

(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
2025年1月2日 (02.01.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/001007 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01) **H01M 10/42** (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/141923

(22) 国际申请日: 2023年12月26日 (26.12.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310791633.8 2023年6月29日 (29.06.2023) CN

(71) 申请人: 欣旺达动力科技股份有限公司 (SUNWODA MOBILITY ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区塘家南十八号路, Guangdong 518107 (CN)。

(72) 发明人: 吕国显 (LV, Guoxian); 中国广东省深圳市光明新区塘家南十八号路, Guangdong 518107 (CN)。 乔飞燕 (QIAO, Feiyan); 中国广东省深圳市光明新区塘家南十八号路, Guangdong 518107 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司 (SCIHEAD IP LAW FIRM); 中国广东省广州市越秀区先烈中路80号汇华商贸大厦1508室, Guangdong 510070 (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, MU, 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: LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY AND ELECTRIC APPARATUS

(54) 发明名称: 一种锂离子二次电池和用电装置

(57) Abstract: A lithium-ion secondary battery and an electric apparatus. Parameters related to a negative electrode and an electrolyte of a lithium-ion secondary battery are rationally designed, such that the lithium-ion secondary battery satisfies $6.7 \leq CB \times PD/(\eta \times A) \leq 160$ (CB representing a capacity excess coefficient of the lithium-ion secondary battery; A representing the mass percentage content of ethylene sulfate in the electrolyte; PD representing the compaction density of a negative electrode active material layer; and η representing the viscosity of the electrolyte).

(57) 摘要: 一种锂离子二次电池和用电装置。通过对锂离子二次电池的负极、电解液的相关参数进行合理设计, 使锂离子二次电池满足 $6.7 \leq CB \times PD/(\eta \times A) \leq 160$ (CB表示锂离子二次电池的容量过量系数; A表示电解液中硫酸乙烯酯的质量百分含量; PD表示负极活性物质层的压实密度; η 表示电解液的粘度)。



一种锂离子二次电池和用电装置

相关申请的交叉引用

本申请要求 2023 年 6 月 29 日提交的中国发明专利申请 CN202310791633.8 的优先权，其全部内容通过引用并入本申请。

技术领域

本申请涉及电池技术领域，尤其是一种锂离子二次电池和用电装置。

背景技术

锂二次电池具有高比能、长寿命、环境友好和无记忆效应等突出特点，被广泛应用于便携式电子设备和新能源汽车中。然而，续航里程限制了新能源汽车的快速普及。为了提高新能源汽车的续航里程，可以通过缩短电池的充电时间来实现。因此，提供一种能够快速充电的锂离子二次电池是亟待解决的问题。

发明内容

本申请的目的在于，提供一种快充性能优异的锂离子二次电池。本申请通过对锂离子二次电池的负极、电解液的相关参数进行合理设计，可以显著提高锂离子二次电池的快充性能和循环性能。

为实现上述目的，本申请的第一方面，提供了一种锂离子二次电池，包括正极极片、负极极片、电解液和隔膜，所述负极极片包括负极集流体和设置于负极集流体至少一个表面上的负极活性物质层；所述电解液包括有机溶剂、锂盐和添加剂，所述添加剂包含硫酸乙烯酯；

所述锂离子二次电池满足如下关系：

$$6.7 \leq CB \times PD / (\eta \times A) \leq 160,$$

其中，CB 表示锂离子二次电池的容量过量系数，即为相同面积下负极容量与正极容量之比；

A 表示电解液中硫酸乙烯酯的质量百分含量；

PD g/cm³ 表示负极活性物质层的压实密度；

η mPa·s 表示电解液在 25°C 下的粘度。

在一些实施方式中，所述锂离子二次电池满足如下关系： $14 \leq CB \times PD / (\eta \times A) \leq 62$ 。

在一些实施方式中，所述锂离子二次电池的容量过量系数CB为1~1.6。

在一些实施方式中，所述电解液中硫酸乙烯酯的质量百分含量A为0.5%~3%。

在一些实施方式中，所述负极活性物质层的压实密度PD g/cm^3 为1~2 g/cm^3 。

在一些实施方式中，所述电解液在25°C下的粘度 η $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 为2~5 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

在一些实施方式中，所述负极活性物质层中，负极活性物质包括石墨、软碳、硬碳、硅基材料、锡基材料、钛酸锂中的至少一种。

在一些实施方式中，所述负极活性物质层中，负极活性物质的 D_{V50} 为5~30 μm ， D_{V50} 为负极活性物质累计体积百分数达到50%时所对应的粒径。

在一些实施方式中，所述负极活性物质层中，负极活性物质的吸油值（DBP值）为10~100 $\text{mL}/100\text{g}$ 。

在一些实施方式中，所述锂离子二次电池内部电解液的总质量m与电池的额定容量cap满足： $m/\text{cap}=1.5\sim 5 \text{ g/Ah}$ 。

在一些实施方式中，所述电解液中，有机溶剂包括环状碳酸酯、链状碳酸酯、羧酸酯中的至少一种。

在一些实施方式中，所述电解液中，锂盐包括六氟磷酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂中的至少一种。

在一些实施方式中，所述电解液中，添加剂还包括碳酸亚乙烯酯、1,3-丙烷磺酸内酯、氟代碳酸乙烯酯、三（三甲基硅基）磷酸酯、二氟磷酸锂中的至少一种。

本申请的第二方面，提供了一种用电装置，所述用电装置中包括上述锂离子二次电池。

与现有技术相比，本申请的有益效果是：

本申请对锂离子二次电池的负极、电解液的相关参数进行合理设计，具体是通过控制电池的容量过量系数、负极压实密度以及电解液相关参数通过特定的关系式进行组合后，关系式的计算值满足在特定的范围内，可以避免快速充电过程中电池极化或者厚电极极片导致的离子扩散差而最终影响电池的循环、快速充电以及动力学性能，显著提高锂离子二次电池的快充性能。

具体实施方式

为更好的说明本申请的目的、技术方案和优点，下面将结合具体实施例来进一步说明本申请，但实施例并不对本申请做任何形式的限定。除非特别说明，本申请采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。除非特别说明，本申请所用试剂和材料均为市购。

本申请的实施例提供了一种锂离子二次电池，包括正极极片、负极极片、电解液和隔膜，所述负极极片包括负极集流体和设置于负极集流体至少一个表面上的负极活性物质层；所述电解液包括有机溶剂、锂盐和添加剂；所述添加剂包含硫酸乙烯酯；所述锂离子二次电池满足如下关系：

$$6.7 \leq CB \times PD / (\eta \times A) \leq 160,$$

其中，CB表示锂离子二次电池的容量过量系数，即为相同面积下负极容量与正极容量之比；

A表示电解液中硫酸乙烯酯的质量百分含量；

PD g/cm³表示负极活性物质层的压实密度；

η mPa·s表示电解液在25°C下的粘度。

在锂离子二次电池充电过程中，锂离子从正极脱出，伴随着电解液在负极多孔电极中液相扩散并在负极活性物质表面发生电荷交换，随后，锂离子在负极活性物质颗粒内部进行固相传导。因此，负极以及电解液对锂离子二次电池快充性能的提升有重要作用。

本申请的发明人通过大量的研究发现，通过控制电解液的粘度、电解液中硫酸乙烯酯（DTD）的质量百分含量、电池设计的容量过量系数以及负极的压实密度，使上述参数之间关系式满足特定的范围，可以避免快速充电过程中电池极化或者厚电极极片导致的离子扩散差而最终影响电池的循环、快速充电以及动力学性能，显著提高锂离子二次电池的快充性能，大大缩短电池的充电时间。

在本申请的一些实施方式中， $CB \times PD / (\eta \times A)$ 的值可以是6.7、7、9、10、12、14、20、25、30、35、40、45、50、55、62、70、75、80、90、100、123、140、148、152、160中的任一值也可以是上述任意两个数值所形成的区间范围，如10~123、20~55、30~50、35~45等的范围内。

在本申请的一些实施方式中，当锂离子二次电池满足 $14 \leq CB \times PD / (\eta \times A) \leq 62$ 时，锂离子二次电池具有更优异的快充性能，同时还兼具更长的循环寿命。

在本申请的一些实施方式中，锂离子二次电池的容量过量系数 CB 选择在 1~1.6 的范围内。电池充放电时，正极的活性离子脱出并嵌入到负极中，容量过量系数表示负极可接收的电容量与正极脱出的电容量之间的关系，CB 值在该范围内，负极活性物质的含量适中，不易在负极表面还原析出导致容量衰减进而造成电池的循环性能下降；且锂离子在负极中具有较好的液相传导能力，利于锂离子二次电池的快速充电性能。

锂离子二次电池的容量过量系数 CB 为相同面积下负极容量与正极容量之比，其大小可以根据现有的技术方法测试，比如正极容量和负极容量可用相同面积的正极极片和负极极片分别和锂片组装成扣式电池，再使用蓝电测试仪测试充电容量得到。在本申请的一些实施方式中，锂离子二次电池的容量过量系数 CB 的具体选择可以是 1.0、1.1、1.15、1.2、1.24、1.3、1.6，也可以是上述任意两个数值形成的区间范围，例如 1.1~1.5、1.05~1.4、1.1~1.4 等的范围内。

在本申请的一些实施方式中，负极活性物质层的压实密度 PD g/cm³ 在 1~2 g/cm³ 范围内。负极活性物质层合适的压实密度，可以使电解液充分浸润，有利于锂离子在负极活性物质表面的电荷交换以及在负极极片的孔道内部进行液相传导，提升电池的充电速度。

本申请中，负极活性物质层的压实密度 PD g/cm³ 可通过如下方法测试得到：称量面积为 a cm² 的负极极片，记录其质量为 M g，再称量相同面积的负极集流体，记录负极集流体质量为 m g。测量负极极片厚度为 D cm，负极集流体厚度为 d cm，根据 $PD = (M - m) / [a \times (D - d)]$ 计算得负极活性物质层的压实密度。在本申请的一些实施方式中，PD g/cm³ 的具体选择可以是 1.0 g/cm³、1.1 g/cm³、1.2 g/cm³、1.5 g/cm³、1.6 g/cm³、1.7 g/cm³、1.8 g/cm³、2.0 g/cm³，也可以是上述任意两个数值形成的区间范围，例如 1.3~1.9g/cm³、1.2~1.8 g/cm³、1.4~1.8 g/cm³、1.5~1.8 g/cm³ 等的范围内。

在本申请的一些实施方式中，电解液在 25°C 下的粘度 η mPa·s 在 2~5 mPa·s 范围内。合适粘度的电解液，可以保证电解液具有一定的抗氧化性，不易在高温下分解导致胀气，同时，合适的粘度可以保证电解液具有较好的浸润性，改善电池的快充性能；此外，合适的粘度还可以进一步减少电池充放电循环过程中产生的热量，提高电池的循环使用寿命。可以理解的是，通过调整电解液的组成可以调控电解液的粘度。

本申请中，电解液的粘度可以采用 1835 乌氏粘度计测量。在本申请的一些实施方式中，电解液的粘度 η mPa·s 的具体选择可以是 2mPa·s、3.1mPa·s、3.2mPa·s、4mPa·s、4.1mPa·s、4.2mPa·s、4.3mPa·s、4.4mPa·s、4.5mPa·s、4.7mPa·s、5mPa·s，也可以是上述任意两个数值形成的区间范围，例如 2~4mPa·s、2~4.5mPa·s、4~4.5mPa·s 等的范围内。

在本申请的一些实施方式中，电解液中硫酸乙烯酯的质量百分含量为 0.5%~3%。例如，电解液中硫酸乙烯酯的质量百分含量可以是 0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3% 或者上述任意两个数值所组成的范围。硫酸乙烯酯的含量在该范围内，可在保障快充性能的前提下，改善循环性能。

本申请中，硫酸乙烯酯的含量通过采用气相色谱法进行测量：使用碳酸二甲酯作为溶剂，配置一系列不同浓度的硫酸乙烯酯的标准溶液。使用气相色谱仪从低浓度到高浓度进行测定，积分得到峰面积，峰面积对应硫酸乙烯酯的含量，根据峰面积以及硫酸乙烯酯的浓度对应关系，绘制标准曲线。测试电解液中的硫酸乙烯酯时，将其与标准曲线中的峰面积进行比对，即可得到硫酸乙烯酯的含量。

锂离子二次电池的容量过量系数 CB、负极活性物质层的压实密度 PD、电解液的粘度 η 以及电解液中硫酸乙烯酯的质量百分含量 A 共同作用，影响锂离子二次电池快充以及循环性能的发挥。

因此，为满足电池快充和使用寿命，控制锂离子二次电池的容量过量系数 CB、负极活性物质层的压实密度 PD、电解液的粘度 η 以及电解液中硫酸乙烯酯的质量百分含量 A 满足关系式 $6.7 \leq CB \times PD / (\eta \times A) \leq 160$ 所述范围，可以在满足快充基础上，保证循环性能。

在本申请的一些实施方式中，所述负极活性物质层中的负极活性物质包括石墨、软碳、硬碳、硅基材料、锡基材料、钛酸锂中的至少一种。

在本申请的一些实施方式中，所述负极活性物质的粒径 D_{V50} 为 5~30 μm ，本申请中，负极活性物质的粒径 D_{V50} 的值处于该范围，有利于锂离子在负极活性物质中的快速扩散， D_{V50} 为负极活性物质累计体积百分数达到 50% 时所对应的粒径。

在本申请的一些实施方式中，所述负极活性物质的吸油值（DBP 值）为 10~100 mL/100g，负极活性物质的吸油值处于该范围，有利于降低材料与电解

液的接触阻抗，进一步改善动力学性能。

本申请中，负极活性物质吸油值（DBP 值）可通过如下方法测试得到：将称量好的负极活性物质加入吸油计的混合室中，盖好盖子；将恒速滴定管输油管口对准混合室盖孔口上方，并设计恒速滴定管计数器为零，应确保滴定输送管内无气泡；启动吸油计，仪器开始运转并滴加油（DBP（邻苯二甲酸二丁酯）溶剂）；当滴加的油使半塑性的团聚物打到预设扭矩水平时，吸油计和恒速滴定管同时关闭。则该负极活性物质的吸油值为 DBP 的滴加体积与称量好的负极活性物质的质量的比值。在本申请的一些实施方式中，负极活性物质吸油值（DBP 值）具体可以是 10 mL/100g、20 mL/100g、30 mL/100g、40 mL/100g、50 mL/100g、60 mL/100g、70 mL/100g、80 mL/100g、90 mL/100g、100 mL/100g，也可以是上述任意两个数值形成的区间范围，例如 20~90 mL/100g、30~80 mL/100g、40~70 mL/100g、50~60 mL/100g 等的范围内。

在本申请的一些实施方式中，所述正极极片上的正极活性物质包含磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、镍钴锰酸锂、镍钴锰酸铝、镍锰酸锂、钴酸锂、富锂锰基固溶体或锰酸锂中至少一种。

在本申请的一些实施方式中，所述锂离子二次电池内部电解液的总质量 m 与电池额定容量 cap 的比值 m/cap 为 1.5~5 g/Ah。 m 和 cap 的比值在上述范围内，能够使电解液对电极极片的浸润效果更佳，提供锂离子迁移路径，有利于动力学性能的提升。

在本申请的一些实施方式中，所述锂离子二次电池内部电解液的总质量 m 与电池额定容量 cap 的比值 m/cap 具体可以是 1.5 g/Ah、2 g/Ah、2.5 g/Ah、3 g/Ah、3.5 g/Ah、4 g/Ah、4.5 g/Ah、5 g/Ah，也可以是上述任意两个数值形成的区间范围，例如 1.5~4 g/Ah、2~5 g/Ah、3~5 g/Ah 等的范围内。

在本申请的一些实施方式中，所述有机溶剂包括环状碳酸酯、链状碳酸酯、羧酸酯中的至少一种。环状碳酸酯包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、 γ -丁内酯中的至少一种；链状碳酸酯包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯中的至少一种；羧酸酯包括乙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸丙酯中的至少一种。

在本申请的一些实施方式中，所述锂盐包括六氟磷酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂中的至少一种。

在本申请的一些实施方式中，所述锂盐包括六氟磷酸锂，以及双氟磺酰亚胺锂、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂中的至少一种。当电解液中包含上述锂盐时，可以保证锂离子的传递，在大倍率快速充电时，能够进一步改善动力学性能。

在本申请一些实施方式中，所述锂盐包括六氟磷酸锂和双氟磺酰亚胺锂。

在本申请的一些实施方式中，除了硫酸乙烯酯之外（即第一添加剂），所述电解液中还可以进一步包含第二添加剂，所述第二添加剂包含三（三甲基硅基）磷酸酯（TMSP），以及碳酸亚乙烯酯（VC）、1,3-丙烷磺酸内酯（PS）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）、二氟磷酸锂（LiDFP）中的至少一种。当电解液中包含第二添加剂时，能够进一步改善动力学性能。

在本申请的一些实施方式中，基于所述电解液的总质量，所述第二添加剂的含量为 0.1%~5%。

在本申请的一些实施方式中，所述第二添加剂包含三（三甲基硅基）磷酸酯（TMSP）。

在本申请的一些实施方式中，基于所述电解液的总质量，所述第二添加剂的质量百分含量为 0.1%~1%。

在本申请的一些实施方式中，电解液中硫酸乙烯酯的质量百分含量与三（三甲基硅基）磷酸酯的质量百分含量的比值为 0.05~0.5。

在本申请的一些实施方式中，所述隔膜种类并不受到具体的限制，可以是现有电池中使用的任何隔离膜材料，例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯或它们的多层复合膜。

在本申请的实施例还提供了包含上述锂离子二次电池的用电装置。

以下是本申请的具体实施例，并结合实施例对本申请的技术方案作进一步的描述，但本申请并不限于这些实施例。本申请所采用的试剂、方法和设备，如无特殊说明，均为本技术领域常规试剂、方法和设备。

实施例 1

实施例 1 提供一种额定容量为 120 Ah 的锂离子二次电池，其制备方法包括如下步骤：

正极极片制备

将正极活性物质 (NCM613)、导电剂 (乙炔黑) 以及粘结剂 (聚偏氟乙烯) 按照质量比为 96:2:2 的比例进行混合, 加入 NMP 溶剂, 真空搅拌分散混合至均一的浆料体系, 将浆料涂布在正极集流体 (铝箔) 上, 经烘箱干燥后, 冷压、分切得到正极极片。

负极极片制备

将负极活性物质 (石墨, D_{V50} 为 10 μm , 吸油值为 60 mL/100g)、导电剂 (乙炔黑)、增稠剂 (羧甲基纤维素钠) 以及粘结剂 (丁苯橡胶) 按照质量比为 96.2:1:1.4:1.4 的比例进行混合, 加入适量的去离子水在真空条件下, 充分搅拌得到负极浆料, 将浆料涂布在负极集流体 (铜箔) 上, 经烘箱干燥后, 冷压、分切得到负极极片。

电解液制备

在氩气气氛下, 将碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯按质量比 3:5:2 混合均匀, 得到混合溶剂, 然后将经过充分干燥的六氟磷酸锂加入到混合溶剂中, 之后添加硫酸乙烯酯, 搅拌均匀得到电解液。其中, 电解液中六氟磷酸锂的质量分数为 12.5%, 电解液中硫酸乙烯酯的含量为 2%, 电解液的粘度为 4 mPa·s。

锂离子二次电池组装

将上述制备得到的正极极片、隔离膜 (聚乙烯膜)、负极极片按顺序叠好, 使隔离膜处于正、负极极片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壳中, 烘烤干燥后注入 360 g 电解液, 经过真空封装、静置、化成、整形等工序, 获得锂离子二次电池。

实施例 2~29 和对比例 1~2

参照实施例 1 的方法制备实施例 2~29 和对比例 1~2 的锂离子二次电池, 不同之处见表 1。

实施例 30~33

实施例 30~33 与实施例 1 的不同之处在于注入电解液的质量不一样, 具体见表 1。

实施例 34~38

实施例 34~38 与实施例 1 的不同之处在于, 电解液中的添加剂还包含三(三甲基硅基)磷酸酯 (TMSP), 三(三甲基硅基)磷酸酯的添加量见表 2。

对上述实施例和对比例制备得到的锂离子二次电池的快充性能和长循环性能进行测试，具体测试步骤如下：

1. 快充性能：在 25°C 下，将实施例和对比例制备得到的锂离子电池以 4C 满充至 4.4V、以 1C 满放至 2.8V，重复 10 次后，再将锂离子电池以 4C 满充至 4.4V，然后拆解出负极极片并观察负极极片表面的析锂情况：其中，负极表面析锂区域面积小于 5% 认为是轻微析锂，负极表面析锂区域面积为 5%~40% 认为是中度析锂，负极表面析锂区域面积大于 40% 认为是严重析锂。

2. 循环性能：在 25°C 下，将实施例和对比例制备得到的锂离子电池以等效 3C 倍率充电、以 1C 倍率放电，进行满充满放(2.8~4.4V)循环测试，直至锂离子电池的容量衰减至初始容量的 80%，记录此时循环圈数。

表 1 实施例 1~33 和对比例 1~2 的参数及性能测试结果

组别	m/cap	负极活性物质石墨 D _{v50} (μm)	负极活性物质石墨 DBP 值 (mL/100g)	负极压实密度 PD/g/cm ³	容量过量系数 CB	DTD 的质量百分含量 A	电解液粘度 (25°C) η/mPa·s	CB×PD/(η×A)	4C 下析锂情况	3C 循环圈数
实施例 1	3	10	60	1.65	1.13	2.00%	4.00	23.3	不析锂	1858
实施例 2	3	10	60	1.3	1.13	2.00%	4.00	18.4	不析锂	1630
实施例 3	3	10	60	1	1.13	2.00%	4.00	14.1	不析锂	1203
实施例 4	3	10	60	1.8	1.13	2.00%	4.00	25.4	不析锂	1628
实施例 5	3	10	60	2	1.13	2.00%	4.00	28.3	不析锂	1505
实施例 6	3	10	60	1.65	1.2	2.00%	4.00	24.8	不析锂	1743
实施例 7	3	10	60	1.65	1.4	2.00%	4.00	28.9	不析锂	1595
实施例 8	3	10	60	1.65	1.5	2.00%	4.00	30.9	不析锂	1581
实施例 9	3	10	60	1.65	1.6	2.00%	4.00	33.0	不析锂	1406
实施例 10	3	10	60	1.65	1	2.00%	4.00	20.6	轻微析锂	1203
实施例 11	3	10	60	1.65	1.13	0.50%	4.00	93.2	不析锂	1359
实施例 12	3	10	60	1.65	1.13	1.00%	4.00	46.6	不析锂	1474
实施例 13	3	10	60	1.65	1.13	1.50%	4.00	31.1	不析锂	1556
实施例 14	3	10	60	1.65	1.13	2.50%	4.00	18.6	不析锂	1547
实施例 15	3	10	60	1.65	1.13	3.00%	4.00	15.5	不析锂	1443
实施例 16	3	10	60	1.65	1.13	2.00%	3.00	31.1	不析锂	1695
实施例 17	3	10	60	1.65	1.13	2.00%	2.00	46.6	不析锂	1572
实施例 18	3	10	60	1.65	1.13	2.00%	5.00	18.6	不析锂	1536
实施例 19	3	10	60	1	1	3.00%	5.00	6.7	轻微析锂	1201
实施例 20	3	10	60	2	1.6	1.00%	2.00	160.0	轻微析锂	1184
实施例 21	3	10	60	1.65	1.5	1.00%	4.00	61.9	不析锂	1325
实施例 22	3	10	40	1.65	1.13	2.00%	4.00	23.3	不析锂	1595
实施例 23	3	10	10	1.65	1.13	2.00%	4.00	23.3	轻微析锂	1349
实施例 24	3	10	80	1.65	1.13	2.00%	4.00	23.3	不析锂	1688
实施例 25	3	10	100	1.65	1.13	2.00%	4.00	23.3	轻微析锂	1476
实施例 26	3	5	60	1.65	1.13	2.00%	4.00	23.3	不析锂	1536
实施例 27	3	15	60	1.65	1.13	2.00%	4.00	23.3	不析锂	1796
实施例 28	3	22	60	1.65	1.13	2.00%	4.00	23.3	不析锂	1853
实施例 29	3	30	60	1.65	1.13	2.00%	4.00	23.3	轻微析锂	1650

实施例 30	2	10	60	1.65	1.13	2.00%	4.00	23.3	不析锂	1766
实施例 31	1.5	10	60	1.65	1.13	2.00%	4.00	23.3	不析锂	1768
实施例 32	4	10	60	1.65	1.13	2.00%	4.00	23.3	不析锂	1796
实施例 33	5	10	60	1.65	1.13	2.00%	4.00	23.3	不析锂	1855
对比例 1	3	10	60	2.05	1.65	1.00%	2.00	169.1	严重析锂	850
对比例 2	3	10	60	1.1	1.05	4.00%	5.50	5.3	中度析锂	1021

表 2 实施例 34~38 的参数及性能测试结果

	负极压实密度 PD/ g/cm^3	容量过量系数 CB	DTD 的质量百分含量 A	TMSP 的质量百分含量	电解液粘度 (25 $^{\circ}\text{C}$) $\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{CB}\times\text{PD}/(\eta\times\text{A})$	4C 下析锂情况	3C 循环圈数
实施例 34	1.65	1.13	2.00%	0.10%	4.01	23.2	不析锂	1896
实施例 35	1.65	1.13	2.00%	0.30%	4.02	23.2	不析锂	1925
实施例 36	1.65	1.13	2.00%	0.50%	4.03	23.1	不析锂	1981
实施例 37	1.65	1.13	2.00%	0.80%	4.05	23.0	不析锂	1917
实施例 38	1.65	1.13	2.00%	1.00%	4.06	23.0	不析锂	1872

上述实施例的结果进一步表明，当锂离子二次电池满足关系式 $6.7 \leq \text{CB} \times \text{PD}/(\eta \times \text{A}) \leq 160$ 时，锂离子二次电池同时兼顾快充以及长循环寿命。此外，从实施例 34~38 可知，添加适量的三（三甲基硅基）磷酸酯可进一步改善循环性能。

最后所应当说明的是，以上实施例仅用以说明本申请的技术方案而非对本申请保护范围的限制，尽管参照较佳实施例对本申请作了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对本申请的技术方案进行修改或者等同替换，而不脱离本申请技术方案的实质和范围。

权 利 要 求 书

1. 一种锂离子二次电池，包括正极极片、负极极片、电解液和隔膜，其中，所述负极极片包括负极集流体和设置于负极集流体至少一个表面上的负极活性物质层；所述电解液包括有机溶剂、锂盐和添加剂；所述添加剂包含硫酸乙烯酯；

所述锂离子二次电池满足如下关系：

$$6.7 \leq CB \times PD / (\eta \times A) \leq 160,$$

其中，CB表示锂离子二次电池的容量过量系数，即为相同面积下负极容量与正极容量之比；

A表示电解液中硫酸乙烯酯的质量百分含量；

PD g/cm³表示负极活性物质层的压实密度；

η mPa·s表示电解液在25°C下的粘度。

2. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池，其中，所述锂离子二次电池满足如下关系： $14 \leq CB \times PD / (\eta \times A) \leq 62$ 。

3. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池，其中，所述锂离子二次电池的容量过量系数CB为1~1.6。

4. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池，其中，所述电解液中硫酸乙烯酯的质量百分含量A为0.5%~3%。

5. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池，其中，所述负极活性物质层的压实密度PD g/cm³为1~2 g/cm³。

6. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池，其中，所述电解液在25°C下的粘度 η mPa·s为2~5 mPa·s。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的锂离子二次电池，其中，所述负极活性物质层中，负极活性物质满足如下条件中的至少一者：

(1) 所述负极活性物质包括石墨、软碳、硬碳、硅基材料、锡基材料、钛酸锂中的至少一种；

(2) 所述负极活性物质的 D_{V50} 为 5~30 μm , D_{V50} 为负极活性物质累计体积百分数达到 50% 时所对应的粒径;

(3) 所述负极活性物质的吸油值为 10~100 mL/100g。

8. 根据权利要求 1-6 任一项所述的锂离子二次电池, 其中, 所述锂离子二次电池的电解液总质量 m 与所述锂离子二次电池的额定容量 cap 满足: $m/\text{cap}=1.5\sim 5 \text{ g/Ah}$ 。

9. 根据权利要求 1-6 任一项所述的锂离子二次电池, 其中, 所述电解液满足如下条件中的至少一者:

(1) 有机溶剂包括环状碳酸酯、链状碳酸酯、羧酸酯中的至少一种;

(2) 所述锂盐包括六氟磷酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂中的至少一种;

(3) 所述添加剂还包括碳酸亚乙烯酯、1,3-丙烷磺酸内酯、氟代碳酸乙烯酯、三(三甲基硅基)磷酸酯、二氟磷酸锂中的至少一种。

10. 根据权利要求 9 所述的锂离子二次电池, 其中, 所述添加剂还包括三(三甲基硅基)磷酸酯。

11. 根据权利要求 1-6 任一项所述的锂离子二次电池, 其中, 所述正极极片上的正极活性物质包含磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、镍钴锰酸锂、镍钴锰酸铝、镍锰酸锂、钴酸锂、富锂锰基固溶体或锰酸锂中的至少一种。

12. 一种用电装置, 包括权利要求 1-11 任意一项所述的锂离子二次电池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/141923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M10/0567(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i; H01M10/42(2006.01)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: H01M10/-		
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)		
CNTXT, ENTXTC, DWPI, VEN, CNKI, ISL_Web of Science: 电池, 负极, 正极, 阳极, 阴极, 容量, 压实密度, 电解液, 粘度, battery, positive electrode, electrolyte, negative electrode, coefficient, CB, compacted density, PD, viscosity		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 116936931 A (SUNWODA POWER TECHNOLOGY CO., LTD.) 24 October 2023 (2023-10-24) claims 1-10, and description, paragraphs 20 and 51	1-12
A	CN 114759157 A (SUNWODA ELECTRIC VEHICLE BATTERY CO., LTD.) 15 July 2022 (2022-07-15) description, paragraphs 77-105, and embodiment 1	1-12
A	CN 115275367 A (BYD CO., LTD.) 01 November 2022 (2022-11-01) entire document	1-12
A	CN 115295756 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 04 November 2022 (2022-11-04) entire document	1-12
A	WO 2023104038 A1 (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 15 June 2023 (2023-06-15) entire document	1-12
A	WO 2016202169 A2 (TIAN DONG) 22 December 2016 (2016-12-22) entire document	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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
23 March 2024		29 March 2024
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/141923

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 116936931 A	24 October 2023	None	
CN 114759157 A	15 July 2022	None	
CN 115275367 A	01 November 2022	None	
CN 115295756 A	04 November 2022	None	
WO 2023104038 A1	15 June 2023	None	
WO 2016202169 A2	22 December 2016	None	

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M10/0567(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i; H01M10/42(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>IPC: H01M10/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNXTX, ENTXT, DWPI, VEN, CNKI, ISI_Web of Science: 电池, 负极, 正极, 阳极, 阴极, 容量, 压实密度, 电解液, 粘度, battery, positive electrode, electrolyte, negative electrode, coefficient, CB, compacted density, PD, viscosity</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 116936931 A (欣旺达动力科技股份有限公司) 2023年10月24日 (2023 - 10 - 24) 权利要求1-10, 说明书第20、51段</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 114759157 A (欣旺达电动汽车电池有限公司) 2022年7月15日 (2022 - 07 - 15) 说明书第77-105段, 实施例1</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 115275367 A (比亚迪股份有限公司) 2022年11月1日 (2022 - 11 - 01) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 115295756 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2022年11月4日 (2022 - 11 - 04) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2023104038 A1 (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 2023年6月15日 (2023 - 06 - 15) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016202169 A2 (TIAN DONG) 2016年12月22日 (2016 - 12 - 22) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型: “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</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 116936931 A (欣旺达动力科技股份有限公司) 2023年10月24日 (2023 - 10 - 24) 权利要求1-10, 说明书第20、51段	1-12	A	CN 114759157 A (欣旺达电动汽车电池有限公司) 2022年7月15日 (2022 - 07 - 15) 说明书第77-105段, 实施例1	1-12	A	CN 115275367 A (比亚迪股份有限公司) 2022年11月1日 (2022 - 11 - 01) 全文	1-12	A	CN 115295756 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2022年11月4日 (2022 - 11 - 04) 全文	1-12	A	WO 2023104038 A1 (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 2023年6月15日 (2023 - 06 - 15) 全文	1-12	A	WO 2016202169 A2 (TIAN DONG) 2016年12月22日 (2016 - 12 - 22) 全文	1-12
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 116936931 A (欣旺达动力科技股份有限公司) 2023年10月24日 (2023 - 10 - 24) 权利要求1-10, 说明书第20、51段	1-12																					
A	CN 114759157 A (欣旺达电动汽车电池有限公司) 2022年7月15日 (2022 - 07 - 15) 说明书第77-105段, 实施例1	1-12																					
A	CN 115275367 A (比亚迪股份有限公司) 2022年11月1日 (2022 - 11 - 01) 全文	1-12																					
A	CN 115295756 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2022年11月4日 (2022 - 11 - 04) 全文	1-12																					
A	WO 2023104038 A1 (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 2023年6月15日 (2023 - 06 - 15) 全文	1-12																					
A	WO 2016202169 A2 (TIAN DONG) 2016年12月22日 (2016 - 12 - 22) 全文	1-12																					
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2024年3月23日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2024年3月29日</p>																						
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p>	<p>授权官员</p> <p>夏兰英</p> <p>电话号码 (+86) 010-53962280</p>																						

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/141923

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 116936931 A	2023年10月24日	无	
CN 114759157 A	2022年7月15日	无	
CN 115275367 A	2022年11月1日	无	
CN 115295756 A	2022年11月4日	无	
WO 2023104038 A1	2023年6月15日	无	
WO 2016202169 A2	2016年12月22日	无	