



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115084437 A

(43) 申请公布日 2022.09.20

(21) 申请号 202211010837.5

(22) 申请日 2022.08.23

(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2号

(72) 发明人 严青伟 温浩楠 董晓斌 王家政

(74) 专利代理机构 北京华进京联知识产权代理
有限公司 11606

专利代理师 王勤思

(51) Int. Cl.

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/1393 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

权利要求书2页 说明书13页 附图1页

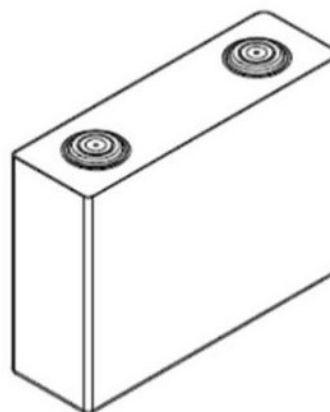
(54) 发明名称

负极极片及其制备方法、二次电池及用电装置

(57) 摘要

本申请提供了一种负极极片及其制备方法、二次电池及用电装置。该负极极片包括集流体及在集流体的至少一个表面上依次层叠设置的第一活性材料层、第二活性材料层及第三活性材料层；第一活性材料层、第二活性材料层及第三活性材料层均为多孔结构，且第二活性材料层的多孔结构的平均孔径为 $1\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ ；第二活性材料层的孔隙率大于第一活性材料层的孔隙率及第三活性材料层的孔隙率。该负极极片采用三层活性材料层的结构，第二活性材料层具有最大的孔隙率及合适范围的孔径的孔隙，有利于提升电解液在极片中的浸润能力，具有良好的保液能力；负极极片增强了电池在低温环境、高倍率条件下的液相扩散路径，提升了二次电池的循环性能。

1



1. 一种负极极片,其特征在於,包括集流体及在所述集流体的至少一个表面上依次层叠设置的第一活性材料层、第二活性材料层及第三活性材料层;

所述第一活性材料层、所述第二活性材料层及所述第三活性材料层均为多孔结构,且所述第二活性材料层的多孔结构的平均孔径 $\geq 1\mu\text{m}$;所述第二活性材料层的孔隙率大于所述第一活性材料层的孔隙率及所述第三活性材料层的孔隙率。

2. 根据权利要求1所述的负极极片,其特征在於,所述第二活性材料层的多孔结构的平均孔径为 $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求1所述的负极极片,其特征在於,所述第三活性材料层的孔隙率大于所述第一活性材料层的孔隙率。

4. 根据权利要求1所述的负极极片,其特征在於,所述负极极片满足以下条件中的至少一个:

(1) 所述第一活性材料层的孔隙率为18%~25%;

(2) 所述第二活性材料层的孔隙率为32%~55%;

(3) 所述第三活性材料层的孔隙率为25%~32%。

5. 根据权利要求1~4任一项所述的负极极片,其特征在於,所述第一活性材料层、所述第二活性材料层及所述第三活性材料层的总厚度 $d \geq 45\mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求5所述的负极极片,其特征在於,所述第二活性材料层的厚度 d_2 占所述总厚度 d 的10%~35%。

7. 根据权利要求6所述的负极极片,其特征在於,所述第一活性材料层的厚度 d_1 与所述第三活性材料层的厚度 d_3 的比值为2:8~5:5。

8. 根据权利要求1~4、6、7任一项所述的负极极片,其特征在於,所述负极极片的面密度为 $8.4\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 13\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

9. 根据权利要求1~4、6、7任一项所述的负极极片,其特征在於,所述第二活性材料层中的多孔结构由造孔剂形成。

10. 权利要求1~9任一项所述的负极极片的制备方法,其特征在於,包括以下步骤:

分别制备第一浆料、第二浆料及第三浆料;

采用所述第一浆料、所述第二浆料及所述第三浆料,在集流体的至少一个表面上制备第一活性材料层、第二活性材料层及第三活性材料层。

11. 根据权利要求10所述的负极极片的制备方法,其特征在於,所述第二浆料及所述第三浆料均含有造孔剂,可选地,所述第一浆料含有造孔剂;所述第一浆料、所述第二浆料及所述第三浆料中的所述造孔剂的总质量相对于所述第一浆料、所述第二浆料及所述第三浆料的总涂布重量的比例为1%~20%。

12. 根据权利要求11所述的负极极片的制备方法,其特征在於,所述造孔剂为热解型造孔剂;所述在集流体的至少一个表面上制备第一活性材料层、第二活性材料层及第三活性材料层的步骤包括:

采用所述第一浆料、所述第二浆料及所述第三浆料在所述集流体的至少一表面涂布,于 $60^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 烘干形成的涂层,形成所述第一活性材料层、所述第二活性材料层及所述第三活性材料层;

将烘干后的产品冷压, $120^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 下烘烤。

13. 根据权利要求11或12所述的负极极片的制备方法,其特征在于,所述第一浆料的造孔剂占所述造孔剂总质量的0~10%;

所述第二浆料的造孔剂占所述造孔剂总质量的60%~95%;

所述第三浆料的造孔剂占所述造孔剂总质量的5%~40%。

14. 一种二次电池,其特征在于,包括权利要求1~9任一项所述的负极极片。

15. 一种用电装置,其特征在于,包括权利要求14所述的二次电池。

负极极片及其制备方法、二次电池及用电装置

技术领域

[0001] 本申请涉及二次电池领域,具体涉及一种负极极片及其制备方法、二次电池及用电装置。

背景技术

[0002] 随着电动汽车、大型储能设备的需求扩大,市面上对于二次电池的能量密度需求也越来越高。传统技术中通常通过提高极片压实密度或者厚度来提升二次电池的能量密度,然而传统技术在提高二次电池能量密度的同时往往会导致二次电池其他电性能,如动力学性能的恶化。

发明内容

[0003] 基于上述问题,本申请提供一种兼具较低阻抗及较好的循环性能的负极极片及其制备方法、二次电池及用电装置。

[0004] 本申请的一个方面,提供了一种负极极片,包括集流体及在所述集流体的至少一个表面上依次层叠设置的第一活性材料层、第二活性材料层及第三活性材料层;

所述第一活性材料层、所述第二活性材料层及所述第三活性材料层均为多孔结构,且所述第二活性材料层的多孔结构的平均孔径 $\geq 1\mu\text{m}$;所述第二活性材料层的孔隙率大于所述第一活性材料层的孔隙率及所述第三活性材料层的孔隙率。

[0005] 本申请提供的负极极片采用三层活性材料层的结构,第二活性材料层具有最大的孔隙率,及具有合适范围的孔径的孔隙,有利于提升电解液在极片中的浸润能力,具有良好的保液能力。上述负极极片增强了电池在低温环境、高倍率条件下的液相扩散路径,有效的减少了析锂现象的出现,提升了二次电池的循环性能。

[0006] 在任意实施方式中,所述第二活性材料层的多孔结构的平均孔径为 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0007] 在任意实施方式中,所述第三活性材料层的孔隙率大于所述第一活性材料层的孔隙率。

[0008] 在任意实施方式中,所述负极极片满足以下条件中的至少一个:

- (1) 所述第一活性材料层的孔隙率为18%~25%;
- (2) 所述第二活性材料层的孔隙率为32%~55%;
- (3) 所述第三活性材料层的孔隙率为25%~32%。

[0009] 在任意实施方式中,所述第一活性材料层、所述第二活性材料层及所述第三活性材料层的总厚度 $d\geq 45\mu\text{m}$ 。

[0010] 在任意实施方式中,所述第二活性材料层的厚度 d_2 占所述总厚度 d 的10%~35%。

[0011] 在任意实施方式中,所述第一活性材料层的厚度 d_1 与所述第三活性材料层的厚度 d_3 的比值为2:8~5:5。

[0012] 在任意实施方式中,所述负极极片的面密度为 $8.4\text{mg}/\text{cm}^2\sim 13\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0013] 在任意实施方式中,所述第二活性材料层中的多孔结构由造孔剂形成。

[0014] 第二方面,本申请还提供了上述的负极极片的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

分别制备第一浆料、第二浆料及第三浆料;

采用所述第一浆料、所述第二浆料及所述第三浆料,在集流体的至少一个表面上制备第一活性材料层、第二活性材料层及第三活性材料层。

[0015] 在任意实施方式中,所述第二浆料及所述第三浆料均含有造孔剂,可选地,所述第一浆料含有造孔剂;所述第一浆料、所述第二浆料及所述第三浆料中的所述造孔剂的总质量相对于所述第一浆料、所述第二浆料及所述第三浆料的总涂布重量的比例为1%~20%。

[0016] 在任意实施方式中,所述造孔剂为热解型造孔剂;所述在集流体的至少一个表面上制备第一活性材料层、第二活性材料层及第三活性材料层的步骤包括:

采用所述第一浆料、所述第二浆料及所述第三浆料在所述集流体的至少一表面涂布,于60℃~80℃烘干形成的涂层,形成所述第一活性材料层、所述第二活性材料层及所述第三活性材料层;

将烘干后的产品冷压,120℃~150℃下烘烤。

[0017] 在任意实施方式中,所述第一浆料的造孔剂占所述造孔剂总质量的0~10%;

所述第二浆料的造孔剂占所述造孔剂总质量的60%~95%;

所述第三浆料的造孔剂占所述造孔剂总质量的5%~40%。

[0018] 第三方面,本申请还提供了一种二次电池,包括第一方面的负极极片。

[0019] 第四方面,本申请还提供了一种用电装置,包括第三方面的二次电池。

[0020] 上述说明仅是本申请技术方案的概述,为了能够更清楚了解本申请的技术手段,而可依照说明书的内容予以实施,并且为了让本申请的上述和其它目的、特征和优点能够更明显易懂,以下特举本申请的具体实施方式。

附图说明

[0021] 通过阅读对下文可选实施方式的详细描述,各种其他的优点和益处对于本领域普通技术人员将变得清楚明了。附图仅用于示出可选实施方式的目的,而并不认为是对本申请的限制。而且在全部附图中,用相同的附图标号表示相同的部件。在附图中:

图1是本申请一实施方式的二次电池的示意图。

[0022] 图2是图1所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图。

[0023] 图3是本申请一实施方式的二次电池用作电源的用电装置的示意图。

[0024] 附图标记说明:

1二次电池;11壳体;12电极组件;13盖板;2用电装置。

具体实施方式

[0025] 为了便于理解本申请,下面将参照相关附图对本申请进行更全面的描述。附图中给出了本申请的较佳实施例。但是,本申请可以以许多不同的形式来实现,并不限于本文所描述的实施例。相反地,提供这些实施例的目的是使对本申请的公开内容的理解更加透彻全面。

[0026] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本申请的技术领域的

技术人员通常理解的含义相同。本文中在本申请的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不是旨在于限制本申请。本文所使用的术语“和/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

[0027] 本申请提供了一种负极极片及其制备方法、和使用该负极极片的二次电池、电池模块、电池包及用电装置。这种二次电池适用于各种使用电池的用电装置,例如手机、便携式设备、笔记本电脑、电瓶车、电动玩具、电动工具、电动汽车、船舶和航天器等,例如,航天器包括飞机、火箭、航天飞机和宇宙飞船等。

[0028] 以下适当参照附图对本申请的二次电池、电池模块、电池包和用电装置进行说明。

[0029] 本申请的一个实施方式中,提供一种二次电池。

[0030] 通常情况下,二次电池包括正极极片、负极极片、电解质和隔离膜。在电池充放电过程中,活性离子在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间,主要起到防止正负极短路的作用,同时可以使离子通过。

[0031] 负极极片

负极极片包括负极集流体及在负极集流体的至少一个表面上依次层叠设置的第一负极活性材料层、第二负极活性材料层及第三负极活性材料层。

[0032] 其中,第一负极活性材料层、第二负极活性材料层及第三负极活性材料层均为多孔结构,且第二负极活性材料层的多孔结构的平均孔径 $\geq 1\mu\text{m}$ 。第二负极活性材料层的孔隙率大于第一负极活性材料层的孔隙率及第三负极活性材料层的孔隙率。

[0033] 可以理解地,孔隙率是指材料内部孔隙体积占其总体积的百分率。在本实施方式中,通过扫描电子显微镜(SEM)对负极活性材料层的切面成像,通过AVIZO软件分析可得到各活性材料层的孔隙率。

[0034] 上述的负极极片采用三层活性材料层的结构,中间的第二负极活性材料层具有最大的孔隙率,及具有合适范围的孔径的孔隙,有利于提升电解液在极片中的浸润能力,具有良好的保液能力。上述负极极片增强了电池在低温环境、高倍率条件下的液相扩散路径,有效的减少了析锂现象的出现,提升了二次电池的循环性能。

[0035] 在其中一些实施例中,第二活性材料层的多孔结构的平均孔径为 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。可选地,第二负极活性材料层的多孔结构的平均孔径可以是以下任意数值组成的范围: $1\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 或者 $10\mu\text{m}$ 。

[0036] 在其中一些实施例中,第三负极活性材料层的孔隙率 P_3 大于第一负极活性材料层的孔隙率 P_1 。通过控制远离负极集流体的第三负极活性材料层的孔隙率 P_3 大于靠近负极集流体的第一负极活性材料层的孔隙率 P_1 ,在负极极片厚度方向上可以形成孔隙梯度,有利于锂离子向负极极片的内部传输,提升二次电池的动力学性能;并且,靠近负极集流体的第一负极活性材料层采用较小的孔隙率,有利于保持二次电池较高的能量密度。

[0037] 在其中一些实施例中,第一负极活性材料层的孔隙率 P_1 为18%~25%。第一负极活性材料层的孔隙率在上述范围内能够保证负极极片具有较高的面密度,从而提升二次电池的能量密度。可选地,第一负极活性材料层的孔隙率 P_1 为18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%或者25%。进一步地,第一负极活性材料层的孔隙率 P_1 为18%~20%。

[0038] 在其中一些实施例中,第二负极活性材料层的孔隙率 P_2 为32%~55%。第二负极活性

材料层的孔隙率在上述范围内能够保证负极极片具有合适的保液量,减少极片极化现象,从而减缓由此带来的活性材料衰减及循环性能下降的问题,提升二次电池的循环寿命和安全性能。可选地,第二负极活性材料层的孔隙率P2为32%、35%、36%、40%、42%、45%、48%、50%、52%、54%或者55%。进一步地,第二负极活性材料层的孔隙率P2为40%~45%。

[0039] 在其中一些实施例中,第三负极活性材料层的孔隙率P3为25%~32%。第三负极活性材料层的孔隙率在上述范围内能够增强电解液对负极极片的浸润性,同时避免极片表面孔隙率过高而导致的循环过程中的副反应。可选地,第三负极活性材料层的孔隙率P3为25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%或者32%。进一步地,第三负极活性材料层的孔隙率P3为30%~32%。

[0040] 在其中一些实施例中,第一负极活性材料层、第二负极活性材料层及第三负极活性材料层的总厚度d总厚度 $d \geq 45 \mu\text{m}$ 。本申请负极极片通过合理设计三层活性材料层的结构,能够兼顾厚涂布极片较高的能量密度和较好的动力学性能,负极极片的总厚度d可以达到 $100 \mu\text{m}$ 或者更高。在一些实施例中,负极极片的总厚度d为 $45 \mu\text{m}$ ~ $100 \mu\text{m}$ 。可选地,第一负极活性材料层、第二负极活性材料层及第三负极活性材料层的总厚度d为 $45 \mu\text{m}$ 、 $50 \mu\text{m}$ 、 $60 \mu\text{m}$ 、 $70 \mu\text{m}$ 、 $80 \mu\text{m}$ 、 $90 \mu\text{m}$ 或者 $100 \mu\text{m}$ 。总厚度d可以通过千分尺随机测量负极极片多个不同位置的厚度得到。

[0041] 在其中一些实施例中,第二负极活性材料层的厚度d2占总厚度d的10%~35%。控制d2/d在上述范围内,第二负极活性材料层在保证合适保液量的同时,可以避免孔隙率提升带来的能量密度降低、副反应增加的负面影响。可选地,d2/d为10%、15%、20%、20%、25%、30%或者35%。

[0042] 在其中一些实施例中,第一负极活性材料层的厚度d1与第三活性材料层的厚度d3的比值为2:8~5:5。通过控制d1/d3在上述范围内,可以进一步在提升负极极片的电解液浸润性的同时保持负极极片较高的能量密度。可选地,d1/d3为2:8、3:7、4:6或者5:5。进一步地,d1/d3为4:6~5:5。

[0043] 在其中一些实施例中,负极极片的面密度为 $8.4 \text{mg}/\text{cm}^2$ ~ $13 \text{mg}/\text{cm}^2$ 。负极极片的面密度控制在上述范围内,负极极片具有较高的能量密度。可选地,负极极片的面密度为 $8.4 \text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $9 \text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $10 \text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $11 \text{mg}/\text{cm}^2$ 、12或者 $13 \text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0044] 在其中一些实施例中,第二负极活性材料层中的多孔结构由造孔剂形成。可选地,造孔剂包括热解型造孔剂及多孔介质材料中的至少一种。

[0045] 在其中一些实施例中,热解型造孔剂包括碳酸铵及碳酸氢铵中的至少一种。上述热解型造孔剂在特定温度下从固体分解成气体,从而原位生成活性材料层中的孔隙结构。

[0046] 作为示例,负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面,负极活性材料层设置在负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

[0047] 在其中一些实施例中,负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如,作为金属箔片,可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等金属材料形成在高分子材料基材上而形成。高分子材料基材包括如聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)等的基材。

[0048] 第一负极活性材料层、第二负极活性材料层及第三负极活性材料层均含有负极活

性材料。在其中一些实施例中,负极活性材料可采用本领域公知的用于电池的负极活性材料。作为示例,负极活性材料可包括以下材料中的至少一种:人造石墨、天然石墨、软炭、硬炭、硅基材料、锡基材料和钛酸锂等。硅基材料可选自单质硅、硅氧化物、硅碳复合物、硅氮复合物以及硅合金中的至少一种。锡基材料可选自单质锡、锡氧化物以及锡合金中的至少一种。但本申请并不限于这些材料,还可以使用其他可被用作电池负极活性材料的传统材料。这些负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。

[0049] 在其中一些实施例中,负极活性材料层还可选地包括粘结剂。粘结剂可选自丁苯橡胶(SBR)、聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酸钠(PAAS)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚乙烯醇(PVA)、海藻酸钠(SA)、聚甲基丙烯酸(PMAA)及羧甲基壳聚糖(CMCS)中的至少一种。

[0050] 在其中一些实施例中,负极活性材料层还可选地包括导电剂。导电剂可选自超导电、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

[0051] 在其中一些实施例中,负极活性材料层还可选地包括其他助剂,例如增稠剂(如羧甲基纤维素钠(CMC-Na))等。

[0052] 本申请一实施方式还提供了上述负极极片的制备方法,其特征在于,包括步骤S110、S120:

步骤S110:分别制备第一浆料、第二浆料及第三浆料。

[0053] 步骤S120:采用第一浆料、第二浆料及第三浆料,在集流体的至少一个表面上制备第一负极活性材料层、第二负极活性材料层及第三负极活性材料层。

[0054] 在其中一些实施例中,第二浆料及第三浆料均含有造孔剂,可选地,第一浆料含有造孔剂;第一浆料、第二浆料及第三浆料中的造孔剂的总质量相对于第一浆料、第二浆料及第三浆料的总涂布重量的比例为1%~20%。通过控制造孔剂总质量占总涂布重量的比例,能够合理控制负极极片的孔隙率,制备的负极极片具有较低的阻抗,兼具较高的能量密度及较好的动力学性能。

[0055] 在其中一些实施例中,造孔剂为热解型造孔剂;在步骤S120包括:

步骤S121:采用第一浆料、第二浆料及第三浆料在集流体的至少一表面涂布,于60℃~80℃烘干形成的涂层,形成第一负极活性材料层、第二负极活性材料层及第三负极活性材料层。

[0056] 步骤S122:将烘干的产品冷压,120℃~150℃下烘烤。

[0057] 通过在浆料中添加热解型造孔剂,冷压后的产品在120℃~150℃温度下烘烤,造孔剂分解原位形成活性材料层的多孔结构。造孔剂分解不会破坏活性材料层的结构,同时避免造孔之后进行冷压造成多孔结构在冷压过程中堵塞。

[0058] 在其中一些实施例中,第一浆料的造孔剂占造孔剂总质量的0~10%。可选地,第一浆料的造孔剂占造孔剂总质量的0、1%、2%、4%、5%、6%、8%或者10%。

[0059] 在其中一些实施例中,第二浆料的造孔剂占造孔剂总质量的60~95%。可选地,第二浆料的造孔剂占造孔剂总质量的60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%或者95%。

[0060] 在其中一些实施例中,第三浆料的造孔剂占造孔剂总质量的5~40%。可选地,第三浆料的造孔剂占造孔剂总质量的5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%或者40%。

[0061] 正极极片

正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极活性材料

层,正极活性材料层包括正极活性材料。

[0062] 作为示例,正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面,正极活性材料层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

[0063] 在其中一些实施例中,正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如,作为金属箔片,可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等金属材料形成在高分子材料基材上而形成。高分子材料基材包括如聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)等的基材。

[0064] 在其中一些实施例中,正极活性材料可采用本领域公知的用于电池的正极活性材料。作为示例,正极活性材料可包括以下材料中的至少一种:橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。但本申请并不限于这些材料,还可以使用其他可被用作电池正极活性材料的传统材料。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。其中,锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物(如 LiCoO_2)、锂镍氧化物(如 LiNiO_2)、锂锰氧化物(如 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4)、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物(如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM_{333})、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM_{523})、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM_{211})、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM_{622})、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM_{811})、锂镍钴铝氧化物(如 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)及其改性化合物等中的至少一种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂(如 LiFePO_4 (也可以简称为LFP))、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂(如 LiMnPO_4)、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料中的至少一种。

[0065] 在其中一些实施例中,正极活性材料层还可选地包括粘结剂。作为示例,粘结剂可以包括聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

[0066] 在其中一些实施例中,正极活性材料层还可选地包括导电剂。作为示例,导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

[0067] 在其中一些实施例中,可以通过以下方式制备正极极片:将上述用于制备正极极片的组分,例如正极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂(例如N-甲基吡咯烷酮)中,形成正极浆料;将正极浆料涂覆在正极集流体上,经烘干、冷压等工序后,即可得到正极极片。

[0068] 电解质

电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。本申请对电解质的种类没有具体的限制,可根据需求进行选择。例如,电解质可以是液态的、凝胶态的或全固态的。

[0069] 在其中一些实施例中,电解质采用电解液。电解液包括电解质盐和溶剂。

[0070] 在其中一些实施例中,电解质盐可选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、三氟甲磺酸锂、二氟磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、二草酸硼酸锂、二氟二草酸磷酸锂及四氟草酸磷酸锂中的至少一种。

[0071] 在其中一些实施例中,溶剂可选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二

乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、1,4-丁内酯、环丁砜、二甲砜、甲乙砜及二乙砜中的至少一种。

[0072] 在其中一些实施例中,电解液还可选地包括添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂、正极成膜添加剂,还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂,例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温或低温性能的添加剂等。

[0073] 隔离膜

在其中一些实施例中,二次电池中还包括隔离膜。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制,可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

[0074] 在其中一些实施例中,隔离膜的材质可选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种。隔离膜可以是单层薄膜,也可以是多层复合薄膜,没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时,各层的材料可以相同或不同,没有特别限制。

[0075] 在其中一些实施例中,正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

[0076] 在其中一些实施例中,二次电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

[0077] 在其中一些实施例中,二次电池的外包装可以是硬壳,例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。二次电池的外包装也可以是软包,例如袋式软包。软包的材质可以是塑料,作为塑料,可列举出聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚丁二酸丁二醇酯等。

[0078] 本申请对二次电池的形状没有特别的限制,其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。例如,图1是作为一个示例的方形结构的二次电池1。

[0079] 在其中一些实施例中,参照图2,外包装可包括壳体11和盖板13。其中,壳体11可包括底板和连接于底板上的侧板,底板和侧板围合形成容纳腔。壳体11具有与容纳腔连通的开口,盖板13能够盖设于开口,以封闭容纳腔。正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件12。电极组件12封装于容纳腔内。电解液浸润于电极组件12中。二次电池1所含电极组件12的数量可以为一个或多个,本领域技术人员可根据具体实际需求进行选择。

[0080] 在其中一些实施例中,二次电池可以组装成电池模块,电池模块所含二次电池的数量可以为一个或多个,具体数量本领域技术人员可根据电池模块的应用和容量进行选择。

[0081] 在电池模块中,多个二次电池可以是沿电池模块的长度方向依次排列设置。当然,也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个二次电池进行固定。

[0082] 可选地,电池模块还可以包括具有容纳空间的外壳,多个二次电池容纳于该容纳空间。

[0083] 在其中一些实施例中,上述电池模块还可以组装成电池包,电池包所含电池模块的数量可以为一个或多个,具体数量本领域技术人员可根据电池包的应用和容量进行选择。

[0084] 在其中一些实施例中,在电池包中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池

模块。电池箱包括上箱体和下箱体,上箱体能够盖设于下箱体,并形成用于容纳电池模块的封闭空间。多个电池模块可以按照任意的方式排布于电池箱中。

[0085] 另外,本申请还提供一种用电装置,用电装置包括本申请提供的二次电池、电池模块、或电池包中的至少一种。二次电池、电池模块、或电池包可以用作用电装置的电源,也可以用作用电装置的能量存储单元。用电装置可以包括移动设备、电动车辆、电气列车、船舶及卫星、储能系统等,但不限于此。其中,移动设备例如可以是手机、笔记本电脑等;电动车辆例如可以是纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等,但不限于此。

[0086] 作为用电装置,可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

[0087] 图3是作为一个示例的用电装置2。该用电装置2为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求,可以采用电池包或电池模块。

[0088] 作为另一个示例的装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该装置通常要求轻薄化,可以采用二次电池作为电源。

实施例

[0089] 以下,说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的,仅用于解释本申请,而不能理解为对本申请的限制。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。所用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。

[0090] 实施例1:

(1) 正极极片的制备:将正极活性材料磷酸铁锂、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按质量比96:2:2进行混合,加入溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP),在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状,获得正极浆料;将正极浆料均匀涂覆在厚度为12 μm 的正极集流体铝箔的两个表面上,在115 $^{\circ}\text{C}$ 干燥15 min,冷压得到单侧厚度为84 μm 的正极活性材料层,分切得到长605 mm、正极活性材料层为88 mm的正极极片,涂布重量为20 mg/cm^2 ,压实密度为2.4 g/cm^3 。

[0091] (2) 负极极片的制备:

第一浆料制备:将负极活性材料人造石墨、导电剂乙炔黑、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)、粘结剂SBR按质量比96.4:1:1.2:1.4进行混合,加入溶剂去离子水,在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状,获得第一浆料(无造孔剂)。

[0092] 第二浆料制备:浆料制备方法同第一浆料一致,区别在于,在浆料中加入了造孔剂碳酸氢铵,造孔剂相对于固含物(包括第一、第二、第三浆料)总质量的质量百分比为2.8%。

[0093] 第三浆料制备:浆料制备方法同第一浆料一致,区别在于,在浆料中加入了造孔剂碳酸氢铵,造孔剂相对于固含物(包括第一、第二、第三浆料)总质量的质量百分比为1.2%。

[0094] 采用涂布机依次将第一浆料、第二浆料、第三浆料在厚度为8 μm 的负极集流体铜箔的两个表面上均匀涂覆形成湿膜,将经过涂覆的产品在70 $^{\circ}\text{C}$ 干燥20 min,干燥后进行冷压,然后将冷压后的产品放置真空烘箱中130 $^{\circ}\text{C}$ 抽真空烘烤90min得到单侧厚度d为61 μm 的负极膜层,分切得到长735 mm、膜宽为93 mm的负极极片,负极极片的涂布重量为9.4 mg/cm^2 ,压

实密度为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。测得第一负极活性材料层厚度 d_1 为 $16\mu\text{m}$ ，第二负极活性材料层厚度 d_2 为 $21\mu\text{m}$ ，第三负极活性材料层厚度 d_3 为 $24\mu\text{m}$ 。实施例关于厚度 d 、 d_1 、 d_2 及 d_3 均是指负极极片单侧的厚度。

[0095] (3) 电解液的制备：将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)按体积比1:1:1进行混合得到有机溶剂，将充分干燥的锂盐 LiPF_6 溶解于上述有机溶剂中，锂盐的浓度为 $1\text{ mol}/\text{L}$ ，混合均匀得到电解液。

[0096] (4) 二次电池的制备：选用厚度为 $12\mu\text{m}$ 聚乙烯膜作为隔离膜。将上述正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，使隔离膜处于正、负极极片之间起到隔离的作用，然后卷绕得到裸电芯；将裸电芯置于外包装壳中，干燥后按 $4.2\text{ g}/\text{Ah}$ 的注液系数注入电解液，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，获得容量为 3 Ah 左右的二次电池。

[0097] 实施例2：

实施例2与实施例1的区别在于，第二浆料中造孔剂相对于固含物(包括第一、第二、第三浆料)总质量的质量百分比为 5.8% 。第三浆料中造孔剂相对于固含物(包括第一、第二、第三浆料)总质量的质量百分比为 1.2% 。测得第一负极活性材料层厚度 d_1 为 $20\mu\text{m}$ ，第二负极活性材料层厚度 d_2 为 $11\mu\text{m}$ ，第三负极活性材料层厚度 d_3 为 $30\mu\text{m}$ 。

[0098] 实施例3：

实施例3与实施例1的区别在于，第二浆料中造孔剂相对于固含物(包括第一、第二、第三浆料)总质量的质量百分比为 18.8% 。第三浆料中造孔剂相对于固含物(包括第一、第二、第三浆料)总质量的质量百分比为 1.2% 。测得第一负极活性材料层厚度 d_1 为 $22\mu\text{m}$ ，第二负极活性材料层厚度 d_2 为 $6\mu\text{m}$ ，第三负极活性材料层厚度 d_3 为 $33\mu\text{m}$ 。

[0099] 实施例4：

实施例4与实施例1的区别在于，第一浆料中造孔剂相对于固含物(包括第一、第二、第三浆料)总质量的质量百分比为 0.3% 。第二浆料中造孔剂相对于固含物(包括第一、第二、第三浆料)总质量的质量百分比为 5.8% 。第三浆料中造孔剂相对于固含物(包括第一、第二、第三浆料)总质量的质量百分比为 0.9% 。测得第一负极活性材料层厚度 d_1 为 $20.8\mu\text{m}$ ，第二负极活性材料层厚度 d_2 为 $9\mu\text{m}$ ，第三负极活性材料层厚度 d_3 为 $31.2\mu\text{m}$ 。

[0100] 实施例5：

实施例5与实施例1的区别在于，第一浆料中造孔剂相对于固含物(包括第一、第二、第三浆料)总质量的质量百分比为 0.5% 。第二浆料中造孔剂相对于固含物(包括第一、第二、第三浆料)总质量的质量百分比为 5.8% 。第三浆料中造孔剂相对于固含物(包括第一、第二、第三浆料)总质量的质量百分比为 0.7% 。测得第一负极活性材料层厚度 d_1 为 $20.8\mu\text{m}$ ，第二负极活性材料层厚度 d_2 为 $9\mu\text{m}$ ，第三负极活性材料层厚度 d_3 为 $31.2\mu\text{m}$ 。

[0101] 实施例6：

实施例6与实施例1的区别在于，第一浆料中造孔剂相对于固含物(包括第一、第二、第三浆料)总质量的质量百分比为 0.3% 。第二浆料中造孔剂相对于固含物(包括第一、第二、第三浆料)总质量的质量百分比为 5.8% 。第三浆料中造孔剂相对于固含物(包括第一、第二、第三浆料)总质量的质量百分比为 1.2% 。测得第一负极活性材料层厚度 d_1 为 $20.8\mu\text{m}$ ，第二负极活性材料层厚度 d_2 为 $9\mu\text{m}$ ，第三负极活性材料层厚度 d_3 为 $31.2\mu\text{m}$ 。

[0102] 实施例7：

实施例7与实施例1的区别在于,第二浆料中造孔剂相对于固含物(包括第一、第二、第三浆料)总质量的质量百分比为5.8%。第三浆料中造孔剂相对于固含物(包括第一、第二、第三浆料)总质量的质量百分比为3.2%。测得第一负极活性材料层厚度d1为26 μm ,第二负极活性材料层厚度d2为9 μm ,第三负极活性材料层厚度d3为26 μm 。

[0103] 实施例8:

实施例8与实施例7的区别在于,测得第一负极活性材料层厚度d1为31.2 μm ,第二负极活性材料层厚度d2为9 μm ,第三负极活性材料层厚度d3为20.8 μm 。

[0104] 实施例9:

实施例9与实施例1的区别在于,第二浆料中造孔剂相对于固含物(包括第一、第二、第三浆料)总质量的质量百分比为5.8%。第三浆料中造孔剂相对于固含物(包括第一、第二、第三浆料)总质量的质量百分比为0.9%。测得第一负极活性材料层厚度d1为10.4 μm ,第二负极活性材料层厚度d2为9 μm ,第三负极活性材料层厚度d3为41.6 μm 。

[0105] 实施例10:

实施例10与实施例1的区别在于,第一浆料中造孔剂相对于固含物(包括第一、第二、第三浆料)总质量的质量百分比为3.2%。第二浆料中造孔剂相对于固含物(包括第一、第二、第三浆料)总质量的质量百分比为5.8%。测得第一负极活性材料层厚度d1为20.8 μm ,第二负极活性材料层厚度d2为9 μm ,第三负极活性材料层厚度d3为31.2 μm 。

[0106] 对比例1:

对比例1与实施例1的区别在于,负极极片的制备:浆料制备方法同第一浆料一致,然后将其均匀涂覆在厚度为8 μm 的负极集流体铜箔的两个表面上,在115 $^{\circ}\text{C}$ 干燥15min,干燥后将极片冷压得到单侧厚度为61 μm 的负极膜层,分切得到长735 mm、膜宽为93 mm的负极极片,负极极片的涂布重量为9.4 mg/cm^2 ,压实密度为1.6 g/cm^3 。

[0107] 对比例2:

对比例2与实施例2的区别在于,第二负极活性材料层的平均孔径小于1 μm 。第一浆料、第三浆料同实施例2。第二浆料中的造孔剂替换为Dv50为5 μm 的多孔硬碳,其孔径小于1 μm 。涂布工艺同实施例2,在115 $^{\circ}\text{C}$ 干燥15min,干燥后将极片冷压得到单侧厚度为61 μm 的负极膜层,分切得到长735 mm、膜宽为93 mm的负极极片,负极极片的涂布重量为9.4 mg/cm^2 ,压实密度为1.6 g/cm^3 。测得第一负极活性材料层厚度d1为20.8 μm ,第二负极活性材料层厚度d2为9 μm ,第三负极活性材料层厚度d3为31.2 μm 。

[0108] 测试部分:

孔隙率及孔径测试:取各实施例和对比例制备的电极极片,通过双束聚焦离子束显微镜(FIB-SEM蔡司Crossbeam 540)对活性材料层进行切片式形貌三维重构,聚焦离子束(FIB)对样品切片,然后扫描电子显微镜(SEM)拍摄切片表面形貌采集数据,利用Avizo软件进行三维重构,利用Volume Fraction计算模块来提取各活性材料层的孔隙率及平均孔径。

[0109] 厚度测试:通过千分尺随机测量负极极片多个不同位置的厚度得到。

[0110] 首次库伦效率测试:

在45 $^{\circ}\text{C}$ 下以0.02C倍率充电10 h所测得的容量标记为C0,然后在25 $^{\circ}\text{C}$ 下以0.33C倍率充电至3.65V,3.65V恒压充电至0.05C所测得的容量标记为C1,最后以0.33C放电至2.5V所测得的容量标记为D0,二次电池的首次库伦效率= $D0/(C0+C1) \times 100\%$ 。

[0111] DCR测试:

在25℃环境下执行以下步骤:静置5分钟;以0.33D0放电至2.5V;静置5分钟;以0.33D0充电至3.65 V,3.65 V恒压充电至0.05D0;静置5分钟;以0.33D0放电90min此时电芯的电量为满充时的50%,将其称之为50%SOC;静止30min后记录静止电压标记为V0;以4D0放电30s后记录电压V1。 $50\%DCR=(V0-V1)/4D0$ 。

[0112] 循环性能测试:

在25℃环境下执以下步骤:静置5分钟;以0.33D0放电至2.5 V;静置5分钟;以0.33D0充电至3.65 V,3.65 V恒压充电至0.05C;静置5分钟;以0.33C放电至2.5 V,记录此时的容量记为C0。将二次电池静置5分钟后,按照以下步骤进行充放电循环:静置20分钟,以0.5D0 充电至3.65V,3.65 V恒压充电至0.05D0;静置5分钟;以1D0放电至2.5 V;静置5分钟。记录每圈的放电容量 C_m ,m表示循环圈数,当m=1000时计算出可逆容量保持率, $C_m/C_0*100\%$ =可逆容量保持率,可逆容量保持率越高循环性能越好。

[0113] 实施例1~10及对比例1~2的负极极片孔隙率、第二活性材料层的平均孔径记录在表1中。实施例1~10及对比例1~2制备的负极极片的厚度记录在表2中。实施例1~10及对比例1~2对应的二次电池的电化学性能数据记录在表3中。

[0114] 表1

序号	P1 (%)	P2 (%)	P3 (%)	第二活性层平均孔径/ μm
实施例 1	18.2	32	27	1
实施例 2	18.2	43	27	5
实施例 3	18.2	55	27	10
实施例 4	23	43	25	5
实施例 5	25	43	26	5
实施例 6	23	43	27	5
实施例 7	18.2	43	32	5
实施例 8	18.2	43	32	5
实施例 9	18.2	43	25	5
实施例 10	32	43	18.2	5
对比例 1	25	/	/	/
对比例 2	18.2	43	27	0.5

表2

序号	d1 (μm)	d2 (μm)	d3 (μm)	d (μm)	d2/d (%)	d1: d3
实施例 1	16	21	24	61	35	4:6
实施例 2	20	11	30	61	18	4:6
实施例 3	22	6	33	61	10	4:6
实施例 4	20.8	9	31.2	61	15	4:6
实施例 5	20.8	9	31.2	61	15	4:6
实施例 6	20.8	9	31.2	61	15	4:6
实施例 7	26	9	26	61	15	5:5
实施例 8	31.2	9	20.8	61	15	6:4
实施例 9	10.4	9	41.6	61	15	2:8
实施例 10	20.8	9	31.2	61	15	4:6
对比例 1	61	/	/	61	/	/
对比例 2	20.8	9	31.2	61	15	4:6

表3

序号	50%SOC DCR/ $\text{m}\Omega$	25 $^{\circ}\text{C}$ 循环 1000 圈可逆容量保 持率 (%)
实施例 1	17.8	93.2
实施例 2	16.5	94.1
实施例 3	16.9	93.7
实施例 4	17.5	93.8
实施例 5	17.4	93.6
实施例 6	17.1	94
实施例 7	16	95
实施例 8	17.4	93.8
实施例 9	17.4	93.8
实施例 10	17.8	92.8
对比例 1	18.5	92.3
对比例 2	18	92.7

从表1、表2、表3相关数据可以看出,对比例1的负极极片为单层活性材料层结构,第一活性材料层的孔隙率为25%,其对应二次电池的DCR为 $18.5\text{m}\Omega$,25 $^{\circ}\text{C}$ 循环1000圈可逆容量保持率为92.3%。实施例1~10的负极极片均为三层活性材料层结构,且中间的第二活性材料层孔隙率P2大于第一活性材料层孔隙率P1及第三活性材料层孔隙率P3,第二活性材料层的平均孔径为 $1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$,其对应二次电池的DCR为 $16.0\text{m}\Omega$ ~ $17.8\text{m}\Omega$,25 $^{\circ}\text{C}$ 循环1000圈可逆容量保持率为92.8%~95.0%。与实施例1相比,实施例1~10的二次电池具有较低的阻抗及较

好的循环性能。

[0115] 对比例2的负极极片中,第二活性材料层的平均孔径为 $0.5\mu\text{m}$,小于 $1\mu\text{m}$;其相应的二次电池的DCR为 $18.0\text{m}\Omega$, 25°C 循环1000圈可逆容量保持率为92.7%,二次电池的阻抗及循环性能相对于对比例1有所改善,但不及实施例1~10的二次电池。

[0116] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0117] 以上所述实施例仅表达了本申请的几种实施方式,便于具体和详细地理解本申请的技术方案,但并不能因此而理解为对发明专利保护范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本申请的保护范围。应当理解,本领域技术人员在本申请提供的技术方案的基础上,通过合乎逻辑的分析、推理或者有限的试验得到的技术方案,均在本申请所述附权利要求的保护范围内。因此,本申请专利的保护范围应以所附权利要求的内容为准,说明书及附图可以用于解释权利要求的内容。

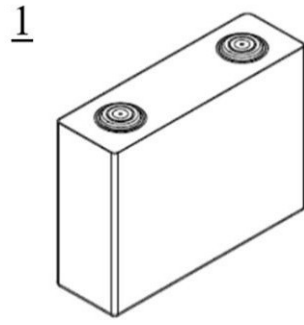


图1

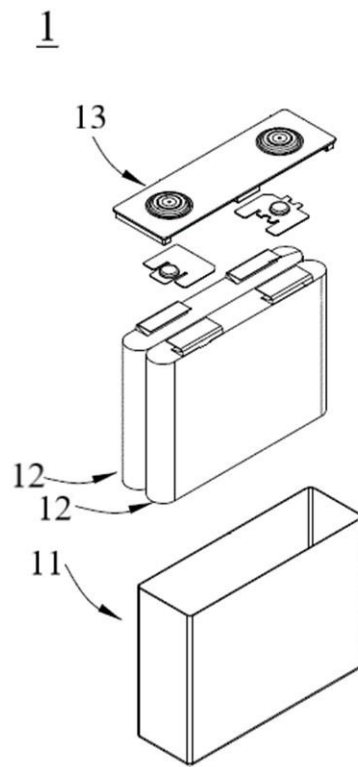


图2

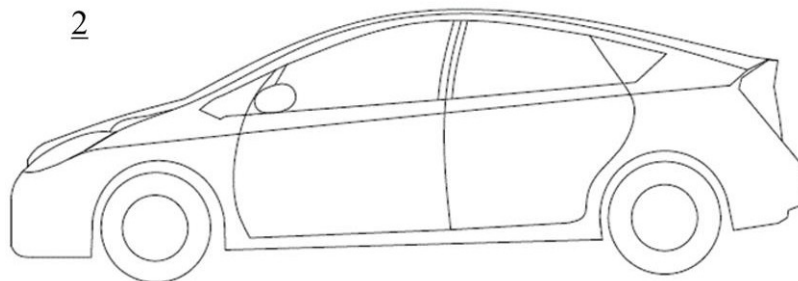


图3