



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106910897 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(21)申请号 201710120849.6

(22)申请日 2017.03.02

(71)申请人 宁德时代新能源科技股份有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路1号

(72)发明人 刘阳 钟开富

(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理
有限公司 11444

代理人 王刚 龚敏

(51)Int.Cl.

H01M 4/66(2006.01)

H01M 4/13(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

一种集流体及其极片和电池

(57)摘要

本申请涉及电池领域,具体地讲,涉及一种集流体及其极片和电池。本申请的集流体包括PPTC材料层和金属层,PPTC材料层用于承载金属层;金属层用于承载电极活性材料层,且金属层位于PPTC材料层的至少一个表面上。本申请中PPTC材料层不仅仅用于承载金属层,并且由于PPTC材料的特性,在过充及短路引起的温度升高阶段,能够起到迅速增大电阻的作用,通过降低电流值来抑制焦耳热的产生。本申请的集流体可以提高由于异物导致的短路安全性能,还提高过充安全性能。



1. 一种集流体,其特征在于,包括PPTC材料层和金属层,
所述PPTC材料层用于承载所述金属层;
所述金属层用于承载电极活性材料层,且所述金属层位于所述PPTC材料层的至少一个表面上。
2. 根据权利要求1所述的集流体,其特征在于,所述金属层的厚度为 $0.5\sim 10\mu\text{m}$,优选 $1\sim 3\mu\text{m}$ 。
3. 根据权利要求1所述的集流体,其特征在于,所述PPTC材料层的厚度为 $4\sim 20\mu\text{m}$,优选 $10\sim 16\mu\text{m}$ 。
4. 根据权利要求1所述的集流体,其特征在于,所述金属层的拉伸强度为 $150\text{N}/\text{mm}^2\sim 250\text{N}/\text{mm}^2$ 。
5. 根据权利要求1所述的集流体,其特征在于,所述PPTC材料层中的PPTC材料包括聚合物和导电剂;
所述导电剂优选金属导电材料、碳基导电材料、导电陶瓷材料中的至少一种;
所述金属导电材料优选铝、铜、镍、钛、银、镍铜合金、铝铅合金中的至少一种,所述碳基导电材料优选石墨、炭黑、碳纤维中的至少一种,所述导电陶瓷材料优选碳化钨。
6. 根据权利要求5所述的集流体,其特征在于,所述聚合物的熔点小于 160°C ,优选的,所述聚合物选自低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、环氧树脂、聚偏氟乙烯、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚丁烯、醋酸纤维素、聚酰胺中的至少一种。
7. 根据权利要求5所述的集流体,其特征在于,所述导电剂的质量百分比含量为 $10\%\sim 40\%$,所述聚合物的质量百分比含量为 $60\sim 90\%$ 。
8. 根据权利要求1~7任一权利要求所述的集流体,其特征在于,所述金属层通过机械辊轧、粘结、气相沉积法、化学镀中的至少一种形成于所述PPTC材料层上。
9. 一种极片,其特征在于,包括权利要求1~8中任一权利要求所述的集流体和形成于所述集流体表面的电极活性材料层。
10. 一种电池,包括正极极片、隔膜和负极极片,其特征在于,所述正极极片和/或负极极片为权利要求9中所述的极片。

一种集流体及其极片和电池

技术领域

[0001] 本申请涉及电池领域,具体地讲,涉及一种集流体及其极片和电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于具备能量密度大、输出功率高、循环寿命长和环境污染小等优点而被广泛应用于电动汽车以及消费类电子产品中。然而锂离子电池在受到挤压、碰撞或穿刺等异常情况时很容易发生着火、爆炸,从而引起严重危害。因此锂离子电池的安全问题很大程度上限制了锂离子电池的应用和普及。

[0003] 大量实验结果表明,电池内短路是造成锂离子电池安全隐患的根本所在。为了避免发生电池内短路,研究者们试图改进隔膜结构、电池机械结构等。其中有些研究是从改善集流体的设计方面来提升锂离子电池的安全性能。

[0004] 为提升其安全性能,对包括安全涂层在内的多种安全方案均进行了研究。安全涂层的概念是指在电池的正极、负极或者隔离膜表面涂覆一层绝缘物,通过提高极片电阻或隔离膜机械性能降低电流大小或减少短路面积,从而实现安全性能的提高。安全涂层在锂离子电池的应用起到了一定的效果,但是在大容量电芯尤其是动力电芯中,由于能量及体积增大,这些较薄的涂层在应用的过程中无法有效地抑制短路概率和温度上升,容易造成热失控和着火现象。

[0005] 鉴于此,特提出本申请,以更有效地改善电池在极端情况下的安全性能。

发明内容

[0006] 本申请的首要发明目的在于提出一种集流体。

[0007] 本申请的第二发明目的在于提出采用本申请集流体的极片。

[0008] 本申请的第三发明目的在于提出采用本申请极片的电池。

[0009] 为了完成本申请的目的,采用的技术方案为:

[0010] 本申请涉及一种集流体,包括PPTC材料层和金属层,

[0011] 所述PPTC材料层用于承载所述金属层;

[0012] 所述金属层用于承载电极活性材料层,且所述金属层位于所述PPTC材料层的至少一个表面上。

[0013] 优选的,所述金属层的厚度为 $0.5\sim 10\mu\text{m}$,优选 $1\sim 3\mu\text{m}$ 。

[0014] 优选的,所述PPTC材料层的厚度为 $4\sim 20\mu\text{m}$,优选 $10\sim 16\mu\text{m}$ 。

[0015] 优选的,所述金属层的拉伸强度为 $150\text{N}/\text{mm}^2\sim 250\text{N}/\text{mm}^2$ 。

[0016] 优选的,所述PPTC材料层中的PPTC材料包括聚合物和导电剂;

[0017] 所述导电剂优选金属导电材料、碳基导电材料、导电陶瓷材料中的至少一种;

[0018] 所述金属导电材料优选铝、铜、镍、钛、银、镍铜合金、铝铅合金中的至少一种,所述碳基导电材料优选石墨、炭黑、碳纤维中的至少一种,所述导电陶瓷材料优选碳化钨。

[0019] 优选的,所述聚合物的熔点小于 160°C ,优选的,所述聚合物选自低密度聚乙烯、高

密度聚乙烯、环氧树脂、聚偏氟乙烯、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚丁烯、醋酸纤维素、聚酰胺中的至少一种。

[0020] 优选的,所述导电剂的质量百分比含量为10%~40%,所述聚合物的质量百分比含量为60~90%。

[0021] 优选的,所述金属层通过机械辊轧、粘结、气相沉积法、化学镀中的至少一种形成于所述PPTC材料层上。

[0022] 本申请涉及一种极片,包括本申请的集流体和形成于所述集流体表面的电极活性材料层。

[0023] 本申请还涉及一种电池,包括正极极片、隔膜和负极极片,所述正极极片和/或负极极片为本申请的极片。

[0024] 本申请的技术方案至少具有以下有益的效果:

[0025] 本申请中PPTC材料层不仅仅用于承载金属层,由于其PPTC材料的特性,在过充及短路引起的温度升高阶段,能够起到迅速增大电阻的作用,通过降低电流值来抑制焦耳热的产生,从而进一步提高了电池的安全性能,还可以提高过充安全性能。

附图说明

[0026] 图1为本申请某一具体实施方式的正极集流体的结构示意图;

[0027] 图2为本申请又一具体实施方式的正极集流体的结构示意图;

[0028] 图3为本申请某一具体实施方式的负极集流体的结构示意图;

[0029] 图4为本申请又一具体实施方式的负极集流体的结构示意图;

[0030] 图5为本申请某一具体实施方式的正极极片的结构示意图;

[0031] 图6为本申请又一具体实施方式的正极极片的结构示意图;

[0032] 图7为本申请某一具体实施方式的负极极片的结构示意图;

[0033] 图8为本申请又一具体实施方式的负极极片的结构示意图;

[0034] 图9为本申请的PPTC材料抑制切断电流的示意图;

[0035] 图10为本申请极片受异物穿入后产生毛刺的示意图;

[0036] 图11为本申请某一具体实施方式的锂离子电池的循环性能曲线;

[0037] 其中:

[0038] 10-正极集流体;

[0039] 101-正极PPTC材料层;

[0040] 102-正极金属层;

[0041] 11-正极活性材料层;

[0042] 20-负极集流体;

[0043] 201-负极PPTC材料层;

[0044] 202-负极金属层;

[0045] 21-负极活性材料层;

[0046] 3-PPTC材料;

[0047] 31-聚合物;

[0048] 32-导电剂;

- [0049] 33-导电链;
- [0050] 4-毛刺;
- [0051] 5-异物。

具体实施方式

[0052] 下面结合具体实施例,进一步阐述本申请。应理解,这些实施例仅用于说明本申请而并不用于限制本申请的范围。

[0053] 本申请涉及一种集流体,其结构示意图如图1~4所示,包括PPTC材料层和金属层,PPTC材料层用于承载金属层,金属层用于承载电极活性材料层,且金属层位于PPTC材料层的至少一个表面上。可在PPTC材料层的相对的两个表面上均设置有金属层,其结构示意图如图1和图3所示;也可在仅PPTC材料层的一面上设置有金属层,其结构示意图如图2和图4所示。

[0054] 在本申请中,PPTC(Polymeric Positive Temperature Coefficient)材料是聚合物基正温度系数材料的缩写,通常由聚合物、导电剂组成。PPTC材料在低温时,聚合物结晶间的导电粒子构成导电网络,呈导通状态,因而呈现低电阻,约数 $m\Omega$ 到数 Ω 之间。当电流过大,致使温度升高时,体积膨胀,聚合物由结晶态转为非结晶态,使导电粒子的连系网络断裂,因而不导通或绝缘,从而使电阻大大提高,从而使短路电流大大降低,从而可大大降低短路电流产生的热量。当温度降低、且不再有大电流后,待一小段时间恢复结晶状态,又可导通。在本申请的集流体中,利用了PPTC材料在高温下具有阻值升高的特性,在短路发生时能够抑制短路电流的产生,过充时也能因为温度升高而切断电子电路,从而可提高了电池的安全性能。此外,电池常见的过充测试中电流不断涌入将提高电池温度,在达到PPTC的作用温度后也会起到切断电流的效果,因此本申请的集流体不仅仅可以用于提高由于异物导致的短路安全性能,还可以提高过充安全性能。

[0055] 其中,PPTC材料层抑制切断电流的示意图如图9所示,其中,左图表示正常状态下的PPTC材料3,PPTC材料3中含有聚合物31和导电剂32,形成上文所述的导电链33。右图表示当短路或过充发生后的PPTC材料3,大量焦耳热产生,造成的温度上升将触发PPTC材料3的作用机制,即聚合物31发生膨胀,将导电剂32的距离拉开,从而实现切断导电链33的目的,继而避免了进一步的焦耳热产生。

[0056] 作为本申请集流体的一种改进,金属层的厚度为 $0.5\sim 10\mu\text{m}$,金属层厚度的上限可为 $10\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$,金属层厚度的下限可为 $0.5\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$,金属层的厚度可有上限和下限的任意数值构成;优选的,金属层的厚度为 $1\sim 5\mu\text{m}$,更优选 $1\sim 3\mu\text{m}$ 。

[0057] 本申请的集流体由于使用了PPTC材料层作为基材,因而可在保证集流体导电性的基础上减小金属层的厚度。以常规锂离子电池(以Al箔作为阴极集流体,以Cu箔作为阳极集流体,其厚度大于 $10\mu\text{m}$)为例,发生短路的原因包括以下的四种情况:

- [0058] 1、Al箔与Cu箔接触;
- [0059] 2、Al箔与阳极活性材料接触;
- [0060] 3、Cu箔与阴极活性材料接触;
- [0061] 4、阴极活性材料与阳极活性材料接触。

[0062] 常规锂离子电池中作为集流体的Al箔、Cu箔,由于其厚度较大,因此当外部异物刺入时,会导致产生金属毛刺。尤其是由于Al箔较软,更易产生毛刺并且Al毛刺的长度较长(至少可达10 μm 以上),从而直接与阳极活性材料接触而形成短路。如图10所示,Al箔在异物3的带动下形成了毛刺4。因此,以第2种情况最易发生,这也是提高电池安全性能所需要克服的重点和难点。

[0063] 其中,Al箔的裸露原因可能由以下原因造成:

[0064] 1、制造过程中的毛刺引入;

[0065] 2、活性材料与Al箔的接触不紧密;

[0066] 3、制造过程中的异物引入;

[0067] 4、外部异物的刺入。

[0068] 其中前三种原因在生产厂家制作时均有方法进行检测筛选,淘汰掉不良品,但是第四种外部异物的突然刺入是在使用过程中出现的,具有偶然性和突然性,一旦发生异物刺入,将直接导致Al毛刺的生成,从而引发Al箔与阳极活性材料接触。本申请的集流体大大降低了金属层的厚度,从而大大降低了金属层产生毛刺的概率,从而进一步提高了安全性能。尤其是当本申请中的金属层为5 μm 以下,甚至3 μm 以下时,异物刺入的情况下产生毛刺的长度大大降低,很难刺穿厚度十几 μm 的隔膜与阳极接触,从而避免了最严重的短路接触方式,极大提高了安全性能。即,采用薄铝箔与PPTC材料层制备得到的复合材料作为正极集流体,可同时起到降低Al箔毛刺概率及提高短路电阻的作用,两种效果协同作用从而进一步提高力锂离子电池的安全性能。

[0069] 作为本申请集流体的一种改进,PPTC材料层的厚度为4~20 μm ,PPTC材料层厚度的上限可为10 μm 、9 μm 、8 μm 、7 μm 、6 μm 、5 μm 、4 μm 、3 μm ,PPTC材料层厚度的下限可为0.5 μm 、1 μm 、1.5 μm 、2 μm 、2.5 μm ,PPTC材料层的厚度可有上限和下限的任意数值构成,优选的,PPTC材料层的厚度为10~16 μm 。在本申请中,如果PPTC材料层的厚度过小,其对金属层的支撑作用不足,如果PPTC材料层的厚度过大,则会损失电池的能量密度。

[0070] 作为本申请集流体的一种改进,金属层的拉伸强度为150N/mm²~250N/mm²。如果金属层的拉伸强度过大,则工艺上难以实现,会带来成本上的大幅增加,如果金属层的拉伸强度过小,则在制作过程中容易发生断裂,导致产品优率过低。

[0071] 作为本申请集流体的一种改进,PPTC材料层中的PPTC材料包括聚合物和导电剂;其中,导电剂优选金属导电材料、碳基导电材料、导电陶瓷材料中的至少一种;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,碳基导电材料优选石墨、炭黑、碳纤维(VGCF)中的至少一种,导电陶瓷材料优选碳化钨。其中,石墨导电剂可选用KS-6、KS-15、SFG-6、SFG-15等,炭黑可选用乙炔黑、350G、科琴黑、Super P等。

[0072] 作为本申请集流体的一种改进,聚合物的熔点小于160℃。如果聚合物的熔点过大,则其作用温度较高,无法及时在较低温度时产生效果,导致高温下电芯已经发生热失控,即使生效也无法控制。如果聚合物的熔点过小,则在较低温度下就发生作用,有可能影响到电芯的正常使用。具体的,聚合物优选低密度聚乙烯(Low Density Polyethylene,简称LDPE)、高密度聚乙烯(High Density Polyethylene,简称HDPE)、环氧树脂(epoxy resin)、聚偏氟乙烯(Polyvinylidene fluoride,简称PVDF)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(Ethylene-ethyl acrylate,简称EEA)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(ethylene-vinyl acetate

copolymer,简称EVA)、聚丁烯(Polybutene,简称PB)、醋酸纤维素(cellulose acetate,简称CA)、聚酰胺(Polyamide,简称PA)中的至少一种。

[0073] 作为本申请集流体的一种改进,PPTC材料中含有质量百分比含量为10%~40%的导电剂和质量百分比含量为60~90%的聚合物。

[0074] 作为本申请集流体的一种改进,金属层的材料为铜或铝。优选的,金属层中金属的质量百分比含量>99.5%。

[0075] 作为本申请集流体的一种改进,金属层通过机械辊轧、粘结、气相沉积法(vapor deposition)、化学镀(Electroless plating)中的至少一种形成于PPTC材料层上。

[0076] 其中,气相沉积法优选物理气相沉积法(Physical Vapor Deposition,PVD);

[0077] 物理气相沉积法优选蒸发法、溅射法中的至少一种;所述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,所述溅射法优选磁控溅射法(Magnetron sputtering)。

[0078] 作为本申请的另一方面,本申请还涉及一种极片,包括本申请的集流体以及形成于集流体表面的电极活性材料层。

[0079] 当极片为正极极片时,包括本申请的正极集流体10和形成于正极集流体10表面的正极活性材料层11,其中正极集流体10包括正极PPTC材料层101和正极金属层102。其中,正极集流体结构示意图如图1和图2所示,正极极片结构示意图如图5和图6所示。

[0080] 当极片为负极极片时,包括本申请的负极集流体20和形成于负极集流体20表面的负极活性材料层21,其中负极集流体20包括负极PPTC材料层201和负极金属层202。其中,负极集流体结构示意图如图3和图4所示,负极极片结构示意图如图7和图8所示。

[0081] 其中,如图1和图3所示,当PPTC材料层的双面设置有金属层,集流体双面涂覆活性物质,制备得到的极片如图5和图7所示,可直接应用于电池中。

[0082] 如图2和图4所示,当PPTC材料层的单面设置有金属层时,集流体单面涂覆活性物质,制备得到的极片如图6和图8所示,可折叠后应用于电池中。

[0083] 作为本申请的第三方面,本申请还涉及一种电池,包括正极极片、隔膜和负极极片。正极极片和/或负极极片为上述本申请的极片。本申请的电池可为卷绕式,也可叠片式。本申请的电池可以为锂离子二次电池、锂一次电池、钠离子电池、镁离子电池中的一种。但并不局限于此。

[0084] 以锂离子电池的正极极片为例,电极活性材料层中含有活性材料、粘结剂和导电剂。

[0085] 其中,正极活性材料可选自钴酸锂(LiCoO₂)、锰酸锂、磷酸铁锂、镍钴锰金属氧化物(NCM)中的一种或几种;

[0086] 导电剂可选自乙炔黑、导电炭黑(如Super-P、Super-S、350G等)、碳纤维(VGCF)、科琴黑中的一种或几种。

[0087] 粘结剂可选自聚环氧乙烷、聚偏氟乙烯、丙烯腈多元共聚物的一种或几种。

[0088] 作为本申请的第四方面,本申请还涉及上述集流体、极片和电池的制备方法。

[0089] 一、集流体的制备方法至少包括以下步骤:

[0090] 1、PPTC材料层的制备:按质量分数计,将60~90%的聚合物熔融后加入10%~

40%的导电剂,混合均匀后倒入模具中形成所需厚度的PPTC材料层;优选的,反应温度使用聚合物种类不同在70~160℃之间。

[0091] 2、集流体的制备:将所述PPTC材料层的至少一个面上通过机械辊轧、粘结、气相沉积法(vapor deposition)、化学镀(Electroless plating)制备金属层。

[0092] 二、极片的制备:

[0093] 1、电极活性材料浆料的制备:将合适比例的电极活性材料、粘结剂、导电剂添加到有机溶剂中搅拌混合,得到均匀分散的浆料,固含量控制在30%~70%范围以内,粘度控制在500~4000mPa·s之间;

[0094] 其中,有机溶剂可选自无水乙醇、异丙醇、正丁醇、氮甲基吡咯烷酮(NMP)中的至少一种;

[0095] 搅拌的转速为300~2000r/min,搅拌时间0.1~4小时,设备可采用同时具有真空、高速、行星功能的搅拌设备。

[0096] 2、极片的制备:将制备得到的浆料涂覆在本申请的集流体的金属层上后干燥,该浆料干燥后形成电极活性物质层,之后经过冷压、切边、裁片、分条、焊接正极耳后得到极片;

[0097] 其中,干燥温度根据使用溶剂种类不同,可为45~160℃。

[0098] 以下通过具体的实施例和对比例来进一步进行说明。

[0099] 实施例

[0100] (1) 电解液的制备

[0101] 采用1M六氟磷酸锂(LiPF₆)作为锂盐,采用质量比为50:50的EC:PC混合非水溶剂混合作为电解液。

[0102] (2) 正极集流体的制备

[0103] 按质量分数计,按照表1所示比例混合导电剂和聚合物,混合均匀后通过模具压制成为厚度为一定厚度的PPTC材料层;通过蒸镀的方法将Al蒸镀至薄层PPTC材料上,获得均匀分布、具有一定厚度的金属层,从而获得本申请实施例的集流体。

[0104] 蒸镀的具体工艺为:将经过表面清洁处理的PPTC材料层置于真空镀室内,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PPTC材料层的表面,形成金属层。

[0105] (3) 正极片的制备

[0106] 按质量分数计,将96%的正极活性材料LiCoO₂、2%的粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)、2%的导电剂Super-P添加到溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)中混合,得到均匀分散的黑色浆料。将该黑色浆料通过辊涂的方式涂覆到步骤(2)制备的集流体上的正反两面上后干燥,该黑色浆料干燥后形成正极活性物质层,之后经过冷压、切边、裁片、分条、焊接正极耳后得到正极片。

[0107] (4) 负极片的制备

[0108] 按质量分数计,将97%的负极活性材料石墨、2%粘结剂聚四偏氟乙烯(PVDF)、1%的导电剂Super-P添加到溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)中混合,得到均匀分散的浆料。将该浆料通过辊涂的方式涂覆到铜箔上,该黑色浆料干燥后形成负极活性物质层,之后经过冷压、切边、裁片、分条、焊接负极耳后得到负极片。

[0109] (5) 锂离子电池的制备:

[0110] 将上述正极片、负极片与聚乙烯隔离膜 (PE) 一起经过卷绕工艺制作成厚度为 4.2mm、宽度为 34mm、长度为 82mm 的锂离子电池, 其中隔离膜置于正极片和负极片之间, 再于真空下 75℃ 烘烤 10 小时, 注入电解液、静置 24 小时后, 用 0.1C (160mA) 的恒定电流充电至 4.2V, 然后以 4.2V 恒压充电至电流下降到 0.05C (80mA), 然后以 0.1C (160mA) 的恒定电流放电至 3.0V, 重复 2 次充放电, 最后再以 0.1C (160mA) 的恒定电流将锂离子电池充电至 3.85V, 完成锂离子电池的制备。

[0111] 其中, 对比例 1 直接采用厚度为 14 μm 的铝箔作为集流体; 对比例 2 采用 10 μm 的低密度聚乙烯涂覆金属层作为集流体。

[0112] 表 1 正极集流体的制备

[0113]

编号	PPTC 材料层			金属层厚度	集流体厚度
	厚度	导电剂	聚合物		
实施例 1	10 μm	SP, 30%	低密度聚乙烯, 70%	2 μm , 双面	14 μm
实施例 2	10 μm	SP, 30%	低密度聚乙烯, 70%	6 μm , 单面	16 μm

[0114]

实施例 3	16 μm	SP, 30%	低密度聚乙烯, 70%	2 μm , 双面	20 μm
实施例 4	10 μm	KS-6, 30%	低密度聚乙烯, 70%	2 μm , 双面	14 μm
实施例 5	10 μm	SP, 30%	PVDF 聚合物, 70%	2 μm , 双面	14 μm
实施例 6	10 μm	SP, 40%	低密度聚乙烯, 60%	2 μm , 双面	14 μm
实施例 7	10 μm	SP, 40%	低密度聚乙烯, 60%	14 μm , 双面	38 μm
实施例 8	10 μm	SP, 30%	低密度聚乙烯, 70%	0.5 μm , 双面	14 μm
实施例 9	3 μm	SP, 30%	低密度聚乙烯, 70%	2 μm , 双面	14 μm
实施例 10	22 μm	SP, 30%	低密度聚乙烯, 70%	2 μm , 双面	14 μm
实施例 11	10 μm	铝, 30%	低密度聚乙烯, 70%	2 μm , 双面	14 μm
实施例 12	10 μm	WC, 30%	低密度聚乙烯, 70%	2 μm , 双面	14 μm
实施例 13	10 μm	SP, 10%	低密度聚乙烯, 90%	2 μm , 双面	14 μm
实施例 14	10 μm	SP, 40%	低密度聚乙烯, 60%	2 μm , 双面	14 μm
对比例 1	铝箔				14 μm
对比例 2	低密度聚乙烯 10 μm			2 μm , 双面	14 μm

[0115] 接下来说明锂离子电池的性能测试。

[0116] (1) 锂离子电池的针刺测试

[0117] 采用直径为3mm的钢针, 针刺速度为80mm/s, 穿透整个锂离子电池, 来观察锂离子电池是否燃烧或爆炸。

[0118] (2) 锂离子电池的过充测试

[0119] 以1.6A的电流对锂离子电池进行恒流充电至SOC达到200%或电压达到两倍初始电压为止, 观察锂离子电池是否燃烧或爆炸。

[0120] (3) 锂离子电池的循环测试

[0121] 具体测试方法如下:

[0122] 将实施例1的锂离子电池于25℃条件下进行充放电, 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250周, 记录第250周的电池放电容量, 实验结果如图11所示。从图中结果可知, 在

250cycle左右其容量保持率依然大于95%，展现了十分优异的循环性能。

[0123] 实验结果如表2所示：

[0124] 表2锂离子电池的性能测试结果

[0125]

编号	针刺测试结果	过充测试结果
实施例 1	5/5 无燃烧无爆炸	4/5 无燃烧无爆炸
实施例 2	4/5 无燃烧无爆炸	4/5 无燃烧无爆炸
实施例 3	5/5 无燃烧无爆炸	4/5 无燃烧无爆炸
实施例 4	5/5 无燃烧无爆炸	4/5 无燃烧无爆炸
实施例 5	4/5 无燃烧无爆炸	3/5 无燃烧无爆炸
实施例 6	4/5 无燃烧无爆炸	3/5 无燃烧无爆炸
实施例 7	1/5 无燃烧无爆炸	3/5 无燃烧无爆炸
实施例 8	5/5 无燃烧无爆炸	4/5 无燃烧无爆炸
实施例 9	5/5 无燃烧无爆炸	3/5 无燃烧无爆炸
实施例 10	5/5 无燃烧无爆炸	5/5 无燃烧无爆炸
实施例 11	5/5 无燃烧无爆炸	4/5 无燃烧无爆炸
实施例 12	5/5 无燃烧无爆炸	4/5 无燃烧无爆炸
实施例 13	5/5 无燃烧无爆炸	5/5 无燃烧无爆炸
实施例 14	5/5 无燃烧无爆炸	3/5 无燃烧无爆炸
对比例 1	0/5 无燃烧无爆炸	0/5 无燃烧无爆炸

[0126]

对比例 2	4/5 无燃烧无爆炸	0/5 无燃烧无爆炸
-------	------------	------------

[0127] 在实施例1中，薄铝箔仅有2 μ m厚，针刺后形成的毛刺较短，无法穿透隔膜与阳极接触，从而避免了这一最严重短路情况的发生，实现了针刺的高安全性。过充时由于PPTC材料的存在，在过充达到一定程度后温度上升，达到PPTC的作用温度后其阻值上升，切断导电路径，从而无法继续过充，实现锂离子电池的安全性。

[0128] 在实施例2中，将铝箔厚度增至6 μ m厚，形成的毛刺长度依然较短，但比实施例1中

更长,增大了短路概率,因此针刺安全性能轻微下降。

[0129] 实施例3中将PPTC厚度调整为16 μm 厚,对安全性能的测试结果无影响,但厚度的增加将导致能量密度的下降。

[0130] 实施例4中将PPTC材料中的导电剂SP替换为KS-6,由于同属导电碳,虽然形貌上KS-6为片状,但不影响其性能发挥。因此对安全性能的测试结果无影响。

[0131] 实施例5中将PPTC材料中的基底低密度聚乙烯替换为聚偏氟乙烯(PVDF),其熔点 $>150^{\circ}\text{C}$,因此作用温度延迟,PPTC作用的较晚,造成过充测试的安全性下降。

[0132] 实施例6中将SP含量增加到40%,导电剂的含量提高,导致作用温度下导电链更难断裂,无法及时有效地切断电流,造成安全性能的下降。

[0133] 实施例7中虽然使用了Al箔/PPTC复合材料,但铝箔的厚度较厚,针刺时产生的毛刺较长,很容易形成与阳极的短路,导致针刺实验效果较差。在过充测试中,由于使用了PPTC材料层,能够在达到作用温度后起到切断电流的效果。但是由于铝箔的厚度较厚,导致过流能力大大增强,相同SOC下温度上升数值比实施例1中要更低,导致在达到PPTC的作用温度时SOC更高,增加了锂离子电池的不稳定性,抗过充效果获得了一定提成,但总体低于实施例1。

[0134] 实施例8中使用了较薄的金属层,则产生的金属毛刺长度更小,在针刺实验中效果更佳。同时在过充时能够在温度上升后切断电子传输路径,达到保护目的。

[0135] 实施例9和实施例10中分别使用了较薄或较厚的PPTC材料层,两者的针刺结果并无影响,但由于实施例9中使用了较薄的PPTC材料层,其内部导电剂之间的距离更接近,在达到作用温度后分开的距离有限,无法很好地起到PPTC作用,导致过充结果不如正常厚度的PPTC材料层。而实施例10中使用了较厚的PPTC材料层,安全性能上的表现会更好,但损失了一部分能量密度。

[0136] 实施例11和实施例12中分别采用了金属导电剂和导电陶瓷材料,电池的安全性能良好。

[0137] 实施例13中采用了较低含量的导电剂、实施例14中采用了较高含量的导电剂,较低含量的导电剂会提高电芯本身的内阻,但对其安全性能是提高了。而较高含量的导电剂虽然降低了电芯的内阻,提高其电性能,但是导电剂过高会导致PTC强度及响应速度的下降,无法及时有效地切断电子回路,导致过充安全性能下降。

[0138] 对比例1中将纯Al箔替换掉本申请的含有PPTC材料的集流体,针刺形成的Al毛刺较长,刺穿隔膜概率增大,与阳极接触导致短路概率增加,因此针刺性能下降严重。同时由于没有使用PPTC复合材料,在过充时没有对应的安全方案以抑制电流的不断涌入,导致最后的测试失败。

[0139] 对比例2中将PPTC材料替换为纯低密度聚乙烯材料,薄铝箔的应用可以避免长毛刺的产生,提高针刺时的安全性能,但过充测试并无针对性的PPTC方案,导致测试失败。

[0140] 本申请上述实施例中仅正极集流体采用了本申请的含有PPTC材料层的正极集流体,电芯中的负极集流体也采用本申请的集流体可使锂离子电池的安全性能得到进一步的提高;同样,仅负极集流体采用本申请的负极集流体也会提高电池的安全性能,限于篇幅不再赘述。

[0141] 本申请虽然以较佳实施例公开如上,但并不是用来限定权利要求,任何本领域技

术人员在不脱离本申请构思的前提下,都可以做出若干可能的变动和修改,因此本申请的保护范围应当以本申请权利要求所界定的范围为准。

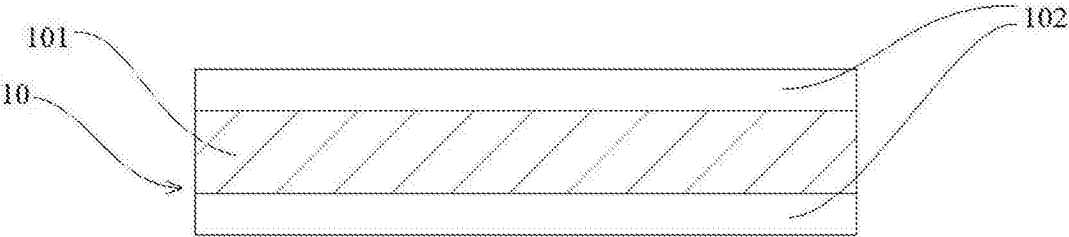


图1

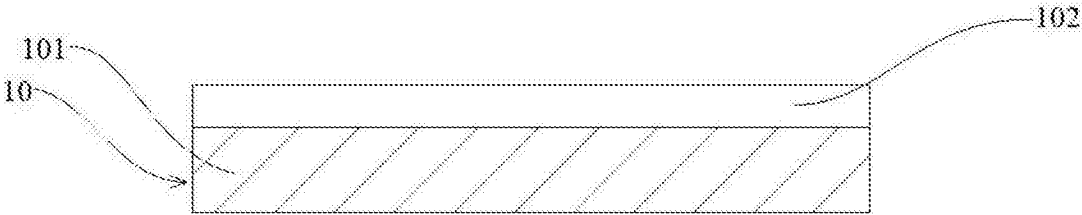


图2

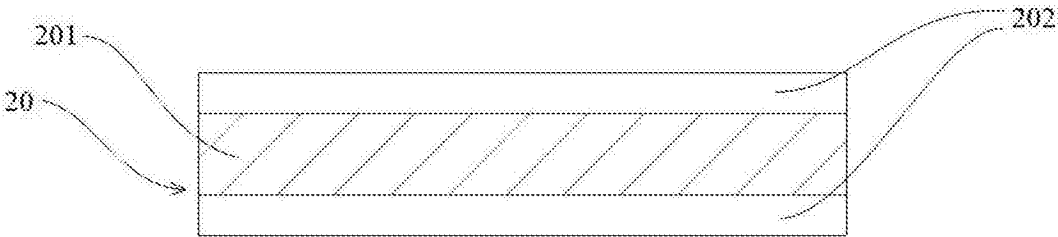


图3

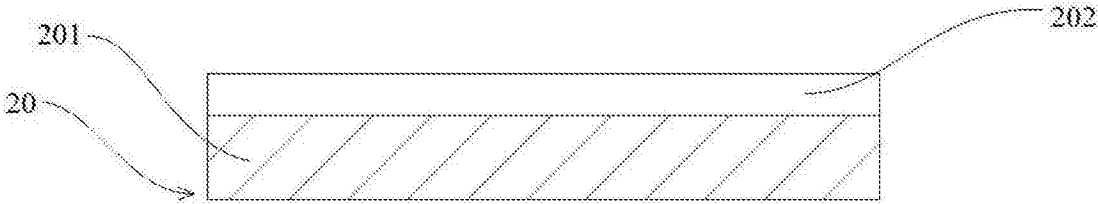


图4

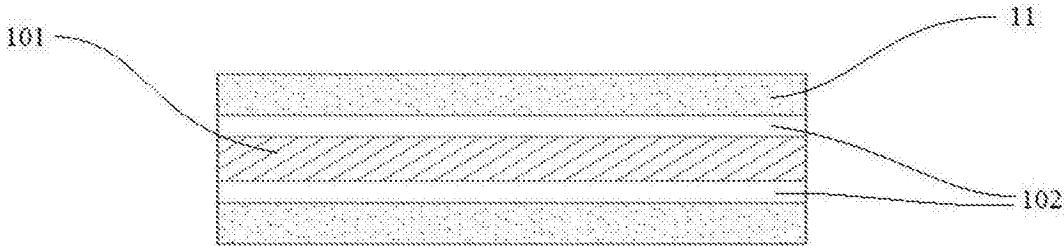


图5

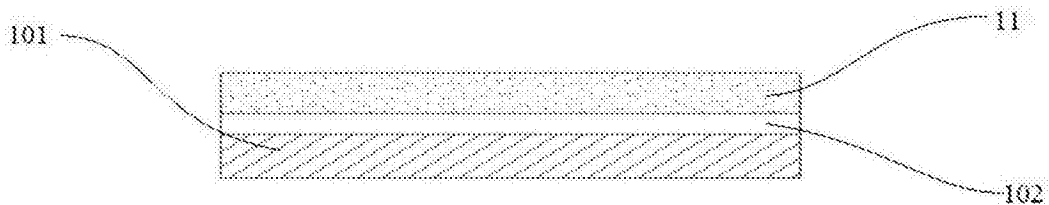


图6

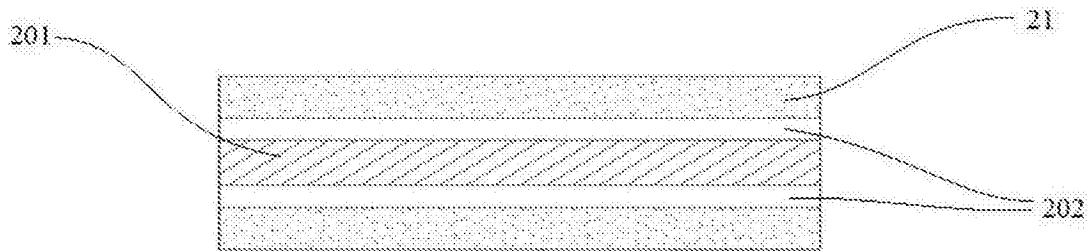


图7

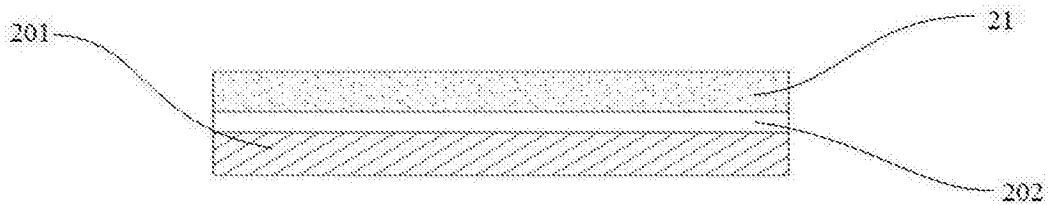


图8

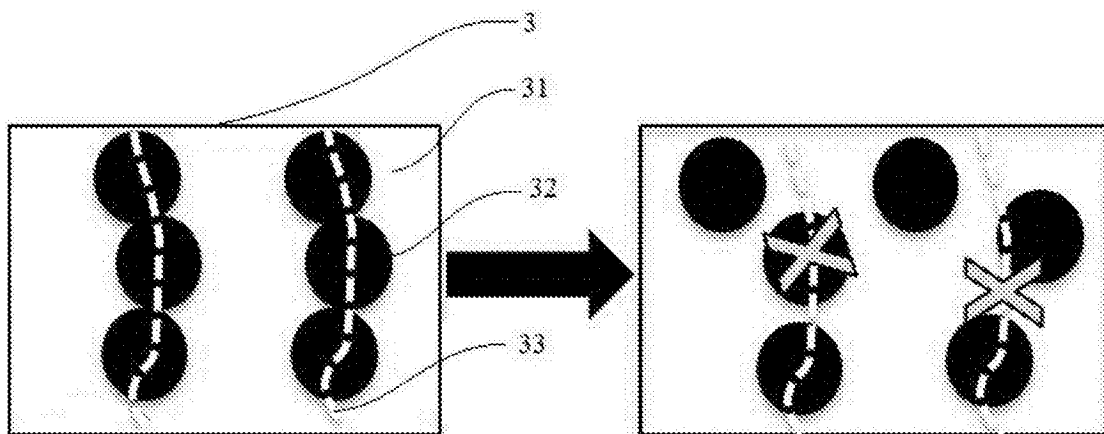


图9

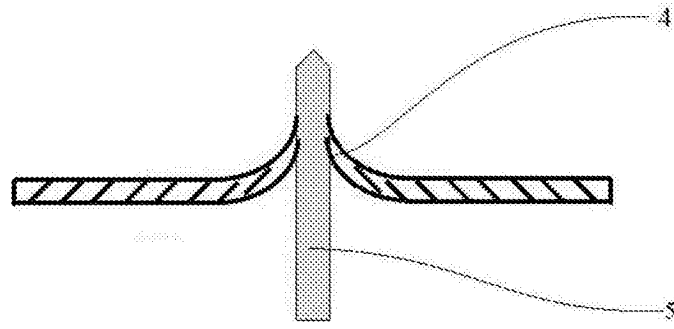


图10

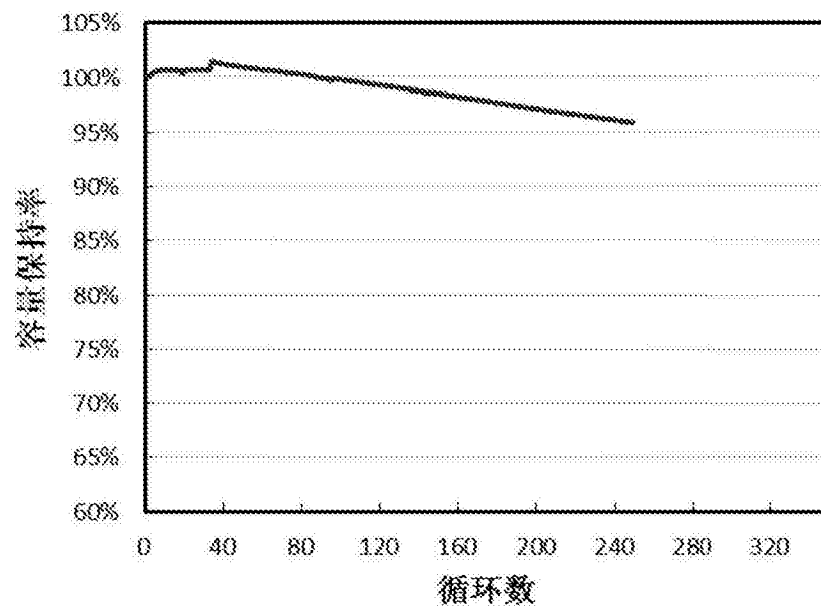


图11