



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114709367 A

(43) 申请公布日 2022.07.05

(21) 申请号 202210360401.2

H01M 4/38 (2006.01)

(22) 申请日 2022.04.07

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(71) 申请人 珠海冠宇电池股份有限公司

地址 519180 广东省珠海市斗门区井岸镇  
珠峰大道209号

(72) 发明人 张保海 彭冲 李俊义

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理  
有限公司 11205

专利代理师 屈蓓 刘芳

(51) Int. Cl.

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/1393 (2010.01)

H01M 4/1395 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

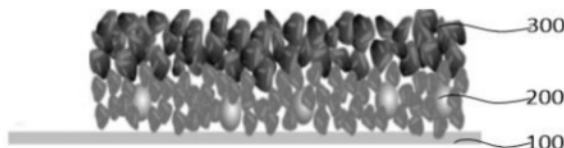
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

负极片、锂离子电池及负极片的制备方法

(57) 摘要

本公开实施例涉及电池技术领域,具体涉及一种负极片、锂离子电池及负极片的制备方法,用以解决石墨颗粒和硅颗粒混合的功能层易出现析锂现象,从而影响锂离子电池的续航和寿命的技术问题,该负极片包括负极集流体,第一负极膜层贴于负极集流体的表面上;且第一负极膜层的活性物质包括硅颗粒和第一石墨颗粒;第二负极膜层贴于第一负极膜层的表面上,第二负极膜层的活性物质包括第二石墨颗粒;即将负极膜层分成了两层,从而使得当锂离子移动至负极片处时,部分锂离子先嵌入第二负极膜层中,剩余的锂离子嵌入第一负极膜层中,从而降低了锂离子在硅颗粒处及其附近石墨颗粒处的聚集,进而降低了锂的析出,由此提高了锂离子电池的续航和寿命。



1. 一种负极片,其特征在于,包括,  
负极集流体;  
第一负极膜层,其贴于所述负极集流体的表面上;且所述第一负极膜层的活性物质包括硅颗粒和第一石墨颗粒;  
第二负极膜层,其贴于所述第一负极膜层的表面上;且所述第二负极膜层的活性物质包括第二石墨颗粒,所述第二石墨颗粒的粒径大于所述第一石墨颗粒的粒径。
2. 根据权利要求1所述的负极片,其特征在于,所述第一石墨颗粒的粒径小于所述硅颗粒的粒径,且所述硅颗粒的外壁被所述第一石墨颗粒包覆。
3. 根据权利要求2所述的负极片,其特征在于,所述第一石墨颗粒和所述第二石墨颗粒是由同类石墨通过筛分得到。
4. 根据权利要求1-3任一项所述的负极片,其特征在于,所述第一负极膜层中的硅颗粒的D50的粒径为 $6\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ 、D90的粒径为 $18\mu\text{m}$ - $22\mu\text{m}$ ;所述第一石墨颗粒的D50的粒径为 $2\mu\text{m}$ - $4.5\mu\text{m}$ 、D90的粒径为 $4.7\mu\text{m}$ - $6\mu\text{m}$ 。
5. 根据权利要求1所述的负极片,其特征在于,所述第二负极膜层中的第二石墨颗粒的D50的粒径为 $11\mu\text{m}$ - $14\mu\text{m}$ 、D90的粒径为 $22\mu\text{m}$ - $29\mu\text{m}$ 。
6. 根据权利要求5所述的负极片,其特征在于,所述第二石墨颗粒的粒径均大于 $7\mu\text{m}$ 。
7. 根据权利要求1-3任一项所述的负极片,其特征在于,所述第一负极膜层的厚度与所述第二负极膜层的厚度之比为1:9-9:1。
8. 一种锂离子电池,其特征在于,其包括正极片、负极片、隔膜和电解液,所述负极片为以上权利要求1-7任一项所述的负极片。
9. 一种负极片的制备方法,其特征在于,包括,  
获取第一石墨颗粒、硅颗粒和第二石墨颗粒,并将所述第一石墨颗粒与所述硅颗粒进行混合组成混合物料;  
将所述混合物料、第一导电剂、第一粘结剂、第一增稠剂混合均匀,以得到第一负极膜层浆料,且所述第一负极膜层浆料中硅颗粒的外壁被所述第二石墨颗粒完全包覆;  
将第二石墨颗粒、第二导电剂、第二粘结剂、第二增稠剂混合均匀,以得到第二负极膜层浆料;  
将所述第一负极膜层浆料涂敷在负极集流体的表面上,将所述第二负极膜层浆料涂敷在所述第一负极膜层浆料表面上;  
对涂有所述第一负极膜层浆料和所述第二负极膜层浆料的所述负极集流体进行烘干。
10. 根据权利要求9所述的负极片的制备方法,其特征在于,获取第一石墨颗粒、硅颗粒和第二石墨颗粒,并将所述第一石墨颗粒与所述硅颗粒进行混合组成混合物料包括:  
获取一定量的同类石墨颗粒,筛选所述石墨颗粒,将粒径小于预设范围的所述石墨颗粒作为所述第一石墨颗粒,其余所述石墨颗粒作为所述第二石墨颗粒。

## 负极片、锂离子电池及负极片的制备方法

### 技术领域

[0001] 本公开实施例属于电池技术领域,尤其涉及一种负极片、锂离子电池及负极片的制备方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着便携式电子产品销量呈现爆发式增长,锂离子电池已经成为各种设备的电源。相关技术中,锂电池包括正极片、负极片、隔膜和电解液,负极片包括金属片以及覆盖在金属片上的功能层,功能层由石墨颗粒和硅颗粒混合形成。

[0003] 然而,在锂离子电池充放电的过程中,由于硅颗粒和石墨颗粒导电性及储锂量存在差异,从而导致充电时两种材料的电位及极化程度存在差异,进而导致石墨颗粒和硅颗粒混合的功能层析锂现象的产生,由此影响了锂离子电池的续航和寿命。

### 发明内容

[0004] 本公开实施例提供一种负极片、锂离子电池及负极片的制备方法,用以解决相关技术中石墨颗粒和硅颗粒混合的功能层易出现析锂现象,从而影响锂离子电池的续航和寿命。

[0005] 本公开实施例解决上述技术问题的方案如下:

[0006] 一种负极片,包括,

[0007] 负极集流体;

[0008] 第一负极膜层,其贴于所述负极集流体的表面上;且所述第一负极膜层的活性物质包括硅颗粒和第一石墨颗粒;

[0009] 第二负极膜层,其贴于所述第一负极膜层的表面上;且所述第二负极膜层的活性物质包括第二石墨颗粒,所述第二石墨颗粒的粒径大于所述第一石墨颗粒的粒径。

[0010] 本公开实施例的有益效果是:通过在负极集流体的表面上依次设置第一负极膜层和第二负极膜层,即第一负极膜层贴于负极集流体的表面上,第二负极膜层贴于第一负极膜层的表面上,且第一负极膜层的活性物质包括硅颗粒和第一石墨颗粒,第二负极膜层的活性物质包括第二石墨颗粒,即将负极膜层分成了两层,其中靠近负极集流体的负极膜层的活性物质包括硅颗粒和石墨颗粒的混合物,另一远离负极集流体的负极膜层的活性物质包括石墨颗粒,从而使得当锂离子移动至负极片处时,部分锂离子先嵌入第二负极膜层中的石墨颗粒内,剩余的锂离子嵌入第一负极膜层中,由于部分锂离子先嵌入第二负极膜层中,使得移动至第一负极膜层处的锂离子浓度降低且速度变缓慢,从而使得锂离子具有足够的时间嵌入硅颗粒和第一石墨颗粒中,进而降低了锂离子在硅颗粒处及其附近第一石墨颗粒处的聚集,减轻了锂离子浓度分布不均的现象,即降低了锂的析出。同时,由于第一石墨颗粒的粒径小于第二石墨颗粒的粒径,即第一石墨颗粒的粒径较小,通过采用小粒径的第一石墨颗粒能够使得硅颗粒的外周包覆较多的第一石墨颗粒,从而能够更加有效的提高硅颗粒动力学性能。另外,选用较大颗粒的第二石墨颗粒,其一方面大颗粒可以提高压实;

另一方面,大颗粒的第二石墨颗粒之间可以具有较多的缝隙,从而能够提高负极片的孔隙率,进而能够提高电芯保液量,降低负极片表面极化,提高负极片动力学性能。由此,通过采用以上结构能够有效的提高锂离子电池的续航和寿命。

[0011] 在上述技术方案的基础上,本公开实施例还可以做如下改进。

[0012] 在一种可能的实现方式中,所述第一石墨颗粒的粒径小于所述硅颗粒的粒径。

[0013] 在一种可能的实现方式中,所述第一石墨颗粒和所述第二石墨颗粒是由同类石墨通过筛分得到。

[0014] 在一种可能的实现方式中,所述第一负极膜层中的硅颗粒的D50的粒径为 $6\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ 、D90的粒径为 $18\mu\text{m}$ - $22\mu\text{m}$ ;所述第一石墨颗粒的D50的粒径为 $2\mu\text{m}$ - $4.5\mu\text{m}$ 、D90的粒径为 $4.7\mu\text{m}$ - $6\mu\text{m}$ 。

[0015] 在一种可能的实现方式中,所述第二负极膜层中的第二石墨颗粒的D50的粒径为 $11\mu\text{m}$ - $14\mu\text{m}$ 、D90的粒径为 $22\mu\text{m}$ - $29\mu\text{m}$ 。

[0016] 在一种可能的实现方式中,所述第二石墨颗粒的粒径均大于 $7\mu\text{m}$ 。

[0017] 在一种可能的实现方式中,所述第一负极膜层的厚度与所述第二负极膜层的厚度之比为1:9-9:1。

[0018] 在一种可能的实现方式中,其包括正极片、负极片、隔膜和电解液,所述负极片为以上任一项所述的负极片。

[0019] 一种负极片的制备方法,包括,

[0020] 获取第一石墨颗粒、硅颗粒和第二石墨颗粒,并将所述第一石墨颗粒与所述硅颗粒进行混合组成混合物料;

[0021] 将所述混合物料、第一导电剂、第一粘结剂、第一增稠剂混合均匀,以得到第一负极膜层浆料;

[0022] 将第二石墨颗粒、第二导电剂、第二粘结剂、第二增稠剂混合均匀,以得到第二负极膜层浆料;

[0023] 将所述第一负极膜层浆料涂敷在负极集流体的表面上,将所述第二负极膜层浆料涂敷在所述第一负极膜层浆料表面上;

[0024] 对涂有所述第一负极膜层浆料和所述第二负极膜层浆料的所述负极集流体进行烘干。

[0025] 在一种可能的实现方式中,获取第一石墨颗粒、硅颗粒和第二石墨颗粒,并将所述第一石墨颗粒与所述硅颗粒进行混合组成混合物料包括:

[0026] 获取一定量的同类石墨颗粒,筛选所述石墨颗粒,将粒径小于预设范围的所述石墨颗粒作为所述第一石墨颗粒,其余所述石墨颗粒作为所述第二石墨颗粒。

## 附图说明

[0027] 为了更清楚地说明本公开实施例或相关技术中的技术方案,下面将对实施例或相关技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本公开的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图示出的结构获得其他的附图。

[0028] 图1为本公开实施例提供的负极片中的第一负极膜层和第二负极膜层的示意图;

[0029] 图2为本公开实施例提供的第一石墨颗粒、硅颗粒、混合物料及第二石墨颗粒的结构示意图;

[0030] 图3为本公开实施例提供的负极片的制备方法的流程图。

[0031] 附图标记说明:

[0032] 100、负极集流体;200、第一负极膜层;210、第一石墨颗粒;220、硅颗粒;230、混合物料;300、第二负极膜层;310、第二石墨颗粒。

### 具体实施方式

[0033] 近年来,随着便携式电子产品销量呈现爆发式增长,锂离子电池已经成为各种设备的电源。人们对锂离子电池的性能要求也进一步提高,要求锂离子电池具备较长的寿命是作为锂离子电池的一项重要指标。

[0034] 相关技术中,锂电池包括正极片、负极片、隔膜和电解液;其中负极片包括金属片以及覆盖在金属片上的功能层。为了提高锂电池的能量密度,此功能层由石墨和硅混合而成,因为硅的储锂量远大于石墨,从而能够提升锂离子电池的能量密度,进而能够提高锂离子电池的续航和寿命。

[0035] 然而,在锂离子电池充放电的过程中,由于硅及氧化硅材料和石墨材料导电性及储锂量差异,导致充电时两种材料的电位及极化程度存在差异,使得硅颗粒的电位高,硅颗粒附近的石墨颗粒电位最低,导致负极片中锂离子浓度分布不均,从而出现析锂现象。同时,由于硅颗粒在充放电过程中体积易膨胀,使得电极材料在循环过程中结构易崩塌且颗粒分化,从而导致活性物质之间及活性物质与集流体之间丧失电子导电能力,并且由于硅颗粒本身导电性差,从而导致不可逆容量损失,进而影响了锂离子电池的续航和循环寿命。

[0036] 有鉴于此,本公开实施例提供了一种负极片,其包括负极集流体,且在负极集流体的表面上依次设置第一负极膜层和第二负极膜层,即第一负极膜层贴于负极集流体的表面上,第二负极膜层贴于第一负极膜层的表面上,且第一负极膜层的活性物质包括硅颗粒和第一石墨颗粒,第二负极膜层的活性物质包括第二石墨颗粒,即将负极膜层分成了两层,其中靠近负极集流体的负极膜层的活性物质包括硅颗粒和第一石墨颗粒的混合物,另一远离负极集流体的负极膜层的活性物质包括第二石墨颗粒,从而使得当锂离子移动至负极片处时,部分锂离子先嵌入第二负极膜层中的第二石墨颗粒内,剩余的锂离子嵌入第一负极膜层中,由于部分锂离子先嵌入第二负极膜层中,使得移动至第一负极膜层处的锂离子浓度降低且速度变缓慢,从而使得锂离子具有足够的时间嵌入硅颗粒和第一石墨颗粒中,进而降低了锂离子在硅颗粒处及其附近第一石墨颗粒处的聚集密度,减轻了锂离子浓度分布不均的现象,即降低了锂的析出。同时,由于第一石墨颗粒的粒径小于第二石墨颗粒的粒径,即第一石墨颗粒的粒径较小,通过采用小粒径的第一石墨颗粒能够使得硅颗粒的外周包覆较多的第一石墨颗粒,从而能够更加有效的提高硅颗粒动力学性能。另外,选用较大颗粒的第二石墨颗粒,其一方面大颗粒可以提高压实;另一方面,大颗粒的第二石墨颗粒之间可以具有较多的缝隙,从而能够提高负极片的孔隙率,进而能够提高电芯保液量,降低负极片表面极化,提高负极片动力学性能。由此,通过采用以上结构能够有效的提高了锂离子电池的续航和寿命。

[0037] 为了使本申请实施例的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面将结合本

申请实施例中的附图,对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,所描述的实施例仅仅是本申请的一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动的前提下所获得的所有其它实施例,均属于本申请保护的范围。

[0038] 参考图1和图2,本公开实施例提供了一种负极片,包括负集流体100,第一负极膜层200贴于负集流体100的表面上;且第一负极膜层200的活性物质包括硅颗粒220和第一石墨颗粒210;第二负极膜层300贴于第一负极膜层200的表面上;且第二负极膜层300的活性物质包括第二石墨颗粒310。

[0039] 其中,负集流体100可以为铜箔,其主要是起导电作用,同时作为负极膜层的载体,且铜箔的厚度可以为4-15 $\mu\text{m}$ ,例如铜箔的厚度可以为4 $\mu\text{m}$ 、7 $\mu\text{m}$ 、11 $\mu\text{m}$ 或15 $\mu\text{m}$ 。其中,铜箔可以为均质铜箔、多孔铜箔或带涂炭层的铜箔中的一种。

[0040] 示例性地,第一负极膜层200可以是通过第一负极膜层200浆料涂于负极集流体100的表面上,且通过烘干后得到的膜层。其中,第一负极膜层200浆料可以包括去离子水,即通过去离子水将硅颗粒220和第一石墨颗粒210混合均匀形成浆料,并将此浆料涂于铜箔上,从而形成具有硅颗粒220和第一石墨颗粒210混合的活性物质的第一负极膜层200。

[0041] 示例性地,第二负极膜层300可以是通过第二负极膜层300浆料涂于第一负极膜层200的表面上,且可以通过烘干后得到的膜层。其中,第一负极膜层200浆料可以包括去离子水,即通过去离子水将第二石墨颗粒310和成浆料,并将此浆料涂于铜箔上,从而形成具有第二石墨颗粒310的活性物质的第二负极膜层300。

[0042] 示例性地,第一石墨颗粒210和第二石墨颗粒310均可以包括人造石墨、天然石墨、中间相碳微球、软碳、硬碳、有机聚合物化合物碳中的一种或多种;硅颗粒220可以包括氧化亚硅材料、碳化硅材料、纳米硅材料中的一种或多种。

[0043] 本实施例中提供的负极片,通过将负极膜层分成了两层,其中靠近负集流体100的负极膜层的活性物质包括硅颗粒220和石墨颗粒的混合物,另一远离负集流体100的负极膜层的活性物质包括石墨颗粒,从而使得当锂离子移动至负极片处时,部分锂离子先嵌入第二负极膜层300中的石墨颗粒内,剩余的锂离子嵌入第一负极膜层200中,由于部分锂离子先嵌入第二负极膜层300中,使得移动至第一负极膜层200处的锂离子浓度降低且速度变缓慢,从而使得锂离子具有足够的时间嵌入硅颗粒和第一石墨颗粒中,从而降低了锂离子在硅颗粒220处及其附近石墨颗粒处的聚集密度,进而减轻了锂离子浓度分布不均的现象,即降低了锂的析出,由此提高了锂离子电池的续航能力和寿命。

[0044] 继续参照图1和图2,第一石墨颗粒210的粒径小于硅颗粒220的粒径。

[0045] 示例性地,硅颗粒220的外周可以被第一石墨颗粒210完全包覆,即第一石墨颗粒210围绕硅颗粒220一周,且贴附于硅颗粒220的外周。例如,第一石墨颗粒210的D90与硅颗粒220的D90之比可以为0.2-0.5。其中,第一石墨颗粒210的D90与硅颗粒220的D90之比可以为0.2、0.3或0.5,从而使得第一石墨颗粒210的粒径能够远小于硅颗粒220。

[0046] 示例性地,硅颗粒220的D50的粒径为6 $\mu\text{m}$ -10 $\mu\text{m}$ 、D90的粒径为18 $\mu\text{m}$ -22 $\mu\text{m}$ ;例如,硅颗粒220的D50可以为6 $\mu\text{m}$ 、8 $\mu\text{m}$ 或10 $\mu\text{m}$ ;硅颗粒220的D90可以为18 $\mu\text{m}$ 、20 $\mu\text{m}$ 或22 $\mu\text{m}$ 。第一石墨颗粒210的D50的粒径为2 $\mu\text{m}$ -4.5 $\mu\text{m}$ 、D90的粒径为4.7 $\mu\text{m}$ -6 $\mu\text{m}$ ,例如,第一石墨颗粒210的D50的粒径可以为2 $\mu\text{m}$ 、3 $\mu\text{m}$ 或4.5 $\mu\text{m}$ ;第一石墨颗粒210的D90可以为4.7 $\mu\text{m}$ 、5.5 $\mu\text{m}$ 或6 $\mu\text{m}$ 。

[0047] 其中,D50是指颗粒累积分布为50%的粒径,也叫中位径或中值粒径,这是一个表示粒度大小的典型值,该值准确地将总体划分为二等份,也就是说有50%的颗粒超过此值,有50%的颗粒低于此值。如果一个样品的D50=6 $\mu\text{m}$ ,说明在组成该样品的所有粒径的颗粒中,大于6 $\mu\text{m}$ 的颗粒占50%,小于6 $\mu\text{m}$ 的颗粒也占50%。

[0048] D90是指颗粒累积分布为90%的粒径,即小于此粒径的颗粒体积含量占全部颗粒的90%

[0049] 本实施例中采用大粒径的硅颗粒220和小粒径的石墨颗粒相配合的主要作用是进一步提高负极片的动力学性能。因为,硅颗粒220动力学性能差,尤其是D90的硅颗粒220,其粒径较大且动力学性能较差。由此,使用第一石墨颗粒210包覆在D90硅颗粒220周围可以有效提高硅颗粒220动力学性能,改善硅颗粒220周围析锂的情况,从而能够有效的提高锂离子电池的充电速度。同时,采用小粒径的第一石墨颗粒210能够使得硅颗粒220的外周包覆较多的第一石墨颗粒210,从而能够更加有效的提高硅颗粒220动力学性能。换言之,由于第一石墨颗粒210的动力学性能明显优于硅颗粒220,从而使得硅颗粒220外周的锂离子能够快速嵌入第一石墨颗粒210内,因此能够有效的改善了硅颗粒220周围析锂的情况,即有效的提高了负极片的动力学性能,从而能够有效的提高锂离子电池的续航和寿命。

[0050] 在一些实施例中,第一负极膜层200中的硅颗粒220含量可以为0.1%-30%。示例性地,硅颗粒220含量可以为0.1%、5%、10%、20%或30%,其具体的含量可以根据实际情况进行设定。

[0051] 另外,第一负极膜层200还可以包括第一导电剂、第一粘结剂和第一增稠剂,且混合物料230、第一导电剂、第一粘结剂和第一增稠剂质量比分别为75wt%-99wt%:0.1wt%-5wt%:0.1wt%-5wt%:0.5wt%-5wt%。示例性地,混合物料230、第一导电剂、第一粘结剂和第一增稠剂的质量比可以为,75wt%:0.1wt%:0.1wt%:0.5wt%,85wt%:2wt%:3wt%:2.5wt%,96.9wt%:0.5wt%:1.3wt%:1.3wt%或者99wt%:5wt%:5wt%:5wt%。

[0052] 示例性地,第一导电剂可以为导电碳黑、碳纤维、科琴黑、乙炔黑、碳纳米管和石墨烯中的一种或多种。

[0053] 第一增稠剂可以为羧甲基纤维素钠或羧甲基纤维素锂。

[0054] 第一粘结剂可以为水性粘结剂,例如,可以为丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁二烯橡胶、改性丁苯橡胶、聚丙烯酸钠、水性聚丙烯腈共聚物或聚丙烯酸酯中的一种或者几种混合物。

[0055] 在一些实施例中,第一石墨颗粒210和所述第二石墨颗粒310是由同类石墨通过筛分得到,第一石墨颗粒210的粒径可以小于第二石墨颗粒310的粒径。

[0056] 示例性地,第二负极膜层300中的第二石墨颗粒310的D50的粒径可以为11 $\mu\text{m}$ -14 $\mu\text{m}$ 、D90的粒径可以为22 $\mu\text{m}$ -29 $\mu\text{m}$ 。

[0057] 可以理解为,第一石墨颗粒210和第二石墨颗粒310为同一类石墨,将该石墨颗粒中D10颗粒筛分出,此部分石墨颗粒作为第一石墨颗粒210,剩下的石墨颗粒作为第二石墨颗粒310。且在一些实施例中,第二石墨颗粒310的粒径均大于7 $\mu\text{m}$ ,即将石墨颗粒中D10颗粒筛分出后,将剩余的石墨颗粒中粒径小于7 $\mu\text{m}$ 的石墨颗粒去除后作为第二石墨颗粒310。通过将第二石墨颗粒310选为较大颗粒,其一方面大颗粒可以提高压实;另一方面,大颗粒的第二石墨颗粒310之间可以具有较多的缝隙,从而能够提高负极片的孔隙率,进而能够提高电芯保液量,降低负极片表面极化,提高负极片动力学性能,由此进一步提高了锂电池的电

池的续航和寿命。同时,通过将第一石墨颗粒210和第二石墨颗粒310选用同一类石墨的原因在于材质相近,其物化参数相同,锂离子在材料中的传输阻力相同;同时,选用同类石墨使其且辊压时材料的压实参数相近,从而使得两层石墨颗粒接触更加紧密,进而避免出现分层。

[0058] 另外,第二负极膜层300还包括第二导电剂、第二粘结剂和第二增稠剂,且第二石墨颗粒310、第二导电剂、第二粘结剂和第二增稠剂质量比分别为75wt%-99wt%:0.1wt%-5wt%:0.1wt%-5wt%:0.5wt%-5wt%。示例性地,第二石墨颗粒310、第二导电剂、第二粘结剂和第二增稠剂的质量比可以为,75wt%:0.1wt%:0.1wt%:0.5wt%,85wt%:2wt%:3wt%:2.52wt%,96.9wt%:0.5wt%:1.3wt%:1.3wt%或者99wt%:5wt%:5wt%:5wt%。

[0059] 示例性地,第二导电剂可以为导电碳黑、碳纤维、科琴黑、乙炔黑、碳纳米管和石墨烯中的一种或多种。

[0060] 第二增稠剂可以为羧甲基纤维素钠或羧甲基纤维素锂。

[0061] 第二粘结剂可以为水性粘结剂,例如,可以为丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁二烯橡胶、改性丁苯橡胶、聚丙烯酸钠、水性聚丙烯腈共聚物或聚丙烯酸酯中的一种或者几种混合物。

[0062] 在一些实施例中,第一负极膜层200的厚度d1与第二负极膜层300的厚度d2之比可以为1:9-9:1。示例性地,第一负极膜层200的厚度d1与第二负极膜层300的厚度d2之比可以为1:9、5:5或9:1,第一负极膜层200的厚度d1可以为44 $\mu$ m,第二负极膜层300的厚度d2可以为56 $\mu$ m。

[0063] 本公开实施例还提供了一种锂离子电池,其包括正极片、负极片、隔膜和电解液,且负极片为上述实施例中的负极片。

[0064] 本实施例中提供的锂离子电池,通过在负极集流体100的表面上依次设置第一负极膜层200和第二负极膜层300,即第一负极膜层200贴于负极集流体100的表面上,第二负极膜层300贴于第一负极膜层200的表面上,且第一负极膜层200的活性物质包括硅颗粒220和第一石墨颗粒210,第二负极膜层300的活性物质包括第二石墨颗粒310,即将负极膜层分成了两层,其中靠近负极集流体的负极膜层的活性物质包括硅颗粒220和第一石墨颗粒210的混合物,另一远离负极集流体100的负极膜层的活性物质包括第二石墨颗粒310,从而使得当锂离子移动至负极片处时,部分锂离子先嵌入第二负极膜层中的第二石墨颗粒310内,剩余的锂离子嵌入第一负极膜层中,由于部分锂离子先嵌入第二负极膜层300中,使得移动至第一负极膜层100处的锂离子浓度降低,从而降低了锂离子在硅颗粒处及其附近第一石墨颗粒210处的聚集,进而减轻了锂离子浓度分布不均的现象,即降低了锂的析出,由此提高了锂离子电池的续航和寿命。

[0065] 如图3所示,本公开实施例还提供了一种负极片的制备方法,包括,

[0066] S1:获取第一石墨颗粒、硅颗粒和第二石墨颗粒,并将第一石墨颗粒与硅颗粒进行混合组成混合物料;

[0067] S2:将混合物料、第一导电剂、第一粘结剂、第一增稠剂混合均匀,以得到第一负极膜层浆料;

[0068] S3:将第二石墨颗粒、第二导电剂、第二粘结剂、第二增稠剂混合均匀,以得到第二负极膜层浆料;

[0069] S4:将第一负极膜层浆料涂敷在负极集流体的表面上,将第二负极膜层浆料涂敷

在第一负极膜层浆料表面上；

[0070] S5:对涂有第一负极膜层浆料和第二负极膜层浆料的负极集流体进行烘干。

[0071] 需要说明的是,以上制备方法可以按照以上顺序进行,也可以按照实际需要进行调换。

[0072] 示例性地,获取第一石墨颗粒、硅颗粒和第二石墨颗粒,并将第一石墨颗粒与硅颗粒进行混合组成混合物料包括:

[0073] 获取一定量的同类石墨颗粒,筛选石墨颗粒,将粒径小于预设范围的石墨颗粒作为第一石墨颗粒,其余石墨颗粒作为第二石墨颗粒。

[0074] 为了能够更好的说明一种负极片、锂离子电池及负极片的制备方法,下面将结合对比例和实施例进行详细说明。

[0075] 实施例1

[0076] (一) 负极片的制备

[0077] (1) 物料准备:

[0078] 获取第一石墨颗粒210、硅颗粒220和第二石墨颗粒310,并将第一石墨颗粒210与硅颗粒220进行混合组成混合物料。其中,获取第一石墨颗粒210、硅颗粒220和第二石墨颗粒310,并将第一石墨颗粒210与所述硅颗粒220进行混合组成混合物料包括:

[0079] 获取石墨颗粒,筛选所述石墨颗粒,将粒径小于预设范围的石墨颗粒作为第一石墨颗粒210,其余石墨颗粒作为第二石墨颗粒310。

[0080] 示例性地,获取一定量的石墨颗粒和硅颗粒220:其中,石墨颗粒的D10的粒径为5 $\mu$ m、D50的粒径为13 $\mu$ m、D90的粒径为25 $\mu$ m;将D10的石墨颗粒筛分出作为第一石墨颗粒210,剩余的除去粒径小于7 $\mu$ m的石墨颗粒作为第二石墨颗粒310,即第一石墨颗粒210的粒径范围可以为1-5 $\mu$ m;第二石墨颗粒310的粒径可以为8-27 $\mu$ m。其中,硅颗粒220的D50的粒径为8 $\mu$ m、D90的粒径为20 $\mu$ m。

[0081] 将第一石墨颗粒210与硅颗粒220按照质量比为95:5取料,并将两者进行混合后得到混合物料230。

[0082] (2) 浆料制备:

[0083] 第一负极膜层200浆料的制备,将混合物料230、第一导电剂、第一粘结剂、第一增稠剂混合均匀,以得到第一负极膜层200浆料。

[0084] 示例性地,将混合物料230、第一导电剂、第一粘结剂、第一增稠剂按96.9wt%:0.5wt%:1.3wt%:1.3wt%的质量比加入到搅拌罐中,且用去离子水配成第一负极膜层200浆料,以上比例为干料质量比,且此浆料中固含量为42%。同时,本实施例中的第一导电剂可以为导电炭黑,第一增稠剂可以为羧甲基纤维素钠,第一粘结剂可以为水乳型丁苯橡胶,第一石墨颗粒210可以为人造石墨。

[0085] 第二负极膜层300浆料的制备,将第二石墨颗粒310、第二导电剂、第二粘结剂、第二增稠剂混合均匀,以得到第二负极膜层300浆料。

[0086] 将第二石墨颗粒310、第二导电剂、第二增稠剂、第二粘结剂按96.9wt%:0.5wt%:1.3wt%:1.3wt%的质量比加入到搅拌罐中,且用去离子水配成第二负极膜层300浆料,以上比例为干料质量比,且此浆料中固含量为42%。同时,本实施例中的第二导电剂可以为导电炭黑,第二增稠剂可以为羧甲基纤维素钠,第二粘结剂可以为水乳型丁苯橡胶,第一石墨

颗粒210可以为人造石墨。

[0087] (3) 负极片的制备:

[0088] 将第一负极膜层200浆料涂敷在负集流体100的表面上,将第二负极膜层300浆料涂敷在第一负极膜层200浆料的表面上;对涂有第一负极膜层200浆料和第二负极膜层300浆料的负集流体100进行烘干。

[0089] 示例性地,利用涂布机将含硅的第一负极膜层200浆料涂敷于负集流体100的表面上,不含硅的纯石墨颗粒的第二负极膜层300涂敷于第一负极膜层200浆料的表面上。然后将其以5段烘箱进行干燥,每段烤箱的温度分别为60℃、80℃、110℃、110℃、100℃,干燥后第二负极膜层300的厚度可以为55μm,第一负极膜层200的厚度可以为55μm,使得第一负极膜层200的层厚与第二负极膜层300的厚度之比为5:5。重复涂布完成负集流体100的另一侧的双层膜层,从而使得负集流体100的两侧的表面均涂有两层负极膜层;利用辊压机进行加压处理,使得负极片的压实密度可以为1.75g/cm<sup>2</sup>,从而完成负极片的制备。

[0090] (二) 正极极片的制备

[0091] 以钴酸锂为正极活性材料,将正极活性材料、导电剂及增稠剂按照质量比为97.2:1.5:1.3的质量比加入到搅拌罐中,加入NMP(N-甲基吡咯烷酮)溶剂进行充分搅拌,并将此混合后的浆料过筛网,最终配成正极浆料。其中,正极浆料固含量为70%~75%,再利用涂布机将浆料涂覆到正极集流体上,正极集流体可以为铝箔,在120℃温度下烘干,即得到正极极片。

[0092] (三) 组装电芯

[0093] 将上述制备的负极片和正极片、隔膜一起卷绕形成卷芯,用铝塑膜包装,烘烤去除水分后注入电解液,采用热压化成工艺化成即可得到电芯。

[0094] 实施例2

[0095] 本实施例与实施例1不同的地方在于:第一负极膜层200的厚度与第二负极膜层300的厚度之比为3:7。

[0096] 实施例3

[0097] 本实施例与实施例1不同的地方在于:第一负极膜层200的厚度与第二负极膜层300的厚度之比为7:3。

[0098] 实施例4

[0099] 本实施例与实施例1不同的地方在于:第一石墨颗粒210与硅颗粒220的质量比为90:10。

[0100] 实施例5

[0101] 本实施例与实施例1不同的地方在于:第一负极膜层200中硅颗粒220的D50的粒径为9μm,D90的粒径为22μm。

[0102] 实施例6

[0103] 本实施例与实施例1不同的地方在于:石墨颗粒中D10的粒径为3μm,D50的粒径为11μm,D90的粒径为22μm,即将石墨颗粒的D10的颗粒筛选出作为第一石墨颗粒210,第一石墨颗粒210中的粒径不大于3μm,剩余的石墨颗粒除去小于7μm的颗粒作为第二石墨颗粒310。

[0104] 实施例7

[0105] 本实施例与实施例1不同的地方在于:石墨颗粒中D10的粒径为 $3\mu\text{m}$ ,D50的粒径为 $14\mu\text{m}$ ,D90的粒径为 $28\mu\text{m}$ ,即将石墨颗粒的D10的颗粒筛选出作为第一石墨颗粒210,第一石墨颗粒210中的粒径不大于 $3\mu\text{m}$ ,剩余的石墨颗粒除去小于 $7\mu\text{m}$ 的颗粒作为第二石墨颗粒310。

[0106] 对比例1

[0107] 本实施例与实施例1不同的地方在于:负极膜层为一层结构,即活性物质包括硅颗粒220和石墨颗粒,其混合后涂于负集流体100上形成具有一层负极膜层的负极片。

[0108] 对比例2

[0109] 本实施例与实施例1不同的地方在于:未筛选石墨颗粒,即直接将部分石墨颗粒作为第一石墨颗粒210,将剩余的石墨颗粒作为第二石墨颗粒310。换言之,本实施例中的并未筛选出小粒径的石墨颗粒作为第一负极膜层200中的第一石墨颗粒210,将大粒径的作为第二负极膜层300中的第二石墨颗粒310。其中,石墨颗粒的石墨颗粒中D10的粒径为 $5\mu\text{m}$ ,D50的粒径为 $13\mu\text{m}$ ,D90的粒径为 $25\mu\text{m}$ ,硅颗粒220的D50的粒径为 $8\mu\text{m}$ ,D90的粒径为 $20\mu\text{m}$ 。

[0110] 对上述制备的每种电芯在 $25^{\circ}\text{C}$ 条件下进行1.2C阶梯充电/0.7C放电,并在不同循环次数下拆解电池确认电池负极表面析锂情况,拆解结果和能量密度如下:

[0111] 表1给出实施例1-7和对比例1-2主要相关参数表

项目	能量密度 (wh/L)	500T 负极表面析 锂情况	700T 容量保持率/%	700T 膨胀率/%
实施例 1	817	0	82.57	9.58
实施例 2	815	0	86.09	9.29
实施例 3	819	1	81.7	10.21
[0112] 实施例 4	821	1	79.52	10.09
实施例 5	822	0	80.03	10.62
实施例 6	816	0	84.77	9.56
实施例 7	823	0	77.27	11.77
对比例 1	820	5	65.32	17.65
对比例 2	815	4	69.17	15.31

[0113] 在表1中,负极片表面析锂程度用0、1、2、3、4、5来表示,0代表不析锂,5代表严重析锂,1、2、3、4代表不同的析锂程度,数字越大代表析锂程度越严重。

[0114] 由表1可以看出,实施例1至实施例3是第一负极膜层200和第二负极膜层300之间厚度不同而对负极片析锂作用的影响,即当第一负极膜层200和第二负极膜层300之间的厚度为5:5和3:7时,在锂离子电池经过500T(周期)的充放电时,负极片的表面均未有锂析出;当第一负极膜层200的厚度与第二负极膜层300的厚度之比达到7:3时,在在锂离子电池经过500T(周期)的充放电时,负极片的表面锂析出程度为1。

[0115] 同时,还可以看出第一负极膜层200和第二负极膜层300之间的厚度之比对电池容量的保持率和膨胀率具有一定的影响。当第一负极膜层200和第二负极膜层300之间的厚度

为5:5、3:7和7:3时,在锂离子电池经过700T(周期)的充放电时,锂离子电池的容量保持率分别为82.57%、86.09%、81.7%;锂离子电池经过700T(周期)的充放电时,锂离子电池的膨胀率分别为9.58%、9.29%、10.21%。且其能量密度分别为817wh/L、815wh/L、819wh/L。

[0116] 由上可知,通过将负极膜层分成两层,且将活性物质为纯石墨颗粒层的第二负极膜层300设置于外层,将活性物质为石墨颗粒与硅颗粒220混合的第一负极膜层200设置于内层,从而使得当锂离子移动至负极片处时,部分锂离子先嵌入第二负极膜层300中的石墨颗粒内,剩余的锂离子嵌入第一负极膜层200中,由于部分锂离子先嵌入第二负极膜层300中,使得移动至第一负极膜层200处的锂离子浓度降低且速度变缓慢,从而使得锂离子具有足够的时间嵌入硅颗粒和第一石墨颗粒中,进而降低了锂离子在硅颗粒220处及其附近第一石墨颗粒210处的聚集密度,进而减轻了锂离子浓度分布不均的现象,即降低了锂的析出,由此提高了锂离子电池的续航能力和寿命。随着第一负极膜层200厚度的增大,锂离子电池的能量密度变化不大。但是,当第一负极膜层200较厚时,即第二负极膜层300较薄时,嵌入第二负极膜层300中的锂离子含量降低,从而导致较多的锂离子嵌入第一负极膜层200,进而增大锂离子再硅颗粒220及其附近聚集的密度,由此导致锂离子的析出。同时,随着第一负极膜层200厚度的增加,即负极片中硅颗粒220含量的增多使得锂离子电池的容量保持率能够逐渐增加;同时,随着第一负极膜层200厚度的增加,即负极片中硅颗粒220含量的增多使得锂离子电池的膨胀率也会增大。由此,在选择第一负极膜层200厚度和第二负极膜层300厚度的厚度时,需要综合考虑以得到综合性能较优异的锂离子电池。

[0117] 由实施例1和实施4可以看出,当第一负极膜层200中硅颗粒220与第一石墨颗粒210含量之比达到10:90时,锂离子电池经过电池经过500T(周期)的充放电时,负极片的表面锂析出程度为1。在锂离子电池经过700T(周期)的充放电时,锂离子电池的容量保持率为79.52%;锂离子电池经过700T(周期)的充放电时,锂离子电池的膨胀率分别为10.09%;能量密度为821wh/L。

[0118] 由此可知,当硅颗粒220含量较多时,能量密度虽然基本保持不变,但是会增大负极片表面析锂的程度,同时还能够降低锂离子电池的容量保持率,并能够增大锂离子电池的膨胀率。因此,选择加入适量的硅颗粒220才能够有效提高锂离子电池的综合性能。

[0119] 由实施例1和实施例5可以看出,当第一负极膜层200中的硅颗粒220的粒径较大时,即硅颗粒220的粒径D50达到9 $\mu\text{m}$ 、D90的粒径达到22 $\mu\text{m}$ 时,锂离子电池经过电池经过500T(周期)的充放电时,负极片的表面锂析出程度为0。在锂离子电池经过700T(周期)的充放电时,锂离子电池的容量保持率为80.03%;锂离子电池经过700T(周期)的充放电时,锂离子电池的膨胀率分别为10.62%。

[0120] 由此可知,当硅颗粒220颗粒较大时,会降低锂离子电池的容量保持率,并能够增大锂离子电池的膨胀率。因为,硅颗粒220的粒径越大其动力学性能就越差,且体积越易膨胀。因此,选择加入合理粒径的硅颗粒220才能够有效提高锂离子电池的综合性能。

[0121] 由实施例1和实施例6可以看出,当第一负极膜层200中的石墨颗粒的粒径较小时,即石墨颗粒的粒径D10达到3 $\mu\text{m}$ 、D50的粒径达到11 $\mu\text{m}$ 、D90的粒径达到22 $\mu\text{m}$ 时,即第一石墨颗粒210的粒径和第二石墨颗粒310的粒径均相应减小,但是第二石墨颗粒310的粒径仍远大于第一石墨颗粒210的粒径时,锂离子电池经过电池经过500T(周期)的充放电时,负极片的表面锂析出程度为0。在锂离子电池经过700T(周期)的充放电时,锂离子电池的容量保持率

为84.77%；锂离子电池经过700T(周期)的充放电时，锂离子电池的膨胀率分别为9.56%；且能量密度为816wh/L。

[0122] 由此可知，第一石墨颗粒210的粒径和第二石墨颗粒310的粒径均适当减小时，锂离子电池的能量密度、析锂情况及体积膨胀率均未有明显变化，但是锂离子电池的容量保持率有一定的提升。因此，可以通过适当的减小石墨颗粒的粒径，能够使得锂离子电池在保持能量密度、析锂情况及体积膨胀率基本不变的前提下，使其容量保持率提高。

[0123] 由实施例1和实施例7可以看出，当第二负极膜层300中的石墨颗粒的粒径较大时，即石墨颗粒的粒径D50达到14 $\mu$ m、D90的粒径达到28 $\mu$ m时，锂离子电池经过电池经过500T(周期)的充放电时，负极片的表面锂析出程度为0。在锂离子电池经过700T(周期)的充放电时，锂离子电池的容量保持率为77.27%；锂离子电池经过700T(周期)的充放电时，锂离子电池的膨胀率分别为11.77%；且能量密度为823wh/L。

[0124] 由此可知，当第二负极膜层300中石墨颗粒的粒径较大时，虽然锂离子电池的能量密度增大，但是锂离子电池的容量保持率呈较明显的下降趋势，同时体积膨胀率也呈交明显的增大趋势。因此，第二负极膜层300中的第二石墨颗粒310虽然粒径较大能够提高负极片的孔隙率，进而能够提高电芯保液量，降低负极片表面极化，提高负极片动力学性能，由此进一步提高了锂电池的电池的续航和寿命。但是，当其粒径过大时，会导致第二负极膜层300中的石墨颗粒数量明显的减少，进而导致第二负极膜层300中嵌入的锂离子量明显降低，由此导致较多的锂离子聚集在硅颗粒220附近，从而影响了锂离子电池的容量保持率和膨胀率。

[0125] 由对比例1可以看出，当将硅颗粒220和石墨颗粒混合的浆料涂于负极集流体上形成一层负极膜层时，其锂离子电池经过电池经过500T(周期)的充放电时，负极片的表面锂析出程度为5；在锂离子电池经过700T(周期)的充放电时，锂离子电池的容量保持率为65.32%；锂离子电池经过700T(周期)的充放电时，锂离子电池的膨胀率分别为17.65%；能量密度为820wh/L。

[0126] 由此，通过实施例1至实施例7与对比例1相比较可知，通过采用本公开实施例的结构能够有效的降低锂离子的析出程度，并能够明显的提高锂离子电池的容量保持率，降低锂离子电池的膨胀率。

[0127] 由对比例2可以看出，当未将石墨颗粒进行筛分，即直接将部分石墨颗粒作为第一石墨颗粒210，将剩余的石墨颗粒作为第二石墨颗粒310时，锂离子电池经过电池经过500T(周期)的充放电时，负极片的表面锂析出程度为4；在锂离子电池经过700T(周期)的充放电时，锂离子电池的容量保持率为69.32%；锂离子电池经过700T(周期)的充放电时，锂离子电池的膨胀率分别为15.31%；能量密度为815wh/L。

[0128] 由此，由对比例2与对比例1相比较，虽然通过将负极膜层分成两层能够使得锂离子电池的综合性能有一定的改善，但是析锂情况仍然比较严重，同时锂离子电池的容量保持率仍较低，且锂离子电池的膨胀率较大。

[0129] 进一步，通过实施例1至实施例7与对比例2相比较可知，通过采用本公开实施例的结构能够有效的降低锂离子的析出程度，并能够明显的提高锂离子电池的容量保持率，降低锂离子电池的膨胀率。即，通过将第一负极膜层200中的石墨颗粒选用较小的粒径，使其能够将硅颗粒220的外周完全包覆，从而能够有效的提高的锂离子电池整体的动力学性能，

降低锂离子的析出程度,并能够明显的提高锂离子电池的容量保持率,降低锂离子电池的膨胀率。

[0130] 进一步,通过实施例1至实施例7与对比例2相比较可知,通过采用本公开实施例的结构能够有效的降低锂离子的析出程度,并能够明显的提高锂离子电池的容量保持率,降低锂离子电池的膨胀率。即,通过将第一负极膜层中的石墨颗粒选用较小的粒径,使其能够将硅颗粒的外周完全包覆,从而能够有效的提高的锂离子电池整体的动力学性能,降低锂离子的析出程度,并能够明显的提高锂离子电池的容量保持率,降低锂离子电池的膨胀率。

[0131] 在本公开实施例的描述中,需要理解的是,术语“中心”、“纵向”、“横向”、“长度”、“宽度”、“厚度”、“上”、“下”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本公开实施例和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本公开实施例的限制。

[0132] 此外,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”“第三”的特征可以明示或者隐含地包括至少一个该特征。在本公开实施例的描述中,“多个”的含义是至少两个,例如两个,三个等,除非另有明确具体的限定。

[0133] 在本公开实施例中,除非另有明确的规定和限定,术语“安装”、“相连”、“连接”、“固定”等术语应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或成一体;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通或两个元件的相互作用关系,除非另有明确的限定。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本公开实施例中的具体含义。

[0134] 在本公开实施例中,除非另有明确的规定和限定,第一特征在第二特征“上”或“下”可以是第一和第二特征直接接触,或第一和第二特征通过中间媒介间接接触。而且,第一特征在第二特征“之上”、“上方”和“上面”可是第一特征在第二特征正上方或斜上方,或仅仅表示第一特征水平高度高于第二特征。第一特征在第二特征“之下”、“下方”和“下面”可以是第一特征在第二特征正下方或斜下方,或仅仅表示第一特征水平高度小于第二特征。

[0135] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“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公开实施例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必针对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一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外,在不相互矛盾的情况下,本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

[0136] 尽管上面已经示出和描述了本公开实施例的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性地,不能理解为对本公开实施例的限制,本领域的普通技术人员在本公开实施例的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

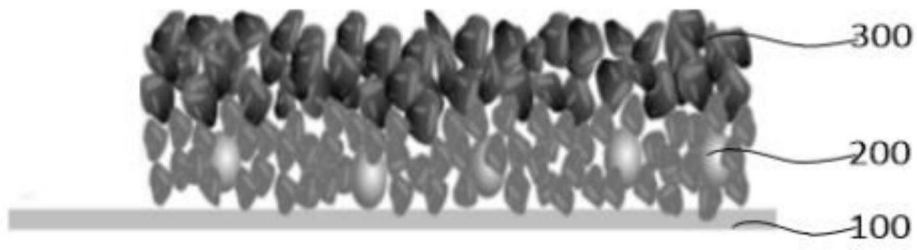


图1

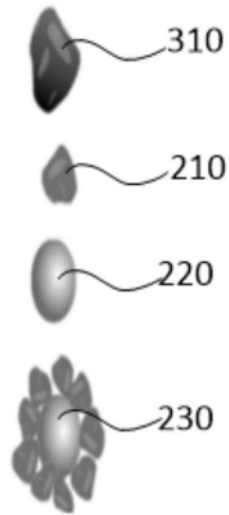


图2

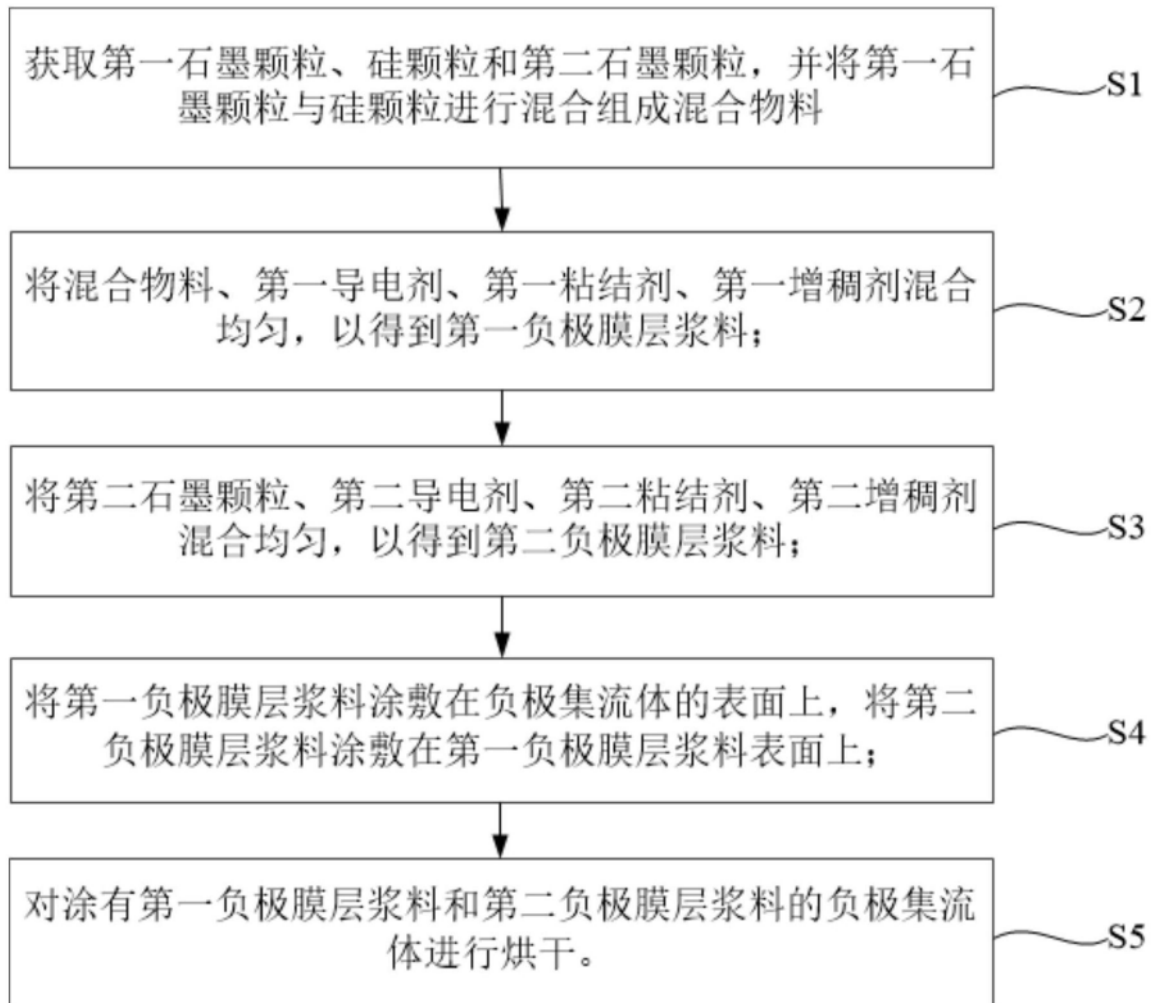


图3