



(10) 申请公布号 CN 118435366 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 02

(21) 申请号 202280083414.8

(22) 申请日 2022.07.14

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2024.06.17

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/CN2022/105827 2022.07.14

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02024/011541 ZH 2024.01.18

(71) 申请人 宁德时代新能源科技股份有限公司  
地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇  
新港路2号

(72) 发明人 陈慧玲 韩昌隆 吴则利 郭洁  
姜彬 黄磊 张翠平

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理  
有限责任公司 11258

专利代理师 徐启艳

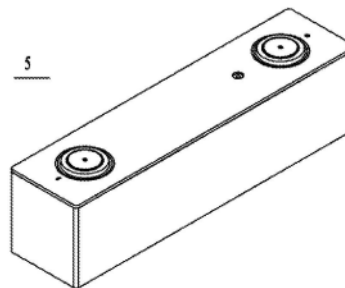
(51) Int. Cl.  
H01M 4/13 (2006.01)

(54) 发明名称

二次电池、电池模块、电池包和用电装置

(57) 摘要

本申请提供了一种二次电池、电池模块、电池包和用电装置。所述二次电池包括正极极片，其包括正极膜层、负极极片、电解液和固态电解质；负极极片包括负极膜层；固态电解质设置于正极膜层和/或负极膜层的表面，固态电解质包括聚合物基质和第一添加剂，第一添加剂被配置为在正极膜层和/或负极膜层的表面形成界面膜，其中，聚合物基质的相对于固态电解质的总质量的质量百分含量记为A%；第一添加剂的相对于固态电解质的总质量的质量百分含量记为B%，二次电池满足： $0.1 \leq B/A \leq 19$ ；本申请将固态电解质和液态电解质配合使用，能够兼顾固态电解质的优点和液态电解质的优点，可以改善二次电池的动力学性能、安全性能和循环性能。



## (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1月18日 (18.01.2024)



(10) 国际公布号  
**WO 2024/011541 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
**H01M 4/13** (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/105827
- (22) 国际申请日: 2022年7月14日 (14.07.2022)
- (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)。
- (72) 发明人: 陈慧玲 (CHEN, Huiling); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。  
韩昌隆 (HAN, Changlong); 中国福建省宁德市蕉城

区漳湾镇新港路2号, 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, Fujian 352100 (CN)。郭洁 (GUO, Jie); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。姜彬 (JIANG, Bin); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。黄磊 (HUANG, Lei); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。张翠平 (ZHANG, Cuiping); 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)。

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

(54) 发明名称: 二次电池、电池模块、电池包和用电装置

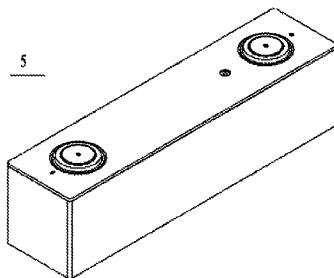


图 1

(57) Abstract: The present application provides a secondary battery, a battery module, a battery pack, and an electrical device. The secondary battery comprises: a positive electrode sheet comprising a positive electrode film layer, a negative electrode sheet, a liquid electrolyte, and a solid electrolyte; the negative electrode sheet comprises a negative electrode film layer; the solid electrolyte is provided on the surface of the positive electrode film layer and/or the surface of the negative electrode film layer; the solid electrolyte comprises a polymer matrix and a first additive; the first additive is configured to form an interface film on the surface of the positive electrode film layer and/or the surface of the negative electrode film layer; the mass percentage content of the polymer matrix relative to the total mass of the solid electrolyte is recorded as A%; the mass percentage content of the first additive relative to the total mass of the solid electrolyte is recorded as B%; and the secondary battery satisfies the following:  $0.1 \leq B/A \leq 19$ . According to the present application, the solid electrolyte and the liquid electrolyte are used in cooperation, such that the advantages of the solid electrolyte and the advantages of the liquid electrolyte can both be achieved, and the dynamic performance, the safety performance, and the cycle performance of the secondary battery can be improved.

(57) 摘要: 本申请提供了一种二次电池、电池模块、电池包和用电装置。所述二次电池包括正极极片, 其包括正极膜层、负极极片、电解液和固态电解质; 负极极片包括负极膜层; 固态电解质设置于正极膜层和/或负极膜层的表面, 固态电解质包括聚合物基质和第一添加剂, 第一添加剂被配置为在正极膜层和/或负极膜层的表面形成界面膜, 其中, 聚合物基质的相对于固态电解质的总质量的质量百分含量记为A%; 第一添加剂的相对于固态电解质的总质量的质量百分含量记为B%, 二次电池满足:  $0.1 \leq B/A \leq 19$ ; 本申请将固态电解质和液态电解质配合使用, 能够兼顾固态电解质的优点和液态电解质的优点, 可以改善二次电池的动力学性能、安全性能和循环性能。

WO 2024/011541 A1

(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, 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, 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、电池模块、电池包和用电装置

### 5 技术领域

[0001] 本申请涉及电池领域，具体涉及一种二次电池、电池模块、电池包和用电装置。

### 背景技术

10 [0002] 二次电池具有容量高、寿命长等特性，因此广泛应用于电子设备，例如手机、笔记本电脑、电瓶车、电动汽车、电动飞机、电动轮船、电动玩具汽车、电动玩具轮船、电动玩具飞机和电动工具等等。随着电池应用范围越来越广泛，对二次电池性能的要求也逐渐严苛。

[0003] 但是在改善二次电池的性能时，难以同时兼顾二次电池的安全性能和循环性能以及动力学性能。

15

### 发明内容

[0004] 本申请是鉴于上述课题而进行的，其目的在于，提供一种二次电池、电池模块、电池包和用电装置。

20 [0005] 本申请的第一方面提供了一种二次电池，所述二次电池包括正极极片，其包括正极膜层、负极极片、电解液和固态电解质；负极极片包括负极膜层；固态电解质设置于正极膜层和/或负极膜层的表面，固态电解质包括聚合物基质和第一添加剂，第一添加剂被配置为在正极膜层和/或负极膜层的表面形成界面膜，其中，聚合物基质的相对于固态电解质的总质量的质量百分含量记为  $A\%$ ；第一添加剂的相对于固态电解质的总质量的质量百分含量记为  $B\%$ ，二次电池满足： $0.1 \leq B/A \leq 19$ ；可选地， $0.5 \leq B/A \leq$   
25 10。

[0006] 由此，本申请的固态电解质中的聚合物基质具有一定的粘性，从而将固态电解质附着于活性材料的表面。固态电解质具有较好的热稳定性和化学稳定性，其在二次电池充放电过程中能够保持良好的循环稳定性，提高二次电池的循环性能。固态电解质还具有较宽的稳定电化学窗口，较宽的稳定电化学窗口能够保证在充放电过程中电  
30 解质与正负极不容易发生不良界面反应，从而降低二次电池的内阻，减少发热，提高二次电池的安全性能和使用寿命。并且第一添加剂在活性材料表面所形成的界面膜不会过厚，有利于金属离子的传输，且界面膜的阻抗较低，有利于提高二次电池的动力学性能。将固态电解质和液态电解质配合使用，能够兼顾固态电解质的优点和液态电解质的优点，可以改善二次电池的动力学性能、安全性能和循环性能。

[0007] 在任意实施方式中，二次电池满足： $5 \leq A \leq 99$ ；和/或  $0.1 \leq B \leq 95$ 。聚合物基质的质量百分含量在上述范围时，可以保证聚合物基质和活性材料之间的粘接力，在二次电池充放电过程中，固态电解质不易从活性材料表面脱落。第一添加剂的质量百分含量在上述范围时，可以保证第一添加剂在正极膜层和/或负极膜层形成均匀稳定的界面膜，且界面膜的阻抗相对较低，有利于提升二次电池的动力学性能。

5

[0008] 在任意实施方式中，第一添加剂包括：含硼锂盐，其相对于固态电解质的总质量的质量百分含量记为  $B1\%$ ；负极成膜添加剂，其相对于固态电解质的总质量的质量百分含量记为  $B2\%$ ，其中，二次电池满足： $0.002 \leq B1/B2 \leq 10$ 。本申请的负极成膜添加剂的质量百分含量在上述范围时，能够保证负极成膜添加剂和含硼锂盐共同形成均匀稳定的 SEI 膜，进一步提高对负极活性材料的防护性能。

10

[0009] 在任意实施方式中，二次电池满足： $0.1 \leq B1 \leq 50$ ；和/或  $0.1 \leq B2 \leq 50$ 。

[0010] 在任意实施方式中，含硼锂盐的分子式为  $LiBF_aO_bC_cP_d$ ，分子式中， $0 \leq a \leq 4$ ， $0 \leq b \leq 8$ ， $0 \leq c \leq 4$ ， $0 \leq d \leq 4$ ；可选地，含硼锂盐包括四氟硼酸锂  $LiBF_4$ 、双草酸硼酸锂  $LiBOB$  和双氟草酸硼酸锂  $LiDFOB$  中的一种或多种。

15

[0011] 由此，本申请的四氟硼酸锂  $LiBF_4$ 、双草酸硼酸锂  $LiBOB$  和双氟草酸硼酸锂  $LiDFOB$  配合使用，三者形成的 SEI 膜的组成成分较多，SEI 膜的结构更为稳定性；且在保证结构稳定的基础上，可以保证 SEI 膜相对较小的阻抗值，以保证二次电池的低温性能。

20

[0012] 在任意实施方式中，负极成膜添加剂包括碳酸酯类添加剂、硫酸酯类添加剂和亚硫酸酯类添加剂中的一种或多种。本申请的负极成膜添加剂和含硼锂盐配合，共同在负极活性材料的表面形成 SEI 膜，且多种组分共同在 SEI 膜的表面成膜能够丰富 SEI 膜的膜层结构，并提高 SEI 膜的结构稳定性。

25

[0013] 在任意实施方式中，碳酸酯类添加剂包括环状碳酸酯溶剂和/或线性碳酸酯溶剂；可选地，环状碳酸酯溶剂包括碳酸亚乙烯酯 VC、氟代碳酸乙烯酯 FEC、二氟代碳酸乙烯酯 DFEC、乙烯基碳酸乙烯酯 VEC 和碳酸二辛酯 CC 中的一种或多种；线性碳酸酯溶剂包括碳酸乙基烯丙酯 AEC、碳酸二苯酯 DPC 和碳酸甲基烯丙酯 MAC 和聚碳酸酯 VA 中的一种或多种；和/或硫酸酯类添加剂包括环状磺酸酯类添加剂和/或硫酸烷基酯类添加剂；可选地，环状磺酸酯类添加剂包括 1,3-丙烷磺酸内酯 PS、丙烯磺酸内酯 PES、3-氟-1,3-丙磺酸内酯 FPS 中的一种或多种；和/或硫酸烷基酯类添加剂包括硫酸乙烯酯 DTD、硫酸二乙酯 DES 和硫酸二甲酯 DMS 中的一种或多种；和/或亚硫酸酯类添加剂包括亚硫酸乙烯酯 ES 和/或乙烯基亚硫酸乙烯酯 VES。

30

[0014] 在任意实施方式中，电解液包括：环状碳酸酯溶剂，其相对于电解液的总质量的质量百分含量记为  $M1\%$ ；线性碳酸酯溶剂，其相对于电解液的总质量的质量百分含量记为  $M2\%$ ，其中，二次电池满足： $10^{-3} \leq M1/M2 \leq 2$ ，优选范围  $0.1 \leq M1/M2 \leq 1$ ；可选地， $1 \leq M1 \leq 20$ ；和/或  $50 \leq M2 \leq 85$ 。本申请的环状碳酸酯溶剂和线性碳酸酯溶剂的质量百分含量在上述范围时，能够更进一步提升电解液的离子电导率。

35

[0015] 在任意实施方式中，环状碳酸酯溶剂包括碳酸乙烯酯 EC、碳酸丙烯酯 PC、碳

酸亚乙烯酯 VC、氟代碳酸乙烯酯 FEC、二氟代碳酸乙烯酯 DFEC、乙烯基碳酸乙烯酯 VEC 和碳酸二辛酯 CC 中的一种或多种；和/或线性碳酸酯溶剂包括碳酸乙基烯丙酯 AEC、碳酸二苯酯 DPC 和碳酸甲基烯丙酯 MAC、聚碳酸酯 VA、碳酸二乙酯 DEC、碳酸甲乙酯 EMC、碳酸甲丙酯 MPC、碳酸乙丙酯 EPC、碳酸甲丁酯 MBC、乙酸甲酯 MA、乙酸乙酯 EA、丙酸甲酯 MP 和丙酸乙酯 EP 中的一种或多种。

[0016] 在任意实施方式中，电解液包括：电解液成膜添加剂，其基于电解液的总质量的质量百分含量记为 D1%；锂盐，其基于电解液的总质量的质量百分含量记为 D2%，二次电池满足： $0.2 \leq E/(D1+D2) \leq 2.95$ ，式中 E 表示电解液的粘度，其单位为 mPa·s。

[0017] 二次电池满足上述公式时，有利于提高电解液的动力学性能。例如，在添加相对较高含量的锂盐和电解液成膜添加剂的情况下，电解液的粘度得到提升，有利于电解液和固态电解质相配合，电解液成膜添加剂更易于通过固态电解质在活性材料表面成膜。在电解液在线性碳酸酯溶剂的配合下，可以进一步调控电解液的粘度在相对较低的范围内，有利于锂离子的迁移，从而保证电解液的动力学性能。

[0018] 在任意实施方式中，固态电解质的溶液固体质量含量和液体质量含量的百分比记为 m；正极膜层的压实密度记为 P1 g/cm<sup>3</sup> 正极膜层的厚度记为 h1 μm，二次电池满足： $5 \leq h1 * P1 / m \leq 250$ 。本申请的二次电池满足上述范围时，聚合物浆料可以对活性材料起到良好的包覆，起到界面保护作用，在此限定关系中，聚合物浆料的扩散路径适中，其配合聚合物浆料的粘度，有利于聚合物浆料向活性材料中扩散，并且由于配合适中的压实密度，正极膜层的孔隙率适中，有利于聚合物浆料扩散至活性材料的孔隙中，从而能够使得聚合物浆料所形成的固态电解质和活性材料的结合力度增强，并且固态电解质和活性材料界面的阻抗相对较低。

[0019] 在任意实施方式中，固态电解质的溶液固体质量含量和液体质量含量的百分比记为 m；负极膜层的压实密度记为 P2 g/cm<sup>3</sup> 负极膜层的厚度记为 h2 μm，二次电池满足： $25 \leq h2 * P2 / m \leq 245$ 。本申请的二次电池满足上述范围时，聚合物浆料可以对活性材料起到良好的包覆，聚合物浆料的扩散路径适中，其配合聚合物浆料的粘度，有利于聚合物浆料向活性材料中扩散，并且由于配合适中的压实密度，负极膜层的孔隙率适中，有利于聚合物浆料扩散至活性材料的孔隙中，从而能够使得聚合物浆料所形成的固态电解质和活性材料的结合力度增强，并且固态电解质和活性材料界面的阻抗相对较低。

[0020] 本申请的第二方面还提供了一种电池模块，包括如本申请第一方面任一实施方式的二次电池。

[0021] 本申请的第三方面还提供了一种电池包，包括如本申请第二方面实施方式的电池模块。

[0022] 本申请第四方面还提供了一种用电装置，包括如本申请第一方面任一实施方式的二次电池、如本申请第二方面实施方式的电池模块或如本申请第三方面实施方式的电池包。

## 附图说明

[0023] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将对本申请实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面所描述的附图仅仅是本申请的一些实施例，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。

[0024] 图 1 是本申请的二次电池的一实施方式的示意图。

[0025] 图 2 是图 1 的二次电池的实施方案的分解示意图。

[0026] 图 3 是本申请的电池模块的一实施方式的示意图。

[0027] 图 4 是本申请的电池包的一实施方式的示意图。

[0028] 图 5 是图 4 所示的电池包的实施方案的分解示意图。

[0029] 图 6 是包含本申请的二次电池作为电源的用电装置的一实施方式的示意图。

[0030] 附图未必按照实际的比例绘制。

[0031] 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；51、壳体；52、电极组件；53、盖板；6、用电装置。

## 具体实施方式

[0032] 以下，详细说明具体公开了本申请的二次电池、电池模块、电池包和用电装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

[0033] 本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出了最大范围值 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为 $\geq 2$ 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

[0034] 如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案。

[0035] 如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优

选是顺序进行的。例如，方法包括步骤(a)和(b)，表示方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，提到方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到方法，例如，方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

5 [0036] 如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

[0037] 如果没有特别的说明，在本申请中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A或B”表示“A，B，或A和B两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A或B”：A  
10 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）。

[0038] 在本申请中，术语“多个”、“多种”是指两个或两种以上。

[0039] 二次电池具有容量高、寿命长等特性，因此被广泛应用；随着新能源行业的发展，对二次电池电学性能和可靠性提出了更高的要求，虽然二次电池的能量密度和电  
15 池容量等得到了提升，但是二次电池仍有可能发生安全问题，例如在高容量二次电池充放电过程中，二次电池内部积累的热量可能会导致隔离膜破坏后阴阳极接触，从而引发剧烈的氧化还原反应导致的燃烧等现象。由于液态电解质自身的安全性问题，使得二次电池的发展受到限制，因此开发具有更高安全性的二次电池具有重要意义。

[0040] 在此基础上，发明人发现采用固态电解质在极片表面进行覆膜保护处理，固态  
20 电解质相较于液态电解液具有更高的热稳定性和化学稳定性，且由于固态电解质设置于极片表面，即使隔离膜破损，也可以避免阴阳极直接接触，因此具有较高的安全性。其次，固态电解质由于具有较宽的电化学窗口，能有效减少界面副反应生成，改善二次电池的循环寿命，同时具有良好的电化学稳定性，其可匹配更高充电电压的正极活性材料，故具有较高的能量密度。但是固态电解质与活性材料之间的界面为固-固界面，  
25 固态电解质和活性材料之间的有效接触较弱，金属离子在固体物质中的传输动力学较低，导致界面阻抗较大。

[0041] 鉴于此，发明人对二次电池进行了深入研究，研究发现将固态电解质和电解液配合使用，在固态电解质中增加特定物质以提高对活性材料的防护性能，并降低固态电解质和活性材料之间的阻抗，提高动力学性能；且配合相对较低粘度的电解液，  
30 提高电解液的动力学性能，由此能够综合改善二次电池的动力学性能、安全性能和循环性能。接下来对本申请的技术方案进行详细说明。

#### [0042] 二次电池

[0043] 第一方面，本申请提出了一种二次电池。二次电池又称为充电电池或蓄电池，是指在电池放电后可通过充电的方式使活性材料激活而继续使用的电池。

35 [0044] 所述二次电池包括正极极片、负极极片和电解液以及固态电解质；正极极片包括正极膜层；负极极片包括负极膜层；固态电解质设置于所述正极膜层和所述负极膜层中的至少一者的表面，所述固态电解质包括聚合物基质和第一添加剂，所述第一添

加剂被配置为在所述正极膜层和/或所述负极膜层的表面形成界面膜，其中，所述聚合物基质的相对于所述固态电解质的总质量的质量百分含量记为 A%；所述第一添加剂的相对于所述固态电解质的总质量的质量百分含量记为 B%，所述二次电池满足： $0.5 \leq B/A \leq 19$ 。

5 [0045] 虽然机理并不明确，但是本申请的二次电池能够综合改善二次电池的动力学性能、安全性能和循环性能。

[0046] 发明人推测本申请作用机理可能如下：

[0047] 固态电解质可以设置在正极膜层上，正极膜层包括正极活性材料，即固态电解质设置于正极活性材料上，固态电解质中的第一添加剂能够和正极活性材料发生成膜反应，在正极活性材料表面形成正极固态电解质界面膜 CEI 膜。固态电解质也可以设置在负极膜层上，即固态电解质设置于负极活性材料上，固态电解质中的第一添加剂能够和负极活性材料发生成膜反应，在负极活性材料表面形成固体电解质界面膜（Solid Electrolyte Interphase, SEI 膜）。或者固态电解质设置在正极膜层和负极膜层上，即固态电解质设置于正极活性材料上，并且固态电解质设置于负极活性材料上。在本申请中，CEI 膜和 SEI 膜统称为界面膜。

[0048] 固态电解质设置于活性材料上，固态电解质中的聚合物基质具有一定的粘性，从而将固态电解质附着于活性材料的表面。固态电解质具有较好的热稳定性和化学稳定性，其在二次电池充放电过程中能够保持良好的循环稳定性，提高二次电池的循环性能。固态电解质还具有较宽的稳定电化学窗口，较宽的稳定电化学窗口能够保证在充放电过程中电解质与正负极不容易发生不良界面反应，从而降低二次电池的内阻，减少发热，提高二次电池的安全性能和使用寿命。

[0049] 聚合物基质一般为多孔状结构，其孔径较小；第一添加剂和聚合物基质形成固态电解质时，第一添加剂能够填充于聚合物基质的孔中，第一添加剂在聚合物基质中的分散较为均匀，聚合物基质中的基团能够和第一添加剂中的金属离子例如锂离子发生络合配位作用，伴随着聚合物基质的不规则布朗运动过程，金属离子在聚合物基体上反复的发生配位和解配位作用，实现锂离子的传递。由于用于成膜的第一添加剂设置于固态电解质中，第一添加剂的用量相对较少，而能够降低因引入第一添加剂而带来的水分含量，从而能够降低二次电池内部发生副反应的风险。

[0050] 二次电池在注入电解液后，电解液浸润正极极片和负极极片，固态电解质在电解液的浸润下，其所包含的第一添加剂能够溶解于电解液中，溶解后的第一添加剂更容易在活性材料的表面形成界面膜，对活性材料起到良好的防护作用，且第一添加剂在活性材料表面所形成的界面膜不会过厚，有利于金属离子的传输，且界面膜的阻抗较低，有利于提高二次电池的动力学性能。此外，由于固态电解质还能够降低电解液中的溶剂和正负极极片接触发生副反应的风险，降低电解液分解的可能性。

35 [0051] 在二次电池充电过程中，动力学过程通常包括以下步骤：以金属离子为锂离子为例进行说明，锂离子从正极活性材料脱出，向电解质相中迁移；电解液中的溶剂化锂离子向负极活性材料表面扩散传递；锂离子从负极活性材料表面得到电子，并向负

极活性材料的内部扩散。本申请在锂离子从正极活性材料脱出至电解质相中的过程中，由于正极活性材料表面的 CEI 膜较薄，其迁移势垒相对较低；由于电解液作为液态电解质，其粘度相对较低，离子电导率较高，故锂离子由电解液迁移至负极活性材料的过程中，其迁移势垒相对较低；由于负极活性材料表面的 SEI 膜较薄，锂离子由 SEI 膜迁移至负极活性材料内部的迁移势垒也相对较低，故，锂离子在整个动力学过程中的迁移势垒较低，所需能量较少，有利于锂离子的快速迁移，从而使得二次电池的动力学性能相对较好。

[0052] 本申请将固态电解质和液态电解质配合使用，能够兼顾固态电解质的优点和液态电解质的优点，可以改善二次电池的动力学性能、安全性能和循环性能。

10 [0053] [固态电解质]

[0054] 固态电解质包括聚合物基质和第一添加剂。在一些实施方式中，聚合物基质包括聚环氧乙烷 PEO、聚氨酯 PU、聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA、聚丙烯腈 PAN、聚偏氟乙烯 PVDF、聚（偏氟乙烯-六氟丙烯）P（VDF-HFP）、聚碳酸丙烯酯 PPC 和聚碳酸酯 PC、聚氯乙烯 PVC、聚碳酸乙烯酯 PEC、聚乳酸 PLA、聚四氟乙烯 PTFE 以及含有特征官能团的共混物和共聚物中一种或多种，特征官能团包括吸电子基团，示例性地，吸电子基团包括氟原子 F、氮原子 N、硫原子 S、羰基-C=O、腈基-CN 以及磺酰基-S=O 等极性原子或极性基团的高分子聚合物中的一种或多种。

[0055] 共混物是对材料的物理和化学性质进行调整，如 PVDF-HFP/聚甲基丙烯酸乙酯 PEMA、PEO/PVDF、PVDF-HFP/聚乙酸乙烯酯 PVAc、PVC/PMMA、PVDF-HFP/PMMA、PVDF-HFP/PAN 等各种共混体系；共聚物体系包括 PEO-聚苯乙烯 PSt、聚二甲基硅氧烷（PDMS）-PEO、PEGMA-MMA-IBVE、PEO-PMMA、POEM-PBMA、PPG-PEG-PPG、MMA-AN-BA 等。

[0056] 上述聚合物基质具有良好的机械性能，且所形成的固态电解质的柔韧性较好，能够和活性材料形成稳定良好的电极电解质界面；此外上述聚合物基质聚合物的分子链段具有热运动的能力，且随着温度的升高分子链段热运动加剧，聚合物基体具备传导锂离子的能力，有利于金属离子例如锂离子不断发生与特征原子和基团间发生配位-解离-配位的过程，从而实现锂离子在聚合物基质分子链内部或分子链之间的传输，使得所形成的固态电解质具有高的离子电导率。

[0057] 在一些实施方式中，基于固态电解质的总质量计，聚合物基质的质量百分含量 A%为： $5 \leq A \leq 99$ 。聚合物基质的质量百分含量在上述范围时，可以保证聚合物基质和活性材料之间的粘接力，在二次电池充放电过程中，固态电解质不易从活性材料表面脱落。可选地， $5 \leq A \leq 70$ ；示例性地，聚合物基质的质量百分含量 A%可以为 5%、10%、15%、25%、35%、45%、55%、65%、70%、90%、95%或 99%；或者是上述任意两个数值组成的范围。

35 [0058] 在一些实施方式中，第一添加剂可以用于在正极膜层和/或负极膜层的表面形成界面膜。基于固态电解质的总质量计，第一添加剂的质量百分含量 B%为： $0.1 \leq B \leq 95$ 。

[0059] 第一添加剂的质量百分含量在上述范围时，可以保证第一添加剂在正极膜层和

/或负极膜层形成均匀稳定的界面膜，且界面膜的阻抗相对较低，有利于提升二次电池的动力学性能。可选地， $10 \leq B \leq 95$ ；示例性地，第一添加剂的质量百分含量  $B\%$  可以为 0.1%、1%、5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80% 或 95%；或者是上述任意两个数值组成的范围。

5 [0060] 在一些实施方式中，第一添加剂可以包括导电锂盐，以保证锂离子的顺利迁移。导电锂盐可以选用含硼锂盐。含硼锂盐与聚合物基质的相容性较好，且含硼锂盐的加入能够在一定程度上降低聚合物基质的玻璃转化温度，提高聚合物基质的机械强度和无定型相的稳定温度。含硼锂盐的阴离子基团较大，容易解离出锂离子，从而保证锂离子的溶解度，提升聚合物电解质离子电导率。

10 [0061] 在一些实施方式中，含硼锂盐的分子式为  $\text{LiBF}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{P}_d$ ，分子式中， $0 \leq a \leq 4$ ， $0 \leq b \leq 8$ ， $0 \leq c \leq 4$ ， $0 \leq d \leq 4$ 。

[0062] B 原子可以与含氧的草酸类配体相结合，结合后的产物具有优异的热稳定性，易于在负极活性材料的表面形成性能优良的 SEI 膜，从而能够保证负极活性材料的结构稳定性，进而改善二次电池的循环性能。当然 B 原子也可以和卤素原子尤其是氟原子相结合，氟原子的吸电子诱导效应较强，其热稳定性和化学稳定性较高，且锂离子在电解液中的溶解度较高，能够保证锂离子的溶解度，从而保证电解液的电导率。

15 [0063] 作为示例，含硼锂盐包括四氟硼酸锂 ( $\text{LiBF}_4$ )、双草酸硼酸锂 ( $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ，简称 LiBOB) 和双氟草酸硼酸锂 ( $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ ，简称 LiDFOB) 中的一种或多种。进一步地，含硼锂盐包括四氟硼酸锂  $\text{LiBF}_4$ 、双草酸硼酸锂 ( $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ，简称 LiBOB) 和  
20 双氟草酸硼酸锂 ( $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ ，简称 LiDFOB) 的组合物。

[0064] 四氟硼酸锂 ( $\text{LiBF}_4$ ) 在和电解液中的有机溶剂例如碳酸酯类溶剂或添加剂配合使用时，四氟硼酸锂所构成的体系的粘度相对较低，有利于锂离子的释放，从而使得电解液中的电导率得到提升。四氟硼酸锂所形成的 SEI 膜的厚度较均匀，动力学活性较好，二次电池中的电荷转移阻抗较小，由此可以显著改善二次电池的低温性能；SEI  
25 膜不易发生热分解，其在高温下的性能较为稳定，故其可以显著改善二次电池的高温性能。

[0065] 双草酸硼酸锂 LiBOB 和双氟草酸硼酸锂 LiDFOB 中的任意一者具有对正极极片中的正极集流体的钝化作用，能够降低和正极集流体发生副反应腐蚀正极集流体的风险，提高正极极片的结构稳定性。并且包含双草酸硼酸锂 LiBOB 和双氟草酸硼酸锂  
30 LiDFOB 中的任意一者的电解液不易产生酸性物质，也可以进一步起到降低正极集流体被腐蚀的风险。双草酸硼酸锂 LiBOB 和双氟草酸硼酸锂 LiDFOB 和正极活性材料的相容性较好，有利于锂离子的迁移；其能够在负极活性材料的表面形成有效的 SEI 膜，提高对负极活性材料的防护性能。

[0066] 四氟硼酸锂  $\text{LiBF}_4$ 、双草酸硼酸锂 LiBOB 和双氟草酸硼酸锂 LiDFOB 配合使用，  
35 三者形成的 SEI 膜的组成成分较多，SEI 膜的结构更为稳定性；且在保证结构稳定的基础上，可以保证 SEI 膜相对较小的阻抗值，以保证二次电池的低温性能。

[0067] 在一些实施方式中，基于固态电解质的总质量计，含硼锂盐的质量百分含量记

为 B1%， $0.1 \leq B1 \leq 50$ 。

[0068] 含硼锂盐的质量百分含量在上述范围时，能够保证固态电解质的导离子能力；以及可以起到对正极集流体的良好的防护作用，并可以对负极活性材料起到良好的防护作用。示例性地，含硼锂盐的质量百分含量 B1%可以为 0.1%、0.5%、1%、2%、10%、20%、25%或 50%等。

[0069] 在一些实施方式中，导电锂盐还可以包括导离子锂盐，导离子锂盐包括六氟磷酸锂  $\text{LiPF}_6$ 、二氟磷酸锂  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 、二氟双草酸磷酸锂  $\text{LiDODFP}$ 、四氟草酸磷酸锂  $\text{LiDFBP}$ 、双氟磺酰亚胺锂盐  $\text{LiFSI}$ 、双三氟甲基磺酰亚胺锂  $\text{LiTFSI}$ 、氟磺酸锂  $\text{LiSO}_3\text{F}$ 、硝酸锂  $\text{LiNO}_3$ 、高氯酸锂  $\text{LiClO}_4$ 、六氟锑酸锂  $\text{LiSbF}_6$ 、六氟砷酸锂  $\text{LiAsF}_6$  中的一种或多种。上述导离子锂盐的解离度相对较高，其电导率高，有利于锂离子的迁移。

[0070] 在一些实施方式中，第一添加剂可以包括负极成膜添加剂，负极成膜添加剂包括碳酸酯类添加剂、硫酸酯类添加剂和亚硫酸酯类添加剂中的一种或多种。

[0071] 负极成膜添加剂和含硼锂盐配合，共同在负极活性材料的表面形成 SEI 膜，且多种组分共同在 SEI 膜的表面成膜能够丰富 SEI 膜的膜层结构，并提高 SEI 膜的结构稳定性。进一步地，负极成膜添加剂包括碳酸酯类添加剂、硫酸酯类添加剂、亚硫酸酯类添加剂和氟代草酸磷酸锂盐中的至少两种；其所形成的 SEI 膜的组成较为丰富，其结构稳定性更高。

[0072] 基于固态电解质的总质量计，负极成膜添加剂的质量百分含量记为 B2%， $0.1 \leq B2 \leq 50$ 。

[0073] 负极成膜添加剂的质量百分含量在上述范围时，能够保证负极成膜添加剂形成均匀稳定的 SEI 膜，进一步提高对负极活性材料的防护性能。示例性地，负极成膜添加剂的质量百分含量 B2%可以为 0.1%、0.5%、1%、2%、10%、20%、25%或 50%等。

[0074] 在一些实施方式中， $0.002 \leq B1/B2 \leq 9$ 。

[0075] 负极成膜添加剂的质量百分含量在上述范围时，能够保证负极成膜添加剂和含硼锂盐共同形成均匀稳定的 SEI 膜，进一步提高对负极活性材料的防护性能。示例性地， $B1/B2$  可以为 0.002、0.2、0.5、1、2、5 或 9 等。

[0076] 作为示例，碳酸酯类添加剂包括环状碳酸酯类添加剂和/或线性碳酸酯类添加剂。进一步地，所述环状碳酸酯类添加剂包括碳酸亚乙烯酯 VC、氟代碳酸乙烯酯 FEC、二氟代碳酸乙烯酯 DFEC、乙烯基碳酸乙烯酯 VEC 和碳酸二辛酯 CC 中的一种或多种。

所述线性碳酸酯类添加剂包括碳酸乙基烯丙酯 AEC、碳酸二苯酯 DPC 和碳酸甲基烯丙酯 MAC 和聚碳酸酯 VA 中的一种或多种。

[0077] 作为示例，硫酸酯类添加剂包括环状磺酸酯类添加剂和/或硫酸烷基酯类添加剂。进一步地，所述环状磺酸酯类添加剂包括 1,3-丙烷磺酸内酯 PS、丙烯磺酸内酯 PES、3-氟-1,3-丙磺酸内酯 FPS 中的一种或多种。所述硫酸烷基酯类添加剂包括硫酸乙烯酯 DTD、硫酸二乙酯 DES 和硫酸二甲酯 DMS 中的一种或多种。

[0078] 作为示例，所述亚硫酸酯类添加剂包括亚硫酸乙烯酯 ES 和/或乙烯基亚硫酸乙酯 VES。

[0079] 在一些实施方式中，固态电解质中还可以包括溶剂，例如乙腈、四氢呋喃、丙酮、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺，乙腈、四氢呋喃、丙酮、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺中的至少一种，以增加聚合物基质和第一添加剂等之间的相容性。

5 [0080] 在一些实施方式中，固态电解质中还可以包括助剂，例如增塑剂、离子液体等，以提升固态电解质的离子电导率和锂离子迁移数，并且可以改善电极电解质界面的界面相容性。示例性地，增塑剂可以为碳酸乙烯酯 EC、碳酸亚丙酯 PC 等。

[0081] 可以采用以下方法制备固态电解质：将聚合物基质、第一添加剂等混合均匀后形成聚合物浆料，采用溶液浇筑法涂布转移至极片表面，并固化成膜。

[0082] [电解液]

10 [0083] 电解液在正极极片和负极极片之间起到传导金属离子的作用，本申请的电解液可采用本领域公知的用于二次电池的电解液。电解液包括锂盐和有机溶剂。

[0084] 在一些实施方式中，锂盐可选自六氟磷酸锂  $\text{LiPF}_6$ 、二氟磷酸锂  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 、二氟双草酸磷酸锂  $\text{LiDODFP}$ 、四氟草酸磷酸锂  $\text{LiDFBP}$ 、双氟磺酰亚胺锂盐  $\text{LiFSI}$ 、双三氟甲基磺酰亚胺锂  $\text{LiTFSI}$ 、氟磺酸锂  $\text{LiSO}_3\text{F}$ 、硝酸锂  $\text{LiNO}_3$ 、高氯酸锂  $\text{LiClO}_4$ 、六氟锑酸锂  $\text{LiSbF}_6$ 、六氟砷酸锂  $\text{LiAsF}_6$  中的一种或多种的至少一种。基于电解液的总质量计，

15 锂盐的质量百分含量记为  $D2\%$ 。

[0085] 进一步的， $1 \leq D2 \leq 25$ ，锂盐在上述范围内可以保证电解液提供充足的锂源形成离子通路，同时使得电解液具有高的离子电导。

[0086] 示例性地， $D2$  可以为 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、12、15、17、19、20、

20 21、22、23 或 25；或者是上述任意两个数值组成的范围。

[0087] 在一些实施方式中，有机溶剂可以包括碳酸酯溶剂；碳酸酯溶剂包括环状碳酸酯溶剂和线性碳酸酯溶剂。环状碳酸酯溶剂和线性碳酸酯溶剂配合使用，使得电解液具有高介电常数和低粘度，其可以提高电解液的离子电导率；且电解液的电化学稳定性较高，电化学窗口得到显著提升。

25 [0088] 在一些实施方式中，环状碳酸酯溶剂相对于所述电解液的总质量的质量百分含量记为  $M1\%$ ，线性碳酸酯溶剂相对于所述电解液的总质量的质量百分含量记为  $M2\%$ ， $10^{-3} \leq M1/M2 \leq 2$ 。

[0089] 环状碳酸酯溶剂和线性碳酸酯溶剂的质量百分含量在上述范围时，能够更进一步提升电解液的离子电导率。可选地， $0.1 \leq M1/M2 \leq 1$ ；示例性地， $M1/M2$  可以为

30 0.001、0.01、0.1、0.2、0.5、0.7、0.9 或 1；或者是上述任意两个数值组成的范围。

[0090] 作为示例，所述环状碳酸酯溶剂包括碳酸乙烯酯 EC、碳酸丙烯酯 PC、碳酸亚乙烯酯 VC、氟代碳酸乙烯酯 FEC、二氟代碳酸乙烯酯 DFEC、乙烯基碳酸乙烯酯 VEC 和碳酸二辛酯 CC 中的一种或多种。

[0091] 进一步地， $1 \leq M1 \leq 20$ ；环状碳酸酯溶剂的质量百分含量在上述范围时，其促进锂离子的解离，锂离子的溶解度较高，从而能够进一步提高电解液的离子电导率。

35 示例性地， $M1$  可以为 1、5、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 或 20；或者是上述任意两个数值组成的范围。

[0092] 作为示例，所述线性碳酸酯溶剂包括碳酸乙基烯丙酯 AEC、碳酸二苯酯 DPC 和碳酸甲基烯丙酯 MAC、聚碳酸酯 VA、碳酸二乙酯 DEC、碳酸甲乙酯 EMC、碳酸甲丙酯 MPC、碳酸乙丙酯 EPC、碳酸甲丁酯 MBC、乙酸甲酯 MA、乙酸乙酯 EA、丙酸甲酯 MP 和丙酸乙酯 EP 中的一种或多种。

5 [0093] 进一步地， $50 \leq M2 \leq 85$ ；线性碳酸酯溶剂的质量百分含量在上述范围时，其可以为电解液提供较低的粘度，有利于锂离子的顺利迁移，提升电解液的动力学性能。示例性地，M2 可以为 50、52、55、56、58、60、62、65、66、68 或 85。

[0094] 在一些实施方式中，有机溶剂还可以包括醚类溶剂，醚类溶剂由于具有较低的粘度因而能够使得电解液的离子电导率较高，使得电解液中的锂离子在循环过程中保持良好的形态结构。示例性地，醚类溶剂包括乙醚、聚甲氧基醚等。

10 [0095] 在一些实施方式中，有机溶剂还可以包括腈类溶剂，腈类溶剂具有较高的稳定性，从而能够提升电解液整体的稳定性。示例性地，腈类溶剂可以包括己二腈、戊二腈等。

[0096] 当然，有机溶剂还可以包括其他类型的溶剂，如砜类溶剂等。

15 [0097] 示例性地，有机溶剂选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、1,4-丁内酯、环丁砜、二甲砜、甲乙砜及二乙砜中的至少一种。

[0098] 在一些实施方式中，所述电解液还可选地包括电解液添加剂。例如电解液添加剂可以包括负极成膜添加剂、正极成膜添加剂等电解液成膜添加剂，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、改善电池高温或低温性能的添加剂等。例如负极成膜添加剂包括碳酸酯类添加剂、硫酸酯类添加剂和亚硫酸酯类添加剂中的一种或多种。电解液成膜添加剂的具体种类如固态电解质中所阐述，在此不再赘述。基于电解液的总质量计，电解液成膜添加剂的质量百分含量记为 D1%。

20 [0099] 可选地， $10^{-3} \leq D1 \leq 10$ ，D1 在上述范围时，可以保证在活性材料的表面充分形成界面膜，以提高对活性材料的防护作用。可选地， $0.1 \leq D1 \leq 10$ ；示例性地，D1 可以为  $10^{-3}$ 、 $10^{-2}$ 、0.1、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10；或者是上述任意两个数值组成的范围。

[00100] 在一些实施方式中，二次电池还满足： $0.2 \leq E/(D2+D1) \leq 2.95$ ；式中，E 表示电

30 解液的粘度，其单位为 mPa·s。  
[00101] 二次电池满足上述公式时，有利于提高电解液的动力学性能。例如，在添加相对较高含量的锂盐和电解液成膜添加剂的情况下，电解液的粘度得到提升，有利于电解液和固态电解质相配合，电解液成膜添加剂更易于通过固态电解质在活性材料表面成膜。在电解液在线性碳酸酯溶剂的配合下，可以进一步调控电解液的粘度在相对较低的范围内，有利于锂离子的迁移，从而保证电解液的动力学性能。示例性地， $E/(D2+D1)$  可以为 0.2、0.25、0.28，1、1.2、1.5、1.8、2、2.5 或 2.95；或者是上述任意两个数值组成的范围。

[00102] 进一步地,  $0.1 \leq E \leq 8$ ; 示例性地, E 可以为 0.1、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、5、6、7 或 8; 或者是上述任意两个数值组成的范围。E 在上述范围时, 可以调控电解液的粘度在合适的范围内, 从而有利于锂离子的迁移。

[00103] [正极极片]

5 [00104] 在一些实施方式中, 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上的正极膜层。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。

[00105] 在一些实施方式中, 将固态电解质设置于正极膜层的表面上, 即设置于正极膜层的背离正极集流体的表面上, 可以对正极极片起到良好的防护作用, 从而保证正极极片的结构稳定性, 提高二次电池的循环性能。

10 [00106] 在一些实施方式中, 固态电解质的溶液固体质量和液体质量百分比记为  $m$ ; 所述正极膜层的压实密度记为  $P1 \text{ g/cm}^3$ ; 所述正极膜层的厚度记为  $h1 \text{ } \mu\text{m}$ ; 二次电池满足:  $5 \leq h1 * P1 / m \leq 250$ 。

[00107] 固态电解质中的固态物质包括聚合物基质、含硼锂盐等, 其相对于固态电解质的质量百分含量为固态电解质的溶液固体质量含量。固态电解液中的液态物质如溶剂等, 其相对于固态电解质的质量百分含量为固态电解质的液体质量含量。溶液固体质量含量和液体质量含量的百分比为  $m$ 。

15 [00108] 本申请中, 材料的压实密度为本领域公知的含义, 可以用本领域已知的仪器及方法进行测试。例如可以参照标准 GB/T24533-2009, 通过电子压力试验机 (例如 UTM7305 型) 测试。示例性测试方法如下: 称取 1g 材料, 加入底面积为  $1.327 \text{ cm}^2$  的模具中, 加压至 2000kg (相当于 20000N), 保压 30s, 然后卸压, 保持 10s, 然后记录并计算得到材料在 20000N 作用力下的压实密度。

[00109] 二次电池满足上述范围时, 聚合物浆料可以对活性材料起到良好的包覆, 起到界面保护作用, 在此限定关系中, 聚合物浆料的扩散路径适中, 其配合聚合物浆料的粘度, 有利于聚合物浆料向活性材料中扩散, 并且由于配合适中的压实密度, 正极膜层的孔隙率适中, 有利于聚合物浆料扩散至活性材料的孔隙中, 从而能够使得聚合物浆料所形成的固态电解质和活性材料的结合力度增强, 并且固态电解质和活性材料界面的阻抗相对较低。可选地,  $100 \leq h1 * P1 / m \leq 250$ ; 示例性地,  $h1 * P1 / m$  可以为 0.4、0.8、1、2、3、5、8、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、100、110、120、150、160、170、180、190、200、220、250、260、280 或 300; 或者是上述任意两个数值组成的范围。

25 [00110] 进一步地,  $1 \leq m \leq 50$ 。m 可以为 1、2、5、10、15、20、25、30、35、40、45 或 50; 或者是上述任意两个数值组成的范围。

[00111] 进一步地,  $10 \leq h1 \leq 300$ 。h1 可以为 10、20、50、60、80、100、120、150、180、200、220、250、280、300; 或者是上述任意两个数值组成的范围。

35 [00112] 进一步地,  $0.1 \leq P1 \leq 5$ 。P1 可以为 0.1、0.5、1、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5 或 5; 或者是上述任意两个数值组成的范围。

[00113] 所述正极膜层包括正极活性材料，所述正极活性材料可采用本领域公知的用于二次电池的正极活性材料。例如，所述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至少一种。锂过渡金属氧化物的示例可包括锂钴氧化物、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各自的改性化合物中的至少一种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括磷酸铁锂、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至少一种。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正极活性材料的传统公知的材料。这些正极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

[0001] 在一些实施例中，正极活性材料包括  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-y-z}\text{O}_2$  或  $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Al}_c\text{N}_{1-a-b-c}\text{O}_2$ ，其中，M 和 N 各自独立的选自 Co、Ni、Mn、Mg、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、Sr、V 和 Ti 中的任意一种，且  $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq x < 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ， $x+y+z \leq 1$ ， $0 \leq a \leq 1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 \leq c \leq 1$ ， $a+b+c \leq 1$ 。正极活性材料与含硼锂盐配合使用，含硼锂盐中的 B 原子容易与正极活性材料中的 O 原子结合，从而降低正极活性材料的电荷转移电阻、降低锂离子在正极活性材料体相内的扩散阻力。因此，当非水电解液中含有合适含量的四氟硼酸锂和双氟草酸硼酸锂时，低钴或无钴正极活性材料能具有显著改善的锂离子扩散速率，低钴或无钴正极活性材料体相内的锂离子能及时地补充到表面，避免低钴或无钴正极活性材料表面过脱锂，从而稳定低钴或无钴正极活性材料的晶体结构。由于低钴或无钴正极活性材料的晶体结构更稳定，因此能够极大地降低由于低钴或无钴正极活性材料表面出现过脱锂而导致正极活性材料结构性质、化学性质或电化学性质变得不稳定等问题出现的概率，例如，正极活性材料不可逆畸变和晶格缺陷增加的问题。

[0002]  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-y-z}\text{O}_2$  或  $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Al}_c\text{N}_{1-a-b-c}\text{O}_2$  可以按照本领域常规方法制备。示例性制备方法如下：将锂源、镍源、钴源、锰源、铝源、M 元素前驱体、N 元素前驱体混合后烧结得到。烧结气氛可为含氧气氛，例如，空气气氛或氧气气氛。烧结气氛的  $\text{O}_2$  浓度例如为 70% 至 100%。烧结温度和烧结时间可根据实际情况进行调节。

[0003] 作为示例，锂源包括但不限于氧化锂 ( $\text{Li}_2\text{O}$ )、磷酸锂 ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )、磷酸二氢锂 ( $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ )、醋酸锂 ( $\text{CH}_3\text{COOLi}$ )、氢氧化锂 ( $\text{LiOH}$ )、碳酸锂 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) 及硝酸锂 ( $\text{LiNO}_3$ ) 中的至少一种。作为示例，镍源包括但不限于硫酸镍、硝酸镍、氯化镍、草酸镍及醋酸镍中的至少一种。作为示例，钴源包括但不限于硫酸钴、硝酸钴、氯化钴、草酸钴及醋酸钴中的至少一种。作为示例，锰源包括但不限于硫酸锰、硝酸锰、氯化锰、草酸锰及醋酸锰中的至少一种。作为示例，铝源包括但不限于硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、草酸铝及醋酸铝中的至少一种。作为示例，M 元素前驱体包括但不限于 M 元素的氧化物、硝酸化合物、碳酸化合物、氢氧化合物及醋酸化合物中的至少一种。作为示例，N 元素的前驱体包括但不限于氟化铵、氟化锂、氟化氢、氯化铵、氯化锂、氯化氢、硝酸铵、亚硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵、磷酸铵、磷酸、硫酸铵、硫酸氢铵、亚硫酸氢铵、亚硫酸铵、硫化氢铵、硫化氢、硫化锂、硫化铵及单质硫中的至少一种。

[0004] 在一些实施例中，基于正极膜层的总质量计，分子式为  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-y-z}\text{O}_2$  或  $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Al}_c\text{N}_{1-a-b-c}\text{O}_2$  的层状材料的质量百分含量为 80%至 99%。例如，分子式为  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-y-z}\text{O}_2$  或  $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Al}_c\text{N}_{1-a-b-c}\text{O}_2$  的层状材料的质量百分含量可以为 80%，81%，82%，83%，84%，85%，86%，87%，88%，89%，90%，91%，92%，93%，94%，95%，96%，97%，98%，99%或以上任何数值所组成的范围。可选地，分子式为  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-y-z}\text{O}_2$  或  $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Al}_c\text{N}_{1-a-b-c}\text{O}_2$  的层状材料的质量百分含量为 85%至 99%，90%至 99%，95%至 99%，80%至 98%，85%至 98%，90%至 98%，95%至 98%，80%至 97%，85%至 97%，90%至 97%或 95%至 97%。

[0005] 在一些实施例中，正极膜层还可选地包括正极导电剂。本申请对正极导电剂种类没有特别的限制，作为示例，正极导电剂包括选自超导碳、导电石墨、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯和碳纳米纤维中的一种或多种的组合。在一些实施例中，基于正极膜层的总质量，正极导电剂的质量百分含量在 5%以下。

[0006] 在一些实施例中，正极膜层还可选地包括正极粘结剂。本申请对正极粘结剂种类没有特别的限制，作为示例，正极粘结剂可包括选自聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚四氟乙烯 (PTFE)、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物和含氟丙烯酸酯类树脂中的一种或多种的组合。在一些实施例中，基于正极膜层的总质量，正极粘结剂的质量百分含量在 5%以下。

[0007] 在一些实施例中，正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，可采用铝箔或铝合金箔。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，金属材料可包括选自铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银和银合金中的一种或多种的组合，高分子材料基层可包括选自聚丙烯 (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) 和聚乙烯 (PE) 中的一种或多种的组合。

[0008] 正极膜层通常是将正极浆料涂布在正极集流体上，经干燥、冷压而成的。正极浆料通常是将正极活性材料、可选的导电剂、可选的粘结剂以及任意的其他组分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)，但不限于此。

[0009] 本申请的电解液可以按照本领域常规的方法制备。例如，可以将添加剂、溶剂、电解质盐等混合均匀，得到电解液。各物料的添加顺序并没有特别的限制，例如，可以将添加剂、电解质盐等加入到非水溶剂中混合均匀，得到非水电解液。

[0010] 在本申请中，电解液中各组分及其含量可以按照本领域已知的方法测定。例如，可以通过气相色谱-质谱联用法 (GC-MS)、离子色谱法 (IC)、液相色谱法 (LC)、核磁共振波谱法 (NMR) 等进行测定。

[0011] 需要说明的是，本申请的电解液测试时，可直接取新鲜制备的电解液，也可以从二次电池中获取电解液。从二次电池中获取电解液的一个示例性方法包括如下步骤：将二次电池放电至放电截止电压（为了安全起见，一般使电池处于满放状态）后进行离心处理，之后取适量离心处理得到的液体即为非水电解液。也可以从二次电池的注液口直接获取非水电解液。

[0012] [负极极片]

[0013] 负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极膜层，所述负极膜层包括负极活性材料。

5 [0014] 作为示例，负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，负极膜层设置在负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

[0015] 在一些实施方式中，将固态电解质设置于负极膜层的表面上，即设置于负极膜层的背离负极集流体的表面上，可以对负极极片起到良好的防护作用，从而保证负极极片的结构稳定性，提高二次电池的循环性能。

10 [0016] 在一些实施方式中，固态电解质的溶液固体质量**含量**和液体质量**含量**的百分比记为 $m$ ；所述负极膜层在20000N作用力下的压实密度记为 $P2 \text{ g/cm}^3$ ；所述负极膜层的厚度记为 $h2 \text{ }\mu\text{m}$ ；二次电池满足： $25 \leq h2 \times P2 / m \leq 245$ 。

[0017] 二次电池满足上述范围时，聚合物浆料可以对活性材料起到良好的包覆，聚合物浆料的扩散路径适中，其配合聚合物浆料的粘度，有利于聚合物浆料向活性材料中扩散，并且由于配合适中的压实密度，负极膜层的孔隙率适中，有利于聚合物浆料扩散至活性材料的孔隙中，从而能够使得聚合物浆料所形成的固态电解质和活性材料的结合力度增强，并且固态电解质和活性材料界面的阻抗相对较低。可选地， $50 \leq h2 \times P2 / m \leq 200$ ；示例性地， $h2 \times P2 / m$ 可以为0.04、0.08、0.1、0.2、0.3、0.4、0.8、1、2、3、5、8、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、100、110、120、150、160、170、180、190或200；或者是上述任意两个数值组成的范围。

20 [0018] 进一步地， $1 \leq m \leq 50$ 。 $m$ 可以为1、2、5、10、15、20、25、30、35、40、45或50或者是上述任意两个数值组成的范围。

[0019] 进一步地， $10 \leq h2 \leq 300$ 。 $h2$ 可以为10、20、50、60、80、100、120、150、180、200、220、250、280、300；或者是上述任意两个数值组成的范围。

25 [0020] 进一步地， $1 \leq P2 \leq 5$ 。 $P2$ 可以为1、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5或5；或者是上述任意两个数值组成的范围。

[0021] 在一些实施方式中，负极活性材料可采用本领域公知的用于电池的负极活性材料。作为示例，负极活性材料可包括以下材料中的至少一种：人造石墨、天然石墨、软炭、硬炭、硅基材料、锡基材料、钛酸锂和锂铝合金等。所述硅基材料可选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅氮复合物以及硅合金中的至少一种。所述锡基材料可选自单质锡、锡氧化合物以及锡合金中的至少一种。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池负极活性材料的传统材料。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。

35 [0022] 在一些实施例中，负极膜层还可选地包括负极粘结剂。本申请对负极粘结剂的种类没有特别的限制，作为示例，负极粘结剂可包括选自丁苯橡胶（SBR）、水溶性不饱和树脂SR-1B、水性丙烯酸类树脂（例如，聚丙烯酸PAA、聚甲基丙烯酸PMAA、聚丙烯酸钠PAAS）、聚丙烯酰胺（PAM）、聚乙烯醇（PVA）、海藻酸钠（SA）和

羧甲基壳聚糖（CMCS）中的一种或多种的组合。在一些实施例中，基于负极膜层的总质量，负极粘结剂的质量百分含量在5%以下。

[0023] 在一些实施例中，负极膜层还可选地包括负极导电剂。本申请对负极导电剂的种类没有特别的限制，作为示例，负极导电剂可包括选自超导碳、导电石墨、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯和碳纳米纤维中的一种或多种的组合。在  
5 一些实施例中，基于负极膜层的总质量，负极导电剂的质量百分含量在5%以下。

[0024] 在一些实施例中，负极膜层还可选地包括其他助剂。作为示例，其他助剂可包括增稠剂，例如，羧甲基纤维素钠（CMC-Na）、PTC热敏电阻材料等。在一些实施例中，基于负极膜层的总质量，其他助剂的质量百分含量在2%以下。

10 [0025] 在一些实施例中，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，可采用铜箔或铜合金箔。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，金属材料可包括选自铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银和银合金中的一种或多种的组合，高分子材料基层可包  
15 （PBT）、聚苯乙烯（PS）和聚乙烯（PE）中的一种或多种的组合。

[0026] 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。负极浆料通常是将负极活性材料、可选的导电剂、可选地粘结剂、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）或去离子水，但不  
限于此。

20 [0027] 负极极片并不排除除了负极膜层之外的其他附加功能层。例如在某些实施例中，负极极片还包括覆盖在负极膜层表面的保护层。

[0028] 在本申请中物质的质量百分含量的测定方法，可以按照本领域已知的方法测定。例如，可以通过气相色谱-质谱联用法（GC-MS）、离子色谱法（IC）、液相色谱法（LC）、核磁共振波谱法（NMR）等进行测定。

25 [0029] [隔离膜]

[0030] 在一些实施方式中，二次电池中还包括隔离膜。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

30 [0031] 在一些实施方式中，隔离膜的材质可选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种。隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜，没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料可以相同或不同，没有特别限制。

[0032] 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。

35 [0033] 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。

[0034] 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，作为塑料，可列举出聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚丁二酸丁二醇酯等。

[0035] 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。

5 [0036] 在一些实施例中，如图1和图2所示，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用于盖设开口，以封闭容纳腔。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多个，可根据需求来调节。

10 [0037] 本申请的二次电池的制备方法是公知的。在一些实施例中，可将正极极片、隔离膜、负极极片和电解液组装形成二次电池。作为示例，可将正极极片、隔离膜、负极极片经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件，将电极组件置于外包装中，烘干后注入电解液，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，得到二次电池。

15 [0038] 在本申请的一些实施例中，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。

[0039] 图3是作为一个示例的电池模块4的示意图。如图3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。

20 [0040] 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。

[0041] 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。

25 [0042] 图4和图5是作为一个示例的电池包1的示意图。如图4和图5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。

#### [0043] **用电装置**

30 [0044] 第二方面，本申请提供一种用电装置，用电装置包括本申请的二次电池、电池模块和电池包中的至少一种。二次电池、电池模块和电池包可以用作用电装置的电源，也可以用作用电装置的能量存储单元。用电装置可以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。

35 [0045] 用电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。

[0046] 图6是作为一个示例的用电装置的示意图。该用电装置6为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对高功率和高能量密度的

需求，可以采用电池包1或电池模块。

[0047] 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。

#### [0048] 实施例

5 [0049] 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、和比值都是基于质量计，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。

#### 10 [0050] 实施例 1

[0051] 1、正极极片的制备

[0052] 采用厚度为 12 $\mu\text{m}$  的铝箔作为正极集流体。

[0053] 将正极活性材料  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、导电剂炭黑、粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 按重量比 97.5:1.4:1.1 在适量的溶剂 NMP 中充分搅拌混合，形成均匀的正极浆料；将正极浆料均匀涂覆于正极集流体铝箔的表面上，经干燥、冷压后，得到正极膜层。

[0054] 将聚合物基质 P(VDF-HFP)、含硼锂盐 (LiBOB) 和锂盐 LiTFSI 搅拌均匀形成聚合物浆料，真空除泡后溶液浇筑涂布于正极膜层上，于 5 $^{\circ}\text{C}$ ~35 $^{\circ}\text{C}$  下，在 0.1%~30% 的湿度环境下放置 12h，相转移固化形成固态电解质。

20 [0055] 2、负极极片的制备

[0056] 采用厚度为 8 $\mu\text{m}$  的铜箔作为负极集流体。

[0057] 将负极活性材料石墨、粘结剂丁苯橡胶 (SBR)、增稠剂羧甲基纤维素钠 (CMC-Na)、导电剂炭黑 (Super P) 按重量比 96.2:1.8:1.2:0.8 在适量的溶剂去离子水中充分搅拌混合，形成均匀的负极浆料；将负极浆料均匀涂覆于负极集流体铜箔的表面上，经干燥、冷压后，得到负极膜层。

[0058] 将聚合物基质 P(VDF-HFP)、含硼锂盐 ( $\text{LiBF}_4$ ) 和锂盐 LiTFSI，真空除泡后涂布于负极膜层上，于 5 $^{\circ}\text{C}$ ~35 $^{\circ}\text{C}$  下，在 0.1%~30% 的湿度环境下放置 12h，固化形成固态电解质。

[0059] 3、隔离膜

30 [0060] 采用多孔聚乙烯 (PE) 膜作为隔离膜。

[0061] 4、电解液的制备

[0062] 在含水量小于 10ppm 的环境下，将非水有机溶剂碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯按照体积比 1:1:1 进行混合得到电解液溶剂，随后将锂盐溶解于混合后的溶剂中，配置成锂盐浓度为 1mol/L 的电解液。

35 [0063] 5、二次电池的制备

[0064] 将上述正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，使隔离膜处于正极极片和负极极片之间起到隔离作用，然后卷绕得到电极组件；将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，得到锂离子电池。

**[0065] 实施例 2**

[0066] 实施例 2-1 至实施例 2-12 的二次电池按照与实施例 1 类似的方法制备，与实施例 1 不同的是，实施例 2-1 至实施例 2-12 调整了第一添加剂和聚合物基质的质量百分含量。

**[0067] 对比例 1 和对比例 2**

[0068] 对比例 1 和对比例 2 的二次电池按照与实施例 1 类似的方法制备，与实施例 1 不同的是，对比例 1 和对比例 2 调整了第一添加剂和聚合物基质的质量百分含量。实施例 1、实施例 2 和对比例的数据如表 1 所示。

10 **[0069] 表 1**

项目	固态电解质						B	B/A
	聚合物基质		第一添加剂					
	种类	A%	含硼锂盐		负极成膜添加剂			
			种类	B1	种类	B2		
实施例 1	P(VDF-HFP)	5%	LiDFOB	50%	VC	45%	95%	19.00
实施例 2-1	P(VDF-HFP)	15%	LiDFOB	50%	VC	35%	85%	5.67
实施例 2-2	P(VDF-HFP)	25%	LiDFOB	50%	VC	25%	75%	3.00
实施例 2-3	P(VDF-HFP)	30%	LiDFOB	45%	VC	20%	65%	2.17
实施例 2-4	P(VDF-HFP)	40%	LiDFOB	30%	VC	30%	60%	1.50
实施例 2-5	P(VDF-HFP)	50%	LiDFOB	30%	VC	20%	50%	1.00
实施例 2-6	P(VDF-HFP)	70%	LiDFOB	10%	VC	20%	30%	0.43
实施例 2-7	P(VDF-HFP)	80%	LiDFOB	0.1%	VC	20%	20%	0.25
实施例 2-8	P(VDF-HFP)	55%	LiDFOB	25%	VC	20%	45%	0.82
实施例 2-9	P(VDF-HFP)	30%	LiDFOB	50%	VC	20%	70%	2.33
实施例 2-10	P(VDF-HFP)	90%	LiDFOB	10%	VC	0.1%	10%	0.11
实施例 2-11	P(VDF-HFP)	65%	LiDFOB	10%	VC	25%	35%	0.54
实施例 2-12	P(VDF-HFP)	40%	LiDFOB	10%	VC	50%	60%	1.50
对比例 1	P(VDF-HFP)	99.8%	LiDFOB	0.1%	VC	0.1%	0.20%	0.002
对比例 2	P(VDF-HFP)	99.9%	LiDFOB	0.01%	VC	0.1%	0.11%	0.001

**[0070] 实施例 3**

[0071] 实施例 3-1 至实施例 3-5 的二次电池按照与实施例 1 类似的方法制备，与实施例 1 不同的是，实施例 3-1 至实施例 3-5 调整了含硼锂盐的质量百分含量 B1%。实施例 1 和实施例 3 的数据如表 2 所示。

15 **[0072] 表 2**

项目	固态电解质						B	B1/B2	B/A
	聚合物基质		第一添加剂						
	种类	A%	含硼锂盐		负极成膜添加剂				
			种类	B1	种类	B2			
实施例 1	P(VDF-HFP)	50%	LiDFOB	0.1%	VC	50%	50.1%	0.002	1.00
实施例 3-1	P(VDF-HFP)	69%	LiDFOB	1%	VC	30%	31.0%	0.03	0.45
实施例 3-2	P(VDF-HFP)	75%	LiDFOB	5%	VC	20%	25.0%	0.25	0.33
实施例 3-3	P(VDF-HFP)	80%	LiDFOB	10%	VC	10%	20.0%	1.00	0.25
实施例 3-4	P(VDF-HFP)	65%	LiDFOB	30%	VC	5%	35.0%	6.00	0.54
实施例 3-5	P(VDF-HFP)	45%	LiDFOB	50%	VC	5%	55.0%	10.00	1.22

**[0073] 实施例 4**

[0074] 实施例 4-1 至实施例 4-7 的二次电池按照与实施例 1 类似的方法制备，与实施例 1 不同的是，实施例 4-1 至实施例 4-7 调整了电解液成膜添加剂的质量百分含量 D1%。实施例 1 和实施例 4 的数据如表 3 所示。

5 [0075] 表 3

项目	电解液				粘度 E mPa·s	E/(D1+D2)
	电解液成膜添加剂		锂盐			
	种类	D1%	种类	D2%		
实施例 1	FEC	0.001	LiPF6	0.15	4.16	0.28
实施例 4-1	FEC	0.010	LiPF6	0.15	4.51	0.28
实施例 4-2	FEC	0.020	LiPF6	0.15	4.58	0.27
实施例 4-3	FEC	0.030	LiPF6	0.15	4.72	0.26
实施例 4-4	FEC	0.050	LiPF6	0.15	4.78	0.24
实施例 4-5	FEC	0.100	LiPF6	0.15	4.99	0.20
实施例 4-6	FEC	0.001	LiPF6	0.01	3.25	2.95
实施例 4-7	FEC	0.001	LiPF6	0.25	6.51	0.26

**[0076] 实施例 5**

[0077] 实施例 5-1 至实施例 5-8 的二次电池按照与实施例 1 类似的方法制备，与实施例 1 不同的是，实施例 5-1 至实施例 5-8 调整了正极膜层的压实密度 P1 等参数。实施例 1 和实施例 5 的数据如表 4 所示。

10 [0078] 表 4

项目	正极膜层			固态电解质的溶液 固体质量和液体质 量百分比 m	h1*P1/m
	正极活性材料种类	压实密度 P1 g/cm <sup>3</sup>	厚度 h1 μm		
实施例 1	LiNi0.6Co0.2Mn0.2O2	0.1	300	2	15
实施例 5-1	LiNi0.6Co0.2Mn0.2O3	0.5	270	2	67.5

实施例 5-2	LiNi <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>	1	250	2	125
实施例 5-3	LiNi <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>5</sub>	2	200	2	200
实施例 5-4	LiNi <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>6</sub>	3	150	2	225
实施例 5-5	LiNi <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>7</sub>	3.5	120	2	210
实施例 5-6	LiNi <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>8</sub>	4.5	100	2	225
实施例 5-7	LiNi <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>9</sub>	5	50	2	125
实施例 5-8	LiNi <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>10</sub>	5	50	1	250

### [0079] 实施例 6

[0080] 实施例 6-1 至实施例 6-6 的二次电池按照与实施例 1 类似的方法制备，与实施例 1 不同的是，实施例 6-1 至实施例 6-6 调整了负极膜层的压实密度 P<sub>2</sub> 等参数。实施例 6-1 至实施例 6-6 的数据如表 5 所示。

### 5 [0081] 表 5

项目	负极膜层			固态电解质的溶液固体质量和液体质量百分比 m	H <sub>2</sub> *P <sub>2</sub> /m
	负极活性材料种类	压实密度 P <sub>2</sub> g/cm <sup>3</sup>	厚度 h <sub>2</sub> μm		
实施例 1	人造石墨	1	125	5%	25
实施例 6-1	人造石墨	1.5	134	5%	40.2
实施例 6-2	人造石墨	2	182	5%	72.8
实施例 6-3	人造石墨	2.5	207	5%	103.5
实施例 6-4	人造石墨	3	220	5%	132
实施例 6-5	人造石墨	4	230	5%	184
实施例 6-6	人造石墨	5	245	5%	245

### [0082] 测试部分

#### [0083] 1、正极极片/负极极片的参数测试

##### [0084] 1.1 正极膜层/负极膜层的厚度测试

[0085] 采用万分尺沿正极极片的厚度方向测量至少 12 个不同位置的正极极片的厚度，然后取平均值作为负极极片的厚度 h<sub>1</sub>；然后减去负极集流体的厚度即为正极膜层的厚度。

[0086] 采用万分尺沿负极极片的厚度方向测量至少 12 个不同位置的负极极片的厚度，然后取平均值作为负极极片的厚度 h<sub>2</sub>；然后减去正极集流体的厚度即为负极膜层的厚度。

##### 15 [0087] 1.2 正极膜层/负极膜层的压实密度 P 的测试

[0088] 取一定量上述制备的负极活性材料样品，加入 UTM7305 型电子压力试验机的底面积为 1.327cm<sup>2</sup> 的模具中，加压至 2000kg（相当于 20000N），保压 30s，然后卸压，保持 10s，然后记录并计算得到负极活性材料在 20000N 作用力下的粉体压实密度。测试标准依据 GB/T24533-2009。

20 [0089] 取一定量上述制备的正极活性材料样品，加入 UTM7305 型电子压力试验机的

底面积为 1.327cm<sup>2</sup> 的模具中，加压至 2000kg（相当于 20000N），保压 30s，然后卸压，保持 10s，然后记录并计算得到正极活性材料在 20000N 作用力下的粉体压实密度。测试标准依据 GB/T24533-2009。

### [0090] 2、电解液的粘度测试

- 5 [0091] 取适量电解液样品先润洗样品杯及转子，后倒取适量电解液与样品杯，恒温至待测 25℃ 温度，用 DV-2TLV 粘度计（计算公式为  $FSR=TK*SMC*10000/RPM$ ），电解液及有机溶剂固定选取 18# 转子，70r/min 转速，选择 Multi Point Average（多点平均值）数据采集模式，开始自动检测记录。测试标准依据 GB/T 10247-2008

### [0092] 3、二次电池的性能测试

- 10 [0093] 3.1 二次电池的循环性能测试

[0094] （1）二次电池常温循环性能测试

- [0095] 在 25℃ 下，将二次电池以 1C 恒流充电至 4.4V，继续恒压充电至电流为 0.05C，此时二次电池为满充状态，记录此时的充电容量，即为第 1 圈充电容量；将二次电池静置 5min 后，以 1C 恒流放电至 2.8V，此为一个循环充放电过程，记录此时的放电容量，即为第 1 圈放电容量。将二次电池按照上述方法进行循环充放电测试，记录每圈循环后的放电容量。二次电池 25℃ 循环 600 圈容量保持率 (%) = 600 圈循环后的放电容量 / 第 1 圈放电容量 × 100%。
- 15

[0096] 3.2 二次电池的安全性能测试

- [0097] 在 25℃ 下，将二次电池以 1C 恒流充电到 4.3V，继续恒压充电至电流为 0.05C，此时二次电池为满充状态；将满充状态的二次电池置于密封良好的高温箱中，以 5℃ /min 升温至 100℃，保持 1 小时后以 5℃ /min 升温至 105℃，保持 30 分钟；之后以 5℃ /min 升温速率每升高 5℃ 后保持 30min，直至二次电池失效，记录二次电池失效前的最高温度  $T_{max}$ 。 $T_{max}$  越高，二次电池的热箱安全性能越好。
- 20

- [0098] 为保证测试结果可靠性，上述各测试可采用至少 3 个平行样本进行测试并取平均值作为测试结果。
- 25

[0099] 3.3 二次电池电芯直流阻抗 DCR 测试

- 25℃ DCR 测试：先进行容量测试，具体操作流程为将二次电池用恒流充放电测试仪在 25℃ 温度下静置 2h，用以 0.33C 倍率充电至 4.4V，后恒压充电至电流小于 0.05C；静置 5min，然后放电至 2.8V 记录此时的放电容量为二次电池初始容量。然后调节电池剩余电量（以 SOC 表示，公式为 剩余电量 / 初始电量 × 100%），进行测试 DCR，先将 0.33C 电池满充至 4.4V，恒压充电至 4.4V 至电流小于 0.05C，然后以 0.05C 满放 1h，恒流放电并调整二次电池至 50%SOC，此时二次电池的电压记为  $U_1$ ；将二次电池以 4C 的电流  $I_1$  恒流放电 30 秒，采用 0.1 秒采点，放电末期电压记为  $U_2$ 。用二次电池 50%SOC 时的放电直流内阻表示二次电池的初始直流内阻，二次电池的初始直流内阻 ( $m\Omega$ ) =  $(U_1 - U_2) / I_1$ 。
- 30
- 35

### [00100] 测试结果

- [00101] 本申请在改善二次电池的循环性能、安全性能和动力学性能方面的作用如表 6

至表 10 所示。

[00102] 表 6

项目	25°C循环 600 圈容量保持率 (%)	Tmax(°C)	25°C DCR (mΩ)
实施例 1	88.51%	134	22
实施例 2-1	89.44%	138	24
实施例 2-2	88.82%	142	25
实施例 2-3	85.63%	144	27
实施例 2-4	81.23%	147	32
实施例 2-5	80.24%	151	35
实施例 2-6	78.30%	153	37
实施例 2-7	77.52%	155	38
实施例 2-8	79.56%	152	36
实施例 2-9	85.50%	145	25
实施例 2-10	76.43%	158	42
实施例 2-11	79.32%	152	39
实施例 2-12	80.25%	145	31
对比例 1	72.47%	165	48
对比例 2	71.45%	168	51

[00103] 由表 6 可知，采用固态电解质附着于极片上可以改善二次电池的安全性能，但是由对比例 1 和对比例 2 可知，锂离子的界面传输动力学较差，界面阻抗较大。而实施例 1 至实施例 2-12 通过调控固态电解质中的聚合物基质和第一添加剂的质量百分含量在合适范围内例如  $0.1 \leq B/A \leq 19$ ；可选地， $0.5 \leq B/A \leq 10$ ；可以显著改善二次电池的阻抗，以提升其动力学性能；且二次电池的循环性能和安全性能也能够得到改善。

[00104] 表 7

项目	25°C循环 600 圈容量保持率 (%)	Tmax(°C)	25°C DCR (mΩ)
实施例 1	80.04%	148	34
实施例 3-1	79.45%	152	36
实施例 3-2	78.25%	154	39
实施例 3-3	77.55%	156	40
实施例 3-4	79.89%	150	35
实施例 3-5	83.43%	143	32

[00105] 由表 7 可知，可以通过调节第一添加剂中的含硼锂盐和负极成膜添加剂的质量百分含量的比值，调控二次电池的性能，尤其是  $0.002 \leq B1/B2 \leq 10$  时，二次电池的循环性能和动力学性能能够得到明显改善。

[00106] 表 8

项目	25°C循环 600 圈容量保持率 (%)	Tmax(°C)	25°C DCR (mΩ)
实施例 1	76.53%	156	44
实施例 4-1	75.23%	152	48
实施例 4-2	74.41%	153	52
实施例 4-3	73.37%	155	55
实施例 4-4	73.09%	154	58
实施例 4-5	72.52%	152	64

实施例 4-6	83.24%	148	589
实施例 4-7	64.87%	158	89

[00107] 由表 8 可知，可以通过调节电解液中的电解液成膜添加剂和锂盐的质量百分含量以及电解液的粘度的相关关系，调控二次电池的性能，尤其是  $0.2 \leq E/(D1+D2) \leq 2.95$  时，二次电池的循环性能和动力学性能能够得到明显改善。

[00108] 表 9

项目	25°C循环 600 圈容量保持率 (%)	Tmax(°C)	25°C DCR (mΩ)
实施例 1	78.23%	145	57
实施例 5-1	79.19%	148	51
实施例 5-2	82.27%	149	45
实施例 5-3	82.29%	151	44
实施例 5-4	83.76%	154	38
实施例 5-5	83.86%	155	35
实施例 5-6	83.95%	156	32
实施例 5-7	84.10%	159	25
实施例 5-8	84.24%	159	23

- 5 [00109] 由表 9 可知，可以通过调节正极膜层和固态电解质的相关关系，调节固态电解质对正极膜层的防护力度，从而调控二次电池的性能，尤其是  $5 \leq h1 * P1/m \leq 250$ ；可选地， $70 \leq h1 * P1/m \leq 250$  时，二次电池的循环性能和动力学性能能够得到明显改善。

[00110] 表 10

项目	25°C循环 600 圈容量保持率 (%)	Tmax(°C)	25°C DCR (mΩ)
实施例 1	88.85%	143	28
实施例 6-1	87.63%	144	32
实施例 6-2	87.27%	142	35
实施例 6-3	87.12%	143	37
实施例 6-4	86.96%	145	39
实施例 6-5	86.59%	146	42
实施例 6-6	86.18%	148	44

- 10 [00111] 由表 10 可知，可以通过调节负极膜层和固态电解质的相关关系，调节固态电解质对负极膜层的防护力度，从而调控二次电池的性能，尤其是  $5 \leq h1 * P1/m \leq 250$ ；可选地， $25 \leq h2 * P2/m \leq 245$  时，二次电池的循环性能和动力学性能能够得到明显改善。

- 15 [00112] 虽然已经参考优选实施例对本申请进行了描述，但在不脱离本申请的范围的情况下，可以对其进行各种改进并且可以用等效物替换其中的部件。尤其是，只要不存在结构冲突，各个实施例中所提到的各项技术特征均可以任意方式组合起来。本申请并不局限于文中公开的特定实施例，而是包括落入权利要求的范围内的所有技术方案。

# 权利要求书

1. 一种二次电池，包括：

正极极片，其包括正极膜层；

5 负极极片，其包括负极膜层；

电解液；以及

固态电解质，其设置于所述正极膜层和/或所述负极膜层的表面，所述固态电解质包括聚合物基质和第一添加剂，所述第一添加剂被配置为在所述正极膜层和/或所述负极膜层的表面形成界面膜，其中，

10 所述聚合物基质的相对于所述固态电解质的总质量的质量百分含量记为 A%；

所述第一添加剂的相对于所述固态电解质的总质量的质量百分含量记为 B%，

所述二次电池满足： $0.1 \leq B/A \leq 19$ ；可选地， $0.5 \leq B/A \leq 10$ 。

2. 根据权利要求 1 的二次电池，其中，

15 所述二次电池满足： $5 \leq A \leq 99$ ；和/或  $0.1 \leq B \leq 95$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的二次电池，其中，所述第一添加剂包括：

含硼锂盐，其相对于所述固态电解质的总质量的质量百分含量记为 B1%；

负极成膜添加剂，其相对于所述固态电解质的总质量的质量百分含量记为 B2%，

20 其中，所述二次电池满足： $0.002 \leq B1/B2 \leq 10$ 。

4. 根据权利要求 3 所述的二次电池，其中，

所述二次电池满足： $0.1 \leq B1 \leq 50$ ；和/或  $0.1 \leq B2 \leq 50$ 。

25 5. 根据权利要求 3 或 4 所述的二次电池，其中，

所述含硼锂盐的分子式为  $\text{LiBF}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{P}_d$ ，分子式中， $0 \leq a \leq 4$ ， $0 \leq b \leq 8$ ， $0 \leq c \leq 4$ ， $0 \leq d \leq 4$ ；

可选地，所述含硼锂盐包括四氟硼酸锂  $\text{LiBF}_4$ 、双草酸硼酸锂  $\text{LiBOB}$  和双氟草酸硼酸锂  $\text{LiDFOB}$  中的一种或多种。

30

6. 根据权利要求 3 至 5 中任一项所述的二次电池，其中，

所述负极成膜添加剂包括碳酸酯类添加剂、硫酸酯类添加剂和亚硫酸酯类添加剂中的一种或多种。

35 7. 根据权利要求 6 所述的二次电池，其中，

所述碳酸酯类添加剂包括环状碳酸酯溶剂和/或线性碳酸酯溶剂；可选地，所述环状碳酸酯溶剂包括碳酸亚乙烯酯 VC、氟代碳酸乙烯酯 FEC、二氟代碳酸乙烯酯 DFEC、乙烯基碳酸乙烯酯 VEC 和碳酸二辛酯 CC 中的一种或多种；所述线性碳酸酯溶剂包括碳酸乙基烯丙酯 AEC、碳酸二苯酯 DPC 和碳酸甲基烯丙酯 MAC 和聚碳酸酯 VA 中的一种或多种；和/或

所述硫酸酯类添加剂包括环状磺酸酯类添加剂和/或硫酸烃基酯类添加剂；可选地，所述环状磺酸酯类添加剂包括 1,3-丙烷磺酸内酯 PS、丙烯磺酸内酯 PES、3-氟-1,3-丙磺酸内酯 FPS 中的一种或多种；和/或所述硫酸烃基酯类添加剂包括硫酸乙烯酯 DTD、硫酸二乙酯 DES 和硫酸二甲酯 DMS 中的一种或多种；和/或

10 所述亚硫酸酯类添加剂包括亚硫酸乙烯酯 ES 和/或乙烯基亚硫酸乙烯酯 VES。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的二次电池，其中，所述电解液包括：环状碳酸酯溶剂，其相对于所述电解液的总质量的质量百分含量记为 M1%；线性碳酸酯溶剂，其相对于所述电解液的总质量的质量百分含量记为 M2%，其中，所述二次电池满足： $10^{-3} \leq M1/M2 \leq 2$ ，优选范围  $0.1 \leq M1/M2 \leq 1$ ；可选地， $1 \leq M1 \leq 20$ ；和/或  $50 \leq M2 \leq 85$ 。

9. 根据权利要求 8 所述的二次电池，其中，所述环状碳酸酯溶剂包括碳酸乙烯酯 EC、碳酸丙烯酯 PC、碳酸亚乙烯酯 VC、氟代碳酸乙烯酯 FEC、二氟代碳酸乙烯酯 DFEC、乙烯基碳酸乙烯酯 VEC 和碳酸二辛酯 CC 中的一种或多种；和/或

20 所述线性碳酸酯溶剂包括碳酸乙基烯丙酯 AEC、碳酸二苯酯 DPC 和碳酸甲基烯丙酯 MAC、聚碳酸酯 VA、碳酸二乙酯 DEC、碳酸甲乙酯 EMC、碳酸甲丙酯 MPC、碳酸乙丙酯 EPC、碳酸甲丁酯 MBC、乙酸甲酯 MA、乙酸乙酯 EA、丙酸甲酯 MP 和丙酸乙酯 EP 中的一种或多种。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的二次电池，其中，所述电解液包括：电解液成膜添加剂，其基于所述电解液的总质量的质量百分含量记为 D1%；锂盐，其基于所述电解液的总质量的质量百分含量记为 D2%，所述二次电池满足： $0.2 \leq E/(D1+D2) \leq 2.95$ ，式中 E 表示电解液的粘度，其单位为 mPa·s。

11. 根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的二次电池，其中，所述固态电解质的溶液固体质量含量和液体质量含量的百分比记为 m；所述正极膜层的压实密度记为 P1 g/cm<sup>3</sup>；所述正极膜层的厚度记为 h1 μm，所述二次电池满足： $5 \leq h1 * P1 / m \leq 250$ 。

12. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的二次电池，其中，  
所述固态电解质的溶液固体质量含量和液体质量含量的百分比记为  $m$ ；  
所述负极膜层的压实密度记为  $P2 \text{ g/cm}^3$
- 5 所述负极膜层的厚度记为  $h2 \text{ } \mu\text{m}$ ，  
所述二次电池满足： $25 \leq h2 * P2 / m \leq 245$ 。
13. 一种电池模块，包括如权利要求 1 至 12 中任一项所述的二次电池。
- 10 14. 一种电池包，包括如权利要求 13 所述的电池模块。
15. 一种用电装置，包括如权利要求 1 至 12 中任一项所述的二次电池、如权利要求 13 所述的电池模块或如权利要求 14 所述的电池包。

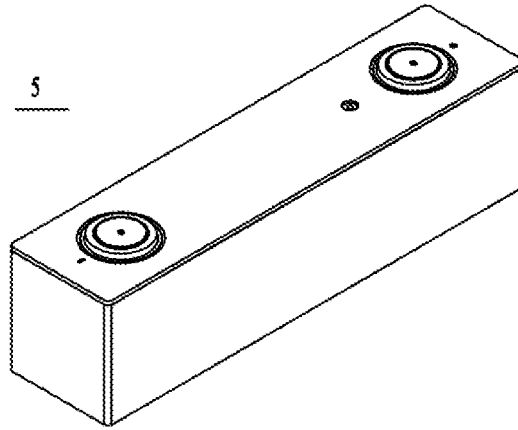


图 1

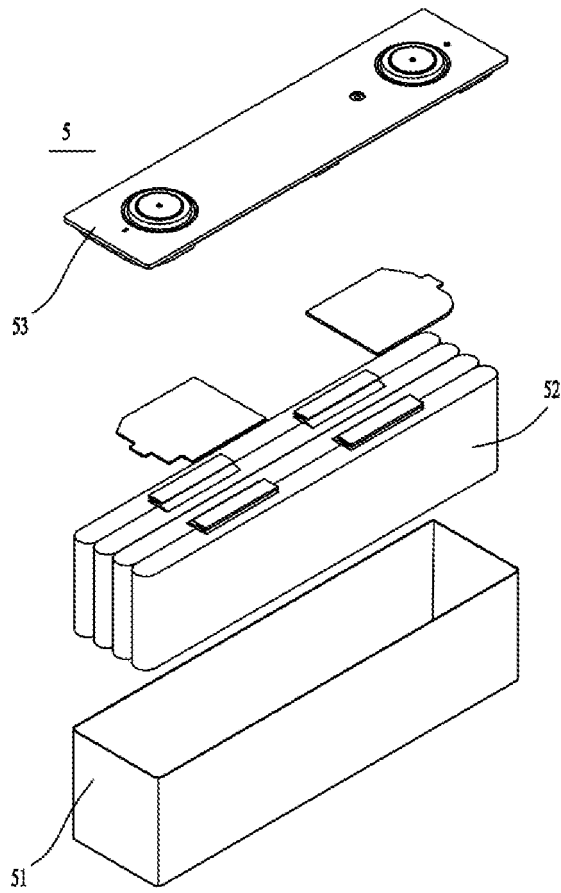


图 2

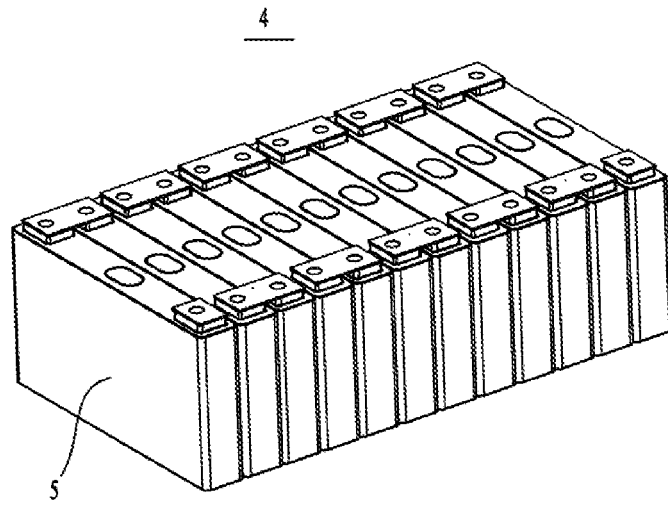


图 3

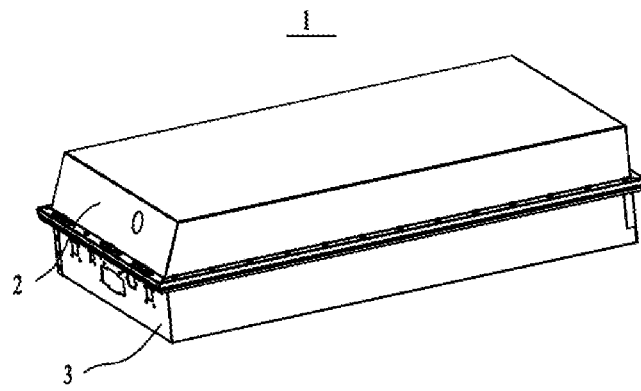


图 4

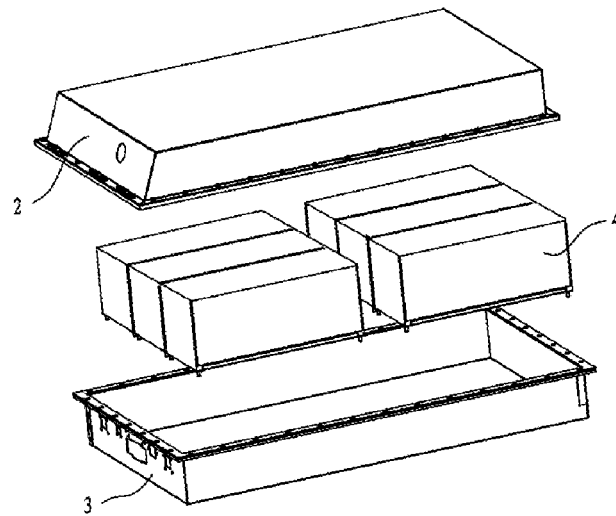


图 5

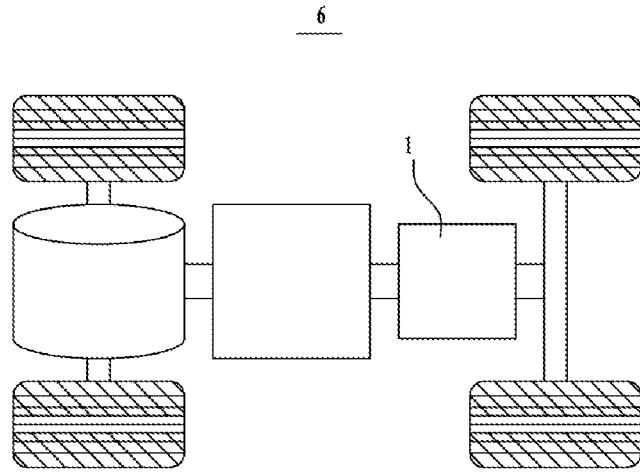


图 6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/105827

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M 4/13(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
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)		
WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, IEEE: 电池, 固体, 固态, 电解质膜, SEI, SCI, 人工, 类, 准, 锂盐, 成膜, 添加剂, 压实密度, 粘度, battery, solid, electrolyte, film, SEI, SCI, artificial, lithium, salt, additive, compact+, density, viscosity		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 113690418 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 23 November 2021 (2021-11-23) description, paragraphs 6-66	1-2, 13-15
Y	CN 113690418 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 23 November 2021 (2021-11-23) description, paragraphs 6-66	3-12
Y	CN 111933944 A (AMPRIUS (WUXI) CO., LTD.) 13 November 2020 (2020-11-13) description, paragraphs 6-59	3-7
Y	CN 109346772 A (DONGGUAN SHANSHAN BATTERY MATERIALS CO., LTD.) 15 February 2019 (2019-02-15) description, paragraphs 5-59	8-12
X	CN 111599990 A (TIANNENG SHUAIFUDE ENERGY CO., LTD.) 28 August 2020 (2020-08-28) description, paragraphs 9-73	1-2, 13-15
Y	CN 111599990 A (TIANNENG SHUAIFUDE ENERGY CO., LTD.) 28 August 2020 (2020-08-28) description, paragraphs 9-73	8-12
<input checked="" 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		Date of mailing of the international search report
12 December 2022		21 December 2022
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/105827

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 110289448 A (ZHEJIANG TIANNENG ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 27 September 2019 (2019-09-27) description, paragraphs 8-100	1-2, 13-15
Y	CN 110289448 A (ZHEJIANG TIANNENG ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 27 September 2019 (2019-09-27) description, paragraphs 8-100	8-12
A	CN 111193071 A (CHONGQING VDL ELECTRONICS CO., LTD.) 22 May 2020 (2020-05-22) entire document	1-15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/CN2022/105827</b>
---

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	113690418	A	23 November 2021	None	
CN	111933944	A	13 November 2020	None	
CN	109346772	A	15 February 2019	CN 109346772	B 15 January 2021
CN	111599990	A	28 August 2020	None	
CN	110289448	A	27 September 2019	CN 110289448	B 07 December 2021
CN	111193071	A	22 May 2020	None	

<b>A. 主题的分类</b> H01M 4/13 (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>B. 检索领域</b> 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)) WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, IEEE: 电池, 固体, 固态, 电解质膜, SEI, SCI, 人工, 类, 准, 锂盐, 成膜, 添加剂, 压实密度, 粘度, battery, solid, electrolyte, film, SEI, SCI, artificial, lithium, salt, additive, compact+, density, viscosity				
<b>C. 相关文件</b>				
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求		
X	CN 113690418 A (蜂巢能源科技有限公司) 2021年11月23日 (2021 - 11 - 23) 说明书第6-66段	1-2、13-15		
Y	CN 113690418 A (蜂巢能源科技有限公司) 2021年11月23日 (2021 - 11 - 23) 说明书第6-66段	3-12		
Y	CN 111933944 A (安普瑞斯无锡有限公司) 2020年11月13日 (2020 - 11 - 13) 说明书第6-59段	3-7		
Y	CN 109346772 A (东莞市杉杉电池材料有限公司) 2019年2月15日 (2019 - 02 - 15) 说明书第5-59段	8-12		
X	CN 111599990 A (天能帅福得能源股份有限公司) 2020年8月28日 (2020 - 08 - 28) 说明书第9-73段	1-2、13-15		
Y	CN 111599990 A (天能帅福得能源股份有限公司) 2020年8月28日 (2020 - 08 - 28) 说明书第9-73段	8-12		
X	CN 110289448 A (浙江天能能源科技股份有限公司) 2019年9月27日 (2019 - 09 - 27) 说明书第8-100段	1-2、13-15		
<input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <span style="margin-left: 100px;"><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</span>				
<table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     * 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                 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     “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                      “&amp;” 同族专利的文件                 </td> </tr> </table>			* 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
* 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  2022年12月12日		国际检索报告邮寄日期  2022年12月21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		授权官员  王兴娟  电话号码 86-(10)-53961465		

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
Y	CN 110289448 A (浙江天能能源科技股份有限公司) 2019年9月27日 (2019 - 09 - 27) 说明书第8-100段	8-12
A	CN 111193071 A (重庆市紫建电子股份有限公司) 2020年5月22日 (2020 - 05 - 22) 全文	1-15

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
PCT/CN2022/105827

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	113690418	A	2021年11月23日	无			
CN	111933944	A	2020年11月13日	无			
CN	109346772	A	2019年2月15日	CN	109346772	B	2021年1月15日
CN	111599990	A	2020年8月28日	无			
CN	110289448	A	2019年9月27日	CN	110289448	B	2021年12月7日
CN	111193071	A	2020年5月22日	无			