

(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
2020 年 6 月 11 日 (11.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/114050 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/66 (2006.01) **H01M 4/04 (2006.01)**
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/108328
- (22) 国际申请日: 2019 年 9 月 27 日 (27.09.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201811479708.4 2018 年 12 月 5 日 (05.12.2018) CN
- (71) 申请人: 厦门大学 (XIAMEN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国福建省厦门市思明区思明南路
422 号, Fujian 361000 (CN)。
- (72) 发明人: 毛秉伟 (MAO, BingWei); 中国福建省厦
门市思明区思明南路 422 号厦门大学化学化
工学院, Fujian 361000 (CN)。 谷宇 (GU, Yu); 中
国福建省厦门市思明区思明南路 422 号厦大
学化学化工学院, Fujian 361000 (CN)。 徐洪雨
(XU, Hongyu); 中国福建省厦门市思明区思明南
路 422 号厦门大学化学化工学院, Fujian 361000
(CN)。 王卫伟 (WANG, Weiwei); 中国福建省厦
门市思明区思明南路 422 号厦门大学化学化
工学院, Fujian 361000 (CN)。 颜佳伟 (YAN, Jiawei);
中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号厦大
学化学化工学院, Fujian 361000 (CN)。
- (74) 代理人: 厦门市首创君合专利事务所有
限公司 (SHOUCHUANG JUNHE PATENT AGENT
CO., LTD. XIAMEN); 中国福建省厦门市思
明区软件园二期望海路 23 号之三 606
室, Fujian 361012 (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (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))。

(54) Title: LITHIUM METAL SUPPORT, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 金属锂支撑体及其制备方法与应用

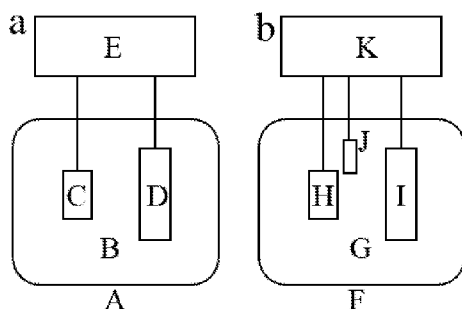


图 1

(57) Abstract: The lithium affinity of the surface a current collector itself is improved, and the full utilization of a high surface area and a high electrochemical activity space is guaranteed, thereby improving the deposition-dissolution behavior of lithium metal on the current collector and greatly improving the electrochemical performance thereof.

(57) 摘要: 提高集流体表面本身的亲锂性, 保证高的表面和高的电化学活性空间的充分利用, 从而改善集流体上金属锂的沉积-溶出行为, 大幅提升其电化学性能。

WO 2020/114050 A1

金属锂支撑体及其制备方法与应用

技术领域

本发明属于电化学技术领域，具体涉及金属锂支撑体及其制备方法与应用。

背景技术

金属锂具有理论比容量高、电极电势低等优点，是理想的高能量密度锂电池体系负极材料。然而，金属锂在充放电过程中极易产生枝晶，可导致电池短路，引发安全问题；同时，反复充放电过程中的体积变化可导致其上的固态电解质界面膜(SEI)发生破裂而暴露新鲜的锂表面，后者与电解液接触发生反应而被消耗，降低金属锂的利用率和电池的库仑效率，这些问题严重阻碍了金属锂负极的实用化进程。

过去的几十年中，人们尝试了诸多方法来抑制锂枝晶的生长，以提高电池的循环效率和安全性。在集流体上制备锂薄膜电极，或直接进行无锂负极上的沉积-溶出，可大幅减少金属锂使用量，也是提高安全性和可操作性的策略，近年来逐渐受到重视。集流体作为高锂利用率锂负极的一个重要组成部分，其表面亲理性对锂的均匀沉积和溶出及锂负极的循环稳定性具有重要影响。集流体有平面构型和三维构型之分。与平面集流体相比，三维集流体具有更高的比表面积，能够降低真实电流密度，抑制锂枝晶的形成，有利于长效循环。事实上，用于锂负极的三维集流体，不仅要有高的比表面积，还应具有高的电化学活性空间，以形成电极-溶液界面，使锂负极循环的得以正常进行。而高的电化学活性空间与集流体表面的亲理性密切相关。

然而，目前针对集流体的研究，微观上，改善表面亲理性大多依赖价格昂贵的亲锂过渡层(如金、银等)，而忽视集流体的晶面取向及其微观结构对金属锂的亲性和成核、生长过程的影响。宏观上，大都注重比表面积的提升，却忽视了电化学活性空间的利用，致使集流体无法发挥高比表面的优势；因此，亟待发展方法，提高集流体表面本身的亲锂性，保证高的表面和高的电化学活性空间的充分利用，从而改善集流体上金属锂的沉积-溶出行为，为集流体上锂薄膜负极和无-锂负极的制备奠定基础，并大幅提升其电化学性能。

参考文献：

Dingchang Lin, Yayuan Liu and Yi Cui, “Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries”, Nature Nanotechnology, 2017, 12, 194 - 206.

发明内容

为了解决现有金属锂支撑体存在的上述不足，本发明的第一目的在于提供一种表面亲锂的金属锂支撑体。

本发明的第二目的在于提供金属锂支撑体的制备方法。

本发明的第三目的在于提供金属锂支撑体的应用。

所述金属锂支撑体的支撑体材质为金属铜或其合金、金属镍或其合金中的至少一种；所述支撑体的表面有亲锂层，所述亲锂层为能够降低锂沉积能垒或提升锂覆盖率的 Cu(100) 择优或 Ni(100) 择优晶面；金属锂支撑体的构型包括平面箔、三维网状、三维泡沫状、三维圆柱等中的至少一种。

所述金属锂支撑体是通过电化学调控结合晶面封盖剂的方法制备而

成的，所述电化学调控是控制电位或电流使支撑体先后溶解和沉积，以获得平整表面，并实现表面上 Cu(100) 择优或 Ni(100) 择优，所述晶面封盖剂为可选择性吸附在 Cu(100) 择优或 Ni(100) 择优晶面的至少一种阴离子、阳离子或分子及其复合体。所述晶面封盖剂可选自氯化钾、氯化钠、盐酸、硫酸钠、硫酸钾、硫酸、聚乙烯吡咯烷酮、十六烷基三甲基氯化铵等中的至少一种。

所述金属锂支撑体的制备方法包括以下步骤：

1) 在电化学池内放入支撑体作为工作电极并注入电抛光液，对工作电极施加阳极电位或阳极电流，发生金属的溶出反应，改变阳极电位或阳极电流以及时间，调节铜的阳极溶出动力学，使工作电极上的支撑体获得相对平整的表面；

在步骤 1) 中，所述支撑体为金属铜或其合金、金属镍或其合金中的至少一种；所述阳极电位可为 1~2V，阳极电流可为 100~300mA/cm²；所述反应的时间可为 15~60s。

2) 步骤 1) 完成后，向电化学池内注入含有晶面封盖剂的电解液，对工作电极施加阴极电位或阴极电流，发生金属的沉积反应，改变阴极电位或阴极电流以及时间，调节铜的沉积过程，在晶面封盖剂下实现支撑体表面的 Cu(100) 或 Ni(100) 取向择优，得金属锂支撑体。

在步骤 2) 中，所述晶面封盖剂可选自氯化钾、氯化钠、盐酸、硫酸钠、硫酸钾、硫酸、聚乙烯吡咯烷酮、十六烷基三甲基氯化铵等中的至少一种；所述阴极电位可为 -0.2~-0.05V，阴极电流可为 -0.1~-0.05mA/cm²；所述反应的时间可为 10~60min。

所制备的金属锂支撑体是一种具有平整、Cu(100)择优或 Ni(100)择优晶面的亲锂支撑体。

所述金属锂支撑体可直接作为无锂负极在锂离子电池中应用，或在电沉积或熔融引锂的方式制备成锂薄膜负极在二次电池中应用，所述二次电池可包括锂离子电池、锂-硫电池、锂-氧电池等中的一种，通常锂离子电池、锂-硫电池、锂-空电池等使用的正极材料、电解液、隔膜都可以在本发明中使用。

本发明具有以下突出的技术效果：

1、首次在原子尺度上通过晶面择优使支撑体表面具有亲理性，确保锂的电沉积均匀平稳的进行，开辟了从表面科学的角度设计金属锂支撑体的新思路。

2、建立了一种简便的电化学调控结合晶面封盖剂使支撑体表面晶面择优的方法，可在各种构型的支撑体表面上获得平整亲锂层。

3、所获得的各种构型的具有平整亲锂层表面的支撑体，可在无需额外引入价格昂贵的金、银等亲锂层的情况下，直接利用电沉积或熔融引锂的方法制备成锂薄膜电极，为进一步发展低成本制备薄膜锂工艺奠定基础。

4、所获得的各种构型具有平整亲锂层表面的支撑体，特别是三维构型的支撑体，可在无需额外引入价格昂贵的亲锂层的情况下，实现集流体表面及空间的充分利用。

5、所获得的各种构型具有平整亲锂层表面的支撑体，可利用电沉积或熔融引锂的方法制备成锂薄膜电极或直接作为无锂电极在二次电池中

使用, 大幅减少金属锂的使用量, 是一种提高二次电池安全性和可操作性的策略。

6、本发明制备方法可拓展至其他金属(如金属钠、金属钾)支撑体体系。

附图说明

图 1 为本发明实现电化学晶面择优方法的装置图。

图 2 为普通铜箔支撑体和根据实施例 2 制备的具有平整亲锂层表面的铜箔支撑体的扫描电镜(SEM)图。在图 2 中, (a) 为普通铜箔支撑体; (b) 为根据实施例 2 制备的具有平整亲锂层表面的铜箔支撑体。

图 3 为普通铜箔支撑体和根据实施例 4 制备的具有平整亲锂层表面的铜箔支撑体在 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 水溶液中的循环伏安图。在图 3 中, (a) 为普通铜箔支撑体; (b) 为根据实施例 4 制备的具有平整亲锂层表面的铜箔支撑体。

图 4 为普通铜箔支撑体和根据实施例 10 制备的具有平整亲锂层表面的铜箔支撑体在 $\text{LiTFSI}/\text{DME-DOL}(1/1, \text{V/V})$ 溶液中的循环伏安图。在图 4 中, (a) 为普通铜箔支撑体; (b) 为根据实施例 10 制备的具有平整亲锂层表面的铜箔支撑体。

图 5 为普通铜网支撑体与根据实施例 17 制备的具有平整亲锂层表面的铜网支撑体直接作为无锂电极使用的性能图。在图 5 中, (a) 为普通铜网支撑体与金属锂电极组成的铜-锂电池在 $4\text{mA cm}^{-2}(1\text{mAh cm}^{-2})$ 下循环库仑效率图; (b) 为根据实施例 17 制备的具有平整亲锂层表面的铜网支撑体与金属锂电极组成的铜-锂电池在 $4\text{mA cm}^{-2}(1\text{mAh cm}^{-2})$ 下循环库仑效

率图。

图 6 为不同锂离子电池的性能图。在图 6 中，(a) 为采用电沉积方式在普通铜箔支撑体上沉积 5mAh cm^{-2} 锂制成锂电极后，该锂电极与磷酸铁锂组成锂离子电池的性能图；(b) 为根据实施例 20 制备的锂离子电池的性能图。

具体实施方式

以下实施例将结合附图对本发明作进一步的说明。

本发明实现金属锂支撑体的电化学池参见图 1，电化学池设有电极室 A，电极室 A 内充有电解液 B，电极室 A 中设有工作电极 C、对电极 D 和参比电极 E，电极室 A 分别与恒电位仪 F 的工作电极 C、对电极 D 和参比电极 E 相连，以控制金属锂支撑体工作电极恒电位或恒电流极化。

以下给出具体实施例，但本发明技术方案不局限于以下所举具体实施方式，还包括各具体实施方式间的任意组合。

实施例 1

金属锂支撑体的制备按如下方式进行：

1) 在电化学池内放入金属铜或金属镍支撑体，作为工作电极；向电化学池内注入电抛光液（通常金属铜和金属镍的电抛光液都可以在本发明中使用），对工作电极施加 $1.0\sim 2.0\text{V}$ 阳极电位或 $100\sim 300\text{mA/cm}^2$ 阳极电流，使其发生金属的溶出反应，反应时间为 $15\sim 60\text{s}$ 。

2) 反应完成后，将上述工作电极上的支撑体取出后用二次水冲洗干净，再次放入电化学池内作为工作电极，将电化学池内电抛光液替换为含有 $1\sim 20\text{mM}$ 晶面封盖剂的 $0.5\sim 2.0\text{M}$ 可溶性金属铜或镍盐电解液；对

上述工作电极施加 $-0.2\sim-0.05\text{V}$ 阴极电位或 $-0.1\sim-0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ 阴极电流,使其发生金属的沉积反应,反应时间为 $10\sim60\text{min}$ 。所述晶面封盖剂可选自氯化钾、氯化钠、盐酸、硫酸钠、硫酸钾、硫酸、聚乙烯吡咯烷酮、十六烷基三甲基氯化铵的一种。

当步骤 1)和 2)完成后即获得具有平整、Cu(100)择优或 Ni(100)择优晶面的亲锂支撑体。

实施例 2

本实施例与实施例 1 不同的是步骤 1)中以铜箔为工作电极,对工作电极施加 2.0V 阳极电位,使其发生金属的溶出反应,反应时间为 15s 。其它与实施例 1 相同。

实施例 3

本实施例与实施例 1 不同的是步骤 1)中以铜网为工作电极,对工作电极施加 1.0V 阳极电位,使其发生金属的溶出反应,反应时间为 60s 。其它与实施例 1 相同。

实施例 4

本实施例与实施例 1 不同的是步骤 1)中以铜箔为工作电极对工作电极施加 1.5V 阳极电位,使其发生金属的溶出反应,反应时间为 40s 。其它与实施例 1 相同。

实施例 5

本实施例与实施例 1 不同的是步骤 1)中以泡沫铜为工作电极,对工作电极施加 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 阳极电流,使其发生金属的溶出反应,反应时间为 60s 。其它与实施例 1 相同。

实施例 6

本实施例与实施例 1 不同的是步骤 1) 中对工作电极施加 300mA/cm² 阳极电流, 使其发生金属的溶出反应, 反应时间为 15s。其它与实施例 1 相同。

实施例 7

本实施例与实施例 1 不同的是步骤 1) 中对工作电极施加 200mA/cm² 阳极电流, 使其发生金属的溶出反应, 反应时间为 30s。其它与实施例 1 相同。

实施例 8

本实施例与实施例 1 不同的是步骤 2) 中含有 1mM 盐酸的 0.5M 硫酸铜电解液。其它与实施例 1~7 之一相同。

实施例 9

本实施例与实施例 1 不同的是步骤 2) 中含有 20mM 氯化钾的 2.0M 硫酸铜电解液。其它与实施例 1~7 之一相同。

实施例 10

本实施例与实施例 1 不同的是步骤 2) 中含有 10mM 氯化钠的 1M 硫酸铜电解液。其它与实施例 1~7 之一相同。

实施例 11

本实施例与实施例 1 不同的是步骤 2) 中对上述工作电极施加 -0.2V 阴极电位, 使其发生金属的沉积反应, 反应时间为 10min。其它与实施例 1~10 之一相同。

实施例 12

本实施例与实施例 1 不同的是步骤 2) 中对上述工作电极施加 -0.05V 阴极电位, 使其发生金属的沉积反应, 反应时间为 60min 。其它与实施例 1~10 之一相同。

实施例 13

本实施例与实施例 1 不同的是步骤 2) 中对上述工作电极施加 -0.1V 阴极电位, 使其发生金属的沉积反应, 反应时间为 30min 。其它与实施例 1~10 之一相同。

实施例 14

本实施例与实施例 1 不同的是步骤 2) 中对上述工作电极施加 $-0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 阴极电流, 使其发生金属的沉积反应, 反应时间为 10min 。其它与实施例 1~10 之一相同。

实施例 15

本实施例与实施例 1 不同的是步骤 2) 中对上述工作电极施加 $-0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ 阴极电流, 使其发生金属的沉积反应, 反应时间为 60min 。其它与实施例 1~10 之一相同。

实施例 16

本实施例与实施例 1 不同的是步骤 2) 中对上述工作电极施加 $-0.07\text{mA}/\text{cm}^2$ 阴极电流, 使其发生金属的沉积反应, 反应时间为 30min 。其它与实施例 1~10 之一相同。

实施例 17

本实施例与实施例 1 不同的是步骤 1) 中以镍箔为工作电极, 对工作电极施加 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 阳极电流, 使其发生金属的溶出反应, 反应时间为

60s; 步骤 2) 中对上述工作电极施加 $-0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ 阴极电流, 使其发生金属的沉积反应, 反应时间为 60min。其它与实施例 1 相同。

实施例 18

本实施例与实施例 1 不同的是步骤 1) 中以泡沫镍为工作电极; 步骤 2) 中含有 10mM 氯化钠的 1M 硫酸镍电解液。其它与实施例 1 或实施例 17 相同。

实施例 19

利用实施例 1~18 或其它实施方式的任意组合制成亲锂支撑体后, 将该支撑体与金属锂组成电池, 以 $1.0\text{M LiTFSI}/\text{DME-DOL}$ (1/1, V/V) 为电解液, Celgard 2400 为隔膜。

实施例 20

利用实施例 1~18 或其它实施方式的任意组合制成亲锂支撑体后, 采用电沉积方式在该支撑体上沉积 5mAh cm^{-2} 锂制成锂薄膜电极, 将该支撑体与磷酸铁锂组成锂离子电池, 以 $1.0\text{M LiPF}_6/\text{EC-DMC-EMC}$ (1/1/1, V/V/V) 为电解液, Celgard 2400 为隔膜。

实施例 21

利用实施例 1~18 或其它实施方式的任意组合制成亲锂支撑体后, 采用电沉积方式在该支撑体上沉积 5mAh cm^{-2} 锂制成锂薄膜电极, 然后将其与硫正极组成锂-硫电池, 以 $1.0\text{M LiTFSI}+0.5\text{M LiNO}_3/\text{DME-DOL}$ (1/1, V/V) 为电解液为电解液, Celgard 2400 为隔膜。

实施例 22

利用实施例 1~18 或其它实施方式的任意组合制成亲锂支撑体后,

采用熔融引锂的方式在该集流体上引入 5mAh cm^{-2} 锂制成锂薄膜电极，然后将其与 Super P 正极组成锂-氧电池，以含有饱和氧的 $1.0\text{M LiTFSI}+0.5\text{M LiNO}_3/\text{DME-DOL (1/1, V/V)}$ 为电解液为电解液, Celgard 2400 为隔膜。

上述实施例的测试结果分析：

图 2 为普通铜箔支撑体和根据实施例 2 制备的具有平整亲锂层表面的铜箔支撑体的扫描电镜 (SEM) 图。在图 2 中，(a) 为普通铜箔支撑体；(b) 为根据实施例 2 制备的具有平整亲锂层表面的铜箔支撑体。从图 2 中可以看出，普通铜箔支撑体表面十分粗糙，而根据实施例 2 制备的亲锂铜箔支撑体表面由大块多面体晶体组成且表面相对平整。

图 3 为普通铜箔支撑体和根据实施例 4 制备的具有平整亲锂层表面的铜箔支撑体在 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 水溶液中的循环伏安图。在图 3 中，(a) 为普通铜箔支撑体；(b) 为根据实施例 4 制备的具有平整亲锂层表面的铜箔支撑体。从图 3 中可以看出，二种铜箔支撑体上在 -0.35V 和 -0.39V 处均出现了二个阴极峰，分别对应于 Pb 在非亲锂 $\text{Cu}(111)$ 晶面和亲锂 $\text{Cu}(100)$ 晶面的欠电位沉积峰。二种支撑体上二阴极峰的电量明显不同，普通铜箔支撑体上 Pb 在非亲锂 $\text{Cu}(111)$ 晶面上的欠电位沉峰更为明显，而根据实施例 4 制备的铜箔支撑体上 Pb 在亲锂 $\text{Cu}(100)$ 晶面上的欠电位沉峰更为明显，说明根据实施例 4 制备的铜箔支撑体形成了明显的亲锂层表面。

图 4 为普通铜箔支撑体和根据实施例 10 制备的具有平整亲锂层表面的铜箔支撑体在 $\text{LiTFSI}/\text{DME-DOL (1/1, V/V)}$ 溶液中的循环伏安图。在图 4 中，(a) 为普通铜箔支撑体；(b) 为根据实施例 10 制备的具有平整亲锂

层表面的铜箔支撑体。从图 4 中可以看出, 普通铜箔支撑体在约 -0.45V 处出现了锂在非亲锂 $\text{Cu}(111)$ 晶面的欠电位沉积峰, 而根据实施例 10 制备的铜箔支撑体在约 -0.6V 处出现了锂在亲锂 $\text{Cu}(100)$ 晶面的欠电位沉积峰, 说明根据实施例 10 制备的铜箔支撑体形成了明显的亲锂层表面。同时, 锂在根据实施例 10 制备的铜箔支撑体上的沉积过电位要明显小于普通铜箔支撑体, 说明具有平整亲锂层表面的铜箔支撑体更有利锂的成核和生长, 有助于后续锂的电沉积均匀平稳的进行。

图 5 为普通铜网支撑体与根据实施例 17 制备的具有平整亲锂层表面的铜网支撑体直接作为无锂电极使用的性能图。在图 5 中, (a) 为普通铜网支撑体与金属锂电极组成的铜-锂电池在 4mA cm^{-2} (1mAh cm^{-2}) 下循环库伦效率图; (b) 为根据实施例 17 制备的具有平整亲锂层表面的铜网支撑体与金属锂电极组成的铜-锂电池在 4mA cm^{-2} (1mAh cm^{-2}) 下循环库伦效率图。从图中可以看出, 普通铜网支撑体上金属锂仅能循环约 35 周、库伦效率仅为 95%, 而根据实施例 17 制备的铜网支撑体上金属锂可稳定循环至少 400 周、库伦效率高达 97%, 这说明具有平整亲锂层表面的支撑体展现出了显著提高的库伦效率和明显加长的循环稳定性。

图 6 为不同锂离子电池的性能图。在图 6 中, (a) 为采用电沉积方式在普通铜箔支撑体上沉积 5mAh cm^{-2} 锂制成锂电极后, 该锂电极与磷酸铁锂组成锂离子电池的性能图; (b) 为根据实施例 20 制备的锂离子电池的性能图。从图 6 中可以看出, 利用普通铜箔支撑体制备锂电极与磷酸铁锂组成锂离子电池后, 该电池仅能循环约 50 周、库伦效率仅为 96.3%, 而根据实施例 20 制备的锂离子电池可稳定循环至少 100 周、库伦效率高

达 99.7%，这说明具有平整亲锂层表面的支撑体制备的薄膜金属锂负极可提升锂离子电池的性能。

工业实用性

本发明提高集流体表面本身的亲锂性，保证高的表面和高的电化学反应空间的充分利用，从而改善集流体上金属锂的沉积-溶出行为，大幅提升其电化学性能，具有良好的工业实用性。

权 利 要 求

1. 金属锂支撑体，其特征在于支撑体材质为金属铜或其合金、金属镍或其合金中的至少一种；所述支撑体的表面有亲锂层。

2. 如权利要求 1 所述金属锂支撑体，其特征在于所述亲锂层为能够降低锂沉积能垒或提升锂覆盖率的 Cu(100) 择优或 Ni(100) 择优晶面。

3. 如权利要求 1 所述金属锂支撑体，其特征在于金属锂支撑体的构型包括平面箔、三维网状、三维泡沫状、三维圆柱中的至少一种。

4. 如权利要求 1~3 所述金属锂支撑体的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

1) 在电化学池内放入支撑体作为工作电极并注入电抛光液，对工作电极施加阳极电位或阳极电流，发生金属的溶出反应，改变阳极电位或阳极电流以及时间，调节铜的阳极溶出动力学，使工作电极上的支撑体获得相对平整的表面；

2) 步骤 1) 完成后，向电化学池内注入含有晶面封盖剂的电解液，对工作电极施加阴极电位或阴极电流，发生金属的沉积反应，改变阴极电位或阴极电流以及时间，调节铜的沉积过程，在晶面封盖剂下实现支撑体表面的 Cu(100) 或 Ni(100) 取向择优，得金属锂支撑体。

5. 如权利要求 4 所述金属锂支撑体的制备方法，其特征在于在步骤 1) 中，所述支撑体为金属铜或其合金、金属镍或其合金中的至少一种。

6. 如权利要求 4 所述金属锂支撑体的制备方法，其特征在于在步骤 1) 中，所述阳极电位为 1~2V，阳极电流为 100~300mA/cm²；所述反应的时间为 15~60s。

7. 如权利要求 4 所述金属锂支撑体的制备方法，其特征在于在步骤 2) 中，所述晶面封盖剂选自氯化钾、氯化钠、盐酸、硫酸钠、硫酸钾、硫酸、聚乙烯吡咯烷酮、十六烷基三甲基氯化铵中的至少一种。

8. 如权利要求 4 所述金属锂支撑体的制备方法，其特征在于在步骤 2) 中，所述阴极电位为 $-0.2 \sim -0.05\text{V}$ ，阴极电流为 $-0.1 \sim -0.05\text{mA/cm}^2$ ；所述反应的时间为 $10 \sim 60\text{min}$ 。

9. 如权利要求 1~3 所述金属锂支撑体作为无锂负极在锂离子电池，或在电沉积或熔融引锂的方式制备成锂薄膜负极在二次电池中应用。

10. 如权利要求 9 所述应用，其特征在于所述二次电池包括锂离子电池、锂-硫电池、锂-氧电池中的一种，通常锂离子电池、锂-硫电池、锂-空电池使用的正极材料、电解液、隔膜均可使用。

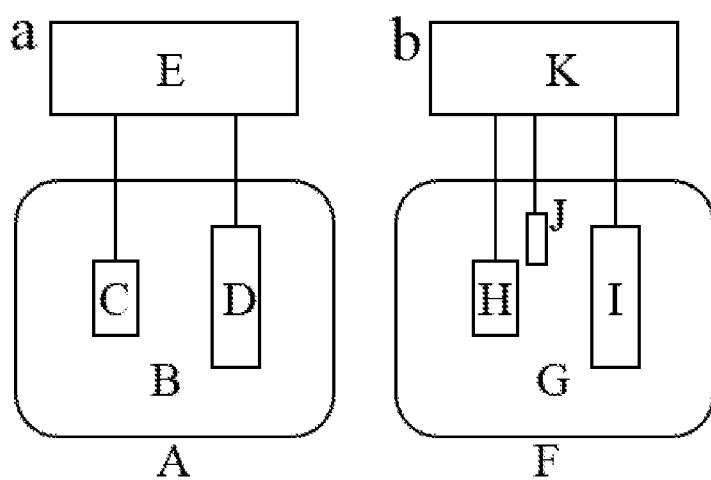


图 1

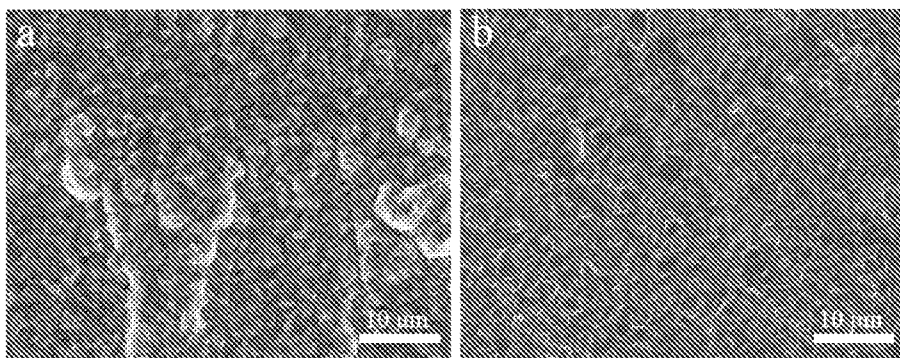


图 2

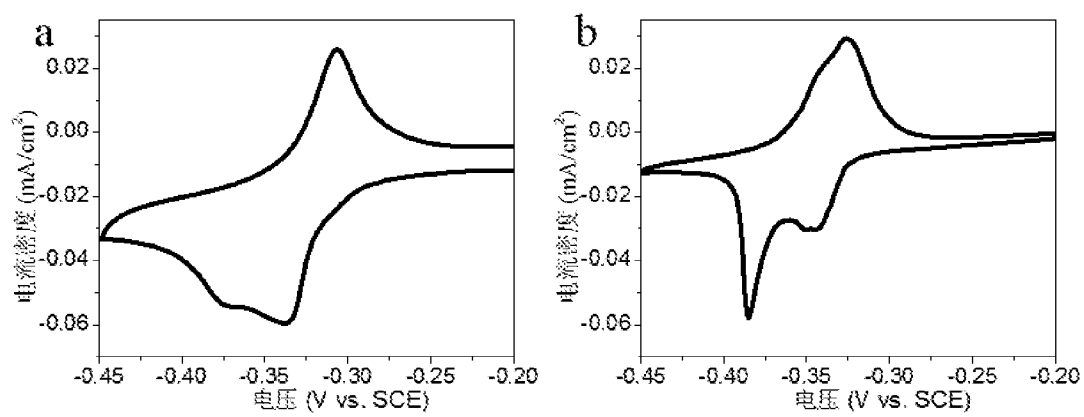


图 3

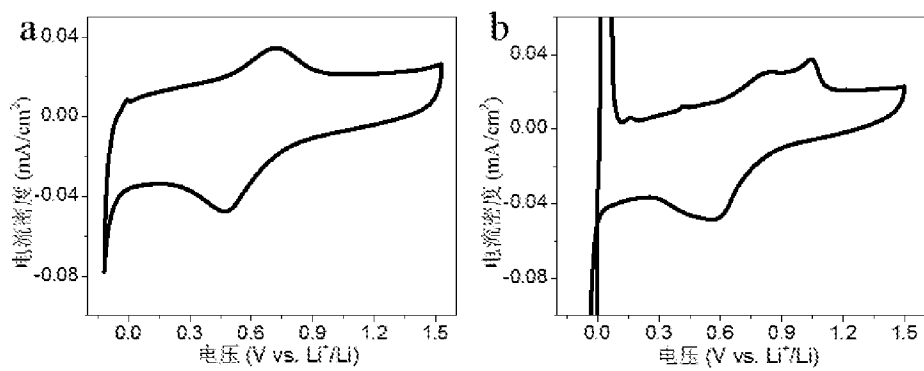


图 4

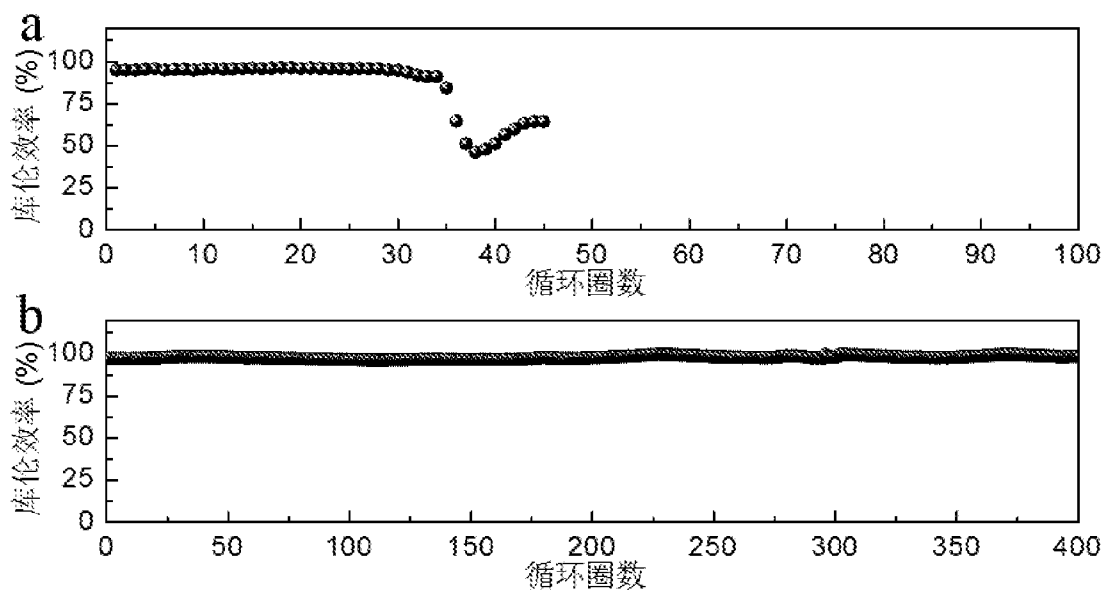


图 5

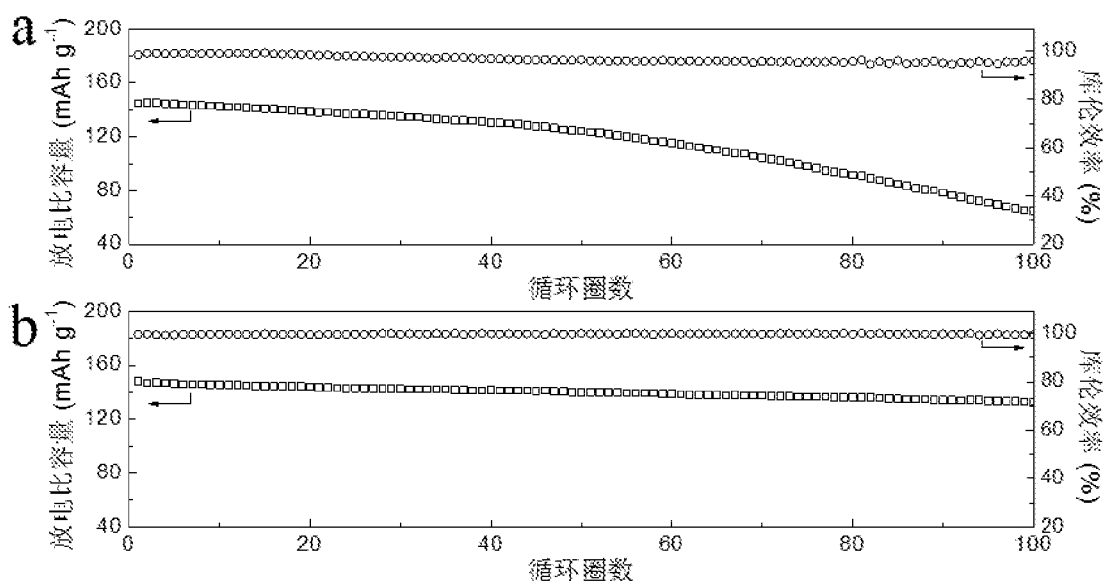


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/108328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/66(2006.01)i; H01M 4/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

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: 铜, 镍, 晶面, 取向, 晶体, 电沉积, 电镀, Copper, Cu, Nickel, Ni, facet, plane, orientation, crystal, electrodeposition, electroplate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	陶逸诗 (TAO, Yishi). "取向铜、镍镀层对键合界面反应的影响 (Effect of Oriented Electroplating Copper And Nickle Layer on The Interface Reaction)" 中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技I辑 (China Master's Theses Full-text Database, Engineering Technology I), No. 02, 15 February 2016 (2016-02-15), ISSN: 1674-0246, main body, pp. 17-21, 25-27, and 30	1-10
X	赵鹏 等 (ZHAO, Peng et al.). "焦磷酸盐体系电沉积铜的择优取向研究 (Texture of Pyrophosphate Electroplated Copper Film)" 材料保护(增刊) (Materials Protection (Supplement)), Vol. 41, No. 10, 31 October 2008 (2008-10-31), ISSN: 1001-1560, pp. 227-229	1-10
X	CN 105603518 A (PEKING UNIVERSITY) 25 May 2016 (2016-05-25) description, paragraphs 0002 and 0005-0008	1-3, 9, 10
X	CN 105714382 A (PEKING UNIVERSITY) 29 June 2016 (2016-06-29) description, paragraphs 0005-0007	1-3, 9, 10
PX	CN 109585855 A (XIAMEN UNIVERSITY) 05 April 2019 (2019-04-05) description, paragraphs 0007-0018	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

17 December 2019

Date of mailing of the international search report

02 January 2020

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/CN2019/108328

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	105603518	A	25 May 2016	CN	105603518	B	21 September 2018
CN	105714382	A	29 June 2016	CN	105714382	B	29 December 2017
CN	109585855	A	05 April 2019	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/108328

A. 主题的分类 H01M 4/66(2006.01)i; H01M 4/04(2006.01)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:铜, 镍, 晶面, 取向, 晶体, 电沉积, 电镀, Copper, Cu, Nickel, Ni, facet, plane, orientation, crystal, electrodeposition, electroplate		
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	陶逸诗, . "取向铜、镍镀层对键合界面反应的影响," 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑, , 第02期, 2016年 2月 15日 (2016 - 02 - 15), ISSN: 1674-0246, , 正文第17-21、25-27、30页	1-10
X	赵鹏 等, . "焦磷酸盐体系电沉积铜的择优取向研究," 材料保护(增刊), , 第41卷, 第10期, 2008年 10月 31日 (2008 - 10 - 31), ISSN: 1001-1560, , 第227-229页	1-10
X	CN 105603518 A (北京大学) 2016年 5月 25日 (2016 - 05 - 25) 说明书第0002、0005-0008段	1-3、9-10
X	CN 105714382 A (北京大学) 2016年 6月 29日 (2016 - 06 - 29) 说明书第0005-0007段	1-3、9-10
PX	CN 109585855 A (厦门大学) 2019年 4月 5日 (2019 - 04 - 05) 说明书第0007-0018段	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 2019年 12月 17日		国际检索报告邮寄日期 2020年 1月 2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 周小沫 电话号码 86-(10)-53961281

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/108328

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	105603518	A	2016年 5月 25日	CN	105603518 B 2018年 9月 21日
CN	105714382	A	2016年 6月 29日	CN	105714382 B 2017年 12月 29日
CN	109585855	A	2019年 4月 5日	无	