

(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
2020年5月22日 (22.05.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/098792 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/13 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/118844
- (22) 国际申请日: 2019年11月15日 (15.11.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201811365369.7 2018年11月16日 (16.11.2018) CN
- (71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。
- (72) 发明人: 金海族 (JIN, Haizu); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。李振华 (LI, Zhenhua); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。李星 (LI, Xing); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。
- (74) 代理人: 北京东方亿思知识产权代理有限公司 (BEIJING EAST IP LTD.); 中国北京市东城区东长安街1号东方广场东方经贸城东2座1601室, Beijing 100738 (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, 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))。

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE PIECE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

(54) 发明名称: 一种正极极片及电化学装置



图 1

(57) Abstract: The present application relates to a positive electrode piece and an electrochemical device. The positive electrode piece comprises a current collector, a positive electrode active material layer, and a safety coating layer arranged between the current collector and the positive electrode active material layer, with the safety coating layer comprising a polymer matrix, a conductive material and an inorganic filler, wherein the polymer matrix is a fluorinated polyolefin and/or chlorinated polyolefin having a crosslinked structure. The positive electrode piece is capable of rapidly cutting off a circuit when an electrochemical device (such as a capacitor, a primary battery or a secondary battery) is under a high-temperature condition or internal short-circuit occurs, thus improving the high-temperature safety of the electrochemical device.

(57) 摘要: 本申请涉及一种正极极片及电化学装置。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, 其中所述高分子基体是具有交联结构的氟化聚烯烃和/或氯化聚烯烃。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。



WO 2020/098792 A1

一种正极极片及电化学装置

相关申请的交叉引用

5 本申请要求享有于 2018 年 11 月 16 日提交的名称为“一种正极极片及电化学装置”的中国专利申请 201811365369.7 的优先权，该申请的全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

10 本申请属于电化学技术领域，更具体地说，本申请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

15 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地限制了锂离子电池的应用和普及。

20 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。

 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。

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
5 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
10 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。

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

15 本申请的一个目的在于：提供一种具有改善的安全性和电性能的极片及电
化学装置。

本申请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，其中所述高分子基体是具有交联结构的氟化聚烯烃和/或氯化聚烯烃。
20 优选地，其中相对于高分子基体、导电材料和无机填料的总重量，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%-20wt%)；所述无机填料的重量百分比为
10wt%-60wt%(优选为 15wt%-45wt%)。

本申请还提供了一种电化学装置，其包括本申请的正极极片，所述电化学装
25 置优选为电容器、一次电池或二次电池。

附图说明

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

图 1 为根据本申请一实施方式所描述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）。

图 2 是锂离子电池的一实施方式的立体图。

图 3 是图 2 的分解图。

图 4 是电池模块的一实施方式的立体图。

图 5 是电池包的一实施方式的立体图。

图 6 是图 5 的分解图。

图 7 是锂离子电池作为电源的装置的一实施方式的示意图。

其中，附图标记说明如下：

1 电池包

2 上箱体

3 下箱体

4 电池模块

5 电池

51 壳体

52 电极组件

53 顶盖组件

具体实施方式

本申请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，所述安全涂层是具有交联结构的氟化聚烯烃和/或氯化聚烯烃高分子基体、导电材料和无机填料。

图 1 示出了根据本申请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）。

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。

5 为了克服现有技术中 PTC 安全涂层的缺陷，本申请采用多种技术手段协同处理来改善 PTC 安全涂层的性能和稳定性。

常规 PTC 安全涂层包括高分子基体材料、粘结剂和导电材料，其作用原理为：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，导电材料颗粒之间的间距增大，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。

首先，发明人发现，在正极极片的安全涂层中加入无机填料可以起到稳定安全涂层的作用。

15 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。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

20 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金属集流体与正极活性材料层之间，防止金属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。

概括而言，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

25

形。

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
5 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
10 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。

所述无机填料可以是选自金属氧化物、非金属氧化物、金属碳化物、非金属
15 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。

其次，发明人发现，可以通过对安全涂层中的高分子基体材料进行交联处理来进一步改善安全涂层的稳定性和电池的安全性能及电化学性能。

本申请的发明人惊讶地发现，交联处理可以更有利于阻碍正极活性材料层
20 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，防止由于应力不均导致的正极活性材料层的开裂。

另外，对于未进行交联处理的高分子基体，其在电解液中的溶胀较大，因此会引起较大的电池 DCR（直流内阻）增长，不利于电池的动力学性能改善；而在交联处理之后，有效抑制了高分子基体的溶胀率，因此可明显降低由于安全涂
25 层的引入而引起的 DCR 增长。

交联处理的操作过程是现有技术已知的。例如，对于氟化聚烯烃和/或氯化聚烯烃高分子基体来说，交联处理可以通过引入可选的活化剂和交联剂来实现。活化剂的作用是使氟化聚烯烃和/或氯化聚烯烃脱去 HF 或 HCl，生成 C=C 双键；交联剂的作用是使 C=C 双键交联。对于活化剂，可以采用例如硅酸钠或硅酸钾等强碱弱酸盐。所述活化剂与高分子基体的重量之比通常为 0.5% 至 5%。所述交联剂可以是选自多异氰酸酯类（JQ-1、JQ-1E、JQ-2E、JQ-3E、JQ-4、JQ-5、JQ-6、PAPI、可乳化 MDI、四异氰酸酯）、多元胺类（丙二胺、MOCA）、多元醇类（聚乙二醇、聚丙二醇、三羟甲基丙烷）、缩水甘油醚（聚丙二醇缩水甘油醚）、无机物（氧化锌、氯化铝、硫酸铝、硫黄、硼酸、硼砂、硝酸铬）、乙二醛、氮丙啶、有机硅类（正硅酸乙酯、正硅酸甲酯、三甲氧基硅烷）、苯磺酸类（对甲苯磺酸、对甲苯磺酰氯）、烯属不饱和化合物（苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯类（二丙烯酸-1，4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、TAC、丙烯酸丁酯、HEA、HPA、HEMA、HPMA、MMA））、有机过氧化物（过氧化二异丙苯，过氧化双 2，4-二氯苯甲酰）、金属有机化合物（异丙醇铝、醋酸锌、乙酰丙酮钛）中的至少一种。

所述交联剂与高分子基体的重量之比为 0.01%~5%。交联剂太少，高分子基体交联程度较低，不能完全消除开裂。交联剂过多，在搅拌过程中易造成凝胶。所述活化剂和交联剂可在制备安全涂层的浆料搅拌完成后加入，进行交联反应后，搅拌均匀后涂布，以制备安全涂层。

因此，通过在 PTC 安全涂层中引入无机填料、同时对高分子基体进行交联，可以改善 PTC 安全涂层的性能和稳定性，改善电化学装置的电性能和安全性（尤其是改善穿钉安全性）。

在本申请中，安全涂层包括高分子基体材料、导电材料、无机填料和可选的粘结剂。下面对安全涂层的组成成分分别进行介绍。

无机填料

相对于高分子基体、导电材料和无机填料的总重量，所述无机填料的重量百分比通常为 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%。

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。

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。

尤其是，发明人发现，当安全涂层用于正极极片时，使用正极电化学活性材料或正极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具有特别的优势。这种情况下，无机填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：在由高分子基体、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。

因此，对于正极极片而言，使用正极电化学活性材料或正极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安全涂层中的无机填料是最优选的。所述正极电化学活性材料优选是选自钴酸锂、镍
5 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、磷酸锰铁锂、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、或它们的导电碳包覆改性材料、导电金属包覆改性材料或导电聚合物包覆改性材料中的至少一种。尤其是经导电碳包覆改性的这些电化学活性材料，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
10 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、导电碳包覆改性的磷酸锰铁锂、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
15 至少一种。这些电化学活性材料和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。其中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。

此外，发明人发现，当无机填料的颗粒粒径过小时，比表面积增大，副反应
20 会增多；过大时，会造成安全涂层的涂布厚度过大且厚度易不均匀。优选地，安全涂层中的无机填料的平均粒径 D 满足 $100\text{nm} \leq D \leq 6\mu\text{m}$ 。无机填料的颗粒粒径处于上述范围时，还可以改善高温下阻隔导电网络的效果，从而改善其作为安全涂层的响应速度。

还优选地，安全涂层中的无机填料的比表面积（BET）为不大于 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
25 发明人发现，无机填料比表面积增大时，副反应会增多影响电池性能；而且无机

填料比表面积过大时，需消耗更高比例的粘结剂，会造成安全涂层与集流体、正极活性材料层之间的粘结力降低，内阻增长率较高。当无机填料的比表面积(BET)为不大于 500 m²/g 时，可以提供更好的综合效果。

作为本申请的一种进一步改进，当无机填料的电导率 σ 满足 $10^{-3} \text{ S/m} \leq \sigma \leq 10^2 \text{ S/m}$ 时，会带来额外的好处。发明人发现，无机填料的添加会影响安全涂层的导电性能，进而可能影响整个极片的导电性。当无机填料的电导率 σ 满足 $10^{-3} \text{ S/m} \leq \sigma \leq 10^2 \text{ S/m}$ 时，可以使安全涂层在电池正常使用温度下的导电性能得以改善。若无机填料的电导率 σ 过小，则安全涂层的初始内阻和内阻增长率会很高； σ 过高，则达到 PTC 作动温度时，导电网络不易被切断，有可能无法发挥安全作用。在以上电导率范围内，正常使用时电芯内阻和内阻增长率很小，当发生内短路或高温条件时，导电网络可以迅速断开。本领域技术人员可以理解：如果某些无机填料的电导率 σ 不满足 $10^{-3} \text{ S/m} \leq \sigma \leq 10^2 \text{ S/m}$ ，则可以通过本领域常用的材料修饰或改性手段使得其电导率满足上述要求。

导电材料

在本申请中，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。

相对于高分子基体、导电材料和无机填料的总重量，所述导电材料的重量百分比为 5wt%-25wt%，优选为 5wt%-20wt%。另外，优选地，高分子基体材料与导电材料的重量比大于等于 2。

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。作为示例性说明，导电碳基材料可以选自导电炭黑、乙炔黑、石墨、

石墨烯、碳纳米管、碳纳米纤维中的至少一种；导电金属材料可以选自 Al 粉、Ni 粉、金粉中的至少一种；导电聚合物材料可以选自导电聚噻吩、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。

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。

高分子基体材料和粘结剂

在本申请中，作为安全涂层的高分子基体材料是具有交联结构的高分子基体材料，优选具有交联结构的氟化聚烯烃和/或氯化聚烯烃。所述氟化聚烯烃和/或氯化聚烯烃是指聚偏氟乙烯(PVDF)、聚偏氯乙烯(PVDC)、经改性的 PVDF、经改性的 PVDC 或它们的任意组合，例如可以选自 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。

相对于高分子基体、导电材料和无机填料的总重量，所述高分子基体的重量百分比为 35wt%-75wt%，优选为 40wt%-75wt%，更优选为 50wt%-75wt%。

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金属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。而发明人发现，不使用聚乙烯、聚丙烯或乙烯丙烯共聚物等传统 PTC 基体材料，而是在金属集流体与正极活性材料层之间使用大量的氟化聚烯烃和/或氯化聚烯烃材料，仍可以起到 PTC 热敏电阻层的作用，而且能帮助消除现有 PTC 安全涂层所面临的各种问题。因此，以氟化聚烯烃和/或氯化聚烯烃材料作为高分子基体材料是更优选的。

氟化聚烯烃或氯化聚烯烃（例如 PVDF）传统上更经常作为粘结剂使用。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。在本申请中，氟化聚烯烃或氯化聚烯烃可以作为高分子基体材料使用，其用量（例如相对于安全涂层总重的 35wt%-75wt%）要远远高于粘结剂用量。

在这种安全涂层中，氟化聚烯烃和/或氯化聚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。

首先，氟化聚烯烃和/或氯化聚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 电至 160 阻，因此可以很好地改善电池的高温安全性能。

其次，作为安全涂层的高分子基体材料的氟化聚烯烃和/或氯化聚烯烃，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。

另外，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，对于仅含有常规粘结剂用量的 PVDF 的安全涂层来说，易于造成粘结性变差；而对于氟化聚烯烃和/或氯化聚烯烃的含量较高的安全涂层而言，这种不良影响可相对较小。

在本申请的这种优选实施方式中，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%。含量过小，则无法很好地保证安全涂层的 PTC 效应；含量过高则可能会影响安全涂层的响应速度等性能。所述氟化聚烯烃和/或氯化聚烯烃高分子基体的重量百分比优选为 40wt%-75wt%，更优选为 50wt%-75wt%。

安全涂层

安全涂层可以通过常规方法来形成。例如，通过将高分子基体材料、导电材料、无机填料和可选的粘结剂或其他助剂（例如交联剂）溶解在溶剂中并搅拌形成浆料，然后将浆料涂覆到集流体之上，加热烘干即可得到所需安全涂层。

在本申请的正极极片中，安全涂层直接粘附在集流体之上，设置于集流体和正极活性材料层之间。所述安全涂层的厚度 H 可以根据实际需要进行合理确定。所述安全涂层的厚度 H 通常为不大于 $40\mu\text{m}$ ，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通常为大于或等于 $1\mu\text{m}$ ，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。优选地 $1\mu\text{m}\leq H\leq 20\mu\text{m}$ ，更优选地 $3\mu\text{m}\leq H\leq 10\mu\text{m}$ 。

安全涂层与集流体之间的结合力优选大于或等于 10 N/m 。较大的结合力可以改善电池的穿钉安全性能。例如，通过引入额外的粘结剂或通过对高分子基体进行交联处理可以增大安全涂层与集流体之间的结合力。

当安全涂层中使用氟化聚烯烃和/或氯化聚烯烃高分子基体材料时，这些材料本身除了作为基体材料使用外，其本身还具有很好的粘结性，可以作为粘结剂使用；因此，使用这类高分子基体材料时，安全涂层不需再使用其他额外的粘结剂，这可以简化工艺节约成本。因此，在本申请的优选实施方式中，所述高分子基体是氟化聚烯烃和/或氯化聚烯烃，所述安全涂层基本不含所述高分子基体材料以外的其他高分子基体材料或粘结剂（“基本不含”表示含量 \leq 示含、 $\leq\leq$ 含、或 \leq 或 \leq 量 \leq ）。但是，在本申请的另一些实施方式中，所述安全涂层还可以额外含有用于增强高分子基体材料与集流体之间的粘结力的粘结剂或其他高分子基体材料。所述粘结剂可以是例如 PVDF、PVDC、SBR 等，也可以是选自 CMC、聚丙烯酸酯、水性 PVDF、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的水性粘结剂。

此外，在本申请的一些优选实施方式中，安全涂层中所用高分子基体是氟化聚烯烃和/或氯化聚烯烃高分子基体材料，且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 分子、 \leq 子、或
5 \leq 或 \leq 基体）的其他组分。

集流体

对于集流体的材料，可以使用本领域常用的材料，优选金属集流体，例如不锈钢、铝、铜、钛等金属薄片或金属箔。金属集流体的厚度为 $4\mu\text{m}\sim 16\mu\text{m}$ 。

另外，考虑到穿钉安全性，集流体的断裂伸长率 δ 优选为 $0.8\%\leq\delta\leq 4\%$ 。
10 业已发现，如果集流体的断裂伸长率过大，则被穿刺时金属毛刺较大，不利于改善电池的安全性能；反之，如果集流体的断裂伸长率过小，则在极片压实等加工过程中或电池受到挤压或碰撞时容易出现断裂，降低电池质量或安全性。因此，为了进一步改善安全性，尤其是穿钉安全性，集流体的断裂伸长率 δ 应该不大于4%且不小于0.8%。金属集流体的断裂伸长率可通过改变金属集流体的纯度、杂
15 质含量和添加剂、坯料生产工艺、轧制速度、热处理工艺等进行调整。

优选地，所述集流体为多孔含铝集流体（例如多孔铝箔）。由于在穿钉等异常情况下，多孔铝箔的使用可以降低金属毛刺的产生概率，并进而降低发生剧烈铝热反应的概率，因此可以进一步改善电化学装置的安全性。此外，多孔铝箔的使用还可以改善电解液浸润极片，并进而改善锂离子电池的动力学性能；而安全
20 涂层则可以覆盖在多孔铝箔的表面，防止上层活性材料层在涂布过程中的漏涂现象。

正极活性材料层

用于本申请正极极片的正极活性材料层可以选用本领域常用的各种常规正极活性材料层，其构成和制备方法是本领域公知的，并无特殊限制。所述正极活
25 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。

当使用正极电化学活性材料（或其包覆改性材料）作为正极极片的安全涂层的无机填料时，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。

电化学装置

用于与本申请的正极极片配合使用的负极极片可以选用本领域常用的各种常规负极极片，其构成和制备方法是本领域公知的。例如，负极极片可以包括负极集流体和设置于负极集流体上负极活性材料层，所述负极活性材料层可以包括负极活性材料、粘结剂和导电材料等。负极活性材料例如为诸如石墨（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。

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申请的正极极片。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。除了使用了本申请的正极极片外，这些电化学装置的构造和制备方法本身是公知的。由于使用了本申请的正极极片，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。并且本申请的正极极片容易加工，因此可以降低使用了本申请的正极极片的电化学装置的制造成本。

在本申请的一个具体实施方式中，电化学装置为锂离子电池。图 2 是锂离子电池 5 的一实施方式的立体图。图 3 是图 2 的分解图。参照图 2 至图 3，锂离子电池 5 包括壳体 51、电极组件 52、顶盖组件 53 以及电解液（未示出）。

电极组件 52 收容于壳体 51 内。电极组件 52 的数量不受限制，可以为一个

或多个。电极组件 52 包括正极极片、负极极片、隔离膜。隔离膜将正极极片和负极极片隔开。电解液注入在壳体 51 内并浸渍电极组件 52，所述电极组件包括例如第一极片、第二极片以及隔离膜。

注意的是图 2 所示的锂离子电池 5 为罐型电池，但不限于此，锂离子电池 5 可以是袋型电池，即壳体 51 由金属塑膜替代且取消顶盖组件 53。

接下来说明本申请又一方面的电池模块。

图 4 是电池模块 4 的一实施方式的立体图。

本申请的实施方式提供的电池模块 4 包括本申请的锂离子电池 5。

参照图 4，电池模块 4 包括多个电池 5。多个锂离子电池 5 沿纵向排列。电池模块 4 可以作为电源或储能装置。电池模块 4 中的锂离子电池 5 的数量可以根据电池模块 4 的应用和容量进行调节。

接下来说明本申请又一方面的电池包。

图 5 是电池包 1 的一实施方式的立体图。图 6 是图 5 的分解图。

本申请提供的电池包 1 包括本申请的一实施方式所述的电池模块 4。

具体地，参照图 5 和图 6，电池包 1 包括上箱体 2、下箱体 3 以及电池模块 4。上箱体 2 和下箱体 3 组装在一起并形成收容电池模块 4 的空间。电池模块 4 置于组装在一起的上箱体 2 和下箱体 3 的空间内。电池模块 4 的输出极从上箱体 2 和下箱体 3 的其中之一或二者之间穿出，以向外部供电或从外部充电。电池包 1 采用的电池模块 4 的数量和排列可以依据实际需要来确定。

接下来说明本申请又一方面的装置。

图 7 是锂离子电池作为电源的装置的一实施方式的示意图。

本申请提供的装置包括本申请的一实施方式所述的锂离子电池 5，所述锂离子

子电池 5 可以用作所述装置的电源。在图 7 中，采用锂离子电池 5 的装置为电动汽车。当然不限于此，采用锂离子电池 5 的装置可以为除电动汽车外的任何机动车辆（例如电动大巴、电动有轨电车、电动自行车、电动摩托车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车）、电动船舶、电动工具、电子设备及储能系统。

5 电动汽车可以为电动纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车。当然，依据实际使用形式，本申请提供的装置可包括本申请所述的电池模块 4，当然，本申请提供的装置也可包括本申请的所述的电池包 1。

本领域技术人员可以理解：以上提到的本申请的不同实施方式中对于安全
10 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申请范围内，且视为本说明书公开内容的一部分。

15 实施例

为了使本申请的发明目的、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申请。但是，应当理解的是，本申请的实施例仅仅是为了解释本申请，并非为了限制本申请，且本申请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。

20 1、制备方法

1.1 正极极片的制备

1) 安全涂层：

取决于安全涂层中高分子基体材料是否进行交联处理，安全涂层采用以下两种方法之一进行制备。

25 未对高分子基体交联处理：

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，搅拌均匀后涂布在金属集流体的两个表面上，在 85 溶下烘干后得 PTC 层（即安全涂层）。

对高分子基体进行交联处理：

- 5 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，再加入活化剂（硅酸钠）和交联剂，再搅拌均匀后涂布在金属集流体的两个表面上，在 85 溶下烘干后得安全涂层。

2) 正极活性材料层：然后再将 90wt% 正极活性材料、5wt% SP 和 5wt% PVDF，以 NMP 为溶剂，搅拌均匀后涂布在按照上述方法所制备的集流体的安全涂层上；
10 在 85 剂下烘干后得到正极活性材料层。

3) 后处理：然后对带有安全涂层和正极活性材料层的集流体进行冷压，然后切边、裁片、分条，再在 85 活真空条件下烘干 4 小时，焊接极耳，制成满足要求的二次电池正极极片。

在各具体实施例的安全涂层中使用的主要材料如下：

15 高分子基体：PVDF（厂家“苏威”，型号 5130），PVDC；

交联剂：四异氰酸酯、聚乙二醇、丙烯腈；

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

无机填料：氧化铝，磷酸铁锂（简称 LFP），碳包覆改性的磷酸铁锂（简写为 LFP/C），碳包覆改性的钛酸锂（简写为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ ）；

20 正极活性材料：NCM811（ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ）。

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。

1.2 负极极片的制备

25 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

浆料涂布负极金属集流体铜箔表面上，并在 85 到下烘干，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。

1.3 电解液的配制

5 将碳酸亚乙酯 (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 LiPF_6 溶解于混合溶剂中得浓度为 1M 的溶液，即得电解液。

1.4 电池的制备

10 以 12 的制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 丙下真空烘烤 10h，注入（按照上面“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。

15

2、材料性能的测试

在各实施例和对比例中，除非另有指明，对于材料的物理性能参数均采用本领域的常用公知方法进行测量。

一些具体参数采用以下方法进行测试。

2.1 集流体断裂伸长率

20 在集流体上取 2 个长度为 200mm，宽度为 15mm 的样片，用万分尺量取样品的厚度 $h(\mu\text{m})$ 。然后将样片固定于拉力机（型号 AI7000）上，以 50mm/min 速度进行拉伸。2 次测试的算数平均值为测试结果。记录初始长度 L_0 ，启动拉力机测试，直至样片断裂，从拉力机上读取断裂时样片的位移 L_1 。断裂伸长率=
25 $(L_1-L_0) / L_0 * 100\%$ 。

2.2 集流体厚度和涂层厚度

集流体厚度：采用万分尺测量，测量 5 处取平均值。

涂层厚度：先测量集流体厚度，涂覆涂层后再测量总厚度，以两者之差作为涂层厚度。

5 2.3 涂层开裂状况

在烘干并得到正极活性材料层之后， 100m^2 极片不出现裂纹定义为不开裂。 100m^2 极片裂纹出现次数 ≤ 3 ，定义为轻度开裂。 100m^2 极片裂纹出现次数 > 3 ，定义为严重开裂。

10 3、电池的性能测试

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。

3.1 针刺测试：

15 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。

3.2 过充测试：

20 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。

3.3 循环性能测试：

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

25 3.4 PTC 效应测试

将二次电池以 1C 电流充满至充电截止电压，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 后下恒温 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℃ 下恒温 2h，测试直流电阻，计算直流电阻增长率。

5 3.5 DCR 测试

在 255 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。

本申请中，为方便比较，以使用非交联的 PVDF 基体的电芯 DCR 作为参比，记为 100%，计算和记录其它电芯的 DCR 和其比值。

10

4、性能测试结果

4.1 安全涂层的防护效果（PTC 效应）和对电池性能的影响

为了验证安全涂层的防护效果，以下面表 1-1 中所列出的具体材料和用量，按照“4、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“3、电池的性能测试”电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。

其中，常规极片 P 基本按照本 1.1 “正极极片的制备”所述方法进行制备，但是不设置安全涂层，即正极活性材料层直接涂覆在集流体上，常规极片 N 按照“1.2 负极极片的制备”所述方法制备。

表 1-1：极片组成

	集流体	正极活性材料	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%)	
常规极片 P	铝箔	NCM811	/	/	/	/	/	/	/
对比极片 CP	铝箔	NCM811	非交联 PVDF	90	SP	10	/	/	20

极片 1	铝箔	NCM811	非交联 PVDC	35	SP	10	氧化铝	55	10
极片 2	铝箔	NCM811	非交联 PVDF	35	SP	10	LFP	55	3

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

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 阻, 1h)	直流电阻增长率 (130 阻, 2h)
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%

5 表 1-1 和表 1-2 的数据表明: 引入以 PVDF 或 PVDC 作为高分子基体的安全涂层大大改善了电池的针刺安全性能, 尤其是在加入了无机填料的情况下, 改善更为显著。从表 1-3 的直流电阻增长率数据可以看出: PVDF 与导电材料构成的安全涂层确有 PTC 效应, 且无机填料的添加非常明显地改善了高温下电池的直流电阻增长率, 即 PTC 效应更为显著。

10

4.2 安全涂层中组分含量的影响

15 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“3、电池的性能测试”电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。

表 2-1：极片组成

	集流体	正极活性材料	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%)	
对比极片 2-1	铝箔	NCM811	非交联 PVDF	75	SP	20	氧化铝	5	8
极片 2-2	铝箔	NCM811	非交联 PVDF	75	SP	15	氧化铝	10	8
极片 2-3	铝箔	NCM811	非交联 PVDF	75	SP	10	氧化铝	15	8
极片 2-4	铝箔	NCM811	非交联 PVDF	60	SP	10	氧化铝	30	8
极片 2-5	铝箔	NCM811	非交联 PVDF	60	SP	8	氧化铝	32	8
极片 2-6	铝箔	NCM811	非交联 PVDF	55	SP	15	氧化铝	30	8
极片 2-7	铝箔	NCM811	非交联 PVDF	50	SP	25	氧化铝	25	8
极片 2-8	铝箔	NCM811	非交联 PVDF	40	SP	15	氧化铝	45	8
极片 2-9	铝箔	NCM811	非交联 PVDF	35	SP	5	氧化铝	60	8
对比极片 2-10	铝箔	NCM811	非交联 PVDF	25	SP	5	氧化铝	70	8

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)
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

表 2-1 和表 2-2 的数据表明：(1) 无机填料含量过低，则安全涂层的稳定性

不足够高，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作用；（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。

5 经实验发现安全涂层的各组分的适当含量范围如下：

高分子基体的重量百分比为 35wt%-75wt%；

导电材料的重量百分比为 5wt%-25wt%；

无机填料的重量百分比为 10wt%-60wt%。

只要安全涂层的各组分含量在以上范围内，就可以实现改善电池的安全性和电性能（如循环性能）的效果。

4.3 无机填料种类对电池性能的影响

15 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 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“3、电池的性能测试”电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。

表 3-1: 极片组成

	集流体	正极活性材料	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%)	碳含量 (wt%)	
极片 2-41	铝箔	NCM811	非交联 PVDF	60	SP	10	氧化铝	30	/	8
极片 2-42	铝箔	NCM811	非交联 PVDF	60	SP	10	LFP	30	/	8
极片 2-43	铝箔	NCM811	非交联 PVDF	60	SP	10	LFP/C	30	1	8
极片 2-44	铝箔	NCM811	非交联 PVDF	60	SP	10	LFP/C	30	2	8
极片 2-45	铝箔	NCM811	非交联 PVDF	60	SP	10	LFP/C	30	3	8
极片 2-46	铝箔	NCM811	非交联 PVDF	60	SP	10	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$	30	5	8

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	循环测试(cycle)
电池 46	极片 2-41	常规极片 N	10 个全部通过	10 个全部不通过	2200
电池 47	极片 2-42	常规极片 N	10 个全部通过	10 个全部通过	2300
电池 48	极片 2-43	常规极片 N	10 个全部通过	10 个全部通过	2500
电池 49	极片 2-44	常规极片 N	10 个全部通过	10 个全部通过	2700
电池 50	极片 2-45	常规极片 N	10 个全部通过	10 个全部通过	2900
电池 51	极片 2-46	常规极片 N	10 个全部通过	10 个全部通过	3000

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, 电化学生活性材料明显改善了电池的过充安全性能; 此外碳包覆的电化学生活性材料还改
5 善了电池的循环寿命。

4.4 交联对极片和电池性能的影响

以下面表 4-1 中所列出的具体材料和用量, 按照上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, 然后按照规定方法进行测试以便研
10 究交联对于涂层开裂情况、DCR 的影响。

表 4-1: 交联剂的影响

	集流体	正极活性材料	安全涂层组成										开裂情况 (涂布速度 50m/min)
			高分子基体		导电材料		无机填料		交联剂		安全涂层厚 度 H (μm)		
			材料	重量比 (wt%)	材 料	重量比 (wt%)	材料	重量比 (wt%)	种类	与高分 子基体 比例			
极片 2-51	铝箔	NCM811	非交联 PVDF	60	SP	10	LFP/C	30	无	8	严重开裂		
极片 2-52	铝箔	NCM811	交联 PVDF	60	SP	10	LFP/C	30	丙烯酸 腈	0.01%	8	轻度开裂	
极片 2-53	铝箔	NCM811	交联 PVDF	60	SP	10	LFP/C	30	四异 氰酸 酯	0.1%	8	不开裂	
极片 2-54	铝箔	NCM811	交联 PVDF	60	SP	10	LFP/C	30	聚乙 二醇	0.5%	8	不开裂	
极片 2-55	铝箔	NCM811	交联 PVDF	60	SP	10	LFP/C	30	丙烯酸 腈	1.5%	8	不开裂	
极片 2-56	铝箔	NCM811	交联 PVDF	60	SP	10	LFP/C	30	丙烯酸 腈	5%	8	不开裂	
极片 2-57	铝箔	NCM811	非交联 PVDC	60	SP	10	LFP/C	30	无	无	8	严重开裂	
极片 2-58	铝箔	NCM811	交联 PVDC	60	SP	10	LFP/C	30	丙烯酸 腈	3%	8	不开裂	

在正极活性材料层的涂布速度为 50m/min 的情况下，极片 2-51 中没有加入交联剂对高分子基体进行交联，则极片发生开裂且严重开裂。交联剂的加入对改善极片开裂情况具有很明显的作用。极片 2-53 至极片 2-56 均没有发生开裂。针对 PVDC 进行的类似实验（极片 2-57 和 2-58），结果也类似。由此可见，交联剂的加入明显消除了极片涂布开裂。

表 4-2：锂离子电池的性能测试结果

电池	正极	负极	电池 DCR	针刺测试
电池 52	极片 2-51	常规极片 N	100%	10 个全部通过
电池 53	极片 2-52	常规极片 N	80%	10 个全部通过
电池 54	极片 2-53	常规极片 N	85%	10 个全部通过
电池 55	极片 2-54	常规极片 N	78%	10 个全部通过
电池 56	极片 2-55	常规极片 N	75%	10 个全部通过
电池 57	极片 2-56	常规极片 N	84%	10 个全部通过

极片 2-51 中没有加入交联剂对高分子基体进行交联，高分子基体在电解液中溶胀较大，导致 DCR 较大。交联剂的加入降低了高分子基体在电解液中溶胀，对 DCR 具有很明显的降低作用。由此可见，交联剂的加入明显降低了电池的 DCR。

另外，以上数据说明了，无论是否交联，PVDF/PVDC 都能作为 PTC 层高分子基体材料使用，所得电池具有很高的安全性（针刺测试实验结果优异），并且表明了交联处理不会对安全涂层的防护作用带来负面影响。而且进一步，与未经交联的 PVDC/PVDF 相比，交联处理改善了极片开裂，由严重开裂降低至不开裂或轻度开裂。交联处理降低了高分子基体在电解液中的溶胀，从而降低 DCR，降幅达 15%~25%，从而改善了电池的电性能。

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

- 5 根据上述说明书的揭示和教导，本申请所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行适当的变更和修改。因此，本申请并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式，对本申请的一些修改和变更也应当落入本申请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，并不对本申请构成任何限制。

权利要求书

1. 一种正极极片，包括集流体、正极活性材料层和设置于所述集流体与所述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，其中所述高分子基体是具有交联结构的氟化聚烯烃和/或氯化聚烯烃。

2、根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，基于所述高分子基体、所述导电材料和所述无机填料的总重量为 100%，

所述高分子基体的重量百分比为 35wt%-75wt%，

所述导电材料的重量百分比为 5wt%-25wt%，以及

所述无机填料的重量百分比为 10wt%-60wt%。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的正极极片，其中所述具有交联结构的氟化聚烯烃和/或氯化聚烯烃是通过交联剂进行交联的，所述交联剂选自多异氰酸酯类、多元胺类、多元醇类、缩水甘油醚、乙二醛、氮丙啶、无机物、有机硅类、苯磺酸类、烯属不饱和化合物、有机过氧化物、金属有机化合物中的至少一种，

优选地，所述多异氰酸酯类选自 JQ-1、JQ-1E、JQ-2E、JQ-3E、JQ-4、JQ-5、JQ-6、PAPI、可乳化 MDI、四异氰酸酯中的至少一种；

优选地，所述多元胺类选自丙二胺、MOCA 中的至少一种；

优选地，所述多元醇类选自聚乙二醇、聚丙二醇、三羟甲基丙烷的至少一种；

优选地，所述缩水甘油醚选自聚丙二醇缩水甘油醚的至少一种；

优选地，所述无机物选自氧化锌、氯化铝、硫酸铝、硫黄、硼酸、硼砂、硝酸铬的至少一种；

优选地，所述有机硅类选自正硅酸乙酯、正硅酸甲酯、三甲氧基硅烷的至少一种；

优选地，所述苯磺酸类选自对甲苯磺酸、对甲苯磺酰氯的至少一种；

优选地，所述烯属不饱和化合物选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、丙烯

酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯类中的至少一种，更优选地，所述丙烯酸酯类选自二丙烯酸-1,4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、TAC、丙烯酸丁酯、HEA、HPA、HEMA、HPMA、MMA 中的至少一种；

5 优选地，所述有机过氧化物选自过氧化二异丙苯，过氧化双 2,4-二氯苯甲酰的至少一种；

优选地，所述金属有机化合物选自异丙醇铝、醋酸锌、乙酰丙酮钛中的至少一种；

优选地，所述交联剂与高分子基体的重量之比为 0.01%至 5%。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的正极极片，其中所述高分子基体选自具有交
10 联结构的聚偏氟乙烯 (PVDF)、羧酸改性的 PVDF、丙烯酸改性的 PVDF、聚偏氟乙烯 (PVDF)、羧酸改性的 PVDF、丙烯酸改性的 PVDF、PVDF 共聚物、PVDF 共聚物中的至少一种。

5、根据权利要求 1 或 2 所述的正极极片，其中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，

15 优选地，所述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；

优选地，所述导电金属材料选自 Al 粉、Ni 粉、金粉中的至少一种；

优选地，所述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。

20 6、根据权利要求 1 或 2 所述的正极极片，其中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。

25 7、根据权利要求 6 所述的正极极片，其中所述无机填料选自氧化镁、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；

5 优选地，所述无机填料的平均粒径 D 为 $100\text{nm} \leq D \leq 10\mu\text{m}$ 和/或所述无机填料的电导率 σ 满足 $10^{-3} \text{ S/m} \leq \sigma \leq 10^2 \text{ S/m}$ 。

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

9、根据权利要求 1-8 任一项所述的正极极片，其中所述集流体为多孔含铝
10 集流体。

10、一种电化学装置，包括根据权利要求 1 至 9 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。

11.一种电池模块，其特征在于，包括根据权利要求 10 所描述的电池。

12.一种电池包，其特征在于，包括根据权利要求 11 所述的电池模块。

13.一种装置，其特征在于，包括根据权利要求 10 所描述的电池，所述电池
15 作为所述装置的电源；优选地，所述装置包括机动车辆、混合动力机动车辆、插电式混合动力机动车辆、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车、电动船舶、储能系统。

1/4

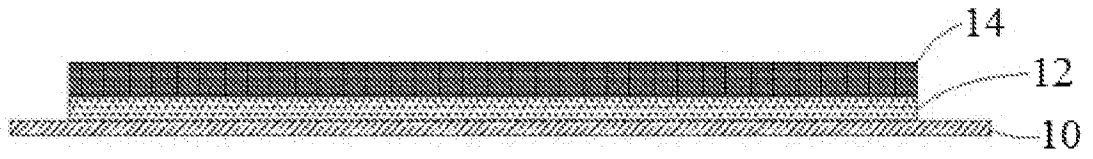


图 1

5

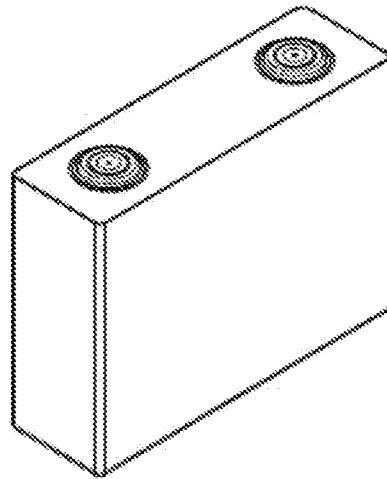


图 2

2/4

5

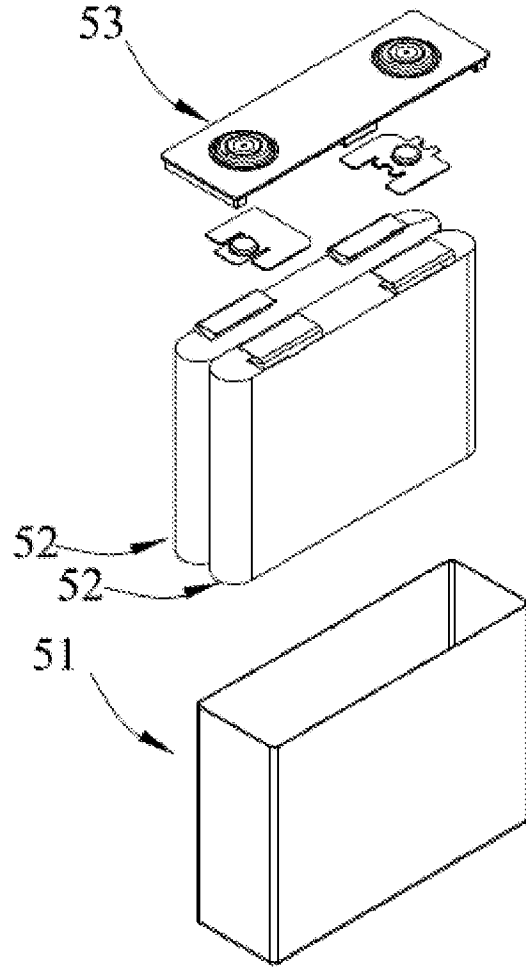


图 3

3/4

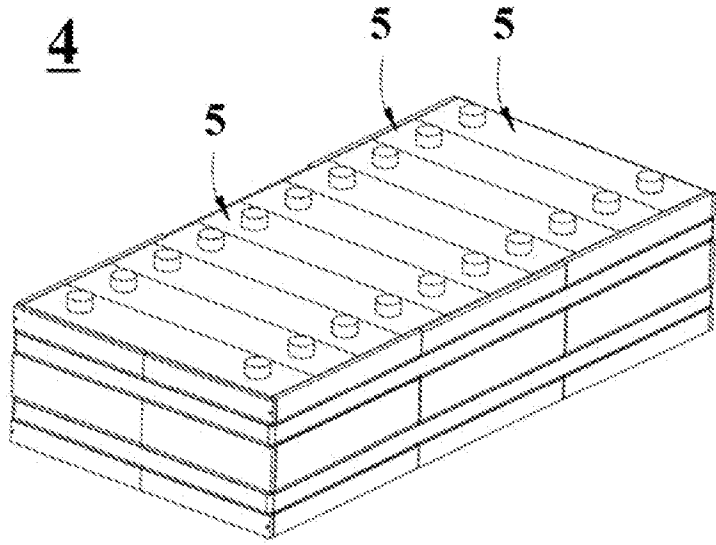


图 4

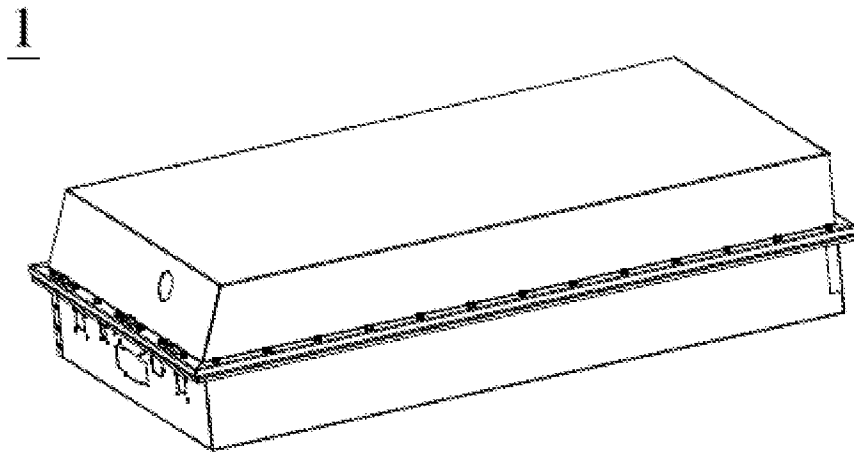


图 5

4/4

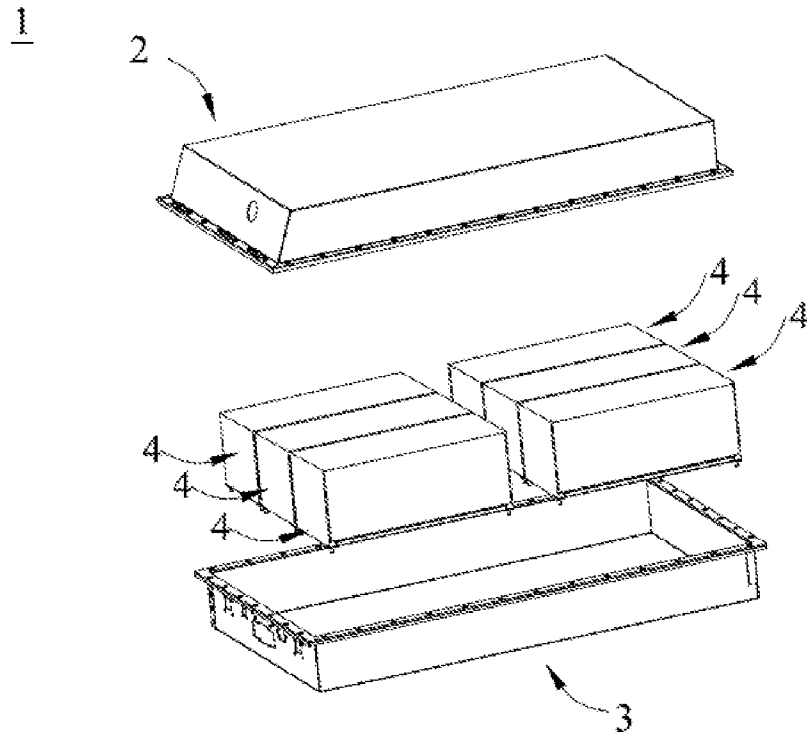


图 6

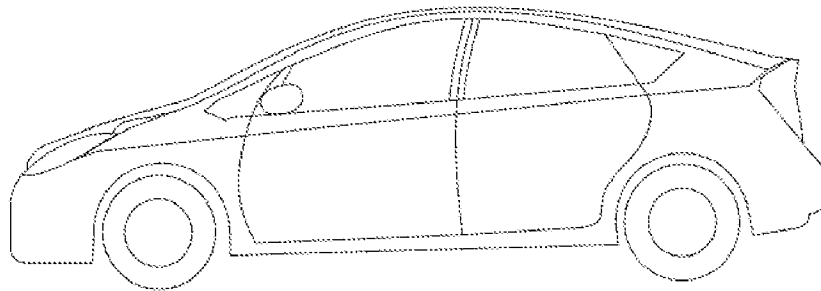


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/118844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/13(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) H01M 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) CNABS, CNTXT, VEN, USTXT, EPTXT, WOTXT, CNKI: 正极, 涂层, 安全, 聚偏氟乙烯, 聚偏氟乙烯, 交联, 填料, positive, coating, safe, polyvinylidene fluoride, polyvinylidene chloride, crosslinked, filler		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 107437622 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) 05 December 2017 (2017-12-05) description, paragraphs 4-40	1-13
Y	CN 106450327 A (INSTITUTE OF HIGH ENERGY PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 22 February 2017 (2017-02-22) description, paragraphs 2-10	1-13
A	CN 102881861 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 16 January 2013 (2013-01-16) entire document	1-13
A	KR 20180065167 A (LG CHEMICAL LTD.) 18 June 2018 (2018-06-18) entire document	1-13
<input 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 "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 06 January 2020		Date of mailing of the international search report 06 February 2020
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/118844

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 107437622 A	05 December 2017	None	
CN 106450327 A	22 February 2017	CN 106450327 B	01 March 2019
CN 102881861 A	16 January 2013	CN 102881861 B	19 August 2015
KR 20180065167 A	18 June 2018	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/118844

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/13 (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>H01M</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>CNABS, CNTXT, VEN, USTXT, EPTXT, WOTXT, CNKI: 正极, 涂层, 安全, 聚偏氟乙烯, 聚偏氯乙烯, 交联, 填料, positive, coating, safe, polyvinylidene fluoride, polyvinylidene chloride, crosslinked, filler</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>Y</td> <td>CN 107437622 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2017年 12月 5日 (2017 - 12 - 05) 说明书第4-40段</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106450327 A (中国科学院高能物理研究所) 2017年 2月 22日 (2017 - 02 - 22) 说明书第2-10段</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102881861 A (中南大学) 2013年 1月 16日 (2013 - 01 - 16) 全文</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 20180065167 A (LG CHEMICAL LTD) 2018年 6月 18日 (2018 - 06 - 18) 全文</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 107437622 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2017年 12月 5日 (2017 - 12 - 05) 说明书第4-40段	1-13	Y	CN 106450327 A (中国科学院高能物理研究所) 2017年 2月 22日 (2017 - 02 - 22) 说明书第2-10段	1-13	A	CN 102881861 A (中南大学) 2013年 1月 16日 (2013 - 01 - 16) 全文	1-13	A	KR 20180065167 A (LG CHEMICAL LTD) 2018年 6月 18日 (2018 - 06 - 18) 全文	1-13
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
Y	CN 107437622 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2017年 12月 5日 (2017 - 12 - 05) 说明书第4-40段	1-13															
Y	CN 106450327 A (中国科学院高能物理研究所) 2017年 2月 22日 (2017 - 02 - 22) 说明书第2-10段	1-13															
A	CN 102881861 A (中南大学) 2013年 1月 16日 (2013 - 01 - 16) 全文	1-13															
A	KR 20180065167 A (LG CHEMICAL LTD) 2018年 6月 18日 (2018 - 06 - 18) 全文	1-13															
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																	
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																	
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2020年 1月 6日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2020年 2月 6日</p>															
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>梁曼</p> <p>电话号码 86-(20)-28950885</p>															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/118844

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	107437622	A	2017年 12月 5日	无	
CN	106450327	A	2017年 2月 22日	CN 106450327	B 2019年 3月 1日
CN	102881861	A	2013年 1月 16日	CN 102881861	B 2015年 8月 19日
KR	20180065167	A	2018年 6月 18日	无	