

(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
2018 年 9 月 27 日 (27.09.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/170927 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/058 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/078205

(22) 国际申请日: 2017 年 3 月 24 日 (24.03.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 唐永炳 (TANG, Yongbing); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 蒋春磊 (JIANG, Chunlei); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 方月 (FANG, Yue); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司 (SCIHEAD IP LAW FIRM); 中国广东省广州市

越秀区先烈中路80号汇华商贸大厦1508室, Guangdong 510070 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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。

(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,

(54) Title: INTEGRATED SECONDARY CELL, AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种一体化二次电池及其制备方法

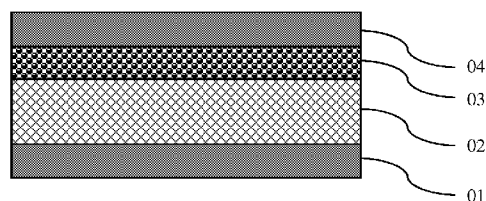


图 1

(57) Abstract: An integrated secondary cell, comprising an integrated main body, a cell housing, and an electrolyte solution. The integrated main body comprises a positive electrode, a porous separator membrane (02), and a negative electrode (01) sequentially arranged. The porous separator membrane (02) comprises a first surface and a second surface oppositely arranged. The positive electrode comprises a positive electrode active material layer (03) provided on the first surface, and a positive electrode current collector (04) provided on the positive electrode active material layer (03). The negative electrode (01) is provided on the second surface, and comprises a metal film layer serving as a negative electrode current collector and negative electrode active material at the same time. The electrolyte solution is filled between the positive electrode and the negative electrode (01). By directly providing the positive electrode current collector (04) on the surface of the positive electrode active material, the integrated secondary cell enables the positive electrode current collector (04) to be in good contact with the positive electrode active material, thus effectively reducing a contact resistance of the cell, and accordingly improving the rate capability thereof. In addition, the integrated secondary cell has a simple structure. Also provided is a manufacturing method of the integrated secondary cell.

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))。

(57) 摘要：一种一体化二次电池，包括一体化电池主体、电池壳体和电解液，一体化电池主体包括依次设置的正极、多孔隔膜(02)和负极(01)；多孔隔膜(02)包括相对设置的第一表面和第二表面；正极包括设置在第一表面上的正极活性材料层(03)和设置在正极活性材料层(03)上的正极集流体(04)；负极(01)设置在第二表面上，负极(01)包括金属膜层，金属膜层同时作为负极集流体和负极活性材料；电解液填充于正极与负极(01)之间。该一体化二次电池，由于正极集流体(04)直接设置在正极活性材料表面上，使得正极集流体(04)与正极活性材料之间具有良好的接触，可以有效降低电池的接触电阻，进而提高电池的倍率性能；此外，该一体化二次电池结构简单。还提供了一体化二次电池的制备方法。

一种一体化二次电池及其制备方法

技术领域

本发明涉及二次电池技术领域，特别是涉及一种一体化二次电池及其制备方法。

背景技术

锂离子二次电池具有工作电压高、能量和功率密度大、重量轻、寿命长、无记忆效应、自放电效应低等优点，已广泛应用于各种电子设备，如手机、数码相机、笔记本电脑、电动工具、无人机、电动汽车等。近年来，随着电动工具、车模、航模、船模、无人机、电动汽车等产业的快速发展，对锂离子电池的性能要求越来越高。因为，这些设备不仅要求锂离子电池具有高的能量密度和使用寿命，而且要求锂离子电池满足大电流充放电的高倍率性能。而一般商用锂离子电池倍率性能较差，通常仅可以达到 3C，导致充放电时间长，大电流放电性能差，设备无法实现瞬间或持续的高功率输出；而且大电流放电会导致电池内部温度短时间急剧升高，存在热失控的安全风险，将造成电池使用寿命锐减。

锂离子电池低的倍率性能主要是充放电过程中低的电子和离子传输速度造成的，为了解决这一问题，研究人员尝试了多种方法，如：设计具有高的离子扩散系数的活性材料、采用纳米材料缩短电子和离子的扩散距离、构建三维网络结构为电子和离子的扩散提供有效路径，以及添加导电剂（石墨烯、碳纳米管等）和包覆导电层（通常为碳层）等等。虽然这些方法可以提高电极材料的倍率性能，但是由于电池结构以及制备工艺的限制，还是难以使全电池实现超高倍率性能。

发明内容

鉴于此，本发明提供了一种一体化二次电池，该电池中，由于正极集流体直接设置在正极活性材料表面，使得正极集流体与正极活性材料之间具有良好的

接触，可以有效降低电池的接触电阻，进而提高电池的倍率性能。

具体地，第一方面，本发明提供了一种一体化二次电池，包括一体化电池主体、电池壳体和电解液，所述一体化电池主体包括依次设置的正极、多孔隔膜和负极；所述多孔隔膜包括相对设置的第一表面和第二表面；所述正极包括设置在所述第一表面上的正极活性材料层和设置在所述正极活性材料层上的正极集流体；所述负极设置在所述第二表面上，所述负极包括金属膜层，所述金属膜层同时作为负极集流体和负极活性材料；所述电解液填充于所述正极与所述负极之间。

其中，所述金属膜层通过沉积的方式设置在所述第二表面上。

其中，所述正极活性材料层通过涂覆的方式设置在所述第一表面上；所述正极集流体通过沉积的方式设置在所述正极活性材料层上。

其中，所述金属膜层在其厚度方向上具有三维多孔结构，多孔孔径大小为 20 nm-100 μm 。

其中，所述金属膜层的材质为金属材料，所述金属材料包括铝、铜、铁、锡、锌、镍、锰、钛和铅中的任意一种，或含有至少一种上述金属元素的合金，或含有至少一种上述金属元素的复合材料。

其中，所述多孔隔膜包括一自所述第二表面向所述多孔隔膜内部延伸形成的混合层，所述混合层的孔洞中附着有所述金属材料，所述混合层的厚度为 20 nm-10 μm 。

其中，所述金属膜层的厚度为 0.1 μm -300 μm 。

其中，所述正极集流体的厚度为 0.1 μm -300 μm ，所述正极活性材料层的厚度为 10 μm -100 μm 。

其中，所述正极活性材料包括碳材料、硫化物、氮化物、氧化物、碳化物、以及上述各材料的复合物中的一种或多种。

其中，所述电解液包括电解质和溶剂，所述电解质包括锂盐、钠盐、钾盐、镁盐和钙盐的一种或多种；所述电解液中，所述电解质的浓度为 0.1-10 mol/L。

本发明第一方面提供的一体化二次电池，由于正极集流体直接设置在正极活性材料表面上，使得正极集流体与正极活性材料之间具有良好的接触，可以有

效降低电池的接触电阻，进而提高电池的倍率性能；本发明的一体化二次电池结构简单，可以大大简化电池的组装工艺，只需将本发明所述一体化电池结构直接置于电池壳体中，加入电解液进行封装即可，简单方便。

本发明实施方式第二方面提供了一种一体化二次电池的制备方法，包括以下步骤：

提供多孔隔膜，所述多孔隔膜包括相对设置的第一表面和第二表面；

按一定比例称取正极活性材料，加入适当溶剂充分混合形成均匀浆料；然后将所述浆料均匀涂覆于所述第一表面，得到正极活性材料层，然后在所述正极活性材料层上通过沉积的方式制备正极集流体，形成正极；

在所述第二表面上沉积金属材料形成金属膜层，得到负极；最终得到一体化电池主体；

在惰性气体或无水环境下，然后将所述一体化电池主体装入电池壳体中，加入电解液后封装，得到一体化二次电池。

其中，所述沉积的方式包括气相沉积、冷喷涂和热喷涂中的一种或多种，所述气相沉积包括物理气相沉积和化学气相沉积中的至少一种。

其中，所述涂覆的方式包括刮涂、旋涂、喷涂、滚涂和挤压涂布中的一种或多种。

本发明第二方面提供的二次电池的制备方法，工艺简单，适于规模化生产。

附图说明

图 1 为本发明实施例提供的一体化二次电池的结构示意图；

图 2 为本发明实施例 1 所制备一体化铝-石墨双离子电池在 1、10、30 C 倍率下的充放电曲线 (a)，及在 60、90、120 C 倍率下的充放电曲线 (b)，1-120 C 倍率下二次电池的倍率性能及相应的库伦效率 (c)，在 60 C 倍率条件下的循环 1500 圈的循环性能曲线 (d)；

图 3 为本发明实施例 1 所制备的铝-石墨二次电池在 120 C 的超高倍率下循环 200 圈的循环性能曲线；

图 4 为本发明实施例 1 所制备铝-石墨二次电池的扫描电镜图，(a)电池负极

与多孔隔膜界面处负极铝膜层的多孔结构形貌, (b) 电池正极集流体铝膜层与正极石墨活性材料的界面结合形貌;

图 5 为本发明实施例 1 所制备铝-石墨二次电池 (圆圈) 和常规铝-石墨双离子电池 (圆点) 的电化学阻抗谱;

图 6 为本发明实施例 1 所制备铝-石墨二次电池与其它常用储能器件 (锂离子电池、铅酸电池、镍氢电池以及超级电容器) 的能量密度和功率密度比较图。

具体实施方式

下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细说明。以下所述是本发明实施例的优选实施方式, 应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明实施例原理的前提下, 还可以做出若干改进和润饰, 这些改进和润饰也视为本发明实施例的保护范围。

参照图 1, 图 1 中 01 代表负极、02 代表多孔隔膜、03 代表正极活性材料层、04 代表正极集流体。本发明实施例第一方面提供了一种一体化二次电池, 包括一体化电池主体、电池壳体和电解液, 所述一体化电池主体包括依次设置的正极、多孔隔膜和负极; 所述多孔隔膜包括相对设置的第一表面和第二表面; 所述正极包括设置在所述第一表面上的正极活性材料层和设置在所述正极活性材料层上的正极集流体; 所述负极设置在所述第二表面上, 所述负极包括金属膜层, 所述金属膜层同时作为负极集流体和负极活性材料; 所述电解液填充于所述正极与所述负极之间。

本发明实施方式中, 所述正极活性材料具有层状晶体结构。

本发明实施方式中, 所述正极活性材料包括碳材料、硫化物、氮化物、氧化物、碳化物、以及上述各材料的复合物中的一种或多种。其中, 所述碳材料包括石墨类碳材料、玻璃碳、碳碳复合材料、碳纤维、硬碳、多孔炭、炭黑、碳纳米管、石墨烯中的一种或多种。具体地, 所述石墨类碳材料包括天然石墨、膨胀石墨、人造石墨、鳞片石墨、球形石墨、中间相碳微球石墨、热解石墨、高取向石墨、三维石墨海绵中的一种或多种。

本发明实施方式中, 所述硫化物选自二硫化钼、二硫化钨、二硫化钒、二硫

化钛、二硫化铁、硫化亚铁、硫化镍、硫化锌、硫化钴、硫化锰中的一种或多种；所述氮化物选自六方氮化硼、碳掺杂六方氮化硼中的一种或多种；所述氧化物选自三氧化钼、三氧化钨、五氧化二钒、二氧化钒、二氧化钛、氧化锌、氧化铜、氧化镍、氧化锰中的一种或多种；所述碳化物选自碳化钛、碳化钽、碳化钼、碳化硅中的一种或多种。

本发明实施方式中，正极活性材料层还包括导电剂以及粘结剂，所述正极活性材料与导电剂和粘结剂的配比无特别限制，采用本领域现有常规配比即可，如正极活性材料的质量含量为60%-90%，导电剂的质量含量为0.1%-30%，粘结剂的质量含量为0.5%-15%。对导电剂没有特别限制，采用本领域现有常规材料即可，如导电炭黑、导电乙炔黑、Super P导电碳球、导电石墨KS6、碳纳米管、石墨烯等一种或多种。所述正极活性材料层中加入的粘结剂也没有特殊限制，采用本领域现有常规材料即可，如聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、SBR橡胶、聚烯烃等的一种或多种。

本发明实施方式中，所述正极活性材料层通过涂覆的方式设置在所述第一表面上；所述涂覆的方式包括刮涂、旋涂、喷涂、滚涂和挤压涂布中的一种或多种。

本发明实施方式中，所述正极集流体通过沉积的方式设置于正极活性材料表面。所述沉积正极集流体所用的沉积技术可以选自物理气相沉积技术和化学气相沉积技术中的至少一种，以及冷喷涂技术和热喷涂技术等的一种或多种的复合；本发明可选的采用物理气相沉积技术，可以选自蒸发、溅射、电弧离子镀等，进一步可选的采用溅射技术。本发明采用沉积技术制得的正极集流体为膜材料，具有良好的柔韧性，可以用于制备成柔性二次电池。

本发明实施方式中，所述正极集流体的材质包括铝、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰和铅中的任意一种，或含有至少一种上述金属元素的合金，或含有至少一种上述金属元素的复合材料。

本发明实施方式中，所述正极活性材料层的厚度为 10 μm -100 μm ；所述正极集流体的厚度为 0.1 μm -300 μm ，可选地，正极集流体的厚度为 0.1 μm -100 μm 。

本发明实施方式中，所述金属膜层通过沉积的方式设置在所述第二表面上。本发明采用沉积技术制得的金属膜层为膜材料，具有良好的柔韧性，可以用于制备成柔性二次电池。

本发明实施方式中，所述金属膜层的材质为金属材料，所述金属材料包括铝、铜、铁、锡、锌、镍、锰、钛和铅中的任意一种，或含有至少一种上述金属元素的合金，或含有至少一种上述金属元素的复合材料。可选地，所述合金可选自铝锡合金、铝钛合金或铁锡合金。

本发明一实施方式中，所述金属膜层在其厚度方向上具有三维多孔结构，多孔孔径大小为 20 nm-100 μm 。可选地，多孔孔径大小为 20 μm -50 μm 。可选地，所述金属膜层与所述第二表面接触的一侧具有三维多孔结构或所述金属膜层在其整个厚度方向上均具有三维多孔结构。可选地，所述金属膜层中与所述第二表面接触的一侧设有三维多孔层，多孔孔径大小为 20 nm-100 μm 。进一步可选地，多孔孔径大小为 1 μm -5 μm 。所述三维多孔层的厚度为 200 nm -300 nm。该实施例中，金属膜层中可仅部分位置具有三维多孔结构，其中是与第二表面接触的一侧设有三维多孔层，金属膜层的另一侧可不具有多孔结构。金属膜层也可以在其整个厚度方向上均具有三维多孔结构。由于多孔隔膜为多孔材料，在所述多孔隔膜上沉积制备金属膜层，金属膜层会继承多孔隔膜的多孔性质从而金属膜层中部分位置具有多孔结构或者金属膜层整体具有多孔结构。

本发明中金属膜层具有三维多孔结构可为电子和离子的扩散提供有效的扩散路径，进一步提高电池的倍率性能，从而实现超高倍率的快速充放电性能。

本发明实施方式中，所述金属膜层的厚度为 0.1 μm -300 μm ，可选地，所述金属膜层的厚度为 0.1 μm -100 μm 。

本发明实施方式中，所述隔膜材料无特别限制，采用本领域常规使用的绝缘的多孔聚合物薄膜或无机多孔薄膜等，如多孔聚合物薄膜可选自多孔聚丙烯薄膜、多孔聚乙烯薄膜、多孔复合聚合物薄膜等。具体地，所述多孔聚合物薄膜的材质包括聚氧化乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏氟乙烯-六氟丙烯、聚氧丙烯、聚乙烯醇缩醛、聚乙烯吡咯烷酮、磺脲聚合物、聚亚苯基砒磺酸聚合物、聚环氧乙烷、丁苯橡胶、聚丁二烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、丙烯酸酯、壳糖酸、

聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙二醇、聚醚丙烯酸乙二醇酯、聚乙烯、聚丙烯、磷酸酯类聚合物中的一种或多种，或上述任意一种或几种聚合物的共混、共聚、接枝、梳化、超支化或交联网络物；无机多孔薄膜可选自绝缘纤维纸或多孔陶瓷隔膜等，进一步可选地的采用绝缘纤维隔膜，如玻璃纤维隔膜等。

本发明实施方式中，所述多孔隔膜包括一自所述第二表面向所述多孔隔膜内部延伸形成的混合层，所述混合层的孔洞中附着有所述金属材料，所述混合层的厚度为20 nm-10 μ m，可选地，所述混合层的厚度为20 nm-1 μ m。所述混合层的厚度与所述多孔隔膜的厚度比为0.07%-33.3%。可选地，所述混合层的厚度与所述多孔隔膜的厚度比为1.67%-3.3%。

本发明实施方式中，所述电解质包括锂盐、钠盐、钾盐、镁盐和钙盐的一种或多种；锂盐可选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂等的一种或多种，进一步可选为六氟磷酸锂；钠盐可选自氯化钠、氟化钠、硫酸钠、碳酸钠、磷酸钠、硝酸钠、二氟草酸硼酸钠、焦磷酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、柠檬酸三钠、偏硼酸钠、硼酸钠、钼酸钠、钨酸钠、溴化钠、亚硝酸钠、碘酸钠、碘化钠、硅酸钠、木质素磺酸钠、六氟磷酸钠、草酸钠、铝酸钠、甲基磺酸钠、醋酸钠、重铬酸钠、六氟砷酸钠、四氟硼酸钠、高氯酸钠、三氟甲烷磺酰亚胺钠 (NaTFSI)、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 中的一种或多种，进一步可选为六氟磷酸钠；钾盐可选自氯化钾、氟化钾、硫酸钾、碳酸钾、磷酸钾、硝酸钾、二氟草酸硼酸钾、焦磷酸钾、十二烷基苯磺酸钾、十二烷基硫酸钾、柠檬酸三钾、偏硼酸钾、硼酸钾、钼酸钾、钨酸钾、溴化钾、亚硝酸钾、碘酸钾、碘化钾、硅酸钾、木质素磺酸钾、草酸钾、铝酸钾、甲基磺酸钾、醋酸钾、重铬酸钾、六氟砷酸钾、四氟硼酸钾、高氯酸钾、三氟甲烷磺酰亚胺钾 (KTFSI)、 KCF_3SO_3 、 $\text{KN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 中的一种或多种，进一步可选为六氟磷酸钾；镁盐可以选自有机镁盐或无机镁盐，其中有机镁盐可以选用格氏试剂 RMgX ，包括但不限于 N-甲基苯胺溴化镁、吡咯基溴化镁、乙二胺四乙酸二钠镁 (EDTA-Mg)、N,N-二(三甲基硅基)氨基氯化镁、 $\text{Mg}(\text{SnPh}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BR}_2\text{R}')_2$ 、 $\text{Mg}(\text{AZ}_{3-n}\text{R}_n\text{R}'_n)_2$ 型配合物中的一种或多种，其中，R为烷基，X为卤素，A为Al、B、As、P、Sb、Ta或Fe，Z为Cl或Br，R'为芳基，且 $n'+n''=n$ ，其中无机镁盐可以选自

$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{PF}_6)_2$ 、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MgF_2 、 MgI_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 MgSO_4 、 $\text{Mg}(\text{SCN})_2$ 、 MgCrO_4 、 $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 中的一种或多种；钙盐可以选自六氟磷酸钙、四氟硼酸钙、氯化钙、碳酸钙、硫酸钙、硝酸钙、氟化钙、三氟甲磺酸钙、高氯酸钙中的一种或多种。所述电解液中，所述电解质的浓度范围为0.1-10 mol/L。

本发明实施方式中，对电解液中的溶剂没有特别限制，只要可以使电解质离解成金属离子和阴离子，且金属离子和阴离子可以自由迁移即可。具体地，所述溶剂可以为非水基溶剂或水基溶剂，所述非水基溶剂可以为有机溶剂或离子液体，所述有机溶剂选自酯类、砜类、醚类等的一种或多种，可选的有机溶剂可选自碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、甲酸甲酯(MF)、乙酸甲酯(MA)、N,N-二甲基乙酰胺(DMA)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)、乙酸乙酯(EA)、 γ -丁内酯(GBL)、四氢呋喃(THF)、2-甲基四氢呋喃(2MeTHF)、1,3-二氧环戊烷(DOL)、4-甲基-1,3-二氧环戊烷(4MeDOL)、二甲氧甲烷(DMM)、1,2-二甲氧丙烷(DMP)、三乙二醇二甲醚(DG)、二甲基砜(MSM)、二甲醚(DME)、亚硫酸乙烯酯(ES)、亚硫酸丙烯酯(PS)、亚硫酸二甲酯(DMS)、亚硫酸二乙酯(DES)、冠醚(12-冠-4)中的一种或多种，进一步可选为碳酸甲乙酯；所述离子液体可选自1-乙基-3-甲基咪唑-六氟磷酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑-四氟硼酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑-双三氟甲基磺酰亚胺盐、1-丙基-3-甲基咪唑-六氟磷酸盐、1-丙基-3-甲基咪唑-四氟硼酸盐、1-丙基-3-甲基咪唑-双三氟甲基磺酰亚胺盐、1-丁基-1-甲基咪唑-六氟磷酸盐、1-丁基-1-甲基咪唑-四氟硼酸盐、1-丁基-1-甲基咪唑-双三氟甲基磺酰亚胺盐、N-丁基-N-甲基吡咯烷-双三氟甲基磺酰亚胺盐、1-丁基-1-甲基吡咯烷-双三氟甲基磺酰亚胺盐、N-甲基-N-丙基吡咯烷-双三氟甲基磺酰亚胺盐、N-甲,丙基哌啶-双三氟甲基磺酰亚胺盐、N-甲,丁基哌啶-双三氟甲基磺酰亚胺盐中的一种或多种。

本发明实施方式中，为了促进负极表面固体电解质膜(SEI)的形成，以提高负极的结构稳定性、使用寿命和性能，可以进一步在所述电解液中加入添加剂，所述添加剂可以选自酯类、砜类、醚类、腈类和烯烃类等的一种或多种，

如氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、硫酸亚乙酯、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、二甲基亚硫酸酯、二乙基亚硫酸酯、亚硫酸亚乙酯、氯代甲酸甲酯、二甲基亚砷、苯甲醚、乙酰胺、二氮杂苯、间二氮杂苯、冠醚 12-冠-4、冠醚 18-冠-6、4-氟苯甲醚、氟代链状醚、二氟代甲基碳酸乙烯酯、三氟代甲基碳酸乙烯酯、氯代碳酸乙烯酯、溴代碳酸乙烯酯、三氟乙基膦酸、溴代丁内酯、氟代乙氧基乙烷、磷酸酯、亚磷酸酯、磷腈、乙醇胺、碳化二甲胺、环丁基砷、1,3-二氧环戊烷、乙腈、长链烯烃、三氧化二铝、氧化镁、氧化钡、碳酸钠、碳酸钙、二氧化碳、二氧化硫、碳酸锂中的一种或多种,进一步可选为碳酸亚乙烯酯(VC),所述添加剂在所述电解液中的质量分数为 0.1%-40%,进一步可选的为 1%-6%。

本发明所提出的一体化电池结构设计还可以用于锰酸锂、钴酸锂、钛酸锂、磷酸铁锂以及三元等常规锂离子电池,还可以用于超级电容器、混合超级电容器等储能器件。

本发明实施例第一方面提供了一体化二次电池,由于正极集流体直接设置在正极活性材料的表面,使得正极集流体与正极活性材料之间具有良好的接触,可以有效降低电池的接触电阻,进而提高电池的倍率性能,可得到超高倍率二次电池。本发明提供的一体化二次电池结构大大简化电池的组装工艺,只需将本发明所述一体化电池结构直接置于电池壳体中,加入电解液进行封装即可。

相应地,本发明实施例还提供了一种上述二次电池的制备方法,包括以下步骤:

提供多孔隔膜,所述多孔隔膜包括相对设置的第一表面和第二表面;

按一定比例称取正极活性材料,加入适当溶剂充分混合形成均匀浆料;然后将所述浆料均匀涂覆于所述第一表面,得到正极活性材料层,然后在所述正极活性材料层上通过沉积的方式制备正极集流体,形成正极;

在所述第二表面上沉积金属材料形成金属膜层,得到负极;最终得到一体化电池主体;

在惰性气体或无水环境下,然后将所述一体化电池主体装入电池壳体中,加入电解液后封装,得到一体化二次电池。

本发明实施方式中，所述沉积的方式包括气相沉积、冷喷涂和热喷涂中的一种或多种，所述气相沉积包括物理气相沉积和化学气相沉积中的至少一种。进一步可选地的采用物理气相沉积技术，可以选自蒸发、溅射、电弧离子镀等，进一步可选的采用溅射技术。

本发明实施方式中，在所述第二表面上沉积金属材料形成金属箔的过程中，部分金属材料沉积在自所述第二表面向所述多孔隔膜内部延伸的孔洞中形成所述混合层，剩余金属材料沉积在所述第二表面上形成所述负极。

本发明实施方式中，所述涂覆的方式包括刮涂、旋涂、喷涂、滚涂和挤压涂布中的一种或多种。

更具体地，本发明实施例还提供了一种上述二次电池的制备方法，包括以下步骤：

(1) 隔膜制备：将多孔聚合物薄膜或多孔有机薄膜裁切成所需尺寸，然后清洗干净备用；

(2) 电池正极活性材料制备：称取一定比例的正极活性材料、导电剂、粘结剂，加入适量溶剂进行机械研磨制成浆料，然后均匀涂覆于隔膜的一侧表面，然后进行干燥处理；所述溶剂可以选用 N-甲基吡咯烷酮；

(3) 电池正极集流体制备：采用气相沉积技术进行正极集流体制备，具体是将一侧表面涂有正极材料的隔膜置于气相沉积腔室中，采用气相沉积技术将正极集流体源材料沉积到正极活性材料表面形成一定厚度的正极集流体膜层，所述正极集流体膜层的厚度为 $0.1\ \mu\text{m}$ - $300\ \mu\text{m}$ ，所述正极集流体源材料是导电材料，可以选自铝、铜、铁、锡、锌、镍、锰、钛、铅等的一种，或含有至少一种上述金属元素的合金，或含有至少一种上述金属元素的复合材料；在正极集流体薄膜沉积过程中，采用特定治具遮蔽隔膜没有涂覆正极材料的另一侧表面及隔膜四周侧面，保证隔膜的该侧表面及隔膜四周侧面无薄膜沉积；正极集流体制备结束后，将表面涂覆有正极活性材料且正极活性材料表面沉积有正极集流体薄膜的隔膜从气相沉积腔室中取出备用；

(4) 电池负极制备：采用气相沉积技术进行负极制备，具体将表面涂覆有正极活性材料且正极活性材料表面沉积有正极集流体薄膜的隔膜置于气相沉积

腔室中，将隔膜另一侧空白表面暴露于腔室中，并采用气相沉积技术将负极源材料沉积在隔膜的另一侧空白表面，形成一定厚度的薄膜，得到负极金属膜层，所述负极金属膜层的厚度为 $0.1\ \mu\text{m}$ - $300\ \mu\text{m}$ ，所述负极源材料是导体材料，可以选自铝、铜、铁、锡、锌、镍、锰、钛、铅等的一种，或含有至少一种上述金属元素的合金，或含有至少一种上述金属元素的复合材料；在负极薄膜沉积过程中，采用特定治具遮蔽隔膜已经沉积正极集流体的那一面及四周侧面，保证已经沉积了正极集流体薄膜的表面及四周侧面无薄膜沉积；

(5) 电解液制备：量取一定体积的有机溶剂和添加剂，并混合均匀，然后称量一定质量的电解质，并加入到有机溶剂和添加剂的混合溶液中，充分搅拌均匀后备用；

(6) 电池组装：在惰性气体或无水环境下，将上述制备好的一体化结构装入电池壳体，然后加入适量电解液使隔膜完全浸润，然后封装完成电池组装。

需要说明的是尽管上述步骤 (1) - (6) 是以特定顺序描述了本发明二次电池制备方法的操作，但是，并非必须按照该特定顺序来执行这些操作。步骤 (1) - (5) 的操作可以同时或者任意先后执行。

本发明实施例上述制备方法中应用到的原材料如前述实施例中所描述，此处不再赘述。

本发明实施例第二方面提供的一体化二次电池的制备方法，简单易操作，可大大简化电池的制备工艺。

下面列举具体的实施例进一步说明上述二次电池的制备方法。

实施例 1

采用金属铝作为负极活性材料和负极集流体，采用天然石墨作为正极活性材料，采用金属铝作为正极集流体，采用玻璃纤维纸作为隔膜，采用刮涂技术在玻璃纤维隔膜表面涂覆正极活性材料，并采用磁控溅射技术在正极活性材料表面和玻璃纤维隔膜的另一侧表面分别沉积正极集流体薄膜和负极薄膜，制备出具有一体化结构设计的铝-石墨双离子电池。

一体化铝-石墨双离子电池的制备步骤如下：

(1) 隔膜制备: 将玻璃纤维纸裁切成70 mm×140 mm的矩形片, 表面清洁干净后放入真空干燥箱中, 在80°C条件下干燥24小时;

(2) 电池正极材料制备: 称取0.8 g天然石墨、0.1 g导电碳黑、0.1 g聚偏氟乙烯, 将三种材料混合均匀, 然后加入2 ml N-甲基吡咯烷酮充分研磨获得均匀浆料; 然后将浆料均匀刮涂于玻璃纤维隔膜的一侧表面, 然后放入真空干燥箱, 在80°C条件下干燥12小时备用;

(3) 电池正极集流体制备: 采用V-Tech MF610/610型多功能离子镀膜系统进行电池正极集流体的制备, 选用的溅射靶材为金属铝, 尺寸为300 mm × 100 mm × 10 mm, 纯度为99.5%。将一侧表面涂有正极活性材料的玻璃纤维纸放入镀膜系统的腔室内, 将涂有正极活性材料的一面与金属铝靶相对, 设定靶材与玻璃纤维纸的距离为65 mm。为了最大限度降低沉积腔室内的水和氧的含量, 在沉积开始前将腔室的真空度抽到 2×10^{-3} Pa或更高。然后通入氩气使工作气压为0.8 Pa, 并施加-800 V的直流偏压, 以产生辉光放电对玻璃纤维隔膜和正极活性材料进行等离子体清洗, 以进一步去除其中的水和氧气。等离子体清洗结束以后, 开启铝磁控靶进行铝薄膜沉积, 设定靶功率为2.4 kW, 偏压为-30 V, 工作气压为0.5 Pa, 沉积时间设定为1小时, 沉积得到的正极集流体薄膜厚度为25 μm。在沉积过程中, 玻璃纤维隔膜固定于不锈钢材质的特殊治具中, 所述治具将玻璃纤维纸没有涂覆正极活性材料的另一侧表面及四周侧面遮蔽, 并保证整个沉积过程中该表面及四周侧面没有薄膜沉积;

(4) 电池负极制备: 电池正极集流体薄膜沉积结束后, 将一侧涂有正极集流体铝薄膜的玻璃纤维纸反转放置于治具中, 使另一侧没有薄膜沉积的表面暴露于腔室中, 并与金属铝靶相对放置, 且设定靶材与玻璃纤维纸之间的距离为65 mm。后续采用与制备正极集流体铝薄膜相同的制备工艺进行负极铝薄膜的沉积, 沉积时间设定为1小时, 沉积得到的负极铝薄膜厚度为25 μm。最终制得一体化电池主体;

(5) 电解液制备: 称取3 g六氟磷酸锂加入到5 ml碳酸甲乙酯中, 搅拌至六氟磷酸锂完全溶解, 配置成4 M的电解液, 然后加入质量分数为4%的碳酸亚乙烯酯作为添加剂, 充分搅拌均匀后备用;

(6) 电池组装: 将上述制备好的一体化电池主体, 即一侧表面涂覆正极活性材料且两侧沉积铝薄膜的玻璃纤维纸裁切成直径为16 mm的圆片, 然后在氩气气氛保护的手套箱中, 将圆片放入扣式电池壳中, 滴入适量电解液然后封装完成电池组装。

采用武汉市蓝电电子股份有限公司的LAND测试系统对制备的二次电池进行电化学性能测试, 测试结果如图2、图3和图4所示。由图2(a)和2(b)可见, 本发明实施例所制备的铝-石墨二次电池在高达120 C的倍率条件下, 放电比容量依然高达116.6 mAh/g, 是在1 C倍率下放电比容量 (120.6 mAh/g) 的96.7%。图2(c)进一步证实了本发明实施例所制备的铝-石墨二次电池的超高倍率性能和优异的库伦效率。另外, 本发明实施例所制备的铝-石墨二次电池在超高倍率条件下还具有优异的循环性能, 如图2(d)所示, 在60 C的超高倍率下, 二次电池的循环次数超过1500圈, 而且在前200圈, 电池放电比容量几乎保持122 mAh/g无衰减, 具有接近100%的容量保持率; 200圈之后虽然容量出现一定的衰减, 500圈之后比容量趋于稳定, 并依然保持高达72 mAh/g的放电比容量。特别的, 本发明实施例甚至在高达120 C的倍率条件下, 依然具有高的循环性能, 如图3所示, 在120 C的超高倍率下, 电池的循环次数依然可以达到200圈, 且具有高达102 mAh/g的可逆放电比容量。

本发明实施例所制备的铝-石墨二次电池之所以呈现超高的倍率性能, 主要是因为本发明二次电池的独特结构设计和制备方法, 如图4所示, 本发明实施例将正极集流体直接沉积在正极石墨活性材料表面, 如图4(b)所示, 集流体与活性材料之间具有良好的界面接触, 使得电池的接触电阻降低。另外, 如图4(a)所示, 由于负极铝薄膜直接沉积于具有多孔结构的玻璃纤维纸表面, 使得负极铝薄膜也具有3D多孔结构, 这种3D多孔结构可以为电子和离子的扩散提供有效的路径, 可有效提高电池的倍率性能。

为了进一步解释本发明实施例所制备二次电池的超高倍率性能, 对所制备一体化铝-石墨二次电池的电化学阻抗谱进行测试, 为了便于比较, 同时测试了本团队前期所报道以铝箔为负极, 以天然石墨为正极, 并采用玻璃纤维纸为隔膜的常规铝-石墨双离子电池的电化学阻抗谱。为了保证可比性, 常规铝-石墨双

离子电池所采用的隔膜以及电解液包括封装条件均与本发明实施例所制备的一体化铝-石墨二次电池严格保持一致。在2 C条件下两种电池循环100圈之后进行电化学阻抗谱测试，测试结果如图5所示，根据等效电路拟合计算可得，本发明实施例所制备的一体化铝-石墨二次电池的接触电阻 R_s 和电荷转移电阻 R_{ct} 分别为8.55 Ω 和20.7 Ω ，远低于常规铝-石墨双离子电池的接触电阻（ $R_s = 10.3 \Omega$ ）和电荷转移电阻（ $R_{ct} = 128.1 \Omega$ ）。

同时，估算了本发明实施例所制备的电池能量密度和功率密度如表1所示，并与其它常用储能器件如锂离子电池、铅酸电池、镍氢电池以及超级电容器进行了比较，如图6所示。由图6可见，本发明实施例所制备的铝-石墨二次电池的能量密度和功率密度远高于常规锂离子电池，铅酸电池和镍氢电池，具有与超级电容器相当的超高功率密度。

表1. 本发明实施例1所制备铝-石墨二次电池在不同倍率下的能量密度和功率密度（ E_c 和 P_c 分别为基于正极活性物质质量计算的正极活性物质能量密度和功率密度， E_{cell} 和 P_{cell} 分别为所组装铝-石墨二次电池的能量密度和功率密度，t为放电时间）

倍率	E_c (Wh kg ⁻¹)	t (hour)	P_c (W kg ⁻¹)	E_{cell} (Wh kg ⁻¹)	P_{cell} (W kg ⁻¹)
1 C	485	1.18	413.5	262.6	223.3
3 C	480	0.39	1233.8	259.5	666.3
5 C	478.9	0.23	2054.9	258.6	1109.6
10 C	473.9	0.12	4061.1	255.9	2193.0
15 C	470.2	0.08	6045.4	253.9	3264.5
20 C	467.6	0.06	7940.4	252.5	4287.8
30 C	464.4	0.04	11773.5	250.8	6357.7
50 C	462.4	0.024	19584	249.7	10575.4
60 C	453.4	0.019	23317.7	244.8	12591.6
90 C	448.3	0.014	32277.6	242.1	17429.9
120 C	430.8	0.01	41915.7	232.6	22634.5

实施例2

采用金属铝作为负极活性材料和负极集流体，采用天然石墨作为正极活性材料，采用金属铝作为正极集流体，采用玻璃纤维纸作为隔膜，采用刮涂技术在玻璃纤维隔膜表面涂覆正极活性材料，并采用热蒸发镀膜技术在正极活性材料表面和玻璃纤维隔膜的另一侧表面分别沉积正极集流体薄膜和负极薄膜，制备出具有一体化结构设计的铝-石墨双离子电池。

所述一体化铝-石墨双离子电池的制备步骤如下：

(1) 隔膜制备：将玻璃纤维纸裁切成50 mm×100 mm的矩形片，表面清洁干净后放入真空干燥箱中，在80°C条件下干燥24小时；

(2) 电池正极材料制备：称取0.4 g天然石墨、0.05 g导电碳黑、0.05 g聚偏氟乙烯，将三种材料混合均匀，然后加入1 ml N-甲基吡咯烷酮充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀刮涂于玻璃纤维隔膜的一侧表面，然后放入真空干燥箱，在80°C条件下干燥12小时备用；

(3) 电池正极集流体与电池负极制备：采用真空蒸镀系统进行电池正极集流体的制备，选用纯度为99.9%的铝丝作为蒸发源材料，采用钨丝进行加热使铝丝气化。将一侧表面涂有正极活性材料的玻璃纤维纸垂直悬挂与镀膜系统的腔室内，设定蒸发源与玻璃纤维纸的距离为200 mm。为了最大限度降低沉积腔室内的水和氧的含量，在沉积开始前将腔室的真空度抽到 2×10^{-3} Pa或更高。打开钨丝加热电源，使铝丝气化蒸发并在玻璃纤维纸的两个表面均匀沉积铝薄膜，沉积时间设定为1小时，沉积得到的正极集流体薄膜和负极铝薄膜的厚度均为20 μm。在沉积过程中，玻璃纤维隔膜固定于不锈钢材质的特殊治具中，所述治具将玻璃纤维纸的四周侧面遮蔽，并保证隔膜两侧表面暴露于镀膜腔室中。最终制得一体化电池主体；

(4) 电解液制备：称取3 g六氟磷酸锂加入到5 ml碳酸甲乙酯中，搅拌至六氟磷酸锂完全溶解，配置成4 M的电解液，然后加入质量分数为4%的碳酸亚乙烯酯作为添加剂，充分搅拌均匀后备用；

(5) 电池组装：将上述制备好的一体化电池主体，即一侧表面涂覆正极活性材料且两侧沉积铝薄膜的玻璃纤维纸裁切成直径为16 mm的圆片，然后在氩气

气氛保护的手套箱中，将圆片放入扣式电池壳中，滴入适量电解液然后封装完成电池组装。

采用武汉市蓝电电子股份有限公司的LAND测试系统对制备的二次电池进行电化学性能测试，测试结果如表2所示。由表2可见，采用蒸发镀膜工艺进行正极集流体和负极制备所获得的铝-石墨二次电池具有与具体实施例1相近的超高倍率性能。

表2. 本发明实施例2所制备铝-石墨二次电池在不同倍率下的能量密度和功率密度(E_c 和 P_c 分别为基于正极活性物质质量计算的正极活性物质能量密度和功率密度， E_{cell} 和 P_{cell} 分别为所组装铝-石墨二次电池的能量密度和功率密度，t为放电时间)

倍率	E_c (Wh kg ⁻¹)	t (hour)	P_c (W kg ⁻¹)	E_{cell} (Wh kg ⁻¹)	P_{cell} (W kg ⁻¹)
1 C	485.5	1.18	412.8	262.2	222.9
3 C	480.4	0.39	1233.3	259.4	666.0
5 C	478.2	0.23	2051.9	258.2	1108.0
10 C	472.5	0.12	4049.1	255.2	2186.5
15 C	468.9	0.08	6028.7	253.2	3255.5
20 C	465.5	0.06	7904.7	251.4	4268.6
30 C	463.4	0.04	11748.1	250.2	6344.0
50 C	460.5	0.024	19503.5	248.7	10531.9
60 C	451.4	0.019	23214.8	243.8	12536.0
90 C	446.6	0.014	32155.2	241.2	17363.8
120 C	428.6	0.01	41701.6	231.4	22518.9

实施例3

采用金属铝作为负极活性材料和负极集流体，采用天然石墨作为正极活性材料，采用金属铝作为正极集流体，采用玻璃纤维纸作为隔膜，采用刮涂技术在玻璃纤维隔膜表面涂覆正极活性材料，并采用电弧离子镀技术在正极活性材料表面和玻璃纤维隔膜的另一侧表面分别沉积正极集流体薄膜和负极薄膜，制备出具有一体化结构设计的铝-石墨双离子电池。

所述一体化铝-石墨双离子电池的制备步骤如下:

(1) 隔膜制备: 将玻璃纤维纸裁切成60 mm×120 mm的矩形片, 表面清洁干净后放入真空干燥箱中, 在80°C条件下干燥24小时;

(2) 电池正极材料制备: 称取0.8 g天然石墨、0.1 g导电碳黑、0.1 g聚偏氟乙烯, 将三种材料混合均匀, 然后加入2 ml N-甲基吡咯烷酮充分研磨获得均匀浆料; 然后将浆料均匀刮涂于玻璃纤维隔膜的一侧表面, 然后放入真空干燥箱, 在80°C条件下干燥12小时备用;

(3) 电池正极集流体与电池负极制备: 采用电弧离子镀系统进行电池正极集流体的制备, 选用纯度为99.5%的铝作为电弧靶材, 靶材直径为150 mm, 厚度为20 mm。将一侧表面涂有正极活性材料的玻璃纤维纸垂直悬挂于镀膜转架上, 设定铝电弧靶与玻璃纤维纸的距离为120 mm。为了最大限度降低沉积腔室内的水和氧的含量, 在沉积开始前将腔室的真空度抽到 2×10^{-3} Pa或更高。然后通入氩气使工作气压为1.0 Pa, 并施加-900 V的直流偏压, 以产生辉光放电对玻璃纤维隔膜和正极活性材料进行等离子体清洗, 以进一步去除其中的水和氧气。等离子体清洗结束以后, 开启铝电弧靶在玻璃纤维纸的两个表面同时进行铝薄膜沉积, 为了保证薄膜沉积的均匀性, 薄膜在沉积过程中玻璃纤维纸随转架进行公自转。设定靶电流为60 A, 靶电压为20 V, 偏压为-10 V, 工作气压为0.8 Pa, 沉积时间设定为3小时, 沉积得到的正极集流体薄膜厚度为50 μm 。在沉积过程中, 玻璃纤维隔膜固定于不锈钢材质的特殊治具中, 所述治具将玻璃纤维纸的四周侧面遮蔽, 并保证隔膜两侧表面暴露于镀膜腔室中。最终制得一体化电池主体;

(4) 电解液制备: 称取3 g六氟磷酸锂加入到5 ml碳酸甲乙酯中, 搅拌至六氟磷酸锂完全溶解, 配置成4 M的电解液, 然后加入质量分数为4%的碳酸亚乙烯酯作为添加剂, 充分搅拌均匀后备用;

(5) 电池组装: 将上述制备好的一体化电池主体, 即一侧表面涂覆正极活性材料且两侧沉积铝薄膜的玻璃纤维纸裁切成直径为16 mm的圆片, 然后在氩气气氛保护的手套箱中, 将圆片放入扣式电池壳中, 滴入适量电解液然后封装完成电池组装。

采用武汉市蓝电电子股份有限公司的LAND测试系统对制备的二次电池进行电化学性能测试，测试结果如表3所示。由表3可见，采用电弧离子镀技术进行正极集流体和负极制备所获得的铝-石墨二次电池具有与具体实施例1和具体实施例3相比，能量密度和功率密度有所降低，主要原因是电弧离子镀技术离子能量高，使得负极铝薄膜结构更加致密，导致其孔隙率降低，不过依然具有超高倍率性能。

表3. 本发明实施例3所制备铝-石墨二次电池在不同倍率下的能量密度和功率密度(E_c 和 P_c 分别为基于正极活性物质质量计算的正极活性物质能量密度和功率密度， E_{cell} 和 P_{cell} 分别为所组装铝-石墨二次电池的能量密度和功率密度，t为放电时间)

倍率	E_c (Wh kg ⁻¹)	t (hour)	P_c (W kg ⁻¹)	E_{cell} (Wh kg ⁻¹)	P_{cell} (W kg ⁻¹)
1 C	475.4	1.18	404.2	256.7	218.3
3 C	470.3	0.39	1207.4	254.0	652.0
5 C	468.2	0.23	2009.0	252.8	1084.9
10 C	463.3	0.12	3970.3	250.2	2143.9
15 C	456.8	0.08	5873.1	246.7	3171.5
20 C	450.5	0.06	7650.0	243.3	4131.0
30 C	445.2	0.04	11286.7	240.4	6094.8
50 C	442.1	0.024	18724.2	238.7	10111.1
60 C	438.6	0.019	22556.6	236.8	12180.5
90 C	435.5	0.014	31356.0	235.2	16932.2
120 C	427.6	0.01	41604.3	230.9	22466.3

实施例4-13

实施例4-13与实施例1的二次电池制备过程中除了制备电池负极和正极集流体使用的溅射靶材不同外，其他所有步骤及使用的材料都相同，同时对实施例4-13的二次电池进行电池的电化学性能测试，并与本发明实施例1的性能进行比较，实施例4-13所使用的负极材料及其电化学性能具体参见表4。

表4. 本发明实施例4-13的二次电池的电化学性能数据表

实施例编号	溅射靶材	电化学性能			
		倍率	循环次数（次）	能量密度（Wh/kg）	功率密度（W/kg）
4	锡	60 C	1000	220.5	11342.1
		120 C	133	209.5	21458.0
5	锌	60 C	500	110.3	5671.0
		120 C	67	104.8	10194.3
6	铜	60 C	350	77.2	3969.7
		120 C	47	73.3	7136.0
7	铁	60 C	530	116.9	6011.3
		120 C	71	111.1	10806.0
8	镍	60 C	370	81.6	4196.6
		120 C	49	77.5	7543.8
9	钛	60 C	320	70.6	3629.5
		120 C	43	67.1	6524.4
10	锰	60 C	425	93.7	4820.4
		120 C	57	89.1	8665.2
11	铝锡合金	60 C	1055	232.7	11965.9
		120 C	141	221.1	21510.0
12	铝钛合金	60 C	950	209.5	10775.0
		120 C	127	199.1	19369.2
13	铁锡合金	60 C	850	187.5	9640.8
		120 C	113	178.1	17330.3
1	铝	60 C	1500	244.8	12591.6
		120 C	200	232.6	22634.5

从表4可以看出，本发明实施例中，负极集流体为铝薄膜，其能量密度和功率密度高，循环性能好。

实施例14-36

实施例14-36与实施例1的二次电池制备过程中除了制备电池正极活性材料不同之外，其他所有步骤和使用的材料都相同，同时对实施例14-36的二次电池

的电化学性能进行测试,并与本发明实施例1的性能进行比较,实施例14-36所使用的正极活性材料及其电化学性能具体参见表5。

表5. 本发明实施例14-36的二次电池的电化学性能数据表

实施例 编号	正极活性材料	电化学性能			
		倍率	循环次数 (次)	能量密度 (Wh/kg)	功率密度 (W/kg)
14	人造石墨	60 C	1500	226.1	11625.6
		120 C	200	214.8	21994.5
15	球形石墨	60 C	1500	198.5	10207.9
		120 C	200	188.6	18349.8
16	中间相碳微球	60 C	1500	217.2	11171.9
		120 C	200	206.4	20082.8
17	天然石墨与人造石墨混合(1:1)	60 C	1500	233.8	12022.6
		120 C	200	222.1	21611.9
18	天然石墨与中间相碳微球混合 (1:1)	60 C	1500	223.8	11512.2
		120 C	200	212.7	20694.4
19	二硫化钼	60 C	1000	81.6	4196.6
		120 C	133	77.5	7543.8
20	二硫化钨	60 C	1100	69.5	3572.8
		120 C	147	66.0	6422.4
21	二硫化钒	60 C	950	77.2	3969.7
		120 C	127	73.3	7136.0
22	二硫化钛	60 C	750	82.7	4253.3
		120 C	100	78.6	7645.7
23	二硫化钼与二硫化钨混合(1:1)	60 C	1000	69.5	3572.8
		120 C	133	66.0	6422.4
24	六方氮化硼	60 C	1300	140.0	7202.2
		120 C	173	133.1	12946.8
25	碳掺杂六方氮化硼	60 C	1500	163.2	8393.1
		120 C	200	155.1	15087.6

26	六方氮化硼与碳掺杂六方氮化硼混合 (1:1)	60 C	1400	152.2	7826.0
		120 C	187	144.6	14068.1
27	三氧化钼	60 C	1000	93.7	4820.4
		120 C	133	89.1	9119.7
28	三氧化钨	60 C	900	81.6	4196.6
		120 C	120	77.5	7939.5
29	五氧化二钒	60 C	1000	116.9	6011.3
		120 C	133	111.1	10806.0
30	二氧化钛	60 C	650	140.0	7202.2
		120 C	87	133.1	12946.8
31	二氧化钛与五氧化二钒混合 (1:1)	60 C	750	127.9	6578.4
		120 C	100	121.5	12445.6
32	碳化钛	60 C	1000	143.4	7372.4
		120 C	133	136.2	13947.7
33	碳化钽	60 C	1150	69.5	3572.8
		120 C	153	66.0	6759.3
34	碳化钼	60 C	1050	104.8	5387.5
		120 C	140	99.5	10192.6
35	碳化硅	60 C	1000	69.5	3572.8
		120 C	133	66.0	6759.3
36	碳化钛与碳化硅混合 (1:1)	60 C	1000	112.5	5784.5
		120 C	133	106.9	10943.6
1	天然石墨	60 C	1500	244.8	12591.6
		120 C	200	232.6	22634.5

从表5可以看出，本发明实施例中，正极活性材料为天然石墨，其能量密度和功率密度高。

实施例37-43

实施例37-43与实施例1的二次电池制备过程中除了制备电解液使用的电解质不同之外，其他所有步骤和使用的材料都相同，同时对实施例37-43的二次电

池的电化学性能进行测试，并与本发明实施例1的性能进行比较，实施例37-43所使用的正极活性材料及其电化学性能具体参见表6。

表6. 本发明实施例37-43的二次电池的电化学性能数据表

实施例编号	电解质盐	电化学性能			
		倍率	循环次数(次)	能量密度 (Wh/kg)	功率密度 (W/kg)
37	LiBF ₄	60 C	1400	223.8	11512.2
		120 C	187	212.7	21779.9
38	LiClO ₄	60 C	1250	228.3	11739.1
		120 C	167	216.9	21102.2
39	LiPF ₆ 与 LiBF ₄ 混合 (1:1)	60 C	1400	231.6	11909.2
		120 C	187	220.0	21408.0
40	NaPF ₆	60 C	1200	194.1	9981.0
		120 C	117	184.4	17942.0
41	KPF ₆	60 C	1500	185.3	9527.3
		120 C	112	176	17126.4
42	Mg(AlCl ₂ BuEt) ₂	60 C	1450	218	11228.7
		120 C	132	207.5	20184.7
43	Ca(PF ₆) ₂	60 C	1050	198.5	10207.9
		120 C	120	188.6	18349.8
1	LiPF ₆	60 C	1500	244.8	12591.6
		120 C	200	232.6	22634.5

从表6可以看出，本发明实施例中，电解质为六氟磷酸锂，其能量密度和功率密度高，循环性能好。

实施例44-48

实施例44-48与实施例1的二次电池制备过程中除了制备电解液使用的电解质浓度不同之外，其他所有步骤和使用的材料都相同，同时对实施例44-48的二次电池的电化学性能进行测试，并与本发明实施例1的性能进行比较，实施例44-48所使用的正极活性材料及其电化学性能具体参见表7。

表7. 本发明实施例44-48的二次电池的电化学性能数据表

实施例编 号	电解质浓度	电化学性能			
		倍率	循环次数（次）	能量密度 （Wh/kg）	功率密度 （W/kg）
44	0.1 M	60 C	1500	22.1	1134.2
		120 C	200	21.0	2145.8
45	0.5 M	60 C	1500	110.3	5671.0
		120 C	200	104.8	10194.3
46	1 M	60 C	1500	141.1	7258.9
		120 C	200	134.1	13048.7
47	2 M	60 C	200	165.4	8506.6
		120 C	200	157.2	15291.5
48	10 M	60 C	200	129.0	6635.1
		120 C	200	122.6	22631.4
1	4 M	60 C	1500	244.8	12591.6
		120 C	200	232.6	22634.5

从表7可以看出，本发明实施例中，电解质浓度为4M，其能量密度和功率密度高，循环性能好。

实施例49-58

实施例49-58与实施例1的二次电池制备过程中除了制备电解液使用的溶剂材料不同之外，其他所有步骤和使用的材料都相同，同时对实施例49-58的二次电池的电化学性能进行测试，并与本发明实施例1的性能进行比较，实施例49-58所使用的正极活性材料及其电化学性能具体参见表8。

表8. 本发明实施例49-58的二次电池的电化学性能数据表

实施例编 号	溶剂材料	电化学性能			
		倍率	循环次数（次）	能量密度 （Wh/kg）	功率密度 （W/kg）
49	碳酸二甲酯	60 C	1500	223.8	11512.2
		120 C	200	212.7	21779.9
50	碳酸二乙酯	60 C	1500	220.5	11342.1
		120 C	200	209.5	20388.6

51	碳酸丙烯酯	60 C	1500	211.7	10888.4
		120 C	200	201.2	19573.1
52	碳酸乙烯酯: 碳酸甲 乙酯=1:1	60 C	1500	234.9	12079.3
		120 C	200	223.2	21713.9
53	碳酸乙烯酯: 碳酸甲 乙酯: 碳酸二甲酯 =1:1:1	60 C	1500	230.5	11852.5
		120 C	200	219.0	21306.1
54	二甲基砒	60 C	1500	69.5	3572.8
		120 C	200	66.0	6422.4
55	环丁砒	60 C	1500	81.6	4196.6
		120 C	200	77.5	7543.8
56	二甲醚	60 C	1500	165.4	8506.6
		120 C	200	157.2	15291.5
57	乙二醇二甲醚	60 C	1500	141.1	7258.9
		120 C	200	134.1	13048.7
58	碳酸甲乙酯: 环丁砒 =4:1	60 C	1500	234.9	12079.3
		120 C	200	223.2	21713.9
1	碳酸甲乙酯	60 C	1500	244.8	12591.6
		120 C	200	232.6	22634.5

从表8可以看出，本发明实施例中，溶剂为碳酸甲乙酯，其能量密度和功率密度高。

实施例59-66

实施例59-66与实施例1的二次电池制备过程中除了制备电解液使用的添加剂种类不同之外，其他所有步骤和使用的材料都相同，同时对实施例59-66的二次电池的电化学性能进行测试，并与本发明实施例1的性能进行比较，实施例59-66所使用的正极活性材料及其电化学性能具体参见表9。

表9. 本发明实施例59-66的二次电池的电化学性能数据表

实施例编 号	添加剂种类	电化学性能			
		倍率	循环次数（次）	能量密度 （Wh/kg）	功率密度 （W/kg）
59	亚硫酸亚乙酯	60 C	1250	244.8	12591.6

		120 C	167	232.6	22634.5
60	亚硫酸丙烯酯	60 C	1300	244.8	12591.6
		120 C	173	232.6	22634.5
61	硫酸亚乙酯	60 C	1100	244.8	12591.6
		120 C	147	232.6	22634.5
62	1,3-二氧环戊烷	60 C	1000	244.8	12591.6
		120 C	133	232.6	22634.5
63	乙腈	60 C	1250	244.8	12591.6
		120 C	167	232.6	22634.5
64	长链烯烃	60 C	900	244.8	12591.6
		120 C	120	232.6	22634.5
65	氟代碳酸乙烯酯	60 C	1000	244.8	12591.6
		120 C	133	232.6	22634.5
66	碳酸亚乙烯酯: 亚硫酸亚乙酯=1: 1	60 C	1250	244.8	12591.6
		120 C	167	232.6	22634.5
1	碳酸亚乙烯酯	60 C	1500	244.8	12591.6
		120 C	200	232.6	22634.5

从表9可以看出，本发明实施例中，添加剂种类为碳酸亚乙烯酯，其循环性能好。

实施例67-73

实施例67-73与实施例1的二次电池制备过程中除了制备电解液使用的添加剂浓度不同之外，其他所有步骤和使用的材料都相同，同时对实施例67-73的二次电池的电化学性能进行测试，并与本发明实施例1的性能进行比较，实施例67-73所使用的正极活性材料及其电化学性能具体参见表10。

表10. 本发明实施例67-73的二次电池的电化学性能数据表

实施例编号	添加剂质量含量	电化学性能			
		倍率	循环次数（次）	能量密度 （Wh/kg）	功率密度 （W/kg）
67	0.1 %	60 C	250	244.8	12591.6
		120 C	33	232.6	22634.5

68	1 %	60 C	1000	244.8	12591.6
		120 C	133	232.6	22634.5
69	3 %	60 C	1250	244.8	12591.6
		120 C	167	232.6	22634.5
70	5 %	60 C	750	244.8	12591.6
		120 C	100	232.6	22634.5
71	10 %	60 C	750	244.8	12591.6
		120 C	100	232.6	22634.5
72	20 %	60 C	600	244.8	12591.6
		120 C	80	232.6	22634.5
73	40 %	60 C	500	244.8	12591.6
		120 C	67	232.6	22634.5
1	4 %	60 C	1500	244.8	12591.6
		120 C	200	232.6	22634.5

从表10可以看出，本发明实施例中，添加剂质量含量为4 %时，其循环稳定性好。

实施例74-77

实施例74-77与实施例1的二次电池制备过程中除了所使用的隔膜材料不同之外，其他所有步骤和使用的材料都相同，同时对实施例74-77的二次电池的电化学性能进行测试，并与本发明实施例1的性能进行比较，实施例74-77所使用的正极活性材料及其电化学性能具体参见表11。

表11. 本发明实施例74-77的二次电池的电化学性能数据表

实施例编号	隔膜	电化学性能			
		倍率	循环次数（次）	能量密度 (Wh/kg)	功率密度 (W/kg)
74	多孔陶瓷隔膜	60 C	1400	231.6	11909.2
		120 C	157	220.0	21408.0
75	多孔聚丙烯薄膜	60 C	1000	198.5	10207.9
		120 C	147	188.6	18349.8
76	多孔聚乙烯薄膜	60 C	1000	196.3	10094.4

		120 C	147	186.5	18145.9
77	多孔复合聚合物 (PVDF-HFP) 薄膜	60 C	1100	209.5	10775.0
		120 C	149	199.1	19369.2
1	玻璃纤维纸	60 C	1500	244.8	12591.6
		120 C	200	232.6	22634.5

从表11可以看出，本发明实施例中，隔膜为玻璃纤维纸，其能量密度和功率密度高，循环性能好。

实施例78-84

实施例78-84与实施例1的二次电池制备过程中除了所使用的导电剂、粘结剂种类和质量分数不同之外，其他所有步骤和使用的材料都相同，同时对实施例78-84的二次电池的电化学性能进行测试，并与本发明实施例1的性能进行比较，实施例78-84所使用的正极活性材料及其电化学性能具体参见表12。

表12. 本发明实施例78-84的二次电池的电化学性能数据表

实施例 编号	导电剂（质量分 数）	粘结剂（质量分 数）	电化学性能			
			倍率	循环次数 (次)	能量密度 (Wh/kg)	功率密度 (W/kg)
78	乙炔黑（10%）	聚偏氟乙烯 （10%）	60 C	1500	240.5	12461.6
			120 C	200	212.6	22433.3
79	导电碳球（0.1%）	聚四氟乙烯 （2.9%）	60 C	1500	243.6	12568.8
			120 C	200	226.4	22564.5
80	导电石墨（35%）	聚乙烯醇（5%）	60 C	1500	244.5	12589.8
			120 C	200	230.4	22577.3
81	碳纳米管（0.2%）	聚丙烯（2.8%）	60 C	1500	240.2	12531.1
			120 C	200	221.7	22634.5
82	石墨烯（0.5%）	羧甲基纤维素 +SBR（2.5%）	60 C	1500	244.6	12590.8
			120 C	200	231.4	22630.6
83	导电碳纤维（5%）	聚偏氟乙烯 （15%）	60 C	1500	224.8	12321.5
			120 C	200	213.8	21654.8
84	乙炔黑+碳纳米 管（1.5%）	聚偏氟乙烯 （2.5%）	60 C	1500	244.7	12591.3
			120 C	200	232.4	22633.6

1	0.1g 碳黑	0.1g 聚偏氟乙烯	60 C	1500	244.8	12591.6
			120 C	200	232.6	22634.5

从表12可以看出，本发明实施例中，隔膜为玻璃纤维纸，其能量密度和功率密度高，循环性能好。

本发明实施例涉及的二次电池形态不局限于扣式电池，也可根据核心成分设计成平板电池、圆柱电池等形态。本发明实施例的二次电池主要活性成分为可供钾盐阴离子脱出与嵌入的材料，且电池体系中无需负极活性材料，因而可显著降低电池自重和制备成本，提升电池能量密度，同时该电池具有优异的循环稳定性能，在二次电池领域具有广阔的应用前景。

权 利 要 求

1、一种一体化二次电池，其特征在于，包括一体化电池主体、电池壳体和电解液，所述一体化电池主体包括依次设置的正极、多孔隔膜和负极；所述多孔隔膜包括相对设置的第一表面和第二表面；所述正极包括设置在所述第一表面上的正极活性材料层和设置在所述正极活性材料层上的正极集流体；所述负极设置在所述第二表面上，所述负极包括金属膜层，所述金属膜层同时作为负极集流体和负极活性材料；所述电解液填充于所述正极与所述负极之间。

2、如权利要求1所述的一体化二次电池，其特征在于，所述金属膜层通过沉积的方式设置在所述第二表面上。

3、如权利要求1所述的一体化二次电池，其特征在于，所述正极活性材料层通过涂覆的方式设置在所述第一表面上；所述正极集流体通过沉积的方式设置在所述正极活性材料层上。

4、如权利要求1所述的一体化二次电池，其特征在于，所述金属膜层在其厚度方向上具有三维多孔结构，多孔孔径大小为20 nm-100 μm 。

5、如权利要求1所述的一体化二次电池，其特征在于，所述金属膜层的材质为金属材料，所述金属材料包括铝、铜、铁、锡、锌、镍、锰、钛和铅中的任意一种，或含有至少一种上述金属元素的合金，或含有至少一种上述金属元素的复合材料。

6、如权利要求5所述的一体化二次电池，其特征在于，所述多孔隔膜包括一自所述第二表面向所述多孔隔膜内部延伸形成的混合层，所述混合层的孔洞中附着有所述金属材料，所述混合层的厚度为20 nm-10 μm 。

7、如权利要求 1 所述的一体化二次电池，其特征在于，所述金属膜层的厚度为 $0.1\ \mu\text{m}$ - $300\ \mu\text{m}$ 。

8、如权利要求 1 所述的一体化二次电池，其特征在于，所述正极集流体的厚度为 $0.1\ \mu\text{m}$ - $300\ \mu\text{m}$ ，所述正极活性材料层的厚度为 $10\ \mu\text{m}$ - $100\ \mu\text{m}$ 。

9、如权利要求 1 所述的一体化二次电池，其特征在于，所述正极活性材料包括碳材料、硫化物、氮化物、氧化物、碳化物、以及上述各材料的复合物中的一种或多种。

10、如权利要求 1 所述的一体化二次电池，其特征在于，所述电解液包括电解质和溶剂，所述电解质包括锂盐、钠盐、钾盐、镁盐和钙盐的一种或多种；所述电解液中，所述电解质的浓度为 0.1 - $10\ \text{mol/L}$ 。

11、一种一体化二次电池的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

提供多孔隔膜，所述多孔隔膜包括相对设置的第一表面和第二表面；

按一定比例称取正极活性材料，加入适当溶剂充分混合形成均匀浆料；然后将所述浆料均匀涂覆于所述第一表面，得到正极活性材料层，然后在所述正极活性材料层上通过沉积的方式制备正极集流体，形成正极；

在所述第二表面上沉积金属材料形成金属膜层，得到负极；最终得到一体化电池主体；

在惰性气体或无水环境下，然后将所述一体化电池主体装入电池壳体中，加入电解液后封装，得到一体化二次电池。

12、如权利要求 11 所述的一体化二次电池的制备方法，其特征在于，所述沉积的方式包括气相沉积、冷喷涂和热喷涂的中一种或多种，所述气相沉积包括物理气相沉积和化学气相沉积中的至少一种。

13、如权利要求 11 所述的一体化二次电池的制备方法，其特征在于，所述涂覆的方式包括刮涂、旋涂、喷涂、滚涂和挤压涂布中的一种或多种。

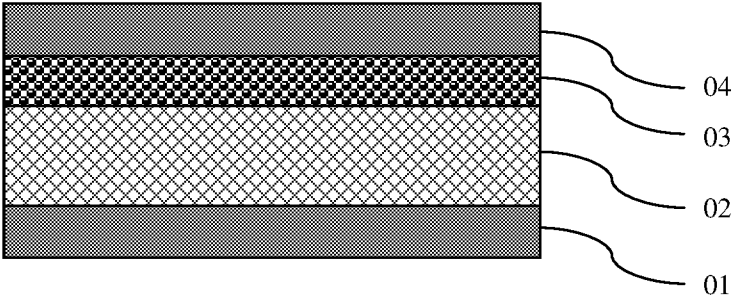


图 1

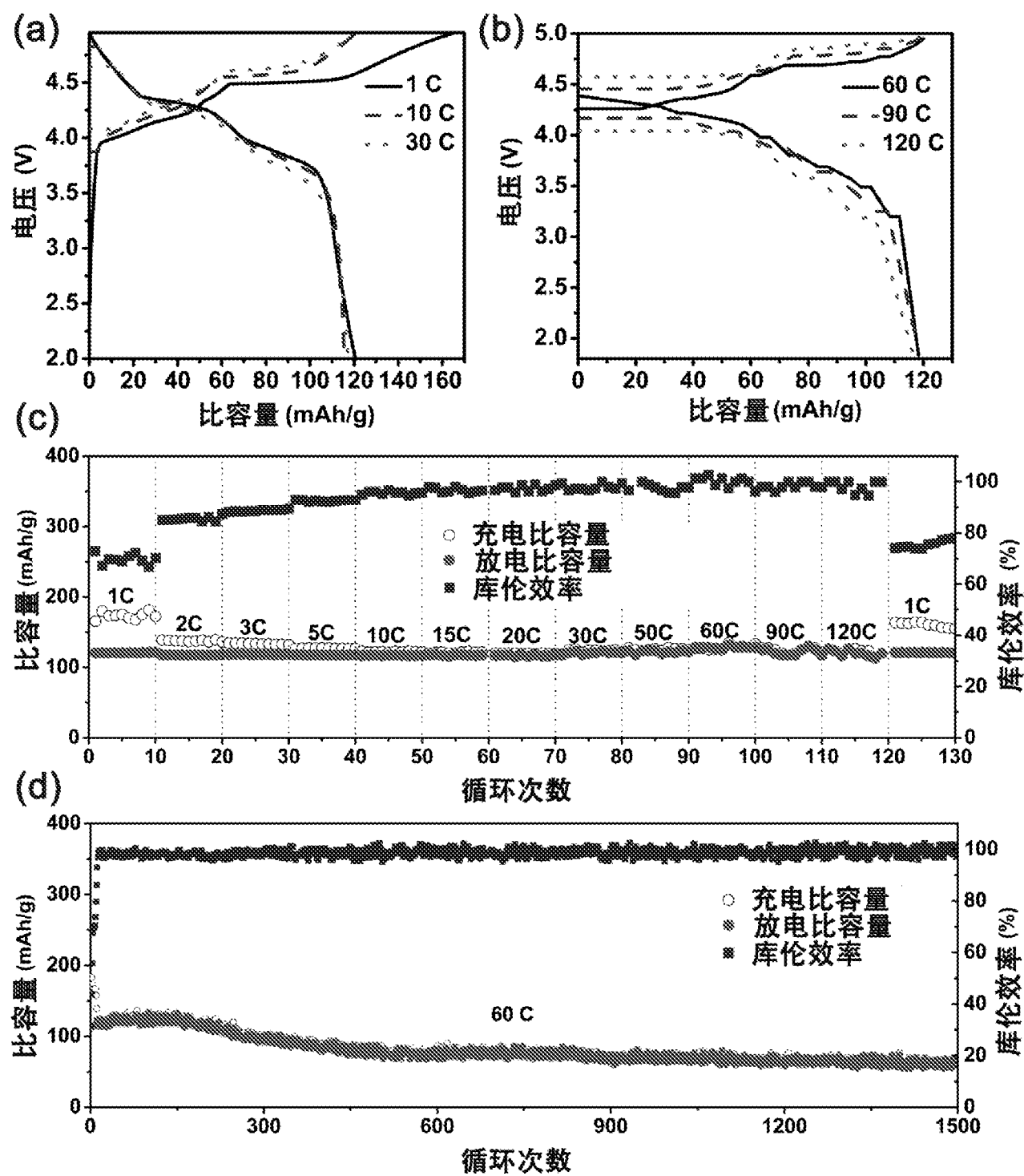


图 2

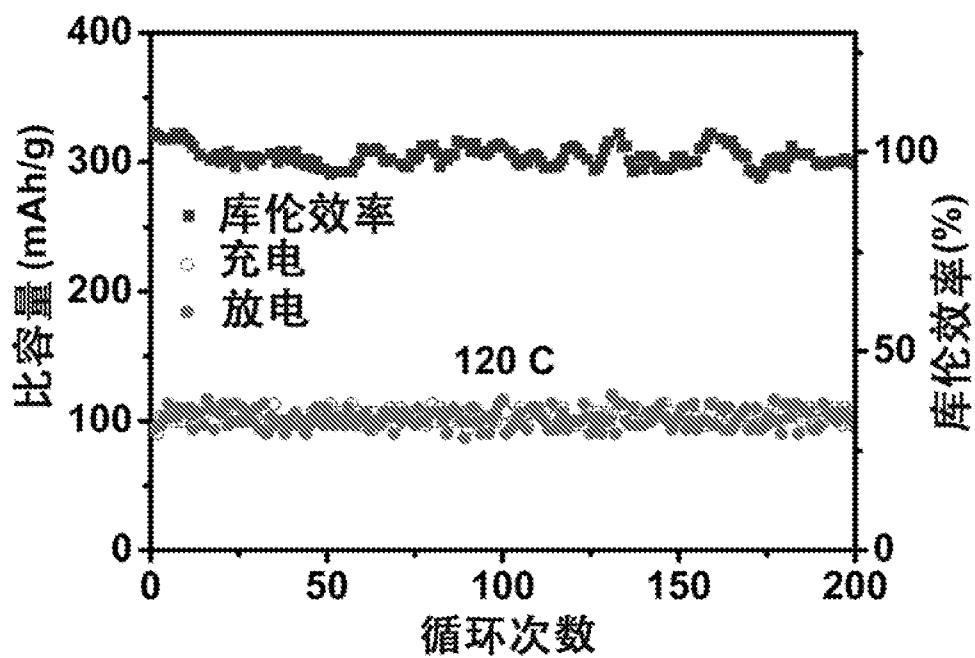


图 3

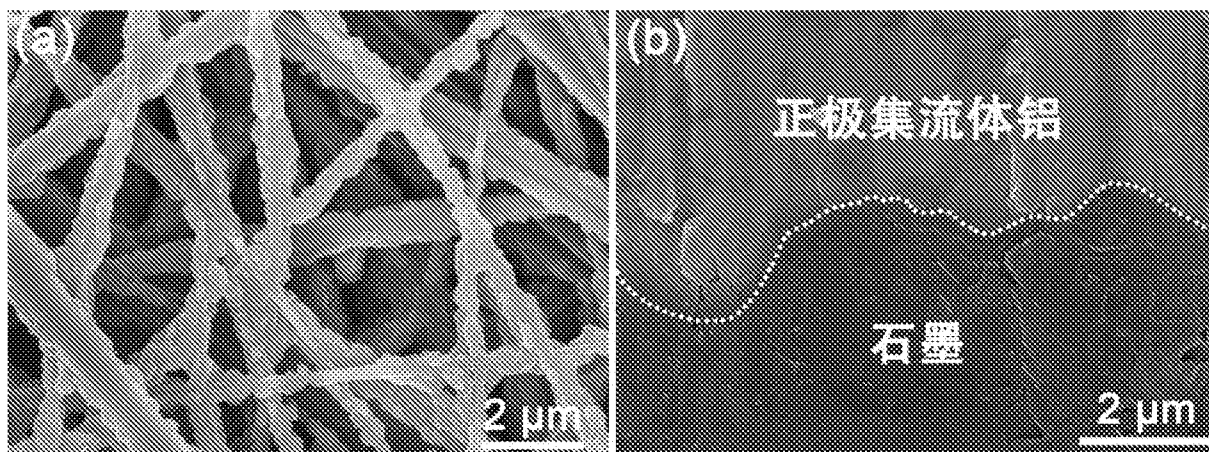


图 4

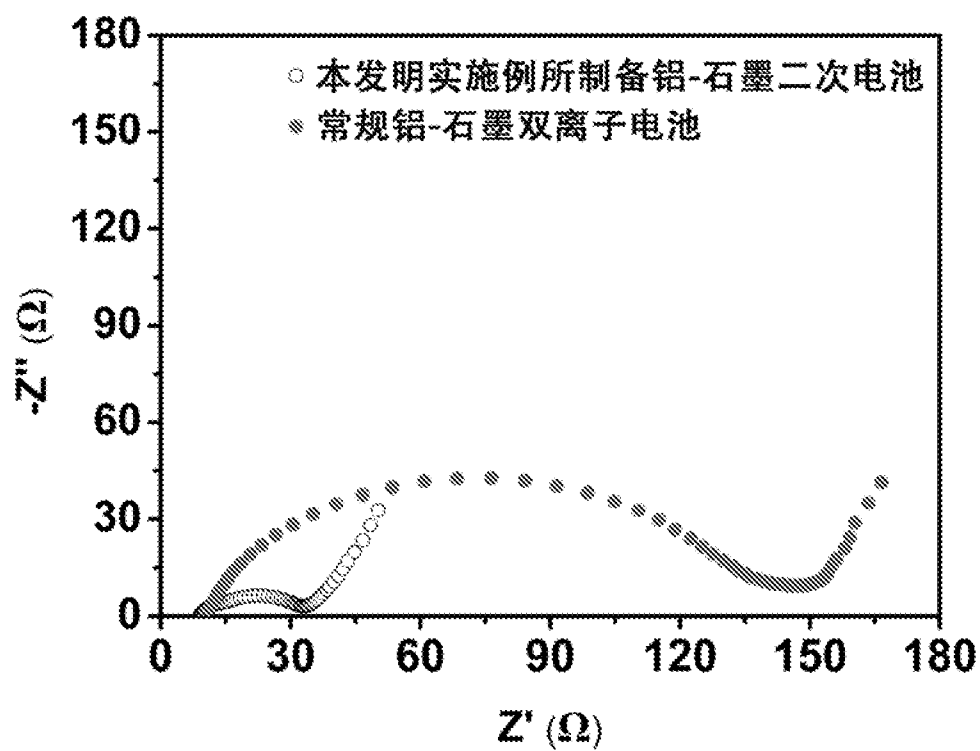


图 5

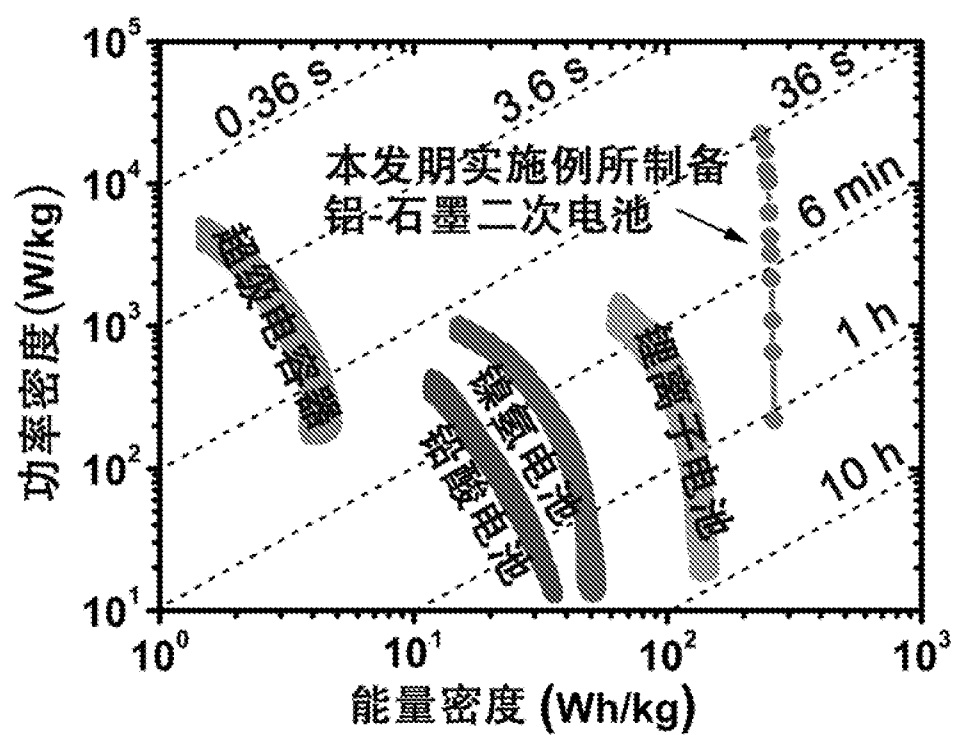


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/078205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/058 (2010.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 电池, 正极, 阴极, 负极, 阳极, 一体, 同时, 集流体, 集电体, 活性材料, 活性物质, 沉积, battery, cell, positive, cathode, negative, anode, integrate, integrative, simultaneous, simultaneity, collector, "active material", deposit+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105449186 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 30 March 2016 (30.03.2016), description, paragraphs 0013-0046 and 0055, and figure 1	1, 5, 7-10
Y	CN 105449186 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 30 March 2016 (30.03.2016), description, paragraphs 0013-0046 and 0055, and figure 1	2-4, 6, 11-13
Y	CN 106299237 A (BATTFLEX TECHNOLOGIES, INC.), 04 January 2017 (04.01.2017), description, paragraphs 0010-0046, and figure 1	2-4, 6, 11-13
X	CN 105529492 A (JIANGSU UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 27 April 2016 (27.04.2016), description, paragraphs 0008-0019	1, 5, 7-10
Y	CN 105529492 A (JIANGSU UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 27 April 2016 (27.04.2016), description, paragraphs 0008-0019	2-4, 6, 11-13
A	CN 105826517 A (ZHOU, Hu), 03 August 2016 (03.08.2016), entire document	1-13
A	CN 103545533 A (CHINA FAW GROUP CORPORATION), 29 January 2014 (29.01.2014), entire document	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"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	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 13 December 2017	Date of mailing of the international search report 27 December 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer DU, Kai Telephone No. (86-10) 62413981

International application No.
PCT/CN2017/078205

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/078205

A. 主题的分类 H01M 10/058(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) 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)) WPI, EPDOC, CNPAT, CNKI: 电池, 正极, 阴极, 负极, 阳极, 一体, 同时, 集流体, 集电体, 活性材料, 活性物质, 沉积, battery, cell, positive, cathode, negative, anode, integrate, integrative, simultaneous, simultaneity, collector, "active material", deposit+																										
C. 相关文件 <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>X</td> <td>CN 105449186 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2016年 3月 30日 (2016 - 03 - 30) 说明书第0013-0046, 0055段、图1</td> <td>1, 5, 7-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105449186 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2016年 3月 30日 (2016 - 03 - 30) 说明书第0013-0046, 0055段、图1</td> <td>2-4, 6, 11-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106299237 A (柔电武汉科技有限公司) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 说明书第0010-0046段、图1</td> <td>2-4, 6, 11-13</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 105529492 A (江苏科技大学) 2016年 4月 27日 (2016 - 04 - 27) 说明书第0008-0019段</td> <td>1, 5, 7-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105529492 A (江苏科技大学) 2016年 4月 27日 (2016 - 04 - 27) 说明书第0008-0019段</td> <td>2-4, 6, 11-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105826517 A (周虎) 2016年 8月 3日 (2016 - 08 - 03) 全文</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103545533 A (中国第一汽车股份有限公司) 2014年 1月 29日 (2014 - 01 - 29) 全文</td> <td>1-13</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	X	CN 105449186 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2016年 3月 30日 (2016 - 03 - 30) 说明书第0013-0046, 0055段、图1	1, 5, 7-10	Y	CN 105449186 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2016年 3月 30日 (2016 - 03 - 30) 说明书第0013-0046, 0055段、图1	2-4, 6, 11-13	Y	CN 106299237 A (柔电武汉科技有限公司) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 说明书第0010-0046段、图1	2-4, 6, 11-13	X	CN 105529492 A (江苏科技大学) 2016年 4月 27日 (2016 - 04 - 27) 说明书第0008-0019段	1, 5, 7-10	Y	CN 105529492 A (江苏科技大学) 2016年 4月 27日 (2016 - 04 - 27) 说明书第0008-0019段	2-4, 6, 11-13	A	CN 105826517 A (周虎) 2016年 8月 3日 (2016 - 08 - 03) 全文	1-13	A	CN 103545533 A (中国第一汽车股份有限公司) 2014年 1月 29日 (2014 - 01 - 29) 全文	1-13
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
X	CN 105449186 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2016年 3月 30日 (2016 - 03 - 30) 说明书第0013-0046, 0055段、图1	1, 5, 7-10																								
Y	CN 105449186 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2016年 3月 30日 (2016 - 03 - 30) 说明书第0013-0046, 0055段、图1	2-4, 6, 11-13																								
Y	CN 106299237 A (柔电武汉科技有限公司) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 说明书第0010-0046段、图1	2-4, 6, 11-13																								
X	CN 105529492 A (江苏科技大学) 2016年 4月 27日 (2016 - 04 - 27) 说明书第0008-0019段	1, 5, 7-10																								
Y	CN 105529492 A (江苏科技大学) 2016年 4月 27日 (2016 - 04 - 27) 说明书第0008-0019段	2-4, 6, 11-13																								
A	CN 105826517 A (周虎) 2016年 8月 3日 (2016 - 08 - 03) 全文	1-13																								
A	CN 103545533 A (中国第一汽车股份有限公司) 2014年 1月 29日 (2014 - 01 - 29) 全文	1-13																								
☐ 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 "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																									
2017年 12月 13日	2017年 12月 27日																									
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员																									
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	杜凯																									
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62413981																									

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/078205

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	105449186	A	2016年 3月 30日	CN 106340651 A	2017年 1月 18日
				WO 2017084128 A1	2017年 5月 26日
				WO 2017084538 A1	2017年 5月 26日
CN	106299237	A	2017年 1月 4日	无	
CN	105529492	A	2016年 4月 27日	无	
CN	105826517	A	2016年 8月 3日	无	
CN	103545533	A	2014年 1月 29日	CN 103545533 B	2016年 8月 17日