(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 11 月 28 日 (28.11.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/239162 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01) ***H01M 4/13*** (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/095367

(22) 国际申请日: 2023 年 5 月 19 日 (19.05.2023)

(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: 郭洁 (**GUO, Jie**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。韩昌隆 (**HAN, Changlong**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。张翠平 (**ZHANG, Cuiping**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。吴则利 (**WU, Zeli**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。王冠 (**WANG, Guan**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。蔡林华 (**CAI, Linhua**); 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: 北京市汉坤律师事务所 (**BEIJING HAN KUN LAW OFFICES**); 中国北京市东城区东长安街1号东方广场C1座9层, Beijing 100738 (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)。

(54) **Title:** LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 锂离子二次电池和用电装置

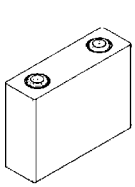


图 1

(57) **Abstract:** Provided are a lithium ion secondary battery (5) and an electric device. The lithium ion secondary battery (5) comprises an electrolyte; the electrolyte comprises alkali metal ions having an ion radius greater than a lithium ion radius, and a film-forming additive; on the basis of the total mass of the electrolyte, the mass content A of the alkali metal ions and the mass content B of the additive satisfy: $0.10 \leq B/A \leq 6\times10^{4}$. The lithium ion secondary battery (5) has lower direct current impedance and excellent cycle performance.

(57) 摘要: 提供了一种锂离子二次电池（5）和用电装置。锂离子二次电池（5）包括电解液，电解液包括离子半径大于锂离子半径的碱金属离子和成膜添加剂；基于电解液的总质量计，碱金属离子的质量含量A与添加剂的质量含量B满足：$0.10 \leq B/A \leq 6\times10^{4}$。锂离子二次电池（5）具有较低的直流阻抗和优异的循环性能。

WO 2024/239162 A1

[见续页]

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

锂离子二次电池和用电装置

技术领域

本申请涉及二次电池技术领域，尤其涉及一种锂离子二次电池和用电装置。

背景技术

近年来，二次电池广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域，并且对二次电池的电学性能的要求不断提升。

电解液的性能对二次电池的性能有关键性影响，因此，有必要研发电解液以提高二次电池的性能，以满足新一代电化学体系的应用需要。

发明内容

本申请的目的在于提供一种锂离子二次电池，旨在降低锂离子二次电池的直流阻抗，改善锂离子二次电池的功率性能和循环性能。

为了达到上述目的，本申请的第一方面提供了一种锂离子二次电池，包括电解液，所述电解液包括离子半径大于锂离子半径的碱金属离子和成膜添加剂；

基于所述电解液的总质量计，所述碱金属离子的质量含量 A 与所述添加剂的质量含量 B 满足：$0.10 \leq B/A \leq 6 \times 10^4$。

包括碱金属离子和成膜添加剂的电解液，有利于降低锂离子二次电池的直流阻抗、改善锂离子二次电池的金属枝晶现象，进而提升锂离子二次电池的功率性能和循环性能。一方面，电解液中引入金属离子半径大于锂离子半径的碱金属离子，便于在锂离子二次电池充放电过程中形成可供锂离子传输的良好通道，从而降低其锂离

子二次电池的直流阻抗；另一方面，电解液中引入包括成膜添加剂，有利于在负极极片和电解液之间的界面处形成均匀致密的无机 SEI 膜，能够有效地抑制金属枝晶，提升锂离子二次电池的安全性，并且无机 SEI 膜也能够进一步阻碍电解液与负极极片之间的界面副反应，提升锂离子二次电池的循环性能。此外，同时控制碱金属离子的质量含量 A 和成膜添加剂的质量含量 B 之间的关系满足 $0.10 \leqslant B/A \leqslant 6\times10^{4}$，不仅能够降低锂离子二次电池的直流阻抗，还可以进一步提升电池的功率性能和循环性能。

在任意实施方式中，所述锂离子二次电池包括负极极片，所述负极极片包括集流体和位于所述集流体至少一侧且至少包含负极活性材料的负极活性材料层，所述负极活性材料层的孔隙率 C 与所述碱金属离子在电解液总质量中的质量含量 A 之间满足：$10^{-6} \leqslant A/C \leqslant 0.035$，可选为 $5\times10^{-5} \leqslant A/C \leqslant 0.025$。

控制负极活性材料层的孔隙率和碱金属离子的质量含量之间具有合适的关系式，便于电解液更好更快地浸润负极极片，以使锂离子能够更好的传输，改善锂离子在传输过程中的浓差极化，提升锂离子二次电池的电学性能，以及改善金属枝晶的现象，兼顾锂离子二次电池的动力学和循环性能。

在任意实施方式中，基于所述电解液的总质量计，所述碱金属离子含量 A 与所述成膜添加剂的质量含量 B 满足：$0.14 \leq B/A \leq 2000$。

控制碱金属离子的质量含量 A 与成膜添加剂的质量含量 B 之间的关系满足上述关系，可以进一步降低锂离子二次电池的直流阻抗，以及提升电池的循环性能。

在任意实施方式中，所述碱金属离子包含 Na^{+}、K^{+}、Cs^{+}中的一种或多种。

上述碱金属离子均有利于锂离子的传输，改善电池的功率性能。

在任意实施方式中，基于所述电解液的总质量计，所述碱金属离子的质量含量 A 满足：$1ppm \leqslant A \leqslant 7000ppm$，可选为 $100ppm \leqslant A \leqslant 7000ppm$。

控制碱金属离子在合适的范围内，以提升电池的功率性能。

在任意实施方式中，所述电解液还包括阴离子，所述阴离子包括$PO_2F_2^-$、FSO_3^-、$DFOB^-$、BF_4^-、$DFOP^-$、BOB^-、PO_3F^{2-}中的一种或多种。

在一些实施方式中，基于所述电解液的总质量计，所述阴离子的质量含量大于0且小于等于5%，可选地，基于所述电解液的总质量计，所述阴离子的质量含量大于0且小于等于4%。

上述阴离子有助于改善二次电池的循环性能和循环寿命。譬如，对于包括锂过渡金属氧化物正极活性材料的正极极片，上述阴离子所含有的孤对电子能够与正极极片表面的锂离子结合，改变Li/Ni混排，稳定正极极片结构，改变正极极片表面电荷转移电阻（Rct），提升锂离子二次电池的循环性能和循环寿命；对于包括含锂磷酸盐正极活性材料的正极极片，上述阴离子可在负极极片表面形成致密的SEI膜，改善电池的寿命。

控制引阴离子的质量含量在合适的范围内，既能改善锂离子二次电池的循环性能，还有助于减少金属枝晶的形成。

在任意实施方式中，所述成膜添加剂包括氟代碳酸酯类化合物、硫酸酯类化合物、磺酸酯类化合物中的一种或多种。

成膜添加剂的加入有利于形成均匀致密的无机SEI膜，譬如，氟代碳酸酯类化合物能够在负极极片表面形成富含LiF、$LiCO_3$的无机SEI膜，硫酸酯类化合物能够在负极极片表面形成富含Li_2SO_4的无机SEI膜，磺酸酯类化合物能够在负极极片表面形成富含Li_2SO_3的无机SEI膜。无机SEI膜既可抑制金属枝晶的现象，又能阻碍电解液和正/负极极片的反应，改善锂离子二次电池的稳定性，提升其循环性能。

在任意实施方式中，所述氟代碳酸酯类化合物包括碳酸氟代亚乙酯、碳酸1,2-二氟亚乙酯、碳酸1,1-二氟亚乙酯、碳酸1,1,2-三氟亚乙酯、碳酸1,1,2,2-四氟亚乙酯、碳酸1-氟-2-甲基亚乙酯、碳酸1-氟-1-甲基亚乙酯、碳酸1,2-二氟-1-甲基亚乙酯、碳酸1,1,2-三氟-2-甲基亚乙酯或碳酸三氟甲基亚乙酯中的一种或多种，可选地包括碳酸氟代亚乙酯；

所述硫酸酯类化合物包括 4,4'-联硫酸乙烯酯、硫酸乙烯酯、硫酸二乙酯、硫酸二甲酯和 4,4-双(1,3,2-二氧杂硫杂环戊烷)-2,2,2,2-四氧化物中的一种或多种，可选地包括 4,4'-联硫酸乙烯酯、硫酸乙烯酯中的一种或多种；和/或，

所述磺酸酯类化合物包括 1,3-丙磺酸内酯、丙烯磺酸内酯、3-氟-1,3-丙磺酸内酯中的一种或多种，可选地包括 1,3-丙磺酸内酯。

上述氟代碳酸酯类化合物、硫酸酯类化合物、磺酸酯类化合物均可形成均匀致密的无机 SEI 膜。

在任意实施方式中，基于电解液的总质量计，所述成膜添加剂的质量含量 B 满足：0.1%≤B≤7%，可选为 0.1%≤B≤6%。

控制成膜添加剂的质量含量在合适的范围内，能够形成足够多的致密的无机 SEI 膜，抑制金属枝晶的生成，阻碍界面副反应，减少锂离子二次电池的副反应。

在任意实施方式中，所述负极活性材料层的孔隙率 C 为 20%~60%，可选为 20%~40%。

控制负极活性材料层的孔隙率在合适的范围内，既能够提高电解液对负极极片的浸润性，以便于锂离子更好地传输，改善锂离子在传输过程中的浓差极化，提升锂离子二次电池的电学性能，以及抑制枝晶的现象；还能降低孔隙率过大导致电解液与负极活性材料之间接触面积增加的风险，降低副反应的发生程度。

在任意实施方式中，基于电解液的总质量计，所述锂盐的质量含量为 8%~20%，可选为 8%~15%。

控制锂盐的质量含量在合适的范围内，有利于促进锂离子的迁移，降低锂离子二次电池的直流阻抗。

在任意实施方式中，所述锂盐包括第一锂盐和/或第二锂盐，所述第一锂盐和第二锂盐各自独立地包括 LiFSI、$LiPF_6$、$LiBF_4$、LiTFSI、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、LiBOB、LiDFOB、LiDFOP 中的一种或多种。在一些实施方式中，所述第一锂盐选自 LiFSI，所述第二锂盐选自 $LiPF_6$。

LiFSI 具有较大的阴离子，可有效地促进锂离子的迁移，以使锂

离子二次电池具有优异的锂离子迁移数，降低其直流阻抗和金属枝晶的析出，并且LiFSI本身对水不敏感，具有较好的热稳定性，能够进一步改善锂离子二次电池的安全性。$LiPF_6$的成膜热稳定性优于LiFSI。故，LiFSI和$LiPF_6$的搭配使用可兼顾其锂离子二次电池的电学性能和热稳定性能。

在一些实施方式中，LiFSI和$LiPF_6$的质量比不低于0.1且不超过5；可选地，LiFSI和$LiPF_6$的质量比不低于3且不超过5。

控制第一锂盐和第二锂盐的质量比在合适的范围内，以使锂离子二次电池具有优异的电学性能。

在任意实施方式中，所述电解液还包括溶剂，所述溶剂包括环状酯类溶剂和/或线性酯类溶剂；

所述环状酯类溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯中的一种或多种；

所述线性酯类溶剂包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸甲乙酯中、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸丁酯、乙酸异丙酯、乙酸异戊酯中的一种或多种。

上述溶剂均可与碱金属盐和成膜添加剂搭配使用，以使锂离子二次电池具有较低的直流阻抗和优异的循环性能。

在一些实施方式中，基于所述溶剂的总质量计，所述环状酯类溶剂的质量含量为 A，所述线性酯类溶剂的质量含量为（100%-A）。在一些实施方式中，所述 A 为 0~40%、2%~40%或者 5%~35%。

在任意实施方式中，基于溶剂的总质量计，所述环状酯类溶剂的质量含量为 2%~40%，可选为 5%~35%；所述线性酯类溶剂的质量含量为 50%~100%，可选为 60%~95%。

分别控制环状酯类溶剂和线性酯类溶剂的质量含量在合适的范围内，以使锂离子二次电池具有优异的电学性能和安全性。

在任意实施方式中，所述负极活性材料层包括人造石墨、天然石墨、软炭、硬炭、硅碳复合物、钛酸锂、硅氧复合物中的一种或多种。

包括上述负极活性材料的负极活性材料层均具有合适的孔隙率。

在任意实施方式中，所述锂离子二次电池包括正极极片，所述正极极片包括锂过渡金属氧化物正极活性材料、含锂磷酸盐正极活性材料中的一种或多种。

本申请第二方面还包括一种用电装置，包括本申请第一方面所述的锂离子二次电池。

附图说明

图 1 是本申请一实施方式的锂离子二次电池的示意图；

图 2 是图 1 所示的本申请一实施方式的锂离子二次电池的分解图；

图 3 是本申请一实施方式的电池模块的示意图；

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锂离子二次电池用作电源的用电装置的示意图。

附图标记说明：

1 电池包；2 上箱体；3 下箱体；4 电池模块；5 锂离子二次电池；51 壳体；52 电极组件；53 盖板。

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锂离子二次电池和用电装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细说明的情况。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。

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“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。

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(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（或存在）。

金属离子传输速率严重影响电池性能。譬如，对于锂电池，较低的锂离子传输速率可以导致锂电池直流阻抗的增加、循环性能的降低等不良现象。电解液中引入离子半径更大的其他金属离子可以在充放电过程中形成良好的通道，供锂离子传输，从而改善功率性能，但引入的其他金属离子由于具有比锂离子更大的电极电势，导致在沉积过程中更易于沉积形成更活泼的金属，更有甚者形成枝晶，严重影响电池的安全性。因此，需要设计一种新的电池，可以兼顾功率性能和循环性能。

[锂离子二次电池]

基于此，本申请提出了一种锂离子二次电池，该锂离子二次包括电解液，电解液包括离子半径大于锂离子半径的碱金属离子和成膜添加剂；基于电解液的总质量计，碱金属离子的质量含量 A 与添加剂的质量含量 B 满足：$0.10 \leq B/A \leq 6 \times 10^4$。

在本文中，术语“碱金属离子”是指碱金属的离子，包括但不限于 Na^+、K^+或 Cs^+。碱金属离子可以通过向电解液中添加碱金属盐而将碱金属离子引入二次电池中。

在本文中，术语“成膜添加剂”是指与金属锂反应可形成无机 SEI 膜的添加剂，包括但不限于氟代碳酸酯类化合物、硫酸酯类化合物或磺酸酯类化合物。

电解液中引入金属离子半径大于锂离子半径的碱金属离子，便于在锂离子二次电池充放电过程中形成可供锂离子传输的良好通道，从而降低其锂离子二次电池的直流阻抗。但是碱金属离子的加入容易在二次电池充放电过程中沉积形成金属枝晶。向电解液中引入成膜添加剂，有利于在负极极片和电解液之间的界面处形成均匀致密的无机 SEI 膜，能够有效地抑制金属枝晶，有助于避免或降低碱金属离子带来的风险隐患，改善锂离子二次电池的安全性；无机 SEI 膜同时能够进一步阻碍电解液与负极极片之间的界面副反应。碱金属离子和成膜添加剂的引入有助于同时提升锂离子二次电池的功率性能和循环性能。

在一些实施方式中，基于电解液的总质量计，碱金属离子的质量含量 A 与成膜添加剂的质量含量 B 满足 B/A 可选为 0.14、0.2、0.4、0.5、0.8、1、5、10、50、100、500、1000、2000、3000、4000、5000、6000、7000、8000、9000、1×10^4、1.5×10^4、2×10^4、2.5×10^4、3×10^4、3.5×10^4、4×10^4、4.5×10^4、5×10^4、5.5×10^4、6×10^4、或由上述任意两点构成的范围中的数值。

金属离子质量含量的测定可以采用本领域技术人员公知的检测方法，例如电感耦合等离子体技术，根据行业检测标准进行测定。

在一些实施方式中，基于电解液的总质量计，碱金属离子含量 A 与成膜添加剂的质量含量 B 满足：$0.2\leqslant B/A\leqslant5\times10^4$。在一些实施方式中，基于电解液的总质量计，所述碱金属离子含量 A 与所述成膜添加剂的质量含量 B 满足：$0.14\leqslant B/A\leqslant2000$。包括碱金属离子和成膜添加剂的电解液，有利于降低锂离子二次电池的直流阻抗、改善锂离子二次电池的金属枝晶现象，进而提升锂离子二次电池的功率性能和循环性能。

可以理解的是，由于以碱金属离子的还原态作为电极，其标准电极电势大于锂的标准电极电势，在锂离子二次电池放电过程中，碱金属离子更容易在负极极片侧析出相应的金属，更有甚者形成金属枝晶，严重影响锂离子二次电池的循环性能和安全性。因此，在电解液中加入成膜添加剂，有助于形成致密的无机 SEI 膜，抑制金属枝晶的形成，提高二次电池的安全性和循环性能。此外，同时控制碱金属离子的质量含量 A 和成膜添加剂的质量含量 B 之间的关系满足 $0.10\leqslant B/A\leqslant6\times10^4$，不仅能够降低锂二次电池的直流阻抗，还可以进一步提升电池的循环性能。

在一些实施方式中，锂离子二次电池包括负极极片，负极极片包括集流体和位于集流体至少一侧且至少包含负极活性材料的负极活性材料层，负极活性材料层的孔隙率 C 与碱金属离子在电解液总质量中的质量含量 A 之间满足：$10^{-6}\leqslant A/C\leqslant0.035$，可选为 $5\times10^{-5}\leqslant A/C\leqslant0.035$ 或者 $5\times10^{-5}\leqslant A/C\leqslant0.025$。

在一些实施方式中，负极活性材料层的孔隙率 C 与碱金属离子

在电解液总质量中的质量含量 A 的比值 A/C 可选为 10^{-6}、2×10^{-6}、5×10^{-6}、7×10^{-6}、10^{-5}、2×10^{-5}、5×10^{-5}、8×10^{-5}、10^{-4}、2×10^{-4}、5×10^{-4}、7×10^{-4}、0.001、0.002、0.005、0.008、0.01、0.015、0.02、0.025、0.03、0.035、或由上述任意两点构成的范围中的数值。

负极活性材料层的孔隙率可以通过负极极片膜层的压实密度进行调整，一般来说，压实密度提高可以降低材料层的孔隙率。

负极活性材料层的孔隙率可以通过任意公知手段测得，包括但不限于 BET。作为示例，例如，利用小分子直径的惰性气体如氦气或氮气，通过置换法精确测量得到待测样品的真实体积，并且结合玻尔定律（PV=nRT）得到待测样品的孔隙率。孔隙率 P=(V11-V12)/V11×100%，其中 V11 表示负极活性材料层的表观体积，V12 表示负极活性材料层的真实体积。

控制负极活性材料层的孔隙率和碱金属离子的质量含量关系式满足合适的范围时，便于电解液更好更快地浸润负极极片，以使锂离子能够更好的传输，改善锂离子在传输过程中的浓差极化，提升锂离子二次电池的电学性能，以及改善金属枝晶的现象，兼顾锂离子二次电池的动力学和循环性能。

在一些实施方式中，碱金属离子包含 Na^+、K^+、Cs^+中的一种或多种。在一些实施方式中，碱金属离子包含Na^+。在一些实施方式中，碱金属离子包含 K^+。在一些实施方式中，碱金属离子包含 Cs^+。在一些实施方式中，碱金属离子包含Na^+和Cs^+。

上述碱金属离子均有利于锂离子的传输，改善电池的功率性能。

在一些实施方式中，基于电解液的总质量计，碱金属离子的质量含量A满足：1ppm≤A≤7000ppm，可选为100ppm≤A≤7000ppm。在一些实施方式中，基于电解液的总质量计，碱金属离子的质量含量 A 可选为 1ppm、5ppm、10ppm、50ppm、100ppm、500ppm、1000ppm、2000ppm、3000ppm、4000ppm、5000ppm、6000ppm、7000ppm、或由上述任意两点构成的范围中的数值。

可以理解的是，电解液中碱金属离子可参与 SEI 膜的形成而消耗掉部分碱金属离子，导致电解液中的碱金属离子质量含量降低，

例如，电解液中碱金属离子的质量含量可为 1ppm，故，基于电解液的总质量计，碱金属离子的质量含量为 1ppm~7000ppm 都是本申请实施方式中所保护的范围。

控制碱金属离子在合适的范围内，以提升电池的功率性能。

在一些实施方式中，电解液还包括阴离子，阴离子包括 $PO_2F_2^-$、FSO_3^-、$DFOB^-$、BF_4^-、$DFOP^-$、BOB^-、PO_3F^{2-}中的一种或多种。在一些实施方式中，电解液中包括的所述阴离子可以与碱金属离子一同引入，或者通过电解液添加剂，例如包含上述阴离子之一的锂盐添加剂引入电解液中。

在一些实施方式中，基于电解液的总质量计，阴离子的质量含量大于 0 且小于等于 5%，可选地，基于电解液的总质量计，阴离子的质量含量大于 0 且小于等于 4%。在一些实施方式中，基于电解液的总质量计，阴离子的质量含量可选为 0.01%、0.02%、0.05%、0.1%、0.3%、0.5%、0.8%、1%、1.3%、1.5%、1.8%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、或由上述任意两点构成的范围中的数值。

电解液或二次电池的电解液中的阴离子质量含量可以通过本领域惯常使用的检测设备和方法进行检测，例如，通过核磁共振波谱法测试阴离子的质量含量。

在一些实施方式中，可以采用牛津仪器公司的台式核磁共振谱仪 X-Pulse 测试阴离子的质量含量，例如，按照本领域内通用的检测方法进行测试。

上述阴离子有助于改善二次电池的循环性能和循环寿命。譬如，对于包括锂过渡金属氧化物正极活性材料的正极极片，上述阴离子所含有的孤对电子能够与正极极片表面的锂离子结合，改变 Li/Ni 混排，稳定正极极片结构，改变正极极片表面电荷转移电阻（Rct），提升锂离子二次电池的循环性能和循环寿命；对于包括含锂磷酸盐正极活性材料的正极极片，上述阴离子可在负极极片表面形成致密的 SEI 膜，改善电池的寿命。

控制引阴离子的质量含量在合适的范围内，既能改善锂离子二

次电池的循环性能，还有助于减少金属枝晶的形成。

在一些实施方式中，成膜添加剂包括氟代碳酸酯类化合物、硫酸酯类化合物、磺酸酯类化合物中的一种或多种。

在一些实施方式中，成膜添加剂包括氟代碳酸酯类化合物。在一些实施方式中，成膜添加剂包括硫酸酯类化合物。在一些实施方式中，成膜添加剂包括磺酸酯类化合物。在一些实施方式中，成膜添加剂包括氟代碳酸酯类化合物和硫酸酯类化合物。在一些实施方式中，成膜添加剂包括氟代碳酸酯类化合物和磺酸酯类化合物。

成膜添加剂的加入有利于形成均匀致密的无机 SEI 膜，譬如，氟代碳酸酯类化合物能够在负极极片表面形成富含 LiF、$LiCO_3$ 的无机 SEI 膜，硫酸酯类化合物能够在负极极片表面形成富含 Li_2SO_4 的无机 SEI 膜，磺酸酯类化合物能够在负极极片表面形成富含 Li_2SO_3 的无机SEI膜。无机SEI膜既可抑制金属枝晶的现象，又能阻碍电解液和正/负极极片的反应，改善锂离子二次电池的稳定性，提升其循环性能。

在一些实施方式中，氟代碳酸酯类化合物包括碳酸氟代亚乙酯、碳酸 1,2-二氟亚乙酯、碳酸 1,1-二氟亚乙酯、碳酸 1,1,2-三氟亚乙酯、碳酸1,1,2,2-四氟亚乙酯、碳酸1-氟-2-甲基亚乙酯、碳酸1-氟-1-甲基亚乙酯、碳酸1,2-二氟-1-甲基亚乙酯、碳酸1,1,2-三氟-2-甲基亚乙酯或碳酸三氟甲基亚乙酯中的一种或多种，可选地包括碳酸氟代亚乙酯；

硫酸酯类化合物包括 4,4'-联硫酸乙烯酯、硫酸乙烯酯、硫酸二乙酯、硫酸二甲酯和 4,4-双(1,3,2-二氧杂硫杂环戊烷)-2,2,2,2-四氧化物中的一种或多种，可选地包括 4,4'-联硫酸乙烯酯、硫酸乙烯酯中的一种或多种；和/或，

磺酸酯类化合物包括 1,3-丙磺酸内酯、丙烯磺酸内酯、3-氟-1,3-丙磺酸内酯中的一种或多种，可选地包括 1,3-丙磺酸内酯。

上述氟代碳酸酯类化合物、硫酸酯类化合物、磺酸酯类化合物均可形成均匀致密的无机 SEI 膜。

在一些实施方式中，基于电解液的总质量计，成膜添加剂的质

量含量B满足：0.1%≤B≤7%，可选为0.1%≤B≤6%。

在一些实施方式中，基于电解液的总质量计，成膜添加剂的质量含量B可选为0.1%、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、或由上述任意两点构成的范围中的数值。

控制成膜添加剂的质量含量在合适的范围内，能够形成足够多的均匀致密的无机SEI膜，抑制枝晶，阻碍界面副反应，减少锂离子二次电池的副反应。

在一些实施方式中，负极活性材料层的孔隙率C为20%~60%，可选为20%~40%。

在一些实施方式中，负极活性材料层的孔隙率C可选为20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、或由上述任意两点构成的范围中的数值。

控制负极活性材料层的孔隙率在合适的范围内，既能够提高电解液对负极极片的浸润性，以便于锂离子更好的传输，改善锂离子在传输过程中的浓差极化，提升锂离子二次电池的电学性能，以及抑制枝晶的现象，又能降低孔隙率过大导致电解液与负极活性材料之间接触面积增加的风险，减小副反应的发生程度。

在一些实施方式中，基于电解液的总质量计，锂盐的质量含量为8%~20%，可选为9%~18%、8%~15%。

在一些实施方式中，基于电解液的总质量计，锂盐的质量含量为8%、9%、10%、12%、14%、15%、16%、18%、20%、或由上述任意两点构成的范围中的数值。

控制锂盐的质量含量在合适的范围内，有利于促进锂离子的迁移，降低锂离子二次电池的直流阻抗。

在一些实施方式中，锂盐包括第一锂盐和/或第二锂盐，第一锂盐和第二锂盐各自独立地选自LiFSI、$LiPF_6$、$LiBF_4$、LiTFSI、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、LiBOB、LiDFOB、LiDFOP中的一种。

在一些实施例中，锂盐包括第一锂盐。在一些实施例中，锂盐包括第二锂盐。在一些实施例中，锂盐包括第一锂盐和第二锂盐。

在一些实施方式中，第一锂盐选自 LiFSI。在一些实施方式中，第二锂盐选自 $LiPF_6$。

LiFSI 具有较大的阴离子，可有效地促进锂离子的迁移，以使锂离子二次电池具有优异的锂离子迁移数，降低其直流阻抗和金属枝晶的析出，并且 LiFSI 本身对水不敏感，具有较好的热稳定性，能够进一步改善锂离子二次电池的安全性。$LiPF_6$ 的成膜热稳定性优于 LiFSI。故，LiFSI 和 $LiPF_6$ 的搭配使用可兼顾其锂离子二次电池的电学性能和热稳定性能。

在一些实施方式中，第一锂盐 LiFSI 和第二锂盐 $LiPF_6$ 的质量比不低于 0.1 且不超过 5；可选地，所述第一锂盐 LiFSI 和所述第二锂盐 $LiPF_6$ 的质量比不低于 3 且不超过 5。

在一些实施方式中，第一锂盐和第二锂盐的质量比可选为 0.1、0.2、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、或由上述任意两点构成的范围中的数值。

控制第一锂盐和第二锂盐的质量比满足合适的范围，可以使锂离子二次电池具有优异的电学性能。

在一些实施方式中，电解液还包括溶剂，溶剂包括环状酯类溶剂和/或线性酯类溶剂；

环状酯类溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯中的一种或多种；

线性酯类溶剂包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸甲乙酯中、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸丁酯、乙酸异丙酯、乙酸异戊酯中的一种或多种。

上述溶剂均可与碱金属盐和成膜添加剂搭配使用，可以使锂离子二次电池具有较低的直流阻抗和优异的循环性能。

在一些实施方式中，基于所述溶剂的总质量计，所述环状酯类溶剂的质量含量为 A，所述线性酯类溶剂的质量含量为（100%-A）；其中，所述环状酯类溶剂的质量含量 A 为 0%~40%、2%~40%，或者 5%~35%。

在一些实施方式中，基于溶剂的总质量计，环状酯类溶剂的质

量含量为 2~40%，可选为 5%~35%；线性酯类溶剂的质量含量为 50%~100%，可选为 60%~95%。

在一些实施方式中，基于溶剂的总质量计，环状酯类溶剂的质量含量可选为 0、0.01%、1%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、或由上述任意两点构成的范围中的数值。基于溶剂的总质量计，线性酯类溶剂的质量含量为 50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100%、或由上述任意两点构成的范围中的数值。

分别控制环状酯类溶剂和线性酯类溶剂的质量含量在合适的范围内，以使锂离子二次电池具有优异的电学性能和安全性。

[正极极片]

正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极膜层，所述正极膜层包括正极活性材料。

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。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：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。但本申请并不限定于这些材料，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。

在一些实施方式中，正极的活性材料包括锂过渡金属氧化物正

极活性材料、含锂磷酸盐正极活性材料中的一种或多种。

在一些实施方式中，锂过渡金属氧化物具有如下所示的结构式：

$LiNi_xCo_yN_zM_{1-x-y-z}O_2$，

其中N选自Mn和Al，M选自Ni、Mn、Mg、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、Sr、V和Ti中的任意一种，$0<x<1$，$0\leq y\leq 1$，$0\leq z\leq 1$，$x+y+z\leq 1$。

在一些实施方式中，锂过渡金属氧化物包括锂钴氧化物（如$LiCoO_2$）、锂镍氧化物（如$LiNiO_2$）、锂锰氧化物（如$LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$）、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$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$（也可以简称为NCM333）、$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（也可以简称为NCM523）、$LiNi_{0.5}Co_{0.25}Mn_{0.25}O_2$（也可以简称为NCM211）、$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$（也可以简称为NCM622）、$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$（也可以简称为NCM811）、锂镍钴铝氧化物（如$LiNi_{0.85}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$）及其改性化合物等中的至少一种。

在一些实施方式中，含锂磷酸盐包括磷酸铁锂（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。

在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，所述粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、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-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括导电剂。作为示例，所述导电剂可以包括超导碳、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，可以通过以下方式制备正极极片：将上述用于制备正极极片的组分，例如正极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂（例如N-甲基吡咯烷酮）中，形成正极浆料；将正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷压等工序后，

即可得到正极极片。

[负极极片]

负极极片包括负极集流体和位于负极集流体至少一侧且至少包含负极活性材料的负极活性材料层。

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。

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。

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。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，负极活性材料包括人造石墨、天然石墨、软炭、硬炭、硅碳复合物、钛酸锂、硅氧复合物中的一种或多种。

在一些实施方式中，负极活性材料层还可选地包括粘结剂。所述粘结剂可选自丁苯橡胶（SBR）、聚丙烯酸（PAA）、聚丙烯酸钠（PAAS）、聚丙烯酰胺（PAM）、聚乙烯醇（PVA）、海藻酸钠（SA）、聚甲基丙烯酸（PMAA）及羧甲基壳聚糖（CMCS）中的至少一种。

在一些实施方式中，负极活性材料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，负极活性材料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。

[隔离膜]

在一些实施方式中，锂离子二次电池中还包括隔离膜。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。在隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料可以相同或不同。

在一些实施方式中，正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

在一些实施方式中，锂离子二次电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解液。

在一些实施方式中，锂离子二次电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。锂离子二次电池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。

本申请对锂离子二次电池的形状可以是圆柱形、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锂离子二次电池 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。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。锂离子二次电池 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。

在一些实施方式中，锂离子二次电池可以组装成电池模块，电池模块所含锂离子二次电池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 4。参照图 3，在电池模块 4 中，多个锂离子二次电池 5 可以是沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个锂离子二次电池 5 进行固定。

可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个锂离子二次电池 5 容纳于该容纳空间。

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。

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锂离子二次电池、电池模块、或电池包中的至少一种。锂离子二次电池、电池模块、或电池包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、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锂离子二次电池、电池模块或电池包。

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锂离子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。

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，可以采用锂离子二次电池作为电源。

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。

一、制备方法

实施例 1

1）电解液

在氩气气氛手套箱中（H_2O<0.1 ppm，O_2<0.1 ppm），将环状酯类溶剂碳酸乙烯酯与线性酯类溶剂碳酸二甲酯按照质量比 25:75 混合均匀，得到混合溶剂。然后加入锂盐六氟磷酸锂和双三氟甲烷磺酰亚胺锂（LiFSI 与 $LiPF_6$ 质量比为 3:1）溶解于上述混合溶剂中使锂盐的质量含量为 15%，搅拌均匀，随后加入碱金属盐 $NaPO_2F_2$ 和成膜添加剂 4,4'-联硫酸乙烯酯，混合均匀后得到电解液；其中，基于电解液的总质量计，碱金属离子 Na^+ 的质量含量为 30ppm，4,4'-联硫酸乙烯酯的质量含量为 2%。

2）正极极片的制备

将 1wt%聚偏二氟乙烯粘结剂充分溶解于 N-甲基吡咯烷酮中，再加入 1wt%炭黑导电剂与 98wt%锂过渡金属氧化物正极活性材料 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 搅拌混合均匀，得到正极浆料。将浆料均匀涂敷在集流体铝箔表面以制备正极膜层，然后转移到真空干燥箱中完全干燥。将干燥后的极片进行辊压、冲切，得到正极极片。

3)负极极片的制备

将负极活性材料人造石墨、导电剂碳黑、增稠剂羧甲基纤维素（CMC）、粘接剂丁苯橡胶（SBR）按照重量比 96:2:1:1 的比例进行

混合溶于去离子水中制成负极浆料，在真空搅拌机作用下获得负极浆料，再将浆料涂布在铜箔表面。最后转移到真空干燥箱中完全干燥，之后分切、模切，调整极片膜层的压实密度使负极活性材料的孔隙率为 40%，得到负极极片。

4）隔离膜

以聚丙烯膜作为隔离膜。

5）电池的制备

将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用，给裸电芯焊接极耳，并将裸电芯装入铝壳中，并在 80℃下烘烤除水，随即注入上述电解液并封口，得到不带电的电池。不带电的电池再依次经过静置、热冷压、化成、整形、容量测试等工序，获得实施例 1 的锂离子二次电池产品。

实施例 2~30

实施例 2~30 中的电池制备方法与实施例 1 基本相似，但是调整电解液、正极活性材料、负极活性材料的制备参数，具体参数如表 1 所示。

对比例 1

对比例 1 中的电池制备方法与实施例 1 基本相似，但是电解液中没有成膜添加剂，具体参数如表 1 所示。

对比例 2

对比例 2 中的电池制备方法与实施例 1 基本相似，但是电解液中没有加入碱金属盐，具体参数如表 1 所示。

对比例 3

对比例 3 中的电池制备方法与实施例 1 基本相似，但是电解液中没有加入碱金属盐和成膜添加剂，具体参数如表 1 所示。

对比例 4~5

对比例 4~5 中的电池制备方法与实施例 1 基本相似，但是调整了 B/A 的范围，具体参数如表 1 所示。

对比例 6~7

对比例 6~7 中的电池制备方法与实施例 28 基本相似，但是调整

了 B/A 的范围，具体参数如表 1 所示。

二、性能测试

1、负极极片性能测试

1）负极活性材料层孔隙率测试

利用惰性气体氦气或氮气，通过置换法精确测量得到待测样品的真实体积，结合玻尔定律（pV=nRT，p 为压强，V 为气体体积，T 为温度，n 为气体的物质的量，R 为摩尔气体常数）得到待测样品的孔隙率。孔隙率 P=(V11-V12)/V11×100%，其中 V11 表示负极活性材料层的表观体积，V12 表示负极活性材料层的真实体积。

2、电池性能测试

1）直流阻抗（DCR）测试

在-25℃下，调整单体电池荷电状态至 50%SOC，静置 30min，记录此时的电池电压为 U1(V)，采用 0.36C 放电 10s，记录此时的电池电压为 U2（V），对应电池的放电电流 I(mA)为 0.36×电池设计容量(mAh)。直流阻抗 DCR(mΩ)=(U1-U2)/I。

2）循环性能测试

循环性能测试过程如下：在 25℃下，将制备的电池以 2C 恒定电流充电至 4.25V，之后以 4.25V 恒压充电至电流降到 0.05C，静置 5min 后，以 1C 恒定电流放电至 2.5V，此为电池的首次充电/放电循环，此次的放电容量记为电池首次循环的放电容量（C1）；对上述同一个电池重复以上步骤，循环第 n 次后电池的过程容量（Cn），循环 n 圈后的容量保持率=Cn/C1×100%。记录循环容量保持率为 80%的循环圈数。对比例以及其他实施例的测试过程同上。

3）金属枝晶测试

将上述循环 n 圈后的电池在氩气气氛手套箱中（H_2O<0.1ppm，O_2<0.1ppm）进行拆解，目视观察负极极片表面形貌，确定是否有金属枝晶生成。负极极片无白点判定为金属枝晶情况无、负极极片有零星白点判定为金属枝晶情况轻微、负极极片有密密麻麻白点判定为金属枝晶情况严重。对比例以及其他实施例的测试过程同上。

3、碱金属离子质量含量的测定

电解液中碱金属离子的测试：取 10ml 上述制备的电解液，采用 Thermo Fisher Scientific 公司型号为 ICAP-7400 的电感耦合等离子体原子发射光谱法进行测试。当制备为二次电池时，从二次电池注液口取 10ml 游离电解液，采用上述方法检测。

三、各实施例、对比例测试结果分析

按照上述方法分别制备各实施例和对比例的电池，并测量各项性能参数，结果见下表 1 和表 2。

表 1

序号	电解液							
	添加剂					溶剂	锂盐	
	碱金属盐	碱金属离子的质量含量A (ppm)	成膜添加剂	质量含量B(%)	B/A	环状酯类溶剂：线性酯类溶剂（wt%:wt%）	$LiFSI:LiPF_6$ 质量比	锂盐的总质量含量
实施例1	$NaPO_2F_2$	30	4,4'-联硫酸乙烯酯	2	667	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例2	$NaPO_2F_2$	100	4,4'-联硫酸乙烯酯	2	200	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例3	$NaPO_2F_2$	5000	4,4'-联硫酸乙烯酯	2	4	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例4	$NaPO_2F_2$	7000	4,4'-联硫酸乙烯酯	2	3	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例5	$NaPO_2F_2$	5000	4,4'-联硫酸乙烯酯	0.1	0.2	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例6	$NaPO_2F_2$	5000	4,4'-联硫酸乙烯酯	1.0	2	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例7	$NaPO_2F_2$	5000	4,4'-联硫酸乙烯酯	6	12	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例8	$NaPO_2F_2$	5000	4,4'-联硫酸乙烯酯	7	14	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例9	KPO_2F_2	5000	4,4'-联硫酸乙烯酯	2	4.0	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例10	NaDFOB	5000	4,4'-联硫酸乙烯酯	2	4.0	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例11	$NaBF_4$	5000	4,4'-联硫酸乙烯酯	2	4.0	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例12	$NaPO_2F_2$	5000	碳酸氟代亚乙酯	2	4.0	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例13	$NaPO_2F_2$	5000	1,3-丙磺酸内酯	2	4.0	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例14	$NaPO_2F_2$	5000	4,4'-联硫酸乙烯酯:碳酸氟代亚乙酯(质量比1:1)	2	4.0	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例15	$NaPO_2F_2$	5000	4,4'-联硫酸乙烯酯	2	4.0	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例16	$NaPO_2F_2$	5000	4,4'-联硫酸乙烯酯	2	4.0	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例17	$NaPO_2F_2$	5000	4,4'-联硫酸乙烯酯	2	4.0	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	8%
实施例18	$NaPO_2F_2$	5000	4,4'-联硫酸乙烯酯	2	4.0	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	20%

实施例19	$NaPO_2F_2$	5000	4,4'-联硫酸乙烯酯	2	4.0	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	0.1	15%
实施例20	$NaPO_2F_2$	5000	4,4'-联硫酸乙烯酯	2	4.0	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	5	15%
实施例21	$NaPO_2F_2$	5000	4,4'-联硫酸乙烯酯	2	4.0	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例22	$NaPO_2F_2$	7000	4,4'-联硫酸乙烯酯	0.1	0.14	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例23	$NaPO_2F_2$	7000	4,4'-联硫酸乙烯酯	0.14	0.20	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例24	$NaPO_2F_2$	30	4,4'-联硫酸乙烯酯	5	1667	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例25	$NaPO_2F_2$	30	4,4'-联硫酸乙烯酯	6	2000	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例26	$NaPO_2F_2$	30	4,4'-联硫酸乙烯酯	2	667	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例27	$NaPO_2F_2$	7000	4,4'-联硫酸乙烯酯	2	3	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例28	$NaPO_2F_2$	5000	4,4'-联硫酸乙烯酯	2	4.0	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
实施例29	$NaPO_2F_2$	5000	4,4'-联硫酸乙烯酯	2	4.0	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（5:95）	3	15%
实施例30	$NaPO_2F_2$	5000	4,4'-联硫酸乙烯酯	2	4.0	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（35:65）	3	15%
对比例1	$NaPO_2F_2$	5000	/	/	/	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
对比例2	/	/	4,4'-联硫酸乙烯酯	2	/	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
对比例3	/	/	/	/	/	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
对比例4	$NaPO_2F_2$	7000	4,4'-联硫酸乙烯酯	0.01	0.01	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
对比例5	$NaPO_2F_2$	1	4,4'-联硫酸乙烯酯	8	80000.00	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
对比例6	$NaPO_2F_2$	7000	4,4'-联硫酸乙烯酯	0.01	0.01	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%
对比例7	$NaPO_2F_2$	1	4,4'-联硫酸乙烯酯	8	80000.00	碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯（25:75）	3	15%

表 2

序号	负极活性材料			正极活性材料	电池		
	物质	孔隙率 C	A/C (10^{-4})		直流阻抗/mΩ	循环圈数/圈	金属枝晶
实施例1	人造石墨	40%	0.75	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	9	1721	轻微
实施例2	人造石墨	40%	2.50	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	8.8	1720	无
实施例3	人造石墨	40%	125.00	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	8	1750	无
实施例4	人造石墨	40%	175.00	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	7.5	1785	无
实施例5	人造石墨	40%	125.00	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	7.8	1321	轻微
实施例6	人造石墨	40%	125.00	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	7.9	1551	无
实施例7	人造石墨	40%	125.00	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	9.5	1850	无
实施例8	人造石墨	40%	125.00	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	9.7	1850	无
实施例9	人造石墨	40%	125.00	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	8	1758	无
实施例10	人造石墨	40%	125.00	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	8	1729	无
实施例11	人造石墨	40%	125.00	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	8	1650	无
实施例12	人造石墨	40%	125.00	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	7.9	1711	无
实施例13	人造石墨	40%	125.00	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	8	1725	无
实施例14	人造石墨	40%	125.00	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	8	1750	无
实施例15	人造石墨	20%	250.00	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	8.3	1736	轻微
实施例16	人造石墨	60%	83.33	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	7.5	1815	无
实施例17	人造石墨	40%	125.00	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	8.5	1309	轻微
实施例18	人造石墨	40%	125.00	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	8.2	1550	无
实施例19	人造石墨	40%	125.00	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	8.1	1508	无
实施例20	人造石墨	40%	125.00	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	8.3	1738	无
实施例21	硅碳复合物	40%	125.00	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	9.5	1325	轻微
实施例22	人造石墨	30%	233.33	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	7.3	1527	轻微
实施例23	人造石墨	30%	233.33	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	7.3	1550	轻微
实施例24	人造石墨	40%	0.75	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	9.5	1636	无
实施例25	人造石墨	20%	1.50	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	9.6	1625	无
实施例26	人造石墨	60%	0.50	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	8	1820	无
实施例27	人造石墨	20%	350.00	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	7.8	1650	无
实施例28	人造石墨	40%	125.00	$LiFePO_4$	9.3	2025	无
实施例29	人造石墨	40%	125.00	$LiFePO_4$	9.8	2267	轻微
实施例30	人造石墨	40%	125.00	$LiFePO_4$	9.4	1836	无

对比例1	人造石墨	40%	125.00	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	7.8	809	严重
对比例2	人造石墨	40%	/	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	10.2	1109	严重
对比例3	人造石墨	40%	/	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	10	306	轻微
对比例4	人造石墨	40%	175.00	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	7.6	850	轻微
对比例5	人造石墨	40%	0.03	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	10	1334	轻微
对比例6	人造石墨	40%	175.00	$LiFePO_4$	8.9	1043	轻微
对比例7	人造石墨	40%	0.03	$LiFePO_4$	11.3	1456	严重

根据上述结果可知，实施例 1~30 中的锂离子二次电池均包括电解液，电解液包括离子半径大于锂离子半径的碱金属离子和成膜添加剂。其中，基于电解液的总质量计，碱金属离子的质量含量 A 与添加剂的质量含量 B 满足：$0.14 \leqslant B/A \leqslant 2000$。

从实施例 1~27 与对比例 1 的对比可见，本申请实施例中电解液包括成膜添加剂 4,4'-联硫酸乙烯酯，有利于提高电池循环容量保持率为 80%的循环圈数。从实施例 1~27 与对比例 2 的对比可见，本申请实施例中电解液包括离子半径大于锂离子半径的碱金属离子Na^+或K^+，有利于降低电池的直流阻抗。从实施例 1~27 与对比例 3 的对比可见，本申请实施例中电解液同时包括离子半径大于锂离子半径的碱金属离子和成膜添加剂，有利于降低电池的直流阻抗、提高电池循环容量保持率为 80%的循环圈数。

从实施例 1~16、实施例 22~27 与对比例 4~5，实施例 28~29 与对比例 6~7 的对比可见，基于电解液的总质量计，控制碱金属离子的质量含量 A 与添加剂的质量含量 B 满足：$0.14 \leqslant B/A \leqslant 2000$，有利于提升电池循环容量保持率为 80%的循环圈数。

从实施例 1~8 和实施例 23~25 中可见，基于电解液的总质量计，控制碱金属离子的质量含量 A 与添加剂的质量含量 B 满足：$0.2 \leq B/A \leq 2000$，可以降低电池的直流阻抗、提高循环容量保持率为 80%的电池循环圈数，兼顾电池的功率性能和循环性能。

从实施例 3、实施例 15~16 和实施例 26~27 中可见，控制负极活性材料层的孔隙率 C 与碱金属离子在电解液总质量中的质量含量 A 之间满足：$5\times10^{-5} \leq A/C \leq 0.035$，电池的直流阻抗和循环容量保持率为 80%的循环圈数均有所改善。从实施例 3、15~16、26 与实施例 27 的

对比可见，控制负极活性材料层的孔隙率 C 与碱金属离子在电解液总质量中的质量含量 A 之间满足：$5\times10^{-5}\leq A/C\leq0.025$，进一步有利于提升电池循环容量保持率为 80%的循环圈数。

从实施例 2~4 与实施例 1 的对比可见，基于电解液的总质量计，控制碱金属离子的质量含量 A 满足 100ppm≤A≤7000ppm，进一步降低电池的直流阻抗、提高电池循环容量保持率为 80%的循环圈数、以及改善电池的金属枝晶。

从实施例 5~8 中可见，基于电解液的总质量计，控制成膜添加剂的质量含量 B 满足：0.1%≤B≤7%，有助于降低电池直流阻抗和提高循环容量保持率为 80%的电池循环圈数。从实施例 5~7 与实施例 8 的对比可见，基于电解液的总质量计，进一步控制成膜添加剂的质量含量 B 满足：0.1%≤B≤6%，有利于进一步降低电池的直流阻抗，改善电池的功率性能。

从实施例 3、9 中可见，电解液中的碱金属离子包括 Na^+或 K^+，均有利于降低电池的直流阻抗和提高电池循环容量保持率为 80%的循环圈数、并改善电池的金属枝晶状况。

从实施例 3、实施例 12~14 中可见，电解液中的成膜添加剂包括 4,4'-联硫酸乙烯酯、碳酸氟代亚乙酯、1,3-丙磺酸内酯中的一种或多种，可以使电池获得有低的直流阻抗，提高电池的循环圈数、以及改善电池的金属枝晶。

从实施例 3、实施例 15~16 中可见，控制负极活性材料层的孔隙率 C 为 20%~60%，可以减少电池的直流阻抗和改善电池循环容量保持率为 80%的循环圈数。

从实施例 3、17~18 中可见，基于电解液的总质量计，控制锂盐的质量含量为 8%~20%，有助于改善电池的直流阻抗和电池循环容量保持率为 80%的循环圈数。从实施例 3、实施例 19~20 中可见，锂盐 LiFSI 与锂盐 $LiPF_6$ 的质量比不低于 0.1 且不超过 5 时，还有助于改善电池的金属枝晶。

从实施例 3、21 中可见，可以使用人造石墨或硅碳复合物作为负极活性材料层，从实施例 3、28 中可见，可以使用

$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$正极活性材料或$LiFePO_4$正极活性材料制备正极极片，有助于获得直流阻抗低、循环圈数高、金属枝晶状况改善的电池。

从实施例 28~29 中可见，基于溶剂的总质量计，控制环状酯类溶剂的质量含量为 5%~35%，线性酯类溶剂的质量含量为 65%~95%，有助于改善电池的直流阻抗和循环圈数。

需要说明的是，本申请不限定于上述实施方式。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内。

权 利 要 求 书

1、一种锂离子二次电池，其特征在于，包括电解液，所述电解液包括离子半径大于锂离子半径的碱金属离子和成膜添加剂；

基于所述电解液的总质量计，所述碱金属离子的质量含量 A 与所述成膜添加剂的质量含量 B 满足：$0.10 \leqslant B/A \leqslant 6\times10^{4}$。

2、根据权利要求 1 所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述锂离子二次电池包括负极极片，所述负极极片包括集流体和位于所述集流体至少一侧且至少包含负极活性材料的负极活性材料层，所述负极活性材料层的孔隙率 C 与所述碱金属离子在电解液总质量中的质量含量 A 之间满足：$10^{-6} \leqslant A/C \leqslant 0.035$，可选为 $5\times10^{-5} \leqslant A/C \leqslant 0.025$。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的锂离子二次电池，其特征在于，基于所述电解液的总质量计，所述碱金属离子含量 A 与所述成膜添加剂的质量含量 B 满足：$0.14 \leqslant B/A \leqslant 2000$。

4、根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述碱金属离子包含 Na^{+}、K^{+}、Cs^{+}中的一种或多种。

5、根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的锂离子二次电池，其特征在于，基于所述电解液的总质量计，所述碱金属离子的质量含量 A 满足：$1ppm \leqslant A \leqslant 7000ppm$，可选为 $100ppm \leqslant A \leqslant 7000ppm$。

6、根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述电解液还包括阴离子，所述阴离子包括 $PO_2F_2^{-}$、FSO_3^{-}、$DFOB^{-}$、BF_4^{-}、$DFOP^{-}$、BOB^{-}、PO_3F^{2-}中的一种或多种。

7、根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的锂离子二次电池，其特

征在于，所述成膜添加剂包括氟代碳酸酯类化合物、硫酸酯类化合物、磺酸酯类化合物中的一种或多种。

8、根据权利要求 7 所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述氟代碳酸酯类化合物包括碳酸氟代亚乙酯、碳酸 1,2-二氟亚乙酯、碳酸 1,1-二氟亚乙酯、碳酸 1,1,2-三氟亚乙酯、碳酸 1,1,2,2-四氟亚乙酯、碳酸 1-氟-2-甲基亚乙酯、碳酸 1-氟-1-甲基亚乙酯、碳酸 1,2-二氟-1-甲基亚乙酯、碳酸 1,1,2-三氟-2-甲基亚乙酯或碳酸三氟甲基亚乙酯中的一种或多种，可选地包括碳酸氟代亚乙酯；

所述硫酸酯类化合物包括 4,4'-联硫酸乙烯酯、硫酸乙烯酯、硫酸二乙酯、硫酸二甲酯和 4,4-双(1,3,2-二氧杂硫杂环戊烷)-2,2,2,2-四氧化物中的一种或多种，可选地包括 4,4'-联硫酸乙烯酯、硫酸乙烯酯中的一种或多种；和/或，

所述磺酸酯类化合物包括 1,3-丙磺酸内酯、丙烯磺酸内酯、3-氟-1,3-丙磺酸内酯中的一种或多种，可选地包括 1,3-丙磺酸内酯。

9、根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的锂离子二次电池，其特征在于，基于所述电解液的总质量计，所述成膜添加剂的质量含量 B 满足：0.1%≤B≤7%，可选为 0.1%≤B≤6%。

10、根据权利要求 2 至 9 中任一项所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述负极活性材料层的孔隙率 C 为 20%~60%，可选为 20%~40%。

11、根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的锂离子二次电池，其特征在于，基于电解液的总质量计，所述锂盐的质量含量为 8%~20%，可选为 8%~15%。

12、根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述锂盐包括第一锂盐、第二锂盐或二者的组合，所述

第一锂盐和所述第二锂盐各自独立地选自 LiFSI、$LiPF_6$、$LiBF_4$、LiTFSI、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、LiBOB、LiDFOB、LiDFOP 中的一种。

13、根据权利要求 12 所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述第一锂盐选自 LiFSI，所述第二锂盐选自 $LiPF_6$；

所述第一锂盐和所述第二锂盐的质量比不低于 0.1 且不超过 5；可选地，所述第一锂盐和所述第二锂盐的质量比不低于 3 且不超过 5。

14、根据权利要求 1 至 13 中任一项所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述电解液还包括溶剂，所述溶剂包括环状酯类溶剂和/或线性酯类溶剂；

所述环状酯类溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯中的一种或多种；

所述线性酯类溶剂包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸甲乙酯中、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸丁酯、乙酸异丙酯、乙酸异戊酯中的一种或多种。

15、根据权利要求 14 所述的锂离子二次电池，其特征在于，基于所述溶剂的总质量计，所述环状酯类溶剂的质量含量为 A，所述线性酯类溶剂的质量含量为（100%-A）；

其中，所述环状酯类溶剂的质量含量 A 为 2%~40%，可选为 5%~35%。

16、根据权利要求 2 至 15 中任一项所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述负极活性材料包括人造石墨、天然石墨、软炭、硬炭、硅碳复合物、钛酸锂、硅氧复合物中的一种或多种。

17、根据权利要求 1 至 16 中任一项所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述锂离子二次电池包括正极极片，所述正极极片包括

锂过渡金属氧化物正极活性材料、含锂磷酸盐正极活性材料中的一种或多种。

18、一种用电装置，其特征在于，包括权利要求 1 至 17 中任一项所述的锂离子二次电池。

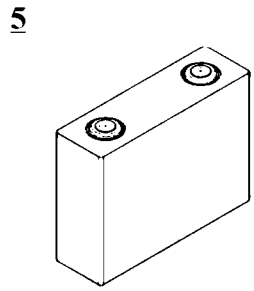


图 1

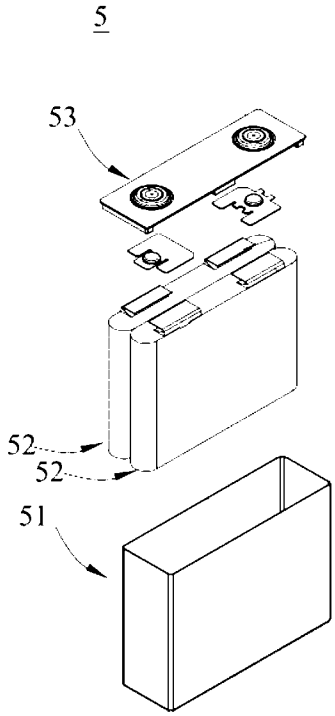


图 2

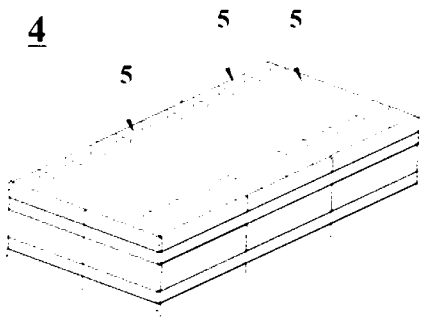


图 3

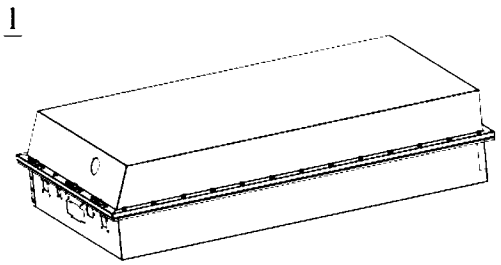


图 4

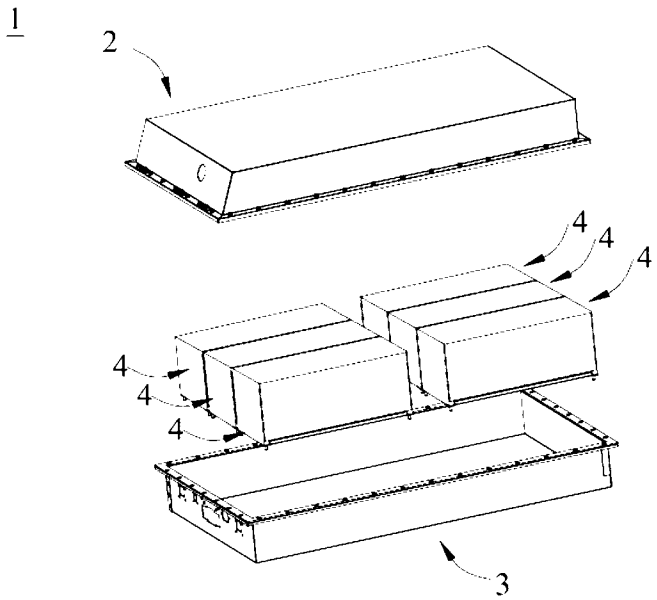


图 5

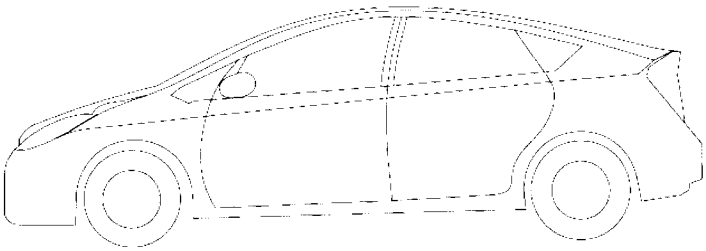


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/095367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i; H01M4/13(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)

CNABS, CNTXT, VEN, ENTXTC, ENTXT, CNKI: 电解液, 成膜, 碱金属, K+, Na+, Cs+, 钾, 钠, 铯, 负极, 孔, electrolyte, alkali metal, sodium, potassium, cesium, film, SEI, cathode, negative electrode, hole

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 110854432 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 28 February 2020 (2020-02-28) description, paragraphs 61-134	1-18
X	CN 103346349 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 09 October 2013 (2013-10-09) description, paragraphs 7-23	1-18
X	CN 105845983 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 August 2016 (2016-08-10) description, paragraphs 41-86	1-18
X	CN 106159324 A (SHANGHAI XIAOYUAN ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 23 November 2016 (2016-11-23) description, paragraphs 6-21	1-18
X	CN 107403958 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 28 November 2017 (2017-11-28) description, paragraphs 11-33	1-18

☑ 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
06 December 2023	**22 December 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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 113782725 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 10 December 2021 (2021-12-10) description, paragraphs 42-88	1-18
X	CN 115298875 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 04 November 2022 (2022-11-04) description, paragraphs 5-80	1-18
A	CN 105186034 A (ZHUHAI SMOOTHWAY ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 23 December 2015 (2015-12-23) entire document	1-18
A	CN 115810796 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 17 March 2023 (2023-03-17) entire document	1-18
A	KR 20190050265 A (SOULBRAIN CO., LTD.) 10 May 2019 (2019-05-10) entire document	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/095367

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 110854432 A	28 February 2020	CN 110854432 B	29 June 2021
CN 103346349 A	09 October 2013	CN 103346349 B	29 September 2017
CN 105845983 A	10 August 2016	US 2017301952 A1	19 October 2017
		US 11101498 B2	24 August 2021
		CN 105845983 B	21 February 2020
CN 106159324 A	23 November 2016	None	
CN 107403958 A	28 November 2017	None	
CN 113782725 A	10 December 2021	CN 113782725 B	16 August 2022
CN 115298875 A	04 November 2022	None	
CN 105186034 A	23 December 2015	None	
CN 115810796 A	17 March 2023	WO 2023045379 A1	30 March 2023
		KR 20230088783 A	20 June 2023
		EP 4231407 A1	23 August 2023
KR 20190050265 A	10 May 2019	KR 102118973 B1	05 June 2020
		US 2019131652 A1	02 May 2019
		US 10770749 B2	08 September 2020

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2023/095367

A. 主题的分类

H01M10/0567(2010.01)i；H01M10/0525(2010.01)i；H01M4/13(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））

CNABS, CNTXT, VEN, ENTXTC, ENTXT, CNKI: 电解液, 成膜, 碱金属, K+, Na+, Cs+, 钾,钠, 铯, 负极, 孔, electrolyte, alkali metal, sodium, potassium, cesium, film, SEI, cathode, negative electrode, hole

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 110854432 A (宁德新能源科技有限公司) 2020年2月28日 (2020 - 02 - 28) 说明书第61−134段	1−18
X	CN 103346349 A (宁德新能源科技有限公司) 2013年10月9日 (2013 - 10 - 09) 说明书第7−23段	1−18
X	CN 105845983 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2016年8月10日 (2016 - 08 - 10) 说明书第41−86段	1−18
X	CN 106159324 A (上海枭源能源科技有限公司) 2016年11月23日 (2016 - 11 - 23) 说明书第6−21段	1−18
X	CN 107403958 A (宁德新能源科技有限公司) 2017年11月28日 (2017 - 11 - 28) 说明书第11−33段	1−18
X	CN 113782725 A (宁德新能源科技有限公司) 2021年12月10日 (2021 - 12 - 10) 说明书第42−88段	1−18
X	CN 115298875 A (宁德新能源科技有限公司) 2022年11月4日 (2022 - 11 - 04) 说明书第5−80段	1−18

☑ 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

“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	国际检索报告邮寄日期
2023年12月6日	2023年12月22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	受权官员 孟珍 电话号码 (+86) 027−59371845

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 105186034 A (珠海市赛纬电子材料有限公司) 2015年12月23日 (2015 - 12 - 23) 全文	1-18
A	CN 115810796 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2023年3月17日 (2023 - 03 - 17) 全文	1-18
A	KR 20190050265 A (SOULBRAIN CO LTD) 2019年5月10日 (2019 - 05 - 10) 全文	1-18

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/095367

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	110854432	A	2020年2月28日	CN	110854432	B	2021年6月29日
CN	103346349	A	2013年10月9日	CN	103346349	B	2017年9月29日
CN	105845983	A	2016年8月10日	US	2017301952	A1	2017年10月19日
				US	11101498	B2	2021年8月24日
				CN	105845983	B	2020年2月21日
CN	106159324	A	2016年11月23日		无		
CN	107403958	A	2017年11月28日		无		
CN	113782725	A	2021年12月10日	CN	113782725	B	2022年8月16日
CN	115298875	A	2022年11月4日		无		
CN	105186034	A	2015年12月23日		无		
CN	115810796	A	2023年3月17日	WO	2023045379	A1	2023年3月30日
				KR	20230088783	A	2023年6月20日
				EP	4231407	A1	2023年8月23日
KR	20190050265	A	2019年5月10日	KR	102118973	B1	2020年6月5日
				US	2019131652	A1	2019年5月2日
				US	10770749	B2	2020年9月8日