(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 111785925 B
(45)授权公告日 2023.06.02

(21)申请号 202010802351.X

(22)申请日 2020.08.11

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111785925 A

(43)申请公布日 2020.10.16

(73)专利权人 天津市捷威动力工业有限公司
地址 300380 天津市西青区汽车工业区开源路11号

(72)发明人 郑彦俊 暴旭 马华 何伟 从长杰 王驰伟

(74)专利代理机构 天津滨海科纬知识产权代理有限公司 12211
专利代理师 孙晓凤

(51)Int.Cl.
H01M 4/131(2010.01)
H01M 4/136(2010.01)
H01M 4/1391(2010.01)
H01M 4/1397(2010.01)
H01M 4/505(2010.01)
H01M 4/58(2010.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 10/0525(2010.01)
H01M 10/0585(2010.01)
H01M 10/0587(2010.01)
H01M 10/42(2006.01)
H01M 10/613(2014.01)
H01M 10/617(2014.01)
H01M 10/653(2014.01)
H01M 10/654(2014.01)

(56)对比文件
CN 105336916 A,2016.02.17
CN 108539252 A,2018.09.14
CN 110556538 A,2019.12.10
CN 110364681 A,2019.10.22
CN 105098193 A,2015.11.25
US 2017279113 A1,2017.09.28
《电工材料应用手册》编委会.PTC材料.《电工材料应用手册》.机械工业出版社,1999,第587页.

审查员 马佳萌

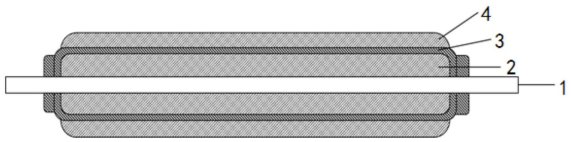
权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54)发明名称

极片及应用、含有该极片的低温升高安全性锂离子电池

(57)摘要

本发明提供了一种极片及应用、含有该极片的低温升高安全性锂离子电池，其中极片，包括集流体，所述集流体相对的两个表面均固定设置有至少两层活性涂层和至少一层高效导电PTC膜；活性涂层和高效导电PTC膜自集流体表面开始由内至外间隔设置，且最外面一侧为活性涂层；最外层的活性涂层的导电率小于其余各层活性涂层的导电率，和/或，最外层的活性涂层的活性物质采用热稳定性高的活性物质。本发明所述的极片，内部温度分布更均匀、电池常规使用或内短路的温升降低，可减缓热失控从而提高锂离子电池的安全性。



CN 111785925 B

1.一种极片，其特征在于：包括第一集流体，第一集流体上表面和下表面设有第一活性涂层，第一活性涂层外表面包覆有第一高效导电PTC膜，第一高效导电PTC膜远离第一集流体一侧的表面上设有第二活性涂层，第二活性涂层表面包覆有第二高效导电PTC膜，第二高效导电PTC膜远离第一集流体一侧表面设有第三活性涂层，第一高效导电PTC膜末端均与集流体粘接固定，第二高效导电PTC膜的末端也均与第一集流体粘接固定，所述极片为正极极片，第一集流体为铝箔集流体；

其中，最外层的活性涂层的导电率小于其余各层活性涂层的导电率，最外层的活性涂层的活性物质采用热稳定性高的活性物质；

所有高效导电PTC膜和最外层的活性涂层的形成方式为凹版印刷、丝网印刷、挤压涂布、化学气相沉积、磁控溅射中的一种；

所述高效导电PTC膜为第一导电剂、聚合物的混合物涂层，所述聚合物为聚苯胺改性聚乙烯蜡、聚乙烯－醋酸乙烯酯、聚四氟乙烯、聚苯乙烯、聚烯烃、聚氯乙烯、环氧树脂中的一种或几种；

所述高效导电PTC膜的组成中还包括第一粘结剂，第一导电剂、聚合物和第一粘结剂三者的重量比为(95-40):(5-55):(0.01-5)；

所述第一粘结剂为PVDF。

2.根据权利要求1所述的极片，其特征在于：所有高效导电PTC膜的厚度均为0.1～5μm；

和/或，集流体为铝箔。

3.根据权利要求1或2所述的极片，其特征在于：第一导电剂为具有离域大π键特征的导电无机物或导电聚合物。

4.根据权利要求1或2所述的极片，其特征在于：第一导电剂为碳纳米管、石墨烯、导电石墨、导电炭黑、聚乙炔、聚苯胺、聚苯撑、聚苯撑乙烯、聚双炔、聚二苯胺及其衍生物、聚三苯胺及其衍生物、聚吡咯及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚芴及其衍生物、聚对苯中的一种或几种。

5.根据权利要求1或2所述的极片，其特征在于：所有活性涂层均为活性物质、第二导电剂和第二粘结剂的混合物涂层。

6.根据权利要求5所述的极片，其特征在于：所述活性物质为镍钴锰酸锂、钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰锂中的一种或几种。

7.根据权利要求5所述的极片，其特征在于：第二导电剂为导电炭黑、碳纳米管、石墨烯中的一种或几种。

8.根据权利要求5所述的极片，其特征在于：第二粘结剂为聚四氟乙烯、聚酰亚胺、聚丙酸、聚丙烯腈中的一种或几种。

9.根据权利要求5所述的极片，其特征在于：最外层的活性涂层中导电剂的含量小于其余各层活性涂层中导电剂的含量。

10.根据权利要求1所述的极片，其特征在于：热稳定性高的活性物质为磷酸铁锂及其衍生物、锰酸锂中的一种或几种。

11.如权利要求1至10任意一项所述的极片作为正极极片在电池中的应用。

12.一种低温升高安全性锂离子电池，包括正极极片、隔膜和负极极片，其特征在于：所述正极极片为权利要求1至10任意一项所述的极片。

极片及应用、含有该极片的低温升高安全性锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域，尤其是涉及一种极片及应用、含有该极片的低温升高安全性锂离子电池。

背景技术

[0002] 随着科学技术的不断进步，锂离子电池逐渐应用到很多领域，从便携式的电子产品到电动汽车、储能电源、航空领域等。但锂离子电池也存在不容忽视的安全风险。据报道，有多起手机因锂离子电池不良发生燃烧爆炸的事故，涉及三星、苹果等知名公司，有些事件导致了产品的召回；锂离子电池电动汽车发生燃烧爆炸的事例也有很多报道，涉及包括比亚迪、蔚来、特斯拉等知名电动车企。锂离子电池面对的最主要和最严重的安全风险是热失控。热失控的触发和扩散与内短路密切相关，如果内短路电流大则短路点温升高而引起热失控；在其他引发热失控的原因中，内短路也是一个关键助长因素，比如当过充引发热失控，出发的初期温度升高，一旦到达隔膜破坏温度，则会产生内短路，一旦发生内短路，电能则可能在内短路点附近快速释放，产生的热量会促使电池隔膜加速收缩融化，隔膜的融化破坏进一步加大了短路面积降低了短路点的电阻，从而加速电能的释放，加剧热失控。内短路发生的情形可以分为2种，一种情形是锂离子电池遭遇外界强烈的滥用，如严重过充、强烈震动撞击、严重挤压变形、火烧、或被异物刺穿；另一种情形是电池在正常的工作循环中，相对温和的使用条件下，由于锂枝晶、铁的沉积、金属毛刺、循环应力造成的集流体开裂等原因，在温度与压力的扰动作用下，产生接触点面积很小的微短路内短路当然需要尽可能避免。公知的技术通过降低隔膜的热收缩率、严格控制工艺避免金属毛刺的产生、确保负极足量并在低温时降低充电倍率以避免锂枝晶的产生等方式来降低产生内短路的概率。为了避免在高温下电池隔膜的热收缩导致的内短路，公知的技术是在在隔膜和电极之间制作一层耐热的陶瓷粉层来提高电池的高温安全性。常用的方式是将陶瓷粉末通过涂布的方式附着在隔膜的两边，这样处理过的隔膜被称为陶瓷涂布隔膜或CCM (CeramicCoatedMembrane)。

[0003] 尽管采用了上述公知的技术，目前的技术水平尚无法将内短路和热失控发生的概率降低到一个可以忽略的水平以下。内短路尤其是微短路发生后，并非必然导致热失控，非热失控型的内短路在宏观上表现为电池的自放电率上升，在电池组中，体现为电池单体之间的不平衡加剧。内短路如果不能避免，我们则希望它体现为温和的自放电率上升，而不是热失控。如果在给定的内短路情形下，能够降低内短路的电流，则可避免或减小热失控的风险。

发明内容

[0004] 有鉴于此，本发明旨在提出一种极片，以克服现有技术的缺陷，内部温度分布更均匀、电池常规使用或内短路的温升降低，可减缓热失控从而提高锂离子电池的安全性。

[0005] 为达到上述目的，本发明的技术方案是这样实现的：

[0006] 一种极片，包括集流体，所述集流体相对的两个表面均固定设置有至少两层活性涂层和至少一层高效导电PTC膜；活性涂层和高效导电PTC膜自集流体表面开始由内至外间隔设置，且最外面一侧为活性涂层；最外层的活性涂层的导电率小于其余各层活性涂层的导电率，和/或，最外层的活性涂层的活性物质采用热稳定性高的活性物质。

[0007] 进一步的，所有高效导电PTC膜的末端均与集流体表面粘接。

[0008] 进一步的，所有高效导电PTC膜的厚度均为0.1～5μm。

[0009] 进一步的，集流体为铝箔。

[0010] 进一步的，高效导电PTC膜为第一导电剂、聚合物的混合物涂层；

[0011] 优选的，第一导电剂为具有离域大π键特征的导电无机物或导电聚合物。

[0012] 更优选的，第一导电剂为碳纳米管、石墨烯、导电石墨、导电炭黑、聚乙炔、聚苯胺、聚苯撑、聚苯撑乙烯、聚双炔、聚二苯胺及其衍生物、聚三苯胺及其衍生物、聚吡咯及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚芴及其衍生物、聚对苯中的一种或几种。

[0013] 优选的，聚合物为聚苯胺改性聚乙烯蜡、聚乙烯－醋酸乙烯酯、聚四氟乙烯、聚苯乙烯、聚烯烃、聚氯乙烯、环氧树脂中的一种或几种。

[0014] 进一步的，高效导电PTC膜的组成中还包括第一粘结剂，第一导电剂、聚合物和第一粘结剂三者的重量比为(95-40):(5-55):(0.01-5)。

[0015] 进一步的，所有高效导电PTC膜和最外层的活性涂层的形成方式为凹版印刷、丝网印刷、挤压涂布、化学气相沉积、磁控溅射中的一种。

[0016] 进一步的，所有活性涂层均为活性物质、第二导电剂和第二粘结剂的混合物涂层。

[0017] 优选的，所述活性物质为镍钴锰酸锂、钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰锂中的一种或几种。

[0018] 优选的，第二导电剂为导电炭黑、碳纳米管、石墨烯中的一种或几种。

[0019] 优选的，第二粘结剂为聚四氟乙烯、聚酰亚胺、聚丙酸、聚丙烯腈中的一种或几种。

[0020] 优选的，最外层的活性涂层中导电剂的含量小于其余各层活性涂层中导电剂的含量。

[0021] 优选的，热稳定性高的活性物质为磷酸铁锂及其衍生物、锰酸锂中的一种或几种。

[0022] 本发明还涉及所述的极片作为正极极片在电池中的应用。

[0023] 本发明的另一目的在于提出一种低温升高安全性锂离子电池，以应用上述极片，具有低温升、高安全性的特性。

[0024] 为达到上述目的，本发明的技术方案是这样实现的：

[0025] 一种低温升高安全性锂离子电池，包括正极极片、隔膜和负极极片，所述正极极片为如上所述的极片。

[0026] 相对于现有技术，本发明所述的极片具有以下优势：

[0027] 本发明所述的极片，其内部温度分布更均匀、电池常规使用或内短路的温升降低，减缓热失控从而提高锂离子电池的安全性(现有常规电芯不具备以上技术优势，在发生内短时更容易出现热失控)。具体来说，本发明的优势体现在：

[0028] (1)高效导电PTC膜的存在一方面可以使涂层内部导电膜附近内的电流密度分布更均匀，减小不均匀极化和不均匀发热，另一方面当内部温度升高超过PTC材料阈值温度时，其电阻迅速增大而减弱电子传输。

[0029] (2)各层高效导电PTC膜与集流体粘接并联,可减小涂层垂直于集流体方向的欧姆极化,不但可以传导电流而且可以传导热量,内部温度升高可以传输部分热量到极耳处。

[0030] (3)最外层涂层降低电导率或/且使用热稳定性高的活性材料,发生内短路时一方面可以减小短路电流而降低产热,另一方面热稳定性高的活性物质可以吸收更多的热量减缓热失控。

[0031] (4)可显著降低锂离子电池充放电温升和内短路温升(在后续实施例中,使用该发明的电芯在倍率放电温升及其均匀性均好于对比例,针刺测试(内短路模型)的温升也低于对比例)。

[0032] 所述低温升高安全性锂离子电池与上述极片相对于现有技术所具有的优势相同,在此不再赘述。

附图说明

[0033] 图1为实施例1正极极片的结构示意图;

[0034] 图2为实施例2正极极片的结构示意图;

[0035] 图3为实施例3正极极片的结构示意图;

[0036] 图4为对比例2正极极片的结构示意图;

[0037] 图5为实施例1电芯局部结构示意图;

[0038] 图6为实施例2电芯局部结构示意图;

[0039] 图7为实施例3电芯局部结构示意图;

[0040] 图8为对比例1、对比例3电芯局部结构示意图;

[0041] 图9为对比例2电芯局部结构示意图。

[0042] 附图标记:

[0043] 1-第一集流体;2-第一活性涂层;3-第一高效导电PTC膜;4-第二活性涂层;5-第二高效导电PTC膜;6-第三活性涂层;7-第三高效导电PTC膜;8-第四活性涂层;9-正极极片;10-负极极片;11-隔膜;12-第二集流体;13-负极浆料涂层;14-正极浆料涂层。

具体实施方式

[0044] 除有定义外,以下实施例中所用的技术术语具有与本发明所属领域技术人员普遍理解的相同含义。以下实施例中所用的试验试剂,如无特殊说明,均为常规化学试剂;所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法。

[0045] 名词解释:PTC材料为电阻率随温度升高而升高的材料。

[0046] 一种极片,包括集流体,所述集流体相对的两个表面均固定设置有至少两层活性涂层和至少一层高效导电PTC膜;活性涂层和高效导电PTC膜自集流体表面开始由内至外间隔设置,且最外面一侧为活性涂层。其中,集流体可以采用铝箔。

[0047] 其中,所有高效导电PTC膜的末端均与集流体表面粘接并联,不但可以传导电流而且可以传导热量,内部温度升高可以传输部分热量到极耳处。

[0048] 其中,所有高效导电PTC膜的厚度均为0.1～5μm。

[0049] 其中,高效导电PTC膜为第一导电剂、聚合物的混合物涂层,其中第一导电剂与聚合物的重量比为(95-50):(5-50)。优选的,第一导电剂不限于具有离域大π键特征的导电无

机物或导电聚合物，其中导电无机物不限于碳纳米管、石墨烯、导电石墨、导电炭黑等中的一种或几种的组合，导电聚合物不限于聚乙炔、聚苯胺、聚苯撑、聚苯撑乙烯、聚双炔、聚二苯胺及其衍生物、聚三苯胺及其衍生物、聚吡咯及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚芴及其衍生物、聚对苯中的一种或几种的组合。优选的，聚合物材料不限于聚苯胺改性聚乙烯蜡(PANI-PEW)、聚乙烯一醋酸乙烯酯(EVA)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚苯乙烯、聚烯烃、聚氯乙烯、环氧树脂一种或几种组合。根据需要，比如说在第一导电剂中导电剂不具有粘接性时，高效导电PTC膜的组成中还包括第一粘结剂，此时第一导电剂、聚合物和第一粘结剂三者的重量比为(95-40):(5-55):(0.01-5)。

[0050] 本发明中，所有高效导电PTC膜和最外层的活性涂层的形成方式为凹版印刷、丝网印刷、挤压涂布、化学气相沉积、磁控溅射中的一种。

[0051] 本发明中，所有活性涂层均为活性物质、第二导电剂和第二粘结剂的混合物涂层，如果是极片是正极极片，这里实质上是正极浆料的涂层。优选的，活性物质不限于镍钴锰酸锂、钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰锂等具有锂离子脱出功能的材料中的一种或几种的组合；第二导电剂不限于不限于导电炭黑、碳纳米管、石墨烯等具有高电子导电能力的材料中的一种或几种的组合；第二粘结剂不限于聚四氟乙烯、聚酰亚胺、聚丙酸、聚丙烯腈等具有粘接作用的高分子化合物中的一种或几种的组合。

[0052] 本发明中，最外侧活性涂层降低导电率(优选的，降低配方中第二导电剂含量)或使用热稳定性高的活性物质，或两个因素同时使用，发生内短路时一方面可以减小短路电流而降低产热，另一方面热稳定性高的活性物质可以吸收更多的热量减缓热失控。其中，热稳定性高的活性物质不限于磷酸铁锂及其衍生物(如磷酸锰铁锂、磷酸钴铁锂、磷酸锰钴铁锂等)、锰酸锂等。

[0053] 本发明中的极片可用于电池生产，尤其是作为正极极片用于电池生产。

[0054] 一种低温升高安全性锂离子电池，包括正极极片、隔膜和负极极片，所述正极极片为如上所述的极片。负极极片可以是常规的负极极片，负极极片包括负极浆料和负极集流体，负极集流体可以采用铜箔，负极浆料由活性物质、导电剂和粘结剂组成。活性物质不限于石墨材料、硅基材料和钛酸锂等具有锂离子嵌入功能的材料；导电剂不限于不限于导电炭黑、碳纳米管、石墨烯等具有高电子导电能力的材料；粘结剂不限于羧甲基纤维素、丁苯橡胶、聚酰亚胺、聚丙酸、聚丙烯腈等具有粘接作用的高分子化合物。隔膜可以采用PE隔膜。

[0055] 下面结合实施例及附图来详细说明本发明。

[0056] 实施例1

[0057] 如图1所示，极片，包括第一集流体1，第一集流体1上表面和下表面设有第一活性涂层2，第一活性涂层2外表面包覆有第一高效导电PTC膜3，第一高效导电PTC膜3远离第一集流体1一侧的表面上设有第二活性涂层4，第一高效导电PTC膜3末端均与集流体粘接固定。所述极片为正极极片。第一集流体1为铝箔集流体。

[0058] 1)正极复合涂层极片(也即正极极片)的制作：

[0059] a.将正极活性物质NCM622、导电剂1(SP)、导电剂2(CNTs)、粘结剂(PVDF)按重量比96:1:1:2，倒入N-甲基-2-吡咯烷酮，混合、搅拌均匀，制得固含量为75％的正极浆料A；

[0060] b.将正极活性物质NCM622、导电剂1(SP)、导电剂2(CNTs)、粘结剂(PVDF)按重量比97.5:0.3:0.2:2，倒入N-甲基-2-吡咯烷酮，混合、搅拌均匀，制得固含量为75％的正极浆料

B；

[0061] c.导电剂1(CNTs-碳纳米管)、导电剂2(GNs-石墨烯)、聚合物(聚苯胺改性聚乙烯蜡-PANI-PEW)、粘结剂(PVDF)按重量比42:42:15:1，倒入N-甲基-2-吡咯烷酮，混合、搅拌分散均匀，制得固含量为8.0％的高效导电PTC浆料C；

[0062] d.将正极浆料A先涂覆在铝箔集流体(也即第一集流体1)的上表面和下表面上，干燥后涂层总负载量为30mg/cm^2，形成第一活性涂层2，得到正极极片A；

[0063] d.将高效导电PTC浆料C通过凹版辊涂在正极极片A上第一活性涂层2的外表面上形成第一高效导电PTC膜3，控制第一高效导电PTC膜3的厚度在1μm～3μm，得到复合正极极片B；

[0064] e.将正极浆料B涂覆到复合正极极片B的上表面和下表面上，干燥后涂层总负载量为40mg/cm^2，形成第二活性涂层4，得到复合正极极片C；

[0065] f.将复合正极极片C碾压到厚度125μm，得目标正极极片9，结构如图1所示。

[0066] 2)负极常规极片(也即负极极片)制作：

[0067] 负极极片包括第二集流体12及涂覆在第二集流体12上表面和下表面上的负极浆料涂层13，其中第二集流体12为铜箔集流体。

[0068] a.将负极活性物质人造石墨、导电剂(SP)、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)和粘结剂丁苯橡胶(SBR)按重量比94.5:1.5:1.5:2.5，加入水搅拌混合均匀，得到固含量为50％的负极浆料；

[0069] b.将负极浆料涂覆在铜箔集流体(也即第二集流体12)的上表面和下表面上，干燥后涂层总负载量为24mg/cm^2，形成负极浆料涂层13，得到负极极片10；

[0070] c.碾压负极极片10厚度到155μm。

[0071] 锂离子电池的制作：

[0072] a.将上述工艺制得的正极极片9、负极极片10与PE隔膜(也即隔膜11)通过卷绕或者叠片方式制成电池芯，电芯局部结构如图5所示；

[0073] b.配置电解液：1mol/LLiPF6，溶剂质量配比为EC(碳酸乙烯酯)：DMC(碳酸二甲酯)：EMC(碳酸甲乙酯)＝5:2:3，1wt％VC(碳酸亚乙烯酯)，1wt％FEC(氟代碳酸乙烯酯)，1wt％1,3-PS(1,3-丙烷磺内酯)；

[0074] c.将上述电解液注入制好的电池芯中，静置、预充化成后，进行相关的安全性能测试。

[0075] 实施例2

[0076] 如图2所示，本实施例极片也是正极极片，该正极极片的结构与实施例1基本相同，不同之处在于：第二活性涂层4外表面包覆有第二高效导PTC膜5，第二高效导PTC膜5远离第一集流体1一侧表面设有第三活性涂层6，第二高效导PTC膜5的末端也均与第一集流体1粘接固定。

[0077] 1)正极复合涂层极片(也即正极极片)的制作(该实施例为强调降低导电剂含量的情形)：

[0078] a.将正极活性物质NCM622、导电剂1(SP)、导电剂2(CNTs)、粘结剂(PVDF)按重量比96:1:1:2，倒入N-甲基-2-吡咯烷酮，混合、搅拌均匀，制得固含量为75％的正极浆料A；

[0079] b.将正极活性物质$LiFePO_4$、导电剂1(SP)、导电剂2(CNTs)、粘结剂(PVDF)按重量

比96.8:0.4:0.8:2,倒入N-甲基-2-吡咯烷酮,混合、搅拌均匀,制得固含量为65%的正极浆料B;

[0080] c.导电剂1(CNTs-碳纳米管)、导电剂2(GNs-石墨烯)、聚合物(EVA)、粘结剂(PVDF)按重量比43:43:9:5,倒入N-甲基-2-吡咯烷酮,混合、搅拌分散均匀,制得固含量为8.0%的高效导电PTC浆料C;

[0081] d.将正极浆料A先涂覆在铝箔集流体(也即第一集流体1)的上表面和下表面上,干燥后涂层总负载量为15mg/cm^2,形成第一活性涂层2,得到正极极片A;

[0082] e.将高效导电PTC浆料C通过凹版辊涂在正极极片A上第一活性涂层2的外表面上形成第一高效导电PTC膜3,控制第一高效导电PTC膜3的厚度在1μm～3μm,得到复合正极极片B;

[0083] f.将正极浆料A涂覆在复合正极极片B的上表面和下表面上,干燥后涂层总负载量为36mg/cm^2,形成第二活性涂层4,得到复合正极极片C;

[0084] g.将高效导电PTC浆料C通过凹版辊涂在正极极片C上第二活性涂层4的外表面上形成第二高效导电PTC膜5,控制第二高效导电PTC膜5的厚度在1μm～3μm,得到复合正极极片D;

[0085] h.将正极浆料B涂覆到复合正极极片D的上表面和下表面上,干燥后涂层总负载量为42mg/cm^2,形成第三活性涂层6,得到复合正极极片E;

[0086] h.将复合正极极片E碾压到厚度127μm,得目标正极极片9,结构如图2所示。

[0087] 2)负极常规极片(也即负极极片)制作:

[0088] 本实施例的负极极片结构与实施例1的负极极片结构相同。其具体制备方法如下:

[0089] a.将负极活性物质人造石墨、导电剂(SP)、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)和粘结剂丁苯橡胶(SBR)按重量比94.5:1.5:1.5:2.5,加入水搅拌混合均匀,得到固含量为50%的负极浆料;

[0090] b.将负极浆料涂覆在铜箔集流体(也即第二集流体12)的上表面和下表面上,干燥后涂层总负载量为24mg/cm^2,形成负极浆料涂层13,得到负极极片10;

[0091] c.碾压负极极片10厚度到155μm。

[0092] 锂离子电池的制作:

[0093] a.将上述工艺制得的正极极片9、负极极片10与PE隔膜(也即隔膜11)通过卷绕或者叠片方式制成电池芯,电芯局部结构如图6所示;

[0094] b.配置电解液:1mol/LLiPF6,溶剂质量配比为EC:DMC:EMC＝5:2:3,1wt%VC,1wt%FEC,1wt%1,3-PS;

[0095] c.将上述电解液注入制好的电池芯中,静置、预充化成后,进行相关的安全性能测试。

[0096] 对比例1

[0097] 正极极片,包括第一集流体1,第一集流体1上表面和下表面均设有正极浆料涂层14。第一集流体1为铝箔集流体。

[0098] 1)正极极片的制作:

[0099] a.将正极活性物质NCM622、导电剂1(SP)、导电剂2(CNTs)、粘结剂(PVDF)按重量比96:1:1:2,倒入N-甲基-2-吡咯烷酮,混合、搅拌均匀,制得固含为75%的正极浆料;

[0100] b.将正极浆料涂覆在铝箔集流体的上表面和下表面上，干燥后涂层总负载量为40mg/cm^2，形成正极浆料涂层14，得到正极极片9；

[0101] c.碾压正极极片9厚度到125μm。

[0102] 2)负极极片的制作：

[0103] 负极极片10结构与实施例1的负极极片10结构相同。其具体制备方法如下：a.将负极活性物质人造石墨、导电剂(SP)、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)和粘结剂丁苯橡胶(SBR)按重量比94.5:1.5:1.5:2.5，加入水搅拌混合均匀，得到固含量为50％的负极浆料；

[0104] b.将负极浆料涂覆在铜箔集流体(也即第二集流体12)上，干燥后涂层总负载量为24mg/cm^2，形成负极浆料涂层13，得到负极极片10；

[0105] c.碾压负极极片厚度到155μm。

[0106] 3)锂离子电池的制作：

[0107] a.将上述工艺制得的正极极片9、负极极片10与PE隔膜(也即隔膜11)通过卷绕或者叠片方式制成电池芯，电芯局部结构如图8所示；

[0108] b.配置电解液：1mol/LLiPF6，溶剂质量配比为EC:DMC:EMC＝5:2:3，1wt％VC，1wt％FEC，1wt％1,3-PS；

[0109] c.将上述电解液注入制好的电池芯中，静置、预充化成后，进行相关的性能测试。

[0110] 对比例2

[0111] 本对比例的正极极片和负极极片的结构如下：

[0112] 如图图4所示，正极极片，包括第一集流体1，第一集流体1为铝箔，第一集流体1上表面和下表面均设有第一高效导电PTC膜3，第一高效导电PTC膜3远离第一集流体1一侧表面均设有第一活性涂层2。第一集流体1和其两侧的第一高效导电PTC膜3构成底涂集流体。

[0113] 负极极片结构与实施例1负极极片结构相同。

[0114] 具体正极极片和负极极片的制备方法如下：

[0115] 1)正极极片的制作：

[0116] a.将正极活性物质NCM622、导电剂1(SP)、导电剂2(CNTs)、粘结剂(PVDF)按重量比96:1:1:2，倒入N-甲基-2-吡咯烷酮，混合、搅拌均匀，制得固含量为75％的正极浆料；

[0117] b.导电剂1(CNTs-碳纳米管)、导电剂2(GNs-石墨烯)、聚合物(聚苯胺改性聚乙烯蜡-PANI-PEW)、粘结剂(PVDF)按重量比42:42:15:1，倒入N-甲基-2-吡咯烷酮，混合、搅拌分散均匀，制得固含量为8.0％的高效导电PTC浆料；

[0118] c.将高效导电PTC浆料通过凹版辊涂在铝箔(也即第一集流体1)的上表面和下表面上形成第一高效导电PTC膜3，控制第一高效导电PTC膜3的厚度在1μm～3μm，得到底涂集流体；

[0119] d.将正极浆料涂覆在底涂集流体上，干燥后涂层总负载量为40mg/cm^2，形成第一活性涂层2，得到复合正极极片；

[0120] e.将复合正极极片碾压到厚度125μm，即得本对比例的正极极片9，结构如图4所示。

[0121] 2)负极常规极片(也即负极极片)制作：

[0122] a.将负极活性物质人造石墨、导电剂(SP)、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)和粘结剂丁苯橡胶(SBR)按重量比94.5:1.5:1.5:2.5，加入水搅拌混合均匀，得到固含量为50％的负

极浆料；

[0123] b.将负极浆料涂覆在铜箔集流体上，干燥后涂层总负载量为24mg/cm^2，形成负极浆料涂层13，得到负极极片10；

[0124] c.碾压负极极片10厚度到155μm。

[0125] 锂离子电池的制作：

[0126] a.将上述工艺制得的正极极片9、负极极片10与PE隔膜(也即隔膜11)通过卷绕或者叠片方式制成电池芯，电芯局部结构如图9所示；

[0127] b.配置电解液：1mol/LLiPF6，溶剂质量配比为EC:DMC:EMC＝5:2:3，1wt％VC，1wt％FEC，1wt％1,3-PS；

[0128] c.将上述电解液注入制好的电池芯中，静置、预充化成后，进行相关的安全性能测试。

[0129] 对实施例1、实施例2和对比例1、对比例2的电池在25℃温度条件下，分别进行6C/4C/2C/1C的倍率放电测试，并记录不同倍率的放电下温升和电芯表面温差(红外成像测温)，记录结果如表1。

[0130] 表1实施例1、实施例2、对比例1、对比例2电池倍率放电测试结果

[0131]

项目	电芯编号	不同倍率下的放电温升/℃							
		6C		4C		2C		1C	
		最高温	温差	最高温	温差	最高温	温差	最高温	温差
实施例1	1#	29.7	1.5	21.8	0.9	7.3	0.7	3.6	0.4
	2#	30.3	1.6	22.4	0.9	8.0	0.7	3.9	0.4
实施例2	1#	27.3	1.1	19.9	0.8	6.8	0.5	3.3	0.3
	2#	26.8	0.9	19.2	0.7	6.1	0.4	3.0	0.2
对比例1	1#	35.8	2.4	24.6	2.0	10.3	1.3	4.4	0.7

[0132]

	2#	36.3	2.5	25.4	2.2	10.9	1.4	4.6	0.8
对比例2	1#	34.7	2.1	23.5	1.9	9.4	1.3	3.8	0.6
	2#	35.4	2.2	24.2	2.1	10.1	1.2	4.1	0.6

[0133] 从表1可以看出，实施例1和实施例2的倍率温升和温差明显低于对比例1和对比例2。同时，通过实施例1和对比例2比较，本发明将高效导电PTC膜放在极片内部并通过两端外漏与集流体链接，既可以传导电流，又可以将极片内部的热量及时传导到极耳散热；在集流体表面的高效导电PTC膜不能实现以上作用。

[0134] 将实施例1、实施例2和对比例1、对比例2的100％SOC电池进行针刺实验，测试方法为：用一个直径为3mm的耐高温钢钉以80mm/s的速度垂直穿透电芯中心(钢针停留在电芯中300s)，测试结果如表2：

[0135] 表2实施例1、实施例2、对比例1、对比例2电池针刺实验测试结果

[0136]

项目	电芯编码	开路电压(V)		最高温度(℃)	结果
		初始	结束		
实施例1	1#	4.20	4.09	35	通过
	2#	4.18	4.11	33	通过
	3#	4.19	4.07	39	通过
实施例2	1#	4.20	4.16	27	通过
	2#	4.19	4.15	28	通过
	3#	4.19	4.16	30	通过
对比例1	1#	4.18	/	339	着火
	2#	4.20	/	321	着火
	3#	4.19	/	363	着火
对比例2	1#	4.19	/	298	着火
	2#	4.20	3.95	92	通过
	3#	4.20	4.01	97	通过

[0137] 实施例1和实施例2均全部通过针刺测试,且温升较低;对比例1未通过针刺测试;对比例2有2/3通过针刺测试,但温升较高,如在模组内因散热效果差,热失控概率将大大增加。

[0138] 实施例3

[0139] 如图3所示,本实施例极片也是正极极片,该正极极片的机构与实施例2基本相同,不同之处在于:第三活性涂层6外表面包覆有第三高效导电PTC膜7,第三高效导电PTC膜7远离第一集流体1一侧表面设有第四活性涂层8,第三高效导电PTC膜7的末端也均与第一集流体1粘接固定。

[0140] 1)正极复合涂层极片(也即正极极片)的制作:

[0141] a.将正极活性物质NCM811、导电剂1(SP)、导电剂2(CNTs)、粘结剂(PVDF)按重量比96.9:0.8:0.8:1.5,倒入N-甲基-2-吡咯烷酮,混合、搅拌均匀,制得固含量为75%的正极浆料A;

[0142] b.将正极活性物质LMO、导电剂1(SP)、粘结剂(PVDF)按重量比97.0:1.0:2.0,倒入N-甲基-2-吡咯烷酮,混合、搅拌均匀,制得固含量为75%的正极浆料B;

[0143] c.导电剂1(CNTs-碳纳米管)、导电剂2(GNs-石墨烯)、聚合物(PTFE)按重量比46:46:8,倒入N-甲基-2-吡咯烷酮,混合、搅拌分散均匀,制得固含量为8.0%的高效导电PTC浆料C;

[0144] d.将正极浆料A先涂覆在铝箔集流体(也即第一集流体1)的上表面和下表面上,干燥后涂层总负载量为9mg/cm^2,形成第一活性涂层2,得到正极极片A;

[0145] e.将高效导电PTC浆料C通过凹版辊涂在正极极片A上第一活性涂层2的外表面上形成第一高效导电PTC膜3,控制第一高效导电PTC膜3的厚度在1μm～3μm,得到复合正极极片B;

[0146] f.将正极浆料A涂覆在复合正极极片B的上表面和下表面上,干燥后涂层总负载量为18mg/cm^2,形成第二活性涂层4,得到复合正极极片C;

[0147] g.将高效导电PTC浆料C通过凹版辊涂在正极极片C上第二活性涂层4的外表面上形成第二高效导电PTC膜5,控制第二高效导电PTC膜5的厚度在1μm～3μm,得到复合正极极片D;

[0148] h.将正极浆料B涂覆到复合正极极片D的上表面和下表面上，干燥后涂层总负载量为27mg/cm^2，形成第三活性涂层6，得到复合正极极片E；

[0149] i.将高效导电PTC浆料C通过凹版辊涂在正极极片E上第三活性涂层6的外表面上形成第三高效导电PTC膜7，控制第三高效导电PTC膜7的厚度在1μm～3μm，得到复合正极极片F；

[0150] j.将正极浆料B涂覆到复合正极极片F的上表面和下表面上，干燥后涂层总负载量为36mg/cm^2，形成第四活性涂层8，得到复合正极极片G；

[0151] k.将复合正极极片E碾压到厚度122μm，即得目标正极极片9，结构如图3所示。

[0152] 2)负极常规极片(也即负极极片)制作：

[0153] a.将负极活性物质人造石墨、导电剂(SP)、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)和粘结剂丁苯橡胶(SBR)按重量比95.5:1.0:1.3:2.2，加入水搅拌混合均匀，得到固含量为50％的负极浆料；

[0154] b.将负极浆料涂覆在铜箔集流体(也即第二集流体12)上，干燥后涂层总负载量为22mg/cm^2，形成负极浆料层，得到负极极片10；

[0155] c.碾压负极极片10厚度到145μm。

[0156] 锂离子电池的制作：

[0157] a.将上述工艺制得的正极极片9、负极极片10与PE隔膜(也即隔膜11)通过卷绕或者叠片方式制成电池芯，电芯局部结构如图7所示；

[0158] b.配置电解液：1mol/LLiPF6，溶剂质量配比为EC:DMC:EMC＝5:2:3，1wt％VC，1wt％FEC，1wt％1,3-PS；

[0159] c.将上述电解液注入制好的电池芯中，静置、预充化成后，进行相关的安全性能测试。

[0160] 对比例3

[0161] 本对比例的正极极片和负极极片结构分别与对比例1的正极极片和负极极片结构相同，其具体制备方法如下：

[0162] 1)正极极片的制作：

[0163] a.将正极活性物质NCM622、导电剂1(SP)、导电剂2(CNTs)、粘结剂(PVDF)按重量比96.9:0.8:0.8:1.5，倒入N-甲基-2-吡咯烷酮，混合、搅拌均匀，制得固含量为75％的正极浆料；

[0164] b.将正极浆料涂覆在铝箔集流体(也即第一集流体1)上，干燥后涂层总负载量为36mg/cm^2，形成正极浆料涂层14，得到正极极片9；

[0165] c.碾压正极极片9厚度到122μm。

[0166] 2)负极极片的制作：

[0167] a.将负极活性物质人造石墨、导电剂(SP)、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)和粘结剂丁苯橡胶(SBR)按重量比95.5:1.0:1.3:2.2，加入水搅拌混合均匀，得到固含量为50％的负极浆料；

[0168] b.将负极浆料涂覆在铜箔集流体(也即第二集流体12)上，干燥后涂层总负载量为22mg/cm^2，形成负极浆料涂层13，得到负极极片10；

[0169] c.碾压负极极片10厚度到145μm。

[0170] 3)锂离子电池的制作：

[0171] a.将上述工艺制得的正极极片9、负极极片10与PE隔膜(也即隔膜11)通过卷绕或叠片方式制成电池芯，电芯局部结构如图8所示；

[0172] b.配置电解液：1mol/LLiPF6，溶剂质量配比为EC:DMC:EMC＝5:2:3，1wt％VC，1wt％FEC，1wt％1,3-PS；

[0173] c.将上述电解液注入制好的电池芯中，静置、预充化成后，进行相关的性能测试。

[0174] 对实施例3和对比例3的电池在25℃温度条件下，分别进行6C/4C/2C/1C的倍率放电测试，并记录不同倍率的放电下温升和表面温差(红外成像测温)，记录结果如表3。

[0175] 表3实施例3和对比例3电池倍率放电测试结果

[0176]

项目	电芯编号	不同倍率下的放电温升/℃							
		6C		4C		2C		1C	
		最高温	温差	最高温	温差	最高温	温差	最高温	温差
实施例3	1#	28.2	1.4	20.1	0.8	7.5	0.7	3.1	0.4
	2#	28.5	1.4	20.2	0.9	7.7	0.8	3.0	0.3
对比例3	1#	33.3	2.2	22.7	1.9	9.1	1.1	4.2	0.6
	2#	33.6	2.3	22.5	2.0	9.5	1.2	4.3	0.7

[0177] 从表3可以看出，实施例3的倍率温升明显低于对比例3。

[0178] 将实施例3、和对比例2的100％SOC电池进行针刺实验，测试方法为：用一个直径为3mm的耐高温钢钉以80mm/s的速度垂直穿透电芯中心(钢针停留在电芯中300s)，测试结果如表4：

[0179] 表4实施例3和对比例3电池针刺实验测试结果

[0180]

序号	电芯编码	开路电压(V)		最高温度(℃)	结果
		初始	结束		
实施例3	1#	4.20	4.13	42	通过
	2#	4.20	4.12	38	通过
	3#	4.19	4.13	45	通过
对比例2	1#	4.19	/	456	着火
	2#	4.20	/	489	着火
	3#	4.19	/	512	着火

[0181] 从表3可以看出，实施例3通过针刺测试，且实施例3的温升较低；对比例2未通过针刺测试。

[0182] 需要说明的是，本发明中“第一导电剂”、“第一粘结剂”、“第二导电剂”、“第二粘结剂”等中的“第一”、“第二”只是为了区分说明不同组分，其本质还是导电剂或粘结剂；同样，“第一集流体”、“第一活性涂层”、“第一高效导电PTC膜”、“第二活性涂层”、“第二高效导电PTC膜”、“第三活性涂层”、“第三高效导电PTC膜”、“第四活性涂层”、“第二集流体”等中的“第一”、“第二”、“第三”、“第四”，也是为了在结构中对各层进行区分说明，其本质上还是各自结构中的“集流体”、“活性涂层”、“高效导电PTC膜”。

[0183] 此外，本发明中各高效导电PTC膜实质上是“高效导电PTC多孔膜”，主要原因在于：根据锂离子电池的工作原理，最后实施例的电池可以工作，并且温升和循环性能优于对比例，说明本发明中各高效导电PTC膜可以透过Li+，即具备多孔功能，温升降低说明欧姆电阻

降低是缘于膜的高效导电。

[0184] 综上本发明中，采用在涂层内部夹杂一层或多层高效导电PTC膜，一方面不会影响由于导电剂增加而带来的匀浆分散困难，另一方面，高效导电PTC多孔膜的存在并与集流体粘接，可以涂层内部导电涂层附近的电流密度更加均匀，发热更均匀，还可以起到导电和散热的作用；温度高于PTC材料阈值时可显著降低电化学反应电流。

[0185] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

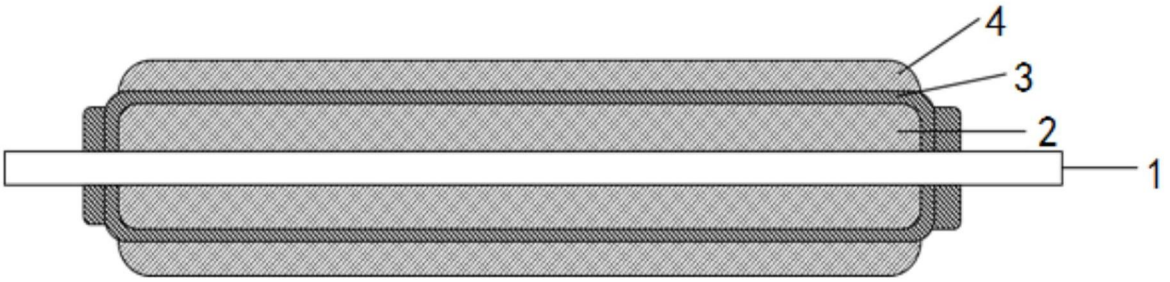


图1

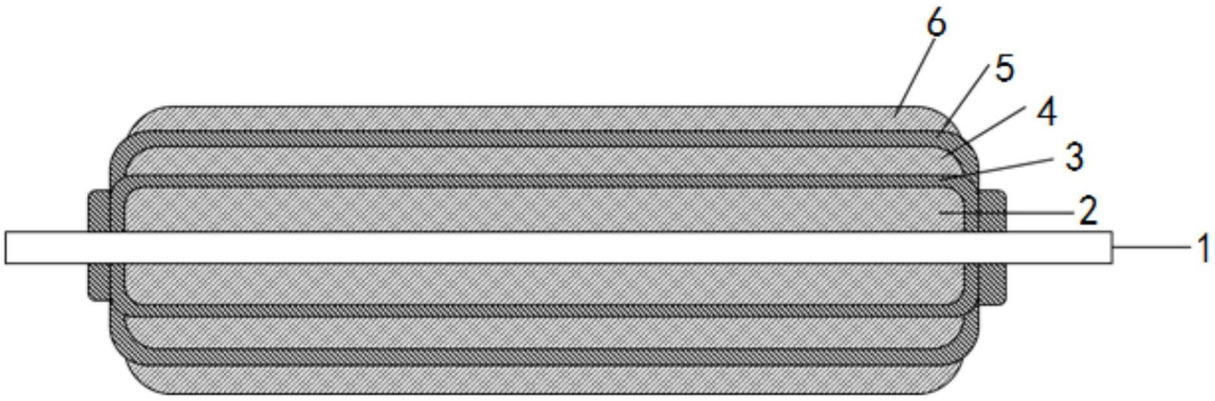


图2

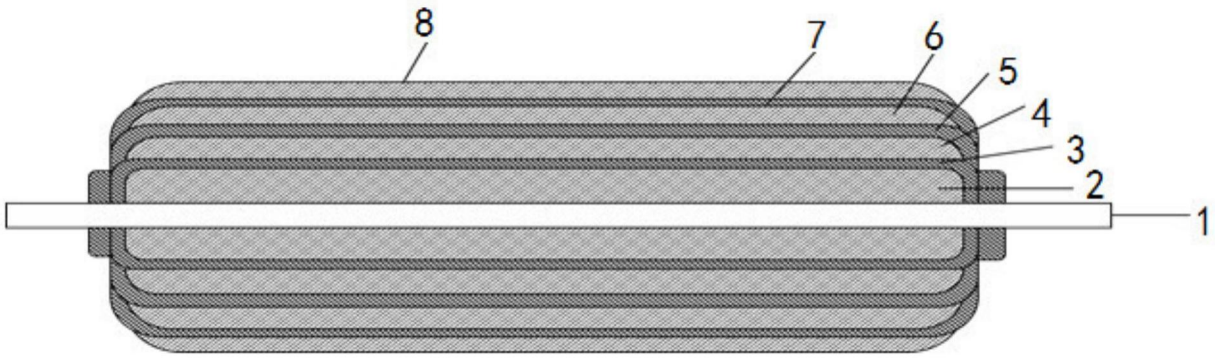


图3

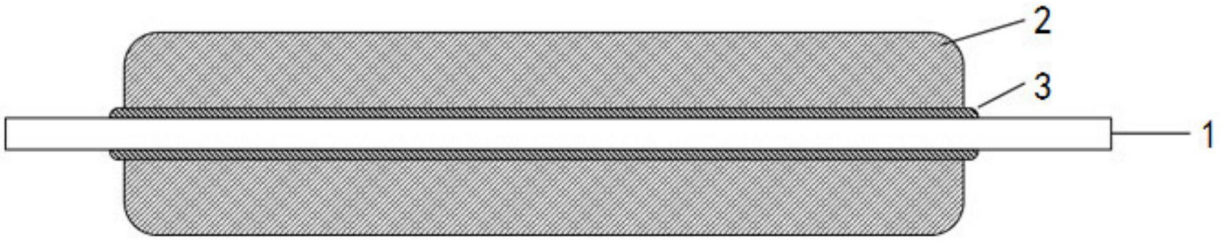


图4

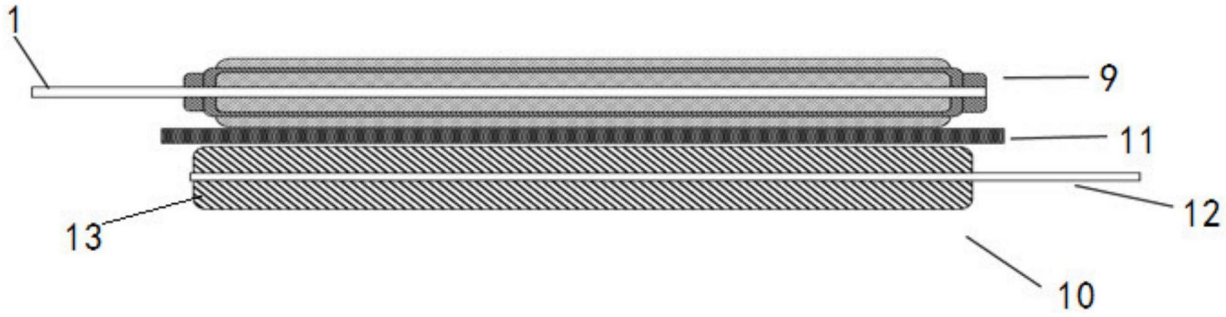


图5

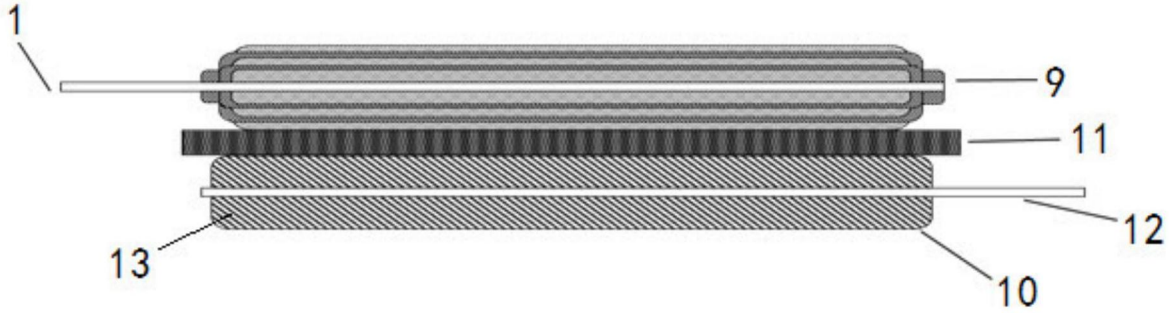


图6

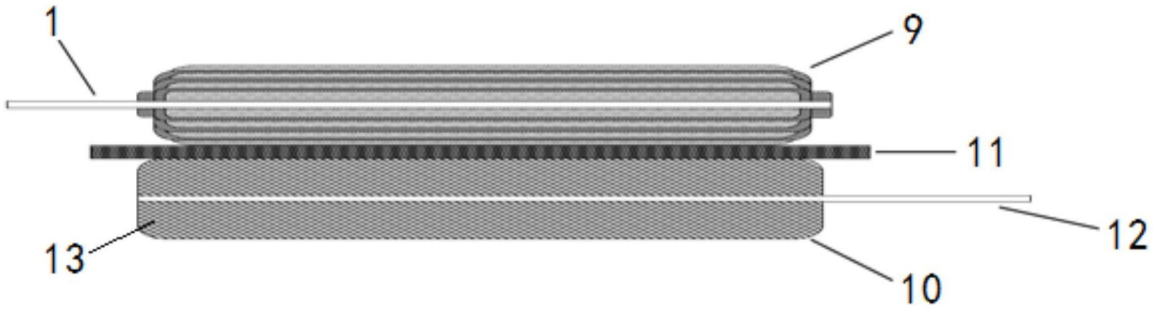


图7

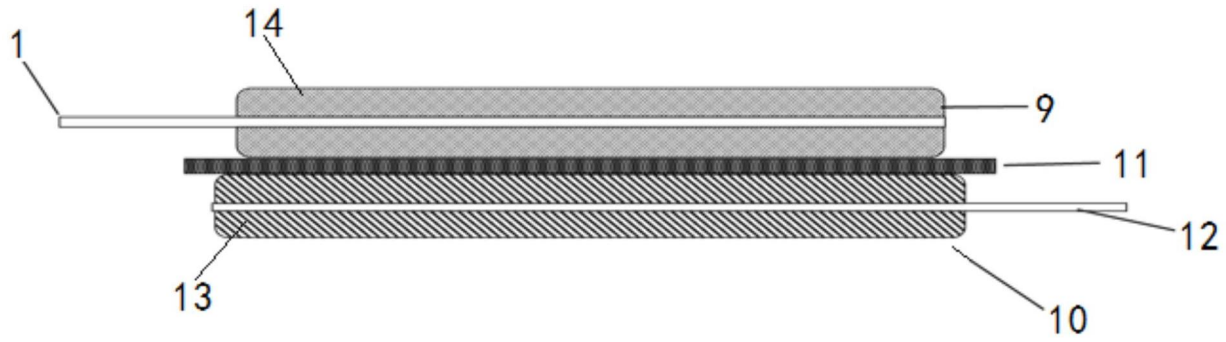


图8

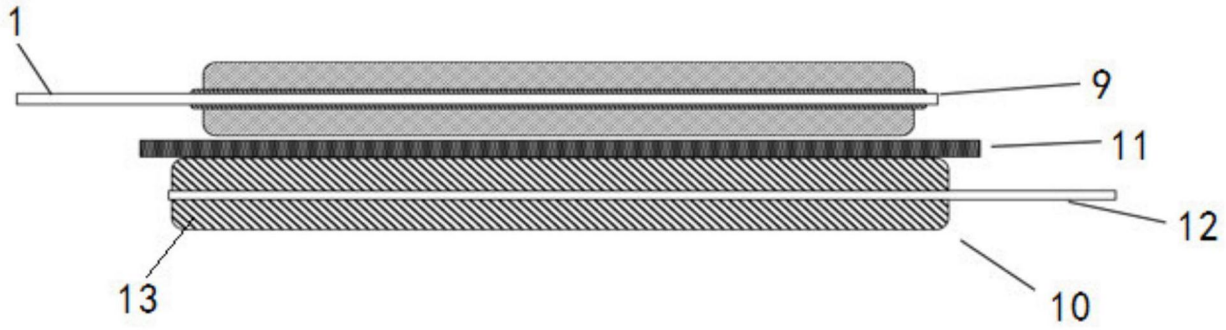


图9