

(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
2023 年 4 月 20 日 (20.04.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/060587 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/134 (2010.01) **H01M 4/36** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/124193

(22) 国际申请日: 2021 年 10 月 15 日 (15.10.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(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: 韦健人(WEI, Jianren); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。孙信(SUN, Xin); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。吴李力(WU, Lili); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。李璇(LI, Xuan); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。苏辉森(SU, Huisen); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。陈

兴布(CHEN, Xingbu); 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: 北京柏杉松知识产权代理事务所(普通合伙) (PATENTSINO IP FIRM); 中国北京市朝阳区小营北路53号院中源科技大厦3号楼4层, Beijing 100101 (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, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE SHEET, SECONDARY BATTERY, BATTERY MODULE, BATTERY PACK, AND ELECTRICAL APPARATUS

(54) 发明名称: 负极极片、二次电池、电池模块、电池包及用电装置

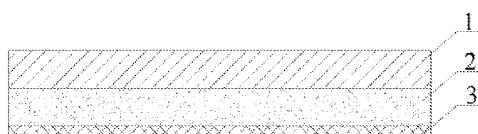


图 1

(57) Abstract: The present application provides a negative electrode sheet, a secondary battery, a battery module, a battery pack, and an electrical apparatus. The negative electrode sheet comprises a first coating, a second coating, and a current collector; one side of the second coating is the current collector, and the other side of the second coating is the first coating; the first coating and the second coating each comprise a silicon-based material, a molar ratio of an O element to a Si element of the silicon-based material of the first coating is 0.5-1.5, and a molar ratio of an O element to a Si element of the silicon-based material of the second coating is less than or equal to 0.3. According to the present application, the cycle life and the energy density of the battery can be improved.

(57) 摘要: 本申请提供了一种负极极片、二次电池、电池模块、电池包及用电装置, 包括第一涂层、第二涂层和集流体, 所述第二涂层的一侧为所述集流体, 所述第二涂层的另一侧为所述第一涂层, 所述第一涂层和所述第二涂层包括硅基材料, 所述第一涂层的硅基材料的O元素和Si元素的摩尔比为0.5至1.5, 所述第二涂层的硅基材料的O元素和Si元素的摩尔比小于或等于0.3。本申请能够提高电池的循环寿命和能量密度。

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))。

负极极片、二次电池、电池模块、电池包及用电装置

技术领域

5 本申请涉及锂电池领域，尤其涉及一种负极极片、二次电池、电池模块、电池包及用电装置。

背景技术

锂离子电池具有比能量大、工作电压高、自放电率低、体积小、重量轻等特点，随着电动汽车的高速发展，人们对锂离子电池的能量密度、循环性能等要求越来越高。硅基材料以其具有高比容量的特性，成为下一代锂离子负极材料的理想材料。

10 硅基材料在脱嵌锂过程中体积变化较大，影响到锂离子电池的循环寿命；此外硅基材料的首次库伦效率较低，影响锂离子电池的能量密度。

发明内容

本申请是鉴于上述课题而进行的，其目的在于提高锂离子电池的循环寿命和能量密度。

15 为了达到上述目的，本申请提供了一种负极极片、二次电池、电池模块、电池包及用电装置。

本申请的第一方面提供了一种负极极片，其包括第一涂层、第二涂层和集流体，所述第二涂层的一侧为所述集流体，所述第二涂层的另一侧为所述第一涂层，所述第一涂层和所述第二涂层包括硅基材料，所述第一涂层的硅基材料的 O 元素和 Si 元素的摩尔比为 0.5 至 1.5，所述第二涂层的硅基材料的 O 元素和 Si 元素的摩尔比小于或等于 0.3。

20 由此，本申请通过协同调控第一涂层和第二涂层中硅基材料的 O 元素和 Si 元素的摩尔比，使得第一涂层改善锂离子电池的循环寿命，第二涂层提高锂离子电池的首次库伦效率和能量密度，从而提高锂离子电池循环寿命和能量密度。

在任意实施方式中，所述第二涂层的硅基材料的 O 元素和 Si 元素的摩尔比为 0.05 至 0.2，能够改善锂离子电池的能量密度、兼顾提升电池循环寿命。

25 在任意实施方式中，所述第一涂层活性材料的加权克容量 A_1 与所述第二涂层活性材料的加权克容量 A_2 之间满足： $0.8 \leq A_1 : A_2 \leq 1.2$ ，能够降低电池在整个生命周期中锂离子电池发生脱膜的风险，提高锂离子电池的性能和安全性。

在任意实施方式中，所述第一涂层活性材料的加权克容量 A_1 为 500 mAh/g 至 1000 mAh/g，所述第二涂层活性材料的加权克容量 A_2 为 500 mAh/g 至 1000 mAh/g，能够得到

-2-

具有良好循环寿命和能量密度的锂离子电池。

在任意实施方式中，所述硅基材料在所述第一涂层中的含量为 18wt%至 55wt%，所述硅基材料在所述第二涂层中的含量为 7wt%至 21wt%，能够得到具有良好循环寿命和能量密度的锂离子电池。

5 在任意实施方式中，所述第一涂层包括第一粘结剂，所述第二涂层包括第二粘结剂，能够提高第一涂层及第二涂层的界面粘结效果，进一步降低第一涂层和第二涂层的脱膜风险，提高锂离子电池的安全性。

在任意实施方式中，所述第一粘结剂和所述第二粘结剂各自独立地包括聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、海藻酸钠、聚丙烯腈、聚乙二醇、羧甲基壳聚糖和丁苯橡胶中的至少一种。

10 在任意实施方式中，所述第一粘结剂和所述第二粘结剂均包括聚丙烯酸盐类粘结剂，所述聚丙烯酸盐类粘结剂在所述第一涂层中的含量小于在所述第二涂层中的含量，能够在满足粘结效果的基础上，有效提高电池的能量密度、降低辅料成本。

在任意实施方式中，所述聚丙烯酸盐类粘结剂在所述第一涂层中的含量为 3wt%至 6wt%，所述聚丙烯酸盐类粘结剂在所述第二涂层中的含量为 4wt%至 7wt%，能够在满足
15 粘结效果的基础上，有效提高电池的能量密度、降低辅料成本。

本申请的第二方面提供一种二次电池，包括本申请第一方面的负极极片。

本申请的第三方面提供一种电池模块，包括本申请的第二方面的二次电池。

本申请的第四方面提供一种电池包，包括本申请的第三方面的电池模块。

本申请的第五方面提供一种用电装置，包括选自本申请的第二方面的二次电池、本申
20 请的第三方面的电池模块或本申请的第四方面的电池包中的至少一种。

本申请的有益效果：

本申请提供一种负极极片、二次电池、电池模块、电池包及用电装置，负极极片中包
括第一涂层和第二涂层，通过协同调控第一涂层和第二涂层中硅基材料的 O 元素和 Si 元
素的摩尔比，使得第一涂层在首次嵌锂后改善锂离子电池的循环寿命，第二涂层提高锂离子
25 子电池的首次库伦效率和能量密度，从而提高锂离子电池循环寿命和能量密度。当然，实
施本申请的任一产品或方法并不一定需要同时达到以上所述的所有优点。

附图说明

为了更清楚地说明本申请和现有技术的技术方案，下面对实施例和现有技术中所需要
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申请的一些实施例。

—3—

图 1 为本申请一实施方式的负极极片的示意图。

图 2 是本申请一实施方式的二次电池的示意图。

图 3 是图 2 所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图。

图 4 是本申请一实施方式的电池模块的示意图。

5 图 5 是本申请一实施方式的电池包的示意图。

图 6 是图 5 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图。

图 7 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。

附图标记说明：

1 第一涂层；2 第二涂层；3 集流体；4 电池模块；5 二次电池；10 电池包；11 上箱体；
10 12 下箱体；51 壳体；52 电极组件；53 盖板。

具体实施方式

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的负极极片、正极极片、二次电池、
电池模块、电池包和用电装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细说明书的情况。例如，
有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免
15 以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为
了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和
一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范
围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上
20 限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为
60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出
了最大范围值 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。
在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，
其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，
25 “0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开
了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新
的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新

的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

如果没有特别的说明，在本申请中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A 或 B”表示“A，B，或 A 和 B 两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A 或 B”：A 为真（或存在）并且 B 为假（或不存在）；A 为假（或不存在）而 B 为真（或存在）；或 A 和 B 都为真（或存在）。

本申请人在研究硅基材料电池的过程中发现，硅基材料存在着充放电过程中体积膨胀较大的问题，导致硅基材料电池循环寿命难以满足应用需要。硅基材料的首次库伦效率较低，影响了硅基材料电池的能量密度。为了提高硅基材料电池的循环寿命和能量密度，使得硅基材料电池应用于用电装置时具有更好的性能，例如更长的续航里程、更久的使用寿命，有鉴于此，本申请提供了一种负极极片、二次电池、电池模块、电池包及用电装置。

本申请的一个实施方式中，本申请提出了一种负极极片，如图 1 所示，包括第一涂层 1、第二涂层 2 和集流体 3，第二涂层 2 的一侧为集流体 3，第二涂层 2 的另一侧为第一涂层 1，第一涂层 1 和第二涂层 2 包括硅基材料，第一涂层 1 的硅基材料的 O 元素和 Si 元素的摩尔比为 0.5 至 1.5，优选为 0.8 至 1.2，第二涂层 2 的硅基材料的 O 元素和 Si 元素的摩尔比小于或等于 0.3。

虽然机理尚不明确，但本申请人意外地发现：本申请的负极极片中包括第一涂层和第二涂层，通过协同调控第一涂层中硅基材料的 O 元素和 Si 元素的摩尔比、第二涂层中硅基材料的 O 元素和 Si 元素的摩尔比在本申请范围内，使得第一涂层改善锂离子电池的循环寿命，第二涂层提高锂离子电池的首次库伦效率和能量密度，从而整体上提高了锂离子电池循环寿命和能量密度。

本申请人发现，不限于任何理论，对于硅基负极材料，材料中氧元素含量越高，首周

—5—

嵌锂后形成的具有缓冲效果的氧化锂、锂硅酸盐（例如 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 等）成分占比越多，这些成分的存在，可以有效缓解硅基材料嵌锂过程的体积变化，使得锂离子电池生命周期中固体电解质界面（SEI）膜的破裂和修复程度有效得到改善，从而改善锂离子电池的循环寿命。但这些不具备可逆脱嵌锂成分的存在降低了硅基材料的可逆克容量，进而影响到了锂离子电池的首次库伦效率，使锂离子电池的能量密度受到一定损失；与之相反，硅基材料中氧元素含量降低，硅基材料脱嵌锂过程中膨胀增大，随着循环圈数增加硅基材料的容量衰减较快，但锂离子电池的首次库伦效率较高，相应地，能量密度也较高。

本申请人还发现，不限于任何理论，在多孔电极充放电过程中，由于液相欧姆极化和扩散极化的存在，充放电电流更集中于电极片靠近溶液的一侧，即活性材料颗粒越靠近极片的表面（即电解液一侧），活性材料承担的充放电过程的脱锂和嵌锂的吞吐量越大。

基于此，本申请中，负极极片第一涂层靠近电解液设置，可以承担较多的电池使用过程中的锂离子吞吐量，而第一涂层中硅基材料的 O 元素和 Si 元素的摩尔比为 0.5 至 1.5，首次嵌锂后形成较多的用于缓冲体积膨胀的氧化锂、锂硅酸盐等活性物质，从而提高锂离子电池的循环寿命；第二涂层靠近集流体设置，第二涂层的硅基材料的 O 元素和 Si 元素的摩尔比小于或等于 0.3，可以减少负极极片首次嵌锂过程中消耗的活性锂的量，提高锂离子电池的首次库伦效率和能量密度。本申请的负极极片包括上述第一涂层和第二涂层，使锂离子电池兼具有较高的能量密度、首次库伦效率和循环寿命。

在一些实施方式中，本申请第一涂层中的硅基材料可以为硅氧材料（表示为 SiO_x ）；第二涂层中的硅基材料可以为硅氧材料，也可以为单质硅材料。

在一些实施方式中，第一涂层的硅基材料的 O 元素和 Si 元素的摩尔比为 0.8 至 1.2，第二涂层的硅基材料的 O 元素和 Si 元素的摩尔比为 0.05 至 0.2。本申请人发现，通过控制第一涂层的硅基材料的 O 元素和 Si 元素的摩尔比、第二涂层的硅基材料的 O 元素和 Si 元素的摩尔比在上述范围内，能够改善锂离子电池的能量密度、兼顾提升电池循环寿命。

在一些实施方式中，第一涂层活性材料的加权克容量 A_1 与第二涂层活性材料的加权克容量 A_2 之间满足： $0.8 \leq A_1 : A_2 \leq 1.2$ 。本申请中，某个涂层中活性材料的加权克容量 A 是指该涂层的活性材料中，硅基材料的可逆脱嵌锂克容量和其他活性组分可逆脱嵌锂克容量的加权值，加权克容量 A 通过以下表达式计算： $A = \sum n_i \times x_i$ ，单位为 mAh/g。其中 x_i 表示该涂层中第 i 类活性成分占总活性材料的质量比且 $\sum x_i = 1$ ； n_i 表示该涂层中第 i 类活性成分的可逆克容量，单位为 mAh/g。

本申请人发现，对于同时含有碳材料和硅基材料的复合电极极片，在硅基材料组成固定的情况下，硅基材料所占比例越高，加权克容量越高，但电极极片在相同荷电状态下的反弹越大；第一涂层和第二涂层的加权克容量相差过大时，在电极极片脱嵌锂过程中，第一涂层和第二涂层承受的膨胀应力相差过大，两个涂层之间的界面相容性变差，满充状态下或者电池生命周期中可能出现第一涂层与第二涂层分离而脱膜的情况，第一涂层中的部分活性材料因此可能脱锂导电网络无法脱嵌锂，进而可能造成局部区域阴阳极容量不匹配而析锂，导致锂离子电池出现性能问题，甚至出现安全问题。

本申请通过控制第一涂层活性材料的加权克容量 A_1 与第二涂层活性材料的加权克容量 A_2 的比值在上述范围内，使不同容量衰减状态下，极片脱嵌锂离子时，第一涂层与第二涂层之间保持良好的界面相容性，两个涂层的应力差保持在较小范围内，降低锂离子电池在整个生命周期中锂离子电池发生脱膜的风险，提高锂离子电池的性能和安全性。

在一些实施方式中，第一涂层活性材料的加权克容量 A_1 为 500 mAh/g 至 1000 mAh/g，第二涂层活性材料的加权克容量 A_2 为 500 mAh/g 至 1000 mAh/g。不限于任何理论，通过协同控制第一涂层活性材料的加权克容量 A_1 、第二涂层的活性材料的加权克容量 A_2 在上述范围内，负极极片循环过程的膨胀控制在合适的范围内，同时也具有较高的克容量发挥，从而得到具有良好循环寿命和能量密度的锂离子电池。

在一些实施方式中，硅基材料在第一涂层中的含量为 18wt% 至 55wt%，硅基材料在第二涂层中的含量为 7wt% 至 21wt%。不限于任何理论，通过协同控制第一涂层中硅基材料的含量、第二涂层中硅基材料的含量在上述范围内，负极极片循环过程的膨胀控制在合适的范围内，同时也具有较高的克容量发挥，从而得到具有良好循环寿命和能量密度的锂离子电池。

在一些实施方式中，第一涂层包括第一粘结剂，第二涂层包括第二粘结剂。本申请中第一粘结剂和第二粘结剂可以相同，也可以不同。通过在第一涂层中加入第一粘结剂，在第二涂层中加入第二粘结剂，能够提高第一涂层及第二涂层的界面粘结效果，进一步降低第一涂层和第二涂层的脱膜风险，提高锂离子电池的安全性。

本申请对第一粘结剂和第二粘结剂没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。在一些实施方式中，第一粘结剂和第二粘结剂各自独立地包括聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、海藻酸钠、聚丙烯腈、聚乙二醇、羧甲基壳聚糖和丁苯橡胶中的至少一种。

在一些实施方式中，第一粘结剂和第二粘结剂均包括聚丙烯酸盐类粘结剂，聚丙烯酸

—7—

盐类粘结剂在第一涂层中的含量小于在第二涂层中的含量。本申请负极极片的第一涂层和第二涂层中包括硅基材料，第一粘结剂和第二粘结剂均包括聚丙烯酸盐类粘结剂时，聚丙烯酸盐类粘结剂可以与硅基材料形成强氢键作用，有效包覆在硅基材料表面，从而缓解硅基材料充放电过程的体积膨胀。本申请人发现，由于第一涂层中硅基材料的氧硅摩尔比较高，锂离子电池循环过程中的体积膨胀较第二涂层小，因此通过控制聚丙烯酸盐类粘结剂在第一涂层中的含量小于在第二涂层中的含量，能够在满足粘结效果的基础上，提高电池的能量密度、降低辅料成本。

在一些实施方式中，聚丙烯酸盐类粘结剂在第一涂层中的含量为 3wt% 至 6wt%，聚丙烯酸盐类粘结剂在第二涂层中的含量为 4wt% 至 7wt%。本申请人发现，不限于任何理论，通过控制聚丙烯酸盐类粘结剂在第一涂层和第二涂层中的含量在上述范围内，能够在满足粘结效果的基础上，有效提高电池的能量密度、降低辅料成本。

本申请中，对于硅基材料的制备方法没有特别限制，例如可以通过以下步骤制备：

将二氧化硅粉末与硅单质粉末在非氧化性气体氛围下高温气相反应得到，通过调节二氧化硅粉末与硅单质粉末的比例来调节所得到的硅基材料中氧硅元素的比例。本申请对上述二氧化硅粉末和硅单质粉末的粒径没有特别限制，只要能满足本申请要求即可，例如，二氧化硅粉末的平均粒径为 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ ，硅单质粉末的平均粒径为 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。本申请对非氧化性气体氛围没有特别限制，例如可以是氩气、氢气氛围。本申请对气相反应的温度没有特别限制，只要能满足本申请要求即可，例如，温度为 $1300^{\circ}\text{C}\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 。

在一些实施方式中，制得的硅氧材料也还可以进一步进行包覆或者与其他活性材料复合，以用于锂离子电池中。

另外，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。

本申请的一个实施方式中，提供一种二次电池，其包括上述任一实施方式所述的负极极片。本申请的二次电池可以指上述任一实施方式中所述的锂离子电池。

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。

[正极极片]

正积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膜层。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，正极膜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。

在一些实施方式中，所述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金属材料（铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（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）上而形成。

在一些实施方式中，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。

在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，所述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。

在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括导电剂。作为示例，所述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。

在一些实施方式中，可以通过以下方式制备正积极片：将上述用于制备正积极片的组分，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,即可得到正积极片。

[负积极片]

在一些实施方式中,所述负积极片的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金属材料(铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等)形成在高分子材料基材(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)上而形成。

在一些实施方式中,可以通过以下方式制备负积极片:制备第一负极浆料和第二负极浆料;先将第二负极浆料涂敷在集流体上形成第二涂层,然后再将第一负极浆料涂敷在第二涂层表面形成第一涂层;或者,也可以在涂布时采用双层涂布设备,将第一负极浆料和第二负极浆料同时涂布在集流体上;经烘干、冷压等工序后得到负积极片,该负积极片中第二涂层的一侧为所述集流体,第二涂层的另一侧为第一涂层。

[电解质]

电解质在正积极片和负积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。

在一些实施方式中,所述电解质采用电解液。所述电解液包括电解质盐和溶剂。

在一些实施方式中,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。

在一些实施方式中,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。

在一些实施方式中,所述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。

[隔离膜]

在一些实施方式中，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。

在一些实施方式中，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。

5 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。

在一些实施方式中，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。

在一些实施方式中，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。

10 在一些实施方式中，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。

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 2 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

15 在一些实施方式中，参照图 3，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。其中，壳体 51 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 51 具有与容纳腔连通的开口，盖板 53 能够盖设于所述开口，以封闭所述容纳腔。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 52。电极组件 52 封装于所述容纳腔内。电解液浸润于电极组件 52 中。二次电池 5 所含电极组件 52 的数量可以为一个或多个，本领域技
20 术人员可根据具体实际需求进行选择。

在一些实施方式中，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。

图 4 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 4，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。

25 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外壳，多个二次电池 5 容纳于该容纳空间。

在一些实施方式中，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。

图 5 和图 6 是作为一个示例的电池包 10。参照图 5 和图 6，在电池包 10 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 11 和下箱体 12，上箱体 11 能够盖设于下箱体 12，并形成用于容纳电池模块 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。

- 5 另外，本申请还提供一种用电装置，所述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。所述二次电池、电池模块、或电池包可以用作所述用电装置的电源，也可以用作所述用电装置的能量存储单元。所述用电装置可以包括移动设备（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
- 10 卫星、储能系统等，但不限于此。

作为所述用电装置，可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

图 7 是作为一个示例的用电装置。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。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。

- 15 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

- 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
- 20 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。

实施例 1

<正极极片的制备>

- 将正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、导电剂导电碳黑、粘结剂聚偏氟乙烯（PVDF）
- 25 按质量比 96：2：2 混合，然后加入 N-甲基吡咯烷酮（NMP）作为溶剂，在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状，得到固含量为 75wt% 的正极浆料。将正极浆料均匀涂覆在厚度为 $12\mu\text{m}$ 的铝箔的一个表面上， 120°C 条件下烘干，冷压后得到正极活性材料层厚度为 $60\mu\text{m}$ 的正极极片，然后经过极耳成型、分切等工序得到正极极片。

<负极极片的制备>

— 12 —

<第一负极浆料的制备>

将第一负极活性材料、碳材料人造石墨、导电剂导电炭黑、粘结剂聚丙烯酸钠按照质量比 18 : 77 : 2 : 3 混合，加入去离子水作为溶剂，在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状，得到固含量为 50wt% 的第一负极浆料。

5 <第二负极浆料的制备>

将第二负极活性材料、碳材料人造石墨、导电剂导电炭黑、粘结剂聚丙烯酸钠按照质量比 7 : 87 : 2 : 4 混合，加入去离子水作为溶剂，在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状，得到固含量为 50wt% 的第二负极浆料。

<含有第一涂层和第二涂层的负极极片的制备>

10 采用双层涂布工艺，将制得的第一负极浆料和第二负极浆料同时涂布在厚度为 8 μ m 的铜箔的一个表面上，110 $^{\circ}$ C 条件下烘干，经冷压后得到第一涂层厚度和第二涂层厚度分别为 25 μ m 的负极极片，然后经过极耳成型、分切等工序得到负极极片。

<电解液的制备>

15 在含水量小于 10 ppm 的环境下，将非水有机溶剂碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯按照体积比 1 : 1 : 1 进行混合得到电解液溶剂，随后将锂盐 LiPF_6 溶解于混合后的溶剂中，配置成锂盐浓度为 1mol/L 的电解液。

<隔离膜的制备>

选择厚度为 9 μ m 的聚乙烯膜作为隔离膜，使用前根据正极极片和负极极片的尺寸经分切得到合适的宽度。

20 <锂离子电池的制备>

将上述正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，使隔离膜处于正极极片和负极极片之间起到隔离作用，然后卷绕得到电极组件；将电极组件置于外包装壳中，干燥后注入电解液，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，得到锂离子电池。

实施例 2 至实施例 11

25 在<负极极片的制备>中，除了如表 1 所示调整第一负极浆料 O 元素与 Si 元素的摩尔比、第二负极浆料 O 元素与 Si 元素的摩尔比；如表 2 所示调整 A_1 、 A_2 、 $A_1 : A_2$ 的值；如表 3 所示调整第一负极活性材料在第一浆料中的占比、第二负极活性材料在第二浆料中的占比、第一浆料中粘结剂的类型和占比、第二浆料中粘结剂的类型和占比、第一负极浆料中人造石墨及导电碳黑的占比、第二负极浆料中人造石墨及导电碳黑的占比以外，其余与

实施例 1 相同。

实施例 12

除了在<正极极片的制备>和<负极极片的制备>中，正极活性材料层和负极活性材料层分别采用双面涂布工艺，即在正极集流体和负极集流体的两侧均设置活性材料层，其余与实施例 1 相同，其中，负极集流体两侧的活性材料层各自均包括第一涂层和第二涂层。

对比例 1

除了<负极极片的制备>与实施例 2 不同以外，其余与实施例 2 相同。

<负极极片的制备>

将实施例 2 的第一负极浆料和第二负极浆料按照质量比 1：1 混合得到混合浆料，然后将混合浆料涂布在厚度为 8μm 的铜箔的一个表面上，110℃条件下烘干，经冷压后得到负极活性材料层厚度为 50μm 的负极极片，然后经过极耳成型、分切等工序得到负极极片。

对比例 2 至对比例 6

在<负极极片的制备>中，除了如表 1 所示调整第一负极浆料 O 元素与 Si 元素的摩尔比、第二负极浆料 O 元素与 Si 元素的摩尔比；如表 2 所示调整 A₁、A₂、A₁：A₂ 的值；如表 3 所示调整第一负极活性材料在第一浆料中的占比、第二负极活性材料在第二浆料中的占比、第一浆料中粘结剂的类型和占比、第二浆料中粘结剂的类型和占比、第一负极浆料中人造石墨及导电碳黑的占比、第二负极浆料中人造石墨及导电碳黑的占比以外，其余与实施例 1 相同。

上述实施例 1~12、对比例 1~6 的相关参数如下述表 1 至表 3 所示。其中，第一负极浆料 O 元素与 Si 元素的摩尔比、第二负极浆料 O 元素与 Si 元素的摩尔比如表 1 所示；A₁、A₂、A₁：A₂ 的值如表 2 所示；第一负极活性材料在第一浆料中的占比、第二负极活性材料在第二浆料中的占比、第一浆料中粘结剂的类型和占比、第二浆料中粘结剂的类型和占比、第一负极浆料中人造石墨及导电碳黑的占比、第二负极浆料中人造石墨及导电碳黑的占比如表 3 所示。

表 1 实施例 1~12、对比例 1~6 的相关参数

	第一负极浆料	第二负极浆料	是否具有第一涂层和第二涂层
	第一负极活性材料 O:Si 比例	第二负极活性材料 O:Si 比例	
实施例 1	1:1	0.1:1	是
实施例 2	1:1	0.1:1	是
实施例 3	1:1	0.1:1	是
实施例 4	1:1	0.1:1	是

— 14 —

实施例 5	1.5:1	0.3:1	是
实施例 6	0.5:1	0.05:1	是
实施例 7	1:1	0.1:1	是
实施例 8	1:1	0.1:1	是
实施例 9	1:1	0:1 (单质硅)	是
实施例 10	1:1	0.1:1	是
实施例 11	1:1	0.1:1	是
实施例 12	1:1	0.1:1	是
对比例 1	1:1	0.1:1	否
对比例 2	1:1	1:1	是
对比例 3	0.1:1	1:1	是
对比例 4	1.85:1	0.1:1	是
对比例 5	1:1	0.1:1	是
对比例 6	1:1	0.1:1	是

表 2 实施例 1~12、对比例 1~6 的相关参数

	$A_1 : A_2$	A_1 (mAh/g)	A_2 (mAh/g)
实施例 1	1.01	549	546
实施例 2	1.01	605	601
实施例 3	1.01	860	853
实施例 4	1.02	964	941
实施例 5	1.02	565	553
实施例 6	1.03	690	672
实施例 7	0.81	605	743
实施例 8	1.20	686	574
实施例 9	1.00	605	602
实施例 10	1.01	605	601
实施例 11	1.02	607	598
实施例 12	1.01	549	546
对比例 1	1.01	605	601
对比例 2	1.00	605	605
对比例 3	0.99	601	605
对比例 4	0.99	460	467
对比例 5	0.64	549	853
对比例 6	1.58	860	546

表 3 实施例 1~12、对比例 1~6 的相关参数

	第一负极浆料					第二负极浆料				
	粘结剂类型	粘结剂占比(wt%)	第一负极活性材料占比(wt%)	人造石墨占比(wt%)	导电炭黑占比(wt%)	粘结剂类型	粘结剂占比(wt%)	第二负极活性材料占比(wt%)	人造石墨占比(wt%)	导电炭黑占比(wt%)
实施例 1	聚丙烯酸钠	3	18	77	2	聚丙烯酸钠	4	7	87	2
实施例 2	聚丙烯酸钠	4	23	71	2	聚丙烯酸钠	5	9	84	2
实施例 3	聚丙烯酸钠	5	46	46	3	聚丙烯酸钠	6	18	73	3
实施例 4	聚丙烯酸钠	6	55	36	3	聚丙烯酸钠	7	21	69	3
实施例 5	聚丙烯酸钠	4	23	71	2	聚丙烯酸钠	5	10	83	2
实施例 6	聚丙烯酸钠	4	23	71	2	聚丙烯酸钠	5	10	83	2
实施例 7	聚丙烯酸钠	4	23	71	2	聚丙烯酸钠	6	14	77	3
实施例 8	聚丙烯酸钠	5	30	62	3	聚丙烯酸钠	5	8	85	2
实施例 9	聚丙烯酸钠	4	23	71	2	聚丙烯酸钠	5	8	85	2
实施例 10	丁苯橡胶	4	23	71	2	丁苯橡胶	5	9	84	2
实施例 11	聚丙烯酸钠	5	23	70	2	聚丙烯酸钠	4	9	85	2
实施例 12	聚丙烯酸钠	3	18	77	2	聚丙烯酸钠	4	7	87	2
对比例 1	聚丙烯酸钠	4	23	71	2	聚丙烯酸钠	5	9	84	2
对比例 2	聚丙烯酸钠	4	23	71	2	聚丙烯酸钠	4	23	71	2
对比例 3	聚丙烯酸钠	5	9	84	2	聚丙烯酸钠	4	23	71	2
对比例 4	聚丙烯酸钠	4	23	71	2	聚丙烯酸钠	5	4	89	2
对比例 5	聚丙烯酸钠	3	18	77	2	聚丙烯酸钠	6	18	73	3
对比例 6	聚丙烯酸钠	5	46	46	3	聚丙烯酸钠	4	7	87	2

另外,将上述实施例 1~12 和对比例 1~6 制得的锂离子电池、以及利用上述实施例 1~12 和对比例 1~6 的负极活性材料制成扣式电池,进行性能测试。测试结果如下表 4 所示。

能量密度测试:

5 测试温度为 25℃,将各实施例和对比例制得的锂离子电池先以 0.33C 倍率恒流充电至 4.25V,再恒压充电到 0.05C,静置 5 分钟后以 0.33C 放电至 2.8V,记录其放电能量,然后根据以下公式计算 0.33C 放电能量密度:能量密度(Wh/kg)=放电能量(Wh)/电化学装置重量(kg)。

循环寿命测试:

10 测试温度为 25℃,将各实施例和对比例制得的锂离子电池以 0.33C 恒流充电到 4.25V,再恒压充电到 0.05C,静置 10 分钟后以 0.33C 放电到 2.8V。以此步骤得到的容量为初始容量,采用 0.33C 恒流充电到 4.25V,4.25V 恒压充电到 0.05C 充电,0.33C 放电到 2.8V 进行循环测试,以每一步的容量与初始容量做比值,得到容量衰减曲线。以 25℃循环截至容量保持率为 80%的圈数记为电池的循环寿命。

首次充放电效率测试:

15 将各实施例和对比例制得的锂离子电池通过 Neware CT-4000 动力电池检测系统进行充放电测试,计算锂离子电池的首次充放电效率。

首次效率计算方式为 $(C_1/C_2) \times 100\%$,其中, C_1 为锂离子电池首次充电的容量,充电流程为 0.33 C 恒流充电至电压到 4.25V,再以 4.25V 恒压充电到 0.05C; C_2 为锂离子电池按前述流程首次充电后,以 0.33 C 放电截至电压为 2.8V 对应的容量。

20 加权克容量测试:

实施例 1~12 和对比例 1~6 中负极极片不同涂层的加权克容量通过以下方式获得:

25 将负极活性材料(例如硅基材料、人造石墨材料)与导电剂导电炭黑、粘结剂 PVDF(聚偏氟乙烯)按照 80:10:10 的比例混合,加去离子水后经过搅拌形成固含量为 50wt% 的浆料,利用刮刀在集流体表面涂覆 50μm 厚度的涂层,85℃条件下经过 12 小时真空干燥箱烘干后,利用冲压机在干燥环境中切成直径为 1 cm 的圆片,在手套箱中以金属锂片作为对电极,隔离膜选择 PE(聚乙烯)复合膜,加入电解液组装成扣式电池,通过充放电测试的方法来计算所测试的该类活性成分的可逆克容量。通过以下表达式计算第一涂层或第二涂层的活性材料的加权克容量: $A = x_1 \times n_1 + x_2 \times n_2$ (mAh/g)。其中, x_1 和 x_2 分别为硅基材料和碳材料在活性材料中的质量比,且 $x_1 + x_2 = 1$, n_1 表示硅基材料的可逆克容量,单位为

mAh/g, n₂ 表示人造石墨材料的可逆克容量, 单位为 mAh/g。

表 4: 实施例 1~12 与对比例 1~6 的性能测试结果

	首次充放电效率	能量密度 (Wh/kg)	循环寿命 (圈)
实施例 1	90%	280	1300
实施例 2	88%	300	1000
实施例 3	86%	330	700
实施例 4	84%	360	550
实施例 5	83%	270	1400
实施例 6	89%	320	850
实施例 7	88%	300	900
实施例 8	88%	300	950
实施例 9	90%	305	950
实施例 10	88%	300	850
实施例 11	88%	300	900
实施例 12	90%	285	1300
对比例 1	88%	300	550
对比例 2	72%	250	1050
对比例 3	88%	300	200
对比例 4	76%	250	1200
对比例 5	87%	300	600
对比例 6	85%	300	550

根据上述结果可知, 实施例 1~12 的锂离子电池的负极极片包括第一涂层和第二涂层, 即具有多层结构, 其中第二涂层的一侧为集流体, 第二涂层的另一侧为所述第一涂层。第一涂层和第二涂层中硅基材料中 O 元素和 Si 元素的摩尔比在本申请范围之内, 锂离子电池具有较佳的能量密度和首次库伦效率, 同时还兼顾较好的循环寿命。

从实施例 1~4 可以看出, 在负极极片的每个涂层的硅基材料的氧硅元素比确定之后, 随着负极极片中硅基材料含量的增加, 负极极片的加权克容量发挥会提高, 进而锂离子电池的能量密度得到提高。

从实施例 2、5、6、9 可以看出, 在负极极片每个涂层中硅基材料的占比相对固定的情况下, 随着第一涂层和第二涂层中硅基材料的氧硅元素摩尔比增大, 锂离子电池循环寿

命得到提高，能量密度和首次库伦效率呈现下降的趋势，但下降幅度不明显。

从实施例 1~12 还可以看出，通过控制硅基材料在每个涂层中的占比，使第一涂层的加权克容量 A_1 和第二涂层的加权克容量 A_2 的比值 $A_1:A_2$ 在本申请范围内时，可以使锂离子电池兼顾高能量密度、高首次库伦效率和较长的循环寿命。

5 从实施例 1~9、11~12 还可以看出，当第一涂层和第二涂层均使用聚丙烯酸盐类粘结剂（例如聚丙烯酸钠）时，当聚丙烯酸盐类粘结剂在所述第一涂层中的含量小于在所述第二涂层中的含量时，锂离子电池会拥有更好的循环寿命。

10 第一涂层、第二涂层中粘结剂的种类和含量通常也会影响锂离子电池的性能，从实施例 1~12 可以看出，只要使得粘结剂的种类和含量在本申请范围内，就能够得到具有较佳的能量密度和首次库伦效率，同时还兼顾较好的循环寿命的锂离子电池。

而相对于此，对比例 1 的负极极片为将实施例 2 的第一涂层的浆料和第二活性涂层的浆料混合均匀后涂布得到的，此负极极片在垂直于集流体方向上的硅基材料的类型和组成都是相同的，因此对比例 1 的能量密度和首次库伦效率与实施例 2 基本一致。但由于不具有本申请的双涂层结构，锂离子电池在循环过程中，由于靠近集流体表面的氧硅元素比例
15 为 0.1:1 的硅基材料（即第二负极活性材料）的可逆容量会快速衰减，导致对比例 1 的锂离子电池的循环寿命仅有 550 圈，循环寿命未取得有效提高，难以满足很多应用场景对锂离子电池寿命的需求。

对比例 2 使用的第一涂层和第二涂层的硅基材料的氧硅元素摩尔比均为 1:1，得到的锂离子电池的首次库伦效率降低到 72%，锂离子电池的能量密度仅能达到 250Wh/kg，
20 相比于负极不使用硅基材料的锂离子电池能量密度无显著优势，难以满足高能量密度需求的场景。

对比例 3 的负极极片使用的第一涂层和第二涂层的氧硅元素摩尔比与实施例 2 相反，所得到的锂离子电池循环过程中可逆容量迅速衰减，锂离子电池的循环寿命仅有 200 圈，循环寿命未取得有效提高，难以满足很多应用场景对锂离子电池寿命的需求。

25 对比例 4 使用的第一涂层中硅基材料的氧硅元素比为 1.85:1，得到的锂离子电池首次库伦效率极低，电池的能量密度仅 250Wh/kg，与不使用硅基材料的锂离子电池相比毫无优势，无法满足高能量密度需求的场景。

对比例 5、6 负极极片的第一涂层的加权克容量 A_1 与第二涂层的加权克容量 A_2 之比在本申请范围外，导致锂离子电池的循环寿命下降。这可能是由于对比例 5、6 的锂离子电

— 19 —

池脱嵌锂过程中，第一涂层和第二涂层的膨胀应力差别较大，第一涂层和第二涂层之间的界面相容性较差甚至第一涂层部分区域脱离第二涂层，导致第一涂层中的部分活性物质在循环过程中可能脱离导电网络，影响锂离子电池的循环寿命。

5 需要说明的是，本申请不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例，在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外，在不脱离本申请主旨的范围内，对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围内。

权 利 要 求

- 1.一种负极极片，其包括第一涂层、第二涂层和集流体，所述第二涂层的一侧为所述集流体，所述第二涂层的另一侧为所述第一涂层，所述第一涂层和所述第二涂层包括硅基材料，所述第一涂层的硅基材料的 O 元素和 Si 元素的摩尔比为 0.5 至 1.5，所述第二涂层
- 5 的硅基材料的 O 元素和 Si 元素的摩尔比小于或等于 0.3。
- 2.根据权利要求 1 所述的负极极片，其中，所述第二涂层的硅基材料的 O 元素和 Si 元素的摩尔比为 0.05 至 0.2。
- 3.根据权利要求 1 或 2 所述的负极极片，其中，所述第一涂层活性材料的加权克容量 A_1 与所述第二涂层活性材料的加权克容量 A_2 之间满足： $0.8 \leq A_1 : A_2 \leq 1.2$ 。
- 10 4.根据权利要求 3 所述的负极极片，其中，所述第一涂层活性材料的加权克容量 A_1 为 500 mAh/g 至 1000 mAh/g，所述第二涂层活性材料的加权克容量 A_2 为 500 mAh/g 至 1000 mAh/g。
- 5.根据权利要求 1~4 任一项所述的负极极片，其中，所述硅基材料在所述第一涂层中的含量为 18wt%至 55wt%，所述硅基材料在所述第二涂层中的含量为 7wt%至 21wt%。
- 15 6.根据权利要求 1~5 任一项所述的负极极片，其中，所述第一涂层包括第一粘结剂，所述第二涂层包括第二粘结剂。
- 7.根据权利要求 6 所述的负极极片，其中，所述第一粘结剂和所述第二粘结剂各自独立地包括聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、海藻酸钠、聚丙烯腈、聚乙二醇、羧甲基壳聚糖和丁苯橡胶中的至少一种。
- 20 8.根据权利要求 6 所述的负极极片，其中，所述第一粘结剂和所述第二粘结剂均包括聚丙烯酸盐类粘结剂，所述聚丙烯酸盐类粘结剂在所述第一涂层中的含量小于在所述第二涂层中的含量。
- 9.根据权利要求 8 所述的负极极片，其中，所述聚丙烯酸盐类粘结剂在所述第一涂层中的含量为 3wt%至 6wt%，所述聚丙烯酸盐类粘结剂在所述第二涂层中的含量为 4wt%至
- 25 7wt%。
- 10.一种二次电池，其包括权利要求 1~9 中任一项所述的负极极片。
- 11.一种电池模块，其包括权利要求 10 所述的二次电池。
- 12.一种电池包，其包括权利要求 11 所述的电池模块。
- 13.一种用电装置，其包括选自权利要求 10 所述的二次电池、权利要求 11 所述的电池

—21—

模块或权利要求 12 所述的电池包中的至少一种。

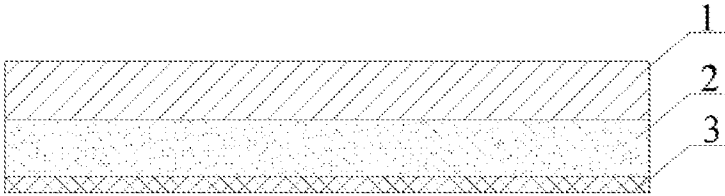


图 1

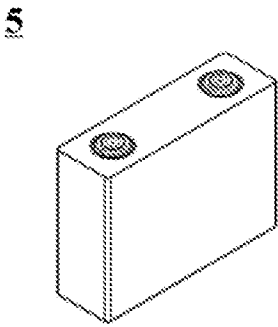


图 2

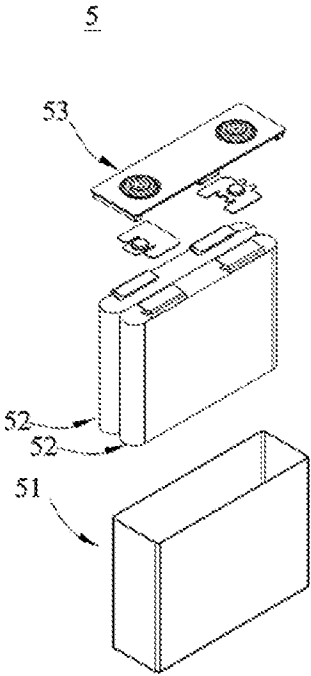


图 3

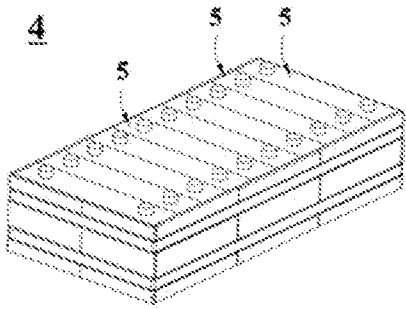


图 4

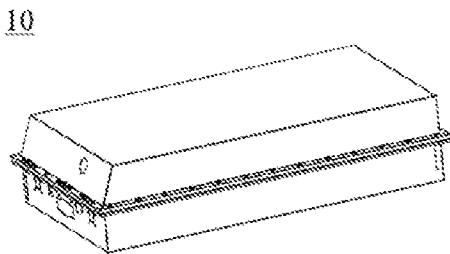


图 5

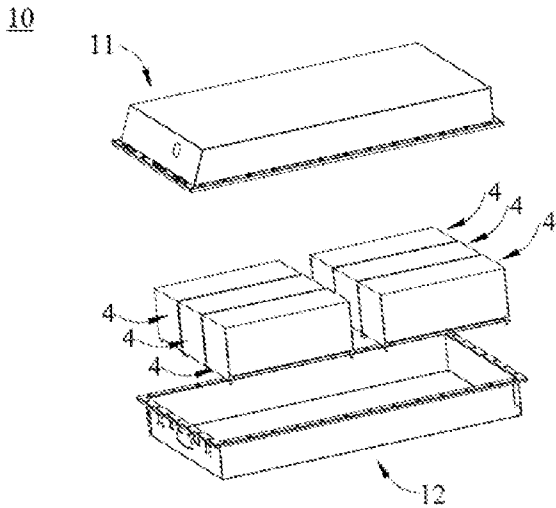


图 6

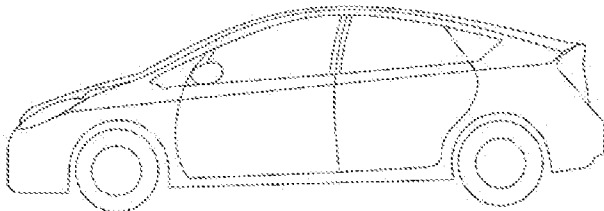


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/124193

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/36(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: 电池, 负极, 阳极, 硅, 氧, 含量, 比例, 梯度, 缓解, 缓冲, 膨胀, cell, battery, negative, anode, silicon, Si, oxygen, content, ratio, grad+, buffer, swell, expand

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 108550857 A (SOUNDON NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 18 September 2018 (2018-09-18) description, paragraphs 6-21, and embodiment 1	1-13
Y	CN 109888246 A (HEFEI GUOXUAN HIGH-TECH POWER ENERGY CO., LTD.) 14 June 2019 (2019-06-14) description, paragraphs 8-26	1-13
Y	CN 112290000 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 29 January 2021 (2021-01-29) description, paragraphs 5-78	1-13
Y	CN 111640913 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 08 September 2020 (2020-09-08) description, paragraphs 5-36	1-13
A	CN 109888266 A (DONGGUAN TAFEL NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 14 June 2019 (2019-06-14) entire document	1-13



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

26 May 2022

Date of mailing of the international search report

27 June 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/124193

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 111916673 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 10 November 2020 (2020-11-10) entire document	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/124193

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	108550857	A	18 September 2018	None	
CN	109888246	A	14 June 2019	None	
CN	112290000	A	29 January 2021	None	
CN	111640913	A	08 September 2020	None	
CN	109888266	A	14 June 2019	None	
CN	111916673	A	10 November 2020	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/124193

A. 主题的分类

H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)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))

WPI, EPDOC, CNPAT, CNKI: 电池, 负极, 阳极, 硅, 氧, 含量, 比例, 梯度, 缓解, 缓冲, 膨胀, cell, battery, negative, anode, silicon, Si, oxygen, content, ratio, grad+, buffer, swell, expand

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
Y	CN 108550857 A (桑顿新能源科技有限公司) 2018年9月18日 (2018 - 09 - 18) 说明书第6-21段、实施例1	1-13
Y	CN 109888246 A (合肥国轩高科动力能源有限公司) 2019年6月14日 (2019 - 06 - 14) 说明书第8-26段	1-13
Y	CN 112290000 A (华中科技大学) 2021年1月29日 (2021 - 01 - 29) 说明书第5-78段	1-13
Y	CN 111640913 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2020年9月8日 (2020 - 09 - 08) 说明书第5-36段	1-13
A	CN 109888266 A (东莞塔菲尔新能源科技有限公司等) 2019年6月14日 (2019 - 06 - 14) 全文	1-13
A	CN 111916673 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2020年11月10日 (2020 - 11 - 10) 全文	1-13

☐ 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

2022年5月26日

国际检索报告邮寄日期

2022年6月27日

ISA/CN的名称和邮寄地址

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

传真号 (86-10)62019451

受权官员

刘永欣

电话号码 86-(10)-53961278

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/124193

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	108550857	A	2018年9月18日	无	
CN	109888246	A	2019年6月14日	无	
CN	112290000	A	2021年1月29日	无	
CN	111640913	A	2020年9月8日	无	
CN	109888266	A	2019年6月14日	无	
CN	111916673	A	2020年11月10日	无	