

# (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  
2019年5月23日 (23.05.2019)



(10) 国际公布号  
**WO 2019/096053 A1**

(51) 国际专利分类号:  
**H01M 10/058** (2010.01) **G01N 27/30** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/114516

(22) 国际申请日: 2018年11月8日 (08.11.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
201711143955.2 2017年11月17日 (17.11.2017) CN

(71) 申请人: 清华大学(TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。

(72) 发明人: 褚政宇(CHU, Zhengyu); 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。 朴楠(PU, Nan); 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。 冯旭宁(FENG, Xuning); 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。 卢兰光(LU, Languang); 中国北京市海淀区清华园

1号, Beijing 100084 (CN)。 李建秋(LI, Jianqiu); 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。 欧阳明高(OUYANG, Minggao); 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。

(74) 代理人: 北京华进京联知识产权代理有限公司 (ACIP LAW OFFICES); 中国北京市海淀区知春路7号致真大厦A1403, Beijing 100191 (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: REFERENCE ELECTRODE AND METHOD FOR PREPARING LITHIUM ION BATTERY HAVING REFERENCE ELECTRODE

(54) 发明名称: 参比电极以及带有参比电极的锂离子电池的制备方法

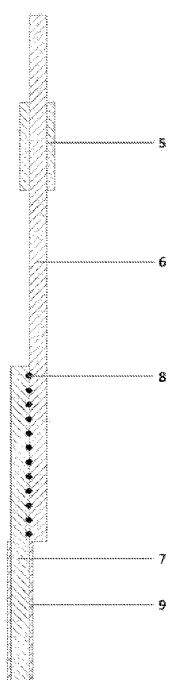


图 5

(57) Abstract: A reference electrode and a method for preparing a lithium ion battery having a reference electrode, the method comprising: welding a reference electrode substrate (7) to a lower portion of a current collector metal sheet (6) for which a tab adhesive (5) adheres to an upper portion thereof; causing metal lithium to melt to a liquid state; immersing the lower portion of the reference electrode substrate (7), to which the current collector metal sheet (6) is welded, into the liquid lithium such that the lower portion is coated with a layer of metal lithium; covering and coating a lower portion of the tab adhesive (5) with a layer of a separator to obtain a reference electrode (2) that is wrapped in the separator; inserting the reference electrode (2) between a separator (11) of a core of a lithium ion battery (1) and a negative electrode sheet so that an upper end of the reference electrode (2) is exposed from the core of the lithium ion battery (1); packaging in plastic the lithium ion battery (1) implanted with the reference electrode (2) to obtain the lithium ion battery (1) having the reference electrode (2). The reference electrode obtained by means of the method has a relatively long service life, has a simple manufacturing process, and meets industrial production requirements, enabling the industrial production and application of a lithium ion battery having a reference electrode to be possible.

(57) 摘要: 一种参比电极以及带有参比电极的锂离子电池的制备方法, 该方法包括, 将参比电极基片(7)焊接到上部粘有极耳胶(5)的集流体金属片(6)下部; 使金属锂熔化呈现液态; 将焊接有集流体金属片(6)的参比电极基片(7)的下部浸润液态锂使其包覆一层金属锂; 在极耳胶(5)的下部覆盖包裹一层隔膜, 得到裹附有隔膜的参比电极(2); 将参比电极(2)插入锂离子电池(1)电芯的隔膜(11)与负极极片之间, 使参比电极(2)的上端部从锂离子电池(1)的电芯中露出; 塑封植入了参比电极(2)的锂离子电池(1), 得到带有参比电极(2)的锂离子电池(1)。通过该方法得到的参比电极具有较长使用寿命, 工艺简单, 满足工业生产要求, 使得带有参比电极的锂离子电池的工业生产及应用成为可能。

WO 2019/096053 A1

(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))。

## 参比电极以及带有参比电极的锂离子电池的制备方法

### 相关申请

本申请要求 2017 年 11 月 17 日申请的，申请号为 201711143955.2，名称为“一种带有参比电极的锂离子电池的浸润制备方法”的中国专利申请的优先权，在此将其全文引入作为参考。

### 技术领域

本申请涉及一种参比电极以及带有参比电极的锂离子电池的制备方法，属于电极电位检测以及电极制作技术领域。

### 背景技术

在电化学及电池的研究技术中，电极电位是非常重要的参数。处于热力学平衡状态的电极电位为开路电位，实际应用中，可以近似地认为小电流充放电得到的电压-SOC 曲线为电池的开路电压曲线。若电极有电流流过，则电极发生极化，电极电位由于过电位的产生而发生偏移。通过测量单电极的电位变化曲线，可以得到电极内部反应的详细信息。比如对石墨负极锂离子电池，过充或低温充电可能会导致石墨负极的析锂副反应，其特征是负极的电极电位低于析锂反应的均衡电压，因此可以通过电极电位检测析锂副反应。但是，电池均由两个电极构成，无法直接得到单电极的极化特性，必须利用多电极体系进行测量，即在正极和负极间加入一个或多个参比电极，并测量电极与参比电极之间的相对电压差。相关技术中，参比电极的制备主要有化学电镀、锂箔、锂合金、含锂金属氧化物或含锂金属磷酸盐等方案。

2004 年在电化学会志上报道了题为“基于锂电池系统的长期原位观测用锂微参比电极开发(Development of reliable lithium Micro-reference electrodes for long-term in-situ studies of lithium-based battery systems)”(DOI:10.6100/IR624713)的工作，通过使用微米级铜线插入电池后双面电镀从而得到锂参比电极。该方法能够尽可能减小对锂离子流通的阻隔，但由于使用的参比电极过小，该方法中参比电极上锂负载较少，且容易出现镀层不均匀现象，长时间测量后可能出现电位漂移，因而难以应用于耐久性研究，同时也对测量仪器输入阻抗要求较高。

另一种方法是在电池中直接插入锂金属箔。一般通过物理压接的方式将金属锂同集流体相连。根据文献调研，一篇题为“锰酸锂正极锂离子电池在空电状态下的自放电现象(Self-Discharge of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C Li-Ion Cells in Their Discharged State)”的研究中(J. Electrochem.Soc., Vol. 145, No. 1, 1998)，研究人员采用物理方法，即压接等方式将锂与集流体如铜网连接。该方法中，铜网孔径较大，为 mm 级别孔径。但这种物理连接方式很难保证锂与铜连接处连接牢固，若接触不良容易导致参比电极的欧姆电阻极大，影响参比电极的使用。

综上所述，相关技术中，参比电极开发困境主要是由电极含锂量引起：为了降低参比对电解液中锂离子的阻隔效应，必须尽可能减小参比电极尺寸，但会造成材料整体含锂量较少，信号弱，且易由于测量微电流造成电极损耗或电位漂移。

## 发明内容

本申请的目的是提出一种参比电极以及带有参比电极的锂离子电池的制备方法，以解决参比电极测量时的不稳定性，提升参比电极寿命，实现长时间多循环次数的单电极电位测量，同时提高测量结果准确性。

本申请提供一种参比电极制备方法，包括：

S11，清洗晾干参比电极基片；

S12，将所述参比电极基片焊接到上部粘有极耳胶的集流体金属片下部；

S13，在无水无氧环境中使金属锂熔化呈现液态，继续加热去除液体所述金属锂表面的杂质；

S14，将焊接有所述集流体金属片的所述参比电极基片的下部浸润液态锂中并静置，使所述参比电极基片的下部包覆一层所述金属锂；

S15，将所述焊接有所述集流体金属片的所述参比电极从所述液态锂中取出冷却，采用卷绕的方法，在所述极耳胶的下部覆盖包裹一层隔膜，得到裹附有所述隔膜的所述参比电极。

本申请提供一种带有参比电极的锂离子电池的制备方法，包括：

S10，制备参比电极，包括：

S11，清洗晾干参比电极基片；

S12，将所述参比电极基片焊接到上部粘有极耳胶的集流体金属片下部；

S13，在无水无氧环境中使金属锂熔化呈现液态，继续加热去除液体所述金属锂表面的杂质；

S14，将焊接有所述集流体金属片的所述参比电极基片的下部浸润液态锂中并静置，使所述参比电极基片的下部包覆一层所述金属锂；

S15，将所述焊接有所述集流体金属片的所述参比电极从所述液态锂中取出冷却，采用卷绕的方法，在所述极耳胶的下部覆盖包裹一层隔膜，得到裹附有所述隔膜的所述参比电极；

S20，在无氧无水环境中，将所述参比电极插入锂离子电池电芯的隔膜与负极极片之间，使所述参比电极的上端部从所述锂离子电池的电芯中露出；

S30，在无水无氧条件下，封装植入了所述参比电极的所述锂离子电池，得到带有所述参比电极的锂离子电池。

本申请提供一种带有参比电极的锂离子电池的制备方法，包括：

S100，制备参比电极，包括：

S110，以多孔结构的泡沫铜、泡沫镍、网状铜或网状镍作为参比电极的基片，所述参

比基片材料的孔径为：50-500  $\mu\text{m}$ ，所述参比电极基片的厚度为：0.1-1mm，所述参比电极基片的面积为锂离子电池极片面积的 1%-10%，将所述参比电极基片用丙酮或去离子水清洗晾干后备用；

S120，将所述步骤 S110 得到的所述参比电极基片焊接到上部粘有极耳胶的集流体金属片的下部，使所述参比电极基片的上部与所述集流体金属片的下部相互重叠，所述集流体金属片的面积小于所述参比基片面积；在无水无氧环境中干燥冷却后移入无水无氧环境保存，所述集流体金属片为汇集电流所需，所述集流体金属片材料为镍或铝，所述集流体金属片的厚度为 0.1-1mm，长度为 10-30mm；

S130，在无水无氧环境中使金属锂熔化呈现液态，继续加热至 200-500 摄氏度，去除液体所述金属锂表面的杂质，将上述步骤 S120 中上部焊接有所述集流体金属片的所述参比电极基片的下部浸润液态锂中，静置 1-5 分钟，使所述参比电极基片的下部包覆一层所述金属锂，所述金属锂的厚度为 10-100  $\mu\text{m}$ ；取出冷却，采用卷绕的方法，在所述极耳胶的下部覆盖包裹一层隔膜，将集流体金属片与参比电极基片全部包裹压紧，得到裹附有所述隔膜的所述参比电极，所述隔膜材料为多孔聚丙烯或多孔聚乙烯、带有陶瓷涂覆的多孔聚丙烯或聚乙烯或无纺布；

S200，在无氧无水环境中，将所述步骤 S100 制备的所述参比电极插入所述锂离子电池电芯的隔膜与负极极片之间，使参比电极的上端部从所述锂离子电池的电芯中露出 1-2mm；

S300，在无水无氧条件下，用铝塑膜，塑封上述步骤 S200 的已植入所述参比电极的所述锂离子电池，得到带有所述参比电极的锂离子电池。

本申请提出的参比电池以及带有参比电极的锂离子电池的制备方法，可在将金属锂生长在基底材料表面的同时，保留基底材料的多孔特性，使得电解液中小分子可从孔隙中透过，不影响电池工作。同时，通过控制制备过程中的工艺参数，可以控制基片上锂层的生长厚度，保证基片材料多孔性质得到保留，同时材料上负载足够多的锂，满足测试需求。因此，该本申请方法制备得到的参比电极能够在保证足够微结构前提下具有较长的使用寿命，同时制作工艺简单，满足工业生产要求，使得带有参比电极的锂离子电池的工业生产及应用成为可能。

## 附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据公开的附图获得其他的附图。

图 1 是本申请一实施例中一种参比电极制备方法流程图。

图 2 是本申请一实施例中一种带有参比电极的锂离子电池的结构示意图。

图 3 是本申请一实施例中一种参比电极的正视图。

图 4 是本申请一实施例中另一种参比电极制备方法流程图。

图 5 是本申请一实施例中图 3 所示的参比电极的侧视图。

图 6 是本申请一实施例中一种带有参比电极的锂离子电池制备方法流程图。

图 7 是本申请一实施例中一种参比电极插入锂离子电池电芯的示意图。

图 8 是本申请一实施例中另一种带有参比电极的锂离子电池制备方法流程图。

图 9 是本申请一实施例中再一种带有参比电极的锂离子电池制备方法流程图。

图 10 是本申请一实施例中一种带有参比电极的锂离子电池的测量电路连接示意图。

图 11 是本申请一实施例中一种带有参比电极的锂离子电池的倍率测试结果图。

图 12 是本申请一实施例中一种带有参比电极的锂离子电池的容量测试结果图。

### 附图标记说明

锂离子电池 1, 参比电极 2, 正极 3, 负极 4, 极耳胶 5, 集流体金属片 6, 参比电极基片 7, 焊点 8, 金属锂层 9, 正极端片 10, 锂离子电池的正极端片与负极端片之间的隔膜 11。

### 具体实施方式

请参见图 1-图 3, 本申请提供一种参比电极制备方法。参比电极制备方法包括 S11, 清洗晾干参比电极基片。S12, 将参比电极基片 7 焊接到上部粘有极耳胶 5 的集流体金属片 6 下部。S13, 在无水无氧环境中使金属锂熔化呈现液态, 继续加热去除液体金属锂表面的杂质。S14, 将焊接有集流体金属片 6 的参比电极基片 7 的下部浸润液态锂中并静置, 使参比电极基片 7 的下部包覆一层金属锂。S15, 将焊接有集流体金属片 6 的参比电极 2 从液态锂中取出冷却, 采用卷绕的方法, 在极耳胶 5 的下部覆盖包裹一层隔膜, 得到裹附有隔膜的参比电极 2。

请一并参见图 4, 在一个实施例中, 在步骤 S11 之前, S011, 选取多孔结构的泡沫铜、泡沫镍、网状铜或网状作为参比电极基片 7。在步骤 S11 中参比电极基片 7 采用丙酮或去离子水进行清洗晾干后备用。在本实施例中, 参比电极基片 7 材料的孔径可以为: 50-500  $\mu\text{m}$ , 参比电极基片 7 的厚度可以为: 0.1-1mm。

在一个实施例中, 在步骤 S12 中, 将参比电极基片 7 焊接于上部粘有极耳胶 5 的集流体金属片 6 下部, 使参比电极基片 7 的上部与集流体金属片 6 的下部相互重叠, 集流体金属片 6 的面积小于参比电极基片 7 面积。在步骤 S12 之后, S012, 将焊接于集流体金属片 6 的参比电极 2 在无水无氧环境中于 60-90 摄氏度下, 真空干燥 4-7 小时, 干燥冷却后移入无水无氧环境保存, 的集流体金属片 6 为汇集电流所需, 集流体金属片 6 的材料为镍或铝。在本实施例中, 集流体金属片 6 的厚度可以为 0.1-1mm, 长度根据参比电极 2 相对电池位置决定, 长度可以为 10-30mm。

在一个实施例中, 在步骤 S13 中, 在无水无氧环境中使金属锂熔化呈现液态, 继续加热至 200-500 摄氏度, 去除液体金属锂表面的杂质。

请一并参见图 5，在一个实施例中，在步骤 S14 中，将上部焊接有集流体金属片 6 的参比电极基片 7 的下部浸润液态锂中并静置 1-5 分钟，使参比电极基片 7 的下部包覆一金属锂层 9。在本实施例中，可以将基底材料的无焊点 8 片段全部伸入液态锂中，金属锂完全浸润参比电极基片 7 的下部，使参比电极基片 7 的下部生长一层金属锂层 9。金属锂层 9 的厚度可以为 10-100  $\mu\text{m}$ 。

在一个实施例中，在步骤 S15 中，将焊接有集流体金属片 6 的参比电极 2 从液态锂中取出冷却，采用卷绕的方法，在极耳胶 5 的下部覆盖包裹一层隔膜，隔膜将集流体金属片 6 与参比电极基片 7 全部包裹压紧，得到裹附有隔膜的参比电极 2，隔膜材料为多孔聚丙烯或多孔聚乙烯、带有陶瓷涂覆的多孔聚丙烯或聚乙烯或无纺布。

请一并参见图 6-图 7，本申请提供一种带有参比电极的锂离子电池的制备方法。带有参比电极的锂离子电池制备方法包括制备参比电极 2 和制备锂离子电池 1 两部分。其中，S10，制备参比电极 2。包括 S11，清洗晾干参比电极基片 7。S12，将参比电极基片 7 焊接到上部粘有极耳胶 5 的集流体金属片 6 下部。S13，在无水无氧环境中使金属锂熔化呈现液态，继续加热去除液体金属锂表面的杂质。S14，将焊接有集流体金属片 6 的参比电极基片 7 的下部浸润液态锂中并静置，使参比电极基片 7 的下部包覆一层金属锂。S15，将焊接有集流体金属片 6 的参比电极 2 从液态锂中取出冷却，采用卷绕的方法，在极耳胶 5 的下部覆盖包裹一层隔膜，得到裹附有隔膜的参比电极 2。继续制备带有参比电极 2 的锂离子电池 1。还包括 S20，在无氧无水环境中，将参比电极 2 插入锂离子电池 1 电芯的隔膜 11 与负极极片之间，使参比电极 2 的上端部从锂离子电池 1 的电芯中露出。S30，在无水无氧条件下，塑封植入了参比电极 2 的锂离子电池 1，得到带有参比电极 2 的锂离子电池 1。

请一并参见图 8，在一个实施例中，在步骤 S11 之前，S011，选取多孔结构的泡沫铜、泡沫镍、网状铜或网状作为参比电极基片 7。其中，参比电极基片 7 的面积为锂离子电池 1 极片面积的 1%-10%。在步骤 S11 中，参比电极基片 7 采用丙酮或去离子水进行清洗晾干后备用。在本实施例中，参比电极基片 7 材料的孔径可以为：50-500  $\mu\text{m}$ ，参比电极基片 7 的厚度可以为：0.1-1mm。

在一个实施例中，在步骤 S12 中，将参比电极基片 7 焊接于上部粘有极耳胶 5 的集流体金属片 6 下部，使参比电极基片 7 的上部与集流体金属片 6 的下部相互重叠，集流体金属片 6 的面积小于参比电极基片 7 面积。在步骤 S12 之后，S012，将焊接于集流体金属片 6 的参比电极 2 在无水无氧环境中于 60-90 摄氏度下，真空干燥 4-7 小时，干燥冷却后移入无水无氧环境保存，的集流体金属片 6 为汇集电流所需，集流体金属片 6 的材料为镍或铝。在本实施例中，集流体金属片 6 的厚度可以为 0.1-1mm，长度根据参比电极 2 相对电池位置决定，长度可以为 10-30mm。

在一个实施例中，在步骤 S13 中，在无水无氧环境中使金属锂熔化呈现液态，继续加热至 200-500 摄氏度，去除液体金属锂表面的杂质。

在一个实施例中，在步骤 S14 中，将上部焊接有集流体金属片 6 的参比电极基片 7 的

下部浸润液态锂中并静置 1-5 分钟,使参比电极基片 7 的下部包覆一金属锂层 9。在本实施例中,可以将基底材料的无焊点 8 片段全部伸入液态锂中,金属锂完全浸润参比电极基片 7 的下部,使参比电极基片 7 的下部生长一层金属锂层 9。金属锂层 9 的厚度可以为 10-100  $\mu\text{m}$ 。

在一个实施例中,在步骤 S15 中,将焊接有集流体金属片 6 的参比电极 2 从液态锂中取出冷却,采用卷绕的方法,在极耳胶 5 的下部覆盖包裹一层隔膜,隔膜将集流体金属片 6 与参比电极基片 7 全部包裹压紧,得到裹附有隔膜的参比电极 2,隔膜材料为多孔聚丙烯或多孔聚乙烯、带有陶瓷涂覆的多孔聚丙烯或聚乙烯或无纺布。

在一个实施例中,在步骤 S20 中,在无氧无水环境中,将参比电极 2 插入锂离子电池 1 电芯的隔膜 11 与负极极片之间,使参比电极 2 的上端部从锂离子电池 1 的电芯中露出 1-2mm。

在一个实施例中,在步骤 S30 中,在无氧无水条件下,采用铝塑膜塑封植入了参比电极 2 的锂离子电池 1,得到带有参比电极 2 的锂离子电池 1。

请一并参见图 9,本申请提供一种带有参比电极的锂离子电池的制备方法,包括以下步骤:

S100,制备参比电极 2,具体过程如下:

S110,以多孔结构的泡沫铜、泡沫镍、网状铜或网状作为参比电极基片 7。参比电极基片 7 材料的孔径为: 50-500  $\mu\text{m}$ ,参比电极基片 7 的厚度为: 0.1-1mm。参比电极基片 7 的面积为锂离子电池 1 极片面积的 1%-10%。将参比电极基片 7 用丙酮或去离子水清洗晾干后备用。

S120,将上述步骤 S110 得到的参比电极基片 7 焊接到上部粘有极耳胶 5 的集流体金属片 6 的下部,使参比电极基片 7 的上部与集流体金属片 6 的下部相互重叠。在无氧无水环境中于 60-90 $^{\circ}\text{C}$ 下,真空干燥 4-7 小时,干燥冷却后移入无水无氧环境保存。集流体金属片 6 为汇集电流所需,集流体金属片 6 的材料为镍或铝。集流体金属片 6 的厚度为 0.1-1mm,长度根据参比电极 2 相对电池位置决定,长度可以为 10-30mm。集流体金属片 6 上部的极耳胶 5 设置为将参比电极 2 插入锂离子电池 1 电芯时两者相对固定,如图 3 和图 5 所示。

S130,在无氧无水环境中使金属锂熔化呈现液态,继续加热至 200-500 摄氏度,去除液体金属锂表面的杂质。将步骤 S120 中上部焊接有集流体金属片 6 的参比电极基片 7 的下部浸润液态锂中,静置 1-5 分钟。应将基底材料的无焊点 8 片段全部伸入液态锂中,金属锂完全浸润参比电极基片 7 的下部,使参比电极基片 7 的下部生长一层金属锂层 9。金属锂层 9 的厚度为 10-100  $\mu\text{m}$ 。取出冷却,采用卷绕的方法,在极耳胶 5 的下部覆盖包裹一层隔膜,将集流体金属片 6 与参比电极基片 7 全部包裹压紧,得到裹附有隔膜的参比电极 2。隔膜材料为多孔聚丙烯或聚乙烯、带有陶瓷涂覆的多孔聚丙烯或聚乙烯或无纺布。使用的隔膜,能够阻隔参比电极 2 与锂离子电池 1 的正极 3、负极 4 直接接触而又能允许锂离子透过。

S200,在无氧无水环境中,将步骤 S100 制备的参比电极 2 插入锂离子电池 1 电芯的

隔膜 11 与负极极片之间,如图 7 所示。为了显示参比电极 2 在锂离子电池 1 电芯中的位置,图中未示出锂离子电池 1 的负极极片,只画出了锂离子电池 1 电芯中的正极极片 10,使参比电极 2 的上端部从锂离子电池 1 的电芯中露出 1-2mm。

S300, 在无水无氧条件下,用铝塑膜,塑封上述步骤 S200 的已植入参比电极 2 的锂离子电池 1,得到带有参比电极 2 的锂离子电池 1。

以下介绍本申请带有参比电极 2 的锂离子电池 1 的两个制作实施例:

实施例一:

S100, 制备参比电极 2, 具体过程如下:

S110, 以多孔结构的泡沫铜作为参比电极基片 7, 参比电极基片 7 材料的孔径为: 50  $\mu\text{m}$ , 参比电极基片 7 的厚度为: 0.2mm。参比电极基片 7 的面积为锂离子电池 1 极片面积的 2%, 长 10mm, 宽 5mm 的长方形材料片。将参比电极基片 7 用丙酮或去离子水清洗晾干后备用。

S120, 将上述步骤 S110 得到的参比电极基片 7 焊接到上部粘有极耳胶 5 的集流体金属片 6 的下部, 使参比电极基片 7 的上部与集流体金属片 6 的下部相互重叠。本实施例中优选与参比电极基片 7 宽度相同, 长为 20mm 并带有极耳胶 5 的镍金属集流体金属片 6 用于焊接。在无水无氧环境中 80 摄氏度条件真空干燥 5 小时, 冷却后移入无水无氧环境保存。

S130, 在无水无氧环境中使金属锂熔化呈现液态, 继续加热至 400 摄氏度, 去除液体金属锂表面的杂质。将步骤 S120 中上部焊接有集流体金属片 6 的参比电极基片 7 的下部浸润液态锂中, 静置 3 分钟。应将基底材料的无焊点 8 片段全部伸入液态锂中, 金属锂完全浸润参比电极基片 7 的下部, 使参比电极基片 7 的下部包覆一层金属锂。将该参比电极 2 由液态锂中取出, 迅速使用 400 摄氏度高温风吹扫表面, 将填充在孔内的锂吹除, 露出孔径。本实施例中生长出金属锂层 9 厚度约为 10  $\mu\text{m}$ 。取出冷却, 采用卷绕的方法, 在极耳胶 5 的下部覆盖包裹一层隔膜, 将集流体金属片 6 与参比电极基片 7 全部包裹压紧, 得到裹附有隔膜的参比电极 2。隔膜材料为多孔聚丙烯材料。使用的隔膜, 能够阻隔参比电极 2 与锂离子电池 1 的正极 3、负极 4 直接接触而又能允许锂离子透过。

S200, 在无氧无水环境中, 将上述步骤 S100 制备的参比电极 2 插入锂离子电池 1 电芯的隔膜 11 与负极极片之间, 此实施例中优选一软包电池作为实验对象。将该电池裸电芯转移入无氧无水环境中, 将参比电极 2 植入裸电芯正极极片 10 和负极极片之间, 隔膜 11 和负极极片界面处。参比电极 2 可插入于除了最外层极片的任意一层, 平面上的位置可位于任意点, 包括但不限于中心、转角、长边等, 取决于具体需求。本实施例中, 参比电极 2 插入电池侧边中间位置, 同时参比电极 2 的上端部从锂离子电池 1 的电芯中露出 2mm。

S300, 在无水无氧条件下, 用铝塑膜, 塑封步骤 S200 的已植入参比电极 2 的锂离子电池 1, 得到带有参比电极 2 的锂离子电池 1。

实施例二:

S100, 制备参比电极 2, 具体过程如下:

S110, 以多孔结构的泡沫镍作为参比电极基片 7, 参比电极基片 7 材料的孔径为: 100  $\mu\text{m}$ , 参比电极基片 7 的厚度为: 0.2mm。参比电极基片 7 的面积为锂离子电池 1 极片面积的 5%, 尺寸大小为: 长 12mm, 宽 7mm 的长方形材料片。将参比电极基片 7 用丙酮或去离子水清洗晾干后备用。

S120, 将步骤 S110 得到的参比电极基片 7 焊接到上部粘有极耳胶 5 的集流体金属片 6 的下部, 使参比电极基片 7 的上部与集流体金属片 6 的下部相互重叠。本实施例中优选与参比电极基片 7 宽度相同, 长为 20mm 并带有极耳胶 5 的镍金属集流体金属片 6 用于焊接。在无水无氧环境中 90 摄氏度条件真空干燥 5 小时, 冷却后移入无水无氧环境保存。

S130, 在无水无氧环境中使金属锂熔化呈现液态, 继续加热至 400 摄氏度, 去除液体金属锂表面的杂质。将步骤 S120 中上部焊接有集流体金属片 6 的参比电极基片 7 的下部浸润液态锂中, 静置 4 分钟。应将基底材料的无焊点 8 片段全部伸入液态锂中, 金属锂完全浸润参比电极基片 7 的下部, 使参比电极基片 7 的下部包覆一层金属锂。将该参比电极 2 由液态锂中取出, 迅速使用 400 摄氏度高温风吹扫表面, 将填充在孔内的锂吹除, 露出孔径。本实施例中生长出金属锂层 9 厚度约为 30  $\mu\text{m}$ 。取出冷却, 采用卷绕的方法, 在极耳胶 5 的下部覆盖包裹一层隔膜, 将集流体金属片 6 与参比电极基片 7 全部包裹压紧, 得到裹附有隔膜的参比电极 2。隔膜材料为多孔聚丙烯材料。使用的隔膜, 能够阻隔参比电极 2 与锂离子电池 1 的正极 3、负极 4 直接接触而又能允许锂离子透过。

S200, 在无氧无水环境中, 将上述步骤 S100 制备的参比电极 2 插入锂离子电池 1 电芯的隔膜 11 与负电极片之间。此实施例中优选一软包电池作为实验对象。将该电池裸电芯转移入无氧无水环境中, 将参比电极 2 植入裸电芯正极极片 10 和负极极片之间, 隔膜 11 和负极极片界面处。参比电极 2 可插入于除了最外层极片的任意一层, 平面上的位置可位于任意点, 包括但不限于中心、转角、长边等, 取决于具体需求。本实施例中, 参比电极 2 插入电池侧边中间位置, 同时参比电极 2 的上端部从锂离子电池 1 的电芯中露出 2mm。

S300, 在无水无氧条件下, 用铝塑膜, 塑封步骤 S200 的已植入参比电极 2 的锂离子电池 1, 得到带有参比电极 2 的锂离子电池 1。

实施例三:

S100, 制备参比电极 2, 具体过程如下:

S110, 以多孔结构的网状铜作为参比电极基片 7。参比电极基片 7 材料的孔径为 300  $\mu\text{m}$ , 参比电极基片 7 的厚度为: 0.2mm。参比电极基片 7 的面积为锂离子电池 1 极片面积的 2%, 长 20mm, 宽 10mm 的长方形材料片。将参比电极基片 7 用丙酮或去离子水清洗晾干后备用。

S120, 将上述步骤 S110 得到的参比电极基片 7 焊接到上部粘有极耳胶 5 的集流体金属片 6 的下部, 使参比电极基片 7 的上部与集流体金属片 6 的下部相互重叠。本实施例中优选与参比电极基片 7 宽度相同, 长为 20mm 并带有极耳胶 5 的镍金属集流体金属片 6 用于焊接。在无水无氧环境中 80 摄氏度条件真空干燥 5 小时, 冷却后移入无水无氧环境保存。

S130, 在无水无氧环境中使金属锂熔化呈现液态, 继续加热至 400 摄氏度, 去除液体金属锂表面的杂质。将步骤 S120 中上部焊接有集流体金属片 6 的参比电极基片 7 的下部浸润液态锂中, 静置 3 分钟。应将基底材料的无焊点 8 片段全部伸入液态锂中, 金属锂完全浸润参比电极基片 7 的下部, 使参比电极基片 7 的下部包覆一层金属锂。将该参比电极 2 由液态锂中取出, 迅速使用 400 摄氏度高温风吹扫表面, 将填充在孔内的锂吹除, 露出孔径。本实施例中生长出金属锂层 9 厚度约为  $100\ \mu\text{m}$ 。取出冷却, 采用卷绕的方法, 在极耳胶 5 的下部覆盖包裹一层隔膜, 将集流体金属片 6 与参比电极基片 7 全部包裹压紧, 得到裹附有隔膜的参比电极 2。隔膜材料为多孔聚丙烯材料。使用的隔膜, 能够阻隔参比电极 2 与锂离子电池 1 的正极 3、负极 4 直接接触而又能允许锂离子透过。

S200, 在无氧无水环境中, 将上述步骤 S100 制备的参比电极 2 插入锂离子电池 1 电芯的隔膜 11 与负极极片之间。此实施例中优选一软包电池作为实验对象。将该电池裸电芯转移入无氧无水环境中, 将参比电极 2 植入裸电芯正极极片 10 和负极极片之间, 隔膜 11 和负极极片界面处。参比电极 2 可插入于除了最外层极片的任意一层, 平面上的位置可位于任意点, 包括但不限于中心、转角、长边等, 取决于具体需求。本实施例中, 参比电极 2 插入电池侧边中间位置, 同时参比电极 2 的上端部从锂离子电池 1 的电芯中露出 2mm。

S300, 在无水无氧条件下, 用铝塑膜, 塑封上述步骤 S200 的已植入参比电极 2 的锂离子电池 1, 得到带有参比电极 2 的锂离子电池 1。

实施例四:

S100, 制备参比电极 2, 具体过程如下:

S110, 以多孔结构的网状镍作为参比电极基片 7, 参比电极基片 7 材料的孔径为  $500\ \mu\text{m}$ , 参比电极基片 7 的厚度为: 0.2mm。参比电极基片 7 的面积为锂离子电池 1 极片面积的 1%, 长 20mm, 宽 8mm 的长方形材料片。将参比电极基片 7 用丙酮或去离子水清洗晾干后备用。

S120, 将上述步骤 S110 得到的参比电极基片 7 焊接到上部粘有极耳胶 5 的集流体金属片 6 的下部, 使参比电极基片 7 的上部与集流体金属片 6 的下部相互重叠。本实施例中优选与参比电极基片 7 宽度相同, 长为 20mm 并带有极耳胶 5 的镍金属集流体金属片 6 用于焊接。在无水无氧环境中 80 摄氏度条件真空干燥 5 小时, 冷却后移入无水无氧环境保存。

S130, 在无水无氧环境中使金属锂熔化呈现液态, 继续加热至 400 摄氏度, 去除液体金属锂表面的杂质。将上述步骤 S120 中上部焊接有集流体金属片 6 的参比电极基片 7 的下部浸润液态锂中, 静置 3 分钟。应将基底材料的无焊点 8 片段全部伸入液态锂中, 金属锂完全浸润参比电极基片 7 的下部, 使参比电极基片 7 的下部包覆一层金属锂。将该参比电极 2 由液态锂中取出, 迅速使用 400 摄氏度高温风吹扫表面, 将填充在孔内的锂吹除, 露出孔径。本实施例中生长出金属锂层 9 厚度约为  $100\ \mu\text{m}$ 。取出冷却, 采用卷绕的方法, 在极耳胶 5 的下部覆盖包裹一层隔膜, 将集流体金属片 6 与参比电极基片 7 全部包裹压紧, 得到裹附有隔膜的参比电极 2。隔膜材料为多孔聚丙烯材料。使用的隔膜, 能够阻隔参比

电极 2 与锂离子电池 1 的正极 3、负极 4 直接接触而又能允许锂离子透过。

S200, 在无氧无水环境中, 将上述步骤 S100 制备的参比电极 2 插入锂离子电池 1 电芯的隔膜 11 与负极极片之间。此实施例中优选一软包电池作为实验对象。将该电池裸电芯转移入无氧无水环境中, 将参比电极 2 植入裸电芯正极极片 10 和负极极片之间, 隔膜 11 和负极极片界面处。参比电极 2 可插入于除了最外层极片的任意一层, 平面上的位置可位于任意点, 包括但不限于中心、转角、长边等, 取决于具体需求。本实施例中, 参比电极 2 插入电池侧边中间位置, 同时参比电极 2 的上端部从锂离子电池 1 的电芯中露出 2mm。

S300, 在无氧无水条件下, 用铝塑膜, 塑封上述步骤 S200 的已植入参比电极 2 的锂离子电池 1, 得到带有参比电极 2 的锂离子电池 1。

采用充放电测试仪或其他电流源等设备分别连接带有参比电极 2 的锂离子电池 1 的正极 3 和负极 4, 进行充放电测试。对组装的带有参比电极 2 的测量装置中锂离子电池 1 的性能进行检测, 测量电路连接示意图如图 10 所示: 通过高输入阻抗同步电压采集设备的三个测试通道, 利用通道一对带有参比电极 2 锂离子电池 1 的外电路电压  $U_1$ , 通道二对负极-参比电压  $U_2$  以及通道三对正极-参比电压  $U_3$  进行检测与记录。同时, 利用通道一对带有参比电极 2 的锂离子电池 1 进行多种不同的充放电循环测试, 上下截止电压分别设置为 4.2V 及 2.5V, 同时记录充放电时电流大小。以下列举两种不同充放电循环测试的结果分析。

图 11 为带有参比电极 2 的电池充放电倍率测试结果图。该图像中, 横轴代表测试时间, 纵轴表示测试电压。实线代表的电池的外电路电压, 虚线代表电池中参比电极 2 测定的负极 4 单电极。实验中充放电倍率由 0.5C 逐渐增加至 1.5C, 第一次充放电循环使用 0.5C 充放, 第二次循环使用 1C 充放, 第三次充放使用 1.5C 充放, 如图所示。根据该测试, 可以发现, 在充放电倍率发生变化时, 外电路电压变化幅度在三次不同充放电循环下一致, 而参比电极 2 测得的负极 4 电压变化幅度在逐渐增大的充放电倍率下有明显增大的趋势。这一负极 4 电压随变化充放电倍率而变化的特性仅通过测量外电路电压无法测得, 而使用参比电极 2 可以直观简便的测得该单电极电压变化特性, 因此可以体现出使用参比电极 2 测试的优势。

图 12 是带有参比电极 2 的电池的容量测试结果图, 该图像中, 横轴代表测试时间, 纵轴表示测试电压。实线代表的电池的外电路电压, 虚线代表电池中参比电极 2 测定的负极 4 单电极。实验中, 充放电倍率保持 1C 不变, 可以看出, 负极 4 的单电机电压相对参比电极在每次充放电循环中保持稳定, 同时电池整体的电压在每次充放电循环中保持稳定, 表明参比电极 2 在实验要求的范围内具有较好的寿命, 同时参比电极 2 不会干扰电池的工作。

## 权利要求

1、一种参比电极制备方法，其特征在于，包括：

S11，清洗晾干参比电极基片（7）；

S12，将所述参比电极基片（7）焊接到上部粘有极耳胶（5）的集流体金属片（6）下部；

S13，在无水无氧环境中使金属锂熔化呈现液态，继续加热去除液体所述金属锂表面的杂质；

S14，将焊接有所述集流体金属片（6）的所述参比电极基片（7）的下部浸润液态锂中并静置，使所述参比电极基片（7）的下部包覆一层所述金属锂；

S15，将所述焊接有所述集流体金属片（6）的所述参比电极（2）从所述液态锂中取出冷却，采用卷绕的方法，在所述极耳胶（5）的下部覆盖包裹一层隔膜，得到裹附有所述隔膜的所述参比电极（2）。

2、根据权利要求1所述的参比电极制备方法，其特征在于，在所述步骤S11之前：

S011，选取多孔结构的泡沫铜、泡沫镍、网状铜或网状作为所述参比电极基片（7）。

3、根据权利要求1所述的参比电极制备方法，其特征在于，在所述步骤S11中，所述参比电极基片（7）采用丙酮或去离子水进行清洗晾干后备用。

4、根据权利要求1所述的参比电极制备方法，其特征在于，在所述步骤S12中，将所述参比电极基片（7）焊接于上部粘有所述极耳胶（5）的所述集流体金属片（6）下部，使所述参比电极基片（7）的上部与所述集流体金属片（6）的下部相互重叠，所述集流体金属片（6）的面积小于所述参比电极基片（7）面积。

5、根据权利要求1所述的参比电极制备方法，其特征在于，在所述步骤S12之后：

S012，将焊接于所述集流体金属片（6）的所述参比电极（2）在无水无氧环境中于60-90摄氏度下，真空干燥4-7小时，干燥冷却后移入无水无氧环境保存，所述的集流体金属片（6）为汇集电流所需，所述集流体金属片（6）的材料为镍或铝。

6、根据权利要求1所述的参比电极制备方法，其特征在于，在所述步骤S13中，在无水无氧环境中使所述金属锂熔化呈现液态，继续加热至200-500摄氏度，去除液体所述金属锂表面的杂质。

7、根据权利要求1所述的参比电极制备方法，其特征在于，在所述步骤S14中，将上部焊接有所述集流体金属片（6）的所述参比电极基片（7）的下部浸润所述液态锂中并静置1-5分钟，使所述参比电极基片（7）的下部包覆一金属锂层（9）。

8、根据权利要求1所述的参比电极制备方法，其特征在于，在所述步骤S15中，将焊接有所述集流体金属片（6）的所述参比电极（2）从所述液态锂中取出冷却，采用卷绕的方法，在所述极耳胶（5）的下部覆盖包裹一层所述隔膜，所述隔膜将集流体金属片（6）与所述参比电极基片（7）全部包裹压紧，得到裹附有所述隔膜的所述参比电极（2），所述隔膜材料为多孔聚丙烯或多孔聚乙烯、带有陶瓷涂覆的多孔聚丙烯或聚乙烯或无纺布。

9、一种带有参比电极的锂离子电池的制备方法，其特征在于，包括：

S10，制备参比电极（2），包括：

S11，清洗晾干参比电极基片（7）；

S12，将所述参比电极基片（7）焊接到上部粘有极耳胶（5）的集流体金属片（6）下部；

S13，在无水无氧环境中使金属锂熔化呈现液态，继续加热去除液体所述金属锂表面的杂质；

S14，将焊接有所述集流体金属片（6）的所述参比电极基片（7）的下部浸润液态锂中并静置，使所述参比电极基片（7）的下部包覆一层所述金属锂；

S15，将所述焊接有所述集流体金属片（6）的所述参比电极（2）从所述液态锂中取出冷却，采用卷绕的方法，在所述极耳胶（5）的下部覆盖包裹一层隔膜，得到裹附有所述隔膜的所述参比电极（2）；

S20，在无氧无水环境中，将所述参比电极（2）插入锂离子电池（1）电芯的隔膜（11）与负极极片之间，使所述参比电极（2）的上端部从所述锂离子电池（1）的电芯中露出；

S30，在无水无氧条件下，塑封植入了所述参比电极（2）的所述锂离子电池（1），得到带有所述参比电极（2）的锂离子电池（1）。

10、根据权利要求9所述的带有参比电极的锂离子电池的制备方法，其特征在于，在所述步骤S11之前：

S011，选取多孔结构的泡沫铜、泡沫镍、网状铜或网状作为所述参比电极基片（7）；

其中，所述参比电极基片（7）的面积为所述锂离子电池（1）极片面积的1%-10%。

11、根据权利要求9所述的带有参比电极的锂离子电池的制备方法，其特征在于，在所述步骤S11中，所述参比电极基片（7）采用丙酮或去离子水进行清洗晾干后备用。

12、根据权利要求9所述的带有参比电极的锂离子电池的制备方法，其特征在于，在所述步骤S12中，将所述参比电极基片（7）焊接于上部粘有所述极耳胶（5）的所述集流体金属片（6）下部，使所述参比电极基片（7）的上部与所述集流体金属片（6）的下部相互重叠，所述集流体金属片（6）的面积小于所述参比电极基片（7）面积。

13、根据权利要求9所述的带有参比电极的锂离子电池的制备方法，其特征在于，在所述步骤S12之后：

S012，将焊接于所述集流体金属片（6）的所述参比电极（2）在无水无氧环境中于60-90摄氏度下，真空干燥4-7小时，干燥冷却后移入无水无氧环境保存，所述的集流体金属片（6）为汇集电流所需，所述集流体金属片（6）的材料为镍或铝。

14、根据权利要求9所述的带有参比电极的锂离子电池的制备方法，其特征在于，在所述步骤S13中，在无水无氧环境中使所述金属锂熔化呈现液态，继续加热至200-500摄氏度，去除液体所述金属锂表面的杂质。

15、根据权利要求9所述的带有参比电极的锂离子电池的制备方法，其特征在于，在所述步骤S14中，将上部焊接有所述集流体金属片（6）的所述参比电极基片（7）的下部

浸润所述液态锂中并静置 1-5 分钟,使所述参比电极基片(7)的下部包覆一金属锂层(9)。

16、根据权利要求 9 所述的带有参比电极的锂离子电池的制备方法,其特征在于,在所述步骤 S15 中,将焊接有所述集流体金属片(6)的所述参比电极(2)从所述液态锂中取出冷却,采用卷绕的方法,在所述极耳胶(5)的下部覆盖包裹一层所述隔膜,所述隔膜将集流体金属片(6)与所述参比电极基片(7)全部包裹压紧,得到裹附有所述隔膜的所述参比电极(2),所述隔膜材料为多孔聚丙烯或多孔聚乙烯、带有陶瓷涂覆的多孔聚丙烯或聚乙烯或无纺布。

17、根据权利要求 9 所述的带有参比电极的锂离子电池的制备方法,其特征在于,在所述步骤 S20 中,在无氧无水环境中,将所述参比电极(2)插入所述锂离子电池(1)电芯的隔膜(11)与负极极片之间,使所述参比电极(2)的上端部从所述锂离子电池(1)的电芯中露出 1-2mm。

18、根据权利要求 9 所述的带有参比电极的锂离子电池的制备方法,其特征在于,在所述步骤 S30 中,在无氧无水条件下,采用铝塑膜塑封植入了所述参比电极(2)的所述锂离子电池(1),得到带有所述参比电极(2)的锂离子电池(1)。

19、一种带有参比电极的锂离子电池的制备方法,其特征在于,包括:

S100,制备参比电极(2),包括:

S110,以多孔结构的泡沫铜、泡沫镍、网状铜或网状作为参比电极基片(7),所述参比基片材料的孔径为: 50-500  $\mu\text{m}$ ,所述参比电极基片(7)的厚度为: 0.1-1mm,所述参比电极基片(7)的面积为锂离子电池(1)极片面积的 1%-10%,将所述参比电极基片(7)用丙酮或去离子水清洗晾干后备用;

S120,将所述步骤 S110 得到的所述参比电极基片(7)焊接到上部粘有极耳胶(5)的集流体金属片(6)的下部,使所述参比电极基片(7)的上部与所述集流体金属片(6)的下部相互重叠,所述集流体金属片(6)的面积小于所述参比基片面积;在无氧无水环境中于 60-90 摄氏度下,真空干燥 4-7 小时,干燥冷却后移入无水无氧环境保存,所述集流体金属片(6)为汇集电流所需,所述集流体金属片(6)的材料为镍或铝,所述集流体金属片(6)的厚度为 0.1-1mm,长度为 10-30mm;

S130,在无氧无水环境中使金属锂熔化呈现液态,继续加热至 200-500 摄氏度,去除液体所述金属锂表面的杂质,将上述步骤 S120 中上部焊接有所述集流体金属片(6)的所述参比电极基片(7)的下部浸润液态锂中,静置 1-5 分钟,使所述参比电极基片(7)的下部包覆一金属锂层(9),所述金属锂层(9)的厚度为 10-100  $\mu\text{m}$ ;取出冷却,采用卷绕的方法,在所述极耳胶(5)的下部覆盖包裹一层隔膜,将集流体金属片(6)与参比电极基片(7)全部包裹压紧,得到裹附有所述隔膜的所述参比电极(2),所述隔膜材料为多孔聚丙烯或多孔聚乙烯、带有陶瓷涂覆的多孔聚丙烯或聚乙烯或无纺布;

S200,在无氧无水环境中,将所述步骤 S100 制备的所述参比电极(2)插入所述锂离子电池(1)电芯的隔膜(11)与负极极片之间,使参比电极(2)的上端部从所述锂离子电池(1)的电芯中露出 1-2mm;

S300, 在无水无氧条件下, 用铝塑膜, 塑封上述步骤 S200 的已植入所述参比电极 (2) 的所述锂离子电池 (1), 得到带有所述参比电极 (2) 的锂离子电池 (1)。

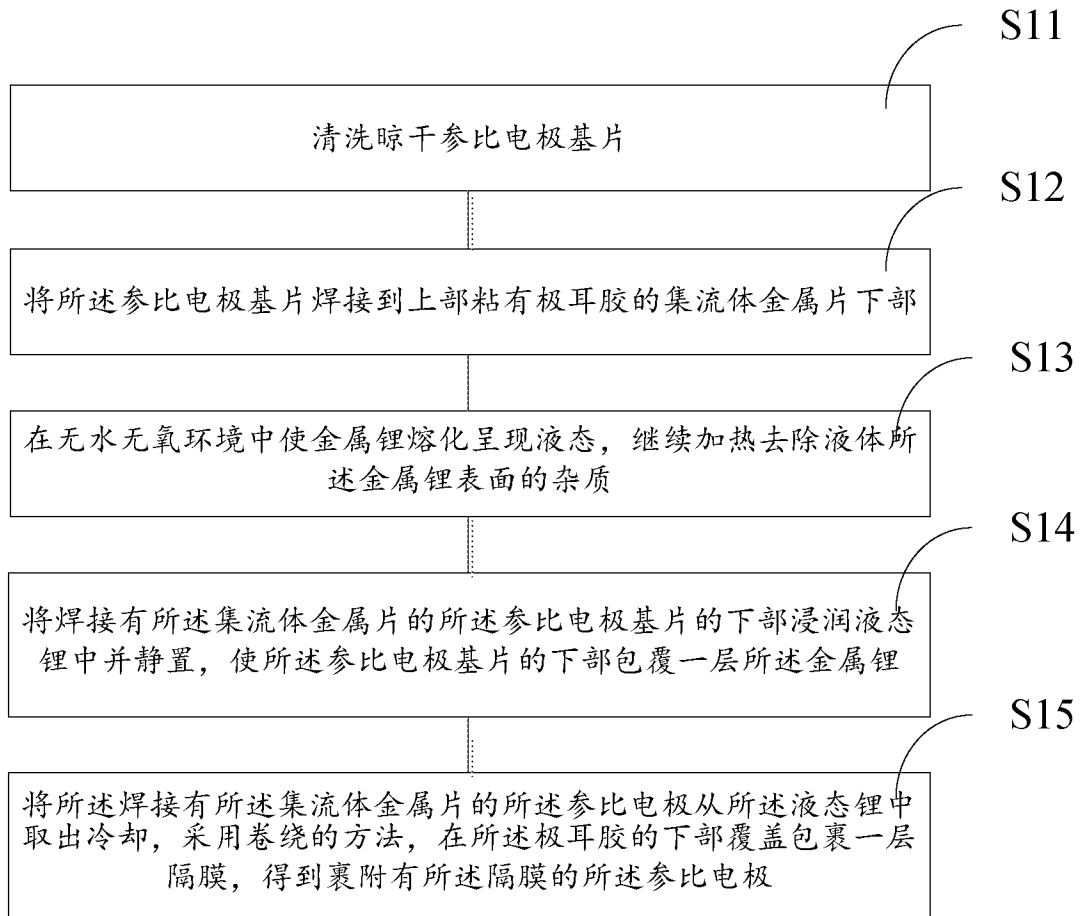


图 1

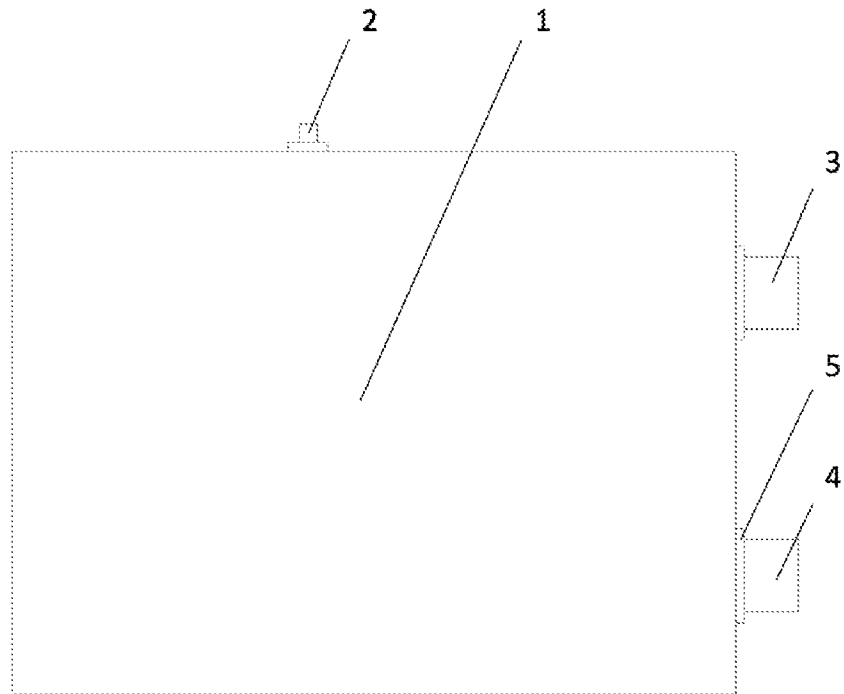


图 2

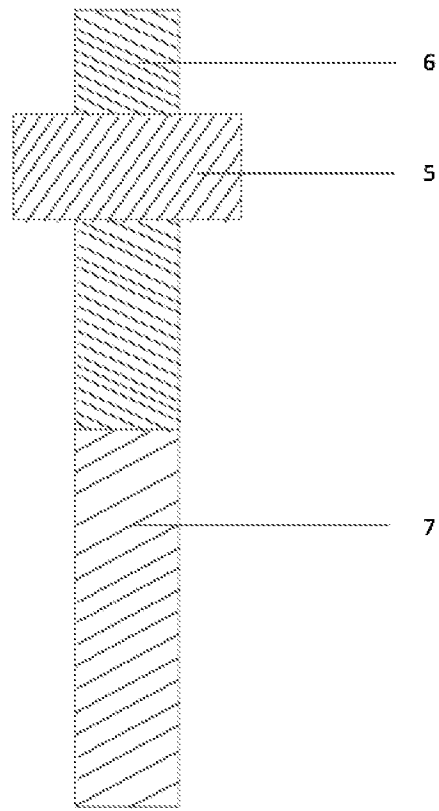


图 3

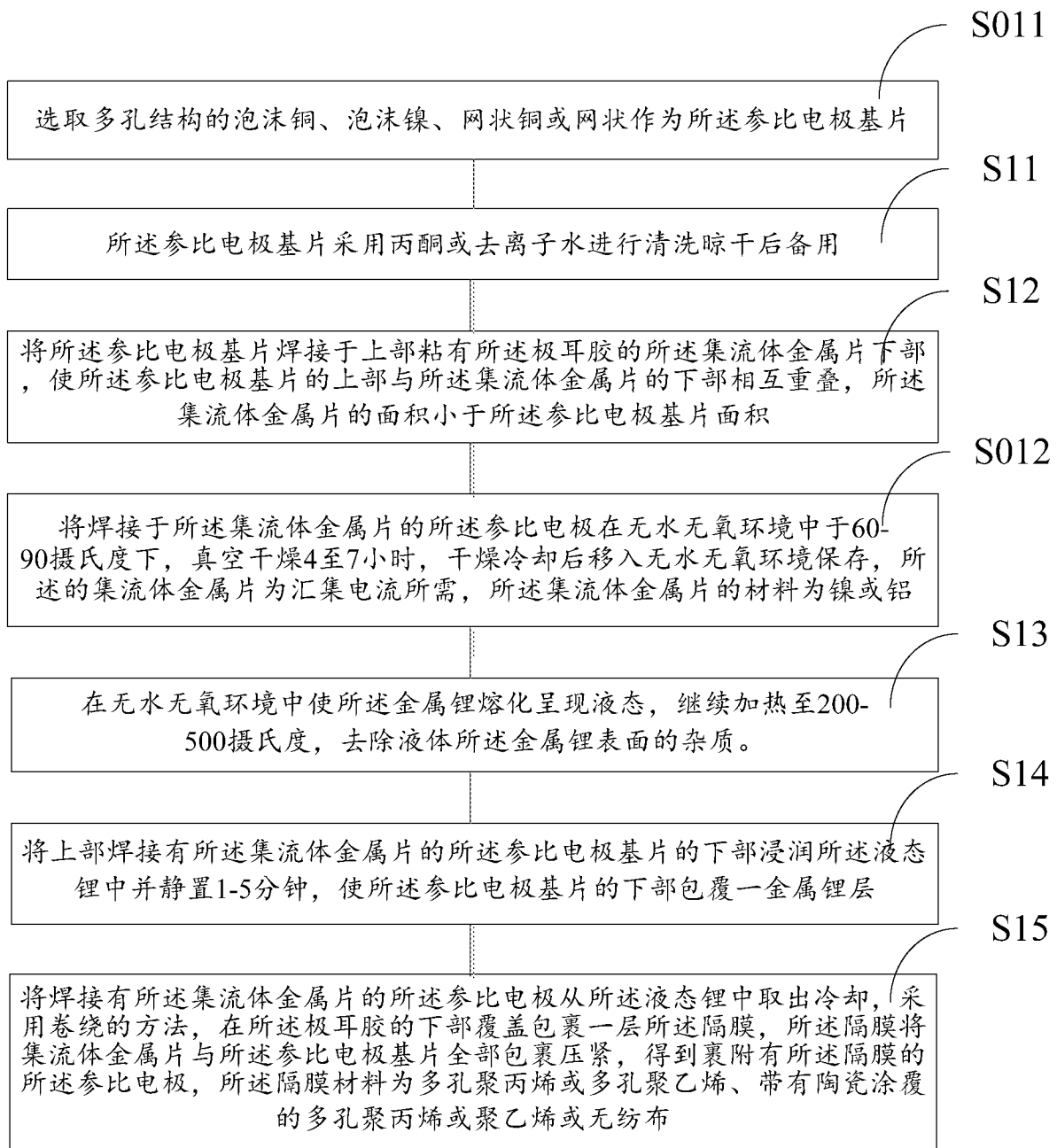


图 4

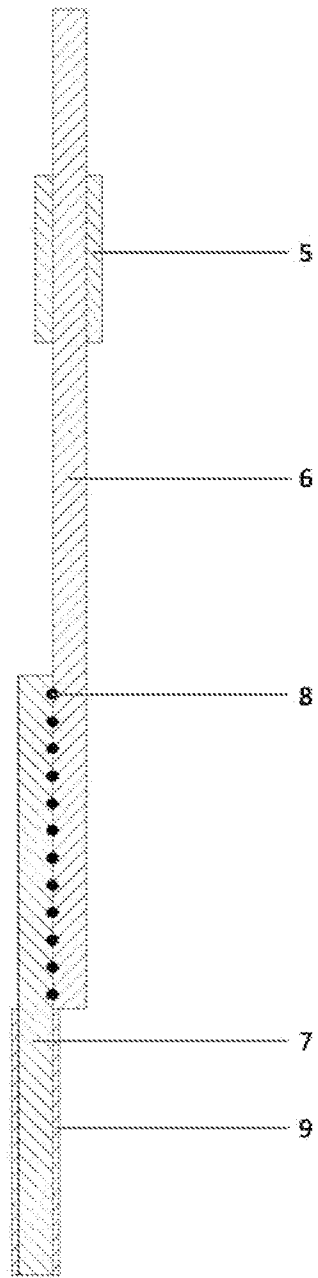


图 5

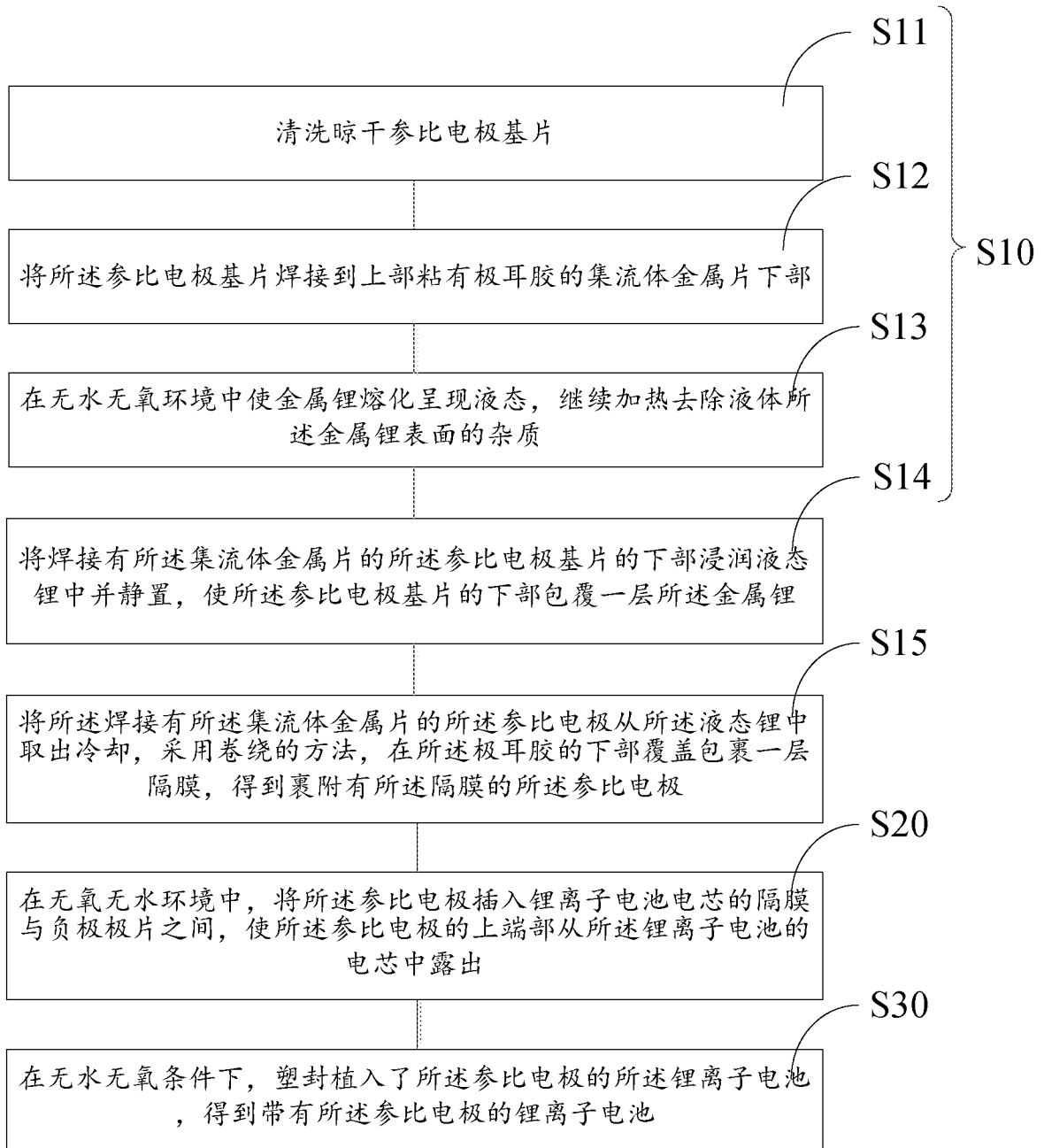


图 6

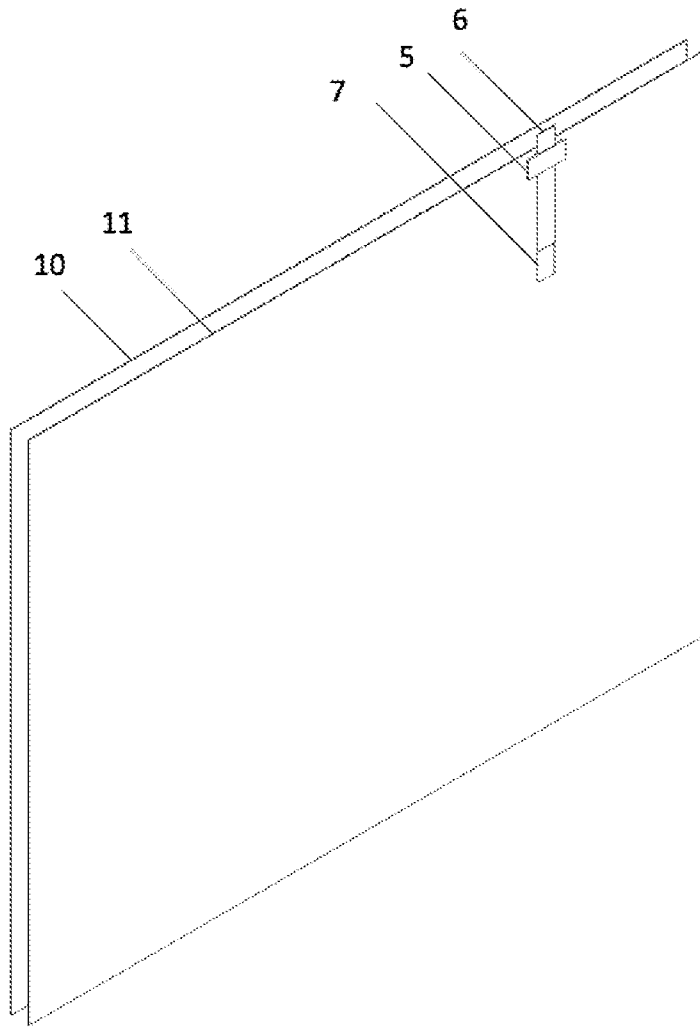


图 7

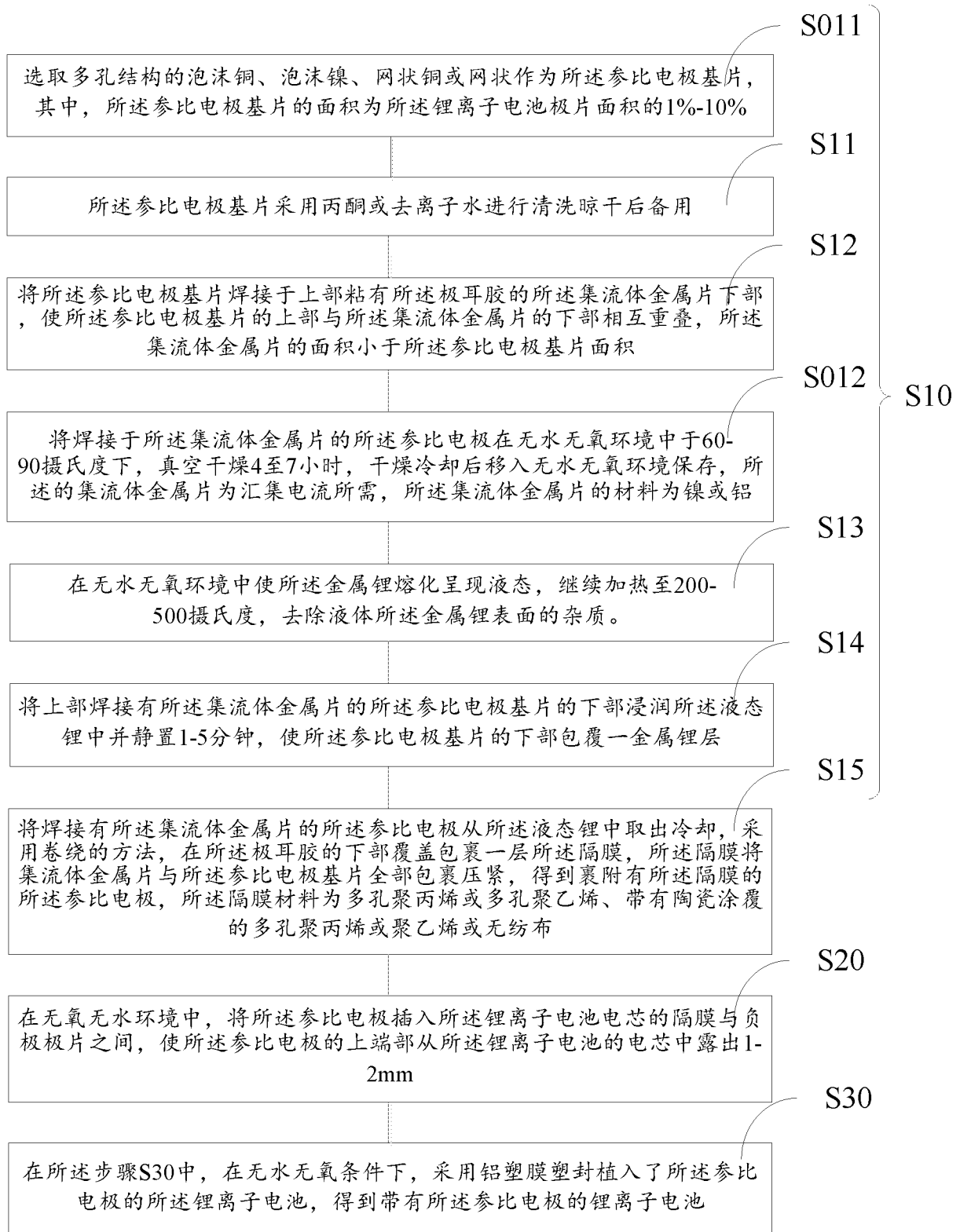


图 8

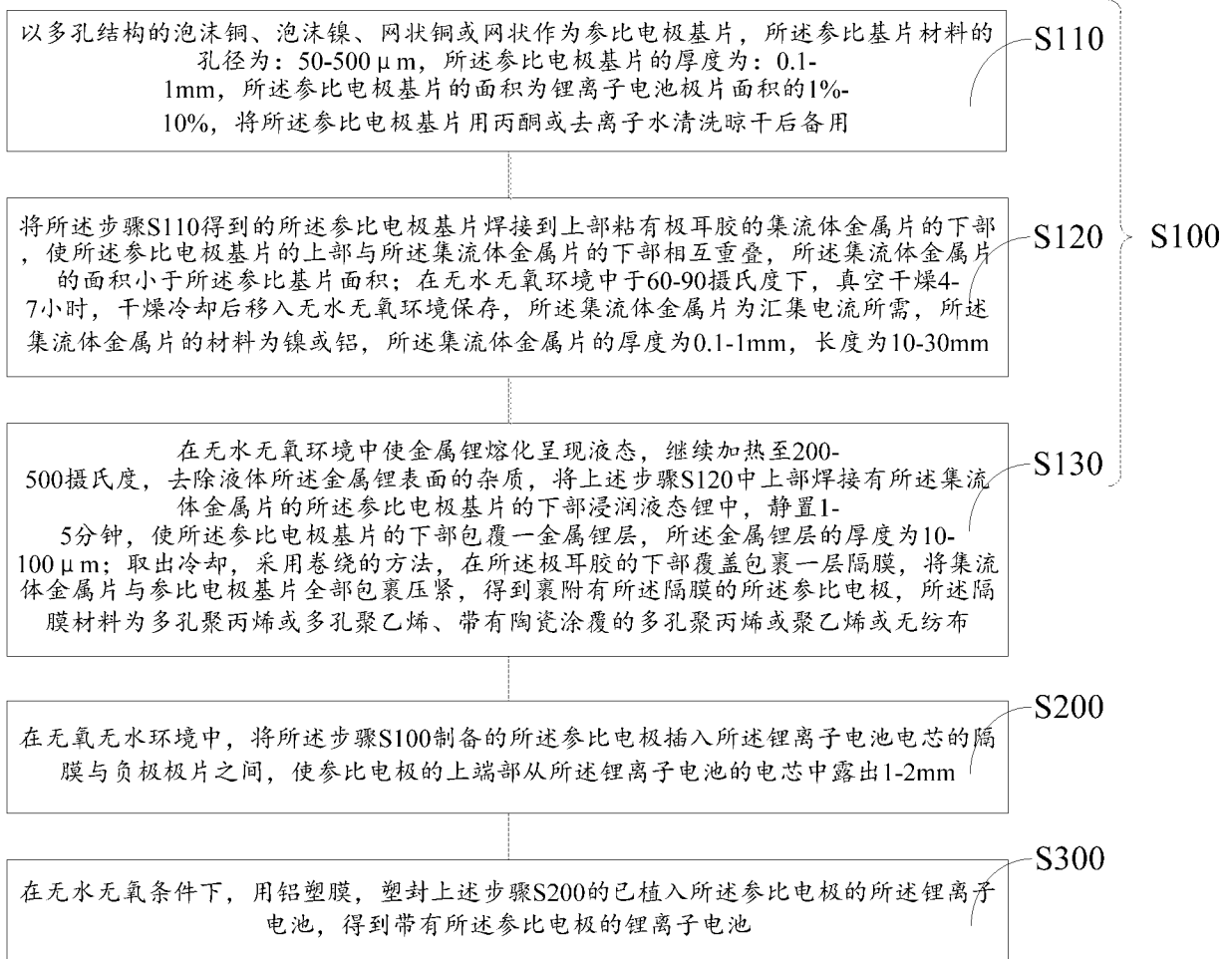


图 9

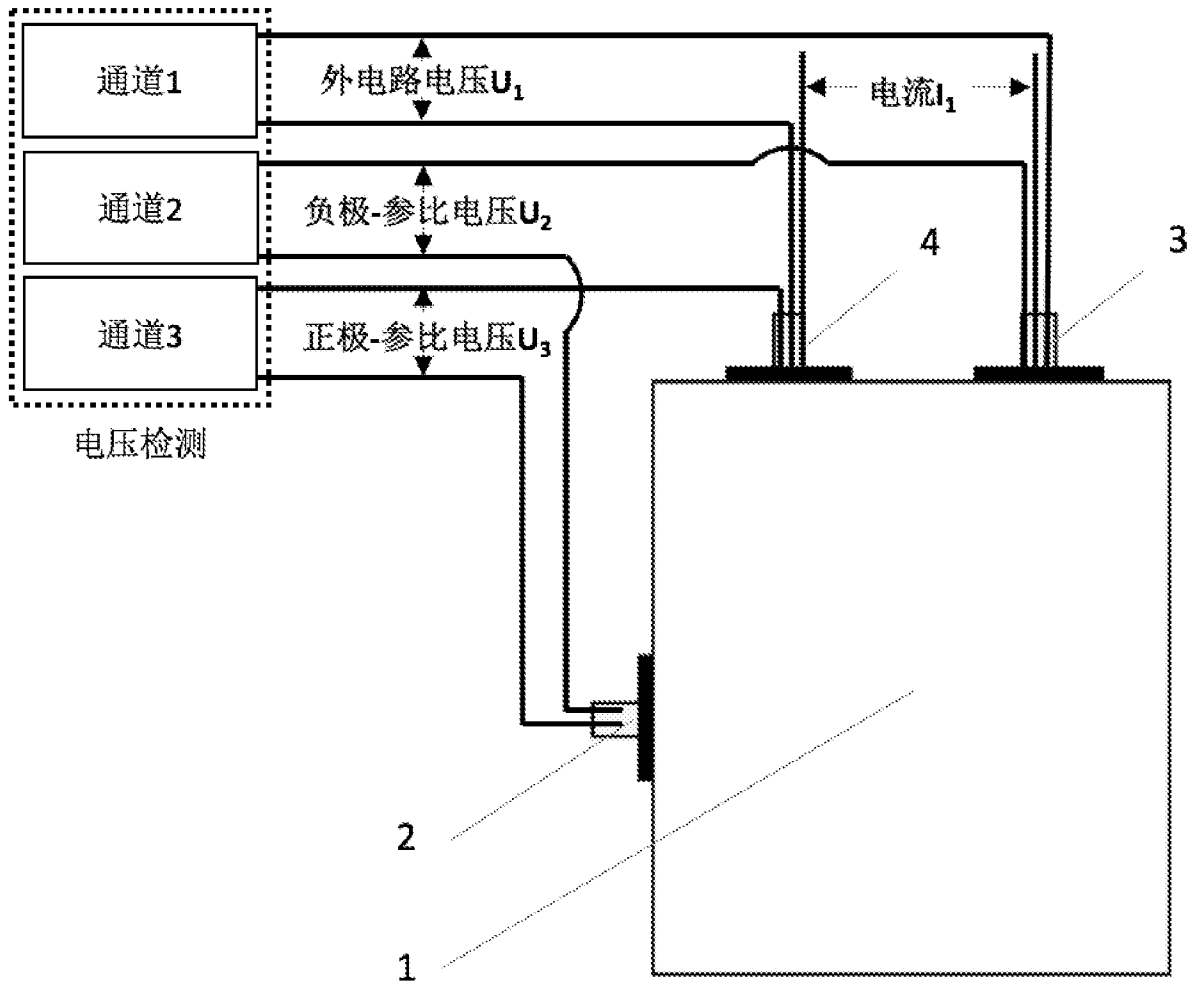


图 10

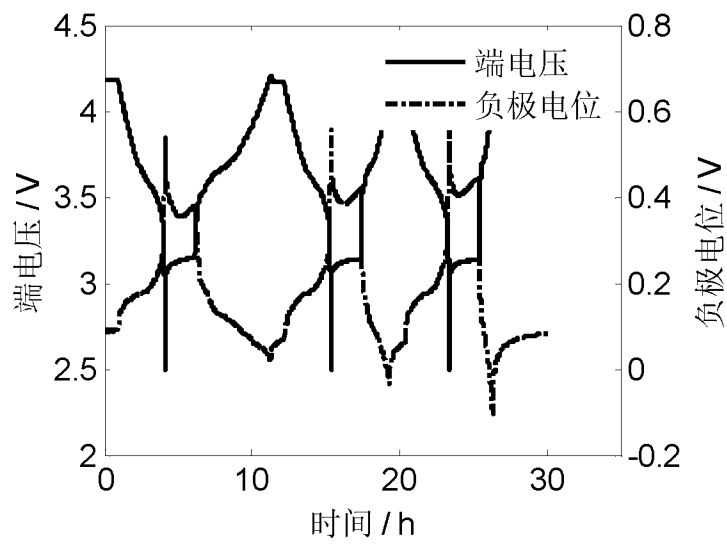


图 11

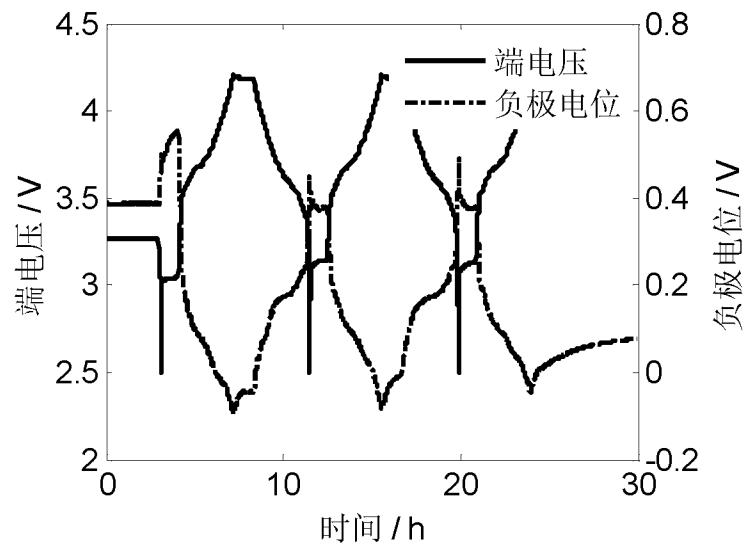


图 12

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/114516

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01M 10/058(2010.01)i; G01N 27/30(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M; G01N

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, VEN: 锂离子, 锂, 电池, 参比电极, 熔融, 浸润, 网, 泡沫, 多孔, 铜, 镍, reference electrode, lithium, ion, battery, porous+, cooper, foam

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 207530063 U (TSINGHUA UNIVERSITY) 22 June 2018 (2018-06-22) description, paragraphs 0006-0026	1-19
PX	CN 108107092 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 01 June 2018 (2018-06-01) description, paragraphs 0006-0063	1-19
X	CN 106785068 A (HEFEI GUOXUAN HIGH-TECH POWER ENERGY CO., LTD.) 31 May 2017 (2017-05-31) description, paragraphs 11-12	1-19
A	US 2012027926 A1 (MIYUKI, T. ET AL.) 02 February 2012 (2012-02-02) entire document	1-19
A	CN 201904414 U (TIANJIN LISHEN BATTERY JOINT-STOCK CO., LTD.) 20 July 2011 (2011-07-20) entire document	1-19
A	CN 203150666 U (DONGGUAN AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) 21 August 2013 (2013-08-21) entire document	1-19
A	JP 2013191532 A (NIPPON SOKEN ET AL.) 26 September 2013 (2013-09-26) entire document	1-19

 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

"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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 January 2019

Date of mailing of the international search report

30 January 2019

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

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2018/114516**

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105308786 A (HRL LABORATORIES, LLC) 03 February 2016 (2016-02-03) entire document	1-19
A	US 2016308260 A1 (GM GLOBAL TECH OPERATIONS LLC) 20 October 2016 (2016-10-20) entire document	1-19

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

International application No.

**PCT/CN2018/114516**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	207530063	U	22 June 2018	None			
CN	108107092	A	01 June 2018	None			
CN	106785068	A	31 May 2017	None			
US	2012027926	A1	02 February 2012	JP	5594583	B2	24 September 2014
				JP	2012033365	A	16 February 2012
CN	201904414	U	20 July 2011	None			
CN	203150666	U	21 August 2013	None			
JP	2013191532	A	26 September 2013	JP	5955721	B2	20 July 2016
CN	105308786	A	03 February 2016	US	2014375325	A1	25 December 2014
				EP	3011628	A4	16 November 2016
				EP	3011628	A1	27 April 2016
				CN	105308786	B	13 July 2018
				WO	2014204479	A1	24 December 2014
				US	9379418	B2	28 June 2016
US	2016308260	A1	20 October 2016	US	9929445	B2	27 March 2018
				WO	2015085580	A1	18 June 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/114516

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>H01M 10/058(2010.01)i; G01N 27/30(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																													
<p><b>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; G01N</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>CNABS, VEN: 锂离子, 锂, 电池, 参比电极, 熔融, 浸润, 网, 泡沫, 多孔, 铜, 镍, reference electrode, lithium, ion, battery, porous+, cooper, foam</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>PX</td> <td>CN 207530063 U (清华大学) 2018年 6月 22日 (2018 - 06 - 22) 说明书第0006-0026段</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 108107092 A (清华大学) 2018年 6月 1日 (2018 - 06 - 01) 说明书第0006-0063段</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 106785068 A (合肥国轩高科动力能源有限公司) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31) 说明书第11-12段</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2012027926 A1 (MIYUKI TAKUHIRO等) 2012年 2月 2日 (2012 - 02 - 02) 全文</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 201904414 U (天津力神电池股份有限公司) 2011年 7月 20日 (2011 - 07 - 20) 全文</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 203150666 U (东莞新能源科技有限公司) 2013年 8月 21日 (2013 - 08 - 21) 全文</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013191532 A (NIPPON SOKEN等) 2013年 9月 26日 (2013 - 09 - 26) 全文</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105308786 A (HRL实验室有限责任公司) 2016年 2月 3日 (2016 - 02 - 03) 全文</td> <td>1-19</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型:          “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件          “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          “&amp;” 同族专利的文件</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 207530063 U (清华大学) 2018年 6月 22日 (2018 - 06 - 22) 说明书第0006-0026段	1-19	PX	CN 108107092 A (清华大学) 2018年 6月 1日 (2018 - 06 - 01) 说明书第0006-0063段	1-19	X	CN 106785068 A (合肥国轩高科动力能源有限公司) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31) 说明书第11-12段	1-19	A	US 2012027926 A1 (MIYUKI TAKUHIRO等) 2012年 2月 2日 (2012 - 02 - 02) 全文	1-19	A	CN 201904414 U (天津力神电池股份有限公司) 2011年 7月 20日 (2011 - 07 - 20) 全文	1-19	A	CN 203150666 U (东莞新能源科技有限公司) 2013年 8月 21日 (2013 - 08 - 21) 全文	1-19	A	JP 2013191532 A (NIPPON SOKEN等) 2013年 9月 26日 (2013 - 09 - 26) 全文	1-19	A	CN 105308786 A (HRL实验室有限责任公司) 2016年 2月 3日 (2016 - 02 - 03) 全文	1-19
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																											
PX	CN 207530063 U (清华大学) 2018年 6月 22日 (2018 - 06 - 22) 说明书第0006-0026段	1-19																											
PX	CN 108107092 A (清华大学) 2018年 6月 1日 (2018 - 06 - 01) 说明书第0006-0063段	1-19																											
X	CN 106785068 A (合肥国轩高科动力能源有限公司) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31) 说明书第11-12段	1-19																											
A	US 2012027926 A1 (MIYUKI TAKUHIRO等) 2012年 2月 2日 (2012 - 02 - 02) 全文	1-19																											
A	CN 201904414 U (天津力神电池股份有限公司) 2011年 7月 20日 (2011 - 07 - 20) 全文	1-19																											
A	CN 203150666 U (东莞新能源科技有限公司) 2013年 8月 21日 (2013 - 08 - 21) 全文	1-19																											
A	JP 2013191532 A (NIPPON SOKEN等) 2013年 9月 26日 (2013 - 09 - 26) 全文	1-19																											
A	CN 105308786 A (HRL实验室有限责任公司) 2016年 2月 3日 (2016 - 02 - 03) 全文	1-19																											
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																												
2019年 1月 21日	2019年 1月 30日																												
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员																												
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	单英敏																												
传真号 (86-10)62019451	电话号码 010-62085543																												

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	US 2016308260 A1 (GM GLOBAL TECH OPERATIONS LLC) 2016年 10月 20日 (2016 - 10 - 20) 全文	1-19

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/114516

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	207530063	U	2018年 6月 22日	无			
CN	108107092	A	2018年 6月 1日	无			
CN	106785068	A	2017年 5月 31日	无			
US	2012027926	A1	2012年 2月 2日	JP	5594583	B2	2014年 9月 24日
				JP	2012033365	A	2012年 2月 16日
CN	201904414	U	2011年 7月 20日	无			
CN	203150666	U	2013年 8月 21日	无			
JP	2013191532	A	2013年 9月 26日	JP	5955721	B2	2016年 7月 20日
CN	105308786	A	2016年 2月 3日	US	2014375325	A1	2014年 12月 25日
				EP	3011628	A4	2016年 11月 16日
				EP	3011628	A1	2016年 4月 27日
				CN	105308786	B	2018年 7月 13日
				WO	2014204479	A1	2014年 12月 24日
				US	9379418	B2	2016年 6月 28日
US	2016308260	A1	2016年 10月 20日	US	9929445	B2	2018年 3月 27日
				WO	2015085580	A1	2015年 6月 18日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)