(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
2023 年 3 月 30 日 (30.03.2023)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2023/046027 A1

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

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/120594

(22) 国际申请日: 2022 年 9 月 22 日 (22.09.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111122407.8 2021年9月24日 (24.09.2021) CN

(71) 申请人: 比亚迪股份有限公司 (BYD COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。

(72) 发明人: 袁晓涛 (YUAN, Xiaotao); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。 许占 (XU, Zhan); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。 吴煊伟 (WU, Xuanwei); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。 叶涛 (YE, Tao); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。 何科峰 (HE, Kefeng); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。

(74) 代理人: 北京知帆远景知识产权代理有限公司 (ZHIFAN & PARTNERS); 中国北京市海淀区阜成路73号裕惠大厦B座805, Beijing 100142 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, 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:** LITHIUM ION BATTERY ELECTRODE AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND LITHIUM ION BATTERY

(54) **发明名称:** 锂离子电池电极及其制备方法与锂离子电池

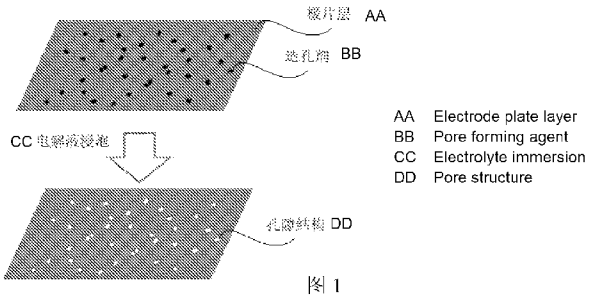

图 1

(57) **Abstract:** Disclosed are a lithium ion battery electrode and a preparation method therefor and a lithium ion battery. The electrode comprises a current collector and n electrode plate layers stacked on the current collector, n being an integer greater than 2; the electrode plate layers contain a pore forming agent; in the direction gradually away from the current collector, the content of the pore forming agent in each electrode plate layer gradually increases; and the pore forming agent is selected from electrolyte additives that are solid at room temperature.

(57) **摘要**: 公开了一种锂离子电池电极及其制备方法与锂离子电池, 该电极包括集流体和层叠设置在集流体上的n层极片层, n为2以上的整数; 其中, 极片层中含有造孔剂, 沿着逐渐远离集流体的方向, 各层极片层中造孔剂的含量逐渐增多; 造孔剂选自常温下呈固态的电解液添加剂。

WO 2023/046027 A1

锂离子电池电极及其制备方法与锂离子电池

优先权信息

本公开请求于 2021 年 09 月 24 日向中国国家知识产权局提交的、专利申请号为202111122407.8、申请名称为“一种锂离子电池电极及其制备方法与锂离子电池”的中国专利申请的优先权，并且其全部内容通过引用结合在本公开中。

技术领域

本公开涉及锂离子电池技术领域，具体地，涉及一种锂离子电池电极及其制备方法与锂离子电池。

背景技术

提高锂离子电池电极的面密度和压实密度，能够有效提升锂离子电池的能量密度。但是，在提高电极面密度和压实密度的过程中，随着电极厚度的增加，电极内部的孔隙曲折度变大，锂离子在电极内部的扩散路径变长，这会导致电极的阻抗增大，从而影响电极的动力学性能。

为了提升电极的动力学性能，需要在电极内部构造合适的孔隙结构，为锂离子在电极内部的高速扩散提供通道。然而，现有的锂离子电池电极仍然存在内部孔隙结构分布不合理、电极动力学性能较差的问题。

公开内容

本公开的目的是解决现有的锂离子电池电极存在的内部孔隙结构分布不合理、电极动力学性能较差的问题，提供一种锂离子电池电极及其制备方法与锂离子电池。

为了实现上述目的，本公开提供一种锂离子电池电极，该电极包括集流体和层叠设置在所述集流体上的 n 层极片层，n 为 2 以上的整数；

其中，所述极片层中含有造孔剂，沿着逐渐远离所述集流体的方向，各层所述极片层中所述造孔剂的含量逐渐增多；所述造孔剂选自常温下呈固态的电解液添加剂。

进一步地，所述极片层中还含有活性材料，相对于 100 重量份的所述活性材料，沿着逐渐远离所述集流体的方向，第 1 层所述极片层中所述造孔剂的含量为 0～4 重量份，第 n 层所述极片层中所述造孔剂的含量为 1～10 重量份，第 2 层至第 n-1 层所述极片层中所述造孔剂的含量为 1～10 重量份。

进一步地，各层所述极片层具有孔隙结构，所述造孔剂填充在至少部分所述孔隙结构

中；

沿着逐渐远离所述集流体的方向，第 i 层所述极片层中所述孔隙结构的孔隙率δ_i为：

$$\delta_i = 1 - \left[\frac{(1-\varepsilon_i)}{\rho_1}\right] / \left[\frac{(1-\varepsilon_i)}{\rho_2} + \frac{\varepsilon_i}{\rho_3}\right]$$

其中，1≤i≤n，i 为整数，ε_i为第 i 层所述极片层中所述造孔剂与所述活性材料的重量比值，ρ_1为所述活性材料的真密度，单位为 g/cm^3，ρ_2为活性材料的极限压实密度，单位为 g/cm^3，ρ_3为所述造孔剂的真密度，单位为 g/cm^3。

进一步地，在所述电极中，n 层所述极片层中所述孔隙结构的平均孔隙率满足如下条件：

$$0.22 \leq 1 - \left[\frac{(\sum_{i=1}^{n}(1-\delta_i) * d_i)}{\sum_{i=1}^{n} d_i}\right] \leq 0.44$$

其中，d_i为第 i 层所述极片层的厚度，单位为μm。

进一步地，在所述电极中，相邻两层所述极片层中所述孔隙结构的孔隙率满足如下条件：

$$\delta_{i+1} = \delta_i + (\delta_n - \delta_1)/n。$$

进一步地，沿着逐渐远离所述集流体的方向，第 1 层所述极片层的体密度为 2.55 g/cm^3～2.75g/cm^3，第 n 层所述极片层的体密度为 2.0g/cm^3～2.5g/cm^3，第 2 层至第 n-1 层所述极片层的体密度为 2.0g/cm^3～2.70g/cm^3。

进一步地，在所述电极中，n 层所述极片层的总厚度为 20～200μm。

进一步地，n 为 2～10 的整数。

进一步地，n 为 2～5 的整数。

进一步地，在各层所述极片层中还含有导电剂和粘结剂，相对于 100 重量份的所述活性材料，所述导电剂的含量为 0.1～5 重量份，所述粘结剂的含量为 0.5～5 重量份；

所述活性材料选自锂镍钴锰氧、磷酸铁锂和锰酸锂中的至少一种；

所述导电剂选自碳纳米管、石墨烯、炭黑和碳纤维中的至少一种；

所述粘结剂选自聚偏氟乙烯和/或聚四氟乙烯；

所述造孔剂选自二氟草酸硼酸锂、双氟甲基二胺锂、硼酸锂、四硼酸锂、四氟硼酸锂、硝酸锂和氯化锂中的至少一种。

进一步地，所述造孔剂为二氟草酸硼酸锂和/或双氟甲基二胺锂。

本公开还提供一种制备上述任意一项所述的锂离子电池电极的方法，该方法包括：

将含有不同含量造孔剂的 n 层电极片按照造孔剂含量由少至多的顺序依次层叠压合在集流体上，得到所述锂离子电池电极。

进一步地，所述电极片的制备方法包括：

将活性材料、导电剂、粘结剂和造孔剂进行气流粉碎并混合，得到混合物料；

将所述混合物料加热熔融后，进行静电纺丝，得到纤维化物料；

将所述纤维化物料进行热压成型，得到所述电极片。

本公开还提供一种锂离子电池，所述锂离子电池中含有多孔电极，所述多孔电极由上述任意一项所述的锂离子电池电极或采用上述方法得到的锂离子电池电极经电解液浸泡后得到。

通过上述技术方案，本公开提供的锂离子电池电极中含有多层造孔剂含量逐渐增多的极片层，且造孔剂为常温下呈固态的电解液添加剂，在该电极浸泡在电解液中之后，其中的造孔剂会溶解在电解液中，从而形成具有梯度孔隙结构的电极，能够为锂离子在电极内部的快速扩散提供通道，使得锂离子具有较佳的扩散路径，因此，本公开提供的锂离子电池电极具有良好的电极动力学性能。

本公开的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出，部分将从下面的描述中变得明显，或通过本公开的实践了解到。

附图说明

附图是用来提供对本公开的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与下面的具体实施方式一起用于解释本公开，但并不构成对本公开的限制。在附图中：

图 1 示意性示出了根据本公开实施例的单一极片层中造孔剂溶解过程示意图；

图 2 示意性示出了根据本公开实施例的造孔剂溶解后的多层极片层的排列关系示意图。

具体实施方式

以下结合附图对本公开的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本公开，并不用于限制本公开。

本公开的第一方面提供一种锂离子电池电极，该电极包括集流体和层叠设置在所述集流体上的 n 层极片层，n 为 2 以上的整数；其中，所述极片层中含有造孔剂，沿着逐渐远离所述集流体的方向，各层所述极片层中所述造孔剂的含量逐渐增多；所述造孔剂选自常温下呈固态的电解液添加剂。

本公开提供的锂离子电池电极中，各极片层中含有的造孔剂能够在电极的制备过程中发挥维持各极片层内部孔隙结构的作用，从而使得所述锂离子电池电极具有良好的孔隙结构；此外，由于造孔剂为常温下呈固态的电解液添加剂，且沿着逐渐远离集流体的方向，各层极片层中造孔剂的含量逐渐增多，因此在该电极浸泡在电解液中后，其中的造孔剂会

溶解在电解液中，从而形成具有梯度孔隙结构的电极，能够为锂离子在电极内部的快速扩散提供通道，使得锂离子具有较佳的扩散路径，因此，本公开提供的锂离子电池电极具有良好的电极动力学性能。

进一步地，本公开提供的锂离子电池电极内部的孔隙曲折度较小，具有较高的电极克容量、较低的阻抗和较高的倍率放电保持率。

图 1 示意性示出了根据本公开实施例的单一极片层中造孔剂溶解过程示意图，如图 1 所示，经电解液浸泡后，极片层中的造孔剂溶解而形成孔隙结构。图 2 示意性示出了根据本公开实施例的造孔剂溶解后的多层极片层的排列关系示意图，其中，集流体设置在图 2 的下方。

根据本公开，所述极片层中还可以含有活性材料。在各层极片层中，活性材料与造孔剂的相对用量可以在一定的范围内变化，例如，相对于 100 重量份的所述活性材料，沿着逐渐远离所述集流体的方向，第 1 层所述极片层中所述造孔剂的含量可以为 0～4 重量份，第 n 层所述极片层中所述造孔剂的含量可以为 1～10 重量份，第 2 层至第 n-1 层所述极片层中所述造孔剂的含量可以为 1～10 重量份。

根据本公开的一些实施例，相对于 100 重量份的所述活性材料，沿着逐渐远离所述集流体的方向，第 1 层所述极片层中所述造孔剂的含量可以为 0～2 重量份，第 n 层所述极片层中所述造孔剂的含量可以为 4～8 重量份，第 2 层至第 n-1 层所述极片层中所述造孔剂的含量可以为 2～6 重量份。在该情况下，所述锂离子电池电极经电解液浸泡后具有更合理的梯度孔隙结构。

根据本公开，各层所述极片层具有孔隙结构，所述造孔剂填充在至少部分所述孔隙结构中。其中，各层所述极片层中所述孔隙结构的孔隙率由造孔剂的含量决定，具体地，沿着逐渐远离所述集流体的方向，第 i 层所述极片层中所述孔隙结构的孔隙率δ_i可以为：

$$\delta_i = 1 - \left[\frac{(1-\varepsilon_i)}{\rho_1}\right] / \left[\frac{(1-\varepsilon_i)}{\rho_2} + \frac{\varepsilon_i}{\rho_3}\right]$$

其中，1≤i≤n，i 为整数，ε_i为第 i 层所述极片层中所述造孔剂与所述活性材料的重量比值，ρ_1为所述活性材料的真密度，单位为 g/cm^3；ρ_2为活性材料的极限压实密度，单位为 g/cm^3；ρ_3为所述造孔剂的真密度，单位为 g/cm^3。

示例性地，当活性材料为磷酸铁锂时，第 i 层所述极片层中所述孔隙结构的孔隙率δ_i可以为：

$$\delta_i = 1 - \left[\frac{(1-\varepsilon_i)}{3.6}\right] / \left[\frac{(1-\varepsilon_i)}{2.7} + \frac{\varepsilon_i}{\rho_3}\right]$$

其中，3.6 是磷酸铁锂的真密度，单位为 g/cm^3；2.7 是磷酸铁锂的极限压实密度，单位

为 g/cm^3。

根据本公开，为了进一步提高所述锂离子电池电极整体的压实密度，在所述电极中，n层所述极片层中所有所述孔隙结构的孔隙率可以满足如下条件：

$$0.22 \leq 1 - \left[\frac{(\sum_{i=1}^{n}(1-\delta_i) * d_i)}{\sum_{i=1}^{n} d_i}\right] \leq 0.44$$

其中，d_i为第 i 层所述极片层的厚度，单位为μm，0.22 和 0.44 分别是使本公开的锂离子电池电极具有较好的电极性能（例如体积能量密度）时的最大孔隙率和最小孔隙率。

根据本公开，为了进一步提升所述锂离子电池电极中梯度孔隙结构的合理性，在所述电极中，相邻两层所述极片层中所述孔隙结构的孔隙率可以满足如下条件：

$$\delta_{i+1} = \delta_i + (\delta_n - \delta_1)/n。$$

在上述情况下，各层极片层中孔隙结构的孔隙率分布合理，且任意相邻两层极片层之间的孔隙率均匀过渡，这能够为锂离子在电极中的扩散提供较佳的扩散路径。

根据本公开，各层所述极片层的体密度可以在一定的范围内变化，例如，沿着逐渐远离所述集流体的方向，第 1 层所述极片层的体密度可以为 2.55g/cm^3～2.75g/cm^3，第 n 层所述极片层的体密度可以为 2.0g/cm^3～2.5g/cm^3，第 2 层至第 n-1 层所述极片层的体密度可以为 2.0g/cm^3～2.70g/cm^3。

在本公开中，具体地，靠近集流体的极片层具有较中间层和最上层极片层更高的体密度，这能够使得所述锂离子电池电极整体具有较高水平的体密度，从而使得所述锂离子电池电极具有较高的能量密度；此外，最上层（电极表面）极片层具有较低的体密度，使得所述锂离子电池电极表面具有较大的孔隙率，从而有利于锂离子扩散进入电极内部。

根据本公开，在所述电极中，n 层所述极片层的总厚度可以在一定的范围内变化，例如，n 层所述极片层的总厚度可以为 20 μm～200 μm。

在本公开中，具体地，可以使各层极片层的厚度均匀分布，也可以根据需要增大或缩小具有特定空隙率极片层的厚度。

根据本公开，所述极片层的总层数 n 可以在一定的范围内变化，例如，n 可以为 2～10 的整数，根据本公开的一些实施例，n 为 2～5 的整数。具体地，n 的取值越大，所述锂离子电池电极内部的孔隙结构的梯度分布越均匀，但是随着 n 的取值的增大，电极的生产效率也会有所降低，因此，可以根据实际需要选择合适的 n 值。

根据本公开，在各层所述极片层中还可以含有导电剂和粘结剂，相对于 100 重量份的所述活性材料，所述导电剂的含量可以为 0.1～5 重量份，所述粘结剂的含量可以为 0.5～5 重量份。

所述活性材料、导电剂、粘结剂和造孔剂可以在一定的范围内选择，例如，所述活性

材料可以选自锂镍钴锰氧、磷酸铁锂和锰酸锂中的至少一种；所述导电剂可以选自碳纳米管、石墨烯、炭黑和碳纳米纤维中的至少一种；所述粘结剂可以选自聚偏氟乙烯和/或聚四氟乙烯；所述造孔剂可以选自二氟草酸硼酸锂、双氟甲基二胺锂、硼酸锂、四硼酸锂、四氟硼酸锂、硝酸锂和氯化锂中的至少一种，根据本公开的一些实施例，所述造孔剂为二氟草酸硼酸锂和/或双氟甲基二胺锂。

本公开的第二方面提供一种制备第一方面中任意一项所述的锂离子电池电极的方法，该方法包括：将含有不同含量造孔剂的 n 层电极片按照造孔剂含量由少至多的顺序依次层叠压合在集流体上，得到所述锂离子电池电极。

本公开的方法中，直接将具有不同含量造孔剂的多层电极片组合后压合得到所述锂离子电池电极，组合方便快速，而且通过调整电极片中的造孔剂含量，或者更换具有不同含量造孔剂的电极片，能够快速得到符合不同孔隙率要求的电极，这可以使得电极设计具有更多选择。

进一步地，所述电极片的制备方法包括：将活性材料、导电剂、粘结剂和造孔剂进行气流粉碎并混合，得到混合物料；将所述混合物料加热熔融后，进行静电纺丝，得到纤维化物料；将所述纤维化物料进行热压成型，得到所述电极片。利用干法电极预先制备具有不同含量造孔剂的电极片，方便后续选择和调整。

本公开还提供一种锂离子电池，所述锂离子电池中含有多孔电极，所述多孔电极由第一方面中任意一项所述的锂离子电池电极或采用第二方面所述的方法得到的锂离子电池电极经电解液浸泡后得到。

下面通过实施例来进一步说明本公开，但是本公开并不因此而受到任何限制。本实施例中涉及的原料、试剂、仪器和设备，如无特殊说明，均可通过购买获得。

本公开实施例中涉及的电极片采用如下方法制备：

将活性材料、导电剂、粘结剂和造孔剂进行气流粉碎并混合，得到混合物料；然后将所述混合物料加热熔融后，再进行静电纺丝，得到纤维化物料；最后将所述纤维化物料进行热压成型，得到所述电极片。通过调整造孔剂的添加量并重复上述操作以获得含有不同含量造孔剂的电极片。

实施例 1

采用如下方法制备锂离子电池电极：

（1）利用热压法将第一层电极片压合在集流体（铝箔）上，其中，第一层电极片中含有活性材料（磷酸铁锂）、导电剂（碳管+炭黑）和粘结剂（聚四氟乙烯），相对于 100 重量份的活性材料，导电剂的含量为 1 重量份，粘结剂的含量为 3 重量份；第一层电极片的厚

度为50μm，其中具有孔隙结构，经计算，孔隙结构的孔隙率为0.25；

（2）利用热压法将第二层电极片压合在第一层电极片上，并进行融合处理，得到锂离子电池电极，其中，第二层电极片中含有活性材料（磷酸铁锂）、导电剂（碳管+炭黑）、粘结剂（聚四氟乙烯）和造孔剂（二氟草酸硼酸锂，真密度2.12 g/cm^3），相对于100重量份的活性材料，导电剂的含量为1重量份，粘结剂的含量为3重量份，造孔剂的含量为4重量份；第二层电极片的厚度为50μm，其中具有孔隙结构，造孔剂填充在至少部分孔隙结构中，经计算，孔隙结构的孔隙率为0.294。

本实施例制备得到的锂离子电池电极具有二层极片层，沿着逐渐远离集流体的方向，各层极片层中孔隙结构的孔隙率逐渐增大，总厚度为100μm，平均孔隙率（根据上下层厚度加权平均得到）为0.272。

实施例2

采用如下方法制备锂离子电池电极：

（1）利用热压法将第一层电极片压合在集流体（铝箔）上，其中，第一层电极片中含有活性材料（磷酸铁锂）、导电剂（碳管+炭黑）和粘结剂（聚四氟乙烯），相对于100重量份的活性材料，导电剂的含量为1重量份，粘结剂的含量为3重量份；第一层电极片的厚度为33.3μm，其中具有孔隙结构，经计算，孔隙结构的孔隙率为0.25；

（2）利用热压法将第二层电极片压合在第一层电极片上，其中，第二层电极片中含有活性材料（磷酸铁锂）、导电剂（碳管+炭黑）、粘结剂（聚四氟乙烯）和造孔剂（二氟草酸硼酸锂），相对于100重量份的活性材料，导电剂的含量为1重量份，粘结剂的含量为3重量份，造孔剂的含量为2重量份；第二层电极片的厚度为33.3μm，其中具有孔隙结构，造孔剂填充在至少部分孔隙结构中，经计算，孔隙结构的孔隙率为0.272；

（3）利用热压法将第三层电极片压合在第二层电极片上，并进行融合处理，得到锂离子电池电极，其中，第三层电极片中含有活性材料（磷酸铁锂）、导电剂（碳管+炭黑）、粘结剂（聚四氟乙烯）和造孔剂（二氟草酸硼酸锂），相对于100重量份的活性材料，导电剂的含量为1重量份，粘结剂的含量为3重量份，造孔剂的含量为4重量份；第三层电极片的厚度为33.3μm，其中具有孔隙结构，造孔剂填充在至少部分孔隙结构中，经计算，孔隙结构的孔隙率为0.294。

本实施例制备得到的锂离子电池电极具有三层极片层，沿着逐渐远离集流体的方向，各层极片层中孔隙结构的孔隙率逐渐增大，总厚度为100μm，平均孔隙率为0.272。

实施例3

采用如下方法制备锂离子电池电极：

（1）利用热压法将第一层电极片压合在集流体（铝箔）上，其中，第一层电极片中含有活性材料（磷酸铁锂）、导电剂（碳管+炭黑）和粘结剂（聚四氟乙烯），相对于 100 重量份的活性材料，导电剂的含量为 1 重量份，粘结剂的含量为 3 重量份；第一层电极片的厚度为 33.3μm，其中具有孔隙结构，经计算，孔隙结构的孔隙率为 0.25；

（2）利用热压法将第二层电极片压合在第一层电极片上，其中，第二层电极片中含有活性材料（磷酸铁锂）、导电剂（碳管+炭黑）、粘结剂（聚四氟乙烯）和造孔剂（二氟草酸硼酸锂），相对于 100 重量份的活性材料，导电剂的含量为 1 重量份，粘结剂的含量为 3 重量份，造孔剂的含量为 4 重量份；第二层电极片的厚度为 33.3μm，其中具有孔隙结构，造孔剂填充在至少部分孔隙结构中，经计算，孔隙结构的孔隙率为 0.294；

（3）利用热压法将第三层电极片压合在第二层电极片上，并进行融合处理，得到锂离子电池电极，其中，第三层电极片中含有活性材料（磷酸铁锂）、导电剂（碳管+炭黑）、粘结剂（聚四氟乙烯）和造孔剂（二氟草酸硼酸锂），相对于 100 重量份的活性材料，导电剂的含量为 1 重量份，粘结剂的含量为 3 重量份，造孔剂的含量为 8 重量份；第三层电极片的厚度为 33.3μm，其中具有孔隙结构，造孔剂填充在至少部分孔隙结构中，经计算，孔隙结构的孔隙率为 0.334。

本实施例制备得到的锂离子电池电极具有三层极片层，沿着逐渐远离集流体的方向，各层极片层中孔隙结构的孔隙率逐渐增大，总厚度为 100μm，平均孔隙率为 0.292。

实施例 4

采用如下方法制备锂离子电池电极：

（1）利用热压法将第一层电极片压合在集流体（铝箔）上，其中，第一层电极片中含有活性材料（磷酸铁锂）、导电剂（碳管+炭黑）和粘结剂（聚四氟乙烯），相对于 100 重量份的活性材料，导电剂的含量为 1 重量份，粘结剂的含量为 3 重量份；第一层电极片的厚度为 25μm，其中具有孔隙结构，经计算，孔隙结构的孔隙率为 0.25；

（2）利用热压法将第二层电极片压合在第一层电极片上，其中，第二层电极片中含有活性材料（磷酸铁锂）、导电剂（碳管+炭黑）、粘结剂（聚四氟乙烯）和造孔剂（二氟草酸硼酸锂），相对于 100 重量份的活性材料，导电剂的含量为 1 重量份，粘结剂的含量为 3 重量份，造孔剂的含量为 2 重量份；第二层电极片的厚度为 25μm，其中具有孔隙结构，造孔剂填充在至少部分孔隙结构中，经计算，孔隙结构的孔隙率为 0.272；

（3）利用热压法将第三层电极片压合在第二层电极片上，其中，第三层电极片中含有活性材料（磷酸铁锂）、导电剂（碳管+炭黑）、粘结剂（聚四氟乙烯）和造孔剂（二氟草酸

硼酸锂），相对于 100 重量份的活性材料，导电剂的含量为 1 重量份，粘结剂的含量为 3 重量份，造孔剂的含量为 4 重量份；第三层电极片的厚度为 25μm，其中具有孔隙结构，造孔剂填充在至少部分孔隙结构中，经计算，孔隙结构的孔隙率为 0.294；

（4）利用热压法将第四层电极片压合在第三层电极片上，并进行融合处理，得到锂离子电池电极，其中，第四层电极片中含有活性材料（磷酸铁锂）、导电剂（碳管+炭黑）、粘结剂（聚四氟乙烯）和造孔剂（二氟草酸硼酸锂），相对于 100 重量份的活性材料，导电剂的含量为 1 重量份，粘结剂的含量为 3 重量份，造孔剂的含量为 8 重量份；第四层电极片的厚度为 25μm，其中具有孔隙结构，造孔剂填充在至少部分孔隙结构中，经计算，孔隙结构的孔隙率为 0.334。

本实施例制备得到的锂离子电池电极具有四层极片层，沿着逐渐远离集流体的方向，各层极片层中孔隙结构的孔隙率逐渐增大，总厚度为 100μm，平均孔隙率为 0.287。

实施例 5

采用如下方法制备锂离子电池电极：

（1）利用热压法将第一层电极片压合在集流体（铝箔）上，其中，第一层电极片中含有活性材料（磷酸铁锂）、导电剂（碳管+炭黑）、粘结剂（聚四氟乙烯）和造孔剂（二氟草酸硼酸锂），相对于 100 重量份的活性材料，导电剂的含量为 1 重量份，粘结剂的含量为 3 重量份，造孔剂的含量为 4 重量份；第一层电极片的厚度为 33.3μm，其中具有孔隙结构，造孔剂填充在至少部分孔隙结构中，经计算，孔隙结构的孔隙率为 0.294；

（2）利用热压法将第二层电极片压合在第一层电极片上，其中，第二层电极片中含有活性材料（磷酸铁锂）、导电剂（碳管+炭黑）、粘结剂（聚四氟乙烯）和造孔剂（二氟草酸硼酸锂），相对于 100 重量份的活性材料，导电剂的含量为 1 重量份，粘结剂的含量为 3 重量份，造孔剂的含量为 8 重量份；第二层电极片的厚度为 33.3μm，其中具有孔隙结构，造孔剂填充在至少部分孔隙结构中，经计算，孔隙结构的孔隙率为 0.334；

（3）利用热压法将第三层电极片压合在第二层电极片上，并进行融合处理，得到锂离子电池电极，其中，第三层电极片中含有活性材料（磷酸铁锂）、导电剂（碳管+炭黑）、粘结剂（聚四氟乙烯）和造孔剂（二氟草酸硼酸锂），相对于 100 重量份的活性材料，导电剂的含量为 1 重量份，粘结剂的含量为 3 重量份，造孔剂的含量为 12 重量份；第三层电极片的厚度为 33.3μm，其中具有孔隙结构，造孔剂填充在至少部分孔隙结构中，经计算，孔隙结构的孔隙率为 0.368。

本实施例制备得到的锂离子电池电极具有三层极片层，沿着逐渐远离集流体的方向，各层极片层中孔隙结构的孔隙率逐渐增大，总厚度为 100μm，平均孔隙率为 0.332。

对比例 1

采用如下方法制备锂离子电池电极：

利用热压法将单层电极片压合在集流体（铝箔）上，得到锂离子电池电极，其中，所述单层电极片中含有活性材料（磷酸铁锂）、导电剂（碳管+炭黑）和粘结剂（聚四氟乙烯），相对于 100 重量份的活性材料，导电剂的含量为 1 重量份，粘结剂的含量为 3 重量份；所述单层电极片的厚度为 100μm，其中具有孔隙结构，经计算，孔隙结构的孔隙率为 0.25。

对比例 2

采用如下方法制备锂离子电池电极：

利用热压法将单层电极片压合在集流体（铝箔）上，得到锂离子电池电极，其中，所述单层电极片中含有活性材料（磷酸铁锂）、导电剂（碳管+炭黑）、粘结剂（聚四氟乙烯）和造孔剂（二氟草酸硼酸锂），相对于 100 重量份的活性材料，导电剂的含量为 1 重量份，粘结剂的含量为 3 重量份，造孔剂的含量为 2 重量份；所述单层电极片的厚度为 100μm，其中具有孔隙结构，造孔剂填充在至少部分孔隙结构中，经计算，孔隙结构的孔隙率为 0.272。

对比例 3

采用如下方法制备锂离子电池电极：

（1）利用热压法将第一层电极片压合在集流体（铝箔）上，其中，第一层电极片中含有活性材料（磷酸铁锂）、导电剂（碳管+炭黑）、粘结剂（聚四氟乙烯）和造孔剂（二氟草酸硼酸锂），相对于 100 重量份的活性材料，导电剂的含量为 1 重量份，粘结剂的含量为 3 重量份，造孔剂的含量为 4 重量份；第一层电极片的厚度为 33.3μm，其中具有孔隙结构，造孔剂填充在至少部分孔隙结构中，经计算，孔隙结构的孔隙率为 0.294；

（2）利用热压法将第二层电极片压合在第一层电极片上，其中，第二层电极片中含有活性材料（磷酸铁锂）、导电剂（碳管+炭黑）、粘结剂（聚四氟乙烯）和造孔剂（二氟草酸硼酸锂），相对于 100 重量份的活性材料，导电剂的含量为 1 重量份，粘结剂的含量为 3 重量份，造孔剂的含量为 2 重量份；第二层电极片的厚度为 33.3μm，其中具有孔隙结构，造孔剂填充在至少部分孔隙结构中，经计算，孔隙结构的孔隙率为 0.272；

（3）利用热压法将第三层电极片压合在第二层电极片上，并进行融合处理，得到锂离子电池电极，其中，第三层电极片中含有活性材料（磷酸铁锂）、导电剂（碳管+炭黑）和粘结剂（聚四氟乙烯），相对于 100 重量份的活性材料，导电剂的含量为 1 重量份，粘结剂的含量为 3 重量份；第三层电极片的厚度为 33.3μm，其中具有孔隙结构，经计算，孔隙结

构的孔隙率为 0.25。

本对比例制备得到的锂离子电池电极具有三层极片层，沿着逐渐远离集流体的方向，各层极片层中孔隙结构的孔隙率逐渐减小，总厚度为 100μm，平均孔隙率为 0.272。

测试例

分别将实施例 1 至 5 和对比例 1 至 3 中制备的锂离子电池电极作为正极与对应的负极、电解液组装成锂离子电池，电池设计容量为 1.8Ah。

负极片的制备过程如下：将人造石墨与导电剂炭黑、增稠剂 CMC、粘结剂 SBR 按质量比 96.4:1:1.2:1.4 混合，加入去离子水在搅拌机作用下搅拌得到均匀的负极浆料体系，将浆料涂覆在铜箔集流体上，经过烘干、辊压、裁切得到负极片。

电解液的制备：将有机溶剂混合，这些有机溶剂可以选自环状碳酸酯、链状碳酸酯、羧酸酯中的一种或几种，然后将充分干燥的 $LiPF_6$ 溶解于混合溶剂中，配制成浓度为 1mol/L 的电解液。

利用本领域内的常规方法，对各锂离子电池中的正极的迂曲度、克容量、单位面积容量、内阻和放电容量比率进行测量。

迂曲度测量：通过 FIB-SEM 对极片进行逐层切割然后对极片结构进行三维重构，利用软件模拟可以得到极片的迂曲度；

克容量测量：组装成的电池经过化成分容之后，以 0.33C 恒流恒压充电至 3.8V, 0.05C 截止，然后 0.33C 放电至 2.0V 得到放电容量，放电容量比上电池总的敷料量作为克容量，单位 mAh/g；

单位面积容量：上述放电容量与总的正极片的面积比值作为单位面积容量，单位 mAh/cm^2;

内阻：将电池调至 50%SOC, 静置 2h, 记录电压 V1，以 1.5 C 放电 30s, 记录电压 V2，(V1-V2)/1.5C 即可得到阻抗值；

倍率放电容量比率：0.33C 恒流恒压充电至 3.8V, 0.05C 截止然后 0.2C 放电至 2.0V，然后 0.33C 恒流恒压充电至 3.8V, 0.05C 截止然后 2C 放电至 2.0V, 2C 放电得到的容量与 0.2C 放电得到的容量比值即为倍率放电容量的比率；

测量结果如表 1 至表 4 所示。

表 1

	迂曲度
实施例 1	2.1
实施例 2	1.9

实施例 3	1.8
实施例 4	1.8
实施例 5	1.7
对比例 1	2.6
对比例 2	2.5
对比例 3	2.7

由表 1 可以看出，实施例 1-5 的锂离子电池正极具有较低的迂曲度。

表 2

实施例	0.33C 混料克容量（mAh/g）	单位面积容量（mAh/cm^2）
实施例 1	138.0	3.615
实施例 2	138.5	3.629
实施例 3	139.0	3.542
实施例 4	139.0	3.603
实施例 5	139.1	3.424
对比例 1	136.0	3.563
对比例 2	136.4	3.573
对比例 3	136.2	3.568

5

由表 2 可以看出，实施例 1-5 的锂离子电池正极具有较高的克容量和单位面积容量，且随着孔隙率的提高，克容量逐渐增高，但是单位面积容量呈先上升后下降的趋势。

表 3

实施例	DCIR（mΩ）
实施例 1	51.9
实施例 2	50.5
实施例 3	48.1
实施例 4	47.1
实施例 5	52
对比例 1	60.9

对比例 2	58.2
对比例 3	59.6

由表 3 可以看出，实施例 1-5 的锂离子电池正极具有较低的阻抗。

表 4

实施例	2C/0.2C 放电比率
实施例 1	0.941
实施例 2	0.962
实施例 3	0.983
实施例 4	0.985
实施例 5	0.985
对比例 1	0.875
对比例 2	0.898
对比例 3	0.872

由表 4 可以看出，实施例 1-5 的锂离子电池正极具有较高的倍率放电保持率。

由表 1-4 数据可知，实施例 1-5 的锂离子电池正极具有较低的迂曲度和阻抗、较高的克容量、单位面积容量和倍率放电保持率，从而表明本公开的锂离子电池电极具有良好的电极动力学性能。

上面结合附图对本申请的实施例进行了描述，但是本申请并不局限于上述的具体实施方式，上述的具体实施方式仅仅是示意性的，而不是限制性的，本领域的普通技术人员在本申请的启示下，在不脱离本申请宗旨和权利要求所保护的范围情况下，还可做出很多形式，均属于本申请的保护之内。

权利要求书

1、一种锂离子电池电极，其中，所述锂离子电池电极包括集流体和层叠设置在所述集流体上的 n 层极片层，n 为 2 以上的整数；

其中，所述极片层中含有造孔剂，沿着逐渐远离所述集流体的方向，各层所述极片层中所述造孔剂的含量逐渐增多；所述造孔剂选自常温下呈固态的电解液添加剂。

2、根据权利要求 1 所述的电极，其中，所述极片层中还含有活性材料，相对于 100 重量份的所述活性材料，沿着逐渐远离所述集流体的方向，第 1 层所述极片层中所述造孔剂的含量为 0～4 重量份，第 n 层所述极片层中所述造孔剂的含量为 1～10 重量份，第 2 层至第 n-1 层所述极片层中所述造孔剂的含量为 1～10 重量份。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的电极，其中，各层所述极片层具有孔隙结构，所述造孔剂填充在至少部分所述孔隙结构中；

沿着逐渐远离所述集流体的方向，第 i 层所述极片层中所述孔隙结构的孔隙率δ_i为：

$$\delta_i = 1 - \left[\frac{(1-\varepsilon_i)}{\rho_1}\right] / \left[\frac{(1-\varepsilon_i)}{\rho_2} + \frac{\varepsilon_i}{\rho_3}\right]$$

其中，1≤i≤n，i 为整数，ε_i为第 i 层所述极片层中所述造孔剂与所述活性材料的重量比值，ρ_1为所述活性材料的真密度，单位为 g/cm^3，ρ_2为活性材料的极限压实密度，单位为 g/cm^3，ρ_3为所述造孔剂的真密度，单位为 g/cm^3。

4、根据权利要求 1~3 中任意一项所述的电极，其中，在所述电极中，n 层所述极片层中所述孔隙结构的平均孔隙率满足如下条件：

$$0.22 \leq 1 - \left[\frac{(\sum_{i=1}^{n}(1-\delta_i) * d_i)}{\sum_{i=1}^{n} d_i}\right] \leq 0.44$$

其中，d_i为第 i 层所述极片层的厚度，单位为 μm。

5、根据权利要求 1~4 中任意一项所述的电极，其中，在所述电极中，相邻两层所述极片层中所述孔隙结构的孔隙率满足如下条件：

$$\delta_{i+1} = \delta_i + (\delta_n - \delta_1)/n。$$

6、根据权利要求 1～5 中任意一项所述的电极，其中，沿着逐渐远离所述集流体的方向，第 1 层所述极片层的体密度为 2.55g/cm^3～2.75g/cm^3，第 n 层所述极片层的体密度为 2.0g/cm^3～2.5g/cm^3，第 2 层至第 n-1 层所述极片层的体密度为 2.0g/cm^3～2.70g/cm^3。

7、根据权利要求 1～6 中任意一项所述的电极，其中，在所述电极中，n 层所述极片层的总厚度为 20μm～200μm。

8、根据权利要求 1～7 中任意一项所述的电极，其中，n 为 2～10 的整数。

9、根据权利要求 1~8 中任意一项所述的电极，其中，n 为 2～5 的整数。

10、根据权利要求 1～9 中任意一项所述的电极，其中，各层所述极片层中还含有导电剂和粘结剂，相对于 100 重量份的所述活性材料，所述导电剂的含量为 0.1～5 重量份，所述粘结剂的含量为 0.5～5 重量份；

所述活性材料选自锂镍钴锰氧、磷酸铁锂和锰酸锂中的至少一种；

所述导电剂选自碳纳米管、石墨烯、炭黑和碳纤维中的至少一种；

所述粘结剂选自聚偏氟乙烯和/或聚四氟乙烯；

所述造孔剂选自二氟草酸硼酸锂、双氟甲基二胺锂、硼酸锂、四硼酸锂、四氟硼酸锂、硝酸锂和氯化锂中的至少一种。

11、根据权利要求 1~10 中任意一项所述的电极，其中，所述造孔剂为二氟草酸硼酸锂和/或双氟甲基二胺锂。

12、一种制备权利要求 1～11 中任意一项所述的锂离子电池电极的方法，其中，包括：

将含有不同含量造孔剂的 n 层电极片按照造孔剂含量由少至多的顺序依次层叠压合在集流体上，得到所述锂离子电池电极。

13、根据权利要求 12 所述的方法，其中，所述电极片采用下列方法制备得到：

将活性材料、导电剂、粘结剂和造孔剂进行气流粉碎并混合，得到混合物料；

将所述混合物料加热熔融后，进行静电纺丝，得到纤维化物料；

将所述纤维化物料进行热压成型，得到所述电极片。

14、一种锂离子电池，其中，所述锂离子电池中含有多孔电极，所述多孔电极由权利要求 1～11 中任意一项所述的锂离子电池电极或采用权利要求 12 或 13 所述的方法得到的锂离子电池电极经电解液浸泡后得到。

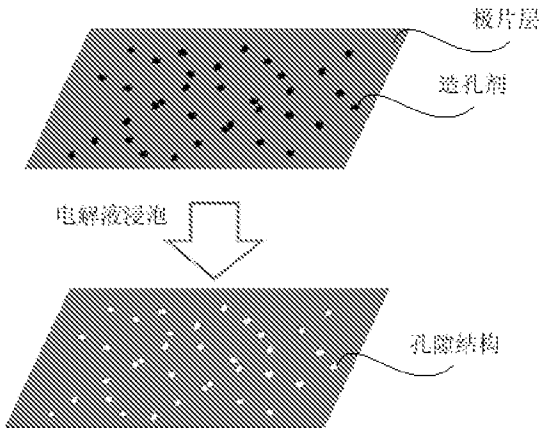

图 1

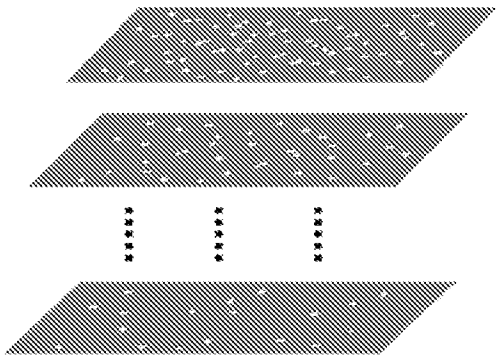

图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2022/120594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 电池, 电极, 正极, 负极, 阴极, 阳极, 孔隙, 造孔, 溶解, 电解液, 电解质, batter+, cell?, electrode?, positive, negative, anode, cathode, pore, form+, dissolv+, electrolyte

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102324493 A (DONGGUAN AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED et al.) 18 January 2012 (2012-01-18) description, paragraphs 9-46, and figure 1	1-14
Y	JP 2010050076 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 04 March 2010 (2010-03-04) description, paragraphs 10-81	1-14
Y	CN 113328098 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 31 August 2021 (2021-08-31) description, paragraphs 6-49	1-14
Y	CN 111785922 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 16 October 2020 (2020-10-16) description, paragraphs 4-30	1-14
A	CN 110224112 A (SHANDONG HUAYI BIKE NEW ENERGY CO., LTD.) 10 September 2019 (2019-09-10) 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	Date of mailing of the international search report
17 November 2022	**30 November 2022**
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/CN2022/120594

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 102324493 A	18 January 2012	None	
JP 2010050076 A	04 March 2010	None	
CN 113328098 A	31 August 2021	None	
CN 111785922 A	16 October 2020	None	
CN 110224112 A	10 September 2019	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2022/120594

A. 主题的分类

H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)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）)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI：电池，电极，正极，负极，阴极，阳极，孔隙，造孔，溶解，电解液，电解质，batter+, cell?, electrode?, positive, negative, anode, cathode, pore, form+, dissolv+, electrolyte

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 102324493 A (东莞新能源科技有限公司 等) 2012年1月18日 (2012-01-18) 说明书第9-46段，图1	1-14
Y	JP 2010050076 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 2010年3月4日 (2010-03-04) 说明书第10-81段	1-14
Y	CN 113328098 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2021年8月31日 (2021-08-31) 说明书第6-49段	1-14
Y	CN 111785922 A (蜂巢能源科技有限公司) 2020年10月16日 (2020-10-16) 说明书第4-30段	1-14
A	CN 110224112 A (山东华亿比科新能源股份有限公司) 2019年9月10日 (2019-09-10) 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	国际检索报告邮寄日期
2022年11月17日	2022年11月30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	受权官员 周小沫 电话号码 86-(10)-53961281

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2022/120594

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 102324493 A	2012年1月18日	无	
JP 2010050076 A	2010年3月4日	无	
CN 113328098 A	2021年8月31日	无	
CN 111785922 A	2020年10月16日	无	
CN 110224112 A	2019年9月10日	无	