



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107123788 B

(45)授权公告日 2019.12.03

(21)申请号 201710202177.3

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2017.03.30

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 4/1395(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107123788 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2017.09.01

CN 102315420 A,2012.01.11,

CN 106159313 A,2016.11.23,

(73)专利权人 中国科学院青岛生物能源与过程研究所

CN 105702919 A,2016.06.22,

CN 106159200 A,2016.11.23,

地址 266101 山东省青岛市崂山区松岭路189号30号信箱

CN 105190969 A,2015.12.23,

WO 2013009429 A1,2013.01.17,

(72)发明人 崔光磊 张舒 王庆富 胡正林 董杉木 徐红霞

US 2005042515 A1,2005.02.24,

审查员 李改

(51)Int.Cl.

H01M 4/134(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

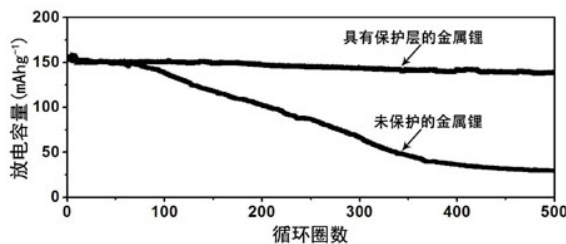
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

一种具有有机无机双重保护层的金属锂负极

(57)摘要

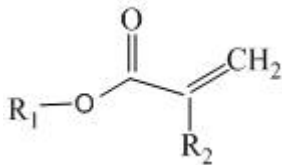
本发明涉及一种具有有机无机双重保护层的金属锂负极。本发明属于电化学技术领域,涉及一种具有有机无机双重保护层的金属锂负极及其在锂二次电池中的应用。该保护层的实质是由含胺基或氰基或硝基或亚硝基的丙烯酸酯中的一种或多种与除上述几类丙烯酸酯外的丙烯酸酯类有机物中的一种或多种以及含氮的小分子化合物中的一种或多种在金属锂负极表面构建有机保护层,同时有机层中含氮部分与金属锂发生反应在界面处原位形成无机保护层,从而形成了有机无机双重保护层。具有该保护层的金属锂负极用于锂电池中,由于有机无机层的协同作用可以有效提升电池的库伦效率,抑制锂枝晶的生长,改善安全问题以及延长循环寿命。



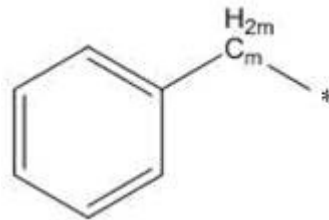
1. 一种具有有机无机双重保护层的金属锂负极,其特征在于,金属锂负极包括活性物质层和保护层,保护层包括有机层和无机层,所述有机层由以下有机物原位聚合生成:包括 α -氰基丙烯酸酯、 α -氨基丙烯酸酯、 α -硝基丙烯酸酯和 α -亚硝基丙烯酸酯中的一种或多种;除上述四类丙烯酸酯外的其他丙烯酸酯类有机物中的一种或多种以及含氮的小分子化合物中的一种或多种;所述除上述四类丙烯酸酯外的其他丙烯酸酯类有机物包括丙烯酸羟乙酯、三缩四乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸 β -羟乙(丙)酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯中的一种或多种;所述含氮的小分子化合物包括丙烯腈、丁二腈、三羟基丙腈、苯胺、己二胺、尿素和丙烯酰胺中的一种或多种;所述无机层为 Li_3N 和 Li_xNO_y 中的一种或者两种, Li_3N 和 Li_xNO_y 是有机层与金属锂接触后发生化学或电化学反应在界面处原位形成的一层无机化合物。

2. 根据权利要求1所述的一种具有有机无机双重保护层的金属锂负极,其特征在于,金属锂负极活性物质层为金属锂或金属锂合金。

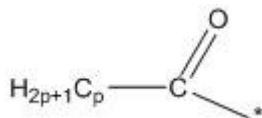
3. 根据权利要求1所述的一种具有有机无机双重保护层的金属锂负极,其特征在于, α -氰基丙烯酸酯、 α -氨基丙烯酸酯、 α -硝基丙烯酸酯和 α -亚硝基丙烯酸酯的结构通式为:



其中, R_1 的结构为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $5 \geq n \geq 1$ 的整数、



, $5 \geq m \geq 0$ 的整数和



, $5 \geq p \geq 1$ 的整数中的一种, R_2 的结构为 CN 、 NH_2 、 NO_2 和 NO 中的一种。

4. 根据权利要求1所述的一种具有有机无机双重保护层的金属锂负极,其特征在于,该保护层的厚度为 1nm - $100\mu\text{m}$ 。

5. 权利要求1所述的一种具有有机无机双重保护层的金属锂负极的制备方法,其步骤如下:将 α -氰基丙烯酸酯、 α -氨基丙烯酸酯、 α -硝基丙烯酸酯和 α -亚硝基丙烯酸酯中的一种或多种、除上述四类丙烯酸酯外的其他丙烯酸酯类有机物中的一种或多种以及含氮的小分子化合物中的一种或多种溶于有机溶剂形成均匀溶液;所述除上述四类丙烯酸酯外的其他丙烯酸酯类有机物包括丙烯酸羟乙酯、三缩四乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸 β -羟乙(丙)酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯中的一种或多种;所述含氮的小分子化合物包括丙烯腈、丁二腈、三羟基丙腈、苯胺、己二胺、尿素和丙烯酰胺中的一种或多种;其中 α -氰基丙烯酸酯、 α -氨基丙烯酸酯、 α -硝基丙烯酸酯和 α -亚硝基丙烯酸酯中的一种或多种所占的比例为 45% - 98% ,除上述四类丙烯酸酯的其他丙烯酸酯类有机物中的一种或多种所占比例为 1% - 45% ,含氮的小分子化

合物中的一种或多种所占比例为1%-10%，在手套箱中将上述溶液采用刮涂、旋涂或喷涂的方法涂覆金属锂负极表面；彻底去除溶剂，得到均匀致密的有机层；同时有机层与金属锂接触后发生化学或电化学反应在界面处原位形成无机层，从而制备得到具有有机无机双重保护层的金属锂负极。

6. 一种锂二次电池，包括正极、负极、电解质，所述的负极为权利要求1 所述的具有有机无机双重保护层的金属锂负极，所述的正极的活性物质为嵌入式化合物正极材料、氧化物正极材料、空气正极或硫正极，所述的电解质为液态电解液、凝胶电解质或固体电解质。

一种具有有机无机双重保护层的金属锂负极

技术领域

[0001] 本发明属于电化学技术领域,涉及一种具有有机无机双重保护层的金属锂负极及其制备方法和在锂二次电池中的应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为目前商用的储能器件,由于其较高的电压和能量密度在生活中得到了广泛的应用。随着移动电子设备的快速发展对电池能量密度的要求也越来越高,同时在电动汽车、智能电网、航空航天等领域对锂离子电池的能量密度、安全性能及循环寿命等要求也提出了挑战。目前传统的锂离子电池已逐渐不能满足社会的需求,因此开发具有高安全性、高能量密度、高使用寿命及低成本的下一代锂电池十分必要。

[0003] 金属锂具有高的容量(理论3860 mAh/g),低的密度(0.59 g/cm³),低的电化学势(-3.04 V vs. 标准氢电极),因此以金属锂作为负极的金属锂二次电池与石墨负极的锂离子电池相比具有电压高能量密度高的优异性能,但是目前金属锂二次电池只在实验室中研究使用在市场上并没有成功应用。制约金属锂二次电池使用和发展的原因主要有以下几点:(1)金属锂的活性较高,几乎与绝大多数的有机溶剂发生反应,从而在金属锂与电解液的界面形成SEI膜,随着反应的进行,SEI膜逐渐增厚,界面阻抗不断增加,库伦效率降低,电池容量衰减;(2)SEI膜不稳定,在脱嵌锂的过程中不断破裂-脱落-再生,消耗金属锂及电解液;(3)锂沉积-脱出过程电流密度分布不均,导致沉积不均匀,形成锂枝晶,造成安全隐患及“死锂”引起不可逆容量的损失。为了抑制锂枝晶的生长提高循环库伦效率,科研工作者已致力于此几十年,提出的解决方案主要集中在界面改性上:在电解液中加入添加剂原位形成致密稳定的SEI膜;在金属锂负极表面进行预处理,采用各种有机或无机的方法修饰金属锂表面;新型的电解质,如离子液体、杂化电解液、固态电解质。H. Ota小组(J. Electrochem. Soc., 2004, 151, A1778-A1788)报导在电解液中添加碳酸亚乙烯酯(VC), VC在循环过程中在金属锂负极表面开环聚合形成稳定的界面,从而改善金属锂的沉积。Aurbach小组(J. Electrochem. Soc., 2009, 156, A694-A702)发现在Li-S电池电解液中添加硝酸锂可以在金属锂负极表面形成稳定致密的SEI膜,从而改善金属锂沉积行为,抑制了飞梭效应,提高了循环性能。添加剂在短期循环中有着明显的作用,但在长期循环后随着添加剂的消耗,SEI的不断脱落-形成,添加剂逐渐失去效用。除此之外,对金属锂电极的表面进行预处理的方法也得到了广泛的研究。专利CN201510589713采用原位处理的方法在金属锂负极表面形成一层Li₃PO₄,方法简单易操作,但形成的保护层容易破碎脱落,仍然无法解决金属锂负极的问题。专利US4359818采用预先制得薄膜钝化层,然后将该钝化层压紧在金属锂上,压紧在金属锂上的方法在循环过程中容易与金属锂发生分离,而且制备薄膜钝化层工艺复杂。专利US5342710利用I₂与聚(2-乙基吡啶)的复合物作为钝化层,使I₂与金属锂反应生成LiI保护层。但这种方法会导致界面的不稳定以及带来杂质和界面离子电导率的降低。固态电解质方面研究包括聚合物固态电解质和无机固态电解质,采用固态的电解质替代目前商用的液态电解液,电解质体系高的杨氏模量可以阻止锂枝晶的穿透,可以解

决枝晶刺穿带来的安全问题。但是目前固态电解质仍然存在着很多问题,对于聚合物固态电解质来说,其离子电导率低、电化学窗口窄、工作温度范围窄,对于无机固态电解质,不仅面临着离子电导率的问题,还需要解决其与电极的界面及长期稳定性问题。

[0004] 综上所述,近几十年来,科研工作者们为了实现金属锂作为负极材料使用已经提出了各种解决方案,均取得了一定的效果,但是都无法从根本上彻底解决锂枝晶的生长、库伦效率低、电池循环性能差的问题,因此,目前发展有效的金属锂电极保护技术成为发展高比容量的金属锂电池的关键。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决金属锂与电解液发生副反应导致金属锂的不均匀沉积,生成锂枝晶,造成库伦效率低循环性能差及安全性问题,本发明提供了一种具有有机无机双重保护层的金属锂负极。

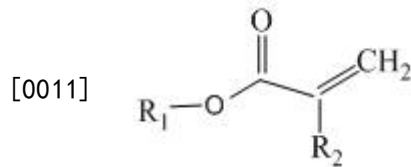
[0006] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

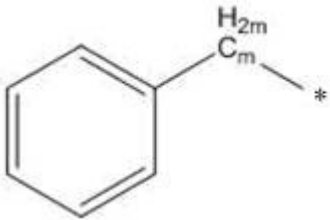
[0007] 一种具有有机无机双重保护层的金属锂负极,其特征在于,金属锂负极包括活性物质层和保护层,保护层包括有机层和无机层。

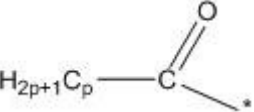
[0008] 所述的金属锂负极活性物质层为金属锂或金属锂合金。

[0009] 所述的有机层由以下有机物原位聚合生成:包括 α -氰基丙烯酸酯、 α -氨基丙烯酸酯、 α -硝基丙烯酸酯和 α -亚硝基丙烯酸酯中的一种或多种;除上述四类丙烯酸酯外的其他丙烯酸酯类有机物中的一种或多种以及含氮的小分子化合物中的一种或多种。

[0010] 所述的 α -氰基丙烯酸酯、 α -氨基丙烯酸酯、 α -硝基丙烯酸酯和 α -亚硝基丙烯酸酯的结构通式为:



[0012] 其中, R_1 的结构为 C_nH_{2n+1} ($5 \geq n \geq 1$ 的整数)、 ($5 \geq m \geq 0$ 的整

数)和  ($5 \geq p \geq 1$ 的整数)中的一种, R_2 的结构为CN、 NH_2 、 NO_2 和NO中的一种。

[0013] 所述的除上述四类丙烯酸酯外的其他丙烯酸酯类有机物包括丙烯酸羟乙酯、三缩四乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸 β -羟乙(丙)酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯中的一种或多种。

[0014] 所述的含氮的小分子化合物包括丙烯腈、丁二腈、三羟基丙腈、苯胺、己二胺、尿素和丙烯酰胺中的一种或多种。

[0015] 所述的无机层为 Li_3N 和 Li_xNO_y 中的一种或者两种, Li_3N 和 Li_xNO_y 是有机层与金属锂接触后发生化学或电化学反应在界面处原位形成的一层无机化合物。

[0016] 所述的保护层的厚度为 1nm – $100\mu\text{m}$ 。

[0017] 一种具有有机无机双重保护层的金属锂负极的制备方法,其步骤如下:将 α -氰基丙烯酸酯、 α -氨基丙烯酸酯、 α -硝基丙烯酸酯和 α -亚硝基丙烯酸酯中的一种或多种、除上述四类丙烯酸酯外的其他丙烯酸酯类有机物中的一种或多种以及含氮的小分子化合物中的一种或多种溶于有机溶剂形成均匀溶液;其中 α -氰基丙烯酸酯、 α -氨基丙烯酸酯、 α -硝基丙烯酸酯和 α -亚硝基丙烯酸酯中的一种或多种所占的比例为45%–98%,除上述四类丙烯酸酯的其他丙烯酸酯类有机物中的一种或多种所占比例为1%–45%,含氮的小分子化合物中的一种或多种所占比例为1%–10%,在手套箱中将上述溶液采用刮涂、旋涂或喷涂的方法涂覆金属锂负极表面;彻底去除溶剂,得到均匀致密的有机层;同时有机层与金属锂接触后发生化学或电化学反应在界面处原位形成无机层,从而制备得到具有有机无机双重保护层的金属锂负极。

[0018] 一种锂二次电池,包括正极、负极、电解质,所述的负极为上述所述的具有有机无机双重保护层的金属锂负极,所述的正极的活性物质为嵌入式化合物正极材料(如 LiCoO_2 , LiFePO_4),氧化物正极材料(如 MnO_2),空气正极或硫正极,所述的电解质为液态电解液,凝胶电解质或固体电解质。

[0019] 本发明所具有的优点:

[0020] 本发明利用有机物在金属锂表面原位聚合形成有机保护层,同时有机层中的含氮部分同金属锂发生反应在界面处形成致密稳定且具有较高离子电导率的 Li_3N 、 Li_xNO_y 无机保护层,从而实现了在金属锂表面的有机无机双重保护。该保护层的无机内层均匀致密且具有高离子电导率,可以有效均匀锂离子的沉积和阻止电解液与金属锂的直接接触,有机外层具有高粘附力不易脱落,而且其高的杨氏模量可以有效抑制锂枝晶的生长。有机外层不仅可以隔绝电解液对金属锂负极的侵蚀,又可以有效的防止无机内层的破裂脱落,从而提供稳定的界面,同时又具有高锂离子电导率有利于锂离子的均匀沉积。本发明提供的一种具有有机无机双重保护层的金属锂负极,一方面阻止金属锂与电解液的反应,另一方面也有利于金属锂的均匀沉积,有效提高了库伦效率,抑制了锂枝晶的生长,从而提高了电池的循环性能和安全性能。

附图说明

[0021] 图1 将未保护的金属锂负极(a) (b) 与实施例1中具有保护层的金属锂负极(c) (d) 放入 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}(1:1)$ 电解液中浸泡七天之后的表面形貌。

[0022] 图2电池的阻抗随时间变化的曲线,未保护的金属锂负极(a);实施例2中具有保护层的金属锂负极(b)。

[0023] 图3未保护的金属锂(a)和实施例5中具有保护层的金属锂(b)作为电极的电池的恒流充放电曲线,电流密度为 1mAcm^{-1} 。

[0024] 图4 以 LiFePO_4 为正极,以 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}(1:1)$ 为电解液,以未保护的金属锂为负极以及实施例7中具有保护层的金属锂为负极的电池的循环性能。

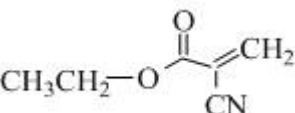
[0025] 图5 以 LiFePO_4 为正极,以 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}(1:1)$ 为电解液,循环150周之后的表面及

截面SEM图。未保护的金属锂负极(a)(b)；实施例1中具有保护层的金属锂负极(c)(d)。

具体实施方式

[0026] 为了使本发明的目的、技术方案、优点等更加清楚明白，以下结合具体实施例，对本发明进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

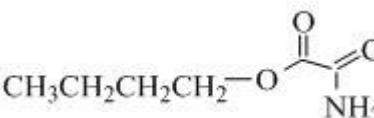
[0027] 实施例1

[0028] 将0.6 g 、0.39 g 甲基丙烯酸乙酯及10 mg 三羟基丙腈溶于

10 mL 丙酮溶液中，常温密封搅拌6 h使其完全溶解后形成均匀溶液。在手套箱中将溶液均匀刮涂在金属锂片的表面，在表面羟基的作用下酯类发生聚合形成有机层，然后在手套箱中干燥10 h彻底去除丙酮，同时聚合物和三羟基丙腈与金属锂接触后在界面处生成一层含Li₃N、Li_xNO_y的无机层，这样在金属锂负极的表面形成了有机无机双重保护层。

[0029] 以LiFePO₄为正极，以LiPF₆/EC:DMC(1:1)为电解液，以未保护的金属锂和具有保护层的金属锂作为负极装配电池。电池性能见表1。

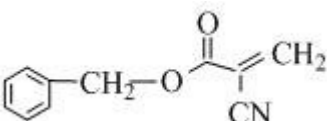
[0030] 实施例2

[0031] 将0.8 g 、0.19 g 甲基丙烯酸缩水甘油酯及10 mg

丁二腈溶于10 mL 丙酮溶液中，常温密封搅拌6 h使其完全溶解后形成均匀溶液。在手套箱中将溶液均匀喷涂在金属锂片的表面，在表面羟基的作用下发生聚合形成聚合物膜，然后在手套箱中干燥10 h彻底去除丙酮，同时聚合物和丁二腈与金属锂接触后在界面处生成一层含Li₃N、Li_xNO_y的无机层，这样在金属锂负极的表面形成了有机无机双重保护层。

[0032] 以LiCoO₂为正极，以LiPF₆/EC:DMC(1:1)为电解液，以未保护的金属锂和具有保护层的金属锂作为负极装配电池。电池性能见表2。

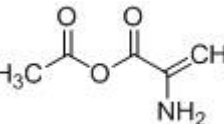
[0033] 实施例3

[0034] 将0.58 g 、0.4 g 甲基丙烯酸甲酯及20 mg 尿素溶于10

mL 丙酮溶液中，常温密封搅拌6 h使其完全溶解后形成均匀溶液。在手套箱中将溶液均匀刮涂在金属锂片的表面，在表面羟基的作用下发生聚合形成聚合物膜，然后在手套箱中干燥10 h彻底去除丙酮，同时聚合物与金属锂接触后在界面处生成一层含Li₃N、Li_xNO_y的无机层，这样在金属锂负极的表面形成了有机无机双重保护层。

[0035] 以S为正极，以LiTFSI/DOL:DME(1:1)为电解液，以未保护的金属锂和具有保护层的金属锂作为负极装配电池。电池性能见表3。

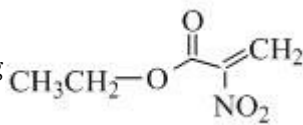
[0036] 实施例4

[0037] 将0.52 g 、0.45 g 甲基丙烯酸2-乙基己酯及30 mg 己二胺溶于

10 mL 二甲醚(DME)溶液中,常温密封搅拌6 h使其完全溶解后形成均匀溶液。在手套箱中将溶液均匀喷涂在金属锂片的表面,在表面羟基的作用下发生聚合形成聚合物膜,然后在手套箱中干燥10 h彻底去除DME,同时聚合物和己二胺与金属锂接触后在界面处生成一层含 Li_3N 、 Li_xNO_y 的无机层,这样在金属锂负极的表面形成了有机无机双重保护层。

[0038] 以 O_2 为正极,以LiTFSI/TEGDME为电解液,以未保护的金属锂和具有保护层的金属锂作为负极装配电池。电池性能见表4。

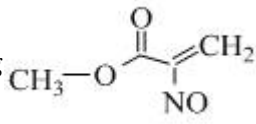
[0039] 实施例5

[0040] 将0.6 g 、0.36 g 二缩四乙醇二甲基丙烯酸酯及40 mg 丙烯

腈溶于10 mL DME溶液中,常温密封搅拌6 h使其完全溶解后形成均匀溶液。在手套箱中将溶液均匀喷涂在金属锂片的表面,在表面羟基的作用下发生聚合形成聚合物膜,然后在手套箱中干燥10 h彻底去除DME,同时聚合物和丙烯腈与金属锂接触后在界面处生成一层含 Li_3N 、 Li_xNO_y 的无机层,这样在金属锂负极的表面形成了有机无机双重保护层。

[0041] 以 LiMn_2O_4 为正极,以 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ (1:1)为电解液,以未保护的金属锂和具有保护层的金属锂作为负极装配电池。电池性能见表5。

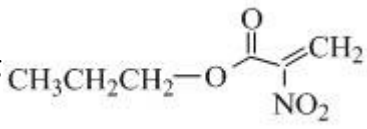
[0042] 实施例6

[0043] 将0.5 g 、0.45 g 甲基丙烯酸丁酯和50 mg 苯胺溶于10 mL DME

溶液中,常温密封搅拌6 h使其完全溶解后形成均匀溶液。在手套箱中将溶液均匀喷涂在金属锂片的表面,在表面羟基的作用下发生聚合形成聚合物膜,然后在手套箱中干燥10 h彻底去DME,同时聚合物和苯胺与金属锂接触后在界面处生成一层含 Li_3N 、 Li_xNO_y 的无机层,这样在金属锂负极的表面形成了有机无机双重保护层。

[0044] 以 LiFePO_4 为正极,以 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ (1:1)为电解液,以未保护的金属锂和具有保护层的金属锂作为负极装配电池。电池性能见表6。

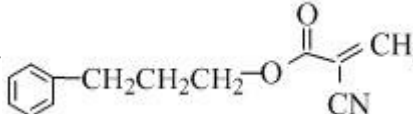
[0045] 实施例7

[0046] 将0.95 g 、0.04 g 甲基丙烯酸丁酯及10 mg 丁二腈溶于

5 mL DME溶液中,常温密封搅拌6 h使其完全溶解后形成均匀溶液。在手套箱中将溶液均匀喷涂在金属锂片的表面,在表面羟基的作用下发生聚合形成聚合物膜,然后在手套箱中干燥10 h彻底去除DME,同时聚合物和丁二腈与金属锂接触后在界面处生成一层含 Li_3N 、 Li_xNO_y 的无机层,这样在金属锂负极的表面形成了有机无机双重保护层。

[0047] 以 LiFePO_4 为正极,以 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ (1:1)为电解液,以未保护的金属锂和具有保护层的金属锂作为负极装配电池。电池性能见表7。

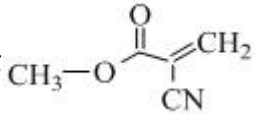
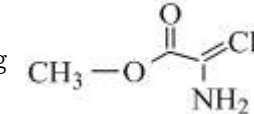
[0048] 实施例8

[0049] 将0.5 g  0.45 g 甲基丙烯酸丁酯及50 mg 尿素溶于

10 mL DME溶液中,常温密封搅拌6 h使其完全溶解后形成均匀溶液。在手套箱中将溶液均匀喷涂在金属锂片的表面,在表面羟基的作用下发生聚合形成聚合物膜,然后在手套箱中干燥10 h彻底去除DME,同时聚合物和尿素与金属锂接触后在界面处生成一层含Li₃N、Li_xNO_y的无机层,这样在金属锂负极的表面形成了有机无机双重保护层。

[0050] 以S为正极,以LiTFSI/DOL:DME(1:1)为电解液,以未保护的金属锂和具有保护层的金属锂作为负极装配电池。电池性能见表8。

[0051] 实施例9

[0052] 将0.5 g 、0.3 g 、0.19 g 苯胺及10 mg 三羟

基丙腈溶于10 mL 丙酮溶液中,常温密封搅拌6 h使其完全溶解后形成均匀溶液。在手套箱中将溶液均匀刮涂在金属锂片的表面,在表面羟基的作用下发生聚合形成聚合物膜,然后在手套箱中干燥10 h彻底去除丙酮,同时聚合物和苯胺与金属锂接触后在界面处生成一层含Li₃N、Li_xNO_y的无机层,这样在金属锂负极的表面形成了有机无机双重保护层。

[0053] 以Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂为正极,以LiPF₆/EC:DMC(1:1)为电解液,以未保护的金属锂和具有保护层的金属锂作为负极装配电池。电池性能见表9。

[0054] 表1:

负极	循环倍率	循环次数	容量保持率 (%)	库伦效率 (%)
未保护的金属锂负极	2C	500	5.0	84.1
具有保护层的金属锂负极	2C	500	93.5	99.2

[0056] 表2:

[0057]

负极	循环倍率	循环次数	容量保持率 (%)	库伦效率 (%)
未保护的金属锂负极	2C	300	7.3	89.4
具有保护层的金属锂负极	2C	300	94.2	99.3

[0058] 表3:

[0059]

负极	循环倍率	循环次数	容量保持率 (%)	库伦效率 (%)
未保护的金属锂负极	0.5C	300	29.3	90.7
具有保护层的金属锂负极	0.5C	300	90.3	99.5

[0060] 表4:

[0061]

负极	截止容量 (mAh/g)	循环次数	终止电压
未保护的金属锂负极	1000	100	2.1V
具有保护层的金属锂负极	1000	100	2.6V

[0062] 表5:

[0063]

负极	循环倍率	循环次数	容量保持率 (%)	库伦效率 (%)
未保护的金属锂负极	1C	200	72.5	79.2
具有保护层的金属锂负极	1C	200	93.5	99.2

[0064] 表6:

[0065]

负极	循环倍率	循环次数	容量保持率 (%)	库伦效率 (%)
未保护的金属锂负极	2C	500	7.2	84.5
具有保护层的金属锂负极	2C	500	94.3	99.1

[0066] 表7:

[0067]

负极	循环倍率	循环次数	容量保持率 (%)	库伦效率 (%)
未保护的金属锂负极	2C	500	6.7	76.1
具有保护层的金属锂负极	2C	500	94.5	98.9

[0068] 表8:

负极	循环倍率	循环次数	容量保持率 (%)	库伦效率 (%)
未保护的金属锂负极	0.5C	300	28.6	91.7
具有保护层的金属锂负极	0.5C	300	89.8	99.2

[0069] 表9:

负极	循环倍率	循环次数	容量保持率 (%)	库伦效率 (%)
未保护的金属锂负极	2C	300	7.2	84.1
具有保护层的金属锂负极	2C	300	92.6	97.5

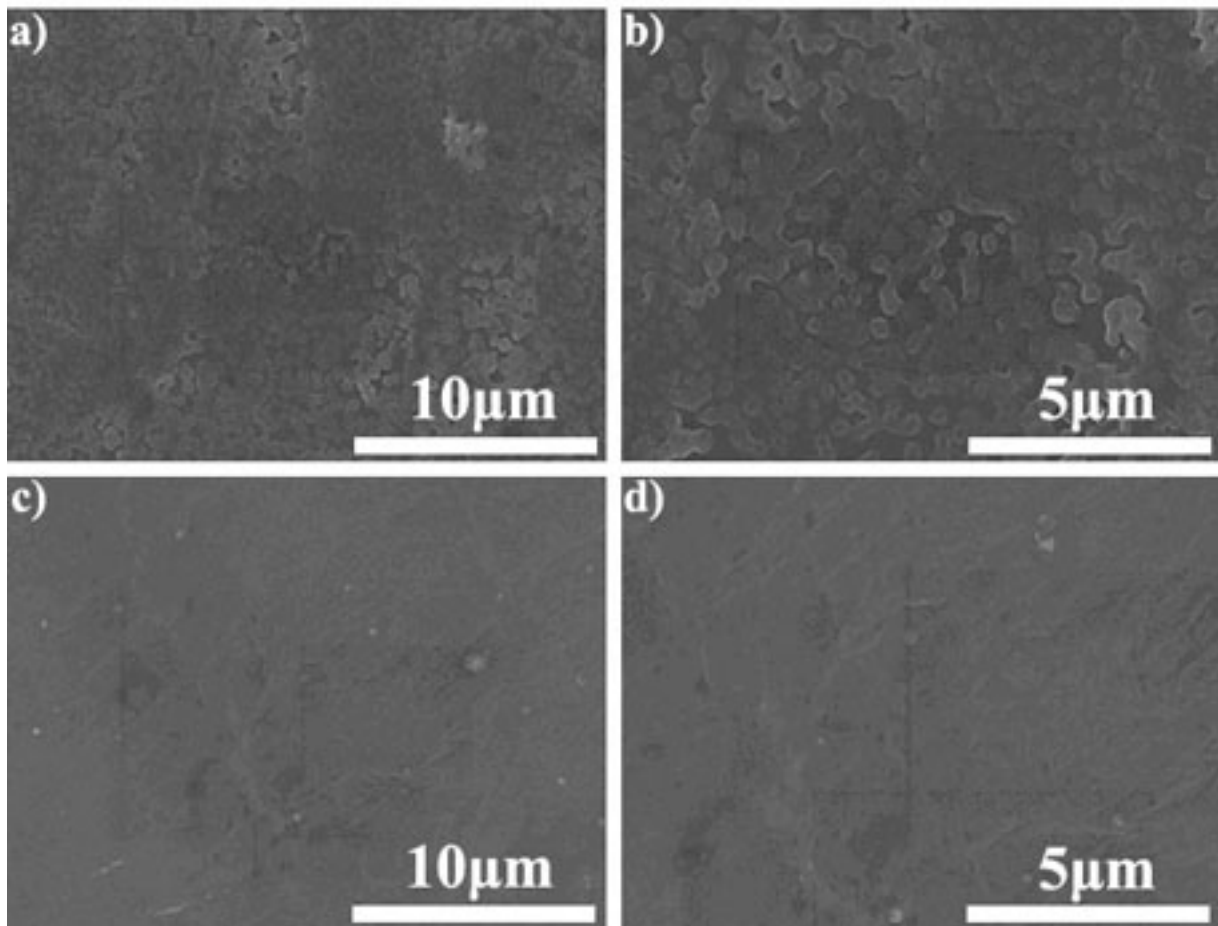


图1

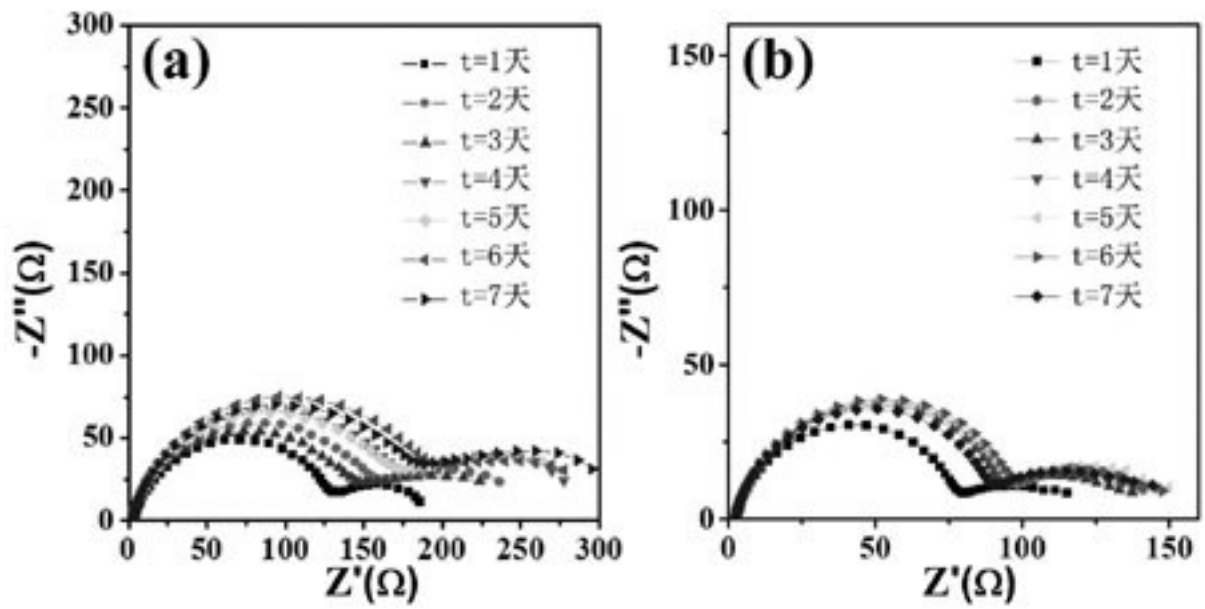


图2

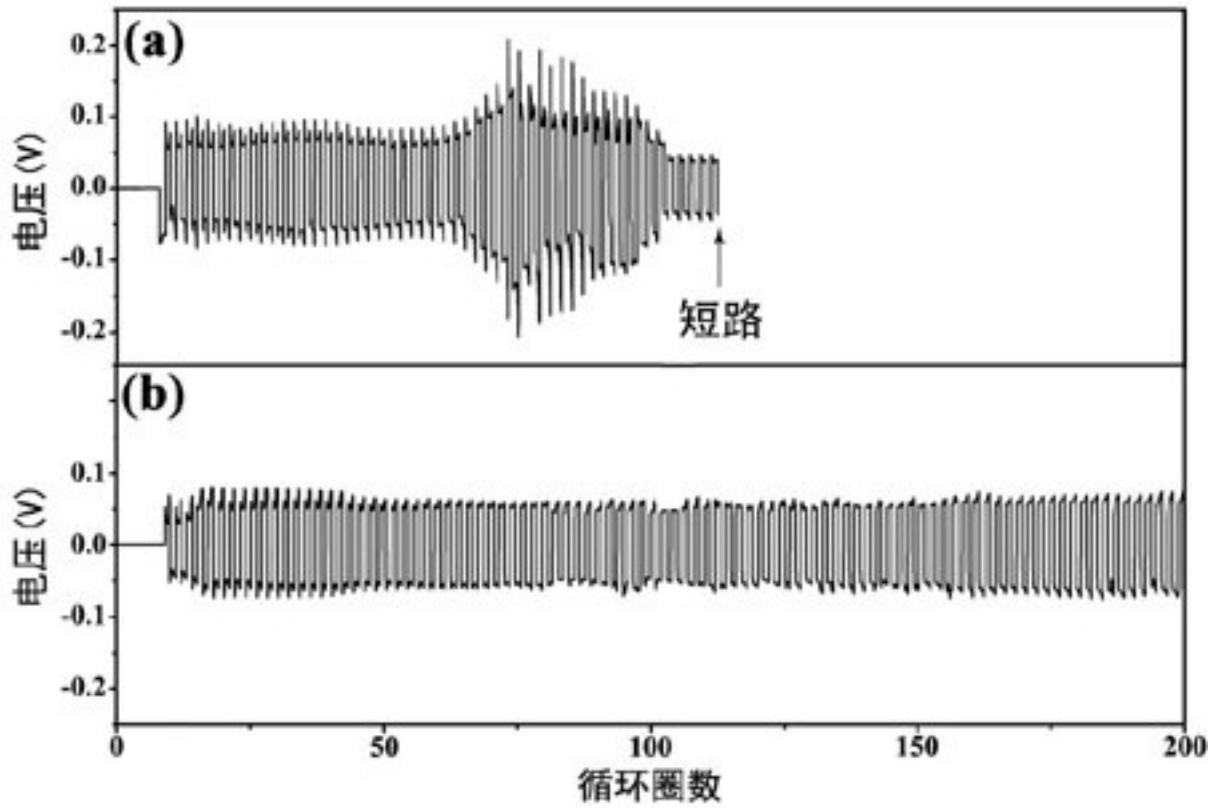


图3

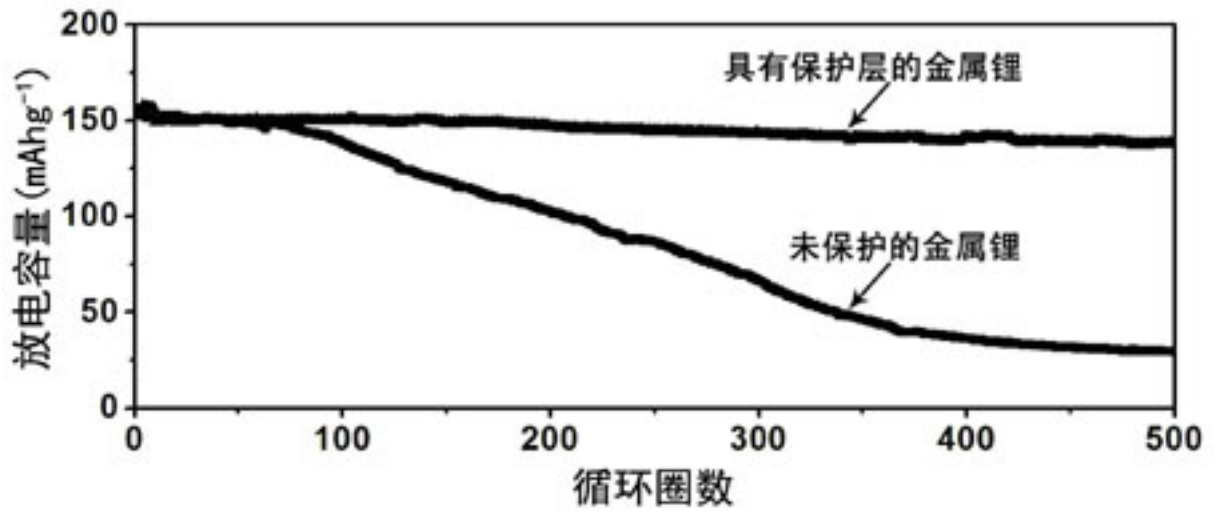


图4

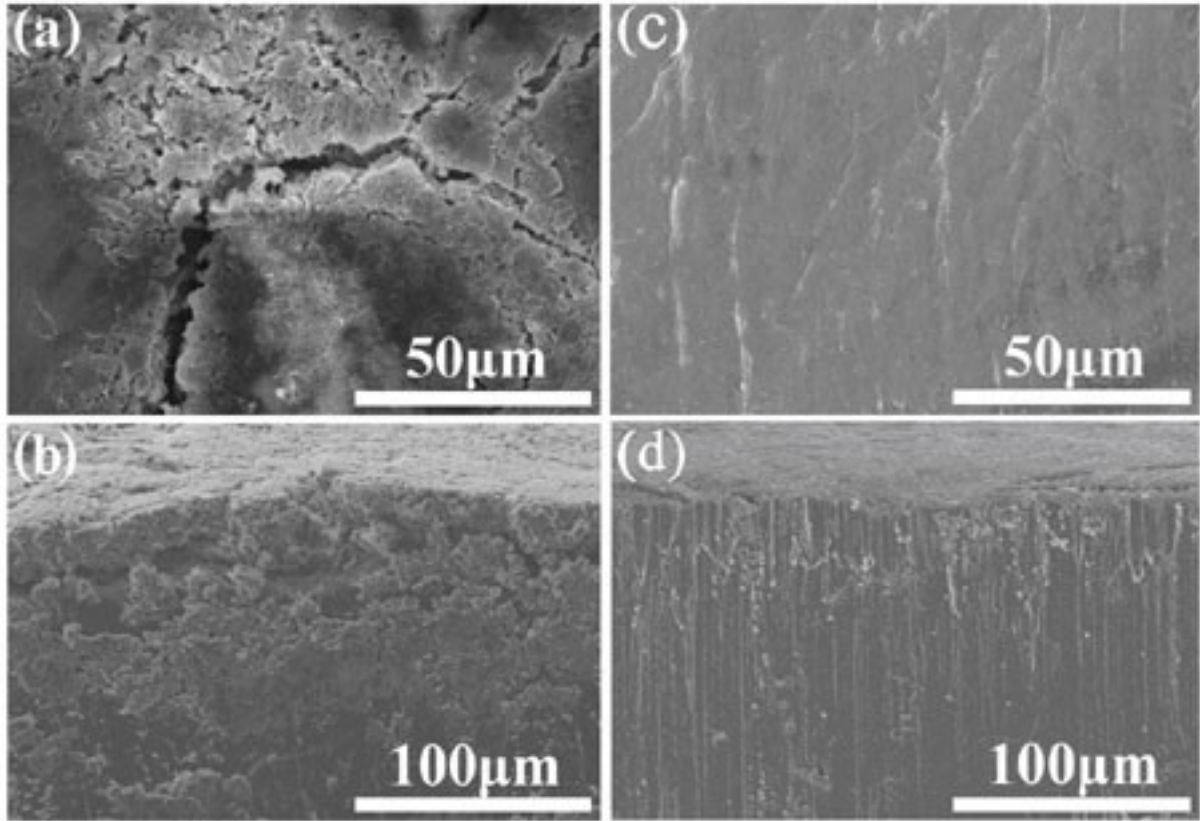


图5