

(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 2018/170929 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/058 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/078207

(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: 深圳先进研究院 (SHENZHEN INSTITUTE 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)。 张松全 (ZHANG, Songquan); 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)。 王蒙

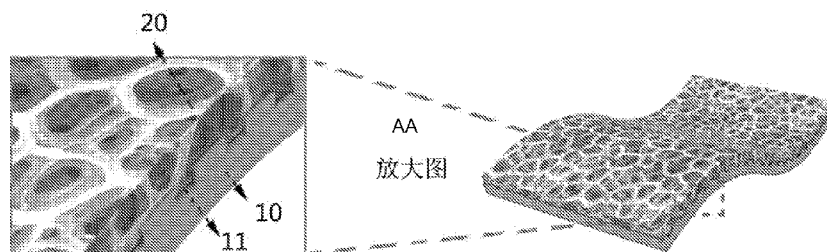
(WANG, Meng); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(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,

(54) Title: INTEGRATED STRUCTURE OF NEGATIVE ELECTRODE AND SEPARATOR MEMBRANE, MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND CELL

(54) 发明名称: 一种负极和隔膜一体化结构及其制备方法和电池



AA ENLARGED VIEW

图 1

(57) Abstract: An integrated structure of a negative electrode and separator membrane. The structure comprises a metal foil (10), and a porous organic polymer film (20) provided at a surface of the metal foil. The metal foil (10) serves as a negative electrode current collector and a negative electrode active material at the same time. The porous organic polymer film (20) serves as a separator membrane. The integrated structure can effectively reduce the volume and weight of a cell, simplifies a production process, improves an overall capacity and energy density of a cell, and also enhances the high rate capability and high temperature performance of a cell. The present invention solves problems of secondary cells in the prior art, in which the cells have complicated manufacturing processes requiring high upfront costs, and poor cell safety performance, and low energy densities, and involve difficult assembly operations. Also provided are a manufacturing method of the integrated structure of a negative electrode and separator membrane, and cell comprising the integrated structure.

(57) 摘要: 一种负极和隔膜一体化结构, 包括金属箔片 (10) 和设置在所述金属箔片表面的多孔有机聚合物膜 (20), 所述金属箔片 (10) 同时充当负极集流体和负极活性材料, 所述多孔有机聚合物膜 (20) 充当隔膜。该一体化结构可有效减小电池的体积及重量, 简化生产过程, 增加电池的整体容量以及能量密度, 同时提高电池的高倍率性能和高温性能, 解决了现有二次电池生产工艺复杂、前期投入大、电池安全性能差、能量密度低、设计组装困难等问题。还提供了该负极和隔膜一体化结构的制备方法以及包含该一体化结构的电池。

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,
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))。

一种负极和隔膜一体化结构及其制备方法和电池

技术领域

本发明涉及二次电池技术领域，特别是涉及一种负极和隔膜一体化结构及其制备方法和电池。

背景技术

目前，商用锂离子电池多用石墨类材料作为负极材料，然而，由于锂离子在石墨负极材料中的嵌入位点有限，其理论比容量只有 372 mAh g^{-1} ，从而限制了锂离子电池的能量密度，不能满足新型消费类电子产品、电动汽车、储能电站等的需求。隔膜则多选用多孔聚乙烯/聚丙烯类隔膜，使得电池的耐热性较差，容易发生热失控，进而引起严重的安全问题。为了使隔膜具有足够的强度，其必须具有一定的厚度下限，这就限制了电池容量的进一步提高。如果单纯的降低薄膜厚度，将会造成薄膜的局部强度不足，同时在高温下会造成形态缺陷，所以，这些薄膜厚度的降低空间是有限的。

此外，现有二次电池的生产工艺较为繁琐，包括正负极混料、涂布、辊压、制片、焊极耳、卷绕、入壳、烘干、注液、静置、封口、化成、分容等步骤，对生产厂房、自动化设备、人员熟练度要求较高，前期投入大。

发明内容

鉴于此，本发明第一方面提供了一种负极和隔膜一体化结构，该一体化设计可有效减小电池的体积及重量，简化生产过程，增加电池的整体容量以及能量密度，同时提高电池的高倍率性能和高温性能。

第一方面，本发明提供了一种负极和隔膜一体化结构，包括金属箔片和设置

在所述金属箔片表面的多孔有机聚合物膜，所述金属箔片同时充当负极集流体和负极活性材料，所述多孔有机聚合物膜充当隔膜。

本发明实施方式中，根据具体的应用情况，所述孔有机聚合物膜可以是形成在所述金属箔片的一侧表面，也可以是形成在所述金属箔片的整个表面。当形成在一侧表面时，可与正极构成一个电极单元，制作成扣式电池等；当形成在整个表面时，可与正极形成多个叠加的电极单元，制作成卷绕式商用电池等。

本发明的负极和隔膜一体化结构中，金属箔片与锂离子通过合金化-去合金化反应实现电池充放电。

所述金属箔片的材质包括钛、锰、铬、镓、镁、钒、锆、铟、铝、铜、铁、锡、镍、锌、锂中的任意一种，或含有至少一种上述金属元素的合金。金属箔片表面的一些表面态或者悬挂键，可以和多孔有机聚合物膜中的有机物聚合物产生一定的相互作用，从而两者之间具有一定的作用力。

所述金属箔片表面设置有凹形图案，所述多孔有机聚合物膜部分设置于所述凹形图案中，使所述多孔有机聚合物膜与所述金属箔片结合更紧密。所述凹形图案的具体形状不作特殊限定，可以是规则的，也可以是不规则的。所述凹形图案的凹槽深度可为 $0.1\ \mu\text{m}$ - $5\ \mu\text{m}$ 。

所述金属箔片表面修饰有含双性官能团的有机物，所述含双性官能团的有机物与所述多孔有机聚合物膜中的有机聚合物通过化学相互作用，使所述多孔有机聚合物膜与所述金属箔片紧密结合。所述含双性官能团的有机物可以是有机硅烷偶联剂、铬络合物偶联剂、钛酸酯偶联剂等。

所述多孔有机聚合物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、聚亚苯基砜磺酸聚合物、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。

所述多孔有机聚合物膜的厚度为 5-100 μm 。进一步地可为 20-60 μm 。

本发明实施方式中，所述多孔有机聚合物膜采用热压、刮涂、旋涂或辊压的方式制备或设置在所述金属箔片表面。

第二方面，本发明提供了一种负极和隔膜一体化结构的制备方法，包括以下步骤：

取金属箔片，所述金属箔片同时充当负极集流体和负极活性材料；

取含有机聚合物或有机聚合物前驱体的浆料，将所述浆料采用刮涂或旋涂的方式涂覆在所述金属箔片表面，经固化成型后，得到多孔有机聚合物膜，即得到负极和隔膜一体化结构；

或直接取多孔有机聚合物膜，采用热压或辊压的方式将所述多孔有机聚合物膜压合到所述金属箔片表面，即得到负极和隔膜一体化结构。

其中，所述金属箔片的材质包括钛、锰、铬、镓、镁、钒、锆、铟、铝、铜、铁、锡、镍、锌、锂中的任意一种，或含有至少一种上述金属元素的合金。

所述含有机聚合物的浆料包括有机聚合物和溶剂，所述溶剂包括丙酮、N-2-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、甲苯、氯仿、三乙醇胺、环己烷、乙醚、碳酸甲酯等。

所述有机聚合物可以是聚氧化乙烯、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、聚亚苯基砜磺酸聚合物、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。所述有机聚合物前驱体即为上述有机聚合物的前驱体材料。

本发明中，所述刮涂的厚度为 10-100 μm ，所述旋涂的速度为 10-10000 rpm，旋涂的时间为 5-1200 s。

本发明中，所述热压的温度为 80-300 $^{\circ}\text{C}$ ，热压的压力为 5-100 Mpa，热压的时间为 10-1200 s，辊压的压力为 50-150 Mpa。

为了使金属箔片与多孔有机聚合物膜更好地结合在一起形成一体化结构，本发明中，在制备或设置所述多孔有机聚合物膜之前，先在所述金属箔片表面设置凹形图案。凹形图案可以采用磨砂、模压、激光刻蚀或化学刻蚀的方法制备得到。所述凹形图案的具体形状不作特殊限定，可以是规则的，也可以是不规则的。所述凹形图案的凹槽深度可为 0.1 μm -5 μm 。

同样地，为了增强金属箔片与多孔有机聚合物膜的结合，本发明中，在制备或设置所述多孔有机聚合物膜之前，先在所述金属箔片表面修饰含双性官能团的有机物。具体操作为：将所述金属箔片浸泡在含双性官能团的有机物的溶液中，完成表面修饰。当然，本发明中，也可在设置凹形图案后，进一步在设置有凹形图案的金属箔片表面修饰含双性官能团的有机物。所述含双性官能团的有机物可以是有机硅烷偶联剂、铬络合物偶联剂、钛酸酯偶联剂等。

第三方面，本发明提供了一种电池，包括正极，电解液，以及如本发明第一方面所述的负极和隔膜一体化结构，所述正极包括正极集流体和设置在所述正极集流体上的正极活性材料层，所述正极活性材料层包括正极活性材料。所述正极靠近所述负极和隔膜一体化结构的多孔有机聚合物膜一侧。

所述正极材料包括 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 LiFePO_4 、

($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y})\text{O}_2$)、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、天然石墨、膨胀石墨、中间相碳微球中的一种或多种。

所述电解液中的电解质盐包括锂盐、钠盐、铝盐、镁盐和锌盐中的一种或多种。

本发明电池的制备过程可以包括如下步骤：

步骤 1、按本发明实施例第二方面所述的制备方法制得负极和隔膜一体化结构；

步骤 2、制备电池正极：将正极活性材料、导电剂、粘结剂按照合适比例分散于适当溶剂中，配置成正极浆料；将所述正极浆料涂覆于正极集流体表面，干燥后裁切成所需尺寸，得到正极；

步骤 3、配制电解液：称取适量电解质盐加入到一定体积溶剂中，充分搅拌溶解后，再选择性加入一定量添加剂，搅拌均匀后备用。

步骤 3 中所述电解质盐为锂盐、钠盐、铝盐、镁盐、锌盐等中的一种或几种；溶剂为酯类、砜类、醚类、腈类、烯烃类中的一种或几种；添加剂包括酯类、砜类、醚类、腈类或烯烃类有机添加剂中的一种或几种。

步骤 1-3 的制备可以同时或者按照任意顺序执行。

步骤 4、组装电池：在惰性气体或无水无氧环境下，将所述电池正极、负极和隔膜一体化结构依次堆叠或卷绕成电芯，滴加适量电解液，并封装于所述电池壳体内，完成电池的组装。

实施本发明实施例，具有如下有益效果：

(1) 本发明实施例提供的负极和隔膜一体化结构，缩短了正负离子在正负极之间的传输距离，提高了传输速度，从而减轻了电池在高倍率下的极化现象，使得电池在高倍率下也具有可观的容量；

(2) 负极和隔膜一体化结构可有效降低电池的生产工艺要求, 简化工艺, 降低生产成本; 也可进一步减少电池质量及体积, 有利于提高电池的容量以及质量能量密度;

(3) 负极和隔膜一体化结构具有优异的润湿率、吸液率、保液率, 从而可增强电池对电解液的利用率 (以及保液能力)。

(4) 负极和隔膜一体化结构中的隔膜成分热稳定好、机械性能好, 从而提高电池在高温下的安全性能, 避免热失控的产生, 同时增加电池的机械强度, 抑制枝晶的产生。

本发明的优点将会在下面的说明书中部分阐明, 一部分根据说明书是显而易见的, 或者可以通过本发明实施例的实施而获知。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 提供的负极和隔膜一体化结构的示意图;

图 2 为本发明实施例 1 的二次电池在不同倍率下的充放电比容量及库伦效率图;

图 3 为本发明实施例 1 的二次电池在 2C 倍率下的充放电循环性能图。

具体实施方式

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。

下面分多个实施例对本发明实施例进行进一步的说明。

实施例1

一种负极和隔膜一体化结构的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 0.75g 聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (PVDF-HFP) 以及 10 mL 丙酮装入密闭玻璃小瓶中，水浴加热 (50℃) 且搅拌(400r/min)1h 后得到无色透明液体。然后，将 2.5mL 的无水乙醇液体逐滴加入到玻璃瓶中，同样在 50℃条件下搅拌 0.5 h 得到所需聚合物溶液；

(2) 取厚度为 19 μm 的铝箔作负极活性物质以及负极集流体，采用 6000 目砂纸对其进行横向粗化处理，在铝箔表面形成凹形图案，然后用丙酮以及酒精超声清洗干净后放入有机硅烷偶联剂中浸泡 2 分钟，并用压缩空气吹干备用；

(3) 将步骤 (1) 所得聚合物溶液用刮涂的方法直接涂覆在步骤 (2) 中经表面处理的铝箔表面，凝固成型后放入真空干燥箱 (80℃) 中干燥 12 h，即得到负极和隔膜一体化结构。

图 1 为本发明实施例 1 提供的负极和隔膜一体化结构的示意图；图中，10 为铝箔，11 为凹形图案，20 为多孔有机聚合物膜。

二次电池的制备

(1) 制备电池正极：将 0.8 g 天然石墨、0.1 g 导电碳黑、0.1 g 聚偏氟乙烯加入到 4 mL 氮甲基吡咯烷酮溶剂中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔表面，80℃真空干燥 12 h，得到正极；

(2) 配制电解液：配制 4mol/L 的 LiPF_6 的碳酸甲乙酯溶液 (EMC)，并加入 2 wt% 的碳酸亚乙烯酯 (VC) 作为电解液备用；

(3) 二次电池组装：在氩气保护的手套箱中，将上述制备好的电池正极、负极和隔膜一体化结构依次排放、卷绕，再经过电解液注入、封口等工艺完成二次电池组装。

对本发明实施例 1 的二次电池进行电化学性能测试，充放电速率：2 C (30

min 充放电), 测试温度: 25℃, 截止电压: 3-4.95V, 测试结果如图 2 和图 3 所示, 图 2 为本发明实施例 1 的二次电池在不同倍率下的充放电比容量及库伦效率图; 从图 2 可获知, 所获得二次电池具有优异的倍率性能。在 10C 充放电速率下(6 分钟充放电), 容量保持率仍有 80%以上。

图 3 为本发明实施例 1 的二次电池在 2C 倍率下的充放电循环性能图。从图 3 可获知, 所获得二次电池具有优异的循环稳定性。在 2C 充放电速率下(充放电时间为 30min), 1000 次循环后容量仍可以保持 90%以上。

实施例 2-11

实施例 2-11 与实施例 1 的二次电池制备过程除负极和隔膜一体化结构中所使用的金属箔材不同以外, 其他所有步骤及使用的材料都相同, 同时对实施例 2-11 的二次电池进行电化学性能测试, 并与本发明实施例 1 的性能进行比较, 实施例 2-11 所使用的金属箔材及其电化学性能具体参见表 1。

表 1: 本发明实施例 1-11 的二次电池的电化学性能参数表

实施例编号	负极金属箔片	电化学性能		
		比容量 (mAh/g)	电池容量衰减至 90%的 循环次数(次)	能量密度 (Wh/kg)
1	铝箔	104	1000	216
2	锡箔	94	830	195
3	锌箔	92	950	150
4	铜箔	45	220	75
5	铁箔	49	60	102
6	镍箔	34	120	77
7	钛箔	29	200	69
8	锰箔	39	160	81
9	钒箔	45	230	187
10	铬箔	55	300	179
11	铁锡合金	83	720	176

从表 1 可以看出, 本发明实施例中, 负极选用铝箔时, 电池比容量更高, 循环性能更好, 能量密度更高。

实施例 12-34

实施例 12-34 与实施例 1 的二次电池制备过程除制备电池正极时使用的正极活性材料和电解液不同以外, 其他所有步骤及使用的材料都相同, 同时对实施例 12-34 的二次电池进行电化学性能测试, 并与本发明实施例 1 的性能进行比较, 实施例 12-34 所使用的正极活性材料及其电化学性能具体参见表 2。

表 2: 本发明实施例 12-34 的二次电池的电化学性能参数表

实施例编号	正极活性材料	电解液	电化学性能		
			比容量 (mAh/g)	容量衰减至 90%的 循环次数 (次)	能量密度 (Wh/kg)
1	天然石墨	4 M LiPF ₆ +碳酸甲乙酯 +2%碳酸亚乙烯酯	104	1000	216
12	人造石墨	4 M LiPF ₆ +碳酸甲乙酯 +5%碳酸亚乙烯酯	98	960	198
13	球形石墨	2 M LiPF ₆ +碳酸甲乙酯 +5%碳酸亚乙烯酯	95	880	183
14	中间相碳微球	1 M NaPF ₆ +碳酸亚乙酯+ 碳酸二甲酯+碳酸甲乙酯 (1:1:1, v/v/v)	93	530	197
15	LiCoO ₂	1 M LiPF ₆ +碳酸亚乙酯+ 碳酸二甲酯+碳酸甲乙酯 (1:1:1, v/v/v)	160	550	300
16	LiMnO ₂	1 M LiPF ₆ +碳酸甲乙酯 +2%碳酸亚乙烯酯	95	320	200
17	二硫化钼	4 M LiPF ₆ +碳酸甲乙酯 +2%碳酸亚乙烯酯	39	250	75
18	Na ₂ FePO ₄ F	1 M NaPF ₆ +碳酸亚乙酯+ 碳酸二甲酯+碳酸甲乙酯 (1:1:1, v/v/v)	50	400	75
19	二硫化钒	2 M LiPF ₆ +碳酸二甲乙酯	50	200	70
20	LiNiO ₂	1 M LiPF ₆ +碳酸亚乙酯+ 碳酸二甲酯+碳酸甲乙酯 (1:1:1, v/v/v)	56	300	80
21	LiFeO ₂	1 M LiPF ₆ +碳酸亚乙酯+ 碳酸二甲酯+碳酸甲乙酯 (1:1:1, v/v/v)	60	360	80

22	六方氮化硼	2 M LiPF ₆ +碳酸二甲酯 (DMC)	65	260	150
23	碳掺杂六方氮 化硼	4 M LiPF ₆ +碳酸甲乙酯 +2%碳酸亚乙烯酯	78	300	158
24	Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃	1 M NaPF ₆ +碳酸亚乙酯+ 碳酸二甲酯+碳酸甲乙酯 (1:1:1, v/v/v)	70	600	140
25	三氧化钨	4 M LiPF ₆ +碳酸甲乙酯 +5%碳酸亚乙烯酯	45	200	95
26	三氧化钨	4 M LiPF ₆ +碳酸甲乙酯	40	180	140
27	五氧化二钒	4 M LiPF ₆ +碳酸二甲酯 +5%碳酸亚乙烯酯	48	200	121
28	二氧化钛	4 M LiPF ₆ +碳酸甲乙酯 +0.5%碳酸亚乙烯酯	67	130	117
29	LiFePO ₄	1 M LiPF ₆ +碳酸亚乙酯+ 碳酸二甲酯+碳酸甲乙酯 (1:1:1, v/v/v)	150	740	280
30	碳化钛	4 M LiPF ₆ +碳酸甲乙酯 +10%碳酸亚乙烯酯	63	200	131
31	碳化钽	4 M LiPF ₆ +碳酸甲乙酯 +5%碳酸亚乙烯酯	42	250	67
32	碳化钨	4 M LiPF ₆ +碳酸甲乙酯 +5%碳酸亚乙烯酯	51	210	95
33	Li(Ni _x Co _y Al _{1-x-y} - y)O ₂)	1 M LiPF ₆ +碳酸亚乙酯+ 碳酸二甲酯+碳酸甲乙酯 (1:1:1, v/v/v)	165	250	270
34	(Li(Ni _x Co _y Mn 1-x-y)O ₂	1 M LiPF ₆ +碳酸亚乙酯+ 碳酸二甲酯+碳酸甲乙酯 (1:1:1, v/v/v)	180	250	308

从表2中可以看出, 本发明实施例中, 正极材料为石墨类材料、LiCoO₂、LiFePO₄、Li(Ni_xCo_yAl_{1-x-y})O₂) 等材料时, 其所组装得到的二次电池比容量更高, 能量密度更高。

实施例 35-51

实施例 35-51 与实施例 1 的二次电池制备过程, 除步骤 (1) 中制备聚合物溶液时使用的聚合物材料不同以外, 其他所有步骤及使用的材料都相同。

实施例 52

与实施例 1 的区别仅在于, 步骤 (1) 中制备聚合物溶液的方法不同, 制备得到的多孔聚合物膜材料不同, 具体地, 本实施例中, 多孔聚合物膜材料为腈乙纤维素-PVDF-HFP 共混聚合物, 制备过程为:

(1) 把重量比为 1:1 的腈乙纤维素和聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP) 溶于丙酮溶剂中, 室温下磁力搅拌使两种聚合物充分溶解, 然后加入一定量的乙醇, 静置 30 min 脱去气泡, 即可得到腈乙纤维素-PVDF-HFP 共混聚合物前驱体浆料;

(2) 取厚度为 19 μm 的铝箔作负极活性物质以及负极集流体, 采用 6000 目砂纸对其进行横向粗化处理, 在铝箔表面形成凹形图案, 然后用丙酮以及酒精超声清洗干净后放入有机硅烷偶联剂中浸泡 2 分钟, 并用压缩空气吹干备用;

(3) 将步骤 (1) 所得腈乙纤维素-PVDF-HFP 共混聚合物前驱体浆料用刮涂的方法直接涂覆在步骤 (2) 中经表面处理的铝箔表面, 凝固成型后放入真空干燥箱 (80 $^{\circ}\text{C}$) 中干燥 12 h, 即得到负极和隔膜一体化结构。

实施例 53

与实施例 1 的区别仅在于, 步骤 (1) 中制备聚合物溶液的方法不同, 制备得到的多孔聚合物膜材料不同, 具体地, 本实施例中, 多孔聚合物膜材料为双环氧端基聚乙二醇-PVDF-HFP 的半互穿网络聚合物, 制备过程为:

(1) 按一定配比将 PVDF-HFP 和聚乙烯亚胺 (PEI) 依次加入一定质量的丙酮溶剂中, 室温下搅拌 1 h 使两种聚合物充分溶解, 然后加入双环氧端基聚乙二醇, 搅拌 1 h 形成均匀溶液, 再加入一定量的乙醇, 静置 30 min 以上脱去气泡, 得到双环氧端基聚乙二醇-PVDF-HFP 半互穿网络聚合物前驱体浆料;

(2) 取厚度为 19 μm 的铝箔作负极活性物质以及负极集流体, 采用 6000 目砂纸对其进行横向粗化处理, 在铝箔表面形成凹形图案, 然后用丙酮以及酒

精超声清洗干净后放入有机硅烷偶联剂中浸泡 2 分钟，并用压缩空气吹干备用；

(3) 将步骤 (1) 所得双环氧端基聚乙二醇-PVDF-HFP 半互穿网络聚合物前驱体浆料用刮涂的方法直接涂覆在步骤 (2) 中经表面处理的铝箔表面，凝固成型后放入真空干燥箱 (80℃) 中干燥 12 h，即得到负极和隔膜一体化结构。

将实施例 35-53 的二次电池进行电化学性能测试，并与本发明实施例 1 的性能进行比较，实施例 35-53 所使用的聚合物材料及电池电化学性能具体如表 3 所示。

表 3: 本发明实施例 35-53 的二次电池的电化学性能参数表

实施例编号	聚合物材料	电化学性能		
		比容量 (mAh/g)	容量衰减至 90% 的循环次数 (次)	能量密度 (Wh/kg)
1	聚偏氟乙烯-六氟丙烯	104	1000	216
35	聚氧化乙烯	93	820	186
36	聚甲基丙烯酸甲酯	89	630	189
37	聚氧丙烯	90	780	200
38	聚乙烯醇缩醛	92	670	190
39	聚乙烯吡咯烷酮	93	170	180
40	磺脲聚合物	97	250	70
41	聚亚苯基砒磺酸聚合物	88	90	63
42	聚环氧乙烷	89	920	65
43	丁苯橡胶	92	630	75
44	聚丁二烯	93	200	63
45	聚氯乙烯	94	260	80
46	聚苯乙烯	97	240	158
47	丙烯酸酯	88	280	138
48	聚乙烯醇	97	250	90
49	聚乙二醇	85	200	80
50	聚乙烯	93	800	100

51	聚丙烯	97	890	127
52	腈乙纤维素-PVDF-HFP 共混聚合物	98	920	153
53	PVDF-HFP 基半互穿网络 电解质	85	800	142

从表3中可以看出，本发明实施例中，选用聚偏氟乙烯-六氟丙烯作为多孔聚合物膜材料，其所组装得到的电池比容量更高，能量密度更高，循环性能大幅提升。

实施例54-56

实施例54-56与实施例1的二次电池制备过程除制备聚合物隔膜溶液时所滴加的无水乙醇含量不同以外，其他所有步骤及使用的材料都相同，同时对实施例54-56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，结果参见表4。

表4：本发明实施例54-56的二次电池的电化学性能参数表

实施例编号	无水乙醇含量 (wt%)	电化学性能		
		比容量 (mAh/g)	电池容量衰减至 90%的循环次数 (次)	能量密度 (Wh/kg)
1	19	104	1000	216
54	2	97	200	205
55	13	99	850	209
56	30	96	620	201

实施例57-60

实施例57-60 与实施例1的二次电池制备过程除金属箔片前处理方式不同以外，其他所有步骤及使用的材料都相同，同时对实施例57-60的二次电池进行电化学性能测试，并与本发明实施例1的性能进行比较，结果参见表5。

表5：本发明实施例57-60的二次电池的电化学性能参数表

实施例编号	金属箔片前处理方式	电化学性能		
		比容量 (mAh/g)	电池容量衰减至 90%的循环次数 (次)	能量密度 (Wh/kg)
1	横向粗化+有机硅烷偶联剂 (2 分钟)	104	1000	216
57	横向粗化	99	900	205
58	竖向粗化	94	850	203
59	有机硅烷偶联剂 (2 分钟)	100	850	201
60	有机硅烷偶联剂 (5 分钟)	85	800	198

从表 5 中可以看出，本发明实施例中，金属箔片前处理方式为横向粗化和有机硅烷偶联剂（2 分钟）相结合时效果更好，其所组装得到的电池比容量更高，能量密度更高，循环性能大幅提升。

实施例 61-63

实施例 61-63 与实施例 1 的二次电池制备过程除多孔聚合物膜的设置方式不同以外，其他所有步骤及使用的材料都相同，同时对实施例 61-63 的二次电池进行电化学性能测试，并与本发明实施例 1 的性能进行比较，结果参见表 6。

表 6：本发明实施例 61-63 的二次电池的电化学性能参数表

实施例编号	金属箔片与聚合物隔膜结合方式	电化学性能		
		比容量 (mAh/g)	电池容量衰减至 90%的循环次数 (次)	能量密度 (Wh/kg)
1	刮涂	104	1000	216
61	热压	98	900	208
62	旋涂	94	750	205
63	辊压	96	680	207

从表 6 中可以看出,本发明实施例中,采用刮涂方式将多孔聚合物膜制备结合在金属箔片表面时,其性能良好且节约生产成本。

本发明实施例提供的负极和隔膜一体化结构,可有效减小电池的体积及重量,简化生产过程,增加电池的整体容量以及能量密度,同时提高电池的高倍率性能和高温性能,解决了现有二次电池生产工艺复杂、前期投入大、电池安全性能差、能量密度低、设计组装困难等问题。

权利要求

1、一种负极和隔膜一体化结构，其特征在于，包括金属箔片和设置在所述金属箔片表面的多孔有机聚合物膜，所述金属箔片同时充当负极集流体和负极活性材料，所述多孔有机聚合物膜充当隔膜。

2、如权利要求1所述的负极和隔膜一体化结构，其特征在于，所述金属箔片的材质包括钛、锰、铬、镓、镁、钒、锆、铟、铝、铜、铁、锡、镍、锌、锂中的任意一种，或含有至少一种上述金属元素的合金。

3、如权利要求1所述的负极和隔膜一体化结构，其特征在于，所述多孔有机聚合物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、聚亚苯基砜磺酸聚合物、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；所述多孔有机聚合物膜的厚度为 5-100 μm 。

4、如权利要求1所述的负极和隔膜一体化结构，其特征在于，所述金属箔片表面设置有凹形图案，所述多孔有机聚合物膜部分设置于所述凹形图案中，从而与所述金属箔片紧密结合。

5、如权利要求1所述的负极和隔膜一体化结构，其特征在于，所述金属箔片表面修饰有含双性官能团的有机物，所述含双性官能团的有机物与所述多孔有机聚合物膜中的有机聚合物通过化学相互作用，使所述多孔有机聚合物膜与所述金属箔片紧密结合。

6、如权利要求 5 所述的负极和隔膜一体化结构，其特征在于，所述含双性官能团的有机物包括有机硅烷偶联剂、铬络合物偶联剂、钛酸酯偶联剂中的至少一种。

7、如权利要求 1 所述的负极和隔膜一体化结构，其特征在于，所述多孔有机聚合物膜采用热压、刮涂、旋涂或辊压的方式制备或设置在所述金属箔片表面。

8、一种负极和隔膜一体化结构的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

取金属箔片，所述金属箔片同时充当负极集流体和负极活性材料；

取含有机聚合物或有机聚合物前驱体的浆料，将所述浆料采用刮涂或旋涂的方式涂覆在所述金属箔片表面，经固化成型后，得到多孔有机聚合物膜，即得到负极和隔膜一体化结构；

或直接取多孔有机聚合物膜，采用热压或辊压的方式将所述多孔有机聚合物膜压合到所述金属箔片表面，即得到负极和隔膜一体化结构。

9、如权利要求 8 所述的负极和隔膜一体化结构的制备方法，其特征在于，在制备或设置所述多孔有机聚合物膜之前，先采用磨砂、模压、激光刻蚀或化学刻蚀的方法在所述金属箔片表面设置凹形图案。

10、如权利要求 8 所述的负极和隔膜一体化结构的制备方法，其特征在于，在制备或设置所述多孔有机聚合物膜之前，先在所述金属箔片表面修饰含双性官能团的有机物。

11、一种电池，其特征在于，包括正极，电解液，以及如权利要求 1-7 任一项所述的负极和隔膜一体化结构，所述正极包括正极集流体和设置在所述正极集流体上的正极活性材料层，所述正极活性材料层包括正极活性材料。

12、如权利要求 11 所述的电池，其特征在于，所述正极材料包括 LiCoO_2 、

LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 LiFePO_4 、 $(\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y})\text{O}_2$)、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、天然石墨、膨胀石墨、中间相碳微球中的一种或多种。

13、如权利要求 11 所述的电池，其特征在于，所述电解液中的电解质盐包括锂盐、钠盐、铝盐、镁盐和锌盐中的一种或多种。

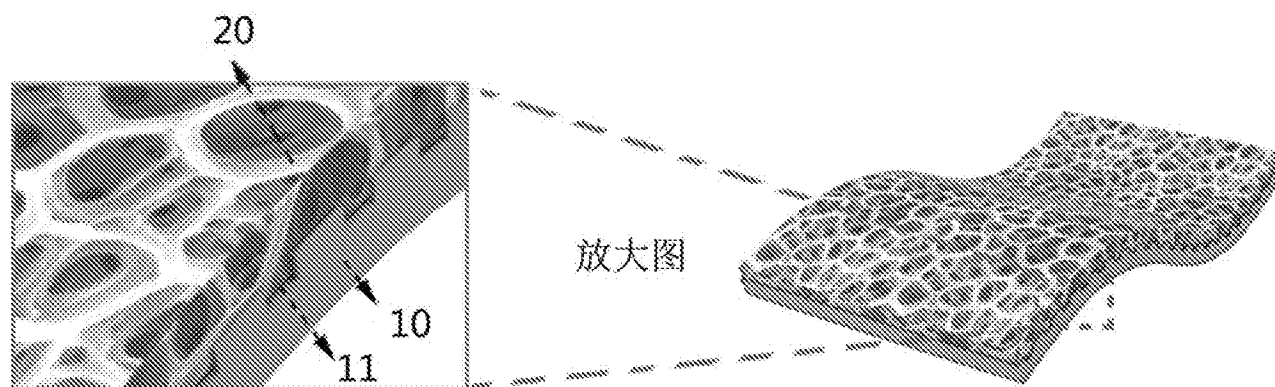


图 1

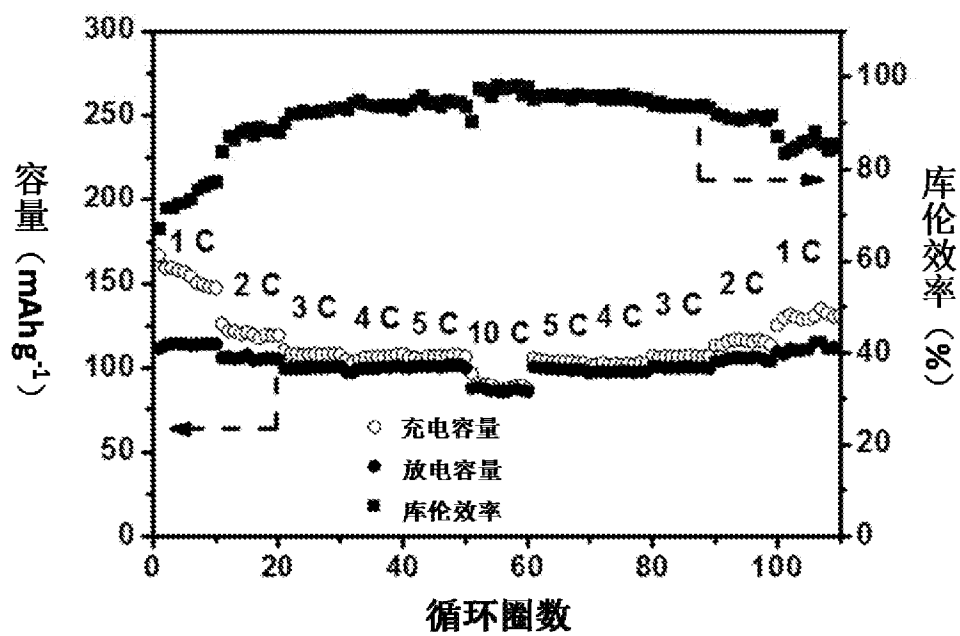


图 2

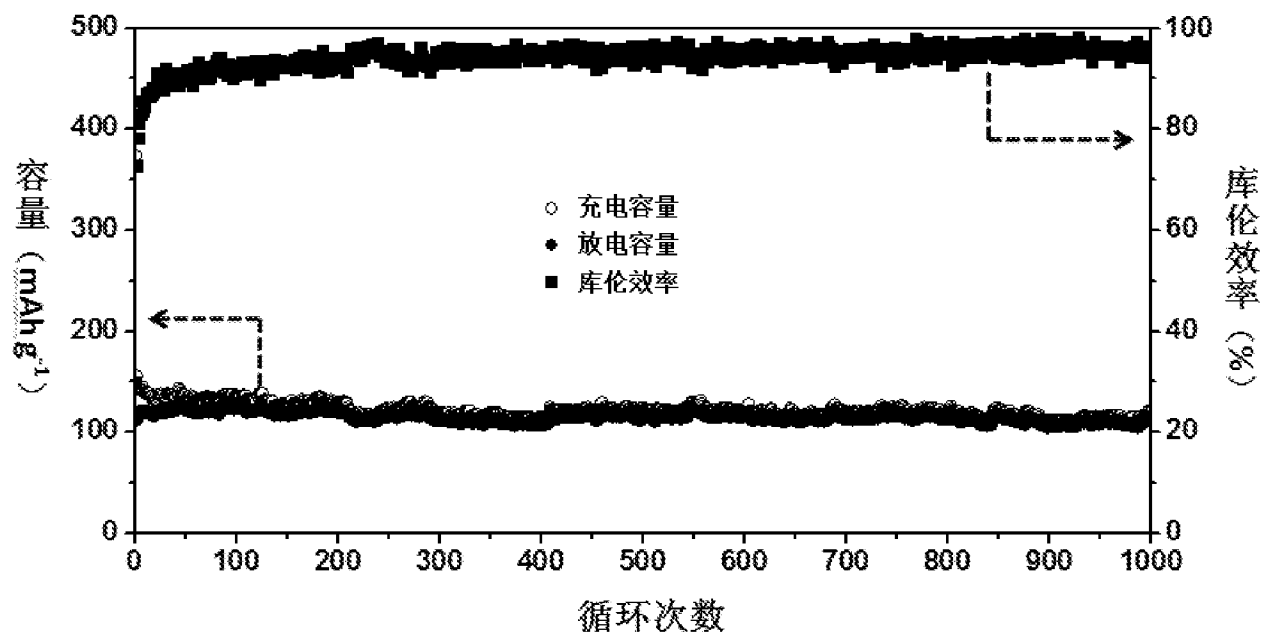


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/078207

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)

CNPAT; WPI; EPODOC; CNKI: 电极, 负极, 阳极, 隔膜, 隔板, 一体, 接合, 结合, electrode, negative, anode, separator, integrate, joint

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105074989 A (LG CHEM, LTD.), 18 November 2015 (18.11.2015), description, paragraphs 10-14 and 53-56	1-4, 7-9, 11-13
Y	CN 105074989 A (LG CHEM, LTD.), 18 November 2015 (18.11.2015), description, paragraphs 10-14 and 53-56	5-6, 10, 11-13
Y	CN 103247819 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.), 14 August 2013 (14.08.2013), description, paragraphs 33-34	5-6, 10, 11-13
X	CN 104600365 A (NO. 213 INSTITUTE OF CHINA NORTH INDUSTRIES GROUP CORPORATION), 06 May 2015 (06.05.2015), description, paragraph 29	1-4, 7-9, 11-13
Y	CN 104600365 A (NO. 213 INSTITUTE OF CHINA NORTH INDUSTRIES GROUP CORPORATION), 06 May 2015 (06.05.2015), description, paragraph 29	5-6, 10, 11-13
X	CN 204885313 U (ZHONGSHAN GUOAN TORCH SCIENCE & TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.), 16 December 2015 (16.12.2015), description, paragraph 11, and figure 1	1-4, 7-9, 11-13
Y	CN 204885313 U (ZHONGSHAN GUOAN TORCH SCIENCE & TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.), 16 December 2015 (16.12.2015), description, paragraph 11, and figure 1	5-6, 10, 11-13

☐ 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	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 04 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 XIONG, Yue Telephone No. (86-10) 62413979

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/078207

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105074989 A	18 November 2015	KR 20150050503 A	08 May 2015
		EP 2953201 A1	09 December 2015
		JP 2016532996 A	20 October 2016
		EP 2953201 B1	04 October 2017
		WO 2015065090 A1	07 May 2015
		TW I570993 B	11 February 2017
		EP 2953201 A4	27 July 2016
		US 2015380706 A1	31 December 2015
		TW 201533962 A	01 September 2015
		KR 101676408 B1	15 November 2016
CN 103247819 A	14 August 2013	EP 2624333 A1	07 August 2013
		CN 103247819 B	28 December 2016
		JP 2013161784 A	19 August 2013
		EP 2624333 B1	18 October 2017
		US 2013202944 A1	08 August 2013
		JP 6164578 B2	19 July 2017
		US 9450223 B2	20 September 2016
		KR 20130090724 A	14 August 2013
CN 204885313 U	16 December 2015	CN 104600365 B	11 January 2017
CN 104600365 A	06 May 2015	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/078207

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))

CNPAT;WPI;EPDOC;CNKI: 电极, 负极, 阳极, 隔膜, 隔板, 一体, 接合, 结合, electrode, negative, anode, separator, integrate, joint

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	CN 105074989 A (株式会社LG化学) 2015年 11月 18日 (2015 - 11 - 18) 说明书第10-14, 53-56段	1-4, 7-9, 11-13
Y	CN 105074989 A (株式会社LG化学) 2015年 11月 18日 (2015 - 11 - 18) 说明书第10-14, 53-56段	5-6, 10, 11-13
Y	CN 103247819 A (三星SDI株式会社) 2013年 8月 14日 (2013 - 08 - 14) 说明书第33-34段	5-6, 10, 11-13
X	CN 104600365 A (中国兵器工业第二一三研究所) 2015年 5月 6日 (2015 - 05 - 06) 说明书第29段	1-4, 7-9, 11-13
Y	CN 104600365 A (中国兵器工业第二一三研究所) 2015年 5月 6日 (2015 - 05 - 06) 说明书第29段	5-6, 10, 11-13
X	CN 204885313 U (中山国安火炬科技发展有限公司) 2015年 12月 16日 (2015 - 12 - 16) 说明书第11段、图1	1-4, 7-9, 11-13
Y	CN 204885313 U (中山国安火炬科技发展有限公司) 2015年 12月 16日 (2015 - 12 - 16) 说明书第11段、图1	5-6, 10, 11-13

☐ 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

2017年 12月 4日

国际检索报告邮寄日期

2017年 12月 27日

ISA/CN的名称和邮寄地址

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

传真号 (86-10)62019451

受权官员

熊跃

电话号码 (86-10)62413979

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/078207

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	105074989	A	2015年 11月 18日	KR	20150050503	A	2015年 5月 8日
				EP	2953201	A1	2015年 12月 9日
				JP	2016532996	A	2016年 10月 20日
				EP	2953201	B1	2017年 10月 4日
				WO	2015065090	A1	2015年 5月 7日
				TW	I570993	B	2017年 2月 11日
				EP	2953201	A4	2016年 7月 27日
				US	2015380706	A1	2015年 12月 31日
				TW	201533962	A	2015年 9月 1日
				KR	101676408	B1	2016年 11月 15日
CN	103247819	A	2013年 8月 14日	EP	2624333	A1	2013年 8月 7日
				CN	103247819	B	2016年 12月 28日
				JP	2013161784	A	2013年 8月 19日
				EP	2624333	B1	2017年 10月 18日
				US	2013202944	A1	2013年 8月 8日
				JP	6164578	B2	2017年 7月 19日
				US	9450223	B2	2016年 9月 20日
				KR	20130090724	A	2013年 8月 14日
CN	104600365	A	2015年 5月 6日	CN	104600365	B	2017年 1月 11日
CN	204885313	U	2015年 12月 16日	无			