



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107910496 B

(45)授权公告日 2020.08.14

(21)申请号 201710931974.5

H01M 4/04(2006.01)

(22)申请日 2017.10.09

H01M 10/0525(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107910496 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2018.04.13

CN 107146889 A,2017.09.08

CN 101465416 A,2009.06.24

(73)专利权人 中南大学

CN 106571458 A,2017.04.19

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

审查员 陈小玲

(72)发明人 赖延清 范海林 洪波 洪树

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

代理人 魏娟 盛武生

(51)Int.Cl.

H01M 4/134(2010.01)

H01M 4/1395(2010.01)

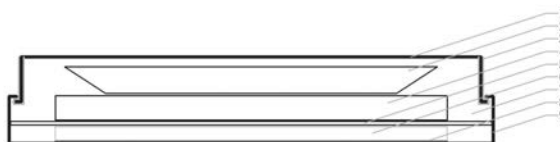
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种二次电池用金属锂负极、制备方法及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种二次电池用金属锂负极,包括三维多孔集流体、分散在集流体孔隙中的金属锂活性物质、以及复合在所述集流体任一平面的锂沉积诱导层。此外,本发明还公开了所述的负极的制备方法和应用;以及采用本发明负极组装得到的锂离子二次电池。本发明独创性地发现,在集流体的一个平面沉积锂沉积诱导层;有助于出人意料地提升负极的稳定性,特别是在高电流密度下(例如3~5mA/cm<sup>2</sup>时)的稳定性。本发明方法有效防止三维多孔锂负极存在的电极表面优先沉积锂所导致的孔洞堵塞及锂枝晶生长问题,提高锂阳极充放电库伦效率及循环寿命。



1. 一种二次电池用金属锂负极的应用,将其用于组装成锂离子二次电池,其特征在于:所述的金属锂负极包括三维多孔集流体、分散在集流体孔隙中的金属锂活性物质、以及复合在所述集流体任一平面的锂沉积诱导层;其中,未复合有锂沉积诱导层的集流体表面正对隔膜设置;

所述锂沉积诱导层的材料为具有低析锂过电位的金属纳米颗粒、金属氧化物纳米颗粒中的至少一种;

其中,所述的金属纳米颗粒为Au、Ag、Zn、Mg中的至少一种;

所述的金属氧化物纳米颗粒为AgO、ZnO、MgO中的至少一种。

2. 如权利要求1所述的二次电池用金属锂负极的应用,其特征在于:所述锂沉积诱导层的厚度为10nm~10 $\mu$ m。

3. 如权利要求1所述的二次电池用金属锂负极的应用,其特征在于:

所述三维多孔集流体为多孔金属材料、多孔炭材料、多孔导电聚合物材料中的至少一种;

所述多孔金属材料为多孔铜、多孔不锈钢、多孔镍、多孔钛中的任意一种;

所述多孔导电聚合物材料为聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚酮酞菁、聚乙炔中的任意一种;

所述多孔炭材料为碳纸、碳纤维布、石墨、活性炭、石墨烯、乙炔黑、碳纳米管、科琴黑中的任意一种或多种组合。

4. 如权利要求3所述的二次电池用金属锂负极的应用,其特征在于:三维多孔集流体的厚度为1~200 $\mu$ m。

5. 如权利要求1~4任一项所述的二次电池用金属锂负极的应用,其特征在于:用于组装成扣式锂离子电池。

6. 一种权利要求1~5任一项所述的应用组装成的锂离子二次电池。

7. 一种权利要求1~5任一项所述应用中所述的二次电池用金属锂负极的制备方法,其特征在于:在集流体的任一平面复合形成所述的锂沉积诱导层;随后再填充金属锂活性物质;

通过电沉积将所述的金属锂活性物质填充至所述的三维多孔集流体中。

## 一种二次电池用金属锂负极、制备方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于储能器件领域,具体涉及一种高比能二次电池用锂金属负极。

### 背景技术

[0002] 锂金属具有非常高的理论能量密度(3860mAh/g)、最低的还原电位(-3.040V vs. SHE)以及较低的密度(0.53g/cm<sup>3</sup>),一直是最具吸引力的电池负极材料。但是,两方面问题限制了金属锂在二次电池负极中的应用。一是锂枝晶生长形成疏松的锂“苔藓”层,“苔藓”状锂在充放电过程中表面SEI膜不断形成、剥落、堆积,造成电池充放电效率低和界面阻抗的不断增加;二是锂枝晶生长及由此产生的“死锂”,给电池带来安全性问题及电极活性物质损失。

[0003] 锂枝晶产生与电流密度密切相关,通常在很低电流密度下(<0.1mA/cm<sup>2</sup>)锂负极非常稳定,几乎不产生锂枝晶。但当电流密度升高时,锂快速沉积产生的应力极易使负极表面SEI膜破裂,从而诱发锂枝晶生长。电流密度越大,锂负极表面稳定性越差,锂枝晶产生速度也越快。基于此,近几年越来越多的研究者开始转变锂负极枝晶抑制思路,尝试将锂作为活性物质负载在高比表面多孔电极(如石墨烯、中空碳球、碳纤维、3D镍、3D铜等)中,制作成复合结构锂负极,通过导电性良好多孔材料基底降低电极表面真实电流密度来抑制锂枝晶生长,取得了非常显著的效果。但是,这类电极在电流密度低于1mA/cm<sup>2</sup>时较为稳定,但当电流密度达到1~3mA/cm<sup>2</sup>时,循环性能急剧下降,无法达到全电池应用要求。电极性能下降主要由于此类电极多为纳米孔洞结构,溶液浓差极化使得纳米孔洞中Li沉积阻抗高于电极外表面,Li将优先在电极表面沉积。一方面,Li在电极表面沉积会降低电极利用率,使得电极性能低于预期;另一方面,循环过程中Li反复溶解/沉积可能导致表面孔洞堵塞,使得电极丧失高比表面特性,失去抑制锂枝晶生长的效果。

### 发明内容

[0004] 针对三维多孔锂负极存在的问题,特别是在高电流密度下稳定性差的技术问题,本发明旨在提供一种新型结构二次电池用锂负极。

[0005] 本发明还提供了所述的二次电池用锂负极的制备方法。

[0006] 另外,本发明还提供了所述的二次电池用锂负极的应用。

[0007] 一种二次电池用金属锂负极,包括三维多孔集流体(本发明也简称集流体)、分散在集流体孔隙中的金属锂活性物质、以及复合在所述集流体任一平面的锂沉积诱导层。

[0008] 本发明独创性地发现,在集流体的一个平面沉积锂沉积诱导层;有助于出人意料地提升负极的稳定性,特别是在高电流密度下(例如3~5mA/cm<sup>2</sup>时)的稳定性。

[0009] 作为优选:所述三维多孔集流体为多孔金属材料、多孔炭材料、多孔导电聚合物材料中的至少一种。

[0010] 进一步优选:所述多孔金属材料为多孔铜、多孔不锈钢、多孔镍、多孔钛中的任意一种。

[0011] 进一步优选:所述多孔导电聚合物材料为聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚酮酞菁、聚乙烯炔中的任意一种。

[0012] 进一步优选:所述多孔炭材料为碳纸、碳纤维布、石墨、活性炭、石墨烯、乙炔黑、碳纳米管、科琴黑中的任意一种或多种组合。

[0013] 作为优选:三维多孔集流体的厚度为1~200 $\mu\text{m}$ 。

[0014] 作为优选:所述锂沉积诱导层的材料为具有低析锂过电位的金属纳米颗粒、金属氧化物纳米颗粒中的至少一种。

[0015] 进一步优选,所述的金属纳米颗粒为Au、Ag、Zn、Mg中的至少一种。

[0016] 进一步优选,所述的金属氧化物纳米颗粒为AgO、ZnO、MgO中的至少一种。

[0017] 作为优选:所述锂沉积诱导层的厚度为10nm~10 $\mu\text{m}$ 。

[0018] 本发明中,所述的锂沉积诱导层可以适当下陷至三维多孔集流体体系中;在集流体的下陷深度例如可为1nm~1 $\mu\text{m}$ (集流体与诱导层厚度之比在例如可在10~10000倍之间)。

[0019] 本发明还提供了一种所述的二次电池用金属锂负极的应用,用于组装成锂离子二次电池,其中,未复合有锂沉积诱导层的集流体表面正对隔膜设置(也即是,所述的复合有锂沉积诱导层位于隔膜的远端)。

[0020] 研究表明,采用本发明所述的金属锂负极,按本发明所述的组装需求,将集流体未复合有锂沉积诱导层的表面和隔膜相向设置;如此有助于提高金属锂负极的稳定性。

[0021] 本发明中,所述设置的锂沉积诱导层有助于后续的锂活性材料均匀的沉积在三维多孔集流体;避免现有负极所存在的锂难于均匀沉积到三维多孔集流体(例如主要沉积在三维多孔集流体的和隔膜相对面)的技术缺陷。

[0022] 优选的应用,将所述的金属锂负极用于组装成扣式锂离子电池。

[0023] 本发明还提供了所述的二次电池用金属锂负极的制备方法,在集流体的任一平面复合形成所述的锂沉积诱导层;随后再填充金属锂活性物质。

[0024] 优选的制备方法,当锂沉积诱导层的材料为金属纳米颗粒或金属氧化物纳米颗粒,可通过电沉积、原子层沉积、水热合成、磁控溅射、离子溅射等方法均匀分布于三维多孔集流体底面。

[0025] 优选的制备方法,通过电沉积将所述的金属锂活性物质填充至所述的三维多孔集流体中。

[0026] 有益效果:

[0027] 所述提出在三维多孔锂负极集流体底部生长一层具有低析锂过电位的金属/金属氧化物纳米颗粒(Au、Ag、ZnO等),诱导锂优先在三维多孔锂负极底部沉积生长,能够有效防止电极表面堵塞,维持锂负极在充放电过程中的高比表面特性。能够长期、有效防止锂枝晶生长,进一步提高三维多孔锂负极库伦效率及循环寿命。

[0028] 说明书附图

[0029] 图1为实施例1制得的Au/Ni foam的SEM图和EDS图;其中,(a)部分为SEM图;(b)部分为EDS图;

[0030] 图2为实施例1组装的扣式电池示意图;其中,1:负极盖;2:垫片;3:密封圈;4:锂片;5:隔膜;6:3D集流体;7:电解液;8:诱导层;9:正极盖;

[0031] 图3为实施例1组装的扣式电池和空白样的电化学性能图;其中,(a)为电流密度为2mA/cm<sup>2</sup>的电化学性能图;(b)为电流密度为5mA/cm<sup>2</sup>的电化学性能图;

[0032] 图4为对比例1组装的扣式电池的电化学性能图;

[0033] 图5为实施例2在碳纸上溅射ZnO前后的形貌和能谱图;其中,(a)部分为溅射ZnO的面的形貌和能谱图;(b)没有溅射ZnO的面的形貌和能谱图;

[0034] 图6为实施例2得到的材料和对比例样的电化学性能比较图;

### 具体实施方式

[0035] 以下是本发明的较佳实施例的具体说明,并不对本发明构成任何限制,即本发明并不意味着仅限于上述实施例,本技术领域常见的变型或替代化合物均包含在本申请权利要求所限定的范围内。

[0036] 性能测试

[0037] 本发明制得的定向生长/溶解锂阳极组装电池后进行高电压循环性能测试,具体方法和测试结果如下:

[0038] 1.电池的组装:以金属锂片为正极,1M LiTFSI/DOL:DME(体积比=1:1)含1%wt LiNO<sub>3</sub>为电解液,与本发明制得的锂负极组装成2032或2025扣式锂离子电池,隔膜采用GF/D玻璃纤维或Celgard 2400,进行充放电循环测试。以相同结构未涂布锂沉积诱导层的锂负极为对比样。

[0039] 实施例1

[0040] 在泡沫镍集流体(Ni foam)底部(任意一个平面)通过离子溅射方法(采用金板作为靶材,在20mA的电流下,溅射200s)溅射一层纳米Au颗粒作为锂沉积诱导层,纳米Au颗粒层的厚度约为10nm。在手套箱中通过电沉积将Li沉积于Au修饰的多孔镍中,制得多孔锂负极(Au/Ni foam)。制得的多孔锂负极的SEM图见图1的(a)部分;EDS图见图1的(b)部分。

[0041] 以金属锂片为正极,1M LiTFSI/DOL:DME(体积比=1:1)含1%wtLiNO<sub>3</sub>为电解液,与本发明制得的锂负极组装成2032扣式锂离子电池(按图2方式组装,也即是,溅射有Au颗粒的面设置在隔膜远端),隔膜采用GF/D玻璃纤维,进行充放电循环测试。以相同结构未涂布锂沉积诱导层的锂负极为对比样。测试发现,采用本发明具有锂沉积诱导层的Au/Ni锂负极在2mA/cm<sup>2</sup>和5mA/cm<sup>2</sup>充放电电流密度下循环寿命是普通多孔镍作集流体的锂负极的4倍以上(如图3所示)。

[0042] 对比例1:

[0043] 和实施例1相比,区别仅在于,溅射有Au颗粒的面设置在隔膜近端(诱导面正对隔膜),其展现略高于纯泡沫镍样品,但也远远低于诱导层设置在隔膜远端的性能见图4。

[0044] 实施例2

[0045] 通过磁控溅射法(采用氧化锌板作为靶材,在80W的溅射功率下,溅射15s)在碳纸(CP)集流体底部生长一层纳米ZnO颗粒作为锂沉积诱导层,纳米ZnO层的厚度为5nm。在手套箱中以Celgard 2400为隔膜组装2025扣式锂离子电池通过电沉积将Li沉积于ZnO修饰的碳纸集流体中,制得多孔ZnO/C锂负极。以相同结构未涂布锂沉积诱导层的碳纸锂负极为对比样(形貌和能谱图见图5)。测试发现,采用本发明具有锂沉积诱导层的ZnO/C锂负极在1mA/cm<sup>2</sup>充放电电流密度下循环寿命是普通碳纸锂负极的5倍(图6)。

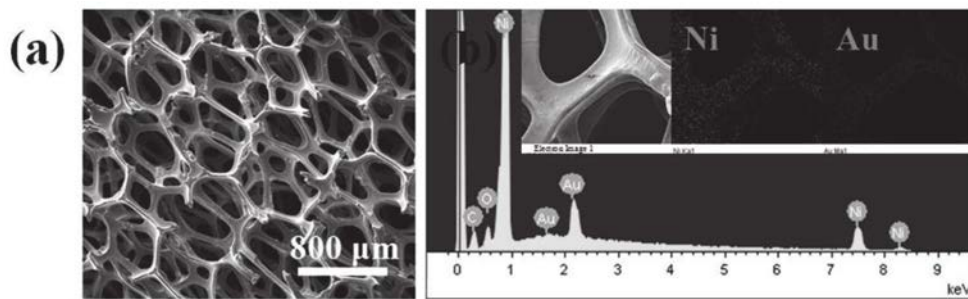


图1

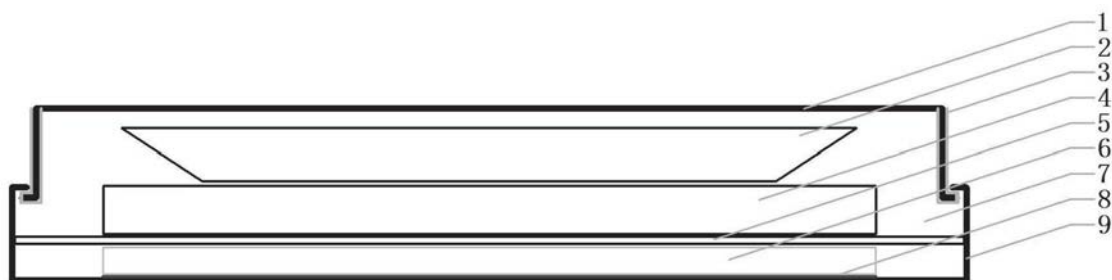


图2

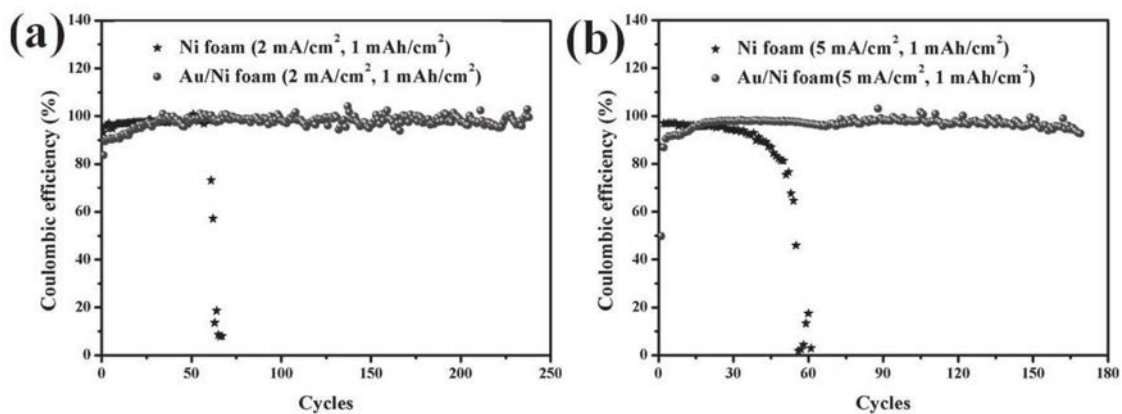


图3

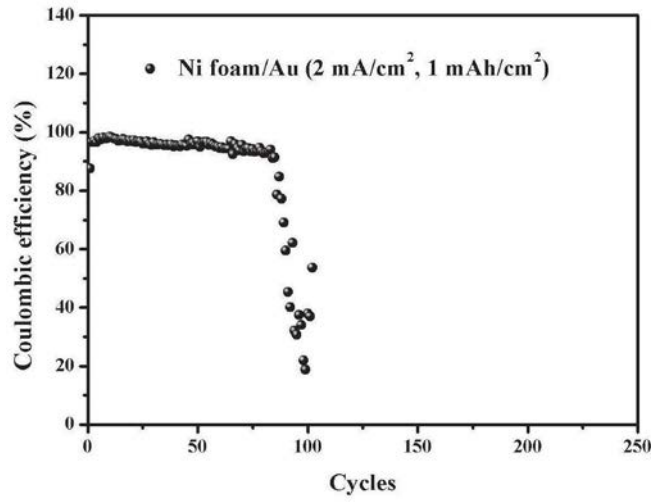


图4

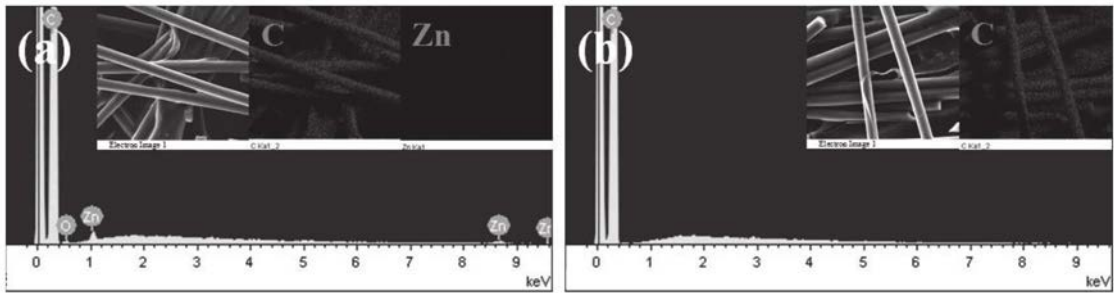


图5

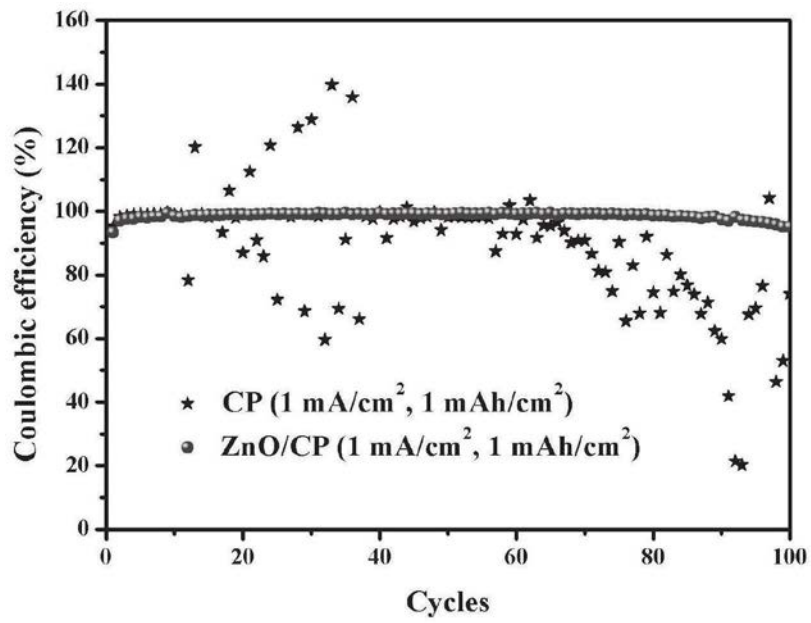


图6