

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/64

H01M 4/02 H01M 4/48

H01M 4/58 H01M 10/36

H01M 10/40



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03145389.9

[43] 公开日 2004 年 4 月 28 日

[11] 公开号 CN 1492529A

[22] 申请日 2003.7.7 [21] 申请号 03145389.9

[30] 优先权

[32] 2002.10.25 [33] KR [31] 0065483/2002

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 李济玩 赵重根

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

权利要求书 6 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称 用于锂二次电池的负极及包含它的
锂二次电池

[57] 摘要

用于锂二次电池的负极，其包括平均粗糙度为 30~4000 Å 的基材和涂布在基材上的锂层，以及包括该负极的锂二次电池。所得锂二次电池具有改进的循环寿命特性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用于锂二次电池的负极，包括：
平均粗糙度为 30~4000Å 的基材；及
5 涂布在基材上的锂层。
2. 根据权利要求 1 的用于锂二次电池的负极，其中所述基材的平均粗糙度为 30~3000Å。
3. 根据权利要求 2 的用于锂二次电池的负极，其中所述基材的平均粗糙度为 30~1500Å。
- 10 4. 根据权利要求 3 的用于锂二次电池的负极，其中所述基材的平均粗糙度为 30~500Å。
5. 根据权利要求 4 的用于锂二次电池的负极，其中所述基材的平均粗糙度为 30~100Å。
6. 根据权利要求 1 的用于锂二次电池的负极，其中所述负极的基材由
15 导电材料构成。
7. 根据权利要求 1 的用于锂二次电池的负极，其中所述基材选自金属箔，金属膜，导电的聚合物薄膜，沉积了金属的聚合物薄膜，及混入了导电剂的聚合物薄膜。
8. 根据权利要求 7 的用于锂二次电池的负极，其中所述金属为铜或镍。
- 20 9. 根据权利要求 7 的用于锂二次电池的负极，其中所述导电的聚合物薄膜为选自聚乙炔，聚吡咯，聚苯胺，聚噻吩，对聚苯，聚(亚苯基亚乙烯基)，聚甘菊环，聚邻萘(polyperinaphthalene)，多并苯，及聚萘-2,6-二基中的至少一种。
10. 根据权利要求 7 的用于锂二次电池的负极，其中所述沉积了金属的
25 聚合物薄膜是其上沉积了金属的聚合物薄膜，且所述的聚合物薄膜为选自聚酯，聚烯烃，聚酰胺，聚碳酸酯，聚丙烯酸酯，以及它们的共聚物或混合物中的至少一种。
11. 根据权利要求 7 的用于锂二次电池的负极，其中所述混入了导电剂的
30 聚合物薄膜是其中分散了导电剂的聚合物薄膜，且所述聚合物薄膜为选自聚酯，聚烯烃，聚酰胺，聚碳酸酯，聚丙烯酸酯，以及它们的共聚物或混合物中的至少一种。

12. 根据权利要求 11 的用于锂二次电池的负极, 其中所述导电剂选自导电的金属氧化物, 金属, 及碳质材料。

13. 根据权利要求 12 的用于锂二次电池的负极, 其中该导电剂选自锡氧化物, 磷酸锡(SnPO_4), 钛氧化物, 钙钛矿材料, 锡, 铜, 镍, 石墨, 及
5 炭黑。

14. 根据权利要求 7 的用于锂二次电池的负极, 其中所述沉积了金属的聚合物薄膜的平均粗糙度为 30~3500Å。

15. 根据权利要求 14 的用于锂二次电池的负极, 其中所述沉积了金属的聚合物薄膜的平均粗糙度为 30~3000Å。

10 16. 根据权利要求 15 的用于锂二次电池的负极, 其中所述沉积了金属的聚合物薄膜的平均粗糙度为 30~1500Å。

17. 根据权利要求 16 的用于锂二次电池的负极, 其中所述沉积了金属的聚合物薄膜的平均粗糙度为 30~500Å。

15 18. 根据权利要求 17 的用于锂二次电池的负极, 其中所述沉积了金属的聚合物薄膜的平均粗糙度为 30~100Å。

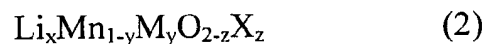
19. 根据权利要求 1 的用于锂二次电池的负极, 其中所述锂层是通过将锂沉积在基材上或将锂箔压制在基材上而制备的。

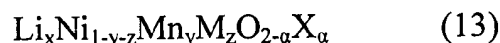
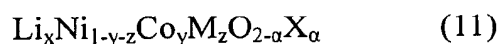
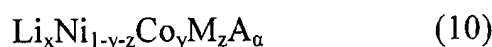
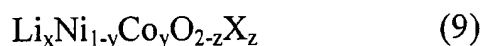
20. 一种锂二次电池, 包括:

根据权利要求 1 的负极; 及

20 正极, 其包括至少一种选自含锂的金属氧化物, 含锂的硫属化合物, 硫基材料中的正极活性物质, 及导电聚合物。

21. 根据权利要求 20 的锂二次电池, 其中所述含锂的金属氧化物或含锂的硫属化合物为选自下列式(1)至(13)所示化合物中的至少一种:





式中

$$0.9 \leq x \leq 1.1, \quad 0 \leq y \leq 0.5, \quad 0 \leq z \leq 0.5, \quad 0 \leq \alpha \leq 2;$$

M 为选自 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 及稀土元素中的
10 至少一种;

A 选自 O, F, S, 及 P; 以及

X 选自 F, S, 及 P.

22. 根据权利要求 20 的锂二次电池, 其中所述硫基材料选自元素硫,
15 Li_2S_n ($n \geq 1$), 或溶解于阴极电解液的 Li_2S_n ($n \geq 1$), 有机硫化合物, 碳硫聚合物
(C_2S_x)_n (其中 $x = 2.5 \sim 50$, $n \geq 2$).

23. 根据权利要求 20 的锂二次电池, 还包括置于正极与负极之间的隔板, 其中该隔板选自聚乙烯, 聚丙烯, 或者聚偏二氟乙烯隔板, 聚乙烯/聚丙烯双层隔板, 聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯三层隔板, 及聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层隔板。

20 24. 根据权利要求 20 的锂二次电池, 还包括电解液, 其中该电解液为非水电解液或固体电解液。

25. 根据权利要求 20 的锂二次电池, 其中所述负极包括:

平均粗糙度为 $30 \sim 4000 \text{ \AA}$ 的基材; 及

涂布在基材上的锂层。

25 26. 根据权利要求 25 的锂二次电池, 其中所述基材的平均粗糙度为 $30 \sim 1500 \text{ \AA}$ 。

27. 根据权利要求 26 的锂二次电池, 其中所述基材的平均粗糙度为 $30 \sim 500 \text{ \AA}$ 。

30 28. 根据权利要求 27 的锂二次电池, 其中所述基材的平均粗糙度为 $30 \sim 100 \text{ \AA}$ 。

29. 根据权利要求 25 的锂二次电池, 其中所述负极的基材由导电材料

构成。

30. 根据权利要求 25 的锂二次电池，其中所述基材选自金属箔，金属膜，导电的聚合物薄膜，沉积了金属的聚合物薄膜，及混入了导电剂的聚合物薄膜。

5 31. 根据权利要求 30 的锂二次电池，其中该金属为铜或镍。

32. 根据权利要求 30 的锂二次电池，其中所述导电的聚合物薄膜为选自聚乙炔，聚吡咯，聚苯胺，聚噻吩，对聚苯，聚(亚苯基亚乙烯基)，聚甘菊环，聚邻萘，多并苯，及聚萘-2,6-二基中的至少一种。

10 33. 根据权利要求 30 的锂二次电池，其中所述沉积了金属的聚合物薄膜是其上沉积了金属的聚合物薄膜，且所述聚合物薄膜为选自聚酯，聚烯烃，聚酰胺，聚偏二氟乙烯，聚四氟乙烯，聚苯乙烯，聚丙烯腈，聚氯乙烯，聚碳酸酯，聚丙烯酸酯，以及它们的共聚物或混合物中的至少一种。

15 34. 根据权利要求 30 的锂二次电池，其中所述混入了导电剂的聚合物薄膜是其中分散了导电剂的聚合物薄膜，且该聚合物薄膜为选自聚酯，聚烯烃，聚酰胺，聚偏二氟乙烯，聚四氟乙烯，聚苯乙烯，聚丙烯腈，聚氯乙烯，聚碳酸酯，聚丙烯酸酯，以及它们的共聚物或混合物中的至少一种。

35. 根据权利要求 34 的锂二次电池，其中所述导电剂选自导电的金属氧化物，金属，及碳质材料。

20 36. 根据权利要求 35 的锂二次电池，其中该导电剂选自锡氧化物，磷酸锡(SnPO_4)，钛氧化物，钙钛矿材料，锡，铜，镍，石墨，及炭黑。

37. 根据权利要求 33 的锂二次电池，其中所述沉积了金属的聚合物薄膜的平均粗糙度为 30~3000Å。

38. 根据权利要求 37 的锂二次电池，其中所述沉积了金属的聚合物薄膜的平均粗糙度为 30~1500Å。

25 39. 根据权利要求 38 的锂二次电池，其中所述沉积了金属的聚合物薄膜的平均粗糙度为 30~500Å。

40. 根据权利要求 39 的锂二次电池，其中所述沉积了金属的聚合物薄膜的平均粗糙度为 30~100Å。

30 41. 根据权利要求 25 的锂二次电池，其中所述锂层是通过在基材上沉积锂或者通过将锂箔压制在基材上而制备的。

42. 根据权利要求 11 的负极，其中所述聚酯为下列中的一种：聚(对苯

二甲酸乙二醇酯)(PET), 聚(对苯二甲酸丁二醇酯)(PBT), 它们的共聚物及它们的混合物。

43. 根据权利要求 11 的负极, 其中所述聚烯烃为下列中的一种: 聚乙烯, 聚丙烯, 它们的共聚物及它们的混合物。

5 44. 根据权利要求 11 的负极, 其中所述聚酰胺为下列中的一种: 尼龙, 它们的共聚物及它们的混合物。

45. 根据权利要求 7 的负极, 其中所述沉积了金属的聚合物薄膜是其上沉积了金属的聚合物薄膜, 且该聚合物薄膜为选自下列中的至少一种: 聚偏二氟乙烯, 聚四氟乙烯, 聚苯乙烯, 聚丙烯腈, 聚氯乙烯, 它们的共聚物及
10 它们的混合物。

46. 根据权利要求 11 的负极, 其中所述聚丙烯酸酯为下列中的一种: 聚甲基丙烯酸甲酯, 以及它们的共聚物或混合物。

47. 根据权利要求 10 的负极, 其中所述聚酯为下列中的一种: 聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET), 聚(对苯二甲酸丁二醇酯)(PBT), 它们的共聚物及它
15 们的混合物。

48. 根据权利要求 10 的负极, 其中所述聚烯烃为下列中的一种: 聚乙烯, 聚丙烯, 它们的共聚物及它们的混合物。

49. 根据权利要求 10 的负极, 其中所述聚酰胺为下列中的一种: 尼龙, 它们的共聚物及它们的混合物。

20 50. 根据权利要求 7 的用于锂二次电池的负极, 其中所述混入了导电剂的聚合物薄膜是其中分散了导电剂的聚合物薄膜, 且所述的聚合物薄膜为选自下列中的至少一种: 聚偏二氟乙烯, 聚四氟乙烯, 聚苯乙烯, 聚丙烯腈, 聚氯乙烯, 它们的共聚物及它们的混合物。

51. 根据权利要求 10 的负极, 其中所述聚丙烯酸酯为下列中的一种:
25 聚甲基丙烯酸甲酯, 以及它们的共聚物或混合物。

52. 一种用于锂二次电池的负极, 包括:

沉积了金属的聚合物薄膜; 及

涂布在聚合物薄膜上的锂层。

53. 根据权利要求 52 的负极, 其中所述基材的平均粗糙度为 30~3000Å。

30 54. 根据权利要求 53 的负极, 其中所述基材的平均粗糙度为 30~1500Å。

55. 根据权利要求 54 的负极, 其中所述基材的平均粗糙度为 30~500Å。

56. 根据权利要求 52 的负极，其中所述基材的平均粗糙度为 30~100Å。

57. 根据权利要求 52 的负极，其中所述沉积了金属的聚合物薄膜是其上沉积了金属的聚合物薄膜，且该聚合物薄膜为选自聚酯，聚烯烃，聚酰胺，聚碳酸酯，聚丙烯酸酯，以及它们的共聚物或混合物中的至少一种。

5 58. 根据权利要求 57 的负极，其中所述聚酯为下列中的一种：聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)，聚(对苯二甲酸丁二醇酯)(PBT)，它们的共聚物及它们的混合物。

59. 根据权利要求 57 的负极，其中所述聚烯烃为下列中的一种：聚乙烯，聚丙烯，它们的共聚物及它们的混合物。

10 60. 根据权利要求 57 的负极，其中所述聚酰胺为下列中的一种：尼龙，它们的共聚物及它们的混合物。

61. 根据权利要求 52 的负极，其中所述沉积了金属的聚合物薄膜是其上沉积了金属的聚合物薄膜，且该聚合物薄膜为选自下列中的至少一种：聚偏二氟乙烯，聚四氟乙烯，聚苯乙烯，聚丙烯腈，聚氯乙烯，它们的共聚物及它们的混合物。

15

62. 根据权利要求 57 的负极，其中所述聚丙烯酸酯为下列中的一种：聚甲基丙烯酸甲酯，以及它们的共聚物或混合物。

用于锂二次电池的负极及包含它的锂二次电池

5

相关申请的交叉参考

本申请要求 2002 年 10 月 25 提交韩国知识产权局申请号为 2002-65483 的韩国申请的优先权，其公开内容引入本文作为参考。

技术领域

10 本发明涉及用于锂二次电池的负极和包含它的锂二次电池，更具体地，本发明涉及用于锂二次电池且循环寿命特性得到提高的负极及包含它的锂二次电池。

背景技术

15 由于高技术电子工业的发展，便携式电子仪器的使用随着电子设备的变得小巧和轻便而日益地增加。根据对用作这些便携式电子仪器电源的高能量密度二次电池的需要的增加，有关二次电池的研究正在积极地进行。电池通过正极与负极之间的电化学反应产生能量。因此，为了提高电池的性能和安全特性，如循环寿命特性，容量，及功率，需要改进参与电化学反应的活性物质的电学特性。因而，有关改进负极和正极活性物质的电学特性的研究正在进行。

20 锂因其单位重量电容量高而有希望提供高容量的电池，并且因其电负性高而有希望提供高的电压。此外，当采用锂金属作为负极活性物质时，锂金属既可以用作活性物质又可以用作集电体。因此，锂金属板可以就地用作负极板，无需额外的集电体。另外，可以通过将锂沉积在金属箔上至一定的厚度或者将锂箔压制在金属箔或压延的金属片上来制备负极板，也可以通过将锂沉积在聚合物薄膜上，然后在其上附着锂箔或沉积锂金属来制备。

25 然而，锂金属缺乏安全性并且往往同电解液发生副反应产生枝晶。另外，为了延长电池循环寿命，需要使用过量于正极活性物质 4 或 5 倍的锂。此外，30 对于通过沉积或压制技术制备的负极板，电学活性的锂存在于其最外层的表面上。这种情况下，如果表面粗糙，则产生大量的枝晶，因而非电学活

性的锂的量不利地增加。

此外，当锂沉积在基材上时，沉积锂的平均表面粗糙度(Ra)受基材的平均表面粗糙度的影响。因此，锂沉积于表面粗糙的基材上的电极在电池循环寿命特性方面，劣于锂沉积于表面光滑的基材上的电极，因为锂离子因其在充放电过程中的运动往往浓集在表面的尖峰上。从而，锂枝晶过度地产生。结果，很多锂离子不能再参与电化学反应，导致电池的循环寿命下降。

因此，可以通过控制用于负极的基材的平均表面粗糙度至一定的范围来提高循环寿命特性。

10

发明内容

一方面，本发明提供具有改善循环寿命特性的用于锂二次电池的负极。

另一方面，本发明提供包含循环寿命特性得以提高的负极的锂二次电池。

为了实现这些方面，本发明提供用于锂二次电池的负极，其包括平均表面粗糙度为 30~4000Å 的基材和涂布在基材上的锂层。

本发明还提供包含所述负极的锂二次电池。

本发明的其它方面和优点将部分在随后的说明中阐述，部分可从说明书中显而易见，也可以通过本发明的实施来了解。

20

附图说明

通过下面优选实施方案的说明并结合附图，本发明的这些和/或其它的方面和优点将会是显而易见和更容易理解的，在附图中：

图 1 是根据本发明实施方案的负极的断面图。

图 2 是根据本发明实施方案的锂二次电池的断面图。

图 3 是根据实施例 3 和对比例 2 的试验电池的循环寿命特性曲线。

图 4 是根据实施例 4~9 及对比例 3 和 4 的试验电池的循环寿命特性曲线。

25

具体实施方式

现将详述本发明的优选实施方案，其实例图示于附图中，其中相同的附图标记式中代表相同的元素。现将描述实施方案，以便参照附图解释本发明。

下文中，将参照附图详述本发明。根据第一实施方案，本发明提供用于锂二次电池的负极。该负极改进锂二次电池的循环寿命特性。图1示出了根据本发明实施方案的用于锂二次电池的负极的断面图。

5 制备用于锂二次电池的负极(10)，办法是将锂层(30)涂布在平均表面粗糙度为30~4000Å的基材(20)上。基材还用作负极集电体。平均表面粗糙度优选为30~3000Å，更优选为30~1500Å，进一步优选为30~500Å，最优选为30~100Å。当使得平均表面粗糙度小于30Å时，就费工费时，使成本增加。如果粗糙度大于4000Å，则锂浓集在负极表面的尖峰上，产生锂枝晶，且不能参与电化学反应的死(dead)锂增加，致使循环寿命特性恶化。

10 负极的基材(20)优选为导电的基材，因为导电的基材提供连续的电网网络，进而提供不间断的电子补给，使得死锂的量降低。

15 负极的导电基材的实例可包括金属箔，金属膜，导电的聚合物薄膜，沉积了金属的聚合物薄膜，混入了导电剂的聚合物薄膜等。控制负极平均表面粗糙度的方法根据基材的类型确定。对于金属基材，采用抛光技术，对于聚合物薄膜，具有上述范围的平均表面粗糙度的产品可以商购。

20 适于以金属箔或金属膜形式应用于负极的金属可包括铜或镍。导电的薄膜可包括聚乙炔，聚吡咯，聚苯胺，聚噻吩，对聚苯，聚(亚苯基亚乙烯基)，聚甘菊环，聚邻萘，多并苯，聚萘-2,6-二基等。沉积了金属的聚合物薄膜是其上沉积了铜或镍等金属的聚合物薄膜。由于沉积了金属的聚合物薄膜还显著地影响负极基材的平均表面粗糙度，所以优选聚合物薄膜的平均表面粗糙度控制在与负极基材相当的范围内。混入了导电剂的聚合物薄膜是其中分散了导电剂的聚合物薄膜。导电剂的代表性实例可包括导电的金属氧化物如锡氧化物，磷酸锡(SnPO_4)，钛氧化物或钙钛矿材料(LaSrCoO_3 ， LaSrMnO_3)，金属如锡，铜或镍，以及碳质导电材料如石墨或炭黑。

25 用于制备沉积了金属的聚合物薄膜或混入了导电剂的聚合物薄膜的聚合物薄膜可包括聚酯如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)和聚(对苯二甲酸丁二醇酯)(PBT)；聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯；聚酰胺如尼龙；聚偏二氟乙烯，聚四氟乙烯，聚苯乙烯，聚丙烯腈，聚氯乙烯；聚碳酸酯；聚丙烯酸酯如聚甲基丙烯酸甲酯，以及它们的共聚物或混合物，并优选聚(对苯二甲酸乙二醇酯)，聚丙烯，聚乙烯或聚氯乙烯。

30 对于金属箔或金属膜，负极基材的平均表面粗糙度可以通过压制或抛光

金属箔或金属膜来控制，而对于聚合物薄膜，平均粗糙度可以通过涂布聚合物薄膜或者通过购买具有所需平均表面粗糙度的聚合物薄膜来控制。

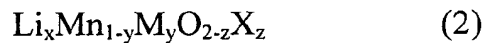
当使用锂金属涂布在具有所需平均粗糙度的基材上的负极时，不可能发生锂离子浓集在电极表面的尖峰上。这样，就防止了锂枝晶的形成，且死锂的量降低，同时提高锂二次电池的循环寿命特性。

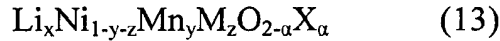
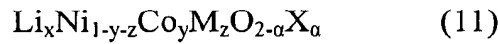
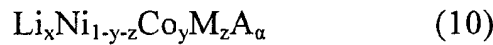
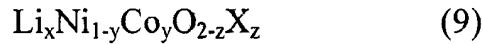
当使用厚度为或更小的金属锂负极时，优选支撑电极的基材为平均表面粗糙度控制在所需范围的基材。将锂层(30)涂布在基材(20)上的方法可包括将锂沉积在基材上或者将锂箔压制在基材上。优选使用沉积技术。最优选采用钨船或钼船的沉积技术。沉积压力优选控制在 5.0×10^{-7} 至 5.0×10^{-6} 托。

金属锂负极可以用于锂二次电池的负极。锂二次电池可以根据隔板和电解液的种类分为锂离子电池，锂离子聚合物电池或锂聚合物电池。电池还可以根据形状分为柱形电池，棱形电池，硬币式电池，囊状电池等。另外，电池也可以根据尺寸分为体型电池和薄膜型电池。它们的特定结构和制造方法是现有技术中公知的。其中，棱形电池的结构示于图2中。锂离子棱形电池(3)是如此装配的：将电极组件(4)插到壳体(8)中，在壳体(8)的上部注入电解液，用盖板(11)密封壳体(8)。电极组件(4)包括正极(5)，负极(6)，及放置在正极(5)与负极(6)之间的隔板(7)。

根据本发明的第二实施方案，提供包含根据第一实施方案之负极的锂二次电池。锂二次电池包括负极，该负极包括平均表面粗糙度为 30~4000 Å 的基材和涂布在基材上的锂层；及正极，该正极包括至少一种选自含锂的金属氧化物，含锂的硫属化合物，硫基材料的正极活性物质，及导电的聚合物。

优选含锂的金属氧化物或者含锂的硫属化合物选自下列式(1)至(13)所示的化合物：





式中

$$0.9 \leq x \leq 1.1, \quad 0 \leq y \leq 0.5, \quad 0 \leq z \leq 0.5, \quad 0 \leq \alpha \leq 2;$$

M 为选自 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 及稀土元素中的
10 至少一种;

A 选自 O, F, S, 及 P; 以及

X 选自 F, S, 及 P。

硫基材料选自元素硫, Li_2S_n ($n \geq 1$), 溶解于阴极电解液的 Li_2S_n ($n \geq 1$), 有机硫化物, 及碳硫聚合物 $(\text{C}_2\text{S}_x)_n$ (其中 $x = 2.5 \sim 50$, $n \geq 2$)。

15 隔板还可以放置在正极与负极之间。隔板可以是一层或多层选自下列的化合物: 聚乙烯, 聚丙烯, 及聚偏二氟乙烯, 其也可以是组合的多层如聚乙烯/聚丙烯双层隔板, 聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯三层隔板, 或者聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层隔板。

20 电解液可以包括非水电解液或固体电解液。非水电解液是通过将锂盐溶于有机溶剂而制备的。非水有机溶剂可包括碳酸酯, 酯, 醚或酮。碳酸酯可包括碳酸二甲酯(DMC), 碳酸二乙酯(DEC), 碳酸二丙酯(DPC), 碳酸甲基丙基酯(MPC), 碳酸乙基丙基酯(EPC), 碳酸甲基乙基酯(MEC), 碳酸亚乙酯(EC), 碳酸异丙酯(PC), 及碳酸亚丁酯(BC)。酯可包括乙酸甲酯, 乙酸乙酯, 乙酸正丙酯。醚可包括二甲醚(DME)和四氢呋喃(THF)。

25 锂盐可以是选自下列中的一种或者两种或多种的混合物: LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (其中 x 和 y 为自然数), LiCl , 及 LiI 。

30 固体电解液可以包括聚氧化乙烯的聚合物电解液或由至少一种聚有机硅氧烷侧链或聚氧化烯侧链构成的聚合物电解液; 硫化物电解液如 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 等; 及有机化合物电解液如 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{SO}_4$ 等。

下面的实施例更具体地阐述本发明，但是本发明并不受这些实施例的限制。

实施例 1

提供 25 μm 厚的铜箔作为负极基材。测定平均表面粗糙度(Ra)为 1400 Å (0.14 μm)，使用光学 3D 剖面测量系统(NT2000，得自 WYKO)。将铜箔用具有 1.2cm 的方孔的不锈钢掩膜覆盖，然后在其上沉积厚度为 1.5 μm 的锂金属。将沉积了锂的铜箔作为负极，并用锂箔作为反电极制备试验电池。制造电池所使用的电解液为 1 M 的 LiSO_3CF_3 于二氧戊环/二甘醇二甲醚/环丁砜/二甲氧基乙烷(5/2/1/2 体积比)中的电解液。

10

实施例 2

对于负极基材，将铜沉积在聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)薄膜上。具体地，利用钨船在 2×10^{-6} 托下，将铜沉积在 200 μm 厚的 PET 薄膜上，制得负极基材。所沉积的铜的厚度为 0.1 μm ，且平均表面粗糙度为 100Å(0.01 μm)，采用光学 3D 剖面测量系统(NT2000，得自 WYKO)进行测定。将负极基材用具有 1.2cm 的方孔的不锈钢掩膜覆盖，并在其上沉积厚度为 1.5 μm 的锂金属。将沉积了锂的铜箔作为负极，并用锂箔作为反电极制备试验电池。制造电池所使用的电解液为 1 M 的 LiSO_3CF_3 于二氧戊环/二甘醇二甲醚/环丁砜/二甲氧基乙烷(5/2/1/2 体积比)中的电解液。

20

对比例 1

按与实施例 1 相同的方法制备试验电池，只是负极基材是平均表面粗糙度为 4500 Å (0.45 μm) 的铜箔。

将根据实施例 1 和 2 以及对比例的试验电池以 1mA/ μm 的电流密度恒流充电 360 秒，并测定电池的循环效率。结果示于下面的表 1 中：

25

表 1

	实施例 1	实施例 2	对比例 1
循环效率(%)	70.3%	80.7%	50.5%

如表 1 所示，采用根据实施例 1 和 2 的负极的电池在循环效率方面优于对比例 1 的电池，因为根据实施例 1 和 2 的负极基材的平均表面粗糙度落入

根据本发明实施方案的范围内。特别地，较低的平均表面粗糙度在循环效率方面是优越的。

实施例 3

5 对于负极基材，将铜沉积在聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)薄膜上。具体地，利用钨船在 2×10^{-6} 毛下，将铜沉积在 $200 \mu\text{m}$ 厚的 PET 薄膜上，制得负极基材。所沉积的铜的厚度为 $0.1 \mu\text{m}$ ，且平均表面粗糙度为 100Å ($0.01 \mu\text{m}$)，采用光学 3D 剖面测量系统(NT2000，得自 WYKO)进行测定。将负极基材用具有 1.2cm 的方孔的不锈钢掩膜覆盖，并在其上沉积厚度为 $1.5 \mu\text{m}$ 的锂金属，
10 制得负极。

利用比例分别为 75，12，及 13wt% 的硫粉末正极活性物质，聚氧化乙烯(PEO)粘合剂，及 ketjen 炭黑导电剂，制备正极。利用 $16 \mu\text{m}$ 厚的聚丙烯(PP)/聚乙烯(PE)/聚丙烯(PP)三层多孔聚合物薄膜制备隔板。离体所述负极，正极，及隔板装配试验电池。制备电池所使用的电解液为 1 M 的 LiSO_3CF_3 于二甲氧基乙烷/二甘醇二甲醚/二氧戊环(4:4:2 体积比)中的电解液。
15

对比例 2

通过将锂沉积在 $10 \mu\text{m}$ 厚且平均表面粗糙度为 4470Å ($0.447 \mu\text{m}$) 的铜箔上至 $20 \mu\text{m}$ 的厚度，制得负极，利用光学 3D 剖面测量系统(NT2000，得自 WYKO)
20 进行测量。沉积过程是利用钨船在 2.0×10^{-6} 毛的沉积压力下进行的。利用所得负极，按与实施例 3 相同的方法制备试验电池。

为了确定负极基材对循环寿命特性的影响，将根际实施例 3 和对比例 2 的试验电池以 0.2 C 充电并在 1.5~2.8V 的电压范围内以 0.5 C 放电，以测定循环寿命特性，结果示于图 3 中。如图 3 所示，根据实施例 3 的具有包含平均表面粗糙度为 100Å 的基材的锂负极的试验电池，在循环寿命特性方面，
25 优于对比例 2 的包含平均表面粗糙度为 4470Å 的基材的试验电池。

实施例 4-9 及对比例 3 和 4

为了就基材的平均表面粗糙度来评价电池的性能，使用 $200 \mu\text{m}$ 厚、平均表面粗糙度分别为 450Å (实施例 4)， 1078Å (实施例 5)， 1424Å (实施例 6)， 2000Å (实施例 7)， 2473Å (实施例 8)， 3200Å (实施例 9)， 4537Å (对比例 3)，
30

及 5520Å(对比例 4)的铜板。将锂金属沉积在具有受控平均表面粗糙度的铜板上至 20μm 的厚度, 制得负极。沉积过程是利用钨船在 2×10^{-6} 托的沉积压力下进行的。利用所制得的负极, 按与实施例 3 相同的方法制备试验电池。计算每个电池的容量保持率((保留容量/开始容量) $\times 100$), 结果示于表 2 中。

5

表 2

		第10循环 的 容量保持 率(%)	第20循环 的 容量保持 率(%)	第30循环 的 容量保持 率(%)	第40循环 的 容量保持 率(%)	第50循环 的 容量保持 率(%)	第60循环 的 容量保持 率(%)
实施例4	450 Å	90.3	89.7	88.7	86.6	84.9	82.6
实施例5	1078 Å	89.0	89.4	87.6	85.8	84.3	82.0
实施例6	1424 Å	87.4	86.1	86.6	85.7	84.3	81.8
实施例7	2000 Å	88.2	85.3	85.8	84.3	82.9	81.0
实施例8	2473 Å	87.1	86.4	85.5	83.6	82.5	80.5
实施例9	3200 Å	87.2	85.3	84.2	82.5	82.2	79.8
对比例3	4537 Å	84.2	83.4	82.6	81.1	77.5	71.1
对比例4	5520 Å	83.7	82.6	79.3	76.9	75.5	70.3

表 2 的结果图示于图 4 中。从表 2 和图 4 可以看出, 实施例 4~9 的循环寿命特性, 其中平均表面粗糙度的值落入本发明实施方案的范围, 优于对比例 3 和 4 的循环寿命特性。

10 由于根据本发明实施方案的用于锂二次电池的负极包含具有一定范围平均表面粗糙度的基材, 所以锂二次电池的循环寿命特性得到提高。

15 尽管经参照其优选实施方案对本发明进行了详细的说明, 但是本领域的技术人员应当理解, 可以对其进行修改和替换, 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。

虽然已经给出并说明了本发明的若干优选实施方案, 但是本领域的技术人员应当理解, 在该实施方案中可以作出改变而不脱离本发明的原理和构思, 本发明的范围由权利要求书及其等价物来确定。

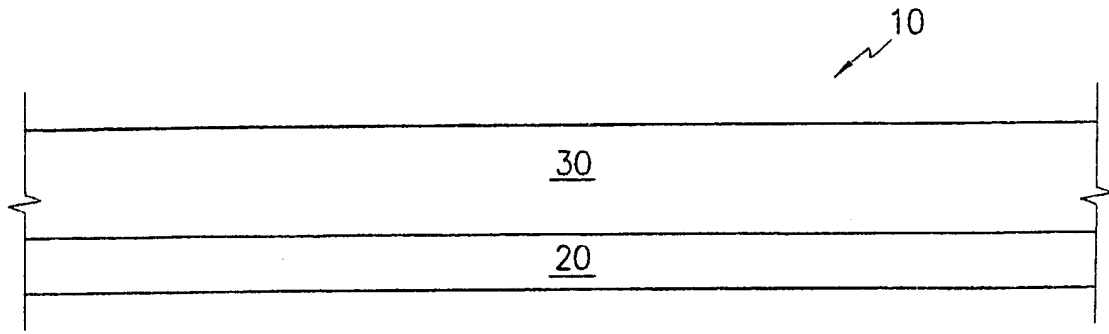


图 1

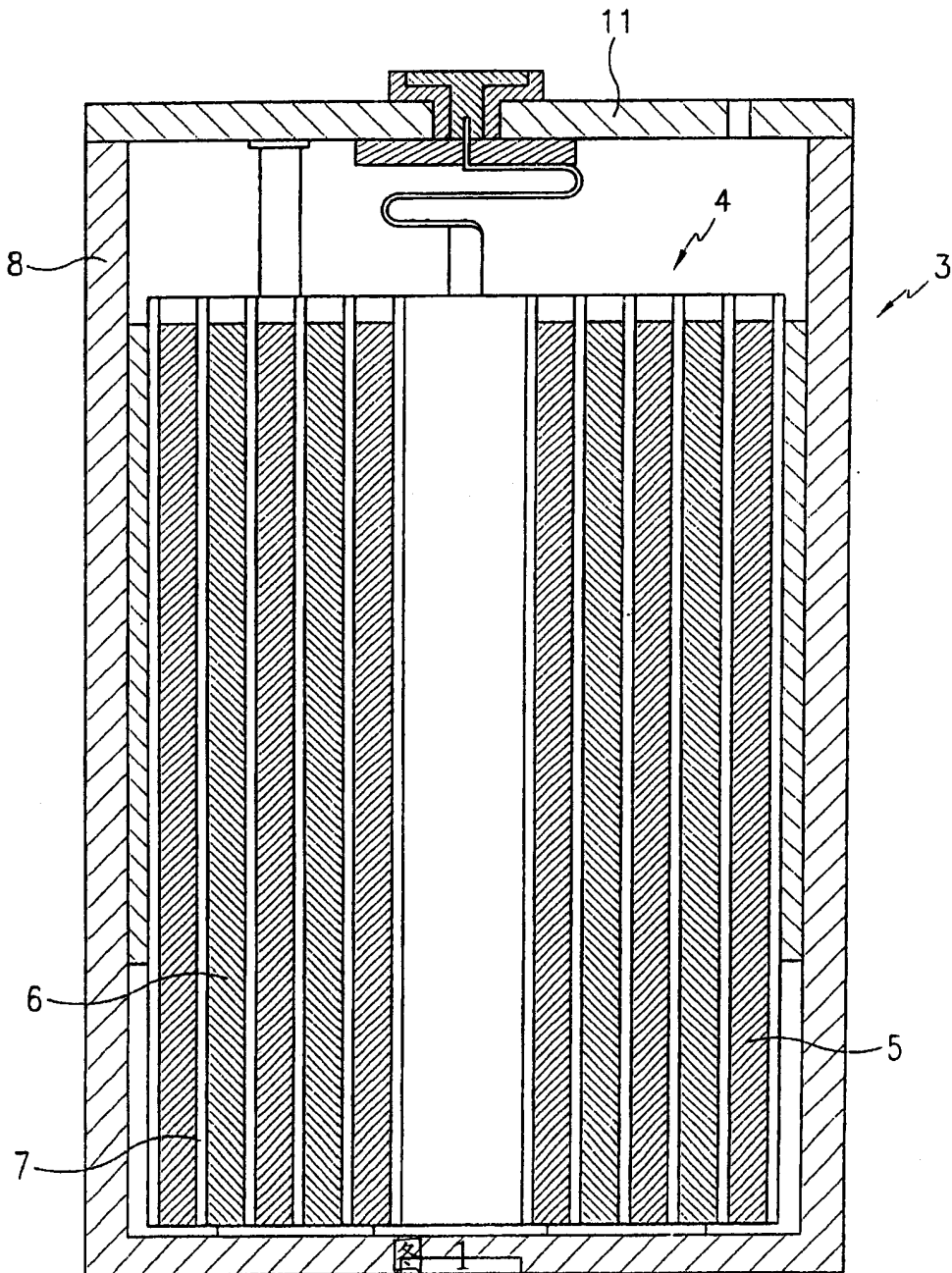


图 2

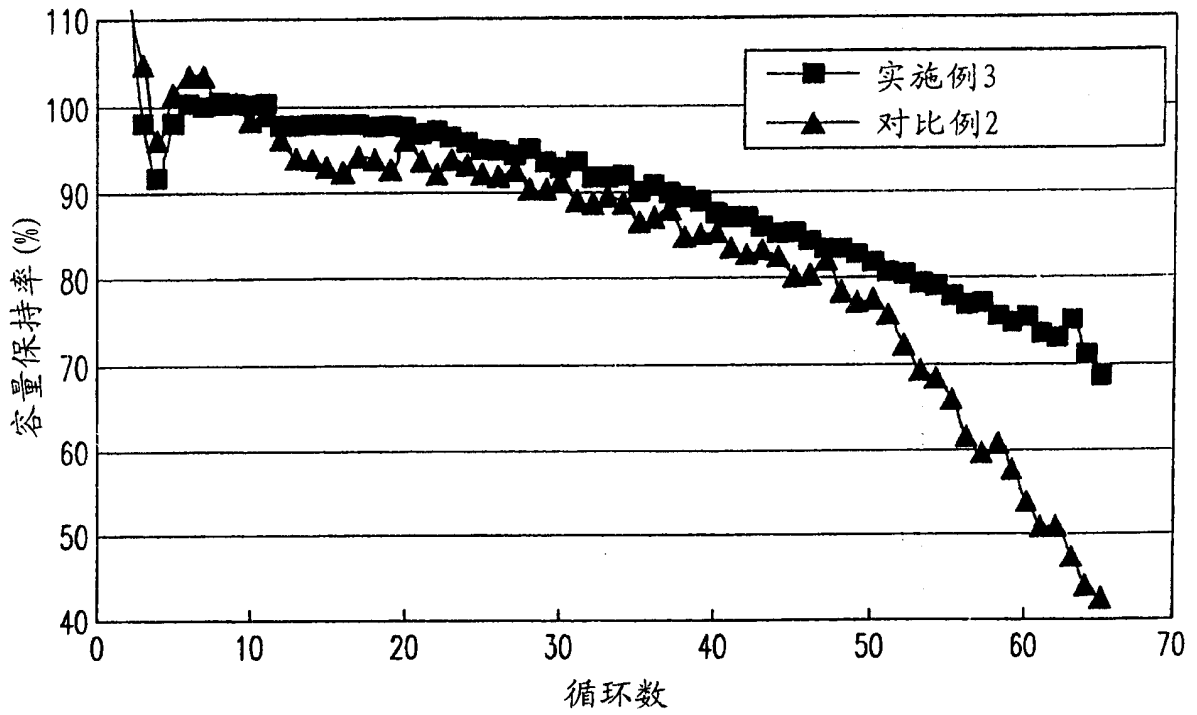


图 3

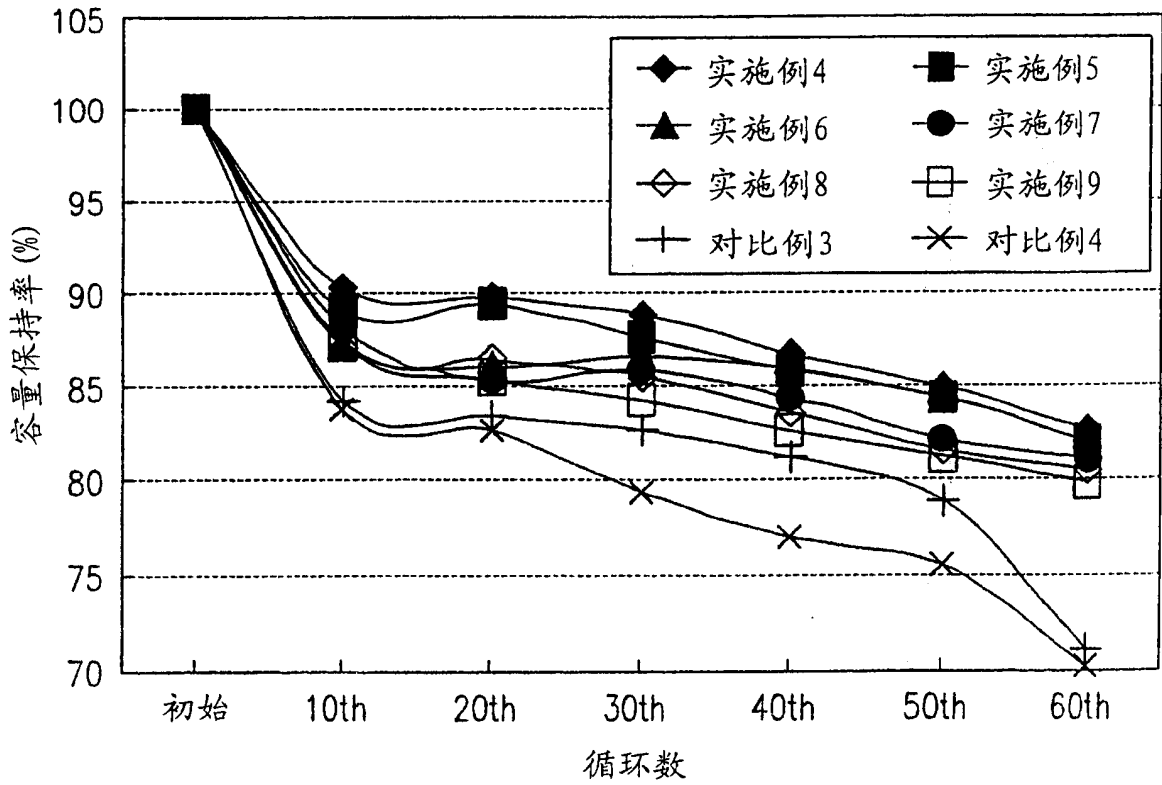


图 4