

(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
2024 年 10 月 3 日 (03.10.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/197897 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/056 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/085701

(22) 国际申请日: 2023 年 3 月 31 日 (31.03.2023)

(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: 徐宁波 (**XU, Ningbo**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。刘晶 (**LIU, Jing**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。陈培培 (**CHEN, Peipei**); 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: 北京市汉坤律师事务所 (**BEIJING HAN KUN LAW OFFICES**); 中国北京市东城区东长安街1号东方广场C1座9层, Beijing 100738 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, 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, ME, 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))。

(54) Title: SECONDARY BATTERY AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 二次电池及用电装置

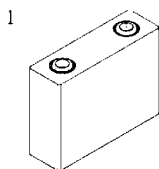


图 1

(57) Abstract: Provided in the present application is a secondary battery. The secondary battery comprises: a negative electrode sheet and an electrolyte, wherein the negative electrode sheet comprises a silicon-carbon composite material having a three-dimensional network crosslinked pore structure; and the electrolyte comprises a carboxylate compound. By means of the cooperation of the three-dimensional network crosslinked pore structure of the silicon-carbon composite material and the carboxylate compound of the electrolyte, the volume effect of an active material during a charging and discharging process is inhibited, the internal resistance of the battery is reduced, and the cycle capacity retention rate and the charging and discharging performance at a high rate of the battery are improved.

(57) 摘要: 本申请提供一种二次电池。该二次电池包括: 负极极片和电解液, 负极极片包括具有三维网络交联孔结构的硅碳复合材料; 电解液包含羧酸酯化合物。通过硅碳复合材料的三维网络交联孔结构与电解液中羧酸酯化合物的配合, 抑制了活性材料在充放电过程中的体积效应, 降低了电池内阻, 改善了电池的循环容量保持率和在高倍率下的充放电性能。

WO 2024/197897 A1

二次电池及用电装置

技术领域

本申请涉及二次电池技术领域，尤其涉及一种二次电池及用电装置。

背景技术

近年来，二次电池广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域。

具有高克容量的电极活性材料往往循环性能和动力学性能较差，如何通过电池各组分的相互配合在提高电池能量密度的同时兼顾优异的循环性能和动力学性能，是本领域亟需解决的技术问题。

发明内容

本申请是鉴于上述课题而进行的，其目的在于提供一种二次电池。通过电解液与负极材料的匹配，降低了电池内阻，改善了电池的循环容量保持率和在高倍率下的充放电性能。

本申请的第一方面提供了一种二次电池，包括：负极极片和电解液；所述负极极片包括具有三维网络交联孔结构的硅碳复合材料，所述电解液包含羧酸酯化合物。

具有三维网络交联孔结构的硅碳复合材料具有稳定的多孔骨架、良好的机械强度，能够在负载高的硅含量的同时有效减少硅在充放电前后的体积变化。同时，电解液中搭配的羧酸酯化合物粘度低，容易进入硅碳复合材料的三维网络交联孔结构中，促进离子在活性材料/电解质界面的传输，有效地降低界面阻抗，改善电池的循环性能以及在高倍率条件下的充电和放电能力。

在任意实施方式中，所述硅碳复合材料的孔隙体积为 $V_m \text{ cm}^3/\text{g}$ ，

且 V_m 通过下式来定义: $V_m = \frac{1}{\rho_{\text{真}}} \times \frac{\alpha}{1-\alpha}$, 其中, $\rho_{\text{真}}$ 表示所述硅碳复合材料的真密度, α 表示所述硅碳复合材料的孔隙率; 基于所述电解液的总质量计, 所述羧酸酯化合物的质量占比为 EL g/g, EL: V_m 为 0.1~11, 可选为 1~8。

当硅碳复合材料的孔隙体积 V_m 与羧酸酯化合物在电解液中的质量占比 EL 之间的比值 EL: V_m 满足上述范围时, 能够通过羧酸酯化合物与硅碳复合材料孔隙的相互配合, 改善电池的循环容量保持率, 提高电池的倍率性能。

当硅碳复合材料的孔隙体积 V_m 与羧酸酯化合物在电解液中的质量占比 EL 之间的比值 EL: V_m 为 1~8, 在实现高循环容量保持率的同时电池的倍充性能显著提高。

在任意实施方式中, 所述硅碳复合材料的孔隙率 α 为 2~30 %, 可选为 5~20 %。

当硅碳复合材料的孔隙满足上述范围时, 既能够保证其力学强度, 又能够保证硅的负载量, 还能够通过与电解液中的羧酸酯化合物的有效配合提高电池循环性能和动力学性能。

在任意实施方式中, 所述硅碳复合材料的真密度 $\rho_{\text{真}}$ 为 1.7~2.5; 可选为 1.9~2.3。

当硅碳复合材料的真密度满足上述范围时, 负极可以具有较高的负载量, 从而能够提高二次电池的能量密度。

在任意实施方式中, 基于所述电解液的总质量计, 所述羧酸酯化合物的质量占比为 EL g/g, 所述硅碳复合材料的比表面积为 SSA, EL: SSA 为 0.002~0.3, 可选为 0.02~0.16 或 0.05~0.12。

当羧酸酯化合物在电解液中的质量占比与硅碳复合材料的比表面积 SSA 之间的比值 EL: SSA 满足上述范围时, 羧酸酯化合物可以有效地嵌入硅碳复合材料的孔结构中, 与硅碳复合材料充分接触, 提高离子在电极/电解质界面处的迁移速率, 降低电池内阻, 改善电池的循环性能和高倍率容量。

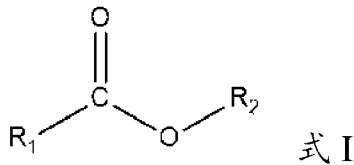
在任意实施方式中, 所述硅碳复合材料的比表面积 SSA 为 2~10 m^2/g ; 可选为 3~7 m^2/g 。

硅碳复合材料的比表面积 SSA 满足上述范围时, 硅碳复合材料的比表面积大, 材料的动力学性能较好, 有利于提高电池的首次库伦效率。

在任意实施方式中, 基于所述电解液的总质量计, 所述羧酸酯化合物的质量占比为 EL g/g, 所述硅碳复合材料中孔径小于等于 100nm 的孔的总孔容积为 $V1 \text{ cm}^3/\text{g}$, EL: $V1$ 为 1~110, 可选为 10~80 cm^3 或 30~72。

羧酸酯化合物具有较小的分子体积, 容易进入硅碳复合材料的小孔径中, 与其形成相互配合进一步提高离子在电极活性材料中的迁移速率, 改善电池的循环性能和倍率性能。

在任意实施方式中, 所述羧酸酯化合物由式 I 所示,



其中, R_1 、 R_2 各自独立地包括 H、卤素取代的或未取代的 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基中的至少一种。

在任意实施方式中, R_1 、 R_2 各自独立地包括 H、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、三氟甲基、二氟甲基、三氟乙基、2-氟丙基、2,2-二氟丙基、1,1,1-三氟丁基中的至少一种。

在任意实施方式中, 所述电解液的电导率为 11~19 ms/cm , 可选为 12~16 ms/cm 。

在任意实施方式中, 所述电解液的粘度为 2.5~3.7 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, 可选为 3~3.5 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

羧酸酯化合物粘度低, 其在电解液中的存在能够提高电解液的电导率, 确保离子在电解液中的迁移速率, 改善电池的循环性能和倍率性能。当电解液的粘度为 2.5~3.7 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 时, 有利于电解液与正负极活材料之间的浸润, 提高离子在电解液中迁移的速率, 降低电池内阻。

在任意实施方式中, 所述羧酸酯化合物选自甲酸甲酯、乙酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸正丙酯、丙酸异丙酯、丙酸正丁酯、丙酸异丁酯、丙酸正戊酯、丙

酸异戊酯、正丁酸乙酯、正丁酸正丙酯、异丁酸丙酯、正丁酸正戊酯、异丁酸正戊酯、正丁酸正丁酯、异丁酸异丁酯、正戊酸正戊酯、2,2-二氟丙酸乙酯、2,2-二氟丙酸丙酯、2,2,2-三氟乙酸异丙酯、2,2,2-三氟乙酸丙酯、2,2,2-三氟乙酸异丙酯、2,2,2-三氟乙酸甲酯、2,2,2-三氟乙酸氟甲酯中的至少一种。

上述羧酸酯化合物分子体积小，均能够有效进入硅碳复合材料的三维网络交联孔结构，提高离子传输动力学，改善电池在高倍率条件下的充电和放电能力。

在任意实施方式中，所述硅碳复合材料包括：碳基体，所述碳基体具有三维网络交联的孔结构；以及硅纳米颗粒，所述硅纳米颗粒至少部分地嵌入所述碳基体的三维网络交联的孔结构中。

具有上述结构的硅碳复合材料在应用于二次电池时，能够提高二次电池的循环性能和能量密度。

在任意实施方式中，所述硅纳米颗粒在所述硅碳复合材料中的质量比大于等于 40%，可选为 40~60%。

本申请二次电池采用的负极材料通过采用包括具有三维网络交联孔结构的碳基材料实现了硅纳米颗粒在负极材料中高的负载量，使得硅碳复合材料具有高的容量，能够进一步提高电池的能量密度。

在任意实施方式中，所述硅纳米颗粒包括硅氧化合物、非晶硅、晶体硅和硅碳复合物中的一种或多种。

在任意实施方式中，所述碳基体包括石墨、中间相碳微球、软碳和硬碳中的一种或多种。

在任意实施方式中，所述硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 1 次粉压后测试的粉体压实密度 P_{11} g/cm³ 与所述硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 20 次粉压后测试的压实密度记 P_{21} g/cm³ 的比值满足： $1.00 < P_{21}/P_{11} \leq 1.20$ ，可选地， $1.02 \leq P_{21}/P_{11} \leq 1.10$ 。

当 P_{21}/P_{11} 的比值满足上述范围时，硅碳复合材料在具有较高克容量的同时还具有较好的抗压性，提高了负极膜层的结构稳定性，从而使得含有该材料的二次电池在具有较高能量密度的同时兼顾较好的循环性能。

在任意实施方式中，所述硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 1 次粉压后测试的粉体压实密度 $P_{11} \text{ g/cm}^3$ 满足： $1.10 \leq P_{11} \leq 1.40$ ，可选地， $1.12 \leq P_{11} \leq 1.35$ 。

硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 1 次粉压后测试的粉体压实密度 $P_{11} \text{ g/cm}^3$ 满足上述范围时，负极膜层具有较高的压实密度，从而使得二次电池具有较高的能量密度。

在任意实施方式中，所述二次电池包括锂离子电池、钠离子电池、镁离子电池、钾离子电池中的至少一种。

本申请的第二方面提供了一种用电装置，包括第一方面的二次电池。

附图说明

图 1 是本申请一实施方式的二次电池的示意图；

图 2 是图 1 所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图；

图 3 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 二次电池；11 壳体；12 电极组件；13 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粘结剂、制备方法、电极、电池及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，“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）。

随着二次电池应用范围的推广，对二次电池性能例如能量密度的要求逐步提升。硅基材料克容量高，是适用于高能量密度电池的负极材料。然而，硅基材料在充放电过程中体积膨胀率大，导致电池循环性能差，且其表面的固体电解质界面膜（SEI 膜）会随着硅基材料的膨胀不断反复再生，增大电池内阻、降低动力学性能。

基于此，本申请提出了一种二次电池，该二次电池包括：负极极片和电解液，负极极片包括具有三维网络交联孔结构的硅碳复合材料；电解液包含羧酸酯化合物。

在本文中，述三维网络交联的孔结构通常是指在硅碳复合材料中，尤其是碳基体颗粒形成的孔结构中，存在两个或者多个孔相互联通或交错且相互共用孔容积的结构。

硅碳复合材料的孔结构可以采用本领域已知的设备和方法进行测试。例如，可以通过使用扫描电子显微镜（例如 ZEISS Sigma 300）进行测试。作为示例，可以按照如下步骤操作：首先将包含所述硅碳复合材料的负极极片裁成一定尺寸的待测样品（例如 6mm×6mm），用两片导电导热的薄片（如铜箔）将待测样品夹住，将待测样品与薄片之间用胶（如双面胶）粘住固定，用一定质量（如 400g 左右）平整铁块压一定时间（如 1h），使待测样品与铜箔间缝隙越小越好，然后用剪刀将边缘剪齐，粘在具有导电胶的样品台上，样品略突出样品台边缘即可。然后将样品台装进样品架上锁好固定，打开氩离子截面抛光仪（例如 IB-19500CP）电源并抽真空（例如 10 Pa-4Pa），设置氩气流量（例如 0.15MPa）和电压（例如 8KV）以及抛光时间（例如 2 小时），调整样品台为摇摆模式开始抛光，抛光结束后，使用扫描电子显微镜（例如 ZEISS Sigma 300）得到待测样品的离子抛光断面形貌（CP）图片。

具有三维网络交联孔结构的硅碳复合材料具有稳定的多孔骨架、良好的机械强度，能够在负载高的硅含量的同时有效减少硅在充放电前后的体积变化。同时，电解液中搭配的羧酸酯化合物粘度低，

容易进入硅碳复合材料的三维网络交联孔结构中，促进离子在活性材料/电解质界面的传输，有效地降低界面阻抗，改善电池的循环性能以及在高倍率条件下的充电和放电能力。

在一些实施方式中，硅碳复合材料的孔隙体积为 $V_m \text{ cm}^3/\text{g}$ ，且 V_m 通过下式来定义： $V_m = \frac{1}{\rho_{\text{真}}} \times \frac{\alpha}{1-\alpha}$ ，其中， $\rho_{\text{真}}$ 表示所述硅碳复合材料的真密度， α 表示所述硅碳复合材料的孔隙率；基于电解液的总质量计，羧酸酯化合物的质量占比为 $EL \text{ g/g}$ ，硅碳复合材料的孔隙体积 V_m 与羧酸酯化合物在电解液中的质量占比 EL 之间的比值 $EL:V_m$ 为 0.1~11，可选为 1~8。

在一些实施方式中，基于电解液的总质量计，羧酸酯化合物的质量占比为 $EL \text{ g/g}$ ，硅碳复合材料的孔隙体积为 V_m ， $EL:V_m$ 可选为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5、7、7.5、8、8.5、9、9.5、10、10.5、11。

硅碳复合材料的孔隙体积 V_m 可以通过以下公式计算得到： $V_m = \frac{1}{\rho_{\text{真}}} \times \frac{\alpha}{1-\alpha}$ ，其中， $\rho_{\text{真}}$ 表示硅碳复合材料的真密度， α 表示硅碳复合材料的孔隙率。孔隙率是指颗粒内孔体积占据碳基体颗粒总体积的比率。孔隙率可以按照 GB/T24586，采用气体置换法测量。孔隙率 $W = (L1-L2)/L1 \times 100\%$ ，其中 $L1$ 是样品的表观体积， $L2$ 是样品的真实体积。真密度为本领域公知的含义，其是指材料在绝对密实的状态下单位体积的固态物质的实际质量，即去除材料内部空隙或者颗粒间的空隙后的密度；其可以采用本领域已知的仪器及方法进行测试。例如，测试方法可以参考 GB/T 24586-2009，测试仪器可以采用真密度测试仪。作为示例，可以按照如下步骤操作：取洁净干燥的样品杯放置在天平，清零，将一定量粉末样品加入到样品杯中（例如，样品可以占样品杯体积的 1/2），记录所取样品的质量，将装有样品的样品杯置于真密度测试仪密闭测试，通入氦气，检测样品室和膨胀室中的气体的压力，再根据玻尔定律来计算真实体积，进而计算真密度。

当硅碳复合材料的孔隙体积 V_m 与羧酸酯化合物的质量占比 EL 之间的比值 $EL: V_m$ 满足上述范围时, 能够使得羧酸酯化合物的添加量与硅碳复合材料的孔隙体积 V_m 形成相互配合, 改善电池的循环容量保持率, 提高电池的倍率性能。

当硅碳复合材料的孔隙体积 V_m 与羧酸酯化合物的质量占比 EL 之间的比值 $EL: V_m$ 为 1~8, 在实现高循环容量保持率的同时电池的倍充性能显著提高。

在一些实施方式中, 硅碳复合材料的孔隙率 α 为 2~30 %, 可选为 10~20 %。

在一些实施方式中, 硅碳复合材料的孔隙率 α 可选为 2 %、3 %、4 %、5 %、6 %、7 %、8 %、9 %、10 %、11 %、12 %、13 %、14 %、15 %、16 %、17 %、18 %、19 %、20 %、21 %、22 %、23 %、24 %、25 %、26 %、27 %、28 %、29 % 或 30 %。

当硅碳复合材料的孔隙满足上述范围时, 既能够保证其力学强度, 又能够保证硅的负载量, 还能够通过与电解液中的硫酸酯化合物的有效配合提高电池循环性能和动力学性能。

在一些实施方式中, 硅碳复合材料的真密度 $\rho_{\text{真}}$ 为 1.7~2.5 g/cm³; 可选为 1.9~2.3 g/cm³。

在一些实施方式中, 硅碳复合材料的真密度 $\rho_{\text{真}}$ 可选为 1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4 或 2.5 g/cm³。

当硅碳复合材料的真密度满足上述范围时, 负极可以具有较高的负载量, 从而能够提高二次电池的能量密度。

在一些实施方式中, 基于电解液的总质量计, 羧酸酯化合物的质量占比为 EL g/g, 硅碳复合材料的比表面积为 SSA , $EL: SSA$ 为 0.002~0.3, 可选为 0.02~0.16 或 0.05~0.12。

在一些实施方式中, 基于电解液的总质量计, 羧酸酯化合物的质量占比为 EL g/g, 硅碳复合材料的比表面积为 SSA , $EL: SSA$ 可选为 0.002、0.003、0.004、0.005、0.006、0.007、0.008、0.009、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.11、0.12、0.13、0.14、0.15、0.16、0.17、0.18、0.19、0.2、0.21、0.22、

0.23、0.24、0.25 或 0.3。

在本文中，比表面积 SSA 为本领域公知的含义，通常表面积以 m^2/g 的单位表示，可采用本领域已知的方法和仪器测试。例如可参照 GB/T 19587-2017，采用惰性气体(例如氮气)吸附比表面积分析测试方法测试，并用 BET (Brunauer Emmett Teller) 法计算得出，其中氮气吸附比表面积分析测试可以通过美国 Micromeritics 公司的 Tri-Star 3020 型比表面积孔径分析测试仪进行。

当羧酸酯化合物在电解液中的质量占比与硅碳复合材料的比表面积 SSA 之间的比值 EL: SSA 满足上述范围时，羧酸酯化合物可以有效地嵌入硅碳复合材料的孔结构中，与硅碳复合材料充分接触，提高离子在电极/电解质界面处的迁移速率，降低电池内阻，改善电池的循环性能和高倍率容量。

在一些实施方式中，硅碳复合材料的比表面积 SSA 可选为 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $9 \text{ m}^2/\text{g}$ 或 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ，或者是上述任意两个数值组成的范围。

硅碳复合材料的比表面积 SSA 满足上述范围时，硅碳复合材料的比表面积大，材料的动力学性能较好，有利于提高电池的首次库伦效率。

在一些实施方式中，基于电解液的总质量计，羧酸酯化合物的质量占比为 EL g/g，硅碳复合材料中孔径小于等于 100nm 的孔的总孔容积为 $V1 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，EL: $V1$ 为 1~110，可选为 10~80 或 30~72。

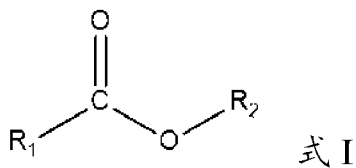
不同大小孔径的孔容积测试方法可以参考 GB/T 19587-2004，采用介孔孔径分布测试 BJH (Barret joyner Halenda)，在微-介孔模型下采用气体吸脱附方法测试并选取吸附支数据，测定并统计孔径小于等于 100nm 的孔的孔容积总和 $V1$ 。

在一些实施方式中，基于电解液的总质量计，羧酸酯化合物的质量占比为 EL g/g，硅碳复合材料中孔径小于等于 100nm 的孔的总孔容积为 $V1$ ，EL: $V1$ 可选为 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、

41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、59、60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、78、79、80、81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、100、105 或 110。

羧酸酯化合物具有较小的分子体积，容易进入硅碳复合材料的小孔径中，与其形成相互配合进一步提高离子在电极活性材料中的迁移速率，改善电池的循环性能和倍率性能。

在一些实施方式中，羧酸酯化合物由式 I 所示，



其中， R_1 、 R_2 各自独立地包括 H、卤素取代的或未取代的 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基中的至少一种。

在一些实施方式中， R_1 、 R_2 各自独立地包括 H、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、三氟甲基、二氟甲基、三氟乙基、2-氟丙基、2,2-二氟丙基、1,1,1-三氟丁基中的至少一种。

在一些实施方式中，电解液的电导率为 11~19 ms/cm，可选为 12~16 ms/cm。

在一些实施方式中，电解液的电导率可选为 11 ms/cm、12 ms/cm、13 ms/cm、14 ms/cm、15 ms/cm、16 ms/cm、17 ms/cm、18 ms/cm 或 19 ms/cm。

在一些实施方式中，电解液的粘度为 2.5~3.7 mPa s，可选为 3~3.5 mPa s。

在一些实施方式中，电解液的粘度可选为 2.5 mPa s、2.6 mPa s、2.7 mPa s、2.8 mPa s、2.9 mPa s、3.0 mPa s、3.1 mPa s、3.2 mPa s、3.3 mPa s、3.4 mPa s、3.5 mPa s、3.6 mPa s 或 3.7 mPa s。

羧酸酯化合物粘度低，其在电解液中的存在能够提高电解液的电导率，确保离子在电解液中的迁移速率，改善电池的循环性能和倍率性能。当电解液的粘度为 2.5~3.7 mPa s 时，有利于电解液与正

负极活材料之间的浸润，提高离子在电解液中迁移的速率，降低电池内阻。

在一些实施方式中，羧酸酯化合物选自甲酸甲酯、乙酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸正丙酯、丙酸异丙酯、丙酸正丁酯、丙酸异丁酯、丙酸正戊酯、丙酸异戊酯、正丁酸乙酯、正丁酸正丙酯、异丁酸丙酯、正丁酸正戊酯、异丁酸正戊酯、正丁酸正丁酯、异丁酸异丁酯、正戊酸正戊酯、2,2-二氟丙酸乙酯、2,2-二氟丙酸丙酯、2,2,2-三氟乙酸乙酯、2,2,2-三氟乙酸丙酯、2,2,2-三氟乙酸异丙酯、2,2,2-三氟乙酸甲酯、2,2,2-三氟乙酸氟甲酯中的至少一种。

上述羧酸酯化合物分子体积小，均能够有效进入硅碳复合材料的三维网络交联孔结构，提高离子传输动力学，改善电池在高倍率条件下的充电和放电能力。

在一些实施方式中，硅碳复合材料包括：碳基体以及硅纳米颗粒，碳基体具有三维网络交联的孔结构，硅纳米颗粒至少部分地嵌入碳基体的三维网络交联的孔结构中。

本申请的碳基体颗粒具有稳定的多孔骨架结构，支撑能力较强，表现为应力能力较高，且具有优异的机械性能和导电性；碳基体颗粒包括三维网络交联的孔结构，可供嵌入硅基纳米颗粒的空间较多，可以用于大量储硅，有效提高硅碳复合材料中硅的负载量。在碳基体颗粒与硅基纳米颗粒复合后，可以提高硅碳复合材料的导电性，同时缓解硅在脱嵌锂过程中的体积效应，且能够充分承受硅基纳米颗粒的应力变化，保证硅碳复合材料的结构稳定性，提高硅碳复合材料的循环稳定性和储锂能力。因此，在硅碳复合材料应用于二次电池时，能够提高二次电池的循环性能和能量密度。

在一些实施方式中，硅纳米颗粒在所述硅碳复合材料中的质量比大于等于40%，可选为40~60%。

在一些实施方式中，硅纳米颗粒在所述硅碳复合材料中的质量比可选为40%、45%、50%、55%或60%。

硅纳米颗粒在硅碳复合材料中的质量可以采用本领域已知的方

法和设备测试，例如可参考 EPA 6010D-2014 标准进行测定；具体地，可以采用 ICP-OES（元素分析-电感耦合等离子体发射光谱法）测试，先将待测固体用强酸溶解为液体，随后通过雾化的方式将液体引入 ICP 光源，进一步待测气态原子在强磁场中发生电离和激发后，由激发态恢复到基态；在上述过程中释放能量并被记录为不同的特征谱线，进行痕量元素定量分析。

本申请二次电池采用的负极材料通过采用包括具有三维网络交联孔结构的碳基材料实现了硅纳米颗粒在负极材料中高的负载量，使得硅碳复合材料具有高的容量，能够进一步提高电池的能量密度。

在一些实施方式中，硅纳米颗粒包括硅氧化合物、非晶硅、晶体硅和硅碳复合物中的一种或多种。

在一些实施方式中，碳基体包括石墨、中间相碳微球、软碳和硬碳中的一种或多种。

在一些实施方式中，在硅碳复合材料的外周区域中，硅碳复合材料的碳元素相对于硅碳复合材料总质量的质量百分含量 A1 与硅碳复合材料的硅元素相对于硅碳复合材料总质量的质量百分含量 B1 满足 $0.8 \leq B1/A1 \leq 2.5$ ，可选地， $1 \leq B1/A1 \leq 1.5$ ，其中，硅碳复合材料的外周区域为从硅碳复合材料的外表面向硅碳复合材料内部延伸距离在 $r/2$ 以内的区域， r 表示所述硅碳复合材料的短径。

硅元素含量可以通过发射光谱测试（Inductively coupled plasma, ICP）测定硅元素含量，具体如下：取硅碳复合材料作为样品，用王水和氢氟酸 HF 对样品进行消解，取 15min 消解的溶液和完全消解的溶液进行 ICP 测试，45min 消解的溶液中硅含量为“硅碳复合材料的外周区域”硅含量。

碳元素含量可以通过红外吸收法碳-硫含量分析，依据 GB/T20123-2006 测试标准测试，具体如下：取硅碳复合材料作为样品，测试 20min 时的碳含量为“硅碳复合材料的外周区域”碳含量。

A1 和 B1 满足上述范围时，附着于碳基体颗粒内部的硅纳米颗粒的质量相对较高，能够显著提高负极活性材料的容量，并且金属离子嵌入的电压较低，有利于金属离子的嵌入，从而进一步提高二

次电池的倍率性能。

在一些实施方式中，硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 1 次粉压后测试的粉体压实密度 $P11 \text{ g/cm}^3$ 与硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 20 次粉压后测试的压实密度记 $P21 \text{ g/cm}^3$ 的比值满足： $1.00 < P21/P11 \leq 1.20$ ，可选地， $1.02 \leq P21/P11 \leq 1.10$ 。

当 $P21/P11$ 的比值满足上述范围时，硅碳复合材料在具有较高克容量的同时还具有较好的抗压性，提高了负极膜层的结构稳定性，从而使得含有该材料的二次电池在具有较高能量密度的同时兼顾较好的循环性能。

在一些实施方式中，硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 1 次粉压后测试的粉体压实密度 $P11 \text{ g/cm}^3$ 满足： $1.10 \leq P11 \leq 1.40$ ，可选地， $1.12 \leq P11 \leq 1.35$ 。

硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 1 次粉压后测试的粉体压实密度 $P11 \text{ g/cm}^3$ 满足上述范围时，负极膜层具有较高的压实密度，从而使得二次电池具有较高的能量密度。

在一些实施方式中，二次电池包括负极极片，负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极膜层，所述负极膜层包括负极活性材料。

作为示例，负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，负极膜层设置在负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

在一些实施方式中，所述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材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，负极膜层还可选地包括粘结剂。所述粘结剂可选自丁苯橡胶（SBR）、聚丙烯酸（PAA）、聚丙烯酸钠（PAAS）、聚丙烯酰胺（PAM）、聚乙烯醇（PVA）、海藻酸钠

(SA)、聚甲基丙烯酸 (PMAA) 及羧甲基壳聚糖 (CMCS) 中的至少一种。

在一些实施方式中, 负极膜层还可选地包括导电剂。导电剂可选自超导碳、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, 负极膜层还可选地包括其他助剂, 例如增稠剂 (如羧甲基纤维素钠 (CMC-Na)) 等。

在一些实施方式中, 可以通过以下方式制备负极极片: 将上述用于制备负极极片的组分, 例如负极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他组分分散于溶剂 (例如去离子水) 中, 形成负极浆料; 将负极浆料涂覆在负极集流体上, 经烘干、冷压等工序后, 即可得到负极极片。

在一些实施方式中, 二次电池包括正极极片, 正极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, 所述正极膜层包括本申请第一方面的正极活性材料。

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，正极活性材料为富镍材料，镍元素在正极活性材料过渡金属中的摩尔比例高于 85%。

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极极片：将上述用于制备正极极片的组分，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，即可得到正极极片。

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。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，二次电池包括锂离子电池、钠离子电池、镁离子电池、钾离子电池中的至少一种。

本申请的一个实施方式中，提供一种用电装置，包括任意实施方式的二次电池。

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 1 是作为一个示例的方形结构的二次电池 1。

在一些实施方式中，参照图 2，外包装可包括壳体 11 和盖板 13。其中，壳体 11 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 11 具有与容纳腔连通的开口，盖板 13 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 12。电极组件 12 封装于所述容纳腔内。电解液浸润于电极组件 12 中。二次电池 1 所含电极组件 12 的数量可以为一个或多个，本领域技术人员可根据具体实际需求进行选择。

用电装置包括本申请提供的二次电池。二次电池可以用作用电装置的电源，也可以用作用电装置的能量存储单元。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、船舶及卫星、储能系统等，但不限于此。

图 3 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。

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。

一、二次电池

实施例 1

(1)、硅碳复合材料的制备

提供包含硅前驱体的气体至具有三维网络交联孔结构的碳基体颗粒；通过化学气相沉积，由所述硅前驱体生成附着于所述碳基体颗粒上的硅纳米颗粒，得到硅碳复合材料。其中硅前驱体的硅烷，碳基体为硬碳。碳基体颗粒中孔径小于等于 100nm 的孔的总容积记为 V_{c2} cm^3/g ，碳基体颗粒中孔径大于 100nm 的孔的总容积记为 V_{c1} cm^3/g ， V_{c2}/V_{c1} 为 10.5。硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 1 次粉压后测试的粉体压实密度 P_{11} 为 1.11 g/cm^3 ，硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 20 次粉压后测试的压实密度记 P_{21} 与 P_{11} 的比值为 1.02。

(2)、负极极片的制备

将负极活性材料（硅碳复合体）、导电炭黑、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)、粘结剂丁苯橡胶乳液(SBR)按 96.5: 1.0: 1.0: 1.5 重量比在适量的去离子水中充分搅拌混合，使其形成均匀的负极浆料；将负极浆料涂覆于负极集流体上，经烘干等工序后，得到负极极片。

(3)、正极极片的制备

采用厚度为 $8\mu\text{m}$ 的铝箔作为正极集流体。将正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM_{811})，导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按重量比为 93:2:5 溶于溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中，充分搅拌混合均匀后得到正极浆料；之后将正极浆料均匀涂覆于正

极集流体上，再经过烘干、冷压、分切，得到正积极片。

(4)、电解液的制备

将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)按照按体积比 1:1:1 进行混合得到有机溶剂，接着将充分干燥的锂盐 LiPF_6 溶解于混合后的有机溶剂中，配制成浓度为 1mol/L 的电解液。然后按照一定的质量比加入 0.4wt% 乙酸乙酯，混合均匀。

(5)、隔离膜

以聚丙烯膜作为隔离膜。

(6)、电池的制备

将正积极片、隔离膜、负积极片按顺序叠好，使隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用，然后卷绕得到裸电芯，给裸电芯焊接极耳，并将裸电芯装入铝壳中，并在 80°C 下烘烤除水，随即注入电解液并封口，得到不带电的电池。不带电的电池再依次经过静置、热冷压、化成、整形、容量测试等工序，获得实施例 1 的锂离子电池产品。

实施例 2-3

实施例 2-3 的电池的制备方法与实施例 1 相似，但是调整了添加剂的种类，具体参数如表 1 所示。

实施例 4-7

实施例 4-7 的电池的制备方法与实施例 1 相似，但是调整了电解液添加剂的在电解液中的质量占比，具体参数如表 1 所示。

实施例 8-11

实施例 8-11 的电池的制备方法与实施例 1 相似，但是通过调整硅碳复合材料的孔隙率 α ，调整了孔隙体积 V_m 。孔隙体积可以通过 $V_m = 1/\rho_{\text{真}} \times \alpha / (1 - \alpha)$ 来计算。

对比例 1

对比例 1 与实施例 1 基本相同，但是不在电解液中加入羧酸酯化合物。

对比例 2

对比例 2 的碳基体颗粒的孔结构为蜂窝状孔结构，该结构孔不连通，不利于为硅的沉积提供充足的空间，导致硅的沉积量相对较低，硅颗粒在复合材料中的质量比为 7.3%。

二、测试方法

1、硅碳复合材料

1) 硅碳复合材料的结构表征

硅碳复合材料的孔结构可以采用本领域已知的设备和方法进行测试。例如，可以通过使用扫描电子显微镜（例如 ZEISS Sigma 300）进行测试。作为示例，可以按照如下步骤操作：首先将包含所述硅碳复合材料的负极极片裁成一定尺寸的待测样品（例如 6mm×6mm），用两片导电导热的薄片（如铜箔）将待测样品夹住，将待测样品与薄片之间用胶（如双面胶）粘住固定，用一定质量（如 400g 左右）平整铁块压一定时间（如 1h），使待测样品与铜箔间缝隙越小越好，然后用剪刀将边缘剪齐，粘在具有导电胶的样品台上，样品略突出样品台边缘即可。然后将样品台装进样品架上锁好固定，打开氦离子截面抛光仪（例如 IB-19500CP）电源并抽真空（例如 10 Pa-4Pa），设置氦气流量（例如 0.15MPa）和电压（例如 8KV）以及抛光时间（例如 2 小时），调整样品台为摇摆模式开始抛光，抛光结束后，使用扫描电子显微镜（例如 ZEISS Sigma 300）得到待测样品的离子抛光断面形貌（CP）图片。

2) 硅碳复合材料的孔隙率

将电池拆解后取负极膜层刮粉，将其在高温烧蚀后去除粘结剂获得硅碳复合材料粉末，按照 GB/T24586，采用气体置换法测量。孔隙率 $P = (V_1 - V_2) / V_1 * 100\%$ ，其中 V_1 是样品的表观体积， V_2 是样品的真实体积。

3) 硅碳复合材料的比表面积 SSA

依据 GB/T19587-2017 测试标准采用气体吸附法测试比表面积，具体如下：取硅碳复合材料作为样品，样品管浸没在 -196℃ 液氮中，在 0.05-0.30 相对压力下测定不同压力下氮气在固体表面的吸附量，基于 BET 多层吸附理论及其公式求得试样单分子层吸附量，从而计

算出负极活性材料的比表面积。

BET 的计算公式如下：

$$\frac{P/P_0}{n_a(1-P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

式中， n_a —被吸附气体的量，单位 mol/g； p/p_0 —相对压力； n_m —单分子层吸附量； C 表示修订参数，其用于限制吸附剂表面上的吸附层的数量。

4) 硅碳复合材料的孔径

气体吸附法测试孔径，依据 GB/T19587-2017& GB/T21650.2-2008 测试标准测试，具体如下：取硅碳复合材料作为样品，将样品管浸没在-196℃液氮中，氮气在 0-1 的相对压力下吸附在待测材料上，基于各级孔径的体积与相应分压下的关系图来表征多孔材料的孔径分布。

5) 硅碳复合材料的真密度

参考 GB/T 24586-2009，测试仪器可以采用真密度测试仪。作为示例，可以按照如下步骤操作：取洁净干燥的硅碳复合材料样品杯放置在天平，清零，将一定量粉末样品加入到样品杯中（例如，样品可以占样品杯体积的 1/2），记录所取样品的质量，将装有样品的样品杯置于真密度测试仪密闭测试，通入氮气，检测样品室和膨胀室中的气体的压力，再根据玻尔定律来计算真实体积，进而计算真密度。

6) 硅纳米颗粒在硅碳复合材料中的质量含量

采用本领域已知的方法和设备测试，例如可参考 EPA 6010D-2014 标准进行测定；具体地，可以采用 ICP-OES（元素分析-电感耦合等离子体发射光谱法）测试，先将待测样品用强酸溶解为液体，随后通过雾化的方式将液体引入 ICP 光源，进一步待测气态原子在强磁场中发生电离和激发后，由激发态恢复到基态；在上述过程中释放能量并被记录为不同的特征谱线，进行痕量元素定量分析。

2、电解液

1) 电解液的电导率测试

使用上海雷磁 DDSJ-319L 型电导率仪测试电解液的电导率。具体测试方法如下。先用蒸馏水淌洗电导池及电极三次，再用少量待测电解液洗涤电导池及电极三次。然后倒入待测电解液，使液面超过电导池中的电极铂金片 1~2cm，再将电导池置于已经恒温至待测温度的恒温槽中，恒温 15~20min。将“校准/测量”按钮调至“测量”位置，选择合适的测量量程，测试电解液的电导率。

2) 电解液的粘度测试

采用 Brookfield 锥板粘度计测试电解液的粘度。具体测试方法如下。使用 TC-650 水浴箱环系统控制样品温度(测试温度为 25°C)，使用 Rheocalc T 软件连接主机，进行程序编辑及数据采集，绘制粘度变化曲线。取一定量的电解液于样品杯中，将样品杯固定到粘度计上，然后连接粘度计主机和 TC-650 水浴箱环系统。在 Rheocalc T 软件上编辑相应的测试程序，待样品温度稳定后开始测量。

3、电池性能

1) 循环容量保持率

在 25°C 下，将各实施例和对比例制备得到的二次电池以 0.5 C 倍率恒流充电至充电截止电压 4.25V，之后恒压充电至电流 $\leq 0.05C$ ，静置 5min，再以 0.33 C 倍率恒流放电至放电截止电压 2V，静置 5min，此为一个充放电循环。按照此方法对电池进行循环充放电测试，计算锂离子电池循环 800 次后的容量保持率。

2) 高倍率条件下的充放电性能测试

在 25°C 下，将各实施例和对比例制备得到的二次电池以 0.5 C 倍率恒流充电至充电截止电压 4.25V，之后恒压充电至电流 $\leq 0.05C$ ，静置 5min，再以 0.33 C 倍率恒流放电至放电截止电压 2V，静置 5min，此为第一个充放电循环。然后以 2C 倍率恒流充电至充电截止电压 4.25V，再以 0.33C 倍率恒流放电至放电截止电压 2V，按照此方法对电池进行循环充放电测试，计算锂离子电池循环 800 次后的容量保持率。

3)、电池内阻

在 25°C 下，将各实施例和对比例制备得到的二次电池和 25°C 以 2C 倍率循环 800 次后的锂离子电池以 1C 恒流充电至 4.3V。然后，以 4.3V 恒压充电至电流小于 0.05C，然后再以 1C 放电 30min，即将电池的电量调整到 50%SOC。然后，将 TH2523A 交流内阻测试仪的正负表笔分别接触电池的正负极，通过内阻测试仪读取电池的内阻值，分别记为初始电池内阻 ($\text{m}\Omega$) 和循环 800 次后电池内阻 ($\text{m}\Omega$)。

三、各实施例、对比例测试结果分析

按照上述方法分别制备各实施例和对比例的二次电池，并测量各项参数，结果见下表 1。

表 1

序号	负极活性材料	电解液组分	EL/V _m	EL/SS A	EL/V _I	循环800次后的 容量保持率 (25°C, 0.5 C充电倍率)	循环800次后的 容量保持率 (25°C, 2C 充电倍率)	初始内阻 (mΩ)	循环800次后的 内阻 (mΩ) (25°C, 2C充 电倍率)
实施例1	三维网络交联结构	乙酸乙酯	5.00	0.1	50	56%	36%	1053	2212
实施例2	三维网络交联结构	甲酸乙酯	5.00	0.1	50	52%	32%	1078	2312
实施例3	三维网络交联结构	丙酸乙酯	5.00	0.1	50	51%	31%	1077	2313
实施例4	三维网络交联结构	乙酸乙酯	1.00	0.02	10	45%	25%	1097	2651
实施例5	三维网络交联结构	乙酸乙酯	8.00	0.16	80	46%	26%	1096	2652
实施例6	三维网络交联结构	乙酸乙酯	0.10	0.002	1	31%	7%	1150	3145
实施例7	三维网络交联结构	乙酸乙酯	11.00	0.22	110	32%	8%	1148	3144
实施例8	三维网络交联结构	乙酸乙酯	5.00	0.05	30	55%	35%	1052	2210
实施例9	三维网络交联结构	乙酸乙酯	5.00	0.12	72	51%	31%	1079	2310
实施例10	三维网络交联结构	乙酸乙酯	5.00	0.01	6	35%	9%	1135	3130
实施例11	三维网络交联结构	乙酸乙酯	5.00	0.18	108	36%	10%	1136	3131
对比例1	三维网络交联结构	/	/	/	/	20%	5%	1150	3150
对比例2	蜂窝状孔结构	乙酸乙酯	5.00	0.1	50	20%	3%	1500	3500

根据表 1 的结果可知，实施例 1-11 的电池的负极活性材料为三维网络交联孔结构的硅碳复合材料，并且电解液包含羧酸酯化合物，相比于对比例 1 中负极活性材料为三维网络交联孔结构的硅碳复合材料且电解液不包含羧酸酯化合物的电池以及对比例 2 中负极活性材料为蜂窝状孔结构的硅碳复合材料且电解液包含羧酸酯化合物的电池，实施例 1-11 的电池表现出更低的内阻，更高的循环容量保持率，更优异的高倍率充放电性能。

对比例中负极为蜂窝状孔结构的硅碳复合材料，硅颗粒不容易沉积在蜂窝状孔结构的内部，因此，蜂窝孔状结构的硅碳复合材料中硅基颗粒的质量含量低，仅为 7%，且硅元素集中于复合材料的表面分布，碳基体难以起到限制硅基颗粒膨胀的作用，电池的循环性能差。

从实施例 4-5 与实施例 6-7 的对比可见，控制硅碳复合材料的

孔隙体积 V_m 与羧酸酯化合物在电解液中的质量占比 EL 之间的比值 EL: V_m 在 1~8 的范围内, 能够在提高电池循环容量保持率的同时显著的提高电池的倍率性能。

从实施例 8-11 可以看出, 进一步控制羧酸酯化合物在所述电解液中的质量占比 EL 与所述硅碳复合材料的比表面积 SSA 之间的比值 EL: SSA 为 0.05-0.12 或 EL: V1 为 30-72 时, 电池表现出更为优异的循环性能和倍率性能。

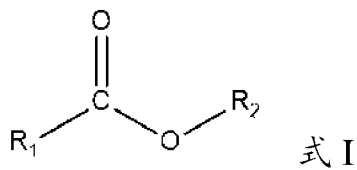
需要说明的是, 本申请不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例, 在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外, 在不脱离本申请主旨的范围内, 对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围内。

权 利 要 求 书

- 1、一种二次电池，其特征在于，包括
负极极片，所述负极极片包括具有三维网络交联孔结构的硅碳复合材料；和
电解液，所述电解液包含羧酸酯化合物。
- 2、根据权利要求1所述的二次电池，其特征在于，
所述硅碳复合材料的孔隙体积为 $V_m \text{ cm}^3/\text{g}$ ，且 V_m 通过下式来定义： $V_m = \frac{1}{\rho_{\text{真}}} \times \frac{\alpha}{1-\alpha}$ ，其中， $\rho_{\text{真}}$ 表示所述硅碳复合材料的真密度， α 表示所述硅碳复合材料的孔隙率；
基于所述电解液的总质量计，所述羧酸酯化合物的质量占比为 $EL \text{ g/g}$ ，
所述硅碳复合材料的孔隙体积 V_m 与所述羧酸酯化合物在所述电解液中的质量占比 EL 之间的比值 $EL: V_m$ 为 $0.1\sim 11$ ，可选为 $1\sim 8$ 。
- 3、根据权利要求2所述的二次电池，其特征在于，所述硅碳复合材料的孔隙率 α 为 $2\sim 30\%$ ，可选为 $10\sim 20\%$ 。
- 4、根据权利要求3或4所述的二次电池，其特征在于，所述硅碳复合材料的真密度 $\rho_{\text{真}}$ 为 $1.7\sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ ；可选为 $1.9\sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ 。
- 5、根据权利要求1至4中任一项所述的二次电池，其特征在于，
基于所述电解液的总质量计，所述羧酸酯化合物的质量占比为 $EL \text{ g/g}$ ，所述硅碳复合材料的比表面积为 SSA ， $EL: SSA$ 为 $0.002\sim 0.3$ ，
可选为 $0.02\sim 0.16$ 或 $0.05\sim 0.12$ 。
- 6、根据权利要求1至5中任一项所述的二次电池，其特征在于，
所述硅碳复合材料的比表面积 SSA 为 $2\sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ；可选为 $3\sim 7 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

7、根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的二次电池，其特征在于，基于所述电解液的总质量计，所述羧酸酯化合物的质量占比为 EL g/g，所述硅碳复合材料中孔径小于等于 100nm 的孔的总孔容积为 V1 cm³/g，EL：V1 为 1~110，可选为 10~80 或 30-72。

8、根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述羧酸酯化合物由式 I 所示，



其中，R₁、R₂各自独立地包括 H、卤素取代的或未取代的 C₁~C₆ 烷基中的至少一种。

9、根据权利要求 8 中任一项所述的二次电池，其特征在于，R₁、R₂各自独立地包括 H、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、三氟甲基、二氟甲基、三氟乙基、2-氟丙基、2,2-二氟丙基、1,1,1-三氟丁基中的至少一种。

10、根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述电解液的电导率为 11~19 ms/cm，可选为 12~16 ms/cm。

11、根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述电解液的粘度为 2.5~3.7 mPa s，可选为 3~3.5 mPa s。

12、根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述羧酸酯化合物选自甲酸甲酯、乙酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸正丙酯、丙酸异丙酯、丙酸正丁酯、丙酸异丁酯、丙酸正戊酯、丙酸异戊酯、正丁酸乙酯、正丁酸正丙酯、异丁酸丙酯、正丁酸正戊酯、异丁酸正戊酯、正丁酸正丁酯、异丁酸异丁酯、正戊酸正戊酯、2,2-二氟丙酸乙酯、2,2-

二氟丙酸丙酯、2,2,2-三氟乙酸乙酯、2,2,2-三氟乙酸丙酯、2,2,2-三氟乙酸异丙酯、2,2,2-三氟乙酸甲酯、2,2,2-三氟乙酸氟甲酯中的至少一种。

13、根据权利要求 1 至 12 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述硅碳复合材料包括：碳基体，所述碳基体具有三维网络交联的孔结构；以及硅纳米颗粒，所述硅纳米颗粒至少部分地嵌入所述碳基体的三维网络交联的孔结构中。

14、根据权利要求 13 所述的二次电池，其特征在于，所述硅纳米颗粒在所述硅碳复合材料中的质量比大于等于 40 %，可选为 40~60 %。

15、根据权利要求 13 或 14 所述的二次电池，其特征在于，所述硅纳米颗粒包括硅氧化合物、非晶硅、晶体硅和硅碳复合物中的一种或多种。

16、根据权利要求 13 至 15 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述碳基体包括石墨、中间相碳微球、软碳和硬碳中的一种或多种。

17、根据权利要求 1 至 16 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 1 次粉压后测试的粉体压实密度 $P_{11} \text{ g/cm}^3$ 与所述硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 20 次粉压后测试的压实密度记 $P_{21} \text{ g/cm}^3$ 的比值满足： $1.00 < P_{21}/P_{11} \leq 1.20$ ，可选地， $1.02 \leq P_{21}/P_{11} \leq 1.10$ 。

18、根据权利要求 1 至 17 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 1 次粉压后测试的粉体压实密度 $P_{11} \text{ g/cm}^3$ 满足： $1.10 \leq P_{11} \leq 1.40$ ，可选地，

$1.12 \leq P11 \leq 1.35$ 。

19、根据权利要求 1 至 18 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述二次电池包括锂离子电池、钠离子电池、镁离子电池、钾离子电池中的至少一种。

20、一种用电装置，其特征在于，包括权利要求 1 至 19 中任一项所述的二次电池。

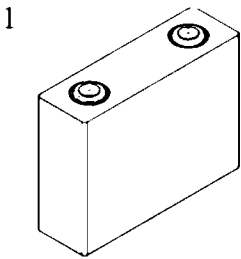


图 1

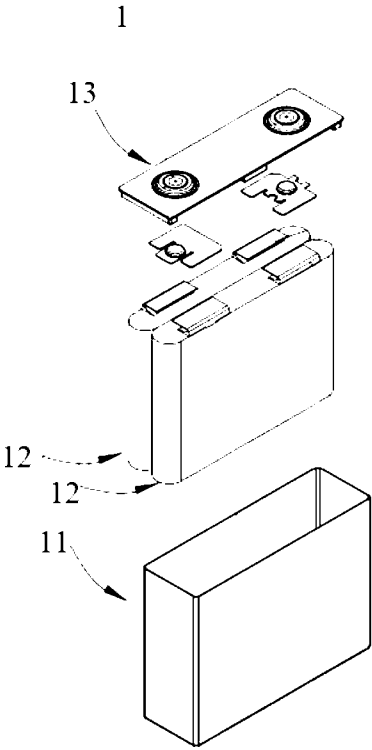


图 2

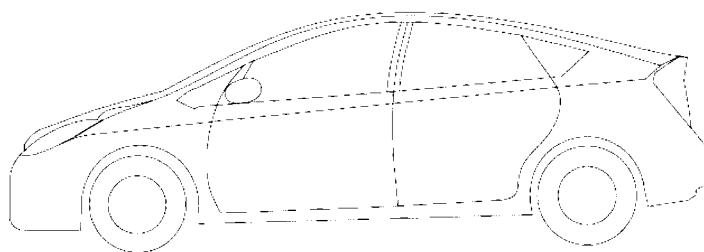


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/085701

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/134(2010.01)i; H01M10/056(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)

IPC: 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)

CNABS; CNTXT; VEN; USTXT; WOTXT; EPTXT; CNKI; ISI: 电池, 负极, 阳极, 碳, 硅, 三维, 网络, 纤维, 骨架, 交联, 连接, 互连, 孔, 气相, 沉积, 电解液, 羧酸酯, cathode, anode, carbon, silicon, three-dimensional, interconnection, hole, cvd, electrolyte, carboxylic acid ester

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2017170458 A1 (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION) 15 June 2017 (2017-06-15) claims 1-15, and description, paragraphs [0009]-[0108]	1-20
X	US 2021276875 A1 (NEXEON LTD) 09 September 2021 (2021-09-09) description, paragraphs [0036]-[0200]	1-20
A	WO 2022244363 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 24 November 2022 (2022-11-24) entire document	1-20
A	US 2014342235 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 20 November 2014 (2014-11-20) entire document	1-20



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

13 October 2023

Date of mailing of the international search report

04 December 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/085701

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2017170458	A1	15 June 2017	WO	2016032211	A1	03 March 2016
				KR	20160024326	A	04 March 2016
				KR	101613518	B1	19 April 2016
				US	10868297	B2	15 December 2020
US	2021276875	A1	09 September 2021	GB	2597759	A	09 February 2022
WO	2022244363	A1	24 November 2022	None			
US	2014342235	A1	20 November 2014	KR	20140134954	A	25 November 2014
				US	9496548	B2	15 November 2016

A. 主题的分类 H01M4/134(2010.01)i; H01M10/056(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) IPC: 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)) CNABS;CNTXT;VEN;USTXT;WOTXT;EPTXT;CNKI;ISI: 电池, 负极, 阳极, 碳, 硅, 三维, 网络, 纤维, 骨架, 交联, 连接, 互连, 孔, 气相, 沉积, 电解液, 羧酸酯, cathode, anode, carbon, silicon, three-dimensional, interconnection, hole, cvd, electrolyte, carboxylic acid ester		
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
X	US 2017170458 A1 (UNIV SOGANG RES FOUNDATION) 2017年6月15日 (2017 - 06 - 15) 权利要求第1-15项、说明书第[0009]-[0108]段	1-20
X	US 2021276875 A1 (NEXEON LTD) 2021年9月9日 (2021 - 09 - 09) 说明书第[0036]-[0200]段	1-20
A	WO 2022244363 A1 (MURATA MANUFACTURING CO) 2022年11月24日 (2022 - 11 - 24) 全文	1-20
A	US 2014342235 A1 (SAMSUNG SDI CO LTD) 2014年11月20日 (2014 - 11 - 20) 全文	1-20
☐ 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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “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 2023年10月13日		国际检索报告邮寄日期 2023年12月4日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 张伟建 电话号码 (+86) 0512-88995866

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/085701

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)
US	2017170458	A1	2017年6月15日	WO	2016032211	A1	2016年3月3日
				KR	20160024326	A	2016年3月4日
				KR	101613518	B1	2016年4月19日
				US	10868297	B2	2020年12月15日

US	2021276875	A1	2021年9月9日	GB	2597759	A	2022年2月9日

WO	2022244363	A1	2022年11月24日	无			

US	2014342235	A1	2014年11月20日	KR	20140134954	A	2014年11月25日
				US	9496548	B2	2016年11月15日
