

(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
2023 年 3 月 30 日 (30.03.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/045111 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/48 (2006.01) **H01M 50/449** (2021.01)
G01R 31/36 (2019.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/137619

(22) 国际申请日: 2021 年 12 月 13 日 (13.12.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111138907.0 2021 年 9 月 27 日 (27.09.2021) CN

(71) 申请人: 中国科学院深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 薛冬峰 (XUE, Dongfeng); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 彭超 (PENG, Chao); 中国广东

省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 王 晓 明 (WANG, Xiaoming); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 北京中巡通大知识产权代理有限公司 (BEIJING ZHONG XUN TONG DA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国北京市西城区榆树馆胡同东口 1 层 106, Beijing 100195 (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。

(54) Title: SECONDARY BATTERY ELECTRODE LITHIUM DENDRITE ONLINE MONITORING METHOD AND SYSTEM, AND SECONDARY BATTERY

(54) 发明名称: 二次电池电极锂枝晶在线监测方法及系统、二次电池

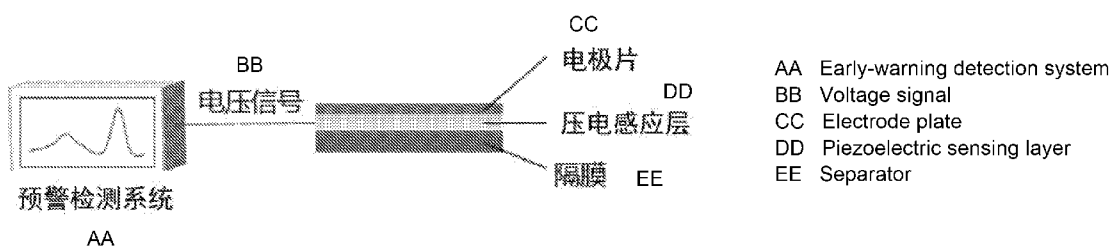


图 1

(57) Abstract: The present application relates to the technical field of batteries, and in particular, to a secondary battery electrode lithium dendrite online monitoring method and system, and a secondary battery. The secondary battery electrode lithium dendrite online monitoring method comprises the steps of: providing a piezoelectric sensing layer between an electrode plate and a separator of a secondary battery; electrically connecting the piezoelectric sensing layer to an early-warning detection system; during the operation of the battery, the early-warning detection system monitors, in real time, a voltage signal generated by the piezoelectric sensing layer in the battery; and determining the growth of lithium dendrites by means of the voltage signal to obtain the safety status of the secondary battery. In the present application, by providing the piezoelectric sensing layer between the battery separator and the electrode plate, and by detecting the stress of the piezoelectric sensing layer, direct, real-time and online monitoring and early warning of the safety status of the battery can be achieved, without a preliminary simulation environment test, and without dismantling the battery for detection. The online monitoring method is flexible and convenient to operate, and has high detection accuracy and low costs, and is easy to apply in a large scale.



(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))。

(57) 摘要: 本申请属于电池技术领域, 尤其涉及一种二次电池电极锂枝晶在线监测方法及系统, 以及一种二次电池。其中, 二次电池电极锂枝晶在线监测方法, 包括步骤: 在二次电池的电极片与隔膜之间设置压电感应层; 将所述压电感应层与预警检测系统电连接; 在电池运行过程中, 所述预警检测系统实时监测电池中所述压电感应层产生的电压信号; 通过所述电压信号判断锂枝晶的生长情况, 获得所述二次电池的安全状况。本申请通过在电池隔膜与电极片之间设置压电感应层, 通过对压电感应层应力的检测, 可以直接实时在线监测预警电池的安全状况, 而无需前期模拟环境测试, 也无需拆解电池进行检测, 在线监测方法操作灵活方便, 且检测准确性高, 成本低, 易规模化应用。

二次电池电极锂枝晶在线监测方法及系统、二次电池

技术领域

[0001] 本申请属于电池技术领域，尤其涉及一种二次电池电极锂枝晶在线监测方法及系统，以及一种二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池凭借高能量密度、优良的循环性能、环境友好等众多优点，现已广泛运用于各种便携式电子设备、电器和新能源汽车等领域。广泛的运用对电池的各项性能有了更高的要求，尤其是安全性能问题。作为锂离子二次电池安全隐患之一的锂枝晶，是锂负极在充放电循环的过程中、锂离子在负极表面不均匀沉积形成的沉积物。在电池使用时，锂枝晶会不断形成、生长或者断裂。断裂的枝晶失去活性不再贡献电池容量；而不断生长的锂枝晶会刺穿隔膜从而引起电池短路，形成热失控，严重时会引起电池起火、爆炸等威胁使用者人身安全的问题。目前，针对锂离子电池的安全问题设计的预警防护系统多是基于超声或X射线的热传感器、烟雾传感器或红外传感器等。其中，在线监测的技术方案无论是超声还是内阻测试都存在一定弊端。对于检测仪器的要求、测试环境和成本都比较高，难以大规模商业化应用。而通过测试内阻或拆解电池检查则需要停机检测，在使用过程中多有不便。因此，在线监测预警系统的开发是非常有必要的。

发明概述

技术问题

[0003] 现有技术中，针对锂枝晶的在线监测方法及系统有：通过前期应用三电极测试系统检测测试工况下电池的析锂情况，通过负极电位准确标记测试工况下析锂的开始容量位置和持续容量，并与锂离子电池的端电压相对应。在实际应用时，只需检测实际工况下的端电压，并通过系统转换成负极电位，实时检测锂离子电池的析锂状况从而监测锂枝晶的生成。但是该方法局限性在于：（1）前期需要根据实际应用状况设计测试项目进行测试；（2）实际应用情况和测试环境

可能存在差异。

问题的解决方案

技术解决方案

- [0004] 本申请的目的在于提供一种二次电池电极锂枝晶在线监测方法及系统，以及一种二次电池，旨在一定程度上解决现有二次电池中电极锂枝晶的生成难以在线及时准确检测的问题。
- [0005] 为实现上述申请目的，本申请采用的技术方案如下：
- [0006] 第一方面，本申请提供一种二次电池电极锂枝晶在线监测方法，包括以下步骤：
- [0007] 在二次电池的电极片与隔膜之间设置压电感应层；将所述压电感应层与预警检测系统电连接；
- [0008] 在电池运行过程中，所述预警检测系统实时监测电池中所述压电感应层产生的电压信号；
- [0009] 通过所述电压信号判断锂枝晶的生长情况，获得所述二次电池的安全状况。
- [0010] 进一步地，所述压电感应层的材料包括：铌酸锂、钽酸锂、钛酸钡、钛酸铅中的至少一种压电感应材料。
- [0011] 进一步地，所述压电感应层的厚度为 $10\sim 15\mu\text{m}$ 。
- [0012] 进一步地，所述在二次电池的电极片与隔膜之间设置压电感应层的步骤包括：采用脉冲激光沉积方法制备所述压电感应层；将所述压电感应层贴合设置在所述隔膜表面。
- [0013] 进一步地，当所述预警检测系统检测到电压信号范围为 $150\sim 400\text{ pC/N}$ 时，发出安全隐患警报，电池停止运行。
- [0014] 进一步地，在所述压电感应层与所述电极片之间还设置有惰性薄膜层，所述惰性薄膜层具有离子迁移性能。
- [0015] 进一步地，所述惰性薄膜层的厚度为 $3\sim 8\mu\text{m}$ 。
- [0016] 进一步地，所述惰性薄膜层的材料包括：氧化硅、碳酸锂、磷酸锆铝锂、磷酸钛铝锂中的至少一种。
- [0017] 进一步地，所述电极片选自负极片。

- [0018] 第二方面，本申请提供一种二次电池电极锂枝晶在线监测系统，所述二次电池电极锂枝晶在线监测系统包括：电池单元、压电感应单元和预警检测单元，所述压电感应单元设置在所述电池单元的电极片与隔膜之间，且所述压电感应单元与所述预警检测单元电连接。
- [0019] 进一步地，所述压电感应单元包括：铌酸锂感应单元、钽酸锂感应单元、钛酸钡感应单元、钛酸铅感应单元中的至少一种。
- [0020] 进一步地，所述压电感应单元的厚度为 $10\sim 15\ \mu\text{m}$ 。
- [0021] 进一步地，所述预警检测单元对电压信号的范围检测范围为 $50\sim 500\ \text{pC/N}$ 。
- [0022] 第三方面，本申请提供一种二次电池，所述二次电池包括设置在电极片和隔膜之间的压电感应层，所述压电感应层与预警检测系统电连接。

发明的有益效果

有益效果

- [0023] 本申请第一方面提供的二次电池电极锂枝晶在线监测方法，在电极片与隔膜之间设置压电感应层，且压电感应层与预警检测系统电连接，在电池循环充放电的运行过程中，当压电感应层受到锂枝晶生长产生的物理压力时，压电感应层内部会产生电极化现象，引起介质表面带电，进而产生电压信号。预警监测系统可以实时监测电池中的压电感应层产生的电压信号，当检测到电压信号时则说明锂枝晶已生长到隔膜，会有刺穿隔膜的风险，此时电池短路风险较高。因此，通过预警监测系统实时监测电压信号的强弱，即可实时在线判断电池中锂枝晶的生长情况，从而获得二次电池安全状况。本申请通过在电池隔膜与电极片之间设置压电感应层，当锂枝晶生长到一定程度并触及压电感应层时，通过对压电感应层产生的应力作用，释放电信号，经电路传输至预警检测系统，可以直接实时在线监测预警电池的安全状况，而无需前期模拟环境测试，也无需拆解电池进行检测，在线监测方法操作灵活方便，且检测准确性高，成本低，易规模化应用。
- [0024] 本申请第二方面提供的二次电池电极锂枝晶在线监测系统，电池单元、预警检测单元和设置在所述电池单元的电极片与隔膜之间的压电感应单元，该压电感应单元与所述预警检测单元电连接。在电池循环充放电的运行过程中，压电感

应单元受到锂枝晶生长产生的物理压力时，会产生电压信号；而产生的电压信号会传递到预警监测单元。通过预警检测单元实时监测压电感应单元电压信号的变化，从而实时监测电池单元中锂枝晶的生长情况，当电压信号增大时，说明此时锂枝晶对压电感应层产气的应力较大，锂枝晶有刺穿隔膜的风险，预警监测单元及时发出预警信息，确保电池单元的安全性能。

[0025] 本申请第三方面提供的二次电池，由于在电极片和隔膜之间设置有压电感应层，且压电感应层与预警检测系统电连接，因而在电池运行过程中，通过压电感应层可实时监测电池内锂枝晶的生长情况，从而实时监测电池的安全状况。因此，本申请提供的二次电池安全性高，可控性能好，应用前景广。

对附图的简要说明

附图说明

[0026] 为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案，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一些实施例，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，还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0027] 图1是本申请实施例1提供的二次电池电极锂枝晶在线监测系统结构示意图；

[0028] 图2是本申请实施例2提供的二次电池电极锂枝晶在线监测系统结构示意图。

发明实施例

本发明的实施方式

[0029] 为了使本申请要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合实施例，对本申请进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本申请，并不用于限定本申请。

[0030] 本申请中，术语“和/或”，描述关联对象的关联关系，表示可以存在三种关系，例如，A和/或B，可以表示：单独存在A，同时存在A和B，单独存在B的情况。其中A，B可以是单数或者复数。字符“/”一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

[0031] 本申请中，“至少一个”是指一个或者多个，“多个”是指两个或两个以上。“以下至少一项(个)”或其类似表达，是指的这些项中的任意组合，包括单项

(个)或复数项(个)的任意组合。例如,“a, b或c中的至少一项(个)”,或,“a, b和c中的至少一项(个)”,均可以表示:a, b, c, a-b(即a和b), a-c, b-c, 或a-b-c, 其中a, b, c分别可以是单个,也可以是多个。

[0032] 应理解,在本申请的各种实施例中,上述各过程的序号的大小并不意味着执行顺序的先后,部分或全部步骤可以并行执行或先后执行,各过程的执行顺序应以其功能和内在逻辑确定,而不应对本申请实施例的实施过程构成任何限定。

[0033] 在本申请实施例中使用的术语是仅仅出于描述特定实施例的目的,而非旨在限制本申请。在本申请实施例和所附权利要求书中所使用的单数形式的“一种”和“该”也旨在包括多数形式,除非上下文清楚地表示其他含义。

[0034] 本申请实施例说明书中所提到的相关成分的重量不仅仅可以指代各组分的具体含量,也可以表示各组分间重量的比例关系,因此,只要是按照本申请实施例说明书相关组分的含量按比例放大或缩小均在本申请实施例说明书公开的范围之内。具体地,本申请实施例说明书中的质量可以是 μg 、 mg 、 g 、 kg 等化工领域公知的质量单位。

[0035] 术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,用来将目的如物质彼此区分开,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。例如,在不脱离本申请实施例范围的情况下,第一XX也可以被称为第二XX,类似地,第二XX也可以被称为第一XX。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。

[0036] 本申请实施例第一方面提供一种二次电池电极锂枝晶在线监测方法,包括以下步骤:

[0037] S10. 在二次电池的电极片与隔膜之间设置压电感应层;将压电感应层与预警检测系统电连接;

[0038] S20. 在电池运行过程中,预警检测系统实时监测电池中压电感应层产生的电压信号;

[0039] S30. 通过电压信号判断锂枝晶的生长情况,获得二次电池的安全状况。

[0040] 本申请实施例第一方面提供的二次电池电极锂枝晶在线监测方法,在电极片与隔膜之间设置压电感应层,且压电感应层与预警检测系统电连接,在电池循环

充放电的运行过程中，当压电感应层受到锂枝晶生长产生的物理压力时，压电感应层内部会产生电极化现象，引起介质表面带电，进而产生电压信号。预警监测系统可以实时监测电池中的压电感应层产生的电压信号，当检测到电压信号时则说明锂枝晶已生长到隔膜，会有刺穿隔膜的风险，此时电池短路风险较高。因此，通过预警监测系统实时监测电压信号的强弱，即可实时在线判断电池中锂枝晶的生长情况，从而获得二次电池安全状况。本申请实施例通过在电池隔膜与电极片之间设置压电感应层，当锂枝晶生长到一定程度并触及压电感应层时，通过对压电感应层产生的应力作用，释放电信号，经电路传输至预警检测系统，可以直接实时在线监测预警电池的安全状况，而无需前期模拟环境测试，也无需拆解电池进行检测，在线监测方法操作灵活方便，且检测准确性高，成本低，易规模化应用。

[0041] 在一些实施例中，上述步骤S10中，在二次电池的电极片与隔膜之间设置压电感应层的步骤包括：

[0042] S11. 采用脉冲激光沉积方法制备压电感应层；有利于形成膜层稳定、致密、均匀、平整度好的压电感应层，从而有利于压电感应层对锂枝晶生长产生的物理压力更准确快捷进行感应。

[0043] S12. 将压电感应层贴合设置在隔膜表面。通过将压电感应层与隔膜贴合设置，使压电感应层能更及时准确的感受锂枝晶生长对隔膜产生的应力，从而提高检测灵敏度和准确性。

[0044] 在一些实施例中，压电感应层的材料包括：铌酸锂、钽酸锂、钛酸钡、钛酸铅中的至少一种压电感应材料；这些材料具有良好的压电性质，灵敏度高，当对这些压电材料施加物理压力时，材料因受力内部产生电极化现象，引起介质表面带电，进而产生电压信号。同时，这些材料也具有较好的离子迁移传输性能，对电池的电化学性能影响小。本申请实施例压电感应层中采用的这些压电感应材料对物理压力的感受灵敏度足以保证预警检测的及时性和准确性，压电感应层受到的锂枝晶的压迫应力越大，电压信号越大。在一些优选实施例中，压电感应层采用铌酸锂层，铌酸锂具有良好的压电性质，约为 6×10^{-12} 库伦/公斤厘米平方，且灵敏度高。

- [0045] 在一些实施例中，压电感应层的厚度为 $10\sim 15\ \mu\text{m}$ ，该厚度能兼顾离子迁移穿梭和压电感应效果。若压电感应层太薄，则不利于及时准备的感应锂枝晶生长产生的物理应力；若压电感应层太厚，则会一定程度上降低离子迁移穿梭效率，且过厚的压电感应层也会降低电池的能量密度。在一些具体实施例中，压电感应层的厚度可以是 $10\sim 11\ \mu\text{m}$ 、 $11\sim 13\ \mu\text{m}$ 、 $13\sim 15\ \mu\text{m}$ 等。
- [0046] 在一些实施例中，在压电感应层与电极片之间还设置有惰性薄膜层，惰性薄膜层具有离子迁移性能。本申请实施例在压电感应层与电极片之间设置的惰性薄膜层，既能够隔绝电解液与压电感应层之间的化学反应，又具有较好的离子迁移传输性能，不会影响电池运行。
- [0047] 在一些实施例中，惰性薄膜层的材料包括：氧化硅、碳酸锂、磷酸锆铝锂、磷酸钛铝锂中的至少一种，这些材料均可以阻挡电解液与压电感应层之间的化学反应，而且也具有较高的离子迁移传输性。在一些优选实施例中，惰性薄膜层采用氧化硅层，氧化硅形成的惰性薄膜层，不但膜层物理和化学稳定性好，可有效阻挡电解液与压电感应层中材料反应，而且形成的膜层具有丰富的微孔，离子能够高效的迁移传输。
- [0048] 在一些实施例中，惰性薄膜层的厚度为 $3\sim 8\ \mu\text{m}$ ；该厚度即可以有效隔绝电解液与压电感应层接触反应，又避免膜层过厚降低电池能量密度。在一些具体实施例中，惰性薄膜层的厚度可以是 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 、 $5\sim 6\ \mu\text{m}$ 、 $6\sim 8\ \mu\text{m}$ 等。
- [0049] 在一些实施例中，电极片选自负极片。离子还原反应主要发生在电池负极，当锂离子在负极还原时更容易形成的树枝状金属锂单质，即锂枝晶。因此，负极片表面形成锂枝晶的风险更大，将压电感应层设置在负极片与隔膜之间的更有利于检测电池体系的安全性能。
- [0050] 在一些实施例中，压电感应层通过导电路径与预警检测系统电连接，通过导电路径将压力信号传递到预警检测系统实时监测电池内锂枝晶的生长情况。
- [0051] 在一些实施例中，上述步骤S20中，在电池运行过程中，预警检测系统实时监测电池中压电感应层产生的电压信号。本申请实施例预警检测系统可通过实施监测压电感应层电压信号的变化，达到实时检测电池内锂枝晶生长情况，从而判断电池的安全状况。

- [0052] 在一些实施例中，上述步骤S30中，通过电压信号判断锂枝晶的生长情况，即可获得二次电池的安全状况。在一些实施例中，当预警检测系统检测到电压信号范围为 $150 \sim 400 \text{ pC/N}$ 时，说明锂枝晶的生长已经压迫到隔膜了，若电池继续运行则隔膜有很大的被刺破的风险，因此，此时应该发出安全隐患警报，为确保安全，电池应该停止运行，进行检修或更换。本申请实施例预警系统检测到的电压信号越大，则说明压电感应层受到的锂枝晶的压迫应力越大。
- [0053] 本申请实施例第二方面提供一种二次电池电极锂枝晶在线监测系统，包括：电池单元、压电感应单元和预警检测单元，压电感应单元设置在电池单元的电极片与隔膜之间，且压电感应单元与预警检测单元电连接。
- [0054] 本申请实施例第二方面提供的二次电池电极锂枝晶在线监测系统，电池单元、预警检测单元和设置在电池单元的电极片与隔膜之间的压电感应单元，该压电感应单元与预警检测单元电连接。在电池循环充放电的运行过程中，压电感应单元受到锂枝晶生长产生的物理压力时，会产生电压信号；而产生的电压信号会传递到预警监测单元。通过预警检测单元实时监测压电感应单元电压信号的变化，从而实时监测电池单元中锂枝晶的生长情况，当电压信号增大时，说明此时锂枝晶对压电感应层产气的应力较大，锂枝晶有刺穿隔膜的风险，预警监测单元及时发出预警信息，确保电池单元的安全性能。
- [0055] 在一些实施例中，压电感应单元包括：铌酸锂感应单元、钽酸锂感应单元、钛酸钡感应单元、钛酸铅感应单元中的至少一种，这些材料感应单元，具有良好的压电性质，灵敏度高，当对这些材料的感应单元受到锂枝晶的物理压力时，材料因受力内部产生电极化现象，引起介质表面带电，进而产气电压信号。
- [0056] 在一些实施例中，压电感应单元的厚度为 $10 \sim 15 \mu\text{m}$ ；该厚度能兼顾离子迁移穿梭和压电感应效果。若压电感应单元太薄，则不利于及时准备的感应锂枝晶生长产生的物理应力；若压电感应单元太厚，则会一定程度上降低离子迁移穿梭效率，且过厚的压电感应单元也会降低电池的能量密度。在一些具体实施例中，压电感应单元的厚度可以是 $10 \sim 11 \mu\text{m}$ 、 $11 \sim 13 \mu\text{m}$ 、 $13 \sim 15 \mu\text{m}$ 等。
- [0057] 在一些实施例中，预警检测单元对电压信号的范围检测范围为 $50 \sim 500 \text{ pC/N}$ 。本申请实施例预警检测单元对电压信号的检测范围交宽，可高效灵敏的检测压

电感应单元电信号的变化。

[0058] 在一些实施例中，二次电池电极锂枝晶在线监测系统还包括惰性薄膜单元，该单元设置在压电感应单元与电池单元的电极片之间，既能够隔绝电解液与压电感应单元之间的化学反应，又具有较好的离子迁移传输性能，不会影响电池运行。

[0059] 在一些实施例中，惰性薄膜单元材料包括：氧化硅、碳酸锂、磷酸锆铝锂、磷酸钛铝锂中的至少一种，这些材料均可以阻挡电解液与压电感应层之间的化学反应，而且也具有较高的离子迁移传输性。

[0060] 在一些实施例中，惰性薄膜单元的厚度为 $3\sim 8\mu\text{m}$ ；该厚度即可以有效隔绝电解液与压电感应单元接触反应，又避免惰性薄膜单元过厚降低电池能量密度。

[0061] 本申请实施例第三方面提供一种二次电池，二次电池包括设置在电极片和隔膜之间的压电感应层，压电感应层与预警检测系统电连接。

[0062] 本申请实施例第三方面提供的二次电池，由于在电极片和隔膜之间设置有压电感应层，且压电感应层与预警检测系统电连接，因而在电池运行过程中，通过压电感应层可实时监测电池内锂枝晶的生长情况，从而实时监测电池的安全状况。因此，本申请实施例提供的二次电池安全性高，可控性能好，应用前景广。

[0063] 在一些实施例中，压电感应层设置在负极片和隔膜之间。离子还原反应主要发生在电池负极，当锂离子在负极还原时更容易形成的树枝状金属锂单质，即锂枝晶。因此，负极片表面形成锂枝晶的风险更大，将压电感应层设置在负极片与隔膜之间的更有利于检测电池体系的安全性能。

[0064] 在一些实施例中，二次电池的负极片选自锂金属负极、钠金属负极、石墨负极等电位较低的一种。

[0065] 在一些实施例中，二次电池的正极片材料选自三元过渡金属氧化物、硫化物、磷酸铁锂等中的一种或多种。

[0066] 在一些实施例中，二次电池的隔膜可为PP膜以及PE膜。

[0067] 在一些实施例中，二次电池的电解质可以为液态 LiPF_6/EC 、 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ 等。

[0068] 在一些实施例中，压电感应层的材料包括：铌酸锂、钽酸锂、钛酸钡、钛酸铅中的至少一种压电感应材料。

[0069] 在一些实施例中，压电感应层的厚度为 $10\sim 15\ \mu\text{m}$ 。

[0070] 在一些实施例中，在压电感应层与电极片之间还设置有惰性薄膜层，惰性薄膜层具有离子迁移性能。

[0071] 本申请上述实施例的有益效果在前文均有详细论述，在此不再赘述。

[0072] 为使本申请上述实施细节和操作能清楚地被本领域技术人员理解，以及本申请实施例二次电池电极锂枝晶在线监测方法及系统、二次电池的进步性能显著的体现，以下通过多个实施例来举例说明上述技术方案。

[0073] 实施例1

[0074] 一种锂离子电池电极锂枝晶在线监测方法，包括步骤：

[0075] 组装全电池进行测试：正极采用镍钴锰532三元正极，负极为石墨，隔膜为 $15\ \mu\text{m}$ PE膜，隔膜上涂覆厚度为 $10\ \mu\text{m}$ 的铌酸锂薄膜，电解液为 LiPF_6/EC 。铌酸锂薄膜引出一根导线连接预警检测系统中的压电传感器，测量范围为 $50\sim 500\ \text{pC/N}$ 。按附图1结构示意图组装电池，电池组装完成后放置1天，备用。

[0076] 进行循环测试，记录电池容量变化与循环寿命：在 $0.5\text{C}\sim 1\text{C}$ 倍率条件下，经过528周循环充放电后，电池预警检测系统检测到压电信号为 $183\ \text{pC/N}$ ，此时停止电池运行。说明本申请实施例能准确监测电池锂枝晶生长情况，从而监控电池安全性能，避免锂枝晶生长刺穿隔膜造成电池安全事故。

[0077] 实施例2

[0078] 一种锂离子电池电极锂枝晶在线监测方法，包括步骤：

[0079] 组装全电池进行测试：正极采用镍钴锰532三元正极，负极为石墨，隔膜为 $15\ \mu\text{m}$ PE膜， $10\ \mu\text{m}$ 的铌酸锂薄膜和 $8\ \mu\text{m}$ 惰性二氧化硅层，铌酸锂薄膜沉积在惰性二氧化硅层一侧表面，电解液为 LiPF_6/EC 。铌酸锂薄膜引出一根导线连接预警检测系统中的压电传感器，测量范围为 $50\sim 500\ \text{pC/N}$ 。按附图2结构示意图组装电池，电池组装完成后放置1天，备用。

[0080] 进行循环测试，记录电池容量变化与循环寿命：在 $0.5\text{C}\sim 1\text{C}$ 倍率条件下，经过528周循环充放电后，电池预警检测系统检测到压电信号为 $127\ \text{pC/N}$ ，此时停止

电池运行。说明本申请实施例能准确监测电池锂枝晶生长情况，从而监控电池安全性能，避免锂枝晶生长刺穿隔膜造成电池安全事故。

[0081] 对比例1

[0082] 以三电极测试系统作为对比例情况，组装全电池进行测试：

[0083] 正极采用镍钴锰532三元正极，负极为石墨，电解液为 LiPF_6/EC ，将锂金属薄片包裹在导线上并压制，放入隔膜袋中并置于正极和负极之间，作为参与电池，制备三电极电池。

[0084] 对三电极电池的正极、负极电位以及电池电压进行工况下的测试和记录；

[0085] (1) 当电池负极电位小于0 V时，记录此时的时间和SOC；

[0086] (2) 对电池进行拆解，并对负极进行检测和验证，发现存在析锂，记录锂电位为 $-0.03 \sim 0.02$ V，电池电压为 $3.8 \sim 4.02$ V，将工况下测试的负极电位值以及对应电池电压值，保存到电池管理系统；

[0087] (3) 在电池应用中，通过电池管理系统实时监测负极电位和电池电压，当检测到工况下端电压与存入的值接近或一致时，及时发出析锂报警，电池停止工作。

[0088] 通过比较实施例1~2与对比例1可知：本申请实施例锂离子电池电极锂枝晶在线监测方法，操作灵活方便，且检测准确性高，成本低，易规模化应用。而对比例1采用的三电极检测方法步骤繁琐，需拆解电池验证，可重复性差，检测效率低，不利于规模化应用。

[0089] 以上所述仅为本申请的较佳实施例而已，并不用以限制本申请，凡在本申请的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本申请的保护范围之内。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种二次电池电极锂枝晶在线监测方法，其特征在于，包括以下步骤：
- 在二次电池的电极片与隔膜之间设置压电感应层；将所述压电感应层与预警检测系统电连接；
- 在电池运行过程中，所述预警检测系统实时监测电池中所述压电感应层产生的电压信号；
- 通过所述电压信号判断锂枝晶的生长情况，获得所述二次电池的安全状况。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的二次电池电极锂枝晶在线监测方法，其特征在于，所述压电感应层的材料包括：铌酸锂、钽酸锂、钛酸钡、钛酸铅中的至少一种压电感应材料；
- 和/或，所述压电感应层的厚度为 $10\sim 15\ \mu\text{m}$ 。
- [权利要求 3] 如权利要求1或2所述的二次电池电极锂枝晶在线监测方法，其特征在于，所述在二次电池的电极片与隔膜之间设置压电感应层的步骤包括：采用脉冲激光沉积方法制备所述压电感应层；将所述压电感应层贴合设置在所述隔膜表面。
- [权利要求 4] 如权利要求3所述的二次电池电极锂枝晶在线监测方法，其特征在于，当所述预警检测系统检测到电压信号范围为 $150\sim 400\ \text{pC/N}$ 时，发出安全隐患警报，电池停止运行。
- [权利要求 5] 如权利要求1或4所述的二次电池电极锂枝晶在线监测方法，其特征在于，在所述压电感应层与所述电极片之间还设置有惰性薄膜层，所述惰性薄膜层具有离子迁移性能。
- [权利要求 6] 如权利要求5所述的二次电池电极锂枝晶在线监测方法，其特征在于，所述惰性薄膜层的厚度为 $3\sim 8\ \mu\text{m}$ ；
- 和/或，所述惰性薄膜层的材料包括：氧化硅、碳酸锂、磷酸锆铝锂、磷酸钛铝锂中的至少一种。
- [权利要求 7] 如权利要求1或6所述的二次电池电极锂枝晶在线监测方法，其特征在

于，所述电极片选自负极片。

[权利要求 8] 一种二次电池电极锂枝晶在线监测系统，其特征在于，所述二次电池电极锂枝晶在线监测系统包括：电池单元、压电感应单元和预警检测单元，所述压电感应单元设置在所述电池单元的电极片与隔膜之间，且所述压电感应单元与所述预警检测单元电连接。

[权利要求 9] 如权利要求8所述的二次电池电极锂枝晶在线监测系统，其特征在于，所述压电感应单元包括：铌酸锂感应单元、钽酸锂感应单元、钛酸钡感应单元、钛酸铅感应单元中的至少一种；
和/或，所述压电感应单元的厚度为 $10\sim 15\ \mu\text{m}$ ；
和/或，所述预警检测单元对电压信号的范围检测范围为 $50\sim 500\ \text{pC/N}$ 。

[权利要求 10] 一种二次电池，其特征在于，所述二次电池包括设置在电极片和隔膜之间的压电感应层，所述压电感应层与预警检测系统电连接。

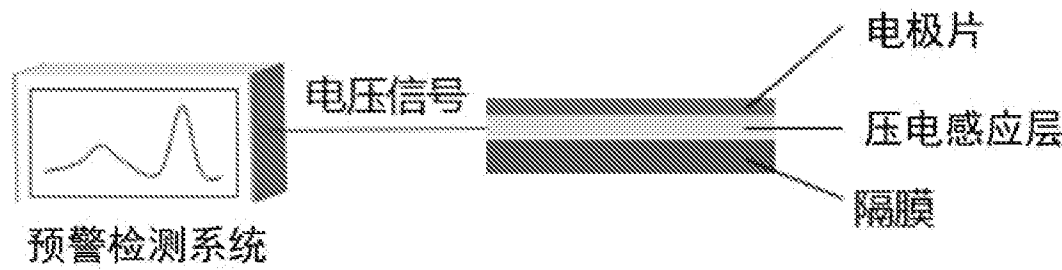


图 1

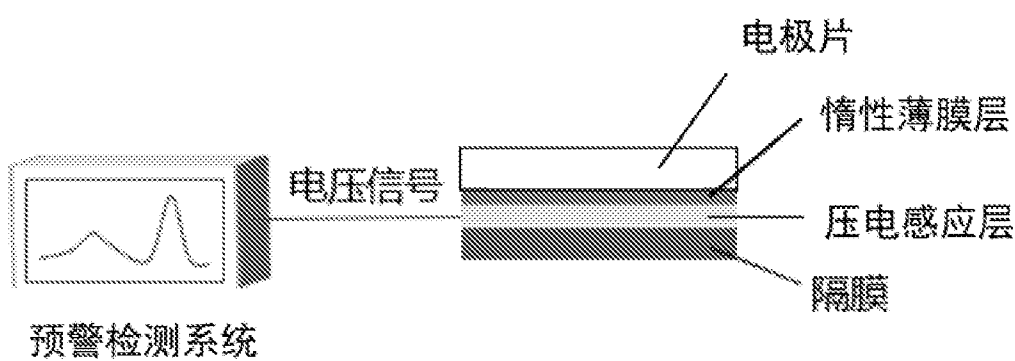


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/137619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/48(2006.01)i; G01R 31/36(2019.01)i; H01M 50/449(2021.01)n

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; G01R

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, IEEE: 电池, 电压, 压电, 隔膜, 隔板, 分隔件, 检测, 监测, 测量, 枝晶, battery, voltage, piezoelectric, separator, member, detect+, monitor, measure+, test, dendrite

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2019165429 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MICHIGAN) 30 May 2019 (2019-05-30) description, paragraphs 9-66, and figures 1-7	1-10
Y	CN 101088183 A (LG CHEMICAL LTD.) 12 December 2007 (2007-12-12) description, page 3, last paragraph-page 17, paragraph 1	1-10
Y	EP 2991135 A1 (LOCKHEED MARTIN CORP.) 02 March 2016 (2016-03-02) description, paragraphs 13-63, and figures 1-5	1-10
Y	CN 113097648 A (JIANGSU ZHUOGAO NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 09 July 2021 (2021-07-09) description, paragraphs 5-26	1-10
A	CN 105958146 A (WUHU GELITE NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 21 September 2016 (2016-09-21) entire document	1-10
A	CN 113161599 A (RISESUN MGL NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 23 July 2021 (2021-07-23) entire document	1-10



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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 June 2022

Date of mailing of the international search report

23 June 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/137619

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
US	2019165429	A1	30 May 2019	None			
CN	101088183	A	12 December 2007	PL	1829139	T3	30 June 2014
				KR	20060072065	A	27 June 2006
				JP	2012169284	A	06 September 2012
				DK	1829139	T3	03 March 2014
				CY	1115697	T1	25 January 2017
				CA	2591941	A1	29 June 2006
				EP	2528139	A2	28 November 2012
				ES	2523828	T3	01 December 2014
				DE	202005022138	U1	04 September 2015
				EP	2528140	A2	28 November 2012
				EP	2528141	A2	28 November 2012
				BR	PI0518118	A	04 November 2008
				TW	200640674	A	01 December 2006
				JP	2013062257	A	04 April 2013
				JP	2012140015	A	26 July 2012
				EP	3716360	A1	30 September 2020
				JP	2012167280	A	06 September 2012
				JP	2012146677	A	02 August 2012
				RU	2007128001	A	27 January 2009
				IN	2122KOLNP2007	A	07 September 2007
				JP	2008524824	A	10 July 2008
				JP	2012153897	A	16 August 2012
				JP	2012132023	A	12 July 2012
				EP	2763210	A2	06 August 2014
				US	2009111025	A1	30 April 2009
				JP	2014232730	A	11 December 2014
				PT	1829139	E	03 March 2014
				WO	2006068428	A1	29 June 2006
				JP	2012134177	A	12 July 2012
				EP	2763211	A2	06 August 2014
				DE	202005022139	U1	04 September 2015
				DK	2528141	T3	17 November 2014
				PL	2528141	T3	31 December 2014
				CN	102646802	A	22 August 2012
				JP	2014082216	A	08 May 2014
				SI	2528141	T1	30 October 2014
				JP	2013014142	A	24 January 2013
				DE	202005021948	U1	16 December 2011
				EP	2528142	A2	28 November 2012
				EP	3863110	A1	11 August 2021
				ES	2446440	T3	07 March 2014
				JP	2012124183	A	28 June 2012
				CY	1114997	T1	14 December 2016
				PT	2528141	E	10 September 2014
				EP	1829139	A1	05 September 2007
				SI	1829139	T1	31 March 2014
				EP	3567655	A1	13 November 2019
				IN	200702122	P2	07 September 2007
				KR	775310	B1	08 November 2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/137619

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
				TW	311102	B1	21 June 2009
				RU	2364011	C2	10 August 2009
				US	7662517	B2	16 February 2010
				EP	1829139	A4	24 March 2010
				CN	101088183	B	06 June 2012
				CA	2591941	C	31 July 2012
				EP	2528139	A3	10 July 2013
				EP	2528140	A3	10 July 2013
				EP	2528141	A3	10 July 2013
				EP	2528142	A3	10 July 2013
				EP	1829139	B1	01 January 2014
				EP	2528141	B1	13 August 2014
				EP	2763210	A3	06 May 2015
				EP	2763211	A3	06 May 2015
				JP	5883762	B2	15 March 2016
				JP	5460962	B2	02 April 2014
EP	2991135	A1	02 March 2016	KR	20160024820	A	07 March 2016
				JP	2016045212	A	04 April 2016
				EP	2991135	B1	03 October 2018
				WO	2015031334	A1	05 March 2015
				US	2015056480	A1	26 February 2015
CN	113097648	A	09 July 2021	CN	113097648	B	08 October 2021
CN	105958146	A	21 September 2016	None			
CN	113161599	A	23 July 2021	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/137619

A. 主题的分类

H01M 10/48 (2006.01)i; G01R 31/36 (2019.01)i; H01M 50/449 (2021.01)n

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; G01R

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, EP0DOC, CNPAT, CNKI, IEEE: 电池, 电压, 压电, 隔膜, 隔板, 分隔件, 检测, 监测, 测量, 枝晶, battery, voltage, piezoelectric, separator, member, detect+, monitor, measure+, test, dendrite

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	US 2019165429 A1 (UNIV. MICHIGAN REGENTS) 2019年5月30日 (2019 - 05 - 30) 说明书第9-66段及附图1-7	1-10
Y	CN 101088183 A (LG化学株式会社) 2007年12月12日 (2007 - 12 - 12) 说明书第3页倒数第1段-第17页第1段	1-10
Y	EP 2991135 A1 (LOCKHEED MARTIN CORP.) 2016年3月2日 (2016 - 03 - 02) 说明书第13-63段及附图1-5	1-10
Y	CN 113097648 A (江苏卓高新材料科技有限公司) 2021年7月9日 (2021 - 07 - 09) 说明书第5-26段	1-10
A	CN 105958146 A (芜湖格利特新能源科技有限公司) 2016年9月21日 (2016 - 09 - 21) 全文	1-10
A	CN 113161599 A (荣盛盟固利新能源科技有限公司) 2021年7月23日 (2021 - 07 - 23) 全文	1-10

☐ 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

2022年6月5日

国际检索报告邮寄日期

2022年6月23日

ISA/CN的名称和邮寄地址

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

传真号 (86-10)62019451

受权官员

周文娟

电话号码 86-10-53961467

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/137619

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)
US	2019165429	A1	2019年5月30日	无	
CN	101088183	A	2007年12月12日	PL 1829139 T3	2014年6月30日
				KR 20060072065 A	2006年6月27日
				JP 2012169284 A	2012年9月6日
				DK 1829139 T3	2014年3月3日
				CY 1115697 T1	2017年1月25日
				CA 2591941 A1	2006年6月29日
				EP 2528139 A2	2012年11月28日
				ES 2523828 T3	2014年12月1日
				DE 202005022138 U1	2015年9月4日
				EP 2528140 A2	2012年11月28日
				EP 2528141 A2	2012年11月28日
				BR PI0518118 A	2008年11月4日
				TW 200640674 A	2006年12月1日
				JP 2013062257 A	2013年4月4日
				JP 2012140015 A	2012年7月26日
				EP 3716360 A1	2020年9月30日
				JP 2012167280 A	2012年9月6日
				JP 2012146677 A	2012年8月2日
				RU 2007128001 A	2009年1月27日
				IN 2122KOLNP2007 A	2007年9月7日
				JP 2008524824 A	2008年7月10日
				JP 2012153897 A	2012年8月16日
				JP 2012132023 A	2012年7月12日
				EP 2763210 A2	2014年8月6日
				US 2009111025 A1	2009年4月30日
				JP 2014232730 A	2014年12月11日
				PT 1829139 E	2014年3月3日
				WO 2006068428 A1	2006年6月29日
				JP 2012134177 A	2012年7月12日
				EP 2763211 A2	2014年8月6日
				DE 202005022139 U1	2015年9月4日
				DK 2528141 T3	2014年11月17日
				PL 2528141 T3	2014年12月31日
				CN 102646802 A	2012年8月22日
				JP 2014082216 A	2014年5月8日
				SI 2528141 T1	2014年10月30日
				JP 2013014142 A	2013年1月24日
				DE 202005021948 U1	2011年12月16日
				EP 2528142 A2	2012年11月28日
				EP 3863110 A1	2021年8月11日
				ES 2446440 T3	2014年3月7日
				JP 2012124183 A	2012年6月28日
				CY 1114997 T1	2016年12月14日
				PT 2528141 E	2014年9月10日
				EP 1829139 A1	2007年9月5日
				SI 1829139 T1	2014年3月31日
				EP 3567655 A1	2019年11月13日
				IN 200702122 P2	2007年9月7日
				KR 775310 B1	2007年11月8日

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/137619

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)
				TW	311102	B1	2009年6月21日
				RU	2364011	C2	2009年8月10日
				US	7662517	B2	2010年2月16日
				EP	1829139	A4	2010年3月24日
				CN	101088183	B	2012年6月6日
				CA	2591941	C	2012年7月31日
				EP	2528139	A3	2013年7月10日
				EP	2528140	A3	2013年7月10日
				EP	2528141	A3	2013年7月10日
				EP	2528142	A3	2013年7月10日
				EP	1829139	B1	2014年1月1日
				EP	2528141	B1	2014年8月13日
				EP	2763210	A3	2015年5月6日
				EP	2763211	A3	2015年5月6日
				JP	5883762	B2	2016年3月15日
				JP	5460962	B2	2014年4月2日
EP	2991135	A1	2016年3月2日	KR	20160024820	A	2016年3月7日
				JP	2016045212	A	2016年4月4日
				EP	2991135	B1	2018年10月3日
				WO	2015031334	A1	2015年3月5日
				US	2015056480	A1	2015年2月26日
CN	113097648	A	2021年7月9日	CN	113097648	B	2021年10月8日
CN	105958146	A	2016年9月21日	无			
CN	113161599	A	2021年7月23日	无			