

(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6月10日 (10.06.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/108994 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 2/02 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/122732

(22) 国际申请日: 2019年12月3日 (03.12.2019)

(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: 董苗苗 (DONG, Miaomiao); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 张辰辰 (ZHANG, Chenchen); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京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)。

(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, 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:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: SECONDARY BATTERY AND DEVICE CONTAINING SAME

(54) 发明名称: 二次电池及含有该二次电池的装置

(57) Abstract: The present invention relates to a secondary battery. The secondary battery comprises an outer packaging bag and a battery cell disposed inside of the outer packaging bag. The battery cell comprises a positive electrode plate, a negative electrode plate, and a separator. The positive electrode plate comprises a positive electrode current collector and a positive electrode film disposed on at least one surface of the positive electrode current collector and comprising a positive electrode active material. The negative electrode plate comprises a negative electrode current collector and a negative electrode film disposed on at least one surface of the negative electrode current collector and comprising a negative electrode active material. The invention is characterized in that the positive electrode active material comprises one or more of lithium nickel cobalt manganese oxide and lithium nickel cobalt aluminum oxide, and at least part of the positive electrode active material comprises single crystal particles; the negative electrode active material includes a silicon-based material and a graphite material; and the seal width on the outer packaging bag is 3-8mm.

(57) 摘要: 本申请涉及一种二次电池, 包括外包装袋以及设置在外包装袋内的电芯, 所述电芯包括正极极片、负极极片和隔离膜, 所述正极极片包括正极集流体以及设置在所述正极集流体的至少一个表面上且包括正极活性材料正极膜层; 所述负极极片包括负极集流体以及设置在所述负极集流体的至少一个表面上且包括负极活性材料的负极膜层; 其特征在于: 所述正极活性材料包括锂镍钴锰氧化物及锂镍钴铝氧化物中的一种或几种, 且所述正极活性材料中至少一部分包括单晶颗粒; 所述负极活性材料包含硅基材料和石墨材料; 并且所述外包装袋上的封印宽度为3mm~8mm。

WO 2021/108994 A1

二次电池及含有该二次电池的装置

5 技术领域

本申请属于电化学技术领域，更具体地，本申请涉及一种二次电池及含有该二次电池的装置。

背景技术

10 二次电池作为新型高电压、高能量密度的可充电电池，具有重量轻、能量密度高、无污染、无记忆效应、使用寿命长等突出特点，是新能源电池发展的一大趋势。

目前，使用克容量高的硅基材料作为负极活性材料在提升二次电池的能量密度方面具有极大的优势。但是，在充放电过程中负极活性材料存在
15 体积膨胀收缩的问题，尤其是含有硅基材料的负极活性材料在充放电过程中容易发生剧烈的体积膨胀和收缩，限制了电池的长期使用。在二次电池采用袋式外包装时，以上问题显得尤为突出。

有鉴于此，确有必要提供一种能够解决上述问题的二次电池。

20 发明内容

鉴于背景技术中存在的问题，本申请第一方面提供一种二次电池，所述二次电池在较高能量密度的前提下，能够同时兼具较好的高温存储性能和安全性能。

为实现上述发明目的，本申请第一方面提供的二次电池，包括外包装袋以
25 及设置在外包装袋内的电芯，所述电芯包括正极极片、负极极片和隔离膜，所述正极极片包括正极集流体以及设置在所述正极集流体的至少一个表面上且包括正极活性材料的正极膜层；所述负极极片包括负极集流体以及设置在所述负极集流体的至少一个表面上且包括负极活性材料的负极膜层；其中

所述正极活性材料包括锂镍钴锰氧化物及锂镍钴铝氧化物中的一种或几种，且所述正极活性材料中至少一部分包括单晶颗粒；其中所述负极活性材料包含硅基材料和石墨材料；并且所述外包装袋上的封印宽度为3mm~8mm。

5 相对于现有技术，本申请至少包括如下有益效果：

在本申请的二次电池包含特定种类的正极活性材料和负极活性材料，且通过将外包装袋的封印宽度控制在一定范围内，可以使电池在拥有较高能量密度的前提下既能有足够的过流能力，又能够保证极耳焊接位具有较好的抗拉伸能力，从而有效改善电池的高温存储性能和安全性能。

10

具体实施方式

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，以下结合具体实施例对本申请进行详细说明。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。

15 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
20 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。

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”的含义是两种及两种以上。

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
25 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。

本申请的二次电池，包括外包装袋以及设置在外包装袋内的电芯，所述电芯包括正极极片、负极极片和隔离膜，所述正极极片包括正极集流体

以及设置在所述正极集流体的至少一个表面上且包括正极活性材料的正极膜层；所述负极极片包括负极集流体以及设置在所述负极集流体的至少一个表面上且包括负极活性材料的负极膜层；其中，所述正极活性材料包括锂镍钴锰氧化物及锂镍钴铝氧化物中的一种或几种，且所述正极活性材料中至少一部分包括单晶颗粒；其中所述负极活性材料包含硅基材料和石墨材料；并且其中所述外包装袋上的封印宽度为 3mm~8mm。

发明人通过大量研究发现，当二次电池的负极活性材料中含有特定种类的正极活性材料和负极活性材料，并同时将外包装袋的封印宽度控制在特定范围内，可以使电池在具有较高能量密度的前提下，同时兼顾较好的高温存储性能和安全性能。

在本申请的二次电池中，外包装袋上的封印区域是影响电池的安全性能的一个重要因素。在本申请的涉及二次电池的上下文中，“封印区域”是指通过将正极极片、负极极片、隔离膜和电解液装入由例如薄膜形成的包装袋中，然后将其四周进行密封而形成的彼此结合到一起的区域。在封印区域中，封印宽度是指外包装相互接触并结合到一起的区域的宽度。将封印区域的宽度控制在一定范围内，既可以保证在电芯要求容量下足够的过流能力，又能够保证极耳焊接位具有较好的抗拉伸能力，从而兼顾电芯在高能量密度下的电性能和安全性能。优选地，在本申请的二次电池中，外包装袋上的封印宽度为 3mm~8mm，优选为 3mm~5mm。

在本申请的二次电池中，优选地，所述封印宽度与所述电芯的长度的比值为 0.01~0.02。

本申请的发明人还发现，满足如下条件的封印区域的封装强度 F ： $30N \leq F \leq 200N$ ，优选 $40N \leq F \leq 100N$ ，能够保证电芯在高温产气情况下的完整性并起到抑制产气的作用。

在本申请的二次电池中，正极活性材料包括锂镍钴锰氧化物及锂镍钴铝氧化物中的一种或几种，且所述正极活性材料中至少一部分包括单晶颗粒。单晶颗粒形式的正极活性材料可以提高正极极片整体的压实密度和延展性，同时降低正极活性材料与电解液之间的接触面积，减少界面副反应的发生，降低产气量，进一步改善锂离子电池的循环性能。

在本申请的实施方式中，优选地，所述单晶颗粒在所述正极活性材料中的质量占比 $\leq 30\%$ ；更优选为 $10\% \sim 20\%$ 。单晶颗粒在正极活性材料中的质量占比过大会影响电池的循环性能。

在本申请的一些实施方式中，所述正极活性材料的平均粒径为
5 $8\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ ，优选为 $8.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。

在本申请的实施方式中，优选地，所述正极活性材料包括通式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{M}'_e\text{O}_f\text{A}_g$ 或表面至少一部分设置有包覆层的 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{M}'_e\text{O}_f\text{A}_g$ 中的一种或几种，其中， $0.8 \leq a \leq 1.2$ ， $0.5 \leq b < 1$ ， $0 < c < 1$ ， $0 < d < 1$ ， $0 \leq e \leq 0.1$ ， $1 \leq f \leq 2$ ， $0 \leq g \leq 1$ ，M选自Mn、Al中的一种或几种，M'选自Zr、Al、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti、B中的一种或几种，A选自N、F、S、Cl中的一种或几种。除了上述材料之外，正极活性材料还可以包括锂镍氧化物、锂锰氧化物、磷酸铁锂、磷酸锰锂、磷酸锰铁锂、钴酸锂及其改性化合物，但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作锂离子电池正极活性物质的传统公知的材料。这些
10 正极活性物质可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。优选地，正极活性材料可选自 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.805}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.095}\text{O}_2$ 及其组合。

在本申请的二次电池中，优选地，所述硅基材料在所述负极活性材料中的质量占比 $\leq 40\%$ ；更优选地，所述硅基材料在所述负极活性材料中的质量占比为 $15\% \sim 30\%$ 。
20

在二次电池的充放电过程中，离子在负极活性材料颗粒内部发生固相传导，通常负极活性材料颗粒越小，活性离子在其内部的扩散路径就越短，这样可以减少副反应的发生，从而提高电池的高温存储产气性能。而负极活性物质的颗粒越大，越有利于提升负极活性物质的克容量，从而有效提升电池的能量密度。因此合理的设计负极活性材料的平均粒径非常重要，其可在一定程度上实现电池同时兼顾较高能量密度以及高温存储性能。优选地，所述负极活性材料的平均粒径为 $7\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ ，优选为
25 $9\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 。

在本申请的二次电池中，可以对正负极膜层的孔隙率进行设计，以保证电芯较好的电子和离子传输。在电池的充放电过程中，离子在多孔极片膜层发生液相传导（包括液相扩散与电迁移）。因此，极片膜层的孔隙率会对电子和离子的传输造成影响。通常，极片膜层的孔隙率越大，电解液的浸润性越好，液相扩散速度越高，在大倍率充电中，离子更容易得到还原，从而避免金属枝晶的形成。而孔隙率过大，电池的能量密度等会有很明显的影
5 响；孔隙率过小，不利于电解液的浸润，液相的扩散速率也会受到影响，从而影响电池的循环性能。因此，对极片膜层的孔隙率也有一定的要求，需要满足一定的范围才能既保证被电解液充分浸润又能防止产生过多的副反应。优选地，所述正极膜层的孔隙率 $P_{正}$ 满足： $6\% \leq P_{正} \leq 15\%$ 。所述负极膜层的孔隙率 $P_{负}$ 满足： $15\% \leq P_{负} \leq 25\%$ 。

在本申请的二次电池中，还可以对正负极膜层的压实密度进行设计，以保证二次电池具有改善的循环寿命。在二次电池中，正负极膜层的压实密度均较高时，可以减少电芯副反应发生，从而提高电池体积能量密度。但是正负极膜层的压实密度不能过高。如果负极膜层的压实密度过高，导致电解液不能完全浸润，继而放电过程中锂离子无法通过电解液的介质嵌入负极活性材料中，没有足够的电解液修复 SEI 膜，导致二次电池的循环寿命降低。同样的，如果正极膜层的压实密度过高，电解液无法完全浸润到正极膜层中，锂离子在充电过程中无法脱出，进而使锂离子电池的循环寿命降低。更重要的是，正极颗粒在压实过程中可能破碎，导致新的接触界面和新的副反应产物生成。优选地，所述正极膜层的压实密度 $PD_{正}$ 满足 $3.3 \text{ g/cm}^3 \leq PD_{正} \leq 3.6 \text{ g/cm}^3$ ，优选为 $3.4 \text{ g/cm}^3 \leq PD_{正} \leq 3.5 \text{ g/cm}^3$ ；所述负极膜层的压实密度满足 $1.6 \leq PD_{负} \leq 1.75 \text{ g/cm}^3$ ，优选为 $1.65 \leq PD_{负} \leq 1.7$ 。

本说明书中涉及的各种参数具有本领域公知的通用含义，可以按本领域公知的方法进行测量。例如，可以按照在本申请的实施例中给出的方法进行测试。

根据本申请的二次电池的构造和制备方法本身是公知的。通常，二次电池包括外包装袋以及设置在外包装袋内的电芯和电解液，所述电芯包括正极极片、负极极片和隔离膜。正负极极片浸在电解液中，离子以电解液

为介质在正负极之间运动，实现电池的充放电。为避免正负极通过电解液发生短路，需要用隔离膜将正负极膜层分隔。

在根据本申请的二次电池中，隔离膜以及电解液的具体种类及组成均不受到具体的限制，可根据实际需求进行选择。

5 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。

当电池为锂离子电池时，作为非水电解液，通常使用在有机溶剂中溶解的锂盐溶液。锂盐例如是 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 等无机锂盐、或者 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、
10 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3(n \geq 2)$ 等有机锂盐。非水电解液中使用的有机溶剂例如是碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯等环状碳酸酯，碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙酯等链状碳酸酯，丙酸甲酯等链状酯， γ -丁内酯等环状酯，二甲氧基乙烷、二乙醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚等链状醚，四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等环状醚，乙
15 腈、丙腈等腈类，或者这些溶剂的混合物。

以下，以锂离子二次电池为例来简要说明本申请的二次电池。

首先，按照本领域常规方法制备电池正极极片。通常，在上述正极活性材料中，需要添加导电剂（例如 Super P 等）、粘结剂（例如 PVDF）等。视需要，也可以添加其他添加剂，例如 PTC 热敏电阻材料等。通常将
20 这些材料混合在一起分散于溶剂（例如 NMP）中，搅拌均匀后均匀涂覆在正极集流体上，烘干后即得到正极极片。可以使用铝箔等金属箔或多孔金属板等材料作为正极集流体。优选使用铝箔。

本申请的负极极片可以采用本领域的公知方法进行制备。通常，将负极活性材料以及可选的导电剂（例如 Super P 等）、粘结剂（例如 SBR
25 等）、其他可选添加剂（例如 PTC 热敏电阻材料）等材料混合在一起分散于溶剂（例如去离子水）中，搅拌均匀后均匀涂覆在负极集流体上，烘干后即得到含有负极膜层的负极极片。可以使用铜箔等金属箔或多孔金属板等材料作为负极集流体。优选使用铜箔。

在上述正负极极片中，正负极膜层中活性材料的占比不宜过低，否则会导致容量过低；活性材料的占比也不宜过高，否则会导致导电剂和粘结剂减少，极片导电性和与集流体的粘合程度降低，进而导致电芯电性能下降。

5 值得注意的是，在制备正负极极片时，集流体可以双面涂布也可以单面涂布。当电极集流体双面涂布时，各参数都是针对某个单面电极膜层测定的。

最后，将正极膜层、隔离膜、负极膜层按顺序叠好，使隔离膜处于正负极膜层之间起到隔离的作用，然后卷绕得到裸电芯；将裸电芯置于外包装中，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。

与传统的二次电池相比，本申请可以允许二次电池在具有较高能量密度的前提下，改善电池的高温存储性能和循环寿命。因此，对于制造电芯具有非常重要的意义。

15 本申请第二方面提供一种装置，其包括本申请第一方面所述的任意一种或几种二次电池。所述二次电池可以用作所述装置的电源。优选地，所述装置可以但不限于是移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、机动车辆（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。

20 以下结合实施例进一步说明本申请的有益效果。

实施例

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，以下结合实施例进一步详细描述本申请。但是，应当理解的是，本申请的实施例仅仅是为了解释本申请，并非为了限制本申请，且本申请的实施例并不局限于说明书中给出的实施例。实施例中未注明具体实验条件或操作条件的按常规条件制作，或按材料供应商推荐的条件制作。

一、用于测试的电池的制备

实施例 1-17 和对比例 1-8 的电池均按照下述方法进行制备：

A) 正极极片的制备：

5 将正极活性材料（成分详见表 1）、导电剂（Super P）、粘结剂（PVDF）等按 96:2:2 比例进行混合，加入溶剂（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；将正极浆料均匀涂覆于正极集流体铝箔上；将涂覆有正极浆料的正极集流体在室温晾干后转移至烘箱干燥，然后经过冷压、分切等工序得到正极极片。正极膜片的压实密度为 3.45g/cm³，面密度为 0.313g/1540.25mm²。

10 B) 负极膜层的制备：

将负极活性材料（成分详见表 1）、导电剂（Super P）、CMC-Na（羧甲基纤维素钠）、粘接剂（丁苯橡胶）按质量比 94.5: 1.5: 1.5: 2.5 进行混合，与溶剂（去离子水）在真空搅拌机作用下混合均匀制备成负极浆料，将负极浆料均匀涂覆在负极集流体铜箔上，将涂覆有负极浆料的负
15 极集流体在室温晾干后转移至烘箱干燥，然后经过冷压、分切等工序得到负极极片。负极膜片的压实密度为 1.70g/cm³，面密度为 0.125g/1540.25mm²。

C) 电解液的制备：

20 将碳酸亚乙酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）按照体积比 1:1:1 进行混合，接着将充分干燥的电解质（成分详见表 1）按照 1mol/L 的比例溶解于混合有机溶剂中，配制成电解液。

D) 隔离膜：

选用 12 微米的聚乙烯薄膜。

E) 电池的组装：

25 将上述正极膜层、隔离膜、负极膜层按顺序叠好，使隔离膜处于正、负极膜层之间起到隔离的作用，然后卷绕得到电芯；将电芯置于外包装袋中，将上述制备好的电解液注入到干燥后的电芯中，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，获得锂离子二次电池。锂离子二次电池的外包装尺寸：厚*宽*长=10.8mm*102.8mm*308.4mm。

二、参数的测定

1. 封印宽度

通过飞林尺测量封印区的长度和宽度。

5

2. 封印强度

用拉力机测试封印区强度：在各实施例和对比例的外包装袋封印区上取长度为 8mm 的样品，各取 5 组，将样品置于夹具中间，上下端分别用夹具夹紧，以 50 mm/min 的速度进行拉伸，并拉伸至封印区断裂，记录拉力值，5 组样品测试的平均值即为封印强度。

10

3. 电芯的长度

通过万分尺测量组装好的二次电池中的电芯的长度。

4. 正/负极膜层的压实密度 $D_{\text{正/负}}$ (单位 g/cm^3)

15

步骤 1)：分别通过标准天平称量负极膜层质量、通过直尺测量负极膜层涂布面积，然后可计算正/负极膜层单位面积质量 (g/cm^2)。

步骤 2)：根据正/负极膜层压实密度 $D_{\text{正/负}} = \text{正/负极膜层单位面积的质量} (\text{g}/\text{cm}^2) / \text{正/负极膜层厚度} (\text{cm})$ ，计算得出正/负极膜层压实密度 $D_{\text{正/负}}$ ，其正/负极膜层厚度可通过万分尺测量。

20

5. 正/负极活性材料的平均粒径 (单位微米)

使用激光衍射粒度分布测量仪(Malvern Mastersizer 3000)，依据粒度分布激光衍射法 GB/T19077-2016，测量出粒径分布，得到平均粒径。

25

6. 正/负极膜层孔隙率 P

按照 GB/T24586，采用气体置换法测量。孔隙率 $P = (V1 - V2) / V1 * 100\%$ ，其中 V1 是样品的表观体积，V2 是样品的真实体积。

三、电池性能测试

30

将上述实施例 1-9 与对比例 1-3 按照下列方法测试各项电池性能。

1. 锂离子电池在 60°C 下的存储性能

在各实施例和对比例中分别取 10 组样品，进行下述测试：

5 将各样品在室温下以 1/3C 恒流充电至 4.2V，然后恒压 4.2V 充电至电流为 0.05C，测试电池的体积 V_0 ；之后将各样品放入 60°C 的恒温箱，储存 50 天后，取出电池测试其体积并记为 V_{50} 。

锂离子电池高温存储 50 天后的体积膨胀率(%)= $(V_{50}-V_0)/V_0 \times 100\%$ 。

取各样品体积膨胀率的平均值，并记录数据。

10 2. 电池漏液个数：

在上述测试 60°C 下存储性能的过程中，每隔 5 天查看一次各样品，通过检查电池外观判断是否漏液，共查看 10 次，统计漏液电池的数量占比。

15 3. 实际能量密度测试

在 25°C 下，将实施例和对比例制备得到的锂离子电池以 1/3C 倍率满充、以 1/3C 倍率满放，记录此时的实际放电能量；在 25°C 下，使用电子天平对该锂离子电池进行称重；锂离子电池 1/3C 实际放电能量与锂离子电池重量的比值即为锂离子电池的实际能量密度。

20

四、各实施例、对比例测试结果

按照上述方法分别制备实施例 1-9 和对比例 1-3 的电池，并测量各项性能参数，结果见下表。

表 1: 根据本申请的实施例 1-9 和对比例 1-3 的锂离子二次电池的参数及其电池性能

序号	正极材料		负极材料		封印宽度 /mm ²	封装强度 /N	实际能 量密度	60°C 存储 50D 体积 膨胀率	漏液电 池个数 占比
	种类	单晶混多晶	单晶的质 量占比	种类					
实施例 1	NCM811	单晶混多晶	20%	SiO+人造石墨	3.5	36.3	304.82	8.2%	0/10
实施例 2	NCM811	单晶混多晶	20%	SiO+人造石墨	4.2	38.4	304.77	8.3%	0/10
实施例 3	NCM811	单晶混多晶	20%	SiO+人造石墨	5.1	42.7	304.67	8.5%	0/10
实施例 5	NCM811	单晶混多晶	20%	SiO+人造石墨	7.2	47.1	304.46	7.4%	0/10
实施例 6	NCM811	单晶混多晶	20%	SiO+人造石墨	8.0	48.8	304.39	7.8%	0/10
实施例 7	NCM811	单晶混多晶	5%	SiO+人造石墨	4.2	38.4	304.77	19.5%	1/10
实施例 8	NCM811	单晶混多晶	10%	SiO+人造石墨	4.2	38.9	304.77	15.6%	1/10
实施例 9	NCM811	单晶混多晶	15%	SiO+人造石墨	4.2	37.6	304.77	11.2%	0/10
对比例 1	NCM811	单晶混多晶	20%	SiO+人造石墨	2.5	30.4	304.87	9.5%	2/10
对比例 2	NCM811	单晶混多晶	20%	SiO+人造石墨	9.0	50.2	303.27	9.2%	0/10
对比例 3	NCM811	纯多晶	/	SiO+人造石墨	4.2	38.2	304.72	25.4%	3/10

从表 1 的测试结果可以看出：

实施例 1-9 和对比例 1-3 可知，当正、负极包含特定的活性材料时，将外包装袋的封印宽度控制在 3mm-8mm 的范围内，获得的电池不仅拥有较高能量密度，而且有效改善了电池的高温存储性能和安全性能。

- 5 还需补充说明的是，根据上述说明书的揭示和指导，本申请所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行适当的变更和修改。因此，本申请并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式，对本申请的一些修改和变更也落入本申请的权利要求的保护范围内。此外，尽管本说明书中使用了一些特定的术语，但这些术语只是为了方便说明，并不对本申请构成任何限制。
- 10

权利要求书

1. 一种二次电池，包括外包装袋以及设置在外包装袋内的电芯，所述电芯包括正极极片、负极极片和隔离膜，所述正极极片包括正极集流体以及设置在所述正极集流体的至少一个表面上且包括正极活性材料的正极膜层；所述负极极片包括负极集流体以及设置在所述负极集流体的至少一个表面上且包括负极活性材料的负极膜层；其特征在于：
- 所述正极活性材料包括锂镍钴锰氧化物及锂镍钴铝氧化物中的一种或几种，且所述正极活性材料中至少一部分包括单晶颗粒；
- 所述负极活性材料包含硅基材料和石墨材料；并且
- 所述外包装袋上的封印宽度为 3mm~8mm。
2. 如权利要求 1 所述的二次电池，其特征在于，所述外包装袋上的封印宽度为 3mm~5mm。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的二次电池，其特征在于，所述外包装袋的封装强度为 30N~200N，优选为 40N~100N。
4. 如权利要求 1-3 任一项所述的二次电池，其特征在于，所述封印宽度与所述电芯的长度的比值为 0.01~0.02。
5. 如权利要求 1-4 任一项所述的二次电池，其特征在于，所述正极活性材料的平均粒径为 8 μ m~12 μ m，优选为 8.5 μ m~10 μ m；和/或，
- 所述负极活性材料的平均粒径为 7 μ m~15 μ m，优选为 9 μ m~12 μ m。
6. 如权利要求 1-5 任一项所述的二次电池，其特征在于，
- 所述正极膜层的压实密度 $PD_{正}$ 满足 $3.3 \text{ g/cm}^3 \leq PD_{正} \leq 3.6 \text{ g/cm}^3$ ，优选为 $3.4 \text{ g/cm}^3 \leq PD_{正} \leq 3.5 \text{ g/cm}^3$ ；和/或，
- 所述负极膜层的压实密度在 $1.6 \leq PD_{负} \leq 1.75 \text{ g/cm}^3$ ，优选为 $1.65 \leq PD_{负} \leq 1.7$ 。
7. 如权利要求 1-6 任一项所述的二次电池，其特征在于，所述正极膜层的孔隙率 $P_{正}$ 满足： $6\% \leq P_{正} \leq 15\%$ ；和/或，所述负极膜层的孔隙率 $P_{负}$ 满足： $15\% \leq P_{负} \leq 25\%$ 。

8. 如权利要求 1-7 任一项所述的二次电池，其特征在于，所述单晶颗粒在所述正极活性材料中的质量占比 $\leq 30\%$ ，优选为 10%~20%。

9. 如权利要求 1 所述的二次电池，其特征在于，所述石墨材料选自人造石墨、天然石墨中的一种或几种。

5 10. 根据权利要求 1 所述的二次电池，其特征在于：所述硅基材料在所述负极活性材料中的质量占比 $\leq 40\%$ ；优选地，所述硅基材料在所述负极活性材料中的质量占比为 15%~30%。

11. 根据权利要求 1 所述的二次电池，其特征在于：所述正极活性材料包括通式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{M}'_e\text{O}_f\text{A}_g$ 或表面至少一部分设置有包覆层的
10 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{M}'_e\text{O}_f\text{A}_g$ 中的一种或几种，其中， $0.8 \leq a \leq 1.2$ ， $0.5 \leq b < 1$ ， $0 < c < 1$ ， $0 < d < 1$ ， $0 \leq e \leq 0.1$ ， $1 \leq f \leq 2$ ， $0 \leq g \leq 1$ ，M 选自 Mn、Al 中的一种或几种，M' 选自 Zr、Al、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti、B 中的一种或几种，A 选自 N、F、S、Cl 中的一种或几种。

12. 根据权利要求 1 所述的二次电池，其特征在于，所述正极活性材料还包括锂镍氧化物、锂锰氧化物、磷酸铁锂、磷酸锰锂、磷酸锰铁锂、
15 钴酸锂及其改性化合物中的一种或几种。

13. 一种装置，其特征在于，包括根据权利要求 1-12 任一项所述的二次电池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/122732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 2/02(2006.01)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; WOTXT; USTXT; CNKI: 二次电池, 正极, 负极, 粒径, 压实密度, 孔隙率, 石墨, 硅, 密封, 宽度, 强度, 单晶, secondary battery, positive electrode, negative electrode, particle size, compacted density, porosity, graphite, silicon, seal, width, strength, single crystal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 108807974 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 13 November 2018 (2018-11-13) description, paragraphs 2-3, 10-74	1-13
Y	CN 106558657 A (SHOWA DENKO PACKAGING CO., LTD.) 05 April 2017 (2017-04-05) description, paragraphs 219-223, 286, 367, 397-400, figures 3-4	1-13
Y	CN 110387090 A (BEIJING NATIONAL BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD.) 29 October 2019 (2019-10-29) description, paragraphs 196-211	1-13
Y	CN 103155207 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 12 June 2013 (2013-06-12) description, paragraphs 677-764	1-13
A	CN 209461494 U (ZHEJIANG TIANNENG ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 01 October 2019 (2019-10-01) entire document	1-13
A	KR 20160060526 A (POLE CO., LTD.) 30 May 2016 (2016-05-30) entire document	1-13
<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 "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 11 August 2020		Date of mailing of the international search report 03 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		Authorized officer
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/122732

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108807974	A	13 November 2018	EP	3588629	A1	01 January 2020
				US	2020006750	A1	02 January 2020
CN	106558657	A	05 April 2017	US	2017092903	A1	30 March 2017
				DE	102016218701	A1	30 March 2017
				KR	20170038163	A	06 April 2017
				US	10109827	B2	23 October 2018
				TW	201712095	A	01 April 2017
				JP	6719880	B2	08 July 2020
				JP	6574366	B2	11 September 2019
				JP	2017076510	A	20 April 2017
				JP	2017068959	A	06 April 2017
CN	110387090	A	29 October 2019	None			
CN	103155207	A	12 June 2013	EP	2629348	A1	21 August 2013
				CN	103155207	B	22 July 2015
				KR	101840499	B1	20 March 2018
				TW	I511351	B	01 December 2015
				HK	1183164	A1	22 January 2016
				JP	WO2012050182	A1	24 February 2014
				KR	20130118867	A	30 October 2013
				JP	2014139945	A	31 July 2014
				US	2013209868	A1	15 August 2013
				JP	2014146603	A	14 August 2014
				JP	6465176	B2	06 February 2019
				JP	6076284	B2	08 February 2017
				JP	5637276	B2	10 December 2014
				JP	2018022690	A	08 February 2018
				WO	2012050182	A1	19 April 2012
				JP	2013258162	A	26 December 2013
				EP	2629348	B1	12 December 2018
				US	9123922	B2	01 September 2015
				JP	2014130845	A	10 July 2014
				JP	5742995	B2	01 July 2015
				TW	201230449	A	16 July 2012
				HK	1183164	A0	13 December 2013
				ID	201501268	A	02 April 2015
CN	209461494	U	01 October 2019	None			
KR	20160060526	A	30 May 2016	None			

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 2/02 (2006.01) i; H01M 10/0525 (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; VEN; EPTXT; WOTXT; USTXT; CNKI: 二次电池, 正极, 负极, 粒径, 压实密度, 孔隙率, 石墨, 硅, 密封, 宽度, 强度, 单晶, secondary battery, positive electrode, negative electrode, particle size, compacted density, porosity, graphite, silicon, seal, width, strength, single crystal</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 108807974 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2018年 11月 13日 (2018 - 11 - 13) 说明书2-3、10-74段</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106558657 A (昭和电工包装株式会社) 2017年 4月 5日 (2017 - 04 - 05) 说明书219-223、286、367、397-400段, 图3-4</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110387090 A (北京国能电池科技股份有限公司) 2019年 10月 29日 (2019 - 10 - 29) 说明书196-211段</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103155207 A (凸版印刷株式会社) 2013年 6月 12日 (2013 - 06 - 12) 说明书677-764段</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 209461494 U (浙江天能能源科技股份有限公司) 2019年 10月 1日 (2019 - 10 - 01) 全文</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 20160060526 A (POLE CO LTD) 2016年 5月 30日 (2016 - 05 - 30) 全文</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 108807974 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2018年 11月 13日 (2018 - 11 - 13) 说明书2-3、10-74段	1-13	Y	CN 106558657 A (昭和电工包装株式会社) 2017年 4月 5日 (2017 - 04 - 05) 说明书219-223、286、367、397-400段, 图3-4	1-13	Y	CN 110387090 A (北京国能电池科技股份有限公司) 2019年 10月 29日 (2019 - 10 - 29) 说明书196-211段	1-13	Y	CN 103155207 A (凸版印刷株式会社) 2013年 6月 12日 (2013 - 06 - 12) 说明书677-764段	1-13	A	CN 209461494 U (浙江天能能源科技股份有限公司) 2019年 10月 1日 (2019 - 10 - 01) 全文	1-13	A	KR 20160060526 A (POLE CO LTD) 2016年 5月 30日 (2016 - 05 - 30) 全文	1-13
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
Y	CN 108807974 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2018年 11月 13日 (2018 - 11 - 13) 说明书2-3、10-74段	1-13																					
Y	CN 106558657 A (昭和电工包装株式会社) 2017年 4月 5日 (2017 - 04 - 05) 说明书219-223、286、367、397-400段, 图3-4	1-13																					
Y	CN 110387090 A (北京国能电池科技股份有限公司) 2019年 10月 29日 (2019 - 10 - 29) 说明书196-211段	1-13																					
Y	CN 103155207 A (凸版印刷株式会社) 2013年 6月 12日 (2013 - 06 - 12) 说明书677-764段	1-13																					
A	CN 209461494 U (浙江天能能源科技股份有限公司) 2019年 10月 1日 (2019 - 10 - 01) 全文	1-13																					
A	KR 20160060526 A (POLE CO LTD) 2016年 5月 30日 (2016 - 05 - 30) 全文	1-13																					
<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:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																							
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2020年 8月 11日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2020年 9月 3日</p>																					
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>张闵</p> <p>电话号码 86-(20)-28950420</p>																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/122732

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	108807974	A	2018年 11月 13日	EP	3588629	A1	2020年 1月 1日
				US	2020006750	A1	2020年 1月 2日
CN	106558657	A	2017年 4月 5日	US	2017092903	A1	2017年 3月 30日
				DE	102016218701	A1	2017年 3月 30日
				KR	20170038163	A	2017年 4月 6日
				US	10109827	B2	2018年 10月 23日
				TW	201712095	A	2017年 4月 1日
				JP	6719880	B2	2020年 7月 8日
				JP	6574366	B2	2019年 9月 11日
				JP	2017076510	A	2017年 4月 20日
				JP	2017068959	A	2017年 4月 6日
CN	110387090	A	2019年 10月 29日	无			
CN	103155207	A	2013年 6月 12日	EP	2629348	A1	2013年 8月 21日
				CN	103155207	B	2015年 7月 22日
				KR	101840499	B1	2018年 3月 20日
				TW	I511351	B	2015年 12月 1日
				HK	1183164	A1	2016年 1月 22日
				JP	W02012050182	A1	2014年 2月 24日
				KR	20130118867	A	2013年 10月 30日
				JP	2014139945	A	2014年 7月 31日
				US	2013209868	A1	2013年 8月 15日
				JP	2014146603	A	2014年 8月 14日
				JP	6465176	B2	2019年 2月 6日
				JP	6076284	B2	2017年 2月 8日
				JP	5637276	B2	2014年 12月 10日
				JP	2018022690	A	2018年 2月 8日
				WO	2012050182	A1	2012年 4月 19日
				JP	2013258162	A	2013年 12月 26日
				EP	2629348	B1	2018年 12月 12日
				US	9123922	B2	2015年 9月 1日
				JP	2014130845	A	2014年 7月 10日
				JP	5742995	B2	2015年 7月 1日
				TW	201230449	A	2012年 7月 16日
				HK	1183164	A0	2013年 12月 13日
				ID	201501268	A	2015年 4月 2日
CN	209461494	U	2019年 10月 1日	无			
KR	20160060526	A	2016年 5月 30日	无			