(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103181002 B
(45)授权公告日 2016.07.13

(21)申请号 201180050682.1
(22)申请日 2011.10.13
(30)优先权数据
10-2010-0101862 2010.10.19 KR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.04.19
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2011/007625 2011.10.13
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/053773 KO 2012.04.26
(73)专利权人 株式会社 LG 化学
地址 韩国首尔
(72)发明人 权友涵 金帝映 申宪澈 金奇泰 李相英
(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
代理人 陈海涛 穆德骏
(51)Int.Cl.
H01M 4/04(2006.01)
H01M 4/64(2006.01)
H01M 10/0565(2006.01)
H01M 10/05(2006.01)
(56)对比文件
WO 2010076975 A2,2010.07.08,
US 2002006548 A1,2002.01.17,
JP 2006260886 A,2006.09.28,
CN 1601801 A,2005.03.30,
US 2010015514 A1,2010.01.21,
审查员 尹朝丽

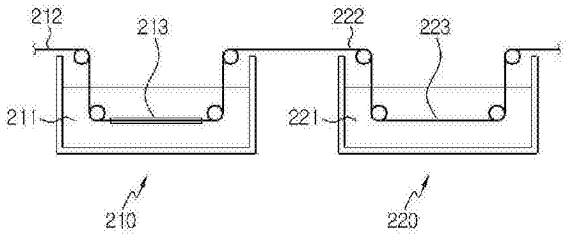
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

线缆型二次电池的负极及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种制造具有固体电解质层的线缆型二次电池的负极的方法，所述方法包括：(S1)准备负极活性材料的水溶液；(S2)通过将具有预定形状的水平横断面并纵向延伸的作为集电器的核浸入所述水溶液中，然后施加电流以在所述核的表面上形成所述负极活性材料的多孔壳来制备负极；以及(S3)通过将所述负极穿过固体电解质溶液在所述负极的表面上形成固体电解质层。所述负极的接触面积高，从而提高锂离子的迁移率，由此提高电池的性能。此外，所述负极能够减轻电池中的应力和压力如在充电和放电期间发生的体积膨胀，由此防止电池变形并确保电池的稳定性。



CN 103181002 B

1.一种制造具有固体电解质层的线缆型二次电池的负极的方法，所述方法包括：

准备负极活性材料的水溶液；

通过将具有预定形状的水平横断面并纵向延伸的作为集电器的核浸入所述水溶液中，然后施加电流以在所述核的表面上形成所述负极活性材料的多孔壳来制备负极；以及

通过在将所述负极穿过固体电解质溶液的同时利用固体电解质对所述多孔壳的孔进行填充而在所述负极的表面上形成固体电解质层，

其中所述多孔壳的孔径为10μm～150μm。

2.如权利要求1所述的制造线缆型二次电池的负极的方法，其中所述负极活性材料的水溶液包含选自如下材料中的任意一种或它们的混合物：Si、Sn、Li、Zn、Mg、Cd、Ce、Ni、Fe及它们的氧化物。

3.如权利要求1所述的制造线缆型二次电池的负极的方法，其中所述集电器由如下材料制成：不锈钢，铝，钛，银，钯，镍，铜，或经钛、银、钯、镍或铜进行表面处理的不锈钢。

4.如权利要求1所述的制造线缆型二次电池的负极的方法，其中所述集电器具有聚合物核和形成在所述聚合物核的表面上的金属涂层。

5.如权利要求4所述的制造线缆型二次电池的负极的方法，其中所述聚合物核由选自如下材料中的任意一种聚合物或它们的混合物形成：聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚氮化硫、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酸酯和聚四氟乙烯(PTFE)。

6.如权利要求4所述的制造线缆型二次电池的负极的方法，其中所述金属涂层由选自如下材料中的任意一种金属或它们的混合物形成：银、钯、镍和铜。

7.如权利要求1所述的制造线缆型二次电池的负极的方法，其中所述固体电解质包含选自如下材料中的任意一种电解质：

聚环氧乙烷(PEO)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、PVdF-六氟丙烯(HFP)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯腈(PAN)或聚乙酸乙烯酯(PVAc)的胶凝聚合物电解质；

PEO、聚环氧丙烷(PPO)、聚乙烯亚胺(PEI)、聚硫化乙烯(PES)或PVAc的固体聚合物电解质；以及

琥珀腈的塑性晶体电解质。

8.如权利要求1所述的制造线缆型二次电池的负极的方法，其中所述固体电解质溶液还包含锂盐。

9.如权利要求8所述的制造线缆型二次电池的负极的方法，其中所述锂盐为选自如下材料中的任意一种或它们的混合物：$LiCl$、$LiBr$、LiI、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiB_{10}Cl_{10}$、$LiPF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、CH_3SO_3Li、CF_3SO_3Li、$(CF_3SO_2)_2NLi$、氯硼烷锂、低级脂族碳酸锂和四苯基硼酸锂。

10.一种线缆型二次电池的负极，包含：

具有预定形状的水平横断面并纵向延伸的作为集电器的核；

通过利用负极活性材料对所述核的表面进行涂布而形成的多孔壳；以及

通过利用固体电解质对所述多孔壳的孔进行填充而形成的固体电解质层，

其中所述多孔壳的孔径为10μm～150μm。

11.如权利要求10所述的线缆型二次电池的负极，其中所述多孔壳的孔隙率为60％～

95%。

12.如权利要求10所述的线缆型二次电池的负极，其中所述多孔壳的表面积为$8\times10^4cm^2/g$～$5\times10^5cm^2/g$。

13.如权利要求10所述的线缆型二次电池的负极，其中所述负极活性材料包含选自如下材料中的任意一种或它们的混合物：Si、Sn、Li、Zn、Mg、Cd、Ce、Ni、Fe及它们的氧化物。

14.一种线缆型二次电池，包含：权利要求10～13中任一项的负极。

线缆型二次电池的负极及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制造适用于线缆型二次电池的负极的方法和一种包含所述负极的线缆型二次电池。

背景技术

[0002] 本申请要求于2010年10月19日在韩国提交的韩国专利申请10-2010-0101862号的优先权，通过参考将其完整内容并入本文中。

[0003] 二次电池为能够以化学形式储存能量并在需要时能够转化成电能以产生电力的装置。也将所述二次电池称作充电电池，这是因为其能够反复再充电。普通的二次电池包括铅蓄电池、NiCd电池、NiMH蓄电池、Li离子电池、Li离子聚合物电池等。当与一次性原电池相比时，二次电池不仅是经济更高效的，且是环境更友好的。

[0004] 目前将二次电池用于需要低电力的应用，如用于车辆启动的设备、移动器件、工具、不间断电源等。近来，随着无线通信技术的发展导致移动器件开始普及，甚至导致多种常规器件的可移动化，对二次电池的需求急剧增加。还将二次电池用于环境友好的下一代车辆如混合动力车辆和电动车辆中，以降低成本和重量并提高车辆的寿命。

[0005] 通常，二次电池具有圆柱形、棱柱形或袋形。这与二次电池的制造方法相关，其中将由负极、正极和隔膜构成的电极组件安装在圆柱形或棱柱形金属壳或铝层压片的袋形壳中，且在所述壳中填充电解质。因为在这种方法中电极组件需要预定的安装空间，所以二次电池的圆柱形、棱柱形或袋形对于各种形状的移动器件的开发是一种限制。因此，需要具有形状适应的新结构的二次电池。为了满足这种需要，已经提出，开发长度与横断面的直径之比非常大的柔性线性二次电池，下文中称作线缆型二次电池。

[0006] 然而，柔性线缆型二次电池由于其结构特征而频繁经历外部物理冲击，这会导致短路。此外，当将Si或Sn用作负极活性材料时，所述活性材料会因为由于重复充电和放电造成的电极的膨胀和收缩而脱落。由此，线缆型二次电池的性能会比普通二次电池劣化得更严重。

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 因此，本发明的目的是提供一种具有孔结构的锂二次电池的负极及其制造方法，所述负极的电化学反应性优异并能够减轻电池内的应力和压力。

[0009] 技术方案

[0010] 制造具有固体电解质层的线缆型二次电池的负极的方法可包括：准备负极活性材料的水溶液；通过将具有预定形状的水平横断面并纵向延伸的作为集电器的核浸入所述水溶液中，然后施加电流以在所述核的表面上形成所述负极活性材料的多孔壳来制备负极；以及通过将所述负极穿过固体电解质溶液在所述负极的表面上形成固体电解质层。

[0011] 所述负极活性材料可包含选自如下材料中的任意一种或它们的混合物：Si、Sn、

Li、Zn、Mg、Cd、Ce、Ni、Fe及它们的氧化物。

[0012] 所述集电器可由如下材料制成：不锈钢，铝，钛，银，钯，镍，铜，或经钛、银、钯、镍或铜进行表面处理的不锈钢。

[0013] 此外，所述集电器可具有聚合物核和形成在所述聚合物核的表面上的金属涂层。

[0014] 优选地，所述聚合物核由选自聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚氮化硫、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酸酯和聚四氟乙烯(PTFE)中的任意一种聚合物或它们的混合物形成，且所述金属涂层由选自银、钯、镍和铜中的任意一种金属或它们的混合物形成。

[0015] 所述固体电解质可以为选自如下材料中的任意一种电解质：聚环氧乙烷(PEO)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、PVdF-六氟丙烯(HFP)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯腈(PAN)或聚乙酸乙烯酯(PVAc)的胶凝聚合物电解质；PEO、聚环氧丙烷(PPO)、聚乙烯亚胺(PEI)、聚硫化乙烯(PES)或PVAc的固体聚合物电解质；以及琥珀腈的塑性晶体电解质。

[0016] 优选地，所述固体电解质溶液还包含锂盐，且所述锂盐可以为LiCl、LiBr、LiI、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiB_{10}Cl_{10}$、$LiPF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、CH_3SO_3Li、CF_3SO_3Li、$(CF_3SO_2)_2NLi$、氯硼烷锂、低级脂族碳酸锂或四苯基硼酸锂。

[0017] 此外，本发明的线缆型二次电池的负极可包含具有预定形状的水平横断面并纵向延伸的作为集电器的核、通过利用负极活性材料对所述核的表面进行涂布而形成的多孔壳以及通过利用固体电解质对所述多孔壳的孔进行填充而形成的固体电解质层。

[0018] 优选地，所述多孔壳的孔径为10～150μm，且孔隙率为60～95%。此外，所述多孔壳的表面积优选为8×10^4～$5\times10^5 cm^2/g$。

[0019] 可将本发明的多孔负极用于锂二次电池、尤其是线缆型二次电池中。

[0020] 有益效果

[0021] 根据上述教导，通过本发明的制造方法制造的负极因其孔结构而能够吸收震动，并由此抵抗诸如翘曲的外部物理冲击，从而防止短路。此外，当将Si或Sn用作负极活性材料时，负极能够减轻电池中的应力和压力如在充电和放电期间可能发生的体积膨胀，由此防止电池变形并确保电池的稳定性。

[0022] 此外，通过本发明的制造方法制造的负极具有多孔壳，因此具有高的表面积，由此提高了与电解质、尤其是固体电解质接触的面积。结果，可提高锂离子的迁移率，由此提高离子传导率和电池的性能。

[0023] 本发明的负极的多孔壳的孔隙率高，但硬度低，由此在制造电池期间易于破裂。本发明的制造方法包括在形成多孔壳时以连续方式利用固体电解质对多孔壳的表面进行涂布。制得的固体电解质层能够保护多孔壳并降低多孔壳破裂的可能性。

附图说明

[0024] 附图显示了本发明的优选实施方案，并与上述发明内容一起，用于进一步理解本发明的技术主旨。然而，不能将本发明解释为限于这些附图。

[0025] 图1是显示多孔负极的横断面视图，所述多孔负极具有作为集电体的核和形成在所述核的表面上的固体电解质层。

[0026] 图2是显示集电器的横断面视图，所述集电器具有聚合物核和形成在所述聚合物

核的表面上的金属涂层。

[0027] 图3是显示制造具有固体电解质层的多孔负极的方法的图。

[0028] 图4是显示实施例1的多孔负极的扫描电子显微镜(SEM)的图像。

[0029] 图5是显示实施例1的多孔负极的放大的SEM图像。

[0030] 图6是显示本发明实施方案的具有固体电解质层的多孔负极的照片。

[0031] 图7是显示具有本发明实施方案的多孔负极的线缆型二次电池的横断面视图，所述多孔负极具有固体电解质层。

[0032] 附图标记

100：多孔负极	110：集电器
120：负极活性材料层	130：固体电解质层
111：聚合物核	112：金属涂层
210：第一浴	211：负极活性材料溶液
212：线型集电器	213：负极活性材料层

[0033]

220：第二浴	221：固体电解质溶液
222：多孔负极	223：固体电解质涂层
300：线缆型二次电池	310：负极集电器
320：负极活性材料层	330：固体电解质层
340：正极活性材料层	350：正极集电器
360：保护涂层	

具体实施方式

[0034] 提供如下详细说明以帮助读者全面理解本文中所述的方法、设备和/或系统。因此，将本文中所述的系统、设备和/或方法的各种改变、变化和等价物展示给本领域普通技术人员。此外，为了更加清晰和简明，可能省略了熟知功能和构造的描述。

[0035] 图1示意性显示了根据本发明实施方案的具有固体电解质层的多孔负极。尽管显示并描述了本发明的少数示例性实施方案，但是不能将本发明限制为所述示例性实施方案。相反，本领域技术人员应理解，在不背离本发明的原理和主旨的条件下可对这些示例性实施方案进行变化，本发明的原理和主旨的范围由权利要求书及其等价物限定。

[0036] 本发明的负极100可包含具有预定形状的水平横断面并纵向延伸的充当集电器的核110、通过利用负极活性材料对所述核110的外表面进行涂布而形成的多孔壳120以及形成在所述负极100的外表面上的固体电解质层130。此处，所述预定形状不能限制为具体形状，且可在不背离本发明的主旨和范围的条件下包括任意形状。例如，集电器110的水平横断面可以呈圆形形状或多边形形状，其中圆形形状可包括几何对称的圆形形状或几何不对称的椭圆形形状，所述多边形形状可包括但不限于三角形、正方形、五边形或六边形形状。

[0037] 可使用电镀法或阳极氧化法将多孔壳120或多孔负极活性材料层形成在集电器110的表面上。所述负极活性材料可包含选自Si、Sn、Li、Zn、Mg、Cd、Ce、Ni、Fe及它们的氧化

物中的任意一种材料或它们的混合物。

[0038] 当在集电器的表面上形成活性材料层的过程中使用电镀法时，会产生氢气气泡。通过调节氢气气泡的产生量和大小，可形成具有期望孔径的三维孔结构的活性材料层。

[0039] 在集电器的表面上形成金属氧化物基活性材料层的过程中可使用阳极氧化法。在此情况中，通过对可在阳极氧化条件下产生的氧气气泡的产生量和大小进行调节，可形成具有一维通道形孔结构的金属氧化物基活性材料层。

[0040] 所述多孔壳120的孔径可以为10～150μm。此外，所述多孔壳120的孔隙率可以为60～95%，且表面积可以为8×10^4～$5\times10^5 cm^2/g$。

[0041] 在负极100的外表面上形成固体电解质层130。所述固体电解质可以为如下物质：聚环氧乙烷(PEO)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、PVdF-六氟丙烯(HFP)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯腈(PAN)或聚乙酸乙烯酯(PVAc)的胶凝聚合物电解质；PEO、聚环氧丙烷(PPO)、聚乙烯亚胺(PEI)、聚硫化乙烯(PES)或PVAc的固体聚合物电解质；以及琥珀腈的塑性晶体电解质。

[0042] 制造本发明的负极100的方法可以为如下，所述负极100包含具有预定形状的水平横断面并纵向延伸的充当集电器的核110、通过利用负极活性材料对所述核110的外表面进行涂布而形成的多孔壳120以及形成在所述负极100的外表面上的固体电解质层130：

[0043] 首先，准备负极活性材料的水溶液。(S1)

[0044] 通过将负极活性材料溶于酸性水溶液中，制备负极活性材料的水溶液。在此情况中，以酸式盐形式存在的前体主要用于负极活性材料。所述负极活性材料可以为Si、Sn、Li、Zn、Mg、Cd、Ce、Ni或Fe，优选Si或Sn。

[0045] 其次，将具有预定形状的水平横断面并纵向延伸的充当集电器的核浸入所述负极活性材料的水溶液中，随后施加电流，以在所述核的外表面上形成多孔壳。(S2)

[0046] 关于电镀，将作为集电器的核放入含有负极活性材料的水溶液的烧杯中，在所述烧杯中放置负极和正极。施加电流并持续预定时间，使得负极活性材料沉积到所述核的表面上，得到负极活性材料层或壳。当形成负极活性材料层时，在所述核中产生氢气，使得负极活性材料层呈多孔状。

[0047] 通常，二次电池由于在充电和放电期间的重复膨胀和收缩而溶胀。当将Sn或Si用作负极活性材料时，所述溶胀变得严重得多。这种体积变化使得活性材料脱落或劣化，并诱发副反应，导致电池的性能下降。然而，本发明的活性材料层具有孔结构，从而减少体积变化并因此防止由体积变化造成的问题。此外，多孔活性材料层提高了负极接触电解质的表面积，这使得锂离子快速并平稳地移动，由此对电化学反应是有利的，从而提高了电池的性能。

[0048] 任选地，可进行洗涤以防止由残留在多孔壳中的负极活性材料的水溶液造成的副反应。

[0049] 再次，通过将负极穿过固体电解质溶液，在所述负极的表面上形成电解质层。(S3)

[0050] 本发明的负极的多孔壳的孔隙率高，但硬度低，由此在制造电池期间易于破裂。本发明的制造方法包括在形成多孔壳时以连续方式利用固体电解质对多孔壳的表面进行涂布。制得的固体电解质层能够保护多孔壳，并降低在制造电池期间多孔壳破裂的可能性。

[0051] 通过将固体电解质溶于溶剂中或通过将固体电解质的可聚合的聚合物单体或聚

合物低聚物溶于溶剂中，可制备固体电解质溶液。

[0052] 其后，作为后处理，可实施干燥以除去溶剂。特别地，当固体电解质溶液含有聚合物单体或聚合物低聚物时，可进一步实施紫外线(UV)辐射或加热以用于固体电解质的聚合。此外，固体电解质溶液还可含有添加剂如交联剂。

[0053] 本发明的线型集电器110可由如下材料制成：不锈钢、铝、镍、钛、烧结碳或铜；经碳、镍、钛或银进行表面处理的不锈钢；铝-镉合金；聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩或聚氮化硫。

[0054] 参考图2，线型集电器110优选具有聚合物核111和形成在所述聚合物核111的表面上的金属涂层112，特别地，用于确保线缆型二次电池的柔性。

[0055] 所述聚合物核111可由聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚氮化硫、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酸酯或聚四氟乙烯(PTFE)制成。所述金属涂层112可由选自银、钯、镍和铜中的任意一种金属或它们的混合物形成。

[0056] 本发明的负极，与正极形成电极组件并用于锂二次电池中。所述正极没有特别限制，可使用用于制造锂二次电池中的任意一种典型正极。

[0057] 具体地，可用于本发明中的正极活性材料优选为含锂的过渡金属氧化物，例如选自$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$、$Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$($0<a<1$，$0<b<1$，$0<c<1$，$a+b+c=1$)、$LiNi_{1-y}Co_yO_2$、$LiCo_{1-y}Mn_yO_2$、$LiNi_{1-y}Mn_yO_2$($0\leq y<1$)、$Li(Ni_aCo_bMn_c)O_4$($0<a<2$，$0<b<2$，$0<c<2$，$a+b+c=2$)、$LiMn_{2-z}Ni_zO_4$、$LiMn_{2-z}Co_zO_4$($0<z<2$)、$LiCoPO_4$和$LiFePO_4$中的任意一种物质或它们的混合物。还可使用含锂的过渡金属硫化物、砷化物或卤化物以及含锂的过渡金属氧化物。

[0058] 本发明提供一种线缆型二次电池的负极，包含具有预定形状的水平横断面并纵向延伸的作为集电器的核、通过利用负极活性材料对所述核的外表面进行涂布而形成的多孔壳以及通过利用固体电解质对所述多孔壳的孔进行填充而形成的固体电解质层。

[0059] 根据本发明，固体电解质渗入由负极活性材料形成的多孔壳的孔中。由此可提高与固体电解质接触的面积，因此可提高锂离子的迁移率，由此提高离子传导率和电池的性能。此外，可对易碎的多孔壳进行物理保护。

[0060] 优选地，所述多孔壳的孔径为10～150μm。此外，优选地，所述多孔壳的孔隙率为60～95%，表面积为8×10^4～$5\times10^5 cm^2/g$。

[0061] 可将本发明的多孔负极用于锂二次电池、尤其是线缆型二次电池中。

[0062] 下文中，将参考下图7对包含本发明的负极的线缆型二次电池进行简要说明。

[0063] 参考图7，根据本发明实施方案的包含具有固体电解质层的多孔负极的线缆型二次电池300可包含：平行布置的负极，所述负极包含具有预定形状的水平横断面的负极集电器310和施加到所述负极集电器310上的负极活性材料320；电解质层330，所述电解质层330包围所述负极并充当离子通道；正极，所述正极包含包围所述电解质层330的具有预定形状水平横断面的管道型集电器350和施加到所述正极集电器350上的正极活性材料340；以及包围所述正极的保护涂层360。

[0064] 所述保护涂层360形成在电池300的最外部的表面上，并充当绝缘体以防止空气中的湿气或外部冲击对电极造成损害。所述保护涂层360可由典型的聚合物树脂如PVC、高密度聚乙烯(HDPE)或环氧树脂形成。

[0065] 下文中，将通过具体实例对本发明进行详细说明。然而，本文中提出的说明只是仅

用于显示目的的优选实例，不用于限制本发明的范围，从而应理解，提供所述实例是为了更明确地对本领域技术人员进行解释。

[0066] 实施例

[0067] 实施例1：制造线型多孔负极

[0068] 参考图3对制造线型多孔负极的方法进行说明。

[0069] 利用丙酮和稀盐酸对线型铜集电器212进行洗涤。作为负极活性材料211的水溶液，在第一浴210中制备了0.15M $SnSO_4$和1.5M H_2SO_4的混合溶液。

[0070] 在此情况中，使用铂负极，并使用铜集电器212作为正极。在3A/cm^2以上的电流存在的情况下，在铜集电器212以预定速率穿过第一浴210的同时对铜集电器212进行电镀。将锡(Sn)沉积到铜集电器212上，从而制造线型多孔负极222。

[0071] 为了形成固体电解质层，在第二浴220中按如下制备了固体电解质溶液221：对50重量份的琥珀腈、15重量份的聚环氧乙烷和35重量份分子量为400g/mol的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)进行混合。然后，添加双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂，随后均匀混合，且双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂对PEGDMA的环氧乙烷的摩尔比为1.8。此外，相对于每单位重量的PEGDMA，添加3重量%的苯偶姻以作为UV引发剂。以此方式，完成了固体电解质溶液221的制备。

[0072] 将线型多孔负极222穿过含有固体电解质溶液221的第二浴220，使得线型多孔负极222涂布有固体电解质溶液221，随后进行UV辐射以在多孔负极222的表面上形成固体电解质层。

[0073] 实验例1：多孔负极的孔结构

[0074] 图4和5显示了根据实施例1制造的多孔负极的SEM图像。如图4中所示，能够确定，在铜集电器的表面上形成了三维孔结构的Sn基负极活性材料层。

[0075] 图6是具有固体电解质层的多孔负极的照片。

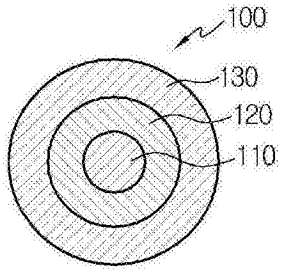

100
130
120
110

图1

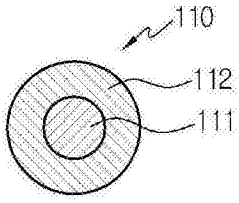

110
112
111

图2

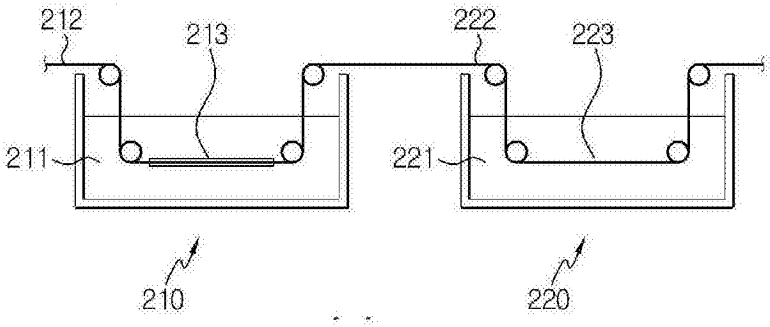

212
213
222
223
211
221
210
220

图3

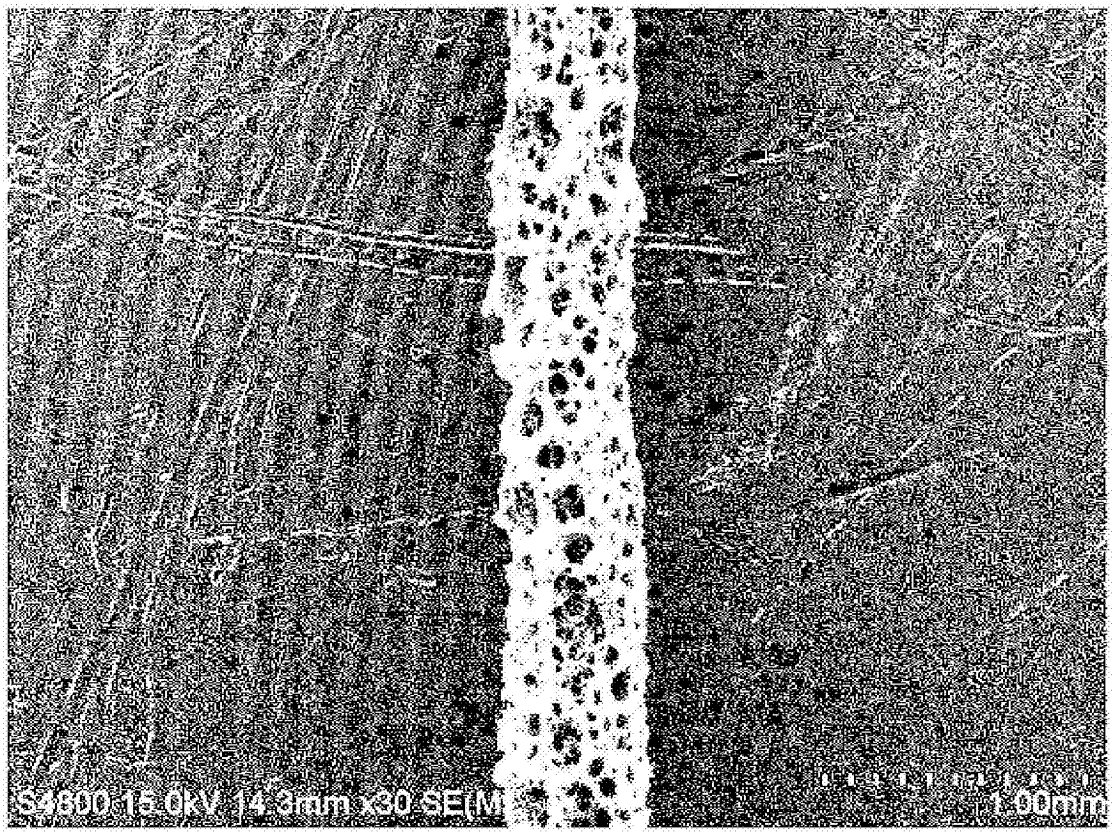

S-4800 15.0kV 14.3mm x30 SE(M
1.00mm

图4

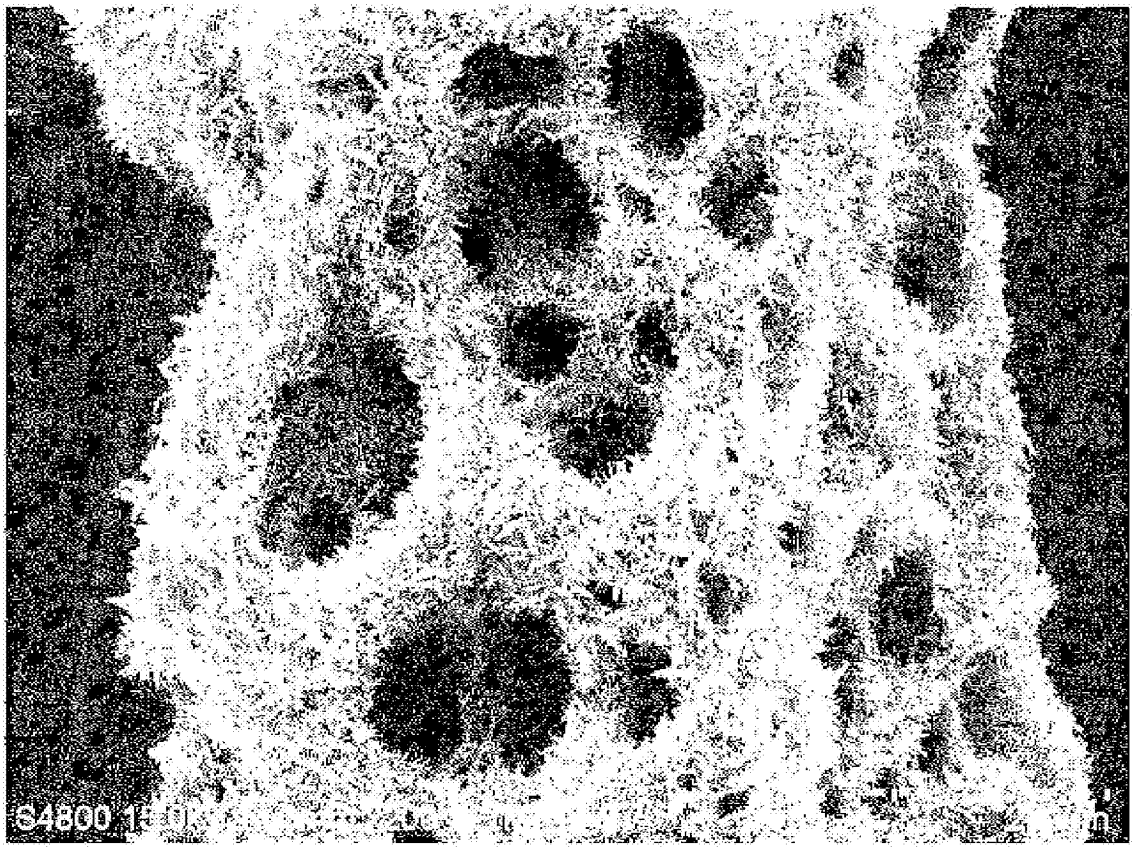


图5

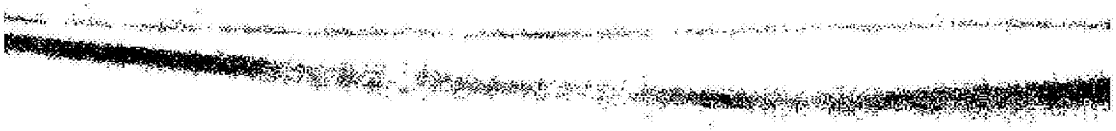


图6

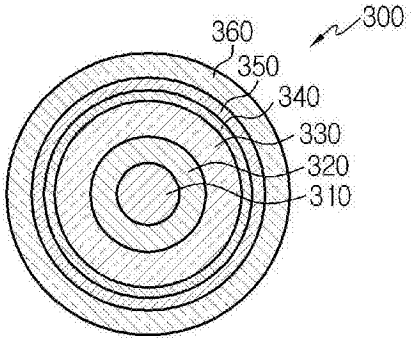


图7