

# (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  
2022 年 10 月 6 日 (06.10.2022)



(10) 国际公布号  
**WO 2022/205135 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
*H01M 4/13* (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/084577
- (22) 国际申请日: 2021 年 3 月 31 日 (31.03.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 宁德新能源科技有限公司 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。
- (72) 发明人: 关文浩(GUAN, Wenhao); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。陈茂华(CHEN, Maohua); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。谢远森(XIE, Yuansen); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。
- (74) 代理人: 北京柏杉松知识产权代理事务所 (普通合伙) (PATENTSINO IP FIRM); 中国北京市朝阳区小营北路53号院中源科技大厦3号楼4层, Beijing 100101 (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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, 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, 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, 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:** NEGATIVE ELECTRODE PLATE, LITHIUM-METAL BATTERY COMPRISING NEGATIVE ELECTRODE PLATE, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) **发明名称:** 一种负极极片、包含该负极极片的锂金属电池和电子装置

(57) **Abstract:** The present application provides a negative electrode plate, a lithium-metal battery comprising the negative electrode plate, and an electronic device. The negative electrode plate comprises a negative current collector and a piezoelectric layer. The piezoelectric layer has a polarization electric field. The direction of the polarization electric field is from the negative current collector to a surface of a negative electrode. The material of the piezoelectric layer comprises at least one of a piezoelectric polymer, a piezoelectric ceramic, a piezoelectric monocrystal, or an inorganic piezoelectric material. The negative electrode plate can control a lithium deposition site, effectively inhibits the growth of lithium dendrites, and significantly improves the cycling performance and safety performance of a lithium-metal battery.

(57) **摘要:** 本申请提供了一种负极极片、包含该负极极片的锂金属电池和电子装置, 该负极极片包括负极集流体和压电层, 压电层存在极化电场, 极化电场的方向为从负极集流体指向负极的表面, 压电层的材料包括压电聚合物、压电陶瓷、压电单晶或无机压电材料中的至少一种。该负极极片能够控制锂沉积位点, 有效抑制锂枝晶的生长, 使锂金属电池的循环性能和安全性能均得到明显提升。



WO 2022/205135 A1

## 一种负极极片、包含该负极极片的锂金属电池和电子装置

### 技术领域

本申请涉及锂金属电池技术领域，具体涉及一种负极极片、包含该负极极片的锂金属  
5 电池和电子装置。

### 背景技术

锂金属是所有金属元素中相对原子质量最小（6.94）、标准电极电位（-3.045V）最低  
的金属，其理论克容量可达到 3860mAh/g。因此，使用锂金属作为电池的负极，配合一些  
高能量密度的正极材料，可以大大提高电池的能量密度以及电池的工作电压。然而，如果  
10 锂金属作为负极材料的电池真正实现商业化，循环寿命和安全问题必须得到改善：1）锂  
金属电池在充电过程中，锂沉积在负极集流体表面。由于集流体亲锂性质弱，锂离子无法  
均匀、快速形核，导致负极/电解液界面处锂离子浓度不均匀，使得界面处电流密度分布不  
均匀，造成形核位点处沉积速度过快的现象，形成枝晶结构，严重限制了锂金属电池的效  
率、循环寿命和能量密度；2）在锂金属负极与电解液界面处，由于施加电场与锂离子流  
15 产生相互作用，形成垂直于负极表面的不均匀液体电对流，导致锂金属在垂直于集流体方  
向的沉积比平行于集流体方向更快，这也是锂枝晶结构形成的重要因素；3）在液态电解  
质体系中，锂离子的消耗速度远不及电解液中的传质速度，导致锂离子在枝晶表面堆积，  
形成巨大的空间电荷层和沉积势垒，阻碍锂离子在枝晶根部沉积，使锂枝晶更加尖锐。尖  
锐的锂枝晶可能会刺穿隔膜直接与正极接触形成短路，引发严重的安全问题。

20 基于上述问题，亟需寻找一种能够提高负极集流体亲锂性质、均匀化负极/电解液界面  
电流密度分布、抑制沉积锂表面空间电荷层产生的方法，抑制锂枝晶生长，以改善锂金属  
电池循环性能和安全性能。

### 发明内容

本申请的目的在于提供一种负极极片、包含该负极极片的锂金属电池及电子装置，以  
25 改善锂金属电池循环性能和安全性能。

本申请的第一方面提供了一种负极极片，其包括负极集流体和压电层，所述压电层存  
在极化电场，所述极化电场的方向为从所述负极集流体指向所述负极的表面，所述压电层  
的材料包括压电聚合物、压电陶瓷、压电单晶或无机压电材料中的至少一种。

在本申请中，对压电层进行极化，使极化电场的方向从负极集流体指向负极的表面，

经过定向极化处理的压电层，其内部构建的有序极化电场，在宏观上，可以使负极表面带负电，从而增加锂金属沉积位点，降低锂沉积过电位，使锂晶核分布更加均匀；在微观上，充电时新沉积的锂金属会给压电层带来形变，锂金属沉积带来应变的同时产生压电效应，降低压电层材料的极化强度，提高沉积位点处的电势，诱导后续锂离子优先沉积在未沉积处，形成平面生长，从而改善锂沉积形貌，抑制锂枝晶。本申请中，术语“应变”是指在外力或非均匀温度场等因素作用下物体局部的相对变形。本申请中，“沉积过电位”是指为锂金属形核沉积提供热力学能量的过电位。

在本申请中，压电层的材料包括压电聚合物、压电陶瓷、压电单晶或无机压电材料中的至少一种。通过选用上述材料制备出具有压电效应的压电层，使压电层内部存在极化电场，以利用电场方向诱导锂金属进行有序沉积，从而防止锂枝晶的产生。该压电层的材料可以为弹性材料，弹性的压电层的材料可以在一定程度上缓冲锂金属负极的体积变化，从而对负极起到保护作用。优选地，压电层的材料包括压电聚合物、压电陶瓷、压电单晶或无机压电材料中的任一种，使压电层的材料具有一致性，压电层内部的电场分布更加均匀，从而使锂沉积更加均匀，以更加有效地抑制锂枝晶的生长。在本申请中，术语“压电效应”是指，某些电介质在沿一定方向上受到外力的作用而变形时，其内部会产生极化现象，同时在它的两个相对表面上出现正负相反的电荷。

整体而言，本申请提供的负极极片，包括负极集流体和压电层，所述压电层存在极化电场，极化电场的方向为从负极集流体指向负极的表面，压电层的材料包括压电聚合物、压电陶瓷、压电单晶或无机压电材料中的至少一种。该负极极片能够增加锂金属沉积位点，改善沉积形貌，有效抑制锂枝晶的生长，大大提高锂金属电池的循环性能，并能避免存在尖锐的锂枝晶来刺穿隔离膜直接与正极接触形成短路，使锂金属电池的安全性能得到提升。

在本申请第一方面的一些实施方式中，所述压电层的材料的室温矫顽场的强度  $E_c$  满足： $0\text{kV/mm} < E_c < 100\text{kV/mm}$ 。例如，室温矫顽场的强度  $E_c$  的下限值可以包括以下数值中： $1\text{kV/mm}$ 、 $10\text{kV/mm}$ 、 $20\text{kV/mm}$ 、 $30\text{kV/mm}$  或  $40\text{kV/mm}$ ；室温矫顽场的强度  $E_c$  的上限值可以包括以下数值中： $50\text{kV/mm}$ 、 $60\text{kV/mm}$ 、 $70\text{kV/mm}$ 、 $80\text{kV/mm}$ 、 $90\text{kV/mm}$  或  $99\text{kV/mm}$ 。不限于任何理论，压电层的材料的室温矫顽场的强度  $E_c$  过高（例如高于  $100\text{kV/mm}$ ），对压电材料要求太高，可用的材料少，且材料极化电压高，难度大，并且不会明显进一步改善电池性能，不适用于实际应用。本申请中，术语“室温矫顽场”是指室温下材料在电场中使得极化消失的电场强度。

在本申请第一方面的一些实施方式中，本领域技术人员可以理解，极化电场的强度依据压电层的材料的室温矫顽场的强度  $E_c$  进行选择，极化电场的强度优选为室温矫顽场的强度  $E_c$  的 0.1 倍至 6 倍。例如，极化电场的强度的下限值可以包括以下数值中：室温矫顽场的强度  $E_c$  的 0.1 倍、1 倍、2 倍、2.9 倍或 3 倍；极化电场的强度的上限值可以包括以下数值中：室温矫顽场的强度  $E_c$  的 4 倍、5 倍或 6 倍。不限于任何理论，极化电场的强度过低（例如低于室温矫顽场的强度  $E_c$  的 0.1 倍），将无法使压电层的内部产生极化电场；极化电场的强度过高（例如高于室温矫顽场的强度  $E_c$  的 6 倍），将发生压电层的材料击穿使其失效。通过将极化电场的强度控制在上述范围内，能够使压电层的内部形成特定方向的有序极化电场，使负极表面带负电荷，提高负极亲锂性质，同时利用压电层的压电效应提升沉积处电势，诱导锂离子向未沉积处沉积，改善锂沉积形貌，抑制锂枝晶生长。

在本申请第一方面的一些实施方式中，对压电聚合物的种类没有特别限制，只要能实现本申请目的即可。例如，压电聚合物可以包括聚偏氟乙烯 (PVDF)、偏氟乙烯/三氟乙烯共聚物、偏氟乙烯/四氟乙烯共聚物、亚乙烯基二氰/醋酸乙烯共聚物(P(VDCN-VAC))、亚乙烯基二氰/苯甲酸乙烯共聚物(P(VDCN-VBz))、亚乙烯基二氰/丙酸乙烯共聚物(P(VDCN-VPr))、亚乙烯基二氰/新戊酸乙烯共聚物(P(VDCN-VPiv))、亚乙烯基二氰/甲基丙烯酸甲酯共聚物(P(VDCN-MMA))、亚乙烯基二氰/异丁烯共聚物(P(VDCN-IB))或奇数尼龙系压电聚合物-(HN-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-CO-)<sub>n</sub>-等，其中，x 为 2 至 10 中的偶数、n 为 90 至 400 中的整数，当 n 大于 400 时，-(HN-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-CO-)<sub>n</sub>-的分子量过大，将使其加工难度急剧增大。在本申请中，对压电聚合物的重均分子量没有特别限制，本领域技术人员可以根据实际情况进行选择，只要能实现本申请目的即可。

在本申请第一方面的一些实施方式中，对压电陶瓷的种类没有特别限制，只要能实现本申请目的即可。例如，压电陶瓷可以包括钛酸钡(BaTiO<sub>3</sub>)、钛酸铅(PbTiO<sub>3</sub>)、铌酸锂(LiNbO<sub>3</sub>)、钽酸锂(LiNbO<sub>3</sub>)、钛锆酸铅 PbZr<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>、铌镁酸铅 PbMg<sub>z</sub>Nb<sub>1-z</sub>O<sub>3</sub>、铌锌酸铅 PbZn<sub>v</sub>Nb<sub>1-v</sub>O<sub>3</sub>、锰锆酸铅 PbMn<sub>w</sub>Sb<sub>1-w</sub>O<sub>3</sub> 或 Pb<sub>1-s</sub>M<sub>m</sub>(Zr<sub>t</sub>Ti<sub>1-t</sub>)<sub>1-(s/4)</sub>O<sub>3</sub> 等中的至少一种，其中，0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < v < 1, 0 < w < 1, 0 < s < 1, 0 < m < 1, 0 < t < 1, M 选自稀土元素的任一种，所述稀土元素包括 Y、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd 或 Dy 等。

在本申请第一方面的一些实施方式中，对压电单晶的种类没有特别限制，只要能实现本申请目的即可。例如，压电单晶可以包括石英单晶、氧化碲晶体、锆酸铋单晶(Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>)、碘酸锂单晶(LiIO<sub>3</sub>)、正磷酸铝单晶(AlPO<sub>4</sub>)、硅酸镓镧单晶(La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub>)、钛酸钡单晶(BaTiO<sub>3</sub>)

或锆钛酸铅单晶  $\text{PbZr}_e\text{Ti}_{1-e}\text{O}_3$  等，其中， $0 < e < 1$ 。

在本申请第一方面的一些实施方式中，对无机压电材料的种类没有特别限制，只要能实现本申请目的即可。例如，无机压电材料可以包括金属氧化物、氮化物、碳化物或金属间化合物中的至少一种。具体地，无机压电材料可以包括具有压电性质的金属氧化物、氮化物、碳化物或金属间化合物中的至少一种，例如，金属氧化物可以包括氧化锌、氧化铋、氧化钴、氧化铅、氧化镍、氧化铬或氧化铈等，氮化物可以包括氮化铝(AlN)、氮化镓铝(AlGaN)、氮化铝镓(InAlN)、氮化镓(GaN)、氮化镓镓(InGaN)或氮化镓(InN)等，碳化物包括碳化硅(SiC)等，金属间化合物包括钛三铝基( $\text{Ti}_3\text{Al}$ )或钛铝基( $\text{TiAl}$ )金属间化合物等。

在本申请第一方面的一些实施方式中，所述压电层包括粉末压电层，所述粉末压电层的厚度为  $0.1\mu\text{m}$  至  $5\mu\text{m}$ 。例如，粉末压电层的厚度的下限值可以包括以下数值中： $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$  或  $2\mu\text{m}$ ；粉末压电层的厚度的上限值可以包括以下数值中： $3\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $4.5\mu\text{m}$ 、 $4.8\mu\text{m}$  或  $5\mu\text{m}$ 。发明人发现，当粉末压电层的厚度过小，粉末压电层过薄，其强度不够，易发生破裂，锂金属电池的安全性能受到影响；当粉末压电层的厚度过大，会降低锂金属电池的能量密度。本申请通过将粉末压电层的厚度控制在上述范围内，能够提高锂金属电池的循环性能和安全性能。

在本申请第一方面的一些实施方式中，所述粉末压电层由粉末压电材料和导电材料组成，粉末压电材料质量百分数为 50 至 100%，导电材料质量百分数为 0 至 50%。本申请中的压电材料，多为电子绝缘体，不利于集流体表面的电流均匀分散，因此需要控制好压电材料与导电材料的比例，本申请通过将粉末压电层中的粉末压电材料和导电材料的质量百分数控制在上述范围内，能够同时分散锂离子和电子，达到抑制锂枝晶生长的目的。

在本申请第一方面的一些实施方式中，所述粉末压电材料包括所述压电聚合物的粉末、所述压电陶瓷的粉末或所述压电单晶的粉末中的至少一种；所述导电材料包括导电碳粉末或导电金属粉末中的至少一种。本申请对导电材料的种类不做限定，只要能够实现本申请的目的即可，例如所述导电材料可以包括乙炔黑(AB)、导电炭黑(Super P)或科琴黑中的至少一种。

在本申请第一方面的另一些实施方式中，所述压电层包括薄膜压电层；所述薄膜压电层的厚度为  $5\mu\text{m}$  至  $200\mu\text{m}$ ，优选为  $50\mu\text{m}$  至  $100\mu\text{m}$ 。例如，薄膜压电层的厚度的下限值可以包括以下数值中： $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$  或  $100\mu\text{m}$ ；薄膜压电层的厚度的上限值可以包括以下数值中： $110\mu\text{m}$ 、 $130\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ 、 $180\mu\text{m}$  或  $200\mu\text{m}$ 。发明人发现，当薄膜压

电层的厚度过小，薄膜压电层过薄，其强度不够，易发生破裂，锂金属电池的安全性能受到影响；当薄膜压电层的厚度过大，会降低锂金属电池的能量密度。本申请通过将薄膜压电层的厚度控制在上述范围内，能够提高锂金属电池的循环性能和安全性能。采用上述优选范围的厚度的薄膜压电层，对于改善锂金属电池的循环性能和安全性能，具有更优的效果。

在本申请第一方面的另一些实施方式中，所述薄膜压电层包括薄膜压电材料，所述薄膜压电材料包括压电聚合物薄膜、压电陶瓷薄膜、压电单晶薄膜或无机压电材料薄膜中的至少一种。其中，无机压电材料薄膜还可以包括上述压电陶瓷制备的薄膜或单晶薄片等。

在本申请中，对于锂金属电池中压电层的种类，本申请没有特别限制，本领域技术人员可以根据实际情况选择使用粉末压电层或薄膜压电层，只要能实现本申请目的即可。

本申请对粉末压电层的制备没有特别限制。在一种实施方式中，示例性地，可以将 PVDF 粉末与乙炔黑分散于 N-甲基吡咯烷酮（NMP）中，使用刮刀涂覆于负极集流体的表面，在真空干燥箱中 75 至 85°C 烘干后得到的负极极片，其包括位于负极集流体表面的粉末压电层。

本申请对薄膜压电层的制备没有特别限制。在一种实施方式中，示例性地，将 PVDF 粉末投入 160 至 200mL 无水乙醇和 110 至 130mL NMP 混合溶剂中，在 65 至 75°C 下搅拌 1.5 至 2.5h，再放置于超声波清洗器中，连接真空泵，超声抽气 8 至 12min，在 65 至 75°C 下保温 15 至 25min，得到透明均匀的溶液，将溶液引入装有聚酯膜带的流延机上，流延制备 PVDF 薄膜，调整刮刀狭缝宽度，从聚酯膜带上剥离制备好的 PVDF 薄膜，得到薄膜压电层。

在本申请第一方面的一些实施方式中，所述压电层位于负极集流体表面；或者位于负极集流体与负极材料层之间，或者位于负极材料层的外表面；或者所述压电层与负极材料层混合，位于负极集流体表面。

本申请中的负极极片可以包括负极材料层，也可以不包括负极材料层，可以理解为，当不包括负极材料层时，所述压电层位于负极集流体表面，压电层可以均匀地覆盖在负极集流体的表面，采用覆盖着压电层的负极集流体直接作为负极极片。本申请中的负极极片包括负极材料层时，所述压电层可以均匀地覆盖在负极集流体的表面，位于负极集流体与负极材料层之间；或者所述压电层可以均匀地覆盖在负极材料层的外表面，位于负极材料层的外表面，介于负极与电解液之间；或者所述压电层可以与负极材料层均匀混合，然后

均匀地覆盖在负极集流体表面，位于负极集流体表面。

本申请的负极极片包括负极集流体和压电层。其中，对负极集流体没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，包含铜箔、铜合金箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜或复合集流体等。本申请中的负极极片还包括负极材料层时，所述负极材料层，  
5 可以包括锂金属或含有锂金属的复合材料。本申请中的负极极片还可以包括导电层，所述导电层位于负极集流体和负极材料层之间。所述导电层的组成没有特别限制，可以是本领域常用的导电层。所述导电层包括导电剂和粘结剂。本申请对导电剂和粘结剂没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。当本申请的负极极片包含导电层时，所述压电层可以  
10 均匀地覆盖在负极集流体的表面，位于负极集流体与导电层之间；或者所述压电层介于所述导电层与负极材料层之间；或者所述压电层可以均匀地覆盖在负极材料层的外表面，位于  
于负极材料层的外表面，介于负极与电解液之间；或者所述压电层可以与负极材料层均匀  
混合，然后均匀地覆盖在负极集流体表面，位于负极集流体表面。

本申请的第二方面提供了一种锂金属电池，其包含本申请第一方面所提供的负极极片。

本申请的锂金属电池中的负极极片采用本申请提供的负极极片，而其它的组成部分，  
15 包括正极极片、隔离膜及电解液等，没有特别的限制，只要能够实现本申请目的即可。

本申请中的正极极片没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，正极极片通常包含正极集流体和正极材料层。其中，正极集流体没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，可以包含铝箔、铝合金箔或复合集流体等。正极材料层包括正极活性材料。正极活性材料没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，可以包含镍钴  
20 锰酸锂（811、622、523、111）、镍钴铝酸锂、磷酸铁锂、富锂锰基材料、钴酸锂、锰酸锂、磷酸锰铁锂或钛酸锂中的至少一种。在本申请中，正极集流体和正极材料层的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，正极集流体的厚度为  $5\mu\text{m}$  至  $20\mu\text{m}$ ，优选为  $6\mu\text{m}$  至  $18\mu\text{m}$ ，更优选为  $8\mu\text{m}$  至  $16\mu\text{m}$ 。正极材料层的厚度为  $30\mu\text{m}$  至  $120\mu\text{m}$ 。任选地，  
所述正极极片还可以包含导电层，所述导电层位于正极集流体和正极材料层之间。所述导  
25 电层的组成没有特别限制，可以是本领域常用的导电层。所述导电层包括导电剂和粘结剂。

上述导电剂没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，导电剂可以包括导电炭黑（Super P）、碳纳米管（CNTs）、碳纳米纤维、鳞片石墨、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管或石墨烯等中的至少一种。上述粘结剂没有特别限制，可以使用本领域公知的任何粘结剂，只要能够实现本申请目的即可。例如，粘结剂可以包括聚丙烯醇、聚丙烯

烯酸钠、聚丙烯酸钾、聚丙烯酸锂、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、丁苯橡胶(SBR)、聚乙烯醇(PVA)、聚偏氟乙烯、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、水性丙烯酸树脂、羧甲基纤维素(CMC)或羧甲基纤维素钠(CMC-Na)等中的至少一种。

- 5 在本申请中的隔离膜没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可。例如,聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)为主的聚烯烃(PO)类隔膜,聚酯膜(例如聚对苯二甲酸二乙酯(PET)膜)、纤维素膜、聚酰亚胺膜(PI)、聚酰胺膜(PA),氨纶或芳纶膜、织造膜、非织造膜(无纺布)、微孔膜、复合膜、隔膜纸、碾压膜、纺丝膜等中的至少一种。例如,隔离膜可以包括基材层和表面处理层。基材层可以为具有多孔结构的无纺布、膜或复合膜,基材层的材料可以
- 10 包括聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚酰亚胺等中的至少一种。任选地,可以使用聚丙烯多孔膜、聚乙烯多孔膜、聚丙烯无纺布、聚乙烯无纺布或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔复合膜。任选地,基材层的至少一个表面上设置有表面处理层,表面处理层可以是聚合物层或无机物层,也可以是混合聚合物与无机物所形成的层。例如,无机物层包括无机颗粒和粘结剂,所述无机颗粒没有特别限制,例如可以选自氧化铝、氧化硅、氧化镁、
- 15 氧化钛、二氧化铅、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钇、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙和硫酸钡等中的至少一种。所述粘结剂没有特别限制,例如可以选自聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯和聚六氟丙烯中的一种或几种的组合。聚合物层中包含聚合物,聚合物的材料
- 20 包括聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚偏氟乙烯或聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)等中的至少一种。

- 本申请的锂金属电池还包括电解质,电解质可以是凝胶电解质、固态电解质和电解液中的至少一种,电解液包括锂盐和非水溶剂。在本申请一些实施方式中,锂盐可以包括 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、
- 25  $\text{LiSiF}_6$ 、LiBOB、LiTFSI或二氟硼酸锂中的至少一种。举例来说,锂盐可以选用LiTFSI,因为它可以给出高的离子导电率并改善循环特性。非水溶剂可为碳酸酯化合物、羧酸酯化合物、醚化合物或其它有机溶剂中的至少一种。上述碳酸酯化合物可为链状碳酸酯化合物、环状碳酸酯化合物、氟代碳酸酯化合物或其组合。上述链状碳酸酯化合物的实例为碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙

酯 (EPC)、碳酸甲乙酯 (MEC) 及其组合。环状碳酸酯化合物的实例为碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸亚丙酯 (PC)、碳酸亚丁酯 (BC)、碳酸乙烯基亚乙酯 (VEC) 及其组合。氟代碳酸酯化合物的实例为碳酸氟代亚乙酯 (FEC)、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、碳酸三氟甲基亚乙酯及其组合。上述羧酸酯化合物的实例为甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、 $\gamma$ -丁内酯、癸内酯、戊内酯、甲瓦龙酸内酯、己内酯及其组合。上述醚化合物的实例为二丁醚、四甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃及其组合。上述其它有机溶剂的实例为二甲亚砷、1,2-二氧戊环、环丁砷、甲基环丁砷、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙腈、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三辛酯或磷酸酯中的至少一种。

锂金属电池的制备过程为本领域技术人员所熟知的，本申请没有特别的限制。例如可以通过以下过程制造：将正极和负极经由隔离膜重叠，叠好后，用胶带将整个叠片结构的四个角固定好后，置入铝塑膜中，经顶侧封、注液、封装后，最终得到锂金属叠片电池。其中所用的负极为本申请提供的负极极片。

本申请的第三方面提供了一种电子装置，其包含本申请第二方面提供的锂金属电池。

本申请的电子装置没有特别限制，其可以是用于现有技术中已知的任何电子装置。在一些实施例中，电子装置可以包括但不限于，笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携 CD 机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机和家庭用大型蓄电池等。

本申请提供了一种负极极片、包含该负极极片的锂金属电池和电子装置，该负极极片包括负极集流体和压电层，压电层存在极化电场，极化电场的方向为从负极集流体指向负极的表面，压电层的材料包括压电聚合物、压电陶瓷、压电单晶或无机压电材料中的至少一种。该负极极片能够控制锂沉积位点，有效抑制锂枝晶的生长，使锂金属电池的循环性能和安全性能均得到明显提升。

## 具体实施方式

为使本申请的目的、技术方案、及优点更加清楚明白，以下举实施例，对本申请进一步详细说明。显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。本领域普通技术人员基于本申请中的实施例所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的5 范围。

### 实施例

以下，举出实施例及对比例来对本申请的实施方式进行更具体地说明。各种的试验及评价按照下述的方法进行。

### 测试方法和设备：

#### 10 沉积过电位测试：

以带有压电层的锂金属或集流体为正极，纯锂金属为负极组装锂金属电池，隔膜与电解液与用于循环的电池一致。在 25°C 下以 0.3mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度对锂金属电池进行恒电流放电，记录电压随时间变化的曲线，峰值电压与稳定电压的绝对值差值即为锂金属沉积过15 电位。

#### 15 循环性能测试：

将锂金属电池在 25°C 下以 0.1C 的充电倍率和放电倍率化成一圈，然后，在测试温度为 25°C 条件下，以 0.3C 恒流充电到 4.3V，再恒压充电到 0.05C，静置 5 分钟后以 1C 放电到 2.8V。以此步得到的容量为初始容量，进行 0.3C 充电/1C 放电进行循环测试，以每一步的容量与初始容量做比值，得到容量衰减曲线。以 25°C 循环截至到容量保持率为 80% 的圈20 数记为锂金属电池的室温循环性能。

### 实施例 1

#### <负极极片的制备>

将质量比为 95:5 的 PVDF 粉末与乙炔黑(AB)分散于 NMP 中，调配成为固含量为 12% 的浆料，通过搅拌使 PVDF 和 AB 混合均匀，使用刮刀将浆料涂覆于厚度为 10μm 的负极25 集流体铜箔的表面，在真空干燥箱中 80°C 烘干，得到粉末压电层厚度为 3μm 的负极极片。

将上述制备得到的负极极片放置于平行电场中进行空气极化，极化电场为 10kV/mm，极化时间为 30min，压电层面对负电压侧，负极集流体面对正电压侧。极化完成后，将负极极片裁切成 40mm×60mm 的规格待用。其中，PVDF 的室温矫顽场的强度 Ec 为 50kV/mm。

#### <正极极片的制备>

将正极活性材料磷酸铁锂 ( $\text{LiFePO}_4$ )、导电剂导电炭黑 (Super P)、粘结剂 PVDF 按照质量比 97.5:1.0:1.5 进行混合, 加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 作为溶剂, 调配成为固含量为 75% 的浆料, 并搅拌均匀。将浆料均匀涂覆在厚度为  $10\mu\text{m}$  的正极集流体铝箔上,  $90^\circ\text{C}$  条件下烘干, 得到正极活性材料层厚度为  $100\mu\text{m}$  的单面涂覆正极活性材料层的正极极片。

5 涂布完成后, 将正极极片裁切成  $38\text{mm}\times 58\text{mm}$  的规格待用。

#### <电解液的制备>

在干燥氩气气氛中, 将二氧环戊烷 (DOL)、二甲醚 (DME) 以体积比 DOL:DME=1:1 混合, 得到混合溶剂, 然后向混合溶剂中加入锂盐双三氟甲磺酰亚胺锂 ( $\text{LiTFSI}$ ) 溶解并混合均匀, 得到锂盐的浓度为  $1\text{ mol/L}$  的电解液。

10 <锂金属电池的制备>

选用厚度  $15\mu\text{m}$  的聚乙烯 (PE) 作为隔离膜, 将上述制备的负极极片置于中间, 上下两层分别为单面涂布的正极极片, 正极极片与负极极片之间为隔离膜。叠好后, 用胶带将整个叠片结构的四个角固定好后, 置入铝塑膜中, 经顶侧封、注液、封装后, 最终得到锂金属叠片电池。

15 **实施例 2-8**

<负极极片的制备>、<正极极片的制备>、<电解液的制备>及<锂金属电池的制备>的制备步骤均与实施例 1 相同, 相关制备参数的变化如表 1 中所示。

#### **实施例 9**

#### <负极极片的制备>

20 将  $80\text{g}$  PVDF 粉末投入装有  $180\text{mL}$  无水乙醇和  $120\text{mL}$  NMP 混合溶剂的圆底烧瓶中, 在  $70^\circ\text{C}$  下搅拌  $2\text{h}$ 。再放置于超声波清洗器中, 连接真空泵, 超声抽气  $10\text{min}$ , 在  $70^\circ\text{C}$  下保温  $20\text{min}$ , 得到透明均匀的溶液。将此溶液引入装有聚酯膜带的流延机上, 流延制备 PVDF 薄膜, 调整刮刀狭缝宽度, 从聚酯膜带上剥离制备好的 PVDF 薄膜, 厚度为  $10\mu\text{m}$ 。

25 将上述 PVDF 薄膜放置于平行电场中进行空气极化, 极化电场为  $10\text{kV/mm}$ , 极化时间为  $30\text{min}$ , 极化电场方向恒定。完成后, 极化后 PVDF 薄膜内部带正电方向贴在负极集流体铜箔侧, 得到薄膜压电层厚度为  $10\mu\text{m}$  的负极极片, 将负极极片裁切成  $40\text{mm}\times 60\text{mm}$  的规格待用。

<正极极片的制备>、<电解液的制备>、<锂金属电池的制备>与实施例 1 相同。

#### **实施例 10-15**

<负极极片的制备>、<正极极片的制备>、<电解液的制备>及<锂金属电池的制备>的制备步骤均与实施例 9 相同，相关制备参数的变化如表 1 中所示。

### 实施例 16

<负极极片的制备>

- 5 将质量比为 95:5 的 PVDF 粉末与乙炔黑(AB)分散于 NMP 中，调配成为固含量为 12% 的浆料，通过搅拌使 PVDF 和 AB 混合均匀，使用刮刀涂覆于负极材料层锂金属的外表面，在真空干燥箱中 80°C 烘干待用，烘干后得到粉末压电层厚度为 3 $\mu$ m 的负极极片。

将上述负极极片放置于平行电场中进行空气极化，极化电场为 50kV/mm，极化时间为 30min，压电层面对负电压侧。完成后，将负极极片裁切成 40mm $\times$ 60mm 的规格待用。

- 10 <正极极片的制备>、<电解液的制备>、<锂金属电池的制备>与实施例 1 相同。

### 实施例 17

<负极极片的制备>

- 15 将质量比为 95:5 的 PVDF 粉末与乙炔黑(AB)分散于 NMP 中，调配成为固含量为 12% 的浆料，通过搅拌使 PVDF 和 AB 混合均匀，使用刮刀涂覆于负极集流体铜箔的表面，在真空干燥箱中 80°C 烘干待用，烘干后得到粉末压电层厚度为 3 $\mu$ m 的改性集流体；再将负极材料层的锂金属使用辊压机辊压于改性集流体上方，压力为 8t，得到负极极片。

将上述负极极片放置于平行电场中进行空气极化，极化电场为 50kV/mm，极化时间为 30min，压电层面对负电压侧。完成后，将负极极片裁切成 40mm $\times$ 60mm 的规格待用。

<正极极片的制备>、<电解液的制备>、<锂金属电池的制备>与实施例 1 相同。

- 20 **实施例 18**

<负极极片的制备>

- 25 将质量比为 95:5 的 PVDF 粉末与乙炔黑(AB)分散于 NMP 中，调配成为固含量为 12% 的浆料，通过搅拌使 PVDF 和 AB 混合均匀，使用刮刀涂覆于负极集流体铜箔的表面，在真空干燥箱中 80°C 烘干待用，烘干后得到粉末压电层厚度为 3 $\mu$ m 的改性集流体。利用电化学补锂方式进行预补锂，锂源采用厚度 0.05mm 的锂片。选用 15 $\mu$ m 的 PE 隔膜，将改性集流体和锂金属放置在隔膜两侧，其中压电层部分和锂金属部分均正对隔膜，组装成补锂电池进行电化学补锂，电解液同<电解液的制备>中的电解液，补锂设备为 5V、5mA 的设备（品牌：蓝电，型号：CT2001A），补锂电流为 0.2mA/cm<sup>2</sup>，放电 15.5h，补锂量 3.1mAh/cm<sup>2</sup>。预补锂完成后，得到含有锂金属的负极极片。

将上述负极极片放置于平行电场中进行空气极化，极化电场为 50kV/mm，极化时间为 30min，压电层面对负电压侧。完成后，将负极极片裁切成 40mm×60mm 的规格待用。

<正极极片的制备>、<电解液的制备>、<锂金属电池的制备>与实施例 1 相同。

实施例 16-18 的相关制备参数见表 1。

## 5 实施例 19

<负极极片的制备>

将质量比为 95:5 的 BaTiO<sub>3</sub> 压电陶瓷粉末与导电炭黑(SP)分散于 NMP 中，调配成为固含量为 12%的浆料，通过搅拌使 BaTiO<sub>3</sub> 和 SP 混合均匀，使用刮刀涂覆于负极集流体铜箔的表面，在真空干燥箱中 80℃烘干待用，得到粉末压电层厚度为 3μm 的负极极片。

10 将上述制备得到的负极极片放置于平行电场中进行空气极化，极化电场为 0.1kV/mm，极化时间为 30min，压电层面对负电压侧。极化完成后，将负极极片裁切成 40mm×60mm 的规格待用。

<正极极片的制备>、<电解液的制备>、<锂金属电池的制备>与实施例 1 相同。

## 实施例 20-25

15 <负极极片的制备>、<正极极片的制备>、<电解液的制备>及<锂金属电池的制备>的制备步骤均与实施例 19 相同，相关制备参数的变化如表 1 中所示。

## 实施例 26

<负极极片的制备>

20 将摩尔比为 5:3:2 的 PbO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 置于高能行星球磨机中，加入 100ml 乙醇作为球磨助剂，以 250r/min 的转速球磨 30h，得到钛锆酸铅 PbZr<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> 粉末。将 PbZr<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> 粉末分散于 NMP 中，通过搅拌使 PbZr<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> 粉末分散均匀，得到固含量为 12%的浆料，使用刮刀将浆料涂覆于负极集流体铜箔的表面，在真空干燥箱中 80℃烘干待用，得到粉末压电层厚度为 3μm 的负极极片。

25 将上述制备得到的负极极片放置于平行电场中进行空气极化，极化电场为 3kV/mm，极化时间为 30min，压电层面对负电压侧。极化完成后，将负极极片裁切成 40mm×60mm 的规格待用。

<正极极片的制备>、<电解液的制备>、<锂金属电池的制备>与实施例 1 相同。

## 实施例 27

<负极极片的制备>

利用助溶剂法生长 BaTiO<sub>3</sub> 单晶片, 将 BaTiO<sub>3</sub> 粉末与助溶剂 KF 和补氧剂 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合均匀, 放入铂金坩埚中, 在高温炉中升温至 1175°C, 保温 8 小时, 缓慢冷却至 875°C, 然后将熔融的 KF 倒出, 再以 10°C/小时的速度冷却至室温, 在用热水将坩埚中剩余的 KF 熔化, 得到 BaTiO<sub>3</sub> 单晶片。

- 5 将上述 BaTiO<sub>3</sub> 单晶片放置于平行电场中进行空气极化, 极化电场为 0.1kV/mm, 极化时间为 30min, 极化电场方向平行于单晶片厚度方向且保持恒定。完成后, 极化后 BaTiO<sub>3</sub> 单晶片带正电方向贴在负极集流体铜箔侧, 得到薄膜压电层厚度为 10μm 的负极极片, 将负极极片裁切成 40mm×60mm 的规格待用。

<正极极片的制备>、<电解液的制备>、<锂金属电池的制备>与实施例 1 相同。

#### 10 实施例 28-33

<负极极片的制备>、<正极极片的制备>、<电解液的制备>及<锂金属电池的制备>的制备步骤均与实施例 32 相同, 相关制备参数的变化如表 1 中所示。

#### 实施例 34

<负极极片的制备>

- 15 将厚度为 10μm 的尼龙 7 薄膜 (品牌: 台湾化学纤维股份有限公司, 牌号: NP4000) 放置于平行电场中进行空气极化, 极化电场为 280kV/mm, 极化时间为 30min, 极化电场方向平行于薄膜厚度方向且保持恒定。完成后, 极化后尼龙 7 薄膜带正电方向贴在负极集流体铜箔侧, 得到薄膜压电层厚度为 10μm 的负极极片, 将负极极片裁切成 40mm×60mm 的规格待用。

- 20 <正极极片的制备>、<电解液的制备>、<锂金属电池的制备>与实施例 1 相同。

#### 实施例 35

<负极极片的制备>

- 25 将厚度为 10μm 的氧化碲晶体单晶片 (品牌: 北京物科光电技术有限公司, 牌号: TEO2) 放置于平行电场中进行空气极化, 极化电场为 3kV/mm, 极化时间为 30min, 极化电场方向平行于单晶片厚度方向且保持恒定。完成后, 极化后氧化碲晶体单晶片带正电方向贴在负极集流体铜箔侧, 得到薄膜压电层厚度为 10μm 的负极极片, 将负极极片裁切成 40mm×60mm 的规格待用。

<正极极片的制备>、<电解液的制备>、<锂金属电池的制备>与实施例 1 相同。

#### 对比例 1

负极极片为负极集流体铜箔，<正极极片的制备>、<电解液的制备>及<锂金属电池的制备>的制备步骤均与实施例 1 相同。

**对比例 2-5**

5 <负极极片的制备>、<正极极片的制备>、<电解液的制备>及<锂金属电池的制备>的制备步骤均与实施例 1 相同。

**对比例 6-7**

<负极极片的制备>、<正极极片的制备>、<电解液的制备>及<锂金属电池的制备>的制备步骤均与实施例 9 相同。

**对比例 8-9**

10 <负极极片的制备>、<正极极片的制备>、<电解液的制备>及<锂金属电池的制备>的制备步骤均与实施例 19 相同。

**对比例 10-11**

<负极极片的制备>、<正极极片的制备>、<电解液的制备>及<锂金属电池的制备>的制备步骤均与实施例 32 相同。

**对比例 12**

15 负极极片为锂金属，<正极极片的制备>、<电解液的制备>及<锂金属电池的制备>的制备步骤均与实施例 1 相同。

上述各对比例中相关制备参数的变化如表 1 中所示。

采用各实施例和对比例制备的负极极片组装的锂离子电池的性能参数见表1。

表1

	压电材料	材料的室温矫顽场的强度 Ec(kV/mm)	极化电场的强度 (kV/mm)	导电材料	压电材料与导电材料的质量比	压电层的厚度 ( $\mu\text{m}$ )	压电层类型	压电层位置	循环圈数	沉积过电位 (0.3mA/ $\text{cm}^2$ )/mV
实施例1	PVDF	50	10	AB	95:5	3	粉末压电层	负极集流体表面	28	17
实施例2	PVDF	50	50	AB	95:5	3	粉末压电层	负极集流体表面	46	8
实施例3	PVDF	50	100	AB	95:5	3	粉末压电层	负极集流体表面	45	6
实施例4	PVDF	50	200	AB	95:5	3	粉末压电层	负极集流体表面	45	7
实施例5	PVDF	50	50	AB	95:5	0.1	粉末压电层	负极集流体表面	42	8
实施例6	PVDF	50	50	AB	95:5	1	粉末压电层	负极集流体表面	45	10
实施例7	PVDF	50	50	AB	95:5	5	粉末压电层	负极集流体表面	40	16
实施例8	PVDF	50	50	AB	50:50	3	粉末压电层	负极集流体表面	30	12
实施例9	PVDF	50	10	/	/	10	薄膜压电层	负极集流体表面	30	18
实施例10	PVDF	50	50	/	/	10	薄膜压电层	负极集流体表面	40	10
实施例11	PVDF	50	100	/	/	10	薄膜压电层	负极集流体表面	42	9
实施例12	PVDF	50	200	/	/	10	薄膜压电层	负极集流体表面	38	12
实施例13	PVDF	50	50	/	/	5	薄膜压电层	负极集流体表面	39	8

实施例 14	PVDF	50	50	50	/	/	50	薄膜压电层	负极集流体表面	36	16
实施例 15	PVDF	50	50	50	/	/	200	薄膜压电层	负极集流体表面	31	18
实施例 16	PVDF	50	50	50	AB	95:5	3	粉末压电层	负极材料层的外表面	117	/
实施例 17	PVDF	50	50	50	AB	95:5	3	粉末压电层	负极集流体与负极材料层之间	126	/
实施例 18	PVDF	50	50	50	AB	95:5	3	粉末压电层	压电层与负极材料层混合, 位于负极集流体表面	121	/
实施例 19	BaTiO <sub>3</sub>	1	0.1	0.1	SP	95:5	3	粉末压电层	负极集流体表面	32	16
实施例 20	BaTiO <sub>3</sub>	1	1	1	SP	95:5	3	粉末压电层	负极集流体表面	56	9
实施例 21	BaTiO <sub>3</sub>	1	3	3	SP	95:5	3	粉末压电层	负极集流体表面	62	6
实施例 22	BaTiO <sub>3</sub>	1	5	5	SP	95:5	3	粉末压电层	负极集流体表面	60	8
实施例 23	BaTiO <sub>3</sub>	1	3	3	SP	95:5	0.1	粉末压电层	负极集流体表面	58	9
实施例 24	BaTiO <sub>3</sub>	1	3	3	SP	95:5	1	粉末压电层	负极集流体表面	60	8
实施例 25	BaTiO <sub>3</sub>	1	3	3	SP	95:5	5	粉末压电层	负极集流体表面	53	15
实施例 26	钛锆酸铅 PbZr <sub>0.6</sub> Ti <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	0.7	3	3	SP	95:5	3	粉末压电层	负极集流体表面	57	9
实施例 27	BaTiO <sub>3</sub> 单晶片	1	0.1	0.1	/	/	10	薄膜压电层	负极集流体表面	35	14
实施例 28	BaTiO <sub>3</sub> 单晶片	1	1	1	/	/	10	薄膜压电层	负极集流体表面	48	12
实施例 29	BaTiO <sub>3</sub> 单晶片	1	3	3	/	/	10	薄膜压电层	负极集流体表面	52	9

实施例 30	BaTiO <sub>3</sub> 单晶片	1	5	/	/	10	薄膜压电层	负极集流体表面	50	9
实施例 31	BaTiO <sub>3</sub> 单晶片	1	3	/	/	5	薄膜压电层	负极集流体表面	45	10
实施例 32	BaTiO <sub>3</sub> 单晶片	1	3	/	/	50	薄膜压电层	负极集流体表面	41	13
实施例 33	BaTiO <sub>3</sub> 单晶片	1	3	/	/	200	薄膜压电层	负极集流体表面	38	15
实施例 34	尼龙 7	97	280	/	/	10	薄膜压电层	负极集流体表面	52	15
实施例 35	氧化铈晶体	1.2	3	/	/	10	薄膜压电层	负极集流体表面	48	11
对比例 1	/	/	/	/	/	/	/	/	16	17
对比例 2	PVDF	50	0	AB	95:5	3	粉末压电层	负极集流体表面	15	20
对比例 3	PVDF	50	-100	AB	95:5	3	粉末压电层	负极集流体表面	15	26
对比例 4	PVDF	50	-10	AB	95:5	3	粉末压电层	负极集流体表面	18	20
对比例 5	PVDF	50	-50	AB	95:5	3	粉末压电层	负极集流体表面	16	24
对比例 6	PVDF	50	0	/	/	10	薄膜压电层	负极集流体表面	16	27
对比例 7	PVDF	50	-50	/	/	10	薄膜压电层	负极集流体表面	12	30
对比例 8	BaTiO <sub>3</sub>	1	0	SP	95:5	3	粉末压电层	负极集流体表面	16	18
对比例 9	BaTiO <sub>3</sub>	1	-3	SP	95:5	3	粉末压电层	负极集流体表面	12	20
对比例 10	BaTiO <sub>3</sub> 单晶片	1	-3	/	/	10	薄膜压电层	负极集流体表面	12	26
对比例 11	BaTiO <sub>3</sub> 单晶片	1	0	/	/	10	薄膜压电层	负极集流体表面	15	24
对比例 12	/	/	/	/	/	/	/	/	86	/

注：表 1 中“/”表示无对应制备参数。

从实施例 1-4、9-12、19-22、27-30 可以看出，选用同一种类的压电层的锂金属电池时，随着极化电场强度的变化，其沉积过电位和循环性能随之变化。其中，利用本申请范围内的极化电场强度及方向对负极极片进行极化后，可以有效降低沉积过电位，提升锂金属电池的循环性能。

5 压电层的厚度通常也会对锂金属电池的沉积过电位和循环性能产生影响。从实施例 2、5-7、10、13-15、21、23-25、29、31-33 可以看出，压电层的厚度在本申请范围内，可以得到沉积过电位低、循环性能好的锂金属电池。

10 从实施例 1-15、19-25、27-33 和对比例 1 可以看出，包括本申请所提供的压电层的锂金属电池，其循环性能明显优于未设置压电层的锂金属电池。从实施例 16-18 和对比例 12 可以看出，当负极极片还包括负极材料层时，包括本申请所提供的压电层的锂金属电池，其循环性能也明显优于未设置压电层的锂金属电池。在负极极片中设置本申请范围内的压电层，能够明显提高锂金属电池的循环性能。

15 综合上述分析可知，本申请提供的负极极片，包括负极集流体和内部存在极化电场的压电层，极化电场的方向为从负极集流体指向负极的表面，压电层的材料包括压电聚合物、压电陶瓷、压电单晶或无机压电材料中的至少一种。该负极极片能够控制锂沉积位点，有效抑制锂枝晶的生长，使锂金属电池的循环性能和安全性能均得到明显提升。

20 以上所述仅为本申请的较佳实施例，并不用以限制本申请，凡在本申请的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请保护的

权 利 要 求

1、一种负极极片，其包括负极集流体和压电层，所述压电层存在极化电场，所述极化电场的方向为从所述负极集流体指向所述负极的表面，所述压电层的材料包括压电聚合物、压电陶瓷、压电单晶或无机压电材料中的至少一种。

5 2、根据权利要求 1 所述的负极极片，其中，所述压电层的材料的室温矫顽场的强度  $E_c$  满足： $0\text{kV/mm} < E_c < 100\text{kV/mm}$ 。

3、根据权利要求 2 所述的负极极片，其中，所述极化电场的强度为所述室温矫顽场的强度  $E_c$  的 0.1 倍至 6 倍。

4、根据权利要求 1 所述的负极极片，其中，所述压电聚合物包括聚偏氟乙  
10 烯、偏氟乙烯/三氟乙烯共聚物、偏氟乙烯/四氟乙烯共聚物、亚乙烯基二氰/醋酸  
乙烯共聚物、亚乙烯基二氰/苯甲酸乙烯共聚物、亚乙烯基二氰/丙烯酸乙烯共聚物、  
亚乙烯基二氰/新戊酸乙烯共聚物、亚乙烯基二氰/甲基丙烯酸甲酯共聚物、亚乙  
烯基二氰/异丁烯共聚物或奇数尼龙系压电聚合物 $-(\text{HN}-(\text{CH}_2)_x-\text{CO})_n-$ ，其中， $x$   
15 为 2 至 10 中的偶数， $n$  为 90 至 400 中的正整数；所述压电陶瓷包括钛酸钡、钛  
酸铅、铌酸锂、钽酸锂、锆钛酸铅  $\text{PbZr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ 、铌镁酸铅  $\text{PbMg}_z\text{Nb}_{1-z}\text{O}_3$ 、铌锌  
酸铅  $\text{PbZn}_v\text{Nb}_{1-v}\text{O}_3$ 、锰铋酸铅  $\text{PbMn}_w\text{Sb}_{1-w}\text{O}_3$  或  $\text{Pb}_{1-s}\text{M}_m(\text{Zr}_t\text{Ti}_{1-t})_{1-(s/4)}\text{O}_3$  中的至少  
一种，其中， $0 < y < 1$ ， $0 < z < 1$ ， $0 < v < 1$ ， $0 < w < 1$ ， $0 < s < 1$ ， $0 < m < 1$ ， $0 <$   
20  $t < 1$ ， $M$  选自稀土元素的任一种；所述压电单晶包括石英单晶、氧化碲晶体、锆  
酸铋单晶、碘酸锂单晶、正磷酸铝单晶、硅酸镓镧单晶、钛酸钡单晶或锆钛酸铅  
单晶  $\text{PbZr}_e\text{Ti}_{1-e}\text{O}_3$ ，其中， $0 < e < 1$ ；所述无机压电材料包括氧化锌、氧化铋、氧  
化钴、氧化铅、氧化镍、氧化铬、氧化锑、氮化铝、氮化镓铝、氮化铝钢、氮化  
镓、氮化镓钢、氮化钢、碳化硅、钛三铝基或钛铝基金属间化合物中的至少一种。

5、根据权利要求 1 所述的负极极片，其中，所述压电层包括粉末压电层，所述粉末压电层的厚度为  $0.1\mu\text{m}$  至  $5\mu\text{m}$ 。

25 6、根据权利要求 5 所述的负极极片，其中，所述粉末压电层由粉末压电材料和导电材料组成，粉末压电材料质量百分数为 50% 至 100%，导电材料质量百分数为 0% 至 50%。

7、根据权利要求 6 所述的负极极片，其中，所述粉末压电材料包括所述压电聚合物的粉末、所述压电陶瓷的粉末或所述压电单晶的粉末中的至少一种；所

—20—

述导电材料包括导电碳粉末或导电金属粉末中的至少一种。

8、根据权利要求 1 所述的负极极片，其中，所述压电层包括薄膜压电层；所述薄膜压电层的厚度为 5 $\mu\text{m}$  至 200 $\mu\text{m}$ 。

9、根据权利要求 8 所述的负极极片，其中，所述薄膜压电层包括薄膜压电材料，所述薄膜压电材料包括压电聚合物薄膜、压电陶瓷薄膜、压电单晶薄膜或无机压电材料薄膜中的至少一种。

10、根据权利要求 1 所述的负极极片，其中，所述压电层位于负极集流体表面；或者位于负极集流体与负极材料层之间，或者位于负极材料层的外表面；或者所述压电层与负极材料层混合，位于负极集流体表面。

11、一种锂金属电池，其包含权利要求 1-10 中任一项所述的负极极片。

12、一种电子装置，其包含权利要求 11 所述的锂金属电池。

15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/084577

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M 4/13(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
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)		
WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 负极, 集流体, 压电, 极化, 电场, 方向, negative w electrode, current w collector, piezoelectricity, polariza+, electric w field, direction		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109326768 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 12 February 2019 (2019-02-12) description, paragraphs 0007-0028	1-12
A	CN 105489853 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 13 April 2016 (2016-04-13) entire document	1-12
A	CN 207490064 U (INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 12 June 2018 (2018-06-12) entire document	1-12
A	US 2019165429 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MICHIGAN) 30 May 2019 (2019-05-30) 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 "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
21 December 2021		30 December 2021
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2021/084577**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109326768	A	12 February 2019	CN	109326768	B	13 April 2021
CN	105489853	A	13 April 2016	KR	20210134543	A	10 November 2021
				EP	3002807	A1	06 April 2016
				EP	3002807	B1	16 May 2018
				KR	20160040046	A	12 April 2016
				JP	2016076487	A	12 May 2016
				US	2016099463	A1	07 April 2016
				US	9923197	B2	20 March 2018
				CN	105489853	B	21 June 2019
CN	207490064	U	12 June 2018	CN	109904541	A	18 June 2019
US	2019165429	A1	30 May 2019		None		

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/084577

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>H01M 4/13 (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>B. 检索领域</b></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>WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 负极, 集流体, 压电, 极化, 电场, 方向, negative w electrode, current w collector, piezoelectricity, polariza+, electric w field, direction</p>																	
<p><b>C. 相关文件</b></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>A</td> <td>CN 109326768 A (深圳大学) 2019年2月12日 (2019 - 02 - 12) 说明书第0007-0028段</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105489853 A (三星电子株式会社 等) 2016年4月13日 (2016 - 04 - 13) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 207490064 U (中国科学院过程工程研究所) 2018年6月12日 (2018 - 06 - 12) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2019165429 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MICHIGAN) 2019年5月30日 (2019 - 05 - 30) 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	A	CN 109326768 A (深圳大学) 2019年2月12日 (2019 - 02 - 12) 说明书第0007-0028段	1-12	A	CN 105489853 A (三星电子株式会社 等) 2016年4月13日 (2016 - 04 - 13) 全文	1-12	A	CN 207490064 U (中国科学院过程工程研究所) 2018年6月12日 (2018 - 06 - 12) 全文	1-12	A	US 2019165429 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MICHIGAN) 2019年5月30日 (2019 - 05 - 30) 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															
A	CN 109326768 A (深圳大学) 2019年2月12日 (2019 - 02 - 12) 说明书第0007-0028段	1-12															
A	CN 105489853 A (三星电子株式会社 等) 2016年4月13日 (2016 - 04 - 13) 全文	1-12															
A	CN 207490064 U (中国科学院过程工程研究所) 2018年6月12日 (2018 - 06 - 12) 全文	1-12															
A	US 2019165429 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MICHIGAN) 2019年5月30日 (2019 - 05 - 30) 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>“&amp;” 同族专利的文件</p>																	
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2021年12月21日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2021年12月30日</p>															
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</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)-53961463</p>															

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/084577

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	109326768	A	2019年2月12日	CN	109326768	B	2021年4月13日
CN	105489853	A	2016年4月13日	KR	20210134543	A	2021年11月10日
				EP	3002807	A1	2016年4月6日
				EP	3002807	B1	2018年5月16日
				KR	20160040046	A	2016年4月12日
				JP	2016076487	A	2016年5月12日
				US	2016099463	A1	2016年4月7日
				US	9923197	B2	2018年3月20日
				CN	105489853	B	2019年6月21日
CN	207490064	U	2018年6月12日	CN	109904541	A	2019年6月18日
US	2019165429	A1	2019年5月30日		无		