

说明书

发明名称: 一种安全涂层及其应用、电极片及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池材料技术领域，尤其是涉及一种安全涂层及其应用、电极片及锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池因具有能量密度高、无记忆效应、循环寿命长、环境友好、能够适应各种环境等优点，被广泛应用于3C、电动汽车和电动工具等产品中。

[0003] 在实际应用中，对锂电池安全性能和循环性能的要求也越来越高。为了提高电池的安全性能，在电池的极片中引入安全涂层是行业内常用的措施之一，安全涂层大多包含一定比例的无机填料、导电剂和粘结剂。然而，常规的安全涂层结构较为疏松，无法有效的改善电芯的安全性能，且会增加电芯内阻，导致电芯极化增大，低温性能、倍率性能和循环性能恶化。而锂离子电池受动力学的限制，容易发生析锂，导致电芯的循环性能和倍率性能降低；析锂发生时，副反应增多会导致电解液的消耗，同时循环过程中新固态电解质界面膜(SEI)的生成也会造成电解液的进一步消耗，加快循环性能的恶化。此外，电芯在进行针刺等机械滥用测试时，电池正负极也可能发生短路和热失控，进而导致测试失效。

[0004] 因此，解决目前安全涂层存在的无法有效改善电芯的倍率性能和循环性能的问题，提供可以在提高电芯的安全性能的同时改善电芯的倍率性能、低温放电性能和循环性能的安全涂层具有重要的意义。

发明内容

[0005] 本发明旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此，本发明提出一种安全涂层及其应用、电极片及锂离子电池，旨在解决目前安全涂层存在的无法有效改善电芯的低温性能、倍率性能和循环性能的问题。

- [0006] 本发明的第一方面，提出了一种安全涂层，所述安全涂层的原料包括无机填料和第一粘结剂；所述无机填料的不均匀系数 C_u 满足 $2 \leq C_u \leq 18$ ，曲率系数 C_c 满足 $0.5 \leq C_c \leq 3.1$ ；所述安全涂层中第一粘结剂的质量分数 w 满足 $w = k \times (C_u)^{0.5} / D_{v50}$ ，且 $0.2 \leq k \leq 2$ ， k 为常数；
- [0007] 其中，所述不均匀系数 C_u 的计算公式为： $C_u = D_{v90} / D_{v10}$ ，所述曲率系数 C_c 的计算公式为： $C_c = D_{v50} \times D_{v50} / (D_{v10} \times D_{v90})$ ；
- [0008] D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 分别为无机填料的体积分布累计值达到10%、50%和90%时对应的粒径。
- [0009] 根据本发明实施例的安全涂层，至少具有以下有益效果：本发明提供的安全涂层包含无机填料和粘结剂，通过对所述无机填料粒径的限制，以及粘结剂的选择，可以在提高电芯的安全性能的同时改善电芯的倍率性能、低温放电性能和循环性能。其中，无机填料的粒径 D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 应满足 $2 \leq C_u = D_{v90} / D_{v10} \leq 18$ ， $0.5 \leq C_c = D_{v50} \times D_{v50} / (D_{v10} \times D_{v90}) \leq 3.1$ ， C_u 和 C_c 分别为无机填料的不均匀系数和曲率系数， D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 分别为无机填料的体积分布累计值达到10%、50%和90%时对应的粒径。当无机填料的粒径满足上述关系时，其级配曲线的连续性较好，细颗粒和粗颗粒级配良好，能够使安全涂层具有较为致密的结构，从而降低正负极短路的概率，提升电芯的安全性能。第一粘结剂的质量分数 w 应满足 $w = k \times (C_u)^{0.5} / D_{v50}$ ， $0.2 \leq k \leq 2$ ，当 k 在上述范围时，粘结剂不仅粘结力足够，电芯极化较小，还能促进安全涂层对电解液的吸收，改善电芯的倍率性能、低温放电性能和循环性能。最终，本发明提供的安全涂层，通过对无机填料粒径的限制，实现大小颗粒级配，能使安全涂层有较为致密的结构，进而降低正负极接触的概率，从而提升电芯的安全性能。同时，对安全涂层中粘结剂的用量进行优化，促进安全涂层对电解液的吸收，能够提升电芯的倍率性能、低温放电性能和循环性能。
- [0010] 本发明中，无机填料粒径的不均匀系数 $C_u = D_{v90} / D_{v10}$ 应满足： $2 \leq C_u = D_{v90} / D_{v10} \leq 18$ 。不均匀系数(C_u)是描述无机填料粒径分布的一个重要参数，它反映了无机填料颗粒大小的不均匀程度。当 C_u 大于18时，表明无机填料颗粒粒径的分布范围较广，存在部分粒径特别大的颗粒，在进行安全涂层的涂覆时，可能存在漏

涂的现象，从而对电芯的安全性能造成不利影响；当 C_u 小于2时，此时无机填料颗粒粒径的分布范围较窄，大多数颗粒的粒径相当，没有足够的细颗粒来填充大颗粒间的间隙，存在级配不良的现象，此时安全涂层的致密度较低，对电芯的安全性能和能量密度产生不利影响。当介于上述范围内时，能够使安全涂层具有较为致密的结构，同时在进行安全涂层的涂覆时也不易发生漏涂现象，综合性能更优。

[0011] 本发明中，无机填料的曲率系数 $C_c = D_{v50} \times D_{v50} / (D_{v10} \times D_{v90})$ 应满足： $0.5 \leq C_c = D_{v50} \times D_{v50} / (D_{v10} \times D_{v90}) \leq 3.1$ 。曲率系数(C_c)是描述颗粒粒径分布曲线形状的一个参数，当 C_c 的值为1时，无机填料的粒径分布为理想状态，粒径分布是连续的，没有明显的粒径跳跃或缺失，粒径分布曲线的形状是均匀的，即从细颗粒到粗颗粒的过渡是平滑的。当 C_c 不等于1时，表明无机填料粒径的分布偏离了理想状态。当 C_c 大于1时，表示颗粒粒径分布曲线在对数粒径图上呈现为凸形，即细颗粒部分的粒径分布较粗颗粒部分更为集中。相反，当 C_c 小于1时，表示颗粒粒径分布曲线呈现为凹形，即粗颗粒部分的粒径分布较细颗粒部分更为集中。但无机填料粒径的分布往往偏离了理想状态，无机填料中绝大部分都是细颗粒或者是粗颗粒，级配曲线整体形状不连续，导致孔隙率较高，安全涂层致密性较低。本发明将 C_c 的取值范围限定在上述取值之内，能够保证级配曲线的连续性较好，从而有利于安全涂层致密度的提升。

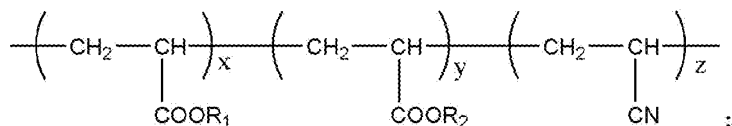
[0012] 本发明中，第一粘结剂的用量 w 应满足 $w = k \times (C_u)^{0.5} / D_{v50}$ ， $0.2 \leq k \leq 2$ ，其中 k 为与无机填料密度相关的常数。一般来说，在颗粒形状和孔隙结构确定的情况下，颗粒的 D_{v50} 越小，其比表面积越大，与粘结剂的接触面积越大，相应的，需要增加粘结剂的用量。 C_u 则表明了颗粒的分布情况， C_u 值较小，意味着所有的粒径尺寸都趋向于 D_{v50} ，体系中细颗粒的数量较少，会使得整体的比表面积较小，从而可以减少粘结剂的用量。 k 值则表明了安全涂层中粘结剂的用量水平，当 $k < 0.2$ ，此时安全涂层与集流体之间的粘结性不佳，存在脱落的风险；而当 $k > 2$ 时，会导致电芯极化的增加，从而导致电芯的倍率性能、低温放电性能和循环性能恶化。当 k 的范围取为0.2~2时，不仅粘结力足够，电芯极化较小，还能

促进安全涂层对电解液的吸收，改善电芯的倍率性能、低温放电性能和循环性能。

- [0013] 在本发明的一些实施方式中，所述无机填料的中值粒径 D_{v50} 范围为 $0.2 \sim 4 \mu\text{m}$ ，比表面积为 $5 \sim 50 \text{m}^2/\text{g}$ 。当无机填料的 D_{v50} 小于 $0.2 \mu\text{m}$ ，而比表面积大于 $50 \text{m}^2/\text{g}$ 时，无机填料易发生团聚，分散困难；当无机填料的 D_{v50} 大于 $4 \mu\text{m}$ ，而比表面积小于 $5 \text{m}^2/\text{g}$ 时，因粒径较大，很难得到较薄的安全涂层，从而影响电芯的能量密度，且进行安全涂层涂覆时容易出现底涂漏涂，影响电芯安全。当无机填料的中值粒径和比表面积介于上述范围时，能够在安全涂层的加工性和电芯的能量密度之间达成较好的平衡。
- [0014] 在本发明的一些实施方式中，所述无机填料包括氧化铝、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、二氧化硅、二氧化钛、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、磷酸钛铝锂、钛酸镧锂或锂镧锆氧中的一种或多种，优选为勃姆石。本发明采用的无机填料可以是氧化铝、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、二氧化硅和二氧化钛等惰性无机填料，也可以是磷酸铁锂和磷酸锰铁锂等能够发挥一定容量热稳定性较好的活性物质，也可以是磷酸钛铝锂(LATP)、钛酸镧锂(LLTO)和锂镧锆氧(LLZO)等固态电解质。优选采用勃姆石，相较于其他无机填料，勃姆石不仅价格便宜，而且洛氏硬度较低，对凹版辊的磨损较小，从而降低制造成本。
- [0015] 在本发明的一些实施方式中，所述安全涂层中无机填料的质量分数为 $73.8\% \sim 98.5\%$ 。
- [0016] 在本发明的一些实施方式中，所述第一粘结剂包括聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂、羧甲基纤维素钠(CMC)粘结剂或聚丙烯酸酯(PAA)类粘结剂中的一种或多种。
- [0017] 在本发明的一些实施方式中，所述安全涂层中第一粘结剂的质量分数为 $1\text{wt}\% \sim 21.2\text{wt}\%$ ，优选为 $5\text{wt}\% \sim 15\text{wt}\%$ 。当安全涂层中粘结剂用量小于 1% 时，安全涂层粘结力不够，易在后期使用过程中发生脱落；粘结剂用量大于 21.2% ，则会导致安全涂层在进行凹版印刷时加工困难，同时也会恶化电芯内阻。此外，粘结剂用量为 $1\% \sim 21.2\%$ ，还能够调节浆料的PH至 8.5 以下，从而减轻呈碱性的活性物质的水溶液对集流体铝箔的腐蚀。

[0018] 在本发明的一些优选的实施方式中，所述第一粘结剂为聚丙烯酸酯类粘结剂，可以减轻活性物质对铝箔的腐蚀，粘结性能好，且价格便宜，溶剂为去离子水，环境友好。

[0019] 在本发明的一些实施方式中，所述聚丙烯酸酯类粘结剂的结构式为：



[0020] 其中， R_1 每次出现，分别独立地选自H、Li或Na；

[0021] R_2 每次出现，分别独立地选自取代或未取代的 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基；

[0022] 且 $5 \leq (x+z)/y \leq 20$ ， $1.2 \leq z/x \leq 2$ ， x 、 y 、 z 均不为0。

[0023] 本发明提供的聚丙烯酸酯类粘结剂，通过对粘结剂分子链中氰基($-\text{CN}$)、酯基($-\text{COOR}_2$)和羧酸根($-\text{COOR}_1$)含量的限定，从而实现良好的粘结性能；且粘结剂为水溶性，溶剂为水，不需用到NMP等有害的有机溶剂，对人体无害且对环境友好；来源丰富，价格便宜，可广泛应用于工业化生产。将上述粘结剂作为水性安全涂层的原料引入电极片，基于其优良的粘结性能，能够使水性安全涂层牢固地粘附于电极片的集流体表面，不仅可以降低表面接触电阻，在电芯进行安全测试时还能够减少集流体毛刺的产生，减少集流体毛刺与充电态不稳定的活性物质之间的接触短路，从而提升电芯的安全性。不仅如此，通过对粘结剂分子量以及分子链中氰基、酯基和羧酸根含量的限定，还可实现对粘结剂电解液吸收率的调节，可显著提升电芯的倍率性能和高低温放电性能，改善电池的安全性能和循环性能。

[0024] 本发明提供的粘结剂，分子链含有氰基($-\text{CN}$ ，其数量在所有侧链基团中的占比为 n_1 ， $n_1 = z/(x+y+z)$)、羧酸根($-\text{COOR}_1$ ， R_1 每次出现分别独立地选自H、Li、Na，其数量在所有侧链基团中的占比为 n_2 ， $n_2 = x/(x+y+z)$)和酯基($-\text{COOR}_2$ ， R_2 每次出现分别独立地选自取代或未取代的 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基，其数量在所有侧链基团中的占比为 n_3 ， $n_3 = y/(x+y+z)$)， $n_1 + n_2 + n_3 = 1$ 。

- [0025] 其中，-CN为强极性基团，电解液亲和性以及电化学稳定性好，可以提供较大的粘结力，不过该基团刚性较大，无法应对锂离子嵌入/脱出活性材料时发生的巨大体积变化。
- [0026] 其中，-COOR₁带有负电荷，彼此之间相互排斥，有助于粘结剂分子的伸展，促进导电剂的均匀分散，同时还能调控粘结剂在电解液溶剂中的溶胀度，使粘合剂受电解液溶解的侵蚀减弱，能够更好地保持粘接能力和粘接效果。
- [0027] 其中，-COOR₂与电解液中碳酸酯类溶剂的极性和溶解度参数接近，有利于粘结剂适度吸收电解液，而电解液的吸收会增塑粘结剂，使其产生弹性和柔韧性，以适应电极活性材料在充放电过程中随着锂离子的嵌入\脱出的体积周期性变化，同时，电解液的吸收也会提升水性安全涂层的离子电导率，促进电芯低温放电性能的提升。
- [0028] 粘结剂是维持极片完整性必不可少的部分，对电池比容量、循环稳定等性能的提高非常重要。聚丙烯酸因含有较多极性官能团、可溶于水、黏附性好而被用作锂电池正负极黏结剂。然而，聚丙烯酸的极性基团使得分子链间形成的氢键导致了链刚性较大，不利于维持充放电过程中极片的完整性，因此，控制聚丙烯酸官能团数量、改变官能团种类及聚丙烯酸分子链结构，对锂电池电性能的提高势在必行。本发明对粘结剂分子链中氰基、酯基和羧酸根含量进行了限定：(1)限定 $1.2 \leq z/x \leq 2$ ，即 n_1 、 n_2 满足 $1.2 \leq n_1/n_2 \leq 2$ ；当 $n_1/n_2 < 1.2$ ，易导致粘结剂粘结力不足；而当 $n_1/n_2 > 2$ ，分子链呈蜷缩状态，不利于导电剂的分散，粘结剂更容易受到电解液溶胀的影响；(2)限定 $5 \leq (x+z)/y \leq 20$ ，即 n_1 、 n_2 、 n_3 满足 $5 \leq (n_1+n_2)/n_3 \leq 20$ ；当 $(n_1+n_2)/n_3 < 5$ 时，粘结剂中含有过量的-COOR₂，此时粘结剂易吸收过量的电解液，粘结力快速下降，弹性变差，电芯性能恶化；而当 $(n_1+n_2)/n_3 > 20$ 时，粘结剂中的-COOR₂含量过低，此时粘结剂的弹性不够，水性安全涂层的离子电导率较低，电芯的低温放电性能和倍率放电性能出现显著降低。最终，本发明通过对粘结剂分子链中氰基、酯基和羧酸根的含量进行调控，实现了粘结剂良好的粘结力，以及对粘结剂电解液吸收率的调节，提升了电芯的倍率及高低温放电性能。

- [0029] 在本发明的一些实施方式中， R_2 每次出现，分别独立地选自 $C_1 \sim C_{10}$ 的直链烷基、支链烷基或环烷基，优选为 $C_1 \sim C_{10}$ 的直链烷基，更优选为 $C_1 \sim C_4$ 的烷基。
- [0030] 在本发明的一些实施方式中，所述聚丙烯酸酯类粘结剂在 80°C 下的电解液吸收率 c 为 $10\% \sim 50\%$ ，例如可以为 $10\% \sim 20\%$ 、 $20\% \sim 30\%$ 、 $30\% \sim 40\%$ 、 $40\% \sim 50\%$ 。
- [0031] 本发明通过对粘结剂分子链中氰基、酯基和羧酸根含量的限定，实现了对粘结剂电解液吸收率的调节，粘结剂在 80°C 下的电解液吸收率 c 满足 $10\% \leq c \leq 50\%$ 。当 $c < 10\%$ 时，粘结剂吸收的电解液不足，弹性较差，无法缓冲锂离子嵌入\脱出活性材料时产生的体积周期性变化，且水性安全涂层的离子电导率较低，电芯的低温放电性能和倍率放电性能出现恶化； $c > 50\%$ 时，粘结剂吸收了过量的电解液，水性安全涂层出现膨胀，粘结力降低，内阻增大，同样会导致电芯性能的恶化。
- [0032] 在本发明的一些实施方式中，所述聚丙烯酸酯类粘结剂的重均分子量 M_w 范围为 $200000 \sim 500000$ ，例如可以为 200000 、 250000 、 300000 、 350000 、 400000 、 450000 、 500000 。
- [0033] 在本发明的一些实施方式中，所述聚丙烯酸酯类粘结剂的数均分子量 M_n 范围为 $100000 \sim 400000$ ，例如可以为 100000 、 150000 、 200000 、 250000 、 300000 、 350000 、 400000 。
- [0034] 在本发明的一些实施方式中，所述聚丙烯酸酯类粘结剂的重均分子量 M_w 和数均分子量 M_n 的比例满足 $M_w/M_n \leq 3$ ，优选 M_w/M_n 范围为 $1.5 \sim 1.9$ 。
- [0035] 粘结剂分子量过低，不仅粘结力过低，还会导致粘结剂用量增加；分子量过高，则会导致粘度过高，加工困难。而 $M_w/M_n > 3$ ，粘结剂的分子量分布过于分散，恶化水性安全涂层性能。
- [0036] 在本发明的一些实施方式中，所述安全涂层中聚丙烯酸酯类粘结剂的质量分数为 $1\text{wt}\% \sim 21.2\text{wt}\%$ ，优选为 $5\text{wt}\% \sim 15\text{wt}\%$ 。当安全涂层中粘结剂用量小于 1% 时，安全涂层粘结力不够，易在后期使用过程中发生脱落；粘结剂用量大于 21.2% ，则会导致安全涂层在进行凹版印刷时加工困难，同时也会恶化电芯内阻。

此外，粘结剂用量为1%~21.2%，还能够调节浆料的PH至8.5以下，从而减轻呈碱性的活性物质的水溶液对集流体铝箔的腐蚀。

[0037] 上述聚丙烯酸酯类粘结剂的制备方法可采用本领域常规制备方法得到，例如可以通过乳液聚合、溶液聚合、本体聚合和悬浮聚合等方法中的任何一种制备得到。

[0038] 在一个具体的实施例中，本发明还提供了上述聚丙烯酸酯类粘结剂的制备方法，包括步骤：

[0039] S1、在反应容器中加入分散介质并除氧；

[0040] S2、根据x、y、z的比例向反应容器中加入一定量的丙烯腈、提供 $-\text{COOR}_1$ 的单体A、提供 $-\text{COOR}_2$ 的单体B；

[0041] S3、加入引发剂，加热引发反应；

[0042] S4、反应结束后，产物经过滤、烘干、粉碎、过筛，获得聚丙烯酸酯类粘结剂。

[0043] 在本发明的一些实施方式中，所述单体A包括丙烯酸、丙烯酸锂、丙烯酸钠中的至少一种，但不限于此。加入单体A的目的是提供 $-\text{COOR}_1$ ， R_1 选自H、Li或Na，本领域技术人员可根据需要自主选择合适的单体A，均应视为在本发明范围内的合理变换。

[0044] 在本发明的一些实施方式中，所述单体B包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯中的至少一种，但不限于此，还可以为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的丙烯酸酯中的至少一种。加入单体B的目的是提供 $-\text{COOR}_2$ ， R_2 选自取代或未取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的烷基，本领域技术人员可根据需要自主选择合适的单体B，均应视为在本发明范围内的合理变换。

[0045] 在本发明的一些实施方式中，步骤S1中，在反应容器中加入蒸馏水，启动搅拌，通入高纯氮气除氧。

[0046] 在本发明的一些实施方式中，步骤S2中，加入丙烯腈、提供 $-\text{COOR}_1$ 的单体A、提供 $-\text{COOR}_2$ 的单体B之后，惰性气氛下加热至65℃并恒温。

[0047] 在本发明的一些实施方式中，引发剂包括20%的过硫酸铵，但不限于此。

- [0048] 在本发明的一些实施方式中，所述安全涂层的原料还包括第一导电剂。所述安全涂层满足以下至少一种：
- [0049] A1)所述安全涂层中第一导电剂的质量分数为0.5%~5%；
- [0050] A2)所述第一导电剂、第一粘结剂、无机填料的质量比例为(0.5~5):(1~21.2):(73.8~98.5)；
- [0051] A3)所述安全涂层的原料还包括热稳定活性物质；
- [0052] A4)当包括A3)时，所述第一导电剂、第一粘结剂、无机填料、热稳定活性物质的质量比例为(0.5~5):(1~21.2):(1~97.5):(1~97.5)；
- [0053] A5)当包括A3)时，所述热稳定活性物质包括磷酸铁锂和磷酸锰铁锂中的一种或两种。
- [0054] 在本发明的一些实施方式中，所述安全涂层中第一导电剂的质量分数为0.5%~5%。优选为1%~3.5%。导电剂含量过低，会使水性安全涂层膜片电阻偏大，电芯循环性能不佳；含量过高，则会使水性安全涂层膜片电阻偏低，电芯安全性不好。当导电剂的含量介于0.5wt%~5wt%之间，可以兼顾安全和循环。
- [0055] 在本发明的一些实施方式中，所述第一导电剂包括乙炔黑、石墨烯、石墨炔、碳纳米管、碳纤维、导电炭黑中的至少一种。本发明对第一导电剂无特殊要求，本领域常规导电剂均可应用，例如可以为导电炭黑或碳纳米管，更具体可以为特密高导电炭黑SUPER P Li。
- [0056] 在本发明的一些实施方式中，所述第一导电剂、第一粘结剂、无机填料的质量比例为(0.5~5):(1~21.2):(73.8~98.5)。例如，按照重量份数，所述第一导电剂可以为0.5~5份，优选为1.5~3份，所述第一粘结剂可以为1~21.2份，优选为5~15份，所述无机填料可以为73.8~98.5份。
- [0057] 在本发明的一些实施方式中，所述安全涂层的原料还包括热稳定活性物质。
- [0058] 在本发明的一些实施方式中，所述第一导电剂、第一粘结剂、无机填料、热稳定活性物质的质量比例为(0.5~5):(1~21.2):(1~97.5):(1~97.5)。
- [0059] 在本发明的一些实施方式中，所述安全涂层的原料包括第一粘结剂、第一导电剂、无机填料以及热稳定活性物质，其质量配比满足：第一导电剂：第一粘结剂：无机填料：热稳定活性物质=(0.5~5):(1~21.2):(1~97.5):(1~97.5)。例如，

按照重量份数，所述第一导电剂可以为0.5～5份，所述第一粘结剂可以为1～21.2份，所述无机填料可以为1～97.5份，所述热稳定活性物质可以为1～97.5份。

[0060] 在本发明的一些实施方式中，所述热稳定活性物质包括磷酸铁锂和磷酸锰铁锂中的一种或两种。

[0061] 本发明的第二方面，提出了一种电极片，包括：集流体、活性物质层以及上述的安全涂层。

[0062] 根据本发明实施例的电极片，至少具有以下有益效果：本发明提供了一种包含安全涂层的电极片。所述安全涂层包含粘结剂和上述的无机填料和导电剂，通过对无机填料粒径的限制，以及粘结剂含量的选择，可以在提高电芯的安全性能的同时改善电芯的倍率性能、低温放电性能和循环性能。将上述安全涂层引入电极片，不仅可以改善电池的安全性能，还能显著提升其倍率性能、低温放电性能和循环性能。

[0063] 在本发明的一些实施方式中，所述安全涂层涂覆于所述集流体的至少一侧表面，所述活性物质层涂覆于所述安全涂层远离所述集流体的一侧表面和/或涂覆于所述集流体远离所述水性安全涂层的一侧表面。

[0064] 具体的，所述电极片为正极片，所述安全涂层涂覆于所述集流体的至少一侧表面，所述活性物质层涂覆于所述安全涂层远离所述集流体的一侧表面和/或涂覆于所述集流体远离所述水性安全涂层的一侧表面。

[0065] 更具体的，所述电极片为正极片，所述安全涂层涂覆于所述集流体的两侧表面，所述活性物质层涂覆于所述安全涂层远离所述集流体的表面。

[0066] 在本发明的另一些实施方式中，所述活性物质层涂覆于所述集流体的至少一侧表面，所述安全涂层涂覆于所述活性物质层远离所述集流体的一侧表面和/或涂覆于所述集流体远离所述活性物质层的一侧表面。

[0067] 具体的，所述电极片为负极片，所述活性物质层涂覆于所述集流体的至少一侧表面，所述安全涂层涂覆于所述活性物质层远离所述集流体的一侧表面和/或涂覆于所述集流体远离所述活性物质层的一侧表面。

[0068] 更具体的，所述电极片为负极片，所述活性物质层涂覆于所述集流体的两侧表面，所述安全涂层涂覆于所述活性物质层远离所述集流体的表面。

- [0069] 本发明提供的电极片，可作为正极片或负极片，优选为正极片。当作为正极片时，安全涂层更靠近于集流体，其结构为“集流体-安全涂层-活性物质层”，如图1所示，其中，所述正极片01包括以下结构：集流体022；安全涂层023，设于上述集流体022的至少一表面；活性物质层011，设于上述安全涂层023远离集流体022一侧的表面。当作为负极片时，活性物质层更靠近于集流体，其结构为“集流体-活性物质层-安全涂层”。
- [0070] 锂离子电池的内短路通常可以分为几种类型：1)正负极集流体之间的短路；2)正负极活性物质之间的短路；3)负极活性物质和正极集流体之间的短路；4)正极活性物质和负极集流体之间的短路。其中，负极活性物质和正极集流体之间短路点的阻抗小，并且负极放热反应的触发温度低，因此，负极活性物质与Al箔之间的短路是最危险的。本发明通过向正极集流体表面引入具有高粘结力的安全涂层，降低正极集流体与负极活性物质接触的概率，可以有效提升电芯的安全性能。
- [0071] 在本发明的一些实施方式中，所述安全涂层的厚度为 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ ，例如可以为 $1 \sim 7 \mu\text{m}$ 、 $7 \sim 14 \mu\text{m}$ 、 $14 \sim 20 \mu\text{m}$ 。
- [0072] 在本发明的一些实施方式中，所述安全涂层的涂覆面密度为 $2 \sim 35\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。例如可以为 $2 \sim 8\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 、 $8 \sim 15\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 、 $14 \sim 21\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 、 $20 \sim 28\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 、 $28 \sim 35\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。
- [0073] 安全涂层的涂覆面密度和其厚度存在正相关关系，厚度过低，电芯安全性能不佳；厚度过大，则会降低电芯的能量密度。
- [0074] 在本发明的一些实施方式中，所述安全涂层在压力0.4t下的膜片电阻为 $0.5 \sim 5 \Omega$ ，例如可以为 $0.5 \sim 2 \Omega$ 、 $2 \sim 3.5 \Omega$ 、 $3.5 \sim 5 \Omega$ 。安全涂层的膜片电阻是影响电芯安全性能的首要因素，该值过小时，会使电芯的安全性能恶化，而过大则会使电芯的循环性能变差，该值介于 $0.5 \sim 5 \Omega @ 0.4\text{T}$ ，能够兼顾安全性能和循环性能。
- [0075] 在本发明的一些实施方式中，所述安全涂层与集流体的粘结力不低于 $100\text{N}/\text{m}$ 。粘结力低于 $100\text{N}/\text{m}$ ，水性安全涂层在后续使用过程中存在脱落的风险。

- [0076] 在本发明的一些实施方式中，所述活性物质层的原料包括活性物质、第二导电剂以及第二粘结剂。
- [0077] 在本发明的一些实施方式中，所述活性物质占所述活性物质层的质量百分数为90%~98%。
- [0078] 在本发明的一些实施方式中，所述第二导电剂占所述活性物质层的质量百分数为0.5%~5%，优选为0.5%~2%。第二导电剂含量过低，电芯循环性能不好；含量过高，对提高循环性能有好处，但会导致电芯安全性能不佳。
- [0079] 在本发明的一些实施方式中，所述第二导电剂包括乙炔黑、石墨烯、石墨炔、碳纳米管、碳纤维、导电炭黑中的至少一种。本发明对第二导电剂无特殊要求，本领域常规导电剂均可应用，例如可以为导电炭黑或碳纳米管，更具体可以为特密高导电炭黑SUPER P Li。
- [0080] 在本发明的一些实施方式中，所述第二粘结剂占所述活性物质层的质量百分数为0.5%~5%。第二粘结剂用量太少，活性物质层粘结力不够，易在后期使用过程中发生脱落；第二粘结剂用量太多，则会导致活性物质层在加工困难，同时也会恶化电芯内阻。
- [0081] 在本发明的一些实施方式中，所述第二粘结剂包括聚偏氟乙烯PVDF、羧甲基纤维素钠CMC、丁苯橡胶SBR、PAA类粘结剂中的至少一种。本发明对第二粘结剂无特殊要求，本领域常规粘结剂均可应用。
- [0082] 在一个具体的实施例，所述活性物质层可以是正极活性物质层，所述正极活性物质层的原料包括正极活性物质、第二导电剂以及第二粘结剂。
- [0083] 所述正极活性物质不作限定，可以是常见的钴酸锂、磷酸铁锂和三元材料中的一种或多种，用量为活性物质层总重量的90wt%~98wt%。在保证活性物质具有一定的导电性和粘结力的情况下，活性物质的含量越高越好，从而使电芯具有较高的能量密度。
- [0084] 所述第二粘结剂不作限定，可以是常见的阴极粘结剂，包括聚偏氟乙烯PVDF、羧甲基纤维素钠CMC以及PAA类粘结剂，用量为活性物质层总重量的0.5wt%~5wt%。第二粘结剂用量太少，活性物质层粘结力不够，易在后期使用过程中发生脱落；第二粘结剂用量太多，则会导致活性物质层在加工困难，同时也

会恶化电芯内阻。考虑到其不直接接触集流体，可适当降低其用量的上限，保证电芯使用过程中不发生正极活性物质的脱落即可，同时较低的用量还可以改善电芯的循环性能，增加正极活性物质的用量，提升电芯能量密度。

[0085] 在一个具体的实施例中，所述活性物质层可以是负极活性物质层，所述负极活性物质层的原料包括负极活性物质、第二导电剂以及第二粘结剂。

[0086] 所述负极活性物质不作限定，可以是常见的人造石墨、天然石墨、改性石墨以及硅氧化合物、硅碳复合物等硅负极材料中的一种或几种，用量为活性物质层总重量的90wt% ~ 98wt%。

[0087] 在本发明的一些实施方式中，所述电极片还包括集流体。所述集流体不作限定，可以是常见的集流体。例如，当所述电极片为正极片时，所述集流体可以是铝箔、复合铝箔；当所述电极片为负极片时，所述集流体可以是铜箔、复合铜箔。

[0088] 在本发明的一些优选的实施方式中，所述集流体的达因值 $\geq 30\text{dyn/cm}$ ，优选为 $\geq 38\text{dyn/cm}$ 。

[0089] 在本发明的一些实施方式中，所述安全涂层涂覆于所述集流体的两侧表面。

[0090] 所述安全涂层满足以下至少一种：

[0091] B1)所述安全涂层的双面厚度为 $1 \sim 20\mu\text{m}$ ；

[0092] B2)所述安全涂层的双面涂覆面密度为 $2 \sim 35\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ ；

[0093] B3)所述安全涂层在0.4t压力下测试的双面膜片电阻为 $0.5 \sim 5\Omega$ ；

[0094] B4)所述安全涂层的双面厚度d与在压力0.4t下的双面膜片电阻R的数值之间满足条件： $2 \leq R \times d \leq 50$ ；

[0095] B5)沿垂直于集流体放卷方向，所述集流体的A面安全涂层的左侧边缘与集流体的左侧边缘的距离 W_{A1} 范围为 $2\text{mm} \sim 30\text{mm}$ ，右侧边缘与集流体的右侧边缘的距离 W_{A2} 范围为 $3\text{mm} \sim 30\text{mm}$ ；所述集流体的B面安全涂层的左侧边缘与集流体的左侧边缘的距离 W_{B1} 范围为 $2\text{mm} \sim 30\text{mm}$ ，右侧边缘与集流体的右侧边缘的距离 W_{B2} 范围为 $3\text{mm} \sim 30\text{mm}$ ；且 $W_{B1} - W_{A1} \geq 1\text{mm}$ ， $W_{B2} - W_{A2} \geq 1\text{mm}$ 。

- [0096] 在本发明的一些实施方式中,所述安全涂层的双面厚度 d (即涂覆于所述集流体表面两侧的安全涂层的厚度之和)为 $1 \sim 20 \mu\text{m}$,例如可以为 $1 \sim 7 \mu\text{m}$ 、 $7 \sim 14 \mu\text{m}$ 、 $14 \sim 20 \mu\text{m}$ 。
- [0097] 在本发明的一些实施方式中,所述安全涂层的双面涂覆面密度(即涂覆于所述集流体表面两侧的安全涂层的涂覆面密度之和)为 $2 \sim 35\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。例如可以为 $2 \sim 8\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 、 $8 \sim 15\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 、 $14 \sim 21\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 、 $20 \sim 28\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 、 $28 \sim 35\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。
- [0098] 安全涂层的涂覆面密度和其厚度存在正相关关系,厚度过低,电芯安全性能不佳;厚度过大,则会降低电芯的能量密度。
- [0099] 在本发明的一些实施方式中,所述安全涂层在压力 0.4t 下的双面膜片电阻 R (即涂覆于所述集流体表面的两侧安全涂层膜片电阻之和)为 $0.5 \sim 5 \Omega$,例如可以为 $0.5 \sim 2 \Omega$ 、 $2 \sim 3.5 \Omega$ 、 $3.5 \sim 5 \Omega$ 。安全涂层的膜片电阻是影响电芯安全性能的首要因素,该值过小时,会使电芯的安全性能恶化,而过大则会使电芯的循环性能变差,该值介于 $0.5 \sim 5 \Omega @ 0.4\text{T}$,能够兼顾安全性能和循环性能。
- [0100] 在本发明的一些实施方式中,所述安全涂层的双面厚度 d (单位为 μm)与在压力 0.4t 下的双面膜片电阻 R (单位为 Ω)的数值之间满足条件: $2 \leq R \times d \leq 50$ 。一般来说,参数 R 和 d 均与电芯的安全性呈正相关关系,而与电芯的循环性能呈负相关关系,当满足关系 $2 \leq R \times d \leq 50$ 时,能够在电芯的安全性能和电化学性能间达成较好的平衡。
- [0101] 在本发明的一些实施方式中,所述安全涂层与集流体的粘结力不低于 $100\text{N}/\text{m}$ 。粘结力低于 $100\text{N}/\text{m}$,安全涂层在后续使用过程中存在脱落的风险。
- [0102] 在一个具体的实施例中,本发明提供了一种正极片,所述正极片包含正极活性物质层、安全涂层和正极集流体。其中,所述安全涂层的原料包括无机填料和第一粘结剂;所述无机填料的不均匀系数 C_u 满足 $2 \leq C_u \leq 18$,曲率系数 C_c 满足 $0.5 \leq C_c \leq 3.1$;所述安全涂层中第一粘结剂的质量分数 w 满足 $w = k \times (C_u)^{0.5}/D_{v50}$,且 $0.2 \leq k \leq 2$;其中,所述不均匀系数 C_u 的计算公式为: $C_u = D_{v90}/D_{v10}$,所述曲率系数 C_c 的计算公式为: $C_c = D_{v50} \times D_{v50}/(D_{v10} \times D_{v90})$; D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 分别为无机填

料的体积分布累计值达到10%、50%和90%时对应的粒径；k为与无机填料密度相关的常数。

- [0103] 本发明提供的正极片，引入了安全涂层，所述安全涂层包含无机填料和粘结剂，通过对无机填料粒径的限制，实现大小颗粒级配，能使安全涂层有较为致密的结构，进而降低正负极接触的概率，从而提升电芯的安全性能。同时，对安全涂层中粘结剂的用量进行优化，促进安全涂层对电解液的吸收，能够提升电芯的倍率性能、低温放电性能和循环性能。
- [0104] 本发明的第三方面，提出了上述的电极片的制备方法，包括步骤：
- [0105] S100、将第一粘结剂与水混合后进行打胶，获得胶液；
- [0106] S200、将第一导电剂以及无机填料与所述胶液混合均匀，或者，将第一导电剂、热稳定活性物质以及无机填料与所述胶液混合均匀，得到安全涂层浆料；
- [0107] S300、将所述水性安全涂层浆料涂覆至集流体的一侧或两侧表面，或者活性物质层远离集流体一侧的表面，得到所述电极片。
- [0108] 根据本发明实施例的电极片的制备方法，至少具有以下有益效果：本发明通过向电极片中引入安全涂层，并对安全涂层中无机填料粒径以及粘结剂的含量进行限制，在无需变更原有工艺的情况下，可以在提高电芯的安全性能的同时改善电芯的倍率性能、低温放电性能和循环性能。该方法不仅工艺简单，而且反应条件不苛刻，与原有制备工艺兼容，具备大规模应用的潜力。
- [0109] 在本发明的一些实施方式中，所述电极片的制备方法包括以下至少一种：
- [0110] C1)所述第一导电剂、第一粘结剂、无机填料的质量比例为(0.5~5):(1~21.2):(73.8~98.5)；
- [0111] C2)所述胶液的固含量为10%~30%；
- [0112] C3)所述胶液的粘度为 $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4 \text{mPa} \cdot \text{s}$ ；
- [0113] C4)所述安全涂层浆料的固含量 $\geq 10\%$ ；
- [0114] C5)所述安全涂层浆料的粘度 $\geq 50 \text{mPa} \cdot \text{s}$ ；
- [0115] C6)所述集流体的达因值 $\geq 30 \text{dyn/cm}$ ；
- [0116] C7)将所述安全涂层浆料通过凹版印刷的方式涂覆至集流体的一侧或两侧表面，或者活性物质层远离集流体一侧的表面；

[0117] C8)当包括C7)时,进行凹版印刷时烘箱的温度为 $90 \sim 110^{\circ}\text{C}$,印刷速度为 $10 \sim 50\text{m/min}$;

[0118] C9)所述第一导电剂、第一粘结剂、无机填料、热稳定活性物质的质量比例为 $(0.5 \sim 5):(1 \sim 21.2):(1 \sim 97.5):(1 \sim 97.5)$ 。

细则 91,
27.12.2024

[0119] 在本发明的一些实施方式中,所述第一导电剂、第一粘结剂、无机填料的质量比例为 $(0.5 \sim 5):(1 \sim 21.2):(73.8 \sim 98.5)$ 。例如,按照重量份数,所述第一导电剂可以为 $0.5 \sim 5$ 份,所述粘结剂可以为 $1 \sim 21.2$ 份,所述无机填料可以为 $73.8 \sim 98.5$ 份。

[0120] 在本发明的一些实施方式中,所述胶液的固含量为 $10\% \sim 30\%$,例如可以为 $10\% \sim 20\%$ 、 $20\% \sim 25\%$ 、 $25\% \sim 30\%$ 。

[0121] 在本发明的一些实施方式中,所述胶液的粘度为 $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4\text{mPa} \cdot \text{s}$,优选为 $1.5 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4\text{mPa} \cdot \text{s}$,更优选为 $1.6 \times 10^4 \sim 2.2 \times 10^4\text{mPa} \cdot \text{s}$,例如可以为 $2 \times 10^4\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0122] 粘结剂打成的胶液的固含量和粘度过低,不仅会降低加工效率,同时也可能导致水性安全涂层粘结力不足;而固含量和粘度过高,则可能导致水性安全涂层加工困难。

[0123] 在本发明的一些实施方式中,所述安全涂层的原料还包括热稳定活性物质,其质量配比满足:第一导电剂:第一粘结剂:无机填料:热稳定活性物质 $= (0.5 \sim 5):(1 \sim 21.2):(1 \sim 97.5):(1 \sim 97.5)$ 。例如,按照重量份数,所述第一导电剂可以为 $0.5 \sim 5$ 份,所述粘结剂可以为 $1 \sim 21.2$ 份,所述无机填料可以为 $1 \sim 97.5$ 份,所述热稳定活性物质可以为 $1 \sim 97.5$ 份。

[0124] 在本发明的一些实施方式中,所述安全涂层浆料的固含量 $\geq 10\%$,优选为 $10\% \sim 21\%$ 。

[0125] 在本发明的一些实施方式中,所述安全涂层浆料的粘度 $\geq 50\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0126] 安全涂层浆料的固含量应不低于 10% ,粘度应不低于 $50\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。固含量过低不仅会降低生产的效率,且难以得到指定厚度和面密度的水性安全涂层,而粘度过低则不利于凹版印刷过程的进行。

- [0127] 在本发明的一些实施方式中，所述集流体的达因值 $\geq 30\text{dyn/cm}$ ，优选为 $\geq 38\text{dyn/cm}$ 。当集流体的达因值低于 30dyn/cm 时，一方面不利于安全涂层浆料润湿集流体，导致底涂出现漏涂，另一方面会降低安全涂层与集流体之间的粘结力，导致安全涂层容易在后续的使用过程中出现脱落，对电芯安全造成不利影响。集流体的达因值不低于 38dyn/cm 能够保证底涂具有良好的外观形貌，且安全涂层与集流体之间的粘结良好。
- [0128] 在本发明的一些实施方式中，将所述安全涂层浆料通过凹版印刷的方式涂覆至集流体的一侧或两侧表面，或者活性物质层远离集流体一侧的表面。
- [0129] 在本发明的一些实施方式中，进行凹版印刷时烘箱的温度为 $90\sim 110^{\circ}\text{C}$ ；印刷速度不低于 10m/min ，优选为 $10\sim 50\text{m/min}$ 。
- [0130] 进行凹版印刷时烘箱的温度应为 $90\sim 110^{\circ}\text{C}$ ，印刷速度为 $10\sim 50\text{m/min}$ 。烘箱的温度低于 90°C ，会降低生产效率，高于 110°C ，则可能存在烤裂和导电剂迁移至表面等问题。印刷速度过低，同样会降低生产效率，过高则会导致安全涂层漏涂问题，从而对电芯的安全性能产生负面影响。
- [0131] 在本发明的一个具体的实施方式中，提供了上述电极片的制备方法，包括以下步骤：
- [0132] (1)以去离子水为溶剂，将第一粘结剂、第一导电剂、无机填料混合均匀，得到安全涂层浆料；
- [0133] (2)将步骤(1)得到的安全涂层浆料通过凹版印刷的方式转移至集流体的一侧或两侧表面，或活性物质层远离集流体一侧的表面，得到沿电极片的放卷方向，安全涂层区和非安全涂层区间隔设置的电极片。
- [0134] 在本发明的一些实施方式中，含有安全涂层的电极片的总长为 L ，安全涂层区的长度为 L_1 ，非安全涂层区的长度为 L_2 ，且 $L_1>L_2$ ， $L_1+L_2=L$ 。
- [0135] 在本发明的一些实施方式中，可以在电极片的两侧(A面和B面)均涂覆安全涂层，其中，A面安全涂层区的长度为 L_{A1} ，非安全涂层区的长度为 L_{A2} ，且 $L_{A1}>L_{A2}$ ， $L_{A1}+L_{A2}=L_A$ ；B面性涂层区的长度为 L_{B1} ，非安全涂层区的长度为 L_{B2} ，且 $L_{B1}>L_{B2}$ ， $L_{B1}+L_{B2}=L_B$ 。

- [0136] 在本发明的一些优选的实施方式中，为提高生产的效率，同时降低成本，可将 LA_2 和 LB_2 均设置为0，即 $L_{A1}=L_{B1}=L_A=L_B$ 。
- [0137] 在本发明的一些实施方式中，在进行安全涂层涂覆时，还需在沿电极片放卷方向的安全涂层区或者非安全涂层区预留 N_1 个用于极耳焊接的槽位， $N_1 \geq 0$ 。
- [0138] 在本发明的一些实施方式中，在进行安全涂层涂覆时，还需在沿垂直于电极片放卷方向的安全涂层区或者非安全涂层区预留 N_2 个用于极耳焊接的槽位， $N_2 \geq 0$ 。
- [0139] 在本发明的一些实施方式中，在进行安全涂层涂覆时，还可以在沿电极片放卷方向同时涂覆 N_3 条安全涂层， $N_3 \geq 1$ 。
- [0140] 在本发明的一些实施方式中，若电极片的两侧均涂覆有安全涂层，则预留用于极耳焊接的槽位时需保持A/B面槽位相对，横向和纵向的错位距离 ΔW 均不超过2mm。
- [0141] 在本发明的一些实施方式中，若电极片的两侧均涂覆有安全涂层，则沿垂直于集流体放卷方向，A面水性安全的左侧边缘距离集流体的左侧边缘的距离为 W_{A1} (即A面左侧留白为 W_{A1})，A面右侧留白为 W_{A2} ，B面左侧留白为 W_{B1} ，B面右侧留白为 W_{B2} ，满足 $2\text{mm} \leq W_{A1}, W_{A2}, W_{B1}, W_{B2} \leq 30\text{mm}$ ，且 $W_{B1}-W_{A1} \geq 1\text{mm}$ ， $W_{B2}-W_{A2} \geq 1\text{mm}$ 。
- [0142] 在本发明的一些实施方式中，所述电极片为正极片，所述正极片的制备方法包括步骤：
- [0143] (10)以去离子水为溶剂，加入粘结剂打成合适粘度和固含量的胶液，之后将第一导电剂、无机填料加入胶液中混合均匀，或者，将第一导电剂、热稳定活性物质以及无机填料与所述胶液混合均匀，得到水性安全涂层浆料；
- [0144] (20)将步骤(10)得到的安全涂层浆料通过凹版印刷的方式转移至集流体的一侧或两侧表面，得到沿集流体的放卷方向，安全涂层区和非安全涂层区间隔设置的正极片。
- [0145] 其中，非安全涂层区对应电芯正极片的头部和/或尾部，通常其一面为活性物质，另一面为空箔，或是单独设置的陶瓷层。所述陶瓷层通常只含无机填料和粘结剂，可以减少非安全涂层区在电芯测试时正极集流体毛刺的产生，降低

正极集流体与负极活性物质接触到概率，从而提高电芯安全性能。然而，该陶瓷层需在安全涂层设置完毕后，额外增加一道工序进行涂覆，不仅降低了生产效率，同时增加了生产成本。

- [0146] 在本发明的一些实施方式中，含有安全涂层的正极片的总长为 L ，安全涂层区的长度为 L_1 ，非水性安全涂层区的长度为 L_2 ，且 $L_1 > L_2$ ， $L_1 + L_2 = L$ 。
- [0147] 在本发明的一些实施方式中，可以在正极片的两侧(A面和B面)均涂覆安全涂层，其中，A面安全涂层区的长度为 L_{A1} ，非安全涂层区的长度为 L_{A2} ，且 $L_{A1} > L_{A2}$ ， $L_{A1} + L_{A2} = L_A$ ；B面安全涂层区的长度为 L_{B1} ，非安全涂层区的长度为 L_{B2} ，且 $L_{B1} > L_{B2}$ ， $L_{B1} + L_{B2} = L_B$ 。
- [0148] 在本发明的一些优选的实施方式中，为提高生产的效率，同时降低成本，可将陶瓷层的功能由安全涂层承担，即将非安全涂层区也设置安全涂层， L_{A2} 和 L_{B2} 均设置为0，也即 $L_{A1} = L_{B1} = L_A = L_B$ 。
- [0149] 图2所示即为本发明其中一个具体的实施例中，涂覆安全涂层的集流体沿放卷方向的剖面图，图中，02-正极片；021-预留槽位；022-集流体；023-安全涂层区；024-非安全涂层区。其中，正极片A面与B面的安全涂层区和非安全涂层区可以相对设置，如图(a)；也可以设置一面非安全涂层区且另一面为安全涂层区，如图(b)所示，含有安全涂层的集流体的总长为 L ，B面安全涂层区的长度为 L_{B1} ，非安全涂层区的长度为 L_{B2} ，且 $L_{B1} > L_{B2}$ ， $L_{B1} + L_{B2} = L_B = L_{A1} = L_A = L$ ；还可以将非安全涂层区也设置安全涂层， L_{A2} 和 L_{B2} 均设置为0，也即 $L_{A1} = L_{B1} = L_A = L_B$ ，如图(c)。
- [0150] 在本发明的一些实施方式中，在进行安全涂层涂覆时，还需在沿集流体放卷方向的安全涂层区或者非安全涂层区预留 Z 个用于极耳焊接的槽位， $Z \geq 0$ 。
- [0151] 在本发明的一些实施方式中，在进行安全涂层涂覆时，还需在沿垂直于集流体放卷方向的安全涂层区或者非安全涂层区预留 X 个用于极耳焊接的槽位， $X \geq 0$ 。
- [0152] 在本发明的一些实施方式中，在进行安全涂层涂覆时，还可以在沿集流体放卷方向同时涂覆 Y 条安全涂层， $Y \geq 1$ 。

- [0153] 本发明在进行安全涂层涂覆时，可根据需要预留或不预留用于极耳焊接的槽位，如图3所示。
- [0154] 在本发明的一些实施方式中，若集流体的两侧均涂覆有安全涂层，则预留用于极耳焊接的槽位时需保持A/B面槽位相对，横向和纵向的错位 ΔW 均不超过2mm。
- [0155] 在本发明的一些实施方式中，所述安全涂层涂覆于所述集流体的两侧表面，沿垂直于集流体放卷方向，所述集流体的A面安全涂层的左侧边缘与集流体的左侧边缘的距离 W_{A1} 范围为2mm~30mm，右侧边缘与集流体的右侧边缘的距离 W_{A2} 范围为2mm~30mm；所述集流体的B面安全涂层的左侧边缘与集流体的左侧边缘的距离 W_{B1} 范围为2mm~30mm，右侧边缘与集流体的右侧边缘的距离 W_{B2} 范围为2mm~30mm；且 $W_{B1}-W_{A1} \geq 1\text{mm}$ ， $W_{B2}-W_{A2} \geq 1\text{mm}$ 。也就是说，若集流体的两侧均涂覆有安全涂层，则沿垂直于集流体放卷方向，A面安全涂层的左侧边缘距离集流体的左侧边缘的距离为 W_{A1} (即A面左侧留白为 W_{A1})，A面右侧留白为 W_{A2} ，B面左侧留白为 W_{B1} ，B面右侧留白为 W_{B2} ，满足 $2\text{mm} \leq W_{A1}, W_{A2} \leq 30\text{mm}$ ， $2\text{mm} \leq W_{B1}, W_{B2} \leq 30\text{mm}$ ，且 $W_{B1}-W_{A1} \geq 1\text{mm}$ ， $W_{B2}-W_{A2} \geq 1\text{mm}$ 。图4所示即为本发明一个具体的实施例中安全涂层垂直于放卷方向剖面图，图中，021-预留槽位；022-集流体；023-安全涂层区；这样设置能够使A面安全涂层的宽度较B面宽2mm以上，从而减轻底涂收卷时边缘的鼓边。
- [0156] 本发明的第四方面，提出了一种锂离子电池，包括正极片、负极片、间隔于所述正极片和负极片之间的隔膜；所述正极片和/或所述负极片为如上所述的电极片或者如上所述的制备方法得到的电极片。
- [0157] 由于所述锂离子电池采用了上述实施例的电极片的全部技术方案，因此至少具有上述实施例的技术方案所带来的所有有益效果。即所述锂离子电池通过在电极片中引入安全涂层，并对安全涂层中无机填料粒径进行限制，实现大小颗粒级配，能使安全涂层有较为致密的结构，降低正负极接触的概率，从而提升电芯的安全性能。同时，对安全涂层中粘结剂的用量进行优化，促进安全涂层对电解液的吸收，提升电芯的倍率性能、低温放电性能和循环性能。

- [0158] 在本发明的一些实施方式中，所述正极片为如上所述的电极片。该正极片包括上述含有安全涂层的正极集流体和涂覆于所述正极集流体至少一表面的正极活性物质层。所述的正极集流体为本领域常用正极集流体，例如铝箔，但不限于此。正极活性物质层包括正极活性物质，正极活性物质为目前锂离子电池常用的正极活性物质，包括但不限于化学式如 $\text{Li}_x\text{Ni}_h\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2-d}\text{N}_d$ (其中 $0.95 \leq x \leq 1.2$, $h > 0$, $y \geq 0$, $z \geq 0$, 且 $h+y+z=1$, $0 \leq d \leq 1$, M选自Mn、Al中的一种或多种的组合，N选自F、P、S中的一种或多种的组合)所示的化合物中的一种或多种的组合，所述正极活性物质还可以是包括但不限于 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiVO_2 、 LiCrO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoMnO_4 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiFePO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoFSO_4 、 CuS_2 、 FeS_2 、 MoS_2 、 NiS 、 TiS_2 等中的一种或多种的组合。所述正极活性物质还可以经过改性处理，对正极活性物质进行改性处理的方法对于本领域技术人员来说应该是已知的，例如，可以采用包覆、掺杂等方法对正极活性物质进行改性，改性处理所使用的材料可以是包括但不限于Al、B、P、Zr、Si、Ti、Ge、Sn、Mg、Ce、W等中的一种或多种的组合。
- [0159] 在本发明的一些实施方式中，所述负极片为如上所述的电极片。该负极片包括上述含有安全涂层的负极集流体和涂覆于负极集流体至少一表面的负极活性物质层，该负极集流体无特别要求，可以为业内常用的铜箔。负极活性物质层包括负极活性物质，负极活性物质包括硅基材料，可选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅合金中的一种或几种，或是硅负极材料与目前常用的其他负极活性物质的混合物，所述其他负极活性物质包括但不限于石墨、软碳、硬碳、碳纤维、中间相碳微球、锡基材料、钛酸锂或其他能与锂形成合金的金属等中的一种或几种。其中，所述石墨可选自人造石墨、天然石墨以及改性石墨中的一种或几种；所述锡基材料可选自单质锡、锡氧化合物、锡合金中的一种或几种。
- [0160] 在本发明的一些实施方式中，所述隔膜可以是本领域各种适用于锂离子电池隔膜的材料，例如，可以是包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、芳纶、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酯和天然纤维等中的一种或多种的组合。在实际生产中，所述隔膜的材质和结构并

不做严格限制，例如可以以上各材质层叠形成的多层结构，也可以是以上材质混合后形成的单层结构，还可以是单一材质形成的单层结构；只要能起到隔膜的基本作用即可。

[0161] 在本发明的一些实施方式中，所述锂电池还包括电解液，所述电解液浸润所述正极、负极和隔膜。所述电解液包括有机溶剂、电解质锂盐和添加剂。其中，电解质锂盐可以是高温型电解液中采用的 LiPF_6 和/或 LiBOB ；也可以是低温型电解液中采用的 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiPF_6 中的至少一种；还可以是防过充型电解液中采用的 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiPF_6 、 LiTFSI 中的至少一种；也可以是 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 中的至少一种。而有机溶剂可以是环状碳酸酯，包括PC、EC；也可以是链状碳酸酯，包括DEC、DMC或EMC；还可以是羧酸酯类，包括PP、MA、EA、EP等。而添加剂包括但不限于成膜添加剂、导电添加剂、阻燃添加剂、防过充添加剂、控制电解液中 H_2O 和 HF 含量的添加剂、改善低温性能的添加剂、水性安全添加剂中的至少一种。

[0162] 本发明还提出了一种二次电池，包括正极片、负极片、间隔于所述正极片和负极片之间的隔膜；所述正极片和/或所述负极片为如上所述的电极片或者如上所述的制备方法得到的电极片。本发明提出的电极片不仅可应用于上述的锂离子电池，还可应用于其他的二次电池，包括钠离子电池、钾离子电池等等，在此不做任何限制。

[0163] 本发明的第五方面，提出了一种上述的锂离子电池在储能装置、用电装置或电子设备中的应用。

附图说明

[0164] 下面结合附图和实施例对本发明做进一步的说明，其中：

[0165] 图1为本发明提供的包含安全涂层的正极片的结构示意图，其中，01-正极片；011-活性物质层；022-集流体；023-安全涂层；

[0166] 图2为本发明提供的包含安全涂层的集流体沿放卷方向的剖面结构示意图，其中，02-含安全涂层正极集流体；021-预留槽位；022-集流体；023-安全涂层；024-非安全涂层区；

[0167] 图3为本发明提供的包含安全涂层的集流体(未分条状态)的俯视图；

[0168] 图4为本发明提供的包含安全涂层的集流体沿放卷方向的剖面结构示意图，其中，021-预留槽位；022-集流体；023-安全涂层。

具体实施方式

[0169] 以下将结合实施例对本发明的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述，以充分地理解本发明的目的、特征和效果。显然，所描述的实施例只是本发明的一部分实施例，而不是全部实施例，基于本发明的实施例，本领域的技术人员在不付出创造性劳动的前提下所获得的其他实施例，均属于本发明保护的范围。

[0170] 本发明的描述中，参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示意性实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中，对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且，描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何的一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

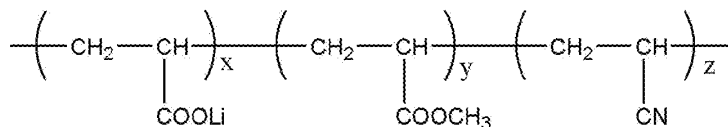
[0171] 本发明的描述中，除非另有说明，数值范围“a~b”表示a到b之间的任意实数组合的缩略表示，其中a和b都是实数。除非另有说明，各个反应或操作步骤可以按照顺序进行，也可以不按照顺序进行。优选地，本发明中的反应方法是按照顺序进行的。

[0172] 以下实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所有试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

[0173] 实施例1

[0174] 本实施例提供一种锂离子电池，其正极片含有安全涂层，安全涂层包含第一粘结剂、第一导电剂Super P Li以及无机填料勃姆石；

[0175] 其中，第一粘结剂的结构式为：



[0176] (1)第一粘结剂的制备：

[0177] a)在反应容器中加入蒸馏水1000重量份，启动搅拌，通入高纯氮气除氧1小时，然后加入丙烯腈50重量份、丙烯酸锂35重量份、丙烯酸甲酯15重量份，惰性气氛下加热至65℃并恒温；

[0178] b)然后加入5重量份的质量分数为20%的过硫酸铵溶液作为引发剂引发反应，反应5小时；

[0179] c)反应结束后，过滤、烘干、粉碎、过筛，得到粘结剂。粘结剂中-CN的占比 n_1 为50%，-COOLi占比 n_2 为35%，-COOCH₃占比 n_3 为15%，重均分子量 M_w 为 3.6×10^5 ，数均分子量 M_n 为 2.0×10^5 ， $M_w/M_n=1.8$ ，电解液吸收率 $c=22.7\%$ 。

[0180] (2)包含安全涂层的正极集流体制备：

[0181] 以去离子水为溶剂，加入10份上述粘结剂进行打胶，调整去离子水用量，直至获得固含量为15%、粘度为 $2.2 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 的胶液；之后将88份无机填料勃姆石(D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 分别为 $0.2 \mu\text{m}$ 、 $0.4 \mu\text{m}$ 、 $0.9 \mu\text{m}$ ， $C_u=4.5$ ， $C_c=0.89$ ，比表面积为 $9.5 \text{ m}^2/\text{g}$)以及2份第一导电剂Super P Li混合均匀，得到固含量为20%，粘度为 $750 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 的安全涂层浆料。将安全涂层浆料通过凹版印刷的方式涂覆于铝箔的两侧表面，涂覆时将 L_{A2} 和 L_{B2} 均设置为0，也即 $L_{A1}=L_{B1}=L_A=L_B=L$ ， $Z=Y=1$ ， $X=4$ 。此外，需将印刷时烘箱的温度设置为95℃，印刷速度为30m/min，最终得到双面底涂安全涂层的正极集流体，安全涂层的双面涂覆面密度为 $10.3 \text{ mg}/1540.25 \text{ mm}^2$ ，双面厚度为 $5.3 \mu\text{m}$ ，双面膜片电阻为 $3.1 \Omega @ 0.4 \text{ T}$ ，安全涂层与集流体的粘结力为 1356 N/m 。

细则 91,
27.12.2024

[0182] (3)正极片制备：

[0183] 将正极活性物质、导电剂(导电碳黑和碳纳米管的混合物，质量比6:5)、PVDF粘结剂和NMP按质量比为97.6:1.1:1.3:35混合均匀制成固含量为75%，粘度为 $7000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 的正极浆料。将正极浆料涂布在上述包含安全涂层的集流体铝箔的一侧，在85℃下烘干收卷后，再在包含安全涂层的集流体铝箔的另一侧按上述方法进行正极浆料的涂布和干燥，然后将双面涂有正极活性物质层的正极片进行冷压处理；之后进行切边、分条，制成锂离子电池正极片(膜片电阻为 $0.8 \Omega @ 0.4 \text{ t}$)。

[0184] (4)负极片制备:

[0185] 以水为溶剂,将石墨、增稠剂、SBR粘结剂按质量比97.7:1.1:1.2混合均匀制成固含量为50%,粘度为5000mPa·s的锂离子电池负极浆料,涂布于集流体铜箔的一侧表面,并在80℃下烘干收卷,之后再在铜箔的另一面按上述方法进行负极浆料的涂布和干燥,得到双面均涂覆有活性物质的负极片。

[0186] (5)电解液的制备:

[0187] 将六氟磷酸锂(LiPF₆)溶解于碳酸二甲酯(DMC)、碳酸乙烯酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合溶剂中(DMC、EC和EMC的质量比为3:5:2),得到电解液。

[0188] (6)电池的制备:

[0189] 将上述制备的正极片、负极片和隔膜卷绕成电芯,电芯容量约为5Ah。隔膜位于相邻的正极片和负极片之间,正极以铝极耳点焊引出,负极以镍极耳点焊引出;然后将电芯置于铝塑包装袋中,烘烤后注入上述电解液,经封装、化成、分容等工序,最后制成锂离子电池。

[0190] 实施例2

[0191] 与实施例1的不同之处在于:无机填料勃姆石的份数为96.94份(D_{v10}、D_{v50}、D_{v90}分别为0.2μm、0.4μm、0.9μm, C_u=4.5, C_c=0.89),第一粘结剂的份数为1.06份(第一粘结剂占安全涂层的质量分数w满足 $w=k \times (C_u)^{0.5}/D_{v50}$, k=0.2),第一导电剂Super P Li的份数为2份。

[0192] 其余与实施例1相同,这里不再赘述。

[0193] 实施例3

[0194] 与实施例1的不同之处在于:无机填料勃姆石的份数为87.39份(D_{v10}、D_{v50}、D_{v90}分别为0.2μm、0.4μm、0.9μm, C_u=4.5, C_c=0.89),第一粘结剂的份数为10.61份(第一粘结剂占安全涂层的质量分数w满足 $w=k \times (C_u)^{0.5}/D_{v50}$, k=2),第一导电剂Super P Li的份数为2份。

[0195] 其余与实施例1相同,这里不再赘述。

[0196] 实施例4

[0197] 与实施例1的不同之处在于:无机填料勃姆石的份数为76.79份(D_{v10}、D_{v50}、D_{v90}分别为0.1μm、0.4μm、1.8μm, C_u=18, C_c=0.89),第一粘结剂的份数为21.2

1份(第一粘结剂占安全涂层的质量分数 w 满足 $w=k \times (C_u)^{0.5}/D_{v50}$, $k=2$), 第一导电剂Super P Li的份数为2份。

[0198] 其余与实施例1相同, 这里不再赘述。

[0199] 实施例5

[0200] 与实施例1的不同之处在于: 无机填料勃姆石的份数为77.95份(D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 分别为 $0.1 \mu m$ 、 $0.4 \mu m$ 、 $1.8 \mu m$, $C_u=18$, $C_c=0.89$), 第一粘结剂的份数为20.05份(第一粘结剂占安全涂层的质量分数 w 满足 $w=k \times (C_u)^{0.5}/D_{v50}$, $k=1.89$), 第一导电剂Super P Li的份数为2份。

[0201] 其余与实施例1相同, 这里不再赘述。

[0202] 实施例6

[0203] 与实施例1的不同之处在于: 无机填料勃姆石的份数为84.64份(D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 分别为 $0.15 \mu m$ 、 $0.4 \mu m$ 、 $1.2 \mu m$, $C_u=8$, $C_c=0.89$), 第一粘结剂的份数为13.36份(第一粘结剂占安全涂层的质量分数 w 满足 $w=k \times (C_u)^{0.5}/D_{v50}$, $k=1.89$), 第一导电剂Super P Li的份数为2份。

[0204] 其余与实施例1相同, 这里不再赘述。

[0205] 实施例7

[0206] 与实施例1的不同之处在于: 无机填料勃姆石的份数为91.32份(D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 分别为 $0.3 \mu m$ 、 $0.4 \mu m$ 、 $0.6 \mu m$, $C_u=2$, $C_c=0.89$), 第一粘结剂的份数为6.68份(第一粘结剂占安全涂层的质量分数 w 满足 $w=k \times (C_u)^{0.5}/D_{v50}$, $k=1.89$), 第一导电剂Super P Li的份数为2份。

[0207] 其余与实施例1相同, 这里不再赘述。

[0208] 实施例8

[0209] 与实施例1的不同之处在于: 无机填料勃姆石的份数为84.64份(D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 分别为 $0.2 \mu m$ 、 $0.3 \mu m$ 、 $0.9 \mu m$, $C_u=4.5$, $C_c=0.5$), 第一粘结剂的份数为13.36份(第一粘结剂占安全涂层的质量分数 w 满足 $w=k \times (C_u)^{0.5}/D_{v50}$, $k=1.89$), 第一导电剂Super P Li的份数为2份。

[0210] 其余与实施例1相同, 这里不再赘述。

[0211] 实施例9

- [0212] 与实施例1的不同之处在于：无机填料勃姆石的份数为91.32份(D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 分别为 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.6\mu\text{m}$ 、 $0.9\mu\text{m}$ ， $C_u=4.5$ ， $C_c=2$)，第一粘结剂的份数为6.68份(第一粘结剂占安全涂层的质量分数 w 满足 $w=k\times(C_u)^{0.5}/D_{v50}$ ， $k=1.89$)，第一导电剂Super P Li的份数为2份。
- [0213] 其余与实施例1相同，这里不再赘述。
- [0214] 实施例10
- [0215] 与实施例1的不同之处在于：无机填料勃姆石的份数为92.58份(D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 分别为 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.74\mu\text{m}$ 、 $0.9\mu\text{m}$ ， $C_u=4.5$ ， $C_c=3.04$)，第一粘结剂的份数为5.42份(第一粘结剂占安全涂层的质量分数 w 满足 $w=k\times(C_u)^{0.5}/D_{v50}$ ， $k=1.89$)，第一导电剂Super P Li的份数为2份。
- [0216] 其余与实施例1相同，这里不再赘述。
- [0217] 实施例11
- [0218] 与实施例1的不同之处在于：无机填料勃姆石的份数为77.95份(D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 分别为 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.45\mu\text{m}$ ， $C_u=4.5$ ， $C_c=0.89$)，第一粘结剂的份数为2.05份(第一粘结剂占安全涂层的质量分数 w 满足 $w=k\times(C_u)^{0.5}/D_{v50}$ ， $k=1.89$)，第一导电剂Super P Li的份数为2份。
- [0219] 其余与实施例1相同，这里不再赘述。
- [0220] 实施例12
- [0221] 与实施例1的不同之处在于：无机填料勃姆石的份数为97份(D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 分别为 $2\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ ， $C_u=4.5$ ， $C_c=0.89$)，第一粘结剂的份数为1份(第一粘结剂占安全涂层的质量分数 w 满足 $w=k\times(C_u)^{0.5}/D_{v50}$ ， $k=1.89$)，第一导电剂Super P Li的份数为2份。
- [0222] 其余与实施例1相同，这里不再赘述。
- [0223] 实施例13
- [0224] 与实施例1的不同之处在于：第一粘结剂更换为PVDF粘结剂，溶剂由去离子水更换为NMP(N-甲基吡咯烷酮)。
- [0225] 其余与实施例1相同，这里不再赘述。
- [0226] 实施例14

- [0227] 与实施例1的不同之处在于：涂覆时B面非水性安全涂层区单独设置有陶瓷层，即 $L_{B2} \neq 0$ ，如图3所示，含有水性安全涂层的集流体的总长为 L ，B面水性安全涂层区的长度为 L_{B1} ，非水性安全涂层区的长度为 L_{B2} ，且 $L_{B1} > L_{B2}$ ， $L_{B1} + L_{B2} = L_B = L_{A1} = L_A = L$ 。
- [0228] 其余与实施例1相同，这里不再赘述。
- [0229] 对比例1
- [0230] 与实施例1的不同之处在于：无机填料勃姆石的份数为72.94份(D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 分别为 $0.08 \mu m$ 、 $0.4 \mu m$ 、 $2.25 \mu m$ ， $C_u = 28.1$ ， $C_c = 0.89$)，第一粘结剂的份数为25.06份(第一粘结剂占安全涂层的质量分数 w 满足 $w = k \times (C_u)^{0.5} / D_{v50}$ ， $k = 1.89$)，第一导电剂Super P Li的份数为2份。
- [0231] 其余与实施例1相同，这里不再赘述。
- [0232] 对比例2
- [0233] 与实施例1的不同之处在于：无机填料勃姆石的份数为92.24份(D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 分别为 $0.35 \mu m$ 、 $0.4 \mu m$ 、 $0.52 \mu m$ ， $C_u = 1.5$ ， $C_c = 0.88$)，第一粘结剂的份数为5.76份(第一粘结剂占安全涂层的质量分数 w 满足 $w = k \times (C_u)^{0.5} / D_{v50}$ ， $k = 1.89$)，第一导电剂Super P Li的份数为2份。
- [0234] 其余与实施例1相同，这里不再赘述。
- [0235] 对比例3
- [0236] 与实施例1的不同之处在于：无机填料勃姆石的份数为83.15份(D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 分别为 $0.2 \mu m$ 、 $0.27 \mu m$ 、 $0.9 \mu m$ ， $C_u = 4.5$ ， $C_c = 0.41$)，第一粘结剂的份数为4.85份(第一粘结剂占安全涂层的质量分数 w 满足 $w = k \times (C_u)^{0.5} / D_{v50}$ ， $k = 1.89$)，第一导电剂Super P Li的份数为2份。
- [0237] 其余与实施例1相同，这里不再赘述。
- [0238] 对比例4
- [0239] 与实施例1的不同之处在于：无机填料勃姆石的份数为93份(D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 分别为 $0.2 \mu m$ 、 $0.8 \mu m$ 、 $0.9 \mu m$ ， $C_u = 4.5$ ， $C_c = 3.56$)，第一粘结剂的份数为5份(第一粘结剂占安全涂层的质量分数 w 满足 $w = k \times (C_u)^{0.5} / D_{v50}$ ， $k = 1.89$)，第一导电剂Super P Li的份数为2份。

- [0240] 其余与实施例1相同，这里不再赘述。
- [0241] 对比例5
- [0242] 与实施例1的不同之处在于：无机填料勃姆石的份数为85.47份(D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 分别为 $0.08\mu\text{m}$ 、 $0.8\mu\text{m}$ 、 $2.25\mu\text{m}$ ， $C_u=28.1$ ， $C_c=3.56$)，第一粘结剂的份数为12.53份(第一粘结剂占安全涂层的质量分数 w 满足 $w=k \times (C_u)^{0.5}/D_{v50}$ ， $k=1.89$)，第一导电剂Super P Li的份数为2份。
- [0243] 其余与实施例1相同，这里不再赘述。
- [0244] 对比例6
- [0245] 与实施例1的不同之处在于：无机填料勃姆石的份数为97.47份(D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 分别为 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.4\mu\text{m}$ 、 $0.9\mu\text{m}$ ， $C_u=4.5$ ， $C_c=0.89$)，第一粘结剂的份数为0.53份(第一粘结剂占安全涂层的质量分数 w 满足 $w=k \times (C_u)^{0.5}/D_{v50}$ ， $k=0.1$)，第一导电剂Super P Li的份数为2份。
- [0246] 其余与实施例1相同，这里不再赘述。
- [0247] 对比例7
- [0248] 与实施例1的不同之处在于：无机填料勃姆石的份数为74.14份(D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 分别为 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.4\mu\text{m}$ 、 $0.9\mu\text{m}$ ， $C_u=4.5$ ， $C_c=0.89$)，第一粘结剂的份数为23.86份(第一粘结剂占安全涂层的质量分数 w 满足 $w=k \times (C_u)^{0.5}/D_{v50}$ ， $k=4.5$)，第一导电剂Super P Li的份数为2份。
- [0249] 其余与实施例1相同，这里不再赘述。
- [0250] 对比例8
- [0251] 与实施例1的不同之处在于：正极集流体表面未涂覆安全涂层。
- [0252] 其余与实施例1相同，这里不再赘述。
- [0253] 测试例
- [0254] 为验证本发明安全涂层的引入对电芯性能的影响，对无机填料的粒径、粘结剂的电解液吸收率 c 和安全涂层的双面膜片电阻，以及电芯的针刺、低温放电性能、倍率性能和循环性能进行了测试。
- [0255] 粒径测试方法：以水为分散剂将无机填料分散，采用激光粒度分析仪(马尔文，Mastersizer3000)测试无机填料的粒径。

- [0256] 电解液吸收率 c 测试方法：将粘结剂溶液倒入聚四氟乙烯盘内，烘烤使去离子水挥发而制得粘合剂聚合物薄膜，薄膜的厚度控制在 $100\mu\text{m}$ ，将其剪裁成长 $50\text{mm}\times$ 宽 50mm 的膜片。之后，将该膜片抽真空干燥 24h 后称重，然后将完全干燥的膜片浸渍在 80°C 的电解液中 12h 后取出，擦去附着在薄膜表面上的电解液后称取膜片吸收电解液后的重量。该膜片浸渍于电解液前后的重量的增加率(%)即为该粘结剂 80°C 下的电解液吸收率。
- [0257] 膜片电阻测试方法：膜片电阻测试采用的仪器为杭州川源科技有限公司ACCFILM膜片电阻测试系统(型号TT-ACCF-G2A)，测试时的压力为 0.4t ，保压时间为 10s 。
- [0258] 针刺测试方法：常温下以 1.0C 恒流恒压充电至 4.45V ，截止倍率 0.05C ，之后将满充电芯进行针刺测试，测试时电芯深坑面朝上，使用直径为 4.0mm 的钢钉，以 40mm/s 的速度一次性完全刺穿电芯，穿钉位置位于电芯最大面的左、中、右位置(各个位置测试5颗电芯)，保持 1h ，电芯不起火，不爆炸即为通过测试。
- [0259] 低温放电性能测试方法：以 1C 恒流放电至 3V ，搁置 5min ；将温箱设置为 25°C ，搁置 60min ；以 1.0C 恒流恒压充电至 4.45V ，截止倍率 0.02C ；搁置 5min ，以 0.2C 恒流放电至 3V ，并将 0.2C 下放电至 3V 时的容量记为初始容量 C_0 ；将温箱设置为 25°C ，搁置 60min ；以 1.0C 恒流恒压充电至 4.45V ，截止倍率 0.02C ；搁置 5min ，将温箱设置为 -10°C ，搁置 120min ，之后将电芯以 0.2C 放电至 3.0V ，记录放电至 3.4V 和 3.0V 时的容量 C_1 和 C_2 ， C_1 与 C_0 之比即为 -10°C 下放电至 3.4V 的容量保持率。
- [0260] 倍率放电性能测试方法：以 1C 恒流放电至 3V ，搁置 5min ；以 1.0C 恒流恒压充电至 4.45V ，截止倍率 0.02C ，搁置 5min ；以 0.2C 恒流放电至 3V ，并将 0.2C 下放电至 3V 时的容量记为初始容量 C_3 ；以 1.0C 恒流恒压充电至 4.45V ，截止倍率 0.02C ，搁置 5min ；之后将电芯以 0.2C 放电至 3.0V ，记录放电至 3.4V 和 3.0V 时的容量 C_4 和 C_5 ， C_4 与 C_3 之比即为 2C 下放电至 3.4V 的容量保持率。
- [0261] 循环性能测试方法：在环境温度为 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的条件下，将电芯以 0.2 恒流放电至 3.0V ，之后以 3C 恒流恒压充电至 4.45V ，截止倍率 0.05C ，记录电芯首次满充的电压、内阻、容量、厚度(测厚用 600gPPG)。循环过程按如下HFC制式：以 0.2C

恒流放电至3V；以3.0C恒流充电至4.25V；以2.5C恒流充电至4.25V；以2.0C恒流充电至4.45V；以1.4C恒流恒压充电至4.50V，截止倍率0.3C；以2A恒流恒压充电至4.45V，截止倍率0.05C；以1.0C恒流放电至3V。完成以上步骤为1次循环，进行49次之后按如下制式进行小电流恢复：以3.0C恒流充电至4.25V；以2.5C恒流充电至4.25V；以2.0C恒流充电至4.45V；以1.4C恒流恒压充电至4.50V，截止倍率0.3C；以2A恒流恒压充电至4.45V，截止倍率0.05C；以0.2C恒流放电至3V；以3.0C恒流恒压充电至4.45V，截止倍率0.05C。每100周记录满充电芯电压、内阻、厚度(测厚用600gPPG)。

[0262] 实施例1-14与对比例1-8的参数设置以及测试结果如下表1所示：

[0263] 表1

	D ₄₁₀	D ₄₅₀	D ₄₈₀	C ₄₀	C ₀	k	w	c	针刺	低温性能 (3.4V@-	倍率性能 (3.4V@	循环性能 (RT@80
										10℃)	2.0C)	0cycles)
实施例 1	0.2	0.4	0.9	4.5	0.89	1.89	10.00	23%	15/15	73.1%	75.5%	90.1%
实施例 2	0.2	0.4	0.9	4.5	0.89	0.20	1.06	23%	15/15	70.2%	71.3%	88.1%
实施例 3	0.2	0.4	0.9	4.5	0.89	2.00	10.61	23%	15/15	73.5%	75.8%	90.5%
实施例 4	0.1	0.4	1.8	18	0.89	2.00	21.21	23%	15/15	71.2%	72.1%	89.1%
实施例 5	0.1	0.4	1.8	18	0.89	1.89	20.05	23%	15/15	73.5%	74.9%	89.5%
实施例 6	0.15	0.4	1.2	8	0.89	1.89	13.36	23%	15/15	74.8%	76.0%	90.8%
实施例 7	0.3	0.4	0.6	2	0.89	1.89	6.68	23%	15/15	73.0%	74.7%	89.8%
实施例 8	0.2	0.3	0.9	4.5	0.50	1.89	13.36	23%	15/15	73.9%	75.8%	90.3%
实施例 9	0.2	0.6	0.9	4.5	2.00	1.89	6.68	23%	15/15	72.9%	74.3%	89.7%
实施例 10	0.2	0.74	0.9	4.5	3.04	1.89	5.42	23%	15/15	72.6%	74.9%	89.6%
实施例 11	0.1	0.2	0.45	4.5	0.89	1.89	20.05	23%	15/15	71.7%	72.6%	89.5%
实施例 12	2	4	9	4.5	0.89	1.89	1.00	23%	15/15	70.5%	71.8%	88.5%
实施例 13	0.2	0.4	0.9	4.5	0.89	1.89	10.02	/	15/15	73.0%	74.5%	90.3%
实施例 14	0.2	0.4	0.9	4.5	0.89	1.89	10.02	23%	15/15	72.9%	74.2%	90.5%
对比例 1	0.08	0.4	2.25	28.1	0.89	1.89	25.06	23%	12/15	70.5%	70.9%	88.3%
对比例 2	0.35	0.4	0.52	1.5	0.88	1.89	5.76	23%	11/15	72.9%	74.1%	89.9%
对比例 3	0.2	0.27	0.9	4.5	0.41	1.89	14.85	23%	9/15	73.6%	75.9%	90.5%
对比例 4	0.2	0.8	0.9	4.5	3.56	1.89	5.01	23%	8/15	72.3%	74.7%	89.5%
对比例 5	0.08	0.8	2.25	28.1	3.56	1.89	12.53	23%	6/15	72.5%	74.6%	89.7%
对比例 6	0.2	0.4	0.9	4.5	0.89	0.10	0.53	23%	5/15	66.5%	68.2%	85.8%
对比例 7	0.2	0.4	0.9	4.5	0.89	4.50	23.86	23%	15/15	67.6%	69.1%	86.5%
对比例 8	/	/	/	/	/	/	/	/	0/15	69.0%	69.6%	86.3%

- [0264] 由上表测试结果的对比可知，相较于对比例1-8，实施例1-14中的安全涂层无机填料的粒径 D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 满足 $2 \leq C_u = D_{v90}/D_{v10} \leq 18$ ， $0.5 \leq C_c = D_{v50} \times D_{v50}/(D_{v10} \times D_{v90}) \leq 3.1$ ，粘结剂的用量 w 满足： $w = k \times (C_u)^{0.5}/D_{v50}$ ， $0.2 \leq k \leq 2$ ，其中 k 为与无机填料密度相关的常数，对应电芯的安全性能显著改善，针刺测试通过率由0%提升到100%，同时低温放电性能、倍率放电性能和循环性能显著提升。
- [0265] 综上可知，本发明提供的安全涂层，通过对无机填料粒径的限制，以及粘结剂的选择，可以在提高电芯的安全性能的同时改善电芯的倍率性能、低温放电性能和循环性能。其中，无机填料的粒径 D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 应满足 $2 \leq C_u = D_{v90}/D_{v10} \leq 18$ ， $0.5 \leq C_c = D_{v50} \times D_{v50}/(D_{v10} \times D_{v90}) \leq 3.1$ ， C_u 和 C_c 分别为无机填料的不均匀系数和曲率系数， D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 分别为无机填料的体积分布累计值达到10%、50%和90%时对应的粒径。当无机填料的粒径满足上述关系时，其级配曲线的连续性较好，细颗粒和粗颗粒级配良好，能够使安全涂层具有较为致密的结构，从而降低正负极短路的概率，提升电芯的安全性能。第一粘结剂的质量分数 w 应满足 $w = k \times (C_u)^{0.5}/D_{v50}$ ， $0.2 \leq k \leq 2$ ，当 k 在上述范围时，粘结剂不仅粘结力足够，电芯极化较小，还能促进安全涂层对电解液的吸收，改善电芯的倍率性能、低温放电性能和循环性能。最终，本发明提供的安全涂层，通过对无机填料粒径的限制，实现大小颗粒级配，能使安全涂层有较为致密的结构，进而降低正负极接触的概率，从而提升电芯的安全性能。同时，对安全涂层中粘结剂的用量进行优化，促进安全涂层对电解液的吸收，能够提升电芯的倍率性能、低温放电性能和循环性能。本发明所提供的电芯，满足上述关系式时，可实现针刺通过率100%，同时25℃循环800周之后的容量保持率不低于88%，-10℃下的放电容量不低于70%@3.4V，2.0C下的放电容量不低于70%@3.4V。
- [0266] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种安全涂层，其特征在于，所述安全涂层的原料包括无机填料和第一粘结剂；
- 所述无机填料的不均匀系数 C_u 满足 $2 \leq C_u \leq 18$ ，曲率系数 C_c 满足 $0.5 \leq C_c \leq 3.1$ ；
- 所述安全涂层中第一粘结剂的质量分数 w 满足 $w = k \times (C_u)^{0.5} / D_{v50}$ ，且 $0.2 \leq k \leq 2$ ， k 为常数；
- 其中，所述不均匀系数 C_u 的计算公式为： $C_u = D_{v90} / D_{v10}$ ，所述曲率系数 C_c 的计算公式为： $C_c = D_{v50} \times D_{v50} / (D_{v10} \times D_{v90})$ ；
- D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 分别为无机填料的体积分布累计值达到10%、50%和90%时对应的粒径。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的安全涂层，其特征在于，所述无机填料的中值粒径 D_{v50} 范围为 $0.2 \sim 4 \mu\text{m}$ ，比表面积为 $5 \sim 50 \text{m}^2/\text{g}$ ；
- 和/或，所述无机填料包括氧化铝、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、二氧化硅、二氧化钛、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、磷酸钛铝锂、钛酸镧锂或锂镧锆氧中的一种或多种；
- 和/或，所述安全涂层中无机填料的质量分数为73.8% ~ 98.5%。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的安全涂层，其特征在于，所述第一粘结剂包括聚偏氟乙烯粘结剂、羧甲基纤维素钠粘结剂或聚丙烯酸酯类粘结剂中的一种或多种；
- 和/或，所述安全涂层中第一粘结剂的质量分数为1% ~ 21.2%。
- [权利要求 4] 根据权利要求3所述的安全涂层，其特征在于，所述第一粘结剂为聚丙烯酸酯类粘结剂，所述聚丙烯酸酯类粘结剂的结构式为：
- $$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOR}_1}{\text{CH}} \right)_x \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOR}_2}{\text{CH}} \right)_y \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right)_z ;$$
- 其中， R_1 每次出现，分别独立地选自H、Li或Na；
- R_2 每次出现，分别独立地选自取代或未取代的 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基；

且 $5 \leq (x+z)/y \leq 20$, $1.2 \leq z/x \leq 2$, x 、 y 、 z 均不为0;

和/或, 所述聚丙烯酸酯类粘结剂的重均分子量 M_w 范围为200000 ~ 500000, 数均分子量 M_n 范围为100000 ~ 400000;

和/或, 所述聚丙烯酸酯类粘结剂的重均分子量 M_w 和数均分子量 M_n 的比例 $M_w/M_n \leq 3$;

和/或, 所述聚丙烯酸酯类粘结剂在80℃下的电解液吸收率为10% ~ 50%。

[权利要求 5]

根据权利要求1-4任一项所述的安全涂层, 其特征在于, 所述安全涂层的原料还包括第一导电剂; 所述安全涂层满足以下至少一种:

A1) 所述安全涂层中第一导电剂的质量分数为0.5% ~ 5%;

A2) 所述第一导电剂、第一粘结剂、无机填料的质量比例为(0.5 ~ 5):(1 ~ 21.2):(73.8 ~ 98.5);

A3) 所述安全涂层的原料还包括热稳定活性物质;

A4) 当包括A3)时, 所述第一导电剂、第一粘结剂、无机填料、热稳定活性物质的质量比例为(0.5 ~ 5):(1 ~ 21.2):(1 ~ 97.5):(1 ~ 97.5);

A5) 当包括A3)时, 所述热稳定活性物质包括磷酸铁锂和磷酸锰铁锂中的一种或两种。

[权利要求 6]

一种电极片, 其特征在于, 包括:

集流体;

活性物质层;

如权利要求1-5任一项所述的安全涂层。

[权利要求 7]

根据权利要求6所述的电极片, 其特征在于, 所述安全涂层涂覆于所述集流体的至少一侧表面, 所述活性物质层涂覆于所述安全涂层远离所述集流体的一侧表面和/或涂覆于所述集流体远离所述安全涂层的一侧表面;

或者, 所述活性物质层涂覆于所述集流体的至少一侧表面, 所述安全涂层涂覆于所述活性物质层远离所述集流体的一侧表面和/或涂覆于所述集流体远离所述活性物质层的一侧表面。

- [权利要求 8] 根据权利要求7所述的电极片，其特征在于，所述安全涂层涂覆于所述集流体的两侧表面；所述安全涂层满足以下至少一种：
- B1)所述安全涂层的双面厚度为 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ ；
- B2)所述安全涂层的双面涂覆面密度为 $2 \sim 35\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ ；
- B3)所述安全涂层在 0.4t 压力下测试的双面膜片电阻为 $0.5 \sim 5 \Omega$ ；
- B4)所述安全涂层的双面厚度 d 与在压力 0.4t 下的双面膜片电阻 R 的数值之间满足条件： $2 \leq R \times d \leq 50$ ；
- B5)沿垂直于集流体放卷方向，所述集流体的A面安全涂层的左侧边缘与集流体的左侧边缘的距离 W_{A1} 范围为 $2\text{mm} \sim 30\text{mm}$ ，右侧边缘与集流体的右侧边缘的距离 W_{A2} 范围为 $3\text{mm} \sim 30\text{mm}$ ；所述集流体的B面安全涂层的左侧边缘与集流体的左侧边缘的距离 W_{B1} 范围为 $2\text{mm} \sim 30\text{mm}$ ，右侧边缘与集流体的右侧边缘的距离 W_{B2} 范围为 $3\text{mm} \sim 30\text{mm}$ ；且 $W_{B1} - W_{A1} \geq 1\text{mm}$ ， $W_{B2} - W_{A2} \geq 1\text{mm}$ 。
- [权利要求 9] 一种如权利要求6-8任一项所述的电极片的制备方法，其特征在于，包括步骤：
- 将第一粘结剂与水混合后进行打胶，获得胶液；
- 将第一导电剂以及无机填料与所述胶液混合均匀，或者，将第一导电剂、热稳定活性物质以及无机填料与所述胶液混合均匀，得到安全涂层浆料；
- 将所述安全涂层浆料涂覆至集流体的一侧或两侧表面，或者活性物质层远离集流体一侧的表面，得到所述电极片。
- [权利要求 10] 根据权利要求9所述的电极片的制备方法，其特征在于，包括以下至少一种：
- C1)所述第一导电剂、第一粘结剂、无机填料的质量比例为 $(0.5 \sim 5):(1 \sim 21.2):(73.8 \sim 98.5)$ ；
- C2)所述胶液的固含量为 $10\% \sim 30\%$ ；
- C3)所述胶液的粘度为 $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4 \text{mPa} \cdot \text{s}$ ；
- C4)所述安全涂层浆料的固含量 $\geq 10\%$ ；

C5)所述安全涂层浆料的粘度 $\geq 50\text{mPa} \cdot \text{s}$;

C6)所述集流体的达因值 $\geq 30\text{dyn/cm}$;

C7)将所述安全涂层浆料通过凹版印刷的方式涂覆至集流体的一侧或两侧表面,或者活性物质层远离集流体一侧的表面;

C8)当包括C7)时,进行凹版印刷时烘箱的温度为 $90 \sim 110^{\circ}\text{C}$,印刷速度为 $10 \sim 50\text{m/min}$;

C9)所述第一导电剂、第一粘结剂、无机填料、热稳定活性物质的质量比例为 $(0.5 \sim 5):(1 \sim 21.2):(1 \sim 97.5):(1 \sim 97.5)$ 。

[权利要求 11]

一种锂离子电池,其特征在于,包括正极片、负极片、间隔于所述正极片和负极片之间的隔膜;所述正极片和/或所述负极片为权利要求6-8任一项所述的电极片或者如权利要求9-10任一项所述的制备方法得到的电极片。

[权利要求 12]

一种如权利要求11所述的锂离子电池在储能装置、用电装置或电子设备中的应用。