(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
2021 年 7 月 1 日 (01.07.2021)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2021/128000 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01) ***H01M 10/0525*** (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/127982

(22) 国际申请日: 2019 年 12 月 24 日 (24.12.2019)

(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: **韩昌隆(HAN, Changlong)**; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号宁德时代新能源科技股份有限公司, Fujian 352100 (CN)。 **吴则利(WU, Zeli)**; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号宁德时代新能源科技股份有限公司, Fujian 352100 (CN)。 **付成华(FU, Chenghua)**; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号宁德时代新能源科技股份有限公司, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京五洲洋和知识产权代理事务所（普通合伙） **(BEIJING WUZHOUYANGHE & PARTNERS)**; 中国北京市西城区阜成门外大街2号A1908张向琨, Beijing 100037 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: SECONDARY BATTERY AND DEVICE CONTAINING SECONDARY BATTERY

(54) 发明名称: 二次电池及含有该二次电池的装置

5

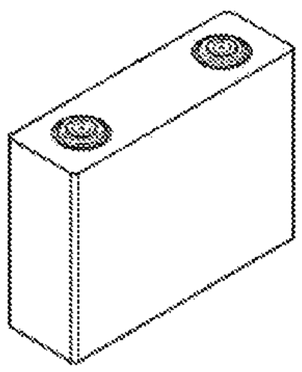
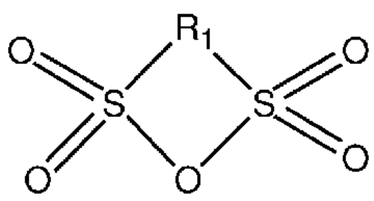
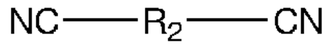


图 1



(1)



(2)

(57) Abstract: The present application provides a secondary battery and a device containing the secondary battery. The secondary battery comprises a negative electrode plate, comprising a negative electrode current collector and a negative electrode membrane that is arranged on at least one surface of the negative electrode current collector and comprises a negative electrode active material; and an electrolyte, comprising an electrolyte salt, an organic solvent and an additive. The negative electrode active material comprises a silicon-based material; and the additive comprises additive A and additive B, wherein the additive A is selected from one or more of the compounds represented by formula 1, the additive B is selected from one or more of the compounds represented by formula 2, and the additive B has a melting point of less than or equal to 5 ° C. The secondary battery of the present application and the device containing the secondary battery can have better high-temperature cycle performance, high-temperature storage performance, and low-temperature discharge performance.

[见续页]

WO 2021/128000 A1

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, 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：

一　包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：本申请提供一种二次电池及含有该二次电池的装置，所述二次电池包括负极极片，包括负极集流体以及设置于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片；电解液，包括电解质盐、有机溶剂及添加剂；所述负极活性材料包括硅基材料；所述添加剂包括添加剂A和添加剂B；所述添加剂A选自式1所示的化合物中的一种或几种；所述添加剂B选自式2所述的化合物中的一种或几种；所述添加剂B的熔点小于等于5℃。本申请的二次电池及含有该二次电池的装置可同时兼顾较好的高温循环性能、高温存储性能和低温放电性能。

二次电池及含有该二次电池的装置

技术领域

本申请涉及电池技术领域，尤其涉及一种二次电池及含有该二次电池的装置。

背景技术

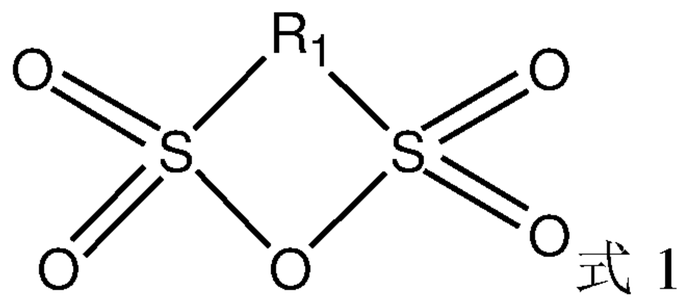
在飞速发展的信息时代，人们对手机、笔记本、相机等电子产品的需求逐年增加。作为电子产品的工作电源，具有能量密度高、无记忆效应、工作电压高等特点的二次电池正逐步取代传统的 Ni-Cd、MH-Ni 电池。然而随着电子产品市场需求的扩大及动力、储能设备的发展，人们对二次电池的要求不断提高，开发具有高能量密度的二次电池成为当务之急。采用高比容量的硅基材料作为二次电池的负极活性材料可以有效提高二次电池的能量密度，但是使用硅基材料的电池电化学性能往往较差。

因此亟需开发一种具有高能量密度，又可以同时兼顾较好的电化学性能的二次电池。

发明内容

鉴于背景技术中存在的问题，本申请的目的在于提供一种二次电池以及含有该二次电池的装置，所述二次电池可同时兼顾较好的高温循环性能、高温存储性能和低温放电性能。

为了达到上述目的，在本申请的一方面，提供一种二次电池，包括：负极极片，包括负极集流体以及设置于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片；电解液，包括电解质盐、有机溶剂及添加剂；其中，所述负极活性材料包括硅基材料；所述添加剂包括添加剂 A 和添加剂 B；所述添加剂 A 选自式 1 所示的化合物中的一种或几种；



式 1

其中，R_1 选自 C2~C4 的亚烷基、C2~C4 的卤代亚烷基、C2~C4 的亚烯基、C2~C4 的卤代亚烯基、C6~C18 的亚芳基、C6~C18 的卤代亚芳基中的一种或几种；

所述添加剂 B 选自式 2 所述的化合物中的一种或几种；

$$NC——R_2——CN$$ 式 2

其中，R_2 选自 C1~C20 的亚烷基、C1~C20 的卤代亚烷基、C1~C20 的亚烷氧基、C1~C20 的卤代亚烷氧基、C1~C20 的亚烯基、C1~C20 的卤代亚烯基中的一种或几种；

所述添加剂 B 的熔点小于等于 5℃。

在本申请的第二方面，提供一种装置，其包括本申请第一方面所述的二次电池。

本申请至少包括下述的有益效果：

本申请的二次电池，负极极片包括硅基材料，且电解液同时包括添加剂 A 和添加剂 B，且添加剂 B 的熔点小于等于 5℃，在其共同作用下可以使二次电池同时兼顾较好的高温循环性能、高温存储性能和低温放电性能。本申请的装置包括所述的二次电池，因而至少具有与所述二次电池相同的优势。

附图说明

图 1 是二次电池的一实施方式的示意图。

图 2 是电池模块的一实施方式的示意图。

图 3 是电池包的一实施方式的示意图。

图 4 是图 3 的分解图。

图 5 是二次电池用作电源的装置的一实施方式的示意图。

其中，附图标记说明如下：

1 电池包

2 上箱体

3 下箱体

4 电池模块

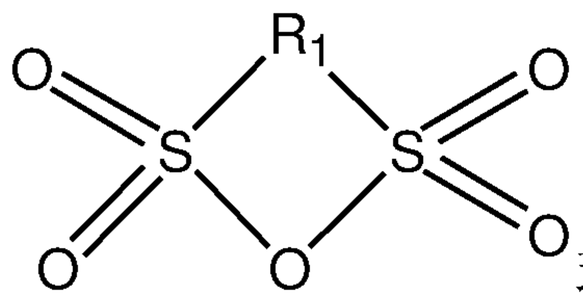
5 二次电池

5 具体实施方式

下面详细说明根据本申请的二次电池及装置。

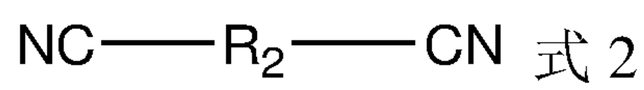
首先说明根据本申请第一方面的二次电池。

根据本申请第一方面的二次电池，包括负极极片及电解液；所述负极极片包括负极集流体以及设置于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片，所述负极活性材料包括硅基材料；所述电解液包括电解质盐、有机溶剂以及添加剂。所述添加剂包括添加剂 A 和添加剂 B，所述添加剂 A 选自式 1 所示的化合物中的一种或几种，



式 1

其中，R_1 选自 C2~C4 的亚烷基、C2~C4 的卤代亚烷基、C2~C4 的亚烯基、C2~C4 的卤代亚烯基、C6~C18 的亚芳基、C6~C18 的卤代亚芳基中的一种或几种；所述添加剂 B 选自式 2 所述的化合物中的一种或几种，



式 2

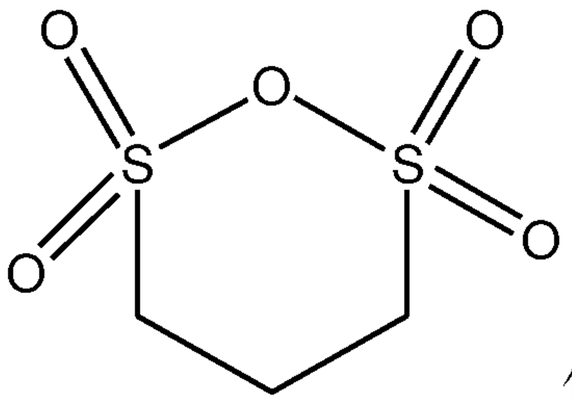
其中，R_2 选自 C1~C20 的亚烷基、C1~C20 的卤代亚烷基、C1~C20 的亚烷氧基、C1~C20 的卤代亚烷氧基、C1~C20 的亚烯基、C1~C20 的卤代亚烯基中的一种或几种；所述添加剂 B 的熔点小于等于 5℃。

优选地，卤代元素可选自 F、Cl、Br、I 中的一种或几种。

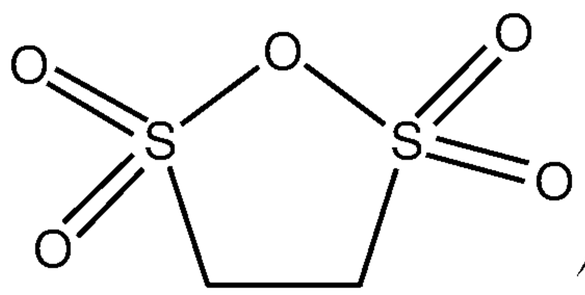
发明人发现，式 1 所示的添加剂能够在硅基材料表面形成致密且均匀的钝化膜，可以有效地阻止电解液溶剂与硅基材料的直接接触，减少电解液溶剂在负极表面的副反应，进而减少二次电池的产气，改善二次电池的高温存储性能，但是式 1 所示的添加剂在负极表面形成的钝化膜的成膜阻抗较大，影响电池的循环性能。发明人通过大量研究发现，当电解液还包括添加剂 B

时，可以降低负极表面的成膜阻抗，有效改善二次电池的低温放电性能。

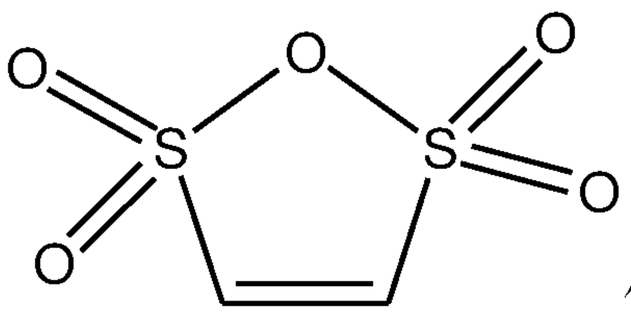
在根据本申请第一方面所述的二次电池中，优选地，所述添加剂 A 选自下述化合物中的一种或几种。



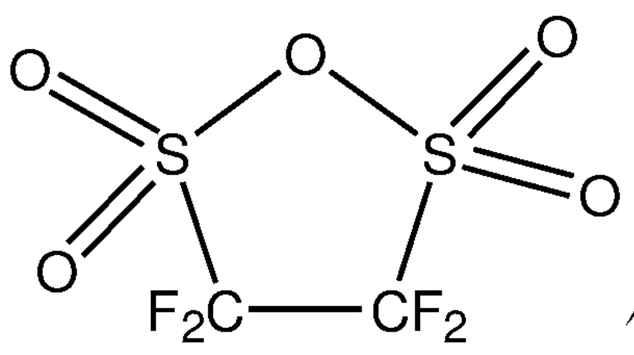
化合物 1-1



化合物 1-2



化合物 1-3



化合物 1-4

在根据本申请第一方面所述的二次电池中，优选地，所述添加剂 B 选自己二腈、戊二腈、2-甲基戊二腈、1,2-二(2-氰乙氧基)乙烷，1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷中的一种或几种；更优选地，所述添加剂 B 选自己二腈、1,2-二（2-氰基乙氧基）乙烷中的一种或几种。

在根据本申请第一方面所述的二次电池中，优选地，所述添加剂 A 在所述电解液中的质量占比≤2%。若添加剂 A 的含量过高，则其会导致负极表面成膜阻抗增加，恶化二次电池的低温性能。优选地，所述添加剂 A 在所述电解液中的质量占比为 0.1%~1%。

在根据本申请第一方面所述的二次电池中，优选地，所述添加剂 B 在所述电解液中的质量占比≤5%。若添加剂 B 的含量过高，过多的添加剂 B 不可避免的会在负极表面成膜，从而会恶化二次电池的高温循环性能。优选地，所述添加剂 B 的含量为所述电解液总重量的 0.5%~3%。

在根据本申请第一方面所述的二次电池中，所述添加剂还可包括碳酸亚乙烯酯（VC）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）、硫酸乙烯酯（DTD）、1,3-丙烷磺内酯（PS）、1,3-丙烯基-磺酸内酯（PST）中的一种或几种。

在根据本申请第一方面所述的二次电池中，所述有机溶剂的种类没有特别的限制，可根据实际需求进行选择。具体地，所述有机溶剂可选自链状酯、环状酯中的一种或几种。优选地，所述链状酯可选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、

丙酸丙酯、丁酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸丙酯中的一种或几种；所述环状酯可选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、γ-丁内酯、四氢呋喃中的一种或几种。

在根据本申请第一方面所述的二次电池中，所述电解质盐的种类没有特别的限制，可根据实际需求进行选择。具体地，所述电解质盐可选自 $LiPF_6$、$LiBF_4$、LiFSI、LiTFSI、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、LiBOB、LiDFOB、$LiPO_2F_2$、LiTFOP、$LiN(SO_2RF)_2$、$LiN(SO_2F)(SO_2RF)$中的一种或几种，其中，$RF=C_nF_{2n+1}$，表示饱和全氟烷基，n 为 1~10 内的整数。

在根据本申请第一方面所述的二次电池中，所述电解质盐的含量没有特别的限制，可根据实际需求进行选择。优选地，所述电解质盐的含量为所述电解液的总重量的 6%~25%；更优选地，所述电解质盐的含量为所述电解液的总重量的 6%~20%。

在根据本申请第一方面所述的二次电池中，所述二次电池还包括正极极片，所述正极极片包括正极集流体以及设置于正极集流体至少一个表面上且包括正极活性材料的正极膜片。优选地，所述正极活性材料包括锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物、过渡金属磷酸盐等中的一种或几种；更优选地，所述正极活性材料包括锂钴氧化物（例如钴酸锂）。当正极活性材料包括锂钴氧化物时，本申请的电解液对电池性能的改善效果更加明显。

在根据本申请第一方面所述的二次电池中，所述正极集流体的种类没有特别的限制，可根据具体的需求进行选择。具体地，所述正极集流体可选自金属箔，例如，所述正极集流体可选自铝箔。

在根据本申请第一方面所述的二次电池中，所述负极集流体的种类没有特别的限制，可根据具体的需求进行选择。具体地，所述负极集流体可选自金属箔，例如，所述正极集流体可选自铜箔。

在根据本申请第一方面所述的二次电池中，优选地，所述硅基材料包括单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅氮复合物、硅合金中的一种或几种；更优选地，所述硅基材料包括硅氧化合物。

在根据本申请第一方面所述的二次电池中，优选地，所述负极活性材料还包括天然石墨、人造石墨、软碳、硬碳中的一种或几种；更优选地，所述

负极活性材料还包括天然石墨、人造石墨中的一种或几种。

在根据本申请第一方面所述的二次电池中，所述二次电池还包括隔离膜。所述隔离膜的种类没有特别的限制，其可以是本领域中各种适用于二次电池的隔离膜。具体地，所述隔离膜可选自聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚偏氟乙烯膜以及它们的多层复合膜中的一种或几种。

在一些实施例中，二次电池可以包括外包装，用于封装正极极片、负极极片和电解液。作为一个示例，正极极片、负极极片和隔离膜可经叠片或卷绕形成叠片结构的电极组件或卷绕结构的电极组件，电极组件封装在外包装内；电解液浸润于电极组件中。二次电池中电极组件的数量可以为一个或几个，可以根据需求来调节。

在一些实施例中，二次电池的外包装可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，如可包括聚丙烯 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。二次电池的外包装也可以是硬壳，例如铝壳等。

本申请对二次电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。如图 1 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

在一些实施例中，二次电池可以组装成电池模块，电池模块所含二次电池的数量可以为多个，具体数量可根据电池模块的应用和容量来调节。

图 2 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 2，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。

可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的壳体，多个二次电池 5 容纳于该容纳空间。

在一些实施例中，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。

图 3 和图 4 是作为一个示例的电池包 1。参照图 3 和图 4，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 能够盖设于下箱体 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。

其次，说明根据本申请第二方面的装置。

根据本申请第二方面所述的装置，包括本申请第一方面所述的二次电池，所述二次电池可以用作所述装置的电源，也可以作为所述装置的能量存储单元。优选地，所述装置包括但不限于是移动设备（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。

所述装置可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

图 5 是作为一个示例的装置。该装置为纯电动车、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。

下面结合实施例，进一步阐述本申请。应理解，这些实施例仅用于说明本申请而不用于限制本申请的范围。

实施例 1-17 和对比例 1-4 的二次电池均按照下述方法制备

（1）正极极片的制备

将正极活性材料钴酸锂（$LiCoO_2$）、粘结剂聚偏氟乙烯、导电剂 Super P 按照重量比 98:1:1 进行混合，加入 N-甲基吡咯烷酮（NMP），在真空搅拌机作用下搅拌至体系成均一透明状，获得正极浆料；然后将正极浆料均匀涂覆在正极集流体铝箔上；将铝箔在室温晾干后转移至烘箱干燥，然后经过冷压、分切得到正极极片

（2）负极极片的制备

将负极活性材料（氧化亚硅：人造石墨=1:9）混合，然后再与导电剂 Super P、粘结剂丙烯酸酯按照质量比 92:2:6 进行混合，加入去离子水，在真空搅拌机作用下获得负极浆料；将负极浆料均匀涂覆在负极集流体铜箔上；将铜箔在室温晾干后转移至烘箱干燥，然后经过冷压、分切得到负极极片。

（3）电解液的制备

在含水量<10ppm 的氩气气氛手套箱中，将碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）和碳酸二乙酯（DEC）按照重量比为 EC:PC:DEC=1:1:1 进行混合，得到非水有机溶剂，然后将充分干燥的电解质盐 $LiPF_6$ 溶解于非水有机溶剂中，然后在非水有机溶剂中加入添加剂 FEC，混合均匀后获得电解液。其中，$LiPF_6$ 的含量为电解液的总重量的 12.5%。添加剂的种类、特征参数以及含量如表 1 所示。在表 1 中，添加剂的含量为基于电解液的总重量计算得到的重量百分数。

（4）隔离膜的制备

以聚乙烯膜作为隔离膜。

（5）二次电池的制备

将正极极片、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，然后卷绕得到电极组件；将电极组件置于外包装中，将上述制备好的电解液注入到干燥后的电池中，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，获得二次电池。

表 1　实施例 1-17 和对比例 1-4 的参数

序号	添加剂 A		添加剂 B		
	种类	含量/%	种类	熔点/℃	含量/%
实施例 1	化合物 1-1	0.01%	己二腈	2.3℃	3%
实施例 2	化合物 1-1	0.05%	己二腈	2.3℃	3%
实施例 3	化合物 1-1	0.1%	己二腈	2.3℃	3%
实施例 4	化合物 1-1	0.5%	己二腈	2.3℃	3%
实施例 5	化合物 1-1	1%	己二腈	2.3℃	3%
实施例 6	化合物 1-1	2%	己二腈	2.3℃	3%
实施例 7	化合物 1-1	3%	己二腈	2.3℃	3%
实施例 8	化合物 1-1	0.5%	己二腈	2.3℃	0.05%
实施例 9	化合物 1-1	0.5%	己二腈	2.3℃	0.5%
实施例 10	化合物 1-1	0.5%	己二腈	2.3℃	1%
实施例 11	化合物 1-1	0.5%	己二腈	2.3℃	2%

实施例 12	化合物 1-1	0.5%	己二腈	2.3℃	5%
实施例 13	化合物 1-1	0.5%	己二腈	2.3℃	7%
实施例 14	化合物 1-2	0.5%	己二腈	2.3℃	3%
实施例 15	化合物 1-3	0.5%	己二腈	2.3℃	3%
实施例 16	化合物 1-4	0.5%	己二腈	2.3℃	3%
实施例 17	化合物 1-1	0.5%	1,2-二（2-腈乙氧基）乙烷	1.1℃	3%
对比例 1	化合物 1-1	0.5%	-	-	-
对比例 2	-	-	己二腈	2.3℃	3%
对比例 3	化合物 1-1	0.5%	丁二腈	57.15℃	3%
对比例 4	化合物 1-1	0.5%	丁腈	−112.6℃	3%

接下来说明二次电池的测试过程

（1）二次电池的高温存储性能测试

在 60℃下，将二次电池以 0.5C 恒流充电至 4.3V，再以 4.3V 恒压充电至电流为 0.05C，用排水法测试此时二次电池的体积并记为 V_1；之后将二次电池放入 60℃的恒温箱，储存 30 天后取出，测试此时二次电池的体积并记为 V_2。

二次电池 60℃存储 30 天后的体积膨胀率(%) = $[(V_2-V_1)/V_1]\times 100\%$。

（2）二次电池的高温循环性能测试

在 45℃下，将二次电池以 1C 恒流充电至 4.3V，再以 4.3V 恒压充电至电流为 0.05C，静置 5min，再用 1C 恒流放电至 2.8V，此为二次电池的首次充放电循环，此次的放电容量记为二次电池首次循环的放电容量，按照上述方法将二次电池进行 800 次循环充放电，记录循环 800 次后二次电池的放电容量。

二次电池 45℃循环 800 次后的容量保持率（%）=（二次电池循环 800 次后的放电容量/二次电池首次循环的放电容量）×100%。

（3）二次电池低温放电性能测试

在 25℃下，将二次电池以 1C（标称容量）恒流充电到 4.3V，再以 4.3V 恒压充电至电流为 0.05C，静置 5min，然后以 1C 恒流放电至截至电压 2.8V，测试此时二次电池的实际放电容量并记为 d_0。

在 25℃下，将二次电池以 1C（标称容量）恒流充电到 4.3V，然后恒压

充电至电流为 0.05C，搁置 5min，然后在-10℃搁置 4h 以上，使得二次电池的温度达到-10℃，接着以 0.5C 的恒流放电至截至电压 2.8V，测试此时二次电池的实际放电容量并记为 d_1。

-10℃二次电池的放电容量保持率(%) = (-10℃的放电容量 d_1/ 25℃的放电容量 d_0)×100%。

表 2 实施例 1-17 和对比例 1-4 的性能测试结果

序号	60℃存储 30 天后的体积膨胀率%	45℃循环 800 次后的容量保持率/%	-10℃的放电容量保持率/%
实施例 1	17.5	81.0	87.5
实施例 2	16.4	82.8	86.4
实施例 3	15.9	83.3	85.0
实施例 4	12.1	89.1	84.1
实施例 5	11.8	88.9	82.5
实施例 6	9.2	87.5	79.5
实施例 7	8.8	83.5	78.1
实施例 8	22.8	81.5	78.2
实施例 9	19.9	83.5	80.5
实施例 10	16.5	87.8	82.8
实施例 11	13.8	88.5	83.4
实施例 12	11.1	89.0	86.1
实施例 13	10.5	80.9	85.5
实施例 14	13.5	88.1	83.5
实施例 15	14.1	87.5	82.9
实施例 16	13.5	86.1	81.9
实施例 17	11.9	87.9	83.5
对比例 1	18.5	89.1	77.1
对比例 2	24.1	88.9	77.5
对比例 3	16.7	80.1	74.5
对比例 4	17.6	70.2	71.5

从表 2 的测试结果分析可知，本申请实施例 1-17 的二次电池，并以硅基

材料作为负极活性材料，电解液中加入了添加剂 A 和熔点小于等于 5℃的添加剂 B，在其共同作用下，本申请的二次电池同时兼顾了较好的高温循环性能、高温存储性能和低温放电性能。

对比例 1 中的电解液中没有加入添加剂 B，得到的二次电池的高温循环性能和低温放电性能较差。

对比例 2 中的电解液中没有加入添加剂 A，得到的二次电池的高温循环性能和低温放电性能均较差，且二次电池的高温存储性能恶化。

对比例 3 中的电解液中加入的添加剂 B 虽然满足式 2 但其熔点高于 5℃，得到的二次电池的低温放电性能恶化。

对比例 4 中的电解液中加入的添加剂 B 不满足式 2，得到的二次电池高温循环和低温放电性能恶化。

权 利 要 求 书

1.一种二次电池，包括：

负极极片，包括负极集流体以及设置于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片；

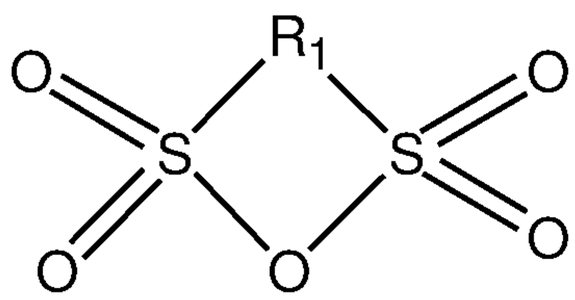
电解液，包括电解质盐、有机溶剂及添加剂；

其中，

所述负极活性材料包括硅基材料；

所述添加剂包括添加剂 A 和添加剂 B；

所述添加剂 A 选自式 1 所示的化合物中的一种或几种；


式 1

其中，R_1 选自 C2~C4 的亚烷基、C2~C4 的卤代亚烷基、C2~C4 的亚烯基、C2~C4 的卤代亚烯基、C6~C18 的亚芳基、C6~C18 的卤代亚芳基中的一种或几种；

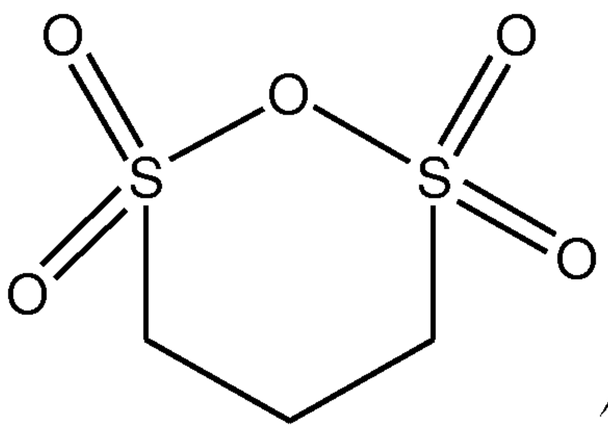
所述添加剂 B 选自式 2 所述的化合物中的一种或几种；

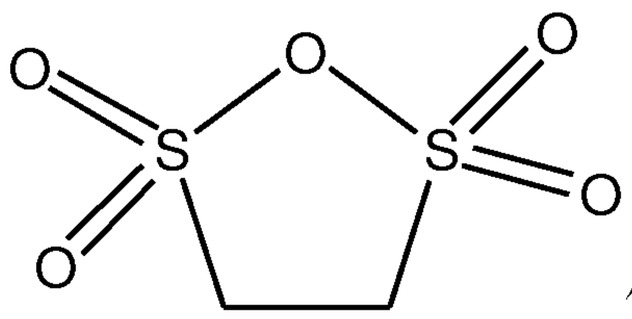
$$NC——R_2——CN \quad 式\ 2$$

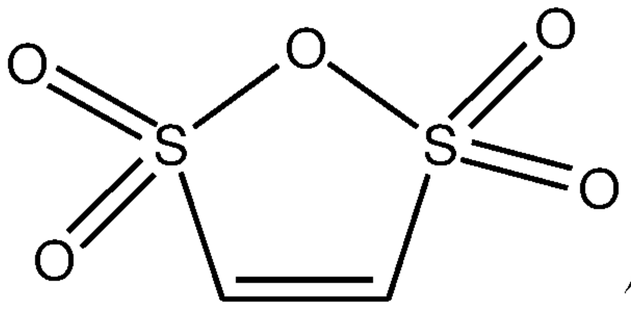
其中，R_2 选自 C1~C20 的亚烷基、C1~C20 的卤代亚烷基、C1~C20 的亚烷氧基、C1~C20 的卤代亚烷氧基、C1~C20 的亚烯基、C1~C20 的卤代亚烯基中的一种或几种；

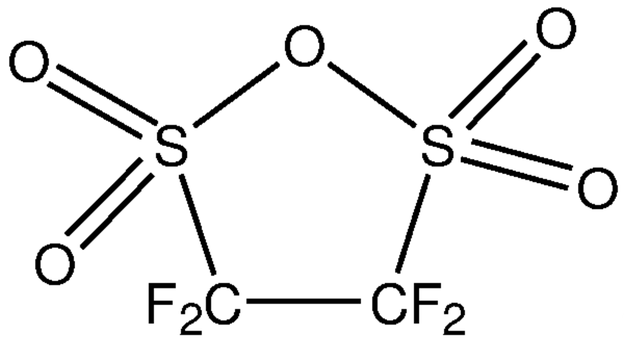
所述添加剂 B 的熔点小于等于 5℃。

2.根据权利要求 1 所述的二次电池，其中，所述添加剂 A 选自下述化合物中的一种或几种；


化合物 1-1、


化合物 1-2、



化合物 1-3、化合物 1-4。

3.根据权利要求 1-2 任一项所述的二次电池，其中，所述添加剂 B 选自己二腈、戊二腈、2-甲基戊二腈、1,2-二(2-氰乙氧基)乙烷，1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷中的一种或几种；优选地，所述添加剂 B 选自己二腈、1,2-二（2-氰基乙氧基）乙烷中的一种或几种。

4.根据权利要求 1-3 任一项所述的二次电池，其中，所述添加剂 A 在所述电解液中的质量占比≤2%，优选地，所述添加剂 A 在所述电解液中的质量占比为 0.1%~1%。

5.根据权利要求 1-4 任一项所述的二次电池，其中，所述添加剂 B 在所述电解液中的质量占比≤5%，优选地，所述添加剂 B 在所述电解液中的质量占比为 0.5%~3%。

6.根据权利要求 1-5 任一项所述的二次电池，其中，所述添加剂还包括碳酸亚乙烯酯（VC）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）、硫酸乙烯酯（DTD）、1,3-丙烷磺内酯（PS）、1,3-丙烯基-磺酸内酯（PST）中的一种或几种。

7.根据权利要求 1-6 任一项所述的二次电池，其中，所述二次电池还包括正极极片，所述正极极片包括正极集流体以及设置于正极集流体至少一个表面上且包括正极活性材料的正极膜片；所述正极活性材料包括锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物、过渡金属磷酸盐中的一种或几种；优选地，所述正极活性材料包括锂钴氧化物。

8.根据权利要求 1-7 任一项所述的二次电池，其中，所述硅基材料包括

单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅氮复合物、硅合金中的一种或几种；优选地，所述硅基材料包括硅氧化合物。

9.根据权利要求 1-8 任一项所述的二次电池，其中，所述负极活性材料还包括碳材料，所述碳材料选自人造石墨，天然石墨、软碳、硬碳中的一种或几种；优选地，所述碳材料选自人造石墨，天然石墨中的一种或几种。

10.一种装置，包括根据权利要求 1-9 任一项所述的二次电池。

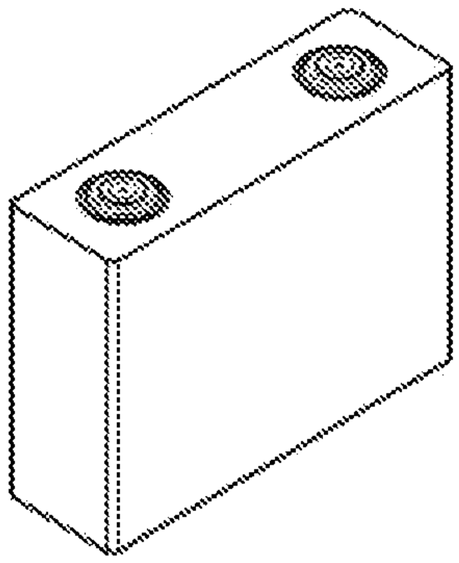


图 1

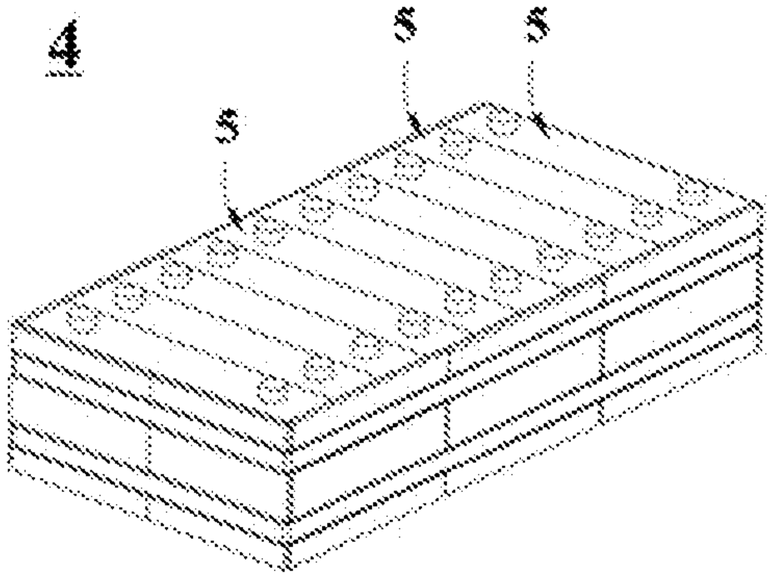


图 2

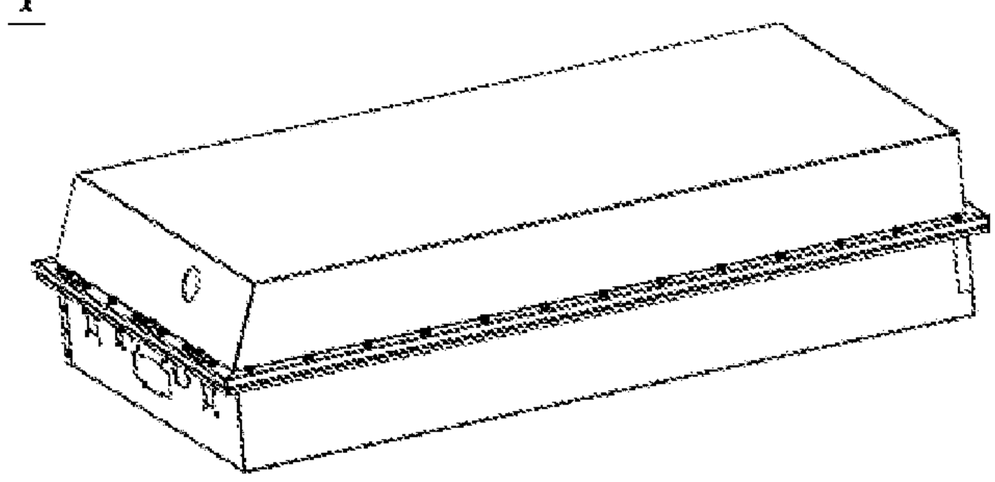


图 3

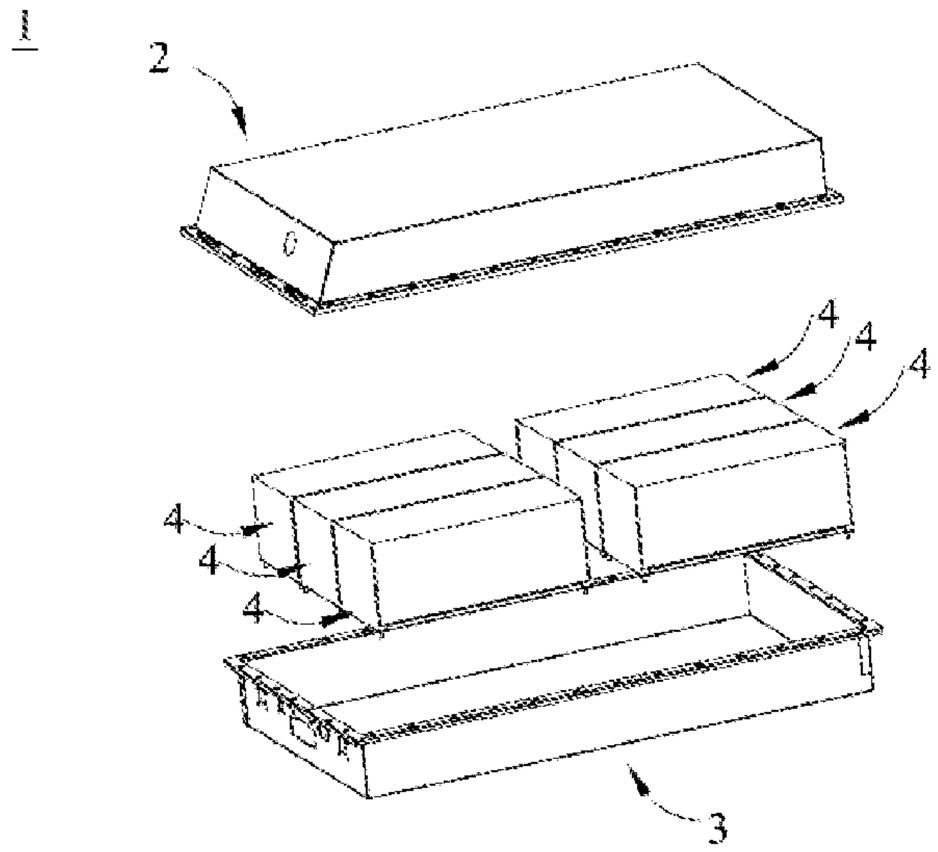


图 4

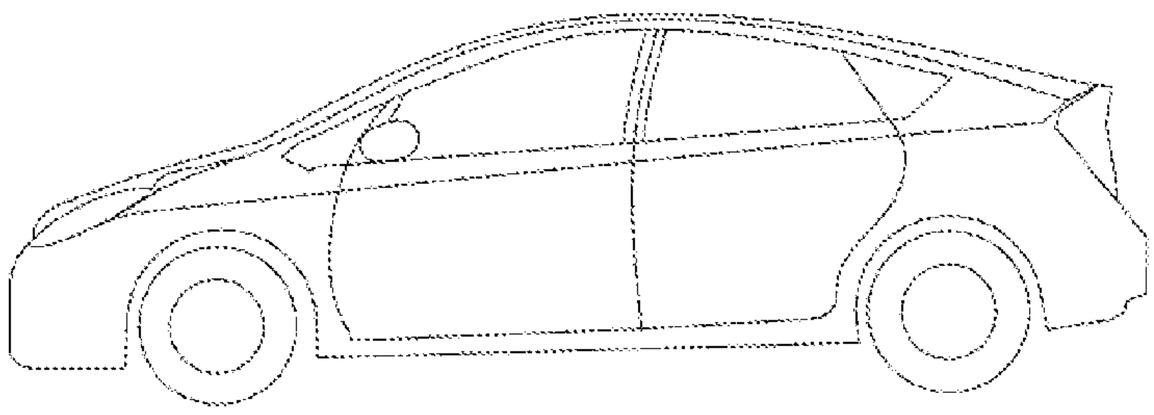


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/127982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i; H01M 10/0525(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; VEN; EPTXT; USTXT; WOTXT; CNKI: 二次电池, 电解液, 添加剂, 二磺酸酐, 己二腈, 戊二腈, 硅, 负极, secondary battery, electrolyte, additive, disulfonic acid anhydride, glutaronitrile, adiponitrile, silicon, negative electrode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 110061176 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 26 July 2019 (2019-07-26) description, paragraphs 55-163	1-10
X	CN 103178291 A (SONY CORPORATION) 26 June 2013 (2013-06-26) description paragraphs 116-154, 170-277	1-10
X	CN 102356499 A (SONY CORPORATION) 15 February 2012 (2012-02-15) description paragraphs 44-74, 128-231	1-10
X	CN 106099171 A (DONGUAN KAIXIN BATTERY MATERIAL CO., LTD.) 09 November 2016 (2016-11-09) description, paragraphs 8-21	1-10
X	CN 102694161 A (SONY CORPORATION) 26 September 2012 (2012-09-26) description, paragraphs 38-110	1-10
A	CN 105826608 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 03 August 2016 (2016-08-03) entire document	1-10
A	US 2015125741 A1 (SONY CORP.) 07 May 2015 (2015-05-07) entire document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01 September 2020	**24 September 2020**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088** **China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/127982

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110061176	A	26 July 2019	None			
CN	103178291	A	26 June 2013	US	2013177799	A1	11 July 2013
				US	9225039	B2	29 December 2015
				JP	5935318	B2	15 June 2016
				CN	103178291	B	29 September 2017
				JP	2013134859	A	08 July 2013
CN	102356499	A	15 February 2012	US	9083059	B2	14 July 2015
				WO	2010110159	A1	30 September 2010
				US	2015311566	A1	29 October 2015
				CN	104332655	B	24 October 2017
				CN	104332655	A	04 February 2015
				US	2017098860	A1	06 April 2017
				US	9912013	B2	06 March 2018
				JP	2010225522	A	07 October 2010
				US	2012009486	A1	12 January 2012
				CN	102356499	B	08 April 2015
				US	9450273	B2	20 September 2016
				EP	2413417	A1	01 February 2012
CN	106099171	A	09 November 2016	None			
CN	102694161	A	26 September 2012	JP	5668929	B2	12 February 2015
				KR	101985975	B1	04 June 2019
				KR	20120109316	A	08 October 2012
				EP	2503632	A1	26 September 2012
				US	8940439	B2	27 January 2015
				CN	102694161	B	03 May 2017
				JP	2012199172	A	18 October 2012
				US	2012244410	A1	27 September 2012
CN	105826608	A	03 August 2016	None			
US	2015125741	A1	07 May 2015	JP	6102685	B2	29 March 2017
				JP	2015090743	A	11 May 2015
				US	9887431	B2	06 February 2018
				US	2018159174	A1	07 June 2018
				US	9985312	B1	29 May 2018

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/127982

A. 主题的分类

H01M 10/0567(2010.01)i；H01M 10/0569(2010.01)i；H01M 10/0525(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)

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;EPTXT;USTXT;WOTXT;CNKI:二次电池，电解液，添加剂，二磺酸酐，己二腈，戊二腈，硅，负极，secondary battery, electrolyte, additive, disulfonic acid anhydride, glutaronitrile, adiponitrile, silicon, negative electrode

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	CN 110061176 A (宁德新能源科技有限公司) 2019年 7月 26日 (2019-07-26) 说明书第55-163段	1-10
X	CN 103178291 A (索尼公司) 2013年 6月 26日 (2013-06-26) 说明书第116-154、170-277段	1-10
X	CN 102356499 A (索尼公司) 2012年 2月 15日 (2012-02-15) 说明书第44-74、128-231段	1-10
X	CN 106099171 A (东莞市凯欣电池材料有限公司) 2016年 11月 9日 (2016-11-09) 说明书第8-21段	1-10
X	CN 102694161 A (索尼公司) 2012年 9月 26日 (2012-09-26) 说明书第38-110段	1-10
A	CN 105826608 A (宁德新能源科技有限公司) 2016年 8月 3日 (2016-08-03) 全文	1-10
A	US 2015125741 A1 (SONY CORP) 2015年 5月 7日 (2015-05-07) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2020年 9月 1日	2020年 9月 24日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 张闵 电话号码 86-(20)-28950420

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/127982

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	110061176	A	2019年 7月 26日	无			
CN	103178291	A	2013年 6月 26日	US	2013177799	A1	2013年 7月 11日
				US	9225039	B2	2015年 12月 29日
				JP	5935318	B2	2016年 6月 15日
				CN	103178291	B	2017年 9月 29日
				JP	2013134859	A	2013年 7月 8日
CN	102356499	A	2012年 2月 15日	US	9083059	B2	2015年 7月 14日
				WO	2010110159	A1	2010年 9月 30日
				US	2015311566	A1	2015年 10月 29日
				CN	104332655	B	2017年 10月 24日
				CN	104332655	A	2015年 2月 4日
				US	2017098860	A1	2017年 4月 6日
				US	9912013	B2	2018年 3月 6日
				JP	2010225522	A	2010年 10月 7日
				US	2012009486	A1	2012年 1月 12日
				CN	102356499	B	2015年 4月 8日
				US	9450273	B2	2016年 9月 20日
				EP	2413417	A1	2012年 2月 1日
CN	106099171	A	2016年 11月 9日	无			
CN	102694161	A	2012年 9月 26日	JP	5668929	B2	2015年 2月 12日
				KR	101985975	B1	2019年 6月 4日
				KR	20120109316	A	2012年 10月 8日
				EP	2503632	A1	2012年 9月 26日
				US	8940439	B2	2015年 1月 27日
				CN	102694161	B	2017年 5月 3日
				JP	2012199172	A	2012年 10月 18日
				US	2012244410	A1	2012年 9月 27日
CN	105826608	A	2016年 8月 3日	无			
US	2015125741	A1	2015年 5月 7日	JP	6102685	B2	2017年 3月 29日
				JP	2015090743	A	2015年 5月 11日
				US	9887431	B2	2018年 2月 6日
				US	2018159174	A1	2018年 6月 7日
				US	9985312	B1	2018年 5月 29日