(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
2022 年 5 月 27 日 (27.05.2022)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2022/105614 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/128641

(22) 国际申请日: 2021 年 11 月 4 日 (04.11.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202011320607.X 2020年11月23日 (23.11.2020) CN

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (**CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED**) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 刘成勇 (**LIU, Chengyong**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 程萌 (**CHENG, Meng**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 符昂 (**FU, Ang**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 胡波兵 (**HU, Bobing**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 郭永胜 (**GUO, Yongsheng**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 范铨 (**FAN, Quan**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京东方亿思知识产权代理有限责任公司 (**BEIJING EAST IP LTD.**); 中国北京市东城区东长安街1号东方广场东方经贸城东2座1601室, Beijing 100738 (CN)。

(54) **Title:** LITHIUM METAL NEGATIVE ELECTRODE, PREPARATION METHOD THEREFOR AND RELATED LITHIUM METAL BATTERY THEREOF, AND DEVICE

(54) **发明名称**: 锂金属负极、其制备方法及其相关的锂金属电池和装置

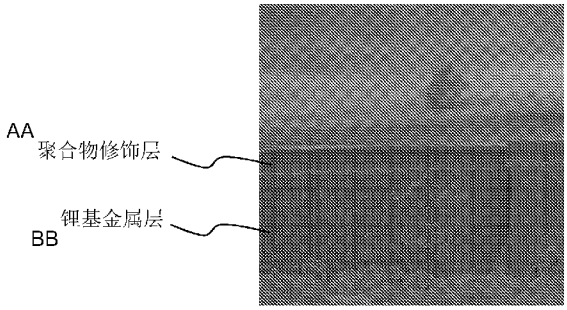


图 1

AA Polymer modified layer
BB Lithium-based metal layer

(57) **Abstract:** The embodiments of the present application provide a lithium metal negative electrode, a preparation method therefor and a related lithium metal battery thereof, and a device. The lithium metal negative electrode comprises a negative electrode current collector, at least one lithium-based metal layer and an ion-conducting polymer modified layer, wherein the lithium-based metal layer is arranged on at least one surface of the negative electrode current collector; and the polymer modified layer is located on the surface of at least one lithium-based metal layer and contains at least a catalytic amount of lewis acid, and the lewis acid contains positive ions of metals capable of forming alloy system active materials with lithium.

(57) **摘要**: 本申请实施例提供一种锂金属负极、其制备方法及其相关的锂金属电池和装置。锂金属负极包括: 负极集流体; 至少一个锂基金属层, 设置于负极集流体的至少一个表面上; 以及导离子的聚合物修饰层, 聚合物修饰层位于至少一个锂基金属层的表面上, 并包含至少催化量的路易斯酸, 路易斯酸包含能与锂形成合金系活性材料的金属的阳离子。

WO 2022/105614 A1

[见续页]

(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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))。

锂金属负极、其制备方法及其相关的锂金属电池和装置

相关申请的交叉引用

[0001] 本申请要求享有于 2020 年 11 月 23 日提交的名称为“锂金属负极、其制备方法及其相关的锂金属电池和装置”的中国专利申请 202011320607.X 的优先权，该申请的全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

[0002] 本申请涉及二次电池技术领域，具体涉及一种锂金属负极、其制备方法及其相关的锂金属电池和装置。

背景技术

[0003] 锂离子电池具有高比能量、长寿命、低成本等优势，因而被广泛应用。例如，随着环境及能源问题的日益突出，对新能源电动车的发展有着迫切的需求，使得作为新型能源体系的锂离子电池得到了蓬勃发展。

[0004] 与此同时，人们对电动车的续航里程提出了更高的要求。这就要求作为能源的锂离子电池具有更高的能量密度。金属锂具有极高的理论比容量（3860 mAh/g）、最低的还原电势（-3.04V vs 标准氢电极），因此锂金属负极有望成为下一代高能量密度锂离子电池的优选负极极片。

[0005] 然而，在实际研究中发现，采用锂金属负极的锂离子电池（也可称锂金属电池）容易引发内短路，存在较大的安全隐患。因此，如何提高锂金属电池的安全性能，成为锂金属电池领域的一个关键挑战。

发明内容

[0006] 本申请的第一方面提供一种锂金属负极，其包括：负极集流体；至少一个锂基金属层，设置于负极集流体的至少一个表面上；以及导离子的聚合物修饰层，聚合物修饰层位于至少一个锂基金属层的表面上，并包含至少催化量的路易斯酸，路易斯酸包含能与锂形成合金系活性材料的金属的阳离子。

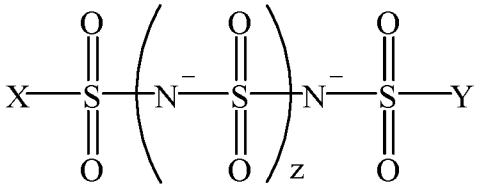
[0007] 本申请的锂金属负极中，在锂基金属层表面由路易斯酸催化形成导离子聚合物修饰层，并且路易斯酸中含有金属阳离子，该金属能与锂形成合金系活性材料，通过导离子聚合物和合金的双重作用，能有效地调控锂在锂金属负极表面均匀沉积，

抑制锂枝晶的生长，从而大幅度降低锂金属电池发生内短路的风险，提高安全性能。

[0008] 在本申请任意实施方式中，聚合物修饰层的厚度可以为 100nm ~ 10μm，可选的为 300nm ~ 5μm，进一步可选的为 500nm ~ 3μm。聚合物修饰层具有适当的厚度，可以有效提升电池的安全性能，同时改善电池的循环性能。另外，电池还有利于获得较高的能量密度。

[0009] 发明人发现，采用合适的路易斯酸和聚合物，可以进一步改善电池的安全性能和循环性能。

[0010] 在本申请任意实施方式中，路易斯酸可选自式（1）所示的化合物中的一种或几种：A_nL_m （1），其中，A 表示 Al、Zn、Mg、Pb、Ge、Sn 或 Sb 的阳离子，可选的，A 表示 Al 或 Zn 的阳离子；L 独立地表示 F—、Cl—、Br—、I—或式（2）所示阴离子，



（2）

其中，X 和 Y 分别独立地表示 F、Cl、Br、I、碳原子数为 1 ~ 4 的烷基、或碳原子数为 1 ~ 4 的卤代烷基，可选的，X 和 Y 分别独立地表示 F 或 F 取代的碳原子数为 1 ~ 4 的烷基；z 为 0、1、2、3 或 4；n 和 m 满足：A 的价数 × n = L 的价数 × m。

[0011] 在本申请任意实施方式中，L 可表示 F^-、Cl^-、Br^-、I^-、$[(FSO_2)_2N]^-$、$[(CF_3SO_2)_2N]^-$、$[(FSO_2)(CF_3SO_2)N]^-$、$[(FSO_2)(C_2F_5SO_2)N]^-$、或$[(FSO_2)(C_4F_9SO_2)N]^-$。

[0012] 在本申请任意实施方式中，路易斯酸可选自 $AlCl_3$、$ZnCl_2$、$Al[(FSO_2)_2N]_3$ 和 $Zn[(FSO_2)_2N]_2$ 中的一种或几种。

[0013] 在本申请任意实施方式中，聚合物修饰层的压缩弹性模量可以为 0.01 MPa ~ 1 MPa，可选的为 0.02 MPa ~ 0.78 MPa。聚合物修饰层具有柔性，可以进一步改善锂金属负极与隔离膜或固态电解质膜（例如无机固态电解质膜）之间界面接触，因而更加改善锂的沉积/溶出行为，从而能进一步提升电池的安全性能和循环性能。

[0014] 在本申请任意实施方式中，聚合物可包括聚醚、聚酯和聚亚胺中的一种或几种。可选的，聚合物包括聚碳酸酯、聚硫酸酯、聚亚硫酸酯和聚磺酸酯中的一种或几种。采用合适的聚合物可以使修饰层获得适当的机械强度和柔性，能进一步改善电池的安全性能。

[0015] 在本申请任意实施方式中，聚合物修饰层通过单体在路易斯酸的催化下，在锂基金属层的表面原位聚合得到。通过表面原位聚合的方式，方便调控修饰层的厚度在所需范围内。

[0016] 在本申请任意实施方式中，单体可包括环状碳酸酯、环状磺酸酯、环状硫酸酯、环状亚硫酸酯及其卤代衍生物中的一种或多种。可选的，单体包括环状碳酸酯及其卤代衍生物中的一种或多种。

[0017] 在本申请任意实施方式中，单体可包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯及它们的

卤代衍生物中的一种或几种。可选的，单体包括碳酸亚乙酯、氟代碳酸亚乙酯中的一种或几种。进一步可选的，单体包括氟代碳酸亚乙酯。通过引入 F 等卤素，能提高锂金属负极的表面稳定性，从而进一步提高电池的循环性能。另外，电池还可以获得更好的首周放电比容量和首周充放电效率。

[0018] 在本申请任意实施方式中，聚合物修饰层还可包括锂盐。在一些实施例中，锂盐在聚合物修饰层中的重量占比≤60%，可选的为 10%～40%。通过在聚合物修饰层中添加锂盐，有利于电池获得更高的循环性能。

[0019] 在本申请任意实施方式中，锂盐可包括 $LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、LiBOB、LiDFOB、LiTFOP、$LiN(SO_2R_F)_2$ 和 $LiN(SO_2F)(SO_2R_F)$中的一种或几种，其中 R_F 表示 C_nF_{2n+1}，n 为 0 ~ 10 的整数。可选的，锂盐包括 $LiN(SO_2F)_2$、LiDFOB、$LiN(SO_2F)(SO_2CF_3)$中的一种或几种。合适的锂盐可以使修饰层获得良好的成膜效果，从而进一步改善电池的循环性能。

[0020] 在本申请任意实施方式中，聚合物修饰层还可包括无机填料。在一些实施例中，无机填料在修饰层中的重量占比≤10%。可选的，无机填料在修饰层中的重量占比为 1%～5%。在聚合物修饰层中含有无机填料，可进一步改善电池的循环性能。

[0021] 在本申请任意实施方式中，无机填料可包括二氧化硅（SiO_2）、氧化钛（TiO_2）、氧化铝（Al_2O_3）、氧化镁（MgO）、氧化锆（ZrO_2）、氧化锌（ZnO）、氧化铁（Fe_3O_4）、钛酸钡（$BaTiO_3$）、钛酸铅（$PbTiO_3$）、氮化锂（Li_3N）、铝酸锂（$LiAlO_2$）、蒙脱土和分子筛中的一种或几种。

[0022] 在本申请任意实施方式中，无机填料的体积平均粒径 D_v50 为 50nm ~ 1000nm，可选的为 100nm ~ 800nm。无机填料的粒径在适当范围内，能进一步提高电池循环寿命。

[0023] 本申请的第二方面提供一种锂金属负极的制备方法，其包括如下步骤：

[0024] 提供待修饰的锂金属负极，待修饰的锂金属负极包括负极集流体及设置于负极集流体至少一个表面上的锂基金属层；

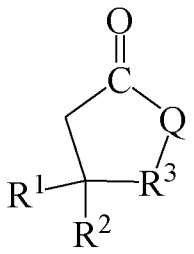
[0025] 提供混合溶液，混合溶液包含路易斯酸和单体，路易斯酸包含能与锂形成合金系活性材料的金属的阳离子；

[0026] 使混合溶液覆盖于至少一个锂基金属层的表面，路易斯酸催化单体发生聚合，形成导离子的聚合物修饰层，得到锂金属负极。

[0027] 在本申请任意实施方式中，基于 100 重量份的单体，路易斯酸的重量份可以为 1 ~ 35，可选的为 3 ~ 30，进一步可选的为 10 ~ 20。路易斯酸与单体的配比适当，能使修饰层获得良好的强度和柔性，使其有效发挥抑制短路的作用，提高电池的安全性能。此外，使路易斯酸与单体的配比在适当范围内，还有利于提升电池的循环寿命，还可以使电池获得较高的首周放电比容量和首周库伦效率。

[0028] 在本申请任意实施方式中，混合溶液还包括反应缓和剂。其中，基于 100 重量份的单体，反应缓和剂的重量份可以为大于 0 小于等于 800，可选的为 100 ~ 200。反应缓和剂可以调控反应速率，使反应在温和的条件下进行。所得聚合物修饰层可以为质量良好的胶状弹性膜层，能有效发挥改善电池安全性能和循环性能的作用。

[0029] 在本申请任意实施方式中，反应缓和剂可包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、乙酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、乙腈、环丁砜、二甲亚砜、甲硫醚、亚硫酸二乙酯、亚硫酸二甲酯、四氢呋喃、如式(I)所示的环状酯中的一种或几种，可选的包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯中的一种或几种；



（I），

其中，Q 表示 O 或 S，R^1 和 R^2 独立地表示 H、F、或碳原子数为 1 ~ 4 的氟代烷基，R^3 表示碳原子数为 1 ~ 3 的氟代亚烷基。

[0030] 在本申请任意实施方式中，混合溶液还可包括锂盐。锂盐的含量基于 100 重量份的单体计，可以为 200 重量份以下。可选的，锂盐的含量基于 100 重量份的单体计为 30 ~ 80 重量份。

[0031] 在本申请任意实施方式中，混合溶液还可包括无机填料。无机填料的含量基于 100 重量份的单体计，可以为 30 重量份以下。可选的，无机填料的含量基于 100 重量份的单体计为 10 ~ 20 重量份。

[0032] 本申请的第三方面提供一种锂金属电池，其包括正极极片和负极极片，其中负极极片为本申请提供的锂金属负极。本申请的锂金属电池由于采用本申请的锂金属负极，因而能获得较高的安全性能。

[0033] 本申请的第四方面提供一种装置，其包括根据本申请第一方面的锂金属电池。本申请的装置包括所述的锂金属电池，因而至少具有与所述锂金属电池相同的优势。

附图说明

[0034] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将对本申请实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面所描述的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据附图获得其他的附图。

[0035] 图 1 是本申请实施例提供的一种锂金属负极的扫描电子显微镜（SEM）图。

[0036] 图 2 是本申请实施例提供的一种锂金属电池的示意图。

[0037] 图 3 是图 2 的分解图。

[0038] 图 4 是本申请实施例提供的一种电池模块的示意图。

[0039] 图 5 是本申请实施例提供的一种电池包的示意图。

[0040] 图 6 是图 5 的分解图。

[0041] 图 7 是本申请实施例提供的一种装置的示意图。

[0042] 图 8 是本申请实施例 1 和对比例 1 的 Li/Li 对称锂金属电池的循环曲线图。

具体实施方式

[0043] 为了使本申请的发明目的、技术方案和有益技术效果更加清晰，以下结合具体实施例对本申请进行详细说明。应当理解的是，本说明书中描述的实施例仅仅是为了解释本申请，并非为了限定本申请。

[0044] 为了简便，本文仅明确地公开了一些数值范围。然而，任意下限可以与任何上限组合形成未明确记载的范围；以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围，同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外，尽管未明确记载，但是范围端点间的每个点或单个数值都包含在该范围内。因而，每个点或单个数值可以作为自身的下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

[0045] 在本文的描述中，需要说明的是，除非另有说明，“以上”、“以下”为包含本数，“一种或几种”中“几种”的含义是两种及两种以上。

[0046] 本申请的上述发明内容并不意欲描述本申请中的每个公开的实施方式或每种实现方式。如下描述更具体地举例说明示例性实施方式。在整篇申请中的多处，通过一系列实施例提供了指导，这些实施例可以以各种组合形式使用。在各个实例中，列举仅作为代表性组，不应解释为穷举。

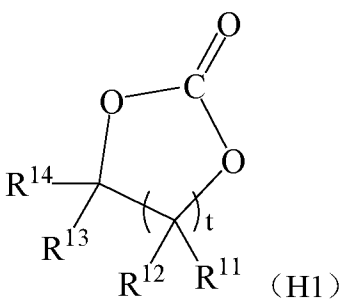
[0047] 本申请首先提供一种锂金属负极。该锂金属负极包括负极集流体、位于负极集流体的至少一个表面上的锂基金属层、以及位于至少一个锂基金属层的表面且能导离子的聚合物修饰层，聚合物修饰层包含至少催化量的路易斯酸，路易斯酸包含能与锂形成合金系活性材料的金属的阳离子。

[0048] 本申请的锂金属负极中，聚合物修饰层通过单体在路易斯酸的催化下，在锂基金属层的表面原位聚合得到，且聚合物修饰层具有导离子性，可以保证负极良好的锂离子传输性能。特别地，聚合物修饰层能改善锂基金属层表面的锂沉积行为，使锂均匀沉积。并且，路易斯酸中含有金属阳离子。靠近锂基金属层的路易斯酸中的金属首先与锂形成合金系活性材料，其余路易斯酸的金属将在电化学充电期间与新沉积的锂合金化。锂合金具有更好的亲锂性和锂离子迁移性能，分布在锂基金属层表面以及修饰层中的锂合金能进一步调控锂的均匀沉积。因此，通过导离子聚合物和锂合金的双重作用，能使锂在锂金属负极表面进行均匀沉积，抑制锂枝晶生长，从而大幅度降低锂金属电池发生内短路的风险，提高安全性能。

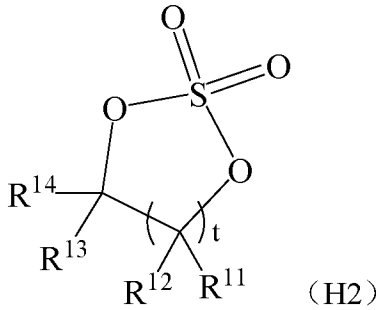
[0049] 在一些实施方式中，聚合物修饰层可包括聚醚、聚酯和聚亚胺中的一种或几种。作为示例，聚醚可包括但不限于聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚乙二醇、聚乙二醇二甲醚中的一种或几种。聚亚胺可包括但不限于聚酰亚胺等。聚酯可包括但不限于

聚碳酸酯、聚硫酸酯和聚磺酸酯中的一种或几种。在一些实施例中，聚合物修饰层中的聚合物还可包括其它可用于固态电解质膜的聚合物；例如，聚烯烃类（例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、聚氯乙烯等）、聚腈类（例如聚丙烯腈等）、聚羧酸酯（例如聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯等）。

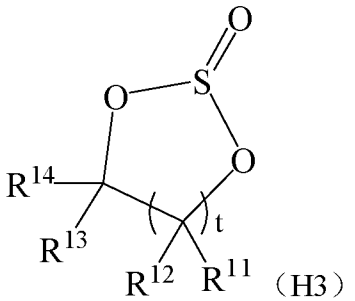
[0050] 在一些实施方式中，聚合物修饰层包括聚碳酸酯、聚硫酸酯、聚亚硫酸酯和聚磺酸酯中的一种或几种。聚碳酸酯可包括但不限于式(H1)所示的环状碳酸酯中的一种或几种的聚合物、以及它们的卤代衍生物中的一种或几种。聚硫酸酯可包括但不限于式(H2)所示的环状硫酸酯中的一种或几种的聚合物、以及它们的卤代衍生物中的一种或几种。聚亚硫酸酯可包括但不限于式(H3)所示的环状亚硫酸酯中的一种或几种的聚合物、以及它们的卤代衍生物中的一种或几种。聚磺酸酯可包括但不限于式(H4)所示的环状磺酸酯中的一种或几种的聚合物、以及它们的卤代衍生物中的一种或几种。在本文中，卤代衍生物表示有机物中的一个或多个氢被卤素取代。卤素包括 F、Cl、Br、I。



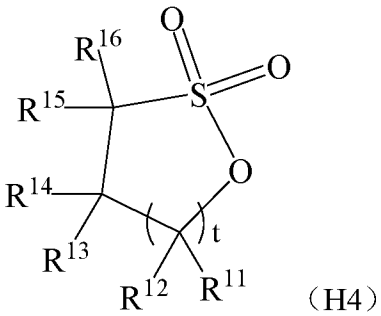
（H1）



（H2）



（H3）



（H4）

[0051] 在任意实施方式中，R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16} 在出现时分别独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数为 1 ~ 4 的烷基或碳原子数为 1 ~ 4 的卤代烷基。“卤素原子”包括 F、Cl、Br、I。“碳原子数为 1 ~ 4 的烷基”包括含 1 ~ 4 个碳原子的直链或支链饱和烃基，例如甲基、乙基、丙基（如正丙基、异丙基）、丁基（如正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基）等类似烷基。“碳原子数为 1 ~ 4 的卤代烷基”表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基中的一个或多个氢被卤素原子所取代，例如被 F 取代。碳原子数为 1 ~ 4 的卤代烷基的示例可包括-CH_2F、-CHF_2、-CF_3、-CH_2CF_3、-C_2F_5、-$(CH_2)_2CF_3$、-C_3F_7、-$(CH_2)_3CF_3$、-C_4F_9，但并不限于此。

[0052] 在任意实施方式中，t 在出现时表示 1、2、3 或 4，例如表示 1 或 2。

[0053] 在一些实施方式中，修饰层的聚合物中包含 F、Cl、Br、I 中的一种或几

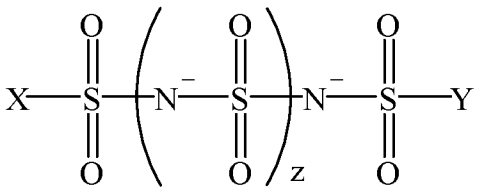
种。作为示例，聚合物的单体单元中含有 F。通过引入 F 等卤素，可以与锂形成 LiF 等物质，能提高锂金属负极的表面稳定性，从而改善锂金属负极与电解质之间的界面稳定性，能进一步提高电池的循环性能。另外，电池还可以获得更好的首周放电比容量和首周充放电效率。

[0054] 聚合物修饰层是由路易斯酸催化单体在锂基金属层的表面原位聚合得到。单体可以是前文所述的聚合物对应的单体。在一些实施例中，单体可选自环状碳酸酯（例如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等）、环状硫酸酯（例如硫酸亚乙酯、硫酸亚丙酯等）、环状亚硫酸酯（例如亚硫酸亚乙酯、亚硫酸亚丙酯等）、环状磺酸酯（例如1,3-丙烷磺酸内酯等）及其卤代衍生物中的一种或几种。在一些实施例中，单体可包括环状碳酸酯及其卤代衍生物中的一种或多种。作为示例，单体可包括碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）及它们的卤代衍生物中的一种或几种。前述卤代衍生物例如是氟代衍生物。在一些实施例中，单体可包括碳酸亚乙酯和氟代碳酸亚乙酯（FEC）中的一种或几种，例如包括氟代碳酸亚乙酯。

[0055] 在一些实施方式中，路易斯酸选自式 （1） 所示的化合物中的一种或几种：A_nL_m (1)。

[0056] A 表示 Al、Zn、Mg、Pb、Ge、Sn 或 Sb 的阳离子。可选的，A 表示 Al 或 Zn 的阳离子。合适的 A 与锂形成的锂合金可以具有更好的亲锂性和锂离子迁移性能，能进一步提高电池的安全性能和循环性能。

[0057] L 独立地表示 F－、Cl－、Br－、I－或式（2）所示阴离子。



（2）

[0058] 式（2）中，X 和 Y 分别独立地表示 F、Cl、Br、I、碳原子数为 1 ~ 4 的烷基、或碳原子数为 1 ~ 4 的卤代烷基。作为示例，碳原子数为 1 ~ 4 的烷基选自甲基、乙基、丙基（如正丙基、异丙基）、丁基（如正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基）等类似烷基。碳原子数为 1 ~ 4 的卤代烷基可以是上述碳原子数为 1 ~ 4 的烷基中的一个或多个氢被卤素原子所取代，例如被 F 取代。

[0059] 在一些实施例中，X 和 Y 分别独立地表示 F 或 F 取代的碳原子数为 1 ~ 4 的烷基。F 取代的碳原子数为 1 ~ 4 的烷基的示例包括-CH_2F、-CHF_2、-CF_3、-CH_2CF_3、-C_2F_5、-$(CH_2)_2CF_3$、-C_3F_7、-$(CH_2)_3CF_3$、-C_4F_9，但并不限于此。

[0060] 式（2）中，z 为 0、1、2、3 或 4。例如，z 为 0 或 1。

[0061] 在一些实施例中，L 可表示 F^-、Cl^-、Br^-、I^-、$[(FSO_2)_2N]^-$、$[(CF_3SO_2)_2N]^-$、$[(FSO_2)(CF_3SO_2)N]^-$、$[(FSO_2)(C_2F_5SO_2)N]^-$、或$[(FSO_2)(C_4F_9SO_2)N]^-$。可选的，L 可表示 F^-、Cl^-、$[(FSO_2)_2N]^-$、$[(CF_3SO_2)_2N]^-$、$[(FSO_2)(CF_3SO_2)N]^-$、$[(FSO_2)(C_2F_5SO_2)N]^-$、或$[(FSO_2)(C_4F_9SO_2)N]^-$。

[0062] 在电化学充放电过程中，L 中的 F 等卤素可以与锂形成 LiF 等物质，能起到

改善锂金属负极与电解质之间的界面稳定性的作用，从而能进一步提高电池的循环性能。

[0063] n和m满足：A的价数×n＝L的价数×m。

[0064] 在一些实施方式中，路易斯酸可选自 AlF_3、ZnF_2、$AlCl_3$、$ZnCl_2$、$Al[(FSO_2)_2N]_3$、$Zn[(FSO_2)_2N]_2$、$Al[(CF_3SO_2)_2N]_3$、$Zn[(CF_3SO_2)_2N]_2$、$Al[(FSO_2)(CF_3SO_2)N]_3$、$Zn[(FSO_2)(CF_3SO_2)N]_2$、$Al[(FSO_2)(C_2F_5SO_2)N]_3$、$Zn[(FSO_2)(C_2F_5SO_2)N]_2$、$Al[(FSO_2)(C_4F_9SO_2)N]_3$、$Zn[(FSO_2)(C_4F_9SO_2)N]_2$中的一种或几种。可选的，路易斯酸可选自 AlF_3、ZnF_2、$AlCl_3$、$ZnCl_2$、$Al[(FSO_2)_2N]_3$、$Zn[(FSO_2)_2N]_2$、$Al[(CF_3SO_2)_2N]_3$、$Zn[(CF_3SO_2)_2N]_2$、$Al[(FSO_2)(CF_3SO_2)N]_3$、$Zn[(FSO_2)(CF_3SO_2)N]_2$中的一种或几种。进一步可选的，路易斯酸可选自 AlF_3、ZnF_2、$AlCl_3$、$ZnCl_2$、$Al[(FSO_2)_2N]_3$和 $Zn[(FSO_2)_2N]_2$中的一种或几种。更进一步可选的，路易斯酸可选自 $AlCl_3$、$ZnCl_2$、$Al[(FSO_2)_2N]_3$（简写为 $Al(FSI)_3$）和 $Zn[(FSO_2)_2N]_2$中的一种或几种。

[0065] 在一些实施方式中，在形成聚合物修饰层的原料中，基于 100 重量份的单体，路易斯酸的重量份可以为 1 ~ 35，例如 3 ~ 30，5 ~ 25，5 ~ 20，8 ~ 16，或 10 ~ 20。路易斯酸与单体的配比适当，能引发单体聚合胶化，使修饰层获得良好的强度和柔性，从而使其有效发挥抑制短路的作用，提高电池的安全性能。同时，单体聚合时反应温和，大大减少强烈反应引起的聚合物分解，以及锂金属负极的表面钝化，由此使得电池在循环中后期也能保持较高的充放电稳定性，提升循环寿命，还可以使电池获得较高的首周放电比容量和首周库伦效率。

[0066] 在一些实施方式中，聚合物修饰层还包括锂盐。通过在聚合物修饰层中添加锂盐，能使修饰层获得或增强离子电导率，降低电池的极化，从而有利于电池获得更高的循环性能。

[0067] 在一些实施例中，锂盐可包括有机锂盐和无机锂盐中的一种或几种。其可以选自本领域已知的电解质锂盐。作为示例，锂盐可包括 $LiPF_6$（六氟磷酸锂）、$LiBF_4$（四氟硼酸锂）、$LiClO_4$（高氯酸锂）、$LiAsF_6$（六氟砷酸锂）、LiBOB（二草酸硼酸锂）、LiDFOB（二氟草酸硼酸锂）、LiTFOP（四氟草酸磷酸锂）、$LiN(SO_2R_F)_2$和 $LiN(SO_2F)(SO_2R_F)$中的一种或几种。其中，R_F表示 C_nF_{2n+1}，n 为 0 ~ 10 的整数，例如为 0 ~ 6 的整数。如，n 为 0、1 或 2。可选的，R_F表示 F、CF_3、C_2F_5、C_3F_7、或 C_4F_9。可选的，$LiN(SO_2R_F)_2$的示例可包括 $LiN(SO_2F)_2$（双氟磺酰亚胺锂，简写为 LiFSI）、$LiN(SO_2CF_3)_2$（双三氟甲磺酰亚胺锂，简写为 LiTFSI）等。$LiN(SO_2F)(SO_2R_F)$的示例可包括 LiFSI、$LiN(SO_2F)(SO_2CF_3)$等。

[0068] 在一些实施例中，锂盐可选自 LiFSI、LiDFOB、$LiN(SO_2F)(SO_2CF_3)$中的一种或几种。

[0069] 通过修饰层中锂盐的设计与添加，可以使修饰层获得良好的成膜效果，从而改善电池的循环性能。

[0070] 在一些实施方式中，锂盐在聚合物修饰层中的重量占比≤60%，例如为 5% ~ 60%，10% ~ 40%，5% ~ 20%，10% ~ 20%，5% ~ 15%，或 15% ~ 25%。锂盐在修饰

层中的含量适当，可以使修饰层获得良好的成膜质量以及较高的离子电导率，从而改善电池的安全性能和循环性能。

[0071] 可以采用本领域已知的方法测试修饰层中锂盐的重量占比，例如离子色谱法。作为具体的示例，用水浸润浸润稀释层，使锂盐溶解于水中，获得水溶液；采用离子色谱仪测试水溶液中的阴离子含量，根据阴离子含量得到锂盐的重量；计算锂盐在修饰层中的重量占比。测试可参考 JY/T 020-1996《离子色谱分析方法通则》。

[0072] 在一些实施方式中，聚合物修饰层还可选的包括无机填料。无机填料可选的包括 D_iE_j 中的一种或几种，i 和 j 满足：D 的价数 × i = E 的价数 × j。D 可包括 B、Si、P、Ti、Al、Mg、Zr、Zn、Fe、Ba、Pd、Li 中的一种或几种。E 可表示 O、N、S 或 PO_4。例如，无机填料可包括二氧化硅（SiO_2）、氧化钛（TiO_2）、氧化铝（Al_2O_3）、氧化镁（MgO）、氧化锆（ZrO_2）、氧化锌（ZnO）、氧化铁（Fe_3O_4）、钛酸钡（$BaTiO_3$）、钛酸铅（$PbTiO_3$）、氮化锂（Li_3N）、铝酸锂（$LiAlO_2$）、蒙脱土和分子筛中的一种或几种。在聚合物修饰层中含有无机填料，有利于增加膜层中的离子传输通道，由此能改善锂沉积，并且提高修饰层的离子电导率，从而进一步改善电池的循环性能。

[0073] 在一些实施方式中，无机填料的体积平均粒径 D_v50 为 50nm ~ 1000nm，例如为 50nm ~ 100nm，50nm ~ 300 nm，50nm ~ 350nm，100nm ~ 800nm，100nm ~ 500nm，150nm ~ 350nm，或 500nm ~ 1000nm。无机填料的粒径在适当范围内，能进一步改善修饰层的离子电导率，还可以改善修饰层的机械强度，提高电池循环寿命。

[0074] 在本申请中，无机填料的体积平均粒径 D_v50 为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法进行测试。例如激光粒度分析仪（如 Malvern Master Size 3000）测试。测试可参照 GB/T 19077.1-2016。其中：D_V50 表示无机填料累计体积分布百分数达到 50%时所对应的粒径。

[0075] 在一些实施方式中，无机填料在修饰层中的重量占比≤10%。可选的，无机填料在修饰层中的重量占比为 1% ~ 10%，1% ~ 5%，2% ~ 6%，3% ~ 8%，或 3% ~ 5%。修饰层中无机填料的含量适当，既能发挥无机填料改善修饰层离子传输的作用，还有利于使修饰层兼具适当的机械强度和柔性，由此能改善锂金属负极与隔离膜或固态电解质膜（例如无机固态电解质膜）之间界面接触，降低界面阻抗，从而进一步改善锂的沉积/溶出行为，使电池获得更好的安全性能和循环性能。

[0076] 可以采用本领域已知的方法测试修饰层中无机填料的重量占比。作为示例，可以采用碳酸二甲酯、水将修饰层依次洗涤 3 次；将得到的固体材料在 120°C 烘干后，称重，获得修饰层中无机填料的重量；计算无机填料在修饰层中的重量占比。

[0077] 在一些实施方式中，聚合物修饰层的厚度可以为 100nm ~ 10μm。例如，聚合物修饰层的厚度为 200nm ~ 7μm，300nm ~ 5μm，500nm ~ 3μm，1μm ~ 5μm，1μm ~ 3μm，2μm ~ 5μm，或 2μm ~ 4μm。聚合物修饰层具有适当的厚度，可以充分发挥改善锂沉积的作用，有效提升电池的安全性能；同时还可以使电池具有较低的阻抗，改善电池的循环性能。另外，电池还有利于获得较高的能量密度。

[0078] 在本申请中，可以采用本领域已知的方法测试聚合物修饰层的厚度。示例

性测试方法如下：将锂金属负极进行液氮淬断，采用环境扫描电子显微镜（SEM，例如 Quanta200 FEI，荷兰 FEI 公司）测试锂金属负极的截面形貌及厚度。作为具体的示例，SEM 放大倍数为 1000 倍，取 5 个不同区域的厚度值，计算出平均值，作为聚合物修饰层的厚度。

[0079] 在一些实施方式中，聚合物修饰层的压缩弹性模量为 0.01 MPa ~ 1 MPa，进一步可选的为 0.02 MPa ~ 0.78MPa，0.1 MPa ~ 0.8MPa，0.3 MPa ~ 0.8MPa，0.4 MPa ~ 0.78MPa，或 0.5 MPa ~ 0.75MPa。聚合物修饰层具有柔性，可以进一步改善锂金属负极与隔离膜或固态电解质膜（例如无机固态电解质膜）之间界面接触，降低界面阻抗，因而更加改善锂的沉积/溶出行为，从而能进一步提升电池的安全性能和循环性能。

[0080] 在本申请中，可以将制备聚合物修饰层的混合溶液涂布在不锈钢基材上，使其发生催化聚合反应，得到凝胶化产物；将凝胶化产物切成直径为 10mm，厚度为 1mm ~ 5mm（例如 1mm）的圆柱体样品；将样品放在电子万能力学试验机 MTS Exceed E43 上进行压缩测试，压缩速率为 10%厚度/min，每种样品取 5 个平行样进行实验，取其平均值。凝胶的压缩弹性模量 E 是以压缩比为 5%以内的数据进行线性拟合来计算的，计算公式如下：

$E=\sigma \cdot l/(S \cdot \Delta l)$，式中：E 表示压缩弹性模量 (单位，Pa)；σ 表示压力 (单位，N)；l 表示样品未压缩变形前的厚度 (单位，m)；S 表示样品未压缩变形前的面积 (单位，m^2)；Δl 表示样品受压变形的厚度 (单位，m)。

[0081] 在一些实施方式中，锂基金属层可包括金属锂和锂合金中的一种或几种。锂合金中锂元素的含量可选为 30wt%以上，50wt%以上，70wt%以上，90wt%以上，95wt%以上，97wt%以上，或 99wt%以上。锂合金可包括但不限于锂铟合金、锂锌合金、锂镁合金、锂锡合金和锂银合金中的一种或几种。

[0082] 在一些实施方式中，锂基金属层的厚度可以为 1μm ~ 200μm，例如 3μm ~ 120μm，5μm ~ 100μm，10μm ~ 60μm，15μm ~ 50μm，或 20μm ~ 30μm。

[0083] 在本申请的锂金属负极中，负极集流体可采用金属箔片或复合集流体（可以将金属材料设置在高分子基材上形成复合集流体）。作为示例，负极集流体可采用铜箔、涂炭铜箔、或不锈钢片。

[0084] 本申请还提供一种锂金属负极的制备方法，根据该制备方法能制备得到上述任意一种锂金属负极。锂金属负极的制备方法包括如下步骤：

[0085] 提供待修饰的锂金属负极。待修饰的锂金属负极包括负极集流体及设置于负极集流体至少一个表面上的锂基金属层。

[0086] 提供混合溶液，混合溶液包含单体和路易斯酸。

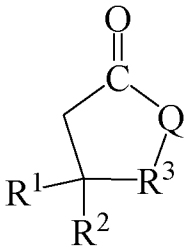
[0087] 使混合溶液覆盖于至少一个锂基金属层的表面，路易斯酸催化单体发生聚合，形成导离子的聚合物修饰层，得到锂金属负极。

[0088] 待修饰的锂金属负极可以商购获得，或采用本领域已知的方法制备得到。作为一个示例，可以将锂基金属箔层压复合于负极集流体的任意一个表面或相对的两个表面上，得到待修饰的锂金属负极。锂基金属箔可以是金属锂箔或锂合金箔片。

[0089] 混合溶液中，路易斯酸和单体可分别选自如本文所描述的那些中的一种或几种。路易斯酸和单体的配比可以如前文所述。

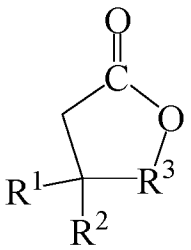
[0090] 在一些实施方式中，在混合溶液中还包括反应缓和剂。反应缓和剂可以调控反应速率，避免反应太激烈而大量放热，由此可以使反应在温和的条件下进行，防止聚合物分解。聚合物修饰层为质量良好的胶状弹性膜层，能有效发挥改善电池安全性能和循环性能的作用。

[0091] 在一些实施例中，反应缓和剂可包括碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸二丙酯（DPC）、碳酸甲乙酯（EMC）、甲酸甲酯、甲酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、乙酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、乙腈、环丁砜、二甲亚砜、甲硫醚、二乙基亚硫酸酯、亚硫酸二甲酯、四氢呋喃、如式（I）所示的环状酯中的一种或几种。

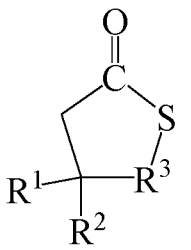


（I），

式（I）中，Q 表示 O 或 S。式(I)所示的环状酯可包括(I-1)和(I-2)中的一种或几种。



（I-1）、



（I-2）

[0092] 在各实施方式中，R^1和 R^2独立地表示 H、F、或碳原子数为 1 ~ 4 的氟代烷基。“碳原子数为 1 ~ 4 的氟代烷基”表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基中的一个或多个氢被 F 取代。碳原子数为 1 ~ 4 的烷基可以如本文所描述。作为示例，R^1和 R^2独立地表示 H、F、$-CH_2F$、$-CHF_2$、$-CF_3$、$-CH_2CF_3$、$-C_2F_5$、$-(CH_2)_2CF_3$、$-C_3F_7$、$-(CH_2)_3CF_3$、$-C_4F_9$，但并不限于此。

[0093] 在各实施方式中，R^3表示碳原子数为 1 ~ 3 的氟代亚烷基。“碳原子数为 1 ~ 3 的氟代亚烷基”表示碳原子数为 1 ~ 3 的烷基中的一个或多个氢被 F 取代。碳原子数为 1 ~ 3 的烷基包括含 1 ~ 3 个碳原子的直链或支链饱和烃基，例如甲基、乙基、丙基（如正丙基、异丙基）等类似烷基。作为示例，R^3 可表示$-CH_2F$、$-CHF_2$、$-CF_3$、$-CH_2CF_3$、$-C_2F_5$、$-(CH_2)_2CF_3$、$-C_3F_7$，但并不限于此。

[0094] 在一些实施方式中，反应缓和剂可包括碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯

（DEC）、碳酸二丙酯（DPC）、碳酸甲乙酯（EMC）中的一种或几种。例如，反应缓蚀剂包括碳酸甲乙酯。

[0095] 在一些实施方式，在混合溶液中，基于 100 重量份的单体，反应缓和剂的重量份可以大于 0 且小于等于 800。例如，基于 100 重量份的单体，反应缓和剂的重量份为 50～750，60～500，60～200，70～350，70～300，80～250，100～200，或 120～185 等。反应缓和剂的含量适当，有利于控制反应速率，减少聚合反应过程中的界面副反应，提高界面稳定性，同时还使聚合物修饰层获得适宜的强度和柔性，从而能提高电池的安全性能和循环性能，还能提升首圈放电比容量和首圈库伦效率。

[0096] 在一些实施方式中，混合溶液还可选的包括锂盐。锂盐可选自本文所描述的锂盐中的一种或几种。

[0097] 在一些实施方式中，锂盐的含量基于 100 重量份的单体计为 200 重量份以下，例如 10～200，20～150，25～100，30～80，或 40～60 重量份。

[0098] 在一些实施方式中，混合溶液还可选的包括无机填料。无机填料可选自本文所描述的无机填料中的一种或几种。

[0099] 在一些实施方式中，在混合溶液中，无机填料的含量基于 100 重量份的单体计为 30 重量份以下，例如为 20 重量份以下，或 10 重量份以下。可选的，基于 100 重量份的单体，混合溶液中无机填料的含量为 1～30，3～20，5～15，5～10，8～15，10～20，或 10～15 重量份。

[00100] 在一些实施方式中，可以将待修饰锂金属负极浸渍于混合溶液中，或将混合溶液涂覆于待修饰锂金属负极的锂基金属层表面，从而使混合溶液覆盖于锂基金属层的表面。在路易斯酸的催化作用下，使单体在待修饰锂金属负极的锂基金属层表面发生原位聚合反应。其中浸渍和涂覆可采用本领域已知的方法。例如，可通过刮涂、旋涂、喷涂等方式将将混合溶液涂覆于锂基金属层表面。

[00101] 将混合溶液覆盖于锂基金属层表面后，可以静置 5 min～50h，来完成聚合反应，得到聚合物修饰层。可选的，静置的时间为 10 min～10h，15min～120min，20min～100min，20min～60min，30min～150min，30min～90min，或 40min～60min。

[00102] 本申请还提供一种锂金属电池。根据本申请的锂金属电池包括正极极片和负极极片，负极极片为本申请任意的锂金属负极。

[00103] 本申请的锂金属电池由于采用本申请的锂金属负极，因而能在具有较高能量密度的条件下，提升安全性能。另外，锂金属电池还可以兼具较高的循环性能、首周放电比容量和首次充放电效率。

[00104] [正极极片]

[00105] 本申请的锂金属电池中，正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面且包括正极活性材料的正极膜层。例如，正极集流体具有在自身厚度方向相对的两个表面，正极膜层设置于正极集流体的两个相对表面中的任意一者或两者上。

[00106] 正极集流体可采用金属箔片或复合集流体（可以将金属材料设置在高分子

基材上形成复合集流体）。作为示例，正极集流体可选自铝箔、涂炭铝箔、或不锈钢片。

[00107] 正极活性材料可采用本领域公知的用于锂离子电池的正极活性材料。例如，正极活性材料可包括层状锂过渡金属氧化物、尖晶石结构锂过渡金属氧化物、橄榄石结构的含锂磷酸盐及其各自的改性材料中的一种或几种。层状锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于钴酸锂（例如 $LiCoO_2$）、镍酸锂（例如 $LiNiO_2$）、三元材料（例如 $LiNi_sB_tC_{(1-s-t)}O_2$（其中，B、C 独立地选自 Co、Al、Mn，且 B 和 C 不同，$0<s<1$，$0<t<1$））及其改性材料中的一种或几种。尖晶石结构锂过渡金属氧化物可包括但不限于锰酸锂（$LiMn_2O_4$）、镍锰酸锂（$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$）及其改性材料中的一种或几种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂（$LiFePO_4$）、磷酸钴锂（$LiCoPO_4$）、磷酸锰锂（$LiMnPO_4$）、磷酸镍锂（$LiNiPO_4$）、磷酸铁（$FePO_4$）及其各自的改性材料中的一种或几种。

[00108] 在一些实施方式中，为了进一步提高电池的能量密度，正极活性材料可包括式(3)所示的锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种，

$$Li_aNi_bCo_cM_dO_eA_f \quad (3),$$

式(3)中，$0.8\leqslant a\leqslant 1.2$，$0.5\leqslant b<1$，$0<c<1$，$0<d<1$，$1\leqslant e\leqslant 2$，$0\leqslant f\leqslant 1$，M 选自 Mn、Al、Zr、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti 及 B 中的一种或几种，A 选自 N、F、S 及 Cl 中的一种或几种。

[00109] 可选的，$0.5\leqslant b\leqslant 0.9$，$0.5\leqslant b\leqslant 0.8$，$0.6\leqslant b\leqslant 0.8$，或 $0.6\leqslant b\leqslant 0.75$。采用该锂过渡金属氧化物，可以提升电池的工作电压窗口，使电池获得较高的能量密度，同时还兼具较高的循环性能。

[00110] 可选的，M 选自 Mn 和 Al 中的一种或几种。

[00111] 可选的，A 为 F。

[00112] 在本申请中，上述各材料的改性材料可以是对正极活性材料进行掺杂改性或表面包覆改性。掺杂和包覆的元素可独立地选自金属元素和非金属元素，例如 Li、N、F、Cl、S、B、P、Al、Si、Zr、Ti、Ge、Sn、Mg、Zn、Ce、W、V 等的一种或几种。

[00113] 本申请的锂金属电池中，正极膜层通常包含正极活性材料以及可选的正极固态电解质、可选的粘结剂和可选的导电剂，通常是由正极浆料涂布，并经干燥、压实而成的。正极浆料通常是将正极活性材料以及可选的正极固态电解质、可选的导电剂和粘结剂等分散于溶剂中并搅拌均匀而形成的。正极浆料的混合方式可以采用行业内公知的混料方式，如磁力搅拌、机械球磨等。

[00114] 在一些实施方式中，正极膜层包含正极固态电解质。该正极膜层可以与固态电解质膜和锂金属负极制成固态锂金属电池。固态锂金属电池由于采用固态电解质膜，无电解液泄露风险，同时还能抑制锂枝晶的刺穿，因此可以提升安全性能。

[00115] 正极固态电解质可采用本领域已知的材料，可根据实际需求进行选择。例如，正极固态电解质可以是硫化物固态电解质、氧化物固态电解质、聚合物固态电解质中的一种或几种。

[00116] 在一些实施例中，氧化物电解质可包括具有 NASICON（Na^+ super ionic conductor，Na 快离子导体）结构的化合物（例如 $NaE_2(PO_4)_3$，其中 E 表示 Ti、Zr 或 Ge）、具有 LISICON（Li^+ super ionic conductor，Li 快离子导体）结构的化合物（例如 $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$）、具有石榴石（Garnet）结构的化合物（例如 $Li_7La_3L_2O_{12}$，其中 L 表示 Zr 或 Sn）和具有钙钛矿结构的化合物（例如 $Li_{3x}La_{1-3x}TiO_3$，其中 $0<x<0.16$）中的一种或几种。

[00117] 在一些实施例中，硫化物电解质可包括 $Li_{10}MP_2S_{12}$、$Li_6(P_{1-a}M_a)S_5X$、Li_3PS_4、$Li_7P_3S_{11}$，其中 M 为 Ge、Si、Sn、Sb 中的一种或几种；X 为 F、Cl、Br、I 中的一种或几种；$0.01 \leqslant a \leqslant 1$。作为示例，氧化物电解质可选自 Li_3PS_4、$Li_{10}GeP_2S_{12}$、Li_6PS_5Cl 中的一种或几种。

[00118] 在一些实施例中，聚合物固态电解质可包括聚醚类（PEO）、聚丙烯腈类（PAN）、聚丙烯酸酯类（PMMA）、聚偏二氟乙烯类（PVDF）中的一种或几种。

[00119] 在一些实施方式中，粘结剂可以包括苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段热塑性弹性体（SBS）、乙烯-丁烯共聚物（SEBS）、聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、聚丙烯酸锂（PAALi）、丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁烯橡胶、苯乙烯橡胶或聚氨酯中的一种或几种。

[00120] 在一些实施方式中，导电剂可以包括导电炭黑（super-P）、乙炔黑、气相生长炭纤维（Vapor-grown carbon fiber，简称 VGCF）、碳纳米管、石墨烯中的一种或几种。

[00121] 在正极浆料中，溶剂可选自有机溶剂，例如醚类溶剂、烃类溶剂、酯类溶剂、腈类溶剂、酰胺类溶剂、醇类溶剂、卤代烃类溶剂中的一种或几种。具体的，醚类溶剂可选自乙醚、四氢呋喃（THF）、乙二醇二甲醚中的一种或几种。烃类溶剂可选自正戊烷、正己烷、环己烷、甲苯、二甲苯、三甲苯中的一种或几种。酯类溶剂可选自乙酸乙酯、甲酸甲酯、邻苯二甲酸二甲酯中的一种或几种。腈类溶剂可包括乙腈。酰胺类溶剂可选自 N-甲基吡咯烷酮（NMP）、N,N-二甲基甲酰胺（DMF）中的一种或几种。醇类溶剂可包括乙醇。卤代烃类溶剂可选自二氯甲烷、1,2-二氯乙烷中的一种或几种。在一些实施例中，正极浆料的溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮（NMP）和/或四氢呋喃（THF）。

[00122] 干燥和压实采用本领域已知的方法和设备进行。在一些实施例中，正极浆料包含正极固态电解质，干燥、压实可选的在保护气体保护下进行。保护气体可以为氮气或惰性气体，例如氩气。在这些实施例中，压实的压力可以为 20 MPa ~ 500 MPa，例如 200 MPa ~ 300 MPa。压实的温度可以为 20℃ ~ 160℃，例如 20℃ ~ 100℃。正极活性材料层的压实密度可以为 1.8 g/cm^3 ~ 4.2g/cm^3，例如 2.8 g/cm^3 ~ 4.0g/cm^3。

[00123] 在一些实施方式中，正极活性材料层中包含正极活性材料、正极固态电解质、导电剂和粘结剂。合理调控正极活性材料层中各组分的含量可以构建良好的电子和锂离子导通网络，提升电池的循环性能。

[00124] 可选的，正极活性材料在正极活性材料层中的质量占比为 48% ~ 90%，例

如 60%～75%，70%～85%，或 65%～80%。正极活性材料在正极活性材料层中具有合适的占比，既有利于电子和锂离子的传递，还有利于电池获得较高的能量密度。可选的，正极固态电解质在正极活性材料层中的质量占比为 8%～50%，例如 10%～40%，15%～30%，或 10%～25%。导电剂在正极活性材料层中的质量占比可以为 1%～10%，例如 2%～8%，3%～6%，4%～7%，或 2%～5%。粘结剂在正极活性材料层中的质量占比可以为 1%～10%，例如 2%～8%，3%～6%，4%～7%，或 2%～5%。

[00125] 在一些实施方式中，正极活性材料层的厚度可以为 10μm～200μm。例如，正极活性材料层的厚度为 40μm～160μm，60μm～120μm，或 80μm～140μm 等。正极活性材料层的厚度在适当范围内，有利于提高正极的容量，使电池获得较高的能量密度；同时还可以使正极活性材料层内具有较低的锂离子传输阻抗，减小极化，从而使电池兼具较高的循环性能。

[00126] [电解质]

[00127] 本申请的锂金属电池中，电解质可以采用本领域已知的电解质，本领域技术人员可根据需求选择。例如，电解质可选自固态电解质膜、或液态电解质（即电解液）。

[00128] 在一些实施方式中，电解质采用固态电解质膜。固态电解质膜设置于负极极片和正极极片之间，进行传导离子。固态电解质膜可选自无机固态电解质膜、固态聚合物电解质膜及无机-有机复合固态电解质膜中的一种或几种。相较于电解液来说，采用固态电解质膜没有液体泄露的风险，进一步提高电池的安全性能。在这些实施例中，锂金属电池为全固态电池或半固态电池。

[00129] 在一些实施例中，固态电解质膜选自无机固态电解质膜。采用无机固态电解质膜有利于提升电池的电压窗口，从而可提升能量密度。锂金属负极表面具有聚合物修饰层，其具有适当的柔性，可显著改善锂金属负极与无机固态电解质膜之间的接触，降低界面阻抗，并且聚合物修饰层还可以改善锂的沉积和溶出，因此能大幅度减少锂枝晶的生长，降低电池内短路风险，提升安全性能。进一步地，电池的循环性能也能得到改善。

[00130] 无机固态电解质膜包括无机固态电解质和可选的粘结剂。

[00131] 在无机固态电解质膜中，无机固态电解质可包括氧化物电解质和硫化物电解质中的一种或几种。

[00132] 在一些实施例中，氧化物电解质可包括 NASICON 结构的化合物、具有 LISICON 结构的化合物、具有石榴石结构的化合物和具有钙钛矿结构的化合物中的一种或几种。作为示例，氧化物电解质可选自 $NaE_2(PO_4)_3$，其中 E 表示 Ti、Zr 或 Ge；$Li_{14}Zn(GeO_4)_4$；$Li_7La_3L_2O_{12}$，其中 L 表示 Zr 或 Sn；$Li_{3x}La_{1-3x}TiO_3$，其中 $0<x<0.16$。

[00133] 在一些实施例中，硫化物电解质可包括 $Li_{10}MP_2S_{12}$、$Li_6(P_{1-a}M_a)S_5X$、Li_3PS_4、$Li_7P_3S_{11}$，其中 M 选自 Ge、Si、Sn、Sb 中的一种或几种；X 选自 F、Cl、Br、I 中的一种或几种；$0.01 \leqslant a \leqslant 1$。作为示例，氧化物电解质可选自 Li_3PS_4、$Li_{10}GeP_2S_{12}$、Li_6PS_5Cl 中的一种或几种。

[00134] 在无机固态电解质膜中，粘结剂可以选自苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段热塑

性弹性体（SBS）、乙烯-丁烯共聚物（SEBS）、聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、聚丙烯酸锂（PAALi）、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物（PVDF-HFP）、丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁烯橡胶、苯乙烯橡胶或聚氨酯中的一种或几种。

[00135] 在无机固态电解质膜中，无机固态电解质和粘结剂质量比可以为99~50:1~50，例如 98~80:2~20。无机固态电解质和粘结剂的质量比在适当范围内，可以使无机固态电解质膜获得较高的强度和韧性，以及较高的锂离子的传输性能，因此能提升电池的循环性能。

[00136] 无机固态电解质膜可商购获得或采用本领域已知的方法制备得到，例如由包含无机固态电解质和可选的粘结剂的电解质浆料成膜获得。示例性制备方法如下：将无机固态电解质和粘结剂分散于有机溶剂中形成电解质浆料；将电解质浆料均匀涂布于基材（例如塑料基材、玻璃基材等）上，干燥后，经加压压制成型，得到无机固态电解质膜。

[00137] 电解质浆料中，有机溶剂需不与固态电解质发生反应，例如可选自醚类溶剂、烃类溶剂、酯类溶剂、腈类溶剂、酰胺类溶剂、醇类溶剂、卤代烃类溶剂中的一种或几种。例如，它们分别可以包括本文所描述的那些。在一些实施例中，有机溶剂包括 N-甲基吡咯烷酮（NMP）和/或四氢呋喃（THF）。

[00138] 在无机固态电解质膜的制备中，有机溶剂的用量可根据电解质浆料粘度进行调控。可选的，电解质浆料的粘度为 5000 mPa·s ~ 200000 mPa·s，例如 5000 mPa·s ~ 100000 mPa·s，或 10000 mPa·s ~ 50000mPa·s。电解质浆料的粘度在适当范围内，可以方便涂膜，并且可以减少无机固态电解质膜中的孔洞，在一定程度上降低电池内短路的风险，提高安全性能。

[00139] 浆料的涂布、干燥和加压压制均可以采用本领域已知的方法和设备进行。在一些实施方式中，干燥步骤可包括：将涂层自然晾干 1 ~ 1.5 小时后，再真空干燥 1 ~ 3 小时。

[00140] 在一些实施方式中，加压方式可以是一步压制，也可以是分步压制。加压压力可以为 1MPa ~ 500MPa，例如 100MPa ~ 300MPa。加压温度可以为 20℃ ~160℃，例如 20℃ ~ 100℃，40℃ ~ 100℃，或 60℃ ~ 90℃。加压压力和温度在适当范围内，有利于膜片获得较高的致密度，使膜片具有良好的强度；并且还能确保固态电解质膜具有良好的离子传输性能。

[00141] 在一些实施方式中，电解质还可以采用电解液。电解液包括电解质锂盐和溶剂。其中电解质锂盐和溶剂均可以采用本领域已知的物质，本领域技术人员可以根据需要选择。

[00142] 作为示例，电解质盐可选自 $LiPF_6$（六氟磷酸锂）、$LiBF_4$(四氟硼酸锂)、$LiClO_4$（高氯酸锂）、$LiAsF_6$（六氟砷酸锂）、LiFSI（双氟磺酰亚胺锂）、LiTFSI（双三氟甲磺酰亚胺锂）、LiTFS（三氟甲磺酸锂）、LiDFOB（二氟草酸硼酸锂）、LiBOB（二草酸硼酸锂）、$LiPO_2F_2$（二氟磷酸锂）、LiDFOP（二氟二草酸磷酸锂）及LiTFOP（四氟草酸磷酸锂）中的一种或几种。

[00143] 作为示例，溶剂可选自碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）、碳酸甲乙

酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二丙酯（DPC）、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯（FEC）、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、1,4-丁内酯、环丁砜、二甲砜、甲乙砜及二乙砜中的一种或几种。

[00144] 在一些实施方式中，电解液中还可选地包括添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂，也可以包括正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温性能的添加剂、改善电池低温性能的添加剂等。

[00145] 采用电解液的锂金属电池、以及半固态锂金属电池中，还包括隔离膜。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，起到隔离的作用。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的隔离膜。在一些实施方式中，隔离膜可选自玻璃纤维膜、无纺布、聚乙烯膜、聚丙烯膜及聚偏二氟乙烯膜中的一种或包含它们中的两种以上的多层复合薄膜。

[00146] 在一些实施方式中，正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。作为一个示例，将正极极片、无机固态电解质膜和锂金属负极依次堆叠，其中无机固态电解质膜介于正极极片和锂金属负极之间；将堆叠单元加压复合在一起，形成固态锂金属电池的电极组件。其中，加压复合的压力可以为 1MPa ~ 500MPa，例如 100MPa ~ 300MPa。加压复合的温度为 20℃ ~ 160℃，例如 25℃ ~ 60℃，或 60℃ ~ 120℃。

[00147] 在一些实施方式中，锂金属电池可包括外包装。外包装可用于封装电极组件，以及需要时的电解液。

[00148] 在一些实施方式中，锂金属电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。锂金属电池的外包装也可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚丁二酸丁二醇酯（PBS）等中的一种或几种。

[00149] 本申请对锂金属电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。如图 2 是作为一个示例的方形结构的锂金属电池 5。

[00150] 在一些实施方式中，参照图 3，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。其中，壳体 51 可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形成容纳腔。壳体 51 具有与容纳腔连通的开口，盖板 53 用于盖设所述开口，以封闭容纳腔。正极极片、无机固态电解质膜和锂金属负极可经叠片工艺形成电极组件 52。电极组件 52 封装于容纳腔。锂金属电池 5 所含电极组件 52 的数量可以为一个或几个，可根据需求来调节。

[00151] 在一些实施方式中，锂金属电池可以组装成电池模块，电池模块所含锂金属电池的数量可以为多个，具体数量可根据电池模块的应用和容量来调节。

[00152] 图 4 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 4，在电池模块 4 中，多个锂金属电池 5 可以是沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个锂金属电池 5 进行固定。

[00153] 可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个锂金属电池 5

容纳于该容纳空间。

[00154] 在一些实施方式中，上述电池模块还可以组装成电池包，电池包所含电池模块的数量可以根据电池包的应用和容量进行调节。

[00155] 图 5 和图 6 是作为一个示例的电池包 1。参照图 5 和图 6，在电池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 2 用于盖设下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

[00156] 本申请还提供一种装置，所述装置包括本申请的锂金属电池、电池模块、或电池包中的至少一种。锂金属电池、电池模块或电池包可以用作装置的电源，也可以用作装置的能量存储单元。装置可以但不限于是移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、电动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等。

[00157] 装置可以根据其使用需求来选择锂金属电池、电池模块或电池包。

[00158] 图 7 是作为一个示例的装置。该装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。该装置可以采用电池包或电池模块。

[00159] 实施例

[00160] 下述实施例更具体地描述了本申请公开的内容，这些实施例仅仅用于阐述性说明，因为在本申请公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明，以下实施例中所报道的所有份、百分比、和比值都是基于重量计，而且实施例中使用的所有试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得，并且可直接使用而无需进一步处理，以及实施例中使用的仪器均可商购获得。

[00161] 实施例 1

[00162] 1、混合溶液制备

向 LiFSI/FEC/EMC（质量比 15:30:55）的单体溶液中加入 3%的路易斯酸 $AlCl_3$，混合均匀，得到混合溶液。其中，路易斯酸的添加量（%） = 路易斯酸的质量/单体溶液的质量×100%。经计算，基于 100 重量份的单体 FEC，路易斯酸 $AlCl_3$ 为 10 重量份，锂盐 LiFSI 为 50 重量份，反应缓和剂为 183.3 重量份。

[00163] 2、锂金属负极制备

在干燥房中，将 25μm 锂金属箔通过压延法贴于铜箔表面，切片。使用刮刀将上述混合溶液涂覆于锂金属层表面，静置 50min 后，在锂金属层表面形成厚度为 3μm 的聚合物修饰层。

[00164] 3、正极极片制备

手套箱中，将正极活性材料 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ (NCM622)、硫化物固态电解质 Li_3PS_4、导电剂 VGCF、粘结剂丁苯橡胶（数均分子量约为 50 万）按重量比 70:20:5:5，混合于 THF 溶剂中，充分搅拌混合均匀后，得到正极浆料；将正极浆料涂覆于铝箔表面，自然晾干后经 60°C烘干、冷压、切片，得到正极极片。其中，正极活性材料层的厚度为 50μm，压实密度为 3 g/cm^3。

[00165] 4、无机固态电解质膜制备

手套箱中，将硫化物固态电解质 Li_3PS_4 和粘结剂丁苯橡胶按重量比 99:1，混合于 THF 溶剂中，配制成电解质浆料；将电解质浆料涂于玻璃基材表面，并在 60℃下干燥，再进行切片后，得到硫化物固态电解质膜。其中硫化物固态电解质膜的厚度为 50μm。

[00166] 5、全固态锂金属电池制备

将正极极片、硫化物固态电解质膜、锂金属负极按顺序中心对齐叠片，在室温（25℃）、250MPa 下冷压 2 min 得到叠片单元；将 10 个叠片单元叠层并冷压后，置于外包装中封装，经成型后得到固态锂金属电池。

[00167] 6、Li/Li 对称电池制备

将上述锂金属负极、硫化物固态电解质膜、锂金属片按顺序中心对齐叠片，在室温、250MPa 下冷压 2min 得到叠片单元，然后置于外包装中封装，经成型后，得到固态对称锂金属电池。

[00168] 实施例 2～19 及对比例 1～3

[00169] 制备方法与实施例 1 类似，不同的是：调控锂金属负极制备步骤中的相关参数，得到相应的锂金属电池，详见表 1。

[00170] 实施例 17 中，无机填料采用粒径为 500nm 的 Al_2O_3，其中无机填料的添加量（%）= 无机填料的质量/单体溶液的质量×100%。

[00171] 测试部分

[00172] 1、Li/Li 对称电池的测试

采用恒流充放电的方式进行循环测试，其中，沉积与溶出容量限定为 6 mAh/cm^2，测试电流密度约为 0.39 mA/cm^2，测试温度为 25℃。

[00173] 图 8 示出了实施例 1 和对比例 1 的 Li/Li 对称锂金属电池的循环曲线。由图 8 可知，实施例 1 的 Li/Li 对称电池采用本申请的锂金属负极，其中在锂基金属层表面由路易斯酸催化形成导离子聚合物修饰层，并且路易斯酸中含有能与锂形成合金系活性材料的金属的阳离子，由此提高了锂金属负极与无机固态电解质膜之间的界面稳定性，使得 Li/Li 对称电池表现出良好的循环稳定性。其中首周过电位高于第二周，可能原因在于发生了锂合金化过程。而对比例 1 的 Li/Li 对称电池采用未修饰的锂金属负极，其充放电曲线较为紊乱，前期过电位较高，锂负极表面与电解质之间的副反应发生，导致两者界面阻抗较大，循环后期发生快速的电压变化，极化严重。

[00174] 2、固态锂金属电池的测试

1）25℃下，将实施例和对比例制备得到的固态锂金属电池采用恒流充放电的方式进行测试，具体为：以 0.1C（电流密度约为 0.13mA/cm^2）恒流充电至电压为 4.2V，之后恒压充电至电流为 0.05C，记录首周充电比容量；静置 5min，再以 0.1C 恒流放电至电压为 2.8V，记录首周放电比容量。将电池按照上述的方法进行循环充放电测试，记录第 200 周循环的放电比容量。

固态锂金属电池的首周库伦效率 = 首周放电比容量/首周充电比容量×100%。

固态锂金属电池循环 200 周容量保持率 = 第 200 周放电比容量/首周放电比容量×100%。

2）短路率：按照 1）中的方法将电池进行 200 周循环充放电测试，统计 100 块固态锂金属电池的测试过程中，发生短路的固态锂金属电池的数量，统计发生短路的固态锂金属电池所占的比例。

[00175] 实施例 1~19 以及对比例 1~3 的测试结果见表 2。

[00176] 表 1

序号	单体溶液(质量比)	单体	路易斯酸		无机填料(添加量)	胶化时间	胶化现象，修饰层现象
			种类	含量			
实施例 1	LiFSI/FEC/EMC (15:30:55)	FEC	$AlCl_3$	3%	/	50min	温和固化，无色透明层
实施例 2	LiFSI/FEC/EMC (15:30:55)	FEC	$AlCl_3$	1%	/	150min	温和固化，无色透明层
实施例 3	LiFSI/FEC/EMC (15:30:55)	FEC	$AlCl_3$	5%	/	30min	温和固化，浅黄色层
实施例 4	LiFSI/FEC/EMC (15:30:55)	FEC	$AlCl_3$	8%	/	15min	放热明显，褐色层
实施例 5	LiFSI/FEC/EMC (15:30:55)	FEC	$AlCl_3$	3%	/	50min	温和固化，无色透明层
实施例 6	LiFSI/FEC/EMC (15:30:55)	FEC	$AlCl_3$	3%	/	50min	温和固化，无色透明层
实施例 7	LiFSI/FEC/EMC (15:30:55)	FEC	$AlCl_3$	3%	/	50min	温和固化，无色透明层
实施例 8	LiFSI/FEC/EMC (15:10:75)	FEC	$AlCl_3$	3%	/	50h	温和固化，无色透明絮状层
实施例 9	LiFSI/FEC/EMC (15:20:65)	FEC	$AlCl_3$	3%	/	20h	温和固化，无色透明层
实施例 10	LiFSI/FEC/EMC (15:50:35)	FEC	$AlCl_3$	3%	/	20min	放热明显，褐色层
实施例 11	LiFSI/FEC (15:85)	FEC	$AlCl_3$	3%	/	11min	剧烈发热，褐色层
实施例 12	LiFSI/FEC/EMC (10:30:60)	FEC	$AlCl_3$	3%	/	100min	温和固化，无色透明层
实施例 13	LiFSI/FEC/EMC (50:30:20)	FEC	$AlCl_3$	3%	/	30min	温和固化，无色透明层
实施例 14	FEC	FEC	$AlCl_3$	3%	/	8min	剧烈发热，黑色层
实施例 15	LiFSI/EC/EMC (15:30:55)	EC	$AlCl_3$	3%	/	40h	温和固化，无色透明层
实施例 16	LiFSI/FEC/EC/EMC (15:10:20:55)	FEC/EC	$AlCl_3$	3%	/	30h	温和固化，无色透明层
实施例 17	LiFSI/FEC/EMC (15:30:55)	FEC	$AlCl_3$	3%	Al_2O_3 (3%)	50min	温和固化，无色透明层
实施例 18	LiFSI/FEC/EMC (15:30:55)	FEC	$Al(FSI)_3$	3%	/	40min	温和固化，无色透明层
实施例 19	LiFSI/FEC/EMC (15:30:55)	FEC	$ZnCl_2$	3%	/	60min	温和固化，无色透明层

对比例 1	/	/	/	/	/	/	/
对比例 2	LiFSI/FEC/EMC (15:30:55)	FEC	$AlCl_3$	0		/	未胶化
对比例 3	LiFSI/EMC (15:85)	/	$AlCl_3$	3%		0	未胶化

[00177] 表 2

序号	锂金属负极	修饰层的压缩模量[MPa]	固态电解质电池			
	修饰层厚度		短路率[%]	首周放电比容量[mAh/g]	首周库伦效率[%]	循环 200 周容量保持率[%]
实施例 1	3μm	0.71	4	134.2	81.7	82
实施例 2	3μm	0.42	11	128.2	80.4	75
实施例 3	3μm	0.57	3	133.1	82.8	82
实施例 4	3μm	0.25	26	112.3	63.2	45
实施例 5	500nm	0.71	18	135.2	83.6	67
实施例 6	1μm	0.71	6	133.8	81.8	78
实施例 7	10μm	0.71	3	124.7	80.3	81
实施例 8	3μm	0.02	32	115.2	65.8	53
实施例 9	3μm	0.11	24	118.6	71.2	61
实施例 10	3μm	0.31	14	127.8	74.8	78
实施例 11	3μm	0.08	35	108.2	60.4	32
实施例 12	3μm	0.62	12	124.2	80.5	75
实施例 13	3μm	0.78	9	126.3	81.2	77
实施例 14	3μm	0.05	33	97.2	45.2	41
实施例 15	3μm	0.58	8	130.4	81.6	80
实施例 16	3μm	0.62	7	131.8	81.9	81
实施例 17	3μm	0.75	4	133.6	83.7	85
实施例 18	3μm	0.73	3	135.7	84.1	86
实施例 19	3μm	0.72	4	134.3	83.5	84
对比例 1	0	0	38	127	76.1	67
对比例 2	0	0	41	105.5	61.2	50
对比例 3	0	0	43	95.3	55.7	51

[00178] 由表 2 的结果再次证明，本申请的锂金属负极中，通过在锂基金属层表面由路易斯酸催化形成导离子聚合物修饰层，并且路易斯酸中含有能与锂形成合金系活性材料的金属的阳离子，能有效降低采用其的锂金属电池发生内短路的风险，提高了电池的安全性能。进一步地，通过优化聚合物修饰层的制备参数或结构参数，能在提升电池安全性能的同时，还使电池获得较高的循环性能、首周放电比容量和首周库伦效率。

[00179] 对比例 1 ~ 3 不满足本申请的条件，锂金属电池发生内短路的风险较大，降低了电池的安全性能，另外还不利于电池循环性能、首周放电比容量和首周库伦效率的改善。

[00180] 以上所述，仅为本申请的具体实施方式，但本申请的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本申请揭露的技术范围内，可轻易想到各种等效的修改或替换，这些修改或替换都应涵盖在本申请的保护范围之内。因此，本申请的保护范围应以权利要求的保护范围为准。

5

权 利 要 求 书

1．一种锂金属负极，包括：

负极集流体；

至少一个锂基金属层，设置于所述负极集流体的至少一个表面上；以及

导离子的聚合物修饰层，所述聚合物修饰层位于至少一个所述锂基金属层的表面上，并包含至少催化量的路易斯酸，所述路易斯酸包含能与锂形成合金系活性材料的金属的阳离子。

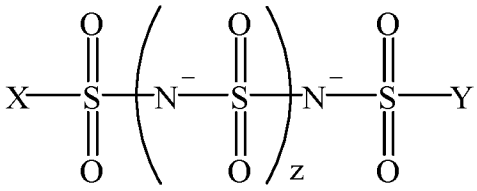
2．根据权利要求 1 所述的锂金属负极，其中，所述聚合物修饰层的厚度为 100nm ~ 10μm，可选的为 300nm ~ 5μm，进一步可选的为 500nm ~ 3μm。

3．根据权利要求 1 或 2 所述的锂金属负极，其中，所述路易斯酸选自式 （1）所示的化合物中的一种或几种：

A_nL_m （1）

其中，A 表示 Al、Zn、Mg、Pb、Ge、Sn 或 Sb 的阳离子，可选的，A 表示 Al 或 Zn 的阳离子；

L 独立地表示 F^-、Cl^-、Br^-、I^-或式（2）所示阴离子，



（2）

其中，X 和 Y 分别独立地表示 F、Cl、Br、I、碳原子数为 1 ~ 4 的烷基、或碳原子数为 1 ~ 4 的卤代烷基，可选的，X 和 Y 分别独立地表示 F 或 F 取代的碳原子数为 1 ~ 4 的烷基，

z 为 0、1、2、3 或 4；

n 和 m 满足：A 的价数 × n = L 的价数 × m。

4．根据权利要求 3 所述的锂金属负极，其中，所述 L 表示 F^-、Cl^-、Br^-、I^-、$[(FSO_2)_2N]^-$、$[(CF_3SO_2)_2N]^-$、$[(FSO_2)(CF_3SO_2)N]^-$、$[(FSO_2)(C_2F_5SO_2)N]^-$、或 $[(FSO_2)(C_4F_9SO_2)N]^-$。

5．根据权利要求 1 或 2 所述的锂金属负极，其中，所述路易斯酸选自 $AlCl_3$、$ZnCl_2$、$Al[(FSO_2)_2N]_3$ 和 $Zn[(FSO_2)_2N]_2$ 中的一种或几种。

6．根据权利要求 1~5 任一项所述的锂金属负极，其中，所述聚合物修饰层的压缩弹性模量为 0.01 MPa ~ 1 MPa，可选的为 0.02 MPa ~ 0.78 MPa。

7．根据权利要求 1~6 任一项所述的锂金属负极，其中，所述聚合物包括聚醚、聚酯和聚亚胺中的一种或几种，可选的包括聚碳酸酯、聚硫酸酯、聚亚硫酸酯和聚磺酸酯中的一种或几种。

8．根据权利要求 1~7 中任一项所述的锂金属负极，其中，所述聚合物修饰层通过

单体在所述路易斯酸的催化下，在所述锂基金属层的表面原位聚合得到。

9．根据权利要求 8 所述的锂金属负极，其中，所述单体包括环状碳酸酯、环状磺酸酯、环状硫酸酯、环状亚硫酸酯及其卤代衍生物中的一种或多种，可选的包括环状碳酸酯及其卤代衍生物中的一种或多种。

10．根据权利要求 8 所述的锂金属负极，其中，所述单体包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯及它们的卤代衍生物中的一种或几种，可选的包括碳酸亚乙酯、氟代碳酸亚乙酯中的一种或几种，进一步可选的包括氟代碳酸亚乙酯。

11．根据权利要求 1~10 任一项所述的锂金属负极，其中，所述聚合物修饰层还包括锂盐，所述锂盐在所述聚合物修饰层中的重量占比≤60%，可选的为 10%～40%。

12．根据权利要求 11 所述的锂金属负极，其中，所述锂盐包括 $LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、LiBOB、LiDFOB、LiTFOP、$LiN(SO_2R_F)_2$ 和 $LiN(SO_2F)(SO_2R_F)$中的一种或几种，其中 R_F 表示 C_nF_{2n+1}，n 为 0 ~ 10 的整数；可选的，所述锂盐包括 $LiN(SO_2F)_2$、LiDFOB、$LiN(SO_2F)(SO_2CF_3)$中的一种或几种。

13．根据权利要求 1~12 任一项所述的锂金属负极，其中，所述聚合物修饰层还包括无机填料，所述无机填料在所述修饰层中的重量占比≤10%；可选的，所述无机填料在所述修饰层中的重量占比为 1%～5%。

14．根据权利要求 13 所述的锂金属负极，其中，所述无机填料包括二氧化硅（SiO_2）、氧化钛（TiO_2）、氧化铝（Al_2O_3）、氧化镁（MgO）、氧化锆（ZrO_2）、氧化锌（ZnO）、氧化铁（Fe_3O_4）、钛酸钡（$BaTiO_3$）、钛酸铅（$PbTiO_3$）、氮化锂（Li_3N）、铝酸锂（$LiAlO_2$）、蒙脱土和分子筛中的一种或几种；和/或，

所述无机填料的体积平均粒径 D_v50 为 50nm ~ 1000nm，可选的为 100nm ~ 800nm。

15．一种锂金属负极的制备方法，包括如下步骤：

提供待修饰的锂金属负极，所述待修饰的锂金属负极包括负极集流体及设置于所述负极集流体至少一个表面上的锂基金属层；

提供混合溶液，所述混合溶液包含路易斯酸和单体，所述路易斯酸包含能与锂形成合金系活性材料的金属的阳离子；

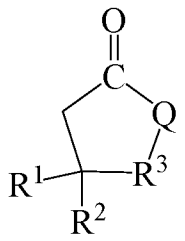
使所述混合溶液覆盖于至少一个所述锂基金属层的表面，所述路易斯酸催化所述单体发生聚合，形成导离子的聚合物修饰层，得到锂金属负极。

16．根据权利要求 15 所述的制备方法，其中，基于 100 重量份的所述单体，所述路易斯酸的重量份为 1～35，可选的为 3～30，进一步可选的为 10～20。

17．根据权利要求 15~16 任一项所述的制备方法，其中，所述混合溶液还包括反应缓和剂，其中，基于 100 重量份的所述单体，所述反应缓和剂的重量份为大于 0 小于等于 800，可选的为 100～200。

18．根据权利要求 17 所述的制备方法，其中，所述反应缓和剂包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、乙酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、乙腈、环丁砜、二甲亚砜、甲硫醚、亚硫酸二乙酯、亚硫酸二甲酯、四氢呋喃、如式(I)所示

的环状酯中的一种或几种，可选的包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯中的一种或几种；



（I）

其中，Q 表示 O 或 S，R^1 和 R^2 独立地表示 H、F、或碳原子数为 1 ~ 4 的氟代烷基，R^3 表示碳原子数为 1 ~ 3 的氟代亚烷基。

19．根据权利要求 15~18 任一项所述的制备方法，其中，所述混合溶液还包括锂盐，所述锂盐的含量基于 100 重量份的所述单体计为 200 重量份以下，可选的为 30 ~ 80 重量份；和/或，

所述混合溶液还包括无机填料，所述无机填料的含量基于 100 重量份的所述单体计为 30 重量份以下，可选的为 10 ~ 20 重量份。

20．一种锂金属电池，包括正极极片和负极极片，所述负极极片为根据权利要求 1~14 任一项所述的锂金属负极或权利要求 15~19 任一项所述的方法制备的锂金属负极。

21．根据权利要求 20 所述的锂金属电池，其中，所述正极极片包括正极集流体以及设置于所述正极集流体至少一个表面且包括正极活性材料的正极膜层，所述正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物中的一种或几种；

可选的，所述正极活性材料包括满足式 (3) 的锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种，

$Li_aNi_bCo_cM_dO_eA_f$ (3)

其中，0.8≤a≤1.2，0.5≤b＜1，0＜c＜1，0＜d＜1，1≤e≤2，0≤f≤1，M 选自 Mn、Al、Zr、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti 及 B 中的一种或几种，A 选自 N、F、S 及 Cl 中的一种或几种。

22．根据权利要求 20 ~ 21 任一项所述的锂金属电池，其中，所述锂金属电池还包括固态电解质膜，所述固态电解质膜设置于所述负极极片和正极极片之间；可选的，所述固态电解质膜选自无机固态电解质膜。

23．一种装置，包括根据权利要求 20 ~ 22 任一项所述的锂金属电池。

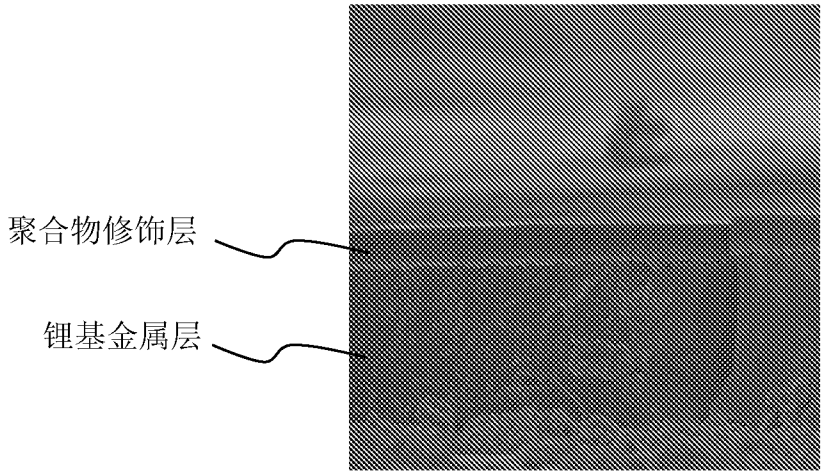


图 1

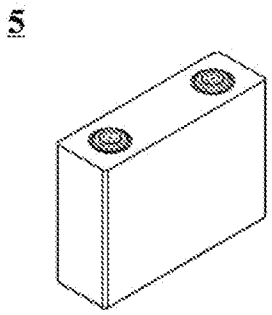


图 2

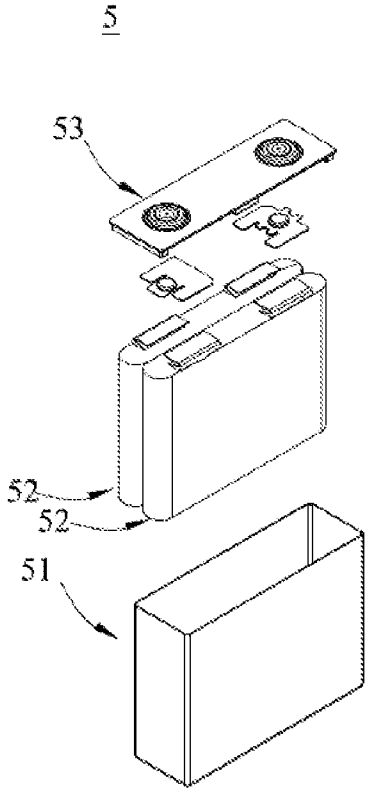


图 3

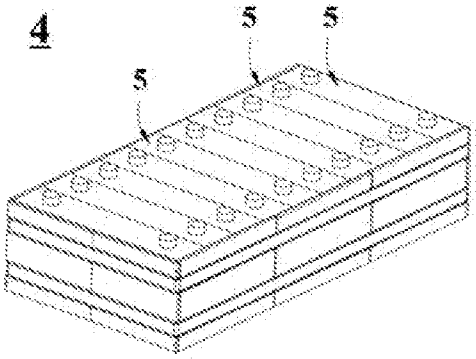


图 4

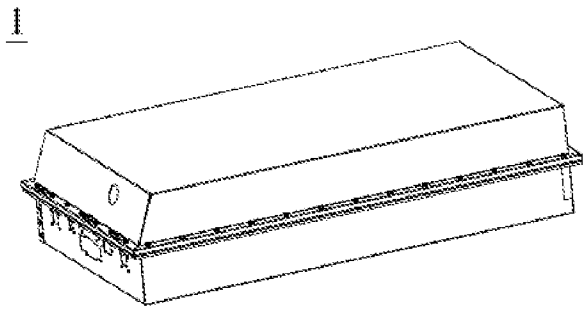


图 5

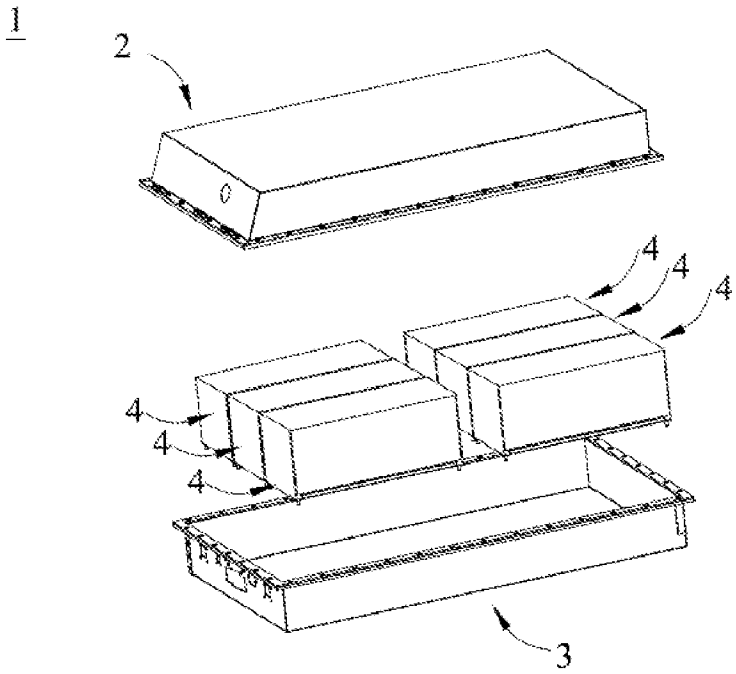


图 6

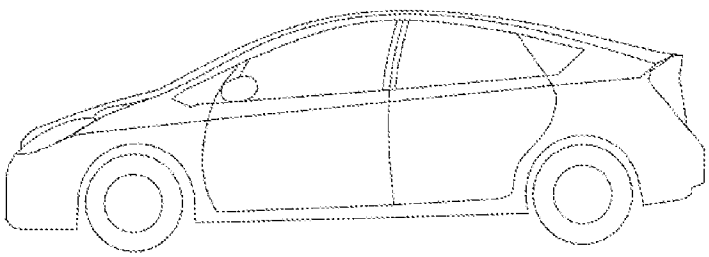


图 7

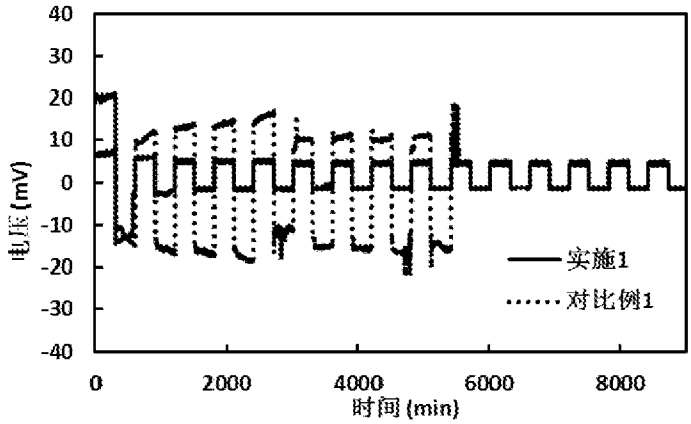

40
30
20
10
0
-10
-20
-30
-40
电压 (mV)
0
2000
4000
6000
8000
时间 (min)
实施1
对比例1

图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2021/128641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/62(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; CNKI; SIPOABS; DWPI; USTXT; WOTXT; EPTXT; Web of Science: 宁德, 电池, 负极, 阳极, 锂, 聚合物, 保护, 修饰, 层, 路易斯酸, 催化, 引发, 合金, battery, negative, anode, lithium, Li, polymer+, protect, modif+, layer, Lewis acid, catalys+, initiat+, alloy

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5824434 A (CANON K. K.) 20 October 1998 (1998-10-20) description columns 1-49, figure 1	1-23
X	CN 109638255 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 16 April 2019 (2019-04-16) description, paragraphs [0002]-[0054]	1-23
A	CN 109841836 A (CHINA AUTOMOTIVE BATTERY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 04 June 2019 (2019-06-04) entire document	1-23
A	CN 107403910 A (GM GLOBAL TECHNOLOGY OPERATIONS L.L.C.) 28 November 2017 (2017-11-28) entire document	1-23
A	CN 109216652 A (ZHUHAI COSLIGHT BATTERY CO., LTD.) 15 January 2019 (2019-01-15) entire document	1-23

☑ 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
11 December 2021	**28 December 2021**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109585947 A (ANHUI MENGWEI NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 05 April 2019 (2019-04-05) entire document	1-23
A	CN 109103517 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 28 December 2018 (2018-12-28) entire document	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2021/128641

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	5824434	A	20 October 1998	EP	0600718	A2	08 June 1994
				EP	0600718	A3	15 November 1995
				EP	0600718	B1	26 April 2000
				AU	5200393	A	09 June 1994
				US	6391492	B1	21 May 2002
				EP	0809314	A2	26 November 1997
				EP	0809314	A3	14 October 1998
				EP	0809314	B1	13 August 2008
				DE	69328469	D1	31 May 2000
				DE	69328469	T2	14 September 2000
				US	2002031701	A1	14 March 2002
				US	7081320	B2	25 July 2006
				US	6207326	B1	27 March 2001
				US	2007180688	A1	09 August 2007
				US	6395423	B1	28 May 2002
				CA	2110097	A1	31 May 1994
				CA	2110097	C	09 July 2002
				DE	69334239	D1	25 September 2008
				CA	2331602	A1	31 May 1994
				JP	H06168715	A	14 June 1994
				JP	H06168721	A	14 June 1994
				JP	H06168737	A	14 June 1994
				JP	H06168739	A	14 June 1994
				JP	H06196199	A	15 July 1994
				AU	2613397	A	28 August 1997
				JP	2771406	B2	02 July 1998
				JP	2943127	B2	30 August 1999
				AU	715180	B2	20 January 2000
				JP	3067426	B2	17 July 2000
				CA	2331602	C	10 September 2002
				JP	3423338	B2	07 July 2003
				JP	3487556	B2	19 January 2004
CN	109638255	A	16 April 2019	CN	109638255	B	29 December 2020
CN	109841836	A	04 June 2019	CN	109841836	B	16 July 2021
CN	107403910	A	28 November 2017	DE	102017110902	A1	23 November 2017
				US	2019341615	A1	07 November 2019
				US	10991946	B2	27 April 2021
				US	10396360	B2	27 August 2019
				CN	107403910	B	10 November 2020
				US	2017338490	A1	23 November 2017
CN	109216652	A	15 January 2019	CN	109216652	B	01 June 2021
CN	109585947	A	05 April 2019	CN	109585947	B	29 January 2021
CN	109103517	A	28 December 2018	WO	2018233413	A1	27 December 2018
				CN	109103517	B	24 April 2020

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2021/128641

A. 主题的分类

H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/62(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;CNKI;SIPOABS;DWPI;USTXT;WOTXT;EPTXT;Web of Science：宁德，电池，负极，阳极，锂，聚合物，保护，修饰，层，路易斯酸，催化，引发，合金，battery，negative，anode，lithium，Li，polymer+，protect，modif+，layer，Lewis acid，catalys+，initiat+，alloy

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	US 5824434 A (CANON KK) 1998年10月20日 (1998 - 10 - 20) 说明书第1-49栏、图1	1-23
X	CN 109638255 A (华中科技大学) 2019年4月16日 (2019 - 04 - 16) 说明书第[0002]-[0054]段	1-23
A	CN 109841836 A (国联汽车动力电池研究院有限责任公司) 2019年6月4日 (2019 - 06 - 04) 全文	1-23
A	CN 107403910 A (通用汽车环球科技运作有限责任公司) 2017年11月28日 (2017 - 11 - 28) 全文	1-23
A	CN 109216652 A (珠海光宇电池有限公司) 2019年1月15日 (2019 - 01 - 15) 全文	1-23
A	CN 109585947 A (安徽盟维新能源科技有限公司) 2019年4月5日 (2019 - 04 - 05) 全文	1-23
A	CN 109103517 A (中国科学院化学研究所) 2018年12月28日 (2018 - 12 - 28) 全文	1-23

☐ 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
2021年12月11日	2021年12月28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 苏佳 电话号码 （86-512）88995717

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2021/128641

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)
US	5824434	A	1998年10月20日	EP	0600718	A2	1994年6月8日
				EP	0600718	A3	1995年11月15日
				EP	0600718	B1	2000年4月26日
				AU	5200393	A	1994年6月9日
				US	6391492	B1	2002年5月21日
				EP	0809314	A2	1997年11月26日
				EP	0809314	A3	1998年10月14日
				EP	0809314	B1	2008年8月13日
				DE	69328469	D1	2000年5月31日
				DE	69328469	T2	2000年9月14日
				US	2002031701	A1	2002年3月14日
				US	7081320	B2	2006年7月25日
				US	6207326	B1	2001年3月27日
				US	2007180688	A1	2007年8月9日
				US	6395423	B1	2002年5月28日
				CA	2110097	A1	1994年5月31日
				CA	2110097	C	2002年7月9日
				DE	69334239	D1	2008年9月25日
				CA	2331602	A1	1994年5月31日
				JP	H06168715	A	1994年6月14日
				JP	H06168721	A	1994年6月14日
				JP	H06168737	A	1994年6月14日
				JP	H06168739	A	1994年6月14日
				JP	H06196199	A	1994年7月15日
				AU	2613397	A	1997年8月28日
				JP	2771406	B2	1998年7月2日
				JP	2943127	B2	1999年8月30日
				AU	715180	B2	2000年1月20日
				JP	3067426	B2	2000年7月17日
				CA	2331602	C	2002年9月10日
				JP	3423338	B2	2003年7月7日
				JP	3487556	B2	2004年1月19日
CN	109638255	A	2019年4月16日	CN	109638255	B	2020年12月29日
CN	109841836	A	2019年6月4日	CN	109841836	B	2021年7月16日
CN	107403910	A	2017年11月28日	DE	102017110902	A1	2017年11月23日
				US	2019341615	A1	2019年11月7日
				US	10991946	B2	2021年4月27日
				US	10396360	B2	2019年8月27日
				CN	107403910	B	2020年11月10日
				US	2017338490	A1	2017年11月23日
CN	109216652	A	2019年1月15日	CN	109216652	B	2021年6月1日
CN	109585947	A	2019年4月5日	CN	109585947	B	2021年1月29日
CN	109103517	A	2018年12月28日	WO	2018233413	A1	2018年12月27日
				CN	109103517	B	2020年4月24日