(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 25 日 (25.06.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/125516 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/1397* (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/124595

(22) 国际申请日: 2019 年 12 月 11 日 (11.12.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811543189.3 2018年12月17日 (17.12.2018) CN

(71) 申请人: 深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 羿井司 (YI, Jingsi); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 陆子恒 (LU, Ziheng); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 陈佳华 (CHEN, Jiahua); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 杨铮 (YANG, Zheng); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 杨春雷 (YANG, Chunlei); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 钟国华 (ZHONG, Guohua); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市铭粤知识产权代理有限公司 (MING & YUE INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 中国广东省深圳市南山区南山街道前海路泛海城市广场2栋604室, Guangdong 518066 (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,

(54) **Title:** LITHIUM METAL ELECTRODE, PREPARATION METHOD THEREFOR AND LITHIUM BATTERY

(54) **发明名称:** 锂金属电极及其制备方法、锂电池

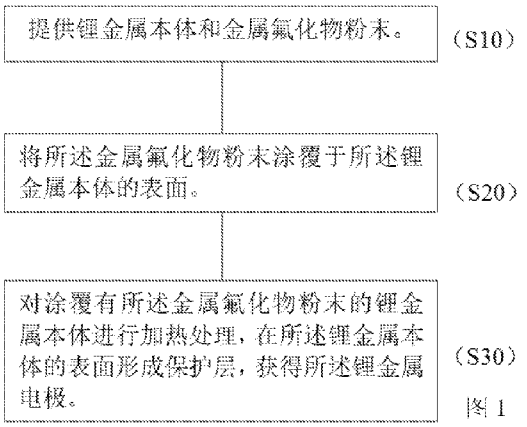

图 1

(57) **Abstract:** Disclosed in the present invention is a lithium metal electrode, comprising a lithium metal body and a protective layer covering the lithium metal body. The material of the protective layer comprises lithium fluoride formed by means of a reaction of a metal fluoride and lithium metal under heat, and an alloy of lithium and metal element in the metal fluoride. The preparation method for the lithium metal electrode comprises the steps of: S10, providing a lithium metal body and metal fluoride powder; S20, coating the metal fluoride powder on the surface of the lithium metal body; and S30, heating the lithium metal body coated with the metal fluoride powder to form a protective layer on the surface of the lithium metal body, so as to obtain the lithium metal electrode. In the examples of the present invention, a fluoride is bonded to the surface of a lithium metal body by means of a reaction under heat to form a protective layer, and thus the formation of lithium dendrites in a lithium battery can be effectively inhibited, thereby improving the cycle life and cycle stability of a metal lithium battery.

WO 2020/125516 A1

[见续页]

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))。

(57) 摘要：本发明公开了一种锂金属电极，其包括锂金属本体以及包覆所述锂金属本体的保护层，所述保护层的材料是金属氟化物与锂金属通过加热反应形成的氟化锂以及锂与金属氟化物中的金属元素的合金。所述锂金属电极的制备方法包括步骤：S10、提供锂金属本体和金属氟化物粉末；S20、将所述金属氟化物粉末涂覆于所述锂金属本体的表面；S30、对涂覆有所述金属氟化物粉末的锂金属本体进行加热处理，在所述锂金属本体的表面形成保护层，获得所述锂金属电极。本发明实施例中将氟化物通过加热反应结合到锂金属本体的表面上形成保护层，可以有效地抑制锂电池中锂枝晶的形成，提高了金属锂电池的循环寿命和循环稳定性。

锂金属电极及其制备方法、锂电池

技术领域

本发明属于锂电池技术领域，尤其涉及一种锂金属电极及其制备方法，还涉及包含所述锂金属电极的锂电池。

背景技术

锂电池具有工作温度范围宽，放电电压平稳，自放电率低，使用寿命长等优点，已被广泛应用于各种领域，特别是航天航空、军事、长寿命仪器仪表、物流追踪、汽车电子、移动数码产品等领域。

锂金属电池是以锂金属电极作为负极的一种可充电锂电池。由于锂金属具有极高的理论比容量（3860mAh/g），大约是目前商业上使用的负极材料的比容量的 10 倍，所以它具有更好的循环性能；同时锂金属具有低的电化学势（与标准氢电极相比为-3.040V），这保证了整个电池的高工作电压；此外，锂金属负极可与不同的正极材料配对。因此锂金属是下一代锂电池理想负极材料。

然而，目前使用锂金属作为负极至少存在以下三个问题：

（1）、锂金属电极在充放电过程中易产生锂枝晶，它将引起诸如热失控的安全问题。锋利的锂枝晶会在反复充放电过程中不断生长，能够刺穿隔膜，导致电池短路，甚至爆炸，存在安全隐患。

（2）、在锂电池的首次充放电过程中，电极材料与电解液在固液相界面上发生反应，形成一层覆盖于电极材料表面的钝化层，这层钝化膜被称为固体电解质间界面膜（SEI）。 SEI 膜的形成消耗了锂离子，使得首次充放电不可逆容量增加；并且 SEI 膜的形成也会耗尽电解质，增加电阻，降低电池的库仑效率。

（3）、锂的沉积和溶解，会引起负极体积的巨大变化，从而影响电池的界面稳定性。由于界面不稳定，不能实现无枝晶和致密的锂沉积，并且在循环后不能降低界面电阻，会缩短电池寿命。

因此，对锂金属电极的保护至关重要。

发明内容

鉴于现有技术存在的不足，本发明提供了一种锂金属电极及其制备方法，其可以有效地抑制锂电池中锂枝晶的形成，提高金属锂电池的循环寿命和循环稳定性。

为实现上述发明目的，本发明采用了如下技术方案：

一种锂金属电极，其中，所述锂金属电极包括锂金属本体以及包覆所述锂金属本体的保护层，所述保护层的材料是金属氟化物与锂金属通过加热反应形成的氟化锂以及锂与金属氟化物中的金属元素的合金。

具体地，所述保护层的厚度为 300 ~500 μm。

具体地，所述金属氟化物选自氟化锌、氟化铟、氟化钠、氟化锡、氟化铝和氟化钙中的一种或两种以上。

本发明还提供了一种如上所述的锂金属电极的制备方法，其包括步骤：

S10、提供锂金属本体和金属氟化物粉末；

S20、将所述金属氟化物粉末涂覆于所述锂金属本体的表面；

S30、对涂覆有所述金属氟化物粉末的锂金属本体进行加热处理，使所述金属氟化物粉末与所述锂金属本体发生反应形成氟化锂以及锂与所述金属氟化物中的金属元素的合金，从而在所述锂金属本体的表面形成保护层，获得所述锂金属电极。

具体地，依次重复所述步骤 S20 和所述步骤 S30，直至在所述锂金属本体的表面形成预定厚度的保护层。

具体地，所述步骤 S20 和所述步骤 S30 依次重复的次数为 2~4 次。

具体地，所述步骤 S30 中，在加热台上对涂覆有所述氟化物粉末的锂金属本体进行加热处理，加热的温度为 50~180℃，加热时间为 3~7min。

进一步地，所述加热温度为 140~160℃。

具体地，所述步骤 S20 和所述步骤 S30 是在氩气氛围的工作腔体中进行。

本发明的另一方面是提供一种锂电池，其包括正极、负极以及设置在所述正极与负极之间的隔膜和电解质，其中，所述负极采用如上所述的锂金属电极。

本发明实施例提供的锂金属电极及其制备方法，将金属氟化物通过加热反应的方式在锂金属本体的表面形成包覆的保护层，可以有效地抑制锂电池中锂枝晶的形成，提升锂电池的安全性能，并且该保护层还可以有效地防止锂金属与电解质在界面发生反应，减小锂金属的损耗并且也能够保持界面稳定，从而提高金属锂电池的循环寿命和循环稳定性。

附图说明

图 1 是本发明实施例的锂金属电极的制备方法的工艺流程图；

图 2 是本发明实施例中的锂金属本体的照片图示；

图 3 是本发明实施例中制备获得的锂金属电极的照片图示；

图 4 是本发明实施例中的锂金属本体的扫描电镜图；

图 5 是本发明实施例 1 制备获得的锂金属电极的扫描电镜图；

图 6 是本发明实施例 2 制备获得的锂金属电极的扫描电镜图；

图 7 是本发明实施例 3 制备获得的锂金属电极的扫描电镜图；

图 8 示出了本发明实施例的电池样品和对比例电池样品的阻抗对比图示；

图 9 示出了本发明实施例的电池样品的充放电循环的测试曲线图；

图 10 示出了对比例电池样品的充放电循环的测试曲线图。

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，下面结合附图对本发明的具体实施方式进行详细说明。这些优选实施方式的示例在附图中进行了例示。附图中所示和根据附图描述的本发明的实施方式仅仅是示例性的，并且本发明并不限于这些实施方式。

锂金属具有极高的理论比容量（3860mAh/g）以及较低的电化学势（与标准氢电极相比为-3.040V），被认为是目前高能量密度锂电池的最佳候选负极材料之一。本发明实施例主要是针对锂金属进行表面改性，以改善目前直接使用锂金属作为负极时存在的诸如产生锂枝晶和界面不稳定等问题。

本发明实施例中的锂金属电极包括锂金属本体以及包覆所述锂金属本体的保护层，所述保护层的材料是金属氟化物与锂金属通过加热反应形成的氟化锂

以及锂与金属氟化物中的金属元素的合金。其中，所述保护层的厚度可以设置为 300 ~500 μm。所述金属氟化物可以是选自氟化锌、氟化铟、氟化钠、氟化锡、氟化铝和氟化钙中的一种或两种以上。

本发明实施例提供了如上所述的锂金属电极的制备方法，如图 1 所示，所述制备方法包括步骤：

S10、提供锂金属本体和金属氟化物粉末。其中，所述锂金属本体和氟化物粉末均可以通过购买市售材料获得。

S20、将所述金属氟化物粉末涂覆于所述锂金属本体的表面。

S30、对涂覆有所述金属氟化物粉末的锂金属本体进行加热处理，在所述锂金属本体的表面形成保护层，获得所述锂金属电极。其中，加热处理的过程中，所述氟化物粉末与所述锂金属本体发生反应形成氟化锂以及锂与所述金属氟化物中的金属元素的合金，由此形成包覆在所述锂金属本体的表面的保护层。

具体地，所述步骤 S30 中，在加热台上对涂覆有所述氟化物粉末的锂金属本体进行加热处理直至锂金属本体的表面完全变黑。其中，加热的温度可以设置为 50~180℃，优选为为 140~160℃；加热时间可以为 3~7min，优选为 5min。图 2 是本发明实施例中提供的锂金属本体的照片图示，图 3 是本发明实施例中制备获得的锂金属电极的照片图示。如图 2 所示，未包覆保护层的锂金属本体呈银色，如图 3 所示，本发明实施例中制备获得的锂金属电极（包覆保护层的锂金属本体）呈黑色。

在具体的实施例方案中，可以依次重复所述步骤 S20（涂覆氟化物粉末的步骤）和所述步骤 S30（加热处理的步骤），确保锂金属本体表面与氟化物完全反应并在所述锂金属本体的表面形成预定厚度的保护层。优选地，步骤 S20 和步骤 S30 依次重复的次数为 2~4 次。

在本发明实施例中，所述步骤 S20 和所述步骤 S30 是在氩气氛围的工作腔体中进行，具体可以是在充满氩气的手套箱中操作这两个步骤的工艺过程。

如上所述的锂金属电极，将金属氟化物通过加热反应的方式在锂金属本体的表面形成包覆的保护层。具体地，加热反应后，金属氟化物粉末与锂金属本体发生反应形成氟化锂以及锂与所述金属氟化物中的金属元素的合金从而形成保护层，该保护层一方面可以有效地抑制锂电池中锂枝晶的形成，另一方面可以有效地防止锂金属与电解质在界面发生反应，由此不仅提升了锂电池的安全

性能，也减小了锂金属的损耗并且也能够保持界面稳定，从而提高金属锂电池的循环寿命和循环稳定性。所述的锂金属电极的制备方法是采用固相反应的方式，具有高选择性、工艺过程简单、易于实现的优点，适于大规模工业化生产。

实施例 1

本实施例提供了一种锂金属电极，所述锂金属电极包括锂金属本体以及包覆所述锂金属本体的保护层，所述保护层的材料为氟化锂以及锂铟合金。具体地，所述保护层的材料是氟化铟与锂金属通过加热反应形成的氟化锂以及锂铟合金，所述保护层的厚度为 500 μm。

本实施例中的锂金属电极的制备方法如下：

（1）、获取市售的锂金属片和氟化铟粉末。

（2）、将锂金属片放入到充满氩气的手套箱中压平，确保锂片的表面平整；然后在手套箱中用冲片设备冲压成直径为 16mm 的锂金属本体。其中，图 4 是所述锂金属本体的扫描电镜（SEM）图。

（3）、在充满氩气的手套箱中，将所述氟化铟粉末涂覆到所述锂金属本体的表面。

（4）、在充满氩气的手套箱中，将涂覆有所述氟化铟粉末的锂金属本体放置在加热台上进行加热处理，加热的温度为 50℃，加热时间为 7min，直至所述锂金属本体的表面完全变黑。

本实施例中，依次重复以上步骤（3）和（4）总共 2 次，最终制备获得在锂金属本体的表面包覆有保护层的锂金属电极，图 5 是本实施例制备获得的锂金属电极的扫描电镜图。对比图 5 和图 4 可以看出，本实施例中的锂金属电极的表面包覆有保护层。

实施例 2

本实施例提供了一种锂金属电极，所述锂金属电极包括锂金属本体以及包覆所述锂金属本体的保护层，所述保护层的材料为氟化锂以及锂锌合金。具体地，所述保护层的材料是氟化锌与锂金属通过加热反应形成的氟化锂以及锂锌合金，所述保护层的厚度为 400 μm。

本实施例中的锂金属电极的制备方法如下：

（1）、获取市售的锂金属片和氟化锌粉末。

（2）、参照实施例 1 的步骤（2）制备获得锂金属本体。

（3）、在充满氩气的手套箱中，将所述氟化锌粉末涂覆到所述锂金属本体的表面。

（4）、在充满氩气的手套箱中，将涂覆有所述氟化锌粉末的锂金属本体放置在加热台上进行加热处理，加热的温度为 150℃，加热时间为 5min，直至所述锂金属本体的表面完全变黑。

本实施例中，依次重复以上步骤（3）和（4）总共 3 次，最终制备获得在锂金属本体的表面包覆有保护层的锂金属电极，图 6 是本实施例制备获得的锂金属电极的扫描电镜图。对比图 6 和图 4 可以看出，本实施例中的锂金属电极的表面包覆有保护层。

实施例 3

本实施例提供了一种锂金属电极，所述锂金属电极包括锂金属本体以及包覆所述锂金属本体的保护层，所述保护层的材料为氟化锂以及锂锡锌铝合金。具体地，所述保护层的材料是氟化锡和氟化铝与锂金属通过加热反应形成的氟化锂以及锂锡锌铝合金，所述保护层的厚度为 300 μm。

本实施例中的锂金属电极的制备方法如下：

（1）、获取市售的锂金属片和氟化锡粉末以及氟化铝粉末。

（2）、参照实施例 1 的步骤（2）制备获得锂金属本体。

（3）、在充满氩气的手套箱中，将氟化锡和氟化铝混合粉末（按照质量比为 1:1 混合）涂覆到所述锂金属本体的表面。

（4）、在充满氩气的手套箱中，将涂覆有所述混合粉末的锂金属本体放置在加热台上进行加热处理，加热的温度为 180℃，加热时间为 3min，直至所述锂金属本体的表面完全变黑。

本实施例中，依次重复以上步骤（3）和（4）总共 2 次，最终制备获得在锂金属本体的表面包覆有保护层的锂金属电极，图 7 是本实施例制备获得的锂金属电极的扫描电镜图。对比图 7 和图 4 可以看出，本实施例中的锂金属电极的表面包覆有保护层。

本发明实施例将以上提供的锂金属电极作为负极组装在锂电池中，以对锂金属电极进行电化学测试，具体如下：

具体电池结构可以采用 CR2032 纽扣式电池，将以上实施例 1~3 制备形成锂金属电极以及未包覆氟化物保护层的锂金属本体分别作为负极、采用与负极相同的电极作为正极、聚丙烯材料为隔膜，1 mol/L 的 LiPF6 和 EC:DEC:EMC（体积比为 1:1:1）的混合液作为电解质，在手套箱中组装成扣式电池，总共制备获得 4 个电池样品进行对比测试，获得以下性能参数表（表 1）。

表 1 电化学性能测试参数表

样品	整体电阻	循环寿命
对比例样品（P1）	65 Ω	245h
实施例 1 样品（P2）	18 Ω	600h
实施例 2 样品（P3）	15 Ω	670h
实施例 3 样品（P4）	20 Ω	630h

图 8 示出了本发明实施例的电池样品 P3 和对比例电池样品 P1 的阻抗对比图示，从图 8 可以看出本发明实施例的电池样品 P3 相比于对比例电池样品 P1 具有更低的阻抗值。图 9 是本发明实施例的电池样品 P3 的充放电循环测试图，图 10 是对比例电池样品 P1 的充放电循环测试图，从图 9 和图 10 可以看出，本发明实施例的电池样品 P3 相比于对比例电池样品 P1 具有更大的循环寿命。

结合以上表 1 以及图 8 至图 10 可知，本发明实施例中提供的锂金属电极，其可以明显地降低锂电池的整体阻抗，并且循环寿命也能够得到显著地提高。

综上所述，本发明实施例提供的锂金属电极，将金属氟化物通过加热反应的方式在锂金属本体的表面形成包覆的保护层，其可以抑制锂电池中锂枝晶的形成并能够保持界面稳定，降低电池的整阻抗，由此不仅提升了锂电池的安全性能，也提高了金属锂电池的循环寿命和循环稳定性。

以上所述仅是本申请的具体实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本申请原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也应视为本申请的保护范围。

权 利 要 求 书

1、一种锂金属电极，其中，所述锂金属电极包括锂金属本体以及包覆所述锂金属本体的保护层，所述保护层的材料是金属氟化物与锂金属通过加热反应形成的氟化锂以及锂与金属氟化物中的金属元素的合金。

2、根据权利要求 1 所述的锂金属电极，其中，所述保护层的厚度为 300 ~500 μm。

3、根据权利要求 1 所述的锂金属电极，其中，所述金属氟化物选自氟化锌、氟化铟、氟化钠、氟化锡、氟化铝和氟化钙中的一种或两种以上。

4、根据权利要求 2 所述的锂金属电极，其中，所述金属氟化物选自氟化锌、氟化铟、氟化钠、氟化锡、氟化铝和氟化钙中的一种或两种以上。

5、一种锂金属电极的制备方法，其中，包括步骤：

S10、提供锂金属本体和金属氟化物粉末；

S20、将所述金属氟化物粉末涂覆于所述锂金属本体的表面；

S30、对涂覆有所述金属氟化物粉末的锂金属本体进行加热处理，使所述金属氟化物粉末与所述锂金属本体发生反应形成氟化锂以及锂与所述金属氟化物中的金属元素的合金，从而在所述锂金属本体的表面形成保护层，获得所述锂金属电极。

6、根据权利要求 5 所述的锂金属电极的制备方法，其中，依次重复所述步骤 S20 和所述步骤 S30，直至在所述锂金属本体的表面形成预定厚度的保护层。

7、根据权利要求 6 所述的锂金属电极的制备方法，其中，所述保护层的厚度为 300 ~500 μm。

8、根据权利要求 6 所述的锂金属电极的制备方法，其中，所述步骤 S20 和所述步骤 S30 依次重复的次数为 2~4 次。

9、根据权利要求 5 所述的锂金属电极的制备方法，其中，所述步骤 S30 中，在加热台上对涂覆有所述氟化物粉末的锂金属本体进行加热处理，加热的温度为 50~180℃，加热时间为 3~7min。

10、根据权利要求 9 所述的锂金属电极的制备方法，其中，所述加热温度

为 140~160℃。

11、根据权利要求 5 所述的锂金属电极的制备方法，其中，所述步骤 S20 和所述步骤 S30 是在氩气氛围的工作腔体中进行。

12、根据权利要求 11 所述的锂金属电极的制备方法，其中，所述步骤 S30 中，在加热台上对涂覆有所述氟化物粉末的锂金属本体进行加热处理，加热的温度为 50~180℃，加热时间为 3~7min。

13、根据权利要求 12 所述的锂金属电极的制备方法，其中，所述加热温度为 140~160℃。

14、根据权利要求 5 所述的锂金属电极的制备方法，其中，所述金属氟化物选自氟化锌、氟化铟、氟化钠、氟化锡、氟化铝和氟化钙中的一种或两种以上。

15、一种锂电池，包括正极、负极以及设置在所述正极与负极之间的隔膜和电解质，其中，所述负极为锂金属电极，所述锂金属电极包括锂金属本体以及包覆所述锂金属本体的保护层，所述保护层的材料是金属氟化物与锂金属通过加热反应形成的氟化锂以及锂与金属氟化物中的金属元素的合金。

16、根据权利要求 15 所述的锂电池，其中，所述保护层的厚度为 300 ~500 μm。

17、根据权利要求 15 所述的锂电池，其中，所述金属氟化物选自氟化锌、氟化铟、氟化钠、氟化锡、氟化铝和氟化钙中的一种或两种以上。

18、根据权利要求 16 所述的锂电池，其中，所述金属氟化物选自氟化锌、氟化铟、氟化钠、氟化锡、氟化铝和氟化钙中的一种或两种以上。

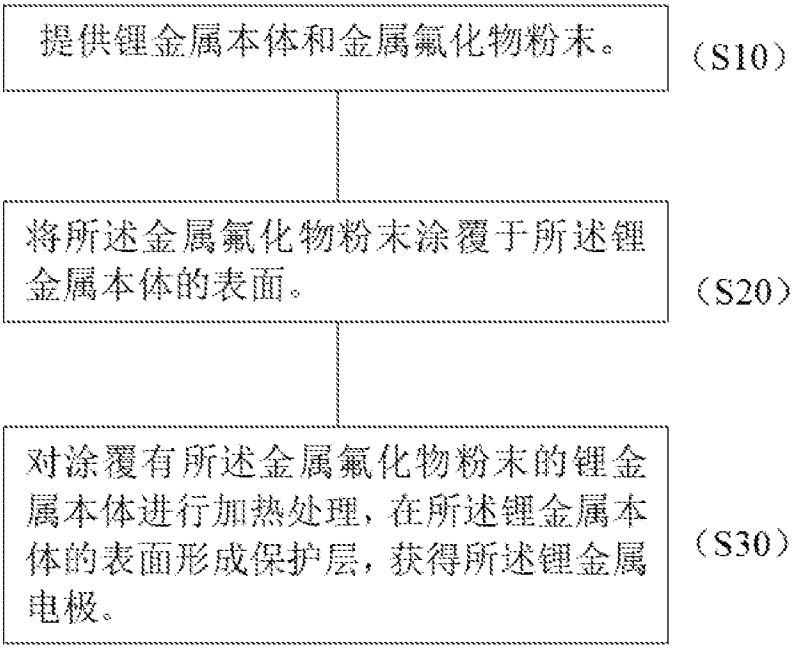
提供锂金属本体和金属氟化物粉末。
（S10）
将所述金属氟化物粉末涂覆于所述锂金属本体的表面。
（S20）
对涂覆有所述金属氟化物粉末的锂金属本体进行加热处理，在所述锂金属本体的表面形成保护层，获得所述锂金属电极。
（S30）

图 1

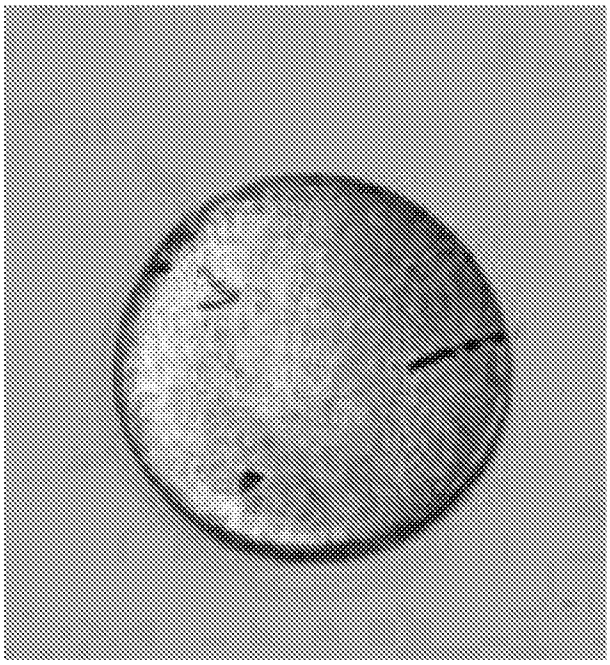

图 2

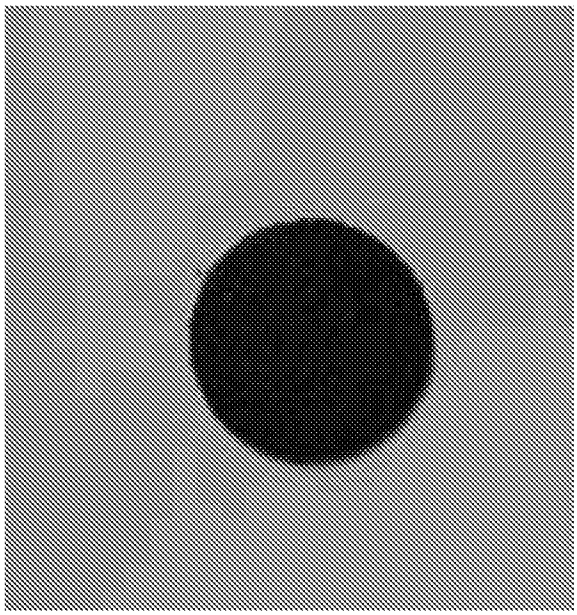

图 3

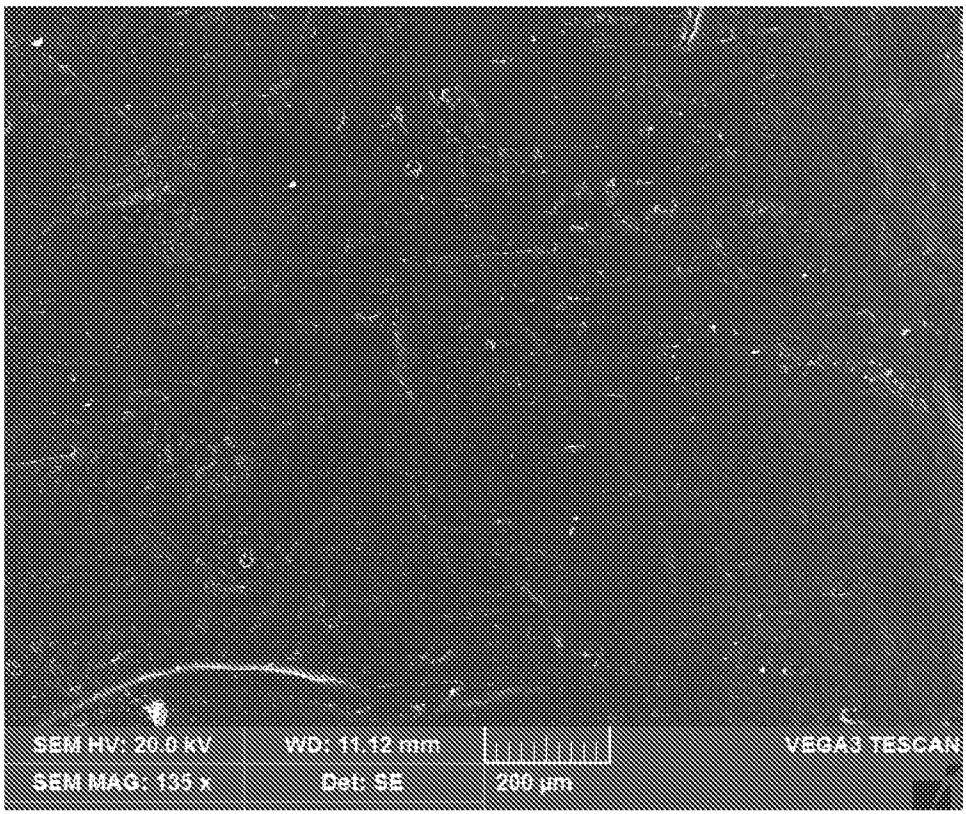

图 4

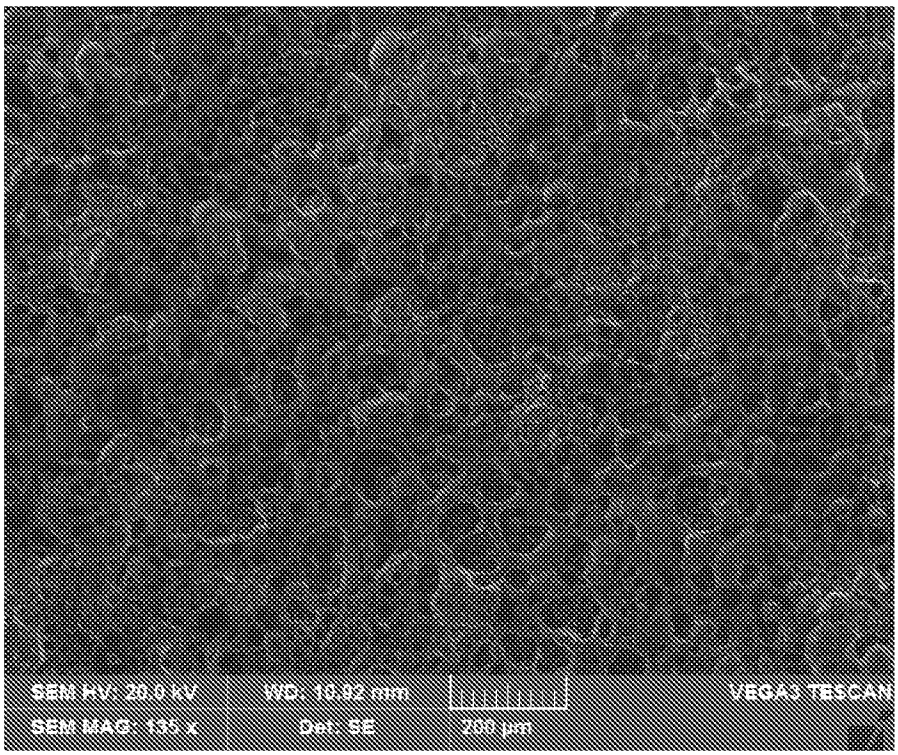
SEM HV: 20.0 kV
WD: 18.92 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 135 x
Det: SE
200 µm

图 5

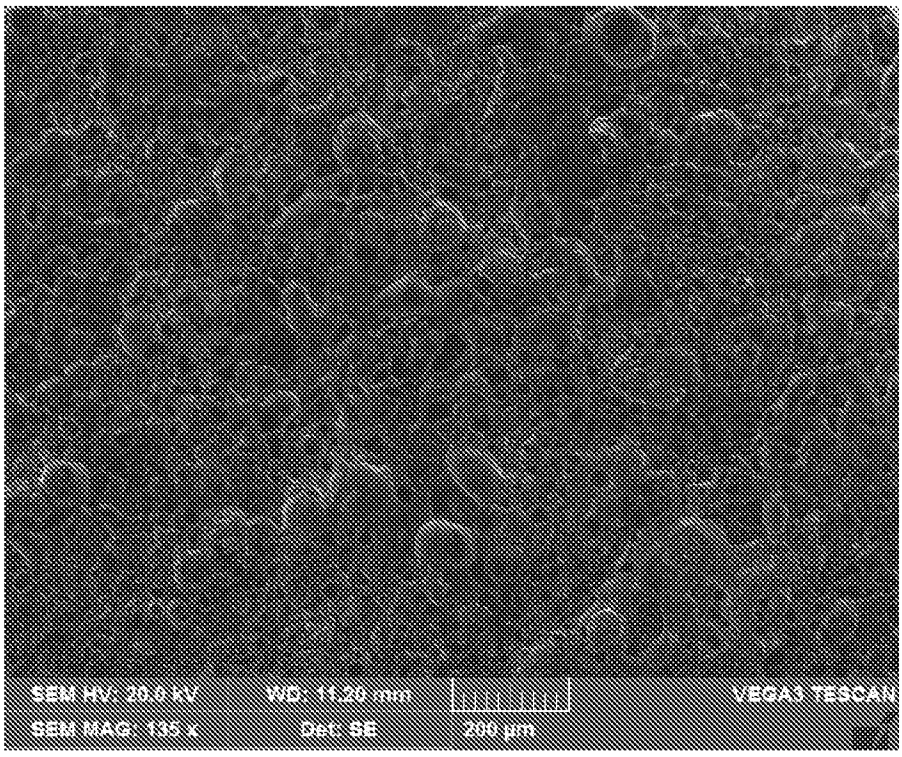
SEM HV: 20.0 kV
WD: 11.20 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 135 x
Det: SE
200 µm

图 6

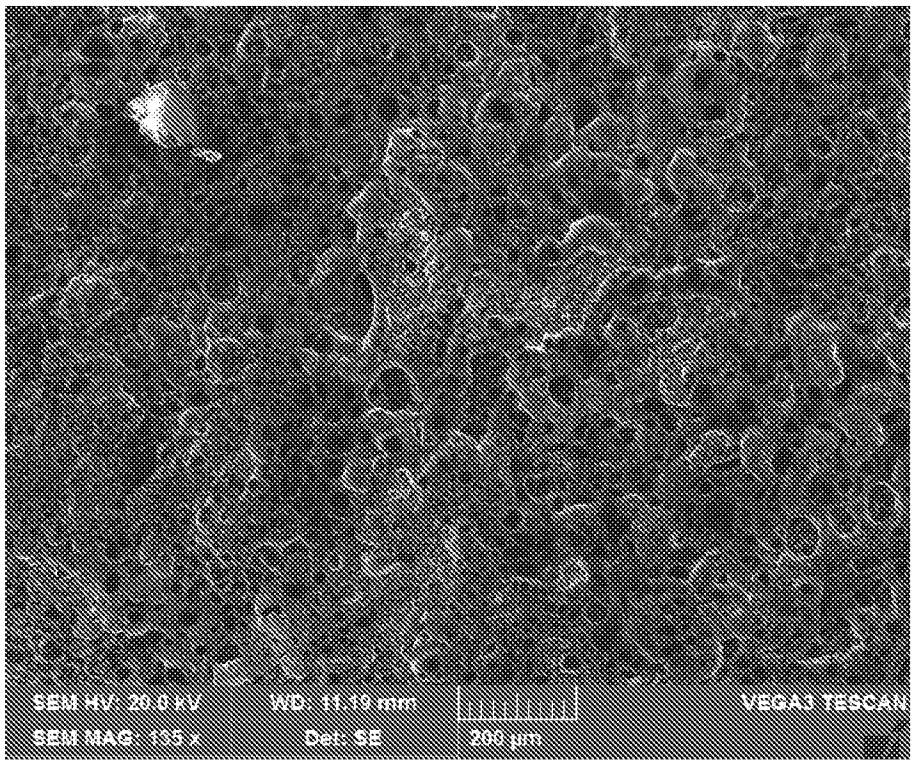
SEM HV: 20.0 kV
WD: 11.19 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 135 x
Det: SE
200 µm

图 7

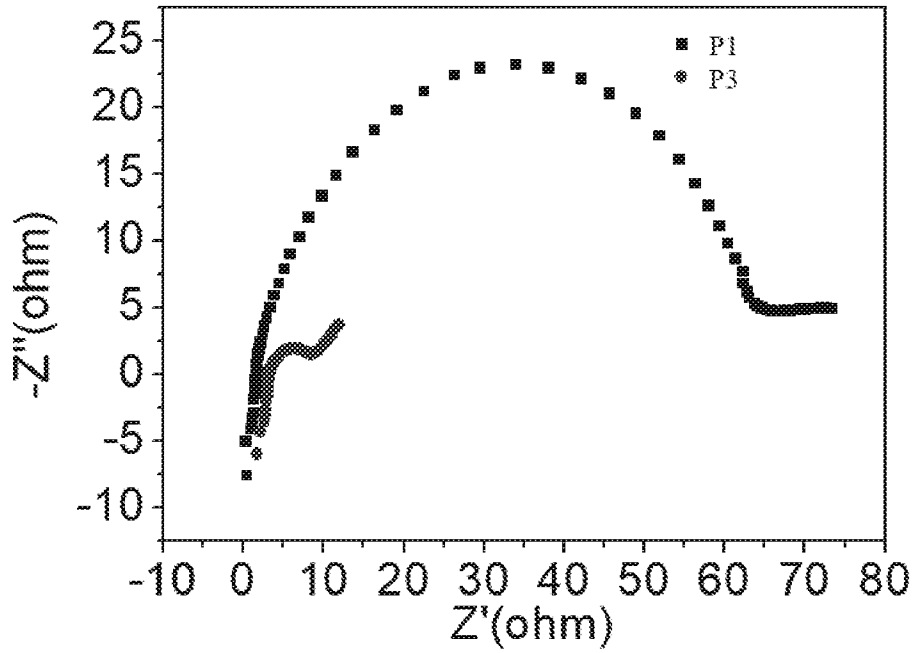
P1
P3
-Z''(ohm)
Z'(ohm)
25
20
15
10
5
0
-5
-10
-10
0
10
20
30
40
50
60
70
80

图 8

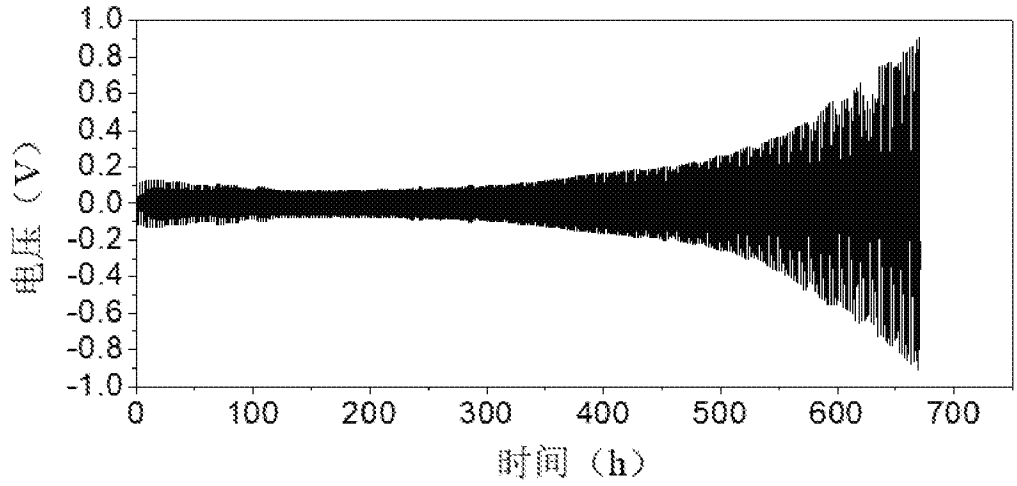
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1.0
电压（V）
0
100
200
300
400
500
600
700
时间（h）

图 9

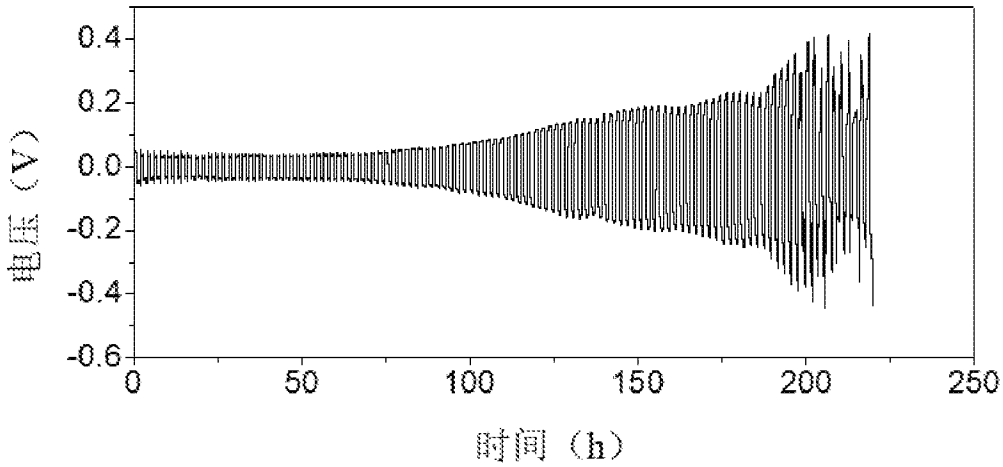
0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
电压（V）
0
50
100
150
200
250
时间（h）

图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/124595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/1397(2010.01)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)

H01M4/-

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)

CNABS, CNKI, DWPI, SIPOABS: 氟化锂, 氟化锌, 氟化铟, 氟化钠, 氟化锡, 氟化铝, 氟化钙, 保护, 阳极, Lithium fluoride, zinc fluoride, indium fluoride, sodium fluoride, tin fluoride, aluminum fluoride, calcium fluoride, protection, anode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109671908 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) 23 April 2019 (2019-04-23) description, paragraphs [0009]-[0076], and figures 1-10	1-18
X	CN 108565398 A (HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 21 September 2018 (2018-09-21) description, paragraphs [0004]-[0029], figure 1	1-18
A	CN 108039454 A (SHANGHAI POWER ENERGY STORAGE BATTERY SYSTEM ENGINEERING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 15 May 2018 (2018-05-15) entire document	1-18
A	CN 107221649 A (SUZHOU INSTITUTE OF NANO-TECH AND NANO-BIONICS (SINANO), CAS) 29 September 2017 (2017-09-29) entire document	1-18
A	WO 2018101800 A1 (LG CHEMICAL LTD.) 07 June 2018 (2018-06-07) entire document	1-18

☐ 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	Date of mailing of the international search report
03 March 2020	**16 March 2020**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/124595

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109671908	A	23 April 2019	None			
CN	108565398	A	21 September 2018	None			
CN	108039454	A	15 May 2018	None			
CN	107221649	A	29 September 2017	None			
WO	2018101800	A1	07 June 2018	US	2019140266	A1	09 May 2019
				EP	3442055	A1	13 February 2019
				EP	3442055	A4	11 September 2019
				CN	109155400	A	04 January 2019
				KR	20180062963	A	11 June 2018

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2019/124595

A. 主题的分类

H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/1397(2010.01)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)

H01M4/-

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）)

CNABS,CNKI,DWPI,SIPOABS：氟化锂，氟化锌，氟化铟，氟化钠，氟化锡，氟化铝，氟化钙，保护，阳极，Lithium fluoride, zinc fluoride, indium fluoride, sodium fluoride, tin fluoride, aluminum fluoride, calcium fluoride, protection, anode

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
PX	CN 109671908 A (深圳先进技术研究院) 2019年 4月 23日 (2019-04-23) 说明书第[0009]-[0076]段，图1-10	1-18
X	CN 108565398 A (哈尔滨工业大学) 2018年 9月 21日 (2018-09-21) 说明书第[0004]-[0029]段，图1	1-18
A	CN 108039454 A (上海动力储能电池系统工程技术有限公司等) 2018年 5月 15日 (2018-05-15) 全文	1-18
A	CN 107221649 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2017年 9月 29日 (2017-09-29) 全文	1-18
A	WO 2018101800 A1 (LG CHEMICAL LTD) 2018年 6月 7日 (2018-06-07) 全文	1-18

☐ 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	国际检索报告邮寄日期
2020年 3月 3日	2020年 3月 16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 罗文辉 电话号码 (86-10)62089920

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/124595

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	109671908	A	2019年 4月 23日	无			
CN	108565398	A	2018年 9月 21日	无			
CN	108039454	A	2018年 5月 15日	无			
CN	107221649	A	2017年 9月 29日	无			
WO	2018101800	A1	2018年 6月 7日	US	2019140266	A1	2019年 5月 9日
				EP	3442055	A1	2019年 2月 13日
				EP	3442055	A4	2019年 9月 11日
				CN	109155400	A	2019年 1月 4日
				KR	20180062963	A	2018年 6月 11日