

(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12月14日 (14.12.2023)

(10) 国际公布号
WO 2023/236152 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)

城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。严青伟 (YAN, Qingwei); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/097944

(74) 代理人: 北京东方亿思知识产权代理有限公司 (BEIJING EAST IP LTD.); 中国北京市东城区东长安街1号东方广场东方经贸城东2座1601室, Beijing 100738 (CN)。

(22) 国际申请日: 2022年6月9日 (09.06.2022)

(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)。

(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, IQ, IR, IS, IT, JM, 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,

(72) 发明人: 董晓斌 (DONG, Xiaobin); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。王家政 (WANG, Jiazheng); 中国福建省宁德市蕉

(54) Title: SECONDARY BATTERY, BATTERY MODULE COMPRISING SECONDARY BATTERY, BATTERY PACK, AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 二次电池、含有该二次电池的电池模块、电池包及用电装置

130

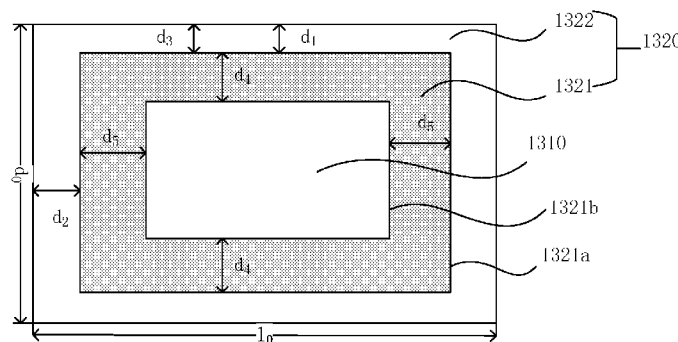


图4

(57) Abstract: The present application discloses a secondary battery, a battery module comprising the secondary battery, a battery pack, and an electric device. The secondary battery comprises: a positive electrode sheet which comprises a positive electrode film layer; a separator; and a negative electrode sheet which comprises a first negative electrode film layer arranged opposite to the positive electrode film layer across the separator, and a second negative electrode film layer comprising a negative electrode film layer not arranged opposite to the positive electrode film layer, the second negative electrode film layer comprising a central area and a peripheral area surrounding the central area, and a lithium source for supplementing lithium to the first negative electrode film layer being stored in at least part of the peripheral area of the second negative electrode film layer.

(57) 摘要: 本申请公开了一种二次电池、含有该二次电池的电池模块、电池包及用电装置, 该二次电池包括: 正极极片, 包括正极膜层; 隔离膜; 负极极片, 包括第一负极膜层, 所述第一负极膜层隔着所述隔离膜与所述正极膜层相对设置, 和第二负极膜层, 所述第二负极膜层包括不与所述正极膜层相对设置的负极膜层, 所述第二负极膜层包括中心区域和围绕所述中心区域的外周区域, 其中, 所述第二负极膜层的所述外周区域中的至少一部分中存储有用于向所述第一负极膜层补充锂的锂源。

WO 2023/236152 A1

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, 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, 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))。

二次电池、含有该二次电池的电池模块、电池包及用电装置

5 技术领域

[0001] 本申请属于二次电池技术领域，具体涉及一种二次电池、含有该二次电池的电池模块、电池包及用电装置。

背景技术

10 [0002] 二次电池依靠活性离子在正极和负极之间往复脱嵌来进行充电和放电，其具有能量密度高、循环寿命长，以及无污染、无记忆效应等突出特点。因此，二次电池作为清洁能源，已由电子产品逐渐普及到电动汽车等大型装置领域，以适应环境和能源的可持续发展战略。由此，也对二次电池的能量密度提出了更高的要求。

15 [0003] 但是，二次电池在首次充电过程中，负极活性材料表面不可避免地形成 SEI (solid electrolyte interface, 固体电解质界面) 膜，造成活性离子不可逆消耗，由此导致二次电池的不可逆容量损失难以消除，给二次电池能量密度的提升带来挑战。

发明内容

20 [0004] 本申请的目的在于提供一种二次电池、含有该二次电池的电池模块、电池包及用电装置，旨在使二次电池具有高能量密度、良好的循环性能和存储性能。

[0005] 为了实现上述发明目的，本申请第一方面提供一种二次电池，包括正极极片，其上设置有正极膜层；隔离膜；负极极片，包括第一负极膜层，所述第一负极膜层隔着所述隔离膜与所述正极膜层相对设置，和第二负极膜层，所述第二负极膜层包括不与所述正极膜层相对设置的负极膜层，所述第二负极膜层包括中心区域和围绕所述中心区域的外周区域，其中，所述第二负极膜层的所述外周区域中的至少一部分中存储有用于向所述第一负极膜层补充锂的锂源。

25 [0006] 本申请的二次电池中，负极极片的第一负极膜层的外周区域中存储有用于向第一负极膜层补充锂的锂源，存储有该锂源的区域能够具有低电势。由此，在锂离子二次电池充电时，正极脱出的 Li^+ 嵌入第一负极膜层后，第一负极膜层的电位虽有有所下降，但是第一负极膜层与第二负极膜层能够保持较小的电势差，从而能够防止 Li^+ 向第二负极膜层扩散和嵌入。在锂离子二次电池放电的过程中，第一负极膜层的电势会逐渐升高，当第一负极膜层的电势远高于第二负极膜层的电势时，锂源会在第一负极膜层和第二负极膜层之间的电势差的驱动下形成 Li^+ ，并以缓慢的速度向第一负极膜层扩散。由此，能够补充锂离子二次电池充放电循环中损失的活性锂，从而显著提升二次电池的首次库伦效率、循环性能和存储性能。进一步地，本申请的锂源存储于第二负极膜层的外周区域，相较于中心区域，外周区域与第一负极膜层之间的距离更短。当锂源在电势差的驱动下

形成 Li^+ 时, Li^+ 能够具有更短的扩散路径, 从而能够避免 Li^+ 在扩散过程中发生损失, 进而显著提升补锂的效率和锂源的利用率。

[0007] 在本申请任意实施方式中, 所述第二负极膜层的等效圆面积直径 R 与所述外周区域的等效圆面积直径 R_1 满足: $0.257R \leq R_1 \leq 0.9434R$ 。第二负极膜层的等效圆面积直径与外周区域的等效圆面积直径满足上述条件, 能够允许本申请的锂源具有合适的存储空间, 从而能够通过锂源向二次电池补充适量的活性锂离子。此外, 第二负极膜层的等效圆面积直径与外周区域的等效圆面积直径满足上述条件, 能够使得锂源在电势差的驱动下形成的 Li^+ 具有合适的扩散路径, 从而能够提升补锂的效率和锂源的利用率。由此, 能够进一步提升二次电池的首次库伦效率、循环性能和存储性能。

[0008] 在本申请任意实施方式中, 所述外周区域具有第一部分以及围绕所述第一部分的第二部分, 所述第二部分的等效圆面积直径 R_2 满足: $0 < R_2 < R_1$, 可选地, $0 < R_2 < 0.5R_1$, 更可选地, $0 < R_2 < 0.1R_1$, 其中, 所述锂源存储于所述第一部分。补锂区距离第二负极膜层的边缘越远, 锂源脱出的 Li^+ 的扩散路径越长, 相应地, 补锂效率也越低。但是, 第二负极膜层的边缘容易受到外力的作用, 因此, 位于第二负极膜层边缘的锂源可能会脱离负极极片, 从而造成锂源的损失。将外周区域分为第一部分以及位于第二负极膜层边缘的第二部分, 使锂源存储于第一部分, 能够使得锂源稳定地存在于第二负极膜层中, 从而降低锂源损失的风险。由此, 能够提升对二次电池进行补锂的效率。

[0009] 在本申请任意实施方式中, 所述第一部分为环形, 所述第一部分的外轮廓线与所述第二负极膜层边缘的最小距离 d_1 、所述第二负极膜层的宽度 d_0 满足: $0 < d_1 \leq d_0/6$ 。第一部分的外轮廓线与所述第二负极膜层边缘的最小距离 d_1 在上述合适的范围内, 能够在保证锂源脱出的 Li^+ 具有合适长度的扩散路径的同时, 有效降低锂源脱落的风险。由此, 能够提升对二次电池进行补锂的效率, 从而提升二次电池的首次库伦效率、循环性能和存储性能。

[0010] 在本申请任意实施方式中, $d_3 \leq d_2 \leq d_0/6$, 其中, d_2 表示所述外轮廓线与所述第二负极膜层的长度方向上的边的最小距离, d_3 表示所述外轮廓线与所述第二负极膜层的宽度方向上的边的最小距离。第一部分的外轮廓线与第二负极膜层的长度方向上的边以及第二负极膜层的宽度方向上的边之间均具有一定的距离, 且该距离在较小的范围内, 能够在保证锂源脱出的 Li^+ 具有合适长度的扩散路径的同时, 有效降低锂源脱落的风险。由此, 能够提升对二次电池进行补锂的效率, 从而提升二次电池的首次库伦效率、循环性能和存储性能。

[0011] 在本申请任意实施方式中, 所述第一部分为空心矩形, 所述第一部分满足: $0 < d_4 \leq d_0/3$, d_4 表示所述第一部分沿所述第二负极膜层宽度方向上的宽度; 和/或 $0 < d_5 \leq l_0/3$, d_5 表示所述第一部分沿所述第二负极膜层长度方向上的宽度, l_0 表示所述第二负极膜层的长度。第一部分具有合适的宽度, 能够使得第一部分具有合适的面积, 从而能够存储适量的锂源。第一部分具有合适的宽度, 还能够相应地允许第二部分和中心区域具有合适的面积。因此, 锂源存储于第一部分时, 能够与第二负极膜层的中心和/或第二负极膜层的边缘具有合适的距离。由此, 本申请的第二负极膜层中能够存储合适的活性锂, 该活性锂不仅不易从第二负极膜层中脱落, 在二次电池需要补充锂离子时, 该活性锂还能够

通过较短的路径扩散并嵌入第一负极膜层。因此，本申请的二次电池能够具备高首次库伦效率以及良好的循环性能和存储性能。

[0012] 在本申请任意实施方式中，所述二次电池满足： $1\text{mm} \leq d_2 \leq 5\text{mm}$ 。可选地， $(l_0 - 10\text{mm}) \leq l_1 \leq (l_0 - 2\text{mm})$ ， l_1 表示所述外轮廓线的长度。可选地， $10\text{mm} \leq d_4 \leq d_0/5$ 。可选地， $1\text{mm} \leq d_3 \leq 5\text{mm}$ 。可选地， $(d_0 - 10\text{mm}) \leq l_2 \leq (d_0 - 2\text{mm})$ ， l_2 表示所述外轮廓线的宽度。可选地， $10\text{mm} \leq d_5 \leq d_4$ 。二次电池满足上述条件中的至少一者时，有利于第二负极膜层提供足够的用于存储锂源的空间，并且能够使得锂源在第二负极膜层中的分布位置适当。由此，锂源不仅不易从第二负极膜层中脱落，在二次电池需要补充锂离子时，锂源提供的 Li^+ 还能够通过较短的路径扩散并嵌入第一负极膜层。因此，本申请的二次电池能够具备高首次库伦效率以及良好的循环性能和存储性能。

[0013] 可选地，所述锂源呈环形分布于所述第一部分。锂源呈环形分布于第一部分时，能够使得第二负极膜层具有合适的电势。由此，第一负极膜层中的 Li^+ 不易嵌入第二负极膜层中，从而进一步减少了活性锂的损失。因此，本申请的二次电池能够具备高首次库伦效率、良好的循环性能和存储性能。

[0014] 在本申请任意实施方式中，存储有所述锂源的第二负极膜层的面积 S_1 与所述外周区域的面积 S_2 满足： $10\% \leq S_1/S_2 \leq 100\%$ ，可选为 $80\% \leq S_1/S_2 < 100\%$ ，更可选为 $90\% \leq S_1/S_2 < 100\%$ 。 S_1 与 S_2 的比值在合适的范围内，能够使得第二负极膜层中存储的锂源的量适当。锂源的量适当，一方面能够使得第二负极膜层具有合适的电势，从而减少第一负极膜层中的 Li^+ 脱出并嵌入第二负极膜层；另一方面能够提供在足够的活性锂离子的情况下，避免锂源过剩。由此，能够减少二次电池在循环过程中损失的 Li^+ 、提升补锂效率、控制补锂的成本。因此，本申请的二次电池能够具备高首次库伦效率、良好的循环性能和存储性能、低成本。

[0015] 在本申请任意实施方式中，所述锂源包括锂金属、锂合金、锂金属与负极活性材料的复合物、铝合金与负极活性材料的复合物中的至少一者，可选地，所述锂合金包括硅锂合金、铝锂合金、镁锂合金、锡锂合金中的至少一者。无论是金属锂箔、锂粉、硅锂合金、铝锂合金、镁锂合金、锡锂合金及其它形式的锂合金都可以作为补锂层，并与第二负极膜层中的活性物质相互作用形成本申请的锂源，从而实现了对二次电池的补锂。

[0016] 在本申请任意实施方式中，所述二次电池满足： $20\%C_0 \leq C_{\text{Li}} \leq 120\%C_0$ ，可选地， $90\%C_0 \leq C_{\text{Li}} \leq 120\%C_0$ ，其中， C_0 表示所述第二负极膜层的单位面积活性物质容量， C_{Li} 表示所述锂源的单位面积容量。在常规的电池容量设计下， C_0 和 C_{Li} 满足上述条件时，能够使得锂源脱出 Li^+ 的速度处于更合适的范围内，从而兼顾补锂效率和二次电池的安全性。

[0017] 在本申请任意实施方式中，所述二次电池具有卷绕结构，所述第二负极膜层包括沿卷绕方向的起始区域以及收尾区域，所述二次电池满足： $C_A \geq C_B$ ， C_A 表示位于所述起始区域的锂源的容量， C_B 表示位于所述收尾区域的锂源的容量。相对于位于收尾区域的第二负极膜层，位于起始区域的第二负极膜层保留电解液的能力更好，从而更有利于锂源脱出的 Li^+ 的扩散。锂源的总容量一定时，起始区域的锂源容量更高，有利于提升补锂效率和锂源的利用率。

[0018] 在本申请任意实施方式中，所述锂源与所述第一负极膜层的最小距离 d_7 满足： $0 < d_7 \leq 10\text{mm}$ 。锂源与第一负极膜层的最小距离在上述合适的范围内，能够使得锂源脱出的 Li^+ 具有更短的扩散路径，从而提高补锂效率和锂源的利用率。

[0019] 在本申请任意实施方式中，所述中心区域的表面覆盖有阻隔层，所述阻隔层包括
5 阻隔膜和/或阻隔涂层。其中，所述阻隔膜选自流延聚丙烯薄膜、单向拉伸聚丙烯膜、双向拉伸聚丙烯膜、聚乙烯膜、聚酯纤维膜、聚氯乙烯膜中的至少一者。所述阻隔涂层包括聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚苯丙酰胺、聚酰胺、聚酰亚胺、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯、聚苯乙烯、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈或上述物质的共聚物中的至少一者。在中心区域的表面覆盖有阻隔层，能够降低电解液浸润中心区域的风险。由此，能够减少二次电池中的活性 Li^+ 嵌入中心区域的负极膜层，从而进一步提升补锂效率以及锂源的利用率，进而提升二次电池的首次库伦效率、循环性能和存储性能。

[0020] 可选地，所述阻隔层的厚度为 $6\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ ，更可选地，所述阻隔层的厚度为 $10\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。阻隔层的厚度在合适的范围内，既能够具有良好的机械强度，从而不易破损，又能够使得负极极片的厚度在较小的范围内，从而便于负极极片的加工。

[0021] 本申请第二方面提供一种电池模块，其包括本申请的二次电池。

[0022] 本申请第三方面提供一种电池包，其包括本申请的电池模块。

[0023] 本申请第四方面提供一种用电装置，其包括本申请的二次电池、电池模块、或电池包中的至少一种。

[0024] 本申请的用电装置包括本申请提供的二次电池，因而至少具有与所述二次电池相
20 同的优势。

附图说明

[0025] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将简要说明本申请实施例中所
25 需要使用的附图；显而易见地，下面所描述的附图仅仅涉及本申请的一些实施方式，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据附图获得其他的附图。

[0026] 图 1 是本申请的二次电池的一实施方式中，二次电池所包括的电极组件的示意图。

[0027] 图 2 是本申请的二次电池的一实施方式中，二次电池所包括的电极组件的示意图。

[0028] 图 3 是本申请的二次电池的一实施方式中的第二负极膜层的示意图。

30 [0029] 图 4 是本申请的二次电池的一实施方式中的第二负极膜层的示意图。

[0030] 图 5 是本申请的二次电池的一实施方式的示意图。

[0031] 图 6 是本申请的二次电池的一实施方式的分解示意图。

[0032] 图 7 是本申请的电池模块的一实施方式的示意图。

[0033] 图 8 是本申请的电池包的一实施方式的示意图。

35 [0034] 图 9 是图 8 所示的电池包的实施方式的分解示意图。

[0035] 图 10 是本申请的二次电池用作电源的装置的一实施方式的示意图。

[0036] 在附图中，附图未必按照实际的比例绘制。其中，附图标记说明如下：10 电极组件，11 正极极片，12 隔离膜，13 负极极片，13a 第一表面，13b 第二表面，131 设置在起始区域中的负极膜层和/或设置在收尾区域的负极膜层，130 第二负极膜层，1310 中心区

域, 1320 外周区域, 1321 第一部分, 1322 第二部分, 1321a 第一部分的外轮廓线, 1321b 第一部分的内轮廓线, 1 电池包, 2 上箱体, 3 下箱体, 4 电池模块, 5 二次电池, 51 壳体, 52 电极组件, 53 盖板。

5 具体实施方式

[0037] 为了使本申请的发明目的、技术方案和有益技术效果更加清晰, 以下结合实施例对本申请进行进一步详细说明。应当理解的是, 本说明书中描述的实施例仅仅是为了解释本申请, 并非为了限定本申请。

[0038] 为了简便, 本文仅明确地公开了一些数值范围。然而, 任意下限可以与任何上限组合形成未明确记载的范围; 以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围, 同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外, 尽管未明确记载, 但是范围端点间的每个点或单个数值都包含在该范围内。因而, 每个点或单个数值可以作为自身的下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

[0039] 在本文的描述中, 需要说明的是, 除非另有说明, “以上”、“以下”为包含本数, “一种或几种”中“几种”的含义是两种或两种以上。

[0040] 在本文的描述中, 除非另有说明, 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)。

[0041] 应理解, 术语“第一”、“第二”、等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来, 而不一定要求或暗示这些实体或操作之间存在任何实际的关系或顺序。

[0042] 本申请的上述发明内容并不意欲描述本申请中的每个公开的实施方式或每种实现方式。如下描述更具体地举例说明示例性实施方式。在整篇申请中的多处, 通过一系列实施例提供了指导, 这些实施例可以以各种组合形式使用。在各个实例中, 列举仅作为代表性组, 不应解释为穷举。

[0043] 二次电池在首次充电过程中, 负极活性材料表面不可避免地形成 SEI (solid electrolyte interface, 固体电解质界面) 膜, 造成活性离子不可逆消耗, 由此导致二次电池的不可逆容量损失难以消除。

[0044] 为了满足锂离子二次电池在高能量密度方面的需求, 可采用补锂技术来增加活性锂含量, 补偿锂离子二次电池首次充电过程中的活性锂损失。目前主要的、且技术成熟度较高的是负极补锂工艺, 例如通过锂粉或锂箔在负极极片表面覆盖一层锂金属层, 这些锂能在锂离子二次电池制造和全生命周期使用过程中逐步释放并补偿锂离子二次电池内部副反应导致的活性锂损失, 从而极大地避免锂离子二次电池的容量下降。

[0045] 相关技术中, 多是在负极集流体表面设置锂源(例如锂金属层), 以实现锂离子二次电池的补锂。然而, 发明人发现: 将锂源设置于负极集流体表面, 在向二次电池注入电解液后, 锂源中的锂将会在电势差的作用下形成 Li^+ , 这些 Li^+ 会优先嵌入距离最近的负极膜层。大量的 Li^+ 嵌入较小区域的负极膜层, 可能会导致局部 Li^+ 过量, 难以全部嵌

入，从而诱发负极极片表面析锂、循环性能下降、电池短路等风险。

[0046] 此外，经深入研究，发明人还发现：在锂离子二次电池中，负极膜层可以包括隔着隔离膜与正极膜层相对设置的第一负极膜层和未与正极膜层相对设置的第二负极膜层。在二次电池充电时，从正极膜层脱出的 Li^+ 将在电势差的驱动下通过隔离膜后优先嵌入第一负极膜层，因此，第一负极膜层也可以称为反应区负极膜层。除了第一负极膜层或反应区负极膜层，负极膜层还可以包括第二负极膜层，即未与正极膜层相对设置的负极膜层。第二负极膜层也可以称为非反应区负极膜层。在锂离子二次电池充电时，正极脱出的 Li^+ 嵌入反应区后，反应区的电位下降，与非反应区形成电位差，此时，反应区的 Li^+ 会以缓慢的速度向非反应区扩散和嵌入。嵌入非反应区的 Li^+ 在放电过程中很难回到正极，这也会造成活性锂的不可逆损失，从而降低了锂离子二次电池的首次库伦效率、循环性能和存储性能。目前，鲜有针对这一技术问题的相关解决方案。

[0047] 鉴于此，发明人经深入思考，提供了一种二次电池、含有该二次电池的电池模块、电池包及用电装置。

二次电池

[0048] 本申请第一方面提供二次电池，其包括：正极极片、隔离膜和负极极片。正极极片上设置有正极膜层，负极极片包括第一负极膜层和第二负极膜层，其中，第一负极膜层隔着隔离膜与正极膜层相对设置。第二负极膜层包括不与所述正极膜层相对设置的负极膜层。第二负极膜层包括中心区域和围绕所述中心区域的外周区域，其中，第二负极膜层的外周区域中的至少一部分中存储有用于向第一负极膜层补充锂的锂源。

[0049] 本申请中，第一负极膜层也可以称为反应区负极膜层，第二负极膜层也可以称为非反应区负极膜层。本申请对第一负极膜层和第二负极膜层在二次电池中的位置不作限制，其可以根据二次电池的结构确定。本申请对二次电池的结构不作限制。

[0050] 作为一个示例，本申请的二次电池可以包括具有叠片式结构的电极组件。如图 1 所示，电极组件 10 包括正极极片 11、隔离膜 12 和负极极片 13。位于电极组件最外侧的负极极片 13 包括朝向电极组件 10 外侧的第一表面 13a 和朝向电极组件 10 内侧的第二表面 13b。如图 1 所示，电极组件 10 包括两个位于最外侧的负极极片 13，可以在其中之一或两者的第一表面 13a 上设置负极膜层（图中未示出）。在第一表面 13a 上设置的负极膜层是根据本申请实施方式的第二负极膜层的实施例。在电极组件 10 中的负极极片的其它表面上（包括表面 13b）也设置有负极膜层，其隔着隔离膜 12 与正极极片 11 上设置的正极膜层（图中未示出）相对。这样的负极膜层是根据本申请实施方式的第二负极膜层的实施例。

[0051] 作为另一个示例，本申请的二次电池可以包括具有卷绕式结构的电极组件。如图 2 所示，电极组件 10 包括正极极片 11、隔离膜 12 和负极极片 13。负极极片 13 可以在沿卷绕方向的起始区域（电极组件的中心空卷区域）以及沿卷绕方向的收尾区域（电极组件的外周收尾区域）设置负极膜层 131。容易理解的，电极组件 10 中，设置在起始区域中的负极膜层 131 和/或设置在收尾区域的负极膜层 131 是根据本申请实施方式的第二负极膜层的实施例。在负极极片 13 的其它区域中，可以包括与正极极片 11 上的正极膜层（图中未示出）相对设置的负极膜层（图中未示出），这样的负极膜层是根据本申请实施方式的第二负极膜层的实施例。

[0052] 本申请中，中心区域、外周区域具有本领域公知的含义。例如，中心区域可以表示相对于外周区域更靠近第二负极膜层的几何中心的区域；外周区域可以表示相对于中心区域更靠近第二负极膜层的边缘的区域。本申请对中心区域和外周区域的形状不作限制，作为示例，中心区域可以为矩形、正方形、平行四边形、圆形、椭圆形、多边形或不规则形状。

[0053] 本申请的锂源可以是由补锂剂置于第二负极膜层的外周区域表面而形成的锂源。其中，补锂剂可以为本领域公知的可用于负极的补锂剂，例如，可以包括但不限于金属锂箔、锂粉、硅锂合金、铝锂合金、镁锂合金、锡锂合金及其它形式的锂合金。锂源可包括由补锂剂与负极膜层中的负极活性材料反应形成的富锂化合物以及可能存在的未反应的补锂剂。作为示例，锂源可包括补锂剂、补锂剂与碳负极材料反应生成的 LiC_x ($x \geq 6$)、补锂剂与硅负极材料反应生成的 Li_ySi_z ($y > 0$) 等中的至少一者。在一些实施方式中，可以在第二负极膜层的外周区域的至少部分表面覆盖锂金属，从而形成补锂层，再向二次电池注入电解液，从而使补锂层与负极膜层中的负极活性材料反应，以形成本申请的锂源。锂金属对氢的标准电极电位是 -3.05V ，未嵌锂的负极活性材料（例如石墨、硅碳复合材料等）对氢的标准电位为 0V 左右。向二次电池注入电解液后，由于锂金属与负极膜层直接接触，可以形成回路，此时，相当于以锂金属为负极、负极膜层为正极的电池直接发生短路，至少部分锂金属失去电子，以 Li^+ 的形式嵌入负极膜层，从而实现在第二负极膜层的外周区域存储本申请的锂源。

[0054] 虽然机理尚不明确，发明人意外地发现，在第二负极膜层的外周区域存储有用于向第一负极膜层补充锂的锂源，能够有效提升二次电池的首次库伦效率、存储性能和循环性能。

[0055] 并非意在受限于任何理论或解释，本申请的第二负极膜层的外周区域中存储有用于向第一负极膜层补充锂的锂源，存储有该锂源的区域能够具有低电势。由此，在锂离子二次电池充电时，正极脱出的 Li^+ 嵌入第一负极膜层后，第一负极膜层的电位虽有所下降，但是第一负极膜层与第二负极膜层能够保持较小的电势差，从而能够防止 Li^+ 向第二负极膜层扩散和嵌入。在锂离子二次电池放电的过程中，第一负极膜层的电势会逐渐升高，当第一负极膜层的电势远高于第二负极膜层的电势时，锂源会在第一负极膜层和第二负极膜层之间的电势差的驱动下形成 Li^+ ，并以缓慢的速度向第一负极膜层扩散。由此，能够补充锂离子二次电池充放电循环中损失的活性锂，从而显著提升二次电池的首次库伦效率、循环性能和存储性能。进一步地，本申请的锂源存储于第二负极膜层的外周区域，相较于中心区域，外周区域与第一负极膜层之间的距离更短。当锂源在电势差的驱动下形成 Li^+ 时， Li^+ 能够具有更短的扩散路径，从而能够避免 Li^+ 在扩散过程中发生损失，进而显著提升补锂的效率和锂源的利用率。

[0056] 在一些实施方式中，所述第二负极膜层的等效圆面积直径 R 与所述外周区域的等效圆面积直径 R_1 可满足： $0.257R \leq R_1 \leq 0.9434R$ ， $0.3R \leq R_1 \leq 0.85R$ ， $0.35R \leq R_1 \leq 0.8R$ ， $0.4R \leq R_1 \leq 0.75R$ ， $0.45R \leq R_1 \leq 0.7R$ ， $0.5R \leq R_1 \leq 0.65R$ 或 $0.55R \leq R_1 \leq 0.6R$ 。

[0057] 本申请中，等效圆面积直径可以表示与所限定区域具有相等面积的圆所对应的直径。例如，第二负极膜层的等效圆面积直径表示：与第二负极膜层具有相等面积的圆所对应的直径；外周区域的等效圆面积直径表示：与外周区域具有相等面积的圆所对应的

直径。

[0058] 并非意在受限于任何理论或解释，第二负极膜层的等效圆面积直径与外周区域的等效圆面积直径满足上述条件，能够允许本申请的锂源具有合适的存储空间，从而能够通过锂源向二次电池补充适量的活性锂离子。此外，第二负极膜层的等效圆面积直径与外周区域的等效圆面积直径满足上述条件，能够使得锂源在电势差的驱动下形成的 Li^+ 具有合适的扩散路径，从而能够提升补锂的效率和锂源的利用率。由此，能够进一步提升二次电池的首次库伦效率、循环性能和存储性能。

[0059] 在一些实施方式中，所述外周区域具有第一部分以及围绕所述第一部分的第二部分，所述第二部分的等效圆面积直径 R_2 可满足： $0 < R_2 < R_1$ ，可选地， $0 < R_2 < 0.5R_1$ ，更可选地， $0 < R_2 < 0.1R_1$ ，其中，所述锂源存储于所述第一部分。

[0060] 本申请对第一部分以及第二部分的形状不作限制。作为示例，第一部分可以为圆环形、椭圆环形、空心矩形等环形或具有不规则形状。第一部分中的至少一部分中存储有用于向第一负极膜层补充锂的锂源。

[0061] 并非意在受限于任何理论或解释，发明人发现：补锂区距离第二负极膜层的边缘越远，锂源脱出的 Li^+ 的扩散路径越长，相应地，补锂效率也越低。但是，第二负极膜层的边缘容易受到外力的作用，因此，位于第二负极膜层边缘的锂源可能会脱离负极极片，从而造成锂源的损失。将外周区域分为第一部分以及位于第二负极膜层边缘的第二部分，使锂源存储于第一部分，能够使得锂源稳定地存在于第二负极膜层中，从而降低锂源损失的风险。由此，能够提升对二次电池进行补锂的效率。

[0062] 在一些实施方式中，所述第一部分为环形，所述第一部分的外轮廓线与所述第二负极膜层边缘的最小距离 d_1 、所述第二负极膜层的宽度 d_0 可满足： $0 < d_1 \leq d_0/6$ 。

[0063] 该实施方式中对环形不作限制，其具体可以包括由闭合的外轮廓线和闭合的内轮廓线围合而成的图形。作为示例，第一部分可以为圆环形、椭圆环形、空心矩形等环形或具有不规则形状。

[0064] 图 3 是本申请的二次电池的一实施方式中，第二负极膜层的示意图。该示例性的第二负极膜层 130 包括中心区域 1310、外周区域 1320。其中，外周区域 1320 由呈椭圆环形的第一部分 1321 以及第二部分 1322 组成。第一部分 1321 由外轮廓线 1321a 和内轮廓线 1321b 围合而成。第一部分 1321 的至少一部分中存储有用于向第一负极膜层补充锂的锂源。所述第一部分的外轮廓线 1321a 与所述第二负极膜层边缘的最小距离 d_1 可以如图 3 中所示。

[0065] 图 4 是本申请的二次电池的另一实施方式中，第二负极膜层的示意图。该示例性的第二负极膜层 130 包括中心区域 1310、外周区域 1320。其中，外周区域 1320 由呈空心矩形的第一部分 1321 以及第二部分 1322 组成。第一部分 1321 由外轮廓线 1321a 和内轮廓线 1321b 围合而成。第一部分 1321 的至少一部分中存储有用于向第一负极膜层补充锂的锂源。所述第一部分的外轮廓线 1321a 与所述第二负极膜层 130 边缘的最小距离 d_1 可以如图 4 中所示。

[0066] 并非意在受限于任何理论或解释，第一部分的外轮廓线与所述第二负极膜层边缘的最小距离 d_1 在上述合适的范围内，能够在保证锂源脱出的 Li^+ 具有合适长度的扩散路径的同时，有效降低锂源脱落的风险。由此，能够提升对二次电池进行补锂的效率，从而

提升二次电池的首次库伦效率、循环性能和存储性能。

[0067] 在一些实施方式中, 所述二次电池可满足: $d_3 \leq d_2 \leq d_0/6$, 其中, d_2 表示所述外轮廓线与所述第二负极膜层的长度方向上的边的最小距离, d_3 表示所述外轮廓线与所述第二负极膜层的宽度方向上的边的最小距离。

5 [0068] 在一些实施方式中, 如图 4 所示, d_2 表示外轮廓线 1321a 与第二负极膜层 130 的长度方向上的边的最小距离, d_3 表示所述外轮廓线与第二负极膜层 130 的宽度方向上的边的最小距离。其中, $d_3 \leq d_2 \leq d_0/6$, 此时, $d_3 = d_1$ 。

[0069] 并非意在受限于任何理论或解释, 第一部分的外轮廓线与第二负极膜层的长度方向上的边以及第二负极膜层的宽度方向上的边之间均具有一定的距离, 且该距离在较小的范围内, 能够在保证锂源脱出的 Li^+ 具有合适长度的扩散路径的同时, 有效降低锂源脱落的风险。由此, 能够提升对二次电池进行补锂的效率, 从而提升二次电池的首次库伦效率、循环性能和存储性能。

10 [0070] 在一些实施方式中, 如图 4 所示, 所述第一部分 1321 为空心矩形, 所述第一部分 1321 可满足: $0 < d_4 \leq d_0/3$, 和/或 $0 < d_5 \leq l_0/3$ 。其中 d_4 表示所述第一部分 1321 沿所述第二负极膜层 130 宽度方向上的宽度; d_5 表示所述第一部分 1321 沿所述第二负极膜层 130 长度方向上的宽度, l_0 表示所述第二负极膜层 130 的长度。

[0071] 在一些实施方式中, 第一部分可以为空心矩形, 且第一部分的外轮廓线与内轮廓线的几何中心可以不重合。此时, 第一部分沿第二负极膜层宽度方向上具有两个不相等的宽度 d_{41} 和 d_{42} , d_{41} 和 d_{42} 可以均满足大于 0 且小于等于 $d_0/3$; 第一部分沿第二负极膜层长度方向上具有两个不相等的宽度 d_{51} 和 d_{52} , d_{51} 和 d_{52} 可以均满足大于 0 且小于等于 $l_0/3$ 。

[0072] 并非意在受限于任何理论或解释, 第一部分具有合适的宽度, 能够使得第一部分具有合适的面积, 从而能够存储适量的锂源。第一部分具有合适的宽度, 还能够相应地允许第二部分和中心区域具有合适的面积。因此, 锂源存储于第一部分时, 能够与第二负极膜层的中心和/或第二负极膜层的边缘具有合适的距离。由此, 本申请的二次电池中能够存储合适的活性锂, 该活性锂不仅不易从第二负极膜层中脱落, 在二次电池需要补充锂离子时, 该活性锂还能够通过较短的路径扩散并嵌入第一负极膜层。因此, 本申请的二次电池能够具备高首次库伦效率以及良好的循环性能和存储性能。

[0073] 在一些实施方式中, 所述二次电池可满足: $1\text{mm} \leq d_2 \leq 5\text{mm}$ 。

30 [0074] 可选地, $(l_0 - 10\text{mm}) \leq l_1 \leq (l_0 - 2\text{mm})$, l_1 表示所述外轮廓线的长度。

[0075] 可选地, $10\text{mm} \leq d_4 \leq d_0/5$ 。

[0076] 可选地, $1\text{mm} \leq d_3 \leq 5\text{mm}$ 。

[0077] 可选地, $(d_0 - 10\text{mm}) \leq l_2 \leq (d_0 - 2\text{mm})$, l_2 表示所述外轮廓线的宽度。

[0078] 可选地, $10\text{mm} \leq d_5 \leq d_4$ 。

35 [0079] 当二次电池满足上述条件中的至少一者时, 有利于第二负极膜层提供足够的用于存储锂源的空间, 并且能够使得锂源在第二负极膜层中的分布位置适当。由此, 锂源不仅不易从第二负极膜层中脱落, 在二次电池需要补充锂离子时, 锂源提供的 Li^+ 还能够通过较短的路径扩散并嵌入第一负极膜层。因此, 本申请的二次电池能够具备高首次库伦效率以及良好的循环性能和存储性能。

[0080] 可选地，所述锂源呈环形分布于所述第一部分。

[0081] 并非意在受限于任何理论或解释，锂源呈环形分布于第一部分时，能够使得第二负极膜层具有合适的电势。由此，第一负极膜层中的 Li^+ 不易嵌入第二负极膜层中，从而进一步减少了活性锂的损失。因此，本申请的二次电池能够具备高首次库伦效率、良好的循环性能和存储性能。

[0082] 在一些实施方式中，存储有所述锂源的第二负极膜层的面积 S_1 与所述外周区域的面积 S_2 可满足： $10\% \leq S_1/S_2 \leq 100\%$ 。可选地， $80\% \leq S_1/S_2 < 100\%$ ，更可选地， $90\% \leq S_1/S_2 < 100\%$ 。

[0083] 并非意在受限于任何理论或解释， S_1 与 S_2 的比值在上述合适的范围内，能够使得第二负极膜层中存储的锂源的量适当。锂源的量适当，一方面能够使得第二负极膜层具有合适的电势，从而减少第一负极膜层中的 Li^+ 脱出并嵌入第二负极膜层；另一方面能够提供在足够的活性锂离子的情况下，避免锂源过剩。由此，能够减少二次电池在循环过程中损失的 Li^+ 、提升补锂效率、控制补锂的成本。因此，本申请的二次电池能够具备高首次库伦效率、良好的循环性能和存储性能、低成本。

[0084] 在一些实施方式中，锂源可包括锂金属、锂合金、锂金属与负极活性材料的复合物、铝合金与负极活性材料的复合物中的至少一者，可选为锂金属和/或锂金属与负极活性材料的复合物。可选地，所述锂合金包括硅锂合金、铝锂合金、镁锂合金、锡锂合金中的至少一者。

[0085] 并非意在受限于任何理论或解释，发明人发现：无论是金属锂箔、锂粉、硅锂合金、铝锂合金、镁锂合金、锡锂合金及其它形式的锂合金都可以作为补锂层，并与第二负极膜层中的活性物质相互作用形成本申请的锂源。其中，锂金属（包括金属锂箔、锂粉等）的克容量高，且与负极活性材料反应后无杂质产生，因此，锂金属形成的锂源能够具有更高的补锂效率。进一步地，金属锂箔具有良好的加工性能，通过在第二负极膜层表面贴敷金属锂箔，并使金属锂箔与负极活性材料反应形成锂源，能够在提升补锂效率的同时，使得本申请的二次电池具备高产能。

[0086] 在一些实施方式中，所述二次电池可满足： $20\%C_0 \leq C_{\text{Li}} \leq 120\%C_0$ ，其中， C_0 表示所述第二负极膜层的单位面积活性物质容量， C_{Li} 表示所述锂源的单位面积容量。可选地， $90\%C_0 \leq C_{\text{Li}} \leq 120\%C_0$ ，

[0087] 本申请中，第二负极膜层的单位面积活性物质容量 C_0 可以表示：单位面积的第二负极膜层中的负极活性材料的容量。通常情况下， C_0 可以等于第一负极膜层的单位面积活性物质容量。锂源的单位面积容量 C_{Li} 可以表示：单位面积的、存储有锂源的第二负极膜层所包含的锂源的容量。

[0088] 发明人意外地发现， C_0 和 C_{Li} 满足上述条件时，二次电池能够兼具高首次库伦效率、良好的循环性能、良好的存储性能以及良好的安全性能。并非意在受限于任何理论或解释，当 C_{Li} 较小时，存储有锂源的区域具有较高的电势，在二次电池放电时，第一膜层的需要达到较高的电势才能够与第二负极膜层形成足够的电势差，以驱动锂源脱出 Li^+ ，并以缓慢的速度向第一负极膜层扩散。当 C_{Li} 较大时，存储有锂源的区域具有较低的电势，极易与第二负极膜层形成足够的电势差，并使得锂源快速地脱出 Li^+ 。当 Li^+ 脱出的速度过快时，可能会导致 Li^+ 难以及时地嵌入第一负极膜层，从而造成负极极片局部析

锂的风险。在常规的电池容量设计下， C_0 和 C_{Li} 满足上述条件时，能够使得锂源脱出 Li^+ 的速度处于更合适的范围内，从而兼顾补锂效率和二次电池的安全性能。

[0089] 在一些实施方式中，所述二次电池具有卷绕结构，所述第二负极膜层包括沿卷绕方向的起始区域以及收尾区域，所述二次电池可满足： $C_A \geq C_B$ ， C_A 表示位于所述起始区域的锂源的容量， C_B 表示位于所述收尾区域的锂源的容量。

[0090] 并非意在受限于任何理论或解释，发明人发现相对于位于收尾区域的第二负极膜层，位于起始区域的第二负极膜层保留电解液的能力更好，从而更有利于锂源脱出的 Li^+ 的扩散。锂源的总容量一定时，起始区域的锂源容量更高，有利于提升补锂效率和锂源的利用率。

[0091] 在一些实施方式中，锂源与所述第一负极膜层的最小距离 d_7 可满足： $0 < d_7 \leq 10\text{mm}$ 。

[0092] 并非意在受限于任何理论或解释，锂源与第一负极膜层的最小距离在上述合适的范围内，能够使得锂源脱出的 Li^+ 具有更短的扩散路径，从而提高补锂效率和锂源的利用率。

[0093] 在一些实施方式中，所述中心区域的表面覆盖有阻隔层，所述阻隔层包括阻隔膜和/或阻隔涂层。本申请对阻隔膜的材质不作限制，只要能够阻隔电解液与中心区域接触即可，其可以为具有单面粘性或双面粘性的薄膜，优选为单面粘性的薄膜。可选地，阻隔膜的至少一个表面与中心区域表面的粘结力可大于 20N/m ，更可选地，阻隔膜与中心区域的表面的粘结力大于第二负极膜层的内聚力。

[0094] 可选地，所述阻隔膜选自流延聚丙烯薄膜、单向拉伸聚丙烯膜、双向拉伸聚丙烯膜、聚乙烯膜、聚酯纤维膜、聚氯乙烯膜中的至少一者。所述阻隔涂层包括聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚苯丙酰胺、聚酰胺、聚酰亚胺、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯、聚苯乙烯、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈或上述物质的共聚物中的至少一者。

[0095] 并非意在受限于任何理论或解释，在中心区域的表面覆盖有阻隔层，能够降低电解液浸润中心区域的风险。由此，能够减少二次电池中的活性 Li^+ 嵌入中心区域的负极膜层，从而进一步提升补锂效率以及锂源的利用率，进而提升二次电池的首次库伦效率、循环性能和存储性能。

[0096] 可选地，所述阻隔层的厚度为 $6\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ ，更可选地，所述阻隔层的厚度为 $10\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。

[0097] 阻隔层的厚度在合适的范围内，既能够具有良好的机械强度，从而不易破损，又能够使得负极极片的厚度在较小的范围内，从而便于负极极片的加工。

[0098] 在本申请中，负极膜层的长度和宽度具有本领域公知的含义。例如，当二次电池包括具有卷绕式结构的电极组件时，负极膜层的长度可以表示负极膜层沿电极组件卷绕方向的长度，负极膜层的宽度可以表示负极膜层垂直于卷绕方向的长度。当二次电池包括具有叠片式结构的电极组件时，负极膜层的长度可以表示负极膜层较长的边的长度，负极膜层的宽度可以表示负极膜层较短的边的长度。

[0099] 在本申请中， C_0 可以通过对未存储有锂源的第二负极膜层进行容量测试得到。作为示例，将负极膜层的一面擦洗露出空基材，将含有一面负极膜层的极片冲切成小圆片

面积为 S，利用扣式对锂半电池测试出含有负极膜层小圆片的容量 C，通过公式 $C_0=C/S$ 计算出单位面积负极膜层容量 C_0 。

[00100] 在本申请中， C_{Li} 可以通过本领域公知的方法计算得到。作为示例，锂源由贴敷于第二负极膜层的外周区域的金属锂箔形成时，可以根据锂箔的重量、理论克容量计算得到锂箔的容量 C_1 ，再测量锂箔的面积 S' ，即可计算 C_{Li} 。 C_{Li} 可通过下式计算：

$$C_{Li}=C_1/S'$$

[00101] 本申请的二次电池中，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且包括负极活性材料的负极膜层。例如，负极集流体具有在自身厚度方向相对的两个表面，负极膜层设置于负极集流体的两个相对表面中的任意一者或两者上。

10 [00102] 如之前参考图 1 和图 2 所述的，在本申请的实施例中，负极膜层包括本申请中所述的第一负极膜层和第二负极膜层。

[00103] 负极活性材料的种类并不受到具体的限制，可采用本领域公知的用于二次电池的负极活性材料。作为示例，负极活性材料可包括石墨、软碳、硬碳、中间相碳微球、硅基材料、锡基材料、钛酸锂中的一种或多种。硅基材料可包括单质硅、硅氧化物、硅碳复合物、硅氮复合物、硅合金材料中的一种或多种。锡基材料可包括单质锡、锡氧化物、锡合金材料中的一种或多种。本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作二次电池负极活性材料的传统公知的材料。这些负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。

20 [00104] 在一些实施方式中，负极活性材料包括人造石墨、天然石墨、硅基材料中的一种或几种。负极活性材料选自上述种类的材料，能够使得第二负极膜层具有合适的电位，从而提升补锂效率和锂源利用率。

[00105] 负极集流体的种类不受具体的限制，可根据实际需求进行选择。例如，负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。作为金属箔片的示例，负极集流体可采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层以及形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属材料层。作为示例，金属材料可选自铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银、银合金中的一种或多种。作为示例，高分子材料基层可选自聚丙烯 (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) 中的一种或多种。

30 [00106] 在本申请的二次电池中，负极膜层通常是将负极浆料涂布在负极集流体上，经干燥、冷压而成的。负极浆料涂通常是将负极活性材料、可选的导电剂、可选的粘剂、其他可选的助剂分散于溶剂中并搅拌均匀而形成的。溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 或水，但不限于此。作为示例，导电剂可包括超导碳、炭黑 (例如乙炔黑、科琴黑等)、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中一种或几种。粘结剂可包括丁苯橡胶 (SBR)、水溶性不饱和树脂 SR-1B、水性丙烯酸树脂、聚乙烯醇 (PVA)、海藻酸钠 (SA) 及羧甲基壳聚糖 (CMCS) 中的一种或几种。其他可选助剂例如是增稠剂 (如羧甲基纤维素钠 CMC-Na)、PTC 热敏电阻材料等。

35 [00107] 另外，本申请的二次电池中，负极极片并不排除除了负极膜层之外的其他附加功能层。例如在一些实施方式中，本申请所述的负极极片还可以包括设置在负极集流体和

负极膜层之间的导电底涂层（例如由导电剂和粘接剂组成）。在另外一些实施方式中，本申请所述的负极极片还包括覆盖在负极膜层表面的保护层。

[00108] 本申请的二次电池中，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且包括正极活性材料的正极膜层。例如，正极集流体具有在自身厚度方向相对的两个表面，正极膜层设置于正极集流体的两个相对表面中的任意一者或两者上。

[00109] 正极活性材料的种类并不受到具体的限制，可采用本领域公知的用于二次电池的正极活性材料。例如，正极活性材料可包括锂过渡金属氧化物、橄榄石结构的含锂磷酸盐及其各自的改性化合物中的一种或几种。锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、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、锂镍钴铝氧化物及其改性化合物中的一种或几种。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、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂、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及其各自的改性化合物中的一种或几种。本申请并不限定于这些材料，还可以使用其他可被用作二次电池正极活性材料的传统公知的材料。

[00110] 负极集流体的种类不受具体的限制，可根据实际需求进行选择。例如，所述正极集流体可采用金属箔片或复合集流体（可以将金属材料设置在高分子基材上形成复合集流体）。作为示例，正极集流体可采用铝箔。

[00111] 本申请的二次电池中，所述正极膜层通常包含正极活性材料以及可选的粘结剂和可选的导电剂，通常是由正极浆料涂布，并经干燥、冷压而成的。正极浆料通常是将正极活性材料以及可选的导电剂和粘结剂等分散于溶剂中并搅拌均匀而形成的。溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮（NMP）。

[00112] 作为示例，用于正极膜层的粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）和聚四氟乙烯（PTFE）中的一种或几种。

[00113] 作为示例，用于正极膜层的导电剂可以包括超导碳、炭黑（例如，乙炔黑、科琴黑）、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的一种或几种。

[0100] 本申请的二次电池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，电解质可以选自固态电解质及液态电解质（即电解液）中的至少一种。

[0101] 在一些实施方式中，电解质采用电解液。电解液包括电解质盐和溶剂。

[0102] 在一些实施方式中，电解质盐可选自 LiPF_6 （六氟磷酸锂）、 LiBF_4 （四氟硼酸锂）、 LiClO_4 （高氯酸锂）、 LiAsF_6 （六氟砷酸锂）、 LiFSI （双氟磺酰亚胺锂）、 LiTFSI （双三氟甲磺酰亚胺锂）、 LiTFS （三氟甲磺酸锂）、 LiDFOB （二氟草酸硼酸锂）、 LiBOB （二草酸硼酸锂）、 LiPO_2F_2 （二氟磷酸锂）、 LiDFOP （二氟二草酸磷酸锂）及 LiTFOP （四氟草酸磷酸锂）中的一种或几种。

[0103] 在一些实施方式中，溶剂可选自碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二丙酯（DPC）、碳酸甲丙酯（MPC）、碳酸乙丙酯（EPC）、碳酸亚丁酯（BC）、氟代碳酸亚乙酯（FEC）、甲酸甲酯（MF）、乙酸甲酯（MA）、乙酸乙酯（EA）、乙酸丙酯（PA）、丙酸甲酯（MP）、丙酸乙酯（EP）、丙酸丙酯（PP）、丁酸甲酯（MB）、丁酸乙酯（EB）、1,4-丁内酯（GBL）、环丁砜（SF）、二甲砜（MSM）、甲乙砜（EMS）及二

乙砒（ESE）中的一种或几种。

[0104] 在一些实施方式中，电解液中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，也可以包括正极成膜添加剂，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、改善电池高温性能的添加剂、改善电池低温性能的添加剂等。

[0105] 采用电解液的二次电池、以及一些采用固态电解质的二次电池中，还包括隔离膜。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，起到隔离的作用。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，隔离膜的材质可以选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的一种或几种。隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜。隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料相同或不同。

[0106] 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。

[0107] 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。

[0108] 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，如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚丁二酸丁二醇酯（PBS）等中的一种或几种。

[0109] 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。如图 5 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

[0110] 在一些实施方式中，参照图 6，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 用于盖设所述开口，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。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几个，可根据需求来调节。

电池模块和电池包

[0111] 根据本申请的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多个，具体数量可根据电池模块的应用和容量来调节。

[0112] 图 7 是作为一个示例的电池模块 4 的示意图。如图 7 所示，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。进一步可以通过紧固件将该多个二次电池 5 进行固定。

[0113] 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。

[0114] 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根据电池包的应用和容量进行调节。

[0115] 图 8 和图 9 是作为一个示例的电池包 1 的示意图。如图 8 和图 9 所示，在电池包 1 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 2 和下箱体 3，

上箱体 2 用于盖设下箱体 3，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。

用电装置

5 [0116] 本申请还提供一种用电装置，所述用电装置包括本申请的二次电池、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。所述用电装置可以但不限于移动设备（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。

10 [0117] 图 10 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。为了满足该装置对高功率和高能量密度的需求，可以采用包括本申请的二次电池的电池包或电池模块。

[0118] 作为另一个示例的用电装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该用电装置通常要求轻薄化，可以采用二次电池作为电源。

15 实施例

[0119] 下述实施例更具体地描述了本申请公开的内容，这些实施例仅仅用于阐述性说明，因为在本申请公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明，以下实施例中所报道的所有份、百分比、和比值都是基于重量计，而且实施例中使用的所有试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得，并且可直接使用而无需进一步处理，以及实施例中使用的仪器均可商购获得。

20 [0120] 实施例 1~12

[0121] 正极极片的制备

[0122] 将正极活性材料磷酸铁锂、导电剂乙炔黑、粘结剂 PVDF 按质量比 96:2:2 进行混合，加入溶剂 NMP，在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状，获得正极浆料；

25 [0123] 将正极浆料均匀涂覆在正极集流体铝箔上，然后经过干燥，冷压、分切得到正极极片。

[0124] 负极极片的制备

[0125] 将负极活性材料、导电剂乙炔黑、增稠剂 CMC、粘结剂 SBR 按质量比 96.4:1:1.2:1.4 进行混合，加入溶剂去离子水，在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状，获得负极浆料；

[0126] 将负极浆料均匀涂覆在负极集流体铜箔上，然后经过、干燥，冷压、分切得到负极极片。

[0127] 电解液的制备

35 [0128] 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；将充分干燥的锂盐 LiPF_6 溶解于所述有机溶剂中，配制成浓度为 1mol/L 的电解液。

[0129] 隔离膜的制备

[0130] 以聚乙烯膜作为隔离膜。

[0131] 二次电池的制备

[0132] 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，经加工得到叠片式电极组件；将叠片式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，获得二次电池。

5 [0133] 其中，在注入电解液之前，在负极极片的第二负极膜层的外周区域的表面贴敷补锂剂，以在注入电解液之后形成如图 4 所示的第二负极膜层。实施例 8 中，补锂剂非连续地贴敷于外周区域，以形成非连续分布的锂源。其余实施例中，补锂剂连续地贴敷于外周区域，以形成连续分布的锂源。

[0134] 实施例 1~12 中，补锂 $d_0=100\text{mm}$ ， $l_0=150\text{mm}$ ，负极活性材料、补锂剂、 $R_1/R_2/R_1$ 、 d_2 、 d_3 、 d_4 、 d_5 、 l_1 、 l_2 、 S_1/S_2 、 C_{Li}/C_0 分别如表 1-1 中所示。

10 实施例 13~18

[0135] 根据实施例 1~12 的制备过程，制备实施例 13~18 的正极极片、负极极片、电解液和隔离膜；

15 [0136] 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，经卷绕得到卷绕式电极组件；将卷绕式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，获得二次电池。

[0137] 其中，在注入电解液之前，在位于起始区域的第二负极膜层（记为 A 面）的外周区域，和/或位于收尾区域的第二负极膜层（记为 B 面）的外周区域的表面贴敷补锂剂，以在注入电解液之后，分别于 A 面和/或 B 面形成如图 4 所示的第二负极膜层。

实施例 19~20

20 [0138] 基于实施例 13~18 的制备过程，制备实施例 19~20 的正极极片、负极极片、电解液、隔离膜及二次电池。

[0139] 其中，实施例 19 的 A 面的中心区域贴敷有厚度为 $20\mu\text{m}$ 的聚乙烯隔离膜，实施例 20 的 A 面的中心区域涂覆有厚度为 $20\mu\text{m}$ 微米的聚四氟乙烯涂料。

25 [0140] 实施例 13~20 中，A 面的 $d_0=100\text{mm}$ ，A 面的 $l_0=150\text{mm}$ ，B 面的 $d_0=100\text{mm}$ ，B 面的 $l_0=165\text{mm}$ 。A 面的 $R_1/R_2/R_1$ 、 d_2 、 d_3 、 d_4 、 d_5 、 l_1 、 l_2 、 S_1/S_2 、 C_{Li}/C_0 以及 B 面的 $R_1/R_2/R_1$ 、 d_2 、 d_3 、 d_4 、 d_5 、 l_1 、 l_2 、 S_1/S_2 、 C_{Li}/C_0 分别如表 1 中所示。

[0141] 实施例 13~20 中，基于锂源的总容量，A 面存储的锂源的容量占比 C_A 、B 面存储的锂源的容量占比 C_B 、负极活性材料、补锂剂、 d_7 分别如表 1-2 中所示。

对比例 1~2

30 [0142] 基于实施例 1~12 的制备过程，根据表 1-1 所示制备对比例 1~2 的正极极片、负极极片、电解液、隔离膜及二次电池，其中，对比例 1~2 的第二负极膜层的外周区域表面未贴敷补锂剂。

对比例 3~4

35 [0143] 基于实施例 13~18 的制备过程，根据表 1-2 所示制备对比例 3~4 的正极极片、负极极片、电解液、隔离膜及二次电池，其中，对比例 3~4 的第二负极膜层的外周区域表面未贴敷补锂剂。

表 1-1

序号	负极活性材料	补锂剂	R ₁ /R	R ₂ /R ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	I ₁	I ₂	S ₁ /S ₂	C _{Li} /C ₀	
实施例 1	人造石墨	锂箔	0.257	0.707	1mm	1mm	1mm	1.03mm	148mm	98mm	50.0%	90%	
实施例 2			0.387	0.469	1mm	1mm	4mm	3.17mm	148mm	98mm	78.0%	90%	
实施例 3			0.632	0.287	1mm	1mm	13.84mm	10mm	148mm	98mm	91.7%	90%	
实施例 4			0.9434	0.192	1mm	1mm	33mm	48.22mm	148mm	98mm	96.3%	90%	
实施例 5			0.9434	0.287	2.25mm	2.25mm	31mm	48.1mm	145.5mm	95.5mm	91.7%	90%	
实施例 6			0.9434	0.721	16mm	16mm	25mm	13.2mm	118mm	68mm	47.7%	90%	
实施例 7			0.632	0	0	0	15mm	10.7mm	150mm	100mm	100%	90%	
实施例 8			0.632	0.553	1mm	1mm	27.00	18mm	/	/	/	66.6%	90%
实施例 9			0.9434	0.192	1mm	1mm	33mm	48.22mm	148mm	98mm	96.7%	20%	
实施例 10			0.632	0.553	4mm	3.25mm	10mm	8.84mm	142mm	92.7mm	69.4%	120%	
实施例 11	85%人造石墨+15%氧化亚硅	铝锂合金	0.632	0.287	1mm	1mm	13.84mm	10mm	148mm	98mm	91.7%	90%	
实施例 12	人造石墨		0.632	0.287	1mm	1mm	13.84mm	10mm	148mm	98mm	91.7%	90%	
对比例 1	人造石墨	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
对比例 2	85%人造石墨+15%氧化亚硅	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	

表 1-2

序号	负极活性材料	补锂剂	R ₁ /R		R ₂ /R ₁		d ₂ /mm		d ₃ /mm		d ₄ /mm		d ₅ /mm		l ₁ /mm		l ₂ /mm		S ₁ /S ₂ (%)		C _A /C ₀ (%)		C _B /%	d ₇ /mm	
			A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B					
实施例 13	人造石墨	补锂剂	0.387	0.32	0.469	0.557	1	1	1	1	4	2.5	1.85	3.17	148	163	98	98	78.0	69.0	90	90	60	40	5
实施例 14			0.632	0.504	0.287	0.354	1	1	1	1	13.84	8	6.46	10	148	163	98	98	91.7	87.5	90	90	60	40	5
实施例 15			0.943 4	0.742	0.192	0.233	1	1	1	1	33	22	17.82	48.22	148	163	98	98	96.3	94.2	90	90	60	40	5
实施例 16	85%人造石墨+15%氧化亚硅	补锂剂	0.632	0.504	0.287	0.354	1	1	1	1	13.84	8	6.46	10	148	163	98	98	91.7	87.5	90	90	60	40	5
实施例 17			/	0.943	/	0.189	/	1	1	1	/	32	54.8	/	163	163	98	98	/	96.3	/	90	0	100	5
实施例 18	人造石墨	补锂剂	0.632	0.604	0.287	0.295	1	1	1	1	13.84	12.38	10	10	148	163	98	98	91.7	91.3	90	90	50	50	5
实施例 19			0.632	0.504	0.287	0.354	1	1	1	1	13.84	8	6.46	10	148	163	98	98	91.7	87.5	90	90	60	40	5
实施例 20			0.632	0.504	0.287	0.354	1	1	1	1	13.84	8	6.46	10	148	163	98	98	91.7	87.5	90	90	60	40	5
对比例 3	人造石墨	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
对比例 4	85%人造石墨+15%氧化亚硅	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	

测试部分

[0144] 1) 二次电池的首次库伦效率测试

[0145] 在 45°C 下以 0.02C 倍率充电 10 h 所测得的容量标记为 C₀，然后在 25°C 下以 0.33C 倍率充电至 3.65V，3.65V 恒压充电至 0.05C 所测得的容量标记为 C₁，最后以 0.33C 放电至 2.5V 所测得的容量标记为 D₀，二次电池的首次库伦效率= $D_0/(C_0+C_1) \times 100\%$ 。

[0146] 2) 二次电池的存储性能测试

[0147] 在 25°C 环境下执行以下步骤：

[0148] 静置 5 分钟；以 0.33D₀ 放电至 2.5 V；静置 5 分钟；以 0.33D₀ 充电至 3.65 V，3.65 V 恒压充电至 0.05D₀；静置 5 分钟；以 0.33D₀ 放电至 2.5 V 记录此时的容量为 C_{dn}，n 表示存储的天数；静置 5 分钟；以 0.33D₀ 充电至 3.65 V；3.65 V 恒压充电至 0.05D₀（满充状态）；将二次电池转移至 45°C 环境下存储。

[0149] 每存储 30 天在 25°C 的环境下按以上步骤采集一次数据，存储 180 天采集最后一次数据。二次电池的可逆容量保持率= $C_{d180}/C_{d0} \times 100\%$ 。

[0150] 3) 二次电池的循环性能测试

[0151] 在 25°C 环境下执行以下步骤：

[0152] 静置 5 分钟；以 0.33D₀ 放电至 2.5 V；静置 5 分钟；以 0.33D₀ 充电至 3.65 V，3.65 V 恒压充电至 0.05C；静置 5 分钟；以 0.33C 放电至 2.5 V，记录此时的容量记为 C'₀。

[0153] 将二次电池静置 5 分钟后，转移至 45°C 环境下，按照以下步骤进行充放电循环：静置 20 分钟，以 1D₀ 充电至 3.65V，3.65 V 恒压充电至 0.05D₀；静置 5 分钟；以 1D₀ 放电至 2.5 V；静置 5 分钟。记录每圈的放电容量 C_m，m 表示循环圈数，直至 $C_m/C'_0 \times 100 = 80\%$ ，记录此时 m 的值，作为二次电池的循环寿命：

[0154] 实施例 1~20 及对比例 1~4 的测试结果分别如表 2 所示。

表 2-1

序号	首次库伦效率	可逆容量保持率	循环寿命/圈
实施例 1	91.40%	89.60%	1659
实施例 2	91.50%	89.90%	1690
实施例 3	92.00%	91.10%	1860
实施例 4	92.00%	91.10%	1817
实施例 5	91.80%	90.70%	1789
实施例 6	91.70%	90.50%	1768
实施例 7	92.10%	91.00%	1866
实施例 8	91.60%	89.90%	1692
实施例 9	91.50%	89.80%	1689
实施例 10	92.00%	90.50%	1798
实施例 12	91.70%	89.90%	1728
对比例 1	91.10%	88.90%	1580

表 2-2

序号	首次库伦效率	可逆容量保持率	循环寿命/圈
实施例 11	88.30%	87.10%	755
对比例 2	87.20%	85.20%	629

5 表 2-3

序号	首次库伦效率	可逆容量保持率	循环寿命/圈
实施例 13	91.50%	90.40%	2151
实施例 14	92.10%	91.00%	2314
实施例 15	92.00%	90.90%	2306
实施例 17	91.70%	90.10%	2153
实施例 18	92.00%	90.60%	2274
实施例 19	92.10%	91.30%	2418
实施例 20	92.00%	91.10%	2369
对比例 3	91.20%	89.10%	2012

表 2-4

序号	首次库伦效率	可逆容量保持率	循环寿命/圈
实施例 16	88.40%	86.80%	851
对比例 4	87.30%	84.70%	709

[0156] 由表 1 和表 2 可知，在负极极片的第二负极膜层的外周区域设置锂源，能够显著提升二次电池的首次库伦效率，并使得二次电池保持较高的可逆容量保持率和较长的循环寿命。

5 [0157] 具体地，由表 1-1、表 2-1、2-2 可知，相较于对比例 1、2，实施例 1~12 在具有叠片式结构的二次电池的第二负极膜层的外周区域设置锂源，二次电池的首次库伦效率能够提升 0.3% 以上、可逆容量保持率能够提升 0.7% 以上、循环寿命能够提升 79 圈以上。可见，在第二负极膜层的外周区域设置锂源，能够实现对二次电池的高效补锂，从而有效提升二次电池的首次库伦效率和长期循环性能。由实施例 1~7 可知，在第二负极膜层的外周区域设置锂源，锂源的面积适当、且锂源与第二负极膜层的边缘保持合适的距离，能够提升补锂效率和锂源的利用率。由实施例 8 可知，相较于非连续分布的锂源，连续分布的锂源能够具有更高的补锂效率和锂源利用率。由实施例 9、10 可知，锂源存储于第二负极膜层的外周区域，且 C_{Li}/C_0 在 20%~120% 的范围内，均能够有效提升二次电池的首次库伦效率和长期循环性能，尤其是当 C_{Li}/C_0 在 90%~120% 的范围内时，二次电池的首次库伦效率和长期循环性能的提升更为明显。由实施例 12 可知，由锂合金形成的锂源也能够具有高补锂效率，但是相对来说，锂金属形成的锂源在补锂方面具有更大的优势。

10 [0158] 由表 1-2、表 2-3、2-4 可知，相较于对比例 3、4，实施例 13~20 在具有卷绕式结构的二次电池的第二负极膜层的外周区域设置锂源，二次电池的首次库伦效率能够提升 0.3% 以上、可逆容量保持率能够提升 1% 以上、循环寿命能够提升 139 圈以上。可见，在第二负极膜层的外周区域设置锂源，能够实现对二次电池的高效补锂，从而有效提升二次电池的首次库伦效率和长期循环性能。由实施例 13~15 可知，在第二负极膜层的外周区域设置锂源，锂源的面积适当、且锂源与第二负极膜层的边缘保持合适的距离，能够提升补锂效率和锂源的利用率。由实施例 17、18 可知，当二次电池具有卷绕结构时，相较于在卷绕的收尾区域设置锂源，在卷绕的起始区域设置锂源能够具有更高的补锂效率。

20 此外，由实施例 19、20 可知，在第二负极膜层的中心区域设置阻隔层，能够有效降低电解液对中心区域负极膜层的浸润，从而提升二次电池的首次库伦效率、可逆容量保持率和循环寿命。

[0159] 以上所述，仅为本申请的具体实施方式，但本申请的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本申请揭露的技术范围内，可容易想到各种等效的修改或替换，这些修改或替换都应被涵盖在本申请的保护范围之内。因此，本申请的保护范围应以权利要求的保护范围为准。

25

30

权利要求书

1. 一种二次电池，包括：
正极极片，包括正极膜层；
5 隔离膜；
负极极片，包括
第一负极膜层，所述第一负极膜层隔着所述隔离膜与所述正极膜层相对设置，和
第二负极膜层，所述第二负极膜层包括不与所述正极膜层相对设置的负极膜层，所
述第二负极膜层包括中心区域和围绕所述中心区域的外周区域，其中，所述第二负极膜
10 层的所述外周区域中的至少一部分中存储有用于向所述第一负极膜层补充锂的锂源。
2. 根据权利要求 1 所述的二次电池，其中，所述第二负极膜层的等效圆面积直径 R 与
所述外周区域的等效圆面积直径 R_1 满足： $0.257R \leq R_1 \leq 0.9434R$ 。
- 15 3. 根据权利要求 1 或 2 所述的二次电池，其中，所述外周区域具有第一部分以及围
绕所述第一部分的第二部分，所述第二部分的等效圆面积直径 R_2 满足： $0 < R_2 < R_1$ ，可选
地， $0 < R_2 < 0.5R_1$ ，更可选地， $0 < R_2 < 0.1R_1$ ，
其中，所述锂源存储于所述第一部分。
- 20 4. 根据权利要求 3 所述的二次电池，其中，所述第一部分为环形，所述第一部分的
外轮廓线与所述第二负极膜层边缘的最小距离 d_1 、所述第二负极膜层的宽度 d_0 满足： $0 < d_1 \leq d_0/6$ 。
- 25 5. 根据权利要求 4 所述的二次电池，其满足： $d_3 \leq d_2 \leq d_0/6$ ，其中， d_2 表示所述外轮廓
线与所述第二负极膜层的长度方向上的边的最小距离， d_3 表示所述外轮廓线与所述第二负
极膜层的宽度方向上的边的最小距离。
- 30 6. 根据权利要求 4 或 5 所述的二次电池，其中，所述第一部分为空心矩形，所述第
一部分满足：
 $0 < d_4 \leq d_0/3$ ， d_4 表示所述第一部分沿所述第二负极膜层宽度方向上的宽度；和/或
 $0 < d_5 \leq l_0/3$ ， d_5 表示所述第一部分沿所述第二负极膜层长度方向上的宽度， l_0 表示所
述第二负极膜层的长度。
- 35 7. 根据权利要求 5 或 6 所述的二次电池，其中，所述二次电池满足如下至少一者：
(1) $1\text{mm} \leq d_2 \leq 5\text{mm}$ ；
(2) $(l_0 - 10\text{mm}) \leq l_1 \leq (l_0 - 2\text{mm})$ ， l_1 表示所述外轮廓线的长度；
(3) $10\text{mm} \leq d_4 \leq d_0/5$ ；
(4) $1\text{mm} \leq d_3 \leq 5\text{mm}$ ；
(5) $(d_0 - 10\text{mm}) \leq l_2 \leq (d_0 - 2\text{mm})$ ， l_2 表示所述外轮廓线的宽度；

(6) $10\text{mm} \leq d_5 \leq d_4$;

(7) 所述锂源呈环形分布于所述第一部分。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的二次电池, 其中, 存储有所述锂源的第二负极膜层的面积 S_1 与所述外周区域的面积 S_2 满足: $10\% \leq S_1/S_2 \leq 100\%$, 可选为 $80\% \leq S_1/S_2 < 100\%$, 更可选为 $90\% \leq S_1/S_2 < 100\%$ 。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的二次电池, 其中, 所述锂源包括锂金属、锂合金、锂金属与负极活性材料的复合物、铝合金与负极活性材料的复合物中的至少一者, 可选地, 所述锂合金包括硅锂合金、铝锂合金、镁锂合金、锡锂合金中的至少一者。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的二次电池, 其中, 所述二次电池满足: $20\%C_0 \leq C_{Li} \leq 120\%C_0$, 可选地, $90\%C_0 \leq C_{Li} \leq 120\%C_0$, 其中, C_0 表示所述第二负极膜层的单位面积活性物质容量, C_{Li} 表示所述锂源的单位面积容量。

15

11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的二次电池, 其中, 所述二次电池具有卷绕结构, 所述第二负极膜层包括沿卷绕方向的起始区域以及收尾区域, 所述二次电池满足: $C_A \geq C_B$, C_A 表示位于所述起始区域的锂源的容量, C_B 表示位于所述收尾区域的锂源的容量。

20

12. 根据权利要求 11 所述的二次电池, 其中, 所述锂源与所述第一负极膜层的最小距离 d_7 满足: $0 < d_7 \leq 10\text{mm}$ 。

13. 根据权利要求 1-12 中任一项所述的二次电池, 其中, 所述中心区域的表面覆盖有阻隔层, 所述阻隔层包括阻隔膜和/或阻隔涂层, 其中,

所述阻隔膜选自流延聚丙烯薄膜、单向拉伸聚丙烯膜、双向拉伸聚丙烯膜、聚乙烯膜、聚酯纤维膜、聚氯乙烯膜中的至少一者;

所述阻隔涂层包括聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚苯丙酰胺、聚酰胺、聚酰亚胺、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯、聚苯乙烯、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈或上述物质的共聚物中的至少一者,

可选地, 所述阻隔层的厚度为 $6\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$, 更可选地, 所述阻隔层的厚度为 $10\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。

14. 一种电池模块, 包括权利要求 1-13 中任一项所述的二次电池。

35

15. 一种电池包, 包括权利要求 14 所述的电池模块。

16. 一种用电装置, 包括权利要求 1-13 中任一项所述的二次电池、权利要求 14 所述的电池模块或权利要求 15 所述的电池包中的至少一种。

40

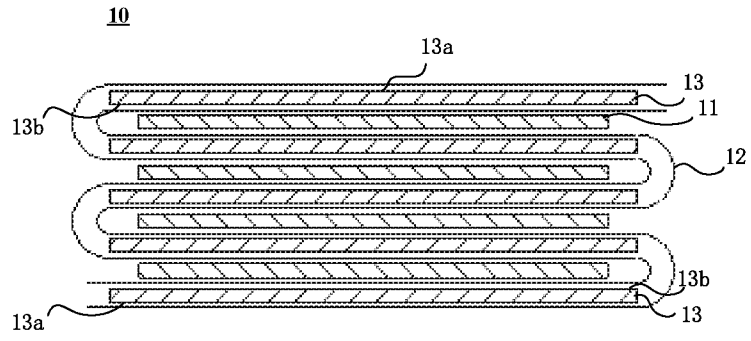


图 1

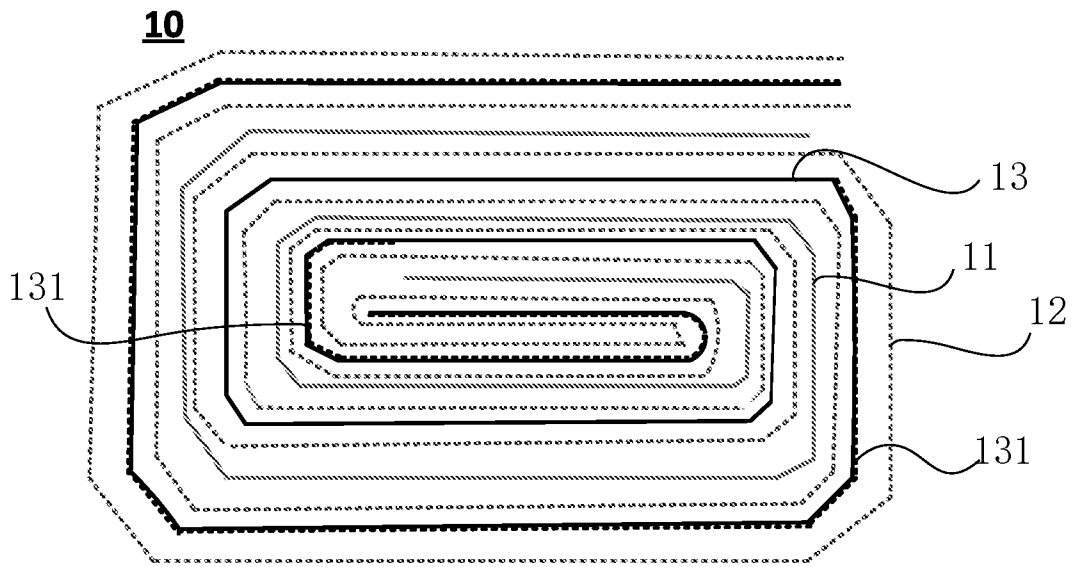


图 2

130

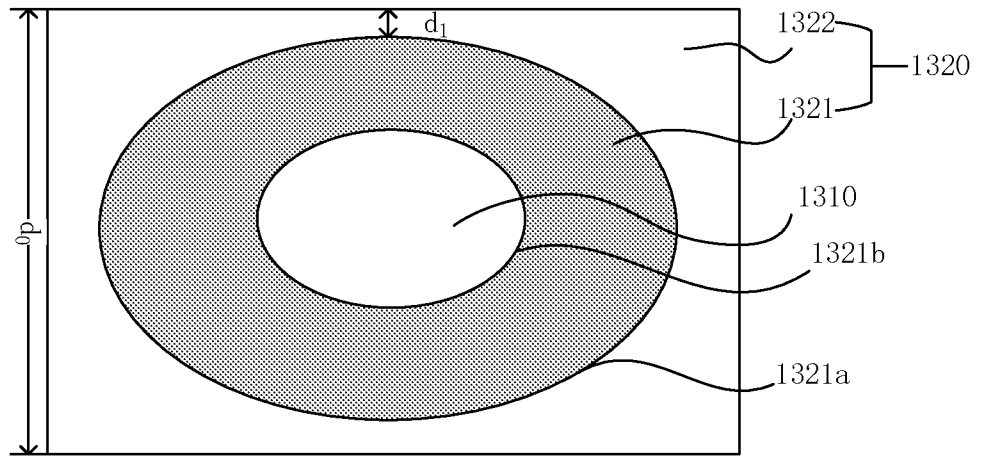


图 3

130

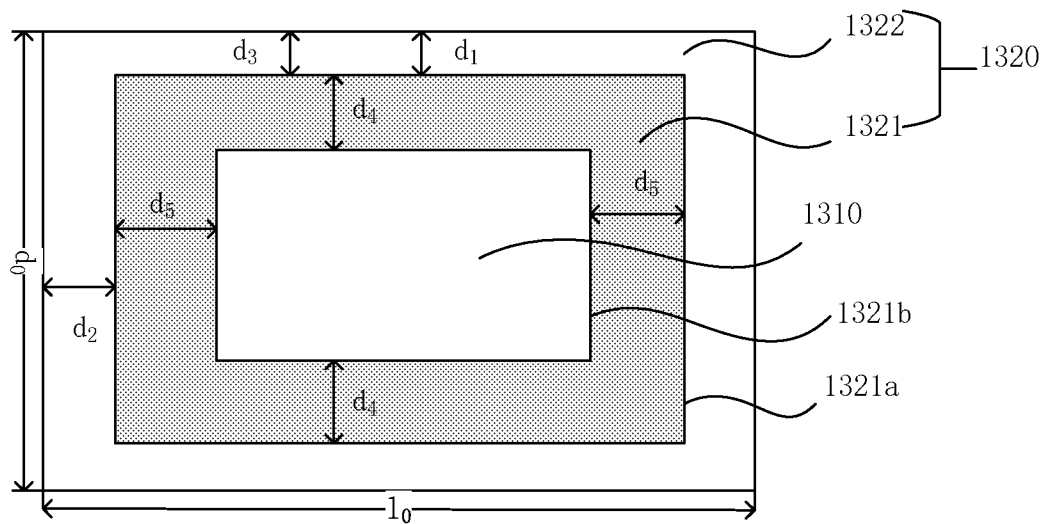


图 4

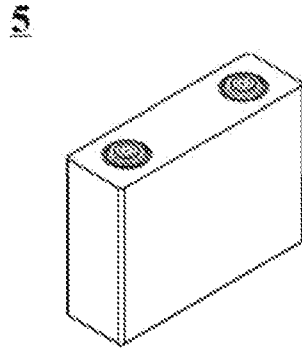


图 5

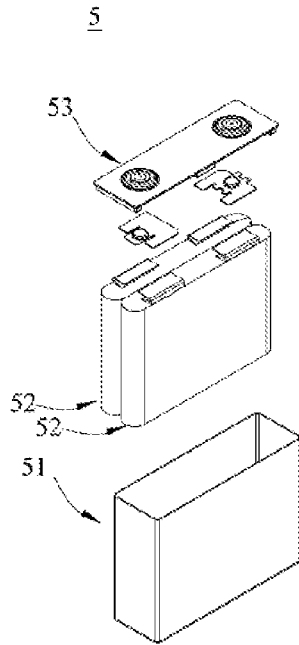


图 6

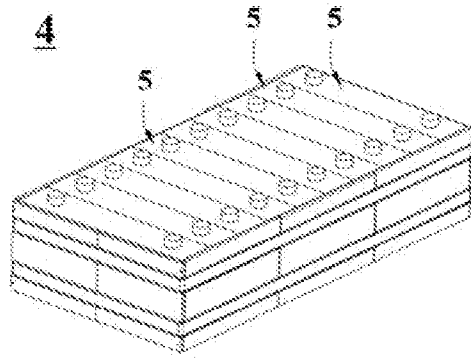


图 7

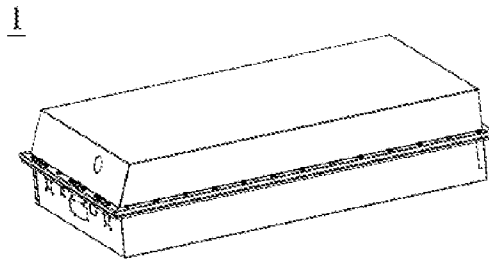


图 8

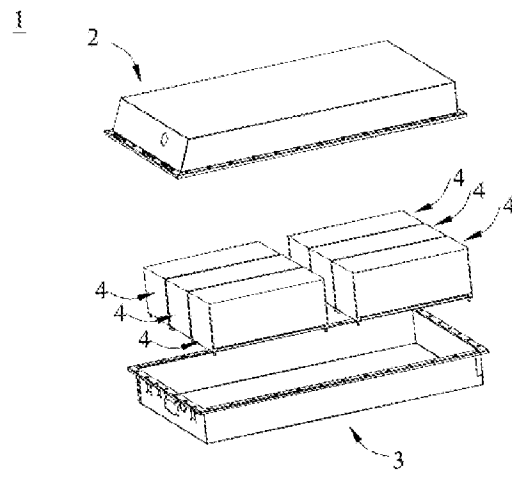


图 9

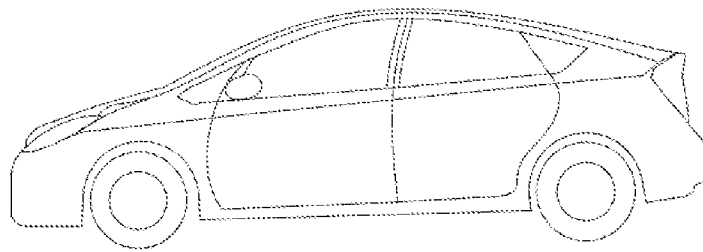


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/097944

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M4/62(2006.01)i;H01M4/13(2010.01)i;H01M10/0525(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNABS; CNTXT; WPABS; VEN; ENTXT; CNKI: 电池, 负极, 阳极, 补锂, 第一, 第二, battery, negative electrode, anode, lithium supplement, first, second		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 112952036 A (HEFEI GUOXUAN HIGH-TECH POWER ENERGY CO., LTD.) 11 June 2021 (2021-06-11) description, paragraphs 5-62, and figure 1	1-16
Y	CN 215988843 U (HUNAN LIFANG NEW ENERGY SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 08 March 2022 (2022-03-08) description, paragraphs 2 and 29-55, and figure 3	1-16
Y	CN 102709592 A (DONGFANG ELECTRIC CORPORATION) 03 October 2012 (2012-10-03) description, paragraphs 2-42, and figure 2	1-16
A	CN 109616612 A (ZHUHAI GREE ELECTRIC APPLIANCES INC.) 12 April 2019 (2019-04-12) entire document	1-16
A	JP 2010160984 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 22 July 2010 (2010-07-22) entire document	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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		Date of mailing of the international search report
23 February 2023		28 February 2023
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/CN2022/097944

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112952036	A	11 June 2021	None			
CN	215988843	U	08 March 2022	None			
CN	102709592	A	03 October 2012	CN	102709592	B	27 August 2014
CN	109616612	A	12 April 2019	CN	109616612	B	01 September 2020
JP	2010160984	A	22 July 2010	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/097944

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M4/62(2006.01)i;H01M4/13(2010.01)i;H01M10/0525(2010.01)i</p> <p>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</p>																				
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNABS; CNTXT; WPABS; VEN; ENTXT; CNKI: 电池, 负极, 阳极, 补锂, 第一, 第二, battery, negative electrode, anode, lithium supplement, first, second</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 112952036 A (合肥国轩高科动力能源有限公司) 2021年6月11日 (2021 - 06 - 11) 说明书第5-62段, 图1</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 215988843 U (湖南立方新能源科技有限责任公司) 2022年3月8日 (2022 - 03 - 08) 说明书第2、29-55段, 图3</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102709592 A (中国东方电气集团有限公司) 2012年10月3日 (2012 - 10 - 03) 说明书第2-42段, 图2</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109616612 A (珠海格力电器股份有限公司) 2019年4月12日 (2019 - 04 - 12) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2010160984 A (NISSAN MOTOR) 2010年7月22日 (2010 - 07 - 22) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 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</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 112952036 A (合肥国轩高科动力能源有限公司) 2021年6月11日 (2021 - 06 - 11) 说明书第5-62段, 图1	1-16	Y	CN 215988843 U (湖南立方新能源科技有限责任公司) 2022年3月8日 (2022 - 03 - 08) 说明书第2、29-55段, 图3	1-16	Y	CN 102709592 A (中国东方电气集团有限公司) 2012年10月3日 (2012 - 10 - 03) 说明书第2-42段, 图2	1-16	A	CN 109616612 A (珠海格力电器股份有限公司) 2019年4月12日 (2019 - 04 - 12) 全文	1-16	A	JP 2010160984 A (NISSAN MOTOR) 2010年7月22日 (2010 - 07 - 22) 全文	1-16
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
Y	CN 112952036 A (合肥国轩高科动力能源有限公司) 2021年6月11日 (2021 - 06 - 11) 说明书第5-62段, 图1	1-16																		
Y	CN 215988843 U (湖南立方新能源科技有限责任公司) 2022年3月8日 (2022 - 03 - 08) 说明书第2、29-55段, 图3	1-16																		
Y	CN 102709592 A (中国东方电气集团有限公司) 2012年10月3日 (2012 - 10 - 03) 说明书第2-42段, 图2	1-16																		
A	CN 109616612 A (珠海格力电器股份有限公司) 2019年4月12日 (2019 - 04 - 12) 全文	1-16																		
A	JP 2010160984 A (NISSAN MOTOR) 2010年7月22日 (2010 - 07 - 22) 全文	1-16																		
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																			
2023年2月23日	2023年2月28日																			
ISA/CN的名称和邮寄地址	授权官员																			
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	梁曼																			
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (+86) 020-28950885																			

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2022/097944

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	112952036	A	2021年6月11日	无	
CN	215988843	U	2022年3月8日	无	
CN	102709592	A	2012年10月3日	CN 102709592	B 2014年8月27日
CN	109616612	A	2019年4月12日	CN 109616612	B 2020年9月1日
JP	2010160984	A	2010年7月22日	无	