

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410088239.5

[51] Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 6/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1327548C

[22] 申请日 2004.10.21

[21] 申请号 200410088239.5

[30] 优先权

[32] 2003.10.31 [33] KR [31] 76907/03

[73] 专利权人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 金熙卓 崔水石 崔允硕 全相垠
韩知成

[56] 参考文献

US 6214061 B1 2001.4.10

US 5961672 A 1999.10.5

US 5342710 A 1994.8.30

审查员 黄宇晴

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 4 页 说明书 16 页 附图 5 页

[54] 发明名称

锂金属电池的负极及包含它的锂金属电池

[57] 摘要

本发明涉及一种用于锂金属电池的负极及包含它的锂金属电池。本发明的负极包括金属锂或锂合金负极活性物质层，及形成于负极活性物质层上的钝化层。钝化层的结构中包含被线性聚合物所贯穿的三维交联聚合物网络基质。形成于负极表面的钝化层降低负极的反应活性并使表面稳定化，所以可以提供具有优异循环寿命特性的锂金属电池。

1. 一种用于锂金属电池的负极，包括金属锂或锂合金负极活性物质层及该负极活性物质层上的钝化层，所述钝化层具有被线性聚合物所贯穿的三维交联聚合物网络基质的结构。

2. 根据权利要求 1 的负极，其中各交联点间的交联聚合物网络的聚合物链的重均分子量为 50~100000。

3. 根据权利要求 1 的负极，其中所述交联聚合物是通过交联单体的交联而形成的，所述交联单体选自：聚环氧乙烷二丙烯酸酯，聚环氧乙烷二甲基丙烯酸酯，聚环氧丙烷二丙烯酸酯，聚环氧丙烷二甲基丙烯酸酯，聚甲醛二丙烯酸酯，聚甲醛二甲基丙烯酸酯，烷二醇二丙烯酸酯，烷二醇二甲基丙烯酸酯，二乙烯基苯，及其混合物。

4. 根据权利要求 1 的负极，其中所述线性聚合物的重均分子量为 50000~10000000。

5. 根据权利要求 1 的负极，其中所述线性聚合物选自：聚醚、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酯、聚氯乙烯、聚偏二氟乙烯、聚酰亚胺、聚羧酸酯、聚磺酸酯、聚乙烯醇、聚砜、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯基聚合物，其共聚物，及其混合物。

6. 根据权利要求 1 的负极，其中所述交联聚合物与线性聚合物的重量比为 50/1~1/5。

7. 根据权利要求 6 的负极，其中所述交联聚合物与线性聚合物的重量比为 10/1~1/1。

8. 根据权利要求 7 的负极，其中所述交联聚合物与线性聚合物的重量比为 5/1~3/1。

9. 根据权利要求 1 的负极，其中所述钝化层还包含无机颗粒于聚合物网络中。

10. 根据权利要求 9 的负极，其中所述无机颗粒选自： SiO_2 ， Al_2O_3 ， TiO_2 ， BaTiO_2 ， Ba_2O_3 ，氧硫化锂，氮化锂，氮氧化锂磷，二硫化锂硅，二硫化锂硼，及其混合物。

11. 根据权利要求 1 的负极，其中在负极活性物质层与钝化层之间，所述负极还包括锂离子导电涂膜。

12. 根据权利要求 11 的负极, 其中所述锂离子导电涂膜为无机涂膜、有机涂膜或其复合涂膜, 这里所述无机涂膜包含选自下列的材料: Cu, Al, Co, Fe, Ag, Zn, Mg, B, Sn, Pb, Cd, Si, In, Ga, 氧硫化锂, 氮化锂, 氮氧化锂磷, 硫化锂硅, 二硫化锂硅, 硫化锂硼, 二硫化锂硼, 硅酸锂, 硼酸锂, 磷酸锂, 氮磷化锂, 硫化铝锂, 及硫磷化锂; 所述有机钝化层包含选自下列的导电单体、低聚物或聚合物: 对聚苯, 聚乙炔, 聚(对亚苯基亚乙烯基), 聚苯胺, 聚吡咯, 聚噻吩, 聚(2,5-亚乙基亚乙烯基), 乙炔, 聚(周萘), 多并苯, 及聚(萘-2,6-二基)。

13. 一种制备锂金属电池的负极的方法, 包括:

通过混合交联单体、线性聚合物和交联引发剂于非水溶剂中, 制备均匀的涂布组合物;

将该涂布组合物涂布在金属锂或锂合金负极活性物质层上并干燥, 制得钝化层前体薄膜; 及

对其上已经形成钝化层前体薄膜的负极, 施加热或紫外线,

其中所述交联单体选自聚环氧乙烷二丙烯酸酯, 聚环氧乙烷二甲基丙烯酸酯, 聚环氧丙烷二丙烯酸酯, 聚环氧丙烷二甲基丙烯酸酯, 聚甲醛二丙烯酸酯, 聚甲醛二甲基丙烯酸酯, 烷二醇二丙烯酸酯, 烷二醇二甲基丙烯酸酯, 二乙烯基苯, 及其混合物;

其中所述线性聚合物选自: 聚醚、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酯、聚氯乙烯、聚偏二氟乙烯、聚酰亚胺、聚羧酸酯、聚磺酸酯、聚乙烯醇、聚砜、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯基聚合物, 其共聚物, 及其混合物。

14. 根据权利要求 13 的方法, 其中所述线性聚合物的重均分子量为 50000~10000000。

15. 根据权利要求 13 的方法, 其中所述涂布组合物还包含无机颗粒。

16. 根据权利要求 15 的方法, 其中所述无机颗粒选自: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , BaTiO_2 , Ba_2O_3 , 氧硫化锂, 氮化锂, 氮氧化锂磷, 二硫化锂硅, 二硫化锂硼, 及其混合物。

17. 根据权利要求 13 的方法, 该方法还包括在所述负极活性物质层与钝化层之间形成锂离子导电涂膜。

18. 根据权利要求 17 的方法, 其中所述锂离子导电涂膜为无机涂膜、有机涂膜或其复合涂膜, 这里所述的无机涂膜包含选自下列的材料: Cu,

Al, Co, Fe, Ag, Zn, Mg, B, Sn, Pb, Cd, Si, In, Ga, 氧硫化锂, 氮化锂, 氮氧化锂磷, 硫化锂硅, 二硫化锂硅, 硫化锂硼, 二硫化锂硼, 硅酸锂, 硼酸锂, 磷酸锂, 氮磷化锂, 硫化铝锂, 及硫磷化锂; 且所述有机钝化层包含选自下列的导电单体、低聚物或聚合物: 对聚苯, 聚乙炔, 聚(对亚苯基亚乙烯基), 聚苯胺, 聚吡咯, 聚噻吩, 聚(2,5-亚乙基亚乙烯基), 聚乙炔, 聚(周萘), 多并苯, 及聚(萘-2,6-二基)。

19. 根据权利要求 13 的方法, 其中所述交联引发剂为过氧化物或偶氮化合物。

20. 根据权利要求 19 的方法, 其中所述交联引发剂选自: 过氧化苯甲酰, 月桂基过氧化物, 过氧化乙酰, 二月桂基过氧化物, 二叔丁基过氧化物, 枯基过氧氢, 偶氮二异丁腈, 偶氮二异戊腈, 及其混合物。

21. 根据权利要求 13 的方法, 其中所述涂布组合物还包含锂盐。

22. 一种锂金属电池, 包括:

负极, 该负极包括金属锂或锂合金负极活性物质层及形成于该负极活性物质层上的钝化层, 所述钝化层具有被线性聚合物所贯穿的三维交联聚合物网状基质的结构;

正极, 该正极包含正极活性物质; 及
电解液。

23. 根据权利要求 22 的锂金属电池, 其中各交联点之间的交联聚合物网络的聚合物链的重均分子量为 50~100000。

24. 根据权利要求 22 的锂金属电池, 其中所述交联聚合物是通过交联单体的交联制备的, 所述交联单体选自: 聚环氧乙烷二丙烯酸酯, 聚环氧乙烷二甲基丙烯酸酯, 聚环氧丙烷二丙烯酸酯, 聚环氧丙烷二甲基丙烯酸酯, 聚甲醛二丙烯酸酯, 聚甲醛二甲基丙烯酸酯, 烷二醇二丙烯酸酯, 烷二醇二甲基丙烯酸酯, 二乙烯基苯, 及其混合物。

25. 根据权利要求 22 的锂金属电池, 其中所述线性聚合物的重均分子量为 50000~10000000。

26. 根据权利要求 22 的锂金属电池, 其中所述线性聚合物选自: 聚醚、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酯、聚氯乙烯、聚偏二氟乙烯、聚酰亚胺、聚羧酸酯、聚磺酸酯、聚乙烯醇、聚砷、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯基聚合物, 其共聚物, 及其混合物。

27. 根据权利要求 22 的锂金属电池, 其中所述交联聚合物与线性聚合物的重量比为 50/1~1/5。

28. 根据权利要求 27 的锂金属电池, 其中所述交联聚合物与线性聚合物的重量比为 10/1~1/1。

29. 根据权利要求 28 的锂金属电池, 其中所述交联聚合物与线性聚合物的重量比为 5/1~3/1。

30. 根据权利要求 22 的锂金属电池, 其中所述钝化层还包含无机颗粒于聚合物网络中。

31. 根据权利要求 30 的锂金属电池, 其中所述无机颗粒选自: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , BaTiO_2 , Ba_2O_3 , 氧硫化锂, 氮化锂, 氮氧化锂磷, 二硫化锂硅, 二硫化锂硼, 及其混合物。

32. 根据权利要求 22 的锂金属电池, 其中在所述负极活性物质层与钝化层之间, 所述负极还包括锂离子导电涂膜。

33. 根据权利要求 32 的锂金属电池, 其中所述锂离子导电涂膜为无机涂膜、有机涂膜或其复合涂膜, 这里所述的无机涂膜包含选自下列的材料: Cu, Al, Co, Fe, Ag, Zn, Mg, B, Sn, Pb, Cd, Si, In, Ga, 氧硫化锂, 氮化锂, 氮氧化锂磷, 硫化锂硅, 二硫化锂硅, 硫化锂硼, 二硫化锂硼, 硅酸锂, 硼酸锂, 磷酸锂, 氮磷化锂, 硫化铝锂, 及硫磷化锂; 且所述有机钝化层包含选自下列的导电单体、低聚物或聚合物: 对聚苯, 聚乙炔, 聚(对亚苯基亚乙烯基), 聚苯胺, 聚吡咯, 聚噻吩, 聚(2,5-亚乙基亚乙烯基), 聚乙炔, 聚(周萘), 多并苯, 及聚(萘-2,6-二基)。

34. 根据权利要求 22 的锂金属电池, 其在负极和正极之间还包括隔板, 其中负极和钝化层结合在隔板上。

锂金属电池的负极及包含它的锂金属电池

相关申请之交叉引用

本申请要求 2003 年 10 月 31 日提交韩国知识产权局的韩国专利申请 10-2003-0076907 的优先权，其公开内容全部引入本文作为参考。

技术领域

本发明涉及一种用于锂金属电池的负极及包含它的锂金属电池，更具体地，本发明涉及具有优异循环寿命特性的锂金属电池的负极及包含它的锂金属电池。

背景技术

随着电气、电子、通讯和计算机工业的迅速发展，对高性能和高稳定性的二次电池的需求正在迅速增加。尤其是随着电气和电子产品紧凑、轻便的趋势，对重量轻和结构紧凑的二次电池的需求日益增加。此外，随着汽车数量的增加，环境污染如空气和噪声污染变得日益严重，而且随着石油的耗尽需要新型的能源，对开发电动汽车的需求已经呼声渐高。作为这些电动汽车的能源，需要开发出具有高功率输出和高能量密度的燃料。

在这方面，最引人注目的高性能刀刃(cutting-edge)电池之一是锂金属电池(LMB)。锂金属电池是以金属锂为负极的电池。这种电池可以分为锂离子电池或锂硫电池。由于锂具有 0.54g/cm^3 的低密度和 -3.045 V SHE (标准氢电极)的非常低标准还原电势，其是具有光明前景的高能量密度的电极材料。然而，一些问题往往妨碍其用作负极。

首先，当锂用作离子电池的负极时，其与杂质(如电解质、水和有机溶剂)或锂盐反应，形成固体电解质界面(SEI)层。在充电期间，SEI 层造成局部电流密度梯度，进而促进枝晶(dendrite)形成。该枝晶在充放电过程中逐渐生长，并且可以导致正极与负极短路。再者，由于枝晶具有机械上薄弱的部分(瓶颈)，所以它们往往形成"死锂"，其在放电期间丧失了与集电体的电接触，降低电池的容量和循环寿命，对电池的稳定性产生不利影响。前述非均匀氧化-还原及与电解液的反应活性，通常会妨碍锂用作锂离子电池的负极。

当锂用作锂硫电池的负极时,在充放电期间生成的多硫化锂通过穿梭机制(shuttle mechanism)与锂负极反应。因此,不可能获得高充电效率,且锂硫电池的放电容量受到限制。多硫化锂是在 2.4V 的放电期间,通过电化学还原硫电池的正极活性物质—硫而生成的。或者是,二硫化锂和硫化锂在 2V 的范围,以还原的固体形式形成于正极内的碳基质上,然后这些材料被氧化成多硫化锂。

多硫化锂与金属锂的反应可以发生于锂负极中,因为多硫化锂溶解在电解液中。当形成于锂负极表面的钝化层在充放电期间破损时,高活性的锂(裸 Li)暴露出来。多硫化锂与金属锂的这种反应降低了充电效率并导致电池自发地放电。

为了解决金属锂与电解液反应和枝晶形成的问题,US 4002492 提出利用锂-铝合金作为负极。然而,这种负极具有容量低、机械性能弱(脆性)、放电电位低和比容量低的缺点。US 6537702 公开了包含 Al_2S_3 的锂-铝合金钝化层,所述 Al_2S_3 形成于锂硫电池的金属锂表面。

US 4503088 提出用涂布在锂负极上的环氧树脂溶液作为钝化层。然而,溶剂与金属锂的直接接触可能导致反应副产物的生成,并在界面生成气泡。US 4359818 提出将制成薄膜的钝化层压紧在金属锂上。然而,由于制备和处置薄膜中的难度,该钝化层必须具有高离子导电性。

US 4934306 公开了,可以将钝化层溶液涂布在多孔膜上,干燥,并压紧在金属锂上。然而,利用多孔膜使得难于阻止电解液与金属锂接触。

US 5342710 和 5487959 公开了,可以利用 I_2 与聚(2-乙烯基吡啶)的复合物作为钝化层用以保护金属锂,从而使 I_2 与金属锂反应形成 LiI 。然而,这种方法会导致离子导电性降低和界面不稳定性。

US 5961672 公开了一种真空沉积的导电薄膜,用作锂负极的钝化层。然而,高真空下的加工不仅复杂而且成本高昂。此外,可供真空沉积的单体也是有限的,并且沉积速度低。

US 6214061 和 6432584 公开了一种制备锂负极的钝化层的方法,办法是将无机单离子导体沉积在锂负极表面。然而,所得钝化层因其机械强度弱,可能在重复的反应过程中于锂表面碎裂。而且,沉积速度低。US 5314765 公开了一种制备锂负极的钝化层的方法,其是在锂负极表面沉积多层无机单离子导体。然而,所得钝化层机械强度弱且沉积速度低。

已经报导过用于锂亚硫酰氯电池和锂原电池的锂负极的稳定化的技术。US 4503088 和 4359818 公开了一种制备钝化层的方法,办法是将丙烯酸烷基酯、丙烯酸取代烷基酯或氰基丙烯酸烷基酯基聚合物涂布在锂上。

韩国专利申请 2003-42288 公开了一种制备钝化层的方法,办法是用包含电解液组分、交联单体和引发剂的溶液涂布锂负极,并对其施加紫外线或热。然而,由于液态的钝化层组分涂布在锂上,钝化层组分的交联应当在涂布金属锂之后立即进行,以得到均匀的钝化层。因此,可以根据交联时间确定钝化层的质量。随着钝化层的交联的进行,钝化层薄膜变得硬而脆,使得钝化层会因锂表面体积的变化而在充放电期间破损。钝化层在交联降低时变软。然而,当与电解液接触时,钝化层会被溶胀,如果溶胀严重,锂会同钝化层相剥离。此外,因为钝化层包含过量的电解液组分,所以电解液会持续地与锂发生反应。

发明内容

在本发明的一个实施方案中,提供一种用于锂金属电池的负极,其通过防止负极与电解液的副反应而能够提高循环寿命特性。

在本发明的另一实施方案中,提供一种包含所述负极的锂金属电池。

在本发明的实施方案中,提供一种用于锂金属电池的负极,其包括金属锂或锂合金负极活性物质层及形成于负极活性物质层上的钝化层,其中钝化层具有被线性聚合物所贯穿的三维交联聚合物网络基质的结构。

在本发明的又一实施方案中,提供一种锂金属电池,其包括所述负极,含有正极活性物质的正极,及电解液。

附图说明

所引入的并且构成说明书一部分的附图,图示了本发明的实施方案,并与说明书一起用于解释本发明的原理。

图 1 是根据本发明实施方案的钝化层的聚合物网络的示意图。

图 2 是根据本发明另一实施方案的钝化层的聚合物网络的示意图。

图 3 是锂金属电池结构的示意图。

图 4 是本发明的负极的示意图。

图 5 是本发明的负极的钝化层与隔板的粘附状态的示意图。

图 6 是对比例 1 的锂半电池在充放电过程中的电压曲线。

图 7 是实施例 1 的锂半电池在充放电过程中的电压曲线。

图 8 是实施例 2 的锂半电池在充放电过程中的电压曲线。

图 9 是实施例 7 和对比例 5 的锂半电池初始循环的充放电曲线。

图 10 是比较实施例 7 和对比例 5 的放电容量的容量曲线。

具体实施方式

现将参照附图，详述本发明的实施方案。

本发明涉及用于锂金属电池的负极，所述锂金属电池具有形成于负极上的有机钝化层，其可以阻止锂负极与电解液反应，进而提高电池的循环寿命特性。术语“锂金属电池”是指以金属锂为负极的电池。这种电池一般分为锂离子电池或锂硫电池。还公知的是，采用锂合金代替锂金属的电池也包括在锂金属电池的定义中。

由于金属锂具有-3.04 V 的标准还原电位，这是所有固体负极活性物质中最低的还原电位，所以当其用作负极时可以提供最高的电池电势。此外，金属锂的单位重量容量为 3860 mAh/g，这是所有已知负极活性物质中最大的。因此，金属锂是重量轻、容量高的电池的合适材料。

然而，当金属锂用于离子电池时，往往在锂负极表面形成称作枝晶的针状锂突起。如果枝晶过度生长并与正极接触，则会发生内部短路。随着金属锂在放电过程中被氧化成锂离子并接着在充电过程中被重新还原为锂，金属锂表面的体积变化导致局部的、不均匀的锂沉积。此外，由于金属锂对电解液组分具有高反应活性，所以当电解液组分接触金属锂时自发地发生反应，形成所谓的钝化层。由于钝化层在充放电期间重复地形成和破坏，所以随着电池的不断充放电，电解液被消耗，且锂负极中的钝化层组分增加。而且，电解液与枝晶的反应会导致枝晶与金属锂的电短路。如果发生这种情况，这种锂就被称之为“死锂”，因为其不再可能参与电化学反应。

通常，金属锂钝化层的性质很大程度上取决于所用电解液的种类。如果钝化层是多孔的，则钝化层因电解液与锂的不断反应而变成几微米厚。否则，如果钝化层是致密的，电解液与锂的接触被阻断，从而防止了钝化层连续不断地生长。因此，需要防止锂上形成枝晶，并使电解液与锂的反应最小化，进而阻止电解液消耗和死锂的形成。

在这方面，锂负极的钝化层所需的性质之一是足够的机械强度，以防止枝晶生长。换言之，钝化层应当具有足够的机械强度，以防止在钝化层薄膜的垂直方向上因局部浓缩锂的沉积而导致的枝晶生长。由于包含无机材料的钝化层往往具有低韧性，其可能因为锂沉积而导致的体积变化于金属锂表面断裂。因此，优选钝化层包含具有高韧性的聚合物。此外，钝化层还应对金属离具有良好的附着性。如果附着性低，则金属锂会与钝化层相剥离。再者，钝化层必须能够有效地阻断电解液。为此，钝化层在暴露于电解液时还应是抗溶胀的。

本发明的用于锂金属电池的负极包括含有金属锂或锂合金的负极活性物质的第一层，及形成于第一层上的钝化层。锂合金可以包含选自下列的金属：Al, Mg, K, Na, Ca, Sr, Ba, Si, Ge, Sb, Pb, In, 及 Zn。负极活性物质层可以是锂箔，锂合金箔，沉积在具有金属集电体的聚合物薄膜上的锂，或者沉积在具有金属集电体的聚合物薄膜上的金属锂合金，但并不限于这些实施方案。

本发明的钝化层具有被线性聚合物所贯穿的三维交联聚合物网络基质的结构。钝化层具有相互贯穿的聚合物网络(IPN)结构，参见图 1。一般地，交联聚合物网络不溶解于溶剂，并且根据交联点的间距和链的化学结构而表现出不同的溶胀程度。假设化学结构相同，则溶胀程度随交联点间距的降低或者随着交联密度的增加而降低。因此，钝化层中电解液的量随着交联点间距的降低而降低，从而是锂负极与电解液的反应减少。然而，随着交联目睹的增加，薄膜变得更坚硬且丧失柔韧性，所以可能发生断裂，或者发生锂金属与锂负极相剥离。如图 1 所示，当具有良好机械强度的线性聚合物 3 引入到交联聚合物网络 1 中时，可以提高钝化层的机械强度和附着性，而不改变交联密度。交联密度可以由各交联点间聚合物链的重均分子量(M_x)来定义。优选聚合物链的重均分子量为 50~20000，更优选为 200~10000。

聚合物的交联是通过向交联单体施加热或紫外线来进行的。优选交联聚合物网络之各交联点间的聚合物链具有 50~100000 的重均分子量。交联单体的实例为聚环氧乙烷二丙烯酸酯，聚环氧乙烷二甲基丙烯酸酯，聚环氧丙烷二丙烯酸酯，聚环氧丙烷二甲基丙烯酸酯，聚甲醛二丙烯酸酯，聚甲醛二甲基丙烯酸酯，烷二醇二丙烯酸酯，烷二醇二甲基丙烯酸酯，二乙烯基苯，及其混合物。随着各交联点间聚合物链长度的降低，溶胀程度降低，因而可以

更有效地防止锂与电解液间的反应。然而，钝化层的离子导电性也随着各交联点间聚合物链长度的降低而降低。

优选线性聚合物的重均分子量为 50000~10000000。线性聚合物的实例包括聚醚、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酯、聚氯乙烯、聚偏二氟乙烯、聚酰亚胺、聚羧酸酯、聚磺酸酯、聚乙烯醇、聚砜、聚苯乙烯、聚乙烯及聚丙烯-基聚合物，或其共聚物或其共混物，但并不限于这些实例。线性聚合物可与形成交联网络的单体均匀地混合，并且具有优良的机械强度和良好的金属锂附着性。此外，其化学性质稳定并且不参加与锂的副反应。

由于交联聚合物与线性聚合物不以化学方式结合，所以可以通过将本发明的钝化层浸入有机溶剂中，溶解并萃取线性聚合物，进而确认线性聚合物的存在。

交联聚合物和线性聚合物以 50/1~1/5，优选 10/1~1/1，更优选 5/1~3/1 的重量比提供。

本发明的钝化层还可以包含无机颗粒于聚合物网络中。图 2 示出了包含无机颗粒 5 的聚合物网络。无机颗粒提高钝化层的韧性。无机颗粒可以具有也可以不具有锂离子导电性。如果无机颗粒具有锂离子导电性，则它们可以降低钝化层的电阻。在一个实施方案中，无机颗粒应当具有比聚合物网络钝化层高的锂离子导电性，以降低钝化层的电阻。

无机颗粒的直径通常为 1 纳米至 10 微米，优选 0.1~1 微米。不具有锂离子导电性的无机颗粒的实例为 SiO_2 ， Al_2O_3 ， TiO_2 ， BaTiO_2 ， Ba_2O_3 ，及其混合物。具有锂离子导电性的无机颗粒为氧硫化锂，氮化锂，氮氧化锂磷，二硫化锂硅，二硫化锂硼，及其混合物。

锂离子导电涂膜可以形成于负极活性物质层与钝化层之间。优选锂离子导电涂膜为无机涂膜，有机涂膜，或者复合涂膜。无机涂膜由选自下列的材料制成：Cu，Al，Co，Fe，Ag，Zn，Mg，B，Sn，Pb，Cd，Si，In，Ga，氧硫化锂，氮化锂，氮氧化锂磷，硫化锂硅，二硫化锂硅，硫化锂硼，二硫化锂硼，硅酸锂，硼酸锂，磷酸锂，氮磷化锂，硫化铝锂，及硫磷化锂。有机钝化层由选自下列的单体、低聚物或聚合物制成：对聚苯，聚乙炔，聚(对亚苯基亚乙烯基)，聚苯胺，聚吡咯，聚噻吩，聚(2,5-亚乙基亚乙烯基)，聚乙炔，聚(周萘)(polyperinaphthalene)，多并苯，及聚(萘-2,6-二基)。优选锂离子导电涂膜的厚度为 1 微米或更小。锂离子导电涂膜更合乎需要，以便将涂

布钝化层期间涂布溶剂与锂的反应降低至最小。

下文中描述制备钝化层的方法。

钝化层是通过涂布钝化层涂布组合物于负极上而形成的。首先，将交联单体，线性聚合物，及交联引发剂混合于脱水的非水溶剂中并搅拌，得到均匀的涂布组合物。交联单体和线性聚合物与有关钝化层的描述中提高的相同。对于交联引发剂，可以使用能够在给定温度下形成自由基的物质。交联引发剂的实例是过氧化物如过氧化苯甲酰、月桂基过氧化物、过氧化乙酰、二月桂基过氧化物、二叔丁基过氧化物和枯基过氧氢，及偶氮(-N=N-)化合物如偶氮二异丁腈和偶氮二异戊腈。对于交联聚合物网络，交联引发剂的用量为 0.1~3 wt%，优选为 0.5~2 wt%。

本发明的钝化层涂布组合物还可以包含交联剂如亚苯基马来酰亚胺。

对于涂布溶剂而言，可以使用四氢呋喃，乙腈，氯仿，丙酮，二氧戊环，二甲醚，甲乙醚，一氯乙烷，二氯乙烷，三氯乙烷，二甲氧基乙烷，三甘醇二甲醚，或者四甘醇二甲醚。钝化层组分占涂布组合物的 1~30 wt%。

涂布组合物还可以包含用于锂电池的电解液中的锂盐。即可以添加诸如 LiClO_4 ， LiBF_4 ， LiPF_6 ， LiAsF_6 ， LiAsCl_6 ， LiCF_3SO_3 ， $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ，或 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 等锂盐。如果添加锂盐，则放电开始时的过电势降低，因为钝化层中存在锂离子。

可以向钝化层涂布组合物中加入降低钝化层电阻并增强其机械强度的无机颗粒。

用涂布组合物涂布负极之后，将负极干燥，并蒸发涂布溶剂，制得钝化层前体薄膜。涂布可以通过在负极上形成均匀薄膜的任何方法来进行。其实例包括刀涂，浸涂，照相凹板式涂布，缝模涂布，旋涂，逆辊涂布，网涂，及罩(cap)涂。

在一个实施方案中，将其上已经涂布了钝化层前体薄膜的负极加热，以引发钝化层中交联单体的自由基聚合，进而形成交联聚合物网络。优选加热温度为 60~120℃。交联反应优选在氮气或氩气的惰性气氛下进行。在另一实施方案中，可以通过紫外线照射其上已经涂布了钝化层前体薄膜的负极来引发交联反应。优选紫外交联反应在氮气或氩气的惰性气氛下进行。

对于具有交联聚合物网络的常规钝化层而言，将液体交联单体涂布在金属锂表面，并施加热和紫外线，得到固体薄膜。在本发明中，将包含线性聚

合物与交联单体的混合物的涂布组合物涂布在金属锂表面，形成钝化层前体薄膜，并施加热和紫外线，进而形成交联聚合物网络基质结构。

在本发明中，薄膜因线性聚合物的成膜特性而在交联单体反应前形成。因此，无需在涂膜之后立即实施交联。相反，当以卷状物的形式涂布时，负极是可以转移或贮存的，且所涂布的卷状物在烘箱中可以是热固性的。该特性的优点在于可加工性。常规的液体交联单体不能以卷状物的形式涂布在负极表面，因为液流会导致薄膜厚度不均匀。此外，液体单体的交联应当在单体涂布之后立即进行。通过引入线性聚合物组分，本发明可以显著提高负极钝化层制备中的可加工性。

根据本发明，先前因高反应活性而使其应用受到某种限制的金属锂，可以凭借其表面形成的钝化层而用作负极。

此外，对于金属锂硫电池而言，金属锂负极的反应活性如此之高，使得充放电期间所生成的硫化锂或多硫化锂与电解液反应，造成锂迅速丧失和锂枝晶的逐步生长。结果，电池的使用寿命降低。然而，本发明通过在锂负极上形成钝化层，阻止了金属锂、硫化锂或多硫化锂与电解液在充放电期间的副反应，并且防止了锂枝晶的形成，从而提高了电池的循环寿命。

下面描述包含本发明的负极的锂金属电池。正极包含能够参与电化学反应可逆氧化/还原反应的正极活性物质。该正极活性物质可以是锂离子电池常用的能够可逆地嵌入/脱出的插层化合物(例如锂过渡金属氧化物)，也可以是锂硫电池中常用的无机硫(S_8)或硫基化合物。硫基化合物可以选自硫化物 $[Li_2S_n (n \geq 1)]$ ，有机硫化合物，及碳-硫聚合物 $[(C_2S_x)_n; x = 2.5 \sim 50, n \geq 2]$ 。硫化物可包括 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑，及 1,3,5-三硫代氰尿酸(trithiocyanic acid)。此外，可以使用阴极电解液(catholyte)作为正极，其是通过制备不含硫或有机硫的正极并将含硫活性物质添加到电解液中而制备的。

需要时，本发明的锂金属电池还可以包含电解液和隔板。电解液和隔板可以是常规锂金属电池中所用的类型。对于金属锂硫电池，电解液可以包含非水有机溶剂和锂盐。非水有机溶剂可以是单一的有机溶剂，也可以是两种或多种有机溶剂的混合物。如果使用两种或多种有机溶剂的混合物，优选从弱极性溶剂、强极性溶剂和锂保护溶剂这三组溶剂中选出至少两组溶剂。

弱极性溶剂包括芳基化合物，双环醚，及无环碳酸酯，其介电常数小于 15，因而可以溶解硫。强极性溶剂包括环状碳酸酯类，亚砷类，内酯类，酮

类，酯，硫酸酯，及亚硫酸酯，其介电常数大于 15，因而能够溶解多硫化锂。锂保护溶剂包括饱和醚化合物，不饱和醚，及具有 N、O 或 S 的杂环化合物，其具有 50%或更大的充放电循环效率，并且能够形成稳定金属锂的 SEI(固体电解质界面)薄膜。

弱极性溶剂的具体实例为二甲苯，二甲氧基乙烷，2-甲基四氢呋喃，碳酸二乙酯，碳酸二甲酯，甲苯，二甲醚，二乙醚，二甘醇二甲醚，及四甘醇二甲醚。

强极性溶剂的具体实例为六甲基磷酸三酰胺， γ -丁内酯，乙腈，碳酸亚乙酯，碳酸亚丙酯，N-甲基吡咯烷酮，3-甲基-2-噁唑烷酮，二甲基甲酰胺，环丁砜，二甲基乙酰胺，二甲亚砜，硫酸二甲酯，乙二醇二乙酸酯，亚硫酸二甲酯，及乙二醇亚硫酸酯。

锂保护溶剂的具体实例为四氢呋喃，环氧乙烷，二氧戊环，3,5-二甲基异噁唑，2,5-二甲基呋喃，呋喃，2-甲基呋喃，1,4-氧丙环，及 4-甲基二氧戊环。

锂盐的实例包括三氟甲磺酰亚胺化锂，三氟磺酸锂，高氯酸锂， LiPF_6 ， LiBF_4 ，四烷基铵盐(如四氟硼酸四丁基铵)，及室温下为液体的咪唑鎓盐(如二(全氟乙基磺酰)亚胺化 1-乙基-3-甲基咪唑鎓)。电解液的盐浓度为 0.1~2.0M。

电解液可以呈液体或聚合物形式。

引入隔板是为了防止正负极间的电流短路。可以使用聚丙烯或聚乙烯薄膜或者使用其复合薄膜作为隔板。

锂二次电池包括负极、正极、电解液及隔板，可以具有正极/隔板/负极的单元电池结构，正极/隔板/负极/隔板/正极的双单元电池结构，或者重复单元电池的复合电池结构。

图 3 示出了本发明的锂金属电池的典型结构。从图 3 可以看出，锂金属电池包括正极 11，负极 12，及容纳二者的电池壳 14。图 4 示出了本发明的负极 12。从图 4 可以看出，钝化层 12b 形成于负极活性物质层 12a 上。

由于形成于负极上的钝化层具有良好的附着性，负极 12 与隔板 16 可以结合在一起，参见图 5。例如，如果钝化层前体的交联是在其上涂布了钝化层前体的锂负极与隔板接触之后，于适当的温度和压力下进行的，则交联网络形成于锂负极和隔板的各自表面上，从而使金属锂和隔板结合在一起。隔

板与锂电极的结合也可以这样实现：制备包括锂负极、隔板和正极的复合电池，其上已经涂布了钝化层前体，并施加适当的压力和热。

锂负极常常具有短的循环寿命的原因之一是，隔板与锂负极间的界面不均匀，因而反应集中于局部。如果负极和隔板如本发明中那样结合在一起，则隔板与金属锂间的界面变得均匀，所以可以使集中于局部的电化学反应降低至最小。

下面将通过实施例和对比例更详细地说明本发明。然而，下面的实施例仅用于理解本发明，而不是对本发明的限制。

实施例

对比例 1

制备锂半电池，利用沉积于铜集电体上的 15 微米厚的锂作为工作电极，并利用 100 微米厚的锂箔作为反电极。将厚度为 16 微米的多孔聚乙烯隔板放置在工作电极和反电极之间。采用敷铝的塑料袋(pouch)，并注入其中溶解了 1 M LiN(CF₃SO₂)₂的二甲氧基乙烷/二甘醇二甲醚/二氧戊环(体积比 = 4/4/2)作为电解液。

将所得电池以 1 mA/cm² 的电流密度充放电 2 小时。图 6 示出了充放电期间电池电压的变化。

放电期间，锂在工作电极沉积并在反电极剥离。放电期间电池电压为 -100 mV。充电期间，锂在工作电极剥离并在负极沉积。充电期间电池电压为 100 mV。在第三充电期间，电池电压上升至 1.7 V。这意味着锂通过第三循环在工作电极耗尽。

电解液的库仑效率为 63.9%，且 FOM(品质因数)为 2.77。在充放电期间，金属锂转化成不能再用的死锂。FOM 是完全耗尽一个锂原子所需的平均循环数(即锂原子转化成死锂所需的循环数)。

对比例 2

通过将 0.2 g 重均分子量为 100000 的聚氯乙烯(Aldrich)溶解于 6.2 g 的四氢呋喃中，制得均匀溶液。将该溶液涂布在沉积于铜集电体上厚度为 15 微米的锂上。涂层厚度为 1 微米。制备锂半电池，采用涂有聚氯乙烯的锂作为工作电极，采用厚度为 100 微米的锂箔作为反电极。将厚度为 16 微米的多孔聚乙烯隔板放置在工作电极和反电极之间。采用敷铝的塑料袋，并注入

其中已经溶解了 1 M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 的二甲氧基乙烷/二甘醇二甲醚/二氧戊环(体积比 = 4/4/2)作为电解液。

将所得电池以 1 mA/cm^2 的电流密度充放电 2 小时。电解液的库仑效率为 71.6%，FOM 为 3.52。

对比例 3

通过将 2 g 的己二醇二丙烯酸酯，2 g 的四甘醇二甲醚，及 100 mg 的偶氮二异丁腈溶解于 7 g 的四氢呋喃中，制得溶液，并将该溶液涂布在沉积于铜集电体上厚度为 15 微米的锂上。在 80°C 的烘箱中进行交联。制备锂半电池，采用其上已形成厚度为 1 微米的交联己二醇二丙烯酸酯层的锂为工作电极，采用厚度为 100 微米的锂箔为反电极。将厚度为 16 微米的多孔聚乙烯隔板放置在工作电极与反电极之间。采用敷铝的塑料袋，并注入其中溶解了 1 M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 的二甲氧基乙烷/二甘醇二甲醚/二氧戊环(体积比 = 4/4/2)作为电解液。

将所得电池以 1 mA/cm^2 的电流密度充放电 2 小时。电解液的库仑效率为 73.1%，且 FOM 为 3.72。

实施例 1

通过将 0.2 g 重均分子量为 1000000 的支化聚(环氧乙烷)(DAISO)及 0.8 g 的己二醇二丙烯酸酯溶解于 7.6 g 的四氢呋喃，制得溶液。然后，加入 20 mg 的偶氮二异丁腈和 16 mg 的亚苯基二马来酰亚胺(phenylene dimaleimide)，并将该溶液搅拌 10 分钟。

将所得均匀溶液施加在沉积于铜集电体上厚度为 15 微米的锂上，并用旋涂机以 1000 rpm 的速度涂布 60 秒。将其上已经涂布钝化层前体薄膜的锂在氩气氛和 80°C 下加热 2 小时，使前体中的己二醇二丙烯酸酯交联单体交联。结果，在锂电极表面形成厚度为 1.2 微米的钝化层。

制备锂半电池，利用其上已经涂布了钝化层的锂作为工作电极，并利用厚度为 100 微米的锂箔作为反电极。将厚度为 16 微米的多孔聚乙烯隔板放置在工作电极与反电极之间。采用敷铝的塑料袋，并注入其中已经溶解了 1 M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 的二甲氧基乙烷/二甘醇二甲醚/二氧戊环(体积比 = 4/4/2)作为电解液。

将所得电池以 1 mA/cm^2 的电流密度充放电 2 小时。图 7 示出了电池电压在充放电期间的变化。在第 16 次充电过程中，电池电压上升至 1.5 V。这

意味着通过第 16 次循环，锂在工作电极耗尽。电解液的库仑效率为 90.0%，且 FOM 为 10.1。

实施例 2

通过将 0.4 g 重均分子量为 100000 的聚氯乙烯及 0.6 g 的己二醇二丙烯酸酯溶解于 15.2 g 的四氢呋喃，制得溶液。然后，加入 20 mg 的偶氮二异丁腈并将该溶液搅拌 10 分钟。

将所得溶液施加在沉积于铜集电体上厚度为 15 微米的锂上，并利用旋涂机以 1000 rpm 的速度涂布 60 秒。将其上已经涂布钝化层前体薄膜的锂在氩气氛和 80℃ 下加热 2 小时，使得前体中的己二醇二丙烯酸酯交联单体交联。结果，在锂电极表面形成厚度为 1 微米的钝化层。

制备锂半电池，利用其上已经涂布了钝化层的锂作为工作电极，并利用厚度为 100 微米的锂箔作为反电极。将厚度为 16 微米的多孔聚乙烯隔板放置在工作电极与反电极之间。采用敷铝的塑料袋，并注入其中溶解了 1 M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 的二甲氧基乙烷/二甘醇二甲醚/二氧戊环(体积比 = 4/4/2)作为电解液。

将所得电池以 1 mA/cm^2 的电流密度充放电 2 小时。图 8 示出了电池电压在充放电期间的变化。在第 22 次充电过程中，电池电压上升至 1.5 V。这意味着通过第 22 次循环，锂在工作电极耗尽。电解液的库仑效率为 92.9%，且 FOM 为 14.1。

实施例 1 和 2 的电池较对比例 2 和 3 的电池表现出更好的锂稳定化效果。因此，具有交联聚合物和线性聚合物的网络结构的钝化层，较仅包含聚氯乙烯或己二醇二丙烯酸酯交联聚合物的钝化层，呈现更好的锂稳定化效果。

实施例 3

通过将 0.4 g 重均分子量为 100000 的聚氯乙烯，0.6 g 的己二醇二丙烯酸酯，及 0.6 g 的无机单离子导体(无机颗粒)(OHARA)溶解于 8.0 g 的四氢呋喃中，制得溶液。然后，加入 20 mg 的偶氮二异丁腈，并将该溶液搅拌 10 分钟。

将所得溶液施加在沉积于铜集电体上厚度为 15 微米的锂上，并利用旋涂机以 1000 rpm 的速度涂布 60 秒。将其上已经涂布钝化层前体薄膜的锂在氩气氛和 80℃ 下加热 2 小时，使得前体中的己二醇二丙烯酸酯交联单体交联。结果，在锂电极上形成厚度为 1.5 微米的钝化层。

制备锂半电池，利用其上已经涂布了钝化层的锂作为工作电极，并利用厚度为 100 微米的锂箔作为反电极。将厚度为 16 微米的多孔聚乙烯隔板放置在工作电极与反电极之间。采用敷铝的塑料袋，并注入其中已经溶解了 1M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 的二甲氧基乙烷/二甘醇二甲醚/二氧戊环(体积比 = 4/4/2)作为电解液。

将所得电池以 1 mA/cm^2 的电流密度充放电 2 小时。图 8 示出了电池电压在充放电期间的变化。在第 23 次充电过程中，电池电压上升至 1.5 V。这意味着通过第 23 次循环，锂在工作电极耗尽。

电解液的库仑效率为 90.0%，且 FOM 为 14.9。电池电压在充放电期间为 200 mV，其仅为钝化层不含单离子导体时的 1/5。这意味着，加入的无机单离子导体增加了钝化层的离子导电性，从而降低了电池的超电势。

对比例 4

采用 75 wt% 的无机硫(S_8)，15 wt% 碳导电剂，及 10 wt% 的聚环氧乙烷粘合剂，通过常规方法制备容量为 2 mAh/cm^2 的锂硫电池正极。利用该正极及厚度为 60 微米的金属锂箔负极，制备卷形锂硫电池。

利用其中已经溶解了 1M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 的二甲氧基乙烷/二甘醇二甲醚/二氧戊环(体积比 = 4/4/2)作为电解液。所制备的电池的理论容量为 25 mAh。

实施例 4

利用在实施例 2 中制备的锂金属电极和硫正极，制备卷形锂硫电池。

硫正极是通过常规方法，利用 75 wt% 的无机硫(S_8)，15 wt% 的碳导电剂，及 10 wt% 的聚环氧乙烷粘合剂制备的。使用其中已经溶解了 1 M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 的二甲氧基乙烷/二甘醇二甲醚/二氧戊环(体积比 = 4/4/2)作为电解液。所制备的电池的理论容量为 25 mAh。

将根据对比例 4 和实施例 4 制备的锂硫电池以 0.5C/0.2C 的充电/放电速度进行充电和放电。放电的极限电压为 1.5 V。充电在 750 mAh 时截止，且充电极限电压为 3.5V。测量每次充/放电循环的容量。结果示于下面的表 1 中。

表 1

	第 1 循环	第 2 循环	第 5 循环	第 10 循环	第 50 循环	第 100 循环
对比例 4	17.4 mAh	12 mAh	12 mAh	11 mAh	9.7 mAh	5 mAh
实施例 4	17.3 mAh	15.1 mAh	15.0 mAh	14.8 mAh	14.6 mAh	13.2 mAh

从表 1 可以看出, 实施例 4 的锂硫电池表现出比对比例 4 更好的容量特性。

实施例 5

通过将 0.2 g 重均分子量为 1000000 的支化聚(环氧乙烷)(DAISO)及 0.8 g 的己二醇二丙烯酸酯溶解于 7.6 g 的四氢呋喃中, 制得溶液。然后, 加入 20 mg 的偶氮二异丁腈和 16 mg 的亚苯基马来酰亚胺, 并将该溶液搅拌 10 分钟。利用旋涂机, 以 1000rpm 的速度, 将所得均匀溶液在锂上涂布 60 秒。所述锂在此之前已经在铜集电体上沉积至 15 微米的厚度。结果, 在锂电极表面形成厚度为 1.0 微米的钝化层前体薄膜。制备电极组件, 采用其上已经涂布了钝化层前体薄膜的锂作为工作电极, 采用厚度为 100 微米的锂箔作为反电极。将厚度为 16 微米的多孔聚乙烯隔板放置在工作电极与反电极之间。

在氩气氛和 80°C 下实施交联 2 小时, 同时对电极组件施加 100 g/cm² 的压力, 使得锂电极和隔板通过钝化层结合在一起。结果, 得到具有图 5 所示结构的电极组件。

将该电极组件用敷铝的塑料袋真空包装, 制得锂半电池。注入其中已经溶解了 1M LiN(CF₃SO₂)₂ 的二甲氧基乙烷/二甘醇二甲醚/二氧戊环(体积比 = 4/4/2)作为电解液。

将所得电池以 1 mA/cm² 的电流密度充放电 2 小时。在第 35 次充电期间, 电池电压上升至 1.5 V。这意味着通过第 35 次循环, 锂在工作电极耗尽。电解液的库仑效率为 95.6%, 且 FOM 为 22.6。

较高的库仑效率和 FOM 是因为钝化层所致的锂负极与隔板的均匀接触, 其阻止了锂集中于局部的氧化和还原。

实施例 6

通过将 0.4 g 重均分子量为 100000 的聚氯乙烯及 0.6 g 的己二醇二丙烯酸酯溶解于 15.2 g 的四氢呋喃中, 制得溶液。然后, 加入 20 mg 的二苯甲酮并将该溶液搅拌 10 分钟。将所得均匀溶液施加在锂上, 并利用旋涂机以 1000 rpm 的速度涂布 60 秒。在此之前, 锂已经在铜集电体上沉积 15 微米的厚度。然后, 将其上已经形成钝化层前体薄膜的锂在氩气氛下曝光于紫外线 2 分钟, 使得前体中的己二醇二丙烯酸酯交联单体交联。结果, 在锂电极表面形成厚度为 1.0 微米的钝化层前体薄膜。

制备锂半电池, 采用其上已经涂有钝化层的锂作为工作电极, 采用厚度

为 100 微米的锂箔作为反电极。将厚度为 16 微米的多孔聚乙烯隔板放置在工作电极与反电极之间。利用敷铝的塑料袋，并注入其中已经溶解了 1 M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 的二甲氧基乙烷/二甘醇二甲醚/二氧戊环(体积比 = 4/4/2)作为电解液。

将所得电池以 1 mA/cm^2 的电流密度充放电 2 小时。在第 21 次充电过程中，电池电压升高至 1.5 V。这意味着通过第 21 次循环，锂在工作电极耗尽。电解液的库仑效率为 92.7%，且 FOM 为 13.6。

对比例 5

利用包含 84wt% 的硫、12wt% 的碳和 4wt% 的粘合剂且容量为 2 mAh/cm^2 的硫正极，以及在 10 微米厚的铜箔上沉积厚度为 15 微米的锂的锂负极，制备电池。利用其中已经溶解了 1 M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 的二甲氧基乙烷/二甘醇二甲醚/二氧戊环(体积比 = 4/4/2)作为电解液。

该电池的理论容量为 8 mAh，充放电速度为 0.2C/0.2C，且放电极限电压为 1.5V。充电在 10 mAh 截止，或者在 3.5V 的充电极限电压下进行。图 9 示出了电池的初始充放电曲线。图 10 示出了电池的容量曲线图。

实施例 7

如对比例 5 那样制备锂硫电池，只是在锂负极上涂布包含重量比为 5/5 的 PVC(重均分子量为 200000)和己二醇二丙烯酸酯的钝化层前体，并于 80°C 下交联 2 小时，形成厚度为 1 微米的钝化层。测定初始的充放电特性。图 9 示出了电池的初始充放电曲线图。图 10 示出了电池的容量曲线图。

从图 9 可以看出，实施例 7 的锂硫电池的充电电压上升至 3.5 V，但对比例 5 的却保持为 2.4 V。这是因为钝化层阻止了多硫化物、从电解液中提出的活性物质与锂的反应，所以避免了因往复反应(shuttle reaction)而导致的自放电。换言之，实施例 7 的钝化层阻止了正极活性物质与锂负极的反应。

此外，从图 10 可以看出，实施例 7 的锂硫电池在 2.3V 时具有比对比例 5 高的放电容量。这是因为钝化层阻止了多硫化物与锂的反应。如果没有钝化层，则多硫化物与锂的反应会在充电过程中持续。

由于本发明的锂金属电池的负极表面具有钝化层，所以负极的反应活性降低，且其表面被稳定化，因此可以获得具有优异循环寿命特性的锂金属电池。此外，交联可以在将线性聚合物和交联聚合物制成钝化层前体薄膜之后顺利地进行。此外，钝化层对隔板的优异附着性也可能有助于提高负极表面

的均匀性。

尽管已经参照优选实施方案详述了本发明，但是本领域的技术人员应当理解，可以对本发明作出各种修改和替换，而不脱离所附权利要求书中所阐述的本发明的构思和范围。

图 1

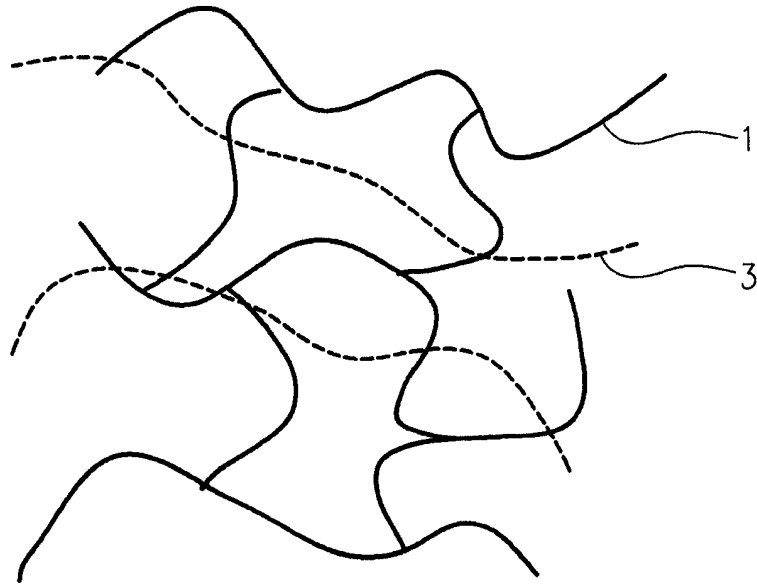


图 2

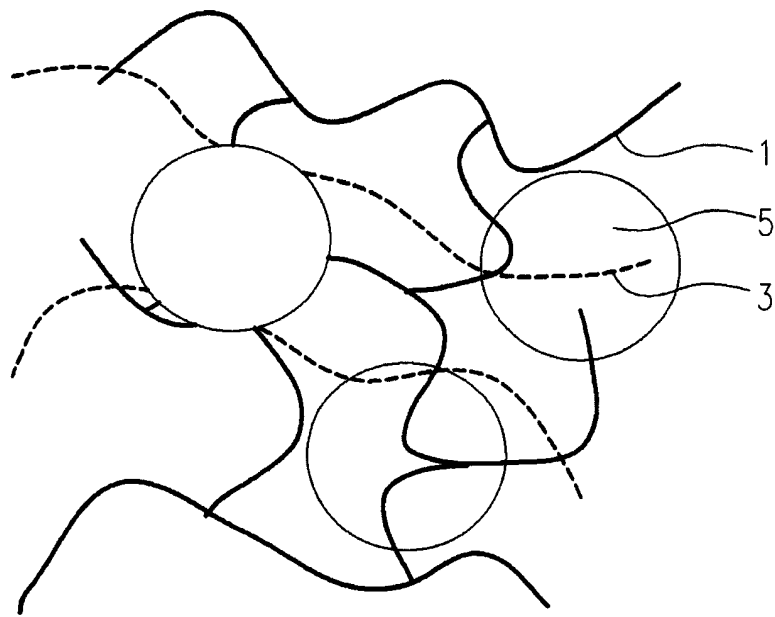


图 3

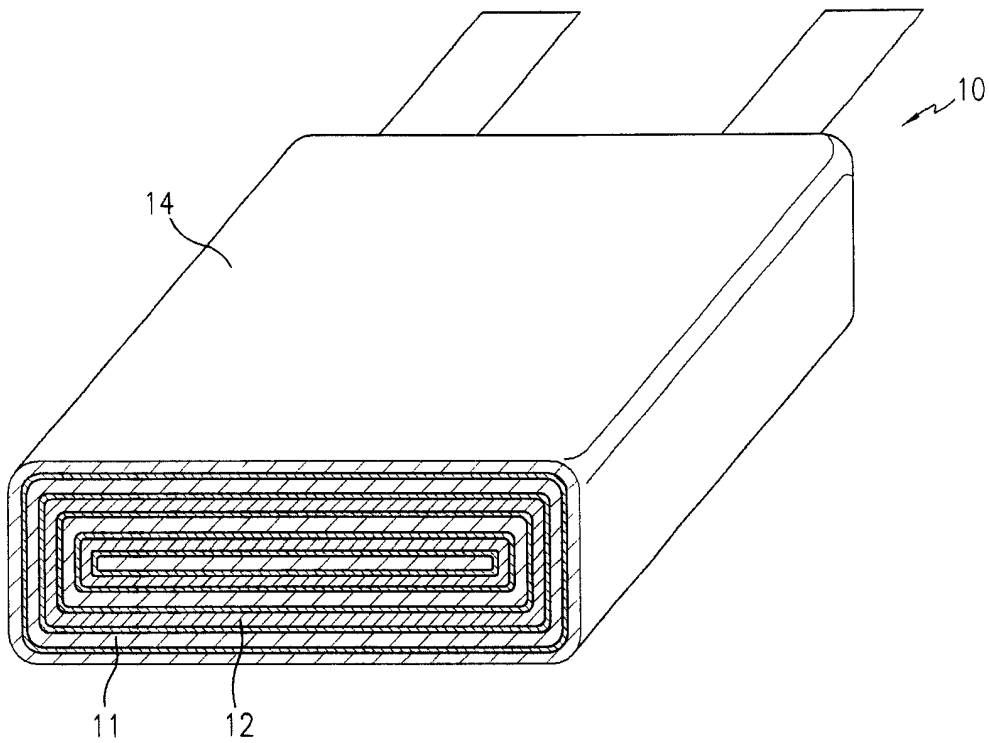


图 4

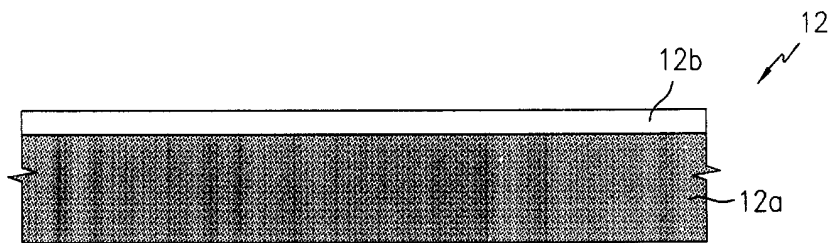


图 5

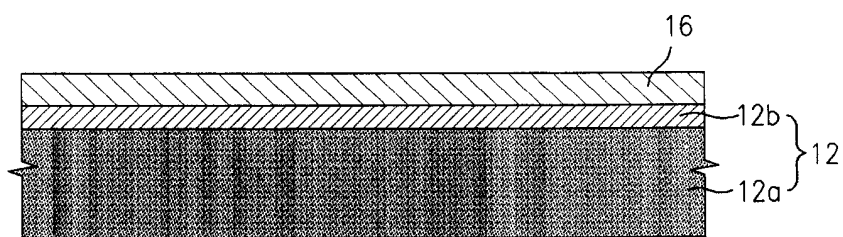


图 6

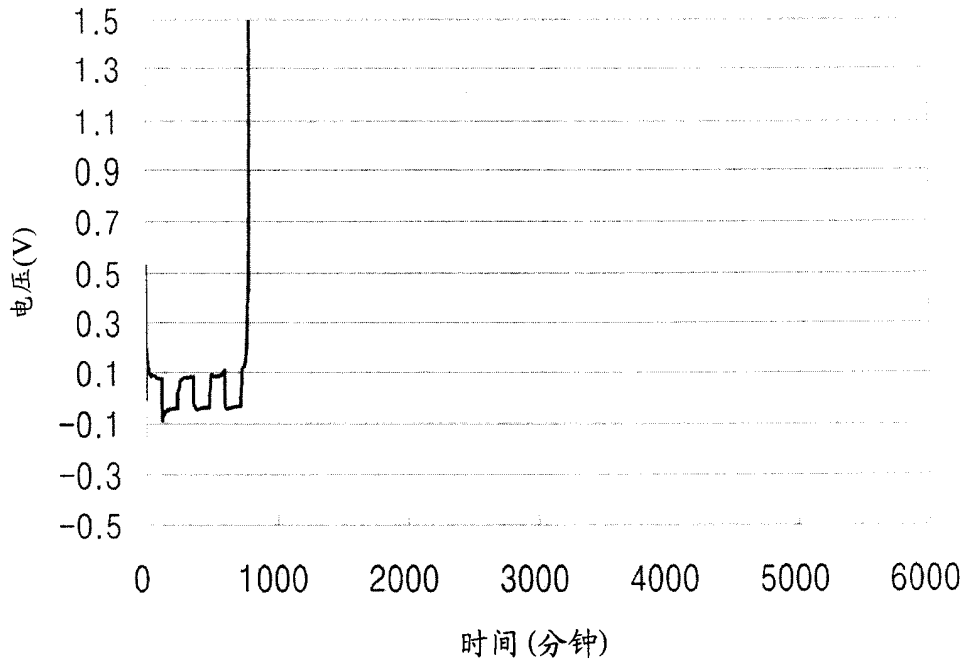


图 7

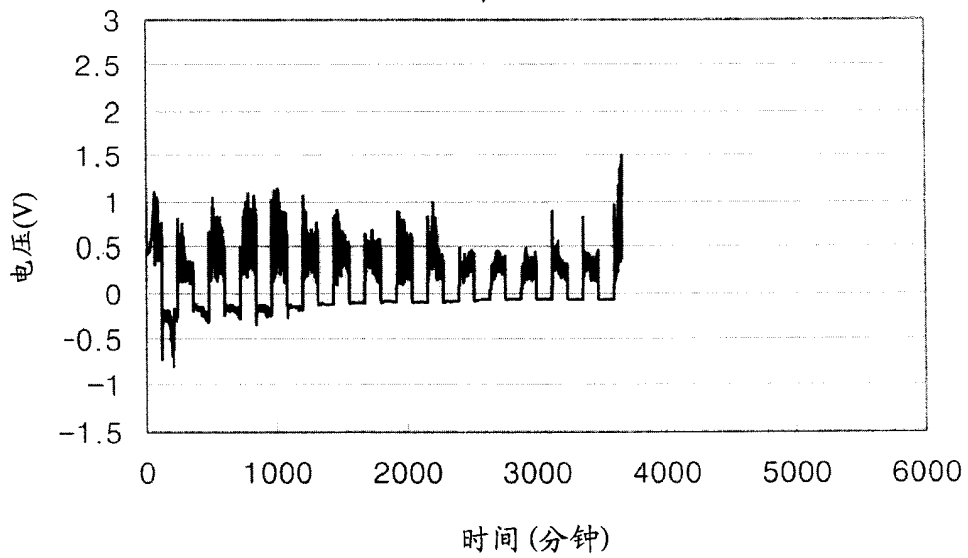


图 8

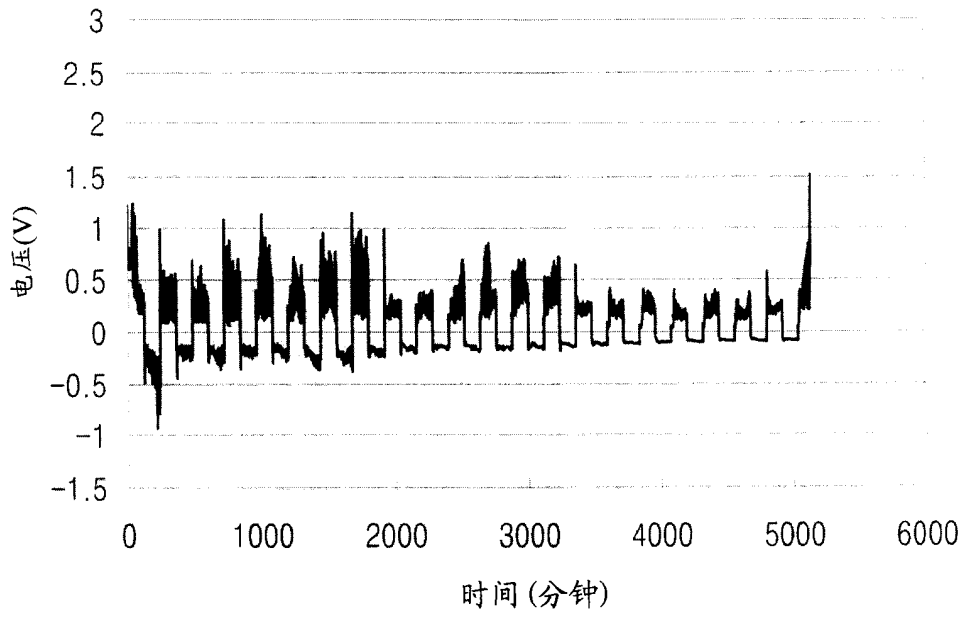


图 9

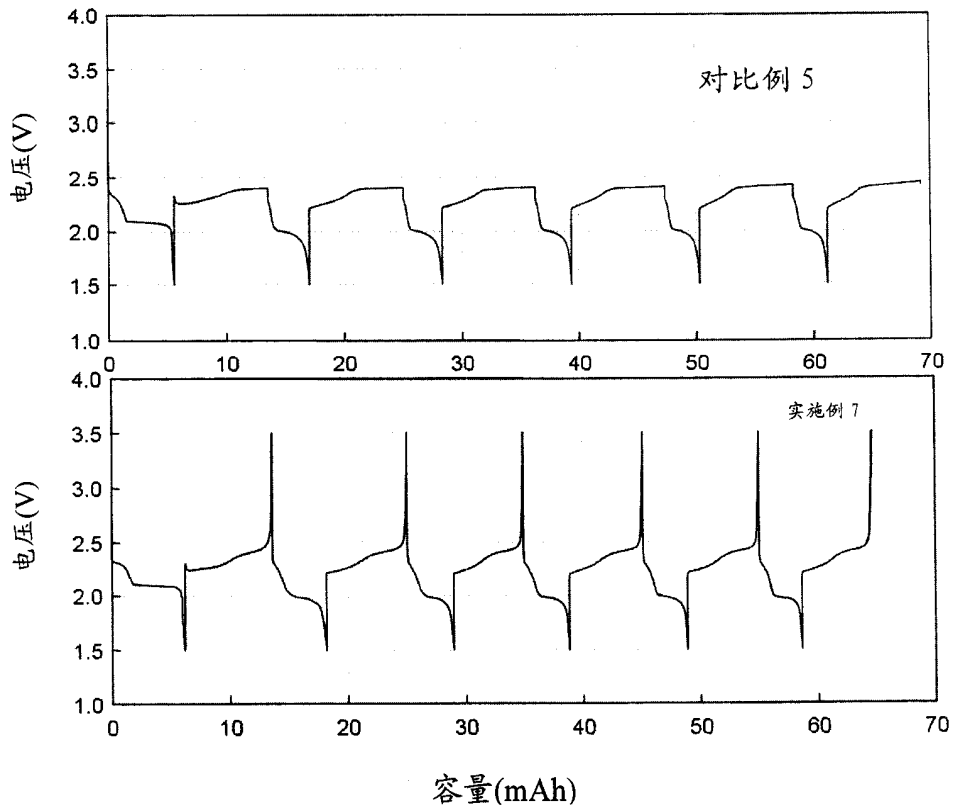


图 10

