



(10) 授权公告号 CN 114175338 B

(45) 授权公告日 2024.09.17

(21) 申请号 201980098832.2

(22) 申请日 2019.12.24

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114175338 A

(43) 申请公布日 2022.03.11

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.01.26

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/CN2019/127976 2019.12.24

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02021/127997 ZH 2021.07.01

(73) 专利权人 宁德时代新能源科技股份有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇  
新港路2号

(72) 发明人 梁成都 吴则利 陈培培 付成华

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理  
有限责任公司 11258  
专利代理师 徐启艳

(51) Int.Cl.  
H01M 10/056 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 104995785 A, 2015.10.21

审查员 陈剑锋

权利要求书2页 说明书11页 附图2页

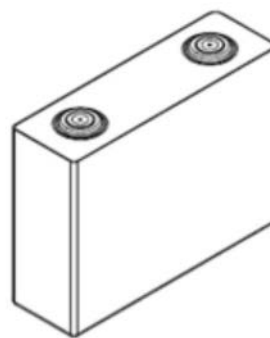
(54) 发明名称

二次电池及含有该二次电池的装置

(57) 摘要

本申请提供了一种二次电池及含有该二次电池的装置,所述二次电池包括电解液,所述电解液包括电解质盐和有机溶剂;所述电解质盐包括双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)和六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>);所述双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)在所述电解液中的体积摩尔浓度为0.8mol/L~1.2mol/L;所述六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)在所述电解液中的体积摩尔浓度为0.15mol/L~0.4mol/L;所述有机溶剂包括碳酸乙烯酯(EC),所述碳酸乙烯酯(EC)的含量在所述有机溶剂中的质量占比≤20%。

5



1. 一种二次电池,包括电解液,所述电解液包括电解质盐和有机溶剂;其中,所述电解质盐包括双氟磺酰亚胺锂LiFSI和六氟磷酸锂LiPF<sub>6</sub>;所述双氟磺酰亚胺锂LiFSI在所述电解液中的体积摩尔浓度为0.8mol/L~1.2mol/L;所述六氟磷酸锂LiPF<sub>6</sub>在所述电解液中的体积摩尔浓度为0.15mol/L~0.4mol/L;所述有机溶剂包括碳酸乙烯酯EC,所述碳酸乙烯酯EC的含量在所述有机溶剂中的质量占比≤20%;

所述电解液还包括添加剂,所述添加剂包括氟代碳酸乙烯酯FEC、硫酸乙烯酯DTD、1,3-丙烷磺内酯PS、1,3-丙烯基-磺酸内酯PST、丁二酸酐SA、二氟草酸硼酸锂LiDFOB、二氟双草酸磷酸锂LiDFOP、三(三甲基甲硅烷)磷酸酯TMSP、三(三甲基甲硅烷)硼酸酯TMSB中的一种或几种;

所述二次电池还包括负极极片,所述负极极片包括负极集流体以及设置于所述负极集流体至少一个表面上且包括负极活性材料的负极膜片,所述负极活性材料包括硅基材料,且所述硅基材料在所述负极活性材料中的重量占比≤40%;

所述二次电池包括正极极片,所述正极极片包括正极集流体以及设置于所述正极集流体至少一个表面上且包括正极活性材料的正极膜片,所述正极活性材料包括锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物中的一种或几种;所述正极活性材料包括通式为Li<sub>a</sub>Ni<sub>b</sub>Co<sub>c</sub>M<sub>d</sub>M'<sub>e</sub>O<sub>f</sub>A<sub>g</sub>或表面至少一部分设置有包覆层的Li<sub>a</sub>Ni<sub>b</sub>Co<sub>c</sub>M<sub>d</sub>M'<sub>e</sub>O<sub>f</sub>A<sub>g</sub>中的一种或几种,其中,0.8≤a≤1.2,0.5≤b<1,0<c<1,0<d<1,0≤e≤0.1,1≤f≤2,0≤g≤1,M选自Mn、Al中的一种或几种,M'选自Zr、Al、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti、B中的一种或几种,A选自N、F、S、Cl中的一种或几种。

2. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述双氟磺酰亚胺锂LiFSI在所述电解液中的体积摩尔浓度为0.9mol/L~1.2mol/L。

3. 根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,所述六氟磷酸锂LiPF<sub>6</sub>在所述电解液中的体积摩尔浓度为0.15mol/L~0.3mol/L。

4. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述双氟磺酰亚胺锂LiFSI与所述六氟磷酸锂LiPF<sub>6</sub>的体积摩尔浓度的比值为3~7:1。

5. 根据权利要求4所述的二次电池,其中,所述双氟磺酰亚胺锂LiFSI与所述六氟磷酸锂LiPF<sub>6</sub>的体积摩尔浓度的比值为4~6:1。

6. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述碳酸乙烯酯EC在所述有机溶剂中的质量占比≤15%。

7. 根据权利要求6所述的二次电池,其中,所述碳酸乙烯酯EC在所述有机溶剂中的质量占比≤10%。

8. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述有机溶剂还包括碳酸二甲酯DMC、碳酸二乙酯DEC、碳酸甲乙酯EMC中的一种或几种。

9. 根据权利要求8所述的二次电池,其中,所述有机溶剂还包括碳酸甲乙酯EMC,所述碳酸甲乙酯EMC在所述有机溶剂中的质量占比为60%~95%。

10. 根据权利要求9所述的二次电池,其中,所述碳酸甲乙酯EMC在所述有机溶剂中的质量占比为75%~95%。

11. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述电解液在25℃时的电导率为6.5mS/cm~9.5mS/cm。

12. 根据权利要求11所述的二次电池,其中,所述电解液在25°C时的电导率为7.0mS/cm~9.0mS/cm。

13. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述电解质盐在所述电解液中的体积摩尔浓度为1.0mol/L~1.4mol/L。

14. 根据权利要求13所述的二次电池,其中,所述电解质盐在所述电解液中的体积摩尔浓度为1.1mol/L~1.3mol/L。

15. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述负极活性材料还包括碳材料。

16. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述硅基材料在所述负极活性材料中的重量占比为15%~30%。

17. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述正极活性材料还包括锂镍氧化物、锂锰氧化物、磷酸铁锂、磷酸锰锂、磷酸锰铁锂、钴酸锂及其改性化合物中的一种或几种。

18. 一种用电装置,所述用电装置包括根据权利要求1-17任一项所述的二次电池。

## 二次电池及含有该二次电池的装置

### 技术领域

[0001] 本申请涉及电池技术领域,尤其涉及一种二次电池及含有该二次电池的装置。

### 背景技术

[0002] 随着化石能源的日益枯竭及环境污染的压力越来越大,新能源汽车得到了前所未有的重视和发展。二次电池由于具有高能量密度、高工作电压、无记忆效应等特点从而被广泛应用。

[0003] 对于应用于电动汽车的二次电池而言,客户对电池的长期可靠性以及续航里程提出了更高的要求。

[0004] 因此为满足新能源汽车对动力能源的性能需要,有必要提供一种具有良好综合性能的二次电池。

### 发明内容

[0005] 鉴于背景技术中存在的问题,本申请提供一种二次电池及含有该二次电池的装置,所述二次电池在较高能量密度的前提下,可同时兼具较好的高温循环性能及高温存储性能。

[0006] 为了达到上述目的,本申请第一方面提供一种二次电池,所述二次电池包括电解液,所述电解液包括电解质盐和有机溶剂;所述电解质盐包括双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)和六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ );所述双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)在所述电解液中的体积摩尔浓度为 $0.8\text{mol/L} \sim 1.2\text{mol/L}$ ;所述六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )在所述电解液中的体积摩尔浓度为 $0.15\text{mol/L} \sim 0.4\text{mol/L}$ ;所述有机溶剂包括碳酸乙烯酯(EC),所述碳酸乙烯酯(EC)的含量在所述有机溶剂中的质量占比 $\leq 20\%$ 。

[0007] 本申请的二次电池,电解液中的电解质盐同时包括特定含量的双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)和六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )、且有机溶剂包括特定含量的碳酸乙烯酯(EC),可以使二次电池同时兼顾较好的高温循环性能及高温存储性能。

[0008] 在本申请第一方面的任一实施方式中,双氟磺酰亚胺锂LiFSI在电解液中的体积摩尔浓度为 $0.9\text{mol/L} \sim 1.2\text{mol/L}$ 。当双氟磺酰亚胺锂LiFSI在电解液中的体积摩尔浓度在此范围内时,可以进一步改善电池的高温存储性能。

[0009] 在本申请第一方面的任一实施方式中,六氟磷酸锂 $\text{LiPF}_6$ 在电解液中的体积摩尔浓度为 $0.15\text{mol/L} \sim 0.3\text{mol/L}$ 。当六氟磷酸锂 $\text{LiPF}_6$ 在电解液中的体积摩尔浓度在此范围内时,会进一步改善电池的高温循环性能。

[0010] 在本申请第一方面的任一实施方式中,双氟磺酰亚胺锂LiFSI与六氟磷酸锂 $\text{LiPF}_6$ 的体积摩尔浓度的比值为 $3 \sim 7:1$ ,可选为 $4 \sim 6:1$ 。当二者的体积摩尔浓度比值进一步控制在所给范围内时,二者之间可以更好地发挥协同作用,使二次电池的高温循环性能及高温存储性能得到更好的改善。

[0011] 在本申请第一方面的任一实施方式中,碳酸乙烯酯EC在有机溶剂中的质量占比 $\leq$

15%。若EC的含量过高,则其分解产物在负极表面形成的SEI膜过厚,会在一定程度上恶化二次电池的直流阻抗。可选地,碳酸乙烯酯EC在有机溶剂中的质量占比 $\leq 10\%$ 。

[0012] 在本申请第一方面的任一实施方式中,有机溶剂还包括碳酸二甲酯DMC、碳酸二乙酯DEC、碳酸甲乙酯EMC中的一种或几种。

[0013] 在本申请第一方面的任一实施方式中,有机溶剂还包括碳酸甲乙酯EMC,碳酸甲乙酯EMC在有机溶剂中的质量占比为60%~95%,可选为75%~95%。

[0014] 在本申请第一方面的任一实施方式中,电解液还包括添加剂,添加剂包括氟代碳酸乙烯酯FEC、硫酸乙烯酯DTD、1,3-丙烷磺内酯PS、1,3-丙烯基-磺酸内酯PST、丁二酸酐SA、二氟草酸硼酸锂LiDFOB、二氟双草酸磷酸锂LiDFOP、三(三甲基甲硅烷)磷酸酯TMSP、三(三甲基甲硅烷)硼酸酯TMSB中的一种或几种。

[0015] 在本申请第一方面的任一实施方式中,电解液在25°C时的电导率为6.5mS/cm~9.5mS/cm。可选地,电解液在25°C时的电导率为7.0mS/cm~9.0mS/cm。

[0016] 在本申请第一方面的任一实施方式中,电解质盐在电解液中的体积摩尔浓度为1.0mol/L~1.4mol/L,可选为1.1mol/L~1.3mol/L。

[0017] 在本申请第一方面的任一实施方式中,二次电池包括负极极片,负极极片包括负极集流体以及设置于负极集流体至少一个表面上且包括负极活性材料的负极膜片,负极活性材料包括碳材料、硅基材料中的一种或几种。

[0018] 在本申请第一方面的任一实施方式中,负极活性材料包括硅基材料,且硅基材料在负极活性材料中的重量占比 $\leq 40\%$ 。可选地,硅基材料在负极活性材料中的重量占比为15%~30%。

[0019] 在本申请第一方面的任一实施方式中,二次电池包括正极极片,正极极片包括正极集流体以及设置于正极集流体至少一个表面上且包括正极活性材料的正极膜片,正极活性材料包括锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物中的一种或几种。锂镍钴锰氧化合物、锂镍钴铝氧化物作为二次电池的正极活性材料具有比容量高、循环寿命长等优点。

[0020] 可选地,正极活性材料包括通式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{M}'_e\text{O}_f\text{A}_g$ 或表面至少一部分设置有包覆层的 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{M}'_e\text{O}_f\text{A}_g$ 中的一种或几种,其中, $0.8 \leq a \leq 1.2$ , $0.5 \leq b < 1$ , $0 < c < 1$ , $0 < d < 1$ , $0 \leq e \leq 0.1$ , $1 \leq f \leq 2$ , $0 \leq g \leq 1$ ,M选自Mn、Al中的一种或几种,M'选自Zr、Al、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti、B中的一种或几种,A选自N、F、S、Cl中的一种或几种。通过对正极活性材料表面包覆改性能够进一步改善二次电池的循环性能。

[0021] 在本申请第一方面的任一实施方式中,正极活性材料还包括锂镍氧化物、锂锰氧化物、磷酸铁锂、磷酸锰锂、磷酸锰铁锂、钴酸锂及其改性化合物中的一种或几种。

[0022] 本申请的第二方面,提供一种装置,其包括本申请第一方面所述的二次电池。

[0023] 本申请的装置包括所述二次电池,因而至少具有与所述二次电池相同的优势。

## 附图说明

[0024] 图1是二次电池的一实施方式的示意图。

[0025] 图2是电池模块的一实施方式的示意图。

[0026] 图3是电池包的一实施方式的示意图。

[0027] 图4是图3的分解图。

- [0028] 图5是二次电池用作电源的装置的一实施方式的示意图。
- [0029] 其中,附图标记说明如下:
- [0030] 1 电池包
- [0031] 2 上箱体
- [0032] 3 下箱体
- [0033] 4 电池模块
- [0034] 5 二次电池

### 具体实施方式

[0035] 下面详细说明根据本申请的二次电池及含有该二次电池的装置。

[0036] 根据本申请第一方面的二次电池,所述二次电池包括电解液,所述电解液包括电解质盐和有机溶剂,其中,所述电解质盐包括双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)和六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ ),所述双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)在所述电解液中的体积摩尔浓度为 $0.8\text{mol/L} \sim 1.2\text{mol/L}$ ,所述六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )在所述电解液中的体积摩尔浓度为 $0.15\text{mol/L} \sim 0.4\text{mol/L}$ ,所述有机溶剂包括碳酸乙烯酯(EC),所述碳酸乙烯酯(EC)在所述有机溶剂中的质量占比 $\leq 20\%$ 。

[0037] 在根据本申请第一方面所述的二次电池中,发明人通过大量研究发现,当电解液同时满足电解质盐包括双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)和六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ ),所述双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)在所述电解液中的体积摩尔浓度为 $0.8\text{mol/L} \sim 1.2\text{mol/L}$ ,所述六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )在所述电解液中的体积摩尔浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 0.4\text{mol/L}$ ,且有机溶剂包括碳酸乙烯酯(EC),所述碳酸乙烯酯(EC)在所述有机溶剂中的质量占比 $\leq 20\%$ 时,在上述条件共同作用下,二次电池具有较好的高温循环性能及高温存储性能。

[0038] 发明人猜测产生上述有益效果的可能原因是因为将LiFSI和 $\text{LiPF}_6$ 联合为电解质盐使用,且将两者的体积摩尔浓度控制在特定范围内时,两者优势互补,可以有效缓解LiFSI在正极氧化给二次电池循环性能带来的影响;同时,在上述混合电解质盐的基础上,有机溶剂中还包括特定含量的碳酸乙烯酯(EC),既可以很好的解离上述混合电解质盐,又可以进一步改善电池的高温存储性能。

[0039] 在根据本申请第一方面的二次电池中,可选地,所述双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)在所述电解液中的体积摩尔浓度为 $0.9\text{mol/L} \sim 1.2\text{mol/L}$ 。当双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)在所述电解液中的体积摩尔浓度在此范围内时,可以进一步改善电池的高温存储性能。

[0040] 在根据本申请第一方面的二次电池中,可选地,所述六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )在所述电解液中的体积摩尔浓度为 $0.15\text{mol/L} \sim 0.3\text{mol/L}$ 。当六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )在所述电解液中的体积摩尔浓度在此范围内时,会进一步改善电池的高温循环性能。

[0041] 在根据本申请第一方面的二次电池中,可选地,所述碳酸乙烯酯(EC)在所述有机溶剂中的质量占比 $\leq 15\%$ 。若EC的含量过高,则其分解产物在负极表面形成的SEI膜过厚,会在一定程度上恶化二次电池的直流阻抗。更可选地,所述碳酸乙烯酯(EC)在所述有机溶剂中的质量占比 $\leq 10\%$ 。

[0042] 在根据本申请第一方面的二次电池中,可选地,所述双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)与所述六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )的体积摩尔浓度的比值为 $3 \sim 7:1$ 。当二者的体积摩尔浓度比值进一

步控制在所给范围内时,二者之间可以更好地发挥协同作用,使二次电池的高温循环性能及高温存储性能得到更好的改善。更可选地,所述双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)与所述六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)的体积摩尔浓度的比值为4~6:1。

[0043] 在根据本申请第一方面的二次电池中,进一步地,所述有机溶剂还包括碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)中的一种或几种。

[0044] 在根据本申请第一方面的二次电池中,可选地,所述有机溶剂还包括碳酸甲乙酯(EMC),所述碳酸甲乙酯(EMC)在所述有机溶剂中的质量占比为60%~95%,更可选为75%~95%。

[0045] 在根据本申请第一方面的二次电池中,所述电解液还包括添加剂,可选地,所述添加剂包括氟代碳酸乙烯酯(FEC)、硫酸乙烯酯(DTD)、1,3-丙烷磺内酯(PS)、1,3-丙烯基-磺酸内酯(PST)、丁二酸酐(SA)、二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)、二氟双草酸磷酸锂(LiDFOP)、三(三甲基甲硅烷)磷酸酯(TMSP)、三(三甲基甲硅烷)硼酸酯(TMSB)中的一种或几种。

[0046] 在根据本申请第一方面的二次电池中,可选地,所述电解液在25°C时的电导率为6.5mS/cm~9.5mS/cm;更可选地,所述电解液在25°C时的电导率为7.0mS/cm~9.0mS/cm。

[0047] 所述电解液在25°C时的电导率可以用本领域的公知方法进行测试,所采用的测试仪器可以是雷磁电导率设备仪。

[0048] 在根据本申请第一方面的二次电池中,可选地,所述电解质盐在所述电解液中的体积摩尔浓度为0.9mol/L~1.1mol/L。

[0049] 在根据本申请第一方面的二次电池中,所述二次电池还包括负极极片,所述负极极片包括负极集流体以及设置于负极集流体至少一个表面上且包括负极活性材料的负极膜片。

[0050] 在根据本申请第一方面的二次电池中,所述负极集流体的种类没有特别的限制,可根据实际需求进行选择。具体地,所述负极集流体可选自金属箔,例如:铜箔。

[0051] 在根据本申请第一方面的二次电池中,可选地,所述负极活性材料包括碳材料、硅基材料中的一种或几种。

[0052] 在根据本申请第一方面的二次电池中,所述碳材料可包括石墨、软碳、硬碳中的一种或几种;可选地,所述碳材料包括石墨,所述石墨选自人造石墨、天然石墨中的一种或几种。

[0053] 在根据本申请第一方面的二次电池中,所述硅基材料可包括硅单质、硅合金、硅氧化物、硅碳复合物、硅氮化合物中的一种或几种;可选地,所述硅基材料包括硅氧化物。

[0054] 在根据本申请第一方面的二次电池中,当所述负极活性材料包括硅基材料时,可选地,所述硅基材料在所述负极活性材料中的重量占比≤40%;更可选地,所述硅基材料在所述负极活性材料中的重量占比为15%~30%。

[0055] 在根据本申请第一方面的二次电池中,所述二次电池还包括正极极片,所述正极极片包括正极集流体以及设置于正极集流体至少一个表面上且包括正极活性材料的正极膜片。

[0056] 在根据本申请第一方面的二次电池中,所述正极集流体的种类没有具体的限制,可根据实际需求进行选择。具体地,所述正极集流体可选自金属箔,例如:铝箔。

[0057] 在根据本申请第一方面的二次电池中,可选地,所述正极活性材料包括锂镍钴锰

氧化合物、锂镍钴铝氧化物中的一种或几种。锂镍钴锰氧化合物、锂镍钴铝氧化物作为二次电池的正极活性材料具有比容量高、循环寿命长等优点。

[0058] 在根据本申请第一方面的二次电池中,可选地,所述正极活性材料包括通式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{M}'_e\text{O}_f\text{A}_g$ 或表面至少一部分设置有包覆层的 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{M}'_e\text{O}_f\text{A}_g$ 的材料中的一种或几种,其中, $0.8 \leq a \leq 1.2$ , $0.5 \leq b < 1$ , $0 < c < 1$ , $0 < d < 1$ , $0 \leq e \leq 0.1$ , $1 \leq f \leq 2$ , $0 \leq g \leq 1$ ,M选自Mn、Al中的一种或几种,M'选自Zr、Al、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti、B中的一种或几种,A选自N、F、S、Cl中的一种或几种。

[0059] 上述正极活性材料表面的包覆层可以是碳层、氧化物层、无机盐层或导电高分子层。通过对正极活性材料表面包覆改性能够进一步改善二次电池的循环性能。

[0060] 在根据本申请第一方面的二次电池中,进一步地,所述正极活性材料还可以包括锂镍氧化物(例如镍酸锂)、锂锰氧化物(例如尖晶石型锰酸锂、层状结构锰酸锂)、磷酸铁锂、磷酸锰锂、磷酸锰铁锂、钴酸锂及其改性化合物中的一种或几种。

[0061] 在根据本申请第一方面的二次电池中,所述二次电池还包括隔离膜,所述隔离膜的种类没有特别的限制,其可以是本领域中各种适用于锂离子电池的隔离膜。具体地,所述隔离膜可选自聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚偏氟乙烯膜以及它们的多层复合膜中的一种或几种。

[0062] 在一些实施例中,二次电池可以包括外包装,用于封装正极极片、负极极片和电解液。作为一个示例,正极极片、负极极片和隔离膜可经叠片或卷绕形成叠片结构的电极组件或卷绕结构的电极组件,电极组件封装在外包装内;电解液浸润于电极组件中。二次电池中电极组件的数量可以为一个或几个,可以根据需求来调节。

[0063] 在一些实施例中,二次电池的外包装可以是软包,例如袋式软包。软包的材质可以是塑料,如可包括聚丙烯PP、聚对苯二甲酸丁二醇酯PBT、聚丁二酸丁二醇酯PBS等中的一种或几种。二次电池的外包装也可以是硬壳,例如铝壳等。

[0064] 本申请对二次电池的形状没有特别的限制,其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。如图1是作为一个示例的方形结构的二次电池5。

[0065] 在一些实施例中,二次电池可以组装成电池模块,电池模块所含二次电池的数量可以为多个,具体数量可根据电池模块的应用和容量来调节。

[0066] 图2是作为一个示例的电池模块4。参照图2,在电池模块4中,多个二次电池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二次电池5进行固定。

[0067] 可选地,电池模块4还可以包括具有容纳空间的壳体,多个二次电池5容纳于该容纳空间。

[0068] 在一些实施例中,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根据电池包的应用和容量进行调节。

[0069] 图3和图4是作为一个示例的电池包1。参照图3和图4,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。

[0070] 本申请的第二方面提供一种装置,其包括本申请第一方面所述二次电池。所述二次电池可以用作所述装置的电源,也可以作为所述装置的能量存储单元。所述装置包括但

不限于是移动设备(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。

[0071] 所述装置可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

[0072] 图5是作为一个示例的装置。该装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该装置对二次电池高能量密度的需求,可以采用电池包或电池模块。

[0073] 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,可以采用二次电池作为电源。

[0074] 下面结合实施例,进一步阐述本申请。应理解,这些实施例仅用于说明本申请而不适用于限制本申请的范围。

[0075] 实施例1-24和对比例1-7的二次电池均按照下述方法制备

[0076] (1) 正极极片的制备

[0077] 将正极活性材料( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ )、粘结剂聚偏氟乙烯、导电剂Super P按照重量比98:1:1进行混合,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP),在真空搅拌机作用下搅拌至体系成均一透明状,获得正极浆料;将正极浆料均匀涂覆于铝箔上;将铝箔在室温晾干后转移至烘箱干燥,然后经过冷压、分切得到正极极片。

[0078] (2) 负极极片的制备

[0079] 将负极活性材料人造石墨与导电剂Super P、粘结剂SBR按照质量比96:2:2进行混合,加入去离子水,在真空搅拌机作用下获得负极浆料;将负极浆料均匀涂覆在负极集流体铜箔上;将铜箔在室温晾干后转移至烘箱干燥,然后经过冷压、分切得到负极极片。

[0080] (3) 电解液的制备

[0081] 在含水量 $<10\text{ppm}$ 的氩气气氛手套箱中,将各有机溶剂进行混合,接着将充分干燥的电解质盐溶解于有机溶剂中,然后在有机溶剂中加入添加剂(0.5%的FEC,1%的DTD),混合均匀,获得电解液。其中,各电解质盐的体积摩尔浓度、各有机溶剂的重量比如表1所示。在表1中,各电解质盐的体积摩尔浓度为基于电解液的总体积计算得到的体积摩尔浓度;各有机溶剂的含量为基于有机溶剂的总重量计算得到的重量百分数。上述添加剂的含量为基于电解液的总重量计算得到的重量百分数。

[0082] (4) 隔离膜的制备

[0083] 以聚乙烯膜作为隔离膜。

[0084] (5) 二次电池的制备:

[0085] 将正极极片、隔离膜、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,然后卷绕得到电极组件;将电极组件置于外包装中,将上述制备好的电解液注入到干燥后的电池中,经过真空封装、静置、化成、整形等工序,得到二次电池。

[0086] 实施例2-24和对比例1-7的二次电池的制备方法与实施例1类似,不同点在于:实施例2-24和对比例1-7调整了二次电池中电解液的配比(具体详见表1)。

[0087] 实施例25-48和对比例8-14的二次电池均按照下述方法制备

[0088] (1) 正极极片的制备

[0089] 将正极活性材料( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ )、粘结剂聚偏氟乙烯、导电剂Super P按照重

量比98:1:1进行混合,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP),在真空搅拌机作用下搅拌至体系成均一透明状,获得正极浆料;将正极浆料均匀涂覆于铝箔上;将铝箔在室温晾干后转移至烘箱干燥,然后经过冷压、分切得到正极极片。

[0090] (2) 负极极片的制备

[0091] 将负极活性材料氧化亚硅与人造石墨按质量比2:8混合后,再与导电剂Super P、粘结剂丙烯酸酯按照质量比92:2:6进行混合,加入去离子水,在真空搅拌机作用下获得负极浆料;将负极浆料均匀涂覆在负极集流体铜箔上;将铜箔在室温晾干后转移至烘箱干燥,然后经过冷压、分切得到负极极片。

[0092] (3) 电解液的制备

[0093] 在含水量<10ppm的氩气气氛手套箱中,将各有机溶剂进行混合,接着将充分干燥的电解质盐溶解于有机溶剂中,然后在有机溶剂中加入添加剂(8%的FEC,1%的SA,0.8%的TMSP),混合均匀,获得电解液。其中,各电解质盐的体积摩尔浓度、各有机溶剂的重量比如表1所示。在表2中,各电解质盐的体积摩尔浓度为基于电解液的总体积计算得到的体积摩尔浓度;各有机溶剂的含量为基于有机溶剂的总重量计算得到的重量百分数。上述添加剂的含量为基于电解液的总重量计算得到的重量百分数。

[0094] (4) 隔离膜的制备

[0095] 以聚乙烯膜作为隔离膜。

[0096] (5) 二次电池的制备:

[0097] 将正极极片、隔离膜、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,然后卷绕得到电极组件;将电极组件置于外包装中,将上述制备好的电解液注入到干燥后的电池中,经过真空封装、静置、化成、整形等工序,得到二次电池。

[0098] 实施例26-48和对比例8-14的二次电池的制备方法与实施例25类似,不同点在于:实施例26-48和对比例8-14调整了二次电池中电解液的配比(具体详见表2)。

[0099] 表1实施例1-24和对比例1-7的参数

[0100]

序号	有机溶剂 (重量比%)	电解质盐				
		种类	含量(mol/L)	种类	含量(mol/L)	LiFSI/LiPF <sub>6</sub> (摩尔比)
实施例 1	EC:EMC=5:95	LiFSI	0.8	LiPF <sub>6</sub>	0.2	4.0
实施例 2	EC:EMC=5:95	LiFSI	0.85	LiPF <sub>6</sub>	0.2	4.3
实施例 3	EC:EMC=5:95	LiFSI	0.9	LiPF <sub>6</sub>	0.2	4.5
实施例 4	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.0	LiPF <sub>6</sub>	0.2	5.0
实施例 5	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.05	LiPF <sub>6</sub>	0.2	5.3
实施例 6	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.1	LiPF <sub>6</sub>	0.2	5.5
实施例 7	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.2	LiPF <sub>6</sub>	0.2	6.0
实施例 8	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.2	LiPF <sub>6</sub>	0.15	8.0
实施例 9	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.1	LiPF <sub>6</sub>	0.15	7.3
实施例 10	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.1	LiPF <sub>6</sub>	0.25	4.4
实施例 11	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.1	LiPF <sub>6</sub>	0.3	3.7
实施例 12	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.05	LiPF <sub>6</sub>	0.15	7.0
实施例 13	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.05	LiPF <sub>6</sub>	0.25	4.2
实施例 14	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.05	LiPF <sub>6</sub>	0.3	3.5
实施例 15	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.05	LiPF <sub>6</sub>	0.35	3.0
实施例 16	EC:EMC=5:95	LiFSI	0.9	LiPF <sub>6</sub>	0.15	6.0
实施例 17	EC:EMC=5:95	LiFSI	0.9	LiPF <sub>6</sub>	0.25	3.6
实施例 18	EC:EMC=5:95	LiFSI	0.9	LiPF <sub>6</sub>	0.3	3.0
实施例 19	EC:EMC=5:95	LiFSI	0.9	LiPF <sub>6</sub>	0.35	2.6
实施例 20	EC:EMC=5:95	LiFSI	0.9	LiPF <sub>6</sub>	0.4	2.3
实施例 21	EC:EMC:DEC=20:60:20	LiFSI	1.1	LiPF <sub>6</sub>	0.2	5.5
实施例 22	EC:EMC:DEC=15:65:20	LiFSI	1.1	LiPF <sub>6</sub>	0.2	5.5
实施例 23	EC:EMC=10:90	LiFSI	1.1	LiPF <sub>6</sub>	0.2	5.5
实施例 24	EC:EMC:DMC=5:85:10	LiFSI	1.1	LiPF <sub>6</sub>	0.2	5.5
对比例 1	EC:EMC:DMC=30:50:20	LiFSI	1.1	LiPF <sub>6</sub>	0.2	5.5
对比例 2	EC:EMC=30:70	LiFSI	1.1	LiPF <sub>6</sub>	0.2	5.5
对比例 3	EC:EMC=5:95	/	/	LiPF <sub>6</sub>	1.2	/
对比例 4	EC:EMC=5:95	LiFSI	0.5	LiPF <sub>6</sub>	0.8	0.6
对比例 5	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.25	LiPF <sub>6</sub>	0.15	8.3
对比例 6	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.2	LiPF <sub>6</sub>	0.1	12.0
对比例 7	EC:EMC=5:95	LiFSI	0.8	LiPF <sub>6</sub>	0.5	1.6

[0101] 表2实施例25-48和对比例8-14的参数

序号	有机溶剂 (重量比%)	电解质盐				
		种类	含量(mol/L)	种类	含量(mol/L)	LiFSI/LiPF <sub>6</sub> (摩尔比)
实施例 25	EC:EMC=5:95	LiFSI	0.8	LiPF <sub>6</sub>	0.2	4.0
实施例 26	EC:EMC=5:95	LiFSI	0.85	LiPF <sub>6</sub>	0.2	4.3
实施例 27	EC:EMC=5:95	LiFSI	0.9	LiPF <sub>6</sub>	0.2	4.5
实施例 28	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.0	LiPF <sub>6</sub>	0.2	5.0
实施例 29	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.05	LiPF <sub>6</sub>	0.2	5.3
实施例 30	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.1	LiPF <sub>6</sub>	0.2	5.5
实施例 31	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.2	LiPF <sub>6</sub>	0.2	6.0
实施例 32	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.2	LiPF <sub>6</sub>	0.15	8.0
实施例 33	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.1	LiPF <sub>6</sub>	0.15	7.3
实施例 34	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.1	LiPF <sub>6</sub>	0.25	4.4
实施例 35	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.1	LiPF <sub>6</sub>	0.3	3.7
实施例 36	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.05	LiPF <sub>6</sub>	0.15	7.0
实施例 37	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.05	LiPF <sub>6</sub>	0.25	4.2
实施例 38	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.05	LiPF <sub>6</sub>	0.3	3.5
实施例 39	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.05	LiPF <sub>6</sub>	0.35	3.0
实施例 40	EC:EMC=5:95	LiFSI	0.9	LiPF <sub>6</sub>	0.15	6.0
实施例 41	EC:EMC=5:95	LiFSI	0.9	LiPF <sub>6</sub>	0.25	3.6
实施例 42	EC:EMC=5:95	LiFSI	0.9	LiPF <sub>6</sub>	0.3	3.0
实施例 43	EC:EMC=5:95	LiFSI	0.9	LiPF <sub>6</sub>	0.35	2.6
实施例 44	EC:EMC=5:95	LiFSI	0.9	LiPF <sub>6</sub>	0.4	2.3
实施例 45	EC:EMC:DEC=20:60:20	LiFSI	1.1	LiPF <sub>6</sub>	0.2	5.5
实施例 46	EC:EMC:DEC=15:65:20	LiFSI	1.1	LiPF <sub>6</sub>	0.2	5.5
实施例 47	EC:EMC=10:90	LiFSI	1.1	LiPF <sub>6</sub>	0.2	5.5
实施例 48	EC:EMC:DMC=5:85:10	LiFSI	1.1	LiPF <sub>6</sub>	0.2	5.5
对比例 8	EC:EMC:DMC=30:50:20	LiFSI	1.1	LiPF <sub>6</sub>	0.2	5.5
对比例 9	EC:EMC=30:70	LiFSI	1.1	LiPF <sub>6</sub>	0.2	5.5
对比例 10	EC:EMC=5:95	/	/	LiPF <sub>6</sub>	1.2	/
对比例 11	EC:EMC=5:95	LiFSI	0.5	LiPF <sub>6</sub>	0.8	0.6
对比例 12	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.25	LiPF <sub>6</sub>	0.15	8.3
对比例 13	EC:EMC=5:95	LiFSI	1.2	LiPF <sub>6</sub>	0.1	12.0
对比例 14	EC:EMC=5:95	LiFSI	0.8	LiPF <sub>6</sub>	0.5	1.6

[0102]

[0103] 接下来说明二次电池的测试过程

[0104] (1) 高温循环性能测试

[0105] 在45℃下,将二次电池以1C恒流充电至4.25V,再以4.25V恒压充电至电流为0.05C,静置5min,再用1C恒流放电至截止电压下限(表1中各实施例及对比例取2.8V;表2中各实施例及对比例取2.5V),此为二次电池的首次充电/放电循环,此次的放电容量记为二次电池首次循环的放电容量,按照上述方法将二次电池进行800次循环充电/放电,得到二次电池循环800次后的放电容量。

[0106] 二次电池45℃循环800次后的容量保持率(%)=(二次电池循环800次后的放电容量/二次电池首次循环的放电容量)×100%。

[0107] (2) 高温存储性能测试

[0108] 在60℃下,将二次电池以0.5C恒流充电至4.25V,再以4.25V恒压充电至电流为0.05C,用排水法测试此时锂离子电池的体积并记为V<sub>1</sub>;之后将二次电池放入60℃的恒温

箱, 储存30天后取出, 测试此时二次电池的体积并记为 $V_2$ 。

[0109] 二次电池60°C存储30天后的体积膨胀率(%) =  $[(V_2 - V_1) / V_1] \times 100\%$  表3实施例1-24和对比例1-7的性能测试结果

[0110]

序号	45°C循环800次后的容量保持率/%	60°C存储30天后的体积膨胀率%
实施例1	83.1	9.45
实施例2	83.0	9.37
实施例3	83.6	9.12
实施例4	84.9	8.71
实施例5	84.2	8.34
实施例6	83.9	8.37
实施例7	80.5	8.41
实施例8	81.5	9.63
实施例9	82.1	9.07
实施例10	82.0	10.07
实施例11	80.6	10.35
实施例12	84.5	9.99
实施例13	83.9	9.09
实施例14	83.2	9.38
实施例15	81.7	9.72
实施例16	82.9	8.99
实施例17	82.5	9.25
实施例18	82.2	9.37
实施例19	81.5	9.72
实施例20	82.4	9.95
实施例21	81.5	12.84
实施例22	80.1	11.94
实施例23	82.9	10.95
实施例24	83.1	9.82
对比例1	74.5	17.14
对比例2	76.9	15.65
对比例3	80.1	12.76
对比例4	75.0	21.26
对比例5	72.5	12.57
对比例6	73.7	16.17
对比例7	76.8	19.59

[0111] 表4实施例25-48和对比例8-14的性能测试结果

[0112]

序号	45°C循环800次后的容量保持率/%	60°C存储30天后的体积膨胀率%
实施例25	80.1	11.42
实施例26	80.1	11.35

实施例27	80.6	11.10
实施例28	82.1	10.68
实施例29	81.3	10.32
实施例30	80.9	10.35
实施例31	77.8	10.38
实施例32	78.3	11.59
实施例33	79.6	11.04
实施例34	78.9	12.03
实施例35	77.6	12.31
实施例36	81.9	11.99
实施例37	81.3	11.07
实施例38	80.5	11.34
实施例39	78.5	11.67
实施例40	80.1	10.95
实施例41	79.2	11.21
实施例42	78.9	11.33
实施例43	78.1	11.67
实施例44	79.1	11.91
实施例45	78.1	14.80
实施例46	77.3	13.90
实施例47	80.1	12.89
实施例48	79.7	11.77
对比例8	70.1	20.10
对比例9	73.5	18.60
对比例10	76.1	15.70
对比例11	71.8	24.21
对比例12	68.2	15.52
对比例13	69.5	20.12
对比例14	72.5	23.15

[0113] 从表3和表4的测试结果分析可知,实施例1-24与对比例1-7相比、实施例25-48与对比例8-14相比,本申请实施例1-48的电解质盐包括双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)和六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ ),所述双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)在所述电解液中的体积摩尔浓度为 $0.8\text{mol/L} \sim 1.2\text{mol/L}$ ,所述六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )在所述电解液中的体积摩尔浓度为 $0.15\text{mol/L} \sim 0.4\text{mol/L}$ ,且有机溶剂包括碳酸乙烯酯(EC),所述碳酸乙烯酯(EC)在所述有机溶剂中的质量占比 $\leq 20\%$ ,在上述电解质盐和有机溶剂的共同作用下,本申请的二次电池可以同时兼顾较好的高温循环性能及高温存储性能。而当二次电池不满足本申请的上述条件时,对比例1-7与实施例1-24相比、对比例8-14与实施例25-48相比,相对地无法同时兼顾高温循环性能和高温存储性能。

5

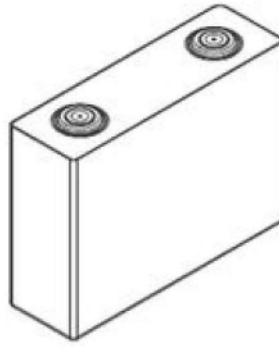


图1

4

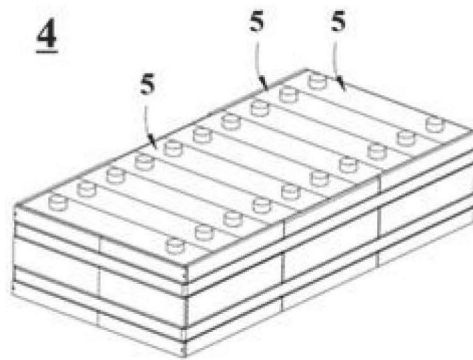


图2

1

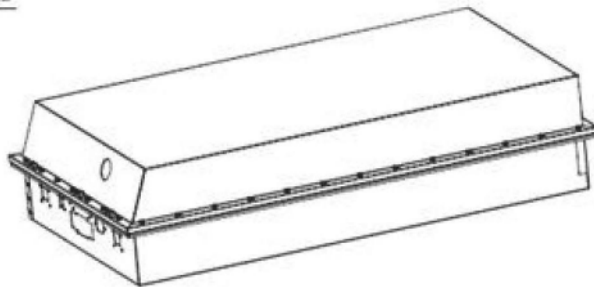


图3

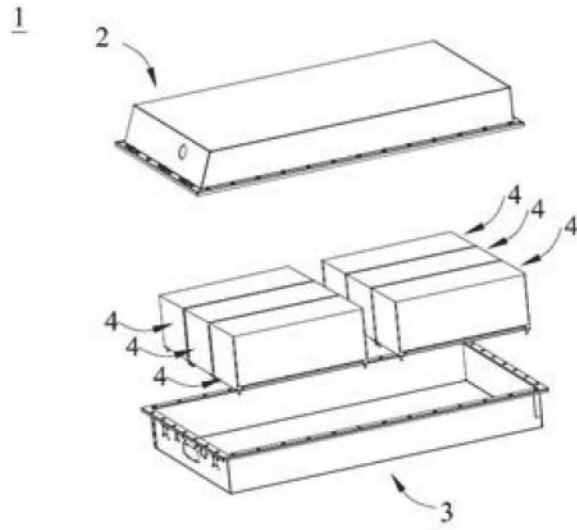


图4

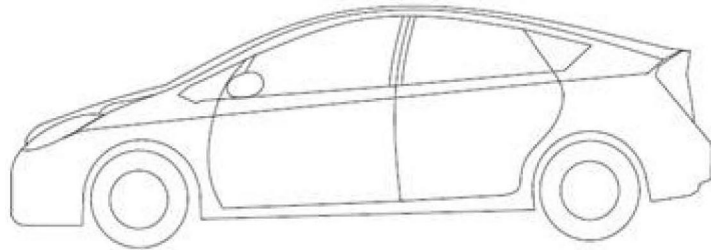


图5