

(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
2017年5月26日 (26.05.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/084538 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/48 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/105533
- (22) 国际申请日: 2016年11月12日 (12.11.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510796123.5 2015年11月18日 (18.11.2015) CN
- (71) 申请人: 中国科学院深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。
- (72) 发明人: 唐永炳 (TANG, Yongbing); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 张小龙 (ZHANG, Xiaolong); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 张帆 (ZHANG, Fan); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。
- (74) 代理人: 深圳市科进知识产权代理事务所(普通合伙) (SHENZHEN KEJIN INTELLECTUAL PROP-

ERTY OFFICE); 中国广东省深圳市南山区工业六路创业壹号大楼 D 栋 210B, Guangdong 518067 (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

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

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: SECONDARY BATTERY AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种二次电池及其制备方法

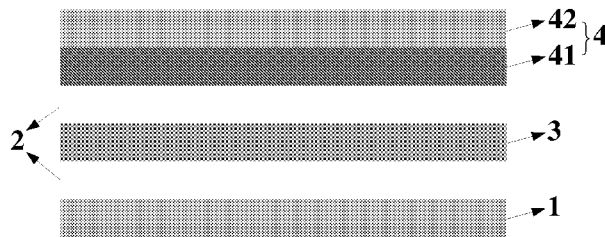


图 1

(57) Abstract: A secondary battery and a preparation method therefor. The secondary battery comprises: a negative pole (1) of the battery, electrolyte (2), a diaphragm (3), a positive pole (4) of the battery, and a battery shell used for packaging, wherein the negative pole (1) of the battery comprises a negative current collector, and does not comprise a negative active material; the positive pole (4) of the battery comprises a positive active material layer (41), the positive active material layer (41) comprises a positive active material, and the positive active material comprises a material having a layered crystal structure; and the electrolyte (2) comprises electrolyte salt and an organic solvent. The main active component of the secondary battery is a material having a layered crystal structure, such that the secondary battery is environmentally-friendly and low in cost; furthermore, a negative active material is not needed by a second battery system, such that the self weight and cost of the battery are remarkably reduced, and the energy density of the battery is improved; and a reaction principle adopted by the secondary battery significantly increases the working voltage of the battery and further improves the energy density of the battery.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2017/084538 A1



一种二次电池及其制备方法，所述二次电池包括：电池负极（1）、电解液（2）、隔膜（3）、电池正极（4）以及用于封装的电池壳体；其中，电池负极（1）包括负极集流体，不包含负极活性材料；所述电池正极（4）包括正极活性材料层（41），所述正极活性材料层（41）包括正极活性材料，所述正极活性材料包括具有层状晶体结构的材料；所述电解液（2）包括电解质盐和有机溶剂。该二次电池主要活性成分为具有层状晶体结构的材料，环境友好且成本低；同时，该二次电池体系中无需负极活性材料，因而显著降低电池自重和成本，提升电池能量密度；该二次电池所采用的反应原理显著提高了电池的工作电压，进一步提升电池能量密度。

一种二次电池及其制备方法

优先权声明

本申请要求 2015 年 11 月 18 日递交的、申请号为 CN201510796123.5、发明名称为“一种新型二次电池及其制备方法”的中国发明专利的优先权，该发明专利的所有内容在此全部引入。

技术领域

本发明属于二次电池技术领域，具体涉及一种以层状晶体结构材料为正极活性材料且不含负极活性材料的二次电池及其制备方法。

10 背景技术

二次电池也称为可充电电池，是一种可重复充放电、使用多次的电池。相比于不可重复使用的一次电池，二次电池具有使用成本低、对环境污染小的优点。目前主要的二次电池技术有铅酸电池、镍铬电池、镍氢电池、锂离子电池。其中尤其以锂离子电池应用最为广泛，日常使用的手机、笔记本电脑、数码相机等都是以锂离子电池为电源。锂离子电池的核心组成部件通常包含正极、负极和电解液，它通过发生在正极、负极与电解液界面上的离子传输与电子传输相分离的氧化还原反应来实现电能存储与释放。商用的锂离子电池主要是以过渡金属氧化物（ LiCoO_2 、 LiNiMnCoO_2 、 LiMn_2O_4 ）或聚阴离子型金属化合物（ LiFePO_4 ）为正极活性材料，以石墨或其他碳材料为负极活性材料，酯类电解液或聚合物凝胶为电解液。充电时，锂离子从正极活性材料中脱出，嵌入负极活性材料；放电时，锂离子从负极活性材料脱出而嵌入到正极活性材料中。例如：负极： $6\text{C} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{LiC}_6$ ；正极： $\text{LiCoO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$ 。然而，传统锂离子电池的工作电压为 3.7V 左右；且正极材料理论容量有限，使得电池的能量密度较低，较难大幅提升；另外，正极活性材料中包含过渡金属元素，这一方面使得材料的制备成本增加，另一方面也使得电池废弃后对环境的潜在危害加大。

25 当前业内正在积极研发环境友好、能量密度高的新型二次电池技术。美国斯坦福大学戴宏杰教授课题组研发了一种铝离子电池（*Nature*, 2015, 520, 325），这种电池以三维多孔石墨为正极材料，铝箔同时作为负极和集流体，含有铝盐的离子液体

($\text{AlCl}_3/\text{EMImCl}$) 作为电解液。类似地, 发明专利(申请号 201410419495.1) 也公开了一种可充电铝离子电池及其制备方法, 其正极为石墨结构碳材料, 负极为高纯铝, 含有铝盐的离子液体作为电解液。与锂离子电池不同, 目前报道的铝离子电池的工作机理是铝离子在正负极之间的氧化还原反应。充电时, Al_2Cl_7^- 在负极形成 Al 单质和 AlCl_4^- , 同时 AlCl_4^- 运动到正极嵌入到石墨中形成插层化合物 $\text{C}_n(\text{AlCl}_4)$; 放电过程则相反。其整个反应过程为: $4\text{Al}_2\text{Cl}_7^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 7\text{AlCl}_4^-$; $\text{C}_n + \text{AlCl}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_n(\text{AlCl}_4) + \text{e}^-$ 。由于反应机理不同, 这种铝离子电池具有充放电速度快、循环寿命长、安全性好等优点。然而, 该电池的工作电压较低, 仅为 2.2V 左右, 导致其能量密度较低(仅为 40Wh/kg); 此外, 离子液体价格昂贵, 使得该电池离实际储能应用仍有一段距离。

另一方面, 研究人员又开发了一种双碳电池。这种电池以石墨类碳材料作为正极和负极活性材料, 完全不含过渡金属元素。例如, 美国陆军实验室的 Read 和 Xu 等 (Energy Environ. Sci. 2014, 7, 617) 开发了一种双石墨二次电池, 其以石墨材料同时作为负极和正极活性材料, 以氟化改性酯类作为电解液溶剂, 实现了该电池体系的可逆充放电。德国明斯特大学的 Rothermel 和 Placke 等 (Energy Environ. Sci. 2014, 7, 3412) 研发了一种基于离子液体电解液的双石墨电池, 亦实现了双石墨电池体系的可逆充放电。这种电池的反应原理是, 充电时, 电解液中的阴离子嵌入正极石墨材料中, 锂离子则嵌入负极石墨材料中; 放电时, 阴离子从正极材料脱出, 同时锂离子从负极材料脱出。例如, 负极: $6\text{C} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{LiC}_6$; 正极: $\text{C}_n + \text{PF}_6^- \rightleftharpoons \text{C}_n(\text{PF}_6) + \text{e}^-$ 。虽然双石墨电池改善了电池对环境的影响, 但双石墨电池中使用的氟化改性酯类电解液和离子液体电解液的制备成本非常高, 电池的制作成本还是很高, 且正负极活性材料都采用石墨, 使得电池的质量和体积显著上升, 这降低了电池的能量密度。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术的不足, 提供了一种以石墨或者其他层状晶体结构材料为正极活性材料且不含负极活性材料的二次电池, 以解决现有二次电池存在的环境污染大、制造成本高、能量密度低、工作电压低等缺陷。

为达到上述目的, 本发明提出了一种新型二次电池, 包括: 电池负极、电解液、隔膜、电池正极以及用于封装的电池壳体; 其特征在于, 其中,

电池负极包括负极集流体, 不包含负极活性材料;

电解液包含酯类、砒类、醚类、腈类或烯烃类有机添加剂；

电池正极包括正极活性材料层，所述正极活性材料层包括正极活性材料，其中，所述正极活性材料包括具有层状晶体结构的石墨类材料、硫化物、氮化物、氧化物或碳化物。

5 本发明还提出了一种新型二次电池，包括：电池负极、电解液、隔膜、电池正极以及用于封装的电池壳体；其特征在于，其中，

电池负极包括负极集流体，不包含负极活性材料；

电解液包含酯类、砒类、醚类、腈类或烯烃类有机添加剂；

10 电池正极包括正极活性材料层，所述正极活性材料层包括正极活性材料，其中，所述正极活性材料由具有层状晶体结构的石墨类材料、硫化物、氮化物、氧化物或碳化物组成。

本发明提出了一种制备以上二次电池的方法，包括：制备电池负极；配制电解液；制备隔膜；制备电池正极；利用所述电池负极、电解液、隔膜、电池正极进行新型二次电池的组装。

15 本发明提出的二次电池正极主要活性成分为具有层状晶体结构的材料，环境友好且成本低；同时，本发明的新型二次电池体系中负极集流体除作为电极起导电作用以外，还作为与电解质中阳离子反应的材料，相当于现有技术中二次电池的负极活性材料的作用，因此本发明实施例所提供的二次电池不需要再包含负极活性材料，因而显著降低电池自重和成本，提升电池能量密度；本发明提出的二次电池反应原理是：
20 充电时，电解液中的阴离子嵌入到正极石墨层中，电解质中的阳离子运动到负极集流体表面形成合金，放电则相反，这种反应机理显著提高了电池的工作电压(约为 4.2V)，进一步提升能量密度。

附图说明

25 此处所说明的附图用来提供对本发明的进一步理解，构成本申请的一部分，并不构成对本发明的限定。在附图中：

图 1 为本发明一实施例的新型二次电池的结构示意图；

图 2 为本发明一实施例的以石墨为正极材料且不含负极材料的新型二次电池的工作原理示意图；

图 3 为本发明一实施例的以石墨为正极材料且不含负极材料的新型二次电池充电时的示意图；

图 4 为本发明一实施例的以石墨为正极材料且不含负极材料的新型二次电池放电时的示意图。

5 具体实施方式

以下配合图示及本发明的较佳实施例，进一步阐述本发明为达成预定发明目的所采取的技术手段。

图 1 为本发明一实施例的新型二次电池的结构示意图。如图 1 所示，该新型二次电池包括：电池负极 1、电解液 2、隔膜 3、电池正极 4 以及用于封装的电池壳体（图 10 未绘示）。

其中，电池负极 1 包括负极集流体，不包含负极活性材料；电解液包含酯类、砒类、醚类、腈类或烯烃类有机添加剂；电池正极 4 包括正极集流体 42 和正极活性材料层 41，所述正极活性材料层 41 包括正极活性材料，导电剂、粘结剂，所述正极活性材料包括具有层状晶体结构的石墨类材料、硫化物、氮化物、氧化物或碳化物。

图 2 为本发明一实施例的以石墨为正极材料且不含负极材料的二次电池的工作原理示意图，具体地，图 3 为充电时的示意图，图 4 为放电时的示意图，本发明实施例的二次电池充电时，电解液中的阳离子嵌入到负极集流体中，与其形成合金材料 5，同时电解液中的阴离子则嵌入层状晶体结构的正极活性材料中；本发明实施例的二次电池放电时，阳离子从合金材料 5 中脱出，重新回到电解液中，同时嵌入在正极活性材料中的阴离子也脱出，回到电解液中。

本发明实施例的二次电池中的负极集流体除作为电极起导电作用以外，还同时作为与电解质中阳离子反应的材料，相当于现有技术中二次电池的负极活性材料的作用，因此采用本发明实施例所提供的不包括负极活性材料的电池结构，可以实现能够进行多次充放电的二次电池。

本发明实施例的二次电池的新型反应机理，可获得约 4.2V 的工作电压，显著提高了电池的工作电压。

在本发明实施例中，负极集流体是导电材料，能够导电以及可逆嵌入或脱出阳离子。例如，负极集流体为铝、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰中的一种或前述的合金。

具体地，负极集流体可以包括一种物质，或者也可以包含多种物质，例如可以包括上述的铝、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰中的一种或多种的合金，本发明不作限制。

优选地，所述负极活性材料为铝。

在本发明实施例中，电解液包括溶剂和电解质。

- 5 在本发明实施例中，电解液中的溶剂可以使电解质离解成阳离子和阴离子，且阳离子和阴离子可以在溶剂中自由迁移。例如，所述溶剂为酯类、砜类或醚类有机溶剂，可以选用碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、二甲基砜或二甲醚。

- 具体地，溶剂可以包括酯类、砜类或醚类有机溶剂中的一种或多种的混合，例如可以包括以上所述碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、二甲基砜或二甲醚中的一种或多种的混合，本发明不作限制。
- 10

优选地，所述溶剂为碳酸甲乙酯。

电解液中的阴离子嵌入层状晶体结构的正极活性材料中有一定的限度，采用碳酸甲乙酯作为溶剂，能够保证电解液中的阴离子充分嵌入到正极活性材料中，从而增加二次电池的容量。

- 15 根据能量密度公式 $E=C*U$ 可知（ E 是电池能量密度， C 是电池容量， U 是电池工作电压），电池容量的提高有利于提高电池的能量密度，因此碳酸甲乙酯作为溶剂的二次电池还因提高了电池容量，进一步提高了电池的能量密度。

- 在本发明实施例中，电解液中的电解质可以离解成阳离子和阴离子。例如，所述电解质为锂盐，可以选用六氟磷酸锂、四氟硼酸锂或高氯酸锂，且浓度范围为
- 20 0.1-10mol/L。

具体地，电解质可以包括六氟磷酸锂、四氟硼酸锂或高氯酸锂的一种或多种的混合，本发明不作限制。

优选地，所述电解质为六氟磷酸锂；所述电解质浓度为 4mol/L。

- 进一步地，电解液中还包括添加剂，所述添加剂能够在负极集流体表面形成固体
- 25 电解质膜(SEI)。

通过采用包括有添加剂的电解液，本发明实施例的二次电池在充放电过程中，可以在负极集流体表面形成稳定的固体电解质膜(SEI)，以防止负极集流体在充放电时因体积变化所造成的破坏，使负极集流体结构保持稳定，提高负极集流体的使用寿命和性能，提高二次电池的循环性能。

在本发明实施例中，电解液中的添加剂能够促进在负极集流体表面形成固体电解质膜(SEI)。例如，所述添加剂为含酯类、砜类、醚类、腈类或烯烃类有机添加剂，可以选用碳酸亚乙烯酯、亚硫酸亚乙酯、亚硫酸丙烯酯、硫酸亚乙酯、环丁基砜、1,3-二氧环戊烷、乙腈或长链烯烃，且添加量为 0.1-20%wt。

5 具体地，添加剂可以包括酯类、砜类、醚类、腈类或烯烃类有机添加剂中的一种或多种的混合，例如可以包括以上所述碳酸亚乙烯酯、亚硫酸亚乙酯、亚硫酸丙烯酯、硫酸亚乙酯、环丁基砜、1,3-二氧环戊烷、乙腈或长链烯烃的一种或多种的混合，本发明不作限制。

优选地，所述添加剂为碳酸亚乙烯酯。

10 优选地，所述碳酸亚乙烯酯的添加量为 2%wt。

本发明实施例中，隔膜没有特别限制，采用本领域现有普通常用的即可。例如，隔膜 3 的成分为绝缘的多孔聚合物薄膜或无机多孔薄膜，可以选用多孔聚丙烯薄膜、多孔聚乙烯薄膜、多孔复合聚合物薄膜、玻璃纤维纸或多孔陶瓷隔膜。

本发明实施例中，正极集流体为导电材料。例如，正极集流体为铝、铜、铁、锡、
15 锌、镍、钛、锰中的一种或前述的合金。

具体地，正极集流体可以包括一种物质，或者也可以包含多种物质，例如可以包括上述的铝、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰中的一种或多种的合金，本发明不作限制。

在本发明实施例中，正极活性材料层中的正极活性材料具有层状晶体结构，能够可逆脱出或嵌入阴离子。例如正极活性材料包括具有层状晶体结构的石墨类材料、硫化物、氮化物、氧化物、碳化物，
20

其中，石墨类材料，选用天然石墨、人造石墨或石墨片；

硫化物，选用二硫化钼、二硫化钨或二硫化钽；

氮化物，选用六方氮化硼或碳掺杂六方氮化硼；

氧化物，选用三氧化钼、三氧化钨或五氧化二钽；

25 碳化物，选用碳化钛、碳化钽或碳化钼。

具体地，正极活性材料可以包括具有层状晶体结构的石墨类材料、硫化物、氮化物、氧化物、碳化物的一种或多种的混合，也可以包括不同种类的石墨类材料、或者不同种类的硫化物、氮化物、氧化物、碳化物的一种或多种的混合，本发明不作限制。

优选地，所述正极活性材料为石墨类材料。

正极活性材料层中的导电剂也没有特别限制，本领域现有普通常用的即可。例如，导电剂为导电乙炔黑、Super P 导电碳球、导电石墨 KS6、碳纳米管、石墨烯中的一种或多种。

具体地，导电剂可以只包括一种物质，或者也可以包含多种物质，例如可以包括
5 本领域常用的各种导电剂的一种或多种的混合，本发明不作限制。

正极活性材料层中的粘结剂也没有特别限制，本领域现有普通常用的即可。例如，粘结剂为聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、SBR 橡胶、聚烯烃类中的一种或多种。

具体地，粘结剂可以只包括一种物质，或者也可以包含多种物质，例如可以包括
10 本领域常用的各种粘结剂的一种或多种的混合，本发明不作限制。

本发明实施例中，正极活性材料层 41 中的活性材料与导电剂、粘结剂的配比也没有特别限制，本领域现有普通常用的即可。例如，正极活性材料的份量为 60 – 90 %wt，导电剂的含量为 30 – 5%wt，粘结剂的含量为 10 – 5 %wt。

本发明已制备出扣式电池，通过电池系统测试表明能够实现可逆充放电，且电池
15 制备过程显著简化，材料成本可降低 40%，能量密度可提高至现有商用锂离子电池的 1.3-2 倍，电池循环 200 圈后容量衰减为 10%左右，电池循环性能提高。

本发明实施例中，二次电池的形态没有特殊限制，本领域常用的即可，例如扣式电池、方形电池、圆柱电池、软包电池等形态。

第二方面，本发明实施例提供了一种制备如本发明实施例所提供的二次电池的方
20 法，包括以下步骤：

步骤 1、制备电池负极；

其中，电池负极包括负极集流体，不包含负极活性材料；

具体的，制备过程是将铜、铁、锡、铝等金属箔片裁切成所需尺寸，将表面清洗干净备用。

25 步骤 2、配制电解液；

称取适量电解质盐加入到一定体积溶剂中，充分搅拌溶解后，再加入一定量电解液添加剂，搅拌均匀后备用。

步骤 3、制备隔膜；

将多孔聚合物薄膜或无机多孔薄膜裁切成所需尺寸，清洗干净后备用。

步骤 4、制备电池正极；

其中，电池正极为石墨类电池正极，包括正极活性材料层及正极集流体。

具体的，制备过程是按一定比例称取活性材料、导电剂、粘结剂，加入适当溶剂中充分研磨成均匀浆料，然后均匀涂覆于正极集流体表面，即在正极集流体表面形成了正极活性材料层；待浆料完全干燥后进行裁切，得所需尺寸的电池正极。

尽管上述步骤 1-4 是以特定顺序描述了本发明制备方法的操作，但是，这并非要求或者暗示必须按照该特定顺序来执行这些操作。步骤 1-4 的制备可以同时或者任意先后执行。

步骤 5、利用所述电池负极、电解液、隔膜、电池正极进行新型二次电池的组装；

在惰性气体或无水环境下组装电池，将上述制备好的负极集流体、隔膜、电池正极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入电池壳体，完成电池组装。

本发明实施例所提供的二次电池和制备该二次电池的方法，通过优化电池负极的结构和电池正极活性材料的种类，实现了一种对环境无污染、成本低，以及显著降低电池的重量和体积，提高电池能量密度的二次电池；在此基础上，进一步地，在电池的电解液中增加添加剂，提高二次电池的循环性能；优化负极集流体和正极活性材料的选择，溶剂种类的选择，电解液添加剂的种类与分量，提高了本发明实施例负极集流体结构的稳定性，电池的工作电压以及使用层状晶体结构材料作为正极时所能达到的电池容量，进一步地提高了本发明实施例的二次电池的能量密度。

为了对新型二次电池进行更为清楚的解释，下面结合一些具体实施例来进行说明，然而值得注意的是以下实施例仅是为了更好地说明本发明，并不构成对本发明不当的限定。

实施例 1

制备电池负极：取厚度为 0.3 mm 的铝箔，裁切成直径 12mm 的圆片，用乙醇清洗，晾干作为负极集流体备用。

制备隔膜：将玻璃纤维纸裁切成直径 16mm 的圆片，用丙酮清洗，晾干后作为隔膜备用。

配制电解液：称取 3g 六氟磷酸锂加入到 5ml 碳酸甲乙酯中，搅拌至六氟磷酸锂完全溶解，配置成六氟磷酸锂浓度为 4mol/L 的电解液，然后加入质量分数为 2%的碳

酸亚乙烯酯作为添加剂，充分搅拌均匀后作为电解液备用。

制备电池正极：将 0.8g 天然石墨、0.1g 碳黑、0.1g 聚偏氟乙烯加入到 2ml 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔表面（即，正极集流体）并真空干燥。对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压实后作为

5 电池正极备用。

电池组装：在惰性气体保护的手套箱中，将上述制备好的负极集流体、隔膜、电池正极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入扣式电池壳体，完成电池组装。

本发明实施例 1 的二次电池的反应原理是：负极： $\text{Al} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{AlLi}$ ；正极： $\text{C}_n + \text{PF}_6^- \rightleftharpoons \text{C}_n(\text{PF}_6) + \text{e}^-$ 。

10

电池的电化学性能测试：将上述二次电池制备方法实施例中制备的二次电池通过 100 mA/g 的电流密度充电，直至其电压达到 4.8V，然后以相同的电流放电，直至其电压达到 3V，测量其电池比容量及能量密度，测试其循环稳定性（以循环圈数表示，循环圈数是指电池容量衰减至 85% 时电池所充放电次数）。

15 对本发明实施例 1 所提供的二次电池进行电池的电化学性能测试，与背景技术中所提到传统锂离子电池、铝离子电池、双石墨电池的性能进行比较，结果及比对情况如表 1。

表 1：本发明实施例 1 的二次电池和背景技术中二次电池的电化学性能参数表

电池种类	电化学性能	
	工作电压 (V)	能量密度 (Wh/kg)
本发明的实施例 1	4.2V	222
背景技术中的传统锂离子电池	3.7V	150
背景技术中的铝离子电池	2.2V	40
背景技术中的双石墨电池	4.2V	108

20 从表 1 中可以看出，采用了不同于背景技术中各种电池反应原理的本发明实施例 1 中的二次电池，其工作电压高，能量密度大。

与背景技术中的传统锂离子电池相比，本发明实施例 1 的二次电池正极用石墨替代含锂化合物，环境友好，不污染环境；本发明实施例 1 的二次电池中负极集流体除作为电极起导电作用以外，还作为与电解质中阳离子反应的材料，不需要再包含负极

活性材料，显著降低电池自重和成本，提升电池能量密度；本发明实施例 1 的二次电池充电时，电解液中的阴离子嵌入到正极石墨层中，电解质中的阳离子运动到负极集流体表面形成合金，放电则相反，其工作电压约为 4.2V，提高了电池的工作电压，提升电池能量密度。

- 5 与背景技术中的铝离子电池相比，本发明实施例 1 的二次电池电解液不同，从而反应机理和性能不同。本发明的二次电池充电时，电解液中的阴离子嵌入到正极石墨层中，电解质中的阳离子运动到负极集流体表面形成合金，放电则相反。其工作电压约为 4.2V，提高了电池的工作电压，进而提升了电池能量密度。

- 10 与背景技术中的双石墨电池相比，本发明实施例 1 的二次电池中负极集流体除作为电极起导电作用以外，还作为与电解质中阳离子反应的材料，不需要再包含负极活性材料，显著降低电池自重和成本，提升电池能量密度。

实施例 2-11

- 15 实施例 2-11 与实施例 1 的二次电池制备过程除制备电池负极时使用的材料不同以外，其他所有步骤及使用的材料都相同，同时对实施例 2-11 的二次电池进行电池的电化学性能测试，并与本发明实施例 1 的性能进行比较，实施例 2-11 所使用的负极材料及其电化学性能具体参见表 2。

表 2：本发明实施例 1-11 的二次电池的电化学性能参数表

实施例 编号	负极集流 体材料	电化学性能		
		比容量 (mAh/g)	循环次数 (次)	能量密度 (Wh/kg)
2	锡箔	95	200	200
3	锌箔	95	300	100
4	铜箔	33	200	70
5	铁箔	50	250	106
6	镍箔	35	150	74
7	钛箔	30	200	64
8	锰箔	40	160	85
9	铝锡合金	100	230	211
10	铝钛合金	90	300	190
11	铁锡合金	80	180	170

1	铝箔	104	300	222
---	----	-----	-----	-----

从表 2 可以看出, 本发明实施例中, 负极集流体优选为铝箔, 其比容量高, 循环性能好, 能量密度最高。

实施例 12-34

实施例 12-34 与实施例 1 的二次电池制备过程除制备电池正极时使用的正极活性材料不同以外, 其他所有步骤及使用的材料都相同, 同时对实施例 12-34 的二次电池进行电池的电化学性能测试, 并与本发明实施例 1 的性能进行比较, 实施例 12-34 所使用的正极活性材料及其电化学性能具体参见表 3。

表 3: 本发明实施例 12-34 的二次电池的电化学性能参数表

实施例 编号	正极活性 材料	电化学性能		
		比容量 (mAh/g)	循环次数 (次)	能量密度(Wh/kg)
12	人造石墨	97	300	205
13	球形石墨	85	300	180
14	中间相碳 微球	93	300	197
15	天然石墨 与人造石 墨混合 (1:1)	100	300	212
16	天然石墨 与中间相 碳微球混 合(1:1)	96	300	203
17	二硫化钼	35	200	74
18	二硫化钨	30	220	63
19	二硫化钒	33	190	70
20	二硫化钛	36	150	75
21	二硫化钨 与二硫化	30	200	63

	钨混合 (1:1)			
22	六方氮化硼	60	260	127
23	碳掺杂六方氮化硼	70	300	148
24	六方氮化硼与碳掺杂六方氮化硼混合 (1:1)	65	280	138
25	三氧化钼	40	200	85
26	三氧化钨	35	180	74
27	五氧化二钒	50	200	106
28	二氧化钛	60	130	127
29	二氧化钛与五氧化二钒混合 (1:1)	55	150	116
30	碳化钛	62	200	130
31	碳化钼	30	230	63
32	碳化钨	45	210	95
33	碳化硅	30	200	63
34	碳化钛与碳化硅混合 (1:1)	48	200	102
1	天然石墨	104	300	222

从表 3 中可以看出,本发明实施例中,正极材料优选为石墨类材料,其比容量高,

能量密度高。

实施例 35-37

实施例 35-37 与实施例 1 的二次电池制备过程除制备电解液时使用的电解质材料不同以外，其他所有步骤及使用的材料都相同，同时对实施例 35-37 的二次电池进行 5 电池的电化学性能测试，并与本发明实施例 1 的性能进行比较，实施例 35-37 所使用的电解质材料及其电化学性能具体参见表 4。

表 4：本发明实施例 35-37 的二次电池的电化学性能参数表

实 施 例 编 号	电解质盐	电 化 学 性 能		
		比容量 (mAh/g)	循环次数 (次)	能 量 密 度 (Wh/kg)
35	LiBF ₄	96	280	203
36	LiClO ₄	98	250	207
37	LiPF ₆ 与 LiBF ₄ 混合 (1:1)	100	280	210
1	LiPF ₆	104	300	222

从表 4 中可以看出，本发明实施例中，电解质优选为六氟磷酸锂，其比容量高，循环 10 稳定性好，能量密度高。

实施例 38-42

实施例 38-42 与实施例 1 的二次电池制备过程除制备电解液时使用的电解质浓度不同以外，其他所有步骤及使用的材料都相同，同时对实施例 38-42 的二次电池进行 15 电池的电化学性能测试，并与本发明实施例 1 的性能进行比较，实施例 38-42 所使用的电解质浓度及其电化学性能具体参见表 5。

表 5：本发明实施例 38-42 的二次电池的电化学性能参数表

实 施 例 编 号	电解质 浓度	电 化 学 性 能		
		比容量 (mAh/g)	循环次数 (次)	能 量 密 度 (Wh/kg)
38	0.1M	10	300	20

39	0.5 M	47	300	100
40	1M	60	300	128
41	2M	70	300	150
42	10M	55	300	117
1	4M	104	300	222

从表 5 中可以看出, 本发明实施例中, 电解质浓度优选为 4M, 其比容量高, 循环稳定性好, 能量密度高。

实施例 43-52

- 5 实施例 43-52 与实施例 1 的二次电池制备过程除制备电解液时使用的溶剂材料不同以外, 其他所有步骤及使用的材料都相同, 同时对实施例 43-52 的二次电池进行电池的电化学性能测试, 并与本发明实施例 1 的性能进行比较, 实施例 43-52 所使用的溶剂材料及其电化学性能具体参见表 6。

表 6: 本发明实施例 43-52 的二次电池的电化学性能参数表

实施例 编号	溶剂材料	电化学性能		
		比容量 (mAh/g)	循环次数 (次)	能量密度 (Wh/kg)
43	碳酸二甲酯	95	300	203
44	碳酸二乙酯	93	300	200
45	碳酸丙烯酯	90	300	192
46	碳酸乙烯酯: 碳酸甲乙酯=1:1	100	300	213
47	碳酸乙烯酯: 碳酸甲乙酯: 碳酸二甲酯=1:1:1	98	300	209
48	二甲基砒	30	300	63

49	环丁砜	35	300	74
50	二甲醚	70	300	150
51	乙二醇二甲醚	60	300	128
52	碳酸甲乙酯： 环丁砜=4:1	100	300	213
1	碳酸甲乙酯	104	300	222

从表 6 中可以看出，本发明实施例中，溶剂优选为碳酸甲乙酯，其比容量高，能量密度高。

实施例 53-60

- 5 实施例 53-60 与实施例 1 的二次电池制备过程除制备电解液时使用的添加剂种类不同以外，其他所有步骤及使用的材料都相同，同时对实施例 53-60 的二次电池进行电池的电化学性能测试，并与本发明实施例 1 的性能进行比较，实施例 53-60 所使用的溶剂材料及其电化学性能具体参见表 7。

表 7：本发明实施例 53-60 的二次电池的电化学性能参数表

实施例编号	添加剂种类	电化学性能	
		循环次数(次)	能量密度 (Wh/kg)
53	亚硫酸亚乙酯	250	222
54	亚硫酸丙烯酯	260	222
55	硫酸亚乙酯	220	222
56	1,3-二氧环戊烷	200	222
57	乙腈	250	222
58	长链烯烃	180	222
59	氟代碳酸乙烯酯	200	222
60	碳酸亚乙烯酯：亚硫酸亚乙酯=1： 1	250	222
1	碳酸亚乙烯酯	300	222

- 10 从表 7 中可以看出，本发明实施例中，添加剂优选为碳酸亚乙烯酯，其循环稳定性好。

实施例 61-67

实施例 61-67 与实施例 1 的二次电池制备过程除制备电解液时使用的添加剂浓度不同以外，其他所有步骤及使用的材料都相同，同时对实施例 61-67 的二次电池进行电池的 electrochemical performance test，并与本发明实施例 1 的性能进行比较，实施例 61-67 所使用的添加剂浓度及其 electrochemical performance 具体参见表 8。

表 8: 本发明实施例 61-67 的二次电池的 electrochemical performance 参数表

实施例编号	添加剂浓度	电化学性能	
		循环次数(次)	能量密度 (Wh/kg)
61	0.1wt%	50	222
62	1wt%	200	222
63	3wt%	250	222
64	5wt%	150	222
65	10wt%	150	222
66	20wt%	120	222
67	40wt%	100	222
1	2wt%	300	222

从表 8 中可以看出，本发明实施例中，添加剂浓度优选为 2wt%，其循环稳定性好。

实施例 68-71

实施例 68-71 与实施例 1 的二次电池制备过程除制备隔膜时使用的隔膜材料不同以外，其他所有步骤及使用的材料都相同，同时对实施例 68-71 的二次电池进行电池的 electrochemical performance test，并与本发明实施例 1 的性能进行比较，实施例 68-71 所使用的隔膜材料及其 electrochemical performance 具体参见表 9。

表 9: 本发明实施例 68-71 的二次电池的 electrochemical performance 参数表

实施例编号	隔膜材料	电化学性能	
		循环次数(次)	能量密度 (Wh/kg)
68	多孔陶瓷隔膜	300	222
69	多孔聚丙烯薄膜	300	222
70	多孔聚乙烯薄膜	300	222
71	多孔复合聚合物薄膜	300	222
1	玻璃纤维纸	300	222

从表 9 可以看出,选择不同的隔膜材料对二次电池的循环次数、能量密度没有明显影响。

实施例 72-78

实施例 72-78 与实施例 1 的二次电池制备过程除制备电池正极时使用的导电剂、
5 粘结剂种类和质量分数不同以外,其他所有步骤及使用的材料都相同,同时对实施例 72-78 的二次电池进行电池的电化学性能测试,并与本发明实施例 1 的性能进行比较,实施例 72-78 所使用的导电剂、粘结剂种类和质量分数具体参见表 10。

表 10: 本发明实施例 72-78 的二次电池的电化学性能参数表

实施例编号	导电剂	粘结剂	电化学性能	
			循环次数(次)	能量密度 (Wh/kg)
72	乙炔黑(10%)	聚偏氟乙烯 (10%)	300	222
73	导电碳球 (5%)	聚四氟乙烯 (10%)	300	222
74	导电石墨 (30%)	聚乙烯醇 (5%)	300	222
75	碳纳米管 (10%)	聚丙烯(5%)	300	222
76	石墨烯(5%)	羧甲基纤维素 +SBR (10%)	300	222
77	导电碳纤维 (8%)	聚偏氟乙烯 (12%)	300	222
78	乙炔黑+碳纳 米管(5%)	聚偏氟乙烯 (20%)	300	222
1	导电碳黑 (10%)	聚偏氟乙烯 (10%)	300	222

从表 10 可以看出,选择不同的导电剂、粘结剂种类和质量分数对二次电池的循环
10 次数、能量密度没有明显影响。

实施例 79

制备电池负极：取厚度为 0.5mm 的铜箔，裁切成直径 12mm 的圆片，用乙醇清洗铜片，晾干作为负极集流体备用。

制备隔膜：将 Celgard2400 多孔聚合物薄膜裁切成直径 16mm 的圆片，用丙酮清洗，晾干后作为隔膜备用。

- 5 配制电解液：称取 3g 六氟磷酸锂加入到 5ml 碳酸甲乙酯中，搅拌至六氟磷酸锂完全溶解，然后加入质量分数为 2%的碳酸亚乙烯酯作为添加剂，充分搅拌均匀后作为电解液备用。

- 制备电池正极：将 0.8g 人造石墨、0.1g 碳黑、0.1g 聚偏氟乙烯加入到 2ml 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔表面（即，
10 正极集流体）并真空干燥。对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压实后作为电池正极备用。

电池组装：在惰性气体保护的手套箱中，将上述制备好的负极集流体、隔膜、电池正极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入扣式电池壳体，完成电池组装。

15 实施例 80

制备电池负极：取厚度为 0.3mm 的铝箔，裁切成直径 12mm 的圆片，用乙醇清洗铜片，晾干作为负极集流体备用。

制备隔膜：将玻璃纤维纸裁切成直径 16mm 的圆片，用丙酮清洗，晾干后作为隔膜备用。

- 20 配制电解液：称取 3g 六氟磷酸锂加入到 5ml 碳酸甲乙酯中，搅拌至六氟磷酸锂完全溶解，然后加入质量分数为 3%的亚硫酸亚乙酯作为添加剂，充分搅拌均匀后作为电解液备用。

- 制备电池正极：将 0.7g 人造石墨、0.2g 碳黑、0.1g 聚偏氟乙烯加入到 2ml 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔表面并真空
25 干燥。对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压实后作为电池正极备用。

电池组装：在惰性气体保护的手套箱中，将上述制备好的负极集流体、隔膜、电池正极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入扣式电池壳体，完成电池组装。

实施例 81

制备电池负极：取厚度为 0.3mm 的铝箔，裁切成直径 12mm 的圆片，用乙醇清洗铜片，晾干作为负极集流体备用。

制备隔膜：将玻璃纤维纸裁切成直径 16mm 的圆片，用丙酮清洗，晾干后作为隔膜备用。

- 5 配制电解液：称取 2g 四氟硼酸锂加入到 5ml 碳酸甲乙酯中，搅拌至四氟硼酸锂完全溶解，然后加入质量分数为 3%的碳酸亚乙烯酯作为添加剂，充分搅拌均匀后作为电解液备用。

- 制备电池正极：将 0.8g 人造石墨、0.15g 碳黑、0.05g 聚偏氟乙烯加入到 2ml 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔表面并真空干燥。对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压实后作为电池正极备用。
- 10

电池组装：在惰性气体保护的手套箱中，将上述制备好的负极集流体、隔膜、电池正极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入扣式电池壳体，完成电池组装。

实施例 82

- 15 制备电池负极：取厚度为 0.3mm 的铁片，裁切成直径 12mm 的圆片，用乙醇清洗铜片，晾干作为负极集流体备用。

制备隔膜：将玻璃纤维纸裁切成直径 16mm 的圆片，用丙酮清洗，晾干后作为隔膜备用。

- 配制电解液：称取 3g 六氟磷酸锂加入到 5ml 碳酸甲乙酯中，搅拌至六氟磷酸锂完全溶解，然后加入质量分数为 2%的硫酸亚乙酯作为添加剂，充分搅拌均匀后作为电解液备用。
- 20

制备电池正极：将 1g 碳化钛、0.15g 碳黑、0.05g 聚偏氟乙烯加入到 2ml 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔表面并真空干燥。对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压实后作为电池正极备用。

- 25 电池组装：在惰性气体保护的手套箱中，将上述制备好的负极集流体、隔膜、电池正极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入扣式电池壳体，完成电池组装。

实施例 83

制备电池负极：取厚度为 0.3mm 的铜箔，裁切成直径 12mm 的圆片，用乙醇清

洗铜片，晾干作为负极集流体备用。

制备隔膜：将多孔聚丙烯薄膜裁切成直径 16mm 的圆片，用丙酮清洗，晾干后作为隔膜备用。

配制电解液：称取 3g 六氟磷酸锂加入到 5ml 碳酸甲乙酯中，搅拌至六氟磷酸锂完全溶解，然后加入质量分数为 2% 的环丁基砒作为添加剂，充分搅拌均匀后作为电解液备用。

制备电池正极：将 1g 碳化钛、0.15g 碳黑、0.05g 聚偏氟乙烯加入到 2ml 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔表面并真空干燥。对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压实后作为电池正极备用。

10 电池组装：在惰性气体保护的手套箱中，将上述制备好的负极集流体、隔膜、电池正极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入扣式电池壳体，完成电池组装。

实施例 84

15 制备电池负极：取厚度为 0.3mm 的铝箔，裁切成直径 12mm 的圆片，用乙醇清洗铜片，晾干作为负极集流体备用。

制备隔膜：将多孔聚丙烯薄膜裁切成直径 16mm 的圆片，用丙酮清洗，晾干后作为隔膜备用。

20 配制电解液：称取 3g 高氯酸锂加入到 5ml 碳酸甲乙酯中，搅拌至高氯酸锂完全溶解，然后加入质量分数为 2% 的亚硫酸亚乙酯作为添加剂，充分搅拌均匀后作为电解液备用。

制备电池正极：将 1g 二硫化钼、0.15g 碳黑、0.05g 聚偏氟乙烯加入到 2ml 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔表面并真空干燥。对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压实后作为电池正极备用。

对实施例 79-84 的二次电池进行电池的电化学性能测试，结果如表 11：

25 表 11：本发明实施例 79-84 的二次电池的电化学性能参数表

实施例编号	电化学性能		
	比容量 (mAh/g)	循环次数(次)	能量密度 (Wh/kg)
79	33	200	70
80	104	175	222

81	96	160	203
82	50	180	106
83	33	160	70
84	98	170	207

实施例 80、81、84 使用铝箔作为负极材料的，比使用其他材料作为负极材料的实施例 79、82、83，比容量高，能量密度高。

5 实施例 79 使用质量分数为 2%的碳酸亚乙烯酯作为添加剂，比使用其他添加剂的实施例 80-84，其循环稳定性好。

实施例 80 使用 4M 六氟磷酸锂作为电解质，比使用其他材料作为电解质的实施例 81、84，其比容量高，能量密度高。

本发明涉及的二次电池形态不局限于扣式电池，也可根据核心成分设计成方形电池、圆柱电池、软包电池等形态。

10 本发明提出的二次电池主要活性成分为具有层状晶体结构的类石墨材料，环境友好且成本低。同时，本发明的二次电池体系中无需负极活性材料，因而显著降低电池自重和成本，提升电池能量密度。本发明提出的二次电池所采用的反应原理可达到约 4.2V 的工作电压，电池工作电压高，电池能量密度可大幅提升。

15 以上所述的具体实施例，对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明，所应理解的是，以上所述仅为本发明的具体实施例而已，并不用于限定本发明的保护范围，凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求

- 1、一种二次电池，其特征在于，包括：电池负极、电解液、隔膜、电池正极以及用于封装的电池壳体；其中，
 - 5 电池负极包括负极集流体，不包含负极活性材料；
电解液包含酯类、砒类、醚类、腈类或烯烃类有机添加剂；
电池正极包括正极活性材料层，所述正极活性材料层包括正极活性材料，其中，所述正极活性材料包括具有层状晶体结构的石墨类材料、硫化物、氮化物、氧化物或碳化物。
- 10 2、一种二次电池，其特征在于，包括：电池负极、电解液、隔膜、电池正极以及用于封装的电池壳体；其中，
 - 电池负极包括负极集流体，不包含负极活性材料；
电解液包含酯类、砒类、醚类、腈类或烯烃类有机添加剂；
15 电池正极包括正极活性材料层，所述正极活性材料层包括正极活性材料，其中，所述正极活性材料由具有层状晶体结构的石墨类材料、硫化物、氮化物、氧化物或碳化物组成。
- 3、根据权利要求 1 或 2 所述的二次电池，其特征在于，所述负极集流体为导电材料，所述导电材料为铝、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰中的一种或前述的合金。
- 4、根据权利要求 3 所述的二次电池，其特征在于，所述负极集流体为铝。
- 20 5、根据权利要求 1 或 2 所述的二次电池，其特征在于，所述电解液的组分还包含溶剂、电解质；其中，所述溶剂为酯类、砒类或醚类有机溶剂；所述电解质为锂盐。
- 6、如权利要求 5 所述的二次电池，其特征在于，所述电解质选用六氟磷酸锂、四氟硼酸锂或高氯酸锂，且浓度范围为 0.1–10mol/L。
- 7、如权利要求 5 所述的二次电池，其特征在于，所述溶剂选用碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、二甲基砒或二甲醚。
- 25 8、如权利要求 7 所述的二次电池，其特征在于，所述溶剂为碳酸甲乙酯。
- 9、如权利要求 1 或 2 所述的二次电池，其特征在于，所述酯类、砒类、醚类、腈类或烯烃类有机添加剂，选用碳酸亚乙烯酯、亚硫酸亚乙酯、亚硫酸丙烯酯、硫酸亚乙酯、环丁基砒、1,3-二氧环戊烷、乙腈或长链烯烃，且添加量为 0.1-20%wt。

10、如权利要求 9 所述的二次电池，其特征在于，所述有机添加剂为碳酸亚乙烯酯，添加量为 2%wt。

11、根据权利要求 1 或 2 所述的新型二次电池，其特征在于，在所述正极活性材料中的所述石墨类材料，选用天然石墨、人造石墨或石墨片；

- 5 所述硫化物，选用二硫化钼、二硫化钨或二硫化钽；
 所述氮化物，选用六方氮化硼或碳掺杂六方氮化硼；
 所述氧化物，选用三氧化钼、三氧化钨或五氧化二钽；
 所述碳化物，选用碳化钛、碳化钽或碳化钼。

12、一种制备权利要求 1 至 11 中任一项所述的新型二次电池的方法，其特征在于，

10 包括：

 制备电池负极；

 配制电解液；

 制备隔膜；

 制备电池正极；

15 利用所述电池负极、电解液、隔膜、电池正极进行新型二次电池的组装。

20

25

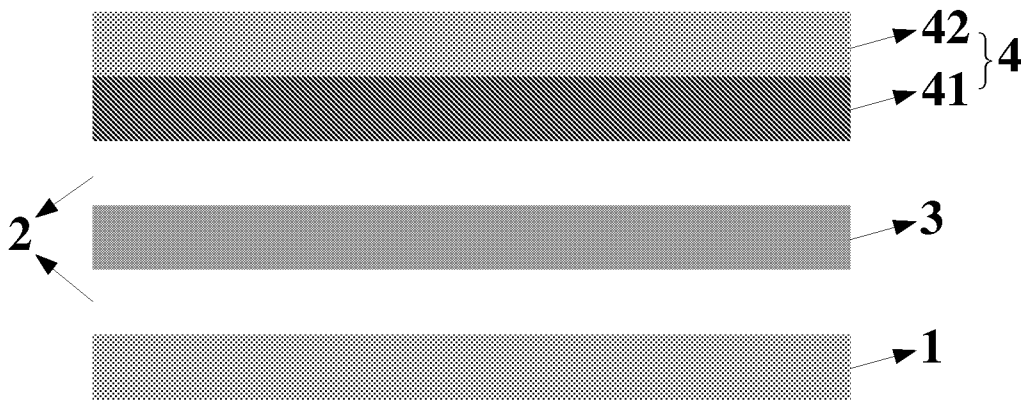


图 1

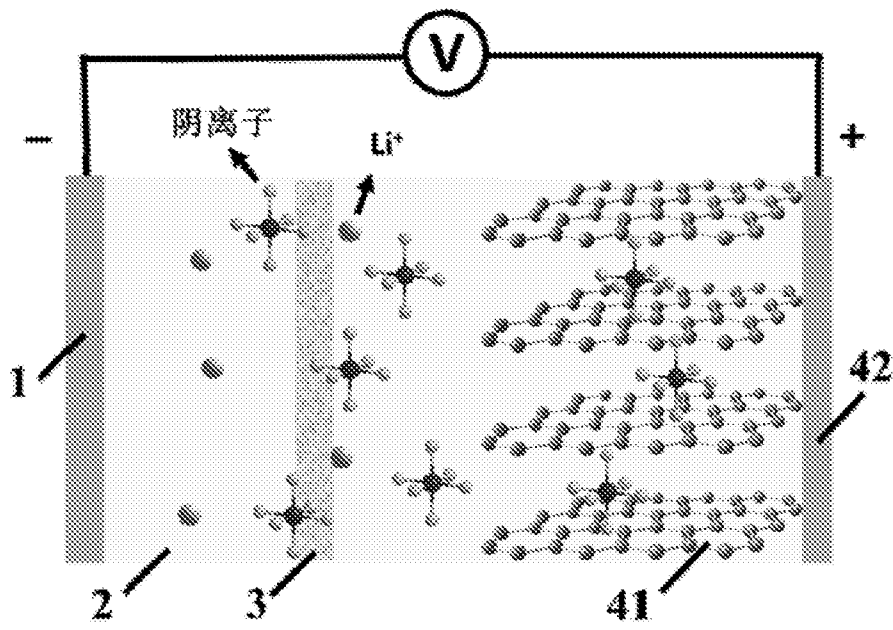


图 2

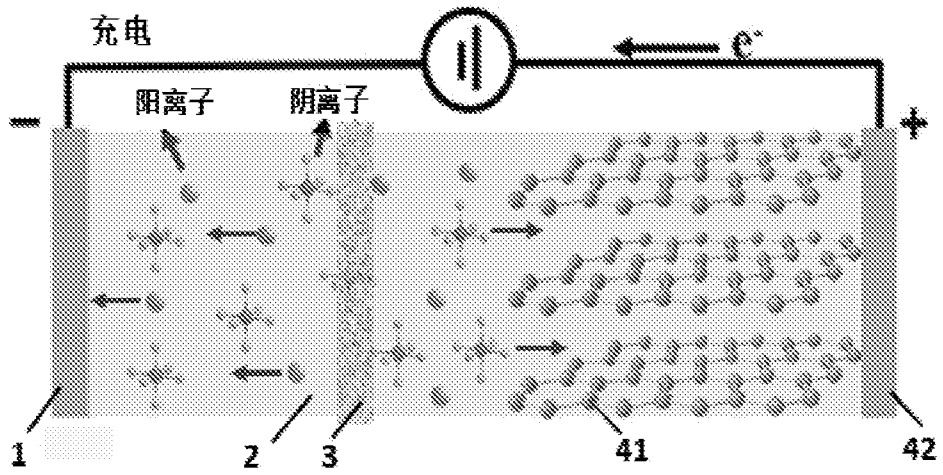


图 3

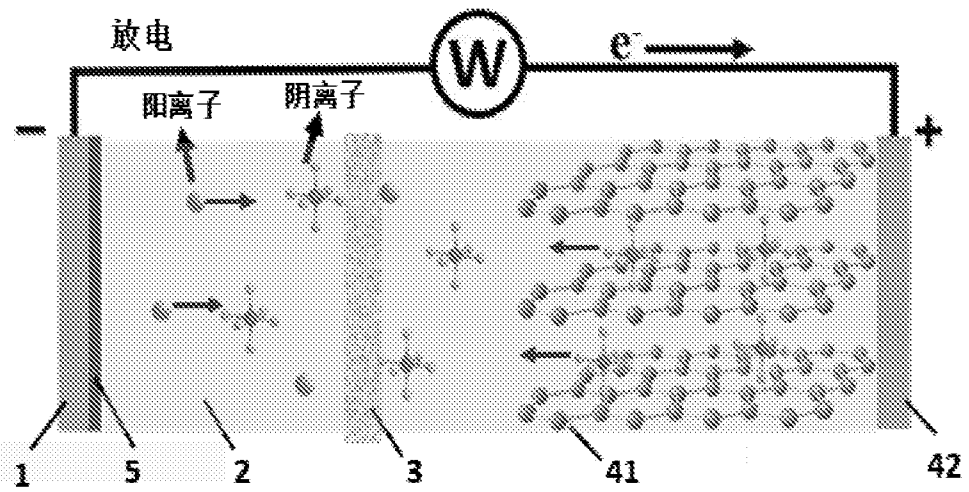


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/105533

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/48 (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)

CNPAT; WPI; EPODOC; GOOGLE; CNKI: layer, negative electrode, current collector, separate out, battery, lithium, anode, collector, separate, form, charge, aluminium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105449186 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 30 March 2016 (30.03.2016), description, paragraphs 0005-0047	1-12
E	CN 106340651 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 18 January 2017 (18.01.2017), description, paragraphs 0005-0078	1-12
A	CN 1755975 A (TOSHIBA CORPORATION), 05 April 2006 (05.04.2006), description, page 4, paragraph 1 to page 9, paragraph 5	1-12
A	CN 1505184 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.), 16 June 2004 (16.06.2004), the whole document	1-12
A	CN 104078704 A (NANJING ZHONGCHU NEW ENERGY CO., LTD.), 01 October 2014 (01.10.2014), the whole document	1-12
A	KR 20060098787 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.), 19 September 2006 (19.09.2006), the whole document	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
07 February 2017 (07.02.2017)

Date of mailing of the international search report
15 February 2017 (15.02.2017)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
JIAO, Yonghan
Telephone No.: (86-10) **62413983**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/105533

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105449186 A	30 March 2016	None	
CN 106340651 A	18 January 2017	None	
CN 1755975 A	05 April 2006	US 7901468 B2	08 March 2011
		US 7648537 B2	19 January 2010
		US 2010062343 A1	11 March 2010
		US 2006073388 A1	06 April 2006
		JP 4381273 B2	09 December 2009
		JP 2006107812 A	20 April 2006
		JP 2009081140 A	16 April 2009
CN 1505184 A	16 June 2004	CN 1326257 C	11 July 2007
		US 2005238956 A1	27 October 2005
		CN 101047239 A	03 October 2007
		KR 20040036439 A	30 April 2004
		KR 100477969 B1	23 March 2005
		JP 2004146361 A	20 May 2004
		KR 100521473 B	12 October 2005
CN 104078704 A	01 October 2014	CN 104078704 B	23 March 2016
KR 20060098787 A	19 September 2006	KR 100635735 B1	17 October 2006

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/48 (2010.01) 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>H01M</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>CNPAT; WPI; EPODOC; GOOGLE; CNKI: 电池, 层, 锂, 负极, 集电体, 析出, 充电, 铝, battery, lithium, anode, collector, separate, form, charge, aluminium</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 105449186 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2016年 3月 30日 (2016 - 03 - 30) 说明书第0005-0047段</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>E</td> <td>CN 106340651 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2017年 1月 18日 (2017 - 01 - 18) 说明书第0005-0078段</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1755975 A (株式会社东芝) 2006年 4月 5日 (2006 - 04 - 05) 说明书第4页第1段至第9页第5段</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1505184 A (三星SDI株式会社) 2004年 6月 16日 (2004 - 06 - 16) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104078704 A (南京中储新能源有限公司) 2014年 10月 1日 (2014 - 10 - 01) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 20060098787 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 2006年 9月 19日 (2006 - 09 - 19) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 105449186 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2016年 3月 30日 (2016 - 03 - 30) 说明书第0005-0047段	1-12	E	CN 106340651 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2017年 1月 18日 (2017 - 01 - 18) 说明书第0005-0078段	1-12	A	CN 1755975 A (株式会社东芝) 2006年 4月 5日 (2006 - 04 - 05) 说明书第4页第1段至第9页第5段	1-12	A	CN 1505184 A (三星SDI株式会社) 2004年 6月 16日 (2004 - 06 - 16) 全文	1-12	A	CN 104078704 A (南京中储新能源有限公司) 2014年 10月 1日 (2014 - 10 - 01) 全文	1-12	A	KR 20060098787 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 2006年 9月 19日 (2006 - 09 - 19) 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 105449186 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2016年 3月 30日 (2016 - 03 - 30) 说明书第0005-0047段	1-12																					
E	CN 106340651 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2017年 1月 18日 (2017 - 01 - 18) 说明书第0005-0078段	1-12																					
A	CN 1755975 A (株式会社东芝) 2006年 4月 5日 (2006 - 04 - 05) 说明书第4页第1段至第9页第5段	1-12																					
A	CN 1505184 A (三星SDI株式会社) 2004年 6月 16日 (2004 - 06 - 16) 全文	1-12																					
A	CN 104078704 A (南京中储新能源有限公司) 2014年 10月 1日 (2014 - 10 - 01) 全文	1-12																					
A	KR 20060098787 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 2006年 9月 19日 (2006 - 09 - 19) 全文	1-12																					
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																							
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																							
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2017年 2月 7日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2017年 2月 15日</p>																					
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN)</p> <p>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10) 62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>焦永涵</p> <p>电话号码 (86-10) 62413983</p>																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/105533

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	105449186	A	2016年 3月 30日	无			
CN	106340651	A	2017年 1月 18日	无			
CN	1755975	A	2006年 4月 5日	US	7901468	B2	2011年 3月 8日
				US	7648537	B2	2010年 1月 19日
				US	2010062343	A1	2010年 3月 11日
				US	2006073388	A1	2006年 4月 6日
				JP	4381273	B2	2009年 12月 9日
				JP	2006107812	A	2006年 4月 20日
				JP	2009081140	A	2009年 4月 16日
CN	1505184	A	2004年 6月 16日	CN	1326257	C	2007年 7月 11日
				US	2005238956	A1	2005年 10月 27日
				CN	101047239	A	2007年 10月 3日
				KR	20040036439	A	2004年 4月 30日
				KR	100477969	B1	2005年 3月 23日
				JP	2004146361	A	2004年 5月 20日
				KR	100521473	B	2005年 10月 12日
CN	104078704	A	2014年 10月 1日	CN	104078704	B	2016年 3月 23日
KR	20060098787	A	2006年 9月 19日	KR	100635735	B1	2006年 10月 17日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)