



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112968148 A

(43) 申请公布日 2021.06.15

(21) 申请号 202110333740.7

(22) 申请日 2021.03.29

(71) 申请人 欣旺达电动汽车电池有限公司

地址 518000 广东省深圳市光明新区公明
街道塘家南十八号路欣旺达工业园

(72) 发明人 成建 刘俊辰 金柳兵 安黎
张耀

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

代理人 张建珍

(51) Int.Cl.

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

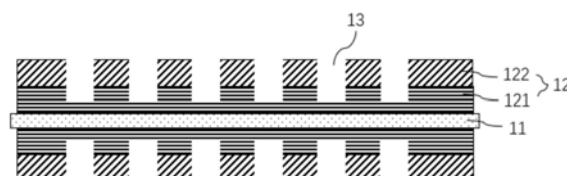
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

一种锂离子电池负极片和锂离子电池

(57) 摘要

本申请公开了一种锂离子电池负极片和锂离子电池,该锂离子电池负极片包括集流体和负极活性材料层,负极活性材料层包括依次层叠设于集流体表面的第一负极活性材料层和第二负极活性材料层,第一负极活性材料层的锂离子动力学性能大于第二负极活性材料层的锂离子动力学性能;负极活性材料层上设有若干孔洞,孔洞自第二负极活性材料层的表面延伸至第一负极活性材料层的内部。该锂离子电池负极片对锂离子有诱导作用,可诱导锂离子优先沉积在第一负极活性材料层的孔洞内,提高电池的防过充能力;其若应用于锂离子电池的制备,无需额外增加防过充的外部装置,降低成本;且无需额外添加电解液添加剂,可避免电解液添加剂的加入而产生其他不利的副反应。



1. 一种锂离子电池负极片,其特征在于,包括:

集流体;

负极活性材料层,所述负极活性材料层包括第一负极活性材料层和第二负极活性材料层;

所述第一负极活性材料层和所述第二负极活性材料层依次层叠设于所述集流体的表面;在同等条件下,采用所述第一负极活性材料层构建的锂离子电池的直流电阻小于采用所述第二负极活性材料层构建的锂离子电池的直流电阻;所述负极活性材料层上设有若干孔洞,所述孔洞自所述第二负极活性材料层上背离所述第一负极活性材料层的表面延伸至所述第一负极活性材料层的内部。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池负极片,其特征在于,所述第一负极活性材料层的材料包括第一活性材料,所述第一活性材料选自人造石墨、天然石墨、中间相碳材料、硬碳、软碳、多孔碳、锡中的至少一种;所述第二负极活性材料层的材料包括第二活性材料,所述第二活性材料选自硅、氧化亚硅、氧化硅、硅碳复合材料、锡碳复合材料、合金类材料、金属氧化物中的至少一种。

3. 根据权利要求2所述的锂离子电池负极片,其特征在于,所述第一负极活性材料层的材料还包括第一粘结剂和第一导电剂,所述第一活性材料、所述第一粘结剂和所述第一导电剂的质量比为 $(92\sim 97):(1\sim 3):(1\sim 6)$;所述第二负极活性材料层的材料还包括第二粘结剂和第二导电剂,所述第二活性材料、所述第二粘结剂和所述第二导电剂的质量比为 $(92\sim 97):(1\sim 3):(1\sim 6)$ 。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池负极片,其特征在于,所述第二负极活性材料层的厚度占所述负极活性材料层的厚度的 $50\%\sim 90\%$ 。

5. 根据权利要求4所述的锂离子电池负极片,其特征在于,所述第二负极活性材料层的厚度为 $5\sim 80\mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求4所述的锂离子电池负极片,其特征在于,所述孔洞在所述第一负极活性材料层的深度为所述第一负极活性材料层的厚度的 $5\%\sim 95\%$ 。

7. 根据权利要求6所述的锂离子电池负极片,其特征在于,所述孔洞的孔径为 $5\sim 40\mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求7所述的锂离子电池负极片,其特征在于,在所述负极活性材料层上,所述孔洞的体积占所述负极活性材料层的体积的 $5\sim 50\%$ 。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的锂离子电池负极片,其特征在于,所述集流体的两表面均设有所述负极活性材料层。

10. 一种锂离子电池,其特征在于,包括权利要求1至9中任一项所述的锂离子电池负极片。

一种锂离子电池负极片和锂离子电池

技术领域

[0001] 本申请涉及锂离子电池技术领域,尤其是涉及一种锂离子电池负极片和锂离子电池。

背景技术

[0002] 近年来,锂离子电池作为一种具有高能量密度和功率密度的绿色二次电池,广泛应用于电动车领域。但现有锂离子电池的电解液成分一般为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等易燃有机溶剂,一旦发生热失控将会导致剧烈的燃烧甚至爆炸,因此,锂离子电池的安全问题也越来越引起了人们广泛关注。

[0003] 过充引发锂离子电池热失控的主要原因包括金属锂沉积导致内短路和电解液分解产气。当过充发生时,负极嵌锂越来越多而达到饱和,多余的锂会以金属锂的形式在负极表面形成锂枝晶,锂枝晶的生长会刺穿隔膜从而导致电芯发生内短路。而电池电压会随着过充进行而不断升高,进而达到电解液分解电压使得电解液分解产气,产气量的增加会导致内部气压增大超过开阀压力使得电芯防爆阀开阀。目前,防止锂离子电池过充的方法主要有增加外部保护装置和加入新型电解液添加剂。其中,加入防止过充的外部装置会增加电芯制作成本;而引入新型电解液添加剂可能会导致新的副反应发生。

发明内容

[0004] 本申请旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此,本申请提出一种锂离子电池负极片和锂离子电池。

[0005] 本申请的第一方面,提供一种锂离子电池负极片,包括:

[0006] 集流体;

[0007] 负极活性材料层,所述负极活性材料层包括第一负极活性材料层和第二负极活性材料层;所述第一负极活性材料层和所述第二负极活性材料层依次层叠设于所述集流体的表面;同等条件下,采用所述第一负极活性材料层构建的锂离子电池的直流电阻小于采用所述第二负极活性材料层构建的锂离子电池的直流电阻;所述负极活性材料层上设有若干孔洞,所述孔洞自所述第二负极活性材料层上背离所述第一负极活性材料层的表面延伸至所述第一负极活性材料层的内部。

[0008] 其中,直流电阻(DCR)是指工作条件下,锂离子电池电压变化与相应的放电电流变化之比。同等条件包括在同等条件下构建锂离子电池,并在同等条件下进行锂离子电池的直流电阻测试。以上同等条件下,只改变锂离子电池负极片的负极活性材料层构建锂离子电池,所构建锂离子电池的直流电阻DCR值越小说明锂离子电池中的电子传输阻碍越小,从而可说明相应的负极活性材料层的锂离子动力学性能越好。因此,在同等条件下,采用第一负极活性材料层构建的锂离子电池的直流电阻小于采用第二负极活性材料层构建的锂离子电池的直流电阻,可反映第一负极活性材料层的锂离子动力学性能大于第二负极活性材料层的锂离子动力学性能。

[0009] 根据本申请实施例的锂离子电池负极片,至少具有如下有益效果:该锂离子电池负极片通过在集流体上设置负极活性材料层,具体包括在集流体上按照锂离子动力学性能递减依次设置第一负极活性材料层和第二负极活性材料层,并在负极活性材料层上设置自第二负极活性材料层的表面延伸至第一负极活性材料层内部的孔洞,通过以上结构设置,孔洞处的负极材料容量与正极材料容量的N/P比较小且小于1,使得孔洞处负极不足,因此,孔洞处会优先实现锂沉积;并且,孔洞处离集流体较近,电子传输路径较短,孔洞处电子富集有利于诱导金属锂沉积,在锂离子电池过充时,金属锂沉积到孔洞中,可避免在负极表面形锂枝晶穿刺隔膜,进而可提高电芯的安全性能。而通过第一负极活性材料层和第二负极活性材料层的材料的选择,使得孔洞处第一负极活性材料层的锂离子动力学性能大于第二负极活性材料层的锂离子动力学性能,第一负极活性材料层的电子传导迅速,从而可诱导金属锂优先沉积到孔洞中的第一负极活性材料层,可进一步提高电芯的防过充安全性能。以上锂离子电池负极片可应用于锂离子电池的制备,无需额外增加防过充的外部装置,降低成本;并且无需额外添加电解液添加剂,从而可避免电解液添加剂的加入而产生其他不利的副反应。

[0010] 根据本申请的一些实施例,所述第一负极活性材料层的材料包括第一活性材料,所述第一活性材料选自人造石墨、天然石墨、中间相碳材料、硬碳、软碳、多孔碳、锡中的至少一种;所述第二负极活性材料层的材料包括第二活性材料,所述第二活性材料选自硅、氧化亚硅、氧化硅、硅碳复合材料、锡碳复合材料、合金类材料、金属氧化物中的至少一种。其中,合金类材料具体可选用锡基合金、锑基合金、铝基合金、锆基合金等;金属氧化物具体可选用钛氧化物、钴氧化物、铁氧化物、铜氧化物、锰氧化物、镍氧化物等。

[0011] 根据本申请的一些实施例,所述第一负极活性材料层的材料还包括第一粘结剂和第一导电剂,所述第一活性材料、所述第一粘结剂和所述第一导电剂的质量比为(92~97):(1~3):(1~6);所述第二负极活性材料层的材料还包括第二粘结剂和第二导电剂,所述第二活性材料、所述第二粘结剂和所述第二导电剂的质量比为(92~97):(1~3):(1~6)。

[0012] 根据本申请的一些实施例,所述第二负极活性材料层的厚度占所述负极活性材料层的厚度的50%~90%。

[0013] 根据本申请的一些实施例,所述第二负极活性材料层的厚度为5~80 μm 。

[0014] 根据本申请的一些实施例,所述孔洞在所述第一负极活性材料层的深度为所述第一负极活性材料层的厚度的5%~95%。

[0015] 根据本申请的一些实施例,所述孔洞的孔径为5~40 μm 。

[0016] 根据本申请的一些实施例,在所述负极活性材料层上,所述孔洞的体积占所述负极活性材料层的体积的5~50%。

[0017] 根据本申请的一些实施例,所述集流体的两表面均设有所述负极活性材料层。

[0018] 以上锂离子电池负极片可通过如下方法进行制备:

[0019] S1、取第一活性材料、第一粘结剂和第一导电剂,按照一定的质量比加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合均匀制成第一浆料;取第二活性材料、第二粘结剂和第二导电剂,按照一定的质量比加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合均匀制成第二浆料;

[0020] S2、将第一浆料均匀涂覆在集流体的表面,形成第一浆料层,烘干;再将第二浆料均匀涂覆第一浆料层上,形成第二浆料层,烘干,而后辊压,制得基础负极片;其中,集流体

上第一浆料层形成第一负极活性材料层,第一浆料层上的第二浆料层形成第二负极活性材料层,第一负极活性材料层和第二负极活性材料层组合构成负极活性材料层;

[0021] S3、在基础负极片的负极活性材料层上打孔,具体可采用激光打孔,将基础负极片置于激光光源上进行激光打孔,按照一端入卷一端收卷进行激光打孔。其中,激光光源的波长可为355nm,功率为8W,频率为50kHz,脉冲持续时间为10ns。采用激光打孔操作简单,方便快捷,可实现卷对卷打孔,可在辊压完成后直接进行激光打孔,设备无需大的变动。另外,为了避免负极片表面被烧灼的负极活性材料层材料污染,可使用氮气沿着负极片表面方向吹过。

[0022] 本申请的第二方面,提供一种锂离子电池,包括本申请第一方面所提供的任一种锂离子电池负极片。锂离子电池一般还包括正极片,以及设于正极片和锂离子电池负极片之间的隔膜。正极片材料可采用磷酸铁锂、锰酸锂、钴酸锂、镍锰酸锂、镍钴锰酸锂三元材料、镍钴铝酸锂三元材料、富锂锰基材料中的至少一种,隔膜的材料可采用聚乙烯、涂陶瓷聚乙烯、聚丙烯、涂陶瓷聚丙烯、玻璃纤维中的至少一种。

附图说明

[0023] 下面结合附图和实施例对本申请做进一步的说明,其中:

[0024] 图1为本申请实施例1锂离子电池负极片的结构示意图;

[0025] 图2为分别采用实施例1和对比例1锂离子电池负极片制得的锂离子电池C1#、C11#的过充充电曲线图。

[0026] 附图标记:11-集流体,12-负极活性材料层,121-第一负极活性材料层,122-第二负极活性材料层,13-孔洞。

具体实施方式

[0027] 以下将结合实施例对本申请的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述,以充分地理解本申请的目的、特征和效果。显然,所描述的实施例只是本申请的一部分实施例,而不是全部实施例,基于本申请的实施例,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,均属于本申请保护的范围。

[0028] 发明人在研究过程对锂离子电池负极片上所采用负极活性材料进行了研究,其中包括对采用负极活性材料所制备的负极活性材料层的锂离子动力学性能进行研究。具体地,由于在同等条件下,只改变锂离子电池负极片的负极活性材料层构建锂离子电池,所构建的锂离子电池的直流电阻DCR值越小,说明锂离子电池中的电子传输阻碍越小,从而可说明相应的负极活性材料层的锂离子动力学性能越好。因此,可通过在同等条件下采用不同负极活性材料制备的负极活性材料层制备负极片,进而组装构建锂离子电池,再在同等测试条件下测定锂离子电池的直流电阻,以通过同等条件下调整负极活性材料制备负极活性材料层所构建锂离子电池的直流电阻对比,来反映不同负极活性材料所制备的负极活性材料层的锂离子动力学性能。

[0029] 发明人在研究过程采用的直流电阻DCR具体测试方法包括:

[0030] 将负极活性材料、导电剂导电炭黑SP和粘结剂(质量比为1:2的羧甲基纤维素钠CMC和丁苯橡胶SBR)按照质量比96:1:3的比例混合搅拌得到负极浆料;随后将负极浆料均

匀涂在厚度为 $8\mu\text{m}$ 的铜箔集流体的两侧表面上,形成负极浆料层,而后烘干、辊压、模切、分条,制备负极片,集流体上的负极浆料层形成负极活性材料层,负极活性材料层的涂布面密度为 $5\text{mg}/\text{cm}^2$,压实密度为 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。将正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523)、导电剂导电炭黑SP和粘结剂聚偏氟氯乙烯PVDF按照质量比97:1:2混合搅拌均匀浆后均匀地涂在厚度为 $8\mu\text{m}$ 的铝箔上,烘干、辊压、模切、分条得到正极片,负极材料容量与正极材料容量值为1.2,压实密度为 $3.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0031] 将上述得到的正极片、负极片与PP隔膜卷绕装配为20Ah的方铝电池,PP隔膜设于正极片和负极片之间,注入电解液(EC:EMC:DEC=30:50:20, $1\text{mol}/\text{L}$ LiPF₆)。再将得到的电池在 45°C 、0.2C的电流密度下充电至3.2V,随后在0.1C的电流密度下充电至3.7V进行化成。

[0032] 随后,将该电池以1C的倍率充电至4.2V,然后再恒压充电至电流密度为0.05C,静置30min后以1C的倍率放电至2.8V,得到容量 $1C_0$ 。静置30min后,以 $1C_0$ 的倍率充电至4.2V,然后再恒压充电至电流密度为0.05C,静置30min后以 $1C_0$ 的倍率放电30min。静置60min,记录电压 U_0 ,随后以10C(记录脉冲电流 I_1)放电10s,记录放电终止电压 U_1 。按照以下公式计算电

池的直流电阻DCR: $R = \frac{U_0 - U_1}{I_1}$ 。

[0033] 采用以上测试方法,分别采用天然石墨、锡、多孔碳、硅碳复合材料和氧化亚硅作为负极活性材料制备负极片,再组装构建电池样品,进而测定电池样品的直流电阻,所得结果如下表1所示。

[0034] 表1

[0035]

电池样品	负极极片所采用负极活性材料	直流电阻DCR/ $\text{m}\Omega$
样品1	天然石墨	0.95
样品2	锡	1.82
样品3	多孔碳	2.03
样品4	硅碳复合材料	10.05
样品5	氧化亚硅	15.08

[0036] 由上表1可知,电池样品1~3的直流电阻小于电池样品4、5的直流电阻,进而可说明天然石墨、锡和多孔碳所制备的负极活性材料层的锂离子动力学性能优于硅碳复合材料和氧化亚硅所制备的负极活性材料层的锂离子动力学性能。

[0037] 基于以上研究结果,发明人经进一步研究提出了一种可提高电池防过充能力,且安全可靠、成本低的锂离子电池负极片,下面通过列举本申请锂离子电池负极片的部分实施例进行说明。

[0038] 实施例1

[0039] 一种锂离子电池负极片,其制备方法包括以下步骤:

[0040] S1、将第一活性材料天然石墨、导电剂导电炭黑SP和粘结剂(质量比为1:2的羧甲基纤维素钠CMC和丁苯橡胶SBR)按照质量比96:1:3的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第一浆料;将第二活性材料硅碳复合材料、导电剂SP和粘结剂(质量比为1:2的CMC和SBR)按照质量比为96:1:3的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第二浆料;

[0041] S2、将第一浆料分别均匀涂布在厚度为 $8\mu\text{m}$ 的铜箔集流体的两侧表面上,形成第一

浆料层,烘干;再将第二浆料涂布在第一浆料层上,形成第二浆料层,烘干,而后辊压,制成基础负极片;其中,集流体上的第一浆料层形成第一负极活性材料层,第二浆料层形成第二负极活性材料层,集流体上每侧的第一负极活性材料层和第二负极活性材料层组合构成负极活性材料层;第一负极活性材料层和第二负极活性材料层的厚度均为 $27.5\mu\text{m}$,每侧负极活性材料层的总厚度为 $55\mu\text{m}$,负极活性材料层的涂布面密度为 $8.6\text{mg}/\text{cm}^2$;

[0042] S3、使用波长为 355nm 的激光对基础负极片上的负极活性材料层进行打孔,孔直径为 $20\mu\text{m}$,孔洞自第二负极活性材料层的表面延伸至第一负极活性材料层的内部,具体延伸至第一负极活性材料层厚度的 50% ,负极活性材料层上孔洞的体积占负极活性材料层体积的 15% ,制得锂离子负极片。

[0043] 以上所制得的锂离子负极片如图1所示,包括集流体11和覆设于集流体11两表面的负极活性材料层12,负极活性材料层12包括依次层叠设于集流体11表面的第一负极活性材料层121和第二负极活性材料层122,第一负极活性材料层121的锂离子动力学性能大于第二负极活性材料层122的锂离子动力学性能;负极活性材料层12上设有若干孔洞13,孔洞13自第二负极活性材料层122上背离第一负极活性材料层121的表面延伸至第一负极活性材料层121的内部。

[0044] 实施例2

[0045] 一种锂离子电池负极片,其制备方法包括以下步骤:

[0046] S1、将第一活性材料天然石墨、导电剂SP和粘结剂(质量比为1:2的CMC和SBR)按照质量比96:1:3的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第一浆料;将第二活性材料硅碳复合材料、导电剂SP和粘结剂(质量比为1:2的CMC和SBR)按照质量比为96:1:3的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第二浆料;

[0047] S2、将第一浆料分别均匀涂布在厚度为 $8\mu\text{m}$ 的铜箔集流体的两侧表面上,形成第一浆料层,烘干;再将第二浆料涂布在第一浆料层上,形成第二浆料层,烘干,而后辊压,制成基础负极片;其中,集流体上的第一浆料层形成第一负极活性材料层,第二浆料层形成第二负极活性材料层,集流体上每侧的第一负极活性材料层和第二负极活性材料层组合构成负极活性材料层;第一负极活性材料层和第二负极活性材料层的厚度均为 $27.5\mu\text{m}$,每侧负极活性材料层的总厚度为 $55\mu\text{m}$,负极活性材料层的涂布面密度为 $8.6\text{mg}/\text{cm}^2$;

[0048] S3、使用波长为 355nm 的激光对基础负极片上的负极活性材料层进行打孔,孔直径为 $20\mu\text{m}$,孔洞自第二负极活性材料层的表面延伸至第一负极活性材料层的内部,孔洞在第一负极活性材料层的深度为第一负极活性材料层厚度的 5% ,负极活性材料层上孔洞的体积占负极活性材料层体积的 15% ,制得锂离子负极片。

[0049] 实施例3

[0050] 一种锂离子电池负极片,其制备方法包括以下步骤:

[0051] S1、将第一活性材料天然石墨、导电剂SP和粘结剂(质量比为1:2的CMC和SBR)按照质量比96:1:3的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第一浆料;将第二活性材料硅碳复合材料、导电剂SP和粘结剂(质量比为1:2的CMC和SBR)按照质量比为96:1:3的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第二浆料;

[0052] S2、将第一浆料分别均匀涂布在厚度为 $8\mu\text{m}$ 的铜箔集流体的两侧表面上,形成第一浆料层,烘干;再将第二浆料涂布在第一浆料层上,形成第二浆料层,烘干,而后辊压,制成

基础负极片;其中,集流体上的第一浆料层形成第一负极活性材料层,第二浆料层形成第二负极活性材料层,集流体上每侧的第一负极活性材料层和第二负极活性材料层组合构成负极活性材料层;第一负极活性材料层和第二负极活性材料层的厚度均为 $27.5\mu\text{m}$,每侧负极活性材料层的总厚度为 $55\mu\text{m}$,负极活性材料层的涂布面密度为 $8.6\text{mg}/\text{cm}^2$;

[0053] S3、使用波长为 355nm 的激光对基础负极片上的负极活性材料层进行打孔,孔直径为 $20\mu\text{m}$,孔洞自第二负极活性材料层的表面延伸至第一负极活性材料层的内部,孔洞在第一负极活性材料层的深度为第一负极活性材料层厚度的 95% ,负极活性材料层上孔洞的体积占负极活性材料层体积的 15% ,制得锂离子负极片。

[0054] 实施例4

[0055] 一种锂离子电池负极片,其制备方法包括以下步骤:

[0056] S1、将第一活性材料天然石墨、导电剂SP和粘结剂(质量比为 $1:2$ 的CMC和SBR)按照质量比 $96:1:3$ 的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第一浆料;将第二活性材料硅碳复合材料、导电剂SP和粘结剂(质量比为 $1:2$ 的CMC和SBR)按照质量比为 $96:1:3$ 的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第二浆料;

[0057] S2、将第一浆料分别均匀涂布在厚度为 $8\mu\text{m}$ 的铜箔集流体的两侧表面上,形成第一浆料层,烘干;再将第二浆料涂布在第一浆料层上,形成第二浆料层,烘干,而后辊压,制成基础负极片;其中,集流体上的第一浆料层形成第一负极活性材料层,第二浆料层形成第二负极活性材料层,集流体上每侧的第一负极活性材料层和第二负极活性材料层组合构成负极活性材料层;第一负极活性材料层和第二负极活性材料层的厚度均为 $27.5\mu\text{m}$,每侧负极活性材料层的总厚度为 $55\mu\text{m}$,负极活性材料层的涂布面密度为 $8.6\text{mg}/\text{cm}^2$;

[0058] S3、使用波长为 355nm 的激光对基础负极片上的负极活性材料层进行打孔,孔直径为 $20\mu\text{m}$,孔洞自第二负极活性材料层的表面延伸至第一负极活性材料层的内部,孔洞在第一负极活性材料层的深度为第一负极活性材料层厚度的 50% ,负极活性材料层上孔洞的体积占负极活性材料层体积的 5% ,制得锂离子负极片。

[0059] 实施例5

[0060] 一种锂离子电池负极片,其制备方法包括以下步骤:

[0061] S1、将第一活性材料天然石墨、导电剂SP和粘结剂(质量比为 $1:2$ 的CMC和SBR)按照质量比 $96:1:3$ 的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第一浆料;将第二活性材料硅碳复合材料、导电剂SP和粘结剂(质量比为 $1:2$ 的CMC和SBR)按照质量比为 $96:1:3$ 的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第二浆料;

[0062] S2、将第一浆料分别均匀涂布在厚度为 $8\mu\text{m}$ 的铜箔集流体的两侧表面上,形成第一浆料层,烘干;再将第二浆料涂布在第一浆料层上,形成第二浆料层,烘干,而后辊压,制成基础负极片;其中,集流体上的第一浆料层形成第一负极活性材料层,第二浆料层形成第二负极活性材料层,集流体上每侧的第一负极活性材料层和第二负极活性材料层组合构成负极活性材料层;第一负极活性材料层和第二负极活性材料层的厚度均为 $27.5\mu\text{m}$,每侧负极活性材料层的总厚度为 $55\mu\text{m}$,负极活性材料层的涂布面密度为 $8.6\text{mg}/\text{cm}^2$;

[0063] S3、使用波长为 355nm 的激光对基础负极片上的负极活性材料层进行打孔,孔直径为 $20\mu\text{m}$,孔洞自第二负极活性材料层的表面延伸至第一负极活性材料层的内部,孔洞在第一负极活性材料层的深度为第一负极活性材料层厚度的 50% ,负极活性材料层上孔洞的体

积占负极活性材料层体积的50%，制得锂离子负极片。

[0064] 实施例6

[0065] 一种锂离子电池负极片，其制备方法包括以下步骤：

[0066] S1、将第一活性材料天然石墨、导电剂SP和粘结剂（质量比为1:2的CMC和SBR）按照质量比96:1:3的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀，得到第一浆料；将第二活性材料硅碳复合材料、导电剂SP和粘结剂（质量比为1:2的CMC和SBR）按照质量比为96:1:3的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀，得到第二浆料；

[0067] S2、将第一浆料分别均匀涂布在厚度为8 μm 的铜箔集流体的两侧表面上，形成第一浆料层，烘干；再将第二浆料涂布在第一浆料层上，形成第二浆料层，烘干，而后辊压，制成基础负极片；其中，集流体上的第一浆料层形成第一负极活性材料层，第二浆料层形成第二负极活性材料层，集流体上每侧的第一负极活性材料层和第二负极活性材料层组合构成负极活性材料层；第一负极活性材料层和第二负极活性材料层的厚度均为27.5 μm ，每侧负极活性材料层的总厚度为55 μm ，负极活性材料层的涂布面密度为8.6 mg/cm^2 ；

[0068] S3、使用波长为355nm的激光对基础负极片上的负极活性材料层进行打孔，孔直径为40 μm ，孔洞自第二负极活性材料层的表面延伸至第一负极活性材料层的内部，孔洞在第一负极活性材料层的深度为第一负极活性材料层厚度的50%，负极活性材料层上孔洞的体积占负极活性材料层体积的15%，制得锂离子负极片。

[0069] 实施例7

[0070] 一种锂离子电池负极片，其制备方法包括以下步骤：

[0071] S1、将第一活性材料天然石墨、导电剂SP和粘结剂（质量比为1:2的CMC和SBR）按照质量比96:1:3的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀，得到第一浆料；将第二活性材料硅碳复合材料、导电剂SP和粘结剂（质量比为1:2的CMC和SBR）按照质量比为96:1:3的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀，得到第二浆料；

[0072] S2、将第一浆料分别均匀涂布在厚度为8 μm 的铜箔集流体的两侧表面上，形成第一浆料层，烘干；再将第二浆料涂布在第一浆料层上，形成第二浆料层，烘干，而后辊压，制成基础负极片；其中，集流体上的第一浆料层形成第一负极活性材料层，第二浆料层形成第二负极活性材料层，集流体上每侧的第一负极活性材料层和第二负极活性材料层组合构成负极活性材料层；第一负极活性材料层和第二负极活性材料层的厚度均为27.5 μm ，每侧负极活性材料层的总厚度为55 μm ，负极活性材料层的涂布面密度为8.6 mg/cm^2 ；

[0073] S3、使用波长为355nm的激光对基础负极片上的负极活性材料层进行打孔，孔直径为5 μm ，孔洞自第二负极活性材料层的表面延伸至第一负极活性材料层的内部，孔洞在第一负极活性材料层的深度为第一负极活性材料层厚度的50%，负极活性材料层上孔洞的体积占负极活性材料层体积的15%，制得锂离子负极片。

[0074] 实施例8

[0075] 一种锂离子电池负极片，其制备方法包括以下步骤：

[0076] S1、将第一活性材料天然石墨、导电剂SP和粘结剂（质量比为1:2的CMC和SBR）按照质量比96:1:3的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀，得到第一浆料；将第二活性材料硅碳复合材料、导电剂SP和粘结剂（质量比为1:2的CMC和SBR）按照质量比为96:1:3的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀，得到第二浆料；

[0077] S2、将第一浆料分别均匀涂布在厚度为 $8\mu\text{m}$ 的铜箔集流体的两侧表面上,形成第一浆料层,烘干;再将第二浆料涂布在第一浆料层上,形成第二浆料层,烘干,而后辊压,制成基础负极片;其中,集流体上的第一浆料层形成第一负极活性材料层,第二浆料层形成第二负极活性材料层,集流体上每侧的第一负极活性材料层和第二负极活性材料层组合构成负极活性材料层;第一负极活性材料层的厚度为 $5\mu\text{m}$,第二负极活性材料层的厚度为 $50\mu\text{m}$,每侧负极活性材料层的总厚度为 $55\mu\text{m}$,负极活性材料层的涂布面密度为 $8.6\text{mg}/\text{cm}^2$;

[0078] S3、使用波长为 355nm 的激光对基础负极片上的负极活性材料层进行打孔,孔直径为 $20\mu\text{m}$,孔洞自第二负极活性材料层的表面延伸至第一负极活性材料层的内部,孔洞在第一负极活性材料层的深度为第一负极活性材料层厚度的 50% ,负极活性材料层上孔洞的体积占负极活性材料层体积的 15% ,制得锂离子负极片。

[0079] 实施例9

[0080] 一种锂离子电池负极片,其制备方法包括以下步骤:

[0081] S1、将第一活性材料锡、导电剂SP和粘结剂(质量比为 $1:2$ 的CMC和SBR)按照质量比 $96:1:3$ 的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第一浆料;将第二活性材料氧化亚硅、导电剂SP和粘结剂(质量比为 $1:2$ 的CMC和SBR)按照质量比为 $96:1:3$ 的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第二浆料;

[0082] S2、将第一浆料分别均匀涂布在厚度为 $8\mu\text{m}$ 的铜箔集流体的两侧表面上,形成第一浆料层,烘干;再将第二浆料涂布在第一浆料层上,形成第二浆料层,烘干,而后辊压,制成基础负极片;其中,集流体上的第一浆料层形成第一负极活性材料层,第二浆料层形成第二负极活性材料层,集流体上每侧的第一负极活性材料层和第二负极活性材料层组合构成负极活性材料层;第一负极活性材料层和第二负极活性材料层的厚度均为 $27.5\mu\text{m}$,每侧负极活性材料层的总厚度为 $55\mu\text{m}$,负极活性材料层的涂布面密度为 $8.6\text{mg}/\text{cm}^2$;

[0083] S3、使用波长为 355nm 的激光对基础负极片上的负极活性材料层进行打孔,孔直径为 $20\mu\text{m}$,孔洞自第二负极活性材料层的表面延伸至第一负极活性材料层的内部,孔洞在第一负极活性材料层的深度为第一负极活性材料层厚度的 50% ,负极活性材料层上孔洞的体积占负极活性材料层体积的 15% ,制得锂离子负极片。

[0084] 实施例10

[0085] 一种锂离子电池负极片,其制备方法包括以下步骤:

[0086] S1、将第一活性材料多孔碳、导电剂SP和粘结剂(质量比为 $1:2$ 的CMC和SBR)按照质量比 $96:1:3$ 的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第一浆料;将第二活性材料氧化亚硅、导电剂SP和粘结剂(质量比为 $1:2$ 的CMC和SBR)按照质量比为 $96:1:3$ 的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第二浆料;

[0087] S2、将第一浆料分别均匀涂布在厚度为 $8\mu\text{m}$ 的铜箔集流体的两侧表面上,形成第一浆料层,烘干;再将第二浆料涂布在第一浆料层上,形成第二浆料层,烘干,而后辊压,制成基础负极片;其中,集流体上的第一浆料层形成第一负极活性材料层,第二浆料层形成第二负极活性材料层,集流体上每侧的第一负极活性材料层和第二负极活性材料层组合构成负极活性材料层;第一负极活性材料层和第二负极活性材料层的厚度均为 $27.5\mu\text{m}$,每侧负极活性材料层的厚度为 $55\mu\text{m}$,负极活性材料层的涂布面密度为 $8.6\text{mg}/\text{cm}^2$;

[0088] S3、使用波长为 355nm 的激光对基础负极片上的负极活性材料层进行打孔,孔直径

为20 μm ,孔洞自第二负极活性材料层的表面延伸至第一负极活性材料层的内部,孔洞在第一负极活性材料层的深度为第一负极活性材料层厚度的50%,负极活性材料层上孔洞的体积占负极活性材料层体积的15%,制得锂离子负极片。

[0089] 对比例1

[0090] 一种锂离子电池负极片,其制备方法包括以下步骤:

[0091] S1、将第一活性材料天然石墨、导电剂SP和粘结剂(质量比为1:2的CMC和SBR)按照质量比96:1:3的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第一浆料;将第二活性材料硅碳复合材料、导电剂SP和粘结剂(质量比为1:2的CMC和SBR)按照质量比为96:1:3的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第二浆料;

[0092] S2、将第一浆料分别均匀涂布在厚度为8 μm 的铜箔集流体的两侧表面上,形成第一浆料层,烘干;再将第二浆料涂布在第一浆料层上,形成第二浆料层,烘干,而后辊压,制成锂离子电池负极片。其中,集流体上的第一浆料层形成第一负极活性材料层,第二浆料层形成第二负极活性材料层,集流体上每侧的第一负极活性材料层和第二负极活性材料层组合构成负极活性材料层;第一负极活性材料层和第二负极活性材料层的厚度均为27.5 μm ,每侧负极活性材料层的总厚度为55 μm ,负极活性材料层的涂布面密度为8.6 mg/cm^2 。

[0093] 对比例2

[0094] 一种锂离子电池负极片,其制备方法包括以下步骤:

[0095] S1、将第一活性材料天然石墨、导电剂SP和粘结剂(质量比为1:2的CMC和SBR)按照质量比96:1:3的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第一浆料;将第二活性材料硅碳复合材料、导电剂SP和粘结剂(质量比为1:2的CMC和SBR)按照质量比为96:1:3的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第二浆料;

[0096] S2、将第一浆料分别均匀涂布在厚度为8 μm 的铜箔集流体的两侧表面上,形成第一浆料层,烘干;再将第二浆料涂布在第一浆料层上,形成第二浆料层,烘干,而后辊压,制成基础负极片;其中,集流体上的第一浆料层形成第一负极活性材料层,第二浆料层形成第二负极活性材料层,集流体上每侧的第一负极活性材料层和第二负极活性材料层组合构成负极活性材料层;第一负极活性材料层和第二负极活性材料层的厚度均为27.5 μm ,每侧负极活性材料层的总厚度为55 μm ,负极活性材料层的涂布面密度为8.6 mg/cm^2 ;

[0097] S3、使用波长为355nm的激光对基础负极片上的负极活性材料层进行打孔,孔直径为20 μm ,孔洞自第二负极活性材料层的表面穿透第二负极活性材料层延伸至第一负极活性材料层的表面,即孔洞在第二负极活性材料层的深度为第二负极活性材料层厚度的100%,负极活性材料层上孔洞的体积占负极活性材料层体积的15%,制得锂离子负极片。

[0098] 对比例3

[0099] 一种锂离子电池负极片,其制备方法包括以下步骤:

[0100] S1、将第一活性材料天然石墨、导电剂SP和粘结剂(质量比为1:2的CMC和SBR)按照质量比96:1:3的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第一浆料;

[0101] S2、将第一浆料分别均匀涂布在厚度为8 μm 的铜箔集流体的两侧表面上,形成第一浆料层;而后烘干、辊压,制成基础负极片;其中,集流体上的第一浆料层形成负极活性材料层,其厚度均为55 μm ,涂布面密度为8.6 mg/cm^2 ;

[0102] S3、使用波长为355nm的激光对基础负极片上的负极活性材料层进行打孔,孔直径

为20 μm ,孔洞自负极活性材料层的表面延伸至负极活性材料层的内部,孔洞在负极活性材料层的深度为负极活性材料层厚度的75%,负极活性材料层上孔洞的体积占负极活性材料层体积的15%,制得锂离子负极片。

[0103] 对比例4

[0104] 一种锂离子电池负极片,其制备方法包括以下步骤:

[0105] S1、将第二活性材料硅碳复合材料、导电剂SP和粘结剂(质量比为1:2的CMC和SBR)按照质量比为96:1:3的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第二浆料;

[0106] S2、将第二浆料分别均匀涂布在厚度为8 μm 的铜箔集流体的两侧表面上,形成第二浆料层;而后烘干、辊压,制成基础负极片;其中,集流体上的第二浆料层形成负极活性材料,其厚度均为55 μm ,涂布面密度为8.6 mg/cm^2 ;

[0107] S3、使用波长为355nm的激光对基础负极片上的负极活性材料层进行打孔,孔直径为20 μm ,孔洞自负极活性材料层的表面延伸至负极活性材料层的内部,孔洞在负极活性材料层的深度为负极活性材料层厚度的75%,负极活性材料层上孔洞的体积占负极活性材料层体积的15%,制得锂离子负极片。

[0108] 对比例5

[0109] 一种锂离子电池负极片,其制备方法包括以下步骤:

[0110] S1、将第一活性材料天然石墨、导电剂SP和粘结剂(质量比为1:2的CMC和SBR)按照质量比96:1:3的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第一浆料;

[0111] S2、将第一浆料分别均匀涂布在厚度为8 μm 的铜箔集流体的两侧表面上,形成第一浆料层;而后烘干、辊压,制成锂离子电池负极片。其中,集流体上的第一浆料层形成负极活性材料层,其厚度均为55 μm ,涂布面密度为8.6 mg/cm^2 。

[0112] 对比例6

[0113] 一种锂离子电池负极片,其制备方法包括以下步骤:

[0114] S1、将第二活性材料硅碳复合材料、导电剂SP和粘结剂(质量比为1:2的CMC和SBR)按照质量比为96:1:3的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶液中混合搅拌均匀,得到第二浆料;

[0115] S2、将第二浆料分别均匀涂布在厚度为8 μm 的铜箔集流体的两侧表面上,形成第二浆料层;而后烘干、辊压,制成锂离子电池负极片。其中,集流体上的第二浆料层形成负极活性材料层,其厚度均为55 μm ,涂布面密度为8.6 mg/cm^2 。

[0116] 以上各实施例和对比例制得的锂离子电池负极片可应用于锂离子电池的制备,例如,可按如下制备方法分别采用实施例1~10和对比例1~6锂离子电池负极片对应制备锂离子电池C1#~C16#。具体制备方法包括以下步骤:

[0117] 1)将正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523)导电剂SP和粘结剂聚偏氟氯乙烯PVDF按照质量比97:1:2的比例混合搅拌均匀形成浆料,而后分别均匀地涂布在厚度为8 μm 的铝箔集流体的两侧表面,烘干、辊压、模切、分条得到正极片;其中,铝箔集流体两侧表面的浆料形成正极活性材料层,其厚度为45 μm ,涂布面密度为15 mg/cm^2 ;

[0118] 2)将以上正极片和锂离子电池负极片与PP隔膜卷绕组装后,注入电解液(碳酸乙烯酯EC:碳酸甲乙酯EMC:碳酸二乙酯DEC=30:50:20,1 mol/L LiPF_6),制得锂离子电池;再将所制得的电芯在45 $^\circ\text{C}$,0.2C的电流密度下充电至3.2V,随后在0.1C的电流密度下充电至3.7V进行化成。

[0119] 分别对以上化成后的锂离子电池C1#~C16#进行过充测试,具体地,分别对各锂离子电池以1C的电流密度充电至4.2V后,转为恒压充电至电流密度为0.05C,最后以1C的电流密度对锂离子电池进行充电,测试并记录充电至出现开阀现象时的电池的SOC(即电池中剩余电荷的可用状态,如电池充满时的SOC为100%),所得结果如表2所示;分别测试实施例1和对比比例1锂离子电池负极片制得的锂离子电池C1#、C11#的过充充电曲线如图1所示。

[0120] 表2各锂离子电池充电至出现开阀现象时电压

[0121]

锂离子电池	锂离子电池负极片	充电至出现开阀现象时的SOC
C1#	实施例 1	187%
C2#	实施例 2	174%
C3#	实施例 3	192%
C4#	实施例 4	172%
C5#	实施例 5	203%
C6#	实施例 6	198%
C7#	实施例 7	169%
C8#	实施例 8	190%
C9#	实施例 9	194%
C10#	实施例 10	180%
C11#	对比比例 1	161%
C12#	对比比例 2	162%
C13#	对比比例 3	164%
C14#	对比比例 4	163%
C15#	对比比例 5	161%
C16#	对比比例 6	160%

[0122] 由上各锂离子电池负极片和锂离子电池,及电池充电至出现开阀现象时的电池的SOC测试结果可知,本申请各实施例通过在锂离子电池负极片的集流体上设置负极活性材料层,具体包括在集流体上按照锂离子动力学性能递减依次设置第一负极活性材料层和第二负极活性材料层,并在负极活性材料层上设置自第二负极活性材料层的表面延伸至第一负极活性材料层内部的孔洞,可使得负极片对锂离子有诱导作用,能够诱导锂离子被还原成金属锂沉积在第一负极活性材料层的孔洞内,从而可提高电池的防过充能力。这主要是因为动力学性能更好的材料电阻更小,电子的传导速率更快,在充电过程中,锂离子会更容易得到电子形成金属锂,因此,当存在两种动力学性能不一样的物质时,锂离子优先在动力学性能较好的材料上得到电子发生沉积。当只用一种负极活性材料层时,由于没有了动力学性能的差异,金属锂能够在任意位置发生金属锂的沉积。而如果在单一且打孔的负极活性材料层上,孔洞内与孔洞外也会存在动力学性能的差异,孔洞内的动力学性能更好,所以相比较于没有打孔的负极片,打孔也可提高电池的防过充能力。另外,理论上,打孔越深第一负极活性材料层露出的部分越多,诱导作用会更好,孔越深,金属锂可沉积的空间越大,防过充性能更好,且打孔率越高,防过充性能更好,但基于电池的其他性能(包括循环性能、倍率性能等),打孔深度和打孔率需控制在本申请所限定范围,否则负极活性物质太少会导致电池容量太低。

[0123] 另外,以上各实施例和对比例中,在锂离子电池负极片上集流体的两侧表面均设置有具有孔洞的负极活性材料层,在其他实施例中,也可只在集流体的一侧表面设置以上负极活性材料层。

[0124] 以上所述实施例仅表达了本申请的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对本申请专利范围的限制。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。

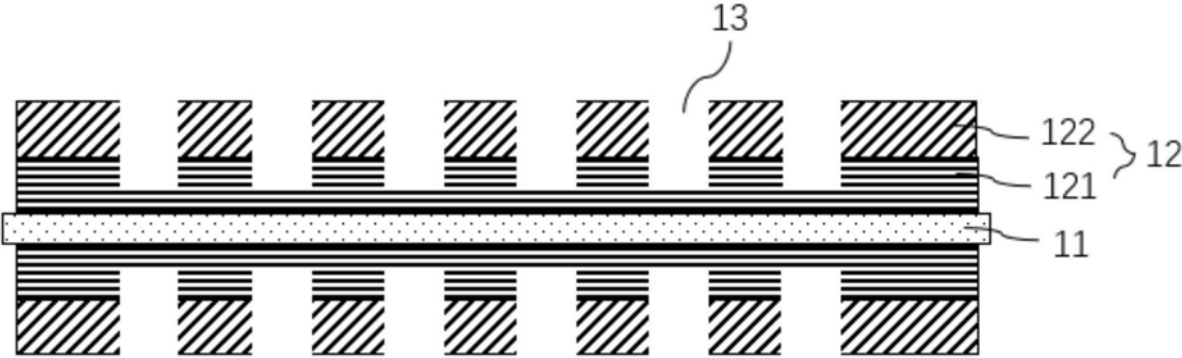


图1

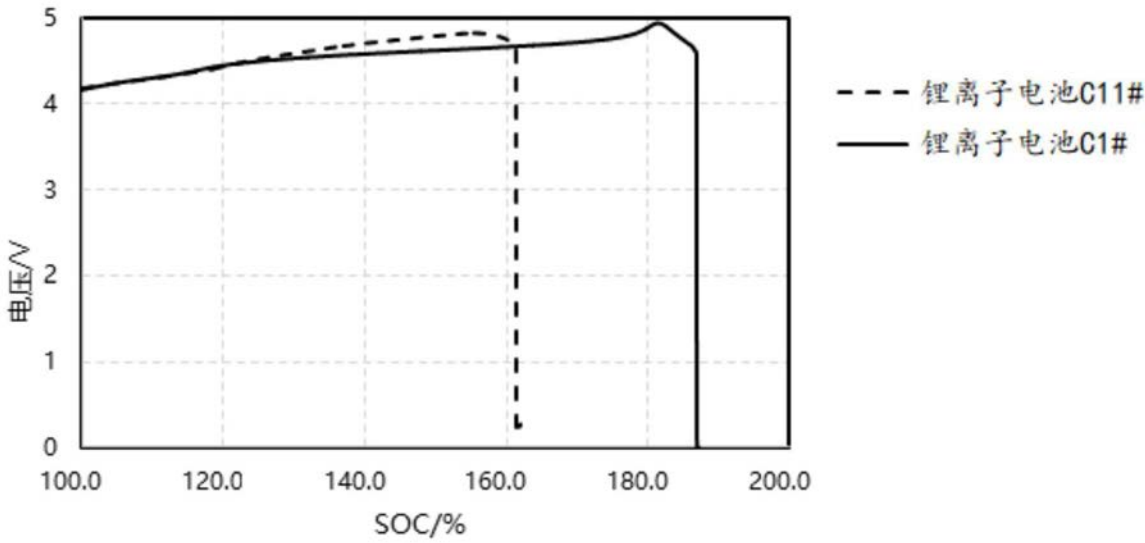


图2