



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112216875 B

(45) 授权公告日 2022.02.08

(21) 申请号 201910621166.8

CN 108807843 A, 2018.11.13

(22) 申请日 2019.07.10

CN 208923279 U, 2019.05.31

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 108886139 A, 2018.11.23

申请公布号 CN 112216875 A

US 2019081346 A1, 2019.03.14

(43) 申请公布日 2021.01.12

CN 106469825 A, 2017.03.01

(73) 专利权人 比亚迪股份有限公司

CN 108258193 A, 2018.07.06

地址 518118 广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号

CN 106684298 A, 2017.05.17

CN 107210478 A, 2017.09.26

(72) 发明人 王蒙 李世彩 焦晓朋 江正福 甘永青

CN 107634179 A, 2018.01.26

CN 107946599 A, 2018.04.20

CN 103650203 A, 2014.03.19

US 2015050537 A1, 2015.02.19

(74) 专利代理机构 北京英创嘉友知识产权代理事务所(普通合伙) 11447

CN 109980160 A, 2019.07.05

代理人 耿超

BaiMaohui, XieKeyu, HongBo, etc. Surface modification via a nanosized nitride material to stabilize lithium metal anode.《ceramics international》.2019, (续)

(51) Int. Cl.

H01M 10/0585 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/80 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

审查员 高慧慧

(56) 对比文件

CN 107078279 A, 2017.08.18

CN 109585755 A, 2019.04.05

权利要求书2页 说明书15页 附图6页

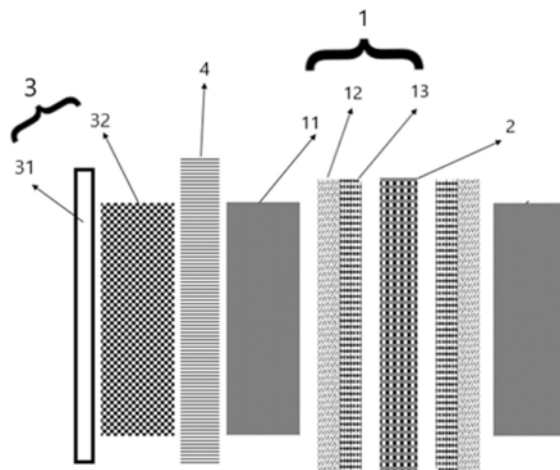
(54) 发明名称

锂离子电池重复单元、锂离子电池及其使用方法、电池模组和汽车

导致的安全问题。

(57) 摘要

本公开涉及一种锂离子电池重复单元、锂离子电池及其使用方法、电池模组和汽车,重复单元包括按照层叠方向依次层叠设置的正极、第一隔膜和负极,负极包括在充电时彼此无电接触的第一负极和第二负极;第一负极包括活性材料层、导体层和绝缘层,导体层含有无机多孔导电材料,绝缘层含有有机多孔隔膜材料;负极中,活性材料层、导体层、绝缘层、第二负极、绝缘层、导体层和活性材料层按照层叠方向依次层叠设置,第二负极涂覆有绝缘材料。本公开的锂离子电池的能量密度较高,且能够克服现有电池中锂枝晶



CN 112216875 B

[转续页]

[接上页]

(56) 对比文件

Cui JC, Zhan TG, Zhang KD, Chen D. The recent advances in constructing designed electrode in lithium metal batteries.

《CHINESE CHEMICAL LETTERS》.2017,

张丁, 牟树君, 陈清泉, 周友. 缓冲层对二次锂金属电池性能的改进及机理研究.《储能科学与技术》.2018,

1. 一种锂离子电池重复单元,其特征在于,所述重复单元包括按照层叠方向依次层叠设置的正极(3)、第一隔膜(4)和负极,所述负极包括在充电时彼此无电接触的第一负极(1)和第二负极(2);所述第一负极(1)包括活性材料层(11)、导体层(12)和绝缘层(13),所述导体层(12)含有无机多孔导电材料,所述绝缘层(13)含有有机多孔隔膜材料;所述负极中,所述活性材料层(11)、所述导体层(12)、所述绝缘层(13)、所述第二负极(2)、所述绝缘层(13)、所述导体层(12)和所述活性材料层(11)按照所述层叠方向依次层叠设置,所述第二负极(2)涂覆有绝缘材料。

2. 根据权利要求1所述的重复单元,其中,所述无机多孔导电材料为多孔金属材料、多孔碳材料和多孔氧化物材料中的一种或几种。

3. 根据权利要求2所述的重复单元,其中,所述多孔金属材料为金属网或泡沫金属;所述多孔金属材料为铜、镍、镁、铝、锰、铁、钛和锌中的一种或几种;

所述多孔碳材料为多孔碳球、多孔碳纤维、多孔碳纳米管和多孔碳布中的一种或几种;

所述多孔氧化物材料为金属氧化物或经掺杂改性的所述金属氧化物;所述金属氧化物选自氧化铟、氧化锡、氧化铟锡、二氧化钨、氧化锌和氧化银中的至少一种,或者,经掺杂改性的所述金属氧化物中的掺杂元素为碳、硼、磷、氮、硫、硒、氯、碘和氟中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的重复单元,其中,所述有机多孔隔膜材料为多孔PE隔膜、多孔PP隔膜、多孔PET隔膜、多孔PAN隔膜、多孔PI隔膜和多孔PVDF隔膜中的一种隔膜,或者为它们中的几种形成的复合隔膜。

5. 根据权利要求1所述的重复单元,其中,所述无机多孔导电材料和/或所述有机多孔隔膜材料的孔中填充有液态电解质。

6. 根据权利要求5所述的重复单元,其中,所述液态电解质为锂盐的酯溶液、醚溶液和砜溶液中的一种或几种;

所述锂盐包括 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSiF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述的重复单元,其中,所述导体层(12)与所述活性材料层(11)接触的表面涂覆有碳涂层,所述碳涂层的碳材料为石墨、硬碳、软碳、中间相碳微球、碳纳米管、石墨烯和碳纤维中的一种或几种,所述碳涂层的厚度为 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求1所述的重复单元,其中,所述第二负极(2)为形成有导电突起的非导电体、实心金属体和具有多孔结构的金属体中的一种或几种;所述具有多孔结构的金属体为金属网、泡沫金属和具有表面孔隙的金属体中的至少一种。

9. 根据权利要求8所述的重复单元,其中,所述第二负极(2)涂覆有锂涂层,以单位面积的所述第二负极(2)为基准,所述锂涂层的用量为 $0.026\sim 2.6\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

10. 根据权利要求8所述的重复单元,其中,所述具有表面孔隙的金属体包括沿所述层叠方向依次设置的第一多孔部(21)、实心金属部(22)和第二多孔部(23),所述第一多孔部(21)具有沿所述层叠方向延伸的第一通孔(211),所述第二多孔部(23)具有沿所述层叠方向延伸的第二通孔(231)。

11. 根据权利要求10所述的重复单元,其中,所述第一通孔(211)的孔径沿所述层叠方向渐张,所述第二通孔(231)的孔径沿所述层叠方向渐缩。

12. 根据权利要求11所述的重复单元,其中,所述第一通孔(211)和/或第二通孔(231)

中填充有锂。

13. 根据权利要求8所述的重复单元,其中,所述具有表面孔隙的金属体上具有微孔;所述具有表面孔隙的金属体的表面覆有含有所述绝缘材料的绝缘材料层(7);所述绝缘材料层(7)形成有第三通孔(71),所述第三通孔(71)的孔径小于所述微孔的孔径。

14. 根据权利要求13所述的重复单元,其中,所述具有表面孔隙的金属体的两个主表面分别覆有所述绝缘材料层(7),所述第三通孔(71)中填充有液态电解质。

15. 根据权利要求14所述的重复单元,其中,所述液态电解质为锂盐的酯溶液、醚溶液和砜溶液中的一种或几种;

所述锂盐包括 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSiF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 中的一种或几种。

16. 根据权利要求1或13所述的重复单元,其中,所述绝缘材料为无机非导电非导锂离子化合物和/或固态电解质;所述无机非导电非导锂离子化合物为氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化镁、氧化锂、氧化硅、氧化钴、氧化镍、氧化锌、氧化镓、氧化锗、氧化钇、氧化铈、氧化钡和氧化钼中的一种或几种;所述固态电解质为无机固态电解质、有机固态电解质和凝胶固态电解质中的一种或几种;所述无机固态电解质为LPS、LGPS、LATP、LLZO和LPON中的一种或几种;所述有机固态电解质为PEO、PMMA、PAN、PVDF、PVC、PPP、P(VDF-HFP)、P(AN-MMA-ST)和P(VC-VAC)中的一种或几种;所述凝胶固态电解质为聚醚、聚氨或聚硫醚与电解液反应的产物,或者为它们中的两种或三种与电解液反应的产物,所述电解液含有酯、醚和砜中的一种或几种。

17. 根据权利要求1所述的重复单元,其中,所述活性材料层(11)的材料为天然石墨、人造石墨、硬碳、软碳、钛酸锂、氧化铁、磷酸钛锂、二氧化钛、硅、氧化亚硅、铝、锡和锑中的一种或几种。

18. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包括一个或多个权利要求1-17中任意一项所述的锂离子电池重复单元。

19. 根据权利要求18所述的锂离子电池,其中,相邻的所述重复单元间设置有第二隔膜。

20. 一种权利要求18或19所述的锂离子电池的使用方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:充电时,先向所述第二负极(2)充电到电池容量达到Y,然后切换向所述第一负极(1)充电到电池容量达到Y+X。

21. 一种电池模组,其特征在于,所述电池模组包括权利要求18或19所述的锂离子电池。

22. 一种汽车,其特征在于,所述汽车包括权利要求21所述的电池模组。

锂离子电池重复单元、锂离子电池及其使用方法、电池模组和汽车

技术领域

[0001] 本公开涉及电池领域,具体地,涉及一种锂离子电池重复单元、锂离子电池及其使用方法、电池模组和汽车。

背景技术

[0002] 目前市场应用各种电池一般有两种类型:一是以燃料流液电池或液流电池为代表的将储能活性物质与提供化学反应场所的电堆分离的能量转换器件;二是以正极、隔膜、负极均匀叠片或卷绕形成,活性物质分布在正极和负极形成存储能量和功率为整体的能量转换器件。而锂离子电池就属于典型的第二种类型,其正极、隔膜、负极三者均匀相向排列。其中正极包括正极集流体和正极材料,正极材料又可分为正极活性物质材料、正极电子导电添加剂材料和正极离子导电材料;隔膜包括两部分,即电子阻隔部分和离子导通部分;负极与正极类似,包括负极集流体和负极材料,负极材料又可分为负极活性物质材料、负极电子导电添加剂材料和负极离子导电材料。

[0003] 传统的锂离子电池的正极材料和负极材料的化学组成和结构几乎都是均一的,也有少量使用混合材料,但即使是使用混合材料,在电池内部同一时间、同一区域离子和电子的浓度基本一致,目的是为了确保电化学反应及功率等参数的平稳性。

[0004] 为了提升能量密度,就必须尽可能地提高电池中正极活性物质材料的电压和容量,负极活性物质材料则需要尽可能地降低电压和提高容量。目前传统商用负极活性物质材料一般是石墨,包括天然石墨和人造石墨,这两者的平均电压(vs. Li)都是0.15V。理论容量都是372mAh/g。因此为了寻找更低电压和更高容量的负极活性物质材料,世界范围内进行了大量的科学研究。锂金属就是其中最具有潜力的一个材料,其电压是目前所有化学物质中最低的;其理论容量达到3860mAh/g,10倍于石墨负极材料。

[0005] 但是金属锂迟迟无法得到应用,最大的问题在于其在循环过程中,形成大量枝晶,直至整个锂金属平面层全部转化为枝晶形态。这种枝晶形态会产生两个严重的问题:一是穿刺透过隔膜,将正负极连接起来,造成短路,引起严重的安全事故;二是枝晶由于其表面积巨大,生成时即与电解质发生原位化学反应,在其表面形成一层电子绝缘薄膜,这种薄膜造成了这些晶体之间相互电子绝缘,只要根系一旦断裂,整条枝晶即变成了电子绝缘体,失去电化学活性,表现为电池容量随循环不断快速降低。三是枝晶极其蓬松,需要挤占大量空间,从而造成电池体积膨胀,电池循环性能迅速衰减。

发明内容

[0006] 本公开的目的是提供一种锂离子电池重复单元、锂离子电池及其使用方法、电池模组和汽车,以解决现有技术中电池能量密度低的问题和锂枝晶导致的安全问题,并减小可能的体积膨胀。

[0007] 为了实现上述目的,本公开第一方面:提供一种锂离子电池重复单元,重复单元包

括按照层叠方向依次层叠设置的正极、第一隔膜和负极,所述负极包括在充电时彼此无电接触的第一负极和第二负极;所述第一负极包括活性材料层、导体层和绝缘层,所述导体层含有无机多孔导电材料,所述绝缘层含有有机多孔隔膜材料;所述负极中,所述活性材料层、所述导体层、所述绝缘层、所述第二负极、所述绝缘层、所述导体层和所述活性材料层按照所述层叠方向依次层叠设置,所述第二负极涂覆有绝缘材料。

[0008] 可选地,所述无机多孔导电材料为多孔金属材料、多孔碳材料或多孔氧化物材料,或者为它们中的两种或三种的组合。

[0009] 可选地,所述多孔金属材料为金属网或泡沫金属;所述多孔金属材料为铜、镍、镁、铝、锰、铁、钛和锌中的一种或几种;

[0010] 所述多孔碳材料为多孔碳球、多孔碳纤维、多孔碳纳米管和多孔碳布中的一种或几种;

[0011] 所述多孔氧化物材料为金属氧化物或经掺杂改性的所述金属氧化物;所述金属氧化物选自氧化铟、氧化锡、氧化铟锡、二氧化钨、氧化锌和氧化银中的至少一种,或者,经掺杂改性的所述金属氧化物中的掺杂元素为碳、硼、磷、氮、硫、硒、氯、碘和氟中的至少一种。

[0012] 可选地,所述有机多孔隔膜材料为多孔PE隔膜、多孔PP隔膜、多孔PET隔膜、多孔PAN隔膜、多孔PI隔膜和多孔PVDF隔膜中的一种隔膜,或者为它们中的几种形成的多孔复合隔膜。

[0013] 可选地,所述无机多孔导电材料和/或所述有机多孔隔膜材料的孔中填充有电解质,所述电解质为液态电解质。

[0014] 可选地,所述液态电解质为锂盐的酯溶液、醚溶液和砜溶液中的一种或几种;

[0015] 所述锂盐包括 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSiF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 中的一种或几种。

[0016] 可选地,所述导体层与所述活性材料层接触的表面涂覆有碳涂层,所述碳涂层的碳材料为石墨、硬碳、软碳、中间相碳微球、碳纳米管、石墨烯和碳纤维中的一种或几种,所述碳涂层的厚度为 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0017] 可选地,所述第二负极为形成有导电突起的非导电体、实心金属体和具有多孔结构的金属体中的一种或几种;所述具有多孔结构的金属体为金属网、泡沫金属和具有表面孔隙的金属体中的至少一种。

[0018] 可选地,所述第二负极涂覆有锂涂层,以单位面积的所述第二负极为基准,所述锂涂层的用量为 $0.026\sim 2.6\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0019] 可选地,所述具有表面孔隙的金属体包括沿所述层叠方向依次设置的第一多孔部、实心金属部和第二多孔部,所述第一多孔部具有沿所述层叠方向延伸的第一通孔,所述第二多孔部具有沿所述层叠方向延伸的第二通孔。

[0020] 可选地,所述第一通孔的孔径沿所述层叠方向渐张,所述第二通孔的孔径沿所述层叠方向渐缩;

[0021] 优选地,所述第一通孔和/或第二通孔中填充有锂。

[0022] 可选地,所述具有表面孔隙的金属体的表面覆有含有所述绝缘材料的绝缘材料层;所述绝缘材料层形成有第三通孔,所述第三通孔的孔径小于所述微孔的孔径。

[0023] 可选地,所述具有表面孔隙的金属体的两个主表面分别覆有所述绝缘材料层,所

述第三通孔中填充有液态电解质。

[0024] 可选地,所述液态电解质为锂盐的酯溶液、醚溶液和砒溶液中的一种或几种;

[0025] 所述锂盐包括 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSiF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 中的一种或几种。

[0026] 可选地,所述绝缘材料为无机非导电非导电锂离子化合物和/或固态电解质;所述无机非导电非导电锂离子化合物为氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化镁、氧化锂、氧化硅、氧化钴、氧化镍、氧化锌、氧化镓、氧化锗、氧化钪、氧化铈、氧化钡和氧化钼中的一种或几种;所述固态电解质为无机固态电解质、有机固态电解质和凝胶固态电解质中的一种或几种;所述无机固态电解质为LPS、LGPS、LATP、LLZO和LPON中的一种或几种;所述有机固态电解质为PEO、PMMA、PAN、PVDF、PVC、PPP、P(VDF-HFP)、P(AN-MMA-ST)和P(VC-VAC)中的一种或几种;所述凝胶固态电解质为聚醚、聚氨或聚硫醚与电解液反应的产物,或者为它们中的两种或三种与电解液反应的产物,所述电解液含有酯、醚和砒中的一种或几种。

[0027] 可选地,所述活性材料层的材料为天然石墨、人造石墨、硬碳、软碳、钛酸锂、氧化铁、磷酸钛锂、二氧化钛、硅、氧化亚硅、铝、锡和锑中的一种或几种。

[0028] 本公开第二方面:提供一种锂离子电池,该锂离子电池包括本公开第一方面提供的锂离子电池重复单元。

[0029] 可选地,相邻的所述重复单元间设置有第二隔膜。

[0030] 本公开第三方面:提供一种本公开第二方面提供的锂离子电池的使用方法,该方法包括以下步骤:充电时,先向所述第二负极充电到电池容量达到Y,然后切换向所述第一负极充电到电池容量达到Y+X。

[0031] 本公开第四方面:提供一种电池模组,所述电池模组包括本公开第三方面提供的锂离子电池。

[0032] 本公开第五方面:提供一种汽车,所述汽车包括本公开第四方面提供的电池模组。

[0033] 通过上述技术方案,本公开能够实现如下有益效果:

[0034] 第一、通过设置第一负极和第二负极,使得金属锂可在第二负极处进行储电,整个负极体系的能量得到大幅提升,进而使得锂离子电池的能量密度相比传统结构电池大幅提升。

[0035] 第二、由于控制第一负极和第二负极的容量设定值,使得充电时生成的金属锂的量仅填充集中在绝缘层与第二负极之间,不会发生锂枝晶穿刺,克服了传统电池结构中的短路风险。

[0036] 第三、使用有机多孔隔膜材料充当电子绝缘材料,其在现有锂离子电池体系中广泛使用,具有与电解液相容性好、技术成熟、造价低、容易获得的优势。

[0037] 第四、通过在第二负极上涂覆绝缘材料,能够限制锂在第二负极中的沉积行为,消除可能产生的体积膨胀并进一步避免枝晶生长问题,改善电池循环性能。

[0038] 第五、放电时,第一负极与第二负极可并联放电,克服了传统锂金属负极电池倍率性能差的缺点。

[0039] 本公开的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0040] 附图是用来提供对本公开的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本公开,但并不构成对本公开的限制。在附图中:

[0041] 图1是本公开提供的锂离子电池一种具体实施方式的结构示意图。

[0042] 图2是传统锂离子电池的结构示意图。

[0043] 图3是本公开提供的锂离子电池重复单元中第二负极的一种具体实施方式的结构示意图。

[0044] 图4是本公开提供的锂离子电池重复单元中第二负极的另一种具体实施方式的结构示意图。

[0045] 图5是本公开提供的锂离子电池重复单元中第二负极的再一种具体实施方式的结构示意图。

[0046] 图6是本公开提供的锂离子电池重复单元中第二负极的再一种具体实施方式的结构示意图。

[0047] 图7是本公开提供的锂离子电池重复单元中第二负极的再一种具体实施方式的结构示意图。

[0048] 图8是对比例3的电池中金属锂作为负极循环形成枝晶的SEM电镜照片。

[0049] 图9是对比例2的电池的正极、负极分别对参比电极放电电压曲线。

[0050] 图10是实施例3的电池的正极、第一负极分别相对第二负极的电压曲线图。

[0051] 图11是实施例3的电池的正极、第二负极分别相对第一负极的电压曲线图。

[0052] 附图标记说明

[0053]	1	第一负极	11	活性材料层
[0054]	12	导体层	13	绝缘层
[0055]	2	第二负极	21	第一多孔部
[0056]	211	第一通孔	22	实心金属部
[0057]	23	第二多孔部	231	第二通孔
[0058]	3	正极	31	正极集流体
[0059]	32	正极材料	4	隔膜
[0060]	5	负极	51	负极材料
[0061]	52	负极集流体	6	锂
[0062]	7	绝缘材料层	71	第三通孔

具体实施方式

[0063] 以下结合附图对本公开的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本公开,并不用于限制本公开。

[0064] 本公开第一方面:提供一种锂离子电池重复单元,参考图1,重复单元包括按照层叠方向依次层叠设置的正极3、第一隔膜4和负极,负极包括在充电时彼此无电接触的第一负极1和第二负极2;第一负极1包括活性材料层11、导体层12和绝缘层13,导体层12含有无机多孔导电材料,绝缘层13含有有机多孔隔膜材料;负极中,活性材料层11、导体层12、绝缘层13、第二负极2、绝缘层13、导体层12和活性材料层11按照层叠方向依次层叠设置,第二负

极(2)涂覆有绝缘材料。

[0065] 根据本公开,负极5可以包括负极材料51和负极集流体52。与现有技术中的锂离子电池(图2)相比,本公开的锂离子电池重复单元体系为双负极结构,其中第一负极1可以包括活性材料层11、导体层12和绝缘层13,绝缘层13的存在使得第一负极1和第二负极2在充电时彼此无电接触。通过设置第一负极和第二负极,使得金属锂可在第一负极和第二负极处进行储电,整个负极体系的能量得到大幅提升,进而使得具有本公开重复单元的锂离子电池的能量密度相比传统结构电池大幅提升。正极3可以包括正极集流体31,正极集流体31的表面可以涂覆有正极材料32,例如,正极材料32靠近第一隔膜4的表面可以涂覆有正极材料32。其中,层叠方向是指重复单元中从正极到负极的各功能层叠置的方向,例如为图1中水平由左向右的方向。

[0066] 一种具体实施方式,重复单元还可以包括正极极耳、第一负极极耳和第二负极极耳;重复单元的两个分别第一负极1可以分别与第一负极极耳连接,第二负极1可以与第二负极极耳连接,正极3可以与正极极耳连接。

[0067] 根据本公开,无机多孔导电材料可以为多孔金属材料、多孔碳材料和多孔氧化物材料中的一种或几种。

[0068] 进一步地,多孔金属材料可以为金属网或泡沫金属,多孔金属材料中的金属元素可以选自铜、镍、镁、铝、锰、铁、钛和锌中的一种或几种,即多孔金属材料例如可以为铜网、泡沫铜、镍网、泡沫镍等。当无机多孔导电材料为多孔金属材料时,其具有机械强度高、导电性好的优点,可以进一步提高锂离子电池重复单元的导电性和机械强度。

[0069] 进一步地,多孔碳材料可以为多孔碳球、多孔碳纤维、多孔碳纳米管和多孔碳布中的一种或几种。当无机多孔导电材料为多孔碳材料时,优势为质量轻、能量密度高。

[0070] 进一步地,多孔氧化物材料可以为金属氧化物或经掺杂改性的金属氧化物;金属氧化物可以选自氧化铟、氧化锡、氧化铟锡、二氧化钨、氧化锌和氧化银中的至少一种,经掺杂改性的金属氧化物中的掺杂元素可以为碳、硼、磷、氮、硫、硒、氯、碘、氟中的至少一种。当无机多孔导电材料为多孔氧化物时,使得本公开的锂离子电池重复单元具有良好的热稳定性好和安全性。

[0071] 根据本公开,有机多孔隔膜材料可以为本领域技术人员公知的锂离子电池中所用的各种隔膜材料,例如可以为多孔PE(聚乙烯)隔膜、多孔PP(聚丙烯)隔膜、多孔PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)隔膜、多孔PAN(聚丙烯腈)隔膜、多孔PI(聚酰亚胺)隔膜和多孔PVDF(聚偏氟乙烯)隔膜中的一种隔膜,或者为它们中几种形成的多孔复合隔膜。有机多孔隔膜材料用作本公开的锂离子电池重复单元中的电子绝缘材料,其在现有锂离子电池体系中广泛使用,可以较方便引入本发明电池体系中,具有与电解液相容性好、技术成熟、造价低、容易获得的优势。

[0072] 根据本公开,无机多孔导电材料和有机多孔隔膜材料分别为多孔结构,其中孔的形状、数量、孔径大小等参数可以为本领域常规的,本公开没有特殊的限制。无机多孔导电材料和有机多孔隔膜材料的多孔结构使得,当采用第一负极和第二负极并联放电时,该多孔结构的较大的表面积可承担大倍率放电功率,而第一负极仅需要承受较小放电功率,克服了传统锂金属负极电池倍率性能差的缺点。

[0073] 在一种优选的实施方式中,无机多孔导电材料和/或有机多孔隔膜材料的孔中可

以填充有液态电解质,液态电解质可以保持电池内部锂离子通路,实现电池正常的充放电反应。

[0074] 进一步地,液态电解质可以为锂盐的酯溶液、醚溶液和砜溶液中的一种或几种;锂盐可以包括六氟磷酸锂(LiPF_6)、高氯酸锂(LiClO_4)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、六氟硅酸锂(LiSiF_6)、四苯基硼酸锂($\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、氯铝酸锂(LiAlCl_4)、氟烷基磺酸锂($\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$)、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 中的一种或几种

[0075] 根据本公开,导体层12和绝缘层13的厚度各自可以在很大范围内变化,例如,导体层12的厚度可以是 $0.1\sim 50\mu\text{m}$,优选为 $1\sim 10\mu\text{m}$,绝缘层13的厚度可以是 $1\sim 50\mu\text{m}$,优选为 $1\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0076] 根据本公开,导体层12和绝缘层13可以通过贴合、胶粘、或热压成型等方式形成整体,或者,可以采用涂布方式在导体层12的一侧涂覆第一有机多孔隔膜材料以形成绝缘层13。

[0077] 根据本公开,活性材料层11的材料可以为天然石墨、人造石墨、硬碳、软碳、钛酸锂、氧化铁、磷酸钛锂、二氧化钛、硅、氧化亚硅、铝、锡和锑中的一种或几种。活性材料层11的材料优选为具有高于锂的电极电势的嵌锂材料,例如为石墨、软碳、硬碳、硅、氧化亚硅、锡、锑、钛酸锂,这样,当第二负极2中生成大量锂枝晶并穿透绝缘层13和导体层12可能进一步接触到活性材料层11时,由于电极电势的差异,金属锂与活性材料层11会在电解质存在的情况下构成原电池,金属锂自发充当阳极,失去电子形成锂离子,电子和锂离子则会全部嵌入活性材料层11中,保证了金属锂在任何情况下都不可能与正极形成短路连接,进一步克服了传统电池结构中锂枝晶生长导致电池短路、起火爆炸等风险。

[0078] 根据本公开,第一负极1可以涂覆有碳涂层,优选地,碳涂层涂覆于导体层12与活性材料层11接触的表面。碳涂层的碳材料可以为石墨、硬碳、软碳、中间相碳微球、碳纳米管、石墨烯和碳纤维中的一种或几种,碳涂层的厚度可以在较大范围内变化,优选地,碳涂层的厚度可以为 $0.1\sim 10\mu\text{m}$,可以使得第一负极与负极活性材料具有良好的接触性。

[0079] 根据本公开,第二负极2可以为常见的各种用于汇集电流的物质,具体地,第二负极2的结构可以为形成有导电突起的非导体(例如涂覆有导电颗粒的聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚酰胺酸和无纺织的片状、箔状、网状材料等)、实心金属体(例如金属箔、金属片、金属布等)和具有多孔结构的金属体中的一种或几种,具有多孔结构的金属体可以包括金属网、泡沫金属和具有表面孔隙的金属体中的至少一种。

[0080] 此外,第二负极2涂覆有锂涂层,参考图3。锂涂层的制备方法为本领域技术人员熟知的,一种具体实施方式,当第二负极形成有导电突起的非导体、实心金属体和具有多孔结构的金属体,例如金属网、泡沫金属时,例如可以将金属锂分散于有机溶剂(如己烷等)中,然后均匀涂敷在实心金属体、金属网或泡沫金属的至少一侧;或者,也可以将金属锂加热到熔融状态,直接涂敷在实心金属体的表面或者灌注入金属网或泡沫金属的孔隙中;也可以采用电化学沉积金属锂等方法。以单位面积的所述第二负极为基准,锂涂层的用量可以为 $0.026\sim 2.6\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选的是让金属锂的体积不溢出金属网或泡沫金属的孔隙。在第二负极上预先涂覆锂,可以有效补充因SEI膜形成、副反应所消耗的锂,进而可以提高含有本公开重复单元的锂离子电池容量和循环寿命。

[0081] 其中,具有多孔结构的金属体是指将实心结构与多孔结构相结合得到的一种结构,可以包括实心金属部分和多孔金属部分,且多孔金属部分靠近绝缘层13。具有多孔结构的金属体的制备方法可以为本领域技术人员熟知的,例如可以是原位在金属体的至少一侧通过腐蚀造孔形成具有一定深度的孔的多孔金属部分,也可以是非原位将具有多孔结构的金属和无孔基底金属通过物理方法压片连接成整体,或贴合烧制成整体。

[0082] 一种具体实施方式,具有表面孔隙的金属体上可以具有微孔,例如一种实施方式中,具有表面孔隙的金属体可以具有垂直于层叠方向的两个主表面,其中至少一个主表面上可以形成有微孔。其中可以通过原位生成、化学和物理沉积、腐蚀生成等方法在无孔基底金属上通过腐蚀成一定深度的微孔,从而得到具有表面孔隙的金属体。例如,采用微米铜或铜合金箔材,在其两侧表面采用物理气相沉积法(PVD)或化学气相沉积法(CVD)各沉积一定厚度的多孔金属铜或碳;或者,将微米铜或铜合金箔材置于酸性或碱性化学腐蚀液中,腐蚀一定时间,从而在其两侧形成腐蚀孔洞。

[0083] 在一种优选实施方式中,参考图4,具有表面孔隙的金属体可以包括沿层叠方向依次设置的第一多孔部21、实心金属部22和第二多孔部23,即第一多孔部21和第二多孔部23位于实心金属部22的两侧。第一多孔部21可以具有沿层叠方向延伸的第一通孔211和/或第二多孔部23可以具有沿层叠方向延伸的第二通孔231,优选地,第一多孔部21具有沿层叠方向延伸的第一通孔211,且第二多孔部23具有沿层叠方向延伸的第二通孔231。通孔能够有效提供用于容纳金属锂的空间,从而进一步提高电池容量。此外,这种多孔结构还可以提供更多的反应位点,有利于提高电池的倍率性能。该实施方式特别适用于具有多个负极结构的锂离子电池。

[0084] 进一步地,实心金属部22可以为实心金属体(例如金属箔、金属片、金属布等)。实心金属部22的厚度可以为1~50 μm ,优选为5~15 μm 。第一多孔部21和第二多孔部23可以分别为多孔金属材料、多孔碳材料或多孔氧化物材料,例如为铜网或泡沫铜。第一多孔部21和第二多孔部23的厚度各自可以为1~50 μm ,优选为5~15 μm 。在该实施方式中,可以将第一多孔部21、实心金属部22和第二多孔部23依次叠置然后通过物理压片连接成整体,或贴合烧制成整体,从而得到具有表面孔隙的金属体。例如一种实施方式,可以依次将铜网(或泡沫铜)、铜箔、铜网(或泡沫铜)叠加电流焊接成为整体,得到具有表面孔隙的金属体。

[0085] 进一步地,根据本公开,第一通孔211的孔径可以沿层叠方向渐张,第二通孔231的孔径可以沿层叠方向不变。或者,第一通孔211的孔径可以沿层叠方向不变,第二通孔231的孔径可以沿层叠方向渐缩。优选地,第一通孔211的孔径可以沿层叠方向渐张,第二通孔231的孔径可以沿层叠方向渐缩。具有通孔的第一多孔部21和第二多孔部23可以根据其种类采用现有工艺制备得到,例如,当第一多孔部21和第二多孔部23分别为多孔金属材料时,只需对其进行斜形切削即可。在这一种实施方式中,具有如此形状的通孔可以为锂提供更多的沉积空间的同时,能够更有效地抑制和约束金属锂的生长范围,从而既能够提供充足的容量,又能够避免锂枝晶造成的短路等安全问题。

[0086] 优选地,第一通孔211和/或第二通孔231中可以预先填充有锂,优选地,第一通孔211和第二通孔231中分别预先填充有锂,参考图5、图7。这样,当正极材料不含锂或正极体系混合了不含锂材料时,能够通过通孔中预填的锂进一步地提升电池的能量密度。此外,预先沉积锂还可以补充因SEI膜形成、副反应等对活性锂的消耗,提升电池的容量保持率和

循环寿命。锂可以通过提前压制、高温流延、电沉积、蒸镀等方式沉积到所述通孔中,锂可以是粉状、块状、纳米线等存在形式。锂的填充量可以根据实际需要进行调整,例如可以为 $0.026\sim 2.6\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0087] 在一种具体实施方式中,具有表面孔隙的金属体的表面可以覆有含有绝缘材料的绝缘材料层7;绝缘材料层形成有第三通孔71,第三通孔71的孔径可以小于微孔的孔径。锂离子如图6中曲线箭头所示通过绝缘材料层7的较小的第三通孔71扩散进入第一多孔部21的第一通孔211和第二多孔部23的第二通孔231,然后与电子结合生成金属锂。由于第一通孔211和第三通孔71、第二通孔231和第三通孔71之间的孔径差异,使得金属锂能够被限制约束在第一通孔211和第二通孔231中(参考图7),从而进一步避免了枝晶生长的问题并消除了可能产生的体积膨胀。

[0088] 根据本公开,具有表面孔隙的金属体的两个主表面可以分别覆有绝缘材料层7,第三通孔71中可以填充有液态电解质,以提高锂离子的传输效率而进一步提高锂离子电池的能量密度。更进一步地,液态电解质可以为锂盐的酯溶液、醚溶液和砜溶液中的一种或几种;锂盐包括六氟磷酸锂(LiPF_6)、高氯酸锂(LiClO_4)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、六氟硅酸锂(LiSiF_6)、四苯基硼酸锂($\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、氯铝酸锂(LiAlCl_4)、氟烷基磺酸锂($\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$)、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 中的一种或几种。

[0089] 根据本公开,绝缘材料可以为无机非导电非导锂离子化合物和/或固态电解质,上述材料具有优异的热稳定性,有利于改善电池高温性能,防止产生热失控;此外,当使用固态电解质时,还可以减少或者避免液态电解液的使用,有利于减少环境污染,提高安全性能。进一步地,无机非导电非导锂离子化合物可以为氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化镁、氧化锂、氧化硅、氧化钴、氧化镍、氧化锌、氧化镓、氧化锗、氧化钇、氧化铟、氧化钽和氧化钼中的一种或几种。固态电解质可以为无机固态电解质、有机固态电解质和凝胶固态电解质中的一种或几种;无机固态电解质为LPS、LGPS、LATP、LLZO和LPON中的一种或几种;有机固态电解质为PEO、PMMA、PAN、PVDF、PVC、PPP、P(VDF-HFP)、P(AN-MMA-ST)和P(VC-VAC)中的一种或几种;凝胶固态电解质可以为聚醚、聚氨或聚硫醚与电解液反应的产物,或者为它们中的两种或三种与电解液反应的产物,电解液含有酯、醚和砜中的一种或几种。

[0090] 根据本公开,在第二负极2上涂覆绝缘材料的方法可以为常规的。例如,可以采用有机聚合物薄膜基底,将绝缘材料涂布于该薄膜一侧,烘干后,连同薄膜热压到第二负极上,最后揭掉有机聚合物薄膜基底,即可得到涂覆绝缘材料的第二负极。或者,也可以先制备绝缘材料层,然后使用贴合、粘结等方法与第二负极结合。此外,还可以使用物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、原子层沉积(ALD)、电化学沉积等方式将绝缘材料沉积在第二负极上。

[0091] 本公开第二方面:提供一种锂离子电池,该锂离子电池包括一个或多个本公开第一方面提供的锂离子电池重复单元。

[0092] 优选地,相邻的重复单元间可以设置有第二隔膜,第二隔膜的材料可以与第一隔膜的材料相同或不同。

[0093] 将本公开的多个锂离子电池重复单元叠加形成锂离子电池时,不同的重复单元的第一负极极耳可以电连接在一起并形成成为锂离子电池的第一负极极耳,不同的重复单元的

第二负极极耳可以电连接在一起并形成成为锂离子电池的第二负极极耳,不同的重复单元的正极极耳可以电连接在一起并形成成为锂离子电池的正极极耳。

[0094] 根据本公开,锂离子电池的结构可以是本领域常规的,例如,锂离子电池可以包括壳体、位于壳体内部的极芯和电解液,极芯包括本公开第一方面提供的锂离子电池重复单元。

[0095] 本公开锂离子电池重复单元的正极包括正极材料,对正极材料没有特别的限制。正极材料通常可以包括正极活性物质、粘结剂以及导电剂。正极活性物质可以采用迄今为止可以商用的所有材料,例如 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiVPO_4F 、 LiFeO_2 等;或者三元体系 $\text{Li}_{1+x}\text{L}_{1-y-z}\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$,其中 $-0.1 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq y+z \leq 1.0$, L、M、N各自独立地为Co、Mn、Ni、Al、Mg、Ga及3d过渡金属元素中至少一种。粘结剂可以采用本领域所公知的任何粘结剂,例如可以采用聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、丁苯橡胶、聚丙烯酸酯中的一种或几种。粘结剂的含量可以为正极材料的0.1~15重量%,优选为1~7重量%。导电剂可以采用本领域所公知的任何导电剂,例如可以采用石墨、碳纤维、碳黑、金属粉末、金属氧化物和纤维中的一种或几种。导电剂的含量可以为正极材料的0.1~20重量%,优选为1~5重量%。正极的制备方法可以采用本领域常用的各种方法,例如用溶剂将正极活性物质、粘结剂和导电剂制备成正极材料浆液,溶剂的加入量为本领域技术人员所公知的,可根据所要制备的正极浆液的拉浆涂布的粘度和可操作性的要求进行灵活调整。然后将所制得的正材料浆液拉浆涂覆在正极集电体上干燥压片,再裁片得到正极和负极。干燥的温度通常为120℃,干燥时间通常为5h。正极浆液所用的溶剂可以是现有技术中的各种溶剂,如可以选自水、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、二乙基甲酰胺(DEF)、二甲基亚砷(DMSO)、四氢呋喃(THF)和醇类中的一种或几种。溶剂的用量使所述浆料能够涂覆到所述导电基体上即可。一般来说,溶剂的用量使浆液中正极活性物质的含量可以为40~90重量%,优选为50~85重量%。

[0096] 根据本公开,正极集流体为本领域的技术人员所公知的,一般来说,可使用铝箔,厚度可以为1~50 μm ,优选5~15 μm 。也可使用覆碳铝箔,其中碳涂层厚度可以为0.1~10 μm ,优选1~5 μm ,所覆碳材料可以是商用石墨、硬碳、软碳、中间相碳微球、碳纳米管、石墨烯、碳纤维中的一种或几种。

[0097] 根据本公开,本公开的锂离子电池重复单元中的第一隔膜具有电绝缘性能,其种类可以选自本领域技术人员公知的锂离子电池中所用的各种隔膜,例如聚烯烃微多孔膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯毡、玻璃纤维毡或超细玻璃纤维纸。

[0098] 根据本公开,电解液可以为电解质锂盐在非水溶剂中形成的溶液,电解质锂盐例如可以选自六氟磷酸锂(LiPF_6)、高氯酸锂(LiClO_4)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、六氟硅酸锂(LiSiF_6)、四苯基硼酸锂($\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、氯铝酸锂(LiAlCl_4)、氟烷基磺酸锂($\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$)、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 中的一种或几种。非水溶剂可以为链状酸酯和环状酸酯混合溶液,其中链状酸酯可以为碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸二丙酯(DPC)以及其它含氟、含硫或含不饱和键的链状有机酯类中的一种或几种;环状酸酯可以为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、 γ -丁内酯(γ -BL)、磺内酯以及其它含氟、含硫或含不饱和键的环状有机酯类中的一种或几种。非水溶剂还可以为链状醚和环状醚溶液或混合溶液,其中环状醚可以为四氢呋喃(THF)、2-甲基四氢呋喃(2-MeTHF)、1,3-二

氧戊烷(DOL)和4-甲基-1,3-二氧环戊烷(4-MeDOL)以及其它含氟、含硫或含不饱和键的链状有机酯类中的一种或几种;链状醚主要包括二甲氧基甲烷(DMM)、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,2-二甲氧基丙烷(DMP)和二甘醇二甲醚(DG)以及其它含氟、含硫或含不饱和键的链状有机酯类中的一种或几种。在电解液中,电解质锂盐的浓度一般为0.1~15mol/L,优选为1~10mol/L。

[0099] 根据本公开,锂离子电池的制备方法为本领域的技术人员所公知,一般来说,将本公开第一方面提供的锂离子电池重复单元按本领域所公知方法制成极芯,例如将锂离子电池重复单元通过卷绕或叠片等方法制成极芯,然后将极芯置入电池壳体中,加入电解液,密封,得到锂离子电池。其中,密封的方法,电解液的用量为本领域技术人员所公知。

[0100] 本公开第三方面:提供一种本公开第二方面提供的锂离子电池的使用方法,该方法包括以下步骤:充电时,先向第二负极2充电到电池容量达到Y,然后切换向第一负极1充电到电池容量达到Y+X。

[0101] 其中,向第二负极2充电到电池容量达到Y时,负极容量Y来源于锂在第二负极的沉积反应;向第一负极1充电到电池容量达到Y+X时,负极容量X来源于锂在第一负极中的嵌入反应或合金化反应。本公开的方法使得充电时生成的金属锂的量仅填充集中在绝缘层与第二负极之间,不会发生锂枝晶穿刺,克服了传统电池结构中的短路风险。

[0102] 进一步地,可以采用充电控制元件控制上述充电过程,充电控制元件可以为本领域的技术人员所常规采用的,例如可以为BMS(电池管理系统器件)。

[0103] 放电时,则没有限制,可以将第一负极和第二负极单独连接正极放电,也可以将第一负极和第二负极并联作为负极连接正极放电。X和Y之和取决于正极总可脱出锂离子对应的电化学容量。

[0104] 本公开第四方面:提供一种电池模组,该电池模组包括本公开第三方面所提供的锂离子电池。

[0105] 本公开第五方面:提供一种汽车,该汽车包括本公开第四方面所提供的电池模组。

[0106] 下面通过实施例作为示例并结合附图对本公开作进一步详细的描述。

[0107] 实施例1

[0108] 1、制备正极:称取正极活性物质(LiCoO_2) 1kg、导电剂碳纳米管20g和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF) 20g加入到1kg的N-甲基吡咯烷酮中,然后在搅拌机中搅拌30min,形成稳定均一的浆料;将该浆料均匀地涂覆在铝箔上,转入烘箱中80℃下烘干;将烘干后的极片在2MPa压力下辊压后,裁成50mm×75mm的极片,点焊正极极耳,面密度为30mg/cm²。

[0109] 2、制备隔膜:取普通商用11μmPVDF涂层的锂电池PE隔膜分切成77mm宽。

[0110] 3、制备第一负极:取普通商用11μmPVDF涂层的锂电池PE隔膜(绝缘层),与20μm厚度的铜网(导体层)在120℃下热压30s,压力为1MPa,铜网孔隙率为50%,孔径为1mm。称取负极活性物质(D50为15μm的人造石墨与氧化亚硅复合负极材料) 1kg、导电剂乙炔黑10g、粘结剂丁苯橡胶(SBR) 30g和羧甲基纤维素钠(CMC) 20g加入到1kg的去离子水中,然后在搅拌机中搅拌,形成稳定均一的浆料;将该浆料均匀地涂覆在上述导体层表面,然后转入烘箱中80℃下烘干;将烘干后的极片在2MPa压力下辊压后,裁成50mm×75mm的极片,点焊第一负极极耳,面密度为10mg/cm²。

[0111] 4、制备第二负极:称取100g氧化铝(绝缘材料)、5g丁苯橡胶(SBR)置于100g去离子

水中,高速分散后涂布于15 μm 厚度的铜网一侧,铜网孔隙率为60%,孔径为1mm,氧化铝涂层厚度为4 μm ,裁成50cm \times 75cm的极片,点焊第二负极极耳。

[0112] 5、组装电池:将上述制作好的正极、隔膜、第一负极(活性材料层一侧朝向隔膜,绝缘层一侧朝向第二负极)、第二负极(绝缘材料一侧朝向第一负极)依次按叠片电池工艺进行组装,然后封装在铝塑膜中;再注满电解液,连接正极极耳和第一负极极耳化成后进行抽气、热封和折边处理等工艺环节,得到锂离子电池,电池总厚度为4mm。

[0113] 6、电池充放电性能测试:第一负极和第二负极连接在充电控制元件(BMS)上,先连接正极极耳和第二负极极耳以5mA/cm²电流恒流充电24min,充电容量1.6Ah;然后断开,切换正极极耳和第一负极极耳以5mA/cm²电流恒流充电,截止电压4.4V,充电容量2.8Ah;两段充电总容量4.4Ah。并联第一负极极耳和第二负极极耳后,与正极极耳放电,放电电流为5mA/cm²,放电截止电压为2.75V,放电总容量为4.08Ah。

[0114] 实施例2

[0115] 1、按照实施例1的方法制备正极和隔膜。

[0116] 2、制备第一负极:取普通商用11 μm PVDF涂层的锂电池PE隔膜(绝缘层),与20 μm 厚度的铜网(导体层)在120 $^{\circ}\text{C}$ 下热压30S,压力为1Ma,铜网孔隙率为50%,孔径为1mm。称取负极活性物质(D50为2 μm 的氧化亚硅与碳纳米管复合负极材料)1kg、导电剂乙炔黑10g、粘结剂丁苯橡胶(SBR)30g和羧甲基纤维素钠(CMC)20g加入到1kg的去离子水中,然后在搅拌机中搅拌,形成稳定均一的浆料;将该浆料均匀地涂覆在上述导体层表面,然后转入烘箱中80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干;将烘干后的极片在2MPa压力下辊压后,裁成50mm \times 75mm的极片,点焊第一负极极耳,面密度为10mg/cm²。

[0117] 3、制备第二负极:取普通15 μm 铜锌合金箔,浸入1M的NaOH溶液1h后取出,用去离子水洗涤后烘干,得到如图4所示具有第一多孔部21、实心金属部22和第二多孔部23的结构;第一多孔部21和第二多孔部23的孔深度各5 μm ,中间实心金属部22厚度为5 μm ,使用磁控溅射仪,在其一侧沉积LPON(绝缘材料),厚度为0.5 μm ;裁成50cm \times 75cm的极片,点焊第二负极极耳。

[0118] 4、组装电池:将上述制作好的正极、隔膜、第一负极(活性材料层一侧朝向隔膜,绝缘层一侧朝向第二负极)、第二负极(绝缘材料一侧朝向第一负极)依次按叠片电池工艺进行组装,然后封装在铝塑膜中;再注满电解液,连接正极极耳和第一负极极耳化成后进行抽气、热封和折边处理等工艺环节,得到锂离子电池,电池总厚度为4mm。

[0119] 5、电池充放电性能测试:第一负极和第二负极连接在充电控制元件BMS上,先连接正极极耳和第二负极极耳以6mA/cm²电流恒流充电24min,充电容量2.2Ah;然后断开,切换正极极耳和第一负极极耳以6mA/cm²电流恒流充电,截止电压4.1V,充电容量3.6Ah;两段充电总容量5.8Ah。并联第一负极极耳和第二负极极耳后,与正极极耳放电,放电电流为5mA/cm²,放电截止电压为2.75V,放电总容量为5.18Ah。

[0120] 实施例3

[0121] 1、制备正极:称取正极活性物质(NCM)1kg、导电剂碳纳米管20g和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)20g加入到1kg的N-甲基吡咯烷酮中,然后在搅拌机中搅拌30min,形成稳定均一的浆料;将该浆料均匀地涂覆在铝箔上,转入烘箱中80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干;将烘干后的极片在2MPa压力下辊压后,裁成50mm \times 75mm的极片,点焊正极极耳,面密度为10mg/cm²。

[0122] 2、制备隔膜：取普通商用 $11\mu\text{m}$ PVDF涂层的锂电池PE隔膜分切成 77mm 宽。

[0123] 3、制备第一负极：取普通商用 $11\mu\text{m}$ PVDF涂层的锂电池PE隔膜（绝缘层），与 $20\mu\text{m}$ 厚度的多孔碳布（导体层）在 120°C 下热压 30s ，压力为 1MPa ，多孔碳布孔隙率为 50% ，孔径为 1mm 。称取负极活性物质（D50为 $15\mu\text{m}$ 的人造石墨与氧化亚硅复合负极材料） 1kg 、导电剂乙炔黑 10g 、粘结剂丁苯橡胶（SBR） 30g 和羧甲基纤维素钠（CMC） 20g 加入到 1kg 的去离子水中，然后在搅拌机中搅拌，形成稳定均一的浆料；将该浆料均匀地涂覆在上述导体层表面，然后转入烘箱中 80°C 下烘干；将烘干后的极片在 2MPa 压力下辊压后，裁成 $50\text{mm}\times 75\text{mm}$ 的极片，点焊第一负极极耳，面密度为 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0124] 4、制备第二负极：取普通 $15\mu\text{m}$ 铜锌合金箔，浸入 1M 的 NaOH 溶液 1h 后取出，用去离子水洗涤后烘干，得到如图4所示具有第一多孔部21、实心金属部22和第二多孔部23的结构；第一多孔部21和第二多孔部23的孔深度各 $10\mu\text{m}$ ，中间实心金属部22厚度为 $5\mu\text{m}$ ，取 100g $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ， 10g PVDF，混料均匀后，用机械震动的方法把适量粉料填充入第一多孔部21和第二多孔部23的孔中，然后用 1MPa 的压力进行辊压；然后于真空下，在第一多孔部21和第二多孔部23外侧蒸镀金属锂层，然后在 1MPa 压力下辊压极片，裁成 $50\text{cm}\times 75\text{cm}$ 的极片，点焊第二负极极耳。

[0125] 5、组装电池：将上述制作好的正极、隔膜、第一负极（活性材料层一侧朝向隔膜，绝缘层一侧朝向第二负极）、第二负极依次按叠片电池工艺进行组装，然后封装在 $50\mu\text{m}$ 厚的钢化膜中；并在 220°C 和 200MPa 压力下，热压成型 2h 。连接正极极耳和第一负极极耳化成后进行抽气、热封和折边处理等工艺环节，得到锂离子电池，电池总厚度为 4mm 。

[0126] 6、电池充放电性能测试：第一负极和第二负极连接在充电控制元件BMS上，先连接正极极耳和第二负极极耳以 $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流恒流充电 15min ，充电容量 1.0Ah ；然后断开，切换正极极耳和第一负极极耳以 $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流恒流充电，截止电压 3.8V ，充电容量 2.2Ah ；两段充电总容量 3Ah 。并联第一负极极耳和第二负极极耳后，与正极极耳放电，放电电流为 $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ，放电截止电压为 2.0V ，放电总容量为 2.9Ah 。

[0127] 实施例4

[0128] 1、制备正极：称取正极活性物质（ LiCoO_2 ） 1kg 、导电剂碳纳米管 20g 和粘结剂聚偏氟乙烯（PVDF） 20g 加入到 1kg 的N-甲基吡咯烷酮中，然后在搅拌机中搅拌 30min ，形成稳定均一的浆料；将该浆料均匀地涂覆在铝箔上，转入烘箱中 80°C 下烘干；将烘干后的极片在 2MPa 压力下辊压后，裁成 $50\text{mm}\times 75\text{mm}$ 的极片，点焊正极极耳，面密度为 $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0129] 2、制备隔膜：取普通商用 $11\mu\text{m}$ PVDF涂层的锂电池PE隔膜分切成 77mm 宽。

[0130] 3、制备第一负极：取 100g 氧化铟锡氧化物颗粒，与 5g PVDF， 200g NMP溶液混合并搅拌均匀，然后涂覆在普通商用 $10\mu\text{m}$ 的锂电池PE隔膜（绝缘层），然后在 110°C 下热压 20min ，压力为 1MPa 。称取负极活性物质（D50为 $15\mu\text{m}$ 的人造石墨与氧化亚硅复合负极材料） 1kg 、导电剂乙炔黑 10g 、粘结剂丁苯橡胶（SBR） 30g 和羧甲基纤维素钠（CMC） 20g 加入到 1kg 的去离子水中，然后在搅拌机中搅拌，形成稳定均一的浆料；将该浆料均匀地涂覆在上述导体层表面，然后转入烘箱中 80°C 下烘干；将烘干后的极片在 2MPa 压力下辊压后，裁成 $50\text{mm}\times 75\text{mm}$ 的极片，点焊第一负极极耳，面密度为 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0131] 4、制备第二负极：称取 100g 氧化铝（绝缘材料）、 5g 丁苯橡胶（SBR）置于 100g 去离子水中，高速分散后涂布于 $15\mu\text{m}$ 厚度的铜网一侧，铜网孔隙率为 60% ，孔径为 1mm ，氧化铝涂层

厚度为4 μm ,裁成50cm \times 75cm的极片,点焊第二负极极耳。

[0132] 5、组装电池:将上述制作好的正极、隔膜、第一负极(活性材料层一侧朝向隔膜,绝缘层一侧朝向第二负极)、第二负极(绝缘材料一侧朝向第一负极)依次按叠片电池工艺进行组装,然后封装在铝塑膜中;再注满电解液,连接正极极耳和第一负极极耳化成后进行抽气、热封和折边处理等工艺环节,得到锂离子电池,电池总厚度为4mm。

[0133] 6、电池充放电性能测试:第一负极和第二负极连接在充电控制元件(BMS)上,先连接正极极耳和第二负极极耳以5mA/cm²电流恒流充电24min,充电容量1.6Ah;然后断开,切换正极极耳和第一负极极耳以5mA/cm²电流恒流充电,截止电压4.4V,充电容量2.8Ah;两段充电总容量4.4Ah。并联第一负极极耳和第二负极极耳后,与正极极耳放电,放电电流为5mA/cm²,放电截止电压为2.75V,放电总容量为4.11Ah。

[0134] 对比例1

[0135] 1、按照实施例1的方法制备正极和隔膜。

[0136] 2、制备负极:称取负极活性物质(D50为15 μm 的人造石墨)1kg、导电剂乙炔黑10g、粘结剂丁苯橡胶(SBR)30g和羧甲基纤维素钠(CMC)20g加入到1kg的去离子水中,然后在搅拌机中搅拌,形成稳定均一的浆料;将该浆料均匀地涂覆在8 μm 铜箔表面,然后转入烘箱中80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干;将烘干后的极片在2MPa压力下辊压后,裁成50mm \times 75mm的极片,点焊负极极耳,面密度为14mg/cm²。

[0137] 3、组装电池:将上述制作好的正极、隔膜、负极依次按叠片电池工艺进行组装,然后封装在铝塑膜中;再注满电解液,连接正极极耳和第一负极极耳化成后进行抽气、热封和折边处理等工艺环节,得到锂离子电池,电池总厚度为4mm。

[0138] 4、电池充放电性能测试:将化成好的电池以5mA/cm²电流恒流充电60min,截止电压4.4V,充电容量3.7Ah;然后以1.5mA/cm²电流恒流放电,放电截止电压为3.3V,放电总容量为3.4Ah。

[0139] 对比例2

[0140] 1、制备正极:称取正极活性物质(LiFePO₄)1kg、导电剂碳纳米管20g和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)20g加入到1kg的N-甲基吡咯烷酮中,然后在搅拌机中搅拌30min,形成稳定均一的浆料;将该浆料均匀地涂覆在铝箔上,转入烘箱中80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干;将烘干后的极片在2MPa压力下辊压后,裁成50mm \times 75mm的极片,点焊正极极耳,面密度为15mg/cm²。

[0141] 2、制备隔膜:取普通商用11 μm PVDF涂层的锂电池PE隔膜分切成77mm宽。

[0142] 3、制备负极:称取负极活性物质(D50为15 μm 的人造石墨)1kg、导电剂乙炔黑10g、粘结剂丁苯橡胶(SBR)30g和羧甲基纤维素钠(CMC)20g加入到1kg的去离子水中,然后在搅拌机中搅拌,形成稳定均一的浆料;将该浆料均匀地涂覆在8 μm 铜箔表面,然后转入烘箱中80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干;将烘干后的极片在2MPa压力下辊压后,裁成50mm \times 75mm的极片,点焊负极极耳,面密度为7mg/cm²。

[0143] 4、组装电池:将上述制作好的正极、隔膜、负极依次按叠片电池工艺进行组装,在叠好的电芯外侧放置一片40mm \times 10mm的锂片并引出单个极耳,作为参比电极接口,然后将整个电芯包括参比电极全部封装在铝塑膜中;再注满电解液,化成后进行抽气、热封和折边处理等工艺环节,得到锂离子电池,电池总厚度为4mm。

[0144] 5、电池充放电性能测试:将化成好的电池以1.5mA/cm²电流恒流充电60min,截止

电压3.8V,充电容量2.4Ah;然后以1.5mA/cm²电流恒流放电,放电截止电压为2V,放电总容量为2.2Ah。

[0145] 对比例3

[0146] 1、按照对比例2的方法制备正极和隔膜。

[0147] 2、制备负极:将8μm厚铜箔裁成50mm×75mm的极片,点焊负极极耳。

[0148] 3、组装电池:将上述制作好的正极、隔膜、负极依次按叠片电池工艺进行组装,然后封装在铝塑膜中;再注满电解液,连接正极极耳和第一负极极耳化成后进行抽气、热封和折边处理等工艺环节,得到锂离子电池,电池总厚度为4mm。

[0149] 4、电池充放电性能测试:将化成好的电池以1.5mA/cm²电流恒流充电60min,截止电压3.8V,充电容量3.6Ah;然后以1.5mA/cm²电流恒流放电,放电截止电压为2V,放电总容量为3.0Ah。

[0150] 测试例1

[0151] 测试实施例和对比例制备的锂离子电池的放电容量、能量密度和循环性能,结果列于表1。

[0152] 循环方法为:对电池进行恒流充放电,并计算多次循环后的容量保持率。能量密度的测试方法为:记录电池的放电电压、放电容量、电池体积,电池的能量密度为放电电压乘以放电容量再除以电池体积。按照以下公式计算充电效率、容量保持率。

[0153] 充电效率(%) = 放电容量/充电容量

[0154] 容量保持率(%) = 第n圈的放电容量/第1圈的放电容量

[0155] 表1

	1C 容量 (Ah)	首次充电 效率(%)	循环 50 次 容量保持率 (%)	循环 200 次 容量保持率 (%)	循环 500 次 容量保持率 (%)	能量密度 (Wh/L)
实施例 1	4.08	92.7	91.8	89.7	87.5	853
实施例 2	5.18	89.3	90.2	86	73.2	922
[0156] 实施例 3	2.91	97	92.5	90.2	87.6	615
实施例 4	4.11	93.4	92.2	90.6	89.6	862
对比例 1	3.4	91.9	93	89	85	715
对比例 2	2.2	91.7	95	94	93	395
对比例 3	3.0	83.3	0 (短路)	-	-	556

[0157] 测试例2

[0158] 将对比例2的电池进行充放电测试,以1.5mA/cm²电流恒流充电60min,截止电压3.8V;然后以1.5mA/cm²电流恒流放电,放电截止电压为2V。对比例3的电池在循环3次后发生短路,拆开电池后采用日本JEOL公司JSM-7600F型场发射扫描电镜观察电池形貌,SEM照片如图6所示。可见,负极侧生成大量锂枝晶,从而导致短路发生。

[0159] 测试例3

[0160] 将对比例2制备的电池以1.5mA/cm²的电流进行充放电测试,充电截止电压为

3.8V,放电截止电压为2V,放电过程中分别测试其正-负极电压曲线,正-参比电压曲线,负-参比电压曲线,如图7所示。从图7中可以看出,在放电态下,此时传统负极(等同于实施例3电池中的第一负极)的电压($V_{s.Li^+/Li}$)是1.2V。

[0161] 将放电态的实施例3的电池(此时第一负极1电压为1.2V($V_{s.Li^+/Li}$),第二负极电压为0V($V_{s.Li^+/Li}$))连接正极极耳和第二负极极耳以 $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流恒流充电30min,充电总容量2.0Ah,然后静置15min。充电过程以及停止充电后静置过程中,分别记录第一负极-第二负极电压曲线,正极-第二负极电压曲线,以及正极-第一负极电压曲线,如图8-9。由,如图8-9所示电压变化曲线可以看出,当充电超过15min后,由于生成的金属锂的体积已经完全填充第二负极表面微孔(锂厚度 $5\mu\text{m}/\text{cm}^2$),因此金属锂开始沿第一负极中的孔隙生长,直至第16min,生成的锂枝晶穿透第一负极,导致第一负极-第二负极电压由1.2V突降为0V;同时正极-第二负极电压也由2.3V突升为3.5V。继续充电至第30min,此时已生成大量锂枝晶充分连通第一负极-第二负极,但在其后的静置曲线中可以看到,在经过1min静置后,正极-第二负极电压下降为3.3V,且第一负极-第二负极电压由0上升至0.2V,说明其中连通第一负极-第二负极的锂枝晶自动断开。

[0162] 测试例4

[0163] 测试实施例和对比例的电池进行充放电后的体积膨胀情况,结果列于表2。

[0164] 测试方法:测试电池在初始状态(h_1)以及完全充电状态下(h_2)的厚度,膨胀率为 $(h_2-h_1)/h_1$ 。

[0165] 表2

[0166]

	体积膨胀率(单位%)
实施例1	12.2
实施例2	9
实施例3	9.2
实施例4	11.8
对比例1	9
对比例2	8
对比例3	30

[0167] 以上结合附图详细描述了本公开的优选实施方式,但是,本公开并不限于上述实施方式中的具体细节,在本公开的技术构思范围内,可以对本公开的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本公开的保护范围。

[0168] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本公开对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0169] 此外,本公开的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本公开的思想,其同样应当视为本公开所公开的内容。

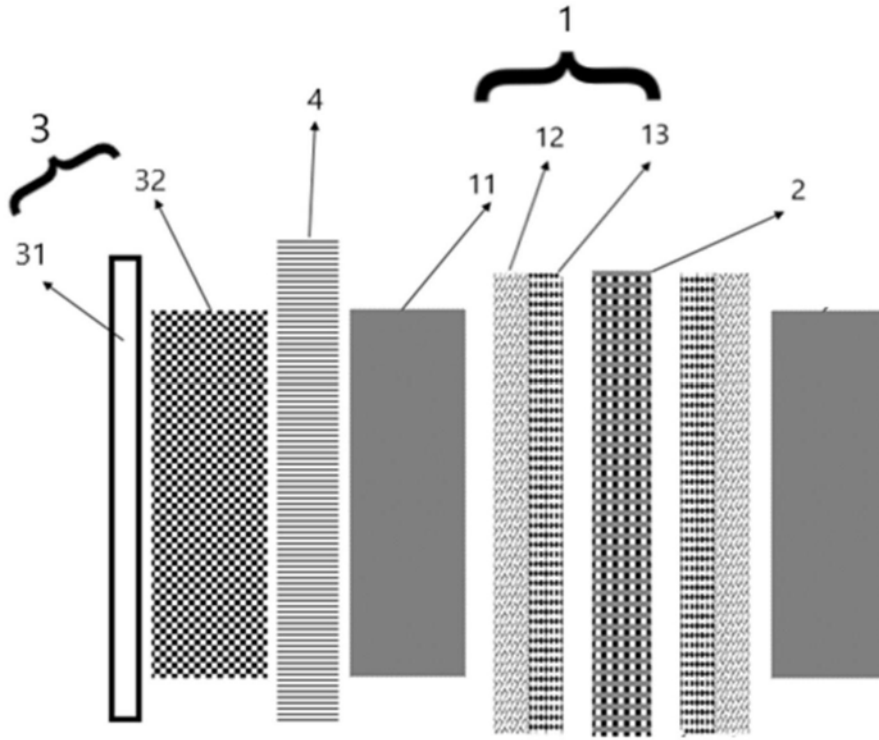


图1

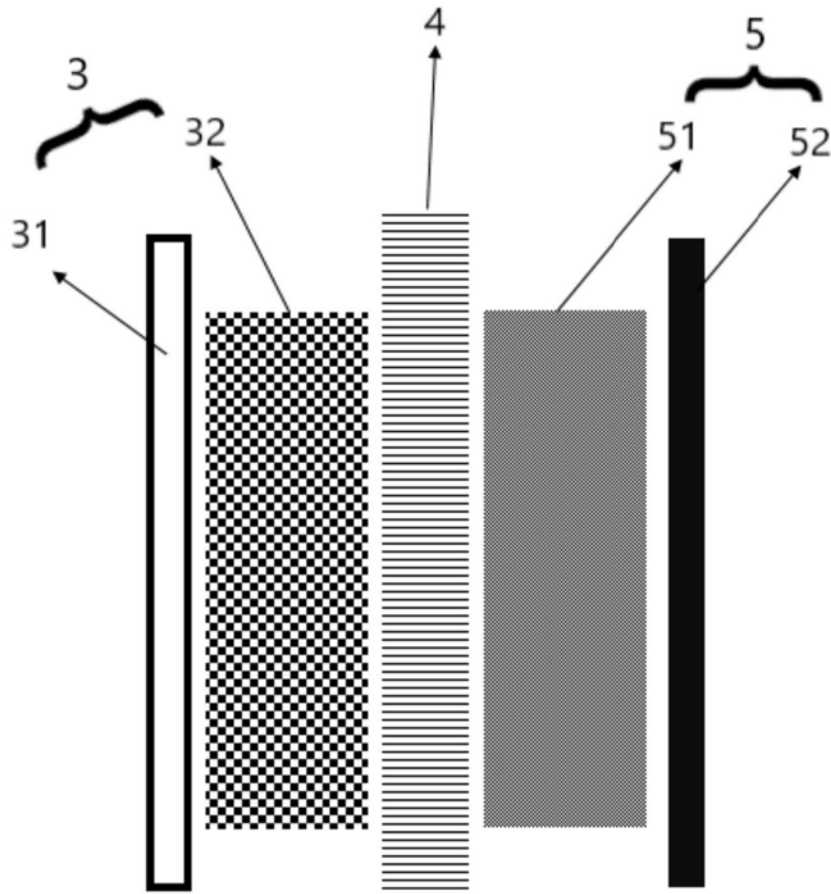


图2

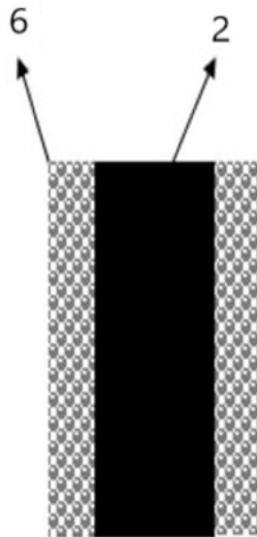


图3

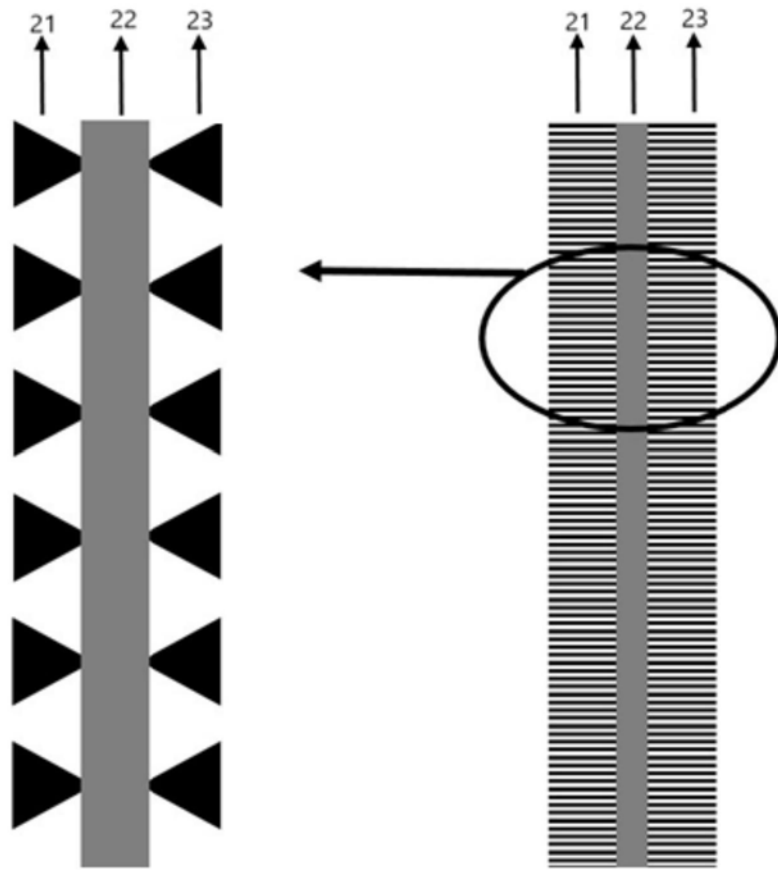


图4

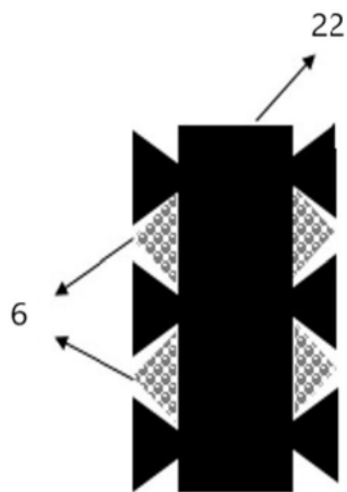


图5

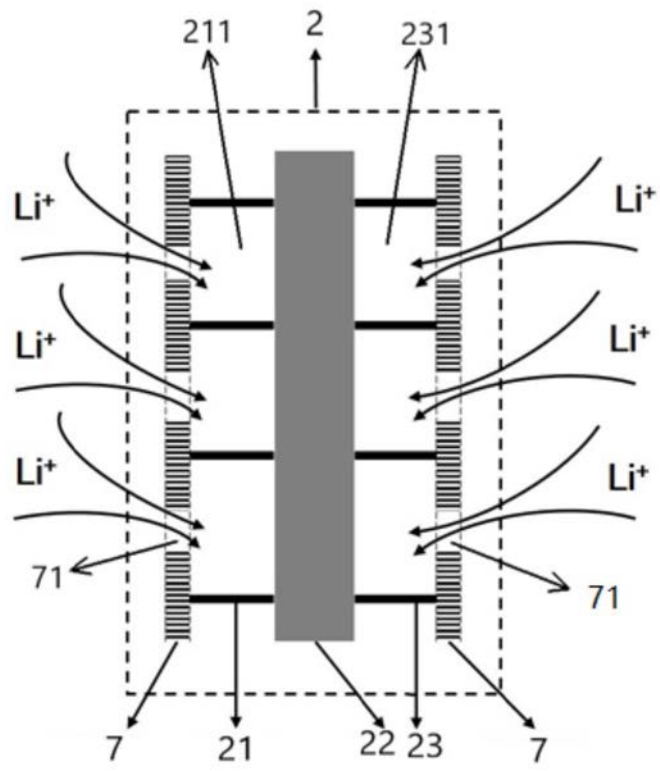


图6

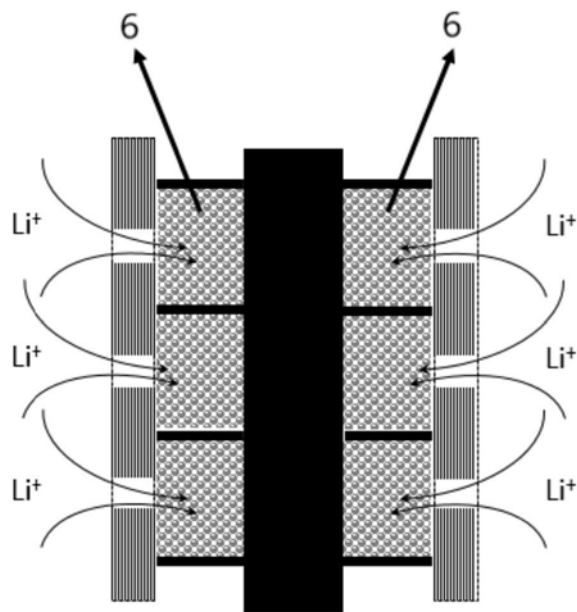


图7

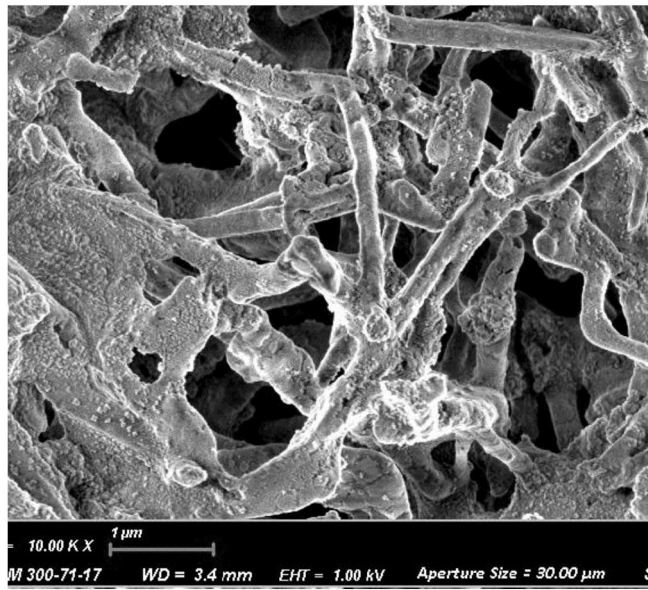


图8

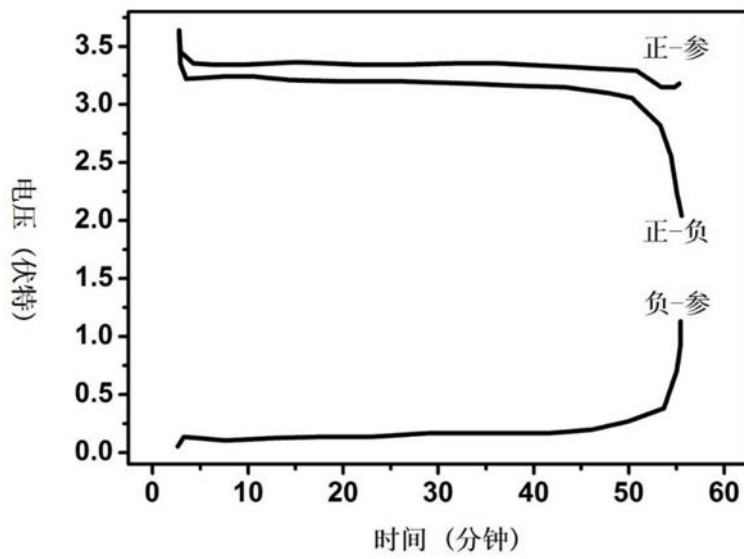


图9

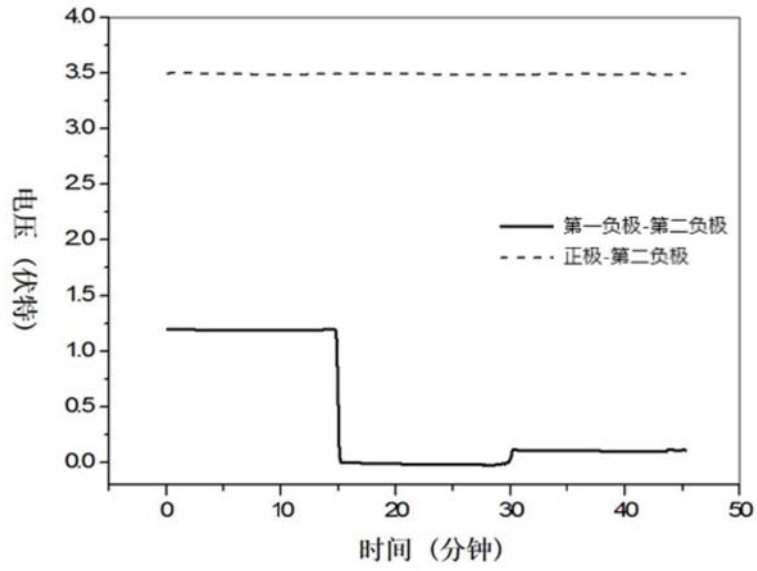


图10

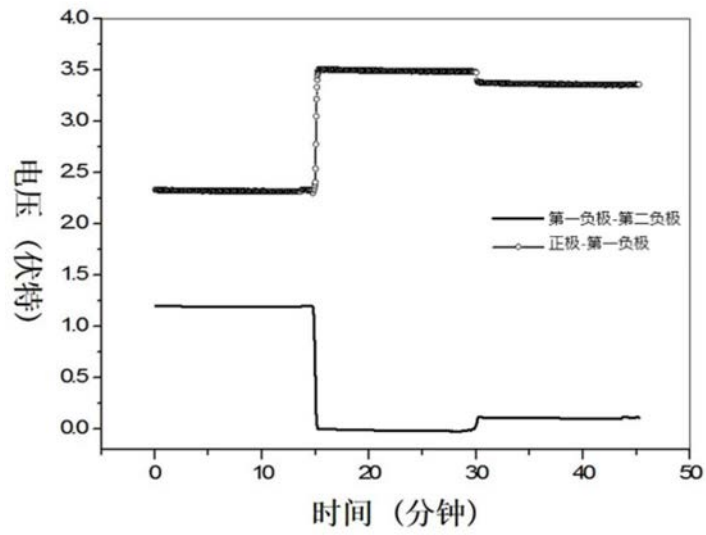


图11