

(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
2019 年 11 月 7 日 (07.11.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/210596 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/64 (2006.01) *H01M 4/78* (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/098091

(22) 国际申请日: 2018 年 8 月 1 日 (01.08.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201810409972.4 2018年5月2日 (02.05.2018) CN

(71) 申请人: 南方科技大学(SOUTHERN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽学苑大道 1088 号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 程鑫 (CHENG, Xing); 中国广东省深圳市南山区西丽南方科技大学第二科研楼 401, Guangdong 518055 (CN)。 卢周广 (LU, Zhouguang); 中国广东省深圳市南山区西丽南方科技大学第二科研楼 401, Guangdong 518055 (CN)。 李志强 (LI, Zhiqiang); 中国广东省深圳市南山区西丽南方科技大学第二科研楼 401, Guangdong 518055 (CN)。 张腾飞 (ZHANG, Tengfei); 中国广东省深圳市南山区西丽南方科技大学第二科研楼 401, Guangdong 518055 (CN)。 黄兴隆 (HUANG, Xinglong); 中国广东省深圳市南山区西丽南方科技大学第二科研楼 401, Guangdong 518055 (CN)。 张雨 (ZHANG, Yu); 中国广东省深圳市南山区西丽南方科技大学第二科研楼 401, Guangdong 518055 (CN)。

(54) Title: MODIFIED CURRENT COLLECTOR EFFECTIVELY SUPPRESSING UNCONTROLLABLE DENDRITE GROWTH FOR LITHIUM METAL BATTERY, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种有效抑制锂金属电池枝晶不可控生长的改性集流体、其制备方法及应用

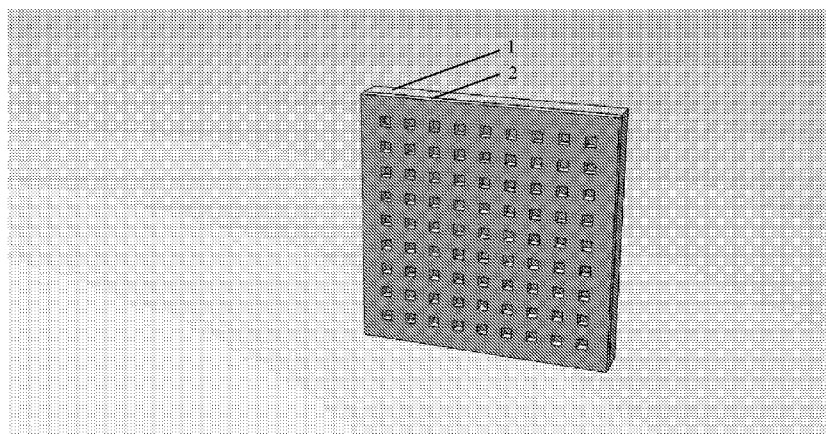


图 2

(57) Abstract: A modified current collector effectively suppressing uncontrollable dendrite growth for a lithium metal battery, a preparation method therefor and a use thereof. The modified current collector comprises a conductive substrate and an insulating material layer located on a surface of the conductive substrate, the insulating material layer having a recessed structure and the recessed structure penetrating the insulating material layer so as to expose the conductive substrate; a negative electrode prepared by means of a modified current collector employing the described specific structure may effectively suppress uncontrollable dendrite growth for a lithium metal battery, thus preventing the phenomenon wherein a battery diaphragm is pierced through, and improving the performance of a lithium battery.

(57) 摘要: 一种有效抑制锂金属电池枝晶不可控生长的改性集流体、其制备方法及应用。该改性集流体包括导电基底及位于导电基底表面的绝缘材料层, 该绝缘材料层具有凹陷结构且凹陷结构处穿透绝缘材料层以暴露导电基底, 通过采用该特定结构的改性集流体制备的负极, 可以有效抑制锂金属电池枝晶不可控生长, 避免了刺穿电池隔膜的现象, 提高了锂电池的性能。

(74) 代理人: 北京品源专利代理有限公司 (BEYOND ATTORNEYS AT LAW); 中国北京市海淀区莲花池东路39号西金大厦6层, Beijing 100036 (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))。

一种有效抑制锂金属电池枝晶不可控生长的改性集流体、其制备方法及应用技术领域

本公开涉及电池技术领域，例如涉及一种有效抑制锂金属电池枝晶不可控生长的改性集流体、其制备方法及应用。

背景技术

相关技术中，提高锂离子电池能量密度是商业化锂电池行业长期发展的一个重要追求方向，然而，由于商业化的石墨负极它的理论容量只有 $372 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ，限制了电池的应用，还有许多负极材料如硅、锡、过度金属氧化物等都可以用于取代目前商业化的石墨负极。

除了上述这些材料外，锂金属是基于锂电池中一个非常有前途的高能量密度负极材料，因为它的理论容量高达 $3860 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ，而且有一个很低的氧化还原电位（相对标准氢电极为 -3.04 V ），因此，锂金属在满足针对日益增长新型应用的电动汽车和先进的电子设备对高能量密度电池的需求中起着关键作用。然而，锂金属电池在充放电循环过程中，锂枝晶的形成伴随着低的库伦效率阻碍了锂金属负极用于可充放电锂电池的实际应用。尤其是，锂枝晶的产生和它产生的死锂可能会导致出现诸如热失控甚至燃烧、或爆炸等安全问题。

相关技术中，通过在锂金属上面涂一层 LiF ，或者在电解液中加聚硫化物、 LiNO_3 、 Cs^+ 、离子液体等，使用 3D 收集器结合高分子电解液，生物仿生的方法可以改善锂金属表面的 SEI（solid electrolyte interphase）膜等。

以上技术，对不可控锂枝晶生长的改善程度是很有限的，它们不能大规模的应用于高通量的工业化生产。

总之，不可控的锂枝晶问题是发展基于锂金属负极的可充电锂电池急需解决的问题。

发明内容

本公开提供一种有效抑制锂金属电池枝晶不可控生长的改性集流体、其制备方法及应用。通过采用所述改性集流体并在其表面形成合适厚度的锂形成负极，能够有效抑制锂金属电池枝晶不可控生长。

本公开在一实施例中提供一种改性集流体，所述改性集流体包括导电基底以及位于所述导电基底表面的绝缘材料层，所述绝缘材料层具有凹陷结构，且凹陷结构处穿透绝缘材料层以暴露导电基底。

本公开的改性集流体中，凹陷结构处穿透绝缘材料层的目的是暴露导电基底，从而为后续沉积锂层做准备。

在一实施例中，所述导电基底包括铜片、不锈钢片、镍片或石墨化碳纤维中的任意一种，但并不限于上述列举的导电基底，其他本领域常用的可达到相同效果的导电基底也可用于本公开的方案。

在一实施例中，所述导电基底为铜片。

在一实施例中，所述绝缘材料层为高分子层或氧化物层中的任意一种或两种的组合。

在一实施例中，所述绝缘材料层为高分子层。

在一实施例中，所述高分子层为聚甲基丙烯酸甲酯层、聚碳酸酯层或光刻胶层中的任意一种。

在一实施例中，所述高分子层为光刻胶层。

本公开中，对光刻胶的种类不作具体限定，可以是正胶，也可以是负胶，例如可以是瑞红 RJ-304 正胶或 SU-8 负胶等。

在一实施例中，所述氧化物层为氧化铝层或氧化硅层中的任意一种。

在一示例性实施例中，所述凹陷结构包括凹坑结构和/或凹槽结构。所述“凹坑和/或凹槽”指：可以是凹坑结构，也可以是凹槽结构，还可以是凹坑结构和凹槽结构的组合。

本公开的凹陷结构包括但不限于凹坑结构和/或凹槽结构，其他规则的或不规则的凹陷结构也适用于本公开，所述凹槽可以是直槽也可以是弯曲状的槽，所述凹坑可以是水平截面为方形的凹坑（简称方形凹坑）、水平截面为圆形的凹坑（简称为圆形凹坑）或水平截面为椭圆形的凹坑（简称为椭圆形凹坑）等。

在一实施例中，所述凹坑结构和/或凹槽结构为微纳结构图形。

本公开所述“微纳结构”指：该结构在与凹坑和/或凹槽的深度垂直方向所在二维平面上，至少一个维度的尺寸为微米级别或纳米级别，所述微米级别或纳米级别例如可以是 50nm~900μm，例如 50nm、60nm、80nm、100nm、150nm、200nm、300nm、350nm、400nm、500nm、600nm、700nm、800nm、900nm、1μm、10μm、20μm、30μm、40μm、50μm、60μm、70μm、150μm、200μm、300μm、400μm、500μm、600μm、700μm、800μm 或 900μm 等。所述“至少一个维度”

可以是二维平面的一个维度，也可以是二维平面的两个维度。

本公开所述“微纳结构图形”指：多个微纳结构在与凹坑和/或凹槽的深度垂直方向所在二维平面内形成的图形，所述多个例如可以是每平方厘米二维平面内有 $10^3 \sim 10^8$ 个，例如 10^3 个、 3×10^3 个、 5×10^3 个、 8×10^3 个、 10^4 个、 2×10^4 个、 5×10^4 个、 7.5×10^4 个、 10^5 个、 1.5×10^5 个、 3×10^5 个、 6.5×10^5 个、 8×10^5 个、 10^6 个、 2×10^6 个、 4×10^6 个、 6×10^6 个、 8×10^6 个、 10^7 个、 2.5×10^7 个、 3.5×10^7 个、 6.5×10^7 个、 8.5×10^7 个或 10^8 个等。

在一实施例中，所述微纳结构图形为规则的周期性图形。

在一实施例中，所述导电基底的厚度为 $10\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ ，例如 $10\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 、 $60\mu\text{m}$ 、 $70\mu\text{m}$ 、 $80\mu\text{m}$ 、 $90\mu\text{m}$ 或 $100\mu\text{m}$ 等。

在一实施例中，所述绝缘材料层的厚度为 $3\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ ，例如 $3\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $12.5\mu\text{m}$ 、 $13\mu\text{m}$ 、 $14\mu\text{m}$ 或 $15\mu\text{m}$ 等。

在电池充放电过程中，锂优先沉积在凹陷处，比如凹坑和/或凹槽，尤其是微纳结构凹坑和/或凹槽处，这为锂枝晶的生长提供了空间，从而有效抑制了锂金属电池中锂枝晶的生长、避免了刺穿电池隔膜的现象，提高了锂电池的性能。

本公开在一实施例中提供一种所述的改性集流体的制备方法，所述方法包括：

先在导电基底上形成绝缘材料层，然后再绝缘材料层上形成穿透绝缘材料层的凹陷结构，得到改性集流体。

在一实施例中，在导电基底上形成绝缘材料层的方法为先涂覆再干燥的方法，或者采用化学气相沉积（CVD）或物理气相沉积（PVD）的方法。其中，先涂覆再干燥的方法更适用于形成光刻胶层等；而 CVD 和 PVD 的方法更适用于形成氧化物层。

在一实施例中，所述方法利用传统光刻技术或卷对卷纳米压印光刻技术在导电基底上形成具有凹陷结构的高分子层。

在一实施例中，传统光刻技术包括：在导电基底上涂覆光刻胶，然后利用掩膜板上的图形进行曝光，最后显影出微纳图案，得到改性集流体，所述改性集流体包括导电基底以及位于导电基底表面的光刻胶层，所述光刻胶层具有微纳结构图案的穿透型凹陷。

所述“穿透型凹陷”指：该凹陷结构处穿透光刻胶层以暴露导电基底。

在一实施例中，传统光刻技术中所述导电基底为清洗干净的基底。

在一实施例中，传统光刻技术中所述涂覆的方法为旋涂。

在一实施例中，卷对卷纳米压印光刻技术具体包括：将柔性纳米压印模板上的微纳结构通过卷对卷压印而转移到形成于导电基底的压印胶上。

在一实施例中，卷对卷纳米压印光刻技术中所述导电基底为清洗干净的基底。

在一实施例中，卷对卷纳米压印光刻技术中，通过喷涂的方式在导电基底上形成压印胶。

在一示例性实施例中，所述方法包括：首先利用化学气相沉积或物理气相沉积的方法在导电基底上形成氧化物层，然后涂覆一层光刻胶，再进行刻蚀从而在氧化物层上刻蚀除图案，最后去掉光刻胶，从而得到改性集流体，所述改性集流体包括导电基底以及位于导电基底表面的氧化物层，所述氧化物层具有微纳结构图案的穿透型凹陷。

在一实施例中，所述涂覆的方法为旋涂。

本公开在一实施例中提供一种负极，包括所述的改性集流体，及形成于所述改性集流体上的锂层，所述锂层的厚度小于等于绝缘材料层厚度。

在一实施例中，所述锂层的厚度为绝缘材料层厚度的 $1/2 \sim 1$ 倍，例如 $1/2$ 、 $2/3$ 、 $4/5$ 或 1 倍。

在一实施例中，所述锂层的厚度等于绝缘材料层厚度。

在一实施例中，在改性集流体上形成锂层的方法为电沉积的方法。

本公开中，沉积锂时只有暴露导电基底的导电部位会沉积上锂，而绝缘材料层部分不会沉积上锂。当锂层的厚度小于绝缘材料层厚度时，形成的负极仍然具有凹陷结构；当锂层的厚度等于绝缘材料层厚度时，形成于凹陷处的锂刚好将凹陷填满，形成的负极不再具有凹陷结构，这种恰好填满凹陷的结构更有利于避免枝晶生长，提高锂电池的性能。

本公开在一实施例中提供一种锂金属电池，所述锂金属电池包含所述的负极。

本公开在一实施例中提供了一种锂金属电池，所述锂金属电池的负极为所述的负极，所述锂金属电池还包括正极、隔膜、电解液和电池壳等部件。

与相关技术相比，本公开实施例通过在导电基底（比如铜片）表面形成具有凹陷结构（比如凹坑结构和/或凹槽结构，尤其是微纳结构的凹坑和/或凹槽）的绝缘材料层，且凹陷结构处穿透绝缘材料层以暴露铜片，得到改性集流体，进一步在改性集流体上沉积小于等于绝缘材料层厚度的锂层而得到负极，可以有效控制锂金属电池枝晶的自由生长问题。

本公开在一实施例中采用的微纳加工技术，工艺成熟稳定，可实现图形尺寸的精确控制，从纳米级到微米级别的图案均可制作。

附图说明

附图用来提供对本文技术方案的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与本申请的实施例一起用于解释本文的技术方案，并不构成对本文技术方案的限制。

图 1 是本公开一实施例提供的制备具有微纳结构的改性集流体的工艺流程图。

图 2 是本公开一实施例提供的具有微纳结构的改性集流体的成品效果图，其中，1 代表铜片，2 代表具有微纳结构凹陷的光刻胶层。

图 3 是本公开一实施例提供的制备具有微纳结构的改性集流体的工艺流程图。

具体实施方式

实施例 1

本实施例提供一种具有微纳结构的改性集流体的制备方法，包括：利用光刻技术在铜片上形成具有微纳结构凹陷的光刻胶。

在一个实施例中，制备具有微纳结构的改性集流体的方法包括（工艺流程参见图 1）：

首先在洁净的铜片上旋涂一层光刻胶（型号为苏州瑞红电子化学品有限公司产的 RJ-304 正胶），然后通过光刻机将掩膜板上的图形进行曝光，最后显影出微纳图案。（改性集流体成品效果图参见图 2，包括铜片，以及位于铜片上的具有微纳结构凹坑的光刻胶层）；

改性集流体中，铜片的厚度为 100 μm ，具有微纳结构凹坑（其为穿透型凹坑）的光刻胶胶层的厚度为 3 μm 。

实施例 2

光刻步骤与实施例 1 类似，但所用光刻胶为负胶，型号为 SU8-2015。改性集流体中，铜片的厚度为 $100\mu\text{m}$ ，具有微纳结构凹坑的 SU8 层的厚度为 $15\mu\text{m}$ 。

实施例 3

将光刻步骤替换为如下操作：先在铜片上旋涂一层 $1\mu\text{m}$ 厚 PMMA，接着使用具有微纳图案的硅模板（硅片上图案为边长为 $20\mu\text{m}$ 的方形柱子，方形柱子的高度为 $2\mu\text{m}$ ，柱子与柱子之间间隔 $20\mu\text{m}$ ）对其进行热压印，从而在 PMMA 层上压出方形凹坑。接着将带有 PMMA 的铜片放入等离子体清洗机中利用 $\text{O}_2\text{-plasma}$ 将表面一层大约 50nm 的 PMMA 清洗掉，确保凹坑穿透了 PMMA。

改性集流体中，铜片的厚度为 $100\mu\text{m}$ ，具有微纳结构凹坑的 PMMA 层的厚度为 $1.9\mu\text{m}$ 。

实施例 4

本实施例提供一种具有微纳结构的改性集流体的制备方法，包括：在不锈钢片上形成图形化绝缘薄膜。

在一实施例中，制备具有微纳结构的改性集流体的方法包括（工艺流程参见图 3）：

- (1) 将光滑平整的不锈钢片清洗，不锈钢片厚度为 $100\mu\text{m}$ ；
- (2) 选用 PECVD 在不锈钢片上镀一层氧化铝薄膜，膜厚为 $3\mu\text{m}$ ；
- (3) 在具有氧化铝薄膜的不锈钢片上旋涂一层光刻胶；
- (4) 接着使用 ICP 干法刻蚀，在氧化铝薄膜上刻蚀出图案；
- (5) 在去胶液中去掉光刻胶，得到具有图形化结构的集流体，也即具有微纳结构的改性集流体。

实施例 5

本实施例提供一种负极，所述负极包括实施例 1 所述的改性集流体，及形成于所述改性集流体上的锂层，锂层的厚度为 $2\mu\text{m}$ 。

实施例 6

本实施例提供一种负极，所述负极包括实施例 2 所述的改性集流体，及形成于所述改性集流体上的锂层，锂层的厚度为 $10\mu\text{m}$ 。

实施例 7

本实施例提供一种负极，所述负极包括实施例 3 所述的改性集流体，及形成于所述改性集流体上的锂层，锂层的厚度为 1.5 μm 。

实施例 8

本实施例提供一种负极，所述负极包括实施例 4 所述的改性集流体，及形成于所述改性集流体上的锂层，锂层的厚度为 2.2 μm 。

本公开实施例 5-8 采用特定结构的改性集流体制备得到具有凹陷结构的负极，可以有效控制锂金属电池枝晶的自由生长问题。

在电池充放电过程中，锂优先沉积在负极的凹陷处，比如凹坑（比如微纳结构凹坑）和/或凹槽处，这为锂枝晶的生长提供了空间，从而有效抑制了锂金属电池中锂枝晶的生长、避免了刺穿电池隔膜的现象，提高了锂电池的性能。

申请人声明，本公开通过上述实施例来说明本公开的详细方法，但本公开并不局限于上述详细方法，即不意味着本公开必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了，对本公开的任何改进，对本公开产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等，均落在本公开的保护范围和公开范围之内。

权利要求书

1、一种改性集流体，所述改性集流体包括导电基底以及位于所述导电基底表面的绝缘材料层；

其中，所述绝缘材料层具有凹陷结构，且凹陷结构处穿透绝缘材料层以暴露导电基底。

2、根据权利要求1所述的改性集流体，其中，所述导电基底包括铜片、不锈钢片、镍片或石墨化碳纤维中的任意一种。

3、根据权利要求2所述的改性集流体，其中，所述导电基底为铜片。

4、根据权利要求1所述的改性集流体，其中，所述绝缘材料层为高分子层或氧化物层中的任意一种或两种的组合。

5、根据权利要求4所述的改性集流体，其中，所述绝缘材料层为高分子层。

6、根据权利要求4或5所述的改性集流体，其中，所述高分子层为聚甲基丙烯酸甲酯层、聚碳酸酯层或光刻胶层中的任意一种。

7、根据权利要求6所述的改性集流体，其中，所述高分子层为光刻胶层。

8、根据权利要求4所述的改性集流体，其中，所述氧化物层为氧化铝层或氧化硅层中的任意一种。

9、根据权利要求1-8任一项所述的改性集流体，其中，所述凹陷结构包括凹坑结构和/或凹槽结构。

10、根据权利要求9所述的改性集流体，其中，所述凹坑结构和/或凹槽结构为微纳结构图形。

11、根据权利要求10所述的改性集流体，其中，所述微纳结构图形为规则的周期性图形。

12、根据权利要求1-11任一项所述的改性集流体，其中，所述导电基底的

厚度为 10 μ m~100 μ m。

13、根据权利要求 1-12 任一项所述的改性集流体，其中，所述绝缘材料层的厚度为 3 μ m~15 μ m。

14、如权利要求 1-13 任一项所述的改性集流体的制备方法，所述方法包括：先在导电基底上形成绝缘材料层，然后再绝缘材料层上形成穿透绝缘材料层的凹陷结构，得到改性集流体。

15、根据权利要求 14 所述的方法，在导电基底上形成绝缘材料层的方法为先涂覆再干燥的方法，或者采用化学气相沉积或物理气相沉积的方法。

16、根据权利要求 14 或 15 所述的方法，所述方法利用传统光刻技术或卷对卷纳米压印光刻技术在导电基底上形成具有凹陷结构的高分子层。

17、根据权利要求 16 所述的方法，其中，传统光刻技术包括：在导电基底上涂覆光刻胶，然后利用掩模板上的图形进行曝光，最后显影出微纳图案，得到改性集流体，所述改性集流体包括导电基底以及位于导电基底表面的光刻胶层，所述光刻胶层具有微纳结构图案的穿透型凹陷。

18、根据权利要求 17 所述的方法，传统光刻技术中，所述导电基底为清洗干净的基底。

19、根据权利要求 17 或 18 所述的方法，传统光刻技术中，所述涂覆的方法为旋涂。

20、根据权利要求 16 所述的方法，卷对卷纳米压印光刻技术包括：将柔性纳米压印模板上的微纳结构通过卷对卷压印而转移到形成于导电基底的压印胶上。

21、根据权利要求 20 所述的方法，卷对卷纳米压印光刻技术中，所述导电

基底为清洗干净的基底。

22、根据权利要求 20 或 21 所述的方法，卷对卷纳米压印光刻技术中，通过喷涂的方式在导电基底上形成压印胶。

23、根据权利要求 14-22 任一项所述的方法，所述方法包括：首先利用化学气相沉积或物理气相沉积的方法在导电基底上形成氧化物层，然后涂覆一层光刻胶，再进行刻蚀从而在氧化物层上刻蚀除图案，最后去掉光刻胶，从而得到改性集流体，所述改性集流体包括导电基底以及位于导电基底表面的氧化物层，所述氧化物层具有微纳结构图案的穿透型凹陷。

24、根据权利要求 23 所述的方法，其中，所述涂覆的方法为旋涂。

25、一种负极，所述负极包括权利要求 1-13 任一项所述的改性集流体，及形成于所述改性集流体上的锂层，所述锂层的厚度小于等于绝缘材料层厚度。

26、根据权利要求 25 所述的负极，其中，所述锂层的厚度为绝缘材料层厚度的 $1/2 \sim 1$ 倍。

27、根据权利要求 26 所述的负极，其中，所述锂层的厚度等于绝缘材料层厚度。

28、根据权利要求 25-27 任一项所述的负极，其中，在改性集流体上形成锂层的方法为电沉积的方法。

29、一种锂金属电池，所述锂金属电池包含权利要求 25-28 任一项所述的负极。

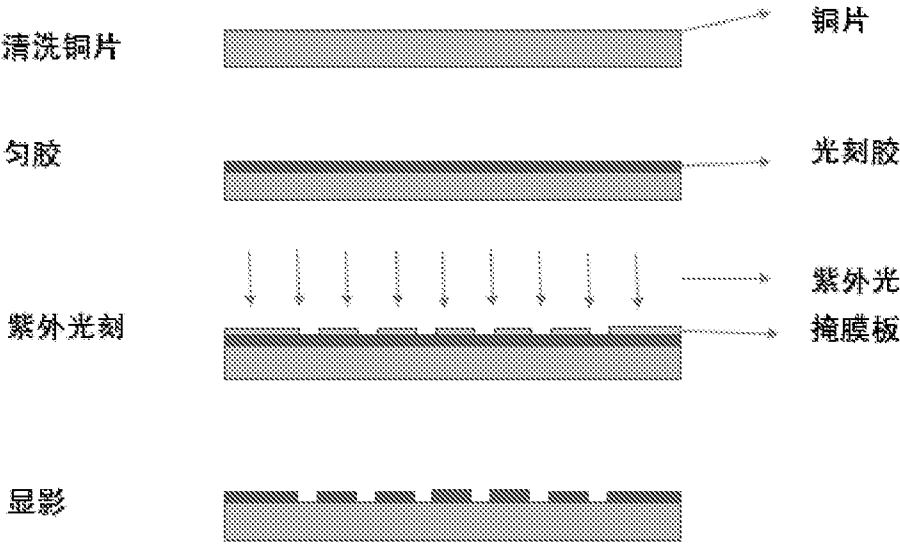


图 1

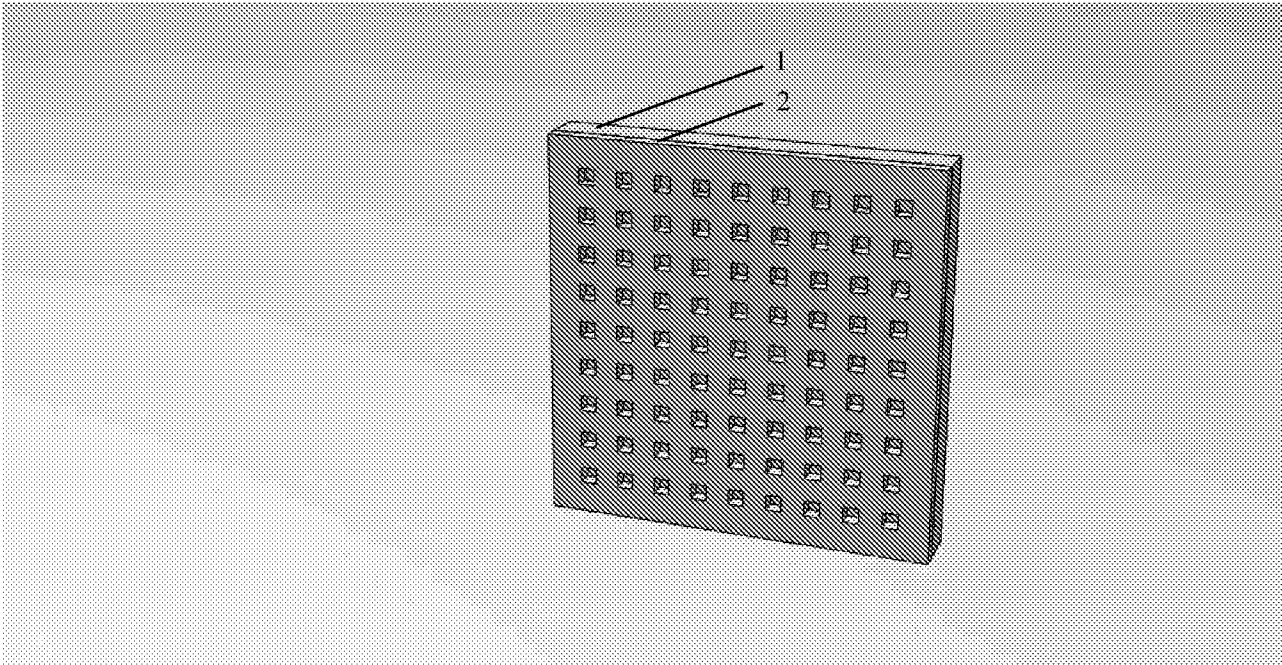


图 2

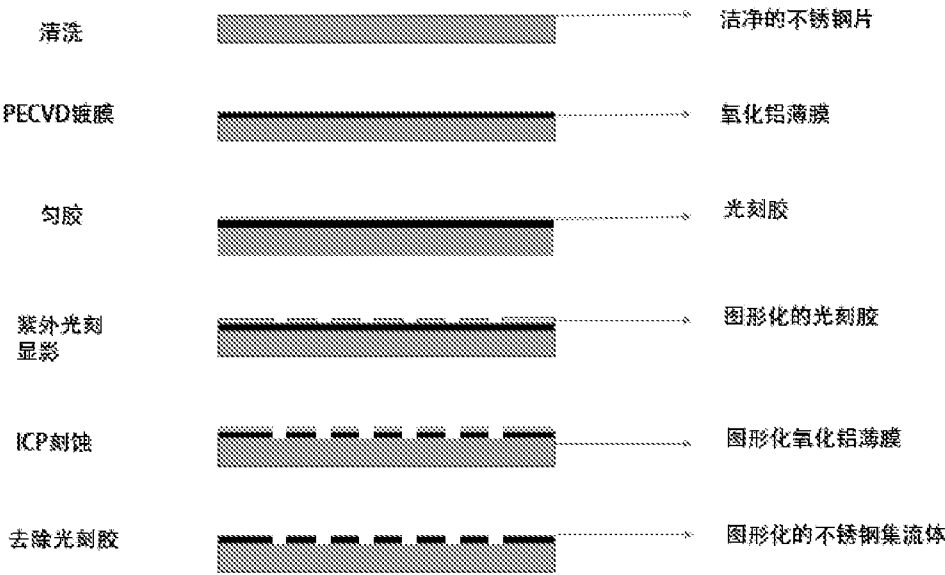


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/098091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/64(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01M 4/78(2006.01)i; H01M 10/0525(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)

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)

CNABS; CNTXT; VEN; USTXT; EPTXT; WOTXT; CNKI: 南方科技大学, 程鑫, 卢周广, 集流体, 集电体, 集电极, 集电器, 绝缘, 聚合物, 高分子, 氧化物, 氧化铝, 氧化硅, Al2O3, SiO, collector?, polymer, insulat+, aluminum oxide, silicon oxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 106848328 A (GRADUATE SCHOOL AT SHENZHEN, TSINGHUA UNIVERSITY) 13 June 2017 (2017-06-13) description, paragraphs [0026]-[0056]	1-29
A	JP 2007066633 A (SONY CORP.) 15 March 2007 (2007-03-15) entire document	1-29
A	US 2007228751 A1 (VIAVATTINE, J.J. ET AL.) 04 October 2007 (2007-10-04) entire document	1-29

☐ 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

16 November 2018

Date of mailing of the international search report

25 December 2018

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

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/098091

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	106848328	A	13 June 2017	None			
JP	2007066633	A	15 March 2007	None			
US	2007228751	A1	04 October 2007	US	7556298	B2	07 July 2009
				WO	2007117881	A1	18 October 2007

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/098091

A. 主题的分类

H01M 4/64(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01M 4/78(2006.01)i; H01M 10/0525(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)

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))

CNABS;CNTXT;VEN;USTXT;EPTXT;WOTXT;CNKI: 南方科技大学, 程鑫, 卢周广, 集流体, 集电体, 集电极, 集电器, 绝缘, 聚合物, 高分子, 氧化物, 氧化铝, 氧化硅, Al2O3, SiO, collector?, polymer, insulat+, aluminum oxide, silicon oxide

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	CN 106848328 A (清华大学深圳研究生院) 2017年 6月 13日 (2017 - 06 - 13) 说明书第[0026]-[0056]段	1-29
A	JP 2007066633 A (SONY CORP) 2007年 3月 15日 (2007 - 03 - 15) 全文	1-29
A	US 2007228751 A1 (VIAVATTINE JOSEPH J等) 2007年 10月 4日 (2007 - 10 - 04) 全文	1-29

☐ 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

2018年 11月 16日

国际检索报告邮寄日期

2018年 12月 25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

司莉敏

电话号码 (86-512)88995695

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2018/098091

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	106848328	A	2017年 6月 13日	无	
JP	2007066633	A	2007年 3月 15日	无	
US	2007228751	A1	2007年 10月 4日	US 7556298 B2	2009年 7月 7日
				WO 2007117881 A1	2007年 10月 18日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)