

(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 12 月 19 日 (19.12.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/255699 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/131 (2010.01) **H01M 10/0525** (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01) **H01M 10/42** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/098028

(22) 国际申请日: 2024 年 6 月 7 日 (07.06.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310687392.2 2023年6月12日 (12.06.2023) CN

(71) 申请人: 蔚来汽车科技(安徽)有限公司(NIO TECHNOLOGY (ANHUI) CO., LTD) [CN/CN]; 中国安徽省合肥市经济技术开发区宿松路3963号恒创智能科技园F幢, Anhui 230601 (CN)。

(72) 发明人: 钱伟瑞(QIAN, Weirui); 中国上海市嘉定区安亭镇安拓路56弄20幢, Shanghai 201804 (CN)。

(74) 代理人: 北京瀚仁知识产权代理事务所(普通合伙)(HANRAY LAW FIRM); 中国北京市东城区北京市东城区王府井大街99号世纪大厦A712, Beijing 100006 (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)。

根据细则4.17的声明:

— 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则4.17(iii))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: SECONDARY BATTERY AND DEVICE

(54) 发明名称: 二次电池和装置

(57) Abstract: A secondary battery and a device. The secondary battery comprises a positive electrode, a negative electrode and an electrolyte, wherein the electrolyte comprises a sulfur-containing additive and a phosphorus-containing additive; and the negative electrode comprises a negative electrode active material layer and a solid electrolyte interface film located on the surface of the negative electrode active material layer. An X-ray photoelectron spectrometer is used for testing, the atomic percentage content of sulfur in the solid electrolyte interface film is S%, and the atomic percentage content of phosphorus is P%, where $2.5 \leq 2S+P \leq 10$. According to the secondary battery, by controlling the content of sulfur atoms and phosphorus atoms in the solid electrolyte interface film formed on the surface of the negative electrode active material layer, the cycling performance, the storage performance and the safety performance of the secondary battery at high temperatures are improved while giving consideration to the low impedance thereof.

(57) 摘要: 一种二次电池和装置, 所述的二次电池包括正极、负极和电解液, 其中, 所述电解液包括含硫添加剂和含磷添加剂; 所述负极包括负极活性材料层以及位于所述负极活性材料层表面的固体电解质界面膜, 采用X射线光电子能谱仪测试, 所述固体电解质界面膜中硫的原子百分含量为S%, 磷的原子百分含量为P%, 其中, $2.5 \leq 2S+P \leq 10$ 。所述的二次电池通过控制负极活性材料层表面形成的固体电解质界面膜中硫原子和磷原子的含量, 在兼顾二次电池低阻抗的同时提高了其高温下的循环性能、存储性能和安全性能。

WO 2024/255699 A1

二次电池和装置

5 本申请要求 2023 年 06 月 12 日提交的、发明名称为“二次电池和装置”的中国专利申请 202310687392.2 的优先权，上述中国专利申请的全部内容通过引用并入本申请中。

技术领域

 本申请涉及储能领域。具体地，本申请涉及一种二次电池和装置。

背景技术

 锂离子电池已经广泛地应用在我们日常生活及高科技领域。为了满足人们的需求，锂离子电池需要朝着更高能量密度、更安全、更长寿命的方向研发发展。然而，在电池循环过程中，电池正负极易与电解液发生副反应，一方面会导致电池容量的衰减、循环寿命的大幅降低，另一方面会导致气体的产生、电池体积的膨胀，从而使得电池的安全性降低。

发明内容

 针对目前锂离子电池存在的问题，本申请提供了一种二次电池以及相关的装置。本申请的二次电池通过控制负极活性材料层表面形成的固体电解质界面膜（SEI 膜）中磷原子和硫原子的含量，在兼顾二次电池低阻抗的同时提高了其高温下的循环性能、存储性能和安全性能。

 本申请的第一方面提供了一种二次电池，其包括正极、负极和电解液，其中，所述电解液包括含硫添加剂和含磷添加剂；所述负极包括负极活性材料层以及位于所述负极活性材料层表面的固体电解质界面膜，采用 X 射线光电子能谱仪测试，所述固体电解质界面膜中硫的原子百分含量为 S%，磷的原子百分含量为 P%，其中， $2.5 \leq 2S + P \leq 10$ 。

 本申请的第二方面提供了一种装置，所述装置包括第一方面所述的二次电池。

 本申请的有益效果为：

 本申请的二次电池通过控制负极活性材料层表面形成的固体电解质界面膜 SEI 中硫原子和磷原子的含量，使得 SEI 膜更加致密和稳定，可以有效减缓电解液对电极材料的侵蚀，提高界面锂离子传输能力，降低界面阻抗，进而降低二次电池的阻抗，同时，特定硫原子

和磷原子含量配合的 SEI 膜可以改善锂离子二次电池的循环性能和安全性能，特别是高温下的循环性能和存储性能。

具体实施方式

5 为了简明，本申请仅具体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，每个单独公开的点或单个数值自身可以作为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。

10 除非另有说明，本申请中使用的术语具有本领域技术人员通常所理解的公知含义。除非另有说明，本申请中提到的各参数的数值可以用本领域常用的各种测量方法进行测量（例如，可以按照在本申请的实施例中给出的方法进行测试）。

术语“中的至少一种”或其他相似术语所连接的项目的列表可意味着所列项目的任何组合。例如，如果列出项目 A 及 B，那么短语“A 及 B 中的至少一种”意味着仅 A；仅 B；
15 或 A 及 B。在另一实例中，如果列出项目 A、B 及 C，那么短语“A、B 及 C 中的至少一种”意味着仅 A；或仅 B；仅 C；A 及 B（排除 C）；A 及 C（排除 B）；B 及 C（排除 A）；或 A、B 及 C 的全部。项目 A 可包含单个组分或多个组分。项目 B 可包含单个组分或多个组分。项目 C 可包含单个组分或多个组分。

下面结合具体实施方式，进一步阐述本申请。应理解，这些具体实施方式仅用于说明
20 本申请而并不用于限制本申请的范围。

一、二次电池

本申请提供的二次电池包括正极、负极和电解液，其中，所述电解液包括含硫添加剂和含磷添加剂；所述负极包括负极活性材料层以及位于所述负极活性材料层表面的固体电解质界面膜，采用 X 射线光电子能谱仪测试，所述固体电解质界面膜中硫的原子百分含量
25 为 S%，磷的原子百分含量为 P%，其中， $2.5 \leq 2S + P/5 \leq 10$ 。负极固体电解质界面膜 SEI 中来自含硫添加剂的硫原子（如 Li_2S 、 Li_2SO_3 、烷基亚磺酸锂盐 RSO_2Li 等中的硫原子）可以改善 SEI 膜的高温稳定性，从而有利于改善负极的高温存储性能和高温循环性能，但是由于硫是锂离子和电子的不良导体，其含量较多时，会影响电池阻抗的升高，增大电池极化，加速电池在循环过程中容量的衰减。SEI 中来自含磷添加剂的磷原子（如 LiP_xF_y 、 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$

等中的磷原子)可以改善锂离子和电子的导电性,降低界面阻抗,进而降低二次电池的阻抗,但是含磷添加剂的高温性能欠佳。

本申请中,硫的原子百分含量是指固体电解质膜中硫原子占除氢原子以外所有原子的摩尔百分含量。磷的原子百分含量是指固体电解质膜中磷原子占除氢原子以外所有原子的摩尔百分含量。

在一些实施方式中, $2S+P/5$ 为 2.5、2.8、3、3.2、3.5、3.8、4、4.2、4.5、4.8、5、5.2、5.5、5.8、6、6.2、6.5、6.8、7、7.2、7.5、7.8、8、8.2、8.5、8.8、9、9.2、9.5、9.8、10 或这些值中任意两者组成的范围。在一些实施方式中, $3 \leq 2S+P/5 \leq 10$ 。当 $2S+P/5$ 过高时, SEI 膜中硫元素和磷元素含量较大,使得负极表面活性位点增加,会消耗更多的锂,不能抑制电解液的持续分解,进而影响电池的循环性能。当 $2S+P/5$ 过低时,负极表面活性位点太少,导致电极界面动力学变差,极化增加,进而影响电池的循环性能。

在一些实施方式中, $0.1 \leq S \leq 8$ 。在一些实施方式中, S 为 0.2、0.5、0.8、1、1.2、1.5、1.8、2、2.2、2.5、2.8、3、3.2、3.5、3.8、4、4.2、4.5、4.8、5、5.2、5.5、5.8、6、6.2、6.5、6.8、7、7.2、7.5、7.8、8 或这些值中任意两者组成的范围。在一些实施方式中, $0.5 \leq S \leq 5$ 。在另一些实施方式中, $1 \leq S \leq 4$ 。

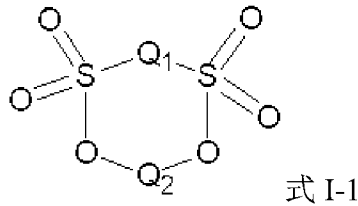
在一些实施方式中, $0.1 \leq P \leq 15$ 。在一些实施方式中, P 为 0.2、0.5、0.8、1、1.2、1.5、1.8、2、2.2、2.5、2.8、3、3.2、3.5、3.8、4、4.2、4.5、4.8、5、5.2、5.5、5.8、6、6.2、6.5、6.8、7、7.2、7.5、7.8、8、8.2、8.5、8.8、9、9.2、9.5、9.8、10、10.2、10.5、10.8、11、11.2、11.5、11.8、12、12.2、12.5、12.8、13、13.2、13.5、13.8、14、14.2、14.5、14.8、15 或这些值中任意两者组成的范围。在一些实施方式中, $0.5 \leq P \leq 10$ 。在另一些实施方式中, $2 \leq P \leq 10$ 。

在一些实施方式中,所述含磷添加剂包括选自磷酸锂盐中的至少一种。上述含磷添加剂能够改善界面膜的组成及结构,降低界面阻抗,使其更有效地发挥上述效果,从而进一步改善二次电池的循环性能及存储性能。

在一些实施方式中,所述含磷添加剂包括选自二氟二草酸磷酸锂(LiDFOP)、四氟草酸磷酸锂(LiTFOP)、三草酸磷酸锂(LiTOP)、二氟磷酸锂(LiDFP)中的至少一种。在另一些实施方式中,所述含磷添加剂包括二氟二草酸磷酸锂和/或二氟磷酸锂。

在一些实施方式中，所述含硫添加剂包括选自磺酸酯、硫酸酯和亚硫酸酯中的至少一种。上述含硫添加剂能够改善界面膜的组成及结构，使其更有效地发挥上述效果，从而进一步改善二次电池的循环性能及存储性能。

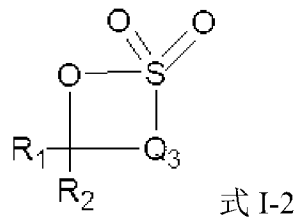
在一些实施方式中，所述磺酸酯包括式 I-1 所示的化合物中的至少一种，



式 I-1 中，Q₁ 和 Q₂ 独立地选自 C1-C6 亚烷基。

在一些实施方式中，Q₁ 和 Q₂ 独立地选自 C1-C4 亚烷基，例如亚甲基、亚乙基或亚丙基。在一些实施方式中，所述磺酸酯包括甲基二磺酸亚甲酯（MMDS）、乙基二磺酸亚乙酯和甲基二磺酸亚丙酯中的至少一种。

在一些实施方式中，所述磺酸酯包括式 I-2 所示的化合物中的至少一种，

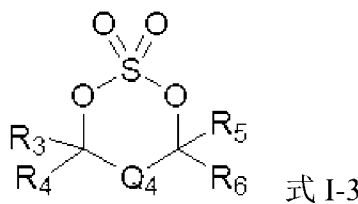


式 I-2 中，R₁、R₂ 独立地选自氢原子或 C1-C6 烷基，Q₃ 选自 C1-C6 亚烷基、C2-C6 亚烯基。

在一些实施方式中，式 I-2 中，R₁、R₂ 独立地选自氢原子或 C1-C4 烷基，Q₃ 选自 C1-C4 亚烷基、C2-C4 亚烯基。

在一些实施方式中，所述磺酸酯包括 1,3-丙烷磺内酯(PS)、1-丙烯-1,3-磺酸内酯(PST)和 1,4-丁烷磺内酯(BS)中的至少一种。

在一些实施方式中，所述硫酸酯包括式 I-3 所示的化合物中的至少一种，



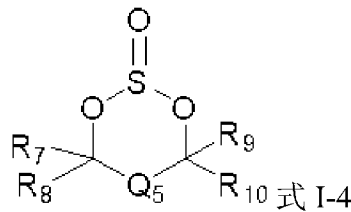
式 I-3 中，R₃、R₄、R₅、R₆ 独立地选自氢原子或 C1-C6 烷基，Q₄ 不存在或 Q₄ 选自 C1-C6 亚烷基。

在一些实施方式中，式 I-3 中， R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 独立地选自氢原子或 C1-C4 烷基， Q_4 不存在或 Q_4 选自 C1-C4 亚烷基。

在一些实施方式中，式 I-3 中， R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 独立地选自氢原子、甲基、乙基、正丙基或异丙基， Q_4 不存在。

5 在一些实施方式中，所述硫酸酯包括硫酸乙烯酯（DTD）、4-甲基硫酸亚乙酯（PCS）、4-乙基硫酸亚乙酯（PES）、4-丙基硫酸亚乙酯（PEGLST）和硫酸丙烯酯（TS）中的至少一种。

在一些实施方式中，所述亚硫酸酯包括式 I-4 所示的化合物中的至少一种，

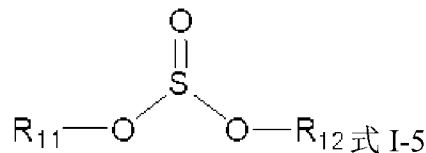


10 式 I-4 中， R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 独立地选自氢原子或 C1-C6 烷基， Q_5 不存在或 Q_5 选自 C1-C6 亚烷基。

在一些实施方式中，式 I-4 中， R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 独立地选自氢原子或 C1-C4 烷基， Q_5 不存在或 Q_5 选自 C1-C4 亚烷基。

在一些实施方式中，所述亚硫酸酯包括亚硫酸亚乙酯（DTO）。

15 在一些实施方式中，所述亚硫酸酯包括式 I-5 所示的化合物中的至少一种，



式 I-5 中， R_{11} 和 R_{12} 独立地选自 C1-C6 烷基。

在一些实施方式中，式 I-5 中， R_{11} 和 R_{12} 独立地选自 C1-C4 烷基。在一些实施方式中，所述亚硫酸酯包括二甲基亚硫酸酯（DMS）和二乙基亚硫酸酯（DES）中的至少一种。

20 在一些实施方式中，相对于每 100g 负极活性材料，所述含磷添加剂的含量为 0.01-4.5g。在一些实施方式中，相对于每 100g 负极活性材料，所述含磷添加剂的含量为 0.1g、0.3g、0.5g、0.7g、0.9g、1g、1.2g、1.4g、1.6g、1.8g、2g、2.2g、2.4g、2.6g、2.8g、3.2g、3.5g、3.8g、4g、4.2g、4.5g 或这些值中任意两者组成的范围。在一些实施方式中，相对于每 100g 负极活性材料，所述含磷添加剂的含量为 0.05-4g。在一些实施方式中，相对于每 100g 负极活性材料，所述含磷添加剂的含量为 0.1-3g。

25

在一些实施方式中，相对于每 100g 负极活性材料，所述含硫添加剂的含量为 0.1-6g。在一些实施方式中，相对于每 100g 负极活性材料，所述含硫添加剂的含量为 0.2g、0.4g、0.6g、0.8g、1g、1.2g、1.4g、1.6g、1.8g、2g、2.2g、2.4g、2.6g、2.8g、3.2g、3.5g、3.8g、4g、4.2g、4.5g、4.8g、5g、5.2g、5.5g、5.8g、6g 或这些值中任意两者组成的范围。在一些实施方式中，相对于每 100g 负极活性材料，所述含硫添加剂的含量为 0.1-5g。在一些实施方式中，相对于每 100g 负极活性材料，所述含硫添加剂的含量为 0.2-4g。

在一些实施方式中，所述电解液还包括其他添加剂，所述其他添加剂包括碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、三(三甲基硅烷)磷酸酯、三(三甲基硅烷)硼酸酯、氟代碳酸乙烯酯、二氟代碳酸乙烯酯、三氟代碳酸丙烯酯、2,2,2-三氟代碳酸甲乙酯、2,2,2-三氟代碳酸二乙酯、三(三氟乙基)磷酸酯和 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚中的至少一种。

在一些实施方式中，所述电解液还包括电解质锂盐，所述锂盐选自六氟磷酸锂(LiPF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、三氟甲基磺酰锂(LiOTf)、双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)、(三氟甲基磺酰)(全氟丁基磺酰)亚胺锂(LiFNFSI)、双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)、双(五氟乙基磺酸)亚胺锂(LiBETI)、双草酸硼酸锂(LiBOB)、双(氟代丙二酸)硼酸锂(LiBFMB)、4,5-二氰基-2-(三氟甲基)咪唑锂(LiTDI)和二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)中的至少一种。

在一些实施方式中，所述锂盐包括六氟磷酸锂。在一些实施方式中，所述六氟磷酸锂的浓度为 0.3-1.2mol/L。其中，浓度表示单位体积电解液中所含六氟磷酸锂的摩尔数。

在一些实施方式中，所述电解液还包括溶剂。在一些实施方式中，所述溶剂包括链状碳酸酯、环状碳酸酯和羧酸酯中的至少一种。

在一些实施方式中，所述链状碳酸酯选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯和氟代链状碳酸酯中的至少一种。在一些实施方式中，所述环状碳酸酯包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯和碳酸丁烯酯中的至少一种。在一些实施方式中，所述羧酸酯选自甲酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、γ-丁内酯和氟代羧酸酯中的至少一种。

在一些实施方式中，所述溶剂包括链状碳酸酯和/或环状碳酸酯，基于所述溶剂的质量，所述链状碳酸酯和/或环状碳酸酯的质量含量在 90%以上，例如 95%以上、98%以上。在一些实施方式中，所述溶剂不包括羧酸酯。在一些实施方式中，所述溶剂不包括醚。

在一些实施方式中，所述负极包括负极活性材料层，所述负极活性材料包括硅基材料。所述硅基材料包括硅、硅合金、硅氧化合物和硅碳化合物中的至少一种。在一些实施方式

中，所述硅基材料为硅氧化合物和/或硅碳化合物。本申请中的“硅氧化合物”可以是单一物质，也可以是混合物，只要其平均化学通式符合 SiO_x ， $x=0.5-1.5$ ，即可。

在一些实施方式中，所述负极活性材料还包括碳基材料、锡基材料、磷基材料、金属锂中的至少一种材料的混合物。所述碳基材料包括石墨、软碳、硬碳、碳纳米管和石墨烯中的至少一种。所述锡基材料包括锡、锡氧化物和锡合金中的至少一种。所述磷基材料包括磷和/或磷复合物。

在一些实施方式中，基于所述负极活性材料的质量，所述硅基材料的质量含量 $g\%$ 满足： $10 \leq g \leq 100$ 。在一些实施方式中， g 为 11、13、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95 或这些值中任意两者组成的范围。在一些实施方式中， $10 \leq g \leq 50$ 。在另一些实施方式中， $12 \leq g \leq 35$ 。

在一些实施方式中，所述负极活性材料层还包括粘结剂和导电剂。在一些实施方式中，粘结剂包括，但不限于：聚乙烯醇、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏 1, 1-二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸（酯）化的丁苯橡胶、环氧树脂或尼龙等。

在一些实施方式中，导电剂包括，但不限于：基于碳的材料、基于金属的材料、导电聚合物和它们的混合物。在一些实施例中，基于碳的材料选自天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维或其任意组合。在一些实施例中，基于金属的材料选自金属粉、金属纤维、铜、镍、铝或银。在一些实施例中，导电聚合物为聚亚苯基衍生物。

在一些实施方式中，所述负极还包括负极集流体，所述负极集流体包括：铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜、覆有导电金属的聚合物基底或其任意组合。

在一些实施方式中，所述负极的极片压实密度为 $1.5-1.8\text{g/cm}^3$ 。在一些实施方式中，所述负极的极片压实密度为 1.5g/cm^3 、 1.55g/cm^3 、 1.6g/cm^3 、 1.65g/cm^3 、 1.7g/cm^3 、 1.75g/cm^3 、 1.8g/cm^3 或这些值中任意两者组成的范围。本申请中，极片压实密度可根据所选择的活性物质特性，通过本领域常规技术手段调整，例如控制极片辊压压力、辊压温度、辊压速度和辊压次数。

在一些实施方式中，所述负极的极片单面面密度为 $6-10\text{mg/cm}^2$ 。在一些实施方式中，所述负极的极片单面面密度为 6mg/cm^2 、 6.5mg/cm^2 、 7mg/cm^2 、 7.5mg/cm^2 、 8mg/cm^2 、 8.5mg/cm^2 、 9mg/cm^2 、 9.5mg/cm^2 、 10mg/cm^2 或这些值中任意两者组成的范围。在一些实施

方式中，所述负极的极片单面面密度为 7-10mg/cm²。本申请中，极片单面面密度可根据所选择的活性物质特性，通过本领域常规技术手段调整，例如涂布刀表厚度、涂布温度、涂布速度。

在一些实施方式中，所述正极包括正极活性材料层，所述正极活性材料包括选自锂镍过渡金属氧化物中的至少一种。在一些实施方式中，所述锂镍过渡金属氧化物的化学式如式 $\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{A}_{(1-m-n)}\text{O}_2$ 所示，其中，A 选自锰、铝、镁、铬、钙、锆、钼、银或铌中的至少一种， $0.5 \leq m \leq 1$ ， $0 \leq n \leq 0.5$ ， $m+n \leq 1$ 。

在一些实施方式中，m 为 0.55、0.6、0.65、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、0.95 或这些值中任意两者组成的范围。在一些实施方式中，n 为 0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45 或这些值中任意两者组成的范围。

在一些实施方式中，所述锂镍过渡金属氧化物包括 NCA、NCM111、NCM523、NCM622、NCM811、Ni90、Ni92 或 Ni95 中的至少一种。

在一些实施方式中，所述正极活性材料也可包括磷酸盐系化合物中的至少一种，所述磷酸盐系化合物的化学式如式 $\text{LiMn}_k\text{B}_{(1-k)}\text{PO}_4$ 所示，其中， $0 \leq k \leq 1$ ，B 元素选自铁、钴、镁、钙、锌、铬或铅中的至少一种。在一些实施方式中，k 为 0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5、0.55、0.6、0.65、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、0.95 或这些值中任意两者组成的范围。在一些实施方式中，所述磷酸盐系化合物包括磷酸铁锂、 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 或 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 中的至少一种。

在一些实施方式中，正极活性材料层还包括粘结剂，并且可选地包括导电剂。粘结剂提高正极活性材料颗粒彼此间的结合，并且还提高正极活性材料与集流体的结合。

在一些实施方式中，粘结剂包括，但不限于：聚乙烯醇、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏 1,1-二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸（酯）化的丁苯橡胶、环氧树脂或尼龙等。

在一些实施方式中，导电剂包括，但不限于：基于碳的材料、基于金属的材料、导电聚合物和它们的混合物。在一些实施例，基于碳的材料选自天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维或其任意组合。在一些实施例，基于金属的材料选自金属粉、金属纤维、铜、镍、铝或银。在一些实施例，导电聚合物为聚亚苯基衍生物。

在一些实施方式中，所述正极还包括正极集流体，所述正极集流体可以采用金属箔片或复合集流体。例如，可以使用铝箔。复合集流体可以通过将金属材料（铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子基材上的工艺所制得。

在一些实施方式中，正极与负极之间设有隔离膜以防止短路。可用于本申请的实施例的隔离膜的材料和形状没有特别限制，其可为任何现有技术中公开的技术。在一些实施方式中，隔离膜包括由对本申请的电解液稳定的材料形成的聚合物或无机物等。

例如，隔离膜可包括基材层和表面处理层。基材层为具有多孔结构的无纺布、膜或复合膜，基材层的材料包括聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚酰亚胺中的至少一种。具体地，可选用聚丙烯多孔膜、聚乙烯多孔膜、聚丙烯无纺布、聚乙烯无纺布或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔复合膜。

基材层的至少一个表面上设置有表面处理层，表面处理层可以是聚合物层或无机物层，也可以是混合聚合物与无机物所形成的层。

无机物层包括无机颗粒和粘结剂，无机颗粒包括氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铪、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钇、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙或硫酸钡中的至少一种。粘结剂包括聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯或聚六氟丙烯中的至少一种。

聚合物层中包含聚合物，聚合物的材料包括聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚偏氟乙烯或聚（偏氟乙烯-六氟丙烯）中的至少一种。

在一些实施方式中，所述二次电池的制备方法包括提供电极组件、注液、封装和化成。在一些实施方式中，所述化成的温度为 40℃ 至 50℃，例如 41℃、42℃、43℃、44℃、45℃、46℃、47℃、48℃ 或 49℃。在一些实施方式中，所述化成的压力为 150kgf 至 250kgf，例如 160kgf、170kgf、180kgf、190kgf、200kgf、210kgf、220kgf、230kgf 或 240kgf。在一些实施方式中，所述化成的充电电流为 0.05C-0.1C，所述化成的放电电流为 0.1C-0.3C。

在一些实施方式中，所述化成包括：在温度为 40℃-50℃ 例如 45℃、压力为 150kgf-250kgf 例如 200kgf 的条件下，0.05C 电流充电至 4.2V 静置 60min，随后 0.1C 充电至 4.2V，然后 0.2C 放电至 3.0V。

在一些实施方式中，所述二次电池为锂二次电池或钠二次电池。在一些实施例中，锂二次电池包括，但不限于：锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池。

在一些实施方式中，二次电池可包括外包装，所述外包装可以是硬壳，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。

在一些实施方式中，所述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。

在一些实施方式中，本申请还提供了一种电池模块。该电池模块包括上述的二次电池。本申请的电池模块采用了上述二次电池，因此至少具有与所述二次电池相同的优势。本申请的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。

在一些实施方式中，本申请还提供了一种电池包，其包括上述电池模块。所述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。

二、装置

本申请还提供了一种装置，所述装置包括上述二次电池、电池模块或电池包中的至少一种。

在一些实施方式中，所述装置包括，但不限于：电动车辆、混合动力电动车辆、插电式混合动力电动车辆、蓄电系统等。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。

在另一些实施方中，所述装置可以是手机、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

测试方法

1. 电池阻抗测试

将锂离子电池在 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下以 1C 恒流放电至 2.5V，再以 0.5C 恒流充电至 4.25V，4.25V 下恒压充电至 0.05C，然后再 1C 恒流放电至 50%SOC，静置 60min，记录静置结束后的电

压 U1, 再以 2C 恒流放电 10s, 记录放电结束后电压 U2, 2C 电流记为 I, 静置 60min。按公式 $DCR=(U1-U2)/I$, 计算电池在 50%SOC 下的放电 DCR。

2. 电池高温循环性能测试

在 45℃ 条件下, 将锂离子电池以 0.5C 恒流充电至 4.25V, 再 4.25V 下恒压充电至 0.05C, 之后再 1C 恒流放电至 2.5V。充放电 400 个循环后, 按以下公式计算 45℃、第 400 次循环后的容量保持率: 第 400 次循环后放电容量/首次循环放电容量 $\times 100\%$ 。

3. 电池 60℃ 存储厚度变化率测试

将锂离子电池在 25℃ 下以 1C 恒流放电至 2.5V, 再以 0.5C 恒流充电至 4.25V, 之后再 4.25V 下恒压充电至 0.05C, 使用 PPG 软包电池测厚仪测试此时电池的厚度记为 a。将电池放置到烘箱当中, 在 60℃ 存储条件下恒压 4.25V 存储 30 天, 测试 30 天之后的厚度记为 b, 厚度膨胀率的计算公式: $(b-a)/a \times 100\%$ 。

4. SEI 膜硫和磷的原子百分含量的测试

将锂离子电池以 0.1C 的电流下放电至 2.5V, 在充满氩气的手套箱中进行锂离子电池拆卸得到电极极片。将得到的负极极片裁剪成 8mm $\times$ 8mm 大小的测试样品, 并用低沸点的碳酸二甲酯 (DMC) 溶剂进行浸泡清洗半小时, 待完全干燥后, 粘贴于 XPS 的样品台上, 使负极活性材料层的背离集流体的表面朝上, 在没有暴露于大气中的条件下进行测量。具体测试条件和步骤如下:

使用单晶体光谱 AlK α 射线, 至于 X 射线点, 使用输出为 10KV 和 22mA 的 1000 $\times$ 1750 μ m 的椭圆形式, 选择溅射刻蚀时间为 0 秒时的数据, 对于中性碳 C1s 使用 284.8eV, 且至于数据处理例如峰值区分, 使用 3 点光滑, 峰面积测量, 本底扣除和峰值合成, 以计算硫和磷的原子百分含量。

实施例 1

正极制备步骤为: 将正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、导电剂碳纳米管/乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯 PVDF, 按重量比例 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$: CNT/Super-P : PVDF=95 : 2.0/1.0 : 2 在 N-甲基吡咯烷酮 NMP 溶剂体系中充分匀浆后, 涂布于 12 μ m 厚的涂铝集流体上烘干、辊压, 得到正极极片。

负极制备步骤为: 将负极活性材料硅氧 (SiO_x , $0.5 \leq x \leq 1.5$) -石墨复合物 (复合物中硅氧与石墨的质量比为 14 : 86)、导电剂乙炔黑、粘结剂丁苯橡胶 SBR、增稠剂羧甲基纤维

素钠 CMCNa、聚丙烯酸 PAA 按重量比例 96 : 2 : 1.5 : 1 : 0.5 在去离子水中充分匀浆后，涂布于 8μm 厚铜集流体表面，烘干、辊压、分条后得到负极极片。

隔膜：采用 PP/PE/PP 三层复合隔膜。

5 电解液的配制：在充满氩气的手套箱（H₂O<0.1ppm，O₂<0.1ppm）中，将锂盐 LiPF₆ 和溶剂 EC/DEC/EMC=25/20/55 按照一定的比例混合均匀，配置成 1M 的溶液，最后按照负极活性材料的质量加入表 1 用量的含硫添加剂（相对于 100g 负极活性材料添加 0.435g DTD）和含磷添加剂（相对于 100g 负极活性材料添加 0.435gLiDFP），搅拌均匀后得到实施例 1 的锂离子电池电解液。

10 锂离子电池的制备：将制得的正极极片、隔膜、负极极片按顺序叠好，使隔膜处于正负极极片中间，卷绕得到裸电芯；将裸电芯置于铝塑膜外包装中，经过充分干燥后注入配制好的锂离子电池电解液，电池经过 45℃搁置 48h、高温夹具化成（化成条件是：温度 45℃、压力 210kgf、0.05C 电流充电至 4.2V 静置 60min，随后 0.1C 充电至 4.2V，然后 0.2C 放电至 3.0V，如此，重复两次）和二次封口后，进行常规分容，最后得到额定容量~4Ah 的锂离子电池。

15 实施例 2 至实施例 16 以及对比例 1 至对比例 8

实施例 2 至实施例 16 以及对比例 1 至对比例 8 是在实施例 1 的基础上通过调整电解液中添加剂的种类和含量、负极极片的压实密度和单面面密度（其中负极片压实密度通过控制负极辊压压力来调整、负极片单面面密度通过控制涂布刀表厚度来调整）来实现的，具体调整措施和详细数据见表 1。

20 实施例 17

实施例 17 是在实施例 6 的基础上，调整了锂盐，将 1M 的 LiPF₆ 锂盐替换成 0.3M LiPF₆ 和 0.7M LiFSI 的组合锂盐。

表 1

实施例及对比例	电解液		负极极片			
	含硫添加剂 g/100g 负极活性材料	含磷添加剂 g/100g 负极活性材料	压实密度 g/cm ³	辊压压力 ton/cm	单面面密度 mg/cm ²	涂布刀表厚度 μm
实施例 1	0.435gDTD	0.435gLiDFP	1.65	0.67	8.80	80
实施例 2	0.870gDTD	0.435gLiDFP	1.65	0.67	8.80	80
实施例 3	2.610gDTD	0.435gLiDFP	1.65	0.67	8.80	80

实施例 4	0.870gDTD+0.435gPS	0.435gLiDFP	1.65	0.67	8.80	80
实施例 5	1.740gDTD+0.435gPS	0.435gLiDFP	1.65	0.67	8.80	80
实施例 6	0.870gDTD+0.870gPS	0.435gLiDFP	1.65	0.67	8.80	80
实施例 7	0.870gDTD+0.870gMMDS	0.435gLiDFP	1.65	0.67	8.80	80
实施例 8	1.740gDTD+0.435gMMDS	0.435gLiDFP	1.65	0.67	8.80	80
实施例 9	0.870gDTD+0.870gPST	0.435gLiDFP	1.65	0.67	8.80	80
实施例 10	1.740gDTD+0.435gPST	0.435gLiDFP	1.65	0.67	8.80	80
实施例 11	0.870gDTD+0.870gPS	0.870gLiDFP	1.65	0.67	8.80	80
实施例 12	0.870gDTD+0.870gPS	1.305gLiDFP	1.65	0.67	8.80	80
实施例 13	0.870gDTD+0.870gPS	1.740gLiDFP	1.65	0.67	8.80	80
实施例 14	0.870gDTD+0.870gPS	0.435gLiDFOP	1.65	0.67	8.80	80
实施例 15	0.870gDTD+0.870gPS	0.435gLiDFP	1.65	0.67	8.80	80
实施例 16	0.870gDTD+0.870gPS	0.435gLiDFP	1.65	0.67	8.80	80
实施例 17	0.870gDTD+0.870gPS	0.435gLiDFP	1.65	0.67	8.80	80
对比例 1	-	-	1.65	0.67	8.80	80
对比例 2	0.435gDTD	-	1.65	0.67	8.80	80
对比例 3	-	0.435gLiDFP	1.65	0.67	8.80	80
对比例 4	6.090gDTD	0.435gLiDFP	1.65	0.67	8.80	80
对比例 5	2.610gDTD+2.610gPS	0.435gLiDFP	1.82	0.75	8.80	80
对比例 6	1.574gDTD+1.574gPS	4.722gLiDFP	1.65	0.67	8.80	80
对比例 7	0.870gDTD+0.870gPS	0.435gLiDFP	1.65	0.67	10.3	100

实施例 1-17 和对比例 1-7 的电池性能测试结果见表 2。

表 2

实施例及对比例	SEI 膜			锂离子电池性能		
	硫的原子含量 S	磷的原子含量 P	2S+P/5	DCR/ mΩ	45℃循环 400 次后容量保持率/%	60℃存储 30 天后电池厚度变化率/%
实施例 1	1.4	4.5	3.7	32.4	75.4	7.1
实施例 2	1.9	4.3	4.66	34.1	77.2	6.8

实施例 3	3.8	4.1	8.42	36.8	74.9	6.2
实施例 4	2.2	4.2	5.24	33.5	83.5	6.1
实施例 5	3.6	3.9	7.98	35.2	82.7	5.8
实施例 6	2.4	4.2	5.64	35.7	83.5	4.1
实施例 7	2.3	4.2	5.44	33.9	85.0	4.5
实施例 8	3.2	4.0	7.2	36.0	84.3	5.7
实施例 9	2.4	4.4	5.68	35.4	80.6	5.1
实施例 10	3.0	4.1	6.82	36.6	81.1	5.3
实施例 11	2.5	4.9	5.98	35.1	83.4	4.4
实施例 12	2.2	5.2	5.44	34.5	82.2	5.5
实施例 13	2.5	6.1	6.22	34.6	78.9	5.0
实施例 14	2.7	4.3	6.26	35.5	80.5	6.7
实施例 15	2.1	3.8	4.96	34.2	80.8	5.2
实施例 16	3.1	4.6	7.12	35.3	81.3	4.7
实施例 17	2.7	2.3	5.86	34.4	83.8	4.3
对比例 1	0	3.3	0.66	39.1	Fail*	11.8
对比例 2	1.1	3.3	2.86	36.2	63.6	10.9
对比例 3	0	4.6	0.92	33.9	Fail	12.5
对比例 4	6.4	3.7	13.54	43.8	Fail	6.8
对比例 5	7.2	3.6	15.12	45.7	Fail	4.4
对比例 6	4.1	16.1	11.42	39.2	75.3	14.3
对比例 7	4.5	5.9	10.18	36.6	66.9	4.5

*：表示电池在循环 400 圈前的某一圈容量保持率就已低于 60%。

虽然已经说明和描述了本申请的一些示例性实施方式，然而本申请不限于所公开的实施方式。相反，本领域普通技术人员将认识到，在不脱离如所附权利要求中描述的本申请的精神和范围的情况下，可对所描述的的实施方式进行一些修饰和改变。

权 利 要 求 书

1. 一种二次电池，包括正极、负极和电解液，其中，

所述电解液包括含硫添加剂和含磷添加剂；

5 所述负极包括负极活性材料层以及位于所述负极活性材料层表面的固体电解质界面膜，采用 X 射线光电子能谱仪测试，所述固体电解质界面膜中硫的原子百分含量为 S%，磷的原子百分含量为 P%，其中， $2.5 \leq 2S + P \leq 10$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的二次电池，其特征在于， $0.1 \leq S \leq 8$ ，和/或， $0.1 \leq P \leq 15$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的二次电池，其特征在于， $0.5 \leq S \leq 5$ ，和/或， $0.5 \leq P \leq 10$ 。

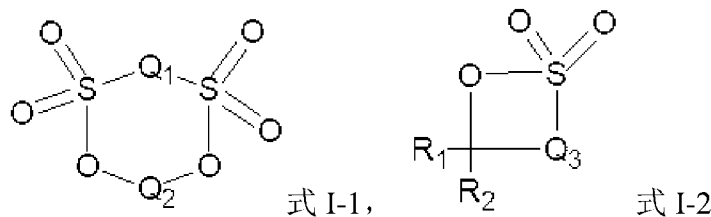
10 4. 根据权利要求 1 或 2 所述的二次电池，其特征在于，相对于每 100g 负极活性材料，所述含磷添加剂的含量为 0.01-4.5g。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的二次电池，其特征在于，相对于每 100g 负极活性材料，所述含硫添加剂的含量为 0.1-6g。

15 6. 根据权利要求 1 或 2 所述的二次电池，其特征在于，所述负极的极片压实密度为 1.5-1.8g/cm³；和/或，
所述负极的极片单面面密度为 6-10mg/cm²。

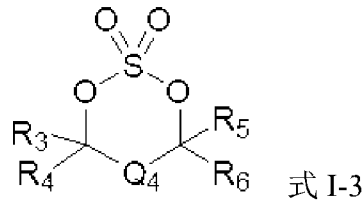
7. 根据权利要求 1 或 2 所述的二次电池，其特征在于，所述含磷添加剂包括选自磷酸锂盐中的至少一种，和/或，所述含硫添加剂包括选自磺酸酯、硫酸酯和亚硫酸酯中的至少一种，其中，

20 所述磺酸酯包括式 I-1 和式 I-2 所示的化合物中的至少一种，



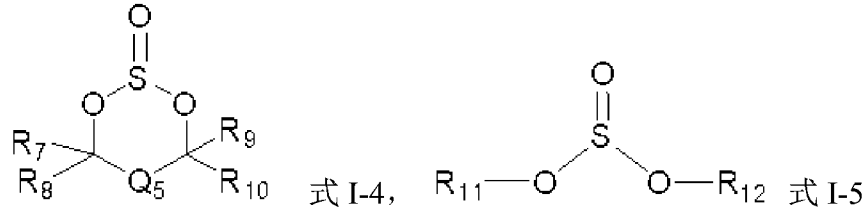
式 I-1 中，Q₁ 和 Q₂ 独立地选自 C1-C6 亚烷基，式 I-2 中，R₁、R₂ 独立地选自氢原子或 C1-C6 烷基，Q₃ 选自 C1-C6 亚烷基、C2-C6 亚烯基；

所述硫酸酯包括式 I-3 所示的化合物中的至少一种，



式 I-3 中, R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 独立地选自氢原子或 C1-C6 烷基, Q_4 不存在或 Q_4 选自 C1-C6 亚烷基;

所述亚硫酸酯包括式 I-4 和式 I-5 所示的化合物中的至少一种,



式 I-4 中, R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 独立地选自氢原子或 C1-C6 烷基, Q_5 不存在或 Q_5 选自 C1-C6 亚烷基, 式 I-5 中, R_{11} 和 R_{12} 独立地选自 C1-C6 烷基。

8. 根据权利要求 7 所述的二次电池, 其特征在于, 所述含磷添加剂包括选自二氟二草酸磷酸锂、四氟草酸磷酸锂、三草酸磷酸锂和二氟磷酸锂中的至少一种; 和/或,

所述磺酸酯包括甲基二磺酸亚甲酯、乙基二磺酸亚乙酯、甲基二磺酸亚丙酯、1,3-丙烷磺内酯、1-丙烯-1,3-磺酸内酯和 1,4-丁烷磺内酯中的至少一种,

所述硫酸酯包括硫酸乙烯酯、4-甲基硫酸亚乙酯、4-乙基硫酸亚乙酯、4-丙基硫酸亚乙酯和硫酸丙烯酯中的至少一种,

所述亚硫酸酯包括亚硫酸亚乙酯、二甲基亚硫酸酯和二乙基亚硫酸酯中的至少一种。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的二次电池, 其特征在于, 所述电解液包括锂盐, 所述锂盐包括六氟磷酸锂, 所述六氟磷酸锂的浓度为 0.3-1.2mol/L; 和/或,

所述电解液包括溶剂, 所述溶剂包括链状碳酸酯和/或环状碳酸酯, 基于所述溶剂的质量, 所述链状碳酸酯和/或环状碳酸酯的质量含量在 90% 以上。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的二次电池, 其特征在于, 所述负极包括选自硅、硅合金、硅氧化合物和硅碳化合物中的至少一种硅基材料, 基于所述负极活性材料的质量, 所述硅基材料的质量含量 g% 满足: $10 \leq g \leq 100$; 和/或,

所述正极包括选自锂镍过渡金属氧化物的活性材料, 所述锂镍过渡金属氧化物的化学式如式 $\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{A}_{(1-m-n)}\text{O}_2$ 所示, 其中, A 选自锰、铝、镁、铬、钙、锆、钼、银或铌中的至少一种, $0.5 \leq m \leq 1$, $0 \leq n \leq 0.5$, $m+n \leq 1$ 。

11. 一种装置，其包括权利要求 1-10 中任一项所述的二次电池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/098028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/131(2010.01)i; H01M10/0567(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i; H01M10/42(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: H01M4/-,H01M10/- 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) CJFD, CNTXT, ENTXTC, WPABS, WPABSC, STN: SEI膜, 板, 层, 二氟磷酸锂, 负极, 界面, 界面膜, 磷, 硫, 硫酸乙烯酯, 膜, 片, 蔚来, 阳极, Vinyl sulfate, DTD, Lithium difluorophosphate, LiDFP, LiPO2F2, SEI, "S", "P", Phosphorus, Sulfur, interfacial, SEI, Membrane, Layer, Sheet, Plate, Negative electrode, Anode		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 116417570 A (NIO BATTERY TECHNOLOGY (ANHUI) CO., LTD.) 11 July 2023 (2023-07-11) description, paragraphs 11-71	1-11
A	CN 116154176 A (NIO BATTERY TECHNOLOGY (ANHUI) CO., LTD.) 23 May 2023 (2023-05-23) description, paragraphs 5, 44-45, 54, 57, and 59-61	1-11
A	CN 112820858 A (BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 18 May 2021 (2021-05-18) description, paragraphs 6-14 and 41, and embodiments 1-6	1-11
A	US 2021083282 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 18 March 2021 (2021-03-18) description, paragraphs 6-8, 18-20, 25-26, 45, 50, and 63-70, and embodiment 1	1-11
A	WO 2011059458 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 19 May 2011 (2011-05-19) embodiment 5 and table 1	1-11
☒ 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 August 2024		Date of mailing of the international search report 21 August 2024
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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	XIE, Jin et al. "Fluorinating the Solid Electrolyte Interphase by Rational Molecular Design for Practical Lithium-Metal Batteries & Supporting Informaiton" <i>Angewandte Chemie International Edition</i> , Vol. 62, No. 29, 16 May 2022 (2022-05-16), 1-8 ISSN: 1433-7851, page 1, right-hand column, paragraph 2 to page 2, right-hand column, paragraph 2, and table S2	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2024/098028

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	116417570	A	11 July 2023	CN	116417570	B	22 August 2023
CN	116154176	A	23 May 2023	CN	116154176	B	25 July 2023
CN	112820858	A	18 May 2021	None			
US	2021083282	A1	18 March 2021	WO	2020108014	A1	04 June 2020
				PT	3686973	T	31 August 2021
				ES	2885348	T3	13 December 2021
				EP	3686973	A1	29 July 2020
				EP	3686973	A4	25 November 2020
				EP	3686973	B1	28 July 2021
WO	2011059458	A1	19 May 2011	JP	2013511127	A	28 March 2013
				JP	5525057	B2	18 June 2014
				EP	2502304	A1	26 September 2012
				EP	2502304	B1	08 July 2015
				US	2012315549	A1	13 December 2012
				US	9147906	B2	29 September 2015
				KR	20120095975	A	29 August 2012

A. 主题的分类

H01M4/131(2010.01)i; H01M10/0567(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i; H01M10/42(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: H01M4/-,H01M10/-

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))

CJFD,CNTEXT,ENTXTC,WPABS,WPABSC,STN:SEI膜,板,层,二氟磷酸锂,负极,界面,界面膜,磷,硫,硫酸乙烯酯,膜,片,蔚来,阳极, Vinyl sulfate,DTD, Lithium difluorophosphate,LiDFP,LiPO2F2,SEI,"S","P",Phosphorus,Sulfur,interfacial,SEI,Membrane,Layer,Sheet,Plate,Negative electrode,Anode

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
PX	CN 116417570 A (蔚来电池科技(安徽)有限公司) 2023年7月11日 (2023 - 07 - 11) 说明书第11-71段	1-11
A	CN 116154176 A (蔚来电池科技(安徽)有限公司) 2023年5月23日 (2023 - 05 - 23) 说明书第5、44-45、54、57、59-61段	1-11
A	CN 112820858 A (北京理工大学) 2021年5月18日 (2021 - 05 - 18) 说明书第6-14、41段, 实施例1-6	1-11
A	US 2021083282 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 2021年3月18日 (2021 - 03 - 18) 说明书第6-8、18-20、25-26、45、50、63-70段, 实施例1	1-11
A	WO 2011059458 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.) 2011年5月19日 (2011 - 05 - 19) 实施例5, 表1	1-11

☒ 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

2024年8月13日

国际检索报告邮寄日期

2024年8月21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

傅雨祺

电话号码 (+86) 010-53962660

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

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
A	JIN XIE et al. "Fluorinating the Solid Electrolyte Interphase by Rational Molecular Design for Practical Lithium–Metal Batteries & supporting informaiton" Angewandte Chemie International Edition, 第62卷，第29期，2022年5月16日 (2022 - 05 - 16)，1–8 ISSN: 1433–7851, 第1页右栏第2至第2页右栏第2段，tableS2	1–11

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/098028

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	116417570	A	2023年7月11日	CN	116417570	B	2023年8月22日
CN	116154176	A	2023年5月23日	CN	116154176	B	2023年7月25日
CN	112820858	A	2021年5月18日	无			
US	2021083282	A1	2021年3月18日	WO	2020108014	A1	2020年6月4日
				PT	3686973	T	2021年8月31日
				ES	2885348	T3	2021年12月13日
				EP	3686973	A1	2020年7月29日
				EP	3686973	A4	2020年11月25日
				EP	3686973	B1	2021年7月28日
WO	2011059458	A1	2011年5月19日	JP	2013511127	A	2013年3月28日
				JP	5525057	B2	2014年6月18日
				EP	2502304	A1	2012年9月26日
				EP	2502304	B1	2015年7月8日
				US	2012315549	A1	2012年12月13日
				US	9147906	B2	2015年9月29日
				KR	20120095975	A	2012年8月29日