(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
2022 年 1 月 20 日 (20.01.2022)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2022/012477 A1

(51) 国际专利分类号:
*H01M 4/133* (2010.01) *H01M 4/134* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/105841

(22) 国际申请日: 2021 年 7 月 12 日 (12.07.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202010688051.3 2020年7月16日 (16.07.2020) CN

(71) 申请人: 珠海冠宇电池股份有限公司 (**ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519180 (CN)。

(72) 发明人: 胡贤飞 (**HU, Xianfei**); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519180 (CN)。 余正发 (**YU, Zhengfa**); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519180 (CN)。 宋博 (**SONG, Bo**); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519180 (CN)。

(74) 代理人: 北京同立钧成知识产权代理有限公司 (**LEADER PATENT & TRADEMARK FIRM**); 中国北京市海淀区西直门北大街32号枫蓝国际A座8F-6, Beijing 100082 (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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) **Title:** SILICON-DOPED NEGATIVE ELECTRODE PLATE AND LITHIUM-ION BATTERY COMPRISING SAME

(54) 发明名称: 一种掺硅负极极片及包括该负极极片的锂离子电池

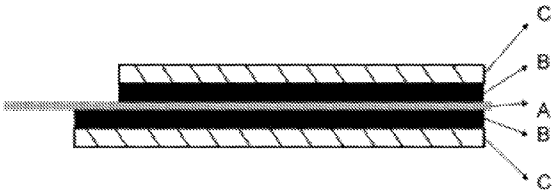



图 1

(57) **Abstract:** The present application provides a silicon-doped negative electrode plate and a lithium-ion battery comprising same. According to the present application, the two sides of a negative electrode current collector are respectively coated with two layers, i.e., a first negative electrode active substance layer and a second negative electrode active substance layer having different compositions, by means of a double-layer coating device, wherein the first negative electrode active substance layer comprises first graphite and a first silicon material, and the second negative electrode active substance layer comprises second graphite, so that a battery cell comprising the negative electrode plate has high energy density and cycle performance. In another aspect, graphite materials having different OI values ($OI=I_{004}/I_{110}$, wherein $I_{004}$ is the peak intensity of a crystal plane 004 of graphite during X-ray diffraction, and $I_{110}$ is the peak intensity of a crystal plane 110 of graphite during X-ray diffraction) are respectively used for two layers of slurry; and the OI value of the first graphite of the first negative electrode active substance layer that is tightly attached to the negative electrode current collector is greater than the OI value of the second graphite of the second negative electrode active substance layer that is distant from the negative electrode current collector.

WO 2022/012477 A1

[见续页]

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))。

This design can effectively improve the charging capability of a negative electrode and further optimize the cycle performance of the battery cell.

(57) 摘要: 本申请提供一种掺硅负极极片及包括该负极极片的锂离子电池。本申请通过双层涂布设备，在负极集流体两侧分别涂覆两层组成不同的第一负极活性物质层和第二负极活性物质层，其中，第一负极活性物质层中包括第一石墨和第一硅材料，第二负极活性物质层中包括第二石墨能够使包含该负极极片的电芯具有更高的能量密度和循环性能。另一方面，两层浆料分别使用OI值(OI＝$I_{004}/I_{110}$，其中，$I_{004}$为石墨在X射线衍射时004晶面的峰强度，$I_{110}$为石墨在X射线衍射时110晶面的峰强度)不同的石墨材料，紧贴负极集流体的第一负极活性物质层的第一石墨的OI值大于远离负极集流体的第二负极活性物质层的第二石墨的OI值，这种设计能够有效提高负极的充电能力，进一步优化电芯的循环性能。

# 一种掺硅负极极片及包括该负极极片的锂离子电池

本申请要求于2020年07月16日提交中国专利局、申请号为202010688051.3、申请名称为“一种掺硅负极极片及包括该负极极片的锂离子电池”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

本申请属于锂离子电池技术领域，具体涉及一种掺硅负极极片及包括该负极极片的锂离子电池。

## 背景技术

随着人们对手机、笔记本电脑等电子产品性能要求的逐步提高，锂离子电池的快速发展显得尤为重要。提高电池的能量密度，同时不损失循环性能，一直是锂电工作者们努力的目标。

在现有的锂离子电池负极涂布结构中，一般采用单层涂布结构，该结构的特点是涂料层各处分布均匀，但是也存在一定问题，由于在硅材料中锂的固相扩散速度比石墨低，即硅材料的嵌锂速度比石墨的要慢，导致在引入硅材料，负极容易发生充电析锂的问题。因此，提出一种既具有更高负极克容量，又不会恶化负极充电性能的掺硅负极片显得尤为重要。

## 发明内容

为了提高电芯的能量密度，使用高克容量的硅材料与石墨掺混作为负极主材是一种有效的解决方法。但由于硅材料的固有性质，随着其掺混量的提高，电芯循环性能急剧恶化，循环过程的膨胀率迅速增大，这一直是亟待解决的行业难题。

基于以上现象，本申请通过双层涂布设备，在负极集流体两侧分别涂覆两层组成不同的第一负极活性物质层和第二负极活性物质层，

其中，第一负极活性物质层中包括第一石墨和第一硅材料，第二负极活性物质层中包括第二石墨能够使包含该负极极片的电芯具有更高的能量密度和循环性能。另一方面，两层浆料分别使用OI值(OI＝$I_{004}/I_{110}$，其中，$I_{004}$为石墨在X射线衍射时004晶面的峰强度，$I_{110}$为石墨在X射线衍射时110晶面的峰强度)不同的石墨材料，紧贴负极集流体的第一负极活性物质层的第一石墨的OI值大于远离负极集流体的第二负极活性物质层的第二石墨的OI值，这种设计能够有效提高负极的充电能力，进一步优化电芯的循环性能。

本申请目的是通过如下技术方案实现的：

一种负极极片，所述负极极片包括负极集流体、第一负极活性物质层和第二负极活性物质层，所述第一负极活性物质层设置在负极集流体表面，所述第二负极活性物质层设置在所述第一负极活性物质层表面；

其中，所述第一负极活性物质层包括第一负极活性物质，所述第一负极活性物质包括第一石墨和第一硅材料；

所述第二负极活性物质层包括第二负极活性物质，所述第二负极活性物质包括第二石墨；

所述第一石墨的OI值大于所述第二石墨的OI值；OI＝$I_{004}/I_{110}$，其中，$I_{004}$为石墨在X射线衍射时004晶面的峰强度，$I_{110}$为石墨在X射线衍射时110晶面的峰强度)所述OI值表示石墨的取向指数，石墨OI值越小越有利于锂离子的扩散，同时其极限压实密度会降低。

本申请中远离集流体的负极浆料采用OI值较小的石墨，能够有效增强锂离子的扩散能力，提高负极的充电性能。靠近集流体的负极浆料采用OI值较大的石墨，能够提升负极片的压实密度，从而提升电池的能量密度。

根据本申请，所述第二负极活性材料还包括第二硅材料；所述第一硅材料在第一负极活性物质层的质量占比大于所述第二硅材料在第二负极活性物质层的质量占比。

进一步地，在一种具体的实施方式中，所述第一硅材料在第一负极活性物质层的质量占比为3-9wt%，所述第二硅材料在第二负极活

性物质层的质量占比为1-3wt%。

在另一种具体的实施方式中，所述第一硅材料在第一活性物质层的质量占比为3-9wt%，所述第二硅材料在第二负极材料物质层中的质量占比为0。

在以上两种具体的实施方式中，由于硅材料在脱嵌锂离子过程中的体积变化大，故增加其掺入量时，会导致循环过程中发生更多的颗粒破裂，引起粘接和导电失效，负极SEI不断生长，消耗锂离子和电解液，负极片增厚、活性物质脱落。宏观表现为电池的容量保持率衰减快和厚度膨胀率增长快。所述第一硅材料的质量占比较高可以提高电池的能量密度；所述第二硅材料的质量占比较低可以保证负极片第二负极活性物质层的充电和循环性能，进而提高整个电池的循环性能。

根据本申请，所述第一硅材料和所述第二硅材料的质量之和占所述第一负极活性物质层和所述第二负极活性物质层总质量的1-9wt%。

根据本申请，所述第一负极活性物质层的厚度与所述第二负极活性物质层的厚度比可以为1:9-9:1，例如为1:9、2:8、3:7、4:6、5:5、6:4、7:3、8:2、9:1。所述第一负极活性物质层越薄、第二负极活性物质层越厚，负极嵌锂能力越强，即电池充电动力学增强，大倍率充电析锂风险降低。

示例性地，所述第一负极活性物质层的厚度与所述第二负极活性物质层的厚度比为5:5，所述第一硅材料在第一负极活性物质层的质量占比为3%、5%、7%或9%，所述第二硅材料在第二负极活性物质层的质量占比为0%，1%、2%或3%，所述第一硅材料和所述第二硅材料的质量之和占所述第一负极活性物质层和所述第二负极活性物质层总质量为1.5%、3%、4.5%或6%。

示例性地，所述第一负极活性物质层的厚度与所述第二负极活性物质层的厚度比为8:2，所述第一硅材料在第一负极活性物质层的质量占比为3%、5%、7%或9%，所述第二硅材料在第二负极活性物质层的质量占比为0%、1%、2%或3%，所述第一硅材料和所述第二硅材料的质量之和占所述第一负极活性物质层和所述第二负极活性物质层总质量2.4%、4.2%、6%或7.8%。

根据本申请，所述第一负极活性物质层的厚度为20-180μm，优选为20-150μm，例如为20μm、30μm、40μm、50μm、60μm、70μm、80μm、90μm、100μm、110μm、120μm、130μm、140μm、150μm；所述第二负极活性物质层的厚度为20-180μm，优选为50-180μm，例如为50μm、60μm、70μm、80μm、90μm、100μm、110μm、120μm、130μm、140μm、150μm、160μm、170μm、180μm。

所述第一硅材料和/或第二硅材料可选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅合金中的一种或几种。

优选的，对所述第一硅材料和/或第二硅材料进行包覆处理，包覆物包括碳材料或Al、Si、Ti、Mn、V、Cr、Co或Zr中的至少一种的氧化物。需要说明的是，本申请中所提及的包覆均是在硅材料的至少部分表面进行包覆处理。

根据本申请，所述第一硅材料和/或所述第二硅材料为碳包覆的单质硅时，其中值粒径D50为0.01-1μm，所述碳包覆层的厚度为1-10nm。

根据本申请，所述第一硅材料和/或第二硅材料为硅氧化合物时，其中值粒径D50为1-10μm。

进一步地，硅氧化合物的分子式为$SiO_x$，其中，$0.5\leq x\leq 1.5$。

根据本申请，所述第一石墨的OI值为5-7，所述第二石墨的OI值为3-5，且所述第一石墨的OI值大于所述第二石墨的OI值。

根据本申请，所述第一石墨的极限压实密度大于等于所述第二石墨的极限压实密度，其中，所述极限压实密度是指石墨颗粒不被压破、脱嵌锂能力不受影响前提下的最大压实密度。

根据本申请，所述第一石墨的极限压实密度为1.75-1.83g/cm$^3$；所述第二石墨的极限压实密度为1.65-1.75g/cm$^3$。

根据本申请，所述第一石墨的中值粒径D50为10-20μm；所述第二石墨的中值粒径D50为10-20μm。

根据本申请，所述第二石墨表面包覆有硬碳，硬碳包覆层的厚度5-20nm。

根据本申请，所述第一石墨和所述第二石墨相同或不同，彼此独

立地选自人造石墨、天然石墨等中的至少一种。

根据本申请，所述第一负极活性物质层还包括第一导电剂、第一分散剂和第一粘结剂，所述第二负极活性物质层还包括第二导电剂、第二分散剂和第二粘结剂。

其中，所述第一导电剂和第二导电剂相同或不同、第一分散剂和第二分散剂相同或不同、第一粘结剂和第二粘结剂相同或不同。

根据本申请，所述第一负极活性物质层中各组分的质量百分含量为：

90-98.99wt%的第一负极活性物质、0.01-2wt%的第一导电剂、0.5-3wt%的第一分散剂、0.5-5wt%的第一粘结剂。

示例性地，所述第一导电剂的质量百分含量为0.01 wt%、0.5 wt%、1wt%、1.5wt%、2wt%；所述第一粘结剂的质量百分含量为0.5wt%、1wt%、2wt%、4wt%、5wt%，所述第一分散剂的质量百分含量为0.5wt%、1wt%、1.5wt%、2.5wt%、3wt%，所述第一负极活性物质的质量百分含量为98.99wt%、97.5wt%、95.5wt%、92wt%、90wt%。

根据本申请，所述第二负极活性物质层中各组分的质量百分含量为：

90-98.99wt%的第二负极活性物质、0 .01-2wt%的第二导电剂、0.5-3wt%的第二分散剂、0.5-5wt%的第二粘结剂。

示例性地，所述第二导电剂的质量百分含量为0.01w t%、0.5 wt%、1wt%、1.5wt%、2wt%；所述第二粘结剂的质量百分含量为0.5wt%、1wt%、2wt%、4wt%、5wt%，所述第二分散剂的质量百分含量为0.5wt%、1wt%、1.5wt%、2.5wt%、3wt%，所述第二负极活性物质的质量百分含量为98.99wt%、97.5wt%、95.5wt%、92wt%、90wt%。

其中，所述第一导电剂和第二导电剂相同或不同，彼此独立地选自导电炭黑、乙炔黑、科琴黑、导电石墨、导电碳纤维、碳纳米管、金属粉、碳纤维中的至少一种。

其中，所述第一粘结剂和第二粘结剂相同或不同，彼此独立地选自丁苯橡胶(SBR)、聚丙烯酸、聚氨酯、聚乙烯醇、聚偏氟乙烯(PVDF)、偏氟乙烯-氟化烯烃的共聚物中的至少一种。

其中，所述第一分散剂和第二分散剂相同或不同，彼此独立地选自羧甲基纤维素钠(CMC-Na)、羧甲基纤维素锂(CMC-Li)中的至少一种。

本申请还提供上述负极极片的制备方法，所述方法包括如下步骤：

1)分别配制形成第一负极活性物质层的浆料和形成第二负极活性物质层的浆料；

2)使用双层涂布机，将形成第一负极活性物质层的浆料和形成第二负极活性物质层的浆料涂覆在负极集流体表面，制备得到所述负极极片。

示例性地，步骤1)包括如下步骤：

(1-1)将第一石墨与第一硅材料掺混，加入一定比例的第一导电剂、第一粘结剂、第一分散剂，然后用水调节制成适当固含量的负极浆料A；

(1-2)将第二石墨与第二硅材料（若无第二硅材料可省去）掺混，加入一定比例的第二导电剂、第二粘结剂、第二分散剂，然后用水调节制成适当固含量的负极浆料B。

示例性地，步骤2)包括如下步骤：

使用双层涂布机，将负极浆料A涂覆在负极集流体上，烘干，将负极浆料B涂覆在负极浆料A上，烘干、辊压、分切、制片，制备得到所述负极极片。

本申请还提供一种锂离子电池，所述锂离子电池包括上述负极极片。

根据本申请，所述锂离子电池还包括正极极片、电解液、隔膜、以及铝塑膜。

根据本申请，所述正极极片中的正极活性物质为钴酸锂。

本申请的有益效果：

(1)与现有的底层采用掺硅负极、顶层和底层都含有石墨负极的负极双层涂布结构相比，本申请的负极极片能够在不损失循环性能的前提下，进一步提高负极掺硅量(提高负极克容量)，以此达到提高电池能量密度的目的；

(2)与同比例硅掺混量的负极单层涂布常规结构相比，本申请的负极极片能够在不损失能量密度的前提下，提高电池的循环性能。

## 附图说明

图1为本申请的负极极片结构示意图。

其中，A代表负极集流体，B代表第一负极活性物质层，C为第二负极活性物质层。

## 具体实施方式

下文将结合具体实施例对本申请做更进一步的详细说明。应当理解，下列实施例仅为示例性地说明和解释本申请，而不应被解释为对本申请保护范围的限制。凡基于本申请上述内容所实现的技术均涵盖在本申请旨在保护的范围内。

下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明，均为常规方法；下述实施例中所用的试剂、材料等，如无特殊说明，均可从商业途径得到。

在本申请的描述中，需要说明的是，术语“第一”、“第二”等仅用于描述目的，而并非指示或暗示相对重要性。

下述实施例中所使用的第一石墨和第二石墨的OI值是采用X射线衍射(XRD)测试得到的。

下述实施例中所使用的第一石墨和第二石墨的极限压实密度是通过制备不同压实密度的负极片，将这些极片辊压后拍摄SEM观察颗粒完整度，并组装电池测试性能的方法确定。

实施例1

(1)负极片的制备

(1-1)第一负极活性物质浆料(记为负极浆料A)的制备

将第一石墨(人造石墨，OI值为5.8，极限压实密度为1.8g/cm$^3$，D50为14.6μm)、第一硅材料(硅氧化物，$SiO_x$，x=1，D50为6.2μm)、

第一导电剂(质量比1:1的导电炭黑和碳纳米管)、第一粘结剂(丁苯橡胶)和第一分散剂(CMC-Na)按88:8:1:1:2的质量比混合，然后加入水搅拌制成负极浆料A；

(1-2)第二负极活性物质浆料(记为负极浆料B)的制备

将第二石墨(人造石墨，OI值为3.5，极限压实密度为1.7g/cm$^3$，D50为15.2μm，硬碳包覆层厚度为5nm)、第二硅材料(硅氧化物，$SiO_x$，x=1，D50为6.2μm)、第二导电剂(质量比1:1的导电炭黑和碳纳米管)、第二粘结剂(丁苯橡胶)和第二分散剂(CMC-Na)按95:2:0.5:1:1.5的质量比混合，然后加入水搅拌制成负极浆料B。

(1-3)然后通过双层涂布设备把负极浆料A和负极浆料B按5:5的质量比一次涂布在负极集流体上(双面涂布)，烘干、辊压(压实密度为p＝1.8g/cm$^3$。实验表明，采用负极双层涂布结构时，若第一石墨与第二石墨的极限压实密度差距不超过0.15g/cm$^3$，则负极片辊压压实密度可以采用较大石墨的极限压实密度，此时极限压实密度较小的石墨颗粒不会被破坏)、分切、制片，制备得到负极极片。所述负极极片中第一负极活性物质层(单侧)和第二负极活性物质层(单侧)的厚度均为90μm；硅材料掺混量在整个负极活性物质中的占比为5wt％。

(2)正极片的制备

将正极活性物质(钴酸锂)、导电剂(导电炭黑)、粘结剂(PVDF)按7.8:1.1:1 .1的质量比混合，然后加入的N-甲基吡咯烷酮搅拌分散制成正极浆料；然后把正极浆料涂布在正极集流体上(双面涂布)，烘干、辊压、分切、制片，制备得到正极极片。

(3)电池的制备

将第一步制得的负极极片与第二步制得的正极极片与隔膜卷绕制成卷芯，再与铝塑膜一起封装制成电池，然后进行注液、陈化、化成、二次封装、分选等工序，最后对电池的能量密度和循环性能进行测试。

所述电极材料的制备环境温度应保持在20～30℃，湿度≤40％RH。

所述电极材料的制备用到的设备包括：搅拌机、涂布机、辊压机、分切机、制片机、超声波点焊机、顶侧封机、喷码机、贴膜机、注液

机、化成柜、冷压机、分选柜、真空烘箱等。

实施例2-9和对比例1-5

实施例2-9和对比例1-5的锂离子电池的制备同实施例1，区别仅在于石墨的选择不同、负极浆料中各组分的投料比不同、以及涂覆的结构不同，具体参见表1所示；其中，对比例2-4的负极极片中负极集流体一侧表面仅涂覆一层浆料，所述浆料形成的负极活性物质层的厚度为180μm，其他实施例和对比例的负极极片中负极集流体一侧表面均为涂覆两层浆料，所述两层浆料形成的两层负极活性物质层的厚度之和为180μm。

实施例10-12

实施例10的锂离子电池的制备方法与实施例1基本一致，其中实施例10的区别仅在于第一硅材料和第二硅材料与实施例1不同，实施例10的第一硅材料和第二硅材料均为碳包覆的单质硅（D50=100nm，碳包覆层厚度5nm），实施例11-12的区别仅在于第二石墨材料的硬碳包覆厚度与实施例1 不同，实施例11的第二石墨材料的硬碳包覆层厚度为15nm，实施例12的第二石墨包覆层厚度为20nm。

对上述实施例和对比例的电池进行性能测试和能量密度测试，测试过程如下：

1)能量密度测试：

将制作完成的电池用600g PPG测厚仪测试电池的厚度(单位mm)，以电池的型号确定长度和宽度(单位mm)，并视为固定值。能量密度(Energy Density，ED，单位Wh/L)＝分选放电能量值(Wh)/电池厚度/电池长度/电池宽度*1000。

2)循环性能测试和电池厚度膨胀率测试：

采用蓝电测试柜测试电池的循环性能，25℃下在4.45V-2.75V电压范围内以0.7C/0.5C倍率对电池进行充放电循环，循环前用600g PPG测厚仪测试电池的初始半电(3.87V)厚度，之后每循环50次测一次

电池的满电厚度。

容量保持率(%)＝当前循环次数放电容量(mAh)/首次放电容量(mAh)*100%。

电池厚度膨胀率(%)＝当前循环次数电池厚度(mm)/初始厚度(mm)*100%。

测试结果如表2所示。

表1

| | 第一石墨 | | | 第二石墨 | | | 浆料A中各物质的质量比 | 浆料B中各物质的质量比 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | D50粒径/um | OI值 | 极限压实密度/g·cm$^{-3}$ | D50粒径/μm | OI值 | 极限压实密度/g·cm$^{-3}$ | | |
| 实施例1 | 14.6 | 5.8 | 1.8 | 15.2 | 3.5 | 1.7 | 88:8:1:1:2 | 95:2:0.5:1:1.5 |
| 实施例2 | 14.6 | 5.8 | 1.8 | 15.2 | 3.5 | 1.7 | 90:6:1:1:2 | 95:2:0.5:1:1.5 |
| 实施例3 | 14.6 | 5.8 | 1.8 | 15.2 | 3.5 | 1.7 | 92:4:1:1:2 | 95:2:0.5:1:1.5 |
| 实施例4 | 14.6 | 5.8 | 1.8 | 15.2 | 3.5 | 1.7 | 88:8:1:1:2 | 94:3:0.5:1:1.5 |
| 实施例5 | 14 | 6.4 | 1.83 | 15.2 | 3.5 | 1.7 | 88:8:1:1:2 | 95:2:0.5:1:1.5 |
| 实施例6 | 14.6 | 5.8 | 1.8 | 15.2 | 3.5 | 1.7 | 84:12:1:1:2 | 95:2:0.5:1:1.5 |
| 实施例7 | 14.6 | 5.8 | 1.8 | 15.2 | 3.5 | 1.7 | 88:8:1:1:2 | 92:5:0.5:1:1.5 |
| 实施例8 | 14.2 | 3.1 | 1.58 | 15.2 | 3.5 | 1.7 | 88:8:1:1:2 | 95:2:0.5:1:1.5 |
| 实施例9 | 14.6 | 5.8 | 1.8 | 15.2 | 3.5 | 1.7 | 88:8:1:1:2 | 97:0:0.5:1:1.5 |
| 实施例10 | 14.6 | 5.8 | 1.8 | 15.2 | 3.5 | 1.7 | 88:8:1:1:2 | 97:0:0.5:1:1.5 |
| 实施例11 | 14.6 | 5.8 | 1.8 | 15.2 | 3.5 | 1.7 | 88:8:1:1:2 | 95:2:0.5:1:1.5 |
| 实施例12 | 14.6 | 5.8 | 1.8 | 15.2 | 3.5 | 1.7 | 88:8:1:1:2 | 95:2:0.5:1:1.5 |
| 对比例1 | 14.6 | 5.8 | 1.8 | 15.2 | 3.5 | 1.7 | 96:0:1:1:2 | 95:2:0.5:1:1.5 |
| 对比例2 | 14.6 | 5.8 | 1.8 | / | / | / | 91:5:1:1:2 | / |
| 对比例3 | / | / | / | 15.2 | 3.5 | 1.7 | / | 95:2:0.5:1:1.5 |
| 对比例4 | 14.6 | 5.8 | 1.8 | / | / | / | 88:8:1:1:2 | / |
| 对比例5 | 15.2 | 3.5 | 1.7 | 14.6 | 5.8 | 1.7 | 95:2:0.5:1:1.5 | 88:8:1:1:2 |
| 备注：浆料A中各物质的质量比是指得第一石墨、第一硅材料、第一导电剂、第一粘结剂和第 | | | | | | | | |

一分散剂的质量比；浆料B中各物质的质量比是指得是第二石墨、第二硅材料、第二导电剂、第二粘结剂和第二分散剂的质量比。

表2

| | 能量密度(Wh/L) | 400圈容量保持率 | 400圈电池厚度膨胀率 |
|---|---|---|---|
| 实施例1 | 780 | 92% | 8% |
| 实施例2 | 777 | 93% | 7.5% |
| 实施例3 | 774 | 94% | 6.9% |
| 实施例4 | 782 | 90% | 8.6% |
| 实施例5 | 787 | 90% | 8.2% |
| 实施例6 | 786 | 80% | 10.3% |
| 实施例7 | 785 | 85% | 9.9% |
| 实施例8 | 760 | 95% | 7.1% |
| 实施例9 | 777 | 92% | 7.6% |
| 实施例10 | 782 | 89% | 9% |
| 实施例11 | 777 | 93% | 8% |
| 实施例12 | 770 | 94% | 8% |
| 对比例1 | 768 | 96% | 4.2% |
| 对比例2 | 780 | 86% | 10% |
| 对比例3 | 751 | 96.5% | 4.9% |
| 对比例4 | 789 | 82% | 9.5% |
| 对比例5 | 780 | 88% | 8.6% |

对比上表实施例1-3和对比例1、实施例6可知，实施例1-3中，当负极浆料A中硅氧材料占第一负极活性物质层总质量的比例在1-9wt%之间且逐渐减少时，每减少2wt%，电池的能量密度约减小3Wh/L，循环容量保持率约上升1%。实施例6中的负极浆料A中硅氧材料占第一负极活性物质层总质量的比例为12wt%，电池的能量密度相比实施例1提高了6Wh/L，只是容量保持率骤降了12%；对比例1中的负极浆

料A中无硅氧材料，虽然容量保持率提高了4%，但电池的能量密度下降了12Wh/L。

对比上表实施例1、实施例4、实施例7和实施例9可知，实施例1和实施例4中，当负极浆料B中硅氧材料占第二负极活性物质层总质量的比例在1-3wt%之间变化时，电池的能量密度和循环容量保持率呈负相关稍有变化。实施例7中的负极浆料B中硅氧材料占第二负极活性物质层总质量的比例为5wt%，电池的能量密度相比实施例1提高了5Wh/L，只是容量保持率骤降了7%；实施例9中的负极浆料B中无硅氧材料，能量密度相比实施例1虽然下降了3Wh/L，但容量保持率提升了2%。

对比上表实施例1、实施例5和实施例8，当第一石墨的极限压实密度提高至1.83g/cm$^3$时，负极极片整体压实可提高至1.83g/cm$^3$，故实施例5的能量密度比实施例1的能量密度提高了7Wh/L，又因为该石墨OI值较高，故容量保持率下降了2%。实施例8中的第一石墨的极限压实密度降低至1.58g/cm$^3$时，负极极片整体压实降低至第二石墨的1.7g/cm$^3$，实施例8的容量保持率比实施例1提高了3%，但是能量密度比实施例1的能量密度降低了20Wh/L。

将实施例1与对比例2相比，二者负极片的硅氧掺混量相同，都占负极活性物质的5wt%，电池的能量密度相同，但在对比例3的负极单层涂布结构中，电池循环容量保持率比实施例1低了6%。

将实施例1与对比例3相比，对比例4相当于仅涂覆浆料B，负极压实密度为1.7g/cm$^3$，硅氧掺混量为2%的单层涂布结构。虽然其400圈的容量保持率比实施例1高4.5%，但能量密度降低了29Wh/L。

将实施例1与对比例4相比，对比例5相当于仅涂覆浆料A，负极压实密度为1.8g/cm$^3$，硅氧掺混量为8%的单层涂布结构。虽然其能量密度比实施例1高9Wh/L，但400圈的容量保持率下降了10%。

将实施例1与对比例5相比，对比例5相当于将实施例1的第一活性物质层和第二活性物质层调换位置，能量密度不变，但400圈的容量保持率下降了4%。

将实施例1和实施例10对比，实施例10使用了碳包覆的单质硅，

虽然能量密度提升了2Wh/L，但是400圈容量保持率下降了3%，且400圈电池厚度膨胀率增加了1%。

将实施例11-12与实施例1对比，实施例11-12的第二石墨的硬碳包覆层厚度增加，会导致第二石墨材料的首次库伦效率下降，且包覆量越大，库伦效率下降越多，因此，实施例11-12的能量密度较实施例1低，但循环保持率相比实施例1有提高。

上文说明摘要整理出数个实施例的特征，这使得所属技术领域中具有通常知识者能够更加理解本申请的多种方面。所属技术领域中具有通常知识者可轻易地使用本申请作为基础，以设计或修改其他组合物，以便实现与此处申请的实施例相同的目的及/或达到相同的优点。所属技术领域中具有通常知识者亦可理解，这些均等的实例并未悖离本申请的精神与范畴，且其可对本申请进行各种改变、替换与修改，而不会悖离本申请的精神与范畴。虽然本文中所揭示的方法已参考以具体次序执行的具体操作加以描述，但应理解，可在不脱离本申请的教示的情况下组合、细分或重新排序这些操作以形成等效方法。因此，除非本文中特别指示，否则操作的次序及分组不是对本申请的限制。

以上，对本申请的实施方式进行了说明。但是，本申请不限定于上述实施方式。凡在本申请的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请的保护范围之内。

# 权 利 要 求 书

1、一种负极极片，所述负极极片包括负极集流体、第一负极活性物质层和第二负极活性物质层，所述第一负极活性物质层设置在负极集流体表面，所述第二负极活性物质层设置在所述第一负极活性物质层表面；

其中，所述第一负极活性物质层包括第一负极活性物质，所述第一负极活性物质包括第一石墨和第一硅材料；

所述第二负极活性物质层包括第二负极活性物质，所述第二负极活性物质包括第二石墨；

所述第一石墨的OI值大于所述第二石墨的OI值；其中，OI＝$I_{004}/I_{110}$；$I_{004}$为石墨在X射线衍射时004晶面的峰强度，$I_{110}$为石墨在X射线衍射时110晶面的峰强度。

2、根据权利要求1所述的负极极片，其中，所述第二负极活性物质还包括第二硅材料；所述第一硅材料在第一负极活性物质层的质量占比大于所述第二硅材料在第二负极活性物质层的质量占比。

3、根据权利要求2所述的负极极片，其中，所述第一硅材料在第一负极活性物质层的质量占比为3-9wt％，所述第二硅材料在第二负极活性物质层的质量占比为1-3wt％。

4、根据权利要求2所述的负极极片，其中，所述第一硅材料在第一活性物质层的质量占比为3-9wt%，所述第二硅材料在第二负极材料物质层中的质量占比为0。

5、根据权利要求2-4任一项所述的负极极片，其中，所述第一硅材料和所述第二硅材料的质量之和占所述第一负极活性物质层和所述第二负极活性物质层总质量的1-9wt％。

6、根据权利要求1-5任一项所述的负极极片，其中，所述第一负极活性物质层的厚度与所述第二负极活性物质层的厚度比为1:9-9:1。

7、根据权利要求1-6任一项所述的负极极片，其中，所述第一负极活性物质层的厚度为20-180μm。

8、根据权利要求1-7任一项所述的负极极片，其中，所述第二负

极活性物质层的厚度为20-180μm。

9、根据权利要求1所述的负极极片，其中，所述第一石墨的OI值为5-7，所述第二石墨的OI值为3-5。

10、根据权利要求1-9任一项所述的负极极片，其中，所述第一硅材料选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅合金中的一种或几种。

11、根据权利要求10所述的负极极片，其特征在于，对所述第一硅材料进行包覆处理，包覆物包括碳材料或Al、Si、Ti、Mn、V、Cr、Co或Zr中的至少一种的氧化物。

12、根据权利要求11所述的负极极片，其特征在于，所述第一硅材料为碳包覆的单质硅，所述碳包覆的单质硅的中值粒径D50为0.01-1μm，碳包覆层的厚度为1-10nm。

13、根据根据权利要求2-5任一项所述的负极极片，其中，所述第二硅材料选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅合金中的一种或几种。

14、根据权利要求13所述的负极极片，其中，对所述第二硅材料进行包覆处理，包覆物包括碳材料或Al、Si、Ti、Mn、V、Cr、Co或Zr中的至少一种的氧化物。

15、根据权利要求14所述的负极极片，其中，所述第二硅材料为碳包覆的单质硅，所述碳包覆的单质硅的中值粒径D50为0.01-1μm，碳包覆层的厚度为1-10nm。

16、根据权利要求10或11所述的负极极片，其中，所述硅氧化合物的中值粒径D50为1-10μm。

17、根据权利要求1-16任一项所述的负极极片，其中，所述第一石墨的极限压实密度为1.75-1.83g/cm$^3$；所述第二石墨的极限压实密度为1.65-1.75g/cm$^3$。

18、根据权利要求1-17任一项所述的负极极片，其中，所述第一石墨的中值粒径D50为10-20μm，所述第二石墨的中值粒径D50为10-20μm。

19、根据权利要求1-18任一项所述的负极极片，其中，所述第二

石墨表面包覆有硬碳，硬碳包覆层的厚度为5-20nm。

20、根据权利要求1-19任一项所述的负极极片，其中，所述第一负极活性物质层还包括第一导电剂、第一分散剂和第一粘结剂；所述第一负极活性物质层中各组分的质量百分含量为：90-98.99wt%的第一负极活性物质、0.01-2wt%的第一导电剂、0.5-3wt%的第一分散剂、0.5-5wt%的第一粘结剂。

21、根据权利要求1-20任一项所述的负极极片，其中，所述第二负极活性物质层还包括第二导电剂、第二分散剂和第二粘结剂；所述第二负极活性物质层中各组分的质量百分含量为：90-98.99wt%的第二负极活性物质、0.01-2wt%的第二导电剂、0.5-3wt%的第二分散剂、0.5-5wt%的第二粘结剂。

22、一种锂离子电池，所述锂离子电池包括权利要求 1-21 任一项所述的负极极片。

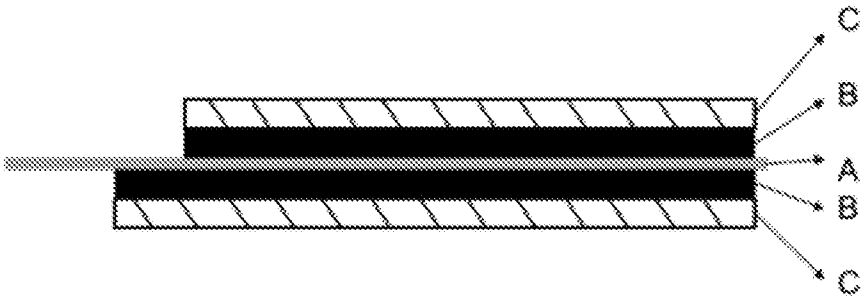



图 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/CN2021/105841**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)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)

CNTXT; CNABS; VEN; WOTXT; USTXT; EPTXT; OETXT; ENTXTC; CNKI; 万方: 石墨, 层, 第二, 双层, 硅, 取向指数, 110, 004, graphite, layer, second, double layer, silicon, Si, orientation index, OI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| PX | CN 111628141 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 04 September 2020 (2020-09-04)<br>description, paragraphs 7-44 | 1-22 |
| PX | CN 113036298 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 25 June 2021 (2021-06-25)<br>description paragraphs 5-9, 30-44, 56-59 | 1-22 |
| PX | CN 113097427 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 09 July 2021 (2021-07-09)<br>description paragraphs 31-36, 39, 53-66 | 1-22 |
| Y | CN 111344884 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD. et al.) 26 June 2020 (2020-06-26)<br>description, paragraphs 7-60 | 1-22 |
| Y | CN 108140810 A (LG CHEMICAL LTD.) 08 June 2018 (2018-06-08)<br>description, paragraphs [0025]-[0033] | 1-22 |
| Y | CN 110710030 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 17 January 2020 (2020-01-17)<br>description, paragraphs 9-49 | 1-22 |
| A | CN 110993891 A (ZHUHAI GUANYU BATTERY CO., LTD.) 10 April 2020 (2020-04-10)<br>entire document | 1-22 |

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ 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 |
|---|---|
| **30 September 2021** | **15 October 2021** |

| Name and mailing address of the ISA/CN | Authorized officer |
|---|---|
| **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)**<br>**No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**<br>**China** | |
| Facsimile No. **(86-10)62019451** | Telephone No. |

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | CN 105552373 A (SHANGHAI SHANSHAN TECH CO., LTD.) 04 May 2016 (2016-05-04)<br>entire document | 1-22 |
| A | KR 20200073801 A (LG CHEMICAL LTD.) 24 June 2020 (2020-06-24)<br>entire document | 1-22 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/CN2021/105841**

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | | | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CN | 111628141 | A | 04 September 2020 | CN | 111628141 | B | 25 May 2021 |
| CN | 113036298 | A | 25 June 2021 | | None | | |
| CN | 113097427 | A | 09 July 2021 | | None | | |
| CN | 111344884 | A | 26 June 2020 | EP | 3780169 | A1 | 17 February 2021 |
| | | | | WO | 2019187537 | A1 | 03 October 2019 |
| | | | | US | 2021013496 | A1 | 14 January 2021 |
| | | | | JP | WO2019187537 | A1 | 25 March 2021 |
| CN | 108140810 | A | 08 June 2018 | PL | 3341988 | T3 | 21 September 2020 |
| | | | | EP | 3341988 | A1 | 04 July 2018 |
| | | | | EP | 3341988 | B1 | 27 May 2020 |
| | | | | JP | 2019508839 | A | 28 March 2019 |
| | | | | JP | 6820341 | B2 | 27 January 2021 |
| | | | | US | 2018287145 | A1 | 04 October 2018 |
| | | | | KR | 20180004587 | A | 12 January 2018 |
| | | | | KR | 101995373 | B1 | 24 September 2019 |
| | | | | WO | 2018008953 | A1 | 11 January 2018 |
| | | | | JP | 2021048142 | A | 25 March 2021 |
| | | | | CN | 108140810 | B | 27 July 2021 |
| CN | 110710030 | A | 17 January 2020 | WO | 2018225515 | A1 | 13 December 2018 |
| | | | | US | 2020119336 | A1 | 16 April 2020 |
| | | | | JPWO | 2018225515 | A1 | 09 April 2020 |
| CN | 110993891 | A | 10 April 2020 | | None | | |
| CN | 105552373 | A | 04 May 2016 | | None | | |
| KR | 20200073801 | A | 24 June 2020 | | None | | |

# 国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2021/105841

A. 主题的分类

H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i

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

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

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）)

CNTXT;CNABS;VEN;WOTXT;USTXT;EPTXT;OETXT;ENTXTC;CNKI;万方:石墨，层，第二，双层，硅，取向指数，110，004，graphite，layer，second，double layer，silicon，Si，orientation index，OI

C. 相关文件

| 类 型* | 引用文件，必要时，指明相关段落 | 相关的权利要求 |
|---|---|---|
| PX | CN 111628141 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2020年 9月 4日 (2020-09-04)<br>说明书第7-44段 | 1-22 |
| PX | CN 113036298 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年 6月 25日 (2021-06-25)<br>说明书第5-9、30-44、56-59段 | 1-22 |
| PX | CN 113097427 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2021年 7月 9日 (2021-07-09)<br>说明书第31-36、39、53-66段 | 1-22 |
| Y | CN 111344884 A (松下电器产业株式会社 等) 2020年 6月 26日 (2020-06-26)<br>说明书第7-60段 | 1-22 |
| Y | CN 108140810 A (株式会社LG化学) 2018年 6月 8日 (2018-06-08)<br>说明书第25-33段 | 1-22 |
| Y | CN 110710030 A (三洋电机株式会社) 2020年 1月 17日 (2020-01-17)<br>说明书第9-49段 | 1-22 |
| A | CN 110993891 A (珠海冠宇电池有限公司) 2020年 4月 10日 (2020-04-10)<br>全文 | 1-22 |

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"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）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"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

"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

"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

"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

"&" 同族专利的文件

| 国际检索实际完成的日期 | 国际检索报告邮寄日期 |
|---|---|
| 2021年 9月 30日 | 2021年 10月 15日 |
| ISA/CN的名称和邮寄地址<br>中国国家知识产权局(ISA/CN)<br>中国 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088<br>传真号 (86-10)62019451 | 受权官员<br>谢波<br>电话号码 86-(20)-28958929 |

C. 相关文件

| 类 型* | 引用文件，必要时，指明相关段落 | 相关的权利要求 |
|---|---|---|
| A | CN 105552373 A (上海杉杉科技有限公司) 2016年 5月 4日 (2016-05-04)<br>全文 | 1-22 |
| A | KR 20200073801 A (LG CHEMICAL LTD) 2020年 6月 24日 (2020-06-24)<br>全文 | 1-22 |

# 国际检索报告
## 关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2021/105841

| 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 | 111628141 | A | 2020年 9月 4日 | CN | 111628141 | B | 2021年 5月 25日 |
| CN | 113036298 | A | 2021年 6月 25日 | | 无 | | |
| CN | 113097427 | A | 2021年 7月 9日 | | 无 | | |
| CN | 111344884 | A | 2020年 6月 26日 | EP | 3780169 | A1 | 2021年 2月 17日 |
| | | | | WO | 2019187537 | A1 | 2019年 10月 3日 |
| | | | | US | 2021013496 | A1 | 2021年 1月 14日 |
| | | | | JP | WO2019187537 | A1 | 2021年 3月 25日 |
| CN | 108140810 | A | 2018年 6月 8日 | PL | 3341988 | T3 | 2020年 9月 21日 |
| | | | | EP | 3341988 | A1 | 2018年 7月 4日 |
| | | | | EP | 3341988 | B1 | 2020年 5月 27日 |
| | | | | JP | 2019508839 | A | 2019年 3月 28日 |
| | | | | JP | 6820341 | B2 | 2021年 1月 27日 |
| | | | | US | 2018287145 | A1 | 2018年 10月 4日 |
| | | | | KR | 20180004587 | A | 2018年 1月 12日 |
| | | | | KR | 101995373 | B1 | 2019年 9月 24日 |
| | | | | WO | 2018008953 | A1 | 2018年 1月 11日 |
| | | | | JP | 2021048142 | A | 2021年 3月 25日 |
| | | | | CN | 108140810 | B | 2021年 7月 27日 |
| CN | 110710030 | A | 2020年 1月 17日 | WO | 2018225515 | A1 | 2018年 12月 13日 |
| | | | | US | 2020119336 | A1 | 2020年 4月 16日 |
| | | | | JPWO | 2018225515 | A1 | 2020年 4月 9日 |
| CN | 110993891 | A | 2020年 4月 10日 | | 无 | | |
| CN | 105552373 | A | 2016年 5月 4日 | | 无 | | |
| KR | 20200073801 | A | 2020年 6月 24日 | | 无 | | |