

(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
2017 年 11 月 16 日 (16.11.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/193778 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/04 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/081106

(22) 国际申请日: 2017 年 4 月 19 日 (19.04.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610319583.3 2016 年 5 月 12 日 (12.05.2016) CN

(71) 申请人: 华为技术有限公司 (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼, Guangdong 518129 (CN)。

(72) 发明人: 王平华 (WANG, Pinghua); 中国广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼, Guangdong 518129 (CN)。 李慧 (LI, Hui); 中国广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼, Guangdong

518129 (CN)。 夏圣安 (XIA, Shengan); 中国广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼, Guangdong 518129 (CN)。

(74) 代理人: 北京三高永信知识产权代理有限公司 (BEIJING SAN GAO YONG XIN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国北京市海淀区学院路蓟门里和景园 A 座 1 单元 102 室, Beijing 100088 (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:** LITHIUM METAL ELECTRODE AND PREPARATION METHOD THEREFOR, LITHIUM METAL SECONDARY NEGATIVE ELECTRODE, AND BATTERY

(54) 发明名称: 锂金属电极及其制备方法、锂金属二次电极负极、电池

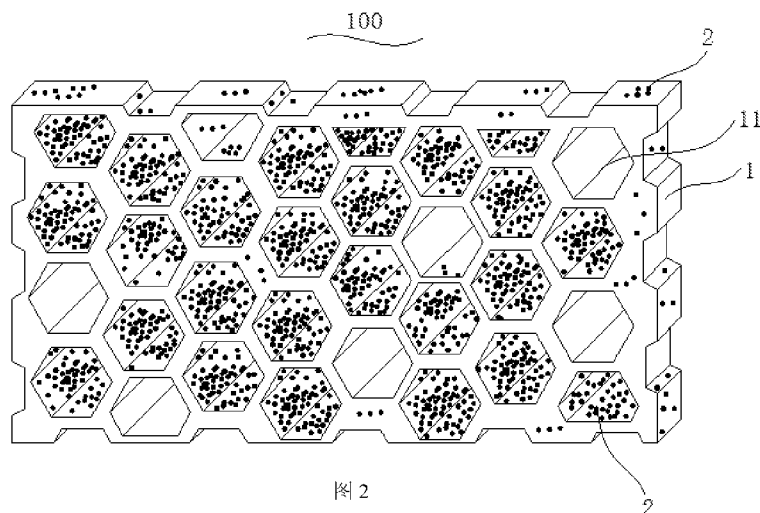


图 2

(57) **Abstract:** A lithium metal electrode and preparation method therefor, a lithium metal secondary negative electrode, and a battery, relating to the technical field of lithium batteries. A lithium metal electrode (100) comprises: a foam electrode base element (1) having a plurality of channel cavities (11), and lithium metal particles (2) distributed within at least one of the channel cavities (11) of the foam electrode base element (1). The material of the foam electrode base element (1) is a metal foam material or a carbon foam material. The channel cavities (11) of the foam electrode base element (1) can effectively restrict volume expansion of the lithium metal particles (2) during a charging/discharging process and reduce the growth of lithium dendrite, thereby effectively improving the stability property, cyclicity property, quick charging property, and security property of a lithium metal secondary battery with the metal lithium electrode (100) as a negative electrode.



WO 2017/193778 A1

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))。

(57) 摘要: 一种锂金属电极及其制备方法、锂金属二次电极负极、电池, 属于锂电池技术领域。其中, 锂金属电极 (100) 包括: 具有多个孔道空腔 (11) 的泡沫电极基体 (1), 以及分布在所述泡沫电极基体 (1) 的至少一个孔道空腔 (11) 内的金属锂颗粒 (2); 所述泡沫电极基体 (1) 的材料为泡沫金属材料或者碳泡沫材料。泡沫电极基体 (1) 的孔道空腔 (11) 能够有效限制金属锂颗粒 (2) 在充放电过程中的体积膨胀并且减少锂枝晶的生成, 有效提高以该锂金属电极 (100) 作为负极的锂金属二次电池的稳定性能、循环性能、快速充电性能以及安全性能。

说明书

锂金属电极及其制备方法、锂金属二次电极负极、电池

本申请要求于 2016 年 5 月 12 日提交中国专利局、申请号为 201610319583.3、发明名称为“锂金属电极及其制备方法、锂金属二次电极负极、电池”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本发明涉及锂电池技术领域，特别涉及一种锂金属电极及其制备方法、锂金属二次电极负极、电池。

背景技术

随着便携电子设备和电动汽车的不断发展，高能量密度电池的研发变得日益重要。锂金属二次电池是以锂金属电极作为负极的一种可充电锂电池。根据正极材料的不同，锂金属二次电池主要包括锂金属空气电池和锂硫电池。由于金属锂具有极高的理论比容量（3860 mAh/g）、最负的还原电位（-3.04V，相对于氢标电位）以及极小的密度（0.59g/cm³），因此锂金属二次电池的能量密度远远大于其他电池体系（例如锂金属空气电池的理论能量密度能够达到 11140Wh/kg，锂硫电池的理论能量密度能够达到 2680Wh/kg）。

目前用于锂金属二次电池的锂金属电极主要采用片状金属锂或者将金属锂颗粒涂覆在片状电极基体上的形式。

在实现本发明的过程中，发明人发现现有技术至少存在以下问题：现有的用于锂金属二次电池的锂金属电极在充放电过程中会发生体积膨胀，影响锂金属二次电池的稳定性和循环性能；同时，在长期充放电过程中，锂会沉积在负极表面形成锂枝晶，当锂枝晶生长到能够刺穿锂金属二次电池的隔膜时，将导致短路进而引起爆炸。

发明内容

为了解决现有技术的问题，本发明实施例提供了一种在充放电过程中体积变化小、枝晶产生量少的锂金属电极及其制备方法、锂金属二次电极负极、电池。

具体而言，包括以下的技术方案：

第一方面，提供了一种锂金属电极，包括：具有多个孔道空腔的泡沫电极基体，以及分布在所述泡沫电极基体的至少一个孔道空腔内的金属锂颗粒；所述泡沫电极基体的材料为泡沫金属材料或者碳泡沫材料。

本发明实施例提供的锂金属电极中，电极基体为具有多个孔道空腔结构的泡沫电极基体，金属锂颗粒分布在泡沫电极基体的至少一个孔道空腔内。泡沫电极基体的孔道空腔能够有效限制金属锂颗粒在充放电过程中的体积膨胀，从而有效提高以该锂金属电极作为负极的锂金属二次电池的稳定性和循环性能。同时，泡沫电极基体的孔道空腔还能够有效增大锂金属电极的表面积，不仅极大提升了以该锂金属电极作为负极的锂金属二次电池的大电流快速充电能力，还有效减少了锂枝晶的生成，避免由于锂枝晶刺穿隔膜而导致的电池短路问题，提高

锂金属二次电池的安全性能。

结合第一方面，需要说明的是，可以有 20%以上的所述多个孔道空腔内分布有所述金属锂颗粒。也可以有 30%以上、40%以上、50%以上、60%以上、70%以上、80%以上或者 90%以上的所述多个孔道空腔内分布有金属锂颗粒。通过控制分布有金属锂颗粒的孔道空腔的百分比，可以提高以本发明实施例提供的锂金属电极作为负极的锂金属二次电池的性能。

结合第一方面，可以理解的是，由于制备工艺条件的限制，在所述泡沫电极基体上的所述多个孔道空腔以外的区域内也分布有所述金属锂颗粒。其中，分布在所述泡沫电极基体的孔道空腔内的所述金属锂颗粒的数量大于分布在所述多个孔道空腔以外的区域内的所述金属锂颗粒的数量；或者，分布在所述泡沫电极基体的孔道空腔内的所述金属锂颗粒的密度大于分布在所述多个孔道空腔以外的区域内的所述金属锂颗粒的密度。

由于孔道空腔以外的区域不能够限制金属锂颗粒的体积膨胀，也不能抑制锂枝晶的形成，因此，当泡沫电极基体上的多个孔道空腔以外的区域内也分布有金属锂颗粒时，通过控制分布在泡沫电极基体的孔道空腔内的金属锂颗粒的数量、密度与分布在多个孔道空腔以外的区域内的金属锂颗粒的数量、密度之间的关系，来保证本发明实施例提供的锂金属电极的性能。

结合第一方面，所述泡沫电极基体的孔道空腔的直径可以为 100 纳米~50 微米。如果泡沫电极基体的孔道空腔的直径过小，金属锂颗粒不容易进入孔道空腔内，从而增加本实施例的锂金属电极制备的难度。如果泡沫电极基体的孔道空腔的直径过大，则在锂金属电极尺寸一定的情况下，泡沫电极基体的孔道空腔的数量会减少，不能够对金属锂颗粒的体积膨胀起到很好的限制作用，从而影响锂金属电极的性能。

结合第一方面，为了保证所述金属锂颗粒的化学稳定性，避免所述金属锂颗粒与外界气氛接触发生反应，所述锂金属电极还包括：包覆在所述金属锂颗粒表面的保护层；所述保护层的材料为锂离子良导体材料。其中，所述保护层的材料可以选自 Li_2CO_3 、 Li_4SiO_4 、 LiF 、 Li_3PO_3 、 TiO_2 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 SiO_2 、 SnO_2 、 SiC 、 LiAlO_2 、 Al_2O_3 、 NiS 、 CuS 、 FeS 、 MnS 、 Ag_2S 以及 TiS_2 中的至少一种。

结合第一方面，所述泡沫金属材料选自泡沫镍、泡沫铜、泡沫钛以及泡沫铁中的至少一种。所述碳泡沫材料选自泡沫碳、泡沫碳纳米管以及泡沫石墨烯中的至少一种。具体来说，所述泡沫石墨烯所用的石墨烯选自氧化石墨烯、还原石墨烯以及元素掺杂石墨烯中的至少一种。所述氧化石墨烯可以为共价键功能化石墨烯以及非共价键功能化石墨烯中的至少一种。所述元素掺杂石墨烯中掺杂的元素选自氮、硫以及磷中的至少一种。需要说明的是，采用元素掺杂石墨烯更有利于提高以本发明实施例提供的锂金属电极作为负极的锂金属二次电池的快速充电能力。

第二方面，提供了一种锂金属电极的制备方法，包括：

准备具有多个孔道空腔的泡沫电极基体；

在所述泡沫电极基体的至少一个孔道空腔内涂覆金属锂颗粒；

所述泡沫电极基体的材料为泡沫金属材料或者碳泡沫材料。

采用本发明实施例提供的制备方法制备得到的锂金属电极中，电极基体为具有多个孔道空腔结构的泡沫电极基体，金属锂颗粒分布在泡沫电极基体的至少一个孔道空腔内。泡沫电极基体的孔道空腔能够有效限制金属锂颗粒在充放电过程中的体积膨胀，并且抑制锂枝晶的生长，从而有效提高以由本发明实施例的制备方法制备得到的锂金属电极作为负极的锂金属

二次电池的稳定性性能、循环性能、快速充电能力以及安全性能。

结合第二方面，需要说明的是，可以有 20% 以上的所述多个孔道空腔内分布有金属锂颗粒。也可以有 50%、60%、70% 或者 80% 以上的所述多个孔道空腔内分布有金属锂颗粒。

结合第二方面，可以采用气相沉积法涂覆所述金属锂颗粒。采用气相沉积法能够将金属锂颗粒均匀地涂敷在泡沫电极基体的孔道空腔内。气相沉积法具体可以为真空蒸镀的方法；所述真空蒸镀的条件为：将所述泡沫电极基体固定在金属锂颗粒蒸发源的正上方，在 1×10^{-2} 帕以下的压力下，用电流为 50~500 毫安、电压为 3~12 千伏的电子束轰击所述金属锂颗粒蒸发源，轰击时间为 5~50 分钟，所述泡沫电极基体与所述金属锂颗粒蒸发源的距离为 30~150 厘米。

采用上述真空蒸镀条件涂覆得到的金属锂颗粒分布更加均匀，有利于提高所得锂金属电极的性能。

结合第二方面，为了保证制备得到的锂金属电极中所述金属锂颗粒的化学稳定性，避免所述金属锂颗粒与外界气氛接触发生反应，所述制备方法还包括：在所述金属锂颗粒的表面涂覆保护层；所述保护层的材料为锂离子良导体材料。其中，所述保护层的材料选自 Li_2CO_3 、 Li_4SiO_4 、 LiF 、 Li_3PO_3 、 TiO_2 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 SiO_2 、 SnO_2 、 SiC 、 LiAlO_2 、 Al_2O_3 、 NiS 、 CuS 、 FeS 、 MnS 、 Ag_2S 以及 TiS_2 中的至少一种。

结合第二方面，所述泡沫金属材料选自泡沫镍、泡沫铜、泡沫钛以及泡沫铁中的至少一种。所述碳泡沫材料选自泡沫碳、泡沫碳纳米管以及泡沫石墨烯中的至少一种。具体来说，所述泡沫石墨烯所用的石墨烯选自氧化石墨烯、还原石墨烯以及元素掺杂石墨烯中的至少一种。所述氧化石墨烯选自共价键功能化石墨烯以及非共价键功能化石墨烯中的至少一种。所述元素掺杂石墨烯中掺杂的元素选自氮、硫以及磷中的至少一种。

结合第二方面，需要说明的是，可以采用气相沉积法将所述保护层涂覆在所述金属锂颗粒表面。采用气相沉积法能够将保护层均匀地涂敷在金属锂颗粒表面。

第三方面，提供了一种锂金属二次电池负极，包括：至少一个第一方面所述的锂金属电极。

由于本发明实施例第一方面提供的锂金属电极中，泡沫电极基体的孔道空腔能够有效限制金属锂颗粒在充放电过程中的体积膨胀并且抑制锂枝晶的生成，因此，将该锂金属电极作为锂金属二次电池的负极，能够有效提高锂金属二次电池的稳定性性能、循环性能、大电流快速充电能力以及安全性能。

结合第三方面，需要说明的是，当所述锂金属二次电池负极包括多个所述锂金属电极时，为了便于所述锂金属二次电池负极的使用，所述锂金属二次电池负极还包括：用于负载所述锂金属电极的基底。多个所述锂金属电极可以以阵列的形式设置在所述基底上。

第四方面，提供了一种锂金属二次电池，包括：外壳、电解液、正极、负极以及隔膜，所述负极为第三方面所述的锂金属二次电池负极。

由于本发明实施例第三方面提供的锂金属二次电池负极中，金属锂颗粒分布在泡沫电极基体的孔道空腔内，泡沫电极基体的孔道空腔能够限制锂金属颗粒的体积膨胀以及抑制锂枝晶的生长，因此，以该锂金属二次电池负极作为负极的锂金属二次电池具有良好的稳定性、循环性能、大电流快速充电能力以及安全性能。

结合第四方面。可以理解的是，所述锂金属二次电池为锂金属空气电池或者锂硫电池。

更正页(细则第91条)

附图说明

图 1 为实施例一提供的一种锂金属电极的结构示意图;

图 2 为实施例一提供的另一种锂金属电极的结构示意图;

图 3 为实施例一提供的锂金属电极中泡沫电极基体的横截面的示意图;

5 图 4 为实施例一中, 泡沫电极基体的材料为泡沫石墨烯时, 金属锂颗粒在泡沫石墨烯的孔道空腔中分布情况的扫描电镜照片;

图 5 为实施例二提供的一种锂金属电极的制备方法的流程示意图;

图 6 为实施例二提供的一种锂金属电极的制备方法的扫描电镜照片;

图 7 为实施例二中, 泡沫还原石墨烯的制备方法的原理图;

10 图 8 为实施例三提供的一种锂金属二次电池负极的结构示意图;

图 9 为实施例三提供的另一种锂金属二次电池负极的结构示意图。

其中, 图中的附图标记 100 表示锂金属电极, 1 表示泡沫电极基体, 11 表示孔道空腔, 2 表示金属锂颗粒, 300 表示锂金属二次电池负极, 3 表示基底。

15

具体实施方式

为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚, 下面将结合附图对本发明实施方式作进一步地详细描述。除非另有定义, 本发明实施例所用的所有技术术语均具有与本领域技术人员通常理解的相同的含义。

20

实施例一

参见图 1, 本实施例提供了一种锂金属电极 100, 该锂金属电极 100 包括: 具有多个孔道空腔 11 的泡沫电极基体 1, 以及分布在泡沫电极基体 1 的至少一个孔道空腔 11 内的金属锂颗粒 2。泡沫电极基体 1 的材料为泡沫金属材料或者碳泡沫材料。

25

泡沫金属材料以及碳泡沫材料为具有多个孔道空腔结构的三维立体材料。本实施例中, 以泡沫金属材料或者碳泡沫材料作为锂金属电极的电极基体, 将金属锂颗粒 2 分布在泡沫电极基体 1 的至少一个孔道空腔 11 内, 泡沫电极基体 1 的孔道空腔 11 能够有效限制金属锂颗粒 2 在充放电过程中的体积膨胀, 从而有效提高以该锂金属电极 100 作为负极的锂金属二次电池的稳定性 and 循环性能。同时, 泡沫电极基体 1 的孔道空腔 11 还能够有效增大锂金属电极 100 的表面积, 不仅极大提升了以该锂金属电极作为负极的锂金属二次电池的大电流快速充电能力, 还有效减少了锂枝晶的生成, 避免由于锂枝晶刺穿隔膜而导致的电池短路问题, 提高锂金属二次电池的安全性能。

30

进一步地, 为了保证本实施例提供的锂金属电极 100 的性能, 应当控制分布有金属锂颗粒的孔道空腔的百分比, 可选地, 20%以上的孔道空腔 11 内分布有金属锂颗粒, 或者 25%以上、30%以上、35%以上、40%以上、45%以上、50%以上、55%以上、60%以上、65%以上、70%以上、75%以上、80%以上、85%以上、90%以上、95%以上、100%的孔道空腔内分布有金属锂颗粒。

35

进一步地, 由于制备工艺条件的限制, 有些情况下不能保证金属锂颗粒 2 全部分布于泡沫电极基体 1 的孔道空腔 11 内, 如图 2 所示, 在泡沫电极基体 1 上的多个孔道空腔 11 以外

的区域内,例如泡沫电极基体的表面,也可能分布有金属锂颗粒2。但是,孔道空腔11以外的区域不能够限制金属锂颗粒2的体积膨胀,也不能抑制锂枝晶的形成,因此,为了保证本实施例的锂金属电极100的性能,当泡沫电极基体1上的多个孔道空腔11以外的区域内也分布有金属锂颗粒2时,可选地,分布在泡沫电极基体1的孔道空腔11内的金属锂颗粒的数量大于分布在多个孔道空腔11以外的区域内的金属锂颗粒2的数量,或者,分布在泡沫电极基体的孔道空腔内的金属锂颗粒的密度大于分布在多个孔道空腔以外的区域内的金属锂颗粒的密度。或者,在分布在泡沫电极基体1的孔道空腔11内的金属锂颗粒2的数量大于分布在多个孔道空腔11以外的区域内的金属锂颗粒2的数量的同时,分布在泡沫电极基体的孔道空腔11内的金属锂颗粒2的密度也大于分布在多个孔道空腔11以外的区域内的金属锂颗粒2的密度。

进一步地,本实施例提供的锂金属电极100中,泡沫电极基体1的孔道空腔11的直径可以为100纳米~50微米,例如200纳米、300纳米、400纳米、500纳米、600纳米、700纳米、800纳米、900纳米、1微米、5微米、10微米、15微米、20微米、25微米、30微米、35微米、40微米、45微米等。如果泡沫电极基体1的孔道空腔11的直径过小,金属锂颗粒2不容易进入孔道空腔11内,从而增加本实施例的锂金属电极100制备的难度。如果泡沫电极基体的孔道空腔的直径过大,则在锂金属电极100尺寸一定的情况下,泡沫电极基体1的孔道空腔11的数量会减少,不能够对金属锂颗粒2的体积膨胀起到很好的限制作用,从而影响锂金属电极的性能。

进一步地,本实施例提供的锂金属电极100中,金属锂颗粒2可以为直径为100纳米以下的纳米金属锂颗粒,例如直径为10纳米、20纳米、30纳米、40纳米、50纳米、60纳米、70纳米、80纳米或者90纳米的金属锂颗粒。采用纳米金属锂颗粒能够提高锂金属二次电池的容量、快速充电性能以及在高温环境中的循环性能。

进一步地,本实施例提供的锂金属电极100中,泡沫电极基体1横截面的形状没有严格的限制,本领域常规技术手段均可,例如长方形(如图3-1所示)、正方形(如图3-2所示)、圆形(如图3-3所示)、C字型(如图3-4所示)等。

进一步地,本实施例提供的锂金属电极100中,为了保证金属锂颗粒2的化学稳定性,避免金属锂颗粒2与外界气氛接触发生反应,还可以在金属锂颗粒2表面包覆保护层(图中未示出)。其中,保护层材料为锂离子良导体材料,锂离子良导体材料具有良好的锂离子导通效果,在避免金属锂颗粒与外界气氛接触的同时,保证金属锂颗粒的反应活性,从而保证以本实施例提供的锂金属电极100作为负极的锂金属二次电池的性能。其中,保护层材料可以为 Li_2CO_3 、 Li_4SiO_4 、 LiF 、 Li_3PO_3 、 TiO_2 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 SiO_2 、 SnO_2 、 SiC 、 LiAlO_2 、 Al_2O_3 、 NiS 、 CuS 、 FeS 、 MnS 、 Ag_2S 以及 TiS_2 中的至少一种。

进一步地,本实施例提供的锂金属电极100中,泡沫电极基体1的材料可以选择不可嵌入锂的材料。具体来说,泡沫金属材料可以为泡沫镍、泡沫铜、泡沫钛或者泡沫铁,可以单独使用一种泡沫金属材料,也可以多种泡沫金属材料配合使用。碳泡沫材料可以为泡沫碳、泡沫碳纳米管或者泡沫石墨烯,可以单独使用一种碳泡沫材料,也可以多种碳泡沫材料配合使用。

在上述各类泡沫金属材料 and 碳泡沫材料中,泡沫石墨烯是由石墨烯片层堆叠形成的具有骨架结构和孔道空腔结构的三维立体材料。与其它泡沫金属材料 and 碳泡沫材料相比,泡沫石

墨烯具有更高的强度、更优越的电学性能,因此,本实施例中,泡沫电极基体的材料优选采用泡沫石墨烯。金属锂颗粒 2 在泡沫石墨烯的孔道空腔 11 内分布情况如图 4 所示,金属锂颗粒 2 均匀的分布在泡沫石墨烯的孔道空腔 11 内。泡沫石墨烯所用的石墨烯可以为氧化石墨烯、还原石墨烯以及元素掺杂石墨烯中的至少一种。其中,氧化石墨烯可以为共价键功能化石墨烯以及非共价键功能化石墨烯中的至少一种;元素掺杂石墨烯中掺杂的元素可以为氮、硫以及磷中的至少一种。需要说明的是,由于元素掺杂改变了石墨烯的分子结构,使得以元素掺杂石墨烯作为泡沫电极基体 1 的材料的锂金属负极具有物理和化学双重储锂功能,因此采用元素掺杂石墨烯更有利于提高以本实施例提供的锂金属电极作为负极的锂金属二次电池的快速充电能力。

实施例二

本实施例提供了一种锂金属电极的制备方法,参见图 5 并结合图 6,该制备方法包括以下步骤:

步骤 201,准备具有多个孔道空腔的泡沫电极基体。

步骤 202,在泡沫电极基体的至少一个孔道空腔内涂覆金属锂颗粒;其中,泡沫电极基体的材料为泡沫金属材料或者碳泡沫材料。

采用本实施例提供的制备方法制备得到的锂金属电极中,电极基体为具有多个孔道空腔结构的泡沫电极基体,金属锂颗粒分布在泡沫电极基体的至少一个孔道空腔内。泡沫电极基体的孔道空腔能够有效限制金属锂颗粒在充放电过程中的体积膨胀,从而有效提高以由本实施例的制备方法制备得到的锂金属电极作为负极的锂金属二次电池的稳定性和循环性能。同时,泡沫电极基体的孔道空腔还能够有效增大锂金属电极的表面积,不仅极大提升了以上述锂金属电极作为负极的锂金属二次电池的大电流快速充电能力,还有效减少了锂枝晶的生成,避免由于锂枝晶刺穿隔膜而导致的电池短路问题,提高锂金属二次电池的安全性能。

进一步地,为了保证制备得到的锂金属电极的性能,应当控制涂覆条件来控制使分布有金属锂颗粒的孔道空腔的百分比达到一定的数值,例如,可以使 20%以上的孔道空腔 11 内分布有金属锂颗粒,或者 25%以上、30%以上、35%以上、40%以上、45%以上、50%以上、55%以上、60%以上、65%以上、70%以上、75%以上、80%以上、85%以上、90%以上、95%以上、100%的孔道空腔内分布有金属锂颗粒。

进一步地,由于涂覆工艺的限制,可能会将金属锂颗粒涂敷在泡沫电极基体上的多个孔道空腔以外的区域内。但是,由于孔道空腔以外的区域不能够限制金属锂颗粒的体积膨胀并且不能抑制锂枝晶的形成,因此为了保证本实施例制备得到的锂金属电极的性能,在完成金属锂颗粒的涂覆之后,可以去除全部或者部分涂覆在泡沫电极基体上的多个孔道空腔以外的区域内的金属锂颗粒,使涂覆在泡沫电极基体的孔道空腔内的金属锂颗粒的数量大于涂覆在多个孔道空腔以外的区域内的金属锂颗粒的数量,或者使涂覆在泡沫电极基体的孔道空腔内的金属锂颗粒的密度大于涂覆在多个孔道空腔以外的区域内的金属锂颗粒的密度,或者使涂覆在泡沫电极基体的孔道空腔内的金属锂颗粒的数量和密度均大于涂覆在多个孔道空腔以外的区域内的金属锂颗粒。可以采用气体吹扫的方法去除涂覆在泡沫电极基体上的多个孔道空腔以外的区域内的金属锂颗粒。

进一步地,金属锂颗粒的涂覆方法本实施例不作特殊限定,本领域的常用的涂覆金属锂

颗粒的方法均可,例如气相沉积法。气相沉积法具体可以为物理气相沉积法,更具体地,可以为真空蒸镀法。真空蒸镀的具体条件本实施例不作特殊限定,领域常规技术手段均可。可以通过控制真空蒸镀的时间来控制金属锂颗粒涂覆的厚度。

本实施例提供的制备方法中,一个可选的利用真空蒸镀涂覆锂金属颗粒的条件为:将泡沫电极基体固定在金属锂颗粒蒸发源的正上方,在 1×10^{-2} 帕以下的压力下,用电流为 50~500 毫安、电压为 3~12 千伏的电子束轰击金属锂颗粒蒸发源,轰击时间为 5~50 分钟,泡沫电极基体与金属锂颗粒蒸发源的距离为 30~150 厘米。

另一个可选的利用真空蒸镀涂覆锂金属颗粒的条件为:将金属锂颗粒置于真空蒸镀设备的坩锅内作为蒸发源,将泡沫电极基体水平固定在蒸发源正上方并且距离蒸发源 80 厘米位置处。然后进行抽真空处理,当压力下降到 1×10^{-3} 帕时,稳定在该压力并启动电子束轰击蒸发源锂金属颗粒,开始进行蒸镀,其中电子束电压为 7.5 千伏,电流为 70 毫安,蒸镀的时间为 20 分钟。蒸镀结束后,真空状态下自然冷却,通气出炉,即完成了金属锂颗粒的涂覆。

采用上述真空蒸镀条件涂覆得到的金属锂颗粒分布更加均匀,有利于提高所得锂金属电极的性能。

进一步地,为了保证金属锂颗粒的化学稳定性,避免金属锂颗粒与外界气氛接触发生反应,本实施例提供的制备方法中,参见图 5,在步骤 202 之后,还可以包括:步骤 203,在金属锂颗粒的表面涂覆保护层,其中,保护层材料为锂离子良导体材料。锂离子良导体材料具有良好的锂离子导通效果,在避免金属锂颗粒与外界气氛接触的同时,保证金属锂颗粒的反应活性,从而保证以由本实施例提供的制备方法制备得到的锂金属电极作为负极的锂金属二次电池的性能。其中,保护层材料可以为 Li_2CO_3 、 Li_4SiO_4 、 LiF 、 Li_3PO_3 、 TiO_2 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 SiO_2 、 SnO_2 、 SiC 、 LiAlO_2 、 Al_2O_3 、 NiS 、 CuS 、 FeS 、 MnS 、 Ag_2S 以及 TiS_2 中的至少一种。涂覆保护层的方法本实施例不作特殊限定,本领域常规技术手段均可,例如气相沉积法。气相沉积法具体可以为物理气相沉积法,更具体地,可以为真空蒸镀法。

以 LiF 为例,一个可选的利用真空蒸镀涂覆保护层的条件为:将 LiF 颗粒置于真空蒸镀设备的坩锅内作为蒸发源,将涂覆有金属锂颗粒的泡沫电极基体水平固定在离蒸发源正上方并且距离蒸发源 30~150 厘米处;然后进行抽真空处理,当压力下降到 1×10^{-2} 帕以下时,启动电子束轰击蒸发源 LiF 颗粒,开始进行蒸镀。其中电子束电压为 3~12 千伏,电流为 50~500 毫安,蒸镀的时间为 5~50 分钟。蒸镀结束后,真空状态下自然冷却,通气出炉,即得到涂覆有保护层的锂金属电极。

以 LiF 为例,另一个可选的利用真空蒸镀涂覆保护层的条件为:将 LiF 颗粒置于真空蒸镀设备的坩锅内作为蒸发源,将涂覆有金属锂颗粒的泡沫电极基体水平固定在离蒸发源正上方并且距离蒸发源 80 厘米处;然后进行抽真空处理,当压力下降到 1×10^{-3} 帕时,启动电子束轰击蒸发源 LiF 颗粒,开始进行蒸镀。其中电子束电压为 7.5 千伏,电流为 70 毫安,蒸镀的时间为 5 分钟。蒸镀结束后,真空状态下自然冷却,通气出炉,即得到涂覆有保护层的锂金属电极。

进一步地,本实施例提供的制备方法中,步骤 201 中的准备具有多个孔道空腔的泡沫电极基体具体包括制备泡沫电极基体,按照锂金属二次电池对锂金属电极的要求对泡沫电极基体的尺寸进行裁剪,以及除去泡沫电极基体上的杂质等步骤。对于一些可以直接购买得到的泡沫电极基体,可以省去制备泡沫电极基体的步骤。其中,除去泡沫电极基体上的杂质可以

使金属锂颗粒更紧密的附着在泡沫电极基体上, 可以采用离子束轰击的方法除去泡沫电极基体上的杂质。

一个可选的离子束轰击条件为: 在真空压力为 0.1~10 帕的环境下, 用电压为 150~300 伏、电流为 0.1~0.5 安培的离子束轰击泡沫电极基体, 轰击时间为 1~20 分钟。

5 另一个可选的离子束轰击条件为: 在真空压力为 5 帕的环境下, 用电压为 200 伏、电流为 0.2 安培的离子束轰击泡沫电极基体, 轰击时间为 5 分钟。

进一步地, 本实施例提供的制备方法中, 泡沫电极基体的材料可以选择不可嵌入锂的材料。具体来说, 泡沫金属材料可以为泡沫镍、泡沫铜、泡沫钛或者泡沫铁, 可以单独使用一种泡沫金属材料, 也可以多种泡沫金属材料配合使用。碳泡沫材料可以为泡沫碳、泡沫碳纳米管或者泡沫石墨烯, 可以单独使用一种碳泡沫材料, 也可以多种碳泡沫材料配合使用。其中, 泡沫石墨烯所用的石墨烯可以为氧化石墨烯、还原石墨烯以及元素掺杂石墨烯中的至少一种。氧化石墨烯可以为共价键功能化石墨烯以及非共价键功能化石墨烯中的至少一种; 元素掺杂石墨烯中掺杂的元素可以为氮、硫以及磷中的至少一种。

15 上述的泡沫镍、泡沫铜、泡沫钛以及泡沫铁等泡沫金属材料可以直接购买得到, 也可以由以下方法制备得到: 以有机泡沫材料, 例如聚氨酯泡沫材料作为模板, 在有机泡沫材料上沉积金属, 然后通过加热分解或者有机溶剂溶解的方法将有机泡沫材料去除, 即得到泡沫金属材料。

20 上述的泡沫碳可以通过在有机泡沫材料, 例如聚氨酯泡沫上沉积碳, 再利用加热分解或者有机溶解将有机泡沫材料去除的方法制备得到。泡沫石墨烯可以通过对石墨烯进行冷冻干燥、使石墨烯冻干膨胀获得, 也可以通过以泡沫金属材料、例如泡沫镍为模板, 在金属泡沫材料上沉积石墨烯, 然后将泡沫金属材料去除的方法获得。具体来说, 泡沫还原石墨烯、泡沫元素掺杂石墨烯可以通过对泡沫氧化石墨烯进行还原或者元素掺杂获得。

以泡沫还原石墨烯为例, 参见图 7, 一种可选的制备泡沫还原石墨烯的方法为: 以泡沫镍(可以采用密度为 $420\sim 440\text{g/cm}^3$ 、厚度为 1.6mm~2.0mm 的泡沫镍)作为模板, 将泡沫镍置于石英真空高温管式烧结炉中, 在保护气体气氛下升温至 $800\sim 1200^\circ\text{C}$ 并保温 30~60min, 然后向上述烧结炉不断通入甲烷气体, 甲烷气体的通入时间为 8~12min, 再将上述烧结炉以 $80\sim 100^\circ\text{C/min}$ 的速率快速冷却至室温, 得到被氧化石墨烯包覆的泡沫镍。将所得被氧化石墨烯包裹的泡沫镍, 浸入到质量分数为 3%~5% 的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和乳酸乙酯混合溶液中 5~10min, 将氧化石墨烯还原, 然后在室温下自然干燥, 再在温度为 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 的条件下保温 0.5~1 h, 即得到表面包覆 PMMA 的还原石墨烯包裹的泡沫镍。将所得表面包覆 PMMA 的还原石墨烯包裹的泡沫镍置于浓度为 3~4mol/L 的稀盐酸溶液中, 通过磁力搅拌 4~8h, 使泡沫镍被盐酸完全刻蚀掉, 得到去除泡沫镍模板的 PMMA 包覆的泡沫还原石墨烯。然后将所得到的 PMMA 包覆的泡沫还原石墨烯置于 $55\sim 65^\circ\text{C}$ 的丙酮溶液中浸泡 1~2h 以除去 PMMA, 得到去除 PMMA 的泡沫还原石墨烯, 在经去离子水洗涤、冷冻干燥、热处理得到纯净的泡沫还原石墨烯。

以泡沫还原石墨烯为例, 参见图 7, 另一种可选的制备泡沫还原石墨烯的方法为: 以泡沫镍作为模板, 将泡沫镍置于石英真空高温管式烧结炉中, 在保护气体气氛下升温至 1000°C 并保温 60min, 然后向上述烧结炉不断通入甲烷气体, 甲烷气体的通入时间为 10min, 再将上述烧结炉以 80°C/min 的速率快速冷却至室温, 得到被氧化石墨烯包覆的泡沫镍。将所得被氧

化石石墨烯包裹的泡沫镍, 浸入到质量分数为 3%~5% 的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和乳酸乙酯混合溶液中 10min, 将氧化石墨烯还原, 然后在室温下自然干燥, 再在温度为 200℃ 的条件下保温 1h, 即得到表面包覆 PMMA 的还原石墨烯包裹的泡沫镍。将所得表面包覆 PMMA 的还原石墨烯包裹的泡沫镍置于浓度为 4mol/L 的稀盐酸溶液中, 通过磁力搅拌 8h, 使泡沫镍被盐酸完全刻蚀掉, 得到去除泡沫镍模板的 PMMA 包覆的泡沫还原石墨烯。然后将所得到的 PMMA 包覆的泡沫还原石墨烯置于 60℃ 的丙酮溶液中浸泡 2h 以除去 PMMA, 得到去除 PMMA 的泡沫还原石墨烯, 在经去离子水洗涤、冷冻干燥、热处理得到纯净的泡沫还原石墨烯。

以上述方法制备得到的泡沫还原石墨烯中孔道空腔分布均匀、孔道空腔直径适中, 有利于提高最终得到的锂金属电极的性能。

实施例三

参见图 8, 并结合图 1 和图 2, 本实施例提供了一种锂金属二次电池负极 300, 该锂金属二次电池负极 300 包括: 至少一个上述任一实施例提供的锂金属电极 100。

由于上述实施例提供的锂金属电极 100 中, 泡沫电极基体 1 的孔道空腔 11 能够有效限制金属锂颗粒 2 在充放电过程中的体积膨胀并且增大锂金属电极的表面积, 减少锂枝晶的生成, 避免由于锂枝晶刺穿隔膜而导致的电池短路问题, 因此, 将该锂金属电极 100 作为锂金属二次电池的负极, 能够有效提高锂金属二次电池的稳定性能、循环性能、大电流快速充电能力以及安全性能。

进一步地, 本实施例提供的锂金属二次电池负极 300 中, 锂金属电极 100 的数量应当根据锂金属电极 100 的尺寸、锂金属电极 100 的容量、锂金属二次电池负极 300 的尺寸以及锂金属二次电池 300 的容量要求来确定。当一个锂金属电极 100 的尺寸和容量能够满足锂金属二次电池负极 300 的要求时, 可以直接以该锂金属电极 100 作为锂金属二次电池负极。当锂金属二次电池负极 300 包括多个锂金属电极 100 时, 例如 2 个、4 个、5 个、6 个、8 个、10 个、15 个等, 为了便于锂金属二次电池负极 300 的使用, 该锂金属二次电池负极还可以包括: 用于负载锂金属电极的基底 3。基底 3 的材料可以为本领域常用的集流体的材料, 例如铜箔、镍箔等。可以将锂金属电极 100 制成一定尺寸和一定容量的预制件, 在使用时, 根据锂金属二次电池负极的要求, 将一定数量的锂金属电极 100 负载到基底 3 上从而得到锂金属二次电池负极 300。

本实施例中, 当锂金属二次电池负极 300 包括多个锂金属电极 100 时, 多个锂金属电极 100 在基底上的排列方式没有特殊的限定, 可以无规则的排列, 也可以按照一定的顺序排列, 可选的, 将多个锂金属电极 100 以阵列的形式设置在基底 3 上, 采用阵列的形式便于锂金属二次电池负极 300 的制作。例如, 图 9 示出了一种包括 6 个锂金属电极 100 的锂金属二次电池负极 300, 6 个锂金属电极 100 以 3×2 (长×宽) 阵列的形式排列在基底 3 上。

实施例四

本实施例提供了一种锂金属二次电池, 该锂金属二次电池包括: 外壳、电解液、正极、负极以及隔膜, 其中, 负极为实施例三提供的锂金属二次电池负极。

由于实施例三提供的锂金属二次电池负极中, 金属锂颗粒分布在泡沫电极基体的孔道空

腔内, 泡沫电极基体的孔道空腔能够限制锂金属颗粒的体积膨胀以及抑制锂枝晶的生长, 因此, 以该锂金属二次电池负极作为负极的锂金属二次电池具有良好的稳定性、循环性能、大电流快速充电能力以及安全性能。

5 本实施例提供的锂金属二次电池可以为本领域常规的任意的以金属锂作为负极的电池, 包括但不限于锂金属空气电池以及锂硫电池。

以实施例三提供的锂金属二次电池负极制备锂金属二次电池的方法主要包括将实施例三提供的锂金属二次电池负极与锂金属二次电池的正极、隔膜、电解液以及外壳等部件进行组装、密封以及预充电等步骤, 与本领域常规的制备锂金属二次电池的方法相同, 在此不再赘述。

10

15 综上, 本发明实施例利用泡沫电极基体具有孔道空腔这一特点, 提供了一种以泡沫电极基体作为电极基体的锂金属电极。泡沫电极基体的孔道空腔能够有效限制分布在其中的金属锂颗粒的体积膨胀, 并且有效抑制锂枝晶的生长, 因此, 以该锂金属电极作为负极的锂金属二次电池具有良好的稳定性能、循环性能、大电流快速充电能力以及安全性能。同时, 本发明实施例提供的锂金属电极中金属锂颗粒表面还包覆有由锂离子良导体材料形成的保护层, 在避免金属锂颗粒与外界气氛接触的同时, 保证金属锂颗粒的反应活性, 从而保证锂金属电极的性能。本发明实施例提供的锂金属电极适用于各类以金属锂作为的负极的锂金属二次电

20

上述本发明实施例序号仅仅为了描述, 不代表实施例的优劣。

以上所述仅为本发明的较佳实施例, 并不用以限制本发明, 凡在本发明的精神和原则之内, 所作的任何修改、等同替换、改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种锂金属电极，其特征在于，包括：具有多个孔道空腔的泡沫电极基体，以及分布在所述泡沫电极基体的至少一个孔道空腔内的金属锂颗粒；

所述泡沫电极基体的材料为泡沫金属材料或者碳泡沫材料。

5

2、根据权利要求 1 所述的锂金属电极，其特征在于，20%以上的所述多个孔道空腔内分布有金属锂颗粒。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的锂金属电极，其特征在于，所述泡沫电极基体的孔道空腔的直径为 100 纳米~50 微米。

10

4、根据权利要求 1~3 任一项所述的锂金属电极，其特征在于，所述锂金属电极还包括：包覆在所述金属锂颗粒表面的保护层；

所述保护层的材料为锂离子良导体材料。

15

5、根据权利要求 4 所述的锂金属电极，其特征在于，所述保护层的材料选自 Li_2CO_3 、 Li_4SiO_4 、 LiF 、 Li_3PO_3 、 TiO_2 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 SiO_2 、 SnO_2 、 SiC 、 LiAlO_2 、 Al_2O_3 、 NiS 、 CuS 、 FeS 、 MnS 、 Ag_2S 以及 TiS_2 中的至少一种。

6、根据权利要求 1~5 任一项所述的锂金属电极，其特征在于，所述泡沫金属材料选自泡沫镍、泡沫铜、泡沫钛以及泡沫铁中的至少一种。

20

7、根据权利要求 1~6 任一项所述的锂金属电极，其特征在于，所述碳泡沫材料选自泡沫碳、泡沫碳纳米管以及泡沫石墨烯中的至少一种。

25

8、根据权利要求 7 所述的锂金属电极，其特征在于，所述泡沫石墨烯所用的石墨烯选自氧化石墨烯、还原石墨烯以及元素掺杂石墨烯中的至少一种；

所述氧化石墨烯选自共价键功能化石墨烯以及非共价键功能化石墨烯中的至少一种；

所述元素掺杂石墨烯中掺杂的元素选自氮、硫以及磷中的至少一种。

30

9、一种锂金属电极的制备方法，其特征在于，包括：

准备具有多个孔道空腔的泡沫电极基体；

在所述泡沫电极基体的至少一个孔道空腔内涂覆金属锂颗粒；

所述泡沫电极基体的材料为泡沫金属材料或者碳泡沫材料。

35

10、根据权利要求 9 所述的制备方法，其特征在于，在 20%以上的所述多个孔道空腔内涂覆金属锂颗粒。

11、根据权利要求 9 或 10 所述的制备方法，其特征在于，采用气相沉积法涂覆所述金属锂颗粒。

5 12、根据权利要求 11 所述的制备方法，其特征在于，采用真空蒸镀的方法涂覆所述金属锂颗粒；

所述真空蒸镀的条件为：将所述泡沫电极基体固定在金属锂颗粒蒸发源的正上方，在 1×10^{-2} 帕以下的压力下，用电流为 50~500 毫安、电压为 3~12 千伏的电子束轰击所述金属锂颗粒蒸发源，轰击时间为 5~50 分钟，所述泡沫电极基体与所述金属锂颗粒蒸发源的距离为 30~150 厘米。

10 13、根据权利要求 9~12 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述制备方法还包括：在所述金属锂颗粒的表面涂覆保护层；所述保护层材料为锂离子良导体材料。

15 14、根据权利要求 13 所述的制备方法，其特征在于，所述保护层材料选自 Li_2CO_3 、 Li_4SiO_4 、 LiF 、 Li_3PO_3 、 TiO_2 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 SiO_2 、 SnO_2 、 SiC 、 LiAlO_2 、 Al_2O_3 、 NiS 、 CuS 、 FeS 、 MnS 、 Ag_2S 以及 TiS_2 中的至少一种。

20 15、根据权利要求 13 或 14 所述的制备方法，其特征在于，采用气相沉积法将所述保护层涂覆在所述金属锂颗粒表面。

16、一种锂金属二次电池负极，其特征在于，包括：至少一个权利要求 1~8 任一项所述的锂金属电极。

25 17、根据权利要求 16 所述的锂金属二次电池负极，其特征在于，当所述锂金属二次电池负极包括多个所述锂金属电极时，所述锂金属二次电池负极还包括：用于负载所述锂金属电极的基底。

30 18、根据权利要求 17 所述的锂金属二次电池负极，其特征在于，多个所述锂金属电极以阵列的形式设置在所述基底上。

19、一种锂金属二次电池，其特征在于，包括：外壳、电解液、正极、负极以及隔膜，其特征在于，所述负极为权利要求 16~18 任一项所述的锂金属二次电池负极。

35 20、根据权利要求 19 所述的锂金属二次电池，其特征在于，所述锂金属二次电池为锂金属空气电池或者锂硫电池。

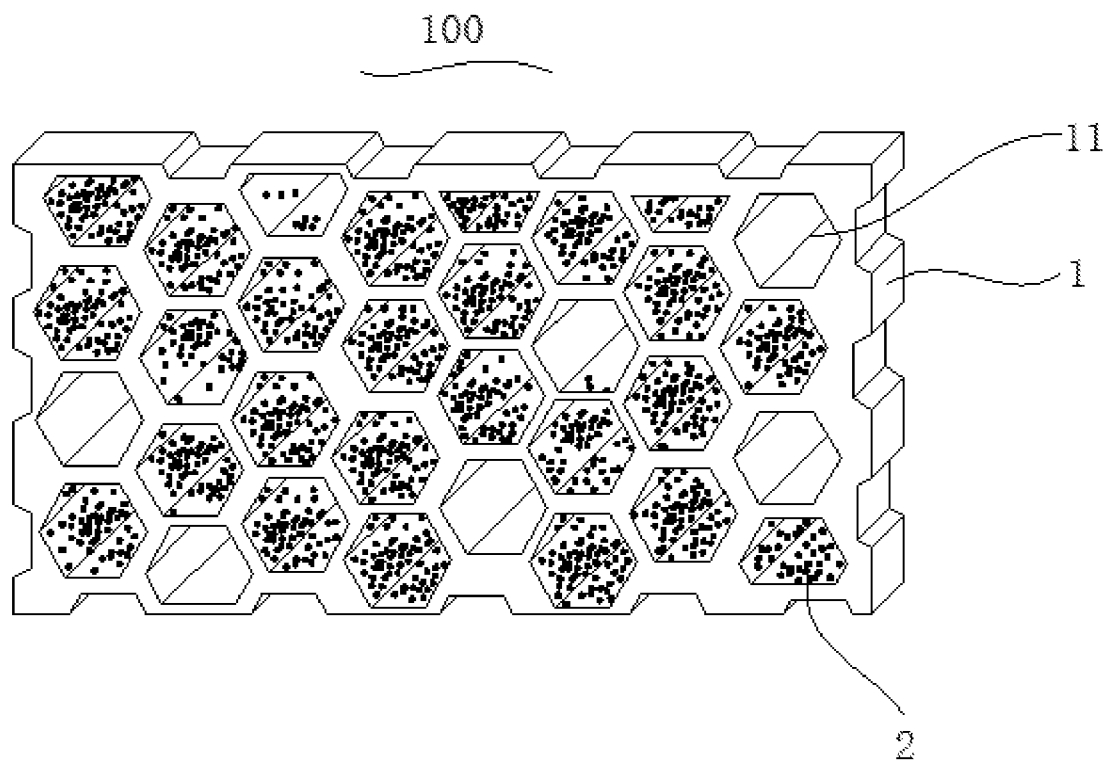


图 1

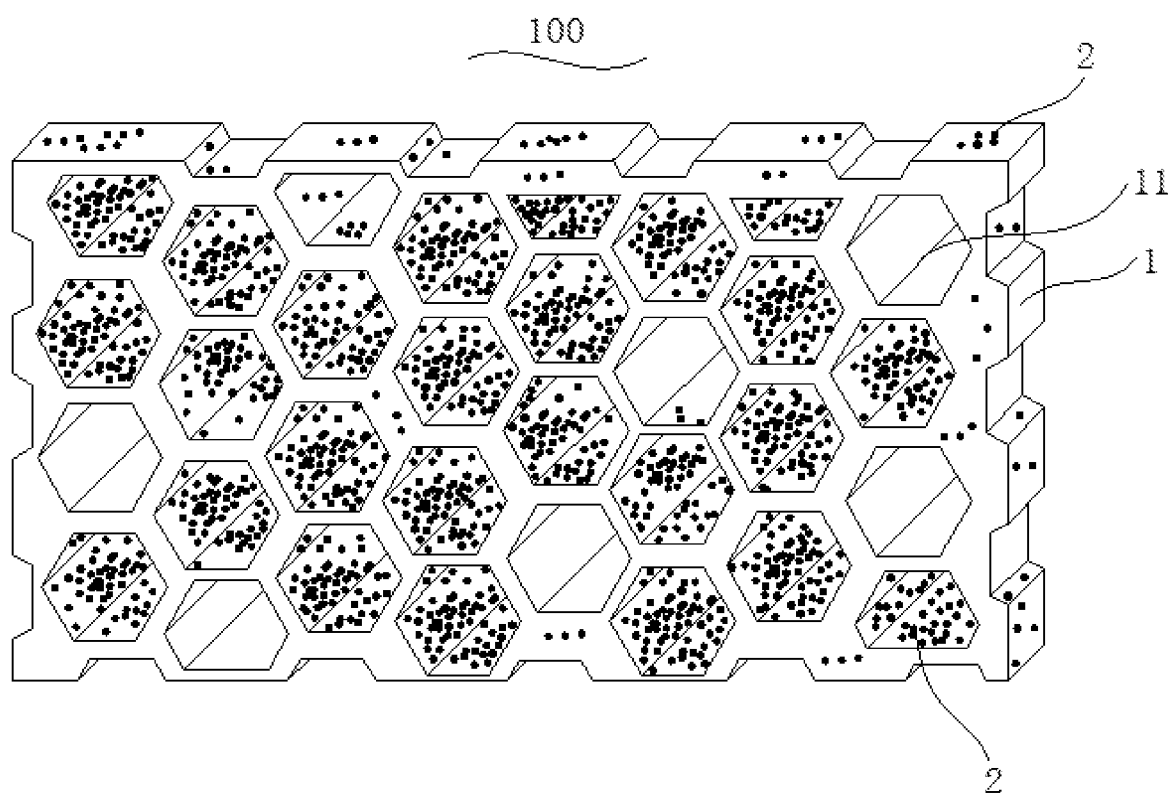


图 2

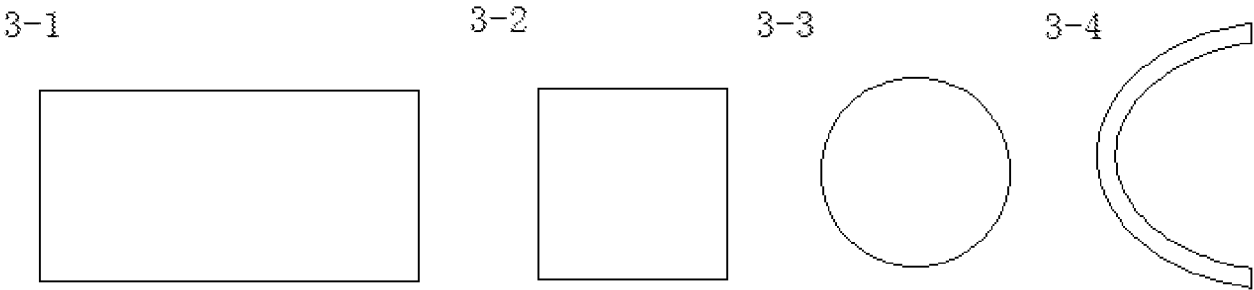


图 3

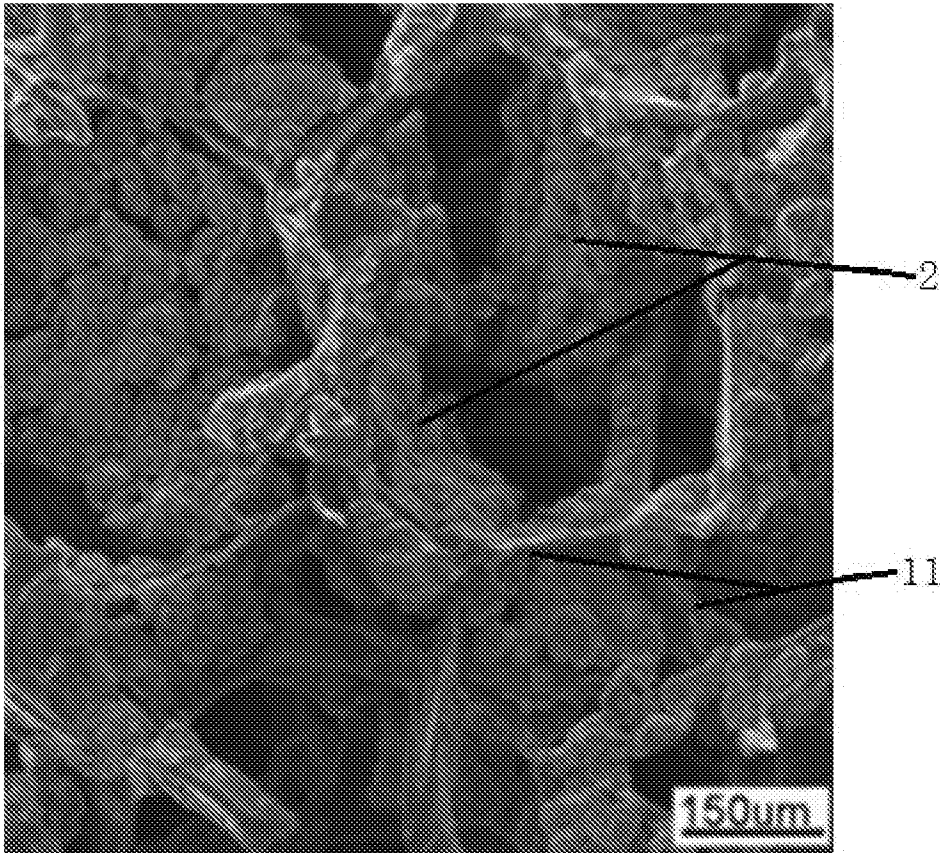


图 4

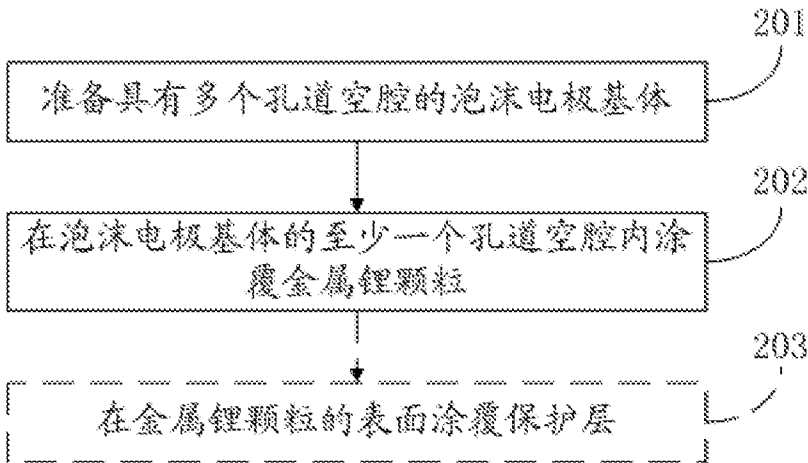


图 5

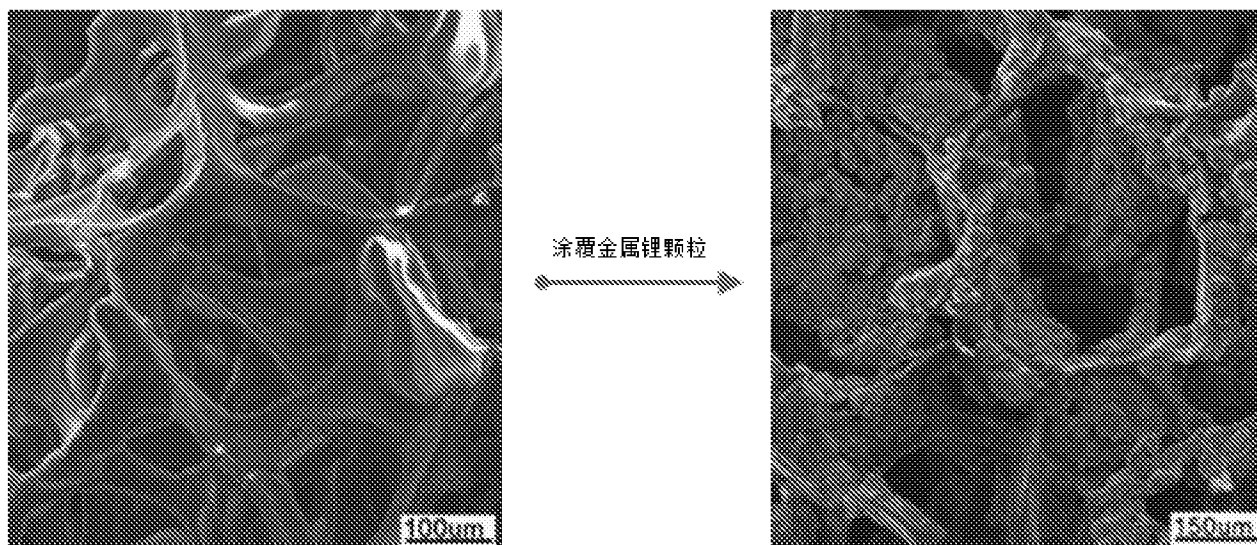


图 6

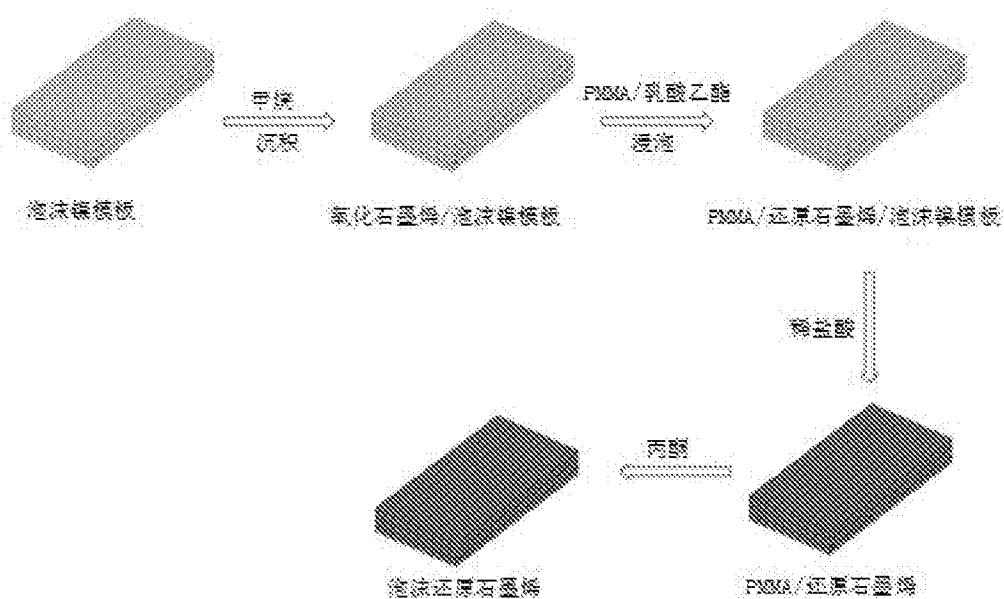


图 7

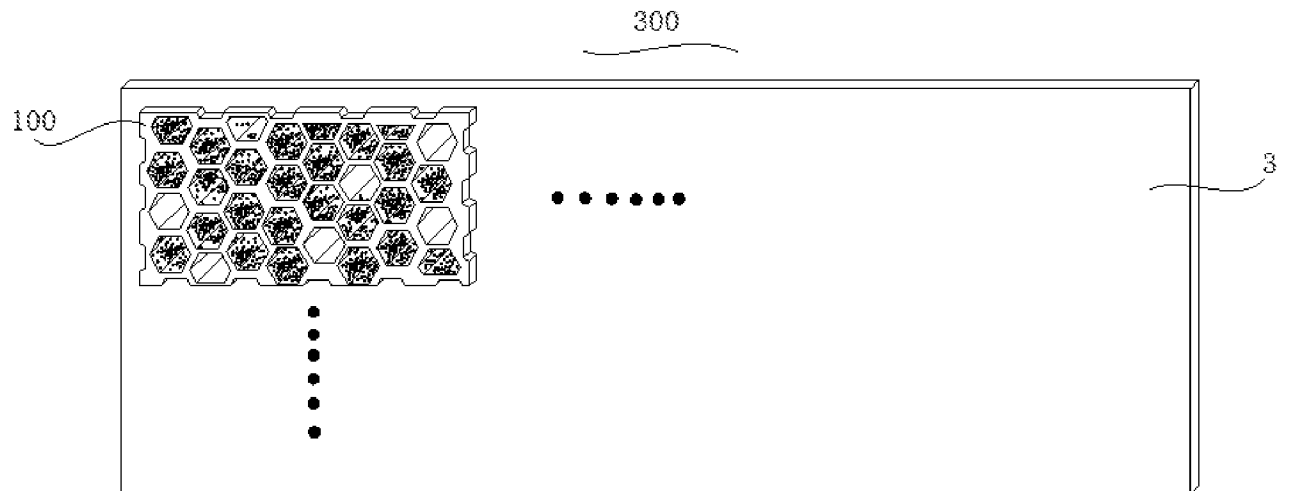


图 8

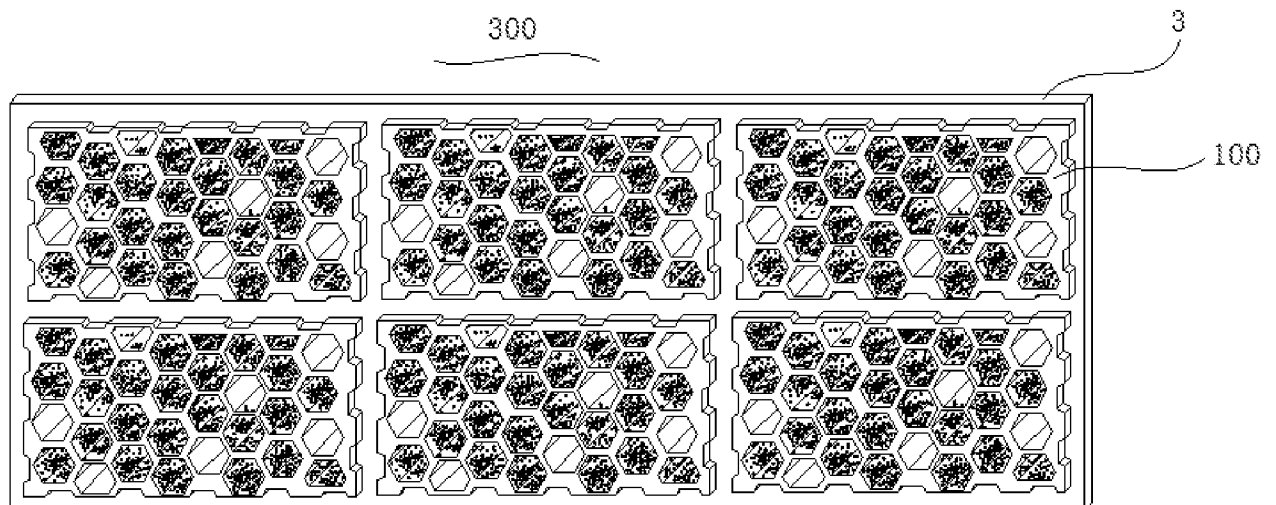


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/081106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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, IEEE, GOOGLE:lithium, metal, battery, cell, anode, negative, foam, porous, fill+, deposit+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101162772 A (HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY), 16 April 2008 (16.04.2008), description, page 1, line 16 to page 7, bottom line, and figures 1-2	1-20
X	CN 101399333 A (HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY), 01 April 2009 (01.04.2009), description, page 1, line 19 to page 6, bottom line, and figures 1-2	1-20
X	DING, Fei; "Study on Lithium Metal Anode Material of High Specific Energy Lithium Secondary Battery", SCIENCE-ENGINEERING (B), CHINESE SELECTED DOCTORAL DISSERTATIONS AND MASTER'S THESES FULL-TEXT DATABASES (DOCTORAL), no. 11, 2006, 15 November 2006 (15.11.2006), ISSN: 1671-6779, page104, line 3 to page111, bottom line	1-20
A	CN 1645648 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.), 27 July 2005 (27.07.2005), the whole document	1-20
A	JP 2003257420 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.), 12 September 2003 (12.09.2003), the whole document	1-20

☐ 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 16 June 2017 (16.06.2017)	Date of mailing of the international search report 26 July 2017 (26.07.2017)
Name and mailing address of the ISA/CN: 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 WANG, Xingjuan Telephone No.: (86-10) 010-61648427

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2017/081106

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101162772 A	16 April 2008	CN 100514718 C	15 July 2009
CN 101399333 A	01 April 2009	None	
CN 1645648 A	27 July 2005	US 2005042515 A1	24 February 2005
		JP 2005071998 A	17 March 2005
		CN 100364151 C	23 January 2008
		KR 20050023123 A	09 March 2005
		KR 100497251 B1	23 June 2005
JP 2003257420 A	12 September 2003	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/081106

A. 主题的分类 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, EPODOC, CNPAT, CNKI, IEEE, GOOGLE: 电池, 负极, 阳极, 泡沫, 多孔, 锂, 金属, 填充, 沉积, battery, cell, anode, negative, foam, porous, fill+, deposit+																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 101162772 A (哈尔滨工业大学) 2008年 4月 16日 (2008 - 04 - 16) 说明书第1页第16行到第7页最后一行、附图1-2</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101399333 A (哈尔滨工业大学) 2009年 4月 1日 (2009 - 04 - 01) 说明书第1页第19行到第6页最后一行、附图1-2</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>丁飞, "高比能量二次锂电池中金属锂负极材料的研究" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 (博士) 工程科技II辑, 第2006年第11期, 2006年 11月 15日 (2006 - 11 - 15), ISSN: 1671-6779, 第104页第3行到第111页最后一行</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1645648 A (三星SDI株式会社) 2005年 7月 27日 (2005 - 07 - 27) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2003257420 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 2003年 9月 12日 (2003 - 09 - 12) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 101162772 A (哈尔滨工业大学) 2008年 4月 16日 (2008 - 04 - 16) 说明书第1页第16行到第7页最后一行、附图1-2	1-20	X	CN 101399333 A (哈尔滨工业大学) 2009年 4月 1日 (2009 - 04 - 01) 说明书第1页第19行到第6页最后一行、附图1-2	1-20	X	丁飞, "高比能量二次锂电池中金属锂负极材料的研究" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 (博士) 工程科技II辑, 第2006年第11期, 2006年 11月 15日 (2006 - 11 - 15), ISSN: 1671-6779, 第104页第3行到第111页最后一行	1-20	A	CN 1645648 A (三星SDI株式会社) 2005年 7月 27日 (2005 - 07 - 27) 全文	1-20	A	JP 2003257420 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 2003年 9月 12日 (2003 - 09 - 12) 全文	1-20
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
X	CN 101162772 A (哈尔滨工业大学) 2008年 4月 16日 (2008 - 04 - 16) 说明书第1页第16行到第7页最后一行、附图1-2	1-20																		
X	CN 101399333 A (哈尔滨工业大学) 2009年 4月 1日 (2009 - 04 - 01) 说明书第1页第19行到第6页最后一行、附图1-2	1-20																		
X	丁飞, "高比能量二次锂电池中金属锂负极材料的研究" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 (博士) 工程科技II辑, 第2006年第11期, 2006年 11月 15日 (2006 - 11 - 15), ISSN: 1671-6779, 第104页第3行到第111页最后一行	1-20																		
A	CN 1645648 A (三星SDI株式会社) 2005年 7月 27日 (2005 - 07 - 27) 全文	1-20																		
A	JP 2003257420 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 2003年 9月 12日 (2003 - 09 - 12) 全文	1-20																		
☐ 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 6月 16日		国际检索报告邮寄日期 2017年 7月 26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 王兴娟 电话号码 (86-10) 010-61648427																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/081106

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	101162772	A	2008年 4月 16日	CN	100514718	C	2009年 7月 15日
CN	101399333	A	2009年 4月 1日	无			
CN	1645648	A	2005年 7月 27日	US	2005042515	A1	2005年 2月 24日
				JP	2005071998	A	2005年 3月 17日
				CN	100364151	C	2008年 1月 23日
				KR	20050023123	A	2005年 3月 9日
				KR	100497251	B1	2005年 6月 23日
JP	2003257420	A	2003年 9月 12日	无			