

(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 7 月 4 日 (04.07.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/138765 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 10/0567 (2010.01)

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

(21) 国际申请号:

PCT/CN2022/144390

(22) 国际申请日:

2022 年 12 月 31 日 (31.12.2022)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(71) 申请人: 宁德新能源科技有限公司 (NINGDE
AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) [CN/CN]; 中
国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路
1号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 郑焯珍 (ZHENG, Yezhen); 中国福建省宁德
市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。
周邵云 (ZHOU, Shaoyun); 中国福建省宁德市蕉城
区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(74) 代理人: 北京律盟知识产权代理有限责任公
司 (LEE AND LI - LEAVEN IPR AGENCY LTD.); 中
国北京市东城区建国门南大街7号璞邸酒
店A座2202室, Beijing 100005 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,
IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,
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,

(54) Title: ELECTROCHEMICAL APPARATUS AND ELECTRONIC APPARATUS COMPRISING SAME

(54) 发明名称: 电化学装置和包含其的电子装置

(57) Abstract: An electrochemical apparatus and an electronic apparatus comprising same. The electrochemical apparatus comprises: a positive electrode, a negative electrode, an electrolyte and a separator membrane. The positive electrode comprises a positive electrode current collector, and, arranged on the positive electrode current collector, a first positive electrode active material layer and a second positive electrode active material layer, the first positive electrode active material layer being located between the positive electrode current collector and the second positive electrode active material layer. The first positive electrode active material layer comprises an Mn element and has a thickness of h1 μm , and the second positive electrode active material layer has a thickness of h2 μm , where h1 > h2. The electrochemical apparatus has improved cycle performance, storage performance and overcharge test performance, and reduced impedance.

(57) 摘要: 电化学装置和包含其的电子装置。电化学装置包括: 正极、负极、电解液和隔离膜, 其中正极包含正
极集流体和位于正极集流体上的第一正极活性材料层和第二正极活性材料层, 第一正极活性材料层位于正极集
流体和第二正极活性材料层之间, 第一正极活性材料层包含Mn元素且厚度为h1 μm , 第二正极活性材料层的厚
度为h2 μm , 其中, h1 > h2。电化学装置具有提高的循环性能、存储性能和过充测试性能以及降低的阻抗。

WO 2024/138765 A1

电化学装置和包含其的电子装置

技术领域

本申请涉及储能领域，具体涉及一种电化学装置和包含其的电子装置，特别是锂离子电池。

背景技术

锂离子二次电池由于具有高能量密度、高工作电压、循环寿命长、无记忆效应、绿色环保等特点，已经在新能源电动汽车和电子产品，如照相机、数码相机、3C 产品，等领域被广泛应用。随着技术的快速发展、市场需求的多样性，以及在未来的几年中随着储能系统和电动汽车行业的兴起，人们对锂离子电池提出了更多要求，例如更高能量密度、安全性以及更低的成本等方面。

锂离子电池一般由正极、负极、隔离膜、电解液组成，为了进一步提升锂离子电池的各项性能兼顾安全性能及成本方面，除了寻求新型的正负极材料，开发新的电解液配方也是一种重要的解决方案。电解液作为锂离子电池的关键组成部分，在正负极之间起到运输锂离子的作用，对电池的循环寿命、容量、界面性能以及安全性能等有着重要的影响。因此，本申请提出一种方案，该方案既可以改善电池的高温存储和循环性能，又不影响阻抗，进而达到提高性能又能兼顾安全性、降低成本的目的。

发明内容

本申请实施例提供了一种电化学装置，以试图在至少某种程度上解决至少一种存在于相关领域中的问题。本申请实施例还提供了包含该电化学装置的电子装置。

在一个实施例中，本申请提供了一种电化学装置，所述电化学装置包括正极、负极、电解液和隔离膜，其中所述正极包含正极集流体和位于所述正极集流体上的第一正极活性材料层和第二正极活性材料层，所述第一正极活性材料层位于所述正极集流体和所述第二正极活性材料层之间，所述第一正极活性材料层包含 Mn 元素且厚度为 $h_1 \mu\text{m}$ ，所述第二正极活性材料层的厚度为 $h_2 \mu\text{m}$ ，其中， $h_1 > h_2$ 。本申请的发明人发现，当正极具有依次涂覆的两层活性材料并且满足 $h_1 > h_2$ 时，锂离子电池表现出较优的常温循环性能和高温存储性能。

在一些实施例中，其中所述电解液包括含氟锂盐，基于所述电解液的总质量，所述含氟锂盐的含量为 $a\%$ ，所述第一正极活性材料层的厚度 h_1 和所述第二正极活性材料层的厚度 h_2 的比值 h_1/h_2 为 k ，其中：

$$5 \leq a \leq 12.5; \text{ 且}$$

$$0.9 \leq k/a \leq 10。$$

本申请的发明人发现，通过调整电解液中 LiPF_6 含量可以有效地改善锂离子电池的循环和高温存储性能。发明人通过实验惊喜的发现，通过确定 h_1 与 h_2 的比值 k 与锂盐浓度的比值保持在一定范围内，可以使得锂离子二次电池具有优异的性能表现。这可能是由于电解液中 LiPF_6 热稳定性差，在高温下容易分解导致电解液酸度上升，降低锂盐浓度可以降低电解液的酸度上升，从而缓解过渡金属溶出带来的破坏，但是当锂盐浓度较低时，浓差极化较大，影响锂离子的传输。因此，当 k/a 过大时，会出现第二活性材料层对界面保护不足或电解液产生的酸度较高，高温存储性能受到影响；当 k/a 过小时，会出现第一活性材料层压实不均匀或锂盐浓度过低，使得 25°C 循环受到影响。特别地，当满足 $5 \leq a \leq 12.5$ 和 $0.9 \leq k/a \leq 10$ 时，锂离子电池的循环性能和存储性能均得到显著提升。

在一些实施例中， $6 \leq a \leq 10$ 。

在一些实施例中， $1 \leq k/a \leq 4$ 。

在一些实施例中，所述电解液包括低粘度链状酯，所述低粘度链状酯选自碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯或丁酸甲酯中的至少一者；

基于所述电解液的总质量，所述低粘度链状酯的含量为 $b\%$ ，所述第一正极活性材料层的厚度 h_1 和所述第二正极活性材料层的厚度 h_2 的比值 h_1/h_2 为 k ，其中：

$$20 \leq b \leq 63; \text{ 且}$$

$$kb \geq 40, \text{ 优选 } 8 \leq k \leq 20。$$

本申请的发明人发现，当 k 值在适当的范围内时，调整电解液中低粘度链状酯溶剂含量可以有效地改善锂离子电池的 DCR，这主要是由于低粘度链状酯溶剂粘度一般较低，具有较好的流动性，能够提高锂离子的迁移速率。当 k 值过小时，压实密度不均匀会导致电流密度分布不均匀，将影响锂离子电池的动力学及寿命。当电解液中低粘度链状酯的质量百分含量为 $b\%$ ，且满足 $kb \geq 40$ 和 $20 \leq b \leq 63$ 时，锂离子电池的 DCR 显著降低。

在一些实施例中，所述第一正极活性材料层包括第一正极活性材料，所述第一正极活性材料包括锰酸锂、镍锰酸锂、镍钴锰酸锂、磷酸铁锰锂、磷酸锰锂或富锂锰基材料中的至少一者；

所述第二正极活性材料层包括第二正极活性材料，所述第二正极活性材料包括钴酸锂、磷酸铁锂、磷酸铁锰锂、磷酸锰锂、磷酸铁钠、磷酸钒锂、磷酸钒钠、磷酸钒氧锂、磷酸钒氧钠、钒酸锂、锰酸锂、镍酸锂、镍钴锰酸锂、富锂锰基材料、镍钴铝酸锂或钛酸锂中的至少一者。

在一些实施例中，所述第一正极活性材料层包括第一正极活性材料，所述第一正极活性材料包括锰酸锂；并且所述第二正极活性材料层包括第二正极活性材料，所述第二正极活性材料包括磷酸铁锂、镍钴锰酸锂或钒酸锂中的至少一者。

在一些实施例中， h_1 为 30-120， h_2 为 0.1-50，且 h_1/h_2 为 k ， $8 \leq k \leq 20$ 。在一些实施例中， $8 \leq k \leq 15$ 。

本申请的发明人发现，当 $h_1/h_2 < 8$ 时，第二活性材料层过厚，导致第一活性材料层压实不均匀，从而影响锂离子电池的电化学性能。

在一些实施例中，所述含氟锂盐选自六氟磷酸锂、双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂、四氟硼酸锂、二氟草酸硼酸锂或三氟甲磺酸锂中的至少一者。

在一些实施例中，所述含氟锂盐为六氟磷酸锂和双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂。在一些实施例中，所述含氟锂盐包括双(氟磺酰)亚胺锂。在一些实施例中，所述含氟锂盐为六氟磷酸锂，以及四氟硼酸锂、二氟草酸硼酸锂中的至少一者。

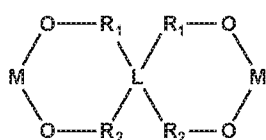
在一些实施例中，所述第一正极活性材料层包括第一正极活性材料，所述第一正极活性材料的比表面积为 $d \text{ m}^2/\text{g}$ ，其中， $0.2 \leq d \leq 1$ ，优选 $0.3 \leq d \leq 1$ ；且 $1 \leq a \times d \leq 10$ 。本申请的发明人发现，当电解液中锂盐含量较低时，进一步调整正极活性材料的比表面积 BET 可以进一步改善电池的循环性能。当满足 $0.2 \leq d \leq 1$ ；且 $1 \leq a \times d \leq 10$ 时，锂离子电池的循环性能显著提升。

在一些实施例中，所述隔离膜包括涂层，所述涂层包括含有羰基的聚合物，所述含有羰基的聚合物在红外光谱图的 1800cm^{-1} 至 1700cm^{-1} 处具有峰，所述隔离膜的厚度为 $e \text{ }\mu\text{m}$ ，其中 $1 \leq b/e \leq 9$ 。

在一些实施例中，所述电解液进一步包含氟代碳酸酯化合物，基于所述电解液的总

质量, 所述氟代碳酸酯化合物的含量为 $f\%$, 其中 $f \leq 10$ 。本申请的发明人发现, 在电解液中添加 FEC 添加剂, 可以进一步改善电池的循环性能, 这主要是由于 FEC 添加剂可以进一步修饰负极的 SEI, 形成的 SEI 膜具有更加紧密结构但又不增加阻抗, 性能更好的 SEI 膜能够阻止电解液进一步分解。当满足 $f \leq 10$ 时, 电解液具有较优的改善效果。

在一些实施例中, 所述电解液包括含有硫氧双键的化合物, 基于所述电解液的总质量, 所述含有硫氧双键的化合物的含量为 $g\%$, 其中 $g \leq 5$, 其中所述含有硫氧双键的化合物包括式 VI 化合物:



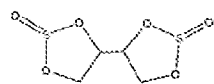
式VI;

其中 L 选自 、、或 ; R_1 和 R_2 分别独立的选自单键或亚甲基; m 和 n 各自独立地为 0 至 2 的整数; p 为 0 至 6 的整数; 并且每个 M 独立

地选自 或

本申请的发明人发现, 在电解液中添加含硫氧双键的双环化合物, 可以显著改善电池的高温存储性能, 这主要是由于含硫氧双键的双环化合物能在电极表面形成 SEI 膜, 形成的 SEI 膜具有更加紧密结构但又不增加阻抗, 该膜不仅能够有效抑制过渡金属溶出还能对电极界面进行较好的保护作用。当含硫氧双键的双环化合物的含量满足 $g \leq 5$ 时, 锂离子电池的循环性能和过充性能测试得到明显改善。

在一些实施例中, 所述含有硫氧双键的化合物选自季戊四醇双环硫酸酯或



中的至少一者。

在一些实施例中, 所述电解液包括磷酸酯化合物, 其中所述磷酸酯化合物选自磷酸三甲酯或磷酸三苯酯中的至少一者; 基于所述电解液的总质量, 所述磷酸酯化合物的含量 $i\%$, 其中: $0.09 \leq i \leq 3$ 。本申请的发明人发现, 在电解液中添加磷酸酯化合物, 锂离子电池的过充性能相对更佳。以磷酸酯化合物作为添加剂, 主要是利用磷酸酯化合物能够发生聚合反应, 生成的聚合物膜能够阻断电池过充, 防止热失控, 使电池处于安全状态。

在一些实施例中，所述电化学装置的保液系数为 $z \text{ g/Ah}$ ，其中，满足 $2 \leq z \leq 5$ 。本申请的发明人发现，隔离膜涂层厚度也会对电池性能造成影响，当锂盐含量较低且正极膜片涂布重量较大时，极片会出现浸润不良，动力学变差的现象。提高隔离膜涂层厚度可以提高电池保液能力及电解液补给能力。但是隔离膜过厚会使锂离子的传输变慢，影响循环性能。另外，当锂盐含量较低且正极膜片涂布重量较大时，如果电解液保液量过少，也会导致部分活性物质无法浸润，因此不利于电池容量的发挥。但是同样注液量过多也会造成锂离子电池能量密度下降，成本升高等问题，因此，需要合理的控制体积保液系数才能使电池发挥出最优的性能。当满足 $1 \leq b/e \leq 9$ 和 $2 \leq z \leq 5$ 时，锂离子电池的循环性能显著提升，DCR 显著下降。

在另一个实施例中，本申请提供一种电子装置，其包括根据本申请的实施例所述的电化学装置。

本申请提供的电化学装置具有提高的循环性能、存储性能和过充测试性能以及降低的阻抗。

本申请实施例的额外层面及优点将部分地在后续说明中描述和显示，或是经由本申请实施例的实施而阐释。

具体实施方式

本申请的实施例将会被详细的描述在下文中。本申请的实施例不应该被解释为对本申请的限制。

另外，有时在本文中以范围格式呈现量、比率和其它数值。应理解，此类范围格式是用于便利及简洁起见，且应灵活地理解，不仅包含明确地指定为范围限制的数值，而且包含涵盖于所述范围内的所有个别数值或子范围，如同明确地指定每一数值及子范围一般。

在具体实施方式及权利要求书中，由术语“中的一者”、“中的一个”、“中的一种”或其他相似术语所连接的项目的列表可意味着所列项目中的任一者。例如，如果列出项目 A 及 B，那么短语“A 及 B 中的一者”意味着仅 A 或仅 B。在另一实例中，如果列出项目 A、B 及 C，那么短语“A、B 及 C 中的一者”意味着仅 A；仅 B；或仅 C。项目 A 可包含单个元件或多个元件。项目 B 可包含单个元件或多个元件。项目 C 可包含单个元件或多个元件。

在具体实施方式及权利要求书中，由术语“中的至少一者”、“中的至少一个”、“中的至少一种”或其他相似术语所连接的项目的列表可意味着所列项目的任何组合。例如，如果列出项目 A 及 B，那么短语“A 及 B 中的至少一者”意味着仅 A；仅 B；或 A 及 B。在另一实例中，如果列出项目 A、B 及 C，那么短语“A、B 及 C 中的至少一者”意味着仅 A；或仅 B；仅 C；A 及 B (排除 C)；A 及 C (排除 B)；B 及 C (排除 A)；或 A、B 及 C 的全部。项目 A 可包含单个元件或多个元件。项目 B 可包含单个元件或多个元件。项目 C 可包含单个元件或多个元件。

一、电化学装置

在一些实施例中，本申请提供了一种电化学装置，所述电化学装置包括正极、负极、电解液和隔离膜。

在一些实施例中，所述正极包含正极集流体和位于所述正极集流体上的第一正极活性材料层和第二正极活性材料层，所述第一正极活性材料层位于所述正极集流体和所述第二正极活性材料层之间，所述第一正极活性材料层包含 Mn 元素且厚度为 $h_1 \mu\text{m}$ ，所述第二正极活性材料层的厚度为 $h_2 \mu\text{m}$ ，其中， $h_1 > h_2$ 。

在一些实施例中，所述电解液包括含氟锂盐，基于所述电解液的总质量，所述含氟锂盐的含量为 $a\%$ ，所述第一正极活性材料层的厚度 h_1 和所述第二正极活性材料层的厚度 h_2 的比值 h_1/h_2 为 k ，其中：

$$5 \leq a \leq 12.5; \text{ 且}$$

$$0.9 \leq k/a \leq 10。$$

在一些实施例中， a 为 4、5、6、7、7.5、8、9、10、11、12、12.5 或这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中， k/a 为 0.9、1、1.5、2、2.5、3、4、5、6、7、8、9、10 或这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中，所述电解液包括低粘度链状酯，所述低粘度链状酯选自碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯或丁酸甲酯中的至少一者。

在一些实施例中，基于所述电解液的总质量，所述低粘度链状酯的含量为 $b\%$ ，所述第一正极活性材料层的厚度 h_1 和所述第二正极活性材料层的厚度 h_2 的比值 h_1/h_2 为 k ，其中：

$20 \leq b \leq 63$; 且

$kb \geq 40$ 。

在一些实施例中, b 为 20、24、28、32、34、38、42、46、50、54、56、60、63 或这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中, kb 为 40、80、120、160、200、240、280、320、360、400、440、480、520、560、600 或这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中, 所述第一正极活性材料层包括第一正极活性材料, 所述第一正极活性材料包括锰酸锂 ($\text{Li}_{1+z}\text{Mn}_{2-n}\text{A}_n\text{O}_4$)、镍锰酸锂 ($\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x-n}\text{A}_n\text{O}_4$)、镍钴锰酸锂 ($\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y-n}\text{A}_n\text{O}_2$)、磷酸锰铁锂 ($\text{Li}_{1+z}\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x-n}\text{A}_n\text{PO}_4$)、磷酸锰锂 ($\text{Li}_{1+z}\text{Mn}_{1-n}\text{A}_n\text{PO}_4$) 或富锂锰基材料 ($m\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-m)\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y-n}\text{A}_n\text{O}_2$) 中的至少一者, 其中, $0 \leq z < 0.1$, $0 \leq n < 0.1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < x+y+n < 1$, $0 < m < 1$, A 为 Ti、Mg、Al、Zr、Nb、Ba、La、V、W、Ag、Sn 中的至少一种元素。

在一些实施例中, 所述第一正极活性材料包括 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ 中的至少一者。在一些实施例中, 所述第一正极活性材料包括 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 。

在一些实施例中, 所述第二正极活性材料层包括第二正极活性材料, 所述第二正极活性材料包括钴酸锂 ($\text{Li}_{1+z}\text{Co}_{1-n}\text{A}_n\text{O}_2$)、磷酸铁锂 ($\text{Li}_{1+z}\text{Fe}_{1-n}\text{A}_n\text{PO}_4$)、磷酸锰铁锂 ($\text{Li}_{1+z}\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x-n}\text{A}_n\text{PO}_4$)、磷酸锰锂 ($\text{Li}_{1+z}\text{Mn}_{1-n}\text{A}_n\text{PO}_4$)、磷酸铁钠 ($\text{Na}_{1+z}\text{Fe}_{1-n}\text{A}_n\text{PO}_4$)、磷酸钒锂 ($\text{Li}_{3+z}\text{V}_{2-n}\text{A}_n(\text{PO}_4)_3$)、磷酸钒钠 ($\text{Na}_{3+z}\text{V}_{2-n}\text{A}_n(\text{PO}_4)_3$)、钒酸锂 ($\text{Li}_{1+z}\text{O}_3\text{V}_{1-n}\text{A}_n$)、锰酸锂 ($\text{Li}_{1+z}\text{Mn}_{2-n}\text{A}_n\text{O}_4$)、镍酸锂 ($\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1-n}\text{A}_n\text{O}_2$)、镍钴锰酸锂 ($\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y-n}\text{A}_n\text{O}_2$)、富锂锰基材料 ($m\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-m)\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y-n}\text{A}_n\text{O}_2$)、镍钴铝酸锂 ($\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y-n}\text{A}_n\text{O}_2$) 或钛酸锂 ($\text{Li}_{4+z}\text{Ti}_{5-n}\text{A}_n\text{O}_{12}$) 中的至少一者, 其中, $0 \leq z < 0.1$, $0 \leq n < 0.1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < x+y+n < 1$, $0 < m < 1$, M 为 Mn 或 Al, A 为 Ti、Mg、Al、Zr、Nb、Ba、La、V、W、Ag、Sn 中的至少一种元素。

在一些实施例中, 所述第二正极活性材料包括 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 LiVO_3 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中的至少一者。

在一些实施例中, 所述第一正极活性材料层包括第一正极活性材料, 所述第一正极活性材料包括锰酸锂。

在一些实施例中, 所述第二正极活性材料层包括第二正极活性材料, 所述第二正极活性材料包括磷酸铁锂、镍钴锰酸锂或钒酸锂中的至少一者。

在一些实施例中, h_1 为 30-120。在一些实施例中, h_1 为 30、40、50、60、70、80、90、100、110、120 或这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中, h_2 为 0.1-50。在一些实施例中, h_2 为 0.1、1、4、6、8、10、12、16、18、20、30、40、50 或这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中, $8 \leq k \leq 20$ 。在一些实施例中, k 为 8、10、12、14、15、16、18、20 或这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中, 所述含氟锂盐选自六氟磷酸锂、双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂、四氟硼酸锂、二氟草酸硼酸锂或三氟甲磺酸锂中的至少一者。

在一些实施例中, 所述第一正极活性材料层包括第一正极活性材料, 所述第一正极活性材料的比表面积为 $d \text{ m}^2/\text{g}$, 其中, $1 \leq a \times d \leq 10$ 。

在一些实施例中, $a \times d$ 为 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 或这些数值中任意两者组成的范围。

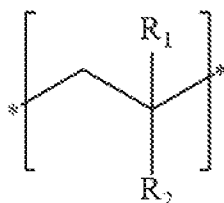
在一些实施例中, d 为 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、1 或这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中, 所述隔离膜包括涂层, 所述涂层包括含有羰基的聚合物, 所述含有羰基的聚合物在红外光谱图的 1800cm^{-1} 至 1700cm^{-1} 处具有峰, 所述隔离膜的厚度为 $e \text{ }\mu\text{m}$, 其中 $1 \leq b/e \leq 9$ 。

在一些实施例中, b/e 为 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中, e 为 5、7、9、11、13、15、17、19、21、22 或这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中, 所述含有羰基的聚合物选自以下式(I)所示的重复单元的聚合物:



(I),

R_1 选自氢、氰基、 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 烯基或卤素原子; 所述 C_{1-6} 烷基和 C_{2-6} 烯基任选地被

一个或多个卤素原子或氰基所取代；

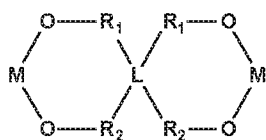
R_2 选自 $-(C=O)-R_3$ 或 $-(C=O)-NH-R_3$ ； R_3 选自 C_{1-6} 烷基或 C_{2-6} 烯基，所述 C_{1-6} 烷基和 C_{2-6} 烯基任选地被一个或多个卤素原子或氰基所取代。

在一些实施例中，所述电解液进一步包含氟代碳酸酯化合物，基于所述电解液的总质量，所述氟代碳酸酯化合物的含量为 $f\%$ ，其中 $f \leq 10$ 。

在一些实施例中， f 为 0.005、0.01、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 或这些数值中任意两者组成的范围。

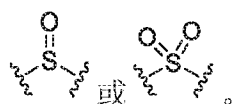
在一些实施例中，所述电解液包括含有硫氧双键的化合物，基于所述电解液的总质量，所述含有硫氧双键的化合物的含量为 $g\%$ ，其中 $g \leq 5$ 。在一些实施例中， g 为 1、2、3、4、5 或这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中，所述含有硫氧双键的化合物包括式 VI 化合物：

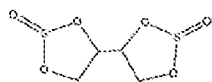


式VI；

其中 L 选自 $^*-\overset{*}{\underset{*}{\text{C}}}-^*$ 、 $^*-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-^*$ 、 $^*-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-^*$ 或 $^*-\text{C}(\text{H})_2-\text{C}(\text{H})_2-^*$ ； R_1 和 R_2 分别独立的选自单键或亚甲基； m 和 n 各自独立地为 0 至 2 的整数； p 为 0 至 6 的整数；并且每个 M 独立地选自



在一些实施例中，所述含有硫氧双键的化合物选自季戊四醇双环硫酸酯或



中的至少一者。

在一些实施例中，所述电解液包括磷酸酯化合物，其中所述磷酸酯化合物选自磷酸三甲酯或磷酸三苯酯中的至少一者。

在一些实施例中，基于所述电解液的总质量，所述磷酸酯化合物的含量 $i\%$ ，其中： $0.09 \leq i \leq 3$ 。在一些实施例中， i 为 0.09、0.1、0.5、1、1.4、1.8、2、2.4、2.8、3 或这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中，所述电化学装置的保液系数为 $z \text{ g/Ah}$ ，其中， $2 \leq z \leq 5$ 。在一些实施例

中, z 为 2、3、4、5 或这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中, 所述正极活性材料层进一步包括导电剂。在一些实施例中, 所述导电剂包括碳纳米管、碳纤维、乙炔黑、石墨烯、科琴黑或碳黑中的至少一种。

在一些实施例中, 所述正极活性材料层进一步包括粘结剂。在一些实施例中, 所述粘结剂包括聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素、丁苯橡胶、聚乙烯醇、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏 1,1-二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丙烯酸(酯)化的丁苯橡胶、环氧树脂或尼龙中的至少一种。

在一些实施例中, 所述集流体包括铜箔或铝箔中的至少一种。

在一些实施例中, 所述正极可以通过本领域公知的制备方法制备。例如, 所述正极可以通过如下方法获得: 在溶剂中将正极活性材料、导电剂和粘合剂混合, 以制备活性材料组合, 并将该活性材料组合物涂覆在集流体上。在一些实施例中, 所述溶剂可以包括 N-甲基吡咯烷酮等, 但不限于此。

在一些实施例中, 所述电化学装置包括发生电化学反应的任何装置。

在一些实施例中, 所述电化学装置进一步包括位于所述正极和负极之间的隔离膜。

在一些实施例中, 所述电化学装置是锂二次电池。

在一些实施例中, 所述锂二次电池包括, 但不限于: 锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池、全固态二次锂电池。

负极

在一些实施例中, 本申请的电化学装置中使用的负极的材料、构成和其制造方法可包括任何现有技术中公开的技术。在一些实施例中, 负极为美国专利申请 US9812739B 中记载的负极, 其以全文引用的方式并入本申请中。

在一些实施例中, 负极包括集流体和位于该集流体上的负极活性材料层。在一些实施例中, 负极活性材料层包括负极活性材料。在一些实施例中, 负极活性材料包括, 但不限于: 锂金属、结构化的锂金属、天然石墨、人造石墨、中间相微碳球 (MCMB)、硬碳、软碳、硅、硅-碳复合物、硅氧材料 (例如 SiO 、 SiO_2)、Li-Sn 合金、Li-Sn-O 合金、Sn、 SnO 、 SnO_2 、尖晶石结构的锂化 TiO_2 - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、Li-Al 合金或其任意组合。

在一些实施例中, 负极活性材料层包括粘合剂。在一些实施例中, 粘合剂包括, 但不限

于：聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏 1,1-二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸(酯)化的丁苯橡胶、环氧树脂或尼龙。

在一些实施例中，负极活性材料层包括导电材料。在一些实施例中，导电材料包括，但不限于：天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维、金属粉、金属纤维、铜、镍、铝、银或聚亚苯基衍生物。

在一些实施例中，集流体包括，但不限于：铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜或覆有导电金属的聚合物基底。

在一些实施例中，负极可以通过如下方法获得：在溶剂中将活性材料、导电材料和粘合剂混合，以制备活性材料组合物，并将该活性材料组合物涂覆在集流体上。

在一些实施例中，溶剂可以包括，但不限于：去离子水、N-甲基吡咯烷酮。

在一些实施例中，全固态二次锂电池中的负极为金属锂箔。

隔离膜

在一些实施例中，本申请的电化学装置中使用的隔离膜的材料和形状没有特别限制，其可为任何现有技术中公开的技术。在一些实施例中，隔离膜包括由对本申请的电解液稳定的材料形成的聚合物或无机物等。

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

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

无机物层包括无机颗粒和粘结剂，无机颗粒选自氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铪、氧化锡、二氧化锆、氧化镍、氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钇、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙和硫酸钡中的一种或几种的组合。粘结剂选自聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯和聚六氟丙烯中的一种或几种的组合。聚合物层中包含聚合物，聚合物的材料包括聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸酯聚合物、

聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚偏氟乙烯或聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)中的至少一种。

电解质

在一些实施例中,本申请实施例的电解液使用的电解质可以为现有技术中已知的电解质,电解质包括、但不限于:无机锂盐,例如 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiSO_3F 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 等;含氟有机锂盐,例如 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、环状 1,3-六氟丙烷二磺酰亚胺锂、环状 1,2-四氟乙烷二磺酰亚胺锂、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$;含二羧酸配合物锂盐,例如双(草酸根合)硼酸锂、二氟草酸根合硼酸锂、三(草酸根合)磷酸锂、二氟双(草酸根合)磷酸锂、四氟(草酸根合)磷酸锂等。另外,上述电解质可以单独使用一种,也可以同时使用两种或两种以上。例如,在一些实施例中,电解质包括 LiPF_6 和 LiBF_4 的组合。在一些实施例中,电解质包括 LiPF_6 或 LiBF_4 等无机锂盐与 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等含氟有机锂盐的组合。在一些实施例中,电解质的浓度在 0.8 至 3mol/L 的范围内,例如 0.8 至 2.5mol/L 的范围内、0.8 至 2mol/L 的范围内、1 至 2mol/L 的范围内、0.5 至 1.5mol/L、0.8 至 1.3mol/L、0.5 至 1.2mol/L,又例如为 1mol/L、1.15mol/L、1.2mol/L、1.5mol/L、2mol/L 或 2.5mol/L。

二、电子装置

本申请的电子装置可为任何使用根据本申请的实施例的电化学装置的装置。

在一些实施例中,所述电子装置包括,但不限于:笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携 CD 机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池或锂离子电容器等。

下面以锂离子电池为例并且结合具体的实施例说明锂离子电池的制备,本领域的技术人员将理解,本申请中描述的制备方法仅是实例,其他任何合适的制备方法均在本申请的范围

实施例

以下说明根据本申请的锂离子电池的实施例和对比例进行性能评估。

一、锂离子电池的制备

(1) 正极的制备

将第一正极活性材料(本申请分别以 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$: LiMn_2O_4 =3:7、 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ 、 LiMn_2O_4 为实例)、导电剂 Super P 以及粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按照约 96:2:2 的重量比混合在溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,搅拌均匀得到浆料。将此浆料涂覆于正极集流体铝箔上,以形成第一正极活性材料层。将第二正极活性材料(本申请分别以 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 LiVO_3 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 为实例)、导电炭黑与粘结剂(PVDF)以 96:2:2 的重量比混合,在 NMP 中搅拌均匀,涂于第一正极活性材料层上,以形成第二正极活性材料层。经烘干、冷压、分条、裁片后得到正极片。

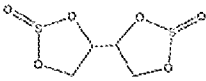
(2) 负极的制备

将人造石墨、导电剂 Super P、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)、粘结剂丁苯橡胶(SBR)按照重量比 95:2:2:1 在适量的去离子水溶剂中充分搅拌混合,使其形成均匀的负极浆料。将此浆料涂覆在负极集流体铜箔上,烘干、冷压得到负极活性物质层,然后再经过裁片、分切及焊接极耳得到负极。

(3) 电解液的制备

在氩气气氛手套箱中,按照下述表格中所示的物质和含量配制实施例和对比例的电解液,其中如下描述的电解液中各物质的含量均是基于电解液的总质量计算得到,电解液中所用到的溶剂及添加剂的具体种类如表 1 所示。

表 1

物质名称	缩写	物质名称	缩写
六氟磷酸锂	LiPF_6	氟代碳酸乙烯酯	FEC
碳酸乙烯酯	EC	季戊四醇双环硫酸酯	PBS
碳酸甲乙酯	EMC		BES
碳酸二甲酯	DMC	磷酸三甲酯	TMP

乙酸乙酯	EA	磷酸三苯酯	TPP
------	----	-------	-----

(4) 隔离膜的制备

以下实施例和对比例中采用具有不同涂层厚度的聚乙烯(PE)多孔薄膜作为隔离膜。其中表2至表5以及表7中的隔离膜的厚度为12 μ m。

(5) 锂离子电池的制备

将正极、隔离膜、负极按顺序叠好,使隔离膜处于正极和负极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铝箔塑膜中,将上述制备好的电解液注入到干燥后的裸电芯中,经过真空封装、静置、化成、整形、容量测试等工序,即完成锂离子电池的制备。

二、测试方法

当以上实施例及对比例的锂离子电池制备完成后,纪录其成品电池的容量、厚度、宽度、长度以确定锂离子电池的体积能量密度。随后对以下实施例及对比例的锂离子电池进行高温循环性能测试及高温存储测试。

1、锂离子电池循环性能测试

常温循环性能测试

将以上实施例及对比例的锂离子电池成品置于25 $^{\circ}$ C恒温箱中,静置30分钟,使锂离子电池达到恒温。将达到恒温的锂离子电池以0.5C恒流充电至电压为4.2V,然后以4.2V恒压充电至电流小于等于0.05C,接着以1C恒流放电至电压为2.8V,此为一个充放电循环,同时测试电芯厚度。以首次放电的容量为100%,反复进行充放电循环,至放电容量衰减至50%时,停止测试,记录循环圈数并测试电芯厚度,作为评价锂离子电池循环性能的指标。

高温循环性能测试

将以上实施例及对比例的锂离子电池成品置于45 $^{\circ}$ C恒温箱中,静置30分钟,使锂离子电池达到恒温。将达到恒温的锂离子电池以0.5C恒流充电至电压为4.2V,然后以4.2V恒压充电至电流小于等于0.05C,接着以1C恒流放电至电压为2.8V,此为一个充放电循环,同时测试电芯厚度。以首次放电的容量为100%,反复进行充放电循环,至放电容量衰减至50%时,停止测试,记录循环圈数并测试电芯厚度,作为评价锂离子电池循环性能的指标。

满放存储

将以上实施例及对比例的锂离子电池成品置于 25°C 的恒温箱中搁置 5 分钟，以 1C 的倍率恒流充电至 4.2V，再恒压充电至电流小于等于 0.05C，之后搁置 5 分钟，再以 1C 倍率恒流放电至 2.8V，随后将锂离子电池置于 60°C 的恒温箱中存储 60 天，在存储 60 天后，将锂离子电池取出并观察及记录其厚度变化量。

厚度增长率 = (高温存储后厚度 - 高温存储前厚度) / 高温存储前厚度 × 100%。

满充存储

将以上实施例及对比例的锂离子电池成品置于 25°C 的恒温箱中搁置 5 分钟，以 1C 的倍率恒流充电至 4.2V，再恒压充电至电流小于等于 0.05C，之后搁置 5 分钟，以 1C 倍率恒流放电至 2.8V，再以 1C 的倍率恒流充电至 4.2V，恒压充电至电流小于等于 0.05C，之后将满充状态的锂离子二次电池置于 60°C 的烘箱中存储 60 天，在存储 60 天后，将锂离子电池取出并观察及记录其厚度变化量：

厚度增长率 (%) = (高温存储后厚度 - 高温存储前厚度) / 高温存储前厚度 × 100%。

(3) 锂离子二次电池直流阻抗测试 (DCR 测试)

将以上实施例及对比例的锂离子电池成品置于 25°C 的恒温箱中搁置 5 分钟，以 1C 的倍率恒流充电至 4.2V，再恒压充电至电流小于等于 0.05C，静置 30 分钟，以 0.1C 的电流放电 10 秒 (0.1 秒取点一次，记录对应电压值 U1)，以 1C 的电流放电 360 秒 (0.1 秒取点一次，记录对应电压值 U2)。重复充放电步骤 5 次。“1C”是在 1 小时内将电池容量完全放完的电流值。

按如下公式计算得出直流阻抗 (DCR)： $R = (U1 - U2) / (1C - 0.1C)$ 。所得出的 DCR 即为本申请的浓差极化阻抗，其为 50%SOC (荷电状态，state of charge) 状态下的值，即实施例中的 50%SOC DCR，单位为毫欧姆。

2、锂离子二次电池过充测试

将以上实施例及对比例的锂离子电池成品于室温下搁置 5 分钟，以 1C 倍率恒流放电至 2.8V，再以 1C 的倍率恒流充电至 4.2V，恒压充电至电流小于等于 0.05C，之后搁置 30 分钟，随后将锂离子电池转移至过充区域进行测试，以 1C 的倍率恒流充电至 5V，在 5V 下恒压充电 3 小时。通过的标准为：电芯不燃烧、不爆炸。每组测试 10 个电池，记录通过测试的电池数。

三、测试结果

(1) 实施例 2.1 至实施例 2.11 与对比例 2.1 至对比例 2.3 中使用的电解液按以下方法配制（电解液中各物质的含量均是基于电解液的总质量计算得到）：将质量百分含量为 26%的碳酸乙烯酯(EC)、质量百分含量为 11%的六氟磷酸锂(LiPF₆)以及质量百分含量为 63%的碳酸二乙酯(DEC)混合均匀，其中碳酸乙烯酯质量百分含量+六氟磷酸锂质量百分含量+碳酸二乙酯质量百分含量=100%。

根据上述测试方法测试所制备的锂离子电池的性能，测试结果见表 2。

表 2

	第一正极活性材料	第二正极活性材料	第一正极活性材料层厚度 h1 μ m	第二正极活性材料层厚度 h2 μ m	25°C 0.5C/1C 循环 800 次后的容量保持率/%	60°C 100%SOC 存储 60 天后的厚度膨胀率/%
实施例 2.1	LiNi _{0.85} Co _{0.05} Mn _{0.1} O ₂	LiFePO ₄	105	10	81.8	19
实施例 2.2	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂ :LiMn ₂ O ₄ =3:7	LiFePO ₄	105	10	80.9	18
实施例 2.3	LiMn _{0.75} Fe _{0.25} PO ₄	LiFePO ₄	105	10	81.1	20
实施例 2.4	LiMn ₂ O ₄	LiFePO ₄	105	10	80.5	16
实施例 2.5	LiMn ₂ O ₄	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	105	10	81.3	17
实施例 2.6	LiNi _{0.85} Co _{0.05} Mn _{0.1} O ₂	LiVO ₃	105	10	81.6	20
实施例 2.7	LiNi _{0.85} Co _{0.05} Mn _{0.1} O ₂	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	105	10	82.3	20
实施例 2.8	LiNi _{0.85} Co _{0.05} Mn _{0.1} O ₂	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	120	6	81.2	20
实施例 2.9	LiNi _{0.85} Co _{0.05} Mn _{0.1} O ₂	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	88	11	82.8	19
实施例 2.10	LiNi _{0.85} Co _{0.05} Mn _{0.1} O ₂	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	56	50	78.8	18
实施例 2.11	LiNi _{0.85} Co _{0.05} Mn _{0.1} O ₂	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	96	32	80.1	20
对比例 2.1	LiMn ₂ O ₄	/	105	/	72.5	26
对比例 2.2	LiNi _{0.85} Co _{0.05} Mn _{0.1} O ₂	/	105	/	77.9	23
对比例 2.3	LiNi _{0.85} Co _{0.05} Mn _{0.1} O ₂	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	56	88	72.1	22

其中“/”表示不存在该物质。

以上测试结果表明，当正极具有依次涂覆的两层活性材料并且满足 h1>h2 时，锂离子电池表现出较优的常温循环性能和高温存储性能。进一步的，当 h1/h2<8 时，第二活性材料层过厚，导致第一活性材料层压实不均匀，影响锂离子电池的电化学性能。

(2) 实施例 3.2 至实施例 3.9 的电解液按以下方法配制（电解液中各物质的含量均是基于电解液的总质量计算得到）：将质量百分含量为 26%的碳酸乙烯酯(EC)、表 3 中所示不同质量百分含量的六氟磷酸锂(LiPF₆)以及碳酸二乙酯(DEC)混合均匀，其中碳酸乙烯酯质量百分含量+六氟磷酸锂质量百分含量+碳酸二乙酯质量百分含量=100%。

实施例 3.2 至实施例 3.9 中的第一正极活性材料为 LiMn_2O_4 ，且第二正极活性材料为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。

根据上述测试方法测试所制备的锂离子电池，测试结果见表 3。

表 3

	第一正极活性材料层厚度 $h_1/\mu\text{m}$	第二正极活性材料层厚度 $h_2/\mu\text{m}$	h_1 与 h_2 的比值 k	LiPF_6 含量 $a\%$	k/a	25°C 0.5C/1C 循环 800 次后的容量保持率/%	60°C 100%SOC 存储 60 天后的厚度膨胀率/%
实施例 2.5	105	10	10.5	11	0.95	81.3	17
实施例 3.2	105	10	10.5	4	2.63	77.4	15
实施例 3.3	105	10	10.5	5	2.1	79.8	16
实施例 3.4	105	10	10.5	7.5	1.4	81.6	16
实施例 3.5	105	10	10.5	10	1.05	81.8	17
实施例 3.6	105	10	10.5	12.5	0.84	78.4	19
实施例 3.7	105	10	10.5	18.75	0.56	76.5	20
实施例 3.9	120	6	20	7.5	2.67	80.8	17

由以上测试结果可以看出，调整电解液中 LiPF_6 含量可以有效地改善锂离子电池的循环和高温存储性能。发明人通过实验惊喜的发现，通过确定 h_1 与 h_2 的比值 k 与锂盐浓度的比值保持在一定范围内，可以使得锂离子二次电池具有优异的性能表现。这可能是由于电解液中 LiPF_6 热稳定性差，在高温下容易分解导致电解液酸度上升，降低锂盐浓度可以降低电解液的酸度上升，从而缓解过渡金属溶出带来的破坏。但是当锂盐浓度较低时，浓差极化较大，影响锂离子的传输。因此，当 k/a 过大时，会出现第二活性材料层对界面保护不足或电解液产生的酸度较高，高温存储性能受到影响；当 k/a 过小时，会出现第一活性材料层压实不均匀或锂盐浓度过低，使得 25°C 循环受到影响。特别地，当满足 $5 \leq a \leq 12.5$ 和 $0.9 \leq k/a \leq 10$ 时，锂离子电池的循环性能和存储性能均得到显著提升。

(4) 实施例 4.1 至实施例 4.14 中的电解液按以下方法配制（电解液中各物质的含量均是基于电解液的总质量计算得到）：将质量百分含量为 26% 的碳酸乙烯酯(EC)、质量百分含量为 7.5% 的六氟磷酸锂(LiPF_6)、不同质量百分含量的低粘度链状酯以及碳酸二乙酯(DEC)混合均匀，其中碳酸乙烯酯质量百分含量+六氟磷酸锂质量百分含量+低粘度链状酯质量百分含量+碳酸二乙酯质量百分含量=100%。

实施例 4.1 至实施例 4.14 中的第一正极活性材料为 LiMn_2O_4 ，且第二正极活性材料为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。

表 4

	第一正极活性材料层厚度 $h1\mu\text{m}$	第二正极活性材料层厚度 $h2\mu\text{m}$	$h1$ 与 $h2$ 的比值 k	低粘度链状酯的种类及含量 $b\%$			kb	25°C 50%SOC DCR/ $\text{m}\Omega$
				EMC	DMC	EA		
实施例 4.1	150	100	1.5	5	/	/	7.5	37
实施例 4.2	88	11	8	5	/	/	40	34
实施例 4.3	88	11	8	17.39	/	/	139.12	30
实施例 4.4	88	11	8	20	/	/	160	29
实施例 4.5	88	11	8	23.81	/	/	190.48	29
实施例 4.6	88	11	8	33.33	/	/	266.64	27
实施例 4.7	88	11	8	61.9	/	/	495.2	24
实施例 4.8	88	11	8	63	/	/	504	23
实施例 4.9	88	11	8	/	23.81	/	190.48	27
实施例 4.10	88	11	8	/	33.33	/	266.64	24
实施例 4.11	88	11	8	/	/	23.81	190.48	27
实施例 4.12	88	11	8	/	/	33.33	266.64	23
实施例 4.13	88	11	8	23.81	33.33	/	457.12	22
实施例 4.14	88	11	8	19.05	19.05	19.05	457.2	21

其中“/”表示不存在该物质。

由以上测试结果可以看出，当 k 值在适当的范围内时，调整电解液中低粘度链状酯溶剂含量可以有效地改善锂离子电池的 DCR，这主要是由于低粘度链状酯溶剂粘度一般较低，具有较好的流动性，能够提高锂离子的迁移速率。当 k 值过小时，压实密度不均匀会导致电流密度分布不均匀，将影响锂离子电池的动力学及寿命。当电解液中低粘度链状酯的质量百分含量为 $b\%$ ，且满足 $kb \geq 40$ 和 $20 \leq b \leq 63$ 时，锂离子电池的 DCR 显著降低。

(5) 实施例 5.1 至实施例 5.8 以及对比例 5.1 中的电解液按以下方法配制（电解液中各物质的含量均是基于电解液的总质量计算得到）：将质量百分含量为 26% 的碳酸乙烯酯(EC)、表 5 中所示不同质量百分含量的六氟磷酸锂(LiPF_6)以及碳酸二乙酯(DEC)混合均匀，其中碳酸乙烯酯质量百分含量+六氟磷酸锂质量百分含量+碳酸二乙酯质量百分含量=100%。

实施例 5.1 至实施例 5.8 以及对比例 5.1 中的正极与实施例 3.4 中的正极相同。

根据上述测试方法测试所制备的锂离子电池的性能，测试结果见表 5。

表 5

	LiPF ₆ 含量 a%	正极活性材料的 BET 为 d	a×d	45℃ 0.5C/1C 循环 400 次后的容量保持率/%
实施例 3.4	7.5	0.34	2.55	72.4
实施例 5.1	5	0.2	1	70.9
实施例 5.2	7.5	0.2	1.5	71.3
实施例 5.3	7.5	0.47	3.53	73.3
实施例 5.4	7.5	0.52	3.9	73.6
实施例 5.5	7.5	0.66	4.95	73.7
实施例 5.6	7.5	0.73	5.48	73.7
实施例 5.7	7.5	0.8	6	73.8
实施例 5.8	12.5	0.8	10	74
对比例 5.1	7.5	0.1	0.75	65.7

以上测试结果表明，当电解液中锂盐含量较低时，进一步调整正极活性材料的比表面积 BET 可以进一步改善电池的循环性能。当满足 $0.2 \leq d \leq 1$ ；且 $1 \leq a \times d \leq 10$ 时，锂离子电池的循环性能显著提升。

(6) 实施例 6.1 至实施例 6.15 中的电解液制备方法：将质量百分含量为 26%的碳酸乙烯酯(EC)、质量百分含量为 7.5%的六氟磷酸锂(LiPF₆)、不同质量百分含量的低粘度链状酯 EMC 以及碳酸二乙酯(DEC)混合均匀，其中碳酸乙烯酯质量百分含量+六氟磷酸锂质量百分含量+低粘度链状酯质量百分含量+碳酸二乙酯质量百分含量=100%。

实施例 6.1 至实施例 6.15 中的正极与实施例 4.6 中的正极相同。

根据上述测试方法测试所制备的锂离子电池，测试结果见表 6。

表 6

	低粘度链状酯含量 b%	隔离膜厚度 e(μm)	保液系数 z(cm ³ /Ah)	b/e	45℃ 0.5C/1C 循环 400 次后的容量保持率/%	25℃ 50%SOC DCR/mΩ
实施例 4.6	33.33	12	4	2.78	73.1	27
实施例 6.1	63	7	4	9	72.2	23
实施例 6.2	33.33	5	4	6.67	72.3	26
实施例 6.3	33.33	7	4	4.76	72.7	27
实施例 6.4	33.33	13	4	2.56	73.6	27
实施例 6.5	33.33	16	4	2.08	73.8	27
实施例 6.6	33.33	18	4	1.85	73.5	28
实施例 6.7	20	20	4	1	73.1	30
实施例 6.8	33.33	16	2	2.08	70.2	32
实施例 6.9	33.33	16	3	2.08	73.5	27

实施例 6.10	33.33	16	3.4	2.08	74.1	24
实施例 6.11	33.33	16	4.6	2.08	73.6	28
实施例 6.12	33.33	16	5	2.08	73.5	32
实施例 6.13	63	5	4	12.6	70.2	22
实施例 6.14	33.33	22	4	1.52	69.5	31
实施例 6.15	33.33	16	1.5	2.08	65.3	35

上述测试结果表明，隔离膜涂层厚度也会对电池性能造成影响，当锂盐含量较低且正极膜片涂布重量较大时，极片会出现浸润不良，动力学变差的现象。提高隔离膜涂层厚度可以提高电池保液能力及电解液补给能力。但是隔离膜过厚会使锂离子的传输变慢，影响循环性能。另外，当锂盐含量较低且正极膜片涂布重量较大时，如果电解液保液量过少，也会导致部分活性物质无法浸润，因此不利于电池容量的发挥。但是同样注液量过多也会造成锂离子电池能量密度下降，成本升高等问题，因此，需要合理的控制体积保液系数才能使电池发挥出最优的性能。当满足 $1 \leq b/e \leq 9$ 和 $2 \leq z \leq 5$ 时，锂离子电池的循环性能显著提升，DCR 显著下降。

(7) 实施例 7.1 至实施例 7.25 中的电解液按以下方法配制（电解液中各物质的含量均是基于电解液的总质量计算得到）：将质量百分含量为 26% 的碳酸乙烯酯(EC)、质量百分含量为 11% 的六氟磷酸锂(LiPF₆)、表 7 中所示不同质量百分含量的氟代碳酸酯化合物、不同质量百分含量的含硫氧双键的双环化合物、不同质量百分含量的磷酸酯化合物以及碳酸二乙酯(DEC)混合均匀，其中碳酸乙烯酯质量百分含量+六氟磷酸锂质量百分含量+氟代碳酸酯化合物质量百分含量+含硫氧双键的双环化合物质量百分含量+磷酸酯化合物碳酸质量百分含量+碳酸二乙酯质量百分含量=100%。

实施例 7.1 至实施例 7.25 中的正极与实施例 2.5 中的正极相同。

根据上述测试方法测试所制备的锂离子电池，测试结果见表 7。

表 7

	氟代碳酸酯化合物含量 f%	含硫氧双键的双环化合物的种类及含量 g%		磷酸酯化合物的种类及含量 i%		60℃ 100%SOC 存储 60 天后的 厚度膨胀率/%	25℃ 0.5C/1C 循环 800 次后的 容量保持率/%	过充测试
	FEC	PBS	BES	TMP	TPP			
实施例 2.5	/	/	/	/	/	17	81.3	5/10 Pass
实施例 7.1	0.0095	/	/	/	/	17	81.8	5/10 Pass
实施例 7.2	0.28	/	/	/	/	18	83.9	6/10 Pass
实施例 7.3	0.47	/	/	/	/	19	83.9	6/10 Pass
实施例 7.4	2.78	/	/	/	/	21	84	6/10 Pass
实施例 7.5	8.7	/	/	/	/	26	83.8	6/10 Pass
实施例 7.6	0.28	0.095	/	/	/	17	84	6/10 Pass

实施例 7.7	0.28	1.86	/	/	/	9	84.7	7/10 Pass
实施例 7.8	0.28	2.77	/	/	/	9	84.6	7/10 Pass
实施例 7.9	0.27	4.53	/	/	/	9	84.3	7/10 Pass
实施例 7.10	0.28	/	0.095	/	/	17	84.2	7/10 Pass
实施例 7.11	0.28	/	0.28	/	/	15	84.4	7/10 Pass
实施例 7.12	0.28	/	0.47	/	/	14	84.2	7/10 Pass
实施例 7.13	0.28	/	1.86	/	/	11	83.7	7/10 Pass
实施例 7.14	0.28	1.86	0.093	/	/	8	85.1	7/10 Pass
实施例 7.15	0.28	1.86	0.28	/	/	7	85.5	7/10 Pass
实施例 7.16	0.28	1.86	0.28	0.093	/	7	85.5	7/10 Pass
实施例 7.17	0.28	1.85	0.28	0.46	/	7	85.6	9/10 Pass
实施例 7.18	0.28	1.84	0.28	0.92	/	7	85.6	10/10 Pass
实施例 7.19	0.27	1.82	0.27	1.82	/	7	85.4	10/10 Pass
实施例 7.20	0.27	1.81	0.27	2.71	/	8	85.2	10/10 Pass
实施例 7.21	0.28	1.86	0.28	/	0.093	7	85.5	7/10 Pass
实施例 7.22	0.28	1.85	0.28	/	0.46	7	85.3	8/10 Pass
实施例 7.23	0.28	1.84	0.28	/	0.92	7	84.8	9/10 Pass
实施例 7.24	0.27	1.82	0.27	/	1.82	8	84.2	10/10 Pass
实施例 7.25	0.27	1.81	0.27	/	2.71	8	83.9	10/10 Pass

其中“/”表示不存在该物质。

表 7 中实施例 7.1 至实施例 7.5 与实施例 2.5 相比，在电解液中添加 FEC 添加剂，可以进一步改善电池的循环性能，这主要是由于 FEC 添加剂可以进一步修饰负极的 SEI，形成的 SEI 膜具有更加紧密结构但又不增加阻抗，性能更好的 SEI 膜能够阻止电解液进一步分解。当满足： $f \leq 10$ 时，电解液具有较优的改善效果。

表 7 中实施例 7.6-7.15 与实施例 7.2 相比，在电解液中添加含硫氧双键的双环化合物，可以显著改善电池的高温存储性能，这主要是由于含硫氧双键的双环化合物能在电极表面形成 SEI 膜，形成的 SEI 膜具有更加紧密结构但又不增加阻抗，该膜不仅能够有效抑制过渡金属溶出还能对电极界面进行较好的保护作用。当含硫氧双键的双环化合物的含量满足 $g \leq 5$ 时，锂离子电池的循环性能和过充性能测试得到明显改善。

通过实施例 7.16-7.25 以及实施例 7.15 可以看出，在电解液中添加磷酸酯化合物，锂离子电池的过充性能相对更佳。以磷酸酯化合物作为添加剂，主要是利用磷酸酯化合物能够发生聚合反应，生成的聚合物膜能够阻断电池过充，防止热失控，使电池处于安全状态。

整个说明书中对“一些实施例”、“部分实施例”、“一个实施例”、“另一举例”、“举例”、“具体举例”或“部分举例”的引用，其所代表的意思是在本申请中的至少一个实施例或举例包含了该实施例或举例中所描述的特定特征、结构、材料或特性。因此，在整个说明

书中的各处所出现的描述，例如：“在一些实施例中”、“在实施例中”、“在一个实施例中”、“在另一个举例中”，“在一个举例中”、“在特定举例中”或“举例”，其不必然是引用本申请中的相同的实施例或示例。此外，本文中的特定特征、结构、材料或特性可以以任何合适的方式在一个或多个实施例或举例中结合。

尽管已经演示和描述了说明性实施例，本领域技术人员应该理解上述实施例不能被解释为对本申请的限制，并且可以在不脱离本申请的精神、原理及范围的情况下对实施例进行改变，替代和修改。

权 利 要 求 书

1、一种电化学装置，其包括正极、负极、电解液和隔离膜，其中所述正极包含正极集流体和位于所述正极集流体上的第一正极活性材料层和第二正极活性材料层，所述第一正极活性材料层位于所述正极集流体和所述第二正极活性材料层之间，所述第一正极活性材料层包含 Mn 元素且厚度为 $h_1 \mu\text{m}$ ，所述第二正极活性材料层的厚度为 $h_2 \mu\text{m}$ ，其中， $h_1 > h_2$ 。

2、根据权利要求 1 所述的电化学装置，其中所述电解液包括含氟锂盐，基于所述电解液的总质量，所述含氟锂盐的含量为 $a\%$ ，所述第一正极活性材料层的厚度 h_1 和所述第二正极活性材料层的厚度 h_2 的比值 h_1/h_2 为 k ，其中：

$$5 \leq a \leq 12.5; \text{ 且}$$

$$0.9 \leq k/a \leq 10。$$

3、根据权利要求 2 所述的电化学装置，其中，满足 $6 \leq a \leq 10$ 和/或 $1 \leq k/a \leq 4$ 。

4、根据权利要求 1 所述的电化学装置，其中所述电解液包括低粘度链状酯，所述低粘度链状酯选自碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯或丁酸甲酯中的至少一者；

基于所述电解液的总质量，所述低粘度链状酯的含量为 $b\%$ ，所述第一正极活性材料层的厚度 h_1 和所述第二正极活性材料层的厚度 h_2 的比值 h_1/h_2 为 k ，其中：

$$20 \leq b \leq 63; \text{ 且}$$

$$kb \geq 40, \text{ 优选 } 8 \leq k \leq 20。$$

5、根据权利要求 1 所述的电化学装置，其中：

所述第一正极活性材料层包括第一正极活性材料，所述第一正极活性材料包括锰酸锂、镍锰酸锂、镍钴锰酸锂、磷酸铁锰锂、磷酸锰锂或富锂锰基材料中的至少一者；

所述第二正极活性材料层包括第二正极活性材料，所述第二正极活性材料包括钴酸锂、磷酸铁锂、磷酸铁锰锂、磷酸锰锂、磷酸铁钠、磷酸钒锂、磷酸钒钠、磷酸钒氧锂、磷酸钒氧钠、钒酸锂、锰酸锂、镍酸锂、镍钴锰酸锂、富锂锰基材料、镍钴铝酸锂或钛酸锂中的至少一者。

6、根据权利要求 1 所述的电化学装置，其中所述第一正极活性材料层包括第一正极活性材料，所述第一正极活性材料包括锰酸锂；并且所述第二正极活性材料层包括第二正极活性材料，所述第二正极活性材料包括磷酸铁锂、镍钴锰酸锂或钒酸锂中的至少一者。

7、根据权利要求 1 所述的电化学装置，其中 h_1 为 30-120， h_2 为 0.1-50，且 h_1/h_2 为 k ， $8 \leq k \leq 20$ 。

8、根据权利要求 8 所述的电化学装置，其中 $8 \leq k \leq 15$ 。

9、根据权利要求 2 所述的电化学装置，其中所述含氟锂盐选自六氟磷酸锂、双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂、四氟硼酸锂、二氟草酸硼酸锂或三氟甲磺酸锂中的至少一者。

10、根据权利要求 2 所述的电化学装置，其中所述第一正极活性材料层包括第一正极活性材料，所述第一正极活性材料的比表面积为 $d \text{ m}^2/\text{g}$ ，其中：

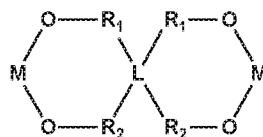
$0.2 \leq d \leq 1$ ，优选 $0.3 \leq d \leq 1$ ；且

$1 \leq a \times d \leq 10$ 。

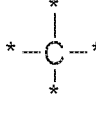
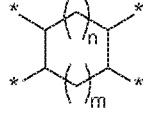
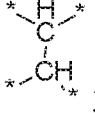
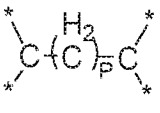
11、根据权利要求 4 所述的电化学装置，其中所述隔离膜包括涂层，所述涂层包括含有羰基的聚合物，所述含有羰基的聚合物在红外光谱图的 1800cm^{-1} 至 1700cm^{-1} 处具有峰，所述隔离膜的厚度为 $e \text{ }\mu\text{m}$ ，其中 $1 \leq b/e \leq 9$ 。

12、根据权利要求 1 所述的电化学装置，其中所述电解液进一步包含氟代碳酸酯化合物，基于所述电解液的总质量，所述氟代碳酸酯化合物的含量为 $f\%$ ，其中 $f \leq 10$ 。

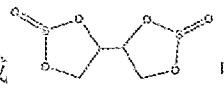
13、根据权利要求 1 所述的电化学装置，其中所述电解液包括含有硫氧双键的化合物，基于所述电解液的总质量，所述含有硫氧双键的化合物的含量为 $g\%$ ，其中 $g \leq 5$ ，其中所述含有硫氧双键的化合物包括式 VI 化合物：



式 VI;

其中 L 选自 、、 或 ; R_1 和 R_2 分别独立的选自单键或亚甲基; m 和 n 各自独立地为 0 至 2 的整数; p 为 0 至 6 的整数; 并且每个 M 独立地选自  或 。

14、根据权利要求 13 所述的电化学装置, 其中所述含有硫氧双键的化合物选自季戊四醇双环硫酸酯或

 中的至少一者。

15、根据权利要求 1 所述的电化学装置, 其中所述电解液包括磷酸酯化合物, 其中所述磷酸酯化合物选自磷酸三甲酯或磷酸三苯酯中的至少一者; 基于所述电解液的总质量, 所述磷酸酯化合物的含量 $i\%$, 其中: $0.09 \leq i \leq 3$ 。

16、根据权利要求 1 所述的电化学装置, 其中所述电化学装置的保液系数为 $z \text{ g/Ah}$, 其中, $2 \leq z \leq 5$ 。

17、一种电子装置, 其包括根据权利要求 1-16 中任一项所述的电化学装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/144390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 10/0567(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)		
IPC: 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)		
CNPAT, CNKI, DWPI, EXTXT: 宁德新能源科技有限公司, 郑烨珍, 周邵云, 电池, 正极, 活性材料, 第二, 另一, 层, 厚, battery, lithium, active material, positive, thick+, second, another, layer		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 112216822 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 12 January 2021 (2021-01-12) description, paragraphs [0028]-[0060] and [0077]-[0124]	1-12, 15-17
Y	CN 112216822 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 12 January 2021 (2021-01-12) description, paragraphs [0028]-[0060] and [0077]-[0124]	13, 14
Y	CN 114039093 A (SHANGHAI ELECTRIC GUOXUAN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 11 February 2022 (2022-02-11) description, paragraphs [0006]-[0011]	13, 14
A	CN 101174684 A (BYD CO., LTD.) 07 May 2008 (2008-05-07) entire document	1-17
A	CN 101330138 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 24 December 2008 (2008-12-24) entire document	1-17
A	CN 112542571 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 23 March 2021 (2021-03-23) entire document	1-17
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
01 September 2023		11 September 2023
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/144390**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 112670443 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 16 April 2021 (2021-04-16) entire document	1-17
A	CN 114122326 A (QINGTAO (KUNSHAN) ENERGY DEVELOPMENT CO., LTD.) 01 March 2022 (2022-03-01) entire document	1-17
A	CN 115133008 A (HENGDIAN GROUP DMEGC MAGNETICS CO., LTD.) 30 September 2022 (2022-09-30) entire document	1-17
A	CN 115483365 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 16 December 2022 (2022-12-16) entire document	1-17
A	CN 218004914 U (BYD CO., LTD.) 09 December 2022 (2022-12-09) entire document	1-17
A	JP 2015060803 A (TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION) 30 March 2015 (2015-03-30) entire document	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/144390

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112216822	A	12 January 2021	None			
CN	114039093	A	11 February 2022	None			
CN	101174684	A	07 May 2008	None			
CN	101330138	A	24 December 2008	EP	2006941	A1	24 December 2008
				EP	2006941	B1	26 May 2010
				JP	2009004181	A	08 January 2009
				JP	5167703	B2	21 March 2013
				DE	602008001332	D1	08 July 2010
				KR	20080112134	A	24 December 2008
				KR	101014969	B1	16 February 2011
				US	2008318133	A1	25 December 2008
				US	8697289	B2	15 April 2014
CN	112542571	A	23 March 2021	None			
CN	112670443	A	16 April 2021	None			
CN	114122326	A	01 March 2022	None			
CN	115133008	A	30 September 2022	None			
CN	115483365	A	16 December 2022	None			
CN	218004914	U	09 December 2022	None			
JP	2015060803	A	30 March 2015	JP	6136809	B2	31 May 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/144390

A. 主题的分类 H01M 10/0567(2010.01) i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类				
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) IPC: 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)) CNPAT, CNKI, DWPI, EXTEXT: 宁德新能源科技有限公司, 郑焯珍, 周邵云, 电池, 正极, 活性材料, 第二, 另一, 层, 厚, battery, lithium, active material, positive, thick+, second, another, layer				
C. 相关文件				
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求		
X	CN 112216822 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年1月12日 (2021 - 01 - 12) 说明书第[0028]-[0060]、[0077]-[0124]段	1-12, 15-17		
Y	CN 112216822 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年1月12日 (2021 - 01 - 12) 说明书第[0028]-[0060]、[0077]-[0124]段	13, 14		
Y	CN 114039093 A (上海电气国轩新能源科技有限公司) 2022年2月11日 (2022 - 02 - 11) 说明书第[0006]-[0011]段	13, 14		
A	CN 101174684 A (比亚迪股份有限公司) 2008年5月7日 (2008 - 05 - 07) 全文	1-17		
A	CN 101330138 A (日产自动车株式会社) 2008年12月24日 (2008 - 12 - 24) 全文	1-17		
A	CN 112542571 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2021年3月23日 (2021 - 03 - 23) 全文	1-17		
A	CN 112670443 A (蜂巢能源科技有限公司) 2021年4月16日 (2021 - 04 - 16) 全文	1-17		
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。				
<table><tr><td>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</td><td>“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</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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件			
国际检索实际完成的日期 2023年9月1日		国际检索报告邮寄日期 2023年9月11日		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 刘倩 电话号码 (+86) 010-53962596		

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 114122326 A (清陶 (昆山) 能源发展股份有限公司) 2022年3月1日 (2022 - 03 - 01) 全文	1-17
A	CN 115133008 A (横店集团东磁股份有限公司) 2022年9月30日 (2022 - 09 - 30) 全文	1-17
A	CN 115483365 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2022年12月16日 (2022 - 12 - 16) 全文	1-17
A	CN 218004914 U (比亚迪股份有限公司) 2022年12月9日 (2022 - 12 - 09) 全文	1-17
A	JP 2015060803 A (TOYOTA IND. CORP.) 2015年3月30日 (2015 - 03 - 30) 全文	1-17

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/144390

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	112216822	A	2021年1月12日	无			
CN	114039093	A	2022年2月11日	无			
CN	101174684	A	2008年5月7日	无			
CN	101330138	A	2008年12月24日	EP	2006941	A1	2008年12月24日
				EP	2006941	B1	2010年5月26日
				JP	2009004181	A	2009年1月8日
				JP	5167703	B2	2013年3月21日
				DE	602008001332	D1	2010年7月8日
				KR	20080112134	A	2008年12月24日
				KR	101014969	B1	2011年2月16日
				US	2008318133	A1	2008年12月25日
				US	8697289	B2	2014年4月15日
CN	112542571	A	2021年3月23日	无			
CN	112670443	A	2021年4月16日	无			
CN	114122326	A	2022年3月1日	无			
CN	115133008	A	2022年9月30日	无			
CN	115483365	A	2022年12月16日	无			
CN	218004914	U	2022年12月9日	无			
JP	2015060803	A	2015年3月30日	JP	6136809	B2	2017年5月31日