

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024年4月11日 (11.04.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/074136 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0525 (2010.01) **H01M 4/13** (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/123247

(22) 国际申请日: 2023年10月7日 (07.10.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202211224335.2 2022年10月8日 (08.10.2022) CN

(71) 申请人: 厦门海辰储能科技股份有限公司 (XIAMEN HITHIUM ENERGY STORAGE TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国福建省厦门市火炬高新区(同翔)产业基地布塘中路11号5#综合楼201-1, Fujian 361100 (CN)。

(72) 发明人: 廖林萍 (LIAO, Linping); 中国福建省厦门市火炬高新区(同翔)产业基地布塘中路11号5#综合楼201-1, Fujian 361100 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司 (SCIHEAD IP LAW FIRM); 中国广东省广州市

越秀区先烈中路80号汇华商贸大厦1508室, Guangdong 510070 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: ELECTRODE SHEET AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

(54) 发明名称: 电极极片和电化学装置

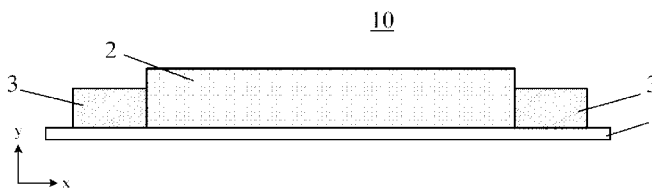


图 1

(57) Abstract: An electrode sheet and an electrochemical device. The electrode sheet comprises a current collector, an active layer, and an insulating layer. The active layer is coated on at least one surface of the current collector. The insulating layer is coated on at least one surface of the current collector and is connected to the periphery of the active layer. The insulating layer comprises a water-based binder and an inorganic material. The peel strength of the insulating layer after being immersed in water for 1 min at a preset temperature is less than or equal to 7 N/m. In the recycling process of the electrode sheet and the electrochemical device, the current collector and the insulating layer in the electrode sheet can have low peel strength by means of water immersion treatment, the current collector can be fully and efficiently recycled, and the electrode sheet and the electrochemical device have a high recycling rate.

(57) 摘要: 一种电极极片和电化学装置, 其中, 电极极片包括: 集流体、活性层和绝缘层; 活性层涂覆在集流体至少一个表面上; 绝缘层涂覆在集流体至少一个表面上, 并连接在活性层的外周; 绝缘层包括水性粘结剂和无机材料, 绝缘层在预设温度下水浸1 min后的剥离强度小于或等于7 N/m。电极极片和电化学装置在回收的过程中, 通过水浸处理, 既可使得电极极片中的集流体与绝缘层具有较低的剥离强度, 可以充分、高效地对集流体进行回收, 使得电极极片以及电化学装置具有较高的回收率。

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

电极极片和电化学装置

本申请要求于 2022 年 10 月 08 日提交中国专利局、申请号为 2022112243352、申请名称为“电极极片和电化学装置”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及储能装置领域，尤其涉及一种电极极片和电化学装置。

背景技术

锂离子电池以其能量密度高、重量轻、使用寿命长等优点，在通讯设备以及新能源汽车等领域得到了广泛的应用。然而，由于锂离子电池循环寿命有限，每年都会产生大量的废旧锂离子电池。这些废旧锂离子电池中含有大量的不可再生且经济价值高的金属资源（例如，用作集流体的铝箔或者铜箔等），因此对废弃锂离子电池的有效回收，具有较高的经济效益。

然而，在回收现有的电极极片的过程中发现，位于集流体边缘的绝缘层，难以从集流体中剥离，导致难以充分、高效地对集流体进行回收，从而导致电极极片的回收率较低。因此，如何制备得到回收率高的电极极片是本领域技术人员亟需解决的问题。

发明内容

本申请提供了一种电极极片和电化学装置，电极极片在回收的过程中，通过水浸处理，既可使得电极极片中的集流体与绝缘层具有较低的剥离强度，可以充分、高效地对集流体进行回收，使得电极极片具有较高的回收率。

本申请一方面提供了一种电极极片，包括：

集流体；

活性层，涂覆在集流体至少一个表面上；

绝缘层，涂覆在集流体至少一个表面上，并连接在活性层的外周；

绝缘层包括水性粘结剂和无机材料，绝缘层在预设温度下水浸 1 min 后的剥离强度小于或等于 7 N/m。

本申请一方面提供了一种电化学装置，包括：正极极片、负极极片、隔膜和电解质，正极极片和/或负极极片为本申请一方面的电极极片。

实施本申请，将具有如下有益效果：

本申请提供的电极极片包括：集流体、活性层和绝缘层；活性层涂覆在集流体至少一个表面上；绝缘层涂覆在集流体至少一个表面上，并连接在活性层的外周；绝缘层包括水性粘结剂和无机材料。可以理解的是，绝缘层在预设温度下水浸 1 min 后的剥离强度小于或等于 7 N/m，表明本申请中的电极极片在回收时，通过水浸处理，即可轻松实现将绝缘层从集流体中剥离，回收成本低廉，绿色环保，且集流体的回收率高，使得电极极片具有较高的回收率。

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍。

图1为本申请提供的第一种电极极片的结构示意图；

图2为本申请提供的第二种电极极片的结构示意图；

图3为本申请提供的第三种电极极片的结构示意图；

图4为本申请提供的第四种电极极片的结构示意图；

图5为本申请提供的第五种电极极片的结构示意图。

附图标记：

电极极片 10；

集流体 1、活性层 2、第一活性层 21、第二活性层 22、绝缘层 3、第二表面 31、第一表面 32。

具体实施方式

锂离子电池以其能量密度高、重量轻、使用寿命长等优点，在通讯设备以及新能源汽车等领域得到了广泛的应用。然而，由于锂离子电池循环寿命有限，每年都会产生大量的废旧锂离子电池。这些废旧锂离子电池中含有大量的不可再生且经济价值高的金属资源（例如，可以用作集流体的铝箔或者铜箔等），因此对废弃锂离子电池的有效回收，具有较高的经济效益。

现有技术中，位于集流体边缘用于防止锂离子电池短路的绝缘层中，一般采用聚偏二氟乙烯（PVDF）作为粘结剂，N-甲基吡咯烷酮（NMP）作为溶剂。然而，在对包含 PVDF 的电极极片的回收过程中发现，位于集流体边缘的绝缘层，难以从集流体中剥离，导致难以充分、高效地对集流体进行回收。现有的针对包含 PVDF 的电极极片的回收方案中，在对集流体进行回收时，一般需要增加一道裁边工艺进行绝缘层的去除。这种回收方式，不但降低了集流体的回收率，而且也增加了回收成本。并且，NMP 有一定的毒性，可能会对环境造成污染。

鉴于此，本申请提供了一种电极极片，可以从根源上解决上述提及的问题。

请参见图1和图2，图1为本申请提供的第一种电极极片的结构示意图，该电极极片的结构示意图为截面图；图2为本申请提供的第二种电极极片的结构示意图，该电极极片的结构示意图为俯视图。如图1和图2所示，该电极极片10可以包括集流体1、活性层2和绝缘层3；其中，活性层2可以涂覆在集流体1至少一个表面上；绝缘层3也可以涂覆在集流体1至少一个表面上，并连接在该活性层2的外周。

可以理解的是，上述的电极极片10中，活性层2和绝缘层3两者之间既不重叠，也不存在间隙。由于活性层2和绝缘层3两者之间形成相互平齐的结构，使得电极极片10能够有效地防止穿刺而造成的短路问题，从而提高电化学装置的安全性；此外，上述电极极片10的结构可以使电极极片10在防止穿刺而造成短路的同时，还能有利于提高电极极片10辊压的平整性和稳定性，避免电极极片10在冷压时存在过压的风险，进而保证电化学装置的性能。

本申请提供的电极极片，绝缘层在预设温度下水浸1 min后的剥离强度小于或等于7 N/m。其中，预设温度是预先设置的温度，具体的取值可以根据实际环境温度或者实际需求进行确定，示例地，预设温度可以是0-40℃。在一些具体的实施例中，预设温度可以是0℃、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃等，但不仅限于所列举的数值，该数值范

围内其他未列举的数值同样适用。由此，可以表明本申请中的电极极片在回收时，通过水浸处理，即可轻松实现将绝缘层从集流体中剥离，回收成本低廉易，绿色环保，且集流体的回收率高，使得电极极片具有较高的回收率。此外，本申请的绝缘层还可以实现在 25 °C 水浸 1 min 后的剥离强度小于或等于 4 N/m，可以进一步表明本申请电极极片在回收时，可以实现简单高效地回收集流体。

可以理解的是，电极极片可以是正极极片或负极极片。当电极极片是正极极片时，相应地，其中的集流体和活性层分别为正极集流体（例如，铝箔等）和正极活性层；当电极极片是负极极片时，相应地，其中的集流体和活性层分别为负极集流体（例如，铜箔等）和负极活性层。

电极极片的活性层，通常包括电极活性材料、粘结剂和导电剂；当然，根据需要，活性层还可以包括一些可选的添加剂或助剂，例如，补锂剂等等。具体地，将电极活性材料、导电剂和粘结剂等组成的浆料涂覆到集流体至少一个表面上，可以是单层涂覆或者多层涂覆，本申请对此不做限定，再经干燥等后处理即可得本申请中的活性层。

对于正极极片而言，可以选用本领域常用的各种正极活性材料。在一些具体的实施例中，正极活性材料可以选自磷酸铁锂、锰酸锂、钴酸锂和镍钴锰三元材料以及镍钴铝三元材料等中的至少一种，本申请对此不做限定。对于负极极片而言，可以选用本领域常用的各种负极活性材料。在一些具体的实施例中，负极活性材料可以选自石墨、钛酸锂以及硅碳复合材料等中的至少一种，本申请对此不做限定。

活性层中的导电剂可以为导电碳材料、金属材料中的至少一种；在一些具体的实施例中，导电碳材料选自零维导电碳，如乙炔黑、导电炭黑（Super-P）；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。为了防止在回收过程中，活性层与集流体出现难以剥离的情况，活性层中的粘结剂可以选用与绝缘层相同的水性粘结剂，其水性粘结剂的具体种类可以参考下文的描述，在此不再赘述。

电极极片中的绝缘层包括水性粘结剂和无机材料。当然，根据需要，绝缘层还可以包括一些可选的添加剂或者助剂，例如，疏散剂等等。

其中，水性粘结剂中可以包括亲水基团。在一些具体的实施例中，亲水基团可以包括但不限于羟基、羧基、氰基等中的至少一种。可以理解的是，本申请利用水性粘结剂中亲水基团的亲水性，可以使得电极极片在回收时，通过水浸即可轻松实现将绝缘层从集流体中剥离，从而可以充分、高效地对集流体进行回收。

如图 3 所示，在其中一个可能的实施方式中，电极极片 10 中的绝缘层 3 可以包括相背离的第二表面 31 和第一表面 32，其中绝缘层 3 通过第一表面 32 粘结与集流体 1 中的至少一个表面上，水性粘结剂中的亲水基团的至少部分由第二表面 31 露出。可以理解的是，在采用水浸处理回收电极极片 10 时，绝缘层 3 中远离集流体 1 的第二表面 31 率先与水接触，第二表面 31 中露出的亲水基团与水反应，使得绝缘层 3 中包含的水性粘结剂快速溶解于水中，进而可以实现将绝缘层 3 与集流体 1 的高效剥离，使得电极极片 10 具有较高的回收率。

请参见图 4 和图 5，在一些可能的实施例中，活性层 2 可以包括相连接的第一活性层 21 和第二活性层 22，绝缘层 3 的部分覆盖至少部分第二活性层 22。在一些可能的实施例中，第一活性层 21 和第二活性层 22 可以采用相同的材料，例如，第一活性层 21 和第二活性层 22 中包含相同的活性材料，活性材料的具体选用可以参考上文的描述，在此不再赘述。此外，第一活性层 21 和第二活性层 22 还可以是一体结构，如此可以提高活性层 2 的涂覆效率，进

而提高电极极片 10 的加工效率。当然，在另一些可能的实施例 中，第一活性层 21 和第二活性层 22 可以采用不同的材料，使得与绝缘层 3 连接的第二活性层 22 的能量密度小于第一活性层 21 的能量密度，当电极极片 10 发生碰撞或穿刺时，第二活性层 22 能够增加集流体与其他接触物之间的接触电阻，从而降低电极极片 10 短路的风险；进一步地，本申请提供的电极极片，通过绝缘层 3 的部分的第二覆盖至少部分第二活性层 22，能够避免两者交界处的集流体 1 暴露，还可以确保绝缘层 3 对集流体 1 的覆盖度，进一步提高电极极片 10 的安全性能。

请参见图 4，在一些可能的实施方式中，第一活性层 21 和第二活性层 22 可以沿长度方向 x 设置，并且在沿远离第一活性层 21 的方向，第二活性层 22 的厚度逐渐递减。可以理解的是，在辊压工序中，在沿长度方向 x，压辊由集流体 1 的一端依次作用于第二活性层 22 和第一活性层 21，由于在沿远离第一活性层 21 的方向，第二活性层 22 的厚度逐渐递减，进而使得压辊作用于第二活性层 22 的辊压力由小到大依次递增，从而可以缓解第二活性层 22 受到的辊压力，降低第二活性层 22 出现掉粉现象的概率，以进一步提高电极极片 10 的安全性能。此外，由于第二活性层 22 的厚度向远离第一活性层 21 的方向递减，绝缘层 3 的第二表面 31 在沿长度方向 x 大于第一表面 32，使得第二表面 31 的亲水基团增加，在采用水浸处理回收电极极片 10 时，具有较多亲水基团的第二表面 31 率先与水接触，进而可以实现将绝缘层 3 与集流体 1 的高效剥离，使得电极极片 10 具有较高的回收率。

请参见图 5，在一些可能的实施方式中，第一活性层 21 和第二活性层 22 可以沿厚度方向 y 设置，第二活性层 22 与集流体 1 连接，第一活性层 21 远离集流体 1。其中，绝缘层 3 远离集流体 1 的一面至少部分被第一活性层 21 靠近第二活性层 22 的一面覆盖。如此，可以使得绝缘层与第一活性层和第二活性层连接更紧密，使得在穿刺或者碰撞这种破坏力很大的外力下，绝缘层 3 也很难脱落，可以防止出现漏出集流体 1 的情况，使得其电极极片 10 更加安全。

其中，亲水基团的质量百分含量可以大于或等于水性粘结剂总质量的 50%。可以理解的是，当水性粘结剂中包含的亲水基团的质量百分含量过低时，水浸后的电极极片中的集流体和绝缘层之间仍具有较高的剥离强度，不利于集流体与绝缘层的剥离，进而使得集流体的回收效率和回收纯度都较低。

在一些具体的实施例 中，水性粘结剂包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯腈、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯、丙烯酸和丙烯酸酯等中的至少一种单体聚合形成的聚合物，本申请对此不做限定。其中，水性粘结剂的重均分子量可以为 40-90 万。可以理解的是，水性粘结剂的重均分子量过小，可能会导致浆料粘度过低，浆料成膜性差，还可能会导致绝缘层浆料漏涂；水性粘结剂的重均分子量过大，水性粘结剂的增稠作用增强，可能会导致浆料粘度过高、流动性变差，影响绝缘层浆料的分散。

电极极片的绝缘层的厚度可以是 40-100 μm 。可以理解的是，本申请的活性层可以采用厚涂处理，因此，当绝缘层的厚度过低时，绝缘层强度过低，绝缘的性能可能受到影响；当绝缘层的厚度过高时，电极极片中的活性物质相对含量下降，可能会影响电化学装置的能量密度。

此外，绝缘层的初始剥离强度可以到达 20-150 N/m，表明本申请采用的水性粘结剂具有很好的粘结效果。

在一些具体的实施例 中，无机材料包括勃姆石、氧化铝、绝缘炭黑、氧化镁、氧化硅、氧化锆和氧化钙等中的至少一种，本申请对此不做限定。其中，无机材料的平均粒径 D50 可

以为 0.3-20 μm 。可以理解的是，无机材料的平均粒径 D50 过小，比表面积会过大，可能会影响剥离强度，导致回收时难以剥落；无机材料的平均粒径 D50 过大，形成的绝缘层可能比较硬脆，可能会影响绝缘效果，在涂覆的时候还可能会给集流体造成较大的损坏。

可以理解的是，D50 指无机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。无机材料的粒径可以使用激光衍射粒度分布测量仪（例如 Malvern Mastersizer 3000）进行测量。

水性粘结剂的质量百分含量可以为绝缘层总质量的 8-20%，无机材料的质量百分含量可以为 80-92%。可以理解的是，当水性粘结剂含量过低时，绝缘层成膜性差，不利于绝缘层覆盖度的提升；而当水性粘结剂含量过高，由于水性粘结剂本身的粘度高，可能会导致绝缘层在烘干成膜过程中收缩程度增大，而集流体基本不收缩，二者收缩率差异大，可能会导致绝缘层大面积从集流体基材上脱落。

此外，本申请还提供了一种电化学装置，该电化学装置包括：正极极片、负极极片、隔膜和电解质；其中，正极极片和/或负极极片为上述涉及的电极极片。本申请的电化学装置可以是电容器、一次电池或二次电池。例如，电化学装置可以为锂离子电容器、锂电池或锂离子电池等等，本申请对于电化学装置的类型不做限定。

本申请对该电化学装置的隔膜的种类没有具体限制，可以根据实际需求进行选择。具体地，隔膜可以选自聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等中的至少一种。

其中，电解质可以是凝胶电解质、固态电解质和电解液中至少一种。以锂离子电池为例，电解质包括锂盐和非水有机溶剂。锂盐可以包括六氟磷酸锂 (LiPF_6)、双三氟甲基磺酰亚胺锂 (LiTFSI)、三氟甲基磺酸锂、双氟磺酰亚胺锂 (LiFSI)、四氟硼酸锂 (LiBF_4)、二草酸硼酸锂 (LiBOB)、二氟草酸硼酸锂 (LiODFB) 以及高氯酸锂等中的至少一种；非水有机溶剂可以包括碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC)、乙酸甲酯 (MA)、乙酸乙酯 (EA)、丙酸乙酯 (EP)、丙酸丙酯 (PP)、丁酸乙酯 (EB) 等中的至少一种。

下面结合实施例，进一步阐述本申请。应理解，本申请提供的实施例仅仅是帮助理解本申请，不应视为对本申请的具体限制。在实施例中仅示出电化学装置为锂离子电池的情况，但本申请不限于此。

为便于理解本申请，本申请列举实施例如下。本领域技术人员应该明了实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

实施例 1-9 以及对比例 2 中绝缘层浆料均按照下述方法进行制备：

将水性粘结剂和无机材料进行混合后，加入去离子水，搅拌均匀至浆料粘度稳定，得到固含量为 10-40% 的绝缘层浆料，将绝缘层浆料倒入挤压涂布机边涂缓存罐。其中，水性粘结剂的重均分子量为 40-90 万。无机材料的平均粒径 D50 为 0.8-3.0 μm 。其中，水性粘结剂和无机材料的具体种类及其含量示出在表 1 中。

对比例 1 中绝缘层浆料按照下述方法进行制备：

将聚偏氟乙烯 (PVDF) 和勃姆石，按质量比为 8%：92% 进行混合，加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)，搅拌均匀至浆料粘度稳定，得到固含量为 10-40% 的绝缘层浆料。其中，PVDF 的重均分子量为 90-120 万。勃姆石的平均粒径 D50 为 0.8-3.0 μm 。

本申请以电极极片为正极极片为例，进行举例说明，实施例 1-9 以及对比例 2 中的正极极片均按照下述方法进行制备：

将正极活性材料磷酸铁锂、粘结剂甲基丙烯酸、导电剂 Super-P, 按质量比为 97:2:1 进行混合, 加入去离子水作为溶剂, 用 30 L 双行星搅拌机搅拌分散得到固含量为 65% 的正极浆料, 利用 30 L 挤压涂布机连同绝缘层浆料一起进行极片涂布, 极片面密度为 195 g/m² 的极片, 其中, 膜宽为 150±0.5 mm, 边涂宽幅为 8±0.3 mm, 此为回收得到的正极极片。为了更好的测试不同边涂的极片剥离力, 将不同种类的绝缘层浆料用 100 mm 刮刀以刮涂的方式涂覆在铝箔上, 经过烘箱烘烤后得到宽度为 100±0.5 mm 的边涂极片。

对比例 1 中的正极极片按照下述方法进行制备:

将正极活性材料磷酸铁锂、粘结剂 PVDF、导电剂 Super-P, 按质量比为 97:2:1 进行混合, 加入 NMP 作为溶剂, 用 30 L 双行星搅拌机搅拌分散得到固含量为 65% 的正极浆料, 利用 30 L 挤压涂布机连同绝缘层浆料一起进行极片涂布, 极片面密度为 195 g/m² 的极片, 其中, 膜宽为 150±0.5 mm, 边涂宽幅为 8±0.3 mm, 此为回收得到的正极极片。为了更好的测试不同边涂的极片剥离力, 将绝缘层浆料用 100 mm 刮刀以刮涂的方式涂覆在铝箔上, 经过烘箱烘烤后得到宽度为 100±0.5 mm 的边涂极片。

其中, 实施例 1-9 和对比例 1-2 中绝缘层的水性粘结剂和无机材料的具体种类及其含量, 以及绝缘层的厚度示出在表 1 中。在表 1 中, 水性粘结剂和无机材料的含量均为基于绝缘层的总质量计算得到的质量百分数。

表 1

	水性粘结剂		无机材料		绝缘层厚度
	种类	含量	种类	含量	
实施例 1	80% 甲基丙烯酸+15% 丙烯腈+5% 丙烯酰胺	8%	勃姆石	92%	42 μm
实施例 2	50% 甲基丙烯酸+15% 丙烯腈+5% 丙烯酰胺+30% 丙烯酸乙酯	8%	勃姆石	92%	43 μm
实施例 3	30% 甲基丙烯酸+15% 丙烯腈+5% 丙烯酰胺+50% 丙烯酸乙酯	8%	勃姆石	92%	41 μm
实施例 4	80% 甲基丙烯酸+15% 丙烯腈+5% 丙烯酰胺	8%	绝缘炭黑	92%	43 μm
实施例 5	80% 甲基丙烯酸+15% 丙烯腈+5% 丙烯酰胺	8%	勃姆石	92%	60 μm
实施例 6	80% 甲基丙烯酸+15% 丙烯腈+5% 丙烯酰胺	8%	勃姆石	92%	80 μm
实施例 7	80% 甲基丙烯酸+15% 丙烯腈+5% 丙烯酰胺	8%	勃姆石	92%	100 μm
实施例 8	80% 甲基丙烯酸+15% 丙烯腈+5% 丙烯酰胺	10%	勃姆石	90%	45 μm
实施例 9	80% 甲基丙烯酸+15% 丙烯腈+5% 丙烯酰胺	15%	勃姆石	85%	44 μm
对比例 1	聚偏氟乙烯 (PVDF)	8%	勃姆石	92%	44 μm

对比例 2	80%甲基丙烯酸+15%丙烯腈+5%丙烯酰胺	25%	勃姆石	75%	45 μm
-------	------------------------	-----	-----	-----	------------------

以预设温度为 25 °C 为例，将实施例 1-9 和对比例 1-2 制备得到的绝缘层分别进行初始剥离强度测试和水浸后的剥离强度测试。可以理解的是，初始剥离强度是指刚制备好的电极极片的剥离强度。其中，剥离强度的测试方法可以是：将所得边涂极片用 15*150 mm 的刀模裁剪成长条状极片，用高铁拉力机进行 180°剥离，剥离长度为 100 mm，完成测试后即可得到剥离强度。泡水之后的边涂极片在剥离强度测试之前，用无尘纸将表面水吸干，后按照上述方法进行测试。

表 2 为实施例 1-9 和对比例 1-2 制备得到正极极片中集流体和绝缘层的初始剥离强度测试和 25 °C 水浸后的剥离强度的测试结果。

表 2

	初始剥离强度 (N/m)	25 °C 下水浸 1min 后的剥离强度 (N/m)	25 °C 下水浸 3min 后的剥离强度 (N/m)	25 °C 下水浸 5min 后的剥离强度 (N/m)
实施例 1	82.3	无法测试，稍用力可擦除	无法测试，轻擦即剥离	无法测试，轻擦即剥离
实施例 2	60.4	3.3	2.3	2.
实施例 3	29.1	4.5	3.1	2.9
实施例 4	80.4	无法测试，稍用力可擦除	无法测试，轻擦即剥离	无法测试，轻擦即剥离
实施例 5	100.4	1.1	无法测试，稍用力可擦除	无法测试，轻擦即剥离
实施例 6	114.5	3.4	2.1	2.1
实施例 7	60.3	3.5	3.2	3.2
实施例 8	83.3	2.3	1.5	无法测试，稍用力可擦除
实施例 9	90	2.9	2.5	1.5
对比例 1	11.2	10.8	10.2	10.1
对比例 2	硬脆开裂	/	/	/

从上述表 2 中的相关数据分析可知，相对其他实施例而言，对比例 1 的集流体与绝缘层的初始剥离强度较低，然而 25 °C 下水浸后的剥离强度较高。且可以看出，对比例 1 中集流体与绝缘层的初始剥离强度与水浸后的剥离强度几乎没有发生变化。这可能的原因是因为 PVDF 作为粘结剂，NMP 作为溶剂，两者均表现为亲油性，难以在水中溶解，因此，25 °C 下水浸 5min 也很难实现将绝缘层从集流体上剥离。相对应地，在实施例 1-9 中，25 °C 下水浸 1 min 后的剥离强度均小于或等于 7 N/m，更进一步地，25 °C 下水浸 1 min 后的剥离强度均小于或等于 4 N/m。可以看出，仅仅通过简单的水浸处理，即可轻松实现将绝缘层从集流体中剥离。这是因为水性粘结剂中的亲水基团与水相似相溶，绝缘层中的水性粘结剂可以很好地溶解在水中，从而可以实现通过简单的水浸，即可以高效回收集流体，且集流体的回收率也较高。此外，整个回收过程，回收成本低廉，绿色环保。因此，本申请制备得到的电极极片具有较高的回收率。

此外,从上述表 2 中的相关数据分析可知,绝缘层的初始剥离强度可以到达 20-120 N/m,表明本申请采用的水性粘结剂具有很好的粘结效果。可以理解的是,水性粘结剂的含量对初始剥离强度和水浸后的剥离强度也有一定的影响。通过实施例 1-9 和对比例 2 可知,水性粘结剂的含量以 8-20%为宜。在对比例 2 中,当水性粘结剂含量大于 20%,无法测试其初始剥离强度,这是水性粘结剂本身的粘度高,可能会导致绝缘层在烘干成膜过程中收缩程度增大,而集流体基本不收缩,二者收缩率差异大,可能会导致绝缘层大面积从集流体基材上脱落,使得初始剥离强度无法测试。

从上述表 2 中的相关数据分析可知,无机材料的不同,也可能会影响水浸后的剥离效果,其中使用勃姆石作为无机材料,水浸后更容易剥离,使用绝缘炭黑作为无机材料,水浸时间需要延长,但是相差不大。水性粘结剂中酯类化合物单体不宜过多,增加酯类化合物单体的比例超过 30%时,水性粘结剂在同等添加量条件下,25 °C 下水浸后无法用直接擦拭的方法轻松剥离。集流体与绝缘层的初始剥离强度随着绝缘层的厚度呈现先增大后减小的趋势,当绝缘层厚度增加到 80 μm 以上,初始剥离强度开始下降。此外,从上述表 2 中的相关数据分析可知,水浸时间对剥离强度也有一定的影响。一般而言,泡水后集流体和绝缘层之间的剥离强度与水浸时间呈反比,随着水浸时间的延长,泡水后集流体和绝缘层之间的剥离强度随之降低,但是相差不大。可以看出,本申请的电极极片在回收时,25 °C 下通过水浸 1 min 后,即可轻松实现将绝缘层从集流体中剥离,从而可以实现简单高效地回收集流体。

综上所述,本申请中的绝缘层包含水性粘结剂,在电极极片回收的过程中,可以利用水性粘结剂中的亲水基团与水相似相溶的机理,实现在预设温度下水浸 1 min 后轻松实现将绝缘层从集流体中剥离,其中,集流体和绝缘层的剥离强度均小于或等于 7 N/m。也就是说,通过简单的水浸,即可以高效回收集流体,且集流体的回收率也较高。此外,整个回收过程,回收成本低廉,绿色环保。因此,本申请制备得到的电极极片以及电化学装置具有较高的回收率且绿色环保。

最后应当说明的是,以上实施例仅用以说明本申请的技术方案而非对本申请保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本申请作了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本申请的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

权 利 要 求 书

- 1、一种电极极片，包括：
集流体；
活性层，涂覆在所述集流体至少一个表面上；
绝缘层，涂覆在所述集流体至少一个表面上，并连接在所述活性层的外周；
所述绝缘层包括水性粘结剂和无机材料，所述绝缘层在预设温度下水浸 1 min 后的剥离强度小于或等于 7 N/m。
- 2、根据权利要求 1 所述的电极极片，其中，所述水性粘结剂包括亲水基团，所述绝缘层包括相背离的第一表面和第二表面，所述绝缘层通过所述第一表面粘结于所述集流体至少一个表面上，所述亲水基团的至少部分由所述第二表面露出；所述亲水基团的质量百分含量大于或等于所述水性粘结剂总质量的 50%。
- 3、根据权利要求 1 或 2 所述的电极极片，其中，所述活性层包括相连接的第一活性层和第二活性层，所述绝缘层的部分覆盖至少部分所述第二活性层。
- 4、根据权利要求 1 至 3 任一项所述的电极极片，其中，所述水性粘结剂包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯腈、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯、丙烯酸和丙烯酸酯中的至少一种单体聚合形成的聚合物。
- 5、根据权利要求 1 至 4 任一项所述的电极极片，其中，所述无机材料包括勃姆石、氧化铝、绝缘炭黑、氧化镁、氧化硅、氧化锆和氧化钙中的至少一种。
- 6、根据权利要求 1 至 5 任一项所述的电极极片，其中，所述水性粘结剂的质量百分含量为所述绝缘层总质量的 8%-20%，所述无机材料的质量百分含量为 80%-92%。
- 7、根据权利要求 1 至 6 任一项所述的电极极片，其中，所述水性粘结剂的重均分子量为 40 万-90 万。
- 8、根据权利要求 1 至 7 任一项所述的电极极片，其中，所述无机材料的平均粒径 D50 为 0.3 μm -20 μm 。
- 9、根据权利要求 1 至 8 任一项所述的电极极片，其中，所述绝缘层在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下水浸 1 min 后的剥离强度小于或等于 4 N/m。
- 10、一种电化学装置，包括：
正极极片、负极极片、隔膜和电解质；
所述正极极片和/或所述负极极片为权利要求 1 至 9 中任一项所述的电极极片。

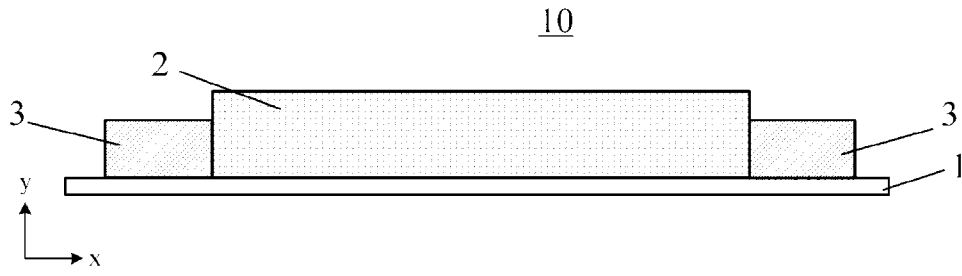


图 1

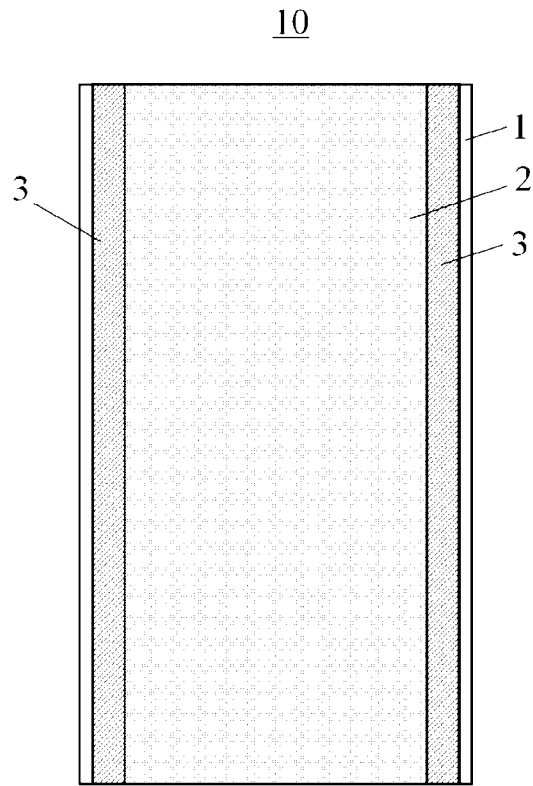


图 2

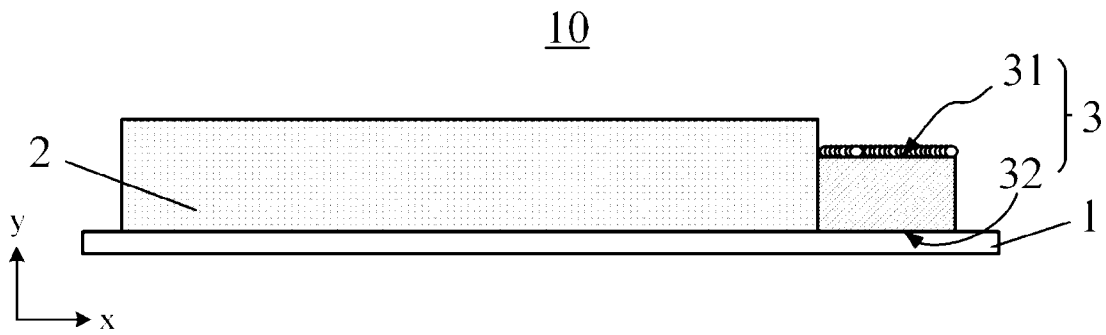


图 3

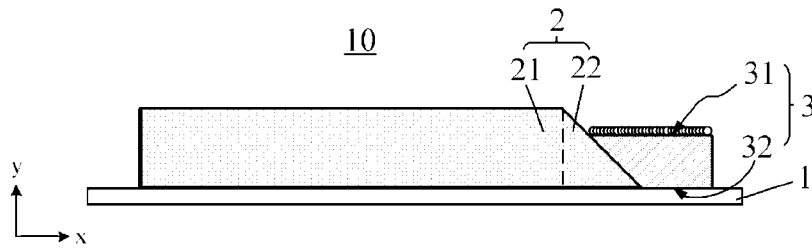


图 4

10

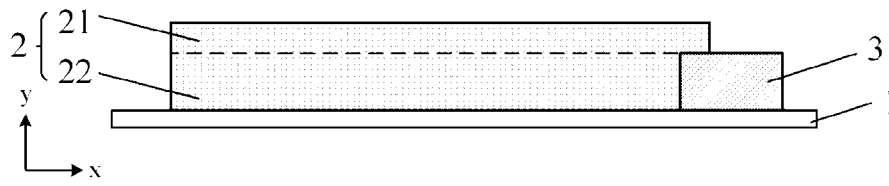


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/123247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M10/0525(2010.01)i; H01M4/13(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: H01M10/-, H01M4/- Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNTXT, ENTXTC, VEN, CNKI, ISI, Web of Science: 电极, 极片, 集流体, 活性层, 绝缘层, 水性 3w 粘结剂, 无机材料, 填料, 电池, electrode pole, electrochemical device, battery, current collector, active layer, insulating layer, aqueous agglomerant, inorganic w (material or filler or particle?)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 115425174 A (XIAMEN HITHIUM ENERGY STORAGE TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 December 2022 (2022-12-02) claims 1-10, and figures 1-5	1-10
X	CN 113711396 A (DONGGUAN AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 26 November 2021 (2021-11-26) description, paragraphs 0012, 0019, 0053, and 0100-0120, and figure 1	1-10
X	CN 113632273 A (DONGGUAN AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 09 November 2021 (2021-11-09) description, paragraphs 0007-0036, and figure 2	1-10
A	CN 109244475 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 18 January 2019 (2019-01-18) description, paragraphs 0004-0019, and figures 1A-4B	1-10
A	KR 20200096051 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 11 August 2020 (2020-08-11) entire document	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 November 2023		Date of mailing of the international search report 20 November 2023
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/123247

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115425174	A	02 December 2022	None			
CN	113711396	A	26 November 2021	WO	2022110041	A1	02 June 2022
				CN	113711396	B	27 December 2022
CN	113632273	A	09 November 2021	WO	2022110050	A1	02 June 2022
				CN	113632273	B	27 December 2022
CN	109244475	A	18 January 2019	US	2023197926	A1	22 June 2023
				US	2020144595	A1	07 May 2020
				US	11616223	B2	28 March 2023
				EP	3648225	A2	06 May 2020
				EP	3648225	A3	20 May 2020
				CN	209045679	U	28 June 2019
KR	20200096051	A	11 August 2020	KR	102442185	B1	07 September 2022
				JP	2020126722	A	20 August 2020
				JP	7327942	B2	16 August 2023
KR	20150045786	A	29 April 2015	None			

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M10/0525(2010.01)i; H01M4/13(2010.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>IPC: H01M10/-, H01M4/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNTEXT, ENTXTTC, VEN, CNKI, ISI_Web of Science: 电极, 极片, 集流体, 活性层, 绝缘层, 水性 3w 粘结剂, 无机材料, 填料, 电池, electrode pole, electrochemical device, battery, current collector, active layer, insulating layer, aqueous agglomerant, inorganic w (material or filler or particle?)</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 115425174 A (厦门海辰储能科技股份有限公司) 2022年12月2日 (2022 - 12 - 02) 权利要求1-10, 附图1-5</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 113711396 A (东莞新能源科技有限公司) 2021年11月26日 (2021 - 11 - 26) 说明书第0012, 0019, 0053, 0100-0120段, 附图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 113632273 A (东莞新能源科技有限公司) 2021年11月9日 (2021 - 11 - 09) 说明书第0007-0036段, 附图2</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109244475 A (宁德新能源科技有限公司) 2019年1月18日 (2019 - 01 - 18) 说明书第0004-0019段, 附图1A-4B</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 20200096051 A (SAMSUNG SDI. CO. LTD.) 2020年8月11日 (2020 - 08 - 11) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 20150045786 A (LG CHEM. LTD.) 2015年4月29日 (2015 - 04 - 29) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 115425174 A (厦门海辰储能科技股份有限公司) 2022年12月2日 (2022 - 12 - 02) 权利要求1-10, 附图1-5	1-10	X	CN 113711396 A (东莞新能源科技有限公司) 2021年11月26日 (2021 - 11 - 26) 说明书第0012, 0019, 0053, 0100-0120段, 附图1	1-10	X	CN 113632273 A (东莞新能源科技有限公司) 2021年11月9日 (2021 - 11 - 09) 说明书第0007-0036段, 附图2	1-10	A	CN 109244475 A (宁德新能源科技有限公司) 2019年1月18日 (2019 - 01 - 18) 说明书第0004-0019段, 附图1A-4B	1-10	A	KR 20200096051 A (SAMSUNG SDI. CO. LTD.) 2020年8月11日 (2020 - 08 - 11) 全文	1-10	A	KR 20150045786 A (LG CHEM. LTD.) 2015年4月29日 (2015 - 04 - 29) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 115425174 A (厦门海辰储能科技股份有限公司) 2022年12月2日 (2022 - 12 - 02) 权利要求1-10, 附图1-5	1-10																					
X	CN 113711396 A (东莞新能源科技有限公司) 2021年11月26日 (2021 - 11 - 26) 说明书第0012, 0019, 0053, 0100-0120段, 附图1	1-10																					
X	CN 113632273 A (东莞新能源科技有限公司) 2021年11月9日 (2021 - 11 - 09) 说明书第0007-0036段, 附图2	1-10																					
A	CN 109244475 A (宁德新能源科技有限公司) 2019年1月18日 (2019 - 01 - 18) 说明书第0004-0019段, 附图1A-4B	1-10																					
A	KR 20200096051 A (SAMSUNG SDI. CO. LTD.) 2020年8月11日 (2020 - 08 - 11) 全文	1-10																					
A	KR 20150045786 A (LG CHEM. LTD.) 2015年4月29日 (2015 - 04 - 29) 全文	1-10																					
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2023年11月10日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2023年11月20日</p>																						
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p>	<p>授权官员</p> <p>姜海燕</p> <p>电话号码 (+86) 010-53962279</p>																						

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/123247

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	115425174	A	2022年12月2日	无			
CN	113711396	A	2021年11月26日	WO	2022110041	A1	2022年6月2日
				CN	113711396	B	2022年12月27日
CN	113632273	A	2021年11月9日	WO	2022110050	A1	2022年6月2日
				CN	113632273	B	2022年12月27日
CN	109244475	A	2019年1月18日	US	2023197926	A1	2023年6月22日
				US	2020144595	A1	2020年5月7日
				US	11616223	B2	2023年3月28日
				EP	3648225	A2	2020年5月6日
				EP	3648225	A3	2020年5月20日
				CN	209045679	U	2019年6月28日
KR	20200096051	A	2020年8月11日	KR	102442185	B1	2022年9月7日
				JP	2020126722	A	2020年8月20日
				JP	7327942	B2	2023年8月16日
KR	20150045786	A	2015年4月29日	无			