

(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 4 月 25 日 (25.04.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/082264 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 10/0525 (2010.01) **H01M 4/139** (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/126669

(22) 国际申请日: 2022 年 10 月 21 日 (21.10.2022)

(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: 庄恒旭 (**ZHUANG, Hengxu**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。吴燕英 (**WU, Yanying**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。王星会 (**WANG, Xinghui**); 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: 北京北翔知识产权代理有限公司 (**PEKSUNG INTELLECTUAL PROPERTY LTD.**); 中国北京市海淀区学院路30号科大天工大厦B座16层01室, Beijing 100083 (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, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

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

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** SECONDARY BATTERY, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND ELECTRICAL APPARATUS

(54) 发明名称: 二次电池及其制备方法和用电装置

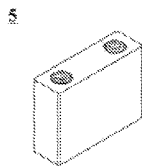


图 1

(57) **Abstract:** Provided is a secondary battery, comprising a positive electrode sheet. The positive electrode sheet comprises a positive electrode current collector and a positive electrode film layer provided on at least one surface of the positive electrode current collector. The positive electrode film layer comprises a conductive agent, the conductive agent comprising first conductive carbon black and second conductive carbon black, and the specific surface area of the second conductive carbon black being greater than the specific surface area of the first conductive carbon black. In addition, further provided are a manufacturing method for the secondary battery, and an electrical apparatus. The secondary battery achieves relatively low internal resistance, and improves the battery energy density and cycle performance at the same time.

(57) 摘要: 提供了一种二次电池, 包括正极极片, 正极极片包括正极集流体和设置在正极集流体至少一个表面上的正极膜层, 正极膜层包括导电剂, 其中导电剂包括第一导电炭黑和第二导电炭黑, 第二导电炭黑的比表面积大于第一导电炭黑的比表面积。此外, 还提供了二次电池的制备方法和用电装置。二次电池实现了较低的内阻, 同时改善了电池的能量密度和循环性能。

WO 2024/082264 A1

二次电池及其制备方法和用电装置

5 技术领域

本申请涉及二次电池技术领域，尤其涉及一种二次电池及其制备方法和用电装置。

背景技术

10 近年来，二次电池在风力、火力、水力、太阳能电站等储能系统以及电动工具、电动自行车等多个领域得到了非常广泛的应用。

二次电池通常包括正、负极极片、电解液和设置在正负极极片之间的隔离膜。在制备极片时，为使极片满足一定的电导率，通常会向极片中添加导电剂。然而，导电剂的加入降低了活性材料在极片中的占比，
15 从而导致能量密度下降。

因此，如何开发出一种二次电池，其在实现较低内阻的同时，还能实现较高的能量密度和电学性能仍是研发人员亟需解决的一项课题。

发明内容

20 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，旨在实现较低的内阻，同时改善电池的能量密度和循环性能。

为达到上述目的，本申请的第一方面提供了一种二次电池，包括正极极片，所述正极极片包括正极集流体和设置在所述正极集流体至少一个表面上的正极膜层，所述正极膜层包括导电剂，所述导电剂包括第一
25 导电炭黑和第二导电炭黑，所述第二导电炭黑的比表面积大于所述第一导电炭黑的比表面积。

通过使用两种比表面积不同的导电炭黑，可以在不增加导电剂用量的情况下改善电池的内阻和循环性能。

在任意实施方式中，所述第一导电炭黑的比表面积记为 S_1 ，所述
30 第二导电炭黑的比表面积记为 S_2 ，则 $S_2/S_1 \geq 4$ ，可选地， $5 \leq S_2/S_1 \leq$

17。

通过将第一导电炭黑与第二导电炭黑的比表面积之比设定在上述范围内，可以更好地实现电池的内阻和循环性能的改善。

在任意实施方式中，所述第一导电炭黑的比表面积 $\leq 140 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可
5 选为 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ - $130 \text{ m}^2/\text{g}$ ；和/或，

所述第二导电炭黑的比表面积为 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可选为 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

在任意实施方式中，所述导电剂满足下述（1）-（4）中的至少一种：

10 （1）所述导电剂在所述正极膜层中的质量占比 $\leq 5\%$ ，可选为 0.8% - 3.0% ；

（2）所述第一导电炭黑在所述正极膜层中的质量占比 $\leq 4.2\%$ ，可选为 0.4% - 3% ；

15 （3）所述第二导电炭黑在所述正极膜层中的质量占比 $\leq 2.5\%$ ，可选为 0.1% - 2% ；

（4）所述第一导电炭黑与所述第二导电炭黑的质量之比为 $(0.4-8):1$ ，可选为 $(0.5-7):1$ 。

在任意实施方式中，所述第一导电炭黑的吸油值 ≤ 260 ，和/或，所述
第二导电炭黑的吸油值 ≤ 300 。

20 在任意实施方式中，所述第一导电炭黑的水含量 $\leq 5000 \text{ ppm}$ ，和/或，
所述第二导电炭黑的水含量 $\leq 10000 \text{ ppm}$ 。

在任意实施方式中，所述导电剂还包括碳纳米管；

可选地，所述碳纳米管的管径为 $4-10 \text{ nm}$ ；

可选地，所述碳纳米管的管长为 $0.3-50 \mu\text{m}$ ；

25 可选地，所述碳纳米管的长径比为 $50-12500$ ；

可选地，所述碳纳米管包括多壁碳纳米管；

可选地，所述碳纳米管在所述正极膜层中的质量占比 $\leq 1.2\%$ ；

可选地，所述第二导电炭黑与所述碳纳米管的质量之比为 $(0.1-10):1$ 。

在任意实施方式中,所述第一导电炭黑和所述第二导电炭黑各自独立地选自炉法炭黑、乙炔黑、Super p 和科琴黑中的至少一种。

本申请的第二方面还提供一种制备本申请第一方面所述的二次电池的方法,包括采用以下步骤制备正极极片:

5 S1, 将第一导电碳、第二导电碳和第一分散剂在搅拌罐中进行干混,得到混合物粉料,其中所述第二导电炭黑的比表面积大于所述第一导电炭黑的比表面积;

S2, 在所述混合物粉料中加入溶剂,混合均匀后得到浆料 1,

S3, 将第二分散剂加入到浆料 1 中,混合均匀后得到浆料 2;

10 S4, 将正极活性材料加入到所述浆料 2 中并混合均匀,得到正极材料浆料;

S5, 将所述正极材料浆料涂覆在正极集流体的至少一个表面上,干燥后形成正极膜层。

在任意实施方式中,所述第一分散剂包括偏氟乙烯基聚合物;

15 可选地,所述第一分散剂包括偏氟乙烯均聚物或偏氟乙烯与含活性基团的偏氟乙烯共聚得到的第一分散剂化合物,其中所述活性基团包括羧基、环氧基、羟基或磺酸基中的至少一种,可选地为羧基或环氧基。

在任意实施方式中,所述第二分散剂选自乙烯与马来酸酐共聚物或苯乙烯与马来酸酐共聚物。

20 在任意实施方式中,所述第一导电炭黑与所述第二导电炭黑的质量之和与所述第一分散剂的质量之比为(0.4-2.0):1,可选为(0.75-1.8):1。

在任意实施方式中,所述第一导电炭黑与所述第二导电炭黑的质量之和与所述第二分散剂的质量之比为(8-30):1,可选为(9-25):1。

25 在任意实施方式中,在 S3 步骤中,将第二分散剂和碳纳米管(CNT)加入到浆料 1 中,混合均匀后得到浆料 2。

在任意实施方式中,所述第一导电炭黑的含量 a、所述第二导电炭黑的含量 b 与所述碳纳米管的含量 c 满足: $0.2 \leq ((a+b) \times c) / (a \times b) \leq 10$, 可选地 $0.4 \leq ((a+b) \times c) / (a \times b) \leq 6$, 其中所述 a、b 和 c 分别基于所述导电浆料以干重计的总重量计。

本申请的第三方面提供一种用电装置,包括选自本申请的第一方面的二次电池和由本申请第二方面的方法制备的二次电池中的至少一种。

由于本申请的用电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。

5

附图说明

图 1 是本申请一实施方式的电池单体的示意图。

图 2 是图 1 所示的本申请一实施方式的电池单体的分解图。

图 3 是本申请一实施方式的电池模块的示意图。

10

图 4 是本申请一实施方式的电池包的示意图。

图 5 是图 4 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图。

图 6 是本申请一实施方式的二次电池用作电源的用电装置的示意图。

附图标记说明:

15

1 电池包; 2 上箱体; 3 下箱体; 4 电池模块; 5 电池单体; 51 壳体; 52 电极组件; 53 顶盖组件

具体实施方式

以下,适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的二次电池及其制备方法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。

25

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

30

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
5 “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 ≥ 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。

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。

10 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。

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，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述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
15 (b)和(a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(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。

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，所述“包括”和“包含”可以表示还可以
20 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。

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 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
25 （或存在）。

发明人在研究过程中发现，现有技术中使用的导电浆料的导电性能较差，为满足极片对导电性能的要求，需使用较多的导电浆料，这减少了活性材料在正极膜层中的占比，从而不利于提高能量密度。为此，本领域技术人员通常会向导电浆料中加入电导率更高的石墨烯。然而，石

墨烯价格昂贵，不具有成本优势。

发明人在进行大量研究后以外发现，通过使用两种比表面积不同的第一导电炭黑和第二导电炭黑来制备正极活性浆料，可有效地改善二次电池的内阻，降低导电剂的用量，提高了活性材料的占比，从而提高能量密度。同时，相对于石墨烯，炭黑价格低廉，具备成本优势，并且分散性也更好。此外，通过进一步优化体系中各物质的配比，可进一步改善二次电池的内阻，从而有利于提高相应二次电池的能量密度，改善循环性能。

为此，本申请的第一方面提供了一种二次电池，包括正极极片，所述正极极片包括正极集流体和设置在所述正极集流体至少一个表面上的正极膜层，所述正极膜层包括导电剂，所述导电剂包括第一导电炭黑和第二导电炭黑，所述第二导电炭黑的比表面积大于所述第一导电炭黑的比表面积。

通过使用两种比表面积不同的导电炭黑，可以在不增加导电剂用量的情况下改善电池的内阻和循环性能。

在一些实施方式中，所述第一导电炭黑的比表面积记为 S_1 ，所述第二导电炭黑的比表面积记为 S_2 ，则 $S_2/S_1 \geq 4$ ，可选地， $5 \leq S_2/S_1 \leq 17$ 。

通过将第一导电炭黑与第二导电炭黑的比表面积之比设定在上述范围内，可以更好地实现电池的内阻和循环性能的改善。

在一些实施方式中，所述第一导电炭黑的比表面积 $\leq 140 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可选为 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ - $130 \text{ m}^2/\text{g}$ ，进一步可选为 $55 \text{ m}^2/\text{g}$ - $80 \text{ m}^2/\text{g}$ ；和/或，

所述第二导电炭黑的比表面积 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可选为 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ，还可选为 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ - $900 \text{ m}^2/\text{g}$ ，进一步可选为 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ - $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

在一些实施方式中，所述导电剂满足下述（1）-（4）中的至少一种：

（1）所述导电剂在所述正极膜层中的质量占比 $\leq 5\%$ ，可选为 0.8% - 3.0% ，还可选为 0.9% - 2.5% ；

(2) 所述第一导电炭黑在所述正极膜层中的质量占比 $\leq 4.2\%$, 可选为 0.4%-3%, 还可选为 0.5%-2.5%;

(3) 所述第二导电炭黑在所述正极膜层中的质量占比 $\leq 2.5\%$, 可选为 0.1%-2%, 还可选为 0.4%-1%;

5 (4) 所述第一导电炭黑与所述第二导电炭黑的质量之比为 (0.4-8):1, 可选为 (0.5-7):1。

在一些实施方式中, 所述第一导电炭黑的吸油值 ≤ 260 , 和/或, 所述第二导电炭黑的吸油值 ≤ 300 。

10 吸油值为本领域公知的含义, 可采用本领域已知的仪器及方法进行测定。例如可以参照 ASTM D2414 吸油值测试标准, 采用吸油值测试仪 (例如 HiTEC Keithley SourceMeter) 测定。

在一些实施方式中, 所述第一导电炭黑的水含量 ≤ 5000 ppm, 和/或, 所述第二导电炭黑的水含量 ≤ 10000 ppm。

15 水含量可采用本领域已知的仪器及方法进行测定。例如可以参照 GB/T 11133-2015 卡尔费休法, 采用库仑水分滴定仪 (例如 774 Test method) 测定。

在一些实施方式中, 所述导电剂还包括碳纳米管;

可选地, 所述碳纳米管的管径为 4-10 nm, 进一步可选为 5-8 nm;

20 可选地, 所述碳纳米管的管长为 0.3-50 μm , 进一步可选为 0.8-40 μm ;

可选地, 所述碳纳米管的长径比为 50-12500, 进一步可选为 100-8000;

可选地, 所述碳纳米管包括多壁碳纳米管;

25 可选地, 所述碳纳米管在所述正极膜层中的质量占比 $\leq 1.2\%$, 可选地 $\leq 0.6\%$;

可选地, 所述第二导电炭黑与所述碳纳米管的质量之比为 (0.1-10):1, 可选为 (0.2-6):1, 还可选为 (0.3-4):1。

在本申请中, 碳纳米管的管径通过 GB/T 26826-2011 测定, 碳纳米管的管长通过扫描电镜统计法测定。

在一些实施方式中,所述第一导电炭黑和所述第二导电炭黑各自独立地选自炉法炭黑、乙炔黑、Super p 和科琴黑中的至少一种;

可选地,所述第一导电炭黑和所述第二导电炭黑可为同一种炭黑,也可不同种炭黑,可选为同一种炭黑。

- 5 在一些实施方式中,所述正极膜层还包括分散剂,所述分散剂包括第一分散剂和第二分散剂。

在一些实施方式中,所述第一分散剂包括偏氟乙烯基聚合物;

- 可选地,所述第一分散剂包括偏氟乙烯均聚物或偏氟乙烯与含活性基团的偏氟乙烯共聚得到的第一分散剂化合物,其中所述活性基团包括
10 羧基、环氧基、羟基或磺酸基中的至少一种,可选为羧基或环氧基。

在一些实施方式中,所述第一分散剂的数均分子量为 100,000 至 5,000,000, 可选为 500,000 至 3,000,000。

- 在一些实施方式中,所述第二分散剂选自乙烯与马来酸酐共聚物、苯乙烯与马来酸酐共聚物,可选地,其数均分子量为 10,000 至 200,000,
15 可选为 50,000 至 150,000。

在本申请中,数均分子量采用凝胶渗透色谱(GPC)法,按照 GB/T 21863-2008《凝胶渗透色谱法(GPC)用四氢呋喃做淋洗液》测定(等同采用德国标准 DIN 55672-1: 2007《凝胶渗透色谱法(GPC)第 1 部分: 用四氢呋喃(THF)作洗脱溶剂》)。

- 20 在本申请中,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。作为示例,正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面,正极膜层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

- 在一些实施方式中,所述正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。
25 例如,作为金属箔片,可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料(铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等)形成在高分子材料基材(如聚丙烯(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)、聚乙烯(PE)等的

基材)上而形成。

在本申请中,正极材料是能可逆地嵌入与脱嵌 Li^+ 的化合物。

在一些实施方式中,正极活性材料可采用本领域公知的用于电池的正极活性材料。作为示例,正极活性材料可包括以下材料中的至少一种:

- 5 橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。但本申请并不限于这些材料,还可以使用其他可被用作电池正极活性材料的传统材料。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。其中,锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物(如 LiCoO_2)、锂镍氧化物(如 LiNiO_2)、锂锰氧化物(如 LiMnO_2 、
10 LiMn_2O_4)、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(如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM_{333})、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM_{523})、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM_{211})、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM_{622})、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM_{811})、锂镍钴铝氧化物(如
15 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)及其改性化合物等中的至少一种。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(如 LiFePO_4 (也可以简称为 LFP))、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂(如 LiMnPO_4)、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中的至少一种。

- 20 在一些实施方式中,可选地,正极活性材料是层状结构或尖晶石状结构的含锂复合氧化物,例如以 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 等为代表的锂锰镍复合氧化物,以 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等为代表的锂锰镍钴复合氧化物,或 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{Mg}_z\text{O}_2$ (式中, $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$ 、 $0 \leq 1-x-y-z \leq 1$)
25 等含锂复合氧化物。此外,上述含锂复合氧化物中的构成元素的一部分,被 Ge、Ti、Zr、Mg、Al、Mo、Sn 等添加元素所取代的含锂复合氧化物等也包含在本申请的范围内。

除上述正极活性材料以外,还可以使用其他可被用作电池正极活性材料的传统材料。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。例如，通过同时使用层状结构的含锂复合氧化物与尖晶石结构的含锂复合氧化物，可以谋求兼顾大容量化及安全性的提高。

在一些实施方式中，所述正极活性材料包括镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、锰酸锂、钴酸锂、镍钴酸锂、镍锰酸锂、磷酸铁锂和钛酸锂及其各
5 元素位置被过渡金属或非过渡金属取代或掺杂的衍生物或其组合。

在一些实施方式中，所述正极活性材料在所述正极膜层中的质量占比为 90%至 97.1%，可选 95%至 7.1%。

在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括粘结剂，例如聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-
10 六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚环氧乙烷等电池领域中通常使用的粘结剂。

在一些实施方式中，所述粘结剂的干重占正极膜层总重量以干重计的 0.1%至 3.5%，可选为 0.5%至 2.5%。

本申请的第二方面还提供一种制备本申请第一方面所述的二次电
15 池的方法，包括采用以下步骤制备正极极片：

S1，将第一导电碳、第二导电碳和第一分散剂在搅拌罐中进行干混，得到混合物粉料，其中所述第二导电炭黑的比表面积大于所述第一导电炭黑的比表面积；

S2，在所述混合物粉料中加入溶剂，混合均匀后得到浆料 1，

20 S3，将第二分散剂加入到浆料 1 中，混合均匀后得到浆料 2；

S4，将正极活性材料加入到所述浆料 2 中并混合均匀，得到正极材料浆料；

S5，将所述正极材料浆料涂覆在正极集流体的至少一个表面上，干燥后形成正极膜层。

25 在一些实施方式中，所述第一分散剂包括偏氟乙烯基聚合物；

可选地，所述第一分散剂包括偏氟乙烯均聚物或偏氟乙烯与含活性基团的偏氟乙烯共聚得到的第一分散剂化合物，其中所述活性基团包括羧基、环氧基、羟基或磺酸基中的至少一种，可选为羧基或环氧基。

在一些实施方式中，所述第二分散剂选自乙烯与马来酸酐共聚物或

苯乙烯与马来酸酐共聚物。

在一些实施方式中,所述第一导电炭黑与所述第二导电炭黑的质量之和与所述第一分散剂的质量之比为(0.4-2.0):1,可选为(0.75-1.8):1。

5 在一些实施方式中,所述第一导电炭黑与所述第二导电炭黑的质量之和与所述第二分散剂的质量之比为(8-30):1,可选为(9-25):1。

在一些实施方式中,在步骤 S1 至 S4 中,各自的混合可采用以下操作进行:搅拌线速度为 5 m/s 至 25 m/s,可选为 8 m/s 至 20 m/s,搅拌小时为 10 分钟至 60 分钟,可选为 13 分钟至 40 分钟。

10 在一些实施方式中,所述溶剂选自 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷中的至少一种。

在一些实施方式中,在 S3 步骤中,将第二分散剂和碳纳米管(CNT)加入到浆料 1 中,混合均匀后得到浆料 2。

15 在一些实施方式中,所述第一导电炭黑的含量 a、所述第二导电炭黑的含量 b 与所述碳纳米管的含量 c 满足: $0.2 \leq ((a+b) \times c) / (a \times b) \leq 10$, 可选地 $0.4 \leq ((a+b) \times c) / (a \times b) \leq 6$, 其中所述 a、b 和 c 分别基于所述导电浆料以干重计的总重量计。

以下适当参照附图对本申请的二次电池进行说明。二次电池可以包括电池单体的形式,可以包括电池模块的形式,可以包括电池包的形式。

本申请的一个实施方式中,提供一种电池单体。

20 通常情况下,电池单体包括正极极片、负极极片、电解质和隔离膜。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。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间,主要起到防止正负极短路的作用,同时可以使离子通过。

25

[二次电池]

本申请的第二方面提供一种二次电池,其包括本申请第一方面所述的隔离膜。通常,除隔离膜以外,二次电池还包括正极极片、负极极片和电解液。

特别地，本申请也可用于锂金属电池，代替传统隔离膜使用。其负极可以为锂金属或锂合金，或者无负极。相应的正极材料如上所述。若为无负极锂金属电池，则正极材料需提供锂源。

5 二次电池的制备可通过本领域通常使用的方法进行，例如，可将正极极片、负极极片和隔离膜通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件，然后向电极组件中注入电解液并密封而制得二次电池。

需要说明的是，本申请所述二次电池包括扣式电池。当所述二次电池为扣式电池时，正极极片和负极极片的材料可以相同或不同。此外，可通过本领域技术人员通常使用的方法来制备扣式电池。作为示例，可将正极极片、隔离膜和负极极片组装成电极组件，然后向电极组件中注入电解液并密封而制得扣式电池。

下面分别对二次电池的上述部件进行说明。

[负极极片]

15 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。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。

20 在一些实施方式中，所述负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（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）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

25 在本申请中，负极材料是能够嵌入-脱嵌锂金属、锂的化合物。

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，可使用铝、硅、锡等的合金或氧化物、碳材料等各种材料作为负极活性材料。可选地，氧化物可以举出二氧化钛等，

碳材料可以举出石墨、热解碳类、焦炭类、玻璃状碳类、有机高分子化合物的烧成体、中间相碳微珠等。所述锡基材料可选自单质锡、锡氧化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。

在一些实施方式中，可选地，所述负极活性材料的干重占所述负极膜层以干重计的总重量的 75%至 99%，可选 80%至 97%。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括粘结剂，例如聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、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、聚环氧乙烷等电池领域中通常使用的粘结剂。

在一些实施方式中，可选地，所述粘结剂的干重占负极膜层以干重计的总重量的 0.1-3.5%，可选为 0.5-2.5%。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括导电剂。导电剂可选自超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

在一些实施方式中，可选地，所述导电剂的干重占负极膜层以干重计的总重量的 0.05-5%，可选为 0.5-3%。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括其他助剂，例如增稠剂（如羧甲基纤维素钠（CMC-Na））等。

在一些实施方式中，可以通过以下方式制备负极极片：将上述用于制备负极极片的组分，例如负极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他组分分散于溶剂（例如去离子水）中，形成负极浆料；将负极浆料涂覆在负极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到负极极片。

[电解质]

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，电解质可以是液态的、凝胶态的或全固态的。

在一些实施方式中，所述电解质采用电解液。所述电解液包括电解

质盐和溶剂。

在一些实施方式中，使用非水溶剂(有机溶剂)作为非水电解液。非水溶剂包括碳酸酯类、醚类等。

5 在一些实施方式中，碳酸酯类包括环状碳酸酯和链状碳酸酯。环状碳酸酯可以举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、 γ -丁内酯、硫类酯(乙二醇硫化物)等。链状碳酸酯可以举出碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等为代表的低粘度的极性链状碳酸酯、脂肪族支链型碳酸酯类化合物。环状碳酸酯(特别是碳酸乙烯酯)与链状碳酸酯的混合溶剂是特别优选的。

10 醚类可以举出二甲醚四甘醇(TEGDME)、乙二醇二甲醚(DME)、1,3-二氧戊烷(DOL)等。

另外，除上述非水溶剂外，还可以采用丙酸甲酯等链状烷基酯类、磷酸三甲酯等链状磷酸三酯；3-甲氧基丙腈等腈类溶剂；以树枝状化合物为代表的具有醚键的支链型化合物等非水溶剂(有机溶剂)。

15 另外，也可采用氟类溶剂。

作为氟类溶剂，例如，可以举出 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 等、或 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 等直链结构的(全氟烷基)烷基醚，例如 2-三氟甲基六氟丙基甲醚、2-三氟甲基六氟丙基乙醚、2-三氟
20 甲基六氟丙基丙醚、3-三氟甲基八氟丁基甲醚、3-三氟甲基八氟丁基乙醚、3-三氟甲基八氟丁基丙醚、4-三氟甲基十氟戊基甲醚、4-三氟甲基十氟戊基乙醚、4-三氟甲基十氟戊基丙醚、5-三氟甲基十二氟己基甲醚、5-三氟甲基十二氟己基乙醚、5-三氟甲基十二氟己基丙醚、6-三氟甲基十四氟庚基甲醚、6-三氟甲基十四氟庚基乙醚、6-三氟甲基十四氟庚基
25 丙醚、7-三氟甲基十六氟辛基甲醚、7-三氟甲基十六氟辛基乙醚、7-三氟甲基十六氟辛基丙醚等。

另外，上述异(全氟烷基)烷基醚与上述直链结构的(全氟烷基)烷基醚也可并用。

作为非水电解液中使用的电解质盐，优选锂的高氯酸盐、有机硼锂

盐、含氟化合物的锂盐、锂酰亚胺盐等锂盐。

作为这样的电解质盐的例子，例如，可以举出 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiC}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$)、 $\text{LiN}(\text{R}_f\text{OSO}_2)_2$ (式中， R_f 为氟烷基) 等。在这些锂盐中，含氟有机锂盐是特别优选的。含氟有机锂盐，由于阴离子性大且易分离成离子，在非水电解液中易溶解。

电解质锂盐在非水电解液中的浓度，例如为 0.3mol/L (摩尔/升) 以上，更可选 0.7mol/L 以上；可选 1.7mol/L 以下，更可选 1.2mol/L 以下。当电解质锂盐的浓度过低时，离子传导度过小，过高时，担心未能溶解完全的电解质盐析出。

在一些实施方式中，所述电解液还可选地包括添加剂，本申请不作特别限定。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂、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、改善电池高温或低温性能的添加剂等。

[隔离膜]

在一些实施方式中，电池单体中还包括隔离膜。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。

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。

在一些实施方式中，电池单体可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

在一些实施方式中，电池单体的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。电池单体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。

本申请对电池单体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。例如，图 1 是作为一个示例的方形结构的电池单体 5。

在一些实施方式中，参照图 2，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。

- 5 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。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 封装于所述容纳腔内。电解液浸润于电极组件 52 中。电池单体 5 所含电极组件 52 的数量可以为一个或多个，本领域技术人员可根据具体实际需求进行选择。
- 10

在一些实施方式中，电池单体可以组装成电池模块，电池模块所含电池单体的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池模块的应用和容量进行选择。

- 图 3 是作为一个示例的电池模块 3。参照图 3，在电池模块 4 中，多个电池单体 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电池单体 5 进行固定。
- 15

可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个电池单体 5 容纳于该容纳空间。

- 20 在一些实施方式中，上述电池单体可以组装成电池包。在一些实施方式中，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为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池包的应用和容量进行选择。

- 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。
- 25

另外，本申请还提供一种用电装置，所述用电装置包括本申请提供

的二次电池。所述二次电池可以用作所述用电装置的电源，也可以用作所述用电装置的能量存储单元。所述用电装置可以包括移动设备（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、5 电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等，但不限于此。

作为所述用电装置，可以根据其使用需求来选择二次电池。

图 6 是作为一个示例的用电装置。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电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。

10 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，可以采用电池单体作为电源。

实施例

以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。除非特别说明，实施例部分中使用的物质质量均以不包含结晶水的质量计。

20

实施例 1

二次电池的制备

1、正极极片的制备

25 将第一导电炭黑（Super P）、第二导电炭黑（科琴黑）和第一分散剂（PVDF 5130）以质量比 3:1:3 进行干混，在搅拌罐中以 10 m/s 的线速度分散 15 min；其中，第一导电炭黑的比表面积 SSA（即 S1）=60 m²/g，第二导电炭黑的比表面积 SSA（即 S2）=600 m²/g，S2/S1=10；

将所得产物加入到 NMP 溶剂中，以 15 m/s 的线速度分散 30 min，得到浆料 1，固含量为 10.5%；

将第二分散剂（乙烯与马来酸酐共聚物， $M_n=100000$ ）加入到浆料 1 中，然后以 15 m/s 的线速度分散 15 min，得到浆料 2，第一导电炭黑 + 第二导电炭黑与第二分散剂以质量比 10:1 进行混合；

5 将正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 加入上述混合物中继续混合得到正极活性浆料，正极活性材料的加入质量比为 96.3%，以干燥后的正极膜层的重量计。

将正极活性浆料涂布于正极集流体铝箔上，通过烘干、冷压、分条、裁切等工序，得到正极极片。正极极片的面密度为 300 mg/mm^2 ，压实密度为 3.3 g/cm^3 。

10

2、负极极片的制备

将负极活性材料人造石墨、导电剂炭黑（Super P）、粘结剂丁苯橡胶（SBR）和羧甲基纤维素钠（CMC）按照质量比 96:1:1.5:1.5 在适量的溶剂去离子水中混合均匀，得到负极浆料；将负极浆料涂布于负极集流体铜箔上，通过烘干、冷压、分条、裁切工序，得到负极极片。负极极片的面密度为 185 mg/mm^2 ，压实密度为 1.6 g/cm^3 。

15

3、电解液的制备

将碳酸乙烯酯（EC）和碳酸甲乙酯（EMC）按照质量比 30:70 进行混合得到有机溶剂，将充分干燥的 LiPF_6 溶解于上述有机溶剂中配制成浓度为 1 mol/L 的电解液。

20

4、隔离膜

以厚度 $13 \mu\text{m}$ 聚乙烯（PE）多孔聚合薄膜作为隔离膜。

25

5、二次电池的制备

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；将电极组件置于外包装中，干燥后注入电解液，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，得到二次电池，群裕度 89%。

实施例 2-16

二次电池的制备方法与实施例 1 类似,其中仅改变正极浆料中的导电剂并任选地加入碳纳米管 (CNT), 具体见表 1。

5

对比例 1

二次电池的制备方法与实施例 1 类似,但其中在制备正极浆料时,仅使用第一导电碳黑。

10

对比例 2

二次电池的制备方法与实施例 1 类似,但其中在制备正极浆料时,仅使用第二导电碳黑。

相关参数测试方法

15

1. 比表面积测试

比表面积的测试参照 GB/T 19587-2017,通过美国 Micromeritics 公司的 Tri-Star 3020 型比表面积孔径分析测试仪进行氮气吸附比表面积分析测试方法测试,并用 BET (Brunauer Emmett Teller) 法计算得出材料的比表面积。测试结果参见表 1。

20

2. 25℃下的 DCR 测试

在 25℃下,将电池以 0.5C 恒流充电到 4.25V,再恒压充电至电流为 0.05C。然后将电池以 0.5C 恒流放电 30 分钟,以调整电池至 50%SOC (荷电状态, State of Charge),此时电池的电压记为 U1。然后将电池以 4C 恒流放电 30 秒,采用 0.1 秒采点,放电末期电压记为 U2。用电池 50%SOC 时的放电 DCR 表示电池的初始 DCR,电池的初始 DCR=(U1-U2)/4C。

25

3. 25℃下的循环性能测试

在 25℃下,将各实施例和对比例制备得到的二次电池以 1 C 倍率恒流充电至充电截止电压 4.25V,之后恒压充电至电流 $\leq 0.05C$,静置

5min，再以 0.33 C 倍率恒流放电至放电截止电压 2.8V，静置 5min，此为一个充放电循环。按照此方法对电池进行循环充放电测试，直至电池容量衰减至 80%。记录此时的循环圈数，此即为电池在 25℃下的循环寿命。

5 表 1 实施例 1-16 及对比例 1-2 的实验条件和结果

实施 例	导电剂种类	CNT 在 正极膜 层中的 质量占 比	导电剂在 正极膜层 中的质量 占比	第一导电炭黑： 第二导电炭黑 （质量比）	第一导电炭黑的 比表面积 S1（m ² /g）	第二导电炭黑的 比表面积 S2 （m ² /g）	S2/S1
1	第一导电炭黑+第二导电炭黑	/	2.00%	3：1	60	600	10.00
2	第一导电炭黑+第二导电炭黑	/	2.00%	3：1	60	400	6.67
3	第一导电炭黑+第二导电炭黑	/	2.00%	3：1	60	300	5.00
4	第一导电炭黑+第二导电炭黑	/	2.00%	3：1	60	800	13.33
5	第一导电炭黑+第二导电炭黑	/	2.00%	3：1	60	1000	16.67
6	第一导电炭黑+第二导电炭黑	/	2.00%	3：1	120	600	5.00
8	第一导电炭黑+第二导电炭黑	/	2.00%	0.5：1	60	600	10.00
9	第一导电炭黑+第二导电炭黑	/	2.00%	1：1	60	600	10.00
10	第一导电炭黑+第二导电炭黑	/	2.00%	4：1	60	600	10.00
11	第一导电炭黑+第二导电炭黑	/	2.00%	5：1	60	600	10.00
12	第一导电炭黑+第二导电炭黑	/	2.00%	6：1	60	600	10.00
13	第一导电炭黑+第二导电炭黑+ 多壁 CNT（管径为 4-10 nm，管 长为 0.4-31μm）	0.10%	1.20%	3：1	60	600	10.00
14	第一导电炭黑+第二导电炭黑+ 多壁 CNT（管径为 4-10 nm，管 长为 0.4-32μm）	0.20%	1.20%	3：1	60	600	10.00
15	第一导电炭黑+第二导电炭黑+ 多壁 CNT（管径为 4-10 nm，管 长为 0.4-33μm）	0.50%	1.20%	3：1	60	600	10.00
16	第一导电炭黑+第二导电炭黑+ 多壁 CNT（管径为 4-10 nm，管 长为 0.4-34μm）	1%	1.20%	3：1	60	600	10.00
对比 例 1	第一导电炭黑	/	2.00%	/	60	/	/
对比 例 2	第二导电炭黑	/	2.00%	/	/	600	/

表 2 由实施例 1-16 和对比例 1-2 制备的二次电池的电学性能

实施例	DCR/ $m\Omega$	25℃下的循环寿命/圈
1	1.77	2292
2	1.87	2175
3	2.00	1929
4	1.79	2244
5	2.37	1221
6	1.79	2247
8	1.94	2046
9	1.81	2211
10	1.84	2193
11	1.88	2172
12	2.15	1617
13	1.84	2232
14	1.77	2292
15	1.77	2259
16	1.78	2307
对比例 1	2.26	1455
对比例 2	2.52	1053

由表 1 和表 2 可以看出，通过使用本申请的两种导电炭黑，在不增加导电剂用量的情况下，可以实现优良的导电性能，改善的电池循环性能。

5 需要说明的是，本申请不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例，在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外，在不脱离本申请主旨的范围内，对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围

10

权 利 要 求 书

1. 一种二次电池，包括正极极片，所述正极极片包括正极集流体和设置在所述正极集流体至少一个表面上的正极膜层，所述正极膜层包括导电剂，其中所述导电剂包括第一导电炭黑和第二导电炭黑，所述
5 所述第二导电炭黑的比表面积大于所述第一导电炭黑的比表面积。

2. 根据权利要求 1 所述的二次电池，其中所述第一导电炭黑的比表面积记为 S_1 ，所述第二导电炭黑的比表面积记为 S_2 ，则 $S_2/S_1 \geq 4$ ，可选地， $5 \leq S_2/S_1 \leq 17$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的二次电池，其中，
10 所述第一导电炭黑的比表面积 $\leq 140 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可选为 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ - $130 \text{ m}^2/\text{g}$ ；和/或，

所述第二导电炭黑的比表面积 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可选为 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的二次电池，其中，所述
15 导电剂满足下述 (1) - (4) 中的至少一种：

(1) 所述导电剂在所述正极膜层中的质量占比 $\leq 5\%$ ，可选为 0.8% - 3.0% ；

(2) 所述第一导电炭黑在所述正极膜层中的质量占比 $\leq 4.2\%$ ，
可选为 0.4% - 3% ；

20 (3) 所述第二导电炭黑在所述正极膜层中的质量占比 $\leq 2.5\%$ ，
可选为 0.1% - 2% ；

(4) 所述第一导电炭黑与所述第二导电炭黑的质量之比为 $(0.4-8):1$ ，可选为 $(0.5-7):1$ 。

5. 根据权利要求 1 至 4 所述的二次电池，其中，所述第一导电
25 炭黑的吸油值 ≤ 260 ；和/或，所述第二导电炭黑的吸油值 ≤ 300 。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的二次电池，其中，所述第一导电炭黑的含水量 $\leq 5000 \text{ ppm}$ ；和/或，所述第二导电炭黑的含水量 $\leq 10000 \text{ ppm}$ 。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的二次电池，其中，所述

导电剂还包括碳纳米管；

可选地，所述碳纳米管的管径为 4-10 nm；

可选地，所述碳纳米管的管长为 0.3-50 μm ；

可选地，所述碳纳米管的长径比为 50-12500；

5 可选地，所述碳纳米管包括多壁碳纳米管；

可选地，所述碳纳米管在所述正极膜层中的质量占比 $\leq 1.2\%$ ；

可选地，所述第二导电碳黑与所述碳纳米管的质量之比为
(0.1-10):1。

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
10 第一导电炭黑和所述第二导电炭黑各自独立地选自炉法炭黑、乙炔黑、
科琴黑中的至少一种。

9. 一种二次电池的制备方法，包括采用以下步骤制备正极极片：

S1，将第一导电碳、第二导电碳和第一分散剂在搅拌罐中进行干
混，得到混合物粉料，其中所述第二导电炭黑的比表面积大于所述第
15 一导电炭黑的比表面积；

S2，在所述混合物粉料中加入溶剂，混合均匀后得到浆料 1，

S3，将第二分散剂加入到浆料 1 中，混合均匀后得到浆料 2；

S4，将正极活性材料加入到所述浆料 2 中并混合均匀，得到正极
材料浆料；

20 S5，将所述正极材料浆料涂覆在正极集流体的至少一个表面上，
干燥后形成正极膜层。

10. 根据权利要求 9 所述的制备方法，其中，所述第一分散剂包
括偏氟乙烯基聚合物；

可选地，所述第一分散剂包括偏氟乙烯均聚物或偏氟乙烯与含活
25 性基团的偏氟乙烯共聚得到的第一分散剂化合物，其中所述活性基团
包括羧基、环氧基、羟基或磺酸基中的至少一种，可选为羧基或环氧
基。

11. 根据权利要求 9 或 10 中任一项所述的制备方法，其中，所
述第二分散剂选自乙烯与马来酸酐共聚物或苯乙烯与马来酸酐共聚

物。

12. 根据权利要求 9 至 11 中任一项所述的制备方法，其中，所述第一导电炭黑与所述第二导电炭黑的质量之和与所述第一分散剂的质量之比为 $(0.4-2.0):1$ ，可选为 $(0.75-1.8):1$ 。

5 13. 根据权利要求 9 至 12 中任一项所述的制备方法，其中，所述第一导电炭黑与所述第二导电炭黑的质量之和与所述第二分散剂的质量之比为 $(8-30):1$ ，可选为 $(9-25):1$ 。

10 14. 根据权利要求 9 至 13 中任一项所述的制备方法，其中，在 S3 步骤中，将第二分散剂和碳纳米管加入到浆料 1 中，混合均匀后得到浆料 2。

15 15. 根据权利要求 14 所述的制备方法，其中，所述第一导电炭黑的含量 a 、所述第二导电炭黑的含量 b 与所述碳纳米管的含量 c 满足： $0.2 \leq ((a+b) \times c) / (a \times b) \leq 10$ ，可选地 $0.4 \leq ((a+b) \times c) / (a \times b) \leq 6$ ，其中所述 a 、 b 和 c 分别基于所述导电浆料以干重计的总重量计。

15 16. 一种用电装置，包括权利要求 1 至 8 中任一项所述的二次电池或者包括根据权利要求 9 至 15 中任一项所述方法制备的二次电池。

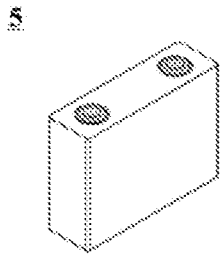


图 1

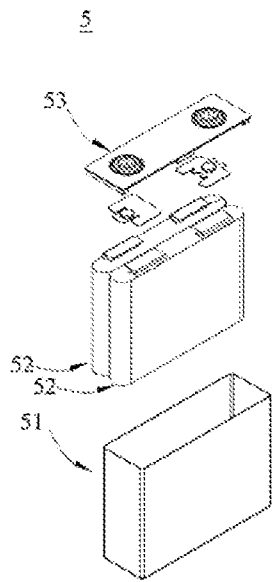


图 2

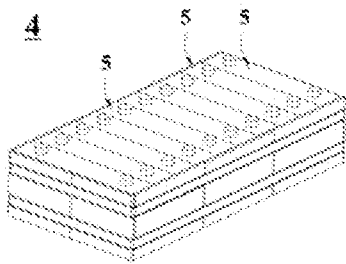


图 3

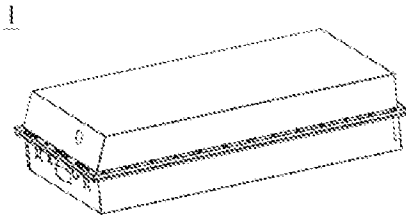


图 4

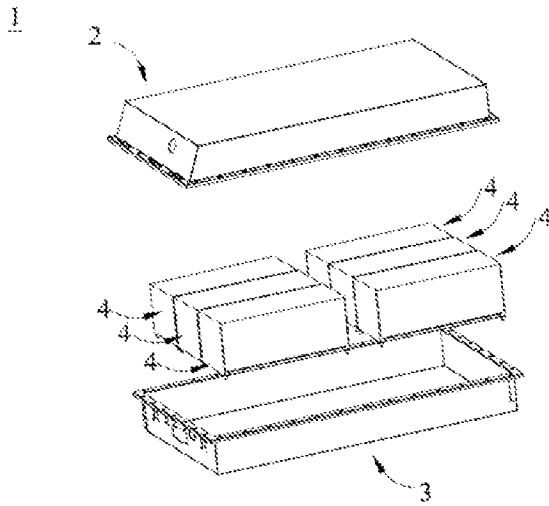


图 5

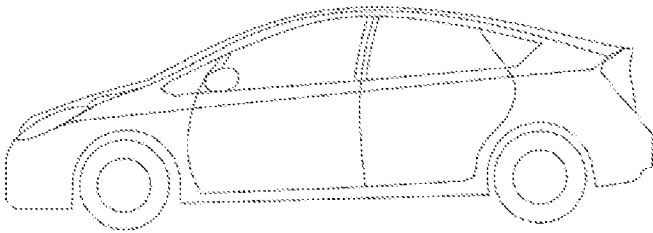


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/126669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/139(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, ENTXTC, CNKI, VEN, ENTXT: 炭黑, 碳黑, 乙炔黑, 科琴黑, 比表面积, 两种, 不同, 大于, 小于, carbon black, acetylene black, Super P, Super S, Ketjen black, specific surface area, kind?, different, greater, less

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 114284465 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 05 April 2022 (2022-04-05) description, paragraphs 24-51	1-16
X	CN 109935906 A (FARASIS ENERGY (GAN ZHOU) CO., LTD.) 25 June 2019 (2019-06-25) description, paragraphs 28-45	1-16
X	CN 1967915 A (BYD CO., LTD.) 23 May 2007 (2007-05-23) description, page 3, last paragraph to page 5, paragraph 2, and page 9, third-to-last paragraph to page 10, paragraph 6	1-16
X	CN 102903888 A (NENGYILANG TECHNOLOGY CO., LTD.) 30 January 2013 (2013-01-30) description, paragraphs 7-13	1-16
X	CN 1770516 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 10 May 2006 (2006-05-10) description, page 4, last paragraph to page 9, paragraph 6	1-16
X	JP 2004207034 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 22 July 2004 (2004-07-22) description, paragraphs 8-13	1-16



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

“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

30 December 2022

Date of mailing of the international search report

28 January 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/126669**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109841834 A (HENGDIAN GROUP DMEGC MAGNETICS CO., LTD.) 04 June 2019 (2019-06-04) entire document	1-16
A	CN 111525137 A (EVE POWER CO., LTD.) 11 August 2020 (2020-08-11) entire document	1-16
A	JP 2010027458 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 04 February 2010 (2010-02-04) entire document	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/126669

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	114284465	A	05 April 2022	None			
CN	109935906	A	25 June 2019	CN	109935906	B	14 June 2022
CN	1967915	A	23 May 2007	CN	1967915	B	30 March 2011
CN	102903888	A	30 January 2013	None			
CN	1770516	A	10 May 2006	EP	1653534	A1	03 May 2006
				KR	20060037618	A	03 May 2006
				US	2006093920	A1	04 May 2006
				JP	2006128119	A	18 May 2006
				KR	100599602	B1	13 July 2006
				CN	100456536	C	28 January 2009
				EP	1653534	B1	08 April 2009
				DE	602005013732	E	20 May 2009
				US	7838152	B2	23 November 2010
				JP	4727386	B2	20 July 2011
JP	2004207034	A	22 July 2004	JP	4145138	B2	03 September 2008
CN	109841834	A	04 June 2019	CN	109841834	B	29 June 2021
CN	111525137	A	11 August 2020	CN	111525137	B	08 March 2022
JP	2010027458	A	04 February 2010	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/126669

A. 主题的分类

H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/139(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)

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))

CNABS, CNTXT, ENTXT, CNKI, VEN, ENTXT: 炭黑, 碳黑, 乙炔黑, 科琴黑, 比表面积, 两种, 不同, 大于, 小于, carbon black, acetylene black, Super P, Super S, Ketjen black, specific surface area, kind?, different, greater, less

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 114284465 A (蜂巢能源科技股份有限公司) 2022年4月5日 (2022 - 04 - 05) 说明书第24-51段	1-16
X	CN 109935906 A (孚能科技赣州有限公司) 2019年6月25日 (2019 - 06 - 25) 说明书第28-45段	1-16
X	CN 1967915 A (比亚迪股份有限公司) 2007年5月23日 (2007 - 05 - 23) 说明书第3页倒数第1段-第5页第2段, 第9页倒数第3段-第10页第6段	1-16
X	CN 102903888 A (能一郎科技股份有限公司) 2013年1月30日 (2013 - 01 - 30) 说明书第7-13段	1-16
X	CN 1770516 A (三星SDI株式会社) 2006年5月10日 (2006 - 05 - 10) 说明书第4页倒数第1段-第9页第6段	1-16
X	JP 2004207034 A (SANYO ELECTRIC CO) 2004年7月22日 (2004 - 07 - 22) 说明书第8-13段	1-16
A	CN 109841834 A (横店集团东磁股份有限公司) 2019年6月4日 (2019 - 06 - 04) 全文	1-16

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“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30日

国际检索报告邮寄日期

2023年1月28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

受权官员

孟珍

电话号码 (86-27)-59371845

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 111525137 A (湖北亿纬动力有限公司) 2020年8月11日 (2020 - 08 - 11) 全文	1-16
A	JP 2010027458 A (TOYOTA MOTOR CORP) 2010年2月4日 (2010 - 02 - 04) 全文	1-16

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/126669

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	114284465	A	2022年4月5日	无	
CN	109935906	A	2019年6月25日	CN	109935906 B 2022年6月14日
CN	1967915	A	2007年5月23日	CN	1967915 B 2011年3月30日
CN	102903888	A	2013年1月30日	无	
CN	1770516	A	2006年5月10日	EP	1653534 A1 2006年5月3日
				KR	20060037618 A 2006年5月3日
				US	2006093920 A1 2006年5月4日
				JP	2006128119 A 2006年5月18日
				KR	100599602 B1 2006年7月13日
				CN	100456536 C 2009年1月28日
				EP	1653534 B1 2009年4月8日
				DE	602005013732 E 2009年5月20日
				US	7838152 B2 2010年11月23日
				JP	4727386 B2 2011年7月20日
JP	2004207034	A	2004年7月22日	JP	4145138 B2 2008年9月3日
CN	109841834	A	2019年6月4日	CN	109841834 B 2021年6月29日
CN	111525137	A	2020年8月11日	CN	111525137 B 2022年3月8日
JP	2010027458	A	2010年2月4日	无	