

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020年5月7日 (07.05.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/088231 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/66 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/111049
- (22) 国际申请日: 2019年10月14日 (14.10.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201811284003.7 2018年10月31日 (31.10.2018) CN
- (71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。
- (72) 发明人: 马建军 (MA, Jianjun); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。
何立兵 (HE, Libing); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。
- (74) 代理人: 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 (UNI-INTEL PATENT AND TRADEMARK LAW FIRM); 中国北京市朝阳区建国门外大街永安东里甲3号通用国际中心A座3层, Beijing 100022 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE PIECE, SECONDARY BATTERY, BATTERY MODULE, BATTERY PACK AND DEVICE

(54) 发明名称: 一种负极极片、二次电池、电池模块、电池包及装置

5

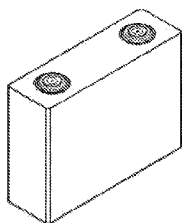


图1

(57) Abstract: Disclosed are a negative electrode piece, a secondary battery (5), a battery module (4), a battery pack (1) and a device, wherein the negative electrode piece comprises a negative electrode current collector and a plurality of active material layers formed on the negative electrode current collector. The plurality of active material layers at least comprise a first active material layer and a second active material layer. The first active material layer comprises a first negative active material, and the second active material layer comprises a second negative active material. The ratio of the gram capacity of the negative active material of the first active material layer to the thickness thereof is 3.5-10.0. The ratio of the gram capacity of the negative active material of the second active material layer to the thickness thereof is 6.5-23.0. The battery using the negative electrode piece can have both a high energy density and a good cycle life.

(57) 摘要: 一种负极极片、二次电池(5)、电池模块(4)、电池包(1)及装置, 所述负极极片包括负极集流体和形成于负极集流体上的多层活性物质层; 所述多层活性物质层至少包括第一活性物质层和第二活性物质层; 第一活性物质层包含第一负极活性物质, 第二活性物质层包含第二负极活性物质; 第一活性物质层负极活性物质的克容量与其厚度的比值为3.5~10.0。第二活性物质层负极活性物质的克容量与其厚度的比值为6.5~23.0。使用所述负极极片的电池可以同时具有很高的能量密度和良好的循环寿命。

WO 2020/088231 A1

一种负极极片、二次电池、电池模块、电池包及装置

本申请要求于 2018 年 10 月 31 日提交中国专利局、申请号为 201811284003.7、发明名称为“一种负极极片以及二次电池”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及二次电池技术领域，具体地涉及一种负极极片、使用该负极极片的二次电池、电池模块、电池包及装置。

背景技术

二次电池由于具有能量密度高、工作电压高和使用寿命长以及低自放电的优点，近年来已经得到广泛的应用。此外，随着电动汽车的日益普及，对二次电池的需求也出现爆发式增长。但同时有几个问题仍困扰着广大消费者：安全性、成本及续航里程。

其中续航里程的提升主要依靠电芯能量密度的提升，通常解决该问题有两种途径：1) 将极片涂厚，使得单位面积活性物质容量增加，从而提升能量密度。2) 选用高克容量活性物质，使得相同的极片厚度电芯能量密度可以更高。但以上两种方案均存在问题。例如涂布厚度增加后，电池极化严重，影响电芯的循环寿命。克容量（负极石墨材料）增加后，负极石墨材料的脱嵌锂能力变差，若充电倍率较大，正极脱出的锂离子来不及嵌入到负极材料中，将导致金属锂在极片表面析出，引发副反应和产生大量副产物，从而导致循环跳水甚至引发安全问题。

申请内容

鉴于背景技术中存在的问题，本申请提供了一种负极极片、二次电池、电池模块、电池包及装置。所述二次电池同时具有高能量密度、长循环寿命和快速充电性能。

为了实现本申请的目的，本申请的第一方面提供了一种负极极片，所述负极极片包括负极集流体、设置在负极集流体的至少一个表面上的第一活性物质层以及设置在第一活性物质层上的第二活性物质层；

其中第一活性物质层包含第一负极活性物质，第二活性物质层包含第二负极活性物质；

在所述负极极片中，满足以下关系： $3.5 \leq A/B \leq 10.0$ ；且 $6.5 \leq C/D \leq 23.0$ ，其中，

A 为第一负极活性物质的克容量，

B 为第一活性物质层的厚度，

C 为第二负极活性物质的克容量，

D 为第二活性物质层的厚度。

本申请的第二方面提供了一种二次电池，包括本申请第一方面的负极极片。

本申请的第三方面提供了一种电池模块，其包括本申请的第二方面所述的二次电池。

本申请的第四方面提供了一种电池包，其包括本申请的第三方面所述的电池模块。

本申请的第五方面提供了一种装置，其包括本申请的第二方面所述的二次电池，所述二次电池用作所述装置的电源。

优选地，所述装置包括移动设备、机动车辆、电气列车、卫星、船舶及储能系统。

相对于现有技术，本申请至少包括如下所述的有益效果：

本申请的负极极片包括双活性物质层结构，且在设计时调节各活性物质层的厚度与活性物质层中活性物质的克容量，得到了兼顾高能量密度、长循环寿命和快速充电性能的二次电池。

本申请的电池模块、电池包和装置包括所述的二次电池，因而至少具有与所述二次电池相同的优势。

附图说明

图 1 是二次电池的一实施方式的示意图。

图 2 是电池模块的一实施方式的示意图。

图 3 是电池包的一实施方式的示意图。

图 4 是图 3 的分解图。

图 5 是二次电池用作电源的装置的一实施方式的示意图。

其中，附图标记说明如下：

1 电池包

2 上箱体

3 下箱体

4 电池模块

5 二次电池。

具体实施方式

下面详细说明根据本申请的负极极片、二次电池、电池模块、电池包及装置。

首先说明本申请第一方面提供的负极极片，所述负极极片包括负极集流体、设置在负极集流体的至少一个表面上的第一活性物质层以及设置在第一活性物质层上的第二活性物质层；

其中第一活性物质层包含第一负极活性物质，第二活性物质层包含第二负极活性物质；

在所述负极极片中，满足以下关系： $3.5 \leq A/B \leq 10.0$ ，且 $6.5 \leq C/D \leq 23.0$ ，其中，

A 为第一负极活性物质的克容量，

B 为第一活性物质层的厚度，

C 为第二负极活性物质的克容量，

D 为第二活性物质层的厚度。

优选地，在本申请的负极极片中， $6.5 \leq A/B \leq 8.5$ 。

优选地，在本申请的负极极片中， $8.0 \leq C/D \leq 11.0$ 。

本申请的发明人发现，在相同原料相同工艺下，负极活性物质的克容量越大，负极活性物质越接近理想石墨的完整层状结构，有序化程度越高，晶体结构中缺陷越少，副反应越少，电池达到预期容量时所需要的负极活

性物质越少，故负极活性物质的克容量越高，越有利于电池能量密度的提升。但是当负极活性物质的克容量过大时，石墨材料层间距过小，活性离子在材料内部的固相扩散阻力较大，活性离子进出负极活性物质越困难，不利于电池的大倍率充电能力。

本申请的发明人还发现，当负极极片活性物质层的厚度越小时，越有利于负电解液的浸润，活性离子在极片中的液相传导速度越快。电池在长期循环过程中，电池极化增加不明显，副反应少，从而避免锂枝晶在负极表面的形成引起安全问题。但是膜片厚度过小，对电芯制作工艺要求较高，极片容易出现颗粒划痕导致外观不良，另外电芯厚度过小，极片单位面积容量偏低，对电池的能量密度影响较大。

如果仅是从克容量和极片活性物质层的厚度各自优化的角度出发，对实现兼顾高能量密度、长循环寿命和快速充电性能的二次电池存在很大的局限性。

本申请的发明人通过大量研究，将负极极片设计成双层结构，通过调整活性物质层的厚度与负极活性物质的克容量的比值，使得负极极片同时满足以下关系： $3.5 \leq A/B \leq 10.0$ ，且 $6.5 \leq C/D \leq 23.0$ ，可以使电池可兼具高能量密度，长循环寿命以及快速充电的特点。

在本申请设计的负极极片中，第一活性物质层中的第一负极活性物质具有高克容量，在相同厚度的情况下，一方面可以提供更高的容量，使得单位面积容量增加。另一方面，负极活性物质的克容量越高，达到相同单位面积容量所需活性物质质量越小，电芯能量密度越高。如果 A/B 小于 3.5，表明第一活性物质的克容量偏低或第一活性活性物质层的厚度过大。此时在相同单面面积容量的情况下材料表面活性位点增多，外加活性物质层的厚度增加活性离子液相传输路径延长，阻力增加，导致极化增加，副反应增加，进而影响电芯长循环寿命。如果 A/B 大于 10.0 时，表明第一活性物质的克容量偏高，活性物质层的厚度过小。克容量越高，负极活性物质的层间距越小，活性离子的固相扩散受阻，影响电池快速充电能力。此外，极片厚度太小，对电芯制作工艺要求较高，极片容易出现颗粒划痕导致外观不良，从而影响电芯性能。

在本申请设计的负极极片中，第二活性物质层中的第二负极活性物质具有较低的克容量，对应的负极活性物质层间距越大，活性离子的固相传导速度越容易，在大倍率充电中，活性离子更容易得到还原，从而避免枝

晶在负极表面的形成。如果 C/D 小于 6.5 时，表明第二活性活性物质层的厚度过大，活性物质的克容量太低。此时活性物质有序化程度太低，活性物质晶体中缺陷增加，表面活性增强，在循环过程中 SEI 膜会不断破坏、修复，在这个过程中将消耗更多活性锂，造成电池容量衰减。此外，极片厚度过大，使得活性离子传输路径过长，影响电池快速充电能力。如果 C/D 大于 23.0 时，表明第二活性物质的克容量过高，第二活性活性物质层的厚度太小。克容量过高，材料晶面间距越小，使得活性离子进出活性物质阻力增加，也容易增加材料体积膨胀率，影响电池快速充电能力和材料结构稳定性。

在本申请的一些实施方式中，A/B 的下限值可以为 5.5、6.0、6.5、7.0；A/B 的上限值可以为 7.5、8.0、8.5、9.0、9.5、10.0。

在本申请的一些实施方式中，C/D 的下限值可以为 6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、10.0；C/D 的上限值可以为 11.0、12.0、13.0、14.0、15.0、18.0、20.0、23.0。

优选地，在本申请的负极极片中，第一负极活性物质的克容量 A 大于第二负极活性物质的克容量 C；更优选地，在所述负极极片中， $0.70 \leq C/A \leq 0.98$ 。当第二负极活性物质相对于第一负极活性物质具有更小的克容量时，活性物质层间距更大，有利于活性离子的快速嵌入和脱出，从而提升电池的快速充电性能；同时第一活性物质的克容量较高，可以使电池在达到相同能量密度的前提下，具有更薄的活性物质层厚度，其更有利于活性离子的扩散，从而进一步提升电池的循环寿命。

优选地，在本申请的负极极片中，第一活性物质层的厚度 B 大于或等于第二活性物质层的厚度 D；更优选地，在所述负极极片中， $0.2 \leq D/B \leq 1.0$ 。在电池循环过程中，若第二活性物质层的厚度相对较薄，可以使活性离子能够在较短的时间内通过第二活性物质层嵌入到第一活性物质层，避免活性离子在极片表面堆积而发生析锂，从而可以进一步提升电池的快速充电性能。

优选地，在本申请的负极极片中， $C/D \geq A/B$ 。第二活性物质的克容量相对较高或第二活性物质涂层的厚度相对较小，使得活性离子从正极脱出后能够快速通过第二活性活性物质层到达第一活性物质层，从而避免活性离子在极片表面的堆积，形成枝晶，导致安全问题。

优选地，在本申请的负极极片中，所述第一负极活性物质的克容量 A

满足以下关系： $355 \text{ mAh/g} \leq A \leq 380 \text{ mAh/g}$ ，更优选 $360 \text{ mAh/g} \leq A \leq 375 \text{ mAh/g}$ 。

优选地，在本申请的负极极片中，所述第一活性物质层的厚度 B 满足以下关系： $35 \mu\text{m} \leq B \leq 105 \mu\text{m}$ ，更优选 $40 \mu\text{m} \leq B \leq 60 \mu\text{m}$ 。

优选地，在本申请的负极极片中，所述第二负极活性物质的克容量 C 满足以下关系： $250 \text{ mAh/g} \leq A \leq 350 \text{ mAh/g}$ ，更优选 $300 \text{ mAh/g} \leq A \leq 345 \text{ mAh/g}$ 。

优选地，在本申请的负极极片中，所述第二活性物质层的厚度 D 满足以下关系： $15 \mu\text{m} \leq D \leq 55 \mu\text{m}$ ，更优选 $20 \mu\text{m} \leq D \leq 40 \mu\text{m}$ 。

优选地，在本申请的负极极片中，所述第一负极活性物质和所述第二负极活性物质分别选自人造石墨、天然石墨、中间相碳微球、软碳、硬碳中的一种或几种。

优选地，在本申请的负极极片中，所述第一负极活性物质的石墨化度大于所述第二负极活性物质的石墨化度。

第一活性物质的石墨化度越高，活性物质有序化程度越高，晶体中层错和位错等缺陷较少，表面活性低，在循环过程中容易形成稳定致密的 SEI 膜，有利于循环性能的提升。第二活性物质石墨化度越低，材料晶面间距越大，有利于活性离子在活性物质内的进出，减小阻力，避免活性离子在极片表面堆积，影响电池快速充电能力。因而保证第一负极活性物质的石墨化度大于第二负极活性物质的石墨化度，可以既满足电芯能量密度需求又能够保证电芯的快速充电能力。

本申请第二方面提供了一种二次电池，包括正极极片、负极极片、隔离膜和电解液，其中所述负极极片为本申请一方面所提供的负极极片。

在本申请第二方面的二次电池中，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上且包括正极活性物质的正极膜片。

在本申请第二方面的二次电池中，正极活性物质的种类不受到具体限制，可以是现有电池中可被用作二次电池正极活性物质的传统公知的材料，例如可选自锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物、橄榄石结构的含锂磷酸盐等。这些正极活性物质可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。优选地，正极活性物质选自 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM₃₃₃)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM₅₂₃)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM₆₂₂)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$

(NCM_{811})、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 (LFP)、 LiMnPO_4 中的一种或几种。

在本申请第二方面的二次电池中，所述隔离膜的种类并不受到具体的限制，可以是现有电池中使用的任何隔离膜材料，例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯以及它们的多层复合膜，但不仅限于这些。

在本申请第二方面的二次电池中，所述电解液包括电解质盐以及有机溶剂，其中电解质盐和有机溶剂的具体种类及组成均不受到具体的限制，可根据实际需求进行选择。所述电解液还可包括添加剂，添加剂种类没有特别的限制，可以为负极成膜添加剂，也可为正极成膜添加剂，也可以为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、改善电池高温性能的添加剂、改善电池低温性能的添加剂等。

本申请的第三方面提供了一种电池模块，其包括本申请的第二方面所述的任意一种或几种二次电池。

进一步，包括在所述电池模块中的二次电池的数量可以根据电池模块的应用和容量进行调节。

在一些实施例中，参照图 1 和图 2，在电池模块 4 中，多个二次电池 5 可以是沿电池模块 4 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 5 进行固定。

可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的壳体，多个二次电池 5 容纳于该容纳空间。

本申请第四方面提供了一种电池包，其包括本申请第三方面所述的任意一种或几种电池模块。也就是，该电池包包括本申请第一方面所述的任意一种或几种二次电池。

所述电池包中电池模块的数量可以根据电池包的应用和容量进行调节。

在一些实施例中，请参照图 3 和图 4，在电池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 2 能够盖设于下箱体 3，并形成用于容纳电池模组 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

本申请第五方面提供一种装置，其包括本申请第一方面所述的任意一种或几种二次电池。所述二次电池可以用作所述装置的电源。

优选地，所述装置可以但不限于移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、电动车辆（例如纯电动车、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）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等。

例如，图 5 示出了一种包含本申请的二次电池的装置，该装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等，本申请的二次电池为该装置供电。

上述电池模块、电池包和装置包括本申请提供的二次电池，因而至少具有与所述二次电池相同的优势，在此不再详细描述。

下面以锂离子电池为例，通过具体的实施例和对比例进一步说明本申请，这些实施例只是用于说明本申请，本申请不限于以下实施例。凡是对本申请技术方案进行修改或者等同替换，而不脱离本申请技术方案的范围，均应涵盖在本申请的保护范围内。

全电池的性能评估

实施例和对比例的电池均按照下述方法进行制备。

正极极片：将活性物质 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM₈₁₁)、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 按重量比 96.8 : 2.2 : 1 在 N-甲基吡咯烷酮溶剂体系中充分搅拌混合均匀后，涂覆于铝箔上烘干、冷压，得到正极极片。

负极极片：将第一负极活性物质（详见表 1）、Super P、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶 (SBR) 乳液按照 96.2 : 0.8 : 1.2 : 1.8 的重量比例混合，制得第一负极活性物质浆料，涂布于集流体（铜箔）的两个表面上得到第一活性物质层；将第二负极活性物质（详见表 1）、Super P、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶 (SBR) 乳液按照 96.2 : 0.8 : 1.2 : 1.8 的重量比例混合，制得第二负极活性物质浆料，涂布于第一活性物质层上得到第二活性物质层。然后冷压、裁切制成负极极片。

隔离膜：以 PE 多孔聚合薄膜作为隔离膜。

电解液：将碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二乙酯 (DEC) 按照体积比 3 : 6 : 1 进行混合，接着将充分干燥的锂盐 LiPF_6 按照 1mol/L 的

比例溶解于混合有机溶剂中，配制成电解液。

全电池制备：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中间起到隔离的作用，并卷绕得到裸电池。将裸电池置于外包装壳中，将上述制备好的电解液注入到干燥后的裸电池中，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，获得锂离子二次电池。

实施例2~13和对比例1~6的电池均按照与实施例1类似的方法进行制备，具体区别示于表1中。表1示出了实施例1~13以及对比例1~6的参数。

表1

序号	第一活性物质的种类	第一活性物质石墨化度%	A (mAh/g)	B (μm)	第二活性物质的种类	第二活性物质石墨化度%	C (mAh/g)	D (μm)
实施例1	人造	96	365	40	人造	93	340	40
实施例2	人造	96	365	45	人造	93	340	35
实施例3	人造	96	365	50	人造	93	340	30
实施例4	人造	96	365	55	人造	93	340	25
实施例5	人造	96	365	60	人造	93	340	20
实施例6	人造	96	360	50	人造	94	345	35
实施例7	人造	96	365	50	人造	92	335	35
实施例8	人造	98	370	50	人造	90	325	35
实施例9	人造	98	375	50	人造	88	300	35
实施例10	人造	98	375	40	人造	93	340	20
实施例11	人造	98	375	100	人造	93	340	50
实施例12	天然	98	370	50	人造	93	340	35
实施例	天然	98	375	50	人造	93	340	35

13								
对比例 1	人造	96	365	35	人造	95	340	40
对比例 2	人造	96	365	110	人造	93	340	20
对比例 3	人造	96	365	50	人造	80	200	30
对比例 4	人造	96	365	50	人造	95	355	15
对比例 5	人造	95	355	105	人造	85	250	50
对比例 6	人造	98	380	35	人造	94	350	15

表中，A—第一负极活性物质的克容量；B—第一活性物质厚度；C—第二负极活性物质的克容量；D—第二活性物质层的厚度。

电池性能测试

（一）循环性能测试：

各实施例和对比例的全电池循环性能测试按照如下方法进行：

在 25℃ 的环境中，进行第一次充电和放电，在 1.0C（即 1 小时内完全放掉理论容量的电流值）的充电电流下进行恒流和恒压充电，直到上限电压为 4.2V，然后在 1.0C 的放电电流下进行恒流放电，直到最终电压为 2.8V，记录首次循环的放电容量；而后进行持续充放电循环。

循环容量保持率 = (第 n 次循环的放电容量 / 首次循环的放电容量) × 100

（二）析锂倍率测试

在 25℃ 的环境中，进行充放电测试，在 1.0C（即 1 小时内完全放掉理论容量的电流值）的放电电流下进行恒流放电，直到电压为 2.8V。然后在 1.0C 的充电电流下恒流充电至电压为 4.2V，继续恒压充电至电流为 0.05C，此时电池为满充状态。将满充的电池静置 5 min 后，在 1.0C 的放电电流下恒流放电至 2.8V，此时的放电容量为电池的 1.0C 下的实际容量，记为 C₀。然后再将电池在 xC₀ 恒流充电至 4.2V，再恒压充电至电流为 0.05C₀，静置 5 min，拆解电池观察界面析锂情况，调整充电倍率，直至出现析锂，确定析锂倍率。

（三）循环膨胀率测试：

在 45℃ 的环境中，进行第一次充电和放电，在 1.0C（即 1 小时内完全放

掉理论容量的电流值)的充电电流下进行恒流和恒压充电,直到上限电压为4.2V,然后在1.0C的放电电流下进行恒流放电,直到最终电压为2.8V,记录首次循环的放电容量;然后进行持续充放电循环至600次,取下电池,停止测试。

在25℃的环境中,进行充电测试,在1.0C(即1h内完全放掉理论容量的电流值)的充电电流下恒流充电至电压为4.2V,继续恒压充电至电流为0.05C,此时电池为满充状态。将电芯拆解取出负极极片,记录负极极片的厚度 H_{600} 。

$$600 \text{ 次循环膨胀率} = [(H_{600} - H_0) / (H_1 - H_0) - 1] \times 100\%$$

其中: H_0 为铜箔厚度, H_1 为循环1次测试极片厚度

按照上述方法,测量各实施例和对比例电池的循环、析锂倍率及600次循环膨胀率性能。

各实施例和对比例的测试结果详见表2。表2示出了实施例1~13以及对比例1~6的性能测试结果。

表2

序号	A/B	C/D	1000次循环容量保持率%	析锂倍率	600次循环膨胀率
实施例1	9.1	8.5	90	1.4C	29%
实施例2	8.1	9.7	92	1.6C	30%
实施例3	7.3	11.3	91	1.5C	28%
实施例4	6.6	13.6	90	1.4C	32%
实施例5	6.1	17.0	89	1.3C	34%
实施例6	7.2	9.9	94	2.0C	28%
实施例7	7.3	9.6	95	2.1C	26%
实施例8	7.4	9.3	93	1.8C	24%
实施例9	7.5	8.6	89	1.5C	30%
实施例10	9.4	17.0	86	1.3C	34%
实施例11	3.8	6.8	85	1.4C	33%
实施例	7.4	9.7	88	1.5C	36%

12					
实施例 13	7.5	9.7	87	1.5C	38%
对比例 1	10.4	8.5	82	0.7C	44%
对比例 2	3.3	17.0	84	0.5C	45%
对比例 3	7.3	6.7	80	1.0C	40%
对比例 4	7.3	23.7	83	0.5C	46%
对比例 5	3.4	5.0	70	0.6C	43%
对比例 6	10.9	23.3	75	0.4C	47%

表中，A—第一负极活性物质的克容量；B—第一活性物质层的厚度；C—第二负极活性物质的克容量；D—第二活性物质层的厚度。

在实施例 1~13 中，通过合理调节各活性物质层的厚度和各层活性物质的克容量之间比值，使得 $3.5 \leq A/B \leq 10.0$ ， $8.0 \leq C/D \leq 23.0$ 时，电池可兼具长循环寿命、大倍率充电以及低膨胀的特点。

与实施例 1~13 相比，在对比例 1~6 中，电池均未同时处在 A/B 和 C/D 所给范围内，电池无法同时兼具长循环寿命、高能量密度以及大倍率充电的特点。

在对比例 1~2 中，A/B 在所给范围内，C/D 不在所给范围内，电池的循环、析锂和膨胀性能恶化。对比例 1 中第一负极活性物质层的厚度不在给定的 $35 \mu\text{m} \sim 105 \mu\text{m}$ 的范围内，极片厚度过小，容易造成颗粒划痕，导致活性物质的克容量在所给规格范围内时对极片的外观影响较大，从而影响电池循环性能。此外，如果第一活性物质层的厚度过小，电池能量密度受到影响。对比例 2 中第一负极活性物质层的厚度不在给定的 $35 \sim 105 \mu\text{m}$ 的范围内；如果极片厚度过大，使得极片电解液浸润困难，导致活性离子传输阻力增加，电池极化增加，导致电池局部电流分布不均，引起析锂从而影响电池循环寿命和析锂性能。

在对比例 3~4 中，A/B 不在所给范围内，C/D 在所给范围内，电池的循环、析锂和膨胀性能明显受到影响。对比例 3 中第二负极活性物质的克容量不在选定的 $250 \text{ mAh/g} \sim 350 \text{ mAh/g}$ 的范围内，活性物质的克容量偏低，导致极片厚度在所给规格范围内时电芯能量密度太低，此外活性物质有序化程度太低，活性物质晶体中缺陷增加，表面活性增强，在循环过程中 SEI 膜会不断破坏、

修复，造成电池容量衰减，导致极片厚度在所给规格范围内时影响电池循环寿命。对比例4中第二负极活性物质的克容量不在选定的250 mAh/g~350 mAh/g的范围内，活性物质的克容量过高，活性物质层间距较小，影响活性离子固相传输，导致极片厚度在所给规格范围内时影响电池析锂和膨胀性能。

在对比例5~6中，虽然活性物质的克容量和活性物质层的厚度均在所给定的范围内，但A/B和C/D均不在所给范围内，因而电池的循环、析锂和膨胀性能受到影响。

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。

权利要求书

1. 一种负极极片，其特征在于，所述负极极片包括：
负极集流体、设置在所述负极集流体的至少一个表面上的第一活性物质层以及设置在第一活性物质层上的第二活性物质层；
其中所述第一活性物质层包含第一负极活性物质，所述第二活性物质层包含第二负极活性物质；
在所述负极极片中，满足以下关系： $3.5 \leq A/B \leq 10.0$ ，且 $6.5 \leq C/D \leq 23.0$ ；其中，
A 为第一负极活性物质的克容量，
B 为第一活性物质层的厚度，
C 为第二负极活性物质的克容量，
D 为第二活性物质层的厚度。
2. 根据权利要求 1 所述的负极极片，其特征在于，在所述负极极片中， $6.5 \leq A/B \leq 8.5$ 。
3. 根据权利要求 1 所述的负极极片，其特征在于，在所述负极极片中， $8.0 \leq C/D \leq 11.0$ 。
4. 根据权利要求 1 所述的负极极片，其特征在于，在所述负极极片中， $A > C$ 。
5. 根据权利要求 4 所述的负极极片，其特征在于，在所述负极极片中， $0.70 \leq C/A \leq 0.98$ 。
6. 根据权利要求 1 所述的负极极片，其特征在于，在所述负极极片中， $B \geq D$ 。
7. 根据权利要求 6 所述的负极极片，其特征在于，在所述负极极片中，

$0.2 \leq D/B \leq 1.0$ 。

8. 根据权利要求 1 至 7 任一项所述的负极极片，其特征在于，在所述负极极片中， $C/D \geq A/B$ 。

9. 根据权利要求 1 所述的负极极片，其特征在于，在所述负极极片中， $355 \text{ mAh/g} \leq A \leq 380 \text{ mAh/g}$ ，优选 $360 \text{ mAh/g} \leq A \leq 375 \text{ mAh/g}$ ；
和/或， $35 \text{ }\mu\text{m} \leq B \leq 105 \text{ }\mu\text{m}$ ，优选 $40 \text{ }\mu\text{m} \leq B \leq 60 \text{ }\mu\text{m}$ ；
和/或， $250 \text{ mAh/g} \leq C \leq 350 \text{ mAh/g}$ ，优选 $300 \text{ mAh/g} \leq C \leq 345 \text{ mAh/g}$ ；
和/或， $15 \text{ }\mu\text{m} \leq D \leq 55 \text{ }\mu\text{m}$ ，优选 $20 \text{ }\mu\text{m} \leq D \leq 40 \text{ }\mu\text{m}$ 。

10. 根据权利要求 1 所述的负极极片，其特征在于，所述第一负极活性物质和所述第二负极活性物质分别选自人造石墨、天然石墨、中间相碳微球、软碳、硬碳中的一种或几种。

11. 根据权利要求 10 所述的负极极片，其特征在于，所述第一负极活性物质的石墨化度大于第二负极活性物质的石墨化度。

12. 一种二次电池，包括正极极片、负极极片、隔离膜和电解液，其特征在于，所述负极极片为权利要求 1 至 11 任一项所述的负极极片。

13. 一种电池模块，其特征在于，包括权利要求 12 所述的二次电池。

14. 一种电池包，其特征在于，包括权利要求 13 所述的电池模块。

15. 一种装置，其特征在于，包括权利要求 12 所述的二次电池，所述二次电池用作所述装置的电源；

优选的，所述装置包括移动设备、电动车辆、电气列车、卫星、船舶及储能系统。

5

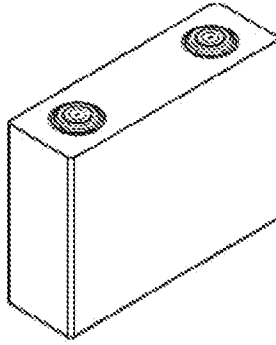


图 1

4

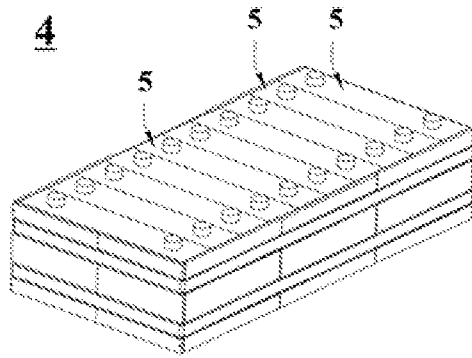


图 2

1

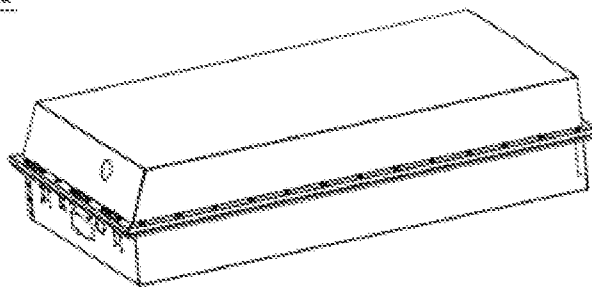


图 3

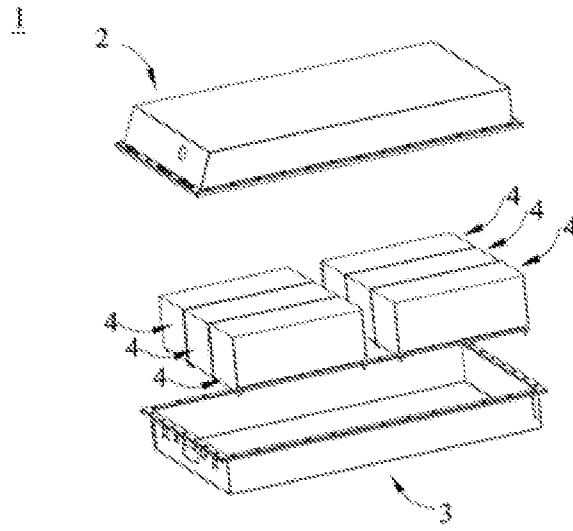


图 4

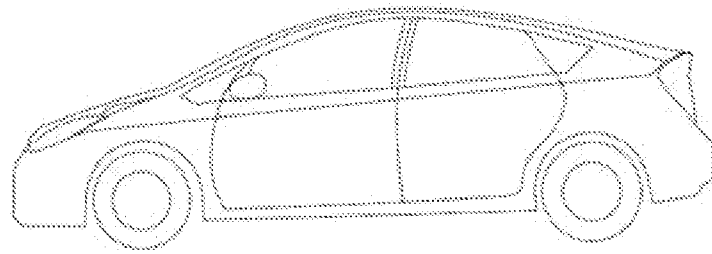


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/111049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/66(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, IEEE, GOOGLE: 电池, 第一, 第二, 多层, 上层, 下层, 膜, 层, 负极, 阳极, 容量, 厚度, battery, cell, first, second, multi+, film, layer, anode, negative, capacity, thickness		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104321912 A (LG CHEMICAL LTD.) 28 January 2015 (2015-01-28) description, paragraphs [0017]-[0092], and figure 1	1-15
A	CN 103872339 A (MITSUBISHI MOTORS CORPORATION) 18 June 2014 (2014-06-18) entire document	1-15
A	CN 103250279 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 14 August 2013 (2013-08-14) entire document	1-15
A	CN 103633293 A (BAO, Tianzeng et al.) 12 March 2014 (2014-03-12) entire document	1-15
A	US 2007092797 A1 (SONY CORPORATION) 26 April 2007 (2007-04-26) entire document	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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
02 January 2020		15 January 2020
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/111049

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104321912	A	28 January 2015	EP	2863457	A1	22 April 2015
				KR	101558774	B1	08 October 2015
				KR	20140138079	A	03 December 2014
				US	2014363736	A1	11 December 2014
				CN	104321912	B	07 October 2015
				EP	2863457	B1	19 July 2017
				JP	5997383	B2	28 September 2016
				JP	2015524992	A	27 August 2015
				US	9318738	B2	19 April 2016
				EP	2863457	A4	22 April 2015
				WO	2014189329	A1	27 November 2014
CN	103872339	A	18 June 2014	JP	2014120404	A	30 June 2014
				KR	20140079290	A	26 June 2014
CN	103250279	A	14 August 2013	US	2013252111	A1	26 September 2013
				US	9997768	B2	12 June 2018
				WO	2012077176	A1	14 June 2012
				JP	5673690	B2	18 February 2015
CN	103633293	A	12 March 2014	CN	103633293	B	15 February 2017
US	2007092797	A1	26 April 2007	US	8048563	B2	01 November 2011
				JP	2007122915	A	17 May 2007
				JP	4622803	B2	02 February 2011

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/111049

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/66 (2006.01) i</p> <p>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</p>																				
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, IEEE, GOOGLE: 电池, 第一, 第二, 多层, 上层, 下层, 膜, 层, 负极, 阳极, 容量, 厚度, battery, cell, fisrt, second, multi+, film, layer, anode, negative, capacity, thickness</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 104321912 A (株式会社LG 化学) 2015年 1月 28日 (2015 - 01 - 28) 说明书第0017-0092段、附图1</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103872339 A (三菱自动车工业株式会社) 2014年 6月 18日 (2014 - 06 - 18) 全文</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103250279 A (丰田自动车株式会社) 2013年 8月 14日 (2013 - 08 - 14) 全文</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103633293 A (鲍添增 等) 2014年 3月 12日 (2014 - 03 - 12) 全文</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2007092797 A1 (SONY CORP.) 2007年 4月 26日 (2007 - 04 - 26) 全文</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 104321912 A (株式会社LG 化学) 2015年 1月 28日 (2015 - 01 - 28) 说明书第0017-0092段、附图1	1-15	A	CN 103872339 A (三菱自动车工业株式会社) 2014年 6月 18日 (2014 - 06 - 18) 全文	1-15	A	CN 103250279 A (丰田自动车株式会社) 2013年 8月 14日 (2013 - 08 - 14) 全文	1-15	A	CN 103633293 A (鲍添增 等) 2014年 3月 12日 (2014 - 03 - 12) 全文	1-15	A	US 2007092797 A1 (SONY CORP.) 2007年 4月 26日 (2007 - 04 - 26) 全文	1-15
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
X	CN 104321912 A (株式会社LG 化学) 2015年 1月 28日 (2015 - 01 - 28) 说明书第0017-0092段、附图1	1-15																		
A	CN 103872339 A (三菱自动车工业株式会社) 2014年 6月 18日 (2014 - 06 - 18) 全文	1-15																		
A	CN 103250279 A (丰田自动车株式会社) 2013年 8月 14日 (2013 - 08 - 14) 全文	1-15																		
A	CN 103633293 A (鲍添增 等) 2014年 3月 12日 (2014 - 03 - 12) 全文	1-15																		
A	US 2007092797 A1 (SONY CORP.) 2007年 4月 26日 (2007 - 04 - 26) 全文	1-15																		
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																				
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																				
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2020年 1月 2日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2020年 1月 15日</p>																		
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>王兴娟</p> <p>电话号码 86-(10)-53961465</p>																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/111049

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	104321912	A	2015年 1月 28日	EP	2863457	A1	2015年 4月 22日
				KR	101558774	B1	2015年 10月 8日
				KR	20140138079	A	2014年 12月 3日
				US	2014363736	A1	2014年 12月 11日
				CN	104321912	B	2015年 10月 7日
				EP	2863457	B1	2017年 7月 19日
				JP	5997383	B2	2016年 9月 28日
				JP	2015524992	A	2015年 8月 27日
				US	9318738	B2	2016年 4月 19日
				EP	2863457	A4	2015年 4月 22日
				WO	2014189329	A1	2014年 11月 27日
CN	103872339	A	2014年 6月 18日	JP	2014120404	A	2014年 6月 30日
				KR	20140079290	A	2014年 6月 26日
CN	103250279	A	2013年 8月 14日	US	2013252111	A1	2013年 9月 26日
				US	9997768	B2	2018年 6月 12日
				WO	2012077176	A1	2012年 6月 14日
				JP	5673690	B2	2015年 2月 18日
CN	103633293	A	2014年 3月 12日	CN	103633293	B	2017年 2月 15日
US	2007092797	A1	2007年 4月 26日	US	8048563	B2	2011年 11月 1日
				JP	2007122915	A	2007年 5月 17日
				JP	4622803	B2	2011年 2月 2日