



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111668452 B

(45) 授权公告日 2021.06.04

(21) 申请号 201910169334.4

(22) 申请日 2019.03.06

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111668452 A

(43) 申请公布日 2020.09.15

(73) 专利权人 宁德时代新能源科技股份有限公司
地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号

(72) 发明人 郭明奎 王天生

(74) 专利代理机构 福州市景弘专利代理事务所 (普通合伙) 35219
代理人 林祥翔 黄以琳

H01M 4/1393 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 108701810 A, 2018.10.23

KR 20140080837 A, 2014.07.01

CN 102324493 A, 2012.01.18

CN 103633289 A, 2014.03.12

审查员 余志敏

(51) Int. Cl.

H01M 4/133 (2010.01)

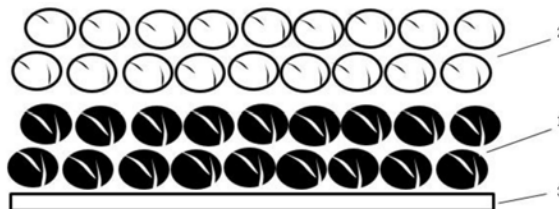
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

一种负极及其锂离子二次电池

(57) 摘要

本发明涉及锂离子二次电池用负极及包含该负极的锂离子二次电池,更具体地涉及含孔隙率和孔径不同的活性物质层的负极及包含该负极的锂离子二次电池,第一活性物质层为靠近集流体的层,第二活性物质层为远离集流体的层,该第一活性物质层采用高孔隙率高孔径类椭圆形多孔颗粒作为活性物质,极大增加了第一活性物质层的吸液储液能力,可保证负极尤其是第一活性物质层在循环过程中持续膨胀仍能保持较高的电解液含量,防止因电解液不足导致的离子传导断桥而降低循环性能,同时可保证电芯能量密度不降低的情况下,极大程度地提升电芯的循环性能和循环寿命。



1. 一种负极,包括:

集流体;

靠近集流体的第一活性物质层,所述第一活性物质层包含第一活性物质;和设置在所述第一活性物质层之上的第二活性物质层,所述第二活性物质层包含第二活性物质,

其特征在于,所述第一活性物质和所述第二活性物质均为具有通孔和/或半通孔的类椭圆形颗粒,且所述第一活性物质的通孔和/或半通孔的平均孔径大于所述第二活性物质的通孔和/或半通孔的平均孔径,所述第一活性物质平均孔径为70-140nm,和/或所述第二活性物质平均孔径为10-30nm。

2. 根据权利要求1所述的负极,其特征在于,所述第一活性物质粒径 D_{50} 为8-18 μm ,和/或所述第二活性物质粒径 D_{50} 为5-15 μm 。

3. 根据权利要求2所述的负极,其特征在于,所述第一活性物质粒径 D_{50} 为10-16 μm ,和/或所述第二活性物质粒径 D_{50} 为6-12 μm 。

4. 根据权利要求1所述的负极,其特征在于,所述第一活性物质平均孔径为80-120nm,和/或所述第二活性物质平均孔径为15-25nm。

5. 根据权利要求2所述的负极,其特征在于,所述第一活性物质短径长度与长径长度比值为0.5-1,所述第二活性物质短径长度与长径长度比值为0.3-1。

6. 根据权利要求5所述的负极,其特征在于,所述第一活性物质短径长度与长径长度比值为0.6-0.9,所述第二活性物质短径长度与长径长度比值为0.4-0.8。

7. 根据权利要求1所述的负极,其特征在于,所述第一活性物质比表面积为15-30 g/m^2 ,所述第二活性物质比表面积为3-13 g/m^2 。

8. 根据权利要求7所述的负极,其特征在于,所述第一活性物质比表面积为18-28 g/m^2 ,所述第二活性物质比表面积为5-10 g/m^2 。

9. 根据权利要求1所述的负极,其特征在于,所述第一活性物质表观密度为0.5-1.2 g/cm^3 ,所述第二活性物质表观密度为1.5-2.0 g/cm^3 。

10. 根据权利要求9所述的负极,其特征在于,所述第一活性物质表观密度为0.6-1.0 g/cm^3 ,所述第二活性物质表观密度为1.6-1.9 g/cm^3 。

11. 根据权利要求1所述的负极,其特征在于,所述第一活性物质层和所述第二活性物质层的单位涂布重量均为20-100 g/m^2 ,且所述第一活性物质层的单位涂布重量与所述第二活性物质层的单位涂布重量比值为0.3-3。

12. 根据权利要求11所述的负极,其特征在于,所述第一活性物质层和所述第二活性物质层的单位涂布重量均为30-90 g/m^2 ,且所述第一活性物质层的单位涂布重量与所述第二活性物质层的单位涂布重量比值为0.5-2。

13. 根据权利要求1-12中任一项所述的负极,其特征在于,所述第二活性物质和第一活性物质选自能接收、脱出锂离子的材料,包括软碳、硬碳、人造石墨、天然石墨、硅、硅氧化物、硅碳复合物、钛酸锂和能与锂形成合金的金属中的一种或任意组合。

14. 根据权利要求13所述的负极,其特征在于,所述第二活性物质和第一活性物质均为人造石墨。

15. 一种锂离子二次电池,其特征在于,包括:

正极;

权利要求1-14中任一项所述的负极；
电解液；和
隔离膜。

一种负极及其锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子二次电池用负极及包含该负极的锂离子二次电池,更具体地,涉及含孔隙率和孔径不同的活性物质层的负极及包含该负极的锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 随着动力电池市场需求逐渐扩大,消费者对动力电池的电化学性能和动力学性能的要求也越来越高。锂离子二次电池是动力电池家族的主要成员之一,其能量密度和循环寿命的改善对电池性能提升至至关重要。

[0003] 动力电池是通过离子在正负极活性物质之间嵌入和脱出来完成充电和放电过程,其中负极的设计将直接影响锂离子二次电池的性能。目前对于锂离子二次电池的寿命改善,主要是通过降低负极的压实密度,提高负极的吸液能力,或通过加入更高含量的电解液,来保证循环过程电极中的电解液含量。但降低压实密度将导致负极厚度增加、能量密度降低,且负极上活性物质颗粒间距离增加可能导致接触变差影响电子传导;加入更高含量的电解液则会增加电芯内压,导致膨胀问题,影响电芯安全性能,也增加了电芯的生产物料成本。

[0004] 如何通过合理设计一种负极,从而得到兼顾循环寿命、能量密度和安全性能的锂离子二次电池是目前行业内普遍面临的问题。

发明内容

[0005] 鉴于背景技术中存在的问题,本发明的目的在于提供一种锂离子二次电池的负极以及锂离子二次电池,所述锂离子二次电池既具备长循环寿命,又具有高能量密度和强电子传导性能。

[0006] 为达到上述目的,在本发明的第一方面,本发明提供了一种负极,包括:

[0007] 集流体;

[0008] 靠近集流体的第一活性物质层,所述第一活性物质层包含第一活性物质;和设置在所述第一活性物质层之上的第二活性物质层,所述第二活性物质层包含第二活性物质,

[0009] 其特征在于,所述第一活性物质和所述第二活性物质均为具有通孔和/或半通孔的类椭圆形颗粒,且所述第一活性物质的通孔和/或半通孔的平均孔径大于所述第二活性物质的通孔和/或半通孔的平均孔径。

[0010] 在本发明的第二方面,本发明提供了一种锂离子二次电池,其包括正极、负极、电解液及隔离膜,其中,所述负极为根据本发明第一方面所述的负极。

[0011] 相比于现有技术,本发明至少包括如下所述的有益效果:

[0012] 本发明的负极含有两个活性物质层,第一活性物质层和第二活性物质层选择具有通孔和/或半通孔的类椭圆形颗粒,且所述第一活性物质通孔和/或半通孔的孔径大于所述第二活性物质的通孔和/或半通孔的孔径,可以保证锂离子二次电池兼具长循环寿命、高能量密度和强电子传导性能。

附图说明

[0013] 图1为本实施例所述第一活性物质层通孔和/或半通孔的平均孔径大于第二活性物质层通孔和/或半通孔的孔径的双活性物质层极片结构示意图；

[0014] 图2为对比例所述不含通孔和/或半通孔结构的第二活性物质层单层极片结构示意图；

[0015] 图3为本实施例所述第一活性物质层通孔和/或半通孔的平均孔径与第二活性物质层通孔和/或半通孔的平均孔径相等的双活性物质层极片结构示意图。

具体实施方式

[0016] 下面详细说明本发明的负极及锂离子二次电池。

[0017] 首先,说明本发明的第一方面提供的负极,所述负极包括:负极集流体;靠近该负极集流体的第一活性物质层,所述第一活性物质层包含第一活性物质;和设置在所述第一活性物质层之上的第二活性物质层,所述第二活性物质层包含第二活性物质,所述第一活性物质和所述第二活性物质均为具有通孔和/或半通孔的类椭圆形颗粒,且所述第一活性物质的通孔和/或半通孔的平均孔径大于所述第二活性物质的通孔和/或半通孔的平均孔径。

[0018] 所述负极含有两个活性物质层,第一活性物质层和第二活性物质层选择具有通孔和/或半通孔的类椭圆形颗粒,其中半通孔即为不贯穿类椭圆形颗粒的盲孔,且所述第一活性物质通孔和/或半通孔的平均孔径大于所述第二活性物质通孔和/或半通孔的平均孔径,发明人经过大量研究发现,当负极含有两个活性物质层时,不仅可以提高电池的能量密度,还可以有效改善活性物质层开裂问题,其原因为:涂布两个以上活性物质层降低了负极极片烘干过程中活性物质层的内应力,解决了因单位涂布重量增加导致的开裂问题,从而改善了电池的循环性能,并有效提升电池的能量密度、循环寿命以及动力学性能。

[0019] 所述第一活性物质和所述第二活性物质均为具有通孔和/或半通孔的类椭圆形颗粒,且所述第一活性物质通孔和/或半通孔的平均孔径大于所述第二活性物质通孔和/或半通孔的平均孔径,由于第一活性物质相较于第二活性物质颗粒具有更大的孔径、更高的孔隙率,第一活性物质对电解液具有更强的吸液力和滞留力,第二活性物质颗粒更加密实,孔径更小、孔隙率更低,此种组合结构特点使负极极片在膨胀状态下仍能保持较高的保液能力,从而使电池具有更高的能量密度以及优异的动力学性能。

[0020] 进一步地,所述第一活性物质和第二活性物质的平均粒径及其之间的关系对电池的性能有一定影响,为了更清楚地表征活性物质颗粒整体形貌,选择活性物质颗粒累计粒度分布百分数达到50%时所对应的粒径 D_{50} 进行表征。累计超过50%的 D_{50} 数值较大的类椭圆形颗粒粒径大于 D_{50} 数值较小的类椭圆形颗粒粒径, D_{50} 大的颗粒之间排列更为疏松,提升吸液能力和电子传导能力,但两个活性物质层的活性物质颗粒粒径大小相差也不宜过大,相差过大,容易使 D_{50} 小的活性物质颗粒嵌入 D_{50} 大的活性物质颗粒之间,导致活性物质颗粒之间太过致密,影响锂离子嵌入和脱出,负极的循环性能和动力学性能反而下降。

[0021] 进一步地,所述第二活性物质的平均粒径 D_{50} 对负极的性能也有一定的影响。第二活性物质的平均粒径越小,其与电解液的接触越充分,越有利于活性离子与电子的电荷交换,从而更有利于电池的快速充电,但是第二活性物质的平均粒径过小,负极浆料的制备越

困难,从而负极的一致性可能受到影响。

[0022] 优选地,所述第一活性物质粒径 D_{50} 为8-18 μm ,优选为10-16 μm ;和/或所述第二活性物质粒径 D_{50} 为5-15 μm ,优选为6-12 μm 。

[0023] 进一步地,两个活性物质层的活性物质所具有的通孔和/或半通孔的孔径对电池的能量密度和动力学性能均有一定的影响。活性物质的孔径越大,该活性物质层的孔隙率就越大,电解液就越容易与活性物质充分接触,越利于锂离子的脱嵌,但孔隙率过大会造成单位体积内涂布的活性物质的量减少,造成负极极片能量密度的减少,反之,活性物质层的孔隙率越小,越容易提升负极极片的能量密度,但活性物质层孔隙率过小也会造成负极极片动力学性能下降。靠近负极集流体的第一活性物质层选择平均孔径更大的活性物质,设置在第一活性物质层之上的第二活性物质层选择平均孔径较小的活性物质,有利于电解液快速浸润负极极片,有利于提高所述负极极片的吸液速率,同时,所述第二活性物质层较小的孔隙率有助于提高所述负极极片的储液能力。

[0024] 优选地,所述第一活性物质平均孔径为70-140nm,优选为80-120nm;和/或所述第二活性物质平均孔径为10-30nm,优选为15-25nm。

[0025] 进一步地,活性物质颗粒的类椭圆形形状更趋向圆形或更趋向扁椭圆形对电池的能量密度和动力学性能也有一定的影响。理论上,类椭圆形活性物质颗粒的短径长度与长径长度比值 ≤ 1 ,该值越接近1则该颗粒形状就越趋向圆形,颗粒之间的剪切力越大,短径长度与长径长度比值越小,表明该颗粒料形状就越趋向扁椭圆形,颗粒之间越容易相互嵌合。选择短径长度与长径长度比值较大的活性物质设置在所述负极集流体上,选择短径长度与长径长度比值较大的活性物质设置在所述第一活性物质层上,有利于适当提高所述负极极片的储液能力。

[0026] 优选地,所述第一活性物质短径长度与长径长度比值为0.5-1,优选为0.6-0.9;所述第二活性物质短径长度与长径长度比值为0.3-1,优选为0.4-0.8。

[0027] 进一步地,活性物质的比表面积是其对电解液吸附能力的重要指标。比表面积越大的活性物质颗粒,对电解液的吸附能力越强。设置第一活性物质的比表面积大于第二活性物质,有助于提高电池的吸液能力和储液能力。

[0028] 优选地,所述第一活性物质比表面积为15-30 m^2/g ,优选为18-28 m^2/g ;所述第二活性物质比表面积为3-13 m^2/g ,优选为5-10 m^2/g 。

[0029] 表观密度值是材料的质量与材料排开水的体积之比,其值越小,表明该种材料中含有的孔隙体积越大,储液能力越强,因此,表观密度值对电池的能量密度有一定的影响。

[0030] 优选地,所述第一活性物质表观密度为0.5-1.2 g/cm^3 ,优选为0.6-1.0 g/cm^3 ;所述第二活性物质表观密度为1.5-2.0 g/cm^3 ,优选为1.6-1.9 g/cm^3 。

[0031] 进一步地,两个活性物质层的单位涂布重量对负极极片的一致性、能量密度和循环寿命都有较大影响。过小的单位涂布重量容易导致电池能量密度低、循环寿命差,过大的单位涂布重量可能导致所涂布的浆料流动性降低,从而降低负极极片的一致性。

[0032] 优选地,所述第一活性物质层和所述第二活性物质层的单位涂布重量均为20 g/m^2 -100 g/m^2 ,优选为30 g/m^2 -90 g/m^2 ;发明人进一步研究发现,当所述第一活性物质层的单位涂布重量与所述第二活性物质层的单位涂布重量比值为0.3-3时,可进一步提升电池的能量密度和循环性能,优选地,所述第一活性物质层的单位涂布重量与所述第二活性物质层

的单位涂布重量比值为0.5-2。

[0033] 在本发明的负极中,所述第二活性物质和第一活性物质选自能接收和脱出锂离子的材料,包括软碳、硬碳、人造石墨、天然石墨、硅、硅氧化物、硅碳复合物、钛酸锂和能与锂形成合金的金属中的一种或任意组合。

[0034] 优选地,所述第二活性物质和第一活性物质均为人造石墨。

[0035] 其次,说明本发明第二方面的锂离子二次电池,其包括正极、负极、电解液及隔离膜,其中,所述负极为根据本发明第一方面所述的负极。

[0036] 在本发明第二方面的锂离子二次电池中,正极包括正极集流体、设置在正极集流体的至少一个表面上且包括正极活性材料、导电剂以及粘结剂的正极膜片。正极极片的具体种类及组成均不受具体限制,可根据实际需求进行选择。

[0037] 正极活性材料选自但不限于化学式为 $\text{Li}_a\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_2$ 的层状锂过渡金属氧化物及化学式为 $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}''_z\text{PO}_4/\text{C}_b$ 的磷酸铁锂材料中的一种或者几种的混合物,其中 $0.9 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq x \leq 0.1$, $0.1 \leq y \leq 0.9$, $0 \leq z \leq 0.9$, $b \geq 0$, M为Co、Mn、Ni的至少一种, M'为Al、Mg、B、Zr、Si、Ti、Cr、Fe、V、Cu、Ca、Zn、Nb、Mo、Sr、Sb、W及Bi中的一种或几种, M''为Cr、Mg、Ti、Al、Zn、W、Nb、Zr中的一种或几种。

[0038] 在本发明第二方面的锂离子二次电池中,所述电解液包含溶剂和溶质,溶剂和溶质的具体种类及组成均不受具体限制,可根据实际需求进行选择,例如所述溶剂可选自对电子绝缘但可传导离子的含碳酸乙稀酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等碳酸有机酯类一种或多种,所述溶质可选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiAsF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 中的一种或多种锂盐。

[0039] 在本发明第二方面的锂离子二次电池中,所述隔离膜的种类并不受具体限制,可以是现有电池中使用的任何隔离膜材料,例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、无纺布、聚纤维材质的薄膜以及它们的多层复合膜。

[0040] 为详细说明技术方案的技术内容、构造特征、所实现目的及效果,以下结合具体实施例详予说明。应理解,这些实施例仅用于说明本申请而并不用于限制本申请的范围。

[0041] 请参阅图1-图3,实施例1-19和对比例1、2的电池均按照下述方法进行制备。

[0042] (1) 正极极片的制备

[0043] 将正极活性材料-镍钴锰三元活性物质 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、导电炭黑Super-P、粘结剂PVDF按重量比94:3:3在N-甲基吡咯烷酮溶剂体系中在真空搅拌机进行充分搅拌,搅拌线速度控制为4-10m/min,搅拌混合时间60-150min,至体系呈均一状,获得正极浆料;将所述正极浆料涂覆于Al箔基材的两个表面上,通过烘干、冷压、分条、裁切,得到正极极片。

[0044] (2) 负极极片的制备

[0045] i、单层活性物质层负极的制备(对比例1、2按照该方法制备)

[0046] 将表1中对比例1、2所示的负极活性材料、导电炭黑Super-P、粘结剂丁苯橡胶(SBR)、增稠剂碳甲基纤维素钠(CMC)按照重量比96:1:2:1进行混合,在去离子水溶剂体系中充分搅拌混合均匀后,得到负极浆料;将所述负极浆料均匀涂覆在负极集流体Cu箔的两个表面上,参照表1中对比例1、2所示的单位涂布重量数值进行涂布,室温晾干后转移至烘箱继续干燥,然后经过冷压、分切得到负极极片。

[0047] ii、双层活性物质层负极的制备(实施例1-19负极按照该方法制备)

[0048] 将表1中实施例1-19所示的第一活性物质、导电炭黑Super-P、粘结剂丁苯橡胶(SBR)、增稠剂碳甲基纤维素钠(CMC)按照重量比96:1:2:1进行混合,在去离子水溶剂体系中充分搅拌混合均匀后,得到浆料A;

[0049] 将表1中实施例1-19所示的第二活性物质、导电炭黑Super-P、粘结剂丁苯橡胶(SBR)、增稠剂碳甲基纤维素钠(CMC)按照重量比96:1:2:1进行混合,在去离子水溶剂体系中充分搅拌混合均匀后,得到浆料B;

[0050] 先将所述浆料A均匀涂覆在负极集流体Cu箔的两个表面上,参照表1中实施例1-19所示的浆料A单位涂布重量数值进行涂布,室温晾干后转移至烘箱继续干燥,得到涂覆了第一活性物质层的极片A;接着在极片A的两个表面涂覆所述浆料B,参照表1中实施例1-19所示的浆料B单位涂布重量数值进行涂布,烘干,然后经过冷压、分切,得到具有两个活性物质层的负极。

[0051] (3) 电解液的制备

[0052] 将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)按照按体积比3:7进行混合得到有机溶剂,接着将充分干燥的 LiPF_6 溶解于混合后的有机溶剂中,配制成浓度 1mol/L 的电解液。

[0053] (4) 隔离膜的制备

[0054] 选PE/PP/PE三层多孔聚合薄膜作为隔离膜。

[0055] (5) 锂离子二次电池的制备

[0056] 将上述正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好,使隔离膜处于正、负极极片之间起到隔离的作用,然后卷绕得到裸电芯;将合格裸电芯通过极耳焊接在顶盖上,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,获得锂离子二次电池。

[0057] 接下来说明活性物质表观密度、平均孔径、粒径和比表面积的测试方法和锂离子二次电池的表征指标孔隙率、吸液能力、保液能力、循环寿命和循环性能的测试方法。

[0058] (1) 表观密度的测试采用以下方法:

[0059] 取一定质量活性物质颗粒置于比重瓶中,用适量煤油浸泡,一定时间后,倒出多余煤油,测量出颗粒吸收煤油体积,即为孔隙体积,颗粒表观密度=颗粒重量/(真体积+孔隙体积),真体积通过真密度计算得来,真体积=颗粒重量/真密度。

[0060] (2) 孔径的测试采用以下方法:

[0061] 取颗粒置于SEM中,放大后测试读取活性物质颗粒孔径大小。

[0062] (3) 平均粒径(D_{50})的测试采用以下方法:

[0063] 采用粒度测试仪测试活性物质颗粒平均粒径。

[0064] (4) 比表面积(BET)的测试采用以下方法:

[0065] 采用比表面积测试仪测试活性物质颗粒比表面积。

[0066] (5) 孔隙率的测试采用以下方法:

[0067] 采用比表面积测试仪测试出极片孔隙体积,极片孔隙率=极片孔隙体积/极片总体积。

[0068] (6) 吸液能力的测试采用以下方法:

[0069] 采用电解液浸泡法测试极片吸液能力,负极极片在冷压后,将实施例1-19和对比例1、2得到的负极各取3个,在同样条件下,将负极极片放入同等重量的电解液中,常温浸泡12h后取出,称量浸泡前后极片重量,极片吸液能力=(浸泡后极片重量-浸泡前极片重量)/

浸泡前极片重量。

[0070] (7) 保液能力的测试采用以下方法：

[0071] 测试100N压紧力下负极极片中电解液残留量来表征极片保液能力。极片在冷压后,将实施例1-19和对比例1、2得到的负极各取9个,在同样条件下,将负极极片放入同等重量电解液中,常温浸泡12h后取出,称量浸泡前后极片重量,极片初始保液量=(浸泡后极片重量-浸泡前极片重量)/浸泡前极片重量。然后将实施例1-19和对比例1、2得到的负极各取6个吸有电解液的负极极片放在两片钢板之间,类似三明治结构,采用夹具将钢板-负极极片-钢板结构夹紧,然后采用冲压设备对夹具施加100N左右的力,实施例1-19和对比例1、2得到的负极各取3个保持30min、另各取3个保持60min停止施力,将夹具取出,拆开取出负极极片,测量该负极极片重量,得到100N压紧力下极片保液能力,极片保液能力=(压紧力施力后极片重量-浸泡前极片重量)/浸泡前极片重量。

[0072] (8) 循环寿命的测试采用以下方法：

[0073] 在同样的条件下,先对含有实施例1-19和对比例1、2方法得到的负极的电芯进行充放电测试,记录电芯BOL (Before of life)即首次循环时放电容量Cb。然后进行循环寿命检测,测试条件为常温条件下,进行1C/1C循环,随时记录电芯时放电容量Ce,Ce与Cb的比值Ce/Cb即为循环过程容量保持率,在容量保持率低于或等于80%时停止测试,认为达到EOL (End of life),记录达到EOL时电芯循环圈数,用该数值判断循环寿命。

[0074] (9) 循环性能的测试采用以下方法：

[0075] 常温下,将实施例1-19和对比例1、2方法得到的负极所制作锂离子二次电池以0.5C(即2h内完全放掉理论容量的电流值)的电流进行第一次充电和放电,充电为恒流恒压充电,终止电压为4.2V,截至电流为0.05C,放电终止电压为3.0V,然后电池搁置24h后在同样的条件下,先进行充放电测试,以1C电流进行恒流恒压充电,终止电压为4.2V,截至电流为0.05C,以1C电流进行放电,放电终止电压为3.0V,记录电芯BOL (Before of life)即首次循环时放电容量Cb,然后进行循环寿命检测,测试条件为常温条件下,进行1C/1C循环,电压范围为3.0-4.2V,中间搁置5min,循环过程记录放电过程容量Ce,Ce与Cb的比值Ce/Cb即为循环过程容量保持率,用该值判断循环寿命衰减程度。

[0076] 实施例1-19和对比例1、2提供的负极的相关参数见表1,实施例1-19和对比例1、2提供的负极测试结果见表2,实施例1-19和对比例1、2提供的负极所制备的锂离子二次电池的测试结果见表3。

[0077] 表1实施例1-19和对比例1、2提供的负极的相关参数

项目		物质种类	平均孔径 nm	粒径 (D50) μ m	短径/长径比值	比表面积 (BET) m^2/g	表观密度 g/cm^3	涂布重量 g/m^2
[0078] 实施例 1	第一活性物质	石墨	60	8	0.5	6.9	9.1	60
	第二活性物质	石墨	10	8	0.4	2.2	14.2	90
实施例 2	第一活性物质	石墨	70	8	1	7.5	8.3	60

[0079]

	第二活性物质	石墨	10	8	0.4	2.2	14.2	90
实施例 3	第一活性物质	石墨	80	8	0.6	8	7.8	60
	第二活性物质	石墨	10	8	0.3	2.2	14.2	90
实施例 4	第一活性物质	石墨	100	8	0.9	8.3	7.5	60
	第二活性物质	石墨	10	8	1	2.2	14.2	90
实施例 5	第一活性物质	石墨	120	8	0.7	8.7	7.9	60
	第二活性物质	石墨	10	8	0.8	2.2	14.2	90
实施例 6	第一活性物质	石墨	140	8	0.8	9.1	8.9	60
	第二活性物质	石墨	10	8	0.7	2.2	14.2	90
实施例 7	第一活性物质	石墨	150	8	1	9.6	9.1	60
	第二活性物质	石墨	10	8	1	2.2	14.2	90
实施例 8	第一活性物质	石墨	100	10	0.9	8.1	7.4	60
	第二活性物质	石墨	15	10	0.5	2.1	11.9	90
实施例 9	第一活性物质	石墨	100	10	0.6	8.1	7.4	60
	第二活性物质	石墨	20	10	0.4	2.3	10.9	90
实施例 10	第一活性物质	石墨	100	10	0.9	8.1	7.4	60
	第二活性物质	石墨	25	10	0.8	2.5	11.0	90
实施例 11	第一活性物质	石墨	100	10	0.6	8.1	7.4	60
	第二活性物质	石墨	30	10	0.8	2.7	11.1	90
实施例 12	第一活性物质	石墨	100	10	0.4	8.1	7.4	60
	第二活性物质	石墨	5	10	0.8	1.3	12.8	90
实施例 13	第一活性物质	石墨	100	10	0.7	8.1	7.4	60

[0080]

	第二活性物质	石墨	35	10	0.5	3.1	8.1	90
实施例 14	第一活性物质	石墨	100	8	0.5	8.6	8.7	60
	第二活性物质	石墨	20	5	0.3	2.7	18.5	90
实施例 15	第一活性物质	石墨	100	8	0.9	8.6	8.7	60
	第二活性物质	石墨	20	12	0.4	1.9	11.0	90
实施例 16	第一活性物质	石墨	100	8	0.9	8.6	8.7	60
	第二活性物质	石墨	20	10	0.3	2.3	10.9	90
实施例 17	第一活性物质	石墨	100	18	0.9	7.2	4.6	60
	第二活性物质	石墨	20	10	1	2.3	10.9	90
实施例 18	第一活性物质	石墨	100	13	1	7.9	5.8	60
	第二活性物质	石墨	20	10	0.3	2.3	10.9	90
实施例 19	第一活性物质	软碳	100	13	1	7.5	5.7	60
	第二活性物质	软碳	20	10	0.3	2.0	10.4	90
对比例 1	活性物质	石墨	100	8	0.7	8.6	8.7	150
对比例 2	活性物质	石墨	20	10	0.5	2.3	10.9	150

[0081] 表2实施例1-19和对比例1、2提供的负极测试结果

[0082]

项目	孔隙率%	吸液能力%	初始保液能力%	压紧力30min后保液能力%	压紧力60min后保液能力%
实施例 1	41.3	32.20%	32.84%	29.56%	26.60%
实施例 2	45.4	35.42%	36.13%	32.52%	29.26%
实施例 3	50.0	38.96%	39.74%	35.77%	32.19%
实施例 4	55.0	42.86%	43.72%	39.34%	35.41%
实施例 5	49.5	38.57%	39.34%	35.41%	31.87%
实施例 6	44.5	34.72%	35.41%	31.87%	28.68%
实施例 7	40.1	31.24%	31.87%	28.68%	25.81%

[0083]

实施例 8	60.5	47.14%	48.09%	43.28%	38.95%
实施例 9	66.5	51.86%	52.90%	47.61%	42.85%
实施例 10	59.9	46.67%	47.61%	42.85%	38.56%
实施例 11	53.9	42.01%	42.85%	38.56%	34.70%
实施例 12	48.5	37.80%	38.56%	34.70%	31.23%
实施例 13	43.7	34.02%	34.70%	31.23%	28.11%
实施例 14	67.9	50.82%	53.95%	48.56%	43.70%
实施例 15	65.2	49.78%	51.84%	46.65%	41.99%
实施例 16	66.5	51.86%	52.90%	47.61%	42.85%
实施例 17	62.5	48.75%	49.72%	44.75%	40.27%
实施例 18	64.5	50.30%	51.31%	46.18%	41.56%
实施例 19	64.2	49.56%	50.81%	45.78%	40.96%
对比例 1	28.9	22.54%	22.99%	20.69%	18.62%
对比例 2	22.7	17.71%	18.06%	16.26%	14.63%

[0084] 表3实施例1-19和对比例1、2提供的负极所制备的锂离子二次电池的测试结果

[0085]

项目	循环性能
	2000cycle 容量保持率
实施例 1	80.82%
实施例 2	83.17%
实施例 3	85.18%
实施例 4	86.75%
实施例 5	85.02%
实施例 6	83.32%
实施例 7	81.65%
实施例 8	88.49%
实施例 9	90.22%
实施例 10	88.42%
实施例 11	86.65%
实施例 12	84.92%
实施例 13	83.22%
实施例 14	89.32%
实施例 15	87.52%
实施例 16	90.22%
实施例 17	86.61%
实施例 18	88.42%
实施例 19	87.92%
对比例 1	72.74%
对比例 2	66.53%

[0086] 从测试数据来看,相对于对比例1、2,实施例1-7表明改变第一活性物质的通孔和/或半通孔的平均孔径,其表观密度及比表面积将随之变化,进而影响极片吸液保液性能及循环能力,但可以看到其平均孔径尺寸需控制在70-140nm,优选为80-120nm,当第一活性物

质的通孔和/或半通孔的平均孔径不在这个范围内,其吸液速率与电池的循环性能明显下降。实施例8-14保持第一活性物质层颗粒孔径尺寸不变,变化第二活物质层颗粒平均孔径尺寸,其短径/长径比值,表观密度及比表面积将随之变化,进而影响极片吸液保液性能及循环能力,由此可知第二活性物质层的平均孔径尺寸需控制在10-30nm范围内,优选15-25nm,超过这个范围,由于颗粒结构限制将导致一些闭孔的产生,从而会恶化吸液保液能力。实施例14-18保持两层活性物质颗粒孔径不变,改变第一层和第二层活物质颗粒粒径及其短径/长径比值,表观密度及比表面积将随之变化,进而影响极片吸液保液性能,从而影响电芯循环性能,但第一层和第二层活物质颗粒粒径存在搭配限制,超过这个范围,其对吸液和保液存在反向恶化作用,主要取决于是否存在有效的可存储电解液的空间,以及是否第一层存储电解液的能力高于第二层。实施例19采用软碳作为两层活性物质,其各项参数与实施例18相同,从测试结果看,软碳作为第一和第二活性物质颗粒,并使其满足粒径、孔径、短径/长径比值时,其表观密度、比表面积、极片吸液能力、保液能力和电芯循环性能稍逊于采用石墨作为活性物质的情形,但极片吸液能力、保液能力和电芯循环性也优于对比例中采用单层活性物质的极片及其电芯。

[0087] 由以上数据可知,本技术方案得到的靠近集流体的含高孔隙率和高孔径第一活性物质层活性物质颗粒的负极及其电芯具有更好的循环性能,尤其是当第二活性物质颗粒的短径长度与长径长度比值较小时,由于两个活性物质层颗粒嵌合度较高,极片的吸液能力和保液能力均得到提升,且不会降低锂离子电池的能量密度,不增加极片厚度和物料成本,不影响电子传导性能和安全性能,具有非常好的产业应用推广前景。

[0088] 需要说明的是,尽管在本文中已经对上述各实施例进行了描述,但并非因此限制本发明的专利保护范围。因此,基于本发明的创新理念,对本文所述实施例进行的变更和修改,或利用本发明说明书及附图内容所作的等效结构或等效流程变换,直接或间接地将以上技术方案运用在其他相关的技术领域,均包括在本发明的专利保护范围之内。

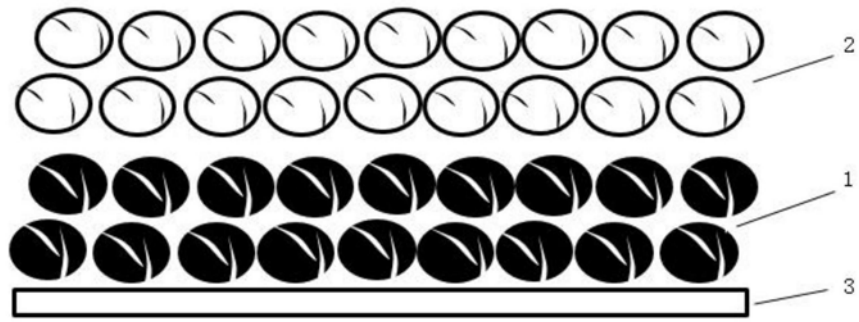


图1

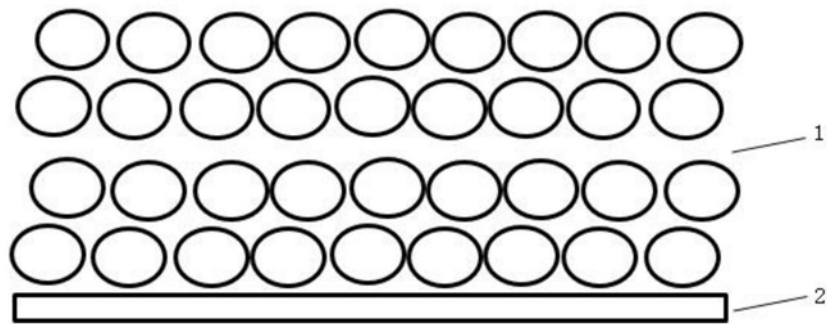


图2

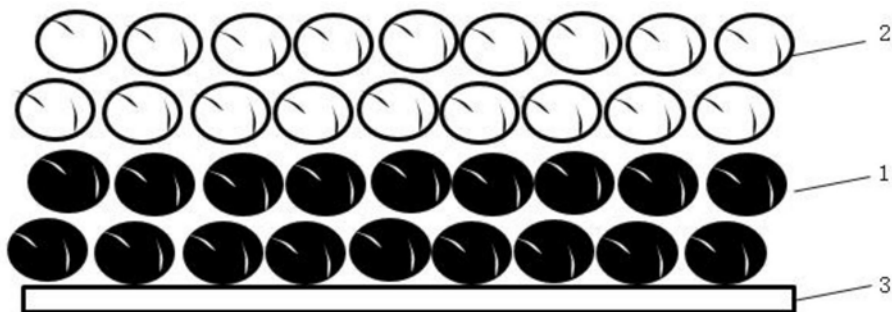


图3