



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109755466 B

(45) 授权公告日 2020.11.17

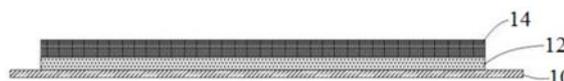
(21) 申请号 201711092394.8	H01M 10/0525 (2010.01)
(22) 申请日 2017.11.08	H01M 10/42 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	H01M 4/06 (2006.01)
申请公布号 CN 109755466 A	C09D 127/16 (2006.01)
(43) 申请公布日 2019.05.14	C09D 127/08 (2006.01)
(73) 专利权人 宁德时代新能源科技股份有限公司	C09D 5/24 (2006.01)
地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号	(56) 对比文件
(72) 发明人 李振华 李星 张小文	CN 102035039 A, 2011.04.27
(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有限公司 11258	CN 104662718 A, 2015.05.27
代理人 肖善强	JP 2003332102 A, 2003.11.21
(51) Int. Cl.	CN 104409681 A, 2015.03.11
H01M 4/13 (2010.01)	审查员 陈燕
	权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种正极极片、电化学装置及安全涂层

(57) 摘要

本发明涉及一种正极极片、电化学装置及安全涂层。该正极极片包括集流体、正极活性材料层和设置于集流体与正极活性材料层之间的安全涂层,所述安全涂层包含聚偏氟烯烃和/或聚偏氟烯烃高分子基体、导电材料和无机填料。该正极极片可以在电化学装置(例如电容器、一次电池或二次电池等)处于高温条件或发生内短路时迅速断开电路,从而改善电化学装置的高温安全性。



1. 一种正极极片,包括集流体、正极活性材料层和设置于集流体与正极活性材料层之间的安全涂层,所述安全涂层包含高分子基体、导电材料和无机填料,所述高分子基体是聚偏氟烯烃和/或聚偏氯烯烃高分子基体,基于所述安全涂层的总重量,

所述高分子基体的重量百分比为大于50wt%且小于等于75wt%,

所述导电材料的重量百分比为5wt%-25wt%,

所述无机填料的重量百分比为10wt%-60wt%,

所述无机填料为正极电化学活性材料。

2. 根据权利要求1所述的正极极片,所述高分子基体选自聚偏氟乙烯(PVDF)、羧酸改性的PVDF、丙烯酸改性的PVDF、聚偏氯乙烯(PVDC)、羧酸改性的PVDC、丙烯酸改性的PVDC、PVDF共聚物、PVDC共聚物中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的正极极片,所述导电材料选自导电碳基材料、导电金属材料 and 导电聚合物材料中的至少一种,

其中导电碳基材料选自导电炭黑、乙炔黑、石墨、石墨烯、碳纳米管、碳纳米纤维中的至少一种;

导电金属材料选自Al粉、Ni粉、金粉中的至少一种;

导电聚合物材料选自导电聚噻吩、导电聚吡咯、导电聚苯胺中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的正极极片,所述无机填料是选自未包覆正极电化学活性材料、导电碳包覆改性的正极电化学活性材料、导电金属包覆改性的正极电化学活性材料或导电聚合物包覆改性的正极电化学活性材料中的至少一种。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的正极极片,所述正极电化学活性材料选自钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、镍锰酸锂、镍锰钴酸锂、镍锰铝酸锂、磷酸铁锂、磷酸钒锂、磷酸钴锂、磷酸锰锂、硅酸铁锂、硅酸钒锂、硅酸钴锂、硅酸锰锂、钛酸锂中的至少一种。

6. 根据权利要求1-4任一项所述的正极极片,其中所述导电材料的重量百分比为5wt%-15wt%,所述无机填料的重量百分比为15wt%-45wt%。

7. 根据权利要求1-4任一项所述的正极极片,所述安全涂层的厚度H为 $1\mu\text{m}\leq H\leq 20\mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求7所述的正极极片,所述安全涂层的厚度H为 $3\mu\text{m}\leq H\leq 10\mu\text{m}$ 。

9. 一种电化学装置,包括根据权利要求1至8任一项所述的正极极片,所述电化学装置为电容器、一次电池或二次电池。

10. 一种正极极片用安全涂层,所述安全涂层包含高分子基体、导电材料和无机填料,所述高分子基体是聚偏氟烯烃和/或聚偏氯烯烃高分子基体,基于所述安全涂层的总重量,

所述高分子基体的重量百分比为大于50wt%且小于等于75wt%,

所述导电材料的重量百分比为5wt%-25wt%,

所述无机填料的重量百分比为10wt%-60wt%,

所述无机填料为正极电化学活性材料。

11. 根据权利要求10所述的正极极片用安全涂层,其中所述导电材料的重量百分比为5wt%-15wt%,所述无机填料的重量百分比为15wt%-45wt%。

一种正极极片、电化学装置及安全涂层

技术领域

[0001] 本发明属于电化学技术领域,更具体地说,本发明涉及一种正极极片和包括该正极极片的电化学装置。

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。然而锂离子电池在受到挤压、碰撞或穿刺等异常情况时很容易发生着火、爆炸,从而引起严重危害。因此锂离子电池的安全问题很大程度上限制了锂离子电池的应用和普及。

[0003] 大量实验结果表明,电池内短路是造成锂离子电池安全隐患的根本所在。为了避免发生电池内短路,研究者们试图从许多方面来进行改进,其中包括利用PTC材料的特性来提升锂离子电池的安全性能方面的研究。PTC(Positive Temperature Coefficient)材料即正温度系数热敏材料,它具有电阻率随温度升高而增大的特性,当温度超过一定的温度时,它的电阻率呈阶跃性的迅速增高。

[0004] 在利用PTC材料的特性来提升锂离子电池的安全性能方面的研究中,有些研究是在电池的电极活性材料层中添加PTC材料。当电池温度升高时,PTC材料的电阻增大,从而导致整个电极活性材料层的电阻变大,甚至使得整个电极活性材料层的导电通路被破坏,从而起到断电、阻止电化学反应继续进行的安全效果。然而在这种改进方式中,在电极活性材料层中添加的PTC材料会对电池的电化学性能产生不良的影响。

[0005] 还有些研究是在电池的集流体与电极活性材料层之间单独设置PTC材料层(安全涂层)。当电池温度升高时,PTC材料层的电阻增大,从而使得集流体与电极活性材料层之间电阻增大、甚至断电,从而起到阻止电化学反应继续进行的安全效果。然而在这种改进方式中,在PTC材料层表面涂覆活性物质浆料时,浆料中的溶剂(如NMP等)会将PTC层中的PTC材料溶解,并进入上层活性物质层中,不仅使PTC层失去PTC效应,而且会恶化电性能。另外,在极片制作过程中的压实步骤中,PTC材料层极易被挤压至边缘,导致电极活性材料层与集流体直接接触,从而失去提高安全性能的作用。另外,PTC材料层的响应速度、阻断电流的效果等性能均需要大幅改善。

[0006] 有鉴于此,确有必要提供一种能够解决上述问题的具有改善的安全性和电池性能(如循环性能)的极片及电池。

发明内容

[0007] 本发明的一个目的在于:提供一种具有改善的安全性和电性能(如循环性能)的正极极片及电化学装置。

[0008] 本发明的另一个目的在于:提供一种兼具良好的安全性和电性能(如循环性能)的正极极片及电化学装置。

[0009] 本发明的进一步目的在于:提供一种具有良好的安全性、改善的电性能(如循环性

能)、易加工性等优良性能的适于大规模生产和应用的正极极片及电化学装置。

[0010] 本发明提供了一种正极极片,包括集流体、正极活性材料层和设置于集流体与正极活性材料层之间的安全涂层,所述安全涂层包含高分子基体、导电材料和无机填料,所述高分子基体是聚偏氟烯烃和/或聚偏氯烯烃高分子基体,其中基于安全涂层的总重量:所述高分子基体的重量百分比为35wt%-75wt%,优选为50wt%-75wt%;所述导电材料的重量百分比为5wt%-25wt%,优选为5wt%-15wt%;所述无机填料的重量百分比为10wt%-60wt%,优选为15wt%-45wt%。优选地,其中所述无机填料为正极电化学活性材料。

[0011] 本发明还提供了一种电化学装置,其包括本发明的正极极片,所述电化学装置优选为电容器、一次电池或二次电池。

[0012] 本发明还提供了一种正极极片用安全涂层,其包含:高分子基体、导电材料和无机填料,所述高分子基体是聚偏氟烯烃和/或聚偏氯烯烃高分子基体,基于所述安全涂层的总重量,所述高分子基体的重量百分比为35wt%-75wt%,优选为50wt%-75wt%;所述导电材料的重量百分比为5wt%-25wt%,优选为5wt%-15wt%;所述无机填料的重量百分比为10wt%-60wt%,优选为15wt%-45wt%。优选地,其中所述无机填料为正极电化学活性材料。

附图说明

[0013] 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。

[0014] 图1为根据本发明实施例的正极极片的结构示意图,其中10—集流体;14—正极活性材料层;12—安全涂层(即PTC安全涂层)。

具体实施方式

[0015] 本发明公开了一种正极极片,包括集流体、正极活性材料层和设置于集流体与正极活性材料层之间的安全涂层,所述安全涂层包含聚偏氟烯烃和/或聚偏氯烯烃高分子基体、导电材料和无机填料。

[0016] 图1示出了根据本发明某些实施例的正极极片的结构示意图,其中10—集流体,14—正极活性材料层,12—安全涂层(即PTC安全涂层)。

[0017] 易于理解的是,虽然图1中示出的是仅在正极极集流体10的单面设置PTC安全涂层12和正极活性材料层14,但在其他实施例中,正极集流体10可以在双面设置PTC安全涂层12和正极活性材料层14。

[0018] 在本发明中,作为安全涂层的高分子基体材料的所述聚偏氟烯烃和/或聚偏氯烯烃是指聚偏氟乙烯(PVDF)、聚偏氯乙烯(PVDC)、经改性的PVDF、或经改性的PVDC。例如,所述聚偏氟烯烃和/或聚偏氯烯烃可以选自PVDF、羧酸改性的PVDF、丙烯酸改性的PVDF、PVDF共聚物、PVDC、羧酸改性的PVDC、丙烯酸改性的PVDC、PVDC共聚物或它们的任意混合物。

[0019] 在传统的用于电池中的具有PTC效应的涂层中,通常使用聚乙烯、聚丙烯或乙烯丙烯共聚物等作为PTC基体材料,这种情况下需要在PTC基体材料和导电材料中额外加入粘结剂,粘结剂含量过小则涂层与集流体的粘结性较差,粘结剂含量过大则会影响到PTC效应的响应温度和响应速度等性能。聚偏氟烯烃和/或聚偏氯烯烃(例如PVDF)就是一种常用的粘

结剂。作为粘结剂使用时，PVDF的用量要远小于基体材料的用量。例如在传统PTC涂层之中的PVDF粘结剂相对于涂层总重通常小于15%或10%，甚至更低。某些文献（例如CN105594019A、CN06558676A）也提到PVDF本身有可能作为PTC基体材料使用，但多是出于理论上的猜测，并未实际验证PVDF作为PTC基体材料的使用效果。同时，另外一些文献（例如CN104823313A的[0071]段）则明确提出PVDF不适合作为PTC基体材料使用。

[0020] 在本发明中，设置于集流体与正极活性材料层之间的安全涂层使用聚偏氟烯烃和/或聚偏氯烯烃作为高分子基体材料，仍可以起到PTC热敏电阻层的作用。相对于安全涂层的总重量，作为高分子基体材料的聚偏氟烯烃和/或聚偏氯烯烃重量百分比为35wt%-75wt%。这一用量远高于现有技术PTC热敏电阻层中通常作为粘结剂使用的聚偏氟烯烃和/或聚偏氯烯烃（例如PVDF）的用量。

[0021] 在本发明中，聚偏氟烯烃和/或聚偏氯烯烃材料实际上起到了两方面的作用，其既作为PTC基体，又作为粘结剂。这样避免了由于粘结剂与PTC基体材料的不同，而造成的对涂层的粘结性、PTC效应的响应温度和响应速度等的影响。

[0022] 其次，聚偏氟烯烃和/或聚偏氯烯烃材料与导电材料组成的安全涂层可以起到PTC热敏电阻层的作用，作动温度范围适当，可为80℃至160℃，因此可以很好地改善电池的高温安全性能。

[0023] 此外，作为安全涂层的高分子基体材料的聚偏氟烯烃和/或聚偏氯烯烃，既作为PTC基体，又作为粘结剂，从而还有利于制备较薄的安全涂层，且不影响安全涂层的粘结性。

[0024] 另外，处于安全涂层上层的电极活性材料层中的溶剂（如NMP等）或电解液会对安全涂层中的高分子材料产生溶解、溶胀等不良影响，对于仅含有粘结剂用量的PVDF的安全涂层来说，易于造成粘结性变差；而对于本申请的安全涂层来说，由于聚偏氟烯烃和/或聚偏氯烯烃的含量较大，因此这种不良影响可忽略。

[0025] 在本发明的正极极片中，基于安全涂层的总重量，所述聚偏氟烯烃和/或聚偏氯烯烃高分子基体的重量百分比为35wt%-75wt%。含量过小，则无法很好地保证安全涂层的PTC效应；含量过高，则导电材料与无机填料的含量过小，则也会影响安全涂层的响应速度等性能。所述聚偏氟烯烃和/或聚偏氯烯烃高分子基体的重量百分比优选为40wt%-75wt%，更优选为50wt%-75wt%。

[0026] 在本发明中，设置于集流体与正极活性材料层之间的安全涂层，还包含导电材料。所述导电材料可以选自导电碳基材料、导电金属材料 and 导电聚合物材料中的至少一种，其中导电碳基材料选自导电炭黑、乙炔黑、石墨、石墨烯、碳纳米管、碳纳米纤维中的至少一种；导电金属材料选自Al粉、Ni粉、金粉中的至少一种；导电聚合物材料选自导电聚噻吩、导电聚吡咯、导电聚苯胺中的至少一种。导电材料可单独使用一种或组合使用两种以上。

[0027] 本发明的安全涂层的作用原理为：在常温下，安全涂层依靠导电材料之间形成的良好的导电网络，进行电子传导；温度升高时，高分子基体材料的体积开始膨胀，导电材料颗粒之间间距增大，导电网络被部分阻隔，安全涂层的电阻逐渐增大；而当达到一定的温度（例如作动温度）时，导电网络几乎完全被隔断，电流趋近为零，从而保护使用该安全涂层的电化学装置。因此，导电材料的用量对于PTC层正确发挥作用很重要。在本发明中，相对于安全涂层的总重量，所述导电材料的重量百分比为5wt%-25wt%，优选为5wt%-15wt%。

[0028] 导电材料通常以粉末或颗粒的形式使用。取决于具体应用环境，其粒径可以是

5nm-500nm,例如10nm-300nm、15nm-200nm、15nm-100nm、20nm-400nm、20nm-150nm等等。

[0029] 在本发明中,设置于集流体与正极活性材料层之间的安全涂层,还包含无机填料。已发现当安全涂层中不含有无机填料时,处于安全涂层上层的正极活性材料层中的溶剂(如NMP等)或电解液会对安全涂层中的高分子材料产生溶解、溶胀等不良影响,从而安全涂层会遭到破坏,影响PTC效应的性能。发明人发现,安全涂层中添加了无机填料后,该无机填料相当于一种阻隔物质,从而有利于消除上述溶解、溶胀等不良影响,有利于稳定安全涂层。此外,还发现无机填料的添加还有利于保证在极片压实过程中,安全涂层不易变形。因此无机填料的添加可以很好地保证安全涂层稳定地处于集流体与正极活性材料层之间,防止集流体与正极活性材料层直接接触,从而可以改善电池的安全性能。

[0030] 发明人还出人意料地发现,无机填料还可以改善安全涂层的响应速度等性能。安全涂层的作用原理为:在常温下,安全涂层依靠导电材料之间形成的良好的导电网络,进行电子传导;温度升高时,高分子基体材料的体积开始膨胀,导电材料颗粒之间间距增大,导电网络被部分阻隔,安全涂层的电阻逐渐增大;当达到一定的温度(例如作动温度)时,导电网络几乎完全被隔断,电流趋近为零。然而通常情况下,当安全涂层内部达到一种动态平衡后,导电网络又部分得到恢复,因此在达到一定温度(例如作动温度)后,安全涂层的电阻不如预期的那样大,且仍有很小的电流通过。发明人发现,当加入无机填料后,在高分子基体材料的体积膨胀后,无机填料与体积增大的高分子基体材料都可以起到阻隔导电网络的效果。因此在加入无机填料后,在作动温度范围内,安全涂层可以更好地产生PTC效应,即高温下电阻值增加速度更快,PTC响应速度更快。从而可以更好地改善电池的安全性能。

[0031] 基于安全涂层的总重量,所述无机填料的重量百分比为10wt%-60wt%。无机填料含量过小,不足以稳定安全涂层;含量过大,则会影响安全涂层的PTC性能。无机填料的重量百分比优选为15wt%-45wt%。

[0032] 无机填料可以从如下两方面起到稳定安全涂层的作用:(1)阻碍正极活性材料层中的溶剂(如NMP等)或电解液对安全涂层中的高分子材料产生溶解、溶胀等不良影响;(2)有利于保证在极片压实过程中,安全涂层不易变形。

[0033] 所述无机填料选自金属氧化物、非金属氧化物、金属碳化物、非金属碳化物、无机盐中的至少一种,或上述材料的导电碳包覆改性、导电金属包覆改性或导电聚合物包覆改性的材料中的至少一种。

[0034] 例如,所述无机填料可以选自氧化镁、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、二氧化硅、碳化硅、碳化硼、碳酸钙、硅酸铝、硅酸钙、钛酸钾、硫酸钡、钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、镍锰酸锂、镍锰钴酸锂、镍锰铝酸锂、磷酸铁锂、磷酸钒锂、磷酸钴锂、磷酸锰锂、硅酸铁锂、硅酸钒锂、硅酸钴锂、硅酸锰锂、钛酸锂中的至少一种,或上述材料的导电碳包覆改性、导电金属包覆改性或导电聚合物包覆改性的材料中的至少一种。

[0035] 作为本发明的一种进一步改进,当本发明的安全涂层用于正极极片时,使用正极电化学活性材料(以下亦简称“电化学活性材料”)作为无机填料具有特别的优势。

[0036] 发明人发现,这种情况下,作为无机填料的正极电化学活性材料除了上面提到的稳定安全涂层的作用(阻碍有机溶剂对高分子材料产生溶解、溶胀等不良影响和保证安全涂层不易变形)和改善安全涂层的响应速度等性能外,进一步地,还可以发挥如下两方面的作用:(1)改善电池的过充性能:在聚偏氟烯烃和/或聚偏氯烯烃高分子基体、导电材料组成

的PTC安全涂层体系中,由于电化学活性材料具有嵌脱锂离子的特点,因此在电池正常工作温度下,电化学活性材料可作为参与导电网络的“活性点位”,即安全涂层中的“活性点位”增多,在过充过程中,电化学活性材料会脱锂且脱锂难度越来越大,阻抗不断增加,因此当电流通过时,产热功率增大,底涂层温度增加速度更快,从而PTC效应响应速度更快,进而可以在电池产生过充安全问题之前产生PTC效应,改善电池的过充安全;(2) 贡献充放电容量:由于电化学活性材料可以在电池正常工作温度下贡献一定的充放电容量,因此可使得在正常工作温度下安全涂层对电池的容量等电化学性能的影响降至最低。

[0037] 适合于这种用途的特别优选的正极电化学活性材料是选自钴酸锂、镍锰钴酸锂、镍锰铝酸锂、磷酸铁锂、磷酸钒锂、磷酸钴锂、磷酸锰锂、硅酸铁锂、硅酸钒锂、硅酸钴锂、硅酸锰锂、尖晶石型锰酸锂、尖晶石型镍锰酸锂、钛酸锂中的至少一种。

[0038] 在本发明的安全涂层中,既可以使用未经修饰的电化学活性材料,也可以使用导电碳包覆改性、导电金属包覆改性或导电聚合物包覆改性的电化学活性材料。

[0039] 因此,作为本发明的一种进一步改进,可以使用电化学活性材料或此类电化学活性材料的导电碳包覆改性、导电金属包覆改性或导电聚合物包覆改性的材料作为无机填料。

[0040] 因此,在一些优选的实施方式中,本发明的安全涂层中的无机填料优选为导电碳包覆改性的电化学活性材料,例如导电碳包覆改性的钴酸锂、导电碳包覆改性的镍锰钴酸锂、导电碳包覆改性的镍锰铝酸锂、导电碳包覆改性的磷酸铁锂、导电碳包覆改性的磷酸钒锂、导电碳包覆改性的磷酸钴锂、导电碳包覆改性的磷酸锰锂、导电碳包覆改性的硅酸铁锂、导电碳包覆改性的硅酸钒锂、导电碳包覆改性的硅酸钴锂、导电碳包覆改性的硅酸锰锂、导电碳包覆改性的尖晶石型锰酸锂、导电碳包覆改性的尖晶石型镍锰酸锂、导电碳包覆改性的钛酸锂中的至少一种。这些导电碳包覆改性的电化学活性材料是锂电池制造中的常用材料,大部分可通过商业途径直接购买获得。

[0041] 此外,在另一些优选的实施方式中,本发明的安全涂层中的无机填料优选为钴酸锂、镍锰钴酸锂、镍锰铝酸锂、磷酸铁锂、磷酸钒锂、磷酸钴锂、磷酸锰锂、硅酸铁锂、硅酸钒锂、硅酸钴锂、硅酸锰锂、尖晶石型锰酸锂、尖晶石型镍锰酸锂、钛酸锂中的至少一种。这些电化学活性材料是锂电池制造中的常用材料,大部分可通过商业途径直接购买获得。导电碳的种类可以采用石墨、石墨烯、导电炭黑、碳纳米管等。此外,通过调节导电碳的包覆含量可以调节无机填料的电导率。

[0042] 除了所述高分子基体、导电材料和无机填料外,本发明采用的安全涂层还可以包含其他材料或组分,例如促进涂层与作为集流体的基材之间的粘附性的粘结剂、可以改善极片加工性能的添加剂等。本领域技术人员可以根据实际需要选择其他助剂。

[0043] 由于本发明的安全涂层中所用高分子基体材料本身具有良好的粘附性,在本发明的一些实施方式中,所述安全涂层基本不含所述高分子基体材料以外的其他粘结剂(“基本不含”表示含量 $\leq 3\%$ 、 $\leq 1\%$ 、或 $\leq 0.5\%$)。在本发明的一些实施方式中,所述安全涂层基本不含水性粘结剂(例如CMC、聚丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚环氧乙烷、橡胶、聚氨酯、羧甲基纤维素钠、聚丙烯酸、丙烯腈多元共聚物、明胶、壳聚糖、海藻酸钠、偶联剂、氰基丙烯酸酯、聚合环醚衍生物、环糊精的羟基衍生物等)。

[0044] 在一些实施方式中,本发明的安全涂层可以基本上由所述高分子基体、导电材料

和无机填料组成,即不含显著量(例如含量 $\leq 3\%$ 、 $\leq 1\%$ 、或 $\leq 0.5\%$)的其他组分。

[0045] 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安全涂层中组分选择、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。

[0046] 在本发明中,所述安全涂层的涂布厚度H为不大于 $40\mu\text{m}$,优选的为不大于 $25\mu\text{m}$,更优选的为不大于 $20\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 。安全涂层的涂布厚度为大于或等于 $1\mu\text{m}$,优选的为大于或等于 $2\mu\text{m}$,更优选为大于或等于 $3\mu\text{m}$ 。厚度过小,不足以保证安全涂层改善电池安全性能的效果;过大,会造成电池内阻增大严重,从而影响电池正常工作时的电化学性能。

[0047] 在本发明的正极极片中,安全涂层涂布于正极集流体之上。对于集流体,可以使用本领域常用的材料,例如不锈钢、铝、铜、钛等金属薄片或金属箔。

[0048] 在本发明的正极极片中,在安全涂层外设置有正极活性材料层。

[0049] 用于本发明中的正极活性材料层可以选用本领域公知的适于锂电池使用的各种正极活性材料层,其构成和制备方法是本领域公知的。所述正极活性材料层中含有正极活性物质,可以使用本领域技术人员公知的各种用于制备锂离子二次电池正极的正极活性物质,例如该正极活性物质为含锂复合金属氧化物,具体材料例如是 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、锂镍钴锰氧化物中的一种或几种(如 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$)和锂镍锰氧化物中的一种或几种。

[0050] 与本发明的正极极片配对使用的负极极片可以是锂电池常用的各种负极极片。用于负极极片中的负极活性材料层可以选用本领域公知的适于锂电池使用的各种负极活性材料层,其构成和制备方法是本领域公知的。所述负极活性材料层中含有负极活性物质,可以使用本领域技术人员公知的各种用于制备锂离子二次电池负极的负极活性物质,例如为诸如石墨(人造石墨或天然石墨)、导电炭黑、碳纤维等的碳质材料,例如Si、Sn、Ge、Bi、Sn、In等金属或半金属材料或其合金,含锂氮化物或含锂氧化物,锂金属或锂铝合金等。

[0051] 需注意的是,在安全涂层中的正极电化学活性材料和在正极活性材料层中所使用的正极活性物质可以相同也可以不同。

[0052] 本申请还公开了一种电化学装置,该电化学装置包含了根据本发明的正极极片。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和电性能(如循环性能)。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。

[0053] 实施例

[0054] 为了使本发明的发明目的、技术方案和有益技术效果更加清晰,以下结合实施例进一步详细描述本发明。但是,应当理解的是,本发明的实施例仅仅是为了解释本发明,并非为了限制本发明,且本发明的实施例并不局限于说明书中给出的实施例。实施例中未注明实验条件采用常规条件,或采用材料供应商或设备供应商推荐的条件。

[0055] 1、制备方法

[0056] 1.1安全涂层的制备

[0057] 采用一定配比的高分子基体材料、导电材料、无机填料,以N-甲基-2-吡咯烷酮

(NMP)为溶剂,搅拌均匀后涂布在集流体(正极集流体铝箔或负极集流体铜箔)上,烘干后得PTC层(即安全涂层)。

[0058] 在各具体实施例的安全涂层中使用的主要材料如下:

[0059] 高分子基体材料:PVDF,PVDC;

[0060] 导电材料(导电剂):Super-P(瑞士TIMCAL公司,简称SP);

[0061] 无机填料:磷酸铁锂(简称LFP)和碳包覆改性的磷酸铁锂(简称为LFP/C),钴酸锂(简称LCO)和碳包覆改性的钴酸锂(简称为LCO/C),钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)和碳包覆改性的钛酸锂(简称为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$),氧化铝。

[0062] 以上所用材料均为锂电池工业领域常见和常用材料,可以通过相应的供应商通过商业途径方便地得到。

[0063] 1.2正极极片的制备

[0064] 带有安全涂层正极极片:采用90wt%三元材料NCM811($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)、5wt%SP和5wt%PVDF,以NMP为溶剂,搅拌均匀后涂布在按照上述1.1所制备的正极集流体铝箔表面的安全涂层上,作为正极活性物质层;在85℃下烘干后进行冷压,然后切边、裁片、分条,再在85℃真空条件下烘干4小时,焊接极耳,制成满足要求的二次电池正极极片(即阴极极片)。

[0065] 常规正极极片:与上面描述的制备方法相同,除了正极集流体铝箔表面没有安全涂层。

[0066] 1.3负极极片的制备

[0067] 常规负极极片:将活性物质石墨、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阳极浆料;将阳极浆料涂布在负极集流体铜箔表面上,并在85℃下烘干,然后进行切边、裁片、分条,再在110℃真空条件下烘干4小时,焊接极耳,制成满足要求的二次电池负极极片(即阳极极片)。

[0068] 1.4电解液的配制

[0069] 将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)按照3:5:2体积比进行混合得EC/EMC/DEC混合溶剂,接着将充分干燥的锂盐LiPF₆溶解于混合溶剂中得浓度为1M的溶液,即得电解液。

[0070] 1.5电池的制备

[0071] 以12μm的聚丙烯薄膜作为隔离膜,将正极极片、隔离膜和负极极片按顺序叠好,使隔离膜处于正极极片和负极极片中间起到隔离的作用,然后卷绕成裸电芯。在75℃下真空烘烤10h,注入(按照上面“1.4电解液的配制”所述配制的)电解液,经过真空封装、静置24h,之后用0.1C的恒定电流充电至4.2V,然后以4.2V恒压充电至电流下降到0.05C,再以0.1C的恒定电流放电至3.0V,重复2次充放电,最后以0.1C的恒定电流充电至3.8V,即完成二次电池的制备。

[0072] 2、电池的性能测试

[0073] 采用GBT31485-2015《电动汽车用动力蓄电池安全要求及试验方法》对各实施例和对比例的二次电池的安全性进行评估,并记录测试结果。

[0074] 2.1针刺测试:

[0075] 将二次电池以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 $\phi 5-10\text{mm}$ 的耐高温钢针(针尖的圆锥角度为 45°)，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。

[0076] 2.2过充测试：

[0077] 将二次电池以 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。然后，以 1C 电流恒流至充电终止电压的 1.5 倍或充电 1h 后停止充电。

[0078] 2.3循环性能测试：

[0079] 循环次数测试条件为：在 25°C 下，将二次电池进行 $1\text{C}/1\text{C}$ 循环测试，充放电电压范围 $2.8\sim 4.2\text{V}$ ，容量衰减至首次放电比容量的 80% 时停止测试。

[0080] 2.4PTC效应测试

[0081] 将二次电池以 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，测试电芯直流电阻(4C 电流放电 10s)。然后将电芯放置于 130°C 下恒温 1h ，测试直流电阻，计算直流电阻增长率；然后将电芯放置于 130°C 下恒温 2h ，测试直流电阻，计算直流电阻增长率。

[0082] 3、性能测试结果

[0083] 3.1安全涂层的防护效果(PTC效应)和对电池性能的影响

[0084] 为了验证本发明的防护效果，以下面表1-1中所列出的具体材料和用量，按照“1、制备方法”所描述的方法和步骤制备出相应的安全涂层、正极极片、负极极片和电池，然后按照“2、电池的性能测试”部分规定方法进行测试。为了保证数据准确，每种电池制备4个(用于针刺测试的电池制备10个)并独立测试，最终测试结果取平均值，示于表1-2和表1-3。

[0085] 表1-1：极片组成

	极片极性	电极活性材料	安全涂层组成						安全涂层厚度H(μm)
			高分子基体		导电材料		无机填料		
			材料	重量比(wt%)	材料	重量比(wt%)	材料	重量比(wt%)	
[0086] 常规极片P	正极	NCM811	/	/	/	/	/	/	/
常规极片N	负极	石墨	/	/	/	/	/	/	/
对比极片CP	正极	NCM811	PVDF	90	SP	10	/	/	20
极片1	正极	NCM811	PVDC	35	SP	10	氧化铝	55	10
极片2	正极	NCM811	PVDF	35	SP	10	LFP	55	3

[0087] 表1-2：锂离子电池的性能测试结果

电池No.	正极极片	负极极片	针刺测试
电池1	常规极片P	常规极片N	10个全部不通过
电池2	对比极片CP	常规极片N	2个通过,8个不通过
电池3	极片1	常规极片N	10个全部通过
电池4	极片2	常规极片N	10个全部通过

[0089] 表1-3：锂离子电池的性能测试结果

电池 No.	正极极片	负极极片	直流电阻增长率 (130℃, 1h)	直流电阻增长率 (130℃, 2h)
[0090] 电池 2	对比极片 CP	常规极片 N	20%	30%
电池 4	极片 2	常规极片 N	1200%	1500%

[0091] 表1-1、表1-2和表1-3的数据表明：本申请的正极极片可以大大改善电池的针刺安全性能，且无机填料的添加可以非常明显地改善高温下电池的直流电阻增长率，从而改善电池针刺安全性能测试的通过率。

[0092] 3.2安全涂层中组分含量的影响

[0093] 为了进一步研究安全涂层中组分含量的影响，以下面表2-1中所列出的具体材料和用量，按照“1、制备方法”所描述的方法和步骤制备出相应的安全涂层、正极极片、负极极片和电池，然后按照“2、电池的性能测试”部分规定方法进行测试。为了保证数据准确，每种电池制备4个（用于针刺测试的电池制备10个）并独立测试，最终测试结果取平均值，总结于表2-2。

[0094] 表2-1：极片组成

	极片极性	电极活性材料	安全涂层组成						安全涂层厚度H (μm)
			高分子基体		导电材料		无机填料		
			材料	重量比 (wt%)	材料	重量比 (wt%)	材料	重量比 (wt%)	
[0095] 对比极片 2-1	正极	NCM811	PVDF	75	SP	20	氧化铝	5	8
极片 2-2	正极	NCM811	PVDF	75	SP	15	氧化铝	10	8
极片 2-3	正极	NCM811	PVDF	75	SP	10	氧化铝	15	8
极片 2-4	正极	NCM811	PVDF	60	SP	10	氧化铝	30	8
极片 2-5	正极	NCM811	PVDF	60	SP	8	氧化铝	32	8
极片 2-6	正极	NCM811	PVDF	55	SP	15	氧化铝	30	8
极片 2-7	正极	NCM811	PVDF	50	SP	25	氧化铝	25	8
极片 2-8	正极	NCM811	PVDF	40	SP	15	氧化铝	45	8
极片 2-9	正极	NCM811	PVDF	35	SP	5	氧化铝	60	8
对比极片 2-10	正极	NCM811	PVDF	25	SP	5	氧化铝	70	8

[0096] 表2-2：锂离子电池的性能测试结果

电池	正极	负极	针刺测试	循环寿命 (cycle)
[0097] 电池6	对比极片2-1	常规极片N	5个不通过, 5个通过	2502
电池7	极片2-2	常规极片N	10个全部通过	2351
电池8	极片2-3	常规极片N	10个全部通过	2205
电池9	极片2-4	常规极片N	10个全部通过	2251
电池10	极片2-5	常规极片N	10个全部通过	2000
电池11	极片2-6	常规极片N	10个全部通过	2408
电池12	极片2-7	常规极片N	10个全部通过	2707
电池13	极片2-8	常规极片N	10个全部通过	2355
电池14	极片2-9	常规极片N	10个全部通过	1800
电池15	对比极片2-10	常规极片N	4个不通过, 6个通过	1715

[0098] 表2-1和表2-2的数据表明：(1) 无机填料含量过低，则安全涂层的PTC效应无法百

分百地得到发挥,因此电池的安全性能不能得到充分改善;无机填料含量过高,则高分子基体含量会过低,则也无法保证安全涂层正常发挥PTC效应;(2)导电材料对电池的内阻、极化的影响较大,因此会影响电池的循环寿命,导电材料含量越高,则电池的内阻、极化越小,则循环寿命越好。

[0099] 经实验发现安全涂层的各组分的适当含量范围如下:

[0100] 高分子基体的重量百分比为35wt%-75wt%;

[0101] 导电材料的重量百分比为5wt%-25wt%;

[0102] 无机填料的重量百分比为10wt%-60wt%。

[0103] 3.3无机填料种类对电池性能的影响

[0104] 为了进一步研究安全涂层中材料选择对极片和电池性能的影响,以下面表表3-1中所列出的具体材料和用量,按照“1、制备方法”所描述的方法和步骤制备出相应的安全涂层、正极极片、负极极片和电池,然后按照“2、电池的性能测试”部分规定方法进行测试。为了保证数据准确,每种电池制备4个(用于针刺测试的电池制备10个)并独立测试,最终测试结果取平均值,总结于表3-2。

[0105] 表3-1:极片组成

	极片极性	电极活性材料	安全涂层组成						安全涂层厚度 H (μm)
			高分子基体		导电材料		无机填料		
			材料	重量比 (wt%)	材料	重量比 (wt%)	材料	重量比 (wt%)	
[0106] 对比极片 2-11	正极	NCM811	PVDF	60	SP	10	氧化铝	30	8
极片 2-12	正极	NCM811	PVDF	60	SP	10	LCO	30	8
极片 2-13	正极	NCM811	PVDF	60	SP	10	LFP	30	8
极片 2-14	正极	NCM811	PVDF	60	SP	10	LFP/C	30	8
极片 2-15	正极	NCM811	PVDF	60	SP	10	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	30	8
极片 2-16	正极	NCM811	PVDF	60	SP	10	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /C	30	8

[0107] 表3-2:锂离子电池的性能测试结果

电池	正极	负极	针刺测试	过充测试
电池16	对比极片2-11	常规极片N	10个全部通过	10个全部不通过
电池17	极片2-12	常规极片N	10个全部通过	10个全部通过
电池18	极片2-13	常规极片N	10个全部通过	10个全部通过
电池19	极片2-14	常规极片N	10个全部通过	10个全部通过
电池20	极片2-15	常规极片N	10个全部通过	10个全部通过
电池21	极片2-16	常规极片N	10个全部通过	10个全部通过

[0109] 表3-1和表3-2的数据表明,相对于其他材料(例如氧化铝)来说,电化学活性材料可以明显改善电池的过充安全性能。

[0110] 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安全涂层的应用实例,但是本发明的安全涂层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。

[0111] 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方式进行适当的变更和修改。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。

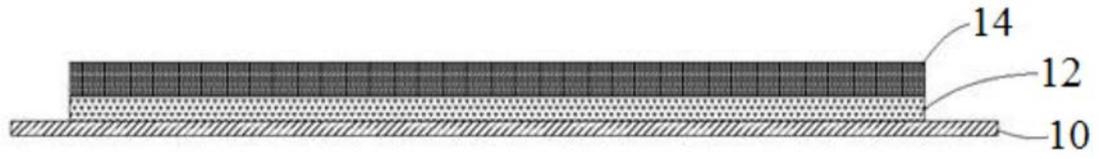


图1