



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110660996 B

(45) 授权公告日 2021.06.29

(21) 申请号 201811638368.5
(22) 申请日 2018.12.29
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 110660996 A
(43) 申请公布日 2020.01.07
(73) 专利权人 宁德时代新能源科技股份有限公司
 地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
 新港路2号
(72) 发明人 李伟 薛庆瑞 李静 张子格
 杨献伟 张扬
(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
 有限责任公司 11258
 代理人 肖善强

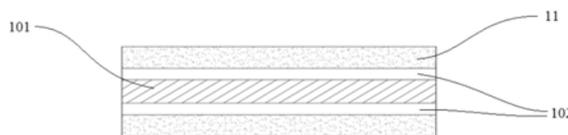
(51) Int.Cl.
 H01M 4/62 (2006.01)
 H01M 4/66 (2006.01)
 H01M 4/13 (2010.01)
 H01M 10/0525 (2010.01)
(56) 对比文件
 CN 107431186 A, 2017.12.01
 CN 106654285 A, 2017.05.10
 CN 109004170 A, 2018.12.14
 JP 2018174107 A, 2018.11.08
 审查员 贾小丽

权利要求书2页 说明书24页 附图4页

(54) 发明名称
 一种电极极片和电化学装置

(57) 摘要

本申请涉及电池领域,具体地讲,涉及一种电极极片和电化学装置。本申请的电极极片包括集流体和设置于所述集流体至少一个表面上的电极活性材料层,其中,所述集流体包括支撑层和设置于支撑层至少一个表面上的导电层,所述导电层的单面厚度D2满足: $30\text{nm} \leq D2 \leq 3\ \mu\text{m}$,所述电极活性材料层包含电极活性材料、粘结剂和导电剂,且所述电极活性材料层中的导电剂在厚度方向上具有不均匀的分布,其中基于电极活性材料层的总重量,在所述电极活性材料层的内侧区域中的导电剂的重量百分含量高于电极活性材料层的外侧区域中的导电剂的重量百分含量,且所述电极活性材料层的内侧区域中的粘结剂包含丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂。本申请的电极极片具有良好的可加工性,包含该电极极片的电化学装置具有高的能量密度和良好的电性能以及长期可靠性。



1. 一种电极极片,包括集流体和设置于所述集流体至少一个表面上的电极活性材料层,其中,所述集流体包括支撑层和设置于支撑层至少一个表面上的导电层,所述导电层的单面厚度 D_2 满足: $30\text{nm} \leq D_2 \leq 3\mu\text{m}$,所述导电层表面还设置有保护层,所述保护层仅设置于所述集流体的导电层的面对支撑层的表面上或所述保护层设置于所述集流体的导电层的两个相对表面上,所述保护层的厚度 D_3 满足: $D_3 \leq 1/10D_2$ 且 $1\text{nm} \leq D_3 \leq 200\text{nm}$,所述电极活性材料层包含电极活性材料、粘结剂和导电剂,且所述电极活性材料层在厚度方向分为内侧区域和外侧区域两个区域,所述电极活性材料层中的导电剂在厚度方向上具有不均匀的分布,其中基于电极活性材料层的总重量,在所述电极活性材料层的外侧区域中的导电剂的重量百分含量高于电极活性材料层的外侧区域中的导电剂的重量百分含量,且所述电极活性材料层的外侧区域中的导电剂包含丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂,所述内侧区域的厚度 H 与 D_2 的比例为0.5:1至5:1。

2. 根据权利要求1所述的电极极片,所述导电层为金属导电层,所述金属导电层的材料包括铝、铜、镍、钛、银、镍铜合金、铝钎合金中的至少一种;

所述支撑层的材料选自绝缘高分子材料、绝缘高分子复合材料、导电高分子材料、导电高分子复合材料中的至少一种;

绝缘高分子材料选自聚酰胺、聚对苯二甲酸酯、聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、芳纶、聚二甲酰苯二胺、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酰对苯二胺、聚丙烯、聚甲醛、环氧树脂、酚醛树脂、聚四氟乙烯、聚苯硫醚、聚偏氟乙烯、硅橡胶、聚碳酸酯、纤维素及其衍生物、淀粉及其衍生物、蛋白质及其衍生物、聚乙烯醇及其交联物、聚乙二醇及其交联物中的至少一种;

绝缘高分子复合材料选自绝缘高分子材料与无机材料形成的复合材料,其中无机材料包括陶瓷材料、玻璃材料、陶瓷复合材料中的至少一种,

导电高分子材料选自聚氮化硫类高分子材料或经掺杂的共轭类高分子材料,包括聚吡咯、聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩中的至少一种;

导电高分子复合材料选自绝缘高分子材料与导电材料形成的复合材料,其中导电材料选自导电碳材料、金属材料、复合导电材料中的至少一种,其中导电碳材料选自碳黑、碳纳米管、石墨、石墨烯中的至少一种,金属材料选自镍、铁、铜、铝或上述金属的合金中的至少一种,复合导电材料选自镍包覆的石墨粉、镍包覆的碳纤维中的至少一种。

3. 根据权利要求2所述的电极极片,其中所述支撑层的材料为绝缘高分子材料或绝缘高分子复合材料。

4. 根据权利要求1所述的电极极片,所述支撑层的厚度 D_1 满足: $1\mu\text{m} \leq D_1 \leq 30\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求4所述的电极极片,所述支撑层的厚度 D_1 满足 $1\mu\text{m} \leq D_1 \leq 15\mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求1至5任一项所述的电极极片,其中所述支撑层的常温杨氏模量 E 满足: $20\text{GPa} \geq E \geq 4\text{GPa}$ 。

7. 根据权利要求1至5任一项所述的电极极片,其中所述导电层中有裂纹。

8. 根据权利要求1至5任一项所述的电极极片,所述导电层的单面厚度 D_2 满足 $300\text{nm} \leq D_2 \leq 2\mu\text{m}$ 。

9. 根据权利要求8所述的电极极片,所述导电层的单面厚度 D_2 满足 $500\text{nm} \leq D_2 \leq 1.5\mu\text{m}$ 。

10. 根据权利要求1-5任一项所述的电极极片,所述保护层设置于所述集流体的导电层

的两个表面上。

11. 根据权利要求10所述的电极极片,所述保护层的厚度D3满足: $10\text{nm} \leq D3 \leq 50\text{nm}$ 。

12. 根据权利要求1-5任一项所述的电极极片,其中:

导电剂为导电碳材料、金属材料中的至少一种;其中,导电碳材料选自零维导电碳、一维导电碳、二维导电碳、三维导电碳中的至少一种,所述零维导电碳包括导电炭黑,所述一维导电碳包括碳纳米管,所述二维导电碳包括导电石墨或石墨烯,所述三维导电碳包括还原后的氧化石墨烯;其中,金属材料选自铝粉、铁粉以及银粉中的至少一种。

13. 根据权利要求12所述的电极极片,其中,在内侧区域中导电剂含有一维导电碳材料和/或二维导电碳材料。

14. 根据权利要求13所述的电极极片,其中,一维导电碳材料和/或二维导电碳材料占所述内侧区域中的导电剂的1wt%~50wt%。

15. 根据权利要求12所述的电极极片,其中,在内侧区域中,导电剂包含一维导电碳材料和零维导电碳材料或者包含二维导电碳材料和零维导电碳材料或者包含一维导电碳材料、二维导电碳材料和零维导电碳材料。

16. 根据权利要求1-5任一项所述的电极极片,其中,所述丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂选自聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸锂、聚丙烯酸-聚丙烯腈共聚物、聚丙烯酸酯-聚丙烯腈共聚物中的至少一种。

17. 根据权利要求1-5任一项所述的电极极片,其中,所述丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂占内侧区域中所用粘结剂总重量的30%-100%。

18. 根据权利要求1-5任一项所述的电极极片,其中,基于内侧区域处的电极活性材料层的总重量,所述导电剂的重量百分含量为10%~99%,所述粘结剂的重量百分含量为1%~90%。

19. 根据权利要求18所述的电极极片,其中,基于内侧区域处的电极活性材料层的总重量,所述导电剂的重量百分含量为20%~80%,所述粘结剂的重量百分含量为20%~80%。

20. 根据权利要求18所述的电极极片,其中,基于内侧区域处的电极活性材料层的总重量,所述导电剂的重量百分含量为50%~80%,所述粘结剂的重量百分含量为20%~50%。

21. 根据权利要求18所述的电极极片,其中,所述内侧区域中的粘结剂的重量百分含量高于所述外侧区域中的粘结剂的重量百分含量。

22. 根据权利要求1-5任一项所述的电极极片,所述内侧区域的厚度H为0.1-5 μm 。

23. 根据权利要求1-5任一项所述的电极极片,所述电极活性材料的平均粒径D50为:5~15 μm 。

24. 根据权利要求1-5任一项所述的电极极片,其中,基于外侧区域处的电极活性材料层的总重量,外侧区域中的粘结剂的重量百分含量不小于1wt%。

25. 一种电化学装置,包括正极极片、负极极片、隔离膜和电解液,其中,所述正极极片和/或负极极片为权利要求1至权利要求24中任意一项所述的电极极片。

一种电极极片和电化学装置

技术领域

[0001] 本申请涉及电池领域,具体地讲,涉及一种电极极片和电化学装置。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于具备能量密度大、输出功率高、循环寿命长和环境污染小等优点而被广泛应用于电动汽车以及消费类电子产品中。随着锂离子电池的应用范围不断扩大,大家对锂离子电池的重量能量密度和体积能量密度的要求也越来越高。

[0003] 为了得到质量能量密度和体积能量密度较高的锂离子电池,通常对锂离子电池进行如下改进:(1)选择放电比容量高的正极材料或负极材料;(2)优化锂离子电池的机械设计,使其体积最小化;(3)选择高压实密度的正极极片或负极极片;(4)对锂离子电池的各部件进行减重。

[0004] 其中,对集流体的改进通常是选择重量较轻或厚度较小的集流体,例如可以采用打孔集流体或镀有金属层的塑料集流体等。

[0005] 对于采用镀有金属层的塑料集流体的极片和电池来说,虽然能量密度得以提高,但是有可能带来加工性能、安全性能和电性能等方面的一些性能劣化。要得到电化学性能好的极片和集流体,还需要很多方面的改进。

[0006] 为了克服现有技术之不足,特提出本发明。

发明内容

[0007] 鉴于此,本发明提出一种电极极片和电化学装置。

[0008] 第一方面,本发明涉及一种电极极片,包括集流体和设置于所述集流体至少一个表面上的电极活性材料层,其中,所述集流体包括支撑层和设置于支撑层至少一个表面上的导电层,所述导电层的单面厚度 D_2 满足: $30\text{nm} \leq D_2 \leq 3\mu\text{m}$,所述电极活性材料层包含电极活性材料、粘结剂和导电剂,且所述电极活性材料层中的导电剂在厚度方向上具有不均匀的分布,其中基于电极活性材料层的总重量,在所述电极活性材料层的内侧区域中的导电剂的重量百分含量高于电极活性材料层的外侧区域中的导电剂的重量百分含量,且所述电极活性材料层的内侧区域中的粘结剂包含丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂。

[0009] 第二方面,本发明涉及一种电化学装置,包括正极极片、负极极片、隔离膜和电解液,其中所述正极极片和/或负极极片为本发明第一方面所述的电极极片。

[0010] 本发明的技术方案至少具有以下有益的效果:

[0011] 电极活性材料层在厚度方向分为内侧区域和外侧区域两个区域,内侧区域的导电能力较外侧区域好,外侧区域的电化学容量则较内侧区域高。电极活性材料层的内侧区域可以改善复合集流体界面,提高集流体和电极活性材料层的粘结力,保证电极活性材料层更牢固地设置于复合集流体的表面;此外,可以很好地克服复合集流体导电能力较差、且复合集流体中的导电层易于破损等缺点,通过有效修补并构筑集流体与电极活性材料层中活性物质间的导电网络,提高电子传输效率,降低集流体与电极活性材料层之间的电阻,从而

可以有效降低电芯直流内阻,提高电芯功率性能,并保证电芯在长期循环过程中不易于发生较大的极化及析锂等现象,即有效改善了电芯的长期可靠性。因此,本发明的电极极片和电化学装置具有良好且均衡的电性能、安全性能和加工性能。

附图说明

[0012] 下面结合附图和具体实施方式,对本发明的正极极片、电化学装置及其有益效果进行详细说明。

[0013] 图1为本发明某一具体实施方式的正极集流体的结构示意图;

[0014] 图2为本发明又一具体实施方式的正极集流体的结构示意图;

[0015] 图3为本发明又一具体实施方式的正极集流体的结构示意图;

[0016] 图4为本发明又一具体实施方式的正极集流体的结构示意图;

[0017] 图5为本发明某一具体实施方式的负极集流体的结构示意图;

[0018] 图6为本发明又一具体实施方式的负极集流体的结构示意图;

[0019] 图7为本发明又一具体实施方式的负极集流体的结构示意图;

[0020] 图8为本发明又一具体实施方式的负极集流体的结构示意图;

[0021] 图9为本发明某一具体实施方式的正极极片的结构示意图;

[0022] 图10为本发明又一具体实施方式的正极极片的结构示意图;

[0023] 图11为本发明某一具体实施方式的负极极片的结构示意图;

[0024] 图12为本发明又一具体实施方式的负极极片的结构示意图;

[0025] 图13为本发明某一具体实施方式的正极集流体的表面显微观测图;

[0026] 其中:

[0027] 10-正极集流体;

[0028] 101-正极支撑层;

[0029] 102-正极导电层;

[0030] 103-正极保护层;

[0031] 11-正极活性材料层;

[0032] 20-负极集流体;

[0033] 201-负极支撑层;

[0034] 202-负极导电层;

[0035] 203-负极保护层;

[0036] 21-负极活性材料层。

具体实施方式

[0037] 下面结合具体实施方式,进一步阐述本发明。应理解,这些具体实施方式仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。

[0038] 本发明的第一方面涉及一种电极极片,包括集流体和设置于所述集流体至少一个表面上的电极活性材料层,其中,所述集流体包括支撑层和设置于支撑层至少一个表面上的导电层,所述导电层的单面厚度 D_2 满足: $30\text{nm} \leq D_2 \leq 3\mu\text{m}$,所述电极活性材料层包含电极活性材料、粘结剂和导电剂,且所述电极活性材料层中的导电剂在厚度方向上具有不均匀

的分布,其中基于电极活性材料层的总重量,在所述电极活性材料层的内侧区域中的导电剂的重量百分含量高于电极活性材料层的外侧区域中的导电剂的重量百分含量,且所述电极活性材料层的内侧区域中的粘结剂包含丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂。

[0039] 显然,所述电极极片可以是正极极片或负极极片。电极极片是正极极片时,相应地,其中的集流体和电极活性材料层分别为正极集流体和正极活性材料层。电极极片是负极极片时,相应地,其中的集流体和电极活性材料层分别为负极集流体和负极活性材料层。

[0040] 用于本发明第一方面所述电极极片的集流体是一种复合集流体,其由至少两种材料复合而成。在结构上,所述集流体包括支撑层和设置于支撑层至少一个表面上的导电层,所述导电层的单面厚度D2满足: $30\text{nm} \leq D2 \leq 3\mu\text{m}$ 。因此,所述集流体中起导电作用的是导电层。该导电层厚度D2远小于现有技术中常用的诸如Al箔或Cu箔等金属集流体的厚度(常用的Al箔、Cu箔金属集流体的厚度通常为 $12\mu\text{m}$ 和 $8\mu\text{m}$),因此可以提高使用该极片的电化学装置(例如锂电池)的质量能量密度和体积能量密度。此外,该复合集流体应用于正极集流体时,还可以大大改善正极极片的穿钉安全性能。

[0041] 但是,由于这种复合集流体的导电层较薄,所以相对于传统的金属集流体(Al箔或Cu箔)而言,复合集流体的导电能力较差,且导电层容易在极片加工过程中产生破损,进而影响电化学装置的电性能。此外,该复合集流体的支撑层(高分子材料或高分子复合材料)在极片辊压等工艺过程中,其反弹程度较传统金属集流体大,因此支撑层与导电层之间的结合力、复合集流体与电极活性材料层之间的结合力均优选地需要通过改善界面进行增强。

[0042] 在根据本发明的电极极片中,导电剂在设置于集流体上的电极活性材料层的厚度方向上具有不均匀的分布,具体的说,电极活性材料层在厚度方向分为内侧区域和外侧区域两个区域,在电极活性材料层的内侧区域中的导电剂的含量高于电极活性材料层的外侧区域中的导电剂的含量。即,电极活性材料层与集流体接触的一侧(即内侧区域)导电能力更强。因此可以很好地克服复合集流体导电能力较差、且复合集流体中的导电层易于破损等缺点。导电能力更强的电极活性材料层内侧区域通过有效修补并构筑集流体与电极活性材料层中活性物质间的导电网络,提高电子传输效率,降低含有复合集流体的极片电阻,从而可以有效降低电芯直流内阻(DCR),提高电芯功率性能,并保证电芯在长期循环过程中不易于发生较大的极化及析锂等现象,即有效改善了电芯的长期可靠性。

[0043] 下面对本发明实施方式涉及的电极极片(以及其中的集流体)的结构、材料和性能等进行详细描述。

[0044] [集流体导电层]

[0045] 相对于传统的金属集流体来说,在本发明实施方式的集流体中,导电层起到导电和集流的作用,用于为电极活性材料层提供电子。

[0046] 导电层的材料选自金属导电材料、碳基导电材料中的至少一种。

[0047] 所述金属导电材料优选铝、铜、镍、钛、银、镍铜合金、铝锆合金中的至少一种;

[0048] 所述碳基导电材料优选石墨、乙炔黑、石墨烯、碳纳米管中的至少一种;

[0049] 导电层的材料优选为金属导电材料,即导电层优选为金属导电层。其中,当集流体为正极集流体时,通常采用铝为导电层的材料;当集流体为负极集流体时,通常采用铜为导电层的材料。

[0050] 当导电层的导电性较差或厚度太小时,会造成电池的内阻较大、极化较大,当导电层的厚度太大时,则不足以起到改善电池重量能量密度和体积能量密度的效果。

[0051] 所述导电层的单面厚度为 D_2 , D_2 优选满足: $30\text{nm} \leq D_2 \leq 3\mu\text{m}$,更优选 $300\text{nm} \leq D_2 \leq 2\mu\text{m}$,最优选为 $500\text{nm} \leq D_2 \leq 1.5\mu\text{m}$;以便更好的保证集流体的轻质性能并兼具良好的导电性能。

[0052] 在本发明优选实施方式中,导电层的单面厚度 D_2 的上限可为 $3\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $1.8\mu\text{m}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 、 $1.2\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 900nm ,导电层的单面厚度 D_2 的下限可为 800nm 、 700nm 、 600nm 、 500nm 、 450nm 、 400nm 、 350nm 、 300nm 、 100nm 、 50nm 、 30nm ;导电层的单面厚度 D_2 的范围可由上限或下限的任意数值组成。优选地, $300\text{nm} \leq D_2 \leq 2\mu\text{m}$;更优选为 $500\text{nm} \leq D_2 \leq 1.5\mu\text{m}$ 。

[0053] 由于本发明中导电层的厚度较小,因此在极片制作等过程中,易产生裂纹等破损,此时电极极片中引入根据本发明的导电剂在厚度方向上具有不均匀分布的电极活性材料层可起到缓冲和保护导电层的作用,且可以在导电层表面形成“修补层”,以改善集流体与活性材料层之间的结合力和接触电阻。

[0054] 通常,在本申请所述电极极片的导电层中有裂纹存在。导电层中的裂纹通常不规则地存在于导电层中,可以是长条形裂纹、可以为交叉型裂纹、可以为发散状裂纹等;可以是贯穿整个导电层的裂纹,也可以是在导电层的表层形成的裂纹。导电层中的裂纹通常是由于在极片加工过程中的辊压、焊接极耳振幅过大、基材收卷张力过大等情况造成的。

[0055] 导电层可通过机械辊轧、粘结、气相沉积法(vapor deposition)、化学镀(Electroless plating)中的至少一种形成于支撑层上,气相沉积法优选物理气相沉积法(Physical Vapor Deposition,PVD);物理气相沉积法优选蒸发法、溅射法中的至少一种;蒸发法优选真空蒸镀法(vacuum evaporating)、热蒸发法(Thermal Evaporation Deposition)、电子束蒸发法(electron beam evaporation method,EBEM)中的至少一种,溅射法优选磁控溅射法(Magnetron sputtering)。

[0056] 优选气相沉积法或化学镀中的至少一种,以使得支撑层与导电层之间的结合更牢固。

[0057] [集流体支撑层]

[0058] 在本发明实施方式的集流体中,支撑层对导电层起到支撑和保护的作用。由于支撑层一般采用有机高分子材料,因此支撑层的密度通常小于导电层的密度,从而可较传统的金属集流体显著提升电池的重量能量密度。

[0059] 并且,金属层采用厚度较小的金属层,可进一步提高电池的重量能量密度。并且由于支撑层可以对位于其表面的导电层起到良好的承载和保护作用,因而不产生传统集流体中常见的极片断裂现象。

[0060] 所述支撑层的材料选自绝缘高分子材料、绝缘高分子复合材料、导电高分子材料、导电高分子复合材料中的至少一种。

[0061] 绝缘高分子材料例如选自聚酰胺、聚对苯二甲酸酯、聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、芳纶、聚二甲酰苯二胺、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酰对苯二胺、聚丙烯、聚甲醛、环氧树脂、酚醛树脂、聚四氟乙烯、聚苯硫醚、聚偏氟乙烯、硅橡胶、聚碳酸酯、纤维素及其衍生物、淀粉及其衍生物、蛋白质及其衍生物、聚乙烯醇及其交联物、聚乙二醇及其交联物中的至少一种。

[0062] 绝缘高分子复合材料例如选自绝缘高分子材料与无机材料形成的复合材料,其中无机材料优选陶瓷材料、玻璃材料、陶瓷复合材料中的至少一种。

[0063] 导电高分子材料例如选自聚氮化硫类高分子材料或经掺杂的共轭类高分子材料,比如聚吡咯、聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩等中的至少一种。

[0064] 导电高分子复合材料例如选自绝缘高分子材料与导电材料形成的复合材料,其中导电材料选自导电碳材料、金属材料、复合导电材料中的至少一种,其中导电碳材料选自碳黑、碳纳米管、石墨、乙炔黑、石墨烯中的至少一种,金属材料选自镍、铁、铜、铝或上述金属的合金中的至少一种,复合导电材料选自镍包覆的石墨粉、镍包覆的碳纤维中的至少一种。

[0065] 根据应用环境的实际需要和成本等因素,本领域技术人员可以合理地选择和确定支撑层的材料。本发明中所述支撑层的材料优选为绝缘高分子材料或绝缘高分子复合材料,尤其是当集流体为正极集流体时。

[0066] 当集流体为正极集流体时,通过采用具有绝缘层支撑、且具有特定厚度的导电层的特殊集流体,可以明显改善电池的安全性能。由于绝缘层不导电,因此其电阻较大,可以提高电池在异常情况下发生短路时的短路电阻,使短路电流大幅度减小,因此可极大地降低短路产热量,从而改善电池的安全性能。且导电层较薄,因此在穿钉等异常情况下,局部的导电网络被切断,防止电化学装置大面积甚至整个电化学装置发生内短路,这就可以将穿钉等造成的电化学装置的损坏局限于刺穿位点,仅形成“点断路”,而不影响电化学装置在一定时间内的正常工作。

[0067] 支撑层的厚度为 D_1 , D_1 优选满足: $1\mu\text{m}\leq D_1\leq 30\mu\text{m}$;更优选 $1\mu\text{m}\leq D_1\leq 15\mu\text{m}$ 。

[0068] 若支撑层太薄的话,则支撑层的机械强度不够,很容易在极片加工工艺等过程中发生断裂;支撑层太厚的话,则会降低使用该集流体的电池的体积能量密度。

[0069] 其中,支撑层的厚度 D_1 的上限可为 $30\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$,下限可为 $1\mu\text{m}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$;支撑层的厚度 D_1 的范围可由上限或下限的任意数值组成。优选的, $1\mu\text{m}\leq D_1\leq 15\mu\text{m}$;更优选 $2\mu\text{m}\leq D_1\leq 10\mu\text{m}$;最优选 $3\mu\text{m}\leq D_1\leq 8\mu\text{m}$ 。

[0070] 同时,本发明特定的厚度可以进一步保证该集流体具有较大的电阻,显著降低电池在发生内短路时的电池升温,当导电层为铝时,还可显著减少或防止正极集流体的铝热反应,从而保证电池具有良好的安全性能。

[0071] 此外,当导电层为金属导电层时,优选支撑层的常温杨氏模量满足: $20\text{GPa}\geq E\geq 4\text{GPa}$ 。

[0072] 本发明中所述支撑层的常温杨氏模量的测试方法如下:

[0073] 取支撑层样品裁剪成 $15\text{mm}\times 200\text{mm}$,用万分尺量取样品的厚度 $h(\mu\text{m})$,常温常压下使用高铁拉力机进行拉伸测试,设置初始位置,并使夹具之间样品为 50mm 长,拉伸以 $50\text{mm}/\text{min}$ 速度进行,记录拉伸至断裂的载荷 $L(\text{N})$,设备位移 $y(\text{mm})$,则应力 $\epsilon=L/(15*h)*1000$,应变 $\eta=y/50*100$,绘制应力应变曲线,取初始线性区曲线,该曲线的斜率即为杨氏模量 E 。

[0074] 由于金属相对于高分子或高分子复合材料刚性较强,即在极片加工的辊压等过程中变形较小,因此为了确保支撑层和导电层之间的形变差别不至于过大,以至于将导电层撕裂,所述支撑层的常温杨氏模量最好满足: $20\text{GPa}\geq E\geq 4\text{GPa}$,从而可以使得支撑层具有一定的刚性,且可进一步提高支撑层与导电层之间的刚性匹配性,从而在集流体、电极极片的加工过程中,保证支撑层与导电层的形变量不会差别太大。

[0075] 由于支撑层具有一定的刚性 ($20\text{GPa} \geq E \geq 4\text{GPa}$), 因此在集流体、电极极片的加工过程中, 集流体不易变形或不易延展太大, 从而可使得支撑层与导电层之间结合牢固, 不易脱离, 且可防止导电层“被迫”延展而导致的导电层破损。且根据本发明的集流体具有一定的韧性, 从而可使得集流体和电极极片具有一定的承受变形的能力, 不易于断带。

[0076] 但是支撑层的杨氏模量不能过大, 否则刚性过强, 会造成收卷及卷绕困难、可加工性变差。当 $20\text{GPa} \geq E$, 可以保证支撑层具有一定的柔性, 还可使得电极极片具有一定的承受变形的能力。

[0077] 此外, 优选支撑层在 90°C 的热收缩率不大于 1.5% 。从而在极片加工过程中, 可以更好的保证集流体的热稳定性。

[0078] [集流体的保护层]

[0079] 在本发明的一些优选实施方式中, 所述集流体还设置有保护层, 所述保护层设置于所述集流体的导电层的一个表面上或设置于所述集流体的导电层的两个表面上, 即导电层的远离支撑层的表面上和面对支撑层的表面上。

[0080] 保护层可为金属保护层或金属氧化物保护层。保护层可以防止集流体的导电层受到化学腐蚀或机械损坏而导致的破损, 此外还可以增强集流体的机械强度。

[0081] 优选保护层设置于集流体的导电层的两个表面上。导电层的下保护层 (即设置于导电层的面对支撑层的表面上的保护层) 不仅可以防止导电层受到损坏、增强集流体的机械强度, 还可以增强支撑层与导电层之间的结合力, 防止脱膜 (即支撑层与导电层分离)。

[0082] 导电层的上保护层 (即设置于导电层的远离支撑层的表面上的保护层) 的技术效果主要是防止加工过程中导电层被破坏、腐蚀等 (例如电解液浸泡、辊压等都会对导电层表面造成影响)。由于本发明的电极极片中采用导电能力更强的电极活性材料层内侧区域来修复导电层在辊压、卷绕等过程中可能产生的裂纹, 增强导电性, 弥补该复合集流体作为集流体方面的不足, 因此导电层的上保护层可以与电极活性材料层的内侧区域协同作用进一步为导电层提供保护作用, 从而共同改善复合集流体作为集流体的导电效果。

[0083] 由于良好的导电性, 金属保护层不仅可以进一步改进导电层的机械强度和耐蚀性, 还能降低极片的极化。所述金属保护层的材料例如选自镍、铬、镍基合金、铜基合金中的至少一种, 优选镍或镍基合金。

[0084] 其中, 镍基合金是以纯镍为基体加入一种或几种其他元素所构成的合金。优选为镍铬合金, 镍铬合金是金属镍和金属铬形成的合金, 可选的, 镍元素与铬元素的摩尔比为 $1:99 \sim 99:1$ 。

[0085] 铜基合金是以纯铜为基体加入一种或几种其他元素所构成的合金。优选为铜镍合金, 可选的, 在铜镍合金中, 镍元素与铜元素的摩尔比为 $1:99 \sim 99:1$ 。

[0086] 保护层选用金属氧化物时, 由于金属氧化物的延展性小、比表面积大、硬度大, 同样也可形成对导电层的有效支撑和保护, 并对于改善支撑层与导电层之间的结合力具有良好的技术效果。金属氧化物保护层的材料例如选自氧化铝、氧化钴、氧化铬、氧化镍中的至少一种。

[0087] 当作为正极集流体时, 根据本发明的复合集流体的保护层优选采用金属氧化物, 以在达到良好的支撑和保护的技术效果的同时, 进一步改善正极极片和电池的安全性能; 当作为负极集流体时, 根据本发明的复合集流体的保护层优选采用金属, 以在达到良好的

支撑和保护的技术效果的同时,进一步改善极片的导电性和电池的动力学性能,以减小电池极化。

[0088] 所述保护层的厚度为 D_3 , D_3 优选满足: $D_3 \leq 1/10D_2$ 且 $1\text{nm} \leq D_3 \leq 200\text{nm}$ 。如果保护层太薄,则不足以起到保护导电层的作用;保护层太厚,则会降低电池的重量能量密度和体积能量密度。更优选的, $5\text{nm} \leq D_3 \leq 500\text{nm}$,进一步优选 $10\text{nm} \leq D_3 \leq 200\text{nm}$,最优选 $10\text{nm} \leq D_3 \leq 50\text{nm}$ 。

[0089] 位于导电层的两个表面上的保护层的材料可相同或不同,厚度可相同或不同。

[0090] 优选,下保护层的厚度小于上保护层的厚度,以有利于改善电池的重量能量密度。

[0091] 进一步可选的,下保护层厚度 D_3'' 与上保护层厚度 D_3' 的比例关系为: $1/2D_3' \leq D_3'' \leq 4/5D_3'$ 。

[0092] 当集流体为正极集流体时,通常采用铝为导电层的材料,下保护层优选选用金属氧化物材料。相对于下保护层的材料选用金属来讲,金属氧化物材料具有较大电阻,因此该类型的下保护层可以在一定程度上进一步增大正极集流体的电阻,从而进一步的提高电池异常情况下发生短路时的短路电阻,改善电池的安全性能。此外,由于金属氧化物的比表面积更大,所以金属氧化物材料的下保护层与支撑层之间的结合力增强;同时由于金属氧化物的比表面积更大,因此下保护层可以增加支撑层表面的粗糙度,起到增强导电层与支撑层之间的结合力的作用,从而提高了集流体整体的强度。

[0093] 当集流体为负极集流体时,通常采用铜为导电层的材料,保护层优选选用金属材料。更优选的,在包含至少一层金属保护层的基础上,下保护层和下保护层中的至少一个还包含金属氧化物保护层,以期同时改善负极复合集流体的导电性和界面结合力。

[0094] [集流体]

[0095] 图1至图8示出了根据本发明某些实施方式的电极极片中所采用的集流体的结构示意图。

[0096] 正极集流体的示意图如图1至图4所示。

[0097] 在图1中,正极集流体10包括正极集流体支撑层101和设置于正极集流体支撑层101相对的两个表面上的正极集流体导电层102,还包括设置于正极集流体导电层102的下表面(即朝向正极集流体支撑层101的面)上的正极集流体保护层103,即下保护层。

[0098] 在图2中,正极集流体10包括正极集流体支撑层101和设置于正极集流体支撑层101相对的两个表面上的正极集流体导电层102,还包括设置于正极集流体导电层102的相对两个表面上的正极集流体保护层103,即下保护层和上保护层。

[0099] 在图3中,正极集流体10包括正极集流体支撑层101和设置于正极集流体支撑层101一个表面上的正极集流体导电层102,还包括设置于正极集流体导电层102的朝向正极集流体支撑层101的面上的正极集流体保护层103,即下保护层。

[0100] 在图4中,正极集流体集流体10包括正极集流体支撑层101和设置于正极集流体支撑层101一个表面上的正极集流体导电层102,还包括设置于正极集流体导电层102的相对两个表面上的正极集流体保护层103,即下保护层和上保护层。

[0101] 同样的,负极集流体的示意图如图5至图8所示。

[0102] 在图5中,负极集流体20包括负极集流体支撑层201和设置于负极集流体支撑层201相对的两个表面上的负极集流体导电层202,还包括设置于负极集流体导电层202的朝

向负极集流体支撑层201的面上的负极集流体保护层203,即下保护层。

[0103] 在图6中,负极集流体20包括负极集流体支撑层201和设置于负极集流体支撑层201相对的两个表面上的负极集流体导电层202,还包括设置于负极集流体导电层202的相对两个表面上的负极集流体保护层203,即下保护层和上保护层。

[0104] 在图7中,负极集流体20包括负极集流体支撑层201和设置于负极集流体支撑层201一个表面上的负极集流体导电层202,还包括设置于负极集流体导电层202的朝向负极集流体支撑层201方向上的负极集流体保护层203,即下保护层。

[0105] 在图8中,负极集流体20包括负极集流体支撑层201和设置于负极集流体支撑层201一个表面上的负极集流体导电层202,还包括设置于负极集流体导电层202的相对两个表面上的负极集流体保护层203,即下保护层和上保护层。

[0106] 位于导电层的两个相对的表面上的保护层的材料可相同或不同,厚度可相同或不同。

[0107] 其中,对于用于根据本发明的电极极片的集流体而言,如图1、图2、图5、图6所示,可在支撑层的相对的两个表面上均设置有导电层,或者如图3、图4、图7、图8所示,也可在仅支撑层的一面上设置有导电层。

[0108] 另外,虽然本发明的电极极片所采用的复合集流体优选地如图1-8所示含有集流体保护层,但是应该理解:集流体保护层并非集流体的必须结构,在某些实施方式中所用的集流体可以不含集流体保护层。

[0109] [电极极片的电极活性材料层]

[0110] 用于本发明电极极片的电极活性材料层通常包括电极活性材料、粘结剂和导电剂。根据需要,电极活性材料层还可以包括可选的其它添加剂或助剂。

[0111] 对于本发明的电极极片来说,优选电极活性材料层中的活性材料的平均粒径D50为5~15 μm 。如果D50太小,则压实后,极片的孔隙率较小,不利于电解液的浸润,且其较大的比表面积易与电解液产生较多副反应,降低电芯可靠性;如果D50太大,则易于在极片压实过程中对复合集流体造成较大的损坏。D50指活性材料累计体积百分数达到50%时所对应的粒径,即体积分布中位粒径。D50例如可以使用激光衍射粒度分布测量仪(例如Malvern Mastersizer 3000)进行测量。

[0112] 对于正极极片而言,可以选用本领域常用的各种电极活性材料(即正极活性材料)。例如,对于锂电池来说,正极活性材料可选自锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物、过渡金属磷酸盐、磷酸铁锂等,但本发明并不限于这些材料,还可以使用其他可被用作锂离子电池正极活性物质的传统公知的材料。这些正极活性材料可以仅单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。优选地,正极活性材料可选自 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM333)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 中的一种或几种。

[0113] 对于负极极片而言,可以选用本领域常用的各种电极活性材料(即负极活性材料)。例如,对于锂电池来说,负极活性材料可选自例如石墨(人造石墨或天然石墨)、导电炭黑、碳纤维等碳质材料,例如Si、Sn、Ge、Bi、Sn、In等金属或金属材料或其合金,含锂氮化物或含锂氧化物,锂金属或锂铝合金等。

[0114] 电极活性材料层中所用导电剂优选为导电碳材料、金属材料中的至少一种。

[0115] 例如,导电碳材料选自零维导电碳(如乙炔黑、导电炭黑),一维导电碳(如碳纳米管),二维导电碳(如导电石墨、石墨烯),三维导电碳(如还原后的氧化石墨烯)中的至少一种;金属材料选自铝粉,铁粉以及银粉中的至少一种。

[0116] 本发明的电极极片的一个重要特征是电极活性材料层中的导电剂在厚度方向上具有不均匀的分布,即导电剂在电极活性材料层中的重量百分含量在厚度方向上是不均匀的、有变化的。更具体地说,基于电极活性材料层的总重量,在所述电极活性材料层的内侧区域(也可称“下层电极活性材料”)中的导电剂的重重量百分含量高于电极活性材料层的外侧区域(也可称“上层电极活性材料”)中的导电剂的重重量百分含量。优选,在内侧区域中的电化学活性材料的重量百分含量低于外侧区域中的电化学活性材料的重量百分含量。

[0117] 本申请中,在提及电极活性材料的“内侧”时,是指所述电极活性材料层在厚度方向上靠近集流体的一侧,在提及电极活性材料的“外侧”时,是指所述电极活性材料层在厚度方向上远离集流体的一侧。

[0118] “导电剂在厚度方向上具有不均匀的分布”和“在所述电极活性材料层的内侧区域中的导电剂的重重量百分含量高于电极活性材料层的外侧区域中的导电剂的重重量百分含量”可以有多种不同实施方式。例如,所述电极活性材料层中导电剂的重重量百分含量可以沿着从内侧区域到外侧区域的厚度方向逐渐减小;或者所述电极活性材料层在厚度方向分为两个或更多个区域(即分成两层、三层或更多层),且最靠近集流体的区域中导电剂的重重量百分含量都大于每一个远离集流体的区域中导电剂的重重量百分含量。在本发明的一个具体实施方式中,所述电极活性材料层在厚度方向分为两个区域(即分成两层电极活性材料层),且下层(内侧)电极活性材料中导电剂的重重量百分含量都大于上层(外侧)电极活性材料中导电剂的重重量百分含量。

[0119] 在本发明的一个优选实施方式中,电极活性材料层在厚度方向分为两个区域,即内侧区域和外侧区域,基于所述电极活性材料层的内侧区域的总重量,内侧区域中导电剂的重重量百分含量为10%~99%,优选20%~80%,更优选为50%~80%。

[0120] 优选的,内侧区域中的导电剂含有一维导电碳材料和/或二维导电碳材料。因为加入一维导电碳材料,有助于改善导电底涂层的导电性。加入二维导电碳材料后,在极片压实过程中,电极活性材料层的内侧区域中的二维导电碳材料可以产生“水平滑动”,从而起到缓冲作用,减少压实过程中对集流体的导电层的破坏,从而减少裂纹。优选的二维导电碳材料的粒径D50为0.01 μm ~0.1 μm 。优选地,在内侧区域中一维导电碳材料和/或二维导电碳材料占所述内侧区域中导电剂的1wt%~50wt%,其余的导电剂可以为其他类型的导电剂,优选为零维碳材料。一维导电碳材料和/或二维导电碳材料与零维碳材料可以一起作用,更好地改善整个活性材料层尤其是内侧区域的导电性能。

[0121] 一种优选的实施方式中,导电材料是一维导电碳材料与零维导电碳材料的组合。一维碳(如碳纳米管)与零维碳(如乙炔黑碳球)可以点线结合,混合成均匀的导电网络,可有效增强导电底涂层的导电性;而单一的乙炔黑或碳纳米管均不如二者混合的导电碳效果好。

[0122] 另一种优选的实施方式中,导电材料是二维导电碳材料与零维导电碳材料的组合。二维碳(如片状导电石墨或石墨烯)与零维碳(如乙炔黑碳球)可以点面结合,混合成均

匀的导电网络,可有效增强导电底涂层的导电性;且二维碳材料可以起到“缓冲作用”。

[0123] 又一种优选的实施方式中,导电材料是一维导电碳材料、二维导电碳材料与零维导电碳材料的组合。一维碳(如碳纳米管)、二维碳(如片状导电石墨或石墨烯)与零维碳(如乙炔黑碳球)可以点线面结合,混合成均匀的导电网络,可有效增强导电底涂层的导电性;且二维碳材料可以起到“缓冲作用”。

[0124] 优选地,基于导电材料的总重量,导电材料包含5wt%~50wt%的一维导电材料、二维导电材料中的至少一种,以及50wt%~95wt%的其他导电材料(例如零维导电碳或金属材料,优选零维导电碳)。

[0125] 当然为了更好地起到缓冲作用和改善导电性能的作用,外侧区域中的导电剂也优选含有一维导电碳材料和/或二维导电碳材料。

[0126] 由于导电剂含量的不均匀分布,所述电极活性材料中粘结剂和活性材料的含量沿厚度方向也可能有变化。

[0127] 电极活性材料层中所用粘结剂可以采用本领域常用的各种粘结剂,例如可以选自丁苯橡胶,油性聚偏氟乙烯(PVDF),聚偏氟乙烯共聚物(如PVDF-HFP共聚物、PVDF-TFE共聚物)、羧甲基纤维素钠,聚苯乙烯,聚丙烯酸,聚四氟乙烯,聚丙烯腈、聚酰亚胺、水性PVDF、聚氨酯、聚乙烯醇、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸-聚丙烯腈共聚物、聚丙烯酸酯-聚丙烯腈共聚物中的至少一种。

[0128] 已经发现,内侧区域所用的粘结剂优选包含水性粘结剂,即所用的粘结剂为水性粘结剂或水性粘结剂与油性粘结剂的混合物,这样电化学装置的DCR增长较小。最优选的,内侧区域所用的粘结剂至少包含丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂,因为丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂有利于得到稳定性较高的浆料,从而可以改善底涂层的涂布均匀度,进而可以避免由于涂布或浓度不均造成的析锂等现象。

[0129] 在本发明中,“水性”高分子材料是指高分子分子链完全伸展开分散在水中,“油性”高分子材料是指高分子分子链完全伸展开分散在油性溶剂中。本领域技术人员理解,通过采用合适的表面活性剂可以将同一类的高分子材料分别分散在水中和油中,即通过采用合适的表面活性剂同一类的高分子材料可以为分别做成水性高分子材料和油性高分子材料。例如,本领域技术人员可以根据需要,将PVDF改性为水性PVDF或油性PVDF。当使用水性粘结剂与油性粘结剂的混合物时,优选地水性粘结剂占所用粘结剂总重量的30%-100%。即在内侧区域中,水性粘结剂占内侧区域中所用粘结剂总重量的30%-100%。

[0130] 在本发明中,“丙烯酸基/丙烯酸酯基”粘结剂是指可作为粘合剂使用的含有丙烯酰基或丙烯酸基的均聚物或共聚物。本领域技术人员了解电池工业常用的各种丙烯酸基/丙烯酸酯基粘结剂并可以根据实际需要进行恰当的选择。例如,所述丙烯酸基/丙烯酸酯基粘结剂可以包括但不限于:聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚甲基丙烯酸钠、聚丙烯酸锂、聚甲基丙烯酸锂、聚丙烯酸-聚丙烯腈共聚物、聚丙烯酸酯-聚丙烯腈共聚物、聚丙烯酰胺或聚甲基丙烯酰胺及其各种衍生物(例如聚N-羟甲基丙烯酰胺、聚N-羟乙基丙烯酰胺、聚N-羟丙基丙烯酰胺、聚N-(2-羟丙基)丙烯酰胺基酯、聚N-(2-二甲氨基乙基)丙烯酰胺等等)、聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯(例如聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚丙烯酸羟乙酯、聚甲基丙烯酸羟乙酯、聚丙烯酸羟丙酯、聚甲基丙烯酸羟丙酯、聚丙烯酸羟丁酯、聚甲基丙烯酸羟丁酯、聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、聚甲基

丙烯酸二乙胺基乙酯、聚丙烯酸-2-乙氧基乙酯、聚丙烯酸-2-乙氧基乙酯、甲聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸正丁酯、聚丙烯酸异丁酯、聚丙烯酸叔丁酯、聚丙烯酸异辛酯、聚丙烯酸-2-乙基己酯、聚丙烯酸月桂酯、聚甲基丙烯酸月桂酯等等)、聚丙烯酸缩水甘油酯、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯、聚丙烯酸缩水甘油醚、聚甲基丙烯酸缩水甘油醚、具有硅氧烷基的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯(如聚 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等)。所述丙烯酸基/丙烯酸酯基粘结剂还可以是丙烯酰基或丙烯酸基单体与其他乙烯基单体共聚而得的共聚物,其中所述丙烯酰基或丙烯酸基单体例如可以是例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯、甲基丙烯酸二乙胺基乙酯、丙烯酸-2-乙氧基乙酯、丙烯酸-2-乙氧基乙酯、甲丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯等)、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油醚、丙烯酰胺(例如丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-羟丙基丙烯酰胺、N-(2-羟丙基)丙烯酰胺基酯、N-(2-二甲氨基乙基)丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯、N-乙基乙酰胺等),而所述其他乙烯基单体例如是乙烯、丙烯、卤代烯烃、乙烯醇、乙酸乙烯酯、乙基硅氧烷、丁二烯、异戊二烯、苯乙烯等等。如上所述,如果需要的话,本领域技术人员可以对上述丙烯酸基/丙烯酸酯基粘结剂进行适当改性而得到适合本发明使用的丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂。

[0131] 对于本发明的电极活性材料层内侧区域而言,最优的丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂是聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸锂、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸-聚丙烯腈共聚物、聚丙烯酸酯-聚丙烯腈共聚物中的至少一种。

[0132] 内侧区域的粘结剂可以是丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂和其他粘结剂的混合物,所述其他粘结剂可以选自丁苯橡胶,油性聚偏氟乙烯(PVDF),聚偏氟乙烯共聚物(如PVDF-HFP共聚物、PVDF-TFE共聚物)、羧甲基纤维素钠,聚苯乙烯,聚丙烯酸,聚四氟乙烯,聚丙烯腈、聚酰亚胺、水性PVDF、聚氨酯、聚乙烯醇、聚丙烯酸酯中的至少一种。所述丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂占所述导电底涂层中粘结剂总量的50wt%~100wt%。最优的,内侧区域的粘结剂仅含有丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂,而不含其他类型的粘结剂,即所述内侧区域中的粘结剂全部是丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂。

[0133] 此外,对于本发明的电极极片来说,当电极活性材料层中的粘结剂的含量较高时,则活性材料层与集流体之间的结合力较好,从而使得在穿钉等异常情况下,活性材料层可有效地包裹导电层中产生的金属毛刺,以改善电池的穿钉安全性能。然而如果粘结剂含量偏高,活性材料的含量则会降低,从而不利于保证电池具有较高的电化学容量。因此,就进一步改善电池安全性以及保证电池的高容量而言,优选地所述内侧区域中的粘结剂的重量百分含量高于所述外侧区域中的粘结剂的重量百分含量。

[0134] 在本发明的一个优选实施方式中,电极活性材料层在厚度方向分为两个区域,即内侧区域和外侧区域,其中内侧区域中的粘结剂的重量百分含量高于外侧区域中的粘结剂的重量百分含量。

[0135] 在本发明的一个优选实施方式中,电极活性材料层在厚度方向分为两个区域,即

内侧区域和外侧区域,其中,基于内侧区域处的电极活性材料层的总重量,内侧区域中粘结剂的重量百分含量为1%~90%,优选20%~80%,更优选为20%~50%。

[0136] 在本发明的一个优选实施方式中,电极活性材料层在厚度方向分为两个区域,即内侧区域和外侧区域,其中,基于内侧区域处的电极活性材料层的总重量,内侧区域中导电剂的重量百分含量为10%~99%,优选20%~80%,更优选为50%~80%;内侧区域中粘结剂的重量百分含量为1%~90%,优选20%~80%,更优选为20%~50%;而余量为电极活性材料。但是,在此实施方式中,内侧区域中电极活性材料的含量可以为0%。

[0137] 在本发明的另一个优选实施方式中,所述极片是正极极片,基于内侧区域电极(正极)活性材料层的总重量,导电剂的含量优选为10wt%~98wt%,粘结剂的含量优选为1wt%~89wt%,电极(正极)活性材料的含量优选为1wt%~89wt%。

[0138] 为了进一步改善电池穿钉安全性,优选的电极活性材料层外侧区域中的粘结剂含量(相对于电极活性材料层外侧区域总重量)不小于1wt%,优选的不小于1.5wt%。外侧区域中的粘结剂含量保持在一定量,则整个活性材料层(包括内侧区域和外侧区域)与复合集流体之间的结合力较好,从而使得在穿钉等异常情况下,整个活性材料层可有效地包裹导电层中产生的金属毛刺,以改善电池的穿钉安全性能。

[0139] 在本发明的一个优选实施方式中,电极活性材料层在厚度方向分为两个区域,即内侧区域和外侧区域,其中,电极活性材料层的内侧区域的厚度(双层涂布时指单面厚度)H优选为0.1-5 μ m;优选地H/D2为0.5:1至5:1。H/D2比例过小,则不能有效地起到改善导电层裂纹、改善极片导电性能的作用;比例过大,则不仅会降低电池的重量能量密度,还会增大电池DCR,不利于电池动力学性能的改善。

[0140] 需注意,在电极活性材料层在厚度方向分为内侧区域和外侧区域两个区域的实施方式中,所述内侧区域和外侧区域所选用的电极活性材料、导电剂和粘结剂可以相同或不同。所述内侧区域优选使用本发明优选的含有一维导电碳材料和/或二维导电碳材料的导电剂和包含水性粘结剂的粘结剂,而外侧区域可以选用相同或不同的导电剂和粘结剂。对于正极极片而言,内侧区域中的正极活性材料可以与外侧区域中的正极活性材料相同或不同;内侧区域中的正极活性材料优选为热稳定性高的材料,例如磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、锰酸锂、磷酸锰锂、NCM333、NCM523等中的至少一种。

[0141] 导电剂在厚度方向上具有不均匀分布的电极活性材料层可以采用本领域已知的方法进行制备,例如可以采用多层涂布法,例如两次涂布法、三次涂布法等,但本发明不限于此。

[0142] [电极极片]

[0143] 图9至图12示出了根据本发明某些实施方式的电极极片的结构示意图。

[0144] 正极极片的示意图如图9至图10所示。

[0145] 在图9中,正极极片包括正极集流体10和设置于正极集流体10相对的两个表面上的正极活性材料层11,而正极集流体10包括正极集流体支撑层101和设置于正极集流体支撑层101相对的两个表面上的正极集流体导电层102以及设置于正极导电层102一侧或两侧的正极保护层103(图中未示出)。

[0146] 在图10中,正极极片包括正极集流体10和设置于正极集流体10一个表面上的正极活性材料层11,而正极集流体10包括包括正极集流体支撑层101和设置于正极集流体支撑

层101一个表面上的正极集流体导电层102以及设置于正极导电层102一侧或两侧的正极保护层103(图中未示出)。

[0147] 负极极片的示意图如图11至图12所示。

[0148] 在图11中,负极极片包括负极集流体20和设置于负极集流体20相对的两个表面上的负极活性材料层21,而负极集流体20包括负极集流体支撑层201和设置于负极集流体支撑层201相对的两个表面上的负极集流体导电层202以及设置于负极导电层202一侧或两侧的负极保护层203(图中未示出)。

[0149] 在图12中,负极极片包括负极集流体20和设置于负极集流体20一个表面上的负极活性材料层21,而负极集流体20包括包括负极集流体支撑层201和设置于负极集流体支撑层201一个表面上的负极集流体导电层202以及设置于负极导电层202一侧或两侧的负极保护层203(图中未示出)。

[0150] 如图9至图12所示,电极活性材料层可以设置于集流体的一个表面上,也可以设置于集流体的两个表面。

[0151] 本领域技术人员可以理解:当采用设置有双面导电层的集流体时,电极极片既可以双面涂布(即电极活性材料层设置于集流体的两个表面),也可以仅单面涂布(即电极活性材料层仅设置于集流体的一个表面上);而当采用仅设置有单面导电层的集流体时,电极极片也仅能单面涂布,且电极活性材料层仅能涂布在集流体设置有导电层的一面。

[0152] [电化学装置]

[0153] 本发明的第二方面涉及一种电化学装置,包括正极极片、负极极片、隔离膜和电解液,其中所述正极极片和/或负极极片为根据本发明的第一方面所述的电极极片。

[0154] 所述电化学装置可以为电容器、一次电池或二次电池。例如可以为锂离子电容器、锂离子一次电池或锂离子二次电池。除了使用了本发明的正极极片和/或负极极片外,这些电化学装置的构造和制备方法本身是公知的。由于使用了本发明的电极极片,所述电化学装置可以具有改善的安全性(如穿钉安全性)和电性能。并且本发明的电极极片容易加工,因此可以降低使用了本发明的电极极片的电化学装置的制造成本。

[0155] 在本发明的电化学装置中,隔离膜以及电解液的具体种类及组成均不受具体的限制,可根据实际需求进行选择。具体地,所述隔离膜可选自聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚偏氟乙烯膜以及它们的多层复合膜。当电池为锂离子电池时,通常使用非水电解液作为电解质。作为非水电解液,通常使用在有机溶剂中溶解的锂盐溶液。锂盐例如是 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 等无机锂盐、或者 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$)等有机锂盐。非水电解液中使用的有机溶剂例如是碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸亚乙烯酯等环状碳酸酯,碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙酯等链状碳酸酯,丙酸甲酯等链状酯, γ -丁内酯等环状酯,二甲氧基乙烷、二乙醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚等链状醚,四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等环状醚,乙腈、丙腈等腈类,或者这些溶剂的混合物。

[0156] 本领域技术人员可以理解:以上提到的本发明的不同实施方式中对于电化学活性材料中组分选择、组分含量和材料理化性能参数的各种限定或优选范围可以任意组合,其组合而得到的各种实施方式仍然在本发明范围内,且视为本说明书公开内容的一部分。

[0157] 除非特别规定,本说明书中涉及的各种参数具有本领域公知的通用含义,可以按

本领域公知的方法进行测量。例如,可以按照在本发明的实施例中给出的方法进行测试。另外,各种优选实施方式中给出的各种不同参数的优选范围和选项可以进行任意组合,由此得到的各种组合都视为在本发明的公开范围之内。

[0158] 以下结合实施例进一步说明本发明的有益效果。

[0159] 实施例

[0160] 1、不具有保护层的集流体的制备:

[0161] 选取一定厚度的支撑层,在其表面通过真空蒸镀、机械辊轧或粘结的方式形成一定厚度的导电层。

[0162] 其中,

[0163] (1) 真空蒸镀方式的形成条件如下:将经过表面清洁处理的支撑层置于真空镀室内,以1600℃至2000℃的高温将金属蒸发室内的高纯金属丝熔化蒸发,蒸发后的金属经过真空镀室内的冷却系统,最后沉积于支撑层的表面,形成导电层。

[0164] (2) 机械辊轧方式的形成条件如下:将导电层材料的箔片置于机械辊中,通过施加20t至40t的压力将其碾压为预定的厚度,然后将其置于经过表面清洁处理的支撑层的表面,最后将两者置于机械辊中,通过施加30t至50t的压力使两者紧密结合。

[0165] (3) 粘结方式的形成条件如下:将导电层材料的箔片置于机械辊中,通过施加20t至40t的压力将其碾压为预定的厚度;然后在经过表面清洁处理的支撑层的表面涂布PVDF与NMP的混合溶液;最后将上述预定厚度的导电层粘结于支撑层的表面,并于100℃下烘干。

[0166] 2、具有保护层的集流体的制备:

[0167] 制备具有保护层的集流体有如下几种方式:

[0168] (1) 先通过气相沉积法或涂布法在支撑层表面设置保护层,然后通过真空蒸镀、机械辊轧或粘结的方式,在上述具有保护层的支撑层表面形成一定厚度的导电层,以制备具有保护层的集流体(保护层位于支撑层与导电层之间);此外,也可在上述基础上,再在导电层的远离支撑层方向的表面上通过气相沉积法、原位形成法或涂布法形成另外一层保护层,以制备具有保护层的集流体(保护层位于导电层的两个相对的表面);

[0169] (2) 先通过气相沉积法、原位形成法或涂布法在导电层的一个表面上形成保护层,然后通过机械辊轧或粘结的方式,将上述具有保护层的导电层设置于支撑层表面,且保护层设置于支撑层与导电层之间,以制备具有保护层的集流体(保护层位于支撑层与导电层之间);此外,也可在上述基础上,再在导电层的远离支撑层方向的表面上通过气相沉积法、原位形成法或涂布法形成另外一层保护层,以制备具有保护层的集流体(保护层位于导电层的两个相对的表面);

[0170] (3) 先通过气相沉积法、原位形成法或涂布法在导电层的一个表面上形成保护层,然后通过机械辊轧或粘结的方式,将上述具有保护层的导电层设置于支撑层表面,且保护层设置于导电层的远离支撑层的表面上,以制备具有保护层的集流体(保护层位于导电层的远离支撑层的表面);

[0171] (4) 先通过气相沉积法、原位形成法或涂布法在导电层的两个表面上形成保护层,然后通过机械辊轧或粘结的方式,将上述具有保护层的导电层设置于支撑层表面,以制备具有保护层的集流体(保护层位于导电层的两个相对的表面);

[0172] (5) 在上述“不具有保护层的集流体的制备”的基础上,再在导电层的远离支撑层

方向的表面上通过气相沉积法、原位形成法或涂布法形成另外一层保护层,以制备具有保护层的集流体(保护层位于导电层的远离支撑层的表面)。

[0173] 在制备实例中,气相沉积法采用真空蒸镀方式,原位形成法采用原位钝化方式,涂布法采用刮刀涂布方式。

[0174] 真空蒸镀方式的形成条件如下:将经过表面清洁处理的样品置于真空镀室内,以1600℃至2000℃的高温将蒸发室内的保护层材料熔化蒸发,蒸发后的保护层材料经过真空镀室内的冷却系统,最后沉积于样品的表面,形成保护层。

[0175] 原位钝化法的形成条件如下:将导电层置于高温氧化环境中,温度控制在160℃至250℃,同时,在高温环境中维持氧气供应,处理时间为30min,从而形成金属氧化物类的保护层。

[0176] 凹版涂布方式的形成条件如下:将保护层材料与NMP进行搅拌混合,然后在样品表面涂布上述保护层材料的浆料(固含量为20%-75%),其次用凹版辊控制涂布的厚度,最后在100℃-130℃下进行干燥。

[0177] 3、极片的制备:

[0178] 1) 实施例的正极极片:

[0179] 采用两次涂布法涂布具有下层正极活性材料层(内侧区域)和上层正极活性材料层(外侧区域)的正极极片。

[0180] 采用一定配比的导电剂(如导电炭黑)、粘结剂(如PVDF或聚丙烯酸等)和可选的正极活性材料溶于适当的溶剂中(例如NMP或水中),搅拌均匀配成底涂浆料。

[0181] 将底涂浆料均匀双面涂覆于按照上述方法制备的复合集流体上,涂布速度20m/min,并对底涂层进行干燥,烘箱温度为70~100℃,烘干时间为5min。

[0182] 待底涂层完全干燥后,再将92wt%正极活性材料、5wt%导电剂Super-P(简称“SP”)和3wt%PVDF,以NMP为溶剂,搅拌均匀配成上层浆料,采用挤压涂布将上层浆料涂布于干燥的底涂层表面;在85℃下烘干后得到正极活性材料层。

[0183] 然后对带有各涂层的集流体进行冷压,然后切割,再在85℃真空条件下烘干4小时,焊接极耳,得到正极极片。

[0184] 2) 对比正极极片:

[0185] 类似于上面实施例的正极极片的制备方法进行制备,但是其中将上层浆料直接涂布到复合集流体的表面上,而不设置下层正极活性材料层(底涂层)。

[0186] 3) 常规正极极片:

[0187] 集流体是厚度为12μm的Al箔片,类似于上面对比正极极片的制备方法,将上层浆料直接涂布到Al箔片集流体的表面上,再经后处理得到常规正极极片。

[0188] 4) 实施例的负极极片:

[0189] 采用两次涂布法涂布具有下层负极活性材料层(内侧区域)和上层负极活性材料层(外侧区域)的负极极片。

[0190] 采用一定配比的导电剂(如导电炭黑)、粘结剂(如PVDF或聚丙烯酸等)和可选的负极活性材料溶于适当的溶剂中(例如NMP或水中),搅拌均匀配成底涂浆料。

[0191] 将底涂浆料均匀双面涂覆于按照上述方法制备的复合集流体上,涂布速度20m/min,并对底涂层进行干燥,烘箱温度为70~100℃,烘干时间为5min。

[0192] 待底涂层完全干燥后,再将负极活性物质人造石墨、导电剂Super-P、增稠剂CMC、粘接剂SBR按质量比96.5:1.0:1.0:1.5加入到溶剂去离子水中混合均匀制成上层浆料;采用挤压涂布将上层浆料涂布于底涂层表面;在85℃下烘干后得到负极活性材料层。

[0193] 然后对带有各涂层的集流体进行冷压,然后切割,再在110℃真空条件下烘干4小时,焊接极耳,得到负极极片。

[0194] 5) 对比负极极片:

[0195] 类似于上面实施例的负极极片的制备方法进行制备,但是其中将上层浆料直接涂布到复合集流体的表面上,而不设置下层负极活性材料层(底涂层)。

[0196] 6) 常规负极极片:

[0197] 集流体是厚度为8 μm 的Cu箔片,类似于上面对比负极极片的制备方法,将上层浆料直接涂布到Cu箔片集流体的表面上,再经后处理得到常规负极极片。

[0198] 4、电池的制备:

[0199] 通过常规的电池制作工艺,将正极极片(压实密度:3.4g/cm³)、PP/PE/PP隔膜和负极极片(压实密度:1.6g/cm³)一起卷绕成裸电芯,然后置入电池壳体中,注入电解液(EC:EMC体积比为3:7,LiPF₆为1mol/L),随之进行密封、化成等工序,最终得到锂离子二次电池(以下简称电池)。

[0200] 5、电池测试方法:

[0201] 1) 锂离子电池循环寿命测试方法:

[0202] 将锂离子电池于45℃下进行充放电,即先以1C的电流充电至4.2V,然后再以1C的电流放电至2.8V,记录下第一周的放电容量;然后使电池进行1C/1C充放电循环1000周,记录第1000周的电池放电容量,将第1000周的放电容量除以第一周的放电容量,得到第1000周的容量保有率。

[0203] 2) DCR增长率的测试方法:

[0204] 在25℃下,以1C电流将二次电池调整至50%SOC,记录电压U₁。然后以4C电流放电30秒,记录电压U₂。DCR = (U₁ - U₂) / 4C。然后使电池进行1C/1C充放电循环500周,记录第500周的DCR,将第500周的DCR除以第一周的DCR并减1,得到第500周的DCR增长率。

[0205] 3) 针刺测试:

[0206] 将二次电池(10个样品)以1C电流满充至充电截止电压,再恒压充电至电流降至0.05C,停止充电。用 ϕ 8mm的耐高温钢针,以25mm/s的速度,从垂直于电池极板的方向贯穿,贯穿位置宜靠近所刺面的几何中心,钢针停留在电池中,观察电池是否有燃烧、爆炸现象。

[0207] 6、测试结果和讨论:

[0208] 6.1复合集流体在改善电池重量能量密度方面的作用

[0209] 各实施例的集流体及其极片具体参数如表1所示(表1中所列各实施例的集流体均未设置保护层)。在表1中,对于正极集流体而言,集流体重量百分数是指单位面积正极集流体重量除以单位面积常规正极集流体重量的百分数,对于负极集流体而言,集流体重量百分数是单位面积负极集流体重量除以单位面积常规负极集流体重量的百分数。

[0210] 表1

[0211]

极片编号	集流体编号	支撑层		导电层		集流体厚度	集流体重量百分数
		材料	D1	材料	D2		
正极极片 1	正极集流体 1	PI	6 μm	Al	300nm	6.6 μm	30.0%
正极极片 2	正极集流体 2	PET	4 μm	Al	500nm	5 μm	24.3%
正极极片 3	正极集流体 3	PET	2 μm	Al	200nm	2.4 μm	11.3%
常规正极极片	常规正极集流体	/	/	Al	/	12 μm	100%
负极极片 1	负极集流体 1	PET	5 μm	Cu	500nm	6 μm	21.6%
负极极片 2	负极集流体 2	PI	2 μm	Cu	800nm	3.6 μm	23.8%
负极极片 3	负极集流体 3	PET	8 μm	Cu	1 μm	10 μm	39.6%
负极极片 4	负极集流体 4	PET	6 μm	Cu	1.5 μm	9 μm	48.5%
负极极片 5	负极集流体 5	PET	4 μm	Cu	1.2 μm	6.4 μm	37.3%
负极极片 6	负极集流体 6	PET	10 μm	Cu	200nm	10.4 μm	23.3%
负极极片 7	负极集流体 7	PI	8 μm	Cu	2 μm	12 μm	65.3%
常规负极极片	常规负极集流体	/	/	Cu	/	8 μm	100%

[0212] 根据表1可知,采用本申请的正极集流体和负极集流体的重量相对于传统的集流体都得到了不同程度的减轻,从而可提升电池的重量能量密度。不过当导电层的厚度大于1.5 μm 以后,对于集流体的减重改善程度变小,尤其是负极集流体。

[0213] 6.2保护层在改善复合集流体的电化学性能方面的作用

[0214] 在表1中所列各实施例的集流体基础上,进一步形成保护层,以便研究保护层对于改善复合集流体的电化学性能方面的作用。表2中“正极集流体2-1”表示在表1中“正极集流体2”的基础上形成保护层所得集流体,其它集流体的编号含义类似。

[0215] 表2

[0216]

极片编号	集流体编号	上保护层		下保护层	
		材料	D3'	材料	D3''
正极极片 2-1	正极集流体 2-1	氧化镍	10nm	氧化镍	8nm
正极极片 2-2	正极集流体 2-2	氧化镍	50nm	氧化镍	30nm
负极极片 4-1	负极集流体 4-1	/	/	镍	200nm
负极极片 4-2	负极集流体 4-2	镍	5nm	/	/
负极极片 4-3	负极集流体 4-3	镍基合金	100nm	/	/
负极极片 4-4	负极集流体 4-4	镍	10nm	镍	10nm
负极极片 4-5	负极集流体 4-5	镍	50nm	镍	50nm
负极极片 4-6	负极集流体 4-6	镍	100nm	镍	50nm

[0217] 表3示出了以表2中所列极片组装成电池后测得的循环性能数据。

[0218] 表3

电池编号	极片		45℃第 1000 周容量保有率
电池 1	常规负极极片	常规正极极片	86.5%
电池 2	常规负极极片	正极极片 2	80.7%
电池 3	常规负极极片	正极极片 2-1	85.2%
电池 4	常规负极极片	正极极片 2-2	85.4%
电池 5	负极极片 4	常规正极极片	86.3%
电池 6	负极极片 4-1	常规正极极片	87.1%
电池 7	负极极片 4-2	常规正极极片	86.5%
电池 8	负极极片 4-3	常规正极极片	86.7%
电池 9	负极极片 4-4	常规正极极片	87.6%
电池 10	负极极片 4-5	常规正极极片	87.8%
电池 11	负极极片 4-6	常规正极极片	88.0%

[0220] 如表3所示,与采用常规的正极极片和常规的负极极片的电池1相比,采用本申请实施例集流体的电池的循环寿命良好,与常规的电池的循环性能相当。尤其是含有保护层的集流体制成的电池,相对于不含保护层的集流体制成的电池,其电池的容量保有率可进一步获得提升,说明电池的可靠性更好。

[0221] 6.3底涂层(即内侧区域)在改善电池的电化学性能方面的作用

[0222] 实施例中采用了双层涂布法来在集流体上形成电极活性材料层来形成极片。因此,电极活性材料层分成了内侧区域(可称为“下层电极活性材料层”)和外侧区域(可称为“上层电极活性材料层”)两部分。由于下层活性材料层导电剂含量高于上层活性材料层的导电剂含量,所以下层电极活性材料层亦可以称之为导电底涂层(或简称底涂层)。

[0223] 下面以正极极片为例,说明底涂层、以及底涂层的组成等因素对于改善电池的电化学性能方面的作用。表4示出了各个实施例和对比例的电池以及其中采用的电极极片和集流体的具体组成和相关参数。表5示出了各电池的性能测量结果。

[0224] 表4

极片编号	集流体编号	支撑层		导电层		底涂层（内侧区域）	上层活性材料层 （外侧区域）
		材料	D1	材料	D2		
对比正极 极片 20	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	/	NCM333, D50 9.8 μ m, 活性材 料层厚 55 μ m
正积极片 21	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 10%, 水性聚丙烯酸 90%, 厚度 1.5 μ m	同上
正积极片 22	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 20%, 水性聚丙烯酸 80%, 厚度 1.5 μ m	同上
正积极片 23	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 50%, 水性 PVDF 50%, 厚度 1.5 μ m	同上
正积极片 24	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 65%, 水性 PVDF 35%, 厚度 1.5 μ m	同上
正积极片 25	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 80%, 水性 PVDF 20%, 厚度 1.5 μ m	同上
正积极片 26	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 99%, 水性 PVDF 1%, 厚度 1.5 μ m	同上
正积极片 27	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 65%, 油性 PVDF 35%, 厚度 1.5 μ m	同上
正积极片 28	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 80%, 油性 PVDF 20%, 厚度 1.5 μ m	同上
正积极片 29	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 32.5%, 片状导电石墨 (D50 0.05 μ m) 32.5%, 水性 PVDF 35%, 厚度 1.5 μ m	同上
正积极片 30	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 65%, 水性 PVDF 35%, 厚度 500nm	同上
正积极片 31	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 65%, 水性 PVDF 35%, 厚度 2 μ m	同上
正积极片 32	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 65%, 水性 PVDF 35%, 厚度 5 μ m	同上

[0225]

[0226] 表5

电池编号	极片		DCR 增长率
电池 20	对比正极极片 20	常规负极极片	35%
电池 21	正极极片 21	常规负极极片	30.9%
电池 22	正极极片 22	常规负极极片	29%
电池 23	正极极片 23	常规负极极片	20%
电池 24	正极极片 24	常规负极极片	15%
[0227] 电池 25	正极极片 25	常规负极极片	14.5%
电池 26	正极极片 26	常规负极极片	14%
电池 27	正极极片 27	常规负极极片	18.5%
电池 28	正极极片 28	常规负极极片	18.2%
电池 29	正极极片 29	常规负极极片	12.9%
电池 30	正极极片 30	常规负极极片	15.5%
电池 31	正极极片 31	常规负极极片	14.6%
电池 32	正极极片 32	常规负极极片	14.1%

[0228] 从以上测试数据可以看出：

[0229] 1. 采用导电层较薄的复合集流体时（即没有采用双层涂布法涂布而不含导电底涂层的对比正极极片20），由于复合集流体导电能力较传统的金属集流体差、且复合集流体中的导电层易于破损等缺点，电池的DCR较大、循环容量保持率较低。而在通过双层涂布法引入了导电底涂层后，导电底涂层通过有效修补并构筑集流体、导电底涂层与活性物质间的导电网络，提高电子传输效率，降低集流体与电极活性材料层之间的电阻，从而可以有效降低DCR。

[0230] 2. 随着导电底涂层中的导电剂含量的提高（正极极片21至26），电池的DCR可得到较大程度的改善。

[0231] 3. 在相同的组成下，水性粘结剂的引入较油性粘结剂可使得DCR的改善程度更明显（正极极片24vs. 正极极片27以及正极极片25vs. 正极极片28）。

[0232] 4. 由于片状石墨可产生“水平滑动”，从而起到缓冲作用，减少压实过程中对集流体的导电层的破坏，从而减少裂纹，因此片状石墨的引入可进一步降低电池DCR（正极极片24vs. 正极极片29）。

[0233] 5. 随着导电底涂层的厚度的增大（正极极片30至正极极片32），电池的DCR也可得到更明显的改善。但是若导电底涂层的厚度过大，则不利于电池的能量密度的改进。

[0234] 另外，还单独考察了导电底涂层的粘结剂中水性粘结剂和油性粘结剂相对比例的影响，具体极片组成和电池性能测量结果见表4-1、表5-1。

[0235] 表4-1

极片编号	集流体编号	支撑层		导电层		底涂层（内侧区域）	上层活性材料层 （外侧区域）
		材料	D1	材料	D2		
正极极片 24	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 65%，水性 PVDF 35%，厚度 1.5 μ m	NCM333, D50 9.8 μ m, 活性材 料层厚 55 μ m
[0236] 正极极片 27-A	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 65%，油性 PVDF 14%，水性聚丙烯 酸 21%，厚度 1.5 μ m	同上
正极极片 27-B	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 65%，油性 PVDF 24.5%，水性聚丙烯 酸 10.5%，厚度 1.5 μ m	同上
正极极片 27	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 65%，油性 PVDF 35%，厚度 1.5 μ m	同上

[0237] 表5-1

电池编号	极片		DCR 增长率
电池 24	正极极片 24	常规负极极片	15%
[0238] 电池 27-A	正极极片 27-A	常规负极极片	16.7%
电池 27-B	正极极片 27-B	常规负极极片	17.5%
电池 27	正极极片 27	常规负极极片	18.5%

[0239] 从表4-1和表5-1可以看出；随着导电底涂层粘结剂中水性粘结剂占比的增长（正极极片27、27-B、27-A、24中水性粘结剂的占比分别为0%、30%、60%、100%），DCR增长显示出逐渐降低的趋势，这说明底涂层的粘结剂中含有水性粘结剂更具有优势。具体而言，水性粘结剂占导电底涂层中所用粘结剂总重量的30%-100%是特别优选的。

[0240] 6.4底涂层中电极活性材料的影响

[0241] 上面的实施例中，为了研究的方便，所有底涂层中未加入电极活性材料。下面以正极极片为例，测试在底涂层中引入正极活性材料后对于电池性能的影响。具体极片组成和电池组成见表6、表7。

[0242] 表6

极片编号	集流体编号	支撑层		导电层		底涂层（内侧区域）	上层活性材料层 （外侧区域）
		材料	D1	材料	D2		
对比正极极片 20	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	/	NCM333, D50 9.8 μ m, 活性材料层厚 55 μ m
正极极片 37	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 80%, 水性聚丙烯酸 15%, NCM333 5%, 厚度 1.5 μ m	同上
正极极片 38	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 60%, 水性聚丙烯酸 20%, NCM333 20%, 厚度 1.5 μ m	同上
正极极片 39	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 30%, 水性聚丙烯酸 20%, NCM333 50%, 厚度 1.5 μ m	同上
正极极片 40	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 30%, 水性聚丙烯酸 20%, LFP 50%, 厚度 1.5 μ m	同上

[0243] 表7

电池编号	极片		DCR 增长率
电池 20	对比正极极片 20	常规负极极片	35%
电池 37	正极极片 37	常规负极极片	14.2%
电池 38	正极极片 38	常规负极极片	14.9%
电池 39	正极极片 39	常规负极极片	15.8%
电池 40	正极极片 40	常规负极极片	16.5%

[0246] 从以上测试数据可以看出：无论底涂层是否含有电极活性材料，底涂层的引入都可以有效修补并构筑集流体、导电底涂层与活性物质间的导电网络，提高电子传输效率，降低集流体与电极活性材料层之间的电阻，从而可以有效降低DCR。

[0247] 6.5电极活性材料层中的粘结剂的含量在改善电池的电化学性能方面的作用

[0248] 内侧区域的底涂层粘结剂含量通常较高，因此底涂层与集流体之间的结合力较强。但是上层电极活性材料层与底涂层间的结合力受上层活性材料层中的粘结剂含量影响。为了使得在穿钉等异常情况下，整个电极活性材料层可有效地包裹导电层中产生的金属毛刺，以改善电池的穿钉安全性能，上层活性材料（即外侧区域）中的粘结剂含量优选应该高于一个下限值。

[0249] 下面以正极极片为例，从电池穿钉安全的角度来说明上层电极活性材料层中的粘结剂的含量在改善电池的电化学性能方面的作用。

[0250] 按照前面实施例所述方法制备正极极片，但是调整上层浆料的组成，制得上层正极活性材料层中粘结剂含量不同的多个正极极片。具体极片组成见下表。

[0251] 表8

[0252]

极片编号	集流体编号	支撑层		导电层		底涂层（内侧区域）	上层活性材料层（外侧区域）
		材料	D1	材料	D2		
正极极片 33	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 65%，水性 PVDF 35%，厚度 1.5 μ m	NCM811，D50 6.5 μ m，活性材料层厚 55 μ m，粘结剂 PVDF 含量 0.5wt%
正极极片 34	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 65%，水性 PVDF 35%，厚度 1.5 μ m	NCM811，D50 6.5 μ m，活性材料层厚 55 μ m，粘结剂 PVDF 含量 1wt%
正极极片 35	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 65%，水性 PVDF 35%，厚度 1.5 μ m	NCM811，D50 6.5 μ m，活性材料层厚 55 μ m，粘结剂 PVDF 含量 2wt%
正极极片 36	正极集流体 4	PET	10 μ m	Al	1 μ m	导电炭黑 65%，水性 PVDF 35%，厚度 1.5 μ m	NCM811，D50 6.5 μ m，活性材料层厚 55 μ m，粘结剂 PVDF 含量 3wt%

[0253] 表9示出了上述不同正极极片组装成电池时的穿钉测试结果。结果表明上层正极活性材料层中的粘结剂的含量越高时，相应电池的穿钉安全性能越好。优选地，基于上层活性材料层的总重量，上层正极活性材料层中的粘结剂含量不小于1wt%，更优选不小于1.5wt%。

[0254] 表9

[0255]

电池编号	极片		穿钉测试结果
电池 33	正极极片 33	常规负极极片	1 个通过，9 个不通过
电池 34	正极极片 34	常规负极极片	6 个通过，4 个不通过
电池 35	正极极片 35	常规负极极片	全部通过
电池 36	正极极片 36	常规负极极片	全部通过

[0256] 6.6导电底涂层中粘结剂类型对于工艺稳定性的影响

[0257] 已经发现，导电底涂层（即内侧区域）中的粘结剂对底涂层浆料的稳定性影响较大。表10示出了不同组成的导电底涂层浆料的沉降性能。测试方法为：取新鲜搅拌的均匀混合浆料80ml放置于100ml烧杯中，静置48h，分别取上下层浆料测试固含量，固含量差别越大，说明沉降地越厉害。表10中的数据表明，使用水性PVDF时浆料沉降性能较差，不利于极片制备工艺的稳定；而使用水性聚丙烯酸或水性聚丙烯酸钠时，浆料非常稳定不宜沉降，从而可以改善底涂层的涂布均匀度，进而可以避免由于涂布或浓度不均造成的析锂等现象。

[0258] 表10

	浆料	浆料的沉降性能
	导电炭黑 20%，水性聚丙烯酸 80%	上层固含量 33.5%，下层固含量为 35.2%
[0259]	导电炭黑 20%，水性聚丙烯酸钠 80%	上层固含量 33.8%，下层固含量为 34.9%
	导电炭黑 20%，水性 PVDF 80%	上层固含量 20.8%，下层固含量为 38.2%

[0260] 因此，在导电底涂层（活性材料层的内侧区域）中，相较于油性粘结剂来说，采用水性粘结剂更有利于改善电池的DCR。在水性粘结剂中，优选采用丙烯酸基/丙烯酸酯基粘结剂，例如聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸锂、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸-聚丙烯腈共聚物、聚丙烯酸酯-聚丙烯腈共聚物中的至少一种。

[0261] 6.7复合集流体的表面形貌

[0262] 正极极片24的制备过程中，在冷压之后取一小块样片，用无尘纸沾取DMC溶剂擦拭正极极片24的表面，可暴露出复合集流体表面，采用CCD显微镜仪器观测表面形貌，其观测图见图13。从图13可以看到明显的裂纹。这种裂纹是复合集流体的导电层表面特有的，在传统的金属集流体的表面上是观察不到这种裂纹的。复合集流体的导电层较薄时，在极片加工冷压过程中受压力容易出现裂纹。此时若有导电底涂层（即内侧区域）存在的话，可以通过有效修补并构筑集流体与活性物质间的导电网络，提高电子传输效率，降低集流体与电极活性材料层之间的电阻，从而可以有效降低电芯直流内阻，提高电芯功率性能，并保证电芯在长期循环过程中不易于发生较大的极化及析锂等现象，即有效改善了电芯的长期可靠性；具体表现为DCR增长被显著降低，从而改善了电池性能。以上观测结果对于导电底涂层的作用机理给出一种可能的理论解释，但是应该理解本发明并不受限于这种特定的理论解释。

[0263] 本领域技术人员可以理解：以上仅以锂电池为例示出了本发明的极片的应用实例，但是本发明的极片同样可以应用于其它类型的电池或电化学装置，而仍然可以获得本发明的良好技术效果。

[0264] 根据上述说明书的揭示和教导，本发明所属领域的技术人员还可以对上述实施方式适当的变更和修改。因此，本发明并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式，对本发明的一些修改和变更也应当落入本发明的权利要求的保护范围内。此外，尽管本说明书中使用了一些特定的术语，但这些术语只是为了方便说明，并不对本发明构成任何限制。

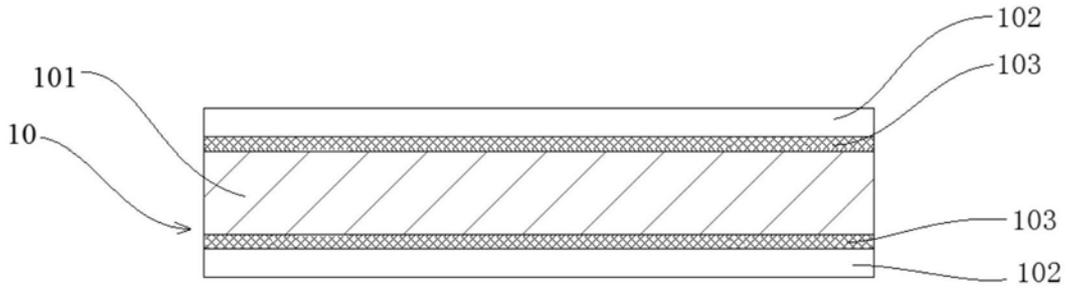


图1

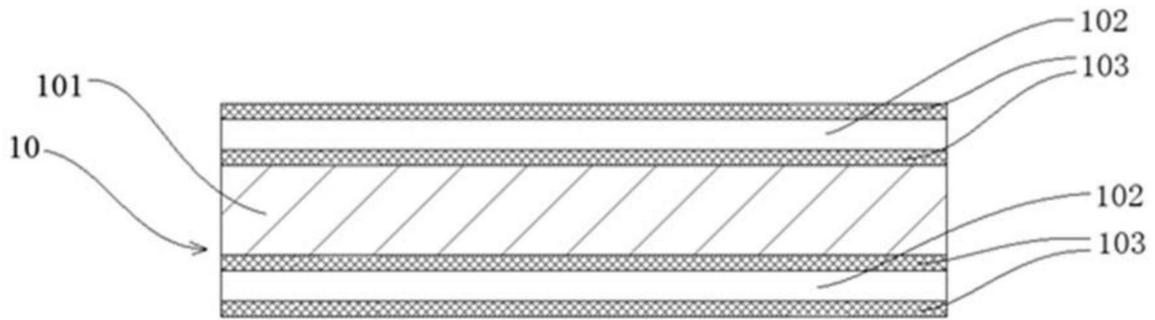


图2

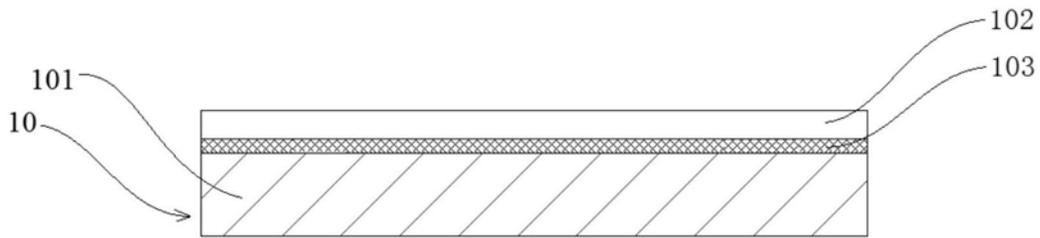


图3



图4

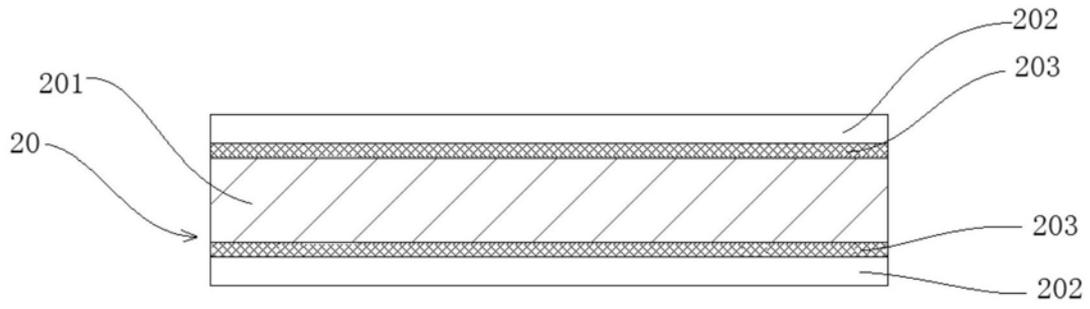


图5

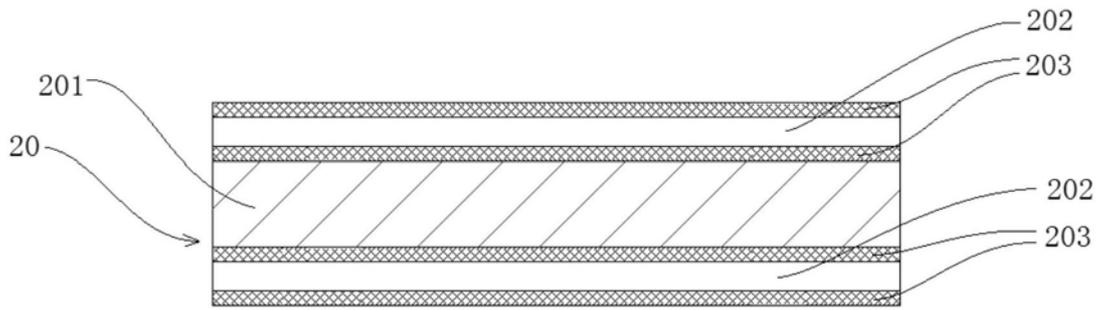


图6

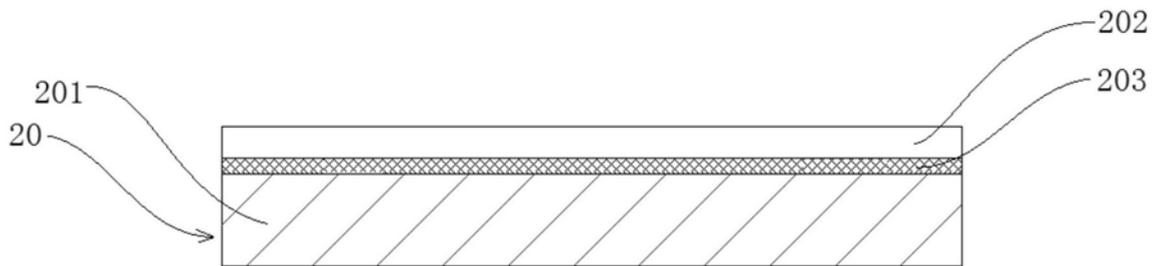


图7



图8

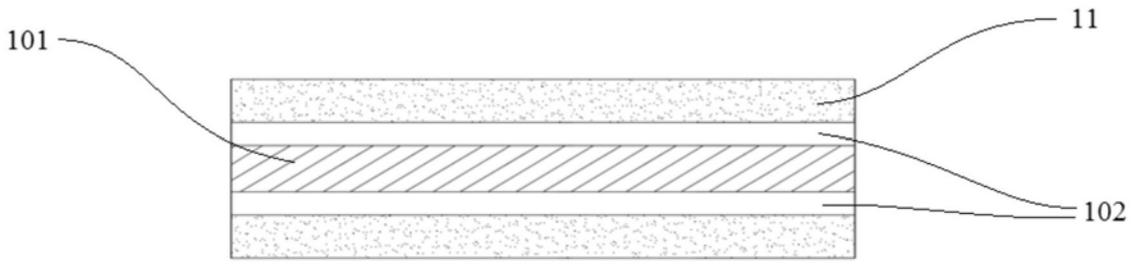


图9

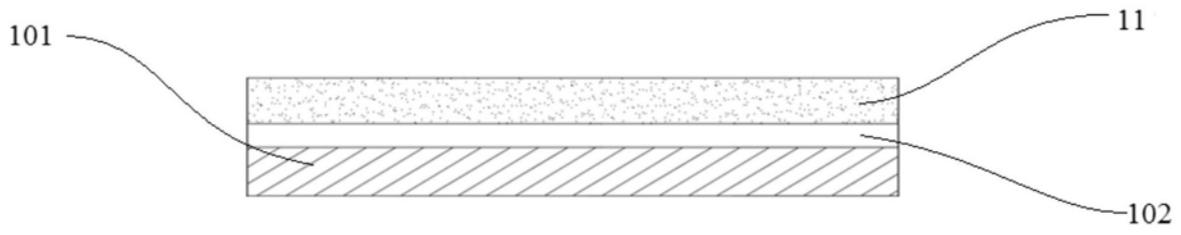


图10

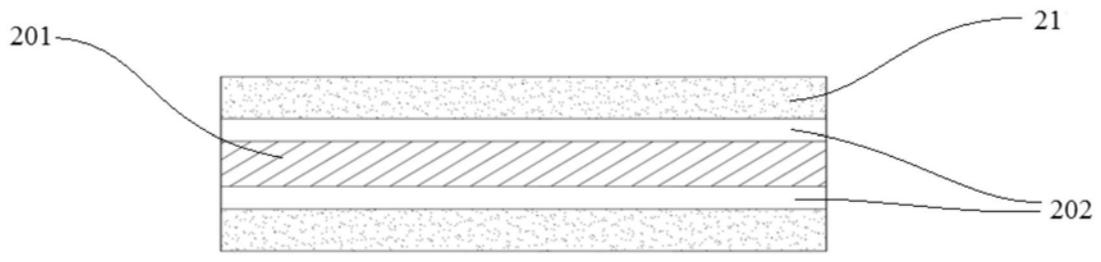


图11

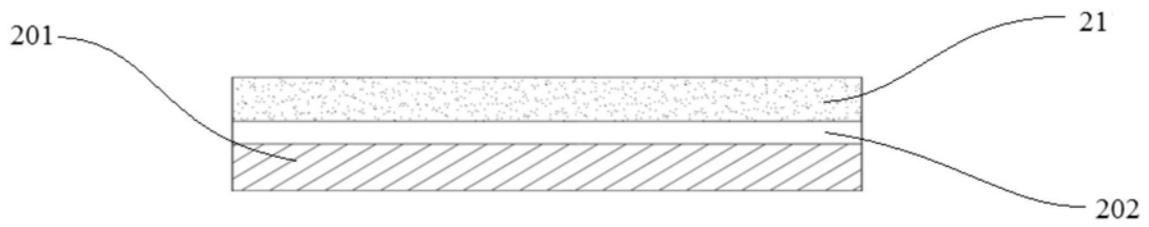


图12

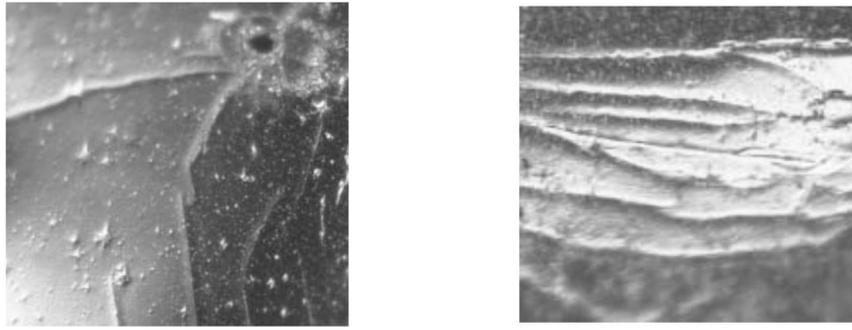


图13