



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113748550 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 11

(21) 申请号 202080005576.0

(22) 申请日 2020.03.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113748550 A

(43) 申请公布日 2021.12.03

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.04.07

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2020/081688 2020.03.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/189423 ZH 2021.09.30

(73) 专利权人 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 马建军 沈睿 何立兵 陈雷
朱宝健

(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 段月欣

(51) Int.Cl.
H01M 10/0525 (2006.01)
H01M 4/13 (2006.01)

审查员 张旭

权利要求书2页 说明书17页 附图3页

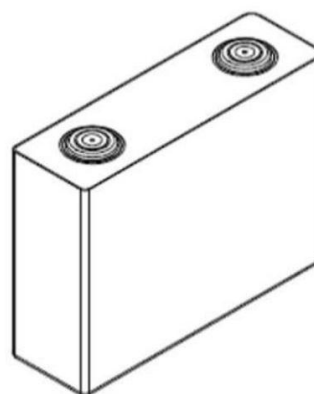
(54) 发明名称

二次电池和含有该二次电池的装置

(57) 摘要

本申请公开了一种二次电池和含有该二次电池的装置。二次电池包括正极极片和负极极片,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且包括正极活性材料的正极膜片,负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上且包括负极活性材料的负极膜片,其中,负极活性材料包括第一材料和第二材料,第一材料包括人造石墨,第二材料包括天然石墨;正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种,且负极膜片背向负极集流体的表面的光洁度L满足: $40 \leq L \leq 50$;或者,正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其改性化合物中的一种或几种,且负极膜片背向负极集流体的表面的光洁度L满足: $45 \leq L \leq 55$ 。

5



1. 一种二次电池,包括正极极片和负极极片,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至少一个表面上且包括正极活性材料的正极膜片,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至少一个表面上且包括负极活性材料的负极膜片,其中,

所述正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种;

所述负极活性材料包括第一材料和第二材料,所述第一材料包括人造石墨,所述第二材料包括天然石墨;

所述负极膜片背向所述负极集流体的表面的光洁度L满足: $40 \leq L \leq 50$;

所述负极膜片的压实密度为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.8\text{g}/\text{cm}^3$;和/或,所述负极膜片的面密度为 $10\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 13\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

2. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述负极膜片背向所述负极集流体的表面的光洁度L满足: $43 \leq L \leq 48$ 。

3. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述天然石墨在所述负极活性材料中的质量占比为 $10\% \sim 50\%$ 。

4. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述天然石墨在所述负极活性材料中的质量占比为 $15\% \sim 30\%$ 。

5. 根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,所述负极活性材料在30000N压力下的粉体压实密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 。

6. 根据权利要求5所述的二次电池,其中,所述负极活性材料在30000N压力下的粉体压实密度为 $1.75\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.85\text{g}/\text{cm}^3$ 。

7. 根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,所述负极活性材料的石墨化度为 $92\% \sim 96\%$ 。

8. 根据权利要求7所述的二次电池,其中,所述负极活性材料的石墨化度为 $93\% \sim 95\%$ 。

9. 根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,所述负极活性材料的体积平均粒径 D_{v50} 为 $11\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 。

10. 根据权利要求9所述的二次电池,其中,所述负极活性材料的体积平均粒径 D_{v50} 为 $12\mu\text{m} \sim 14\mu\text{m}$ 。

11. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述负极膜片的压实密度为 $1.65\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.75\text{g}/\text{cm}^3$;和/或,所述负极膜片的面密度为 $10.5\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 11.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

12. 一种二次电池,包括正极极片和负极极片,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至少一个表面上且包括正极活性材料的正极膜片,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至少一个表面上且包括负极活性材料的负极膜片,其中,

所述正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其改性化合物中的一种或几种;

所述负极活性材料包括第一材料和第二材料,所述第一材料包括人造石墨,所述第二材料包括天然石墨;

所述负极膜片背向所述负极集流体的表面的光洁度L满足: $45 \leq L \leq 55$;

所述负极膜片的压实密度为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.7\text{g}/\text{cm}^3$;和/或,所述负极膜片的面密度为

7mg/cm²~10mg/cm²。

13. 根据权利要求12所述的二次电池,其中,所述负极膜片背向所述负极集流体的表面的光洁度L满足:48≤L≤52。

14. 根据权利要求12或13所述的二次电池,其中,所述天然石墨在所述负极活性材料中的质量占比为10%~50%。

15. 根据权利要求14所述的二次电池,其中,所述天然石墨在所述负极活性材料中的质量占比为35%~50%。

16. 根据权利要求12或13所述的二次电池,其中,所述负极活性材料在30000N压力下的粉体压实密度为1.8g/cm³~1.9g/cm³。

17. 根据权利要求16所述的二次电池,其中,所述负极活性材料在30000N压力下的粉体压实密度为1.82g/cm³~1.88g/cm³。

18. 根据权利要求12或13所述的二次电池,其中,所述负极活性材料的石墨化度为92%~95%。

19. 根据权利要求18所述的二次电池,其中,所述负极活性材料的石墨化度为93%~94%。

20. 根据权利要求12或13所述的二次电池,其中,所述负极活性材料的体积平均粒径D_{v50}为15μm~19μm。

21. 根据权利要求20所述的二次电池,其中,所述负极活性材料的体积平均粒径D_{v50}为16μm~18μm。

22. 根据权利要求12所述的二次电池,其中,所述负极膜片的压实密度为1.55g/cm³~1.65g/cm³;和/或,

所述负极膜片的面密度为7mg/cm²~8mg/cm²。

23. 一种装置,包括权利要求1-22任一项所述的二次电池。

二次电池和含有该二次电池的装置

技术领域

[0001] 本申请属于二次电池技术领域,具体涉及一种二次电池和含有该二次电池的装置。

背景技术

[0002] 二次电池具有工作性能可靠,以及无污染、无记忆效应等优点,因而被广泛应用。例如,随着环境保护问题日益受到重视,新能源汽车日益普及,动力型二次电池的需求将呈现爆发式增长。然而,随着二次电池的应用范围越来越广泛,对二次电池的低温功率性能和能量密度均提出了较高的要求。二次电池的低温功率性能较低,会影响其在低温环境下的使用。而能量密度会影响电池的续航能力,即一次充电后的使用时间。因此,如何使二次电池在具有较高的能量密度的前提下提高低温功率性能,成为亟需解决的技术难题。

发明内容

[0003] 本申请第一方面提供一种二次电池,其包括正极极片和负极极片,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且包括正极活性材料的正极膜片,负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上且包括负极活性材料的负极膜片,其中,正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种;负极活性材料包括第一材料和第二材料,第一材料包括人造石墨,第二材料包括天然石墨;负极膜片背向负极集流体的表面的光洁度 L 满足: $40 \leq L \leq 50$ 。可选地, $43 \leq L \leq 48$ 。

[0004] 令人惊奇地发现,本申请的二次电池中,当正极极片采用特定的正极活性材料,负极极片的负极活性材料同时包含人造石墨和天然石墨,且将负极膜片背向负极集流体的表面的光洁度控制在特定范围内,由此能使负极极片具有较高的能量密度的同时,有效提高负极极片的活性离子传输性能,从而使二次电池在具有较高的能量密度的前提下,获得较好的低温功率性能。进一步地,二次电池还可以同时具有较低的高温循环膨胀和较高的高温循环容量保持率。

[0005] 在本申请第一方面的任一实施方式中,天然石墨在负极活性材料中的质量占比为10%~50%,可选为15%~30%。负极活性材料中含有适量的天然石墨,能使电池具有较高的能量密度的同时,进一步提高电池的功率性能。此外,适量的天然石墨还能使电池具有较低的高温循环膨胀和较高的高温循环性能。

[0006] 在本申请第一方面的任一实施方式中,负极活性材料在30000N压力下的粉体压实密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$,可选为 $1.75\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.85\text{g}/\text{cm}^3$ 。负极活性材料的粉体压实密度在适当范围内,能提高电池的能量密度。

[0007] 在本申请第一方面的任一实施方式中,负极活性材料的石墨化度为92%~96%,可选为93%~95%。负极活性材料的石墨化度在适当范围内,能进一步提高电池的低温功率性能。此外,采用该负极活性材料的负极极片还能具有较高的内聚力和粘结力,提高电池的低循环膨胀性能。

[0008] 在本申请第一方面的任一实施方式中,负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 为 $11\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$,可选为 $12\mu\text{m}$ ~ $14\mu\text{m}$ 。负极活性材料的 D_v50 适当,有利于兼顾提高电池的低温功率性能、能量密度和高温循环性能。

[0009] 在本申请第一方面的任一实施方式中,负极膜片的压实密度为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ ~ $1.8\text{g}/\text{cm}^3$,可选为 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ ~ $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。负极膜片的压实密度在所给范围内,可以保证电池具有较高的能量密度;同时还能进一步提升电池的功率性能。此外,合适的压实密度还可以进一步提高电池的高温循环寿命。

[0010] 在本申请第一方面的任一实施方式中,负极膜片的面密度为 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ ~ $13\text{mg}/\text{cm}^2$,可选为 $10.5\text{mg}/\text{cm}^2$ ~ $11.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。负极膜片的面密度在所给范围内,可以使电池具有较高的能量密度,同时还能进一步改善电池的动力学性能。此外,负极极片满足上述设计,可以进一步改善电池的高温循环性能。

[0011] 本申请第二方面提供一种二次电池,其包括正极极片和负极极片,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且包括正极活性材料正极膜片,负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上且包括负极活性材料的负极膜片,其中,正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其改性化合物中的一种或几种;负极活性材料包括第一材料和第二材料,第一材料包括人造石墨,第二材料包括天然石墨;负极膜片背向负极集流体的表面的光洁度 L 满足: $45\leq L\leq 55$;可选地, $48\leq L\leq 52$ 。

[0012] 令人惊奇地发现,本申请的二次电池中,当正极极片采用特定的正极活性材料,负极极片的负极活性材料同时包含人造石墨和天然石墨,且将负极膜片背向负极集流体的表面的光洁度控制在特定范围内,由此能使负极极片具有较高的能量密度的同时,有效提高负极极片的活性离子传输性能,从而使二次电池在具有较高的能量密度的前提下,获得较好的低温功率性能。进一步地,二次电池还可以同时具有较低的高温循环膨胀和较高的高温循环容量保持率。

[0013] 在本申请第二方面的任一实施方式中,天然石墨在负极活性材料中的质量占比为 10% ~ 50% ,可选为 35% ~ 50% 。负极活性材料中含有适量的天然石墨,能电池具有较高的能量密度的同时,进一步提高电池的功率性能。此外,适量的天然石墨能使电池具有较低的高温循环膨胀和较高的高温循环性能。

[0014] 在本申请第二方面的任一实施方式中,负极活性材料在 30000N 压力下的粉体压实密度为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ ~ $1.9\text{g}/\text{cm}^3$,可选为 $1.82\text{g}/\text{cm}^3$ ~ $1.88\text{g}/\text{cm}^3$ 。负极活性材料的粉体压实密度在适当范围内,可提高电池的能量密度。

[0015] 在本申请第二方面的任一实施方式中,负极活性材料的石墨化度为 92% ~ 95% ,可选为 93% ~ 94% 。负极活性材料的石墨化度在适当范围内,能进一步提高电池的低温功率性能。此外,采用该负极活性材料的负极极片还能具有较高的内聚力和粘结力,提高电池的低循环膨胀性能。

[0016] 在本申请第二方面的任一实施方式中,负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 为 $15\mu\text{m}$ ~ $19\mu\text{m}$,可选为 $16\mu\text{m}$ ~ $18\mu\text{m}$ 。负极活性材料的 D_v50 在适当范围内,有利于兼顾提高电池的低温功率性能、能量密度和高温循环性能。

[0017] 在本申请第二方面的任一实施方式中,负极膜片的压实密度为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ ~ $1.7\text{g}/\text{cm}^3$,可选为 $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ ~ $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 。负极膜片的压实密度在所给范围内,可以保证电池具有

较高的能量密度；同时还能进一步提升电池的低温功率性能。此外，合适的压实密度还可以进一步提高电池的高温循环寿命。

[0018] 在本申请第二方面的任一实施方式中，负极膜片的面密度为 $7\text{mg}/\text{cm}^2\sim 10\text{mg}/\text{cm}^2$ ，可选为 $7\text{mg}/\text{cm}^2\sim 8\text{mg}/\text{cm}^2$ 。负极膜片的面密度在所给范围内，可以使电池具有较高的能量密度，同时还能进一步改善电池的动力学性能。此外，负极极片满足上述设计，可以进一步改善电池的高温循环性能。

[0019] 本申请第二方面提供一种装置，其包括本申请第一方面的二次电池。

[0020] 本申请的装置包括本申请提供的二次电池，因而至少具有与所述二次电池相同的优势。

附图说明

[0021] 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。

[0022] 图1是二次电池的一实施方式的示意图。

[0023] 图2是图1的分解图。

[0024] 图3是电池模块的一实施方式的示意图。

[0025] 图4是电池包的一实施方式的示意图。

[0026] 图5是图4的分解图。

[0027] 图6是二次电池用作电源的装置的一实施方式的示意图。

具体实施方式

[0028] 为了使本申请的发明目的、技术方案和有益技术效果更加清晰，以下结合实施例对本申请进行进一步详细说明。应当理解的是，本说明书中描述的实施例仅仅是为了解释本申请，并非为了限定本申请。

[0029] 为了简便，本文仅明确地公开了一些数值范围。然而，任意下限可以与任何上限组合形成未明确记载的范围；以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围，同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外，尽管未明确记载，但是范围端点间的每个点或单个数值都包含在该范围内。因而，每个点或单个数值可以作为自身的下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

[0030] 在本文的描述中，需要说明的是，除非另有说明，“以上”、“以下”为包含本数，“一种或几种”中“几种”的含义是两种或两种以上。

[0031] 本申请的上述发明内容并不意欲描述本申请中的每个公开的实施方式或每种实现方式。如下描述更具体地举例说明示例性实施方式。在整篇申请中的多处，通过一系列实施例提供了指导，这些实施例可以以各种组合形式使用。在各个实例中，列举仅作为代表性组，不应解释为穷举。

[0032] 二次电池

[0033] 本申请的第一方面提供一种二次电池。该二次电池包括正极极片、负极极片和电解质。在电池充放电过程中,活性离子在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。

[0034] [正极极片]

[0035] 正极极片可包括正极集流体以及设置在所述正极集流体至少一个表面上的正极膜片。作为示例,正极集流体具有在其厚度方向相对的两个表面,正极膜片层合设置在正极集流体所述两个表面中的任意一者或两者上。

[0036] 正极集流体可采用具有良好导电性及机械强度的材质,起导电和集流的作用。在一些实施例中,负极集流体可采用铝箔。

[0037] 正极膜片包括正极活性材料。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。在一些实施例中,正极活性材料可包括层状锂过渡金属氧化物、橄榄石结构的含锂磷酸盐、以及上述材料的改性化合物等中的一种或几种。

[0038] “改性化合物”中的“改性”可以是对材料进行掺杂改性和/或表面包覆改性。

[0039] 在一些实施例中,正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种。作为具体的示例,正极活性材料可包括但不限于锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物及其改性化合物中的一种或几种。可选地,正极活性材料包括锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物及其改性化合物中的一种或几种。

[0040] 在一些实施例中,正极活性材料包括 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{M}'_e\text{O}_f\text{A}_g$ 及至少一部分表面具有包覆层的 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{M}'_e\text{O}_f\text{A}_g$ 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及Al中的一种或几种;M'选自Zr、Al、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti及B中的一种或几种,可选包括Zr、Al、Zn及B中的一种或几种;A选自N、F、S及Cl中的一种或几种。

[0041] 在一些实施例中,M选自Mn,M'选自Zr、Al、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti及B中的一种或几种,可选地选自Zr、Al、Zn及B中的一种或几种。或者,M选自Al,M'选自Zr、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti及B中的一种或几种,可选地选自Zr、Zn及B中的一种或几种。

[0042] 正极活性材料包括高镍三元正极活性材料,由此能具有更高的克容量,从而提高电池的能量密度。

[0043] 在一些实施例中,可以在 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{M}'_e\text{O}_f\text{A}_g$ 颗粒的80%~100%的表面具有包覆层。进一步地,可以在 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{M}'_e\text{O}_f\text{A}_g$ 颗粒的90%~100%的表面具有包覆层。

[0044] 在另一些实施例中,正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其改性化合物中的一种或几种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂、磷酸锰锂与碳的复合材料及其改性化合物中的一种或几种。

[0045] 磷酸铁锂与碳的复合材料可以是包覆型复合材料、嵌入型复合材料中的一种或几种。包覆型复合材料是磷酸铁锂颗粒的至少一部分表面具有碳包覆层。例如,碳包覆层包覆于磷酸铁锂颗粒的80%~100%(如90%~100%)的表面。碳包覆层可包括石墨、硬碳、软碳、炭黑、焦炭等中的一种或几种。嵌入型复合材料是磷酸铁锂分散于碳载体中。碳载体可包括石墨、硬碳、软碳、炭黑、焦炭等中的一种或几种。

[0046] 磷酸锰锂与碳的复合材料可以是包覆型复合材料、嵌入型复合材料中的一种或几

种。包覆型复合材料是磷酸锰锂颗粒的至少一部分表面具有碳包覆层。例如，碳包覆层包覆于磷酸锰锂颗粒的80%~100%（如90%~100%）的表面。碳包覆层可包括石墨、硬碳、软碳、炭黑、焦炭等中的一种或几种。嵌入型复合材料是磷酸锰锂分散于碳载体中。碳载体可包括石墨、硬碳、软碳、炭黑、焦炭等中的一种或几种。

[0047] 在一些实施例中，正极膜片中还可选地包括粘结剂。对粘结剂的种类不做具体限制，本领域技术人员可以根据实际需求进行选择。作为示例，用于正极膜片的粘结剂可以包括聚偏氟乙烯(PVDF)和聚四氟乙烯(PTFE)中的一种或几种。

[0048] 在一些实施例中，正极膜片中还可选地包括导电剂。对导电剂的种类不做具体限制，本领域技术人员可以根据实际需求进行选择。作为示例，用于正极膜片的导电剂可以包括石墨、超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的一种或几种。

[0049] [负极极片]

[0050] 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片。作为示例，负极集流体具有在其厚度方向相对的两个表面，负极膜片层合设置在负极集流体所述两个表面中的任意一者或两者上。

[0051] 负极集流体可采用具有良好导电性及机械强度的材质，起导电和集流的作用。在一些实施例中，负极集流体可采用铜箔。

[0052] 负极膜片包括负极活性材料，负极活性材料包括第一材料和第二材料，所述第一材料包括人造石墨，所述第二材料包括天然石墨；令人惊奇地发现，若同时将负极膜片背向负极集流体的表面的光洁度L控制在特定范围内，能使负极极片具有较高的能量密度的同时，有效提高负极极片的活性离子传输性能，从而使采用其的二次电池在具有较高的能量密度的前提下，提高低温功率性能。进一步地，二次电池还可以同时具有较低的高温循环膨胀和较高的高温循环容量保持率。

[0053] 光洁度L体现了负极膜片背向负极集流体的表面的粗糙程度。可以通过调控第一材料的选型、第二材料的选型、第一材料和第二材料的比例、天然石墨的占比、负极膜片的压实密度、导电剂的种类、导电剂的含量等中的一个或几个，来使光洁度L在所需范围内。第一材料、第二材料的选型各自独立地可包括但不限于其组成、石墨化度、粒径分布、表面包覆改性等中的一个或几个。

[0054] 本发明人进一步研究发现，结合电池所采用的正极活性材料来对负极极片进行协调设计能使二次电池发挥出更优的性能。发明人深入研究发现，当正极极片正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种时，负极膜片背向负极集流体的表面的光洁度L满足： $40 \leq L \leq 50$ 。

[0055] 当正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种，负极极片的负极活性材料同时包括人造石墨和天然石墨、且负极膜片的光洁度L满足 $40 \leq L \leq 50$ 时，能使正、负极活性材料之间形成有效配合，充分发挥两者优势的协同作用，在保证电池具有较高能量密度的前提下，还使负极极片形成适于电解液浸润的表面孔隙率，并且提高活性离子在负极中的固相扩散速度，从而能进一步提高活性离子在正、负极之间的传输性能。由此，电池的动力学性能得到显著提高，即使在低温环境下，负极也能快速接收来自正极的活性离子，提高二次电池的低温功率性能。该二次电池适于大倍率充放电，其在低温

下进行大倍率充电时发生析锂的概率明显减小,同时还能使二次电池具有较高的安全性能。此外,正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种,能使正极极片具有较高的面密度(例如 $14\text{mg}/\text{cm}^2\sim 20\text{mg}/\text{cm}^2$)和压实密度(例如 $3.3\text{g}/\text{cm}^3\sim 3.5\text{g}/\text{cm}^3$),从而能使电池具有较高的能量密度。

[0056] 在这些实施例中,可选地,正极活性材料为锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物及其改性化合物中的一种或几种。这样能更好地发挥上述效果。

[0057] 发明人还发现,当正极活性材料采用锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物及其改性化合物中的一种或几种时,负极活性材料同时包含人造石墨和天然石墨,且负极膜片的光洁度L满足 $40\leq L\leq 50$ 时,还能使负极极片具有较高的内聚力和粘结力,进一步降低负极在电池循环过程中的膨胀,并且使极片中的电解液保有能力增强,从而能使其在保持较高的体积能量密度的同时,进一步提高动力学性能。

[0058] 此外,负极极片具有较高的离子和电子传输性能,能使电池具有较低的阻抗。并且,负极极片同时包含人造石墨和天然石墨、且负极膜片的光洁度L满足 $40\leq L\leq 50$,例如L为40.5、41.6、42.3、43.5、44.8、45.5、46.0、46.5、47.0、47.5、48.0、48.5或49.7,还可以减少因颗粒接触不良造成的活性材料损失,和/或减少因电解液分布不均等造成的电池极化现象。因此,电池还能兼具较高的高温循环容量保持率。

[0059] 在这些实施例中,可选地, $43\leq L\leq 48$ 。负极膜片的光洁度L在适当范围内,能进一步提高电池的低温功率性能,并且能进一步降低电池的高温循环膨胀和提高电池的高温循环容量保持率。

[0060] 发明人进一步研究发现,当正极活性材料包括锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物及其改性化合物中的一种或几种,负极活性材料同时包括人造石墨和天然石墨,且负极膜片的光洁度L满足 $40\leq L\leq 50$ 时,负极活性材料如果还满足下述条件中的一种或几种,电池的性能可以得到进一步改善。

[0061] 在一些可选的实施例中,天然石墨在负极活性材料中的质量占比可以为 $10\%\sim 50\%$,可选为 $15\%\sim 30\%$,还可选为 $15\%\sim 25\%$,如 15% 、 17% 、 19% 、 20% 、 21% 、 23% 。负极活性材料中含有适量的天然石墨,能使负极活性材料具有较高的克容量,尤其是能进一步提高负极极片的离子固相扩散速率,从而使电池具有较高的能量密度的同时,进一步提高电池的功率性能。此外,适量的天然石墨能在改善负极活性材料颗粒之间以及负极活性材料与负极集流体之间的粘结力,使负极极片具有较高的内聚力和粘结力的同时,减少负极表面副反应,从而能使电池具有较低的高温循环膨胀。电池的高温循环性能也能得到进一步改善。

[0062] 在一些可选的实施例中,负极活性材料在 30000N 压力下的粉体压实密度可以为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$,可选为 $1.75\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.85\text{g}/\text{cm}^3$ 。负极活性材料的粉体压实密度在适当范围内,能使负极膜片具有较高的压实密度,从而可提高电池的能量密度。

[0063] 为了使负极活性材料的粉体压实密度在上述所给范围内,在一些可选的实施例中,天然石墨在 30000N 压力下的粉体压实密度可选为 $1.75\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$,还可选为 $1.75\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.85\text{g}/\text{cm}^3$;人造石墨在 30000N 压力下的粉体压实密度可选为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$,还可选为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0064] 在一些可选的实施例中,负极活性材料的石墨化度可以为 $92\%\sim 96\%$,可选为

93%~95%。负极活性材料的石墨化度在适当范围内,能使其具有较小的粉末电阻率,降低负极极片的电阻的同时,还使其具有适于离子嵌入和脱出的层间距,从而进一步提高电池的低温功率性能。此外,采用该负极活性材料的负极极片还能具有较高的内聚力和粘结力,提高电池的低温循环膨胀性能。

[0065] 发明人还发现,当正极活性材料包括锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物及其改性化合物中的一种或几种,负极活性材料包括人造石墨和天然石墨,并且负极膜片的光洁度L在特定范围内时,负极活性材料的石墨化度在上述范围内,还能提高电池的高温循环性能。

[0066] 为了使负极活性材料的石墨化度在上述所给范围内,在一些可选的实施例中,天然石墨的石墨化度可以为95%~98.5%,可选为96%~98%,还可选为96.5%~97.6%;人造石墨的石墨化度可以为90%~97.5%,可选为90%~95%,还可选为91%~93.5%。

[0067] 在一些可选的实施例中,负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 可以为 $10\mu\text{m}$ ~ $18\mu\text{m}$,可选为 $11\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$,还可选为 $12\mu\text{m}$ ~ $14\mu\text{m}$ 。负极活性材料的 D_v50 越小,负极膜片表层颗粒越多,冷压后极片反弹较大,表层颗粒相互嵌入,表层粗糙度增加,因而负极膜片的表面光洁度较小,从而能提高电解液浸润以及负极膜片中离子的迁移速率。而负极活性材料的 D_v50 适当,能使负极膜片具有较高的活性离子迁移速率的同时,还能提高负极活性材料的克容量和减少极片表面活性位点,从而兼顾提高电池的低温功率性能、能量密度和高温循环性能。

[0068] 为了使负极活性材料的 D_v50 在上述所给范围内,在一些可选的实施例中,天然石墨的 D_v50 可以为 $10\mu\text{m}$ ~ $16\mu\text{m}$,可选为 $10\mu\text{m}$ ~ $14\mu\text{m}$,还可选为 $11\mu\text{m}$ ~ $13\mu\text{m}$;人造石墨的 D_v50 可以为 $12\mu\text{m}$ ~ $19\mu\text{m}$,可选为 $12\mu\text{m}$ ~ $16\mu\text{m}$,还可选为 $13\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$ 。

[0069] 在一些可选的实施例中,负极膜片的压实密度为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ ~ $1.8\text{g}/\text{cm}^3$,可选为 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ ~ $1.75\text{g}/\text{cm}^3$,还可选为 $1.68\text{g}/\text{cm}^3$ ~ $1.73\text{g}/\text{cm}^3$ 。当正极活性材料包括锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物及其改性化合物中的一种或几种,负极活性材料包括人造石墨和天然石墨,负极膜片的光洁度L在特定范围内,并且负极膜片的压实密度在所给范围内时,可以保证电池具有较高的能量密度;同时使负极膜片具有较高的电解液浸润性和良好的离子固相扩散速率,从而进一步提升电池的功率性能。此外,合适的压实密度还可以保护负极活性材料颗粒结构的完好性,有利于改善负极极片的内聚力和粘结力,降低电池高温循环过程中的膨胀和副反应,从而进一步提高电池的高温循环寿命。

[0070] 在一些可选的实施例中,负极膜片的面密度为 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ ~ $13\text{mg}/\text{cm}^2$,可选为 $10.5\text{mg}/\text{cm}^2$ ~ $11.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。当正极材料包括锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物及其改性化合物中的一种或几种,负极活性材料包括人造石墨和天然石墨,负极膜片的光洁度L在特定范围内,并且负极膜片的面密度在所给范围内时,可以使电池具有较高的能量密度。同时,电池还具有较好的离子和电子传输性能,从而进一步改善电池的动力学性能。此外,电池满足上述设计时,可以降低极化和副反应,从而进一步改善电池的高温循环性能。

[0071] 发明人还发现,当正极极片的正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其改性化合物中的一种或几种时,可选地,负极膜片背向负极集流体的表面的光洁度L满足: $45 \leq L \leq 55$ 。

[0072] 当正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其改性化合物中的一种或几种,负极极片的负极活性材料同时包含人造石墨和天然石墨、且负极膜片的光洁度L满足 $45 \leq L$

≤55时,能使正、负极活性材料之间形成有效配合,充分发挥两者优势的协同作用,在保证电池具有较高能量密度的前提下,还进一步提高活性离子在正、负极之间的固相扩散速度,由此,电池的动力学性能得到进一步提高,即使在低温环境下,负极也能快速接收来自正极的活性离子,提高二次电池的低温功率性能。该二次电池适于大倍率充放电,其在低温下进行大倍率充电时发生析锂的概率明显减小。

[0073] 在这些实施例中,可选地,正极活性材料包括磷酸铁锂、磷酸铁锂与碳的复合材料及其改性化合物中的一种或几种。这样能更好地发挥上述效果。

[0074] 发明人还发现,当正极活性材料包括磷酸铁锂、磷酸铁锂与碳的复合材料及其改性化合物中的一种或几种,负极活性材料同时包含人造石墨和天然石墨,且负极膜片的光洁度L满足 $45 \leq L \leq 55$ 时,还能进一步降低电池循环过程中的膨胀,此外,极片中活性材料间的电解液保有能力增强,有利于在保持较高的体积能量密度的同时提高动力学性能。

[0075] 此外,负极极片具有较高的离子和电子传输性能,能使电池具有较低的阻抗。并且,负极极片同时包含人造石墨和天然石墨、且负极膜片的光洁度L满足 $45 \leq L \leq 55$,还可以减少因颗粒接触不良造成的活性材料损失,和/或减少因电解液分布不均等造成的电池极化现象。因此,电池还能兼具较高的高温循环容量保持率。

[0076] 在这些实施例中,还可选地, $48 \leq L \leq 52$ 。例如L为48.5、49.0、49.5、50.0、50.5、51.0或51.5。负极膜片的光洁度L在适当范围内,能进一步提高电池的低温功率性能,并且能进一步降低电池的高温循环膨胀和提高电池的高温循环容量保持率。

[0077] 发明人进一步研究发现,当正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其改性化合物中的一种或几种,负极活性材料同时包括人造石墨和天然石墨,且负极膜片的光洁度L满足 $45 \leq L \leq 55$ 时,负极活性材料如果还满足下述条件中的一种或几种,电池的性能可以得到进一步改善。

[0078] 在一些可选的实施例中,天然石墨在负极活性材料中的质量占比可以为10%~50%,可选为15%~50%,还可选为35%~50%,如30%、35%、40%、42%、45%、48%或50%。负极活性材料中含有适量的天然石墨,能使负极活性材料具有较高的克容量,尤其是能进一步提高负极极片的离子固相扩散速率,从而使电池具有较高的能量密度的同时,进一步提高电池的功率性能。此外,适量的天然石墨能在改善负极活性材料颗粒之间以及负极活性材料与负极集流体之间的粘结力,使负极极片具有较高的内聚力和粘结力的同时,减少负极表面副反应,从而能使电池具有较低的高温循环膨胀。电池的高温循环性能也能得到进一步改善。

[0079] 在一些可选的实施例中,负极活性材料在30000N压力下的粉体压实密度可选为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$,还可选为 $1.82\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.88\text{g}/\text{cm}^3$ 。负极活性材料的粉体压实密度在适当范围内,能使负极膜片具有较高的压实密度,从而可提高电池的能量密度。

[0080] 为了使负极活性材料的粉体压实密度在上述所给范围内,在一些可选的实施例中,天然石墨在30000N压力下的粉体压实密度可选为 $1.85\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.95\text{g}/\text{cm}^3$,还可选为 $1.90\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.95\text{g}/\text{cm}^3$;人造石墨在30000N压力下的粉体压实密度为 $1.75\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.85\text{g}/\text{cm}^3$,还可选为 $1.77\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.80\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0081] 在一些可选的实施例中,负极活性材料的石墨化度为92%~95%,可选为93%~94%。负极活性材料的石墨化度在适当范围内,能使其具有较小的粉末电阻率,降低负极极

片的电阻的同时,还使其具有适于离子嵌入和脱出的层间距,从而进一步提高电池的低温功率性能。此外,采用该负极活性材料的负极极片还能具有较高的内聚力和粘结力,提高电池的低循环膨胀性能。

[0082] 发明人还发现,当正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其改性化合物中的一种或几种,负极活性材料包括人造石墨和天然石墨,负极膜片的光洁度L在特定范围内,并且负极活性材料的石墨化度在上述范围内时,还能进一步提高电池的高温循环性能。

[0083] 为了使负极活性材料的石墨化度在上述所给范围内,在一些可选的实施例中,天然石墨的石墨化度可以为95%~98.5%,可选为97.5%~98.5%;人造石墨的石墨化度可以为89%~95%,可选为90%~93%。

[0084] 在一些可选的实施例中,负极活性材料的体积平均粒径 D_{V50} 为 $15\mu\text{m}$ ~ $19\mu\text{m}$,可选为 $16\mu\text{m}$ ~ $18\mu\text{m}$ 。负极活性材料的 D_{V50} 越小,使得负极膜片的表面孔隙较多,负极膜片的表面光洁度较小,从而能提高电解液浸润以及负极膜片中活性离子的迁移速率。而负极活性材料的 D_{V50} 适当,能使负极膜片具有较高的离子迁移速率的同时,还能提高负极活性材料的克容量和减少极片表面活性位点,从而兼顾提高电池的低温功率性能、能量密度和高温循环性能。

[0085] 为了使负极活性材料的 D_{V50} 在上述所给范围内,在一些可选的实施例中,天然石墨的 D_{V50} 可以为 $15\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$,可选为 $15\mu\text{m}$ ~ $19\mu\text{m}$,还可选为 $16\mu\text{m}$ ~ $18\mu\text{m}$;人造石墨的 D_{V50} 可以为 $14\mu\text{m}$ ~ $19\mu\text{m}$,可选为 $14\mu\text{m}$ ~ $18\mu\text{m}$,还可选为 $15\mu\text{m}$ ~ $17\mu\text{m}$ 。

[0086] 在一些可选的实施例中,负极膜片的压实密度为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ ~ $1.7\text{g}/\text{cm}^3$,可选为 $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ ~ $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 。当正极材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其改性化合物中的一种或几种,负极活性材料同时包括人造石墨和天然石墨,负极膜片的光洁度L在特定范围内,并且负极膜片的压实密度在所给范围内时,可以保证电池具有较高的能量密度;同时使负极膜片具有较高的电解液浸润性和良好的离子固相扩散速率,从而进一步提升电池的低温功率性能。此外,合适的压实密度还可以保护负极活性材料颗粒结构的完好性,有利于改善负极极片的内聚力和粘结力,降低电池高温循环过程中的膨胀和副反应,从而进一步提高电池的高温循环寿命。

[0087] 在一些可选的实施例中,负极膜片的面密度为 $7\text{mg}/\text{cm}^2$ ~ $10\text{mg}/\text{cm}^2$,可选为 $7\text{mg}/\text{cm}^2$ ~ $8\text{mg}/\text{cm}^2$ 。当正极材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其改性化合物中的一种或几种,负极活性材料包括人造石墨和天然石墨,负极膜片的光洁度L在特定范围内,并且负极膜片的面密度在所给范围内时,可以使电池具有较高的能量密度。同时,电池还具有较好的离子和电子传输性能,从而进一步改善电池的动力学性能。此外,电池满足上述设计时,可以降低极化和副反应,从而进一步改善电池的高温循环性能。

[0088] 在本申请任意的负极极片中,可选地,负极活性材料还可包括硬碳、软碳、硅基材料、锡基材料中的一种或几种。硅基材料可选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅合金中的一种或几种。锡基材料可选自单质锡、锡氧化合物、锡合金中的一种或几种。

[0089] 在一些实施例中,负极膜片还可包括粘结剂。作为示例,用于负极膜片的粘结剂可选自聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酸钠(PAAS)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚乙烯醇(PVA)、丁苯橡胶(SBR)、海藻酸钠(SA)、聚甲基丙烯酸(PMAA)及羧甲基壳聚糖(CMCS)中的一种或几种。

[0090] 在一些实施例中,负极膜片还可选地包括增稠剂。作为示例,增稠剂可以是羧甲基

纤维素钠(CMC-Na)。

[0091] 在一些实施例中,负极膜片还可选地包括导电剂。作为示例,用于负极膜片的导电剂可选自超导碳、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几种。

[0092] 在本申请中,负极膜片的光洁度L为本领域公知的含义,可采用本领域已知的方法测试。示例性测试方法如下:首先将负极极片置于精密色差仪(例如多功能精密色差仪NR60CP)测量口下方,将精密色差仪的测量口靠近负极膜片并调整位置实现对准,进行测量并记录测试结果。为了确保测试结果的准确性,可以取10组待测样品,并计算这10组待测样品的平均值。

[0093] 在本申请中,负极活性材料的粉体压实密度为本领域公知的含义,可以采用本领域已知的方法测试。例如可参照GB/T 24533-2009,使用电子压力试验机(如UTM7305)测试。示例性测试方法如下:将质量为M的待测粉末样品放于压实专用模具上(底面积S),设置不同压力(本申请中采用30000N),保压30s,卸除压力,等待10s,在设备上读出该压力下粉末压实后的厚度H;负极活性材料在该压力下的粉体压实密度= $M/(H \times S)$ 。

[0094] 在本申请中,负极膜片的面密度为本领域公知的含义,可采用本领域已知的方法测试。例如取单面涂布且经冷压后的负极极片(若是双面涂布的极片,可先擦拭掉其中一面的负极膜片),冲切成面积为 S_1 的小圆片,称其重量,记录为 M_1 。然后将上述称重后的负极极片的负极膜片擦拭掉,称量负极集流体的重量,记录为 M_0 ,负极膜片面密度=(负极极片的重量 M_1 -负极集流体的重量 M_0)/ S_1 。

[0095] 在本申请中,负极膜片的压实密度为本领域公知的含义,可采用本领域已知的方法测试。例如取单面涂布且经冷压后的负极极片(若是双面涂布的极片,可先擦拭掉其中一面的负极膜片),测试负极膜片的厚度,再按照上述方法测试负极膜片的面密度,负极膜片的压实密度=负极膜片的面密度/负极膜片的厚度。

[0096] 在本申请中,负极活性材料的 D_v50 为本领域公知的含义,可采用本领域已知的方法测试。例如可参照标准GB/T 19077.1-2016,使用激光粒度分析仪(如Malvern Master Size 3000)测定。其中, D_v50 的物理定义是材料累计体积分布百分数达到50%时所对应的粒径。

[0097] 在本申请中,负极活性材料的石墨化度为本领域公知的含义,可采用本领域已知的方法测试。例如可以使用X射线衍射仪(如Bruker D8 Discover)测试。测试可参考JIS K 0131-1996、JB/T 4220-2011,测出 d_{002} 的大小,然后根据公式 $G = (0.344 - d_{002}) / (0.344 - 0.3354) \times 100\%$ 计算得出石墨化度,其中 d_{002} 是以nm计的石墨晶体结构中的层间距。在X射线衍射分析测试中以 CuK_α 射线为辐射源,射线波长 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$,扫描 2θ 角范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$ 。

[0098] [电解质]

[0099] 电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。本申请对电解质的种类没有具体的限制,可根据需求进行选择。例如,电解质可以选自固态电解质及液态电解质(即电解液)中的至少一种。

[0100] 在一些实施例中,电解质采用电解液。电解液包括电解质盐和溶剂。

[0101] 在一些实施例中,电解质盐可选自 $LiPF_6$ (六氟磷酸锂)、 $LiBF_4$ (四氟硼酸锂)、

LiClO₄ (高氯酸锂)、LiASF₆ (六氟砷酸锂)、LiFSI (双氟磺酰亚胺锂)、LiTFSI (双三氟甲磺酰亚胺锂)、LiTFS (三氟甲磺酸锂)、LiDFOB (二氟草酸硼酸锂)、LiBOB (二草酸硼酸锂)、LiPO₂F₂ (二氟磷酸锂)、LiDFOP (二氟二草酸磷酸锂) 及 LiTFOP (四氟草酸磷酸锂) 中的一种或几种。

[0102] 在一些实施例中, 溶剂可选自碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸亚丙酯 (PC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二丙酯 (DPC)、碳酸甲丙酯 (MPC)、碳酸乙丙酯 (EPC)、碳酸亚丁酯 (BC)、氟代碳酸亚乙酯 (FEC)、甲酸甲酯 (MF)、乙酸甲酯 (MA)、乙酸乙酯 (EA)、乙酸丙酯 (PA)、丙酸甲酯 (MP)、丙酸乙酯 (EP)、丙酸丙酯 (PP)、丁酸甲酯 (MB)、丁酸乙酯 (EB)、1,4-丁内酯 (GBL)、环丁砜 (SF)、二甲砜 (MSM)、甲乙砜 (EMS) 及二乙砜 (ESE) 中的一种或几种。

[0103] 在一些实施例中, 电解液中还可选地包括添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂, 也可以包括正极成膜添加剂, 还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂, 例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温性能的添加剂、改善电池低温性能的添加剂等。

[0104] [隔离膜]

[0105] 采用电解液的二次电池、以及一些采用固态电解质的二次电池中, 还包括隔离膜。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间, 起到隔离的作用。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制, 可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。在一些实施例中, 隔离膜的材质可以选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的一种或几种。隔离膜可以是单层薄膜, 也可以是多层复合薄膜。隔离膜为多层复合薄膜时, 各层的材料可以相同或不同。

[0106] 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。

[0107] 在一些实施例中, 二次电池可包括外包装。该外包装用于封装正极极片、负极极片和电解质。

[0108] 在一些实施例中, 二次电池的外包装可以是软包, 例如袋式软包。软包的材质可以是塑料, 如可包括聚丙烯 (PP)、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 等中的一种或几种。二次电池的外包装也可以是硬壳, 例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。

[0109] 在一些实施例中, 参照图2, 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能够盖设于所述开口, 以封闭所述容纳腔。

[0110] 正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件52。电极组件52封装于所述容纳腔。电解质可采用电解液, 电解液浸润于电极组件52中。二次电池5所含电极组件52的数量可以为一个或几个, 可根据需求来调节。

[0111] 在一些实施例中, 二次电池可以组装成电池模块, 电池模块所含二次电池的数量可以为多个, 具体数量可根据电池模块的应用和容量来调节。

[0112] 图3是作为一个示例的电池模块4。参照图3, 在电池模块4中, 多个二次电池5可以是沿电池模块4的长度方向依次排列设置。当然, 也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个二次电池5进行固定。

[0113] 可选地, 电池模块4还可以包括具有容纳空间的外壳, 多个二次电池5容纳于该容纳空间。

[0114] 在一些实施例中,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。

[0115] 图4和图5是作为一个示例的电池包1。参照图4和图5,在电池包1中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块4。电池箱包括上箱体2和下箱体3,上箱体2能够盖设于下箱体3,并形成用于容纳电池模块4的封闭空间。多个电池模块4可以按照任意的方式排布于电池箱中。

[0116] [制备方法]

[0117] 二次电池的制备方法可包括将负极极片、正极极片和电解质组装形成二次电池的步骤。在一些实施例中,可将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序卷绕或叠片,使隔离膜处于正极极片与负极极片之间起到隔离的作用,得到电极组件(即电芯);将电芯置于外包装中,注入电解液并封口,得到二次电池。

[0118] 在一些实施例中,二次电池的制备还可包括制备正极极片的步骤。作为示例,可以将正极活性材料、导电剂和粘结剂分散于溶剂(例如N-甲基吡咯烷酮,简称NMP)中,形成均匀的正极浆料;将正极浆料涂覆在正极集流体上,经烘干、冷压等工序后,得到正极极片。

[0119] 在一些实施例中,二次电池的制备还可包括制备负极极片的步骤。作为示例,将负极活性材料、粘结剂、以及可选的增稠剂和导电剂分散于溶剂中,溶剂可以是去离子水,形成均匀的负极浆料;将负极浆料涂覆在负极集流体上,经烘干、冷压等工序后,得到负极极片。

[0120] 装置

[0121] 本申请的第二方面提供一种装置,所述装置包括本申请第一方面的二次电池。所述二次电池可以用作所述装置的电源,也可以作为所述装置的能量存储单元。所述装置可以但不限于移动设备(例如手机、笔记本电脑等)、电动车辆(例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等)、电气列车、船舶及卫星、储能系统等。

[0122] 所述装置可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

[0123] 图6是作为一个示例的装置。该装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求,可以采用电池包或电池模块。

[0124] 作为另一个示例的装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该装置通常要求轻薄化,可以采用二次电池作为电源。

[0125] 实施例

[0126] 下述实施例更具体地描述了本申请公开的内容,这些实施例仅仅用于阐述性说明,因为在本申请公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明,以下实施例中所报道的所有份、百分比、和比值都是基于重量计,而且实施例中使用的所有试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得,并且可直接使用而无需进一步处理,以及实施例中使用的仪器均可商购获得。

[0127] 实施例1

[0128] 正极极片

[0129] 将正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (简称为NCM811)、导电剂Super P、粘结剂PVDF

按质量比96.5:1.5:2在适量的NMP中充分搅拌混合,使其形成均匀的正极浆料;将正极浆料涂覆于正极集流体铝箔的两个表面,经干燥、冷压后,得到正极极片。

[0130] 负极极片

[0131] 将负极活性材料(75重量%的人造石墨和25重量%的天然石墨)、导电剂Super P、粘结剂SBR、增稠剂CMC-Na按96.2:0.8:1.8:1.2的质量比,在适量的去离子水中充分搅拌混合,使其形成均匀的负极浆料;将负极浆料涂覆于负极集流体铜箔的两个表面,经干燥、冷压后,得到负极极片。

[0132] 隔离膜

[0133] 使用PP/PE复合隔离膜。

[0134] 电解液的制备

[0135] 将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)按体积比1:1:1混合,然后将 LiPF_6 均匀溶解在上述溶液中,得到电解液。该电解液中, LiPF_6 的浓度为 1mol/L 。

[0136] 二次电池的制备

[0137] 将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序堆叠并卷绕,得到电极组件;将电极组件加入外包装中,加入上述制备的电解液,经封装、静置、化成、老化等工序后,得到二次电池。

[0138] 实施例2~25及对比例1~12

[0139] 制备方法与实施例1类似,不同的是:调控负极极片制备步骤中的相关参数,得到相应的二次电池,详见表1和表2;以及表1中实施例1~12和对比例1~6的电池均采用正极活性材料NCM811,正极膜片的压实密度为 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$,面密度为 $18.5\text{mg}/\text{cm}^2$;表2中的实施例13~25和对比例7~12的电池均采用正极活性材料磷酸铁锂(简称为LFP),正极膜片的压实密度为 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$,面密度为 $16.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0140] 测试部分

[0141] 以下测试中,当正极活性材料是锂镍钴锰氧化物时,放电截止电压为2.8V,充电截止电压为4.2V;当正极活性材料是磷酸铁锂时,放电截止电压为2.5V,充电截止电压为3.65V。

[0142] 1) 负极极片的循环膨胀率测试

[0143] 将各实施例和对比例中的负极极片的初始厚度记为 H_0 。然后,在 25°C 的环境中对电池进行充放电测试,以1.0C(即1h内完全放掉理论容量的电流值)的放电电流恒流放电至放电截止电压;然后以1.0C的充电电流恒流充电至充电截止电压,继续恒压充电至电流为0.05C,此时电池为满充状态,即100%SOC(State of Charge, 荷电状态)。将满充的电池静置5min后,以1.0C的放电电流恒流放电至放电截止电压,此时的放电容量为电池的1.0C下的实际容量,记为 C_0 。在 45°C 下,将二次电池在新威充放电机进行100%DOD(100%放电深度,也就是满充后再满放)的 $1C_0/1C_0$ 充放电循环。当循环圈数到达600时,循环停止。然后将二次电池充电至100%SOC,拆解二次电池并测试对应负极极片的厚度,记为 H_1 。则负极极片在电池进行 45°C 、 $1C_0/1C_0$ 循环600圈后的循环膨胀率为: $(H_1/H_0 - 1) \times 100\%$ 。

[0144] 2) 电池的低温析锂性能测试

[0145] 首先按照1)中的方法测定电池的1.0C下的实际容量 C_0 。然后将电池置于 -10°C 的环境下,以 $x C_0$ 恒流充电至充电截止电压,再恒压充电至电流为 $0.05 C_0$,静置5min,拆解电芯观察界面析锂情况。如果负极表面未析锂,则增大充电倍率再次进行测试,直至负极表面析

锂。记录负极表面未析锂的最大充电倍率,确定低温析锂倍率。

[0146] 3) 电池的高温循环性能测试

[0147] 首先按照1)中的方法测定电池的1.0C下的实际容量 C_0 。然后在60℃的环境下,将电池以1.0 C_0 的充电电流进行恒流充电至充电截止电压,再恒压充电至电流为0.05 C_0 ,然后以1.0 C_0 的放电电流进行恒流放电至放电截止电压,此为一个充放电循环,此次的放电容量即为首次循环的放电容量。随后,进行不断的充电和放电循环,记录循环过程中的放电容量值,并计算每次循环的容量保持率。当循环容量保持率下降到首次循环放电容量的80%时,记录电池的循环次数。

[0148]

表 1

	第一材料				第二材料				负极膜片		负极极片 表面光洁 度 L	负极极 片高温 循环膨 胀率 %	负极极 片的低 温析锂 倍率	电池 高温 循环 次数	
	种类	质量 占比 %	粉体 压实 密度 g/cm ³	D ₅₀ μm	石墨 化度 %	种类	质量 占比 %	粉体 压实 密度 g/cm ³	D ₅₀ μm	石墨 化度 %					压实 密度 g/cm ³
实施例 1	人造石墨	75	1.90	18.3	97.1	天然石墨	25	1.87	15.4	98.2			45	0.41C ₀	928
实施例 2	人造石墨	75	1.88	16.0	94.2	天然石墨	25	1.85	13.0	97.8			41	0.43C ₀	1078
实施例 3	人造石墨	75	1.85	15.2	93.2	天然石墨	25	1.83	12.5	97.2			34	0.45C ₀	1189
实施例 4	人造石墨	75	1.83	14.6	92.7	天然石墨	25	1.82	11.6	97.1	1.7	11.0	35	0.38C ₀	1005
实施例 5	人造石墨	75	1.80	12.4	90.2	天然石墨	25	1.79	10.5	96.5			36	0.35C ₀	967
实施例 6	人造石墨	90	1.84	13.8	93.2	天然石墨	10	1.81	11.1	97.6			32	0.32C ₀	1229
实施例 7	人造石墨	80	1.84	13.8	93.2	天然石墨	20	1.81	11.1	97.6			32	0.48C ₀	1225
实施例 8	人造石墨	70	1.84	13.8	93.2	天然石墨	30	1.81	11.1	97.6			38	0.38C ₀	958
实施例 9	人造石墨	75	1.84	13.8	93.2	天然石墨	25	1.81	11.1	97.6	1.6	11.0	33	0.41C ₀	1135
实施例 10	人造石墨	75	1.84	13.8	93.2	天然石墨	25	1.81	11.1	97.6	1.8	11.0	39	0.36C ₀	924
实施例 11	人造石墨	75	1.84	13.8	93.2	天然石墨	25	1.81	11.1	97.6	1.7	10.0	33	0.49C ₀	1128
实施例 12	人造石墨	75	1.84	13.8	93.2	天然石墨	25	1.81	11.1	97.6	1.7	13.0	38	0.32C ₀	949
对比例 1	人造石墨	75	1.84	13.8	93.2	天然石墨	25	1.81	11.1	97.6	1.5	8.0	49	0.18C ₀	782
对比例 2	人造石墨	75	1.84	13.8	93.2	天然石墨	25	1.81	11.1	97.6	1.9	14.0	56	0.10C ₀	563
对比例 3	人造石墨	75	1.92	13.8	97.5	天然石墨	25	1.81	11.1	97.6	1.7	11.0	52	0.18C ₀	678
对比例 4	人造石墨	75	1.75	13.8	88.3	天然石墨	25	1.81	11.1	97.6	1.7	11.0	47	0.12C ₀	508
对比例 5	人造石墨	75	1.80	12.0	90.5	天然石墨	25	1.77	10.0	96.1	1.6	13.0	48	0.22C ₀	725
对比例 6	人造石墨	75	1.89	16.0	94.1	天然石墨	25	1.87	13.8	98.6	1.8	10.0	59	0.23C ₀	678

[0149]

表 2

	第一材料				第二材料				负极膜片		负极极片 表面光洁 度 L	负极极 片高温 循环膨 胀率 %	负极极 片的低 温析锂 倍率	电池 高温 循环 次数	
	种类	质量 占比 %	粉体 压实 密度 g/cm ³	D _v 50 μm	石墨 化度 %	种类	质量 占比 %	粉体 压实 密度 g/cm ³	D _v 50 μm	石墨 化度 %					压实 密度 g/cm ³
实施例 13	人造石墨	55	1.83	18.5	90.8	天然石墨	45	1.95	19.2	98.5			54	0.46C ₀	907
实施例 14	人造石墨	55	1.80	17.4	90.1	天然石墨	45	1.94	18.6	98.3			51	0.55C ₀	1085
实施例 15	人造石墨	55	1.79	16.8	89.8	天然石墨	45	1.93	17.5	98.2			48	0.75C ₀	1323
实施例 16	人造石墨	55	1.77	15.3	89.6	天然石墨	45	1.92	17.0	98.0			49	0.70C ₀	1289
实施例 17	人造石墨	55	1.75	16.0	89.2	天然石墨	45	1.91	16.1	98.1	1.6	7.5	52	0.63C ₀	1104
实施例 18	人造石墨	80	1.79	15.8	89.8	天然石墨	20	1.93	17.5	98.2			45	0.55C ₀	1523
实施例 19	人造石墨	70	1.79	15.8	89.8	天然石墨	30	1.93	17.5	98.2			43	0.58C ₀	1397
实施例 20	人造石墨	60	1.79	15.8	89.8	天然石墨	40	1.93	17.5	98.2			46	0.62C ₀	1347
实施例 21	人造石墨	50	1.79	15.8	89.8	天然石墨	50	1.93	17.5	98.2			45	0.75C ₀	1334
实施例 22	人造石墨	55	1.79	15.8	89.8	天然石墨	45	1.93	17.5	98.2	1.5	7.5	47	0.56C ₀	1320
实施例 23	人造石墨	55	1.79	15.8	89.8	天然石墨	45	1.93	17.5	98.2	1.7	7.5	54	0.54C ₀	927
实施例 24	人造石墨	55	1.79	15.8	89.8	天然石墨	45	1.93	17.5	98.2	1.6	7.0	45	0.68C ₀	1301
实施例 25	人造石墨	55	1.79	15.8	89.8	天然石墨	45	1.93	17.5	98.2	1.6	10.0	48	0.46C ₀	1086
对比例 7	人造石墨	55	1.79	15.8	89.8	天然石墨	45	1.93	17.5	98.2	1.4	6.0	56	0.20C ₀	735
对比例 8	人造石墨	55	1.79	15.8	89.8	天然石墨	45	1.93	17.5	98.2	1.8	11.0	58	0.11C ₀	867
对比例 9	人造石墨	55	1.89	15.8	95.3	天然石墨	45	1.93	17.5	98.2	1.6	7.5	60	0.28C ₀	906
对比例 10	人造石墨	55	1.70	15.8	87.5	天然石墨	45	1.93	17.5	98.2	1.6	7.5	55	0.32C ₀	701
对比例 11	人造石墨	55	1.75	15.1	89.0	天然石墨	45	1.91	15.5	95.9	1.5	10.0	53	0.31C ₀	713
对比例 12	人造石墨	55	1.85	19.0	94.1	天然石墨	45	1.98	19.3	98.6	1.7	7.0	60	0.23C ₀	835

[0150] 由实施例1-12与对比例1-6的比较结果可以看出,当正极极片包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种,负极极片同时包含人造石墨和天然石墨、且负

极膜片背向所述负极集流体的表面的光洁度L满足 $40 \leq L \leq 50$,尤其是满足 $43 \leq L \leq 48$ 时,能使负极极片在充放电过程中具有较低的循环膨胀,同时有效提高负极极片的锂离子传输性能,从而能使二次电池在具有较高的能量密度的前提下,提高二次电池的低循环膨胀性能和低温功率性能。此外,电池在高温循环过程中的容量保持率也明显提高。

[0151] 实施例13-25与对比例7-12的比较结果可以看出,当正极极片包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其改性化合物中的一种或几种,负极极片同时包含人造石墨和天然石墨、且负极膜片背向所述负极集流体的表面的光洁度L满足 $45 \leq L \leq 55$,尤其是满足 $48 \leq L \leq 52$ 时,能使负极极片在充放电过程中具有较低的循环膨胀,同时有效提高负极极片的锂离子传输性能,从而能使二次电池在具有较高的能量密度的前提下,提高二次电池的低循环膨胀性能和低温功率性能。进一步地,电池在高温循环过程中的容量保持率也能明显提高。

[0152] 另外,由实施例6-8和实施例18-21的结果可知,当正极极片采用特定的正极活性材料,负极极片同时包含人造石墨和天然石墨、且天然石墨在负极活性材料中的质量占比在特定范围内时,更加有利于使电池同时兼顾较高的低循环膨胀性能、低温功率性能和高温循环性能。

[0153] 由实施例9-12和实施例22-25的结果可知,当正极极片采用特定的正极活性材料,负极极片同时包含人造石墨和天然石墨、且负极膜片的压实密度和/或面密度在特定范围内时,更加有利于使电池同时兼顾较高的低循环膨胀性能、低温功率性能和高温循环性能。

[0154] 以上所述,仅为本申请的具体实施方式,但本申请的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本申请揭露的技术范围内,可轻易想到各种等效的修改或替换,这些修改或替换都应涵盖在本申请的保护范围之内。因此,本申请的保护范围应以权利要求的保护范围为准。

5

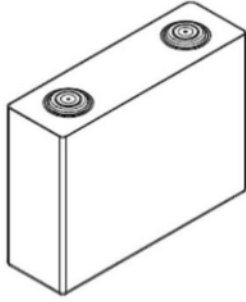


图1

5

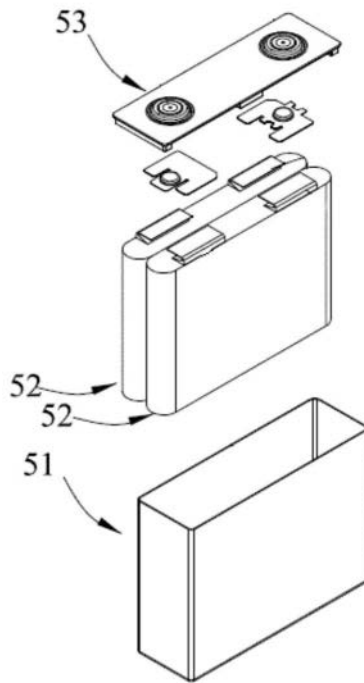


图2

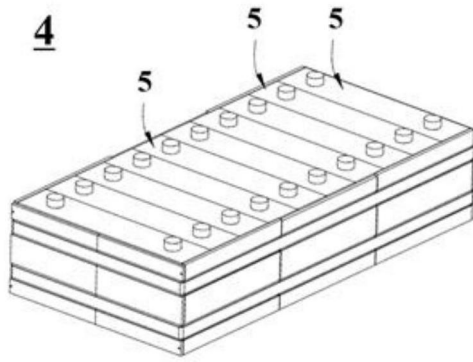


图3

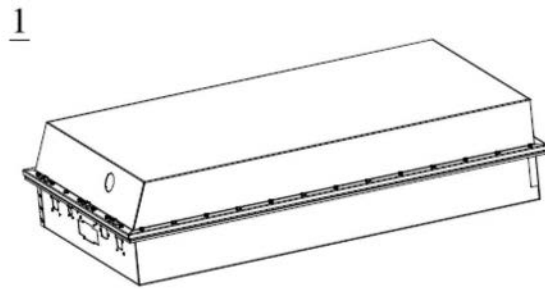


图4

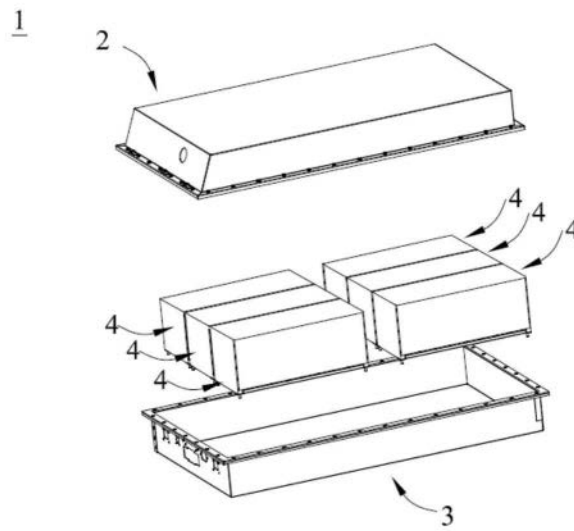


图5

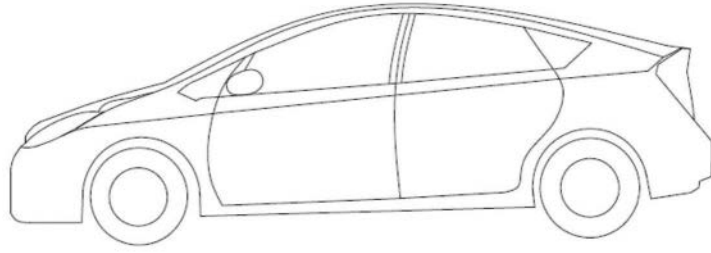


图6