

(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 7 月 2 日 (02.07.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/134749 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/119967

(22) 国际申请日: 2019 年 11 月 21 日 (21.11.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811638368.5 2018 年 12 月 29 日 (29.12.2018) 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: 李伟 (LI, Wei); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号, Fujian 352100 (CN)。薛庆瑞 (XUE, Qingrui); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号, Fujian 352100 (CN)。李静 (LI, Jing); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号, Fujian 352100 (CN)。张子格 (ZHANG, Zige); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号, Fujian 352100 (CN)。杨献伟 (YANG, Xianwei); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号, Fujian 352100 (CN)。张扬 (ZHANG, Yang); 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: 北京智晨知识产权代理有限公司 (BEIJING ZHICHEN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市海淀区大钟寺 13 号院华杰大厦 B 座 10B9 室, Beijing 100089 (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: ELECTRODE PLATE, ELECTROCHEMICAL APPARATUS, BATTERY MODULE, BATTERY AND DEVICE

(54) 发明名称: 电极极片、电化学装置、电池模块、电池包及设备

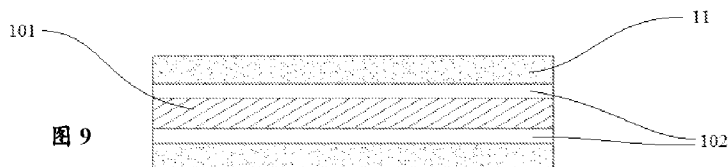


图 9

(57) Abstract: The present application relates to an electrode plate, an electrochemical apparatus, a battery module, a battery and a device. The electrode plate comprises a current collector and an electrode active material layer disposed on at least one surface of the current collector. The current collector comprises a support layer and a conductive layer disposed on at least one surface of the support layer, and the thickness D2 of a single surface of the conductive layer satisfies: $30\text{ nm} \leq D2 \leq 3\text{ }\mu\text{m}$. The electrode plate of the present application has good processability, and an electrochemical apparatus containing said electrode plate has high energy density and good electrical performance, as well as long term reliability.

(57) 摘要: 本申请涉及一种电极极片、电化学装置、电池模块、电池包及设备。所述电极极片包括集流体和设置于所述集流体至少一个表面上的电极活性材料层。其中, 所述集流体包括支撑层和设置于支撑层至少一个表面上的导电层, 所述导电层的单面厚度 D2 满足: $30\text{nm} \leq D2 \leq 3\text{ }\mu\text{m}$ 。本申请的电极极片具有良好的可加工性, 包含该电极极片的电化学装置具有高的能量密度和良好的电性能以及长期可靠性。



WO 2020/134749 A1

电极极片、电化学装置、电池模块、电池包及设备

相关申请的交叉引用

[0001] 本申请要求于2018年12月29日递交的名称为“一种电极极片和电化学装置”的中国专利申请号为201811638368.5的优先权，其内容通过援引全部并入本申请。

技术领域

[0002] 本申请涉及电池领域，具体地讲，涉及一种电极极片、电化学装置、电池模块、电池包及设备。

背景技术

[0003] 锂离子电池由于具备能量密度大、输出功率高、循环寿命长和环境污染小等优点而被广泛应用于电动汽车以及消费类电子产品中。随着锂离子电池的应用范围不断扩大，大家对锂离子电池的重量能量密度和体积能量密度的要求也越来越高。

[0004] 为了得到质量能量密度和体积能量密度较高的锂离子电池，通常对锂离子电池进行如下改进：1) 选择放电比容量高的正极材料或负极材料；2) 优化锂离子电池的机械设计，使其体积最小化；3) 选择高压实密度的正极极片或负极极片；4) 对锂离子电池的各部件进行减重。

[0005] 其中，对集流体的改进通常是选择重量较轻或厚度较小的集流体，例如可以采用打孔集流体或镀有金属层的塑料集流体等。

[0006] 对于采用镀有金属层的塑料集流体的极片和电池来说，虽然能量密度得以提高，但是有可能带来加工性能、安全性能和电性能等方面的一些性能劣化。要得到电化学性能好的极片和集流体，还需要很多方面的改进。

[0007] 为了克服现有技术之不足，特提出本申请。

发明内容

[0008] 本申请的部分实施例提供一种电极极片、电化学装置、电池模块、电池包及设备。

[0009] 第一方面，本申请提供一种电极极片，包括集流体和设置于所述集流体至少一个表面上的电极活性材料层。其中，所述集流体包括支撑层和设置于支撑层至少一个表面上的导电层，所述导电层的单面厚度 D_2 满足： $30\text{ nm} \leq D_2 \leq 3\text{ }\mu\text{m}$ 。所述电极活性材料层包含电极活性材料、粘结剂和导电剂，且所述电极活性材料层中的导电剂在厚度方向上具有不均匀的分布。其中基于电极活性材料层的总重量，在所述电极活性材料层的内侧区域中的导电剂的重量百分含量高于电极活性材料层的外侧区域中的导电剂的重量百分含量，且所述电极活性材料层的内侧区域中的粘结剂包含丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂。

[0010] 第二方面，本申请提供一种电化学装置，包括正积极片、负积极片、隔离膜和电解液，其中所述正积极片和/或负积极片为本申请第一方面所述的电极极片。

[0011] 第三方面，本申请还提供一种电池模块，包括本发明第二方面所述电化学装置。

[0012] 第四方面，本申请还提供一种电池包，包括本发明第三方面所述的电池模块。

[0013] 第五方面，本申请还提供一种设备，包括本申请第二方面所述电化学装置，所述电化学装置用作所述设备的电源。

[0014] 相对于现有技术，本申请至少具有以下优势：1) 电极活性材料层在厚度方向分为内侧区域和外侧区域两个区域，内侧区域的导电能力较外侧区域好，外侧区域的电化学容量则较内侧区域高。2) 电极活性材料层的内侧区域可以改善复合集流体界面，提高集流体和电极活性材料层的粘结力，保证

电极活性材料层更牢固地设置于复合集流体的表面。3) 此外，可以很好地克服复合集流体导电能力较差、且复合集流体中的导电层易于破损等缺点，通过有效修补并构筑集流体与电极活性材料层中活性物质间的导电网络，提高电子传输效率，降低集流体与电极活性材料层之间的电阻，从而可以有效降低电芯直流内阻，提高电芯功率性能，并保证电芯在长期循环过程中不易于发生较大的极化及析锂等现象，即有效改善了电芯的长期可靠性。

[0015] 因此，本申请的电极极片和电化学装置具有良好且均衡的电性能、安全性能和加工性能。包括本申请所述的电化学装置的电池模块、电池包及设备也同样具有与所述电化学装置相同的优势。

附图说明

[0016] 下面结合附图和具体实施例，对本申请的正极极片、电化学装置、电池模块、电池包及设备进行详细说明。

[0017] 图1为本申请一具体实施例的正极集流体的结构示意图。

[0018] 图2为本申请另一具体实施例的正极集流体的结构示意图。

[0019] 图3为本申请又一具体实施例的正极集流体的结构示意图。

[0020] 图4为本申请又一具体实施例的正极集流体的结构示意图。

[0021] 图5为本申请一具体实施例的负极集流体的结构示意图。

[0022] 图6为本申请另一具体实施例的负极集流体的结构示意图。

[0023] 图7为本申请又一具体实施例的负极集流体的结构示意图。

[0024] 图8为本申请又一具体实施例的负极集流体的结构示意图。

[0025] 图9为本申请一具体实施例的正极极片的结构示意图。

[0026] 图10为本申请另一具体实施例的正极极片的结构示意图。

[0027] 图11为本申请一具体实施例的负极极片的结构示意图。

[0028] 图12为本申请另一具体实施例的负极极片的结构示意图。

[0029] 图13为本申请一具体实施例的正极集流体的表面显微观测图。

[0030] 图14是根据本申请一实施例的电化学装置作为锂离子二次电池的立

体图。

[0031] 图 15 是图 14 所示的锂离子二次电池的分解图。

[0032] 图 16 是根据本申请一实施例的电池模块的立体图。

[0033] 图 17 是根据本申请一实施例的电池包的立体图。

[0034] 图 18 是图 17 所示电池包的分解图。

[0035] 图 19 是根据本申请一实施例的电化学装置作为电源设备的示意图。

[0036] 其中：附图标记说明如下：

[0037] 10 正极集流体

[0038] 101 正极支撑层

[0039] 102 正极导电层

[0040] 103 正极保护层

[0041] 11 正极活性材料层

[0042] 20 负极集流体

[0043] 201 负极支撑层

[0044] 202 负极导电层

[0045] 203 负极保护层

[0046] 21 负极活性材料层

[0047] 1 电池包

[0048] 2 上箱体

[0049] 3 下箱体

[0050] 4 电池模块

[0051] 5 电池单体

[0052] 51 壳体

[0053] 52 电极组件

[0054] 53 顶盖组件

具体实施方式

[0055] 下面结合具体实施例，进一步阐述本申请。应理解，这些具体实施例仅用于说明本申请而不适用于限制本申请的范围。

[0056] 本申请的第一方面涉及一种电极极片（又称作“极片”，二者可以互用），包括集流体和设置于所述集流体至少一个表面上的电极活性材料层。其中，所述集流体包括支撑层和设置于支撑层至少一个表面上的导电层，所述导电层的单面厚度 D_2 满足： $30\text{ nm} \leq D_2 \leq 3\text{ }\mu\text{m}$ 。所述电极活性材料层包含电极活性材料、粘结剂和导电剂，且所述电极活性材料层中的导电剂在厚度方向上具有不均匀的分布。其中基于电极活性材料层的总重量，在所述电极活性材料层的内侧区域中的导电剂的重量百分含量高于电极活性材料层的外侧区域中的导电剂的重量百分含量，且所述电极活性材料层的内侧区域中的粘结剂包含丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂。

[0057] 显然，所述电极极片可以是正极极片或负极极片。电极极片是正极极片时，相应地，其中的集流体和电极活性材料层分别为正极集流体和正极活性材料层。电极极片是负极极片时，相应地，其中的集流体和电极活性材料层分别为负极集流体和负极活性材料层。

[0058] 用于本申请第一方面所述电极极片的集流体是一种复合集流体，其由至少两种材料复合而成。在结构上，所述集流体包括支撑层和设置于支撑层至少一个表面上的导电层，所述导电层的单面厚度 D_2 满足： $30\text{ nm} \leq D_2 \leq 3\text{ }\mu\text{m}$ 。因此，所述集流体中起导电作用的是导电层。该导电层厚度 D_2 远小于现有技术中常用的诸如 Al 箔或 Cu 箔等金属集流体的厚度（常用的 Al 箔、Cu 箔金属集流体的厚度通常为 $12\text{ }\mu\text{m}$ 和 $8\text{ }\mu\text{m}$ ），因此可以提高使用该极片的电化学装置（例如锂电池）的质量能量密度和体积能量密度。此外，该复合集流体应用于正极集流体时，还可以大大改善正极极片的穿钉安全性能。

[0059] 但是，由于这种复合集流体的导电层较薄，所以相对于传统的金属集流体（Al 箔或 Cu 箔）而言，复合集流体的导电能力较差，且导电层容易在极片加工过程中产生破损，进而影响电化学装置的电性能。此外，该复合集

流体的支撑层（高分子材料或高分子复合材料）在极片辊压等工艺过程中，其反弹程度较传统金属集流体大，因此支撑层与导电层之间的结合力、复合集流体与电极活性材料层之间的结合力均优选地需要通过改善界面进行增强。

[0060] 在根据本申请的电极极片中，导电剂在设置于集流体上的电极活性材料层的厚度方向上具有不均匀的分布。具体的说，电极活性材料层在厚度方向分为内侧区域和外侧区域两个区域，在电极活性材料层的外侧区域中的导电剂的含量高于电极活性材料层的外侧区域中的导电剂的含量。即，电极活性材料层与集流体接触的一侧（即内侧区域）导电能力更强。因此可以很好地克服复合集流体导电能力较差、且复合集流体中的导电层易于破损等缺点。导电能力更强的电极活性材料层内侧区域通过有效修补并构筑集流体与电极活性材料层中活性物质间的导电网络，提高电子传输效率，降低含有复合集流体的极片电阻，从而可以有效降低电芯直流内阻（DCR），提高电芯功率性能，并保证电芯在长期循环过程中不易于发生较大的极化及析锂等现象，即有效改善了电芯的长期可靠性。

[0061] 电极极片

[0062] 下面对本申请第一方面所述的电极极片（以及其中的集流体）的结构、材料和性能等进行详细描述。

[0063] 集流体导电层

[0064] 相对于传统的金属集流体来说，在本申请实施例的集流体中，导电层起到导电和集流的作用，用于为电极活性材料层提供电子。

[0065] 导电层的材料选自金属导电材料、碳基导电材料中的至少一种。

[0066] 所述金属导电材料优选铝、铜、镍、钛、银、镍铜合金、铝锆合金中的至少一种。

[0067] 所述碳基导电材料优选石墨、乙炔黑、石墨烯、碳纳米管中的至少一种。

[0068] 导电层的材料优选为金属导电材料，即导电层优选为金属导电层。其中，当集流体为正极集流体时，通常采用铝为导电层的材料；当集流体为负

极集流体时，通常采用铜为导电层的材料。

[0069] 当导电层的导电性较差或厚度太小时，会造成电池的内阻较大、极化较大，当导电层的厚度太大时，则不足以起到改善电池重量能量密度和体积能量密度的效果。

[0070] 所述导电层的单面厚度为 D2，D2 优选满足： $30\text{ nm} \leq D2 \leq 3\text{ }\mu\text{m}$ ，更优选 $300\text{ nm} \leq D2 \leq 2\text{ }\mu\text{m}$ ，最优选为 $500\text{ nm} \leq D2 \leq 1.5\text{ }\mu\text{m}$ ；以便更好的保证集流体的轻质性能并兼具良好的导电性能。

[0071] 在本申请优选实施例中，导电层的单面厚度 D2 的上限可为 $3\text{ }\mu\text{m}$ 、 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、 900 nm ，导电层的单面厚度 D2 的下限可为 800 nm 、 700 nm 、 600 nm 、 500 nm 、 450 nm 、 400 nm 、 350 nm 、 300 nm 、 100 nm 、 50 nm 、 30 nm ；导电层的单面厚度 D2 的范围可由上限或下限的任意数值组成。优选地， $300\text{ nm} \leq D2 \leq 2\text{ }\mu\text{m}$ ；更优选为 $500\text{ nm} \leq D2 \leq 1.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0072] 由于本申请导电层的厚度较小，因此在极片制作等过程中，易产生裂纹等破损，此时电极极片中引入根据本申请的导电剂在厚度方向上具有不均匀分布的电极活性材料层可起到缓冲和保护导电层的作用，且可以在导电层表面形成“修补层”，以改善集流体与活性材料层之间的结合力和接触电阻。

[0073] 通常，在本申请所述电极极片的导电层中有裂纹存在。导电层中的裂纹通常不规则地存在于导电层中，可以是长条形裂纹、可以为交叉型裂纹、可以为发散状裂纹等；可以是贯穿整个导电层的裂纹，也可以是在导电层的表层形成的裂纹。导电层中的裂纹通常是由于在极片加工过程中的辊压、焊接极耳振幅过大、基材收卷张力过大等情况造成的。

[0074] 导电层可通过机械辊轧、粘结、气相沉积法（vapor deposition）、化学镀（Electroless plating）中的至少一种形成于支撑层上，气相沉积法优选物理气相沉积法（Physical Vapor Deposition, PVD）；物理气相沉积法优选蒸发法、溅射法中的至少一种；蒸发法优选真空蒸镀法（vacuum evaporating）、热蒸发法（Thermal Evaporation Deposition）、电子束蒸发法（electron beam

evaporation method, EBEM)中的至少一种, 溅射法优选磁控溅射法(Magnetron sputtering)。

[0075] 优选气相沉积法或化学镀中的至少一种, 以使得支撑层与导电层之间的结合更牢固。

[0076] 集流体支撑层

[0077] 在本申请实施例的集流体中, 支撑层对导电层起到支撑和保护的作用。由于支撑层一般采用有机高分子材料, 因此支撑层的密度通常小于导电层的密度, 从而可较传统的金属集流体显著提升电池的重量能量密度。

[0078] 并且, 金属层采用厚度较小的金属层, 可进一步提高电池的重量能量密度。并且由于支撑层可以对位于其表面的导电层起到良好的承载和保护作用, 因而不易产生传统集流体中常见的极片断裂现象。

[0079] 所述支撑层的材料选自绝缘高分子材料、绝缘高分子复合材料、导电高分子材料、导电高分子复合材料中的至少一种。

[0080] 绝缘高分子材料例如选自聚酰胺、聚对苯二甲酸酯、聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、芳纶、聚二甲酰苯二胺、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酰对苯二胺、聚丙烯、聚甲醛、环氧树脂、酚醛树脂、聚四氟乙烯、聚苯硫醚、聚偏氟乙烯、硅橡胶、聚碳酸酯、纤维素及其衍生物、淀粉及其衍生物、蛋白质及其衍生物、聚乙烯醇及其交联物、聚乙二醇及其交联物中的至少一种。

[0081] 绝缘高分子复合材料例如选自绝缘高分子材料与无机材料形成的复合材料, 其中无机材料优选陶瓷材料、玻璃材料、陶瓷复合材料中的至少一种。

[0082] 导电高分子材料例如选自聚氮化硫类高分子材料或经掺杂的共轭类高分子材料, 比如聚吡咯、聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩等中的至少一种。

[0083] 导电高分子复合材料例如选自绝缘高分子材料与导电材料形成的复合材料, 其中导电材料选自导电碳材料、金属材料、复合导电材料中的至少一种, 其中导电碳材料选自碳黑、碳纳米管、石墨、乙炔黑、石墨烯中的至

少一种，金属材料选自镍、铁、铜、铝或上述金属的合金中的至少一种，复合导电材料选自镍包覆的石墨粉、镍包覆的碳纤维中的至少一种。

[0084] 根据应用环境的实际需要和成本等因素，本领域技术人员可以合理地选择和确定支撑层的材料。本申请所述支撑层的材料优选为绝缘高分子材料或绝缘高分子复合材料，尤其是当集流体为正极集流体时。

[0085] 当集流体为正极集流体时，通过采用具有绝缘层支撑、且具有特定厚度的导电层的特殊集流体，可以明显改善电池的安全性能。由于绝缘层不导电，因此其电阻较大，可以提高电池在异常情况下发生短路时的短路电阻，使短路电流大幅度减小，因此可极大地降低短路产热量，从而改善电池的安全性能。且导电层较薄，因此在穿钉等异常情况下，局部的导电网络被切断，防止电化学装置大面积甚至整个电化学装置发生内短路，这就可以将穿钉等造成的电化学装置的损坏局限于刺穿位点，仅形成“点断路”，而不影响电化学装置在一定时间内的正常工作。

[0086] 支撑层的厚度为 $D1$ ， $D1$ 优选满足： $1\ \mu\text{m} \leq D1 \leq 30\ \mu\text{m}$ ；更优选 $1\ \mu\text{m} \leq D1 \leq 15\ \mu\text{m}$ 。

[0087] 由于支撑层含量适中，使得支撑层的机械强度能够适应极片加工工艺，并提高集流体的电池的体积能量密度。

[0088] 其中，支撑层的厚度 $D1$ 的上限可为 $30\ \mu\text{m}$ 、 $25\ \mu\text{m}$ 、 $20\ \mu\text{m}$ 、 $15\ \mu\text{m}$ 、 $12\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$ 、 $8\ \mu\text{m}$ ，下限可为 $1\ \mu\text{m}$ 、 $1.5\ \mu\text{m}$ 、 $2\ \mu\text{m}$ 、 $3\ \mu\text{m}$ 、 $4\ \mu\text{m}$ 、 $5\ \mu\text{m}$ 、 $6\ \mu\text{m}$ 、 $7\ \mu\text{m}$ ；支撑层的厚度 $D1$ 的范围可由上限或下限的任意数值组成。优选的， $1\ \mu\text{m} \leq D1 \leq 15\ \mu\text{m}$ ；更优选 $2\ \mu\text{m} \leq D1 \leq 10\ \mu\text{m}$ ；最优选 $3\ \mu\text{m} \leq D1 \leq 8\ \mu\text{m}$ 。

[0089] 同时，本申请特定的厚度可以进一步保证该集流体具有较大的电阻，显著降低电池在发生内短路时的电池升温，当导电层为铝时，还可显著减少或防止正极集流体的铝热反应，从而保证电池具有良好的安全性能。

[0090] 此外，当导电层为金属导电层时，优选支撑层的常温杨氏模量满足： $20\ \text{GPa} \geq E \geq 4\ \text{GPa}$ 。

[0091] 本申请所述支撑层的常温杨氏模量的测试方法如下：

[0092] 取支撑层样品裁剪成 $15\text{ mm} \times 200\text{ mm}$ ，用万分尺量取样品的厚度 h (μm)，常温常压下使用高铁拉力机进行拉伸测试，设置初始位置，并使夹具之间样品为 50 mm 长，拉伸以 50 mm/min 速度进行，记录拉伸至断裂的载荷 $L(\text{N})$ ，设备位移 y (mm)，则应力 $\varepsilon = L/(15 \times h) \times 1000$ ，应变 $\eta = y/50 \times 100$ ，绘制应力应变曲线，取初始线性区曲线，该曲线的斜率即为杨氏模量 E 。

[0093] 由于金属相对于高分子或高分子复合材料刚性较强，即在极片加工的辊压等过程中变形较小，因此为了确保支撑层和导电层之间的形变差别不至于过大，以至于将导电层撕裂，所述支撑层的常温杨氏模量最好满足： $20\text{ GPa} \geq E \geq 4\text{ GPa}$ ，从而可以使得支撑层具有一定的刚性，且可进一步提高支撑层与导电层之间的刚性匹配性，从而在集流体、电极极片的加工过程中，保证支撑层与导电层的形变量不会差别太大。

[0094] 由于支撑层具有一定的刚性 ($20\text{ GPa} \geq E \geq 4\text{ GPa}$)，因此在集流体、电极极片的加工过程中，集流体不易变形或不易延展太大，从而可使得支撑层与导电层之间结合牢固，不易脱离，且可防止导电层“被迫”延展而导致的导电层破损。且根据本申请的集流体具有一定的韧性，从而可使得集流体和电极极片具有一定的承受变形的能力，不易于断带。

[0095] 但是支撑层的杨氏模量不能过大，否则刚性过强，会造成收卷及卷绕困难、可加工性变差。当 $20\text{ GPa} \geq E$ ，可以保证支撑层具有一定的柔性，还可使得电极极片具有一定的承受变形的能力。

[0096] 此外，优选支撑层在 90°C 的热收缩率不大于 1.5% 。从而在极片加工过程中，可以更好的保证集流体的热稳定性。

[0097] 集流体保护层

[0098] 在本申请的一些优选实施例中，所述集流体还设置有保护层，所述保护层设置于所述集流体的导电层的一个表面上或设置于所述集流体的导电层的两个表面上，即导电层的远离支撑层的表面上和面对支撑层的表面上。

[0099] 保护层可为金属保护层或金属氧化物保护层。保护层可以防止集流体的导电层受到化学腐蚀或机械损坏而导致的破损，此外还可以增强集流体的

机械强度。

[0100] 优选保护层设置于集流体的导电层的两个表面上。导电层的下保护层（即设置于导电层的面对支撑层的表面上的保护层）不仅可以防止导电层受到损坏、增强集流体的机械强度，还可以增强支撑层与导电层之间的结合力，防止脱膜（即支撑层与导电层分离）。

[0101] 导电层的上保护层（即设置于导电层的远离支撑层的表面上的保护层）的技术效果主要是防止加工过程中导电层被破坏、腐蚀等（例如电解液浸泡、辊压等都会对导电层表面造成影响）。由于本申请的电极极片中采用导电能力更强的电极活性材料层内侧区域来修复导电层在辊压、卷绕等过程中可能产生的裂纹，增强导电性，弥补该复合集流体作为集流体方面的不足，因此导电层的上保护层可以与电极活性材料层的内侧区域协同作用进一步为导电层提供保护作用，从而共同改善复合集流体作为集流体的导电效果。

[0102] 由于良好的导电性，金属保护层不仅可以进一步改进导电层的机械强度和耐蚀性，还能降低极片的极化。所述金属保护层材料例如选自镍、铬、镍基合金、铜基合金中的至少一种，优选镍或镍基合金。

[0103] 其中，镍基合金是以纯镍为基体加入一种或几种其他元素所构成的合金。优选为镍铬合金，镍铬合金是金属镍和金属铬形成的合金，可选的，镍元素与铬元素的摩尔比为 1:99~99:1。

[0104] 铜基合金是以纯铜为基体加入一种或几种其他元素所构成的合金。优选为铜镍合金，可选的，在铜镍合金中，镍元素与铜元素的摩尔比为 1:99~99:1。

[0105] 保护层选用金属氧化物时，由于金属氧化物的延展性小、比表面积大、硬度大，同样也可形成对导电层的有效支撑和保护，并对于改善支撑层与导电层之间的结合力具有良好的技术效果。金属氧化物保护层材料例如选自氧化铝、氧化钴、氧化铬、氧化镍中的至少一种。

[0106] 当作为正极集流体时，根据本申请的复合集流体的保护层优选采用金属氧化物，以在达到良好的支撑和保护的技术效果的同时，进一步改善正极极片和电池的安全性能；当作为负极集流体时，根据本申请的复合集流体的

保护层优选采用金属，以在达到良好的支撑和保护的技术效果的同时，进一步改善极片的导电性和电池的动力学性能，以减小电池极化。

[0107] 所述保护层的厚度为 D_3 , D_3 优选满足: $D_3 \leq 1/10 D_2$ 且 $1 \text{ nm} \leq D_3 \leq 200 \text{ nm}$ 。如果保护层太薄，则不足以起到保护导电层的作用；保护层太厚，则会降低电池的重量能量密度和体积能量密度。更优选的， $5 \text{ nm} \leq D_3 \leq 500 \text{ nm}$ ，进一步优选 $10 \text{ nm} \leq D_3 \leq 200 \text{ nm}$ ，最优选 $10 \text{ nm} \leq D_3 \leq 50 \text{ nm}$ 。

[0108] 位于导电层的两个表面上的保护层的材料可相同或不同，厚度可相同或不同。

[0109] 优选，下保护层的厚度小于上保护层的厚度，以有利于改善电池的重量能量密度。

[0110] 进一步可选的，下保护层厚度 D_3'' 与上保护层厚度 D_3' 的比例关系为: $1/2 D_3' \leq D_3'' \leq 4/5 D_3'$ 。

[0111] 当集流体为正极集流体时，通常采用铝为导电层的材料，下保护层优选选用金属氧化物材料。相对于下保护层的材料选用金属来讲，金属氧化物材料具有较大电阻，因此该类型的下保护层可以在一定程度上进一步增大正极集流体的电阻，从而进一步的提高电池异常情况下发生短路时的短路电阻，改善电池的安全性能。此外，由于金属氧化物的比表面积更大，所以金属氧化物材料的下保护层与支撑层之间的结合力增强；同时由于金属氧化物的比表面积更大，因此下保护层可以增加支撑层表面的粗糙度，起到增强导电层与支撑层之间的结合力的作用，从而提高了集流体整体的强度。

[0112] 当集流体为负极集流体时，通常采用铜为导电层的材料，保护层优选选用金属材料。更优选的，在包含至少一层金属保护层的基础上，下保护层和下保护层中的至少一个还包含金属氧化物保护层，以期同时改善负极复合集流体的导电性和界面结合力。

[0113] 集流体

[0114] 图1至图8示出了根据本申请一些实施例的电极极片中所采用的集流体的结构示意图。

[0115] 正极集流体的示意图如图 1 至图 4 所示。

[0116] 在图 1 中，正极集流体 10 包括正极集流体支撑层 101 和设置于正极集流体支撑层 101 相对的两个表面上的正极集流体导电层 102，还包括设置于正极集流体导电层 102 的下表面（即朝向正极集流体支撑层 101 的面）上的正极集流体保护层 103，即下保护层。

[0117] 在图 2 中，正极集流体 10 包括正极集流体支撑层 101 和设置于正极集流体支撑层 101 相对的两个表面上的正极集流体导电层 102，还包括设置于正极集流体导电层 102 的相对两个表面上的正极集流体保护层 103，即下保护层和上保护层。

[0118] 在图 3 中，正极集流体 10 包括正极集流体支撑层 101 和设置于正极集流体支撑层 101 一个表面上的正极集流体导电层 102，还包括设置于正极集流体导电层 102 的朝向正极集流体支撑层 101 的面上的正极集流体保护层 103，即下保护层。

[0119] 在图 4 中，正极集流体集流体 10 包括正极集流体支撑层 101 和设置于正极集流体支撑层 101 一个表面上的正极集流体导电层 102，还包括设置于正极集流体导电层 102 的相对两个表面上的正极集流体保护层 103，即下保护层和上保护层。

[0120] 同样的，负极集流体的示意图如图 5 至图 8 所示。

[0121] 在图 5 中，负极集流体 20 包括负极集流体支撑层 201 和设置于负极集流体支撑层 201 相对的两个表面上的负极集流体导电层 202，还包括设置于负极集流体导电层 202 的朝向负极集流体支撑层 201 的面上的负极集流体保护层 203，即下保护层。

[0122] 在图 6 中，负极集流体 20 包括负极集流体支撑层 201 和设置于负极集流体支撑层 201 相对的两个表面上的负极集流体导电层 202，还包括设置于负极集流体导电层 202 的相对两个表面上的负极集流体保护层 203，即下保护层和上保护层。

[0123] 在图 7 中，负极集流体 20 包括负极集流体支撑层 201 和设置于负极

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

[0124] 在图 8 中, 负极集流体 20 包括负极集流体支撑层 201 和设置于负极集流体支撑层 201 一个表面上的负极集流体导电层 202, 还包括设置于负极集流体导电层 202 的相对两个表面上的负极集流体保护层 203, 即下保护层和上保护层。

[0125] 位于导电层的两个相对的表面上的保护层的材料可相同或不同, 厚度可相同或不同。

[0126] 其中, 对于用于根据本申请的电极极片的集流体而言, 如图 1、图 2、图 5、图 6 所示, 可在支撑层的相对的两个表面上均设置有导电层, 或者如图 3、图 4、图 7、图 8 所示, 也可在仅支撑层的一面上设置有导电层。

[0127] 另外, 虽然本申请的电极极片所采用的复合集流体优选地如图 1-8 所示含有集流体保护层, 但是应该理解: 集流体保护层并非集流体的必须结构, 在某些实施例中所用的集流体可以不含集流体保护层。

[0128] 电极活性材料层

[0129] 用于本申请电极极片的电极活性材料层通常包括电极活性材料、粘结剂和导电剂。根据需要, 电极活性材料层还可以包括可选的其它添加剂或助剂。

[0130] 对于本申请的电极极片来说, 优选电极活性材料层中的活性材料的平均粒径 D50 为 5~15 μm 。如果 D50 太小, 则压实后, 极片的孔隙率较小, 不利于电解液的浸润, 且其较大的比表面积易与电解液产生较多副反应, 降低电芯可靠性; 如果 D50 太大, 则易于在极片压实过程中对复合集流体造成较大的损坏。D50 指活性材料累计体积百分数达到 50% 时所对应的粒径, 即体积分布中位粒径。D50 例如可以使用激光衍射粒度分布测量仪 (例如 Malvern Mastersizer 3000) 进行测量。

[0131] 对于正极极片而言, 可以选用本领域常用的各种电极活性材料 (即正

极活性材料)。例如,对于锂电池来说,正极活性材料可选自锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物、过渡金属磷酸盐、磷酸铁锂等,但本申请并不限于这些材料,还可以使用其他可被用作锂离子电池正极活性物质的传统公知的材料。这些正极活性材料可以仅单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。优选地,正极活性材料可选自 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM 333)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM 523)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM 622)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM 811)、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 中的一种或几种。

[0132] 对于负极极片而言,可以选用本领域常用的各种电极活性材料(即负极活性材料)。例如,对于锂电池来说,负极活性材料可选自例如石墨(人造石墨或天然石墨)、导电炭黑、碳纤维等碳质材料,例如 Si、Sn、Ge、Bi、Sn、In 等金属或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。

[0133] 电极活性材料层中所用导电剂优选为导电碳材料、金属材料中的至少一种。

[0134] 例如,导电碳材料选自零维导电碳(如乙炔黑、导电炭黑),一维导电碳(如碳纳米管),二维导电碳(如导电石墨、石墨烯),三维导电碳(如还原后的氧化石墨烯)中的至少一种;金属材料选自铝粉,铁粉以及银粉中的至少一种。

[0135] 本申请的电极极片的一个重要特征是电极活性材料层中的导电剂在厚度方向上具有不均匀的分布,即导电剂在电极活性材料层中的重量百分含量在厚度方向上是不均匀的、有变化的。更具体地说,基于电极活性材料层的总重量,在所述电极活性材料层的内侧区域(也可称“下层电极活性材料”)中的导电剂的重量百分含量高于电极活性材料层的外侧区域(也可称“上层电极活性材料”)中的导电剂的重量百分含量。优选,在内侧区域中的电化学活性材料的重量百分含量低于外侧区域中的电化学活性材料的重量百分含量。

[0136] 本申请中，在提及电极活性材料的“内侧”时，是指所述电极活性材料层在厚度方向上靠近集流体的一侧，在提及电极活性材料的“外侧”时，是指所述电极活性材料层在厚度方向上远离集流体的一侧。

[0137] “导电剂在厚度方向上具有不均匀的分布”和“在所述电极活性材料层的内侧区域中的导电剂的重量百分含量高于电极活性材料层的外侧区域中的导电剂的重量百分含量”可以有多种不同实施方式。例如，所述电极活性材料层中导电剂的重量百分含量可以沿着从内侧区域到外侧区域的厚度方向逐渐减小；或者所述电极活性材料层在厚度方向分为两个或更多个区域（即分成两层、三层或更多层），且最靠近集流体的区域中导电剂的重量百分含量都大于每一个远离集流体的区域中导电剂的重量百分含量。在本申请的一个具体实施例中，所述电极活性材料层在厚度方向分为两个区域（即分成两层电极活性材料层），且下层（内侧）电极活性材料中导电剂的重量百分含量都大于上层（外侧）电极活性材料中导电剂的重量百分含量。

[0138] 在本申请的一个优选实施例中，电极活性材料层在厚度方向分为两个区域，即内侧区域和外侧区域，基于所述电极活性材料层的内侧区域的总重量，内侧区域中导电剂的重量百分含量为 10%~99%，优选 20%~80%，更优选为 50%~80%。

[0139] 优选的，内侧区域中的导电剂含有一维导电碳材料和/或二维导电碳材料。因为加入一维导电碳材料，有助于改善导电底涂层的导电性。加入二维导电碳材料后，在极片压实过程中，电极活性材料层的内侧区域中的二维导电碳材料可以产生“水平滑动”，从而起到缓冲作用，减少压实过程中对集流体的导电层的破坏，从而减少裂纹。优选的二维导电碳材料的粒径 D50 为 0.01 μm ~0.1 μm 。优选地，在内侧区域中一维导电碳材料和/或二维导电碳材料占所述内侧区域中导电剂的 1 wt%~50 wt%，其余的导电剂可以为其他类型的导电剂，优选为零维碳材料。一维导电碳材料和/或二维导电碳材料与零维碳材料可以一起作用，更好地改善整个活性材料层尤其是内侧区域的导电性能。

[0140] 一个优选的实施例中，导电材料是一维导电碳材料与零维导电碳材料

的组合。一维碳（如碳纳米管）与零维碳（如乙炔黑碳球）可以点线结合，混合成均匀的导电网络，可有效增强导电底涂层的导电性；而单一的乙炔黑或碳纳米管均不如二者混合的导电碳效果好。

[0141] 另一个优选的实施例中，导电材料是二维导电碳材料与零维导电碳材料的组合。二维碳（如片状导电石墨或石墨烯）与零维碳（如乙炔黑碳球）可以点面结合，混合成均匀的导电网络，可有效增强导电底涂层的导电性；且二维碳材料可以起到“缓冲作用”。

[0142] 又一优选的实施例中，导电材料是一维导电碳材料、二维导电碳材料与零维导电碳材料的组合。一维碳（如碳纳米管）、二维碳（如片状导电石墨或石墨烯）与零维碳（如乙炔黑碳球）可以点线面结合，混合成均匀的导电网络，可有效增强导电底涂层的导电性；且二维碳材料可以起到“缓冲作用”。

[0143] 优选地，基于导电材料的总重量，导电材料包含 5 wt%~50 wt%的一维导电材料、二维导电材料中的至少一种，以及 50 wt%~95 wt%的其他导电材料（例如零维导电碳或金属材料，优选零维导电碳）。

[0144] 当然为了更好地起到缓冲作用和改善导电性能的作用，外侧区域中的导电剂也优选含有一维导电碳材料和/或二维导电碳材料。

[0145] 由于导电剂含量的不均匀分布，所述电极活性材料中粘结剂和活性材料的含量沿厚度方向也可能有变化。

[0146] 电极活性材料层中所用粘结剂可以采用本领域常用的各种粘结剂，例如可以选自丁苯橡胶，油性聚偏氟乙烯（PVDF），聚偏氟乙烯共聚物（如 PVDF-HFP 共聚物、PVDF-TFE 共聚物）、羧甲基纤维素钠，聚苯乙烯，聚丙烯酸，聚四氟乙烯，聚丙烯腈、聚酰亚胺、水性 PVDF、聚氨酯、聚乙烯醇、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸-聚丙烯腈共聚物、聚丙烯酸酯-聚丙烯腈共聚物中的至少一种。

[0147] 已经发现，内侧区域所用的粘结剂优选包含水性粘结剂，即所用的粘结剂为水性粘结剂或水性粘结剂与油性粘结剂的混合物，这样电化学装置的 DCR 增长较小。最优选的，内侧区域所用的粘结剂至少包含丙烯酸基/丙烯酸

酯基水性粘结剂，因为丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂有利于得到稳定性较高的浆料，从而可以改善底涂层的涂布均匀度，进而可以避免由于涂布或浓度不均造成的析锂等现象。

[0148] 在本申请中，“水性”高分子材料是指高分子分子链完全伸展开分散在水中，“油性”高分子材料是指高分子分子链完全伸展开分散在油性溶剂中。本领域技术人员理解，通过采用合适的表面活性剂可以将同一类的高分子材料分别分散在水中和油中，即通过采用合适的表面活性剂同一类的高分子材料可以为分别做成水性高分子材料和油性高分子材料。例如，本领域技术人员可以根据需要，将 PVDF 改性为水性 PVDF 或油性 PVDF。当使用水性粘结剂与油性粘结剂的混合物时，优选地水性粘结剂占所用粘结剂总重量的 30%-100%。即在内侧区域中，水性粘结剂占内侧区域中所用粘结剂总重量的 30%-100%。

[0149] 在本申请中，“丙烯酸基/丙烯酸酯基”粘结剂是指可作为粘合剂使用的含有丙烯酰基或丙烯酸基的均聚物或共聚物。本领域技术人员了解电池工业常用的各种丙烯酸基/丙烯酸酯基粘结剂并可以根据实际需要进行恰当的选择。例如，所述丙烯酸基/丙烯酸酯基粘结剂可以包括但不限于：聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚甲基丙烯酸钠、聚丙烯酸锂、聚甲基丙烯酸锂、聚丙烯酸-聚丙烯腈共聚物、聚丙烯酸酯-聚丙烯腈共聚物、聚丙烯酰胺或聚甲基丙烯酰胺及其各种衍生物（例如聚 N-羟甲基丙烯酰胺、聚 N-羟乙基丙烯酰胺、聚 N-羟丙基丙烯酰胺、聚 N-(2-羟丙基)丙烯酰胺基酯、聚 N-(2-二甲氨基乙基)丙烯酰胺等等）、聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯（例如聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚丙烯酸羟乙酯、聚甲基丙烯酸羟乙酯、聚丙烯酸羟丙酯、聚甲基丙烯酸羟丙酯、聚丙烯酸羟丁酯、聚甲基丙烯酸羟丁酯、聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、聚甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、聚丙烯酸-2-乙氧基乙酯、聚丙烯酸-2-乙氧基乙酯、甲聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸正丁酯、聚丙烯酸异丁酯、聚丙烯酸叔丁酯、聚丙烯酸异辛酯、聚丙烯酸-2-乙基己酯、聚丙烯酸月桂酯、聚甲基丙烯酸月桂酯等等）、聚

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

[0150] 对于本申请的电极活性材料层内侧区域而言,最优选的丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂是聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸锂、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸-聚丙烯腈共聚物、聚丙烯酸酯-聚丙烯腈共聚物中的至少一种。

[0151] 内侧区域的粘结剂可以是丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂和其他粘结剂的混合物,所述其他粘结剂可以选自丁苯橡胶,油性聚偏氟乙烯(PVDF),聚偏氟乙烯共聚物(如PVDF-HFP共聚物、PVDF-TFE共聚物)、羧甲基纤维素钠,聚苯乙烯,聚丙烯酸,聚四氟乙烯,聚丙烯腈、聚酰亚胺、水性PVDF、聚氨酯、聚乙烯醇、聚丙烯酸酯中的至少一种。所述丙烯酸基/丙烯酸酯基水

性粘结剂占所述导电底涂层中粘结剂总量的 50 wt%~100 wt%。最优选的，内侧区域的粘结剂仅含有丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂，而不含其他类型的粘结剂，即所述内侧区域中的粘结剂全部是丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂。

[0152] 此外，对于本申请的电极极片来说，当电极活性材料层中的粘结剂的含量较高时，则活性材料层与集流体之间的结合力较好，从而使得在穿钉等异常情况下，活性材料层可有效地包裹导电层中产生的金属毛刺，以改善电池的穿钉安全性能。然而如果粘结剂含量偏高，活性材料的含量则会降低，从而不利于保证电池具有较高的电化学容量。因此，就进一步改善电池安全性以及保证电池的高容量而言，优选地所述内侧区域中的粘结剂的重量百分含量高于所述外侧区域中的粘结剂的重量百分含量。

[0153] 在本申请的一个优选实施例中，电极活性材料层在厚度方向分为两个区域，即内侧区域和外侧区域，其中内侧区域中的粘结剂的重量百分含量高于外侧区域中的粘结剂的重量百分含量。

[0154] 在本申请的一个优选实施例中，电极活性材料层在厚度方向分为两个区域，即内侧区域和外侧区域，其中，基于内侧区域处的电极活性材料层的总重量，内侧区域中粘结剂的重量百分含量为 1%~90%，优选 20%~80%，更优选为 20%~50%。

[0155] 在本申请的一个优选实施例中，电极活性材料层在厚度方向分为两个区域，即内侧区域和外侧区域，其中，基于内侧区域处的电极活性材料层的总重量，内侧区域中导电剂的重量百分含量为 10%~99%，优选 20%~80%，更优选为 50%~80%；内侧区域中粘结剂的重量百分含量为 1%~90%，优选 20%~80%，更优选为 20%~50%；而余量为电极活性材料。但是，在此实施例中，内侧区域中电极活性材料的含量可以为 0%。

[0156] 在本申请的另一个优选实施例中，所述极片是正极极片，基于内侧区域电极（正极）活性材料层的总重量，导电剂的含量优选为 10 wt%~98 wt%，粘结剂的含量优选为 1 wt%~89 wt%，电极（正极）活性材料的含量优选为 1 wt%~89 wt%。

[0157] 为了进一步改善电池穿钉安全性,优选的电极活性材料层外侧区域中的粘结剂含量(相对于电极活性材料层外侧区域总重量)不小于 1 wt%,优选的不小于 1.5 wt%。外侧区域中的粘结剂含量保持在一定量,则整个活性材料层(包括内侧区域和外侧区域)与复合集流体之间的结合力较好,从而使得在穿钉等异常情况下,整个活性材料层可有效地包裹导电层中产生的金属毛刺,以改善电池的穿钉安全性能。

[0158] 在本申请的一个优选实施例中,电极活性材料层在厚度方向分为两个区域,即内侧区域和外侧区域,其中,电极活性材料层的内侧区域的厚度(双层涂布时指单面厚度)H 优选为 0.1-5 μm ;优选地 H/D2 为 0.5:1 至 5:1。H/D2 比例过小,则不能有效地起到改善导电层裂纹、改善极片导电性能的作用;比例过大,则不仅会降低电池的重量能量密度,还会增大电池 DCR,不利于电池动力学性能的改善。

[0159] 需注意,在电极活性材料层在厚度方向分为内侧区域和外侧区域两个区域的实施方式中,所述内侧区域和外侧区域所选用的电极活性材料、导电剂和粘结剂可以相同或不同。所述内侧区域优选使用本申请优选的含有一维导电碳材料和/或二维导电碳材料的导电剂和包含水性粘结剂的粘结剂,而外侧区域可以选用相同或不同的导电剂和粘结剂。对于正极极片而言,内侧区域中的正极活性材料可以与外侧区域中的正极活性材料相同或不同;内侧区域中的正极活性材料优选为热稳定性高的材料,例如磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、锰酸锂、磷酸锰锂、NCM 333、NCM 523 等中的至少一种。

[0160] 导电剂在厚度方向上具有不均匀分布的电极活性材料层可以采用本领域已知的方法进行制备,例如可以采用多层涂布法,例如两次涂布法、三次涂布法等,但本申请不限于此。

[0161] 正极电极极片和负极电极极片

[0162] 图 9 至图 12 示出了根据本申请一些实施例的电极极片的结构示意图。

[0163] 其中,正极极片的示意图如图 9 至图 10 所示。

[0164] 在图 9 中,正极极片包括正极集流体 10 和设置于正极集流体 10 相对

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

[0165] 在图 10 中, 正积极片包括正极集流体 10 和设置于正极集流体 10 一个表面上的正极活性材料层 11, 而正极集流体 10 包括包括正极集流体支撑层 101 和设置于正极集流体支撑层 101 一个表面上的正极集流体导电层 102 以及设置于正极导电层 102 一侧或两侧的正极保护层 103 (图中未示出)。

[0166] 其中, 负积极片的示意图如图 11 至图 12 所示。

[0167] 在图 11 中, 负积极片包括负极集流体 20 和设置于负极集流体 20 相对的两个表面上的负极活性材料层 21, 而负极集流体 20 包括负极集流体支撑层 201 和设置于负极集流体支撑层 201 相对的两个表面上的负极集流体导电层 202 以及设置于负极导电层 202 一侧或两侧的负极保护层 203(图中未示出)。

[0168] 在图 12 中, 负积极片包括负极集流体 20 和设置于负极集流体 20 一个表面上的负极活性材料层 21, 而负极集流体 20 包括包括负极集流体支撑层 201 和设置于负极集流体支撑层 201 一个表面上的负极集流体导电层 202 以及设置于负极导电层 202 一侧或两侧的负极保护层 203 (图中未示出)。

[0169] 如图 9 至图 12 所示, 电极活性材料层可以设置于集流体的一个表面上, 也可以设置于集流体的两个表面。

[0170] 本领域技术人员可以理解: 当采用设置有双面导电层的集流体时, 电极极片既可以双面涂布 (即电极活性材料层设置于集流体的两个表面), 也可以仅单面涂布 (即电极活性材料层仅设置于集流体的一个表面上); 而当采用仅设置有单面导电层的集流体时, 电极极片也仅能单面涂布, 且电极活性材料层仅能涂布在集流体设置有导电层的一面。

[0171] 电化学装置

[0172] 本申请的第二方面提供一种电化学装置, 包括正积极片、负积极片、隔离膜和电解液, 其中所述正积极片和/或负积极片为根据本申请的第一方面所述的电极极片。

[0173] 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。

[0174] 图 14 示出了根据本发明一实施例的电化学装置作为锂离子二次电池的立体图，图 15 是图 14 所示锂离子二次电池的分解图。参看图 14 和图 15，根据本申请的锂离子二次电池 5（以下简称电池单体 5）包括壳体 51、电极组件 52、顶盖组件 53、正极极片、负极极片、隔离膜和电解液（未示出）。其中电极组件 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。

[0175] 需要说明的是，图 14 所示的电池单体 5 为罐型电池，但本申请并不限于此，电池单体 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。

[0176] 除了使用了本申请的正极极片和/或负极极片外，这些电化学装置的构造和制备方法本身是公知的。由于使用了本申请的电极极片，所述电化学装置可以具有改善的安全性（如穿钉安全性）和电性能。并且本申请的电极极片容易加工，因此可以降低使用了本申请的电极极片的电化学装置的制造成本。

[0177] 在本申请的电化学装置中，隔离膜以及电解液的具体种类及组成均不受具体的限制，可根据实际需求进行选择。具体地，所述隔离膜可选自聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚偏氟乙烯膜以及它们的多层复合膜。当电池为锂离子电池时，通常使用非水电解液作为电解质。作为非水电解液，通常使用在有机溶剂中溶解的锂盐溶液。锂盐例如是 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 等无机锂盐、或者 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$) 等有机锂盐。非水电解液中使用的有机溶剂例如是碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸亚乙烯酯等环状碳酸酯，碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙酯等链状碳酸酯，丙酸甲酯等链状酯， γ -丁内酯等环状酯，二甲氧基乙烷、二乙醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚等链状醚，四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等环状醚，乙腈、丙腈等腈类，或者这些

溶剂的混合物。

[0178] 电池模块

[0179] 接下来简单描述根据本申请第三方面的电池模块。

[0180] 图 16 示出了根据本申请一实施例的电池模块的立体图。参看图 16, 根据本申请的电池模块 4 包括多个电池单体 5, 所述多个电池单体 5 沿纵向排列。

[0181] 电池模块 4 可以作为电源或储能装置。电池模块 4 中的电池单体 5 的数量可以根据电池模块 4 的应用和容量进行调节。

[0182] 电池包

[0183] 接下来简单描述根据本申请第四方面的电池包。

[0184] 图 17 示出了根据本申请一实施例的电池包的立体图, 图 18 是图 17 所示电池包的分解图。参看图 17 和图 18, 根据本申请的电池包 1 包括上箱体 2、下箱体 3 以及电池模块 4。其中, 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。

[0185] 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。

[0186] 需要说明的是, 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。电池包 1 可以作为电源或储能装置。

[0187] 设备

[0188] 接下来简单描述根据本发明第五方面的设备。

[0189] 图 19 示出了根据本申请一实施例的电化学装置作为电源设备的示意图。仅作为例举, 在图 19 中, 使用所述电化学装置的设备为电动汽车。当然不限于此, 使用所述电化学装置的设备可以为除电动汽车外的任何电动车辆 (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。

[0190] 所述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，本申请第五方面提供的设备可包括本发明第三方面所述的电池模块，当然，本申请第五方面提供的设备也可包括本发明第四方面所述的电池包。

[0191] 本领域技术人员可以理解：以上提到的本申请的不同实施例中对于电化学活性材料中的组分选择、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例仍然在本申请范围内，且视为本说明书公开内容的一部分。

[0192] 除非特别规定，本说明书中涉及的各种参数具有本领域公知的通用含义，可以按本领域公知的方法进行测量。例如，可以按照在本申请的实施例中给出的方法进行测试。另外，各种优选实施例中给出的各种不同参数的优选范围和选项可以进行任意组合，由此得到的各种组合都视为在本申请的公开范围之内。

[0193] 以下结合具体实施例进一步说明本申请的优势。

实施例

[0194] 1、不具有保护层的集流体的制备

[0195] 选取一定厚度的支撑层，在其表面通过真空蒸镀、机械辊轧或粘结的方式形成一定厚度的导电层。

[0196] 其中，采用以下工艺条件进行制备。

[0197] (1) 真空蒸镀方式的形成条件如下：将经过表面清洁处理的支撑层置于真空镀室内，以 1600℃至 2000℃的高温将金属蒸发室内的高纯金属丝熔化蒸发，蒸发后的金属经过真空镀室内的冷却系统，最后沉积于支撑层的表面，形成导电层。

[0198] (2) 机械辊轧方式的形成条件如下：将导电层材料的箔片置于机械辊中，通过施加 20t 至 40t 的压力将其碾压为预定的厚度，然后将其置于经过表面清洁处理的支撑层的表面，最后将两者置于机械辊中，通过施加 30t 至 50t 的压力使两者紧密结合。

[0199] (3) 粘结方式的形成条件如下：将导电层材料的箔片置于机械辊中，

通过施加 20t 至 40t 的压力将其碾压为预定的厚度；然后在经过表面清洁处理的支撑层的表面涂布 PVDF 与 NMP 的混合溶液；最后将上述预定厚度的导电层粘结于支撑层的表面，并于 100°C 下烘干。

[0200] 2、具有保护层的集流体的制备

[0201] 制备具有保护层的集流体有如下几种方式：

[0202] (1) 先通过气相沉积法或涂布法在支撑层表面设置保护层，然后通过真空蒸镀、机械辊轧或粘结的方式，在上述具有保护层的支撑层表面形成一定厚度的导电层，以制备具有保护层的集流体（保护层位于支撑层与导电层之间）；此外，也可在上述基础上，再在导电层的远离支撑层方向的表面上通过气相沉积法、原位形成法或涂布法形成另外一层保护层，以制备具有保护层的集流体（保护层位于导电层的两个相对的表面）。

[0203] (2) 先通过气相沉积法、原位形成法或涂布法在导电层的一个表面上形成保护层，然后通过机械辊轧或粘结的方式，将上述具有保护层的导电层设置于支撑层表面，且保护层设置于支撑层与导电层之间，以制备具有保护层的集流体（保护层位于支撑层与导电层之间）；此外，也可在上述基础上，再在导电层的远离支撑层方向的表面上通过气相沉积法、原位形成法或涂布法形成另外一层保护层，以制备具有保护层的集流体（保护层位于导电层的两个相对的表面）。

[0204] (3) 先通过气相沉积法、原位形成法或涂布法在导电层的一个表面上形成保护层，然后通过机械辊轧或粘结的方式，将上述具有保护层的导电层设置于支撑层表面，且保护层设置于导电层的远离支撑层的表面上，以制备具有保护层的集流体（保护层位于导电层的远离支撑层的表面）。

[0205] (4) 先通过气相沉积法、原位形成法或涂布法在导电层的两个表面上形成保护层，然后通过机械辊轧或粘结的方式，将上述具有保护层的导电层设置于支撑层表面，以制备具有保护层的集流体（保护层位于导电层的两个相对的表面）。

[0206] (5) 在上述“不具有保护层的集流体的制备”的基础上，再在导电层

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

[0207] 在制备实例中，气相沉积法采用真空蒸镀方式，原位形成法采用原位钝化方式，涂布法采用刮刀涂布方式。

[0208] 真空蒸镀方式的形成条件如下：将经过表面清洁处理的样品置于真空镀室内，以 1600°C 至 2000°C 的高温将蒸发室内的保护层材料熔化蒸发，蒸发后的保护层材料经过真空镀室内的冷却系统，最后沉积于样品的表面，形成保护层。

[0209] 原位钝化法的形成条件如下：将导电层置于高温氧化环境中，温度控制在 160°C 至 250°C，同时在高温环境中维持氧气供应，处理时间为 30 min，从而形成金属氧化物类的保护层。

[0210] 凹版涂布方式的形成条件如下：将保护层材料与 NMP 进行搅拌混合，然后在样品表面涂布上述保护层材料的浆料（固含量为 20%-75%），其次用凹版辊控制涂布的厚度，最后在 100°C-130°C 下进行干燥。

[0211] 3、极片的制备

[0212] 1) 实施例的正极极片

[0213] 采用两次涂布法涂布具有下层正极活性材料层（内侧区域）和上层正极活性材料层（外侧区域）的正极极片。

[0214] 采用一定配比的导电剂（如导电炭黑）、粘结剂（如 PVDF 或聚丙烯酸等）和可选的正极活性材料溶于适当的溶剂中（例如 NMP 或水中），搅拌均匀配成底涂浆料。

[0215] 将底涂浆料均匀双面涂覆于按照上述方法制备的复合集流体上，涂布速度 20 m/min，并对底涂层进行干燥，烘箱温度为 70~100°C，烘干时间为 5 min。

[0216] 待底涂层完全干燥后，再将 92 wt% 正极活性材料、5 wt% 导电剂 Super-P（简称“SP”）和 3 wt% PVDF，以 NMP 为溶剂，搅拌均匀配成上层浆料，采用挤压涂布将上层浆料涂布于干燥的底涂层表面；在 85°C 下烘干后得

到正极活性材料层。

[0217] 然后对带有各涂层的集流体进行冷压，然后切割，再在 85°C 真空条件下烘干 4 小时，焊接极耳，得到正极极片。

[0218] 2) 对比正极极片

[0219] 类似于上面实施例的正极极片的制备方法进行制备，但是其中将上层浆料直接涂布到复合集流体的表面上，而不设置下层正极活性材料层（底涂层）。

[0220] 3) 常规正极极片

[0221] 集流体是厚度为 12 μm 的 Al 箔片，类似于上面对比正极极片的制备方法，将上层浆料直接涂布到 Al 箔片集流体的表面上，再经后处理得到常规正极极片。

[0222] 4) 实施例的负极极片

[0223] 采用两次涂布法涂布具有下层负极活性材料层（内侧区域）和上层负极活性材料层（外侧区域）的负极极片。

[0224] 采用一定配比的导电剂（如导电炭黑）、粘结剂（如 PVDF 或聚丙烯酸等）和可选的负极活性材料溶于适当的溶剂中（例如 NMP 或水中），搅拌均匀配成底涂浆料。

[0225] 将底涂浆料均匀双面涂覆于按照上述方法制备的复合集流体上，涂布速度 20 m/min，并对底涂层进行干燥，烘箱温度为 70~100°C，烘干时间为 5 min。

[0226] 待底涂层完全干燥后，再将负极活性物质人造石墨、导电剂 Super-P、增稠剂 CMC、粘接剂 SBR 按质量比 96.5:1.0:1.0:1.5 加入到溶剂去离子水中混合均匀制成上层浆料；采用挤压涂布将上层浆料涂布于底涂层表面；在 85°C 下烘干后得到负极活性材料层。

[0227] 然后对带有各涂层的集流体进行冷压，然后切割，再在 110°C 真空条件下烘干 4 小时，焊接极耳，得到负极极片。

[0228] 5) 对比负极极片

[0229] 类似于上面实施例的负极极片的制备方法进行制备，但是其中将上层

浆料直接涂布到复合集流体的表面上，而不设置下层负极活性材料层（底涂层）。

[0230] 6) 常规负极极片

[0231] 集流体是厚度为 8 μm 的 Cu 箔片，类似于上面对比负极极片的制备方法，将上层浆料直接涂布到 Cu 箔片集流体的表面上，再经后处理得到常规负极极片。

[0232] 4、电池的制备

[0233] 通过常规的电池制作工艺，将正极极片（压实密度：3.4 g/cm^3 ）、PP/PE/PP 隔膜和负极极片（压实密度：1.6 g/cm^3 ）一起卷绕成裸电芯，然后置入电池壳体中，注入电解液（EC:EMC 体积比为 3:7， LiPF_6 为 1mol/L），随之进行密封、化成等工序，最终得到锂离子二次电池（以下简称电池或锂离子电池）。

[0234] 5、测试方法

[0235] 1) 锂离子电池循环寿命测试方法

[0236] 将锂离子电池于 45°C 下进行充放电，即先以 1C 的电流充电至 4.2V，然后再以 1C 的电流放电至 2.8V，记录下第一周的放电容量；然后使电池进行 1C/1C 充放电循环 1000 周，记录第 1000 周的电池放电容量，将第 1000 周的放电容量除以第一周的放电容量，得到第 1000 周的容量保有率。

[0237] 2) DCR 增长率的测试方法

[0238] 在 25°C 下，以 1C 电流将锂离子电池调整至 50% SOC，记录电压 U_1 。然后以 4C 电流放电 30 秒，记录电压 U_2 。 $\text{DCR} = (U_1 - U_2) / 4C$ 。然后使电池进行 1C/1C 充放电循环 500 周，记录第 500 周的 DCR，将第 500 周的 DCR 除以第一周的 DCR 并减 1，得到第 500 周的 DCR 增长率。

[0239] 3) 针刺测试

[0240] 将锂离子电池（10 个样品）以 1C 电流满充至充电截止电压，再恒压充电至电流降至 0.05C，停止充电。用 $\phi 8 \text{ mm}$ 的耐高温钢针，以 25 mm/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。

[0241] 6、测试结果和讨论

[0242] 6.1 复合集流体在改善电池重量能量密度方面的作用

[0243] 各实施例的集流体及其极片具体参数如表 1 所示(表 1 中所列各实施例的集流体均未设置保护层)。在表 1 中，对于正极集流体而言，集流体重量百分数是指单位面积正极集流体重量除以单位面积常规正极集流体重量的百分数，对于负极集流体而言，集流体重量百分数是单位面积负极集流体重量除以单位面积常规负极集流体重量的百分数。

表 1

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

[0244] 根据表 1 可知，采用本申请的正极集流体和负极集流体的重量相对于传统的集流体都得到了不同程度的减轻，从而可提升电池的重量能量密度。不过当导电层的厚度大于 1.5 μ m 以后，对于集流体的减重改善程度变小，尤其是负极集流体。

[0245] 6.2 保护层在改善复合集流体的电化学性能方面的作用

[0246] 在表 1 中所列各实施例的集流体基础上,进一步形成保护层,以便研究保护层对于改善复合集流体的电化学性能方面的作用。表 2 中“正极集流体 2-1”表示在表 1 中“正极集流体 2”的基础上形成保护层所得集流体,其它集流体的编号含义类似。

表 2

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

[0247] 表 3 示出了以表 2 中所列极片组装成电池后测得的循环性能数据。

表 3

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

[0248] 如表 3 所示,与采用常规的正极极片和常规的负极极片的电池 1 相比,采用本申请实施例集流体的电池的循环寿命良好,与常规的电池的循环性能相当。尤其是含有保护层的集流体制成的电池,相对于不含保护层的集流体制成的电池,其电池的容量保有率可进一步获得提升,说明电池的可靠性更好。

[0249] 6.3 底涂层(即内侧区域)在改善电池的电化学性能方面的作用

[0250] 实施例中采用了双层涂布法来在集流体上形成电极活性材料层来形成极片。因此,电极活性材料层分成了内侧区域(可称为“下层电极活性材料层”)和外侧区域(可称为“上层电极活性材料层”)两部分。由于下层活性材料层导电剂含量高于上层活性材料层的导电剂含量,所以下层电极活性材料层亦可以称之为导电底涂层(或简称底涂层)。

[0251] 下面以正极极片为例,说明底涂层、以及底涂层的组成等因素对于改善电池的电化学性能方面的作用。表 4 示出了各个实施例和对比例的电池以及其中采用的电极极片和集流体的具体组成和相关参数。表 5 示出了各电池的性能测量结果。

表 4

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

表 5

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

[0252] 从以上测试数据可以看出：

[0253] 1) 采用导电层较薄的复合集流体时（即没有采用双层涂布法涂布而不含导电底涂层的对比正积极片 20），由于复合集流体导电能力较传统的金属集流体差、且复合集流体中的导电层易于破损等缺点，电池的 DCR 较大、循环容量保持率较低。而在通过双层涂布法引入了导电底涂层后，导电底涂层通过有效修补并构筑集流体、导电底涂层与活性物质间的导电网络，提高电子传输效率，降低集流体与电极活性材料层之间的电阻，从而可以有效降低 DCR。

[0254] 2) 随着导电底涂层中的导电剂含量的提高（正积极片 21 至 26），电池的 DCR 可得到较大程度的改善。

[0255] 3) 在相同的组成下，水性粘结剂的引入较油性粘结剂可使得 DCR 的改善程度更明显（正积极片 24vs 正积极片 27 以及正积极片 25vs 正积极片 28）。

[0256] 4) 由于片状石墨可产生“水平滑动”，从而起到缓冲作用，减少压实

过程中对集流体的导电层的破坏，从而减少裂纹，因此片状石墨的引入可进一步降低电池 DCR（正积极片 24 vs. 正积极片 29）。

[0257] 5) 随着导电底涂层的厚度的增大（正积极片 30 至正积极片 32），电池的 DCR 也可得到更明显的改善。但是若导电底涂层的厚度过大，则不利于电池的能量密度的改进。

[0258] 另外，还单独考察了导电底涂层的粘结剂中水性粘结剂和油性粘结剂相对比例的影响，具体极片组成和电池性能测量结果见表 4-1、表 5-1。

表 4-1

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

表 5-1

电池编号	极片		DCR 增长率
电池 24	正积极片 24	常规负极极片	15%
电池 27-A	正积极片 27-A	常规负极极片	16.7%
电池 27-B	正积极片 27-B	常规负极极片	17.5%
电池 27	正积极片 27	常规负极极片	18.5%

[0259] 从表 4-1 和表 5-1 可以看出；随着导电底涂层粘结剂中水性粘结剂占比的增长（正积极片 27、27-B、27-A、24 中水性粘结剂的占比分别为 0%、30%、60%、100%），DCR 增长显示出逐渐降低的趋势，这说明底涂层的粘结剂中含有水性粘结剂更具有优势。具体而言，水性粘结剂占导电底涂层中所用粘结剂总重量的 30%-100%是特别优选的。

[0260] 6.4 底涂层中电极活性材料的影响

[0261] 上面的实施例中，为了研究的方便，所有底涂层中未加入电极活性材料。下面以正积极片为例，测试在底涂层中引入正极活性材料后对于电池性能的影响。具体极片组成和电池组成见表 6、表 7。

表 6

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

表 7

电池编号	极片		DCR 增长率
电池 20	对比正积极片 20	常规负积极片	35%
电池 37	正积极片 37	常规负积极片	14.2%
电池 38	正积极片 38	常规负积极片	14.9%
电池 39	正积极片 39	常规负积极片	15.8%
电池 40	正积极片 40	常规负积极片	16.5%

[0262] 从以上测试数据可以看出：无论底涂层是否含有电极活性材料，底涂层的引入都可以有效修补并构筑集流体、导电底涂层与活性物质间的导电网络，提高电子传输效率，降低集流体与电极活性材料层之间的电阻，从而可以有效降低 DCR。

[0263] 6.5 电极活性材料层中的粘结剂的含量在改善电池的电化学性能方面的作用

[0264] 内侧区域的底涂层粘结剂含量通常较高,因此底涂层与集流体之间的结合力较强。但是上层电极活性材料层与底涂层间的结合力受上层活性材料层中的粘结剂含量影响。为了使得在穿钉等异常情况下,整个电极活性材料层可有效地包裹导电层中产生的金属毛刺,以改善电池的穿钉安全性能,上层活性材料(即外侧区域)中的粘结剂含量优选应该高于一个下限值。

[0265] 下面以正积极片为例,从电池穿钉安全的角度来说明上层电极活性材料层中的粘结剂的含量在改善电池的电化学性能方面的作用。

[0266] 按照前面实施例所述方法制备正积极片,但是调整上层浆料的组成,制得上层正极活性材料层中粘结剂含量不同的多个正积极片。具体极片组成见下表。

表 8

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

[0267] 表 9 示出了上述不同正积极片组装成电池时的穿钉测试结果。结果表明上层正极活性材料层中的粘结剂的含量越高时,相应电池的穿钉安全性能越好。优选地,基于上层活性材料层的总重量,上层正极活性材料层中的粘结剂含量不小于 1wt%,更优选不小于 1.5wt%。

表 9

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

[0268] 6.6 导电底涂层中粘结剂类型对于工艺稳定性的影响

[0269] 已经发现, 导电底涂层 (即内侧区域) 中的粘结剂对底涂层浆料的稳定性影响较大。表 10 示出了不同组成的导电底涂层浆料的沉降性能。测试方法为: 取新鲜搅拌的均匀混合浆料 80 ml 放置于 100 ml 烧杯中, 静置 48 h, 分别取上下层浆料测试固含量, 固含量差别越大, 说明沉降地越厉害。表 10 中的数据表明, 使用水性 PVDF 时浆料沉降性能较差, 不利于极片制备工艺的稳定性; 而使用水性聚丙烯酸或水性聚丙烯酸钠时, 浆料非常稳定不宜沉降, 从而可以改善底涂层的涂布均匀度, 进而可以避免由于涂布或浓度不均造成的析锂等现象。

表 10

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

[0270] 因此, 在导电底涂层 (活性材料层的内侧区域) 中, 相较于油性粘结剂来说, 采用水性粘结剂更有利于改善电池的 DCR。在水性粘结剂中, 优选采用丙烯酸基/丙烯酸酯基粘结剂, 例如聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸锂、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸-聚丙烯腈共聚物、聚丙烯酸酯-聚丙烯腈共聚物中的至少一种。

[0271] 6.7 复合集流体的表面形貌

[0272] 正极极片 24 的制备过程中，在冷压之后取一小块样片，用无尘纸沾取 DMC 溶剂擦拭正极极片 24 的表面，可暴露出复合集流体表面，采用 CCD 显微镜仪器观测表面形貌，其观测图见图 13。从图 13 可以看到明显的裂纹。这种裂纹是复合集流体的导电层表面特有的，在传统的金属集流体的表面上是观察不到这种裂纹的。复合集流体的导电层较薄时，在极片加工冷压过程中受压力容易出现裂纹。此时若有导电底涂层（即内侧区域）存在的话，则可以通过有效修补并构筑集流体与活性物质间的导电网络，提高电子传输效率，降低集流体与电极活性材料层之间的电阻，从而可以有效降低电芯直流内阻，提高电芯功率性能，并保证电芯在长期循环过程中不易于发生较大的极化及析锂等现象，即有效改善了电芯的长期可靠性；具体表现为 DCR 增长被显著降低，从而改善了电池性能。以上观测结果对于导电底涂层的作用机理给出一种可能的理论解释，但是应该理解本申请并不受限于这种特定的理论解释。

[0273] 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的极片的应用实例，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。

[0274] 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. 一种电极极片，包括：

集流体，和

设置于所述集流体至少一个表面上的电极活性材料层；

其中，所述集流体包括支撑层和设置于所述支撑层至少一个表面上的导电层，

所述导电层的单面厚度 D_2 满足： $30\text{ nm} \leq D_2 \leq 3\text{ }\mu\text{m}$ ，

所述电极活性材料层包含电极活性材料、粘结剂和导电剂，且所述电极活性材料层中的导电剂在厚度方向上具有不均匀的分布；

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

2. 根据权利要求 1 所述的电极极片，所述导电层为金属导电层，所述金属导电层的材料优选铝、铜、镍、钛、银、镍铜合金、铝锆合金中的至少一种；和/或，

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

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

优选地，所述绝缘高分子复合材料选自绝缘高分子材料与无机材料形成

的复合材料，其中所述无机材料优选陶瓷材料、玻璃材料、陶瓷复合材料中的至少一种；

优选地，所述导电高分子材料选自聚氮化硫类高分子材料或经掺杂的共轭类高分子材料，更优选地，所述导电高分子材料选自聚吡咯、聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩等中的至少一种；

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

3. 根据权利要求1或2所述的电极极片，所述支撑层的厚度D1满足： $1\text{ }\mu\text{m}\leq D1\leq 30\text{ }\mu\text{m}$ ；优选 $1\text{ }\mu\text{m}\leq D1\leq 15\text{ }\mu\text{m}$ ；并且/或者

所述支撑层的常温杨氏模量E满足： $20\text{ GPa}\geq E\geq 4\text{ GPa}$ ；并且/或者

所述导电层中有裂纹。

4. 根据权利要求1或2所述的电极极片，所述导电层的单面厚度D2满足 $300\text{ nm}\leq D2\leq 2\text{ }\mu\text{m}$ ，更优选为 $500\text{ nm}\leq D2\leq 1.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的电极极片，所述导电层表面还设置有保护层，所述保护层仅设置于所述集流体的导电层的一个表面上或设置于所述集流体的导电层的两个表面上；

所述保护层的厚度D3满足： $D3\leq 1/10D2$ 且 $1\text{ nm}\leq D3\leq 200\text{ nm}$ ，优选 $10\text{ nm}\leq D3\leq 50\text{ nm}$ 。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的电极极片，其中：

所述导电剂为导电碳材料、金属材料中的至少一种；

其中，所述导电碳材料选自零维导电碳，优选为乙炔黑和/或导电炭黑；一维导电碳，优选为碳纳米管；二维导电碳，优选为导电石墨和/或石墨烯；三维导电碳，优选为还原后的氧化石墨烯中的至少一种；

所述金属材料选自铝粉，铁粉以及银粉中的至少一种；

优选地，在所述电极活性材料层的内侧区域中的导电剂含有所述一维导电碳材料和/或所述二维导电碳材料，优选所述一维导电碳材料和/或所述二维导电碳材料占所述电极活性材料层的内侧区域中的导电剂的 1 wt%~50 wt%，更优选在所述电极活性材料层的内侧区域中的导电剂包含所述一维导电碳材料和所述零维导电碳材料或者包含所述二维导电碳材料和所述零维导电碳材料或者包含所述一维导电碳材料、所述二维导电碳材料和所述零维导电碳材料；

和/或，所述丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂选自聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸锂、聚丙烯酸-聚丙烯腈共聚物、聚丙烯酸酯-聚丙烯腈共聚物中的至少一种；优选地，所述丙烯酸基/丙烯酸酯基水性粘结剂占所述内侧区域中的粘结剂总重量的 30%-100%。

7. 根据权利要求 1-6 任一项所述的电极极片，其中所述电极活性材料层在厚度方向分为两个区域，基于所述内侧区域处的电极活性材料层的总重量，所述导电剂的重量百分含量为 10%~99%，优选 20%~80%，更优选为 50%~80%；所述粘结剂的重量百分含量为 1%~90%，优选 20%~80%，更优选为 20%~50%；

优选地，所述内侧区域中的粘结剂的重量百分含量高于所述外侧区域中的粘结剂的重量百分含量。

8. 根据权利要求 1-7 任一项所述的电极极片，所述内侧区域的厚度 H 为 0.1-5 μm ；优选 H 与 D2 的比例为 0.5:1 至 5:1。

9. 根据权利要求 1-8 任一项所述的电极极片，所述电极活性材料的平均粒径 D50 为：5~15 μm ；

优选的，基于所述外侧区域处的电极活性材料层的总重量，所述外侧区域中的粘结剂的重量百分含量不小于 1 wt%。

10. 一种电化学装置，包括正极极片、负极极片、隔离膜和电解液，

其中，所述正极极片和/或所述负极极片为权利要求 1-9 任一项所述的电极极片。

11. 一种电池模块，包括根据权利要求 10 所述的电化学装置。
12. 一种电池包，包括根据权利要求 11 所述的电池模块。
13. 一种设备，包括根据权利要求 10 所述的电化学装置，所述电化学装置作为所述设备的电源。
14. 根据权利要求 13 所述的设备，其特征在于，所述设备包括电动车辆、混合动力电动车辆、插电式混合动力电动车辆、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。

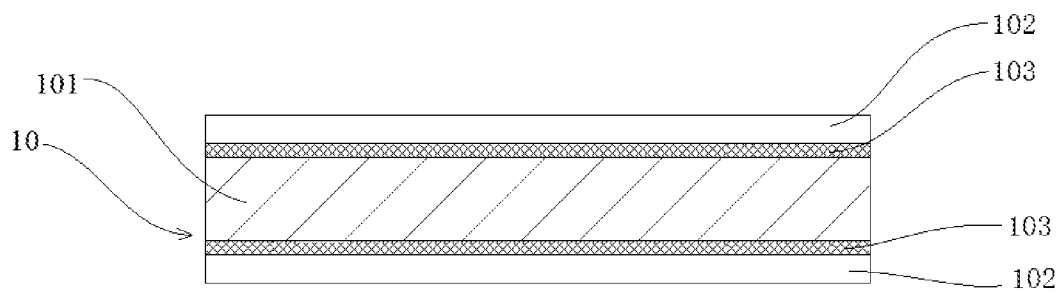


图 1

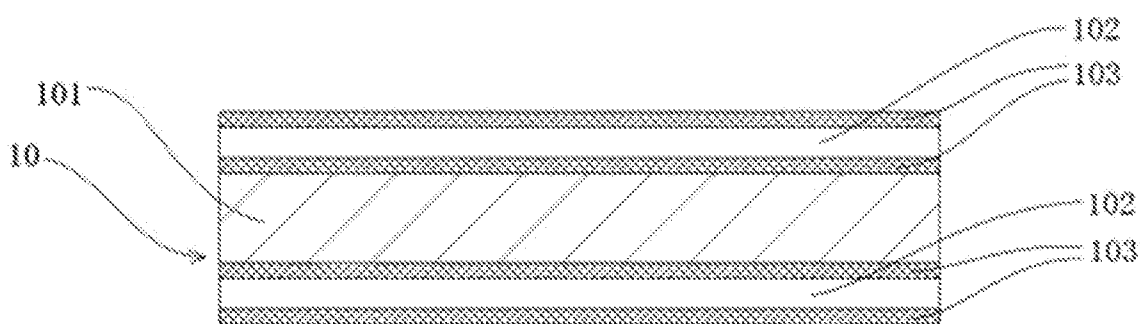


图 2

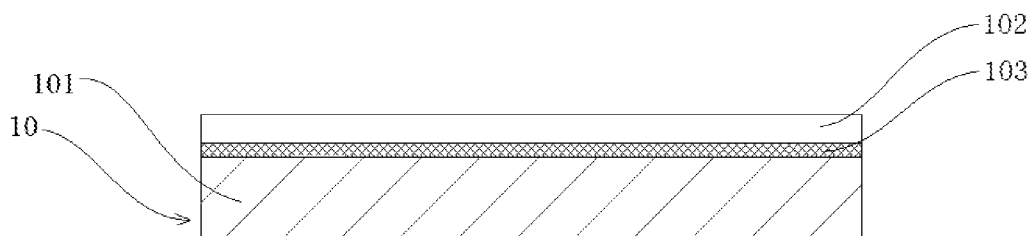


图 3

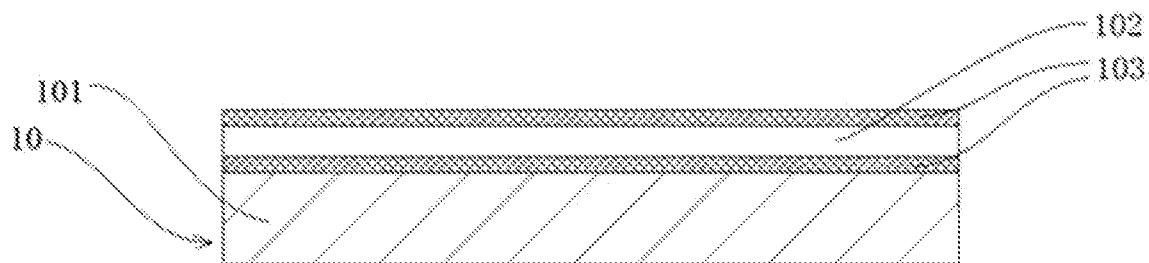


图 4

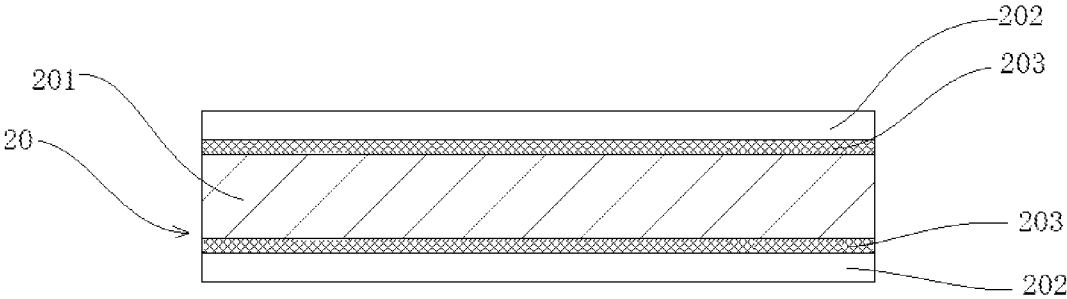


图 5

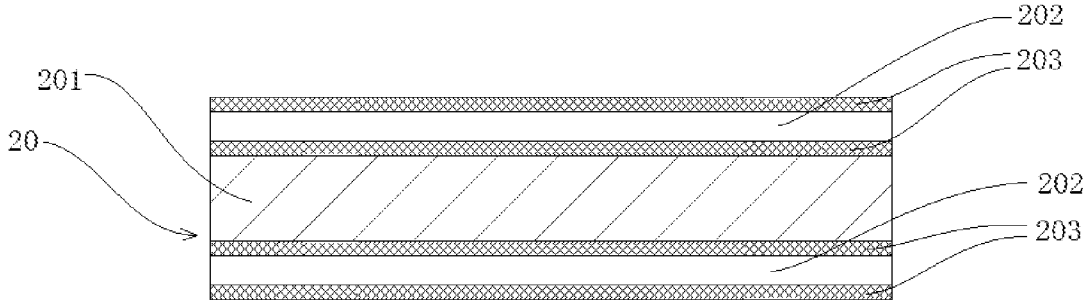


图 6

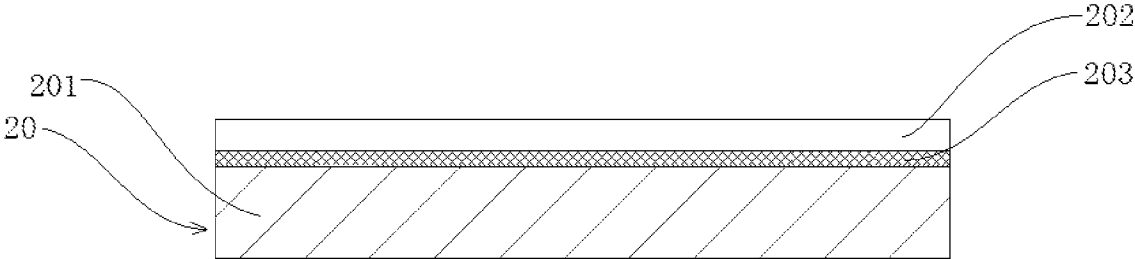


图 7

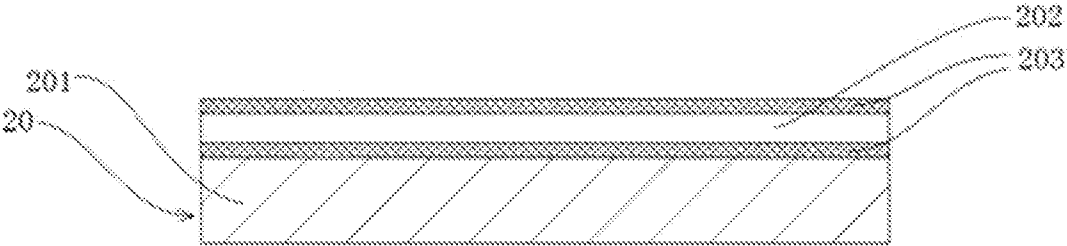


图 8

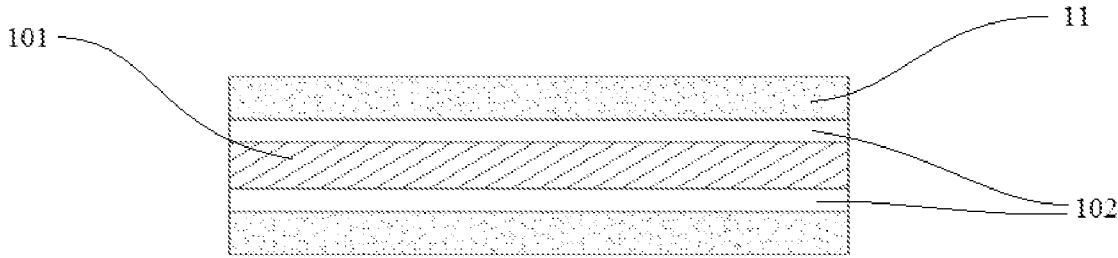


图 9

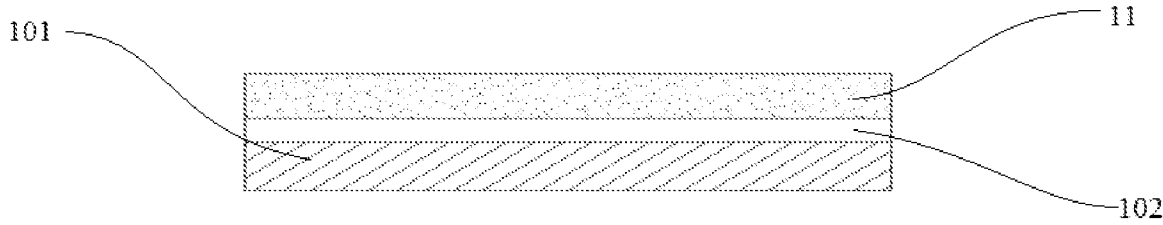


图 10

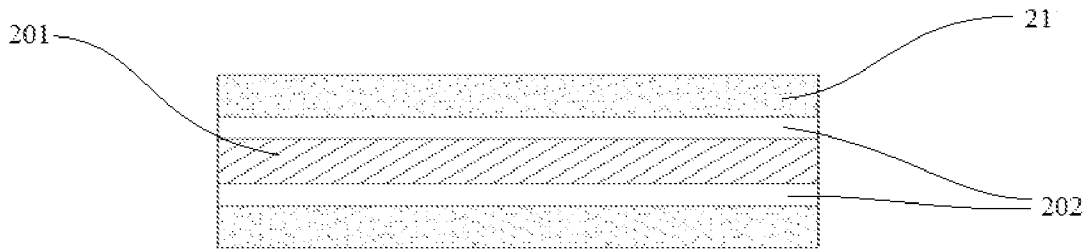


图 11

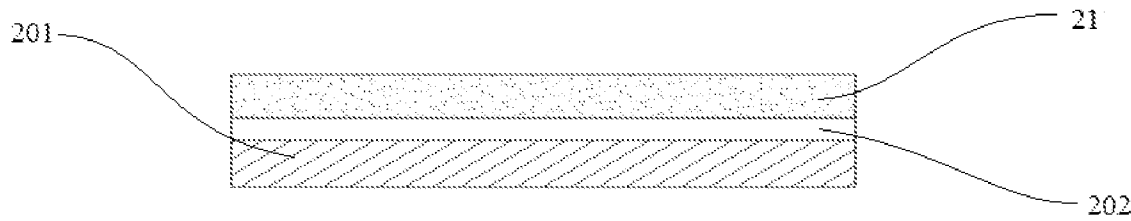


图 12

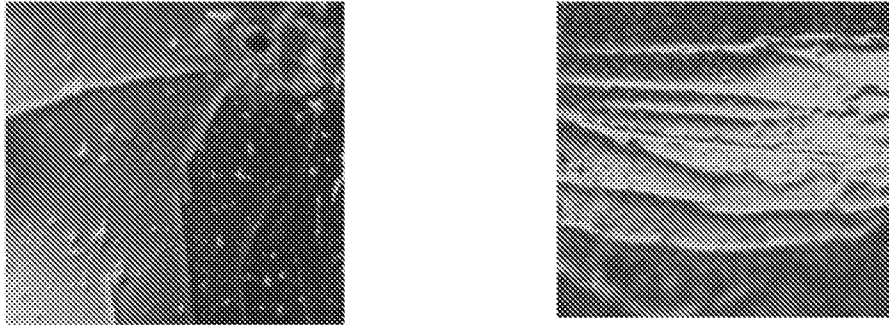


图 13

5

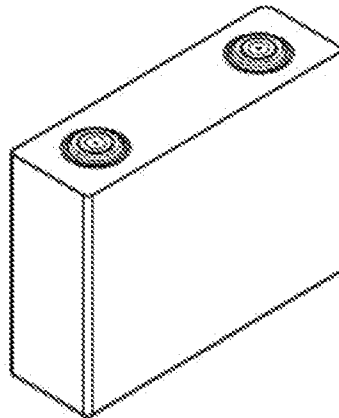


图 14

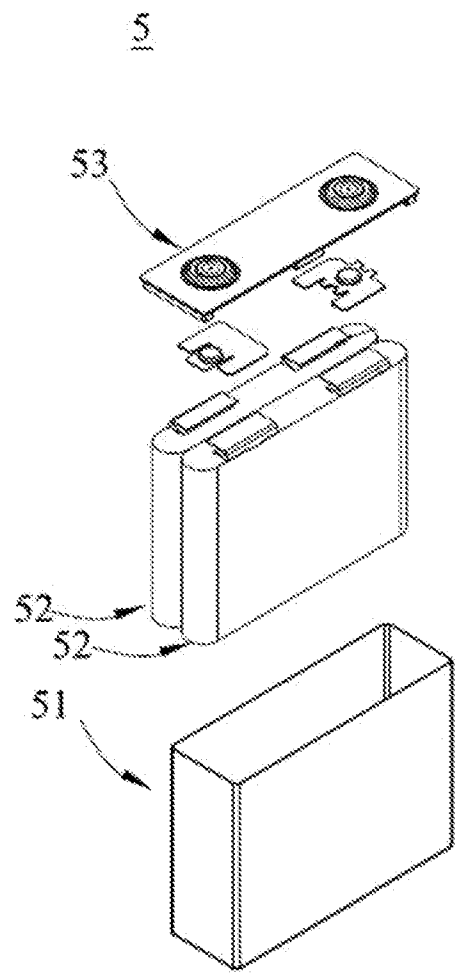


图 15

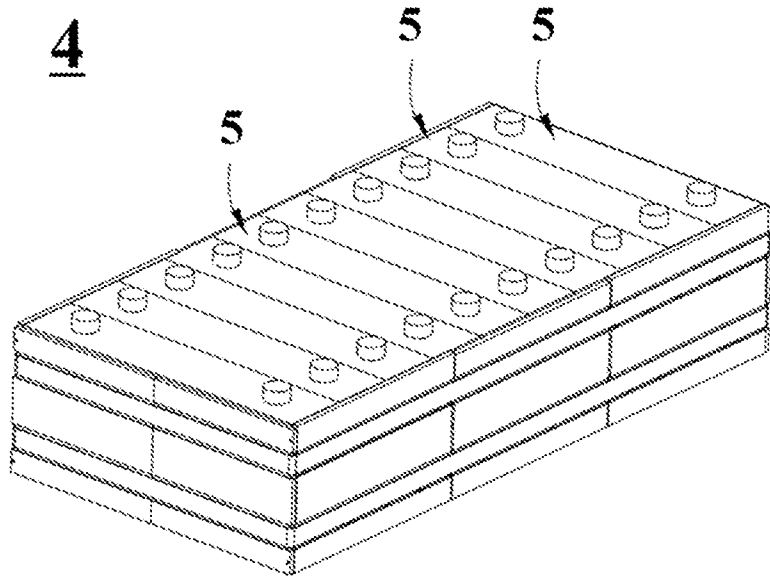


图 16

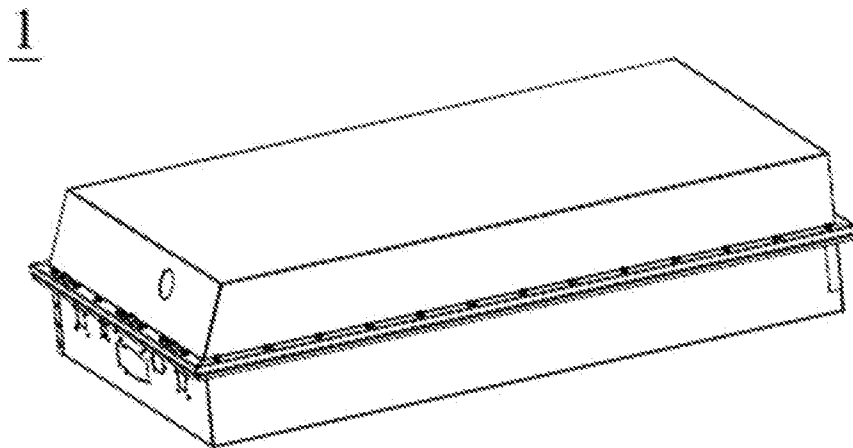


图 17

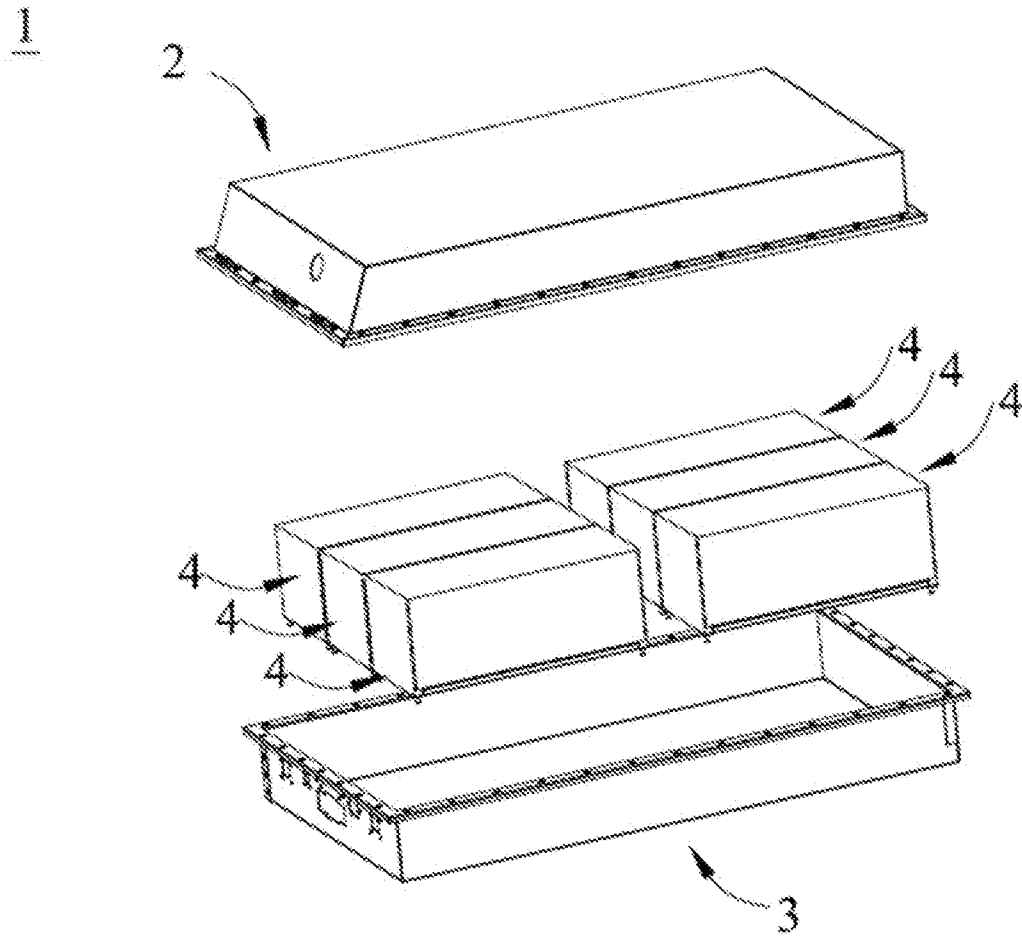


图 18

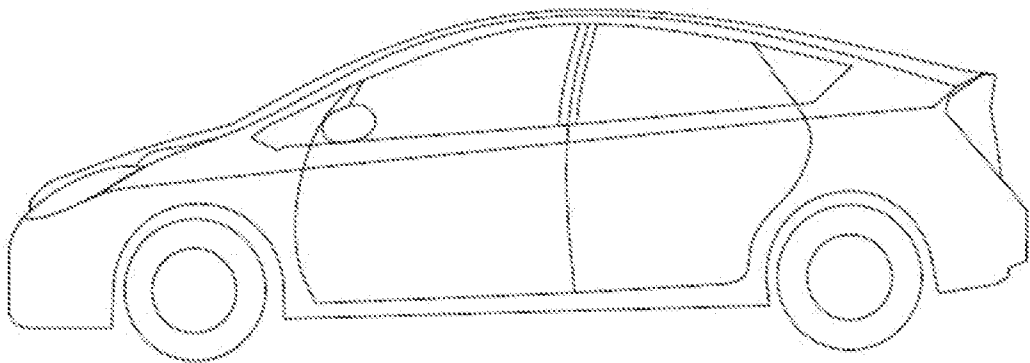


图 19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/119967

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 10/0525(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; ISI; CNKI: 电极, 极片, 正极, 负极, 活性物质, 活性材料, 导电, 梯度, 阶梯, 梯级, 内, 底, 外, 顶, 上, 下, 高, 层, electrode, cathode, anode, conduct+, layer?, gradient, higher, increase, decrease

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 108281662 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 13 July 2018 (2018-07-13) description, paragraphs [0007]-[0041] and [0086]-[0145]	1-14
Y	CN 107431186 A (LG CHEMICAL LTD.) 01 December 2017 (2017-12-01) description, paragraphs [0012]-[0061]	1-14
A	CN 108390066 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 10 August 2018 (2018-08-10) description, paragraphs [0027]-[0080]	1-14
A	CN 101627494 A (A123 SYSTEMS LLC) 13 January 2010 (2010-01-13) entire document	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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

27 December 2019

Date of mailing of the international search report

21 January 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
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/CN2019/119967

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108281662	A	13 July 2018	EP	3367485	A4	12 September 2018
				JP	6431571	B2	28 November 2018
				JP	2018113242	A	19 July 2018
				WO	2018129836	A1	19 July 2018
				EP	3367485	A1	29 August 2018
				US	2018198132	A1	12 July 2018
CN	107431186	A	01 December 2017	EP	3182487	A1	21 June 2017
				KR	101783445	B1	29 September 2017
				KR	20160111673	A	27 September 2016
				JP	2018500714	A	11 January 2018
				WO	2016148383	A1	22 September 2016
				US	2018006291	A1	04 January 2018
CN	108390066	A	10 August 2018	EP	3182487	A4	24 January 2018
				US	2018226681	A1	09 August 2018
				EP	3358663	A1	08 August 2018
CN	101627494	A	13 January 2010	JP	2018125260	A	09 August 2018
				WO	2008115168	A2	25 September 2008
				WO	2008115168	A3	11 June 2009
				US	2010075225	A1	25 March 2010
				JP	2009538495	A	05 November 2009
				JP	5450054	B2	26 March 2014
				EP	1999817	A2	10 December 2008
				US	8323831	B2	04 December 2012
				KR	101345878	B1	30 December 2013
				KR	20090035659	A	10 April 2009
				EP	1999817	A4	18 May 2011
				TW	200737573	A	01 October 2007
				TW	I467840	B	01 January 2015
				EP	1999817	B1	27 February 2019
				CN	101627494	B	27 March 2013
				IN	200801196	P2	05 June 2009

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/119967

A. 主题的分类

H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i

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

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

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))

CNABS;CNTXT;VEN;USTXT;EPTXT;WOTXT;ISI;CNKI: 电极, 极片, 正极, 负极, 活性物质, 活性材料, 导电, 梯度, 阶梯, 梯级, 内, 底, 外, 顶, 上, 下, 高, 层, electrode, cathode, anode, conduct+, layer?, gradient, higher, increase, decrease

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 108281662 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2018年 7月 13日 (2018 - 07 - 13) 说明书第[0007]-[0041]、[0086]-[0145]段	1-14
Y	CN 107431186 A (株式会社LG化学) 2017年 12月 1日 (2017 - 12 - 01) 说明书第[0012]-[0061]段	1-14
A	CN 108390066 A (松下知识产权经营株式会社) 2018年 8月 10日 (2018 - 08 - 10) 说明书第[0027]-[0080]段	1-14
A	CN 101627494 A (A123系统公司) 2010年 1月 13日 (2010 - 01 - 13) 全文	1-14

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 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

“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因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

国际检索实际完成的日期

2019年 12月 27日

国际检索报告邮寄日期

2020年 1月 21日

ISA/CN的名称和邮寄地址

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

传真号 (86-10)62019451

授权官员

邵园

电话号码 (86-512) 88995715

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/119967

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	108281662	A	2018年 7月 13日	EP	3367485	A4	2018年 9月 12日
				JP	6431571	B2	2018年 11月 28日
				JP	2018113242	A	2018年 7月 19日
				WO	2018129836	A1	2018年 7月 19日
				EP	3367485	A1	2018年 8月 29日
				US	2018198132	A1	2018年 7月 12日
CN	107431186	A	2017年 12月 1日	EP	3182487	A1	2017年 6月 21日
				KR	101783445	B1	2017年 9月 29日
				KR	20160111673	A	2016年 9月 27日
				JP	2018500714	A	2018年 1月 11日
				WO	2016148383	A1	2016年 9月 22日
				US	2018006291	A1	2018年 1月 4日
CN	108390066	A	2018年 8月 10日	EP	3182487	A4	2018年 1月 24日
				US	2018226681	A1	2018年 8月 9日
				EP	3358663	A1	2018年 8月 8日
CN	101627494	A	2010年 1月 13日	JP	2018125260	A	2018年 8月 9日
				WO	2008115168	A2	2008年 9月 25日
				WO	2008115168	A3	2009年 6月 11日
				US	2010075225	A1	2010年 3月 25日
				JP	2009538495	A	2009年 11月 5日
				JP	5450054	B2	2014年 3月 26日
				EP	1999817	A2	2008年 12月 10日
				US	8323831	B2	2012年 12月 4日
				KR	101345878	B1	2013年 12月 30日
				KR	20090035659	A	2009年 4月 10日
				EP	1999817	A4	2011年 5月 18日
				TW	200737573	A	2007年 10月 1日
				TW	I467840	B	2015年 1月 1日
				EP	1999817	B1	2019年 2月 27日
				CN	101627494	B	2013年 3月 27日
				IN	200801196	P2	2009年 6月 5日