn、Al、B、W、Sr、Mg、Mo、Nb、Ti、Si和Zr中的至少1种)所示的锂复合氧化物,式中,更优选 $y=0$ 。需要说明的是,通过使用所述通式所示的锂复合氧化物,通常由电池的反复充放电引起的直流电阻容易上升。但是,在本实施方式中,如上所述,发挥抑制由电池的反复充放电引起的直流电阻的上升的效果,因此即使使用所述通式所示的锂复合氧化物,也能够抑制由电池的反复充放电引起的直流电阻的上升。

[0075] 正极合剂层52中所含的导电材料例如可举出非晶碳(例如炭黑、乙炔黑、科琴黑等)、石墨、碳纳米管等碳系材料、金属粒子等。

[0076] 对正极合剂层52的制作方法的一个例子进行说明。例如,将正极活性物质、导电材料和具有PVDF骨架的粘结剂等与溶剂一起混合,制备第1正极合剂浆料。另外,与该浆料分开地,将正极活性物质、导电材料和具有PVDF骨架的粘结剂等与溶剂(即分散剂)一起混合,制备第2正极合剂浆料。然后,在正极集电体50上以规定的厚度涂布第1正极合剂浆料后,在第1正极合剂浆料之上以规定的厚度涂布第2正极合剂浆料并进行干燥,由此形成正极合剂层52。

[0077] 在此,对所述的T1和T2的调整方法的一个例子进行说明。例如,通过在第1正极合剂浆料中使用三维网眼结构且具有PVDF骨架的粘结剂,在第2正极合剂浆料使用不具有三维网眼结构而具有PVDF骨架的粘结剂,能够使所述T1高于T2。另外,例如,通过在第1正极合剂浆料中使用分子量比第2正极合剂浆料中使用的具有PVDF骨架的粘结剂高的具有PVDF骨架的粘结剂,能够使所述T1高于T2。

[0078] 作为正极合剂层52的制作方法的另一个例子,可以在正极集电体50上以规定的厚度涂布所述第1正极合剂浆料并干燥后,在干燥后的涂膜上以规定的厚度涂布所述第2正极合剂浆料并干燥。但是,与这样的浆料的依次干燥相比,在正极集电体50上以规定的厚度涂布第1正极合剂浆料后,在第1正极合剂浆料之上以规定的厚度涂布第2正极合剂浆料并进行干燥这样的浆料的同时干燥更容易将所述W/V调整为小于1.3。

[0079] 正极合剂层52中所含的正极活性物质的含量相对于正极合剂层52的总质量例如优选为90质量%以上。正极合剂层52中所含的导电材料的含量相对于正极合剂层52的总质量优选为1质量%以上。另外,正极合剂层52中所含的粘结剂的含量相对于正极合剂层42的总质量优选为0.5质量%以上。

[0080] [负极]

[0081] 负极12具有负极集电体和设置于负极集电体上的负极合剂层。负极集电体例如使用在铜等负极的电位范围内稳定金属的箔、将该金属配置于表层的膜等。

[0082] 负极合剂层包含负极活性物质,进一步优选包含粘着材、导电材料等。负极12例如可以通过制备包含负极活性物质、粘着材等的负极合剂浆料,将该负极合剂浆料涂布在负极集电体上并干燥而形成负极合剂层,对该负极合剂层进行压延,由此而制作。

[0083] 负极活性物质只要是能够吸藏·释放锂离子的材料就没有特别限制,例如可举出金属锂、锂-铝合金、锂-铅合金、锂-硅合金、锂-锡合金等锂合金、石墨、焦炭、有机物烧成体等碳材料、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 等金属氧化物等。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0084] 粘着材例如可举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVdF)等氟树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺、丙烯酸树脂、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、聚烯烃、羧甲基纤维素(CMC)或其盐等纤维素衍生物、聚环氧乙烷(PEO)等。导电材料例如可举出与正极11的情况同样的材料。

[0085] [间隔件]

[0086] 间隔件13例如使用具有离子透过性和绝缘性的多孔性片等。作为多孔性片的具体例,可举出微多孔薄膜、织布、无纺布等。作为间隔件的材质,聚乙烯、聚丙烯等烯烃系树脂、纤维素等是适合的。间隔件13可以为具有纤维素纤维层和烯烃系树脂等热塑性树脂纤维层的层叠体。另外,可以为包含聚乙烯层和聚丙烯层的多层间隔件,也可以使用在间隔件的表面涂布有芳族聚酰胺系树脂、陶瓷等材料的间隔件。

[0087] 实施例

[0088] 以下,通过实施例进一步说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0089] <实施例1>

[0090] 在将 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 所示的锂复合氧化物和粘结剂P、导电材料以100:1:1的质量比混合而成的混合物中适量加入N-甲基-2-吡咯烷酮并搅拌,由此制备正极合剂浆料A。

[0091] 如下制作正极合剂浆料A中使用的粘结剂P。首先,使偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物:PVDF-HFP(Sigma-Aldrich公司制,平均分子量 $M_w$ 400000)和作为交联剂的三甲基六亚甲基二胺(东京化成工业公司制)溶解于甲基异丁基酮,得到了混合溶液。将混合溶液流延而制作膜(溶液流延法)。将该膜在 $110^\circ\text{C}$ 下加热,制作交联型含氟的聚合物(粘结剂P)。三甲基六亚甲基二胺的添加量相对于PVDF-HFP的100质量份为0.1质量份。膜状的粘结剂P通过粉碎而制成粉末状。

[0092] 对所制作的粘结剂P实施了DMA(Dynamic Mechanical Analysis:动态力学分析)、DSC(Differential Scanning Calorimetry:差示扫描量热法)和EGA(Evolved Gas Analysis:逸出气体分析)的分析。通过DMA确认了储能模量,结果能够确认通过三维交联而具有高储能模量。另外,通过DSC,能够确认PVDF聚合物的玻璃化转变温度 $T_g$ 上升。另外,通过EGA,能够确认 $m/z=132$ 的峰的产生开始温度向高温侧移动。通过所述分析,确认了所得到的交联型含氟的聚合物具有PVDF-HFP的含氟的聚合物交联而成的三维网眼结构。

[0093] 粘结剂P的平均分子量为1000000以上。如上所述,平均分子量是通过凝胶渗透色

谱 (GPC) 求出的数均分子量。以下同样地进行平均分子量的测定。

[0094] 将 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 所示的锂复合氧化物、粘结剂Q和导电材料以100:1:1的质量比混合,在混合物中适量加入N-甲基-2-吡咯烷酮并搅拌,由此制备正极合剂浆料B。

[0095] 正极合剂浆料B中使用的粘结剂Q为偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物:PVDF-HFP (Sigma-Aldrich公司制)。粘结剂Q的平均分子量为400000。

[0096] 将所述正极合剂浆料A涂布于厚度 $15\mu\text{m}$ 的铝箔的两面后,在正极合剂浆料A上涂布所述正极合剂浆料B后,进行干燥,形成涂膜。然后,利用压延辊对涂膜进行压延,由此制作了正极集电体的两面形成有正极合剂层。将正极合剂浆料A与正极合剂浆料B的涂布厚之比设定为50:50,将正极合剂层的单位面积重量设定为 $200\text{g}/\text{m}^2$ 。正极合剂层的单位面积重量在其他实施例和比较例中也是同样的。

[0097] 在将正极合剂层在厚度方向上2等分,将正极集电体侧的下半部分设为第1区域,将正极合剂层的表面侧的上半部分设为第2区域的情况下,根据针对第1区域的通过加热产生气体分析(EGA-MS)得到的关于质荷比( $m/z$ ) = 132的温度-色谱曲线观测到的峰的产生开始温度(T1)为 $350^\circ\text{C}$ 。另外,根据针对第2区域的通过加热产生气体分析(EGA-MS)得到的关于质荷比( $m/z$ ) = 132的温度-色谱曲线观测到的峰的产生开始温度(T2)为 $280^\circ\text{C}$ 。加热产生气体分析的测定方法如上所述。

[0098] 另外,在将正极合剂层在厚度方向上10等分,将10等分后的区域从正极集电体侧起依次设为A区域、B区域、C区域、D区域、E区域、F区域、G区域、H区域、I区域、J区域的情况下,D区域、E区域和F区域的各区域中所含的来自粘结剂的F元素的比例中最高的F元素的比例(W)相对于A区域、B区域和C区域的各区域中所含的来自粘结剂的F元素的比例中最高的F元素的比例(V)之比(W/V)为1.05。各区域的来自粘结剂的F元素的比例的测定方法如上所述。

[0099] 以下,仅记述为T1、T2和W/V之比来进行说明。

[0100] [负极的制作]

[0101] 以石墨、CMC、SBR的质量比成为98:1:1的方式混合,将该混合物与水一起混炼,制备负极合剂浆料。将该负极合剂浆料涂布于厚度 $8\mu\text{m}$ 的铜箔的两面,将涂膜干燥后,利用压延辊进行压延,由此制作在负极集电体的两面形成有负极合剂层的负极。

[0102] [非水电解质的制作]

[0103] 在由碳酸亚乙酯(EC)和碳酸甲乙酯(MEC)构成的混合溶剂(以体积比计为EC:MEC = 1:3)中以 $1\text{mol}/\text{L}$ 的浓度溶解 $\text{LiPF}_6$ 。将其作为非水电解质。

[0104] [二次电池的制作]

[0105] (1) 在正极与负极之间隔着间隔件(聚乙烯聚丙烯的复合膜)进行卷绕,制作卷绕型的电极体。在正极和负极分别安装引线。

[0106] (2) 将电极体插入到壳体主体,将负极侧的引线焊接于壳体主体的底,将正极侧的引线焊接于封口体。

[0107] (3) 向壳体主体内注入非水电解质后,将壳体主体的开口端部隔着垫片铆接于封口体。将其作为实施例1的二次电池。

[0108] <实施例2>

[0109] 将正极合剂浆料A中使用的粘结剂P的原料即PVDF-HFP的分子量变更为450,000,

将正极合剂浆料B中使用的粘结剂Q的分子量变更为450,000,除此以外,与实施例1同样地制作正极。实施例2中使用的粘结剂P的平均分子量为1000,000以上,粘结剂Q的平均分子量为450,000。所制作的正极中的T1为360°C,T2为300°C,W/V之比为1.03。然后,除了使用该正极以外,与实施例1同样地制作二次电池。

[0110] <实施例3>

[0111] 将正极合剂浆料A涂布于厚度15 $\mu\text{m}$ 的铝箔的两面并干燥后,在所得到的正极合剂浆料A的涂膜上涂布正极合剂浆料B并干燥,形成正极合剂浆料B的涂膜,除此以外,与实施例2同样地制作正极。所制作的正极中的T1为360°C,T2为300°C,W/V之比为1.35。除了使用该正极以外,与实施例1同样地操作,制作了二次电池。

[0112] <比较例1>

[0113] 将实施例2中使用的正极合剂浆料A涂布于厚度15 $\mu\text{m}$ 的铝箔的两面后,进行干燥,形成涂膜。然后,利用压延辊对涂膜进行压延,由此制作在正极集电体的两面形成有正极合剂层的正极。所制作的正极中的T1为360°C,T2为360°C,W/V之比为1.05。除了使用该正极以外,与实施例1同样地操作,制作了二次电池。

[0114] <比较例2>

[0115] 将实施例2中使用的正极合剂浆料B涂布于厚度15 $\mu\text{m}$ 的铝箔的两面后,进行干燥,形成涂膜。然后,利用压延辊对涂膜进行压延,由此制作在正极集电体的两面形成有正极合剂层的正极。所制作的正极中的T1为300°C,T2为300°C,W/V之比为1.04。除了使用该正极以外,与实施例1同样地操作,制作了二次电池。

[0116] <比较例3>

[0117] 将实施例2中使用的正极合剂浆料B涂布于厚度15 $\mu\text{m}$ 的铝箔的两面后,在正极合剂浆料B上涂布实施例2中使用的正极合剂浆料A后,进行干燥,形成涂膜。然后,利用压延辊对涂膜进行压延,由此制作在正极集电体的两面形成有正极合剂层的正极。正极合剂浆料A与正极合剂浆料B的涂布厚之比设定为50:50。

[0118] 所制作的正极中的T1为300°C,T2为360°C,W/V之比为1.05。除了使用该正极以外,与实施例1同样地操作,制作二次电池。

[0119] [直流电阻的测定]

[0120] 在25°C的环境下,将各实施例和各比较例的二次电池以0.5C的恒流充电至SOC50%。将此时的电压设为V0。接下来,以0.5C的恒流进行10秒钟放电。将此时的电压设为V1。然后,根据下式求出直流电阻(DCR)。将其作为初始直流电阻。

[0121]  $\text{DCR} = (V_0 - V_1) / 0.5It$

[0122] 接下来,将各实施例和各比较例的二次电池以0.5C的恒流进行恒压充电直至电压达到4.3V后,进行恒压充电直至达到0.05C。然后,以0.5C的恒流进行恒流放电直至电池电压达到2.5V。将该充放电作为1个循环,进行100个循环。然后,在25°C的环境下,将各实施例和各比较例的二次电池以0.5C的恒流进行恒流放电直至电压达到3.0V后,用与所述同样的方法求出直流电阻。将其作为充放电循环后的直流电阻。

[0123] 将初始直流电阻、充放电循环后的直流电阻代入下式,求出直流电阻上升率。

[0124] 直流电阻上升率 = (充放电循环后的直流电阻 / 初始直流电阻)  $\times$  100

[0125] 在表1中,以比较例1的电阻上升率为基准(100%),相对地示出其他实施例和比较

例的直流电阻上升率。

[0126] [表1]

[0127]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3
上侧正极合剂浆料的 粘结剂 (分子量)	PVDF-HFP (400000)	PVDF-HFP (450000)	PVDF-HFP (450000)	三维网眼结构 粘结剂 (1500000 以上)	PVDF-HFP (450000)	三维网眼结构 粘结剂 (1500000 以上)
下侧正极合剂浆料的 粘结剂 (分子量)	三维网眼结构 粘结剂 (1500000 以上)	三维网眼结构 粘结剂 (1500000 以上)	三维网眼结构 粘结剂 (1500000 以上)			PVDF-HFP (450000)
T <sub>2</sub> /°C	280	300	300	360	300	360
T <sub>1</sub> /°C	350	360	360	360	300	300
正极合剂层制作方式	同时干燥	同时干燥	依次干燥	--	--	同时干燥
W/V 比	1.05	1.03	1.35	(1.05)	(1.04)	1.05
直流电阻上升率	98%	97%	99%	100%	102%	102%

[0128] 如表1所示,实施例1~3均为比比较例1~3低的直流电阻上升率。因此,在将正极合剂层在厚度方向上2等分,将正极集电体侧的下半部分设为第1区域,将正极合剂层的表面侧的上半部分设为第2区域的情况下,通过在第1区域中包含比第2区域多的具有三维网眼结构的高分子粘结剂,能够抑制反复进行电池的充放电时的直流电阻的上升。另外,如果将使用了相同的正极合剂浆料的实施例2和3进行比较,则实施例2显示出比实施例3低的直流电阻上升率。因此,在将正极合剂层在厚度方向上10等分,将10等分后的区域从正极集电

体侧起依次设为A区域、B区域、C区域、D区域、E区域、F区域、G区域、H区域、I区域、J区域的情况下,通过使用D区域、E区域和F区域的各区域中所含的来自粘结剂的F元素的比例中最高的F元素的比例(W)相对于A区域、B区域和C区域的各区域中所含的来自粘结剂的F元素的比例中最高的F元素的比例(V)之比(W/V)低于1.35的正极,能够进一步抑制反复进行电池的充放电时的直流电阻的上升。

[0129] 附图标记说明

[0130] 10:二次电池,11:正极,12:负极,13:间隔件,14:电极体,15:电池壳体,16:壳体主体,17:封口体,18、19:绝缘板,20:正极引线,21:负极引线,22:伸出部,23:过滤器,24:下阀体,25:绝缘构件,26:上阀体,27:盖,28:垫片,40、50:正极集电体,42、52:正极合剂层,42a、52a:第1区域,42b、52b:第2区域。

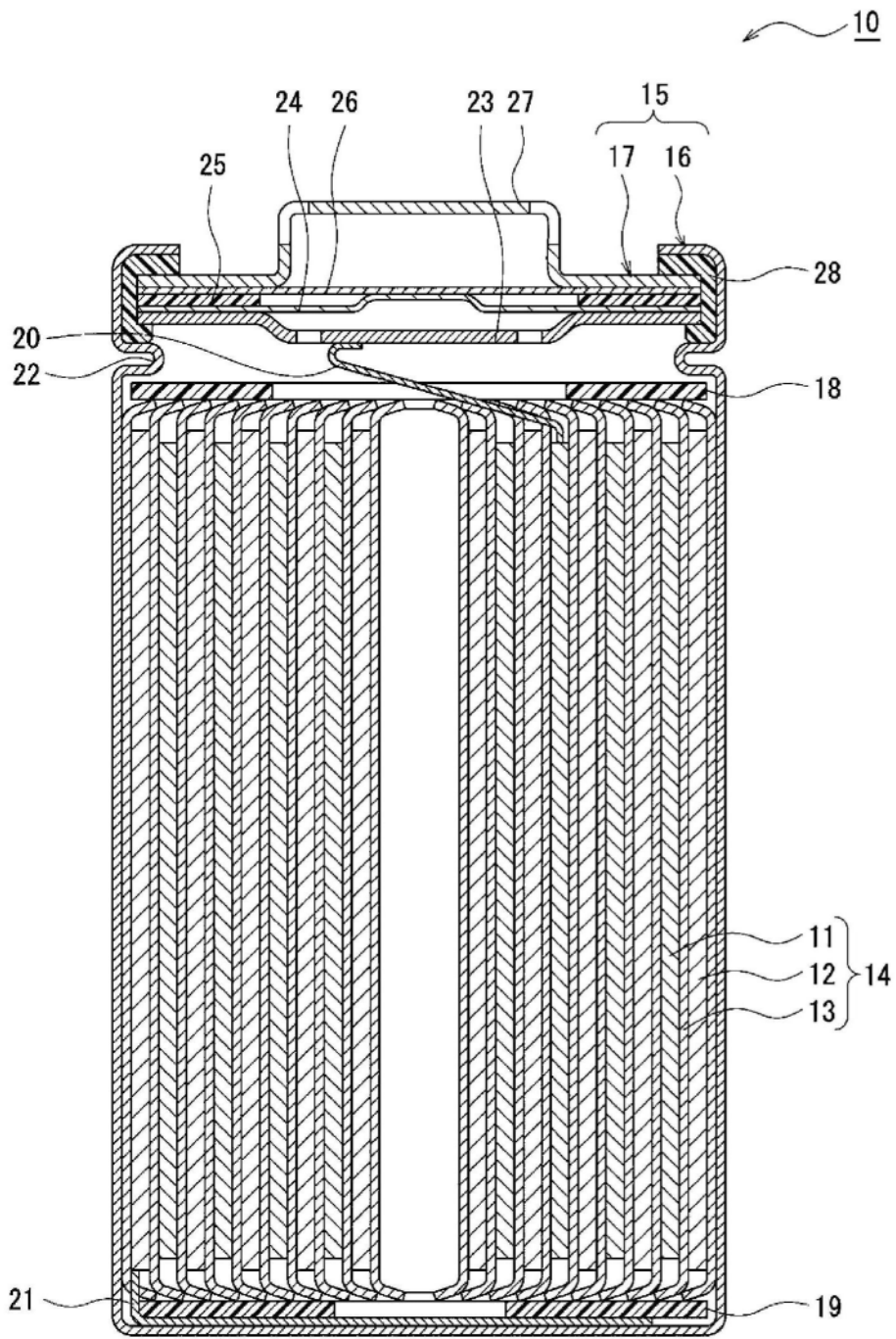


图1

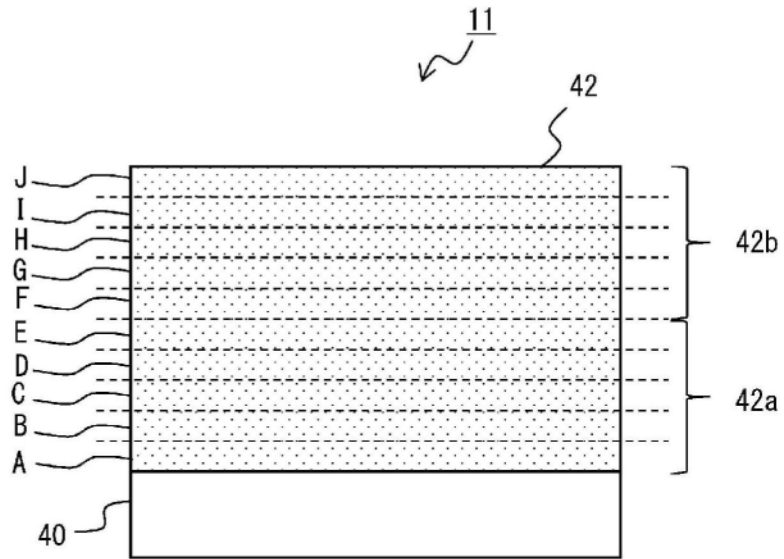


图2

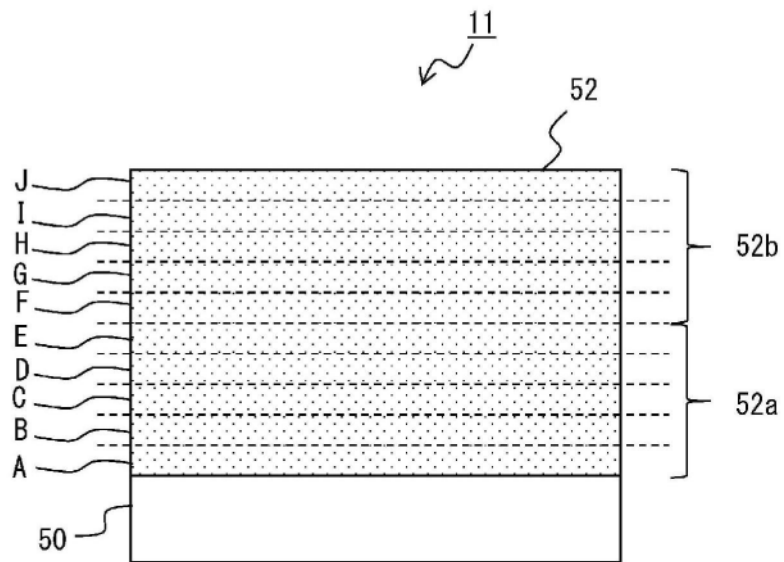


图3