



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111969242 A

(43) 申请公布日 2020.11.20

(21) 申请号 202010815448.4

H01M 10/058 (2010.01)

(22) 申请日 2020.08.12

(71) 申请人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037号

(72) 发明人 曹元成 刘妍 汤舜 梁济元

(74) 专利代理机构 武汉卓越志诚知识产权代理
事务所(特殊普通合伙)
42266

代理人 戴宝松

(51) Int.Cl.

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/1395 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

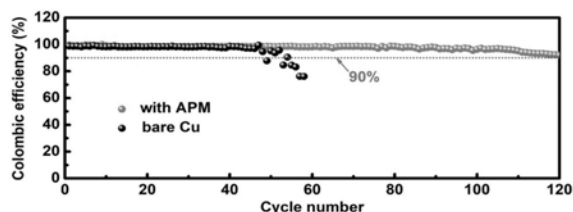
权利要求书1页 说明书9页 附图5页

(54) 发明名称

锂金属电池及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种锂金属电池及其制备方法。所述锂金属电池包括锂金属电池负极、锂金属电池正极和电解质；所述锂金属电池负极经过聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜改性处理制备而成。本发明采用简单的溶液浇铸法将聚氨酯/氟化锂基人工保护膜均匀地涂在锂金属电池负极上。通过聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜的改性处理，锂金属电池负极的电化学性能显著提高，从而构建出高稳定性锂金属电池。



1. 一种锂金属电池,其特征在于:所述锂金属电池包括锂金属电池负极、锂金属电池正极和电解质;所述锂金属电池负极经过聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜改性处理制备而成;

所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜通过氟化锂上的 Li^+ 阳离子与聚氨酯分子链上的NH基团和C=O基团发生相互作用,而形成致密均匀且导电的复合膜结构;所述氟化锂和所述聚氨酯的质量比例为1:(35~45);

所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜的厚度为20~30 μm ;断裂强度为0.5GPa~0.6GPa;极限延伸率达到289%;离子导电性为 $6.4 \times 10^{-4} \text{s} \cdot \text{cm}^{-1} \sim 8.9 \times 10^{-4} \text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2. 根据权利要求1所述的锂金属电池,其特征在于:所述锂金属电池负极为经过所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜改性处理的锂箔、经过所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜改性处理的铜箔中的一种。

3. 根据权利要求1所述的锂金属电池,其特征在于:所述锂金属电池为全电池、半电池、对称电池中的一种;

所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜中,所述氟化锂和所述聚氨酯的质量比例为1:40。

4. 一种权利要求1-3中任一项权利要求所述的锂金属电池的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

S1,制备聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料:按预定比例,将所述聚乙二醇、所述催化剂加入到所述有机溶剂中,得到混合溶液;然后,将所述混合溶液超声分散1~3h,在40~80 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌20~30h后,再向所述混合溶液中加入预定比例的所述异氰酸酯化合物和氟化锂颗粒,在50~80 $^{\circ}\text{C}$ 的反应温度下,反应4~10h,制备得到所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料;

S2,制造电极:采用溶液浇铸法将步骤S1制备的所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料浇铸涂覆于铜箔或者锂箔上,溶剂蒸发处理后,制备得到经过聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜改性处理的锂金属电池负极,分别标记为APM-Cu、APM-Li;

S3,组装电池:将步骤S2制备的所述锂金属电池负极、锂金属电池正极和电解质进行组装,得到所述锂金属电池。

5. 根据权利要求4所述的锂金属电池的制备方法,其特征在于:所述锂金属电池正极的组成材料包含但不限于为 LiFePO_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的一种。

6. 根据权利要求4所述的锂金属电池的制备方法,其特征在于:在步骤S1所述的聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料中,所述聚乙二醇、异氰酸酯化合物和氟化锂三者的质量比例为(15~25):(15~25):1。

7. 根据权利要求6所述的锂金属电池的制备方法,其特征在于:所述异氰酸酯化合物为二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯中的一种。

8. 根据权利要求4所述的锂金属电池的制备方法,其特征在于:所述锂金属电池包含但不限于为 $\text{Li}|\text{APM-Cu}$ 半电池、 $\text{APM-Li}|\text{APM-Li}$ 对称电池、 $\text{APM-Li}|\text{Li}|\text{LiFePO}_4$ 全电池、 $\text{APM-Li}|\text{Li}|\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 全电池中的一种。

9. 根据权利要求4所述的锂金属电池的制备方法,其特征在于:在步骤S1中,所述有机溶剂为四氯化碳;所述催化剂为二丁基二月桂酸锡、二(十二烷基硫)二丁基锡、二醋酸二丁基锡中的一种。

锂金属电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电池制备技术领域,尤其涉及一种锂金属电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着便携式电子设备的飞速发展,对高能锂电池的需求越来越迫切。当前,大多数商用锂电池都是石墨基负极,现几乎达到其理论容量,逐渐无法满足动力电池的需求。然而,由于锂金属的理论容量极高,因此被认为是下一代锂负极的最有希望的候选材料。尽管如此,锂负极的实际使用仍存在一些局限性,主要体现在锂枝晶的产生。如何抑制锂枝晶是锂金属电池实际应用的最大障碍之一。

[0003] 对于液态锂金属电池负极保护的手段通常有1)对锂电极进行改造;2)开发新型电解液;3)构造人工保护层等方法。在这些方法之中,构造人工保护层是最为有效的办法之一。

[0004] 申请号为CN201610681591.2的发明专利公开了一种锂金属电池、保护锂金属负极的方法和保护层。所述锂金属电池包括:锂金属负极;设置于所述锂金属负极上的保护层,所述保护层包括:聚合物、以及选自包含第1族或第2族元素的金属盐和含氮添加剂的至少一种;正极;以及设置于所述保护层和所述正极之间的液体电解质,所述液体电解质包括有机溶剂,其中所述选自包含第1族或第2族元素的金属盐和含氮添加剂的至少一种在所述液体电解质的有机溶剂中是不溶性的。但是该保护层存在膜结构在长循环下不稳定的不足。

[0005] 申请号为CN201810813168.2的发明专利公开了一种锂金属电池用电极片及其制备方法以及一种锂金属电池。该锂金属电池用负极极片由金属锂片以及海绵压制而成;引入海绵弹性界面层代替隔膜来发挥电子阻隔作用,这种弹性界面材料的引入可以在电池循环中缓解体积变化以及电池内部的界面不稳定性,同时海绵的弹性三维骨架结构有利于抑制锂金属电池循环过程中的枝晶生长;也有利于缓解负极的体积变化。但是该海绵弹性界面层存在离子导电性能不佳的缺陷。

[0006] 聚氨酯(PU)是一种环境友好且廉价的嵌段共聚物,因此近年来引起了极大的关注。它的结构包含一个两相域:一个刚性段和一个软段。刚性链段保证了PU的空间稳定性,而软链段在溶解碱金属盐后提供了良好的离子传导性。基于特殊的微观结构,PU具有良好的机械强度,出色的热稳定性,良好的电化学性能和易于成膜的能力,已被用作锂离子电池的隔膜,粘合剂和固体电解质。因此,可以将其应用于制备高性能锂金属电池的人工保护层原料。

[0007] 有鉴于此,有必要提供一种高效提升锂金属电池电化学性能指标的锂金属电池的制备方法,用于促进锂金属电池在生产生活种的进一步应用。

发明内容

[0008] 针对上述现有技术的不足,本发明的目的是提供一种锂金属电池及其制备方法。

[0009] 为了实现上述发明目的,本发明提供了一种锂金属电池,其包括锂金属电池负极、

锂金属电池正极和电解质；所述锂金属电池负极经过聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜改性处理制备而成；

[0010] 所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜通过氟化锂上的 Li^+ 阳离子与聚氨酯分子链上的NH基团和C=O基团发生相互作用，而形成致密均匀且导电的复合膜结构；所述氟化锂和所述聚氨酯的质量比例为1:(35~45)；

[0011] 所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜的厚度为20~30 μm ；断裂强度为0.5GPa~0.6GPa；极限延伸率达到289%；离子导电性为 $6.4 \times 10^{-4} \text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ ~ $8.9 \times 10^{-4} \text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

[0012] 优选的，所述锂金属电池负极为经过所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜改性处理的锂箔、经过所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜改性处理的铜箔中的一种。

[0013] 优选的，所述锂金属电池为全电池、半电池、对称电池中的一种。

[0014] 优选的，所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜中，所述氟化锂和所述聚氨酯的质量比例为1:40。

[0015] 为了实现上述发明目的，本发明还提供了一种上述锂金属电池的制备方法，包括如下步骤：

[0016] S1, 制备聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料：按预定比例，将所述聚乙二醇、所述催化剂加入到所述有机溶剂中，得到混合溶液；然后，将所述混合溶液超声分散1~3h，在40~80 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌20~30h后，再向所述混合溶液中加入预定比例的所述异氰酸酯化合物和氟化锂颗粒，在50~80 $^{\circ}\text{C}$ 的反应温度下，反应4~10h，制备得到所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料；

[0017] S2, 制造电极：采用溶液浇铸法将步骤S1制备的所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料浇铸涂覆于铜箔或者锂箔上，溶剂蒸发处理后，制备得到经过聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜改性处理的锂金属电池负极，分别标记为APM-Cu、APM-Li；

[0018] S3, 组装电池：将步骤S2制备的所述锂金属电池负极、锂金属电池正极、电解质和隔膜进行组装，得到所述锂金属电池。

[0019] 优选的，所述锂金属电池正极的组成材料包含但不限于为 LiFePO_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的一种。

[0020] 优选的，在步骤S1所述的聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料中，所述聚乙二醇、异氰酸酯化合物和氟化锂三者的质量比例为(15~25):(15~25):1。

[0021] 优选的，所述异氰酸酯化合物为二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯中的一种。

[0022] 优选的，所述锂金属电池包含但不限于为 $\text{Li}|\text{APM-Cu}$ 半电池、 $\text{APM-Li}|\text{APM-Li}$ 对称电池、 $\text{APM-Li}|\text{Li}|\text{LiFePO}_4$ 全电池、 $\text{APM-Li}|\text{Li}|\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 全电池中的一种。

[0023] 优选的，在步骤S1中，所述有机溶剂为四氯化碳；所述催化剂为二丁基二月桂酸锡、二(十二烷基硫)二丁基锡、二醋酸二丁基锡中的一种。

[0024] 与现有技术相比，本发明的有益效果在于：

[0025] 1、本发明提供的锂金属电池，采用简单的溶液浇铸法将聚氨酯/氟化锂基人工保护膜(APM)均匀地涂在锂金属电池LMB阳极上。由于APM具有良好的离子导电性和力学性能，它在电解质和锂金属电池负极LM之间起到了物理保护隔离层的作用，以减轻电解质分解和抑制Li枝晶。通过APM改性，锂金属电池负极LM的电化学性能显著提高。

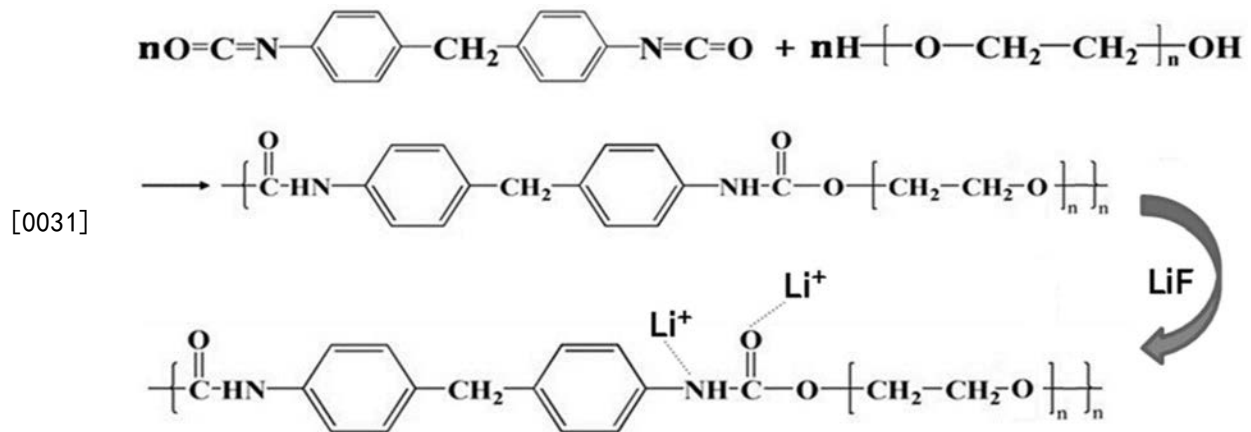
[0026] 具体的, Li|APM-Cu半电池在电流密度为 $1\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、面积容量为 $1\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,可稳定循环120次,库仑效率达90%以上。

[0027] 在面积容量为 $1\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、电流密度为 $0.5\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的情况下, APM-Li基对称电池的寿命超过1500h。

[0028] 在全电池测试中, APM Li|Li|LiPO₄全电池在600次循环后仍保持 $120.4\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量,在2C下的容量保持率为97.3%。

[0029] 因此,本发明提供了一个有前景和低成本的方法,构建出高稳定性锂金属电池(LMBs)。

[0030] 2、本发明提供的锂金属电池,锂金属电池电极通过聚氨酯/氟化锂基人工保护膜的改性处理,使得电化学性能显著提升,这主要是由于:在聚氨酯/氟化锂基人工保护膜中,通过氟化锂上的Li⁺阳离子与聚氨酯分子链上的NH基团和C=O基团发生相互作用进而形成致密均匀且导电的复合膜结构,使得该复合膜综合了聚氨酯高分子聚合物和导电氟化锂两者的优异的性能,使得其具备优异的力学性能、稳定性和离子导电性能。然后将其涂覆与锂金属电池的电极上,发挥其优异的功能性。其反应机制如下:



[0032] 3、本发明提供的锂金属电池的制备方法,操作简单、成本低廉、产率高,具备大规模推广应用的巨大潜力。

附图说明

[0033] 图1为本发明实施例1和对比例1提供的半电池的电化学性能。

[0034] 图2为本发明实施例1和对比例1提供的半电池的极化电压CE。

[0035] 图3为本发明实施例1和对比例1提供的负极在150次循环后的电镜图,标尺为25 μm 。

[0036] 图4为本发明实施例2和对比例2提供的对称电池的长期循环性能图(电流密度为 $0.5\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

[0037] 图5为本发明实施例2和对比例2提供的对称电池的局部电压分布图。

[0038] 图6为本发明实施例2和对比例2提供的对称电池的电镜图,标尺为25 μm 。

[0039] 图7为本发明实施例2和对比例2提供的对称电池的长期循环性能图(电流密度为 $1\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

[0040] 图8为本发明实施例3和对比例3提供的全电池的Nyquist图。

[0041] 图9为本发明实施例3和对比例3提供的全电池的速率能力图。

- [0042] 图10为本发明实施例3和对比例3提供的全电池在2C下的长期循环性能曲线。
- [0043] 图11为本发明实施例3和对比例3提供的全电池在第一次和第200次充放电曲线图。
- [0044] 图12为本发明实施例4和对比例4提供的全电池在5C下的长期循环性能图。

具体实施方式

[0045] 以下将结合附图对本发明各实施例的技术方案进行清楚、完整的描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所得到的所有其它实施例,都属于本发明所保护的范围。

[0046] 本发明提供了一种锂金属电池的制备方法,包括如下步骤:

[0047] S1,制备聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料:按预定比例,将所述聚乙二醇、所述催化剂加入到所述有机溶剂中,得到混合溶液;然后,将所述混合溶液超声分散1~3h,在40~80℃下搅拌20~30h后,再向所述混合溶液中加入预定比例的所述异氰酸酯化合物和氟化锂颗粒,在50~80℃的反应温度下,反应4~10h,制备得到所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料;

[0048] S2,制造电极:采用溶液浇铸法将步骤S1制备的所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料浇铸涂覆于铜箔或者锂箔上,溶剂蒸发处理后,制备得到经过聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜改性处理的锂金属电池负极,分别标记为APM-Cu、APM-Li;

[0049] S3,组装电池:将步骤S2制备的所述锂金属电池负极、锂金属电池正极、电解质和隔膜进行组装,得到所述锂金属电池。

[0050] 进一步地,所述锂金属电池正极的组成材料包含但不限于为 LiFePO_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的一种。

[0051] 进一步地,在步骤S1所述的聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料中,所述聚乙二醇、异氰酸酯化合物和氟化锂三者的质量比例为(15~25):(15~25):1。

[0052] 进一步地,所述异氰酸酯化合物为二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯中的一种。

[0053] 进一步地,所述锂金属电池包含但不限于为 $\text{Li}|\text{APM-Cu}$ 半电池、 $\text{APM-Li}|\text{APM-Li}$ 对称电池、 $\text{APM-Li}|\text{Li}|\text{LiFePO}_4$ 全电池、 $\text{APM-Li}|\text{Li}|\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 全电池中的一种。

[0054] 进一步地,在步骤S1中,所述有机溶剂为四氯化碳;所述催化剂为二丁基二月桂酸锡、二(十二烷基硫)二丁基锡、二醋酸二丁基锡中的一种。

[0055] 下面通过具体的实施例对本发明做进一步的详细描述。

[0056] 实施例1

[0057] 本发明实施例1提供了一种 $\text{Li}|\text{APM-Cu}$ 半电池的制备方法,包括如下步骤:

[0058] S1,制备聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料:将4g聚乙二醇500(PEG500)和0.05g二丁基二月桂酸锡(DBTDL)添加到10mL四氯化碳(CCl_4)中,得到混合溶液;然后,将所述混合溶液超声分散1~32h,在60℃下搅拌24h后,再向所述混合溶液中加入4g 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和0.2g氟化锂颗粒,在60℃的反应温度下,反应5h,制备得到所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料;

[0059] S2, 制造电极: 采用溶液浇铸法将步骤S1制备的所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料浇铸涂覆于铜箔上, 溶剂蒸发处理后, 制备得到经过聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜改性处理的锂金属电池负极, 标记为APM-Cu; 其中, 所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜的厚度为25 μ m; 断裂强度为0.6GPa; 极限延伸率达到289%; 离子导电性为 $8.9 \times 10^{-4} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$; 所述复合人工保护膜中, 所述氟化锂和所述聚氨酯的质量比例约为1:40;

[0060] S3, 组装电池: 使用的电解液为1.0M Lithium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide (LiTFSI), 1,2-二甲氧基乙烷 (DME)、1,3-二氧杂环戊烷 (DOL), 后两者体积比为1:1, LiNO₃为添加剂。以锂箔为对电极, 将步骤S2制备的所述锂金属电池负极APM-Cu组装在纽扣电池 (CR2025型) 中, 得到Li|APM-Cu半电池; 其中, 每个纽扣电池中加入约50 μ L电解液。

[0061] 对比例1

[0062] 对比例1为实施例1的空白对照例, 与实施例1的不同之处在于: 锂金属电池负极采用纯铜箔 (裸铜箔), 不进行聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜APM的改性处理, 制备得到Li|Cu半电池。

[0063] 实施例2

[0064] 本发明实施例2提供了一种APM-Li|APM-Li对称电池的制备方法, 包括如下步骤:

[0065] S1, 制备聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料: 将4g聚乙二醇500 (PEG500) 和0.05g二丁基二月桂酸锡 (DBTDL) 添加到10mL四氯化碳 (CCl₄) 中, 得到混合溶液; 然后, 将所述混合溶液超声分散1~32h, 在60 $^{\circ}$ C下搅拌24h后, 再向所述混合溶液中加入4g 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 和0.2g氟化锂颗粒, 在60 $^{\circ}$ C的反应温度下, 反应5h, 制备得到所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料;

[0066] S2, 制造电极: 采用溶液浇铸法将步骤S1制备的所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料浇铸涂覆于锂箔上, 溶剂蒸发处理后, 制备得到经过聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜改性处理的锂金属电池负极, 标记为APM-Li;

[0067] S3, 组装电池: 使用两个相同的改性处理后的锂箔电极作为工作电极 (负极) 和对电极 (正极)。使用的电解液为1.0M Lithium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide (LiTFSI), 1,2-二甲氧基乙烷 (DME)、1,3-二氧杂环戊烷 (DOL), 后两者体积比为1:1。将工作电极和对电极组装在纽扣电池 (CR2025型) 中, 得到APM-Li|APM-Li对称电池; 其中, 每个纽扣电池中加入约50 μ L电解液。

[0068] 对比例2

[0069] 对比例2为实施例2的空白对照例, 与实施例2的不同之处在于: 锂金属电池负极和正极均采用纯锂箔 (裸锂箔), 不进行聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜APM的改性处理, 制备得到Li|Li对称电池。

[0070] 实施例3

[0071] 本发明实施例3提供了一种APM-Li|Li|LiFePO₄全电池的制备方法, 包括如下步骤:

[0072] S1, 制备聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料: 将4g聚乙二醇500 (PEG500) 和0.05g二丁基二月桂酸锡 (DBTDL) 添加到10mL四氯化碳 (CCl₄) 中, 得到混合溶液; 然后, 将所述混合溶液超声分散1~32h, 在60 $^{\circ}$ C下搅拌24h后, 再向所述混合溶液中加入4g 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 和0.2g氟化锂颗粒, 在60 $^{\circ}$ C的反应温度下, 反应5h, 制备得到所述聚氨

酯/氟化锂复合人工保护膜浆料；

[0073] S2,制造电极:采用溶液浇铸法将步骤S1制备的所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料浇铸涂覆于锂箔上,溶剂蒸发处理后,制备得到经过聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜改性处理的锂金属电池(阳极)负极,标记为APM-Li;

[0074] S3,组装电池:

[0075] 锂金属电池阴极(正极)制备:采用 LiFePO_4 、聚偏氟乙烯(PVDF)和乙炔黑(质量比为8:1:1)在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中混合1h制备阴极浆液;随后,将所述阴极浆液浇铸到铝箔上,然后在真空烘箱中在 80°C 下干燥12h,制备得到锂金属电池阴极;

[0076] 电解质制备:以碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DEC)的质量比为1:1的混合物作为电解质,Celgard 2400作为隔膜,制备1.0M LiPF_6 ,制备得到锂金属电池电解质;

[0077] 然后,上述原料组装成APM-Li|Li| LiFePO_4 全电池。

[0078] 对比例3

[0079] 对比例3为实施例3的空白对照例,与实施例3的不同之处在于:锂金属电池负极采用纯锂箔(裸锂箔),不进行聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜APM的改性处理,制备得到Li|Li| LiFePO_4 全电池。

[0080] 实施例4

[0081] 本发明实施例3提供了一种APM-Li|Li| $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 全电池的制备方法,包括如下步骤:

[0082] S1,制备聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料:将4g聚乙二醇500(PEG500)和0.05g二丁基二月桂酸锡(DBTDL)添加到10mL四氯化碳(CCl_4)中,得到混合溶液;然后,将所述混合溶液超声分散1~32h,在 60°C 下搅拌24h后,再向所述混合溶液中加入4g 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和0.2g氟化锂颗粒,在 60°C 的反应温度下,反应5h,制备得到所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料;

[0083] S2,制造电极:采用溶液浇铸法将步骤S1制备的所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜浆料浇铸涂覆于锂箔上,溶剂蒸发处理后,制备得到经过聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜改性处理的锂金属电池(阳极)负极,标记为APM-Li;

[0084] S3,组装电池:

[0085] 锂金属电池阴极(正极)制备:采用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、聚偏氟乙烯(PVDF)和乙炔黑(质量比为8:1:1)在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中混合1h制备阴极浆液;随后,将所述阴极浆液浇铸到铝箔上,然后在真空烘箱中在 80°C 下干燥12h,制备得到锂金属电池阴极;

[0086] 电解质制备:以碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DEC)的质量比为1:1的混合物作为电解质,Celgard 2400作为隔膜,制备1.0M LiPF_6 ,制备得到锂金属电池电解质;

[0087] 然后,上述原料组装成APM-Li|Li| $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 全电池。

[0088] 对比例4

[0089] 对比例4为实施例4的空白对照例,与实施例4的不同之处在于:锂金属电池负极采用纯锂箔(裸锂箔),不进行聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜APM的改性处理,制备得到Li|Li| $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 全电池。

[0090] 对上述锂金属电池进行电化学性能试验:

[0091] 在Neware-CT3008试验系统上进行了恒流充放电试验。

[0092] 对于实施例1和对比例1提供的半电池,裸Cu和APM-Cu电极在 $1\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下循环。在电镀/剥离循环过程中,锂的固定量为 1.53mAh ,放电截止电压为 1.2V 。

[0093] 对于实施例2和对比例2提供的对称电池,裸Li和APM-Li电极分别在 $0.5\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下循环2h, $1\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 循环1h, $2\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 循环1/2h, $5\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 循环1/5h。

[0094] 实施例3提供的全电池的外加电压在 $2\sim 4\text{V}$ 范围内,

[0095] 实施例4提供的全电池在 $0.8\sim 2.8\text{V}$ 的电压范围内进行测试。

[0096] 在Autolab工作站上采集了全电池的电化学阻抗谱(EIS),频率范围为 $10^5\sim 10^{-1}\text{Hz}$,振幅为 10mV 。

[0097] 在EIS测量前,整个电池在 0.2C 下电化学活化5个循环,形成稳定的SEI并去除表面杂质。

[0098] 测试性能结果及分析:

[0099] 为了阐明APM对锂沉积的调控行为,以铜箔为工作电极,锂为对电极,组装了实施例1的Li|APM-Cu半电池和对比例1的Li|Cu半电池,并进行了恒流充放电测试。请参阅图1所示,与对比例1制备的裸铜电极相比,实施例1制备的APM-Cu电极具有更长的循环寿命和良好的循环稳定性。具体而言,在电流密度为 $1\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,面积容量为 $1\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,对比例1提供的裸铜电极在循环开始时表现出不稳定性,60次循环后相应的库仑效率(CE)下降到80%。在整个循环过程中,实施例1提供的APM-Cu电极可稳定循环120个循环,CE $>90\%$ 。

[0100] 请参阅图2所示,在第一个循环中,对比例1提供的纯铜电极的极化电压约为 86.8mV ,而实施例1提供的APM-Cu电极的极化电压则小得多,为 37.5mV (图2中A所示)。经过50次循环后,对比例1提供的裸铜电极的极化电压约为 67.0mV ,而实施例1提供的APM-Cu电极的极化电压仅为 17.3mV (图2中B所示),表明实施例1提供的APM修饰的半电池结构的极化仍远小于对比例1提供的未改性的铜半电池系统。这主要是由于在APM保护膜的保护下,负极界面稳定性显著增强,界面阻抗降低。

[0101] 为了观察锂在长时间循环后的沉积状况,对循环的半电池进行了分解,并用扫描电镜对铜电极进行了分析,并测试了铜电极在150次循环后的侧视图SEM图像。图3中(d)为对比例1制备的纯Cu箔负极在150次循环后的侧视电镜图;(f)为实施例1制备的APM-Cu负极在150次循环后的侧视电镜图;(e)为对比例1制备的纯Cu箔负极在150次循环后的俯视电镜图;(g)为实施例1制备的APM-Cu负极在150次循环后的俯视电镜图。

[0102] 如图3中(d)所示,在对比例1提供的未加保护的铜箔上可发现少量金属锂的堆积,可形成“死锂”。俯视图SEM图像显示,循环后裸铜电极表面堆积了大量长度为 $30\mu\text{m}$ 的树枝状锂(图3中(e)所示)。这些形成的“死锂”和锂枝晶必然会降低半电池的CE。

[0103] 相对的,沉积在实施例1的APM-Cu电极上的Li金属薄而均匀(图3中(f)所示)。APM-Cu电极的表面保持平坦和均匀,没有任何明显的锂枝晶(图3中(f)所示),这是由于APM良好的机械强度和相容性抑制了树枝状锂的生长,以及APM的高离子导电性促进了锂的均匀沉积。但是,与APM-Cu电极相比,经过100次循环后,沉积在APM-Cu电极上的Li并不致密,并且APM膜在150次循环后消失,这可能是导致CE下降到90%以下的原因。上述结果表明,APM对锂沉积的调控有很大的益处,并有望获得良好的电化学稳定性。

[0104] 通过比较实施例2与对比例2提供的对称电池电镀/剥离过程中电极的电压分布,深入研究APM提供的界面效应。具体的,对比例2提供的纯锂电极和实施例2提供的APM-Li电

极的对称电池具有相同的面积容量,即为 $1\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。如图4所示,当电流密度为 $0.5\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,实施例2提供的APM-Li|APM-Li对称电池的极化电位更稳定,约为100mV,并且可以稳定循环1500小时。但对比例2提供的锂箔|锂箔电池在极高化电压的循环过程中表现出不稳定性。特别是当电池达到600h左右时,极化电压呈现出明显的上升趋势,同时出现了严重的电压滞后现象,这可能是由于Li枝晶和“死锂”的不断生长导致的SEI层不稳定所致。

[0105] 请参阅图5所示,实施例2提供的APM-Li|APM-Li对称电池在90~100h的初始循环中的过电位为50mV,对比例2提供的Li箔|Li箔电池的过电位为80mV(请参阅图5中A所示)。随着循环时间的增加,实施例2提供的APM-Li电极的对称电池仍能保持稳定的过电位600~610h时约为47mv,此时对比例2提供的纯锂电极表现出明显的不稳定性,说明纯锂电极在锂的镀/剥离过程中经历了更多的锂损失(请参阅图5中B所示)。此外,在1200~1210h,只有实施例2提供的APM-Li|APM-Li对称电池循环稳定,极化电压保持良好(请参阅图5中C所示)。

[0106] 用扫描电镜观察了循环电极表面形貌的变化,如请参阅图6中A所示,在60次循环后,对比例2提供的未保护的锂箔表面观察到大量的锂枝晶。相对的,实施例2提供的AMP-Li阳极的表面更光滑,无枝晶(如图6中B所示),这表明APM改性策略成功抑制了锂枝晶生长。

[0107] 请参阅图7所示,当电流密度增加到 $1\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,实施例2提供的APM-Li|APM-Li对称电池可以稳定地循环1000小时,极化电压小于300mV,但对比例2提供的Li-箔|Li-箔电池在300小时后开始失去稳定性,极化电压开始显著增加。

[0108] 以APM-Li为阳极,以 LiFePO_4 (LFP)为阴极,组装了实施例3提供的全电池结构。用电化学阻抗谱(EIS)分析了电池完全润湿后的界面。请参阅图8所示,实施例3提供的APM-Li|LFP全电池在高频区有一个相对较小的半圆,表明其界面阻抗明显低于对比例3提供的裸Li|LFP电池。对比例3提供的裸Li|LFP电池的电荷转移电阻约为 $80\ \Omega$,而实施例3提供的APM-Li|LFP电池的阻抗约为 $45\ \Omega$,约为裸Li|LFP电池的一半。由于APM具有良好的相容性和润湿性,改性后LM与电解质之间的副反应减少,从而改善了阻抗。另外,在低频区,实施例3提供的APM优化后的电池呈现出较陡的曲线,表明 Li^+ 的快速扩散是由于LiF诱导的 Li^+ 扩散路径不受阻碍。

[0109] 请参阅图9所示,实施例3提供的APM-Li|LFP电池在高速率下比未经修饰的电池获得更好的性能。具体的,在5C的高电流率下,实施例3提供的APM-Li|LFP电池的比容量约为对比例3提供的裸Li-箔|LFP电池的4倍,这与APM增强的 Li^+ 扩散途径直接相关。

[0110] 为了证明APM的循环性增强,在2C下进行了实施例3提供的APM Li|LFP和对比例3提供的裸Li|LFP全电池的恒流充放电试验,结果请参阅图10所示。对比例3提供的裸Li|LFP电池的初始容量为 $120.1\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。基于LM的连续不可逆消耗,在最初的300个循环中观察到轻微的容量衰减。之后,第300个周期后,容量急剧下降。电池在450次循环后开始失效,总容量保持率为17.7%。相对的,实施例3提供的APM-Li|LFP电池成功地实现了非常稳定的循环性能,其CE超过98%。初始比容量为 $123.8\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。600次循环后仍能保持 $120.4\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量,容量保持率为97.3%,与对比例3提供的裸锂锂电池相比,循环性能有了显著改善。这是因为APM能有效抑制锂枝晶,防止孤立锂的积累,从而显著降低锂的容量损失。

[0111] 进一步分析对比例3提供的裸Li|LFP和实施例3提供的APM-Li|LFP电池的第一次和第200次充放电曲线(如图11所示)。从图11中A和图11中B中可以看出,充放电平台出现在3.3-3.5V左右,这是由 FePO_4 和 LiFePO_4 之间的 Li^+ 萃取和插入引起的。在第一个循环中,APM-

Li|LFP电池的极化值约为193.4mV,远小于未经修饰的电池获得的254.8mV值。200个周期后,对比例3提供的裸Li|LFP电池的极化值增加到428.4mV。虽然实施例3提供的APM-Li基电池的极化率达到223.5mV,但仍远低于对比例3提供的裸锂的锂电池。结果表明,APM可以优化界面,有利于Li⁺均匀沉积。

[0112] 请参阅图12所示,实施例4提供的APM-Li|PP|Li₄Ti₅O₁₂全电池展现了良好的循环性能以及库伦效率。由图12可知实施例4提供的APM-Li|PP|Li₄Ti₅O₁₂全电池在循环2000圈时,其库伦效率依然接近100%,而对比例4提供的Li|PP|Li₄Ti₅O₁₂全电池在循环不到500圈后电池失效。

[0113] 需要注意的是,本领域技术人员应当理解,在所述聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜中,氟化锂与聚氨酯的比例、复合膜的厚度等工艺参数还能够根据实际应用的需求进行调控,用以调控聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜的机械性能和电化学性能,以使对锂金属电极达到优异的界面保护作用。

[0114] 综上所述,本发明提供了一种锂金属电池及其制备方法。所述锂金属电池包括锂金属电池负极、锂金属电池正极和电解质;所述锂金属电池负极经过聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜改性处理制备而成。本发明采用简单的溶液浇铸法将聚氨酯/氟化锂基人工保护膜均匀地涂在锂金属电池负极上。通过聚氨酯/氟化锂复合人工保护膜的改性处理,锂金属电池负极的电化学性能显著提高,从而构建出高稳定性锂金属电池。

[0115] 最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明实施例技术方案。

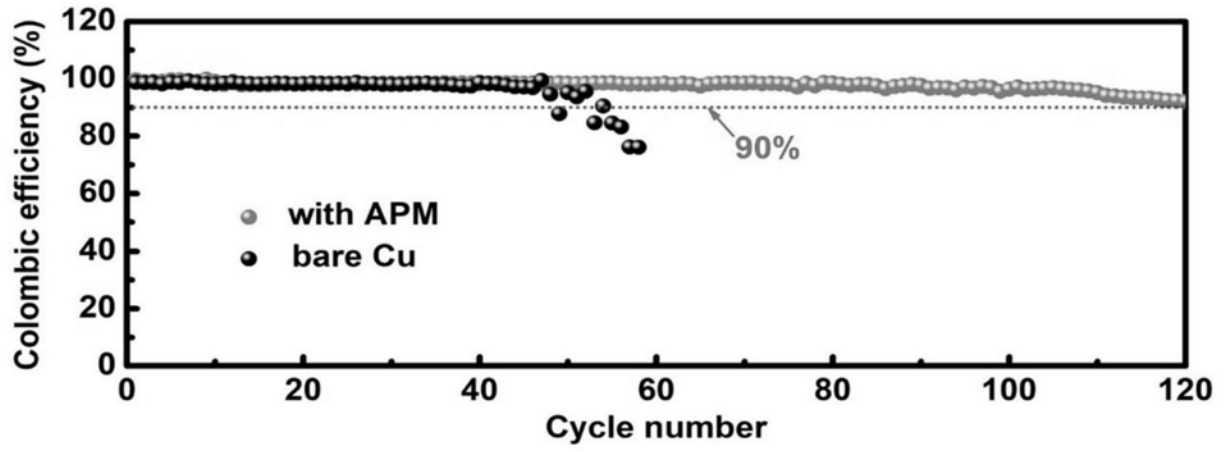


图1

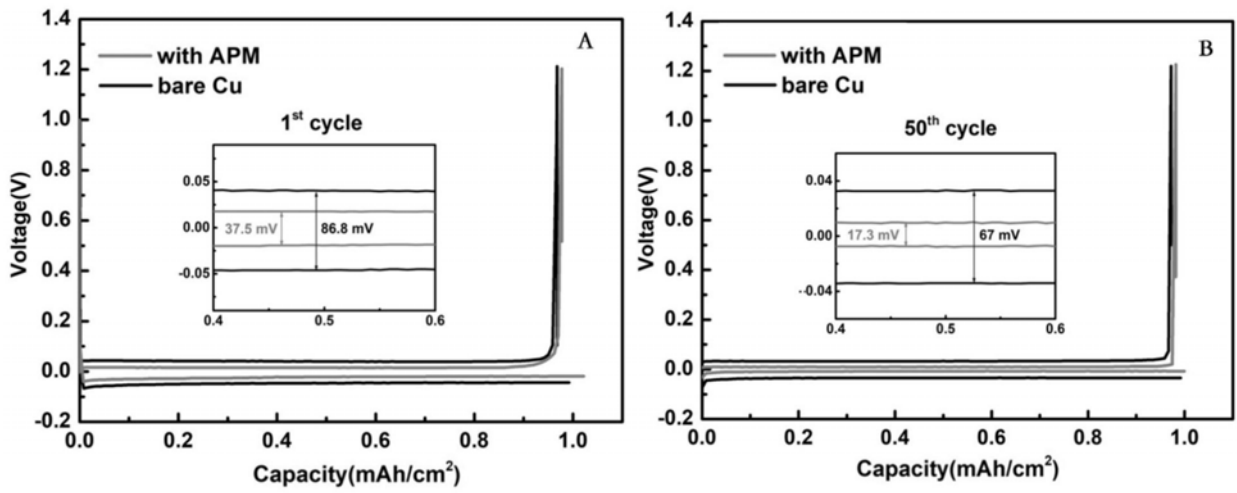


图2

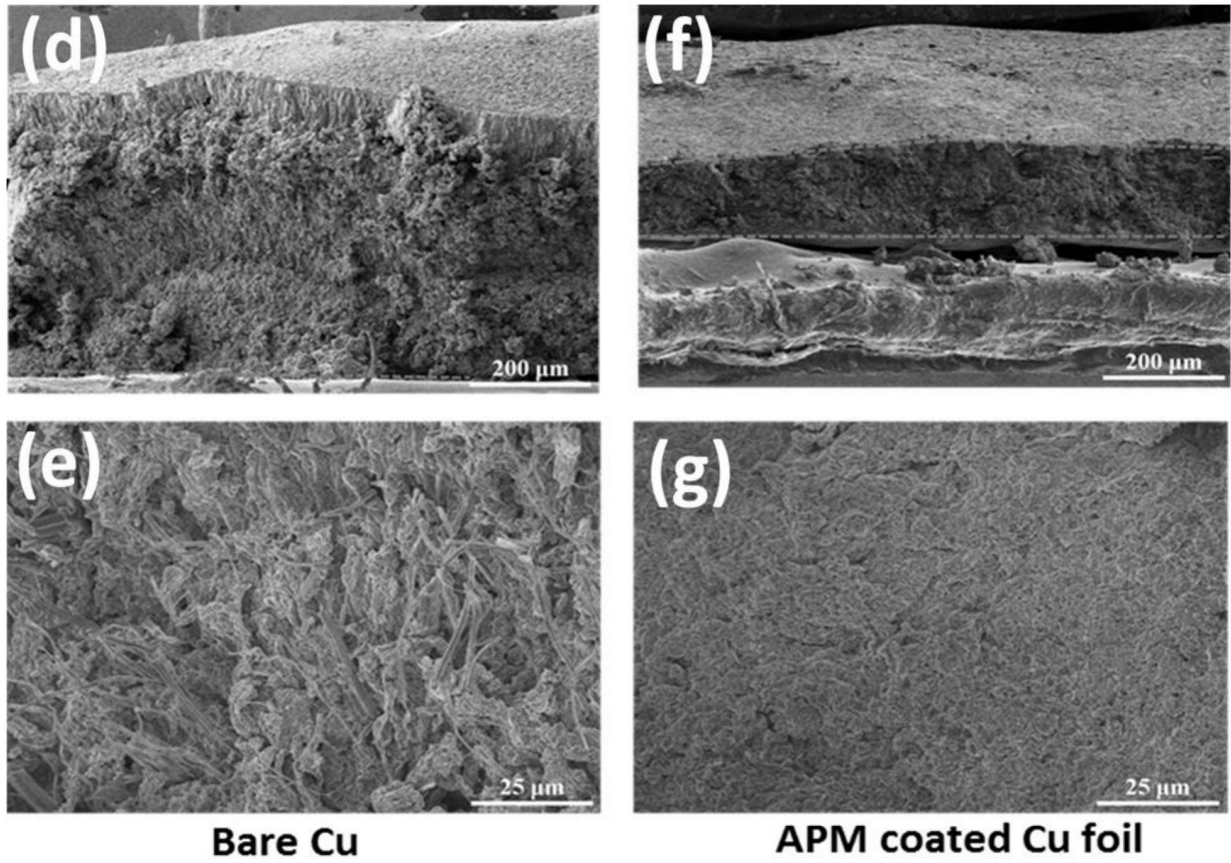


图3

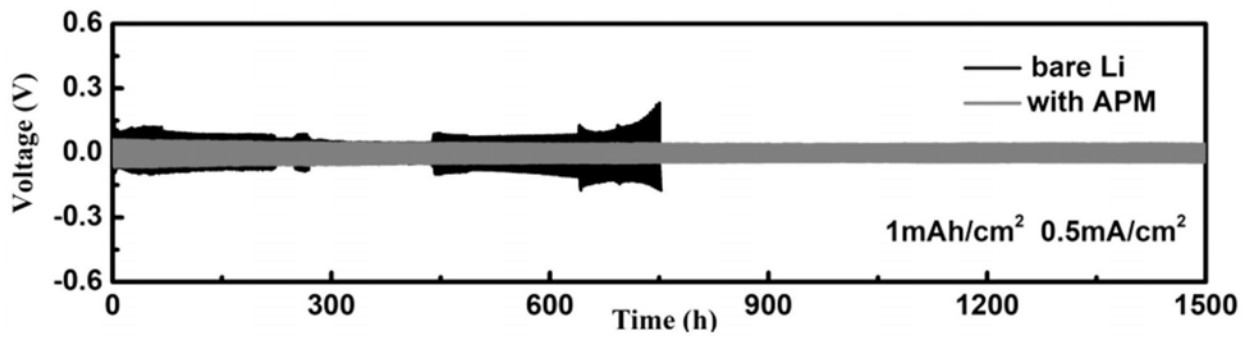


图4

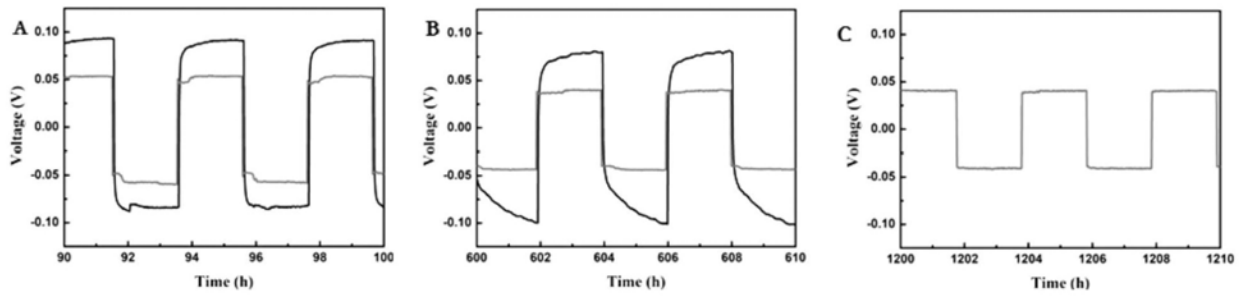


图5

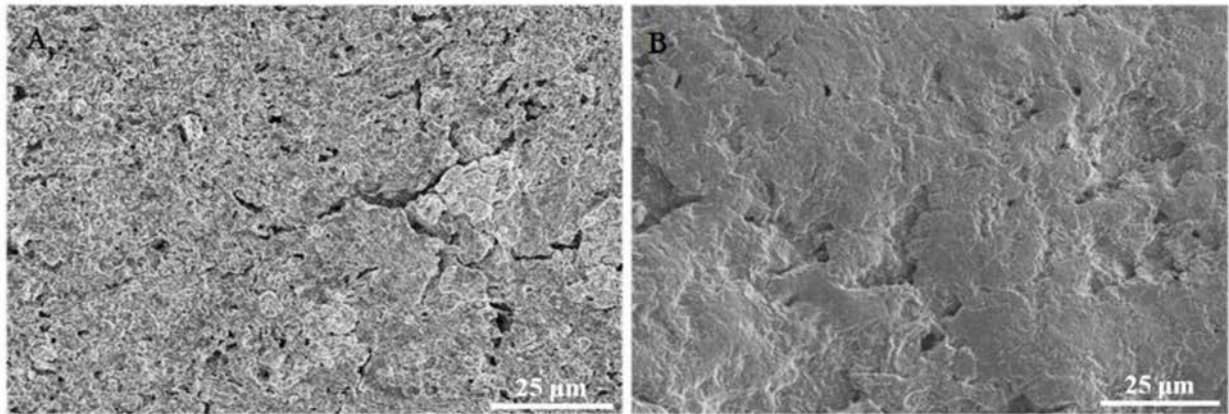


图6

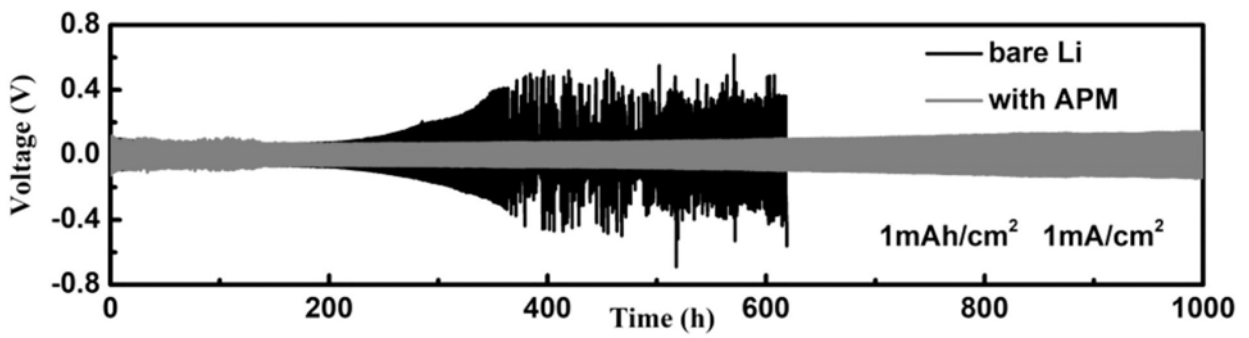


图7

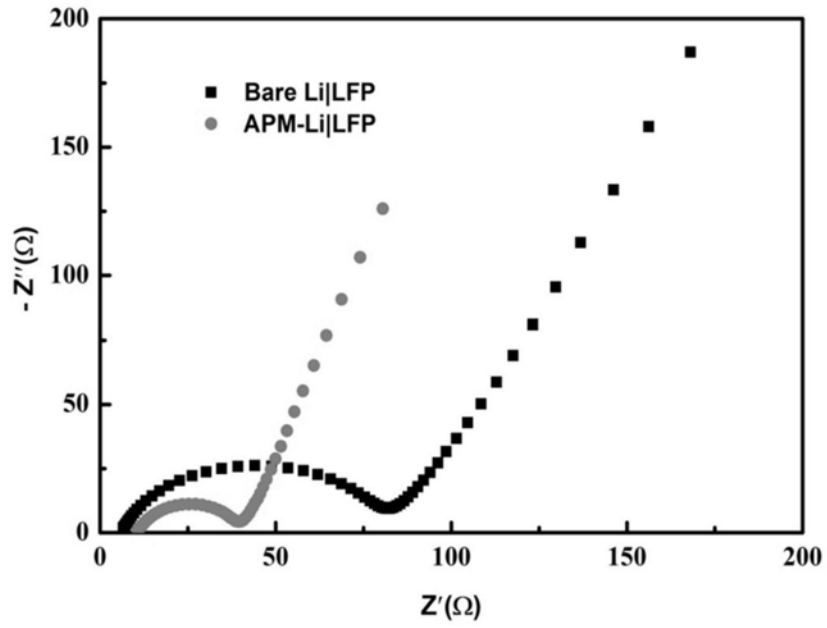


图8

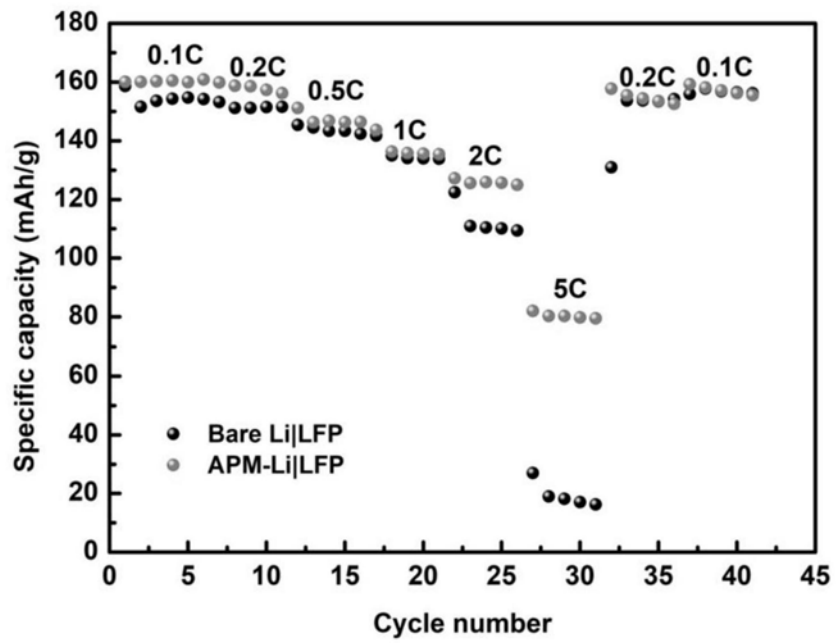


图9

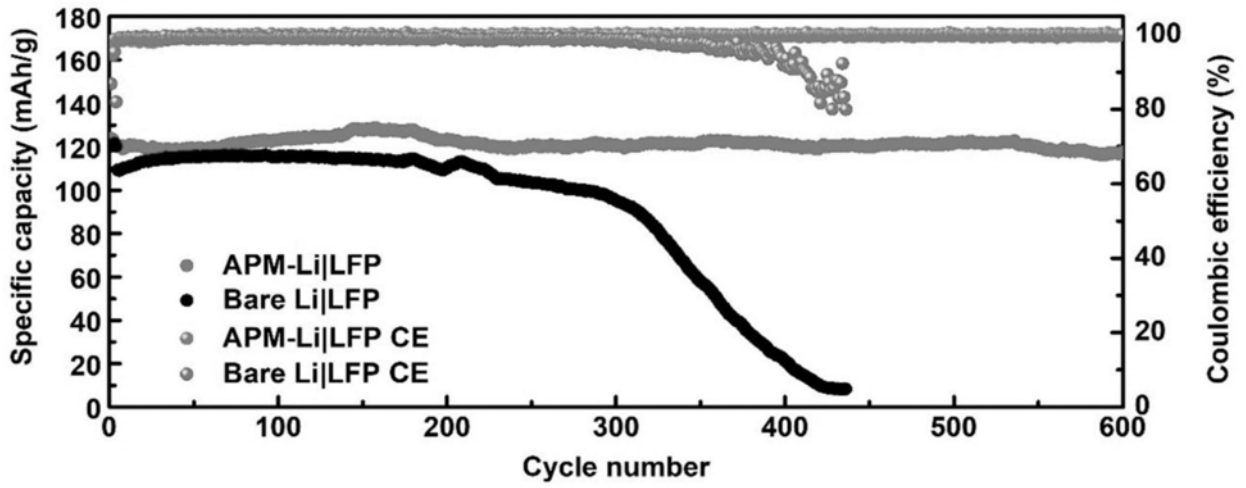


图10

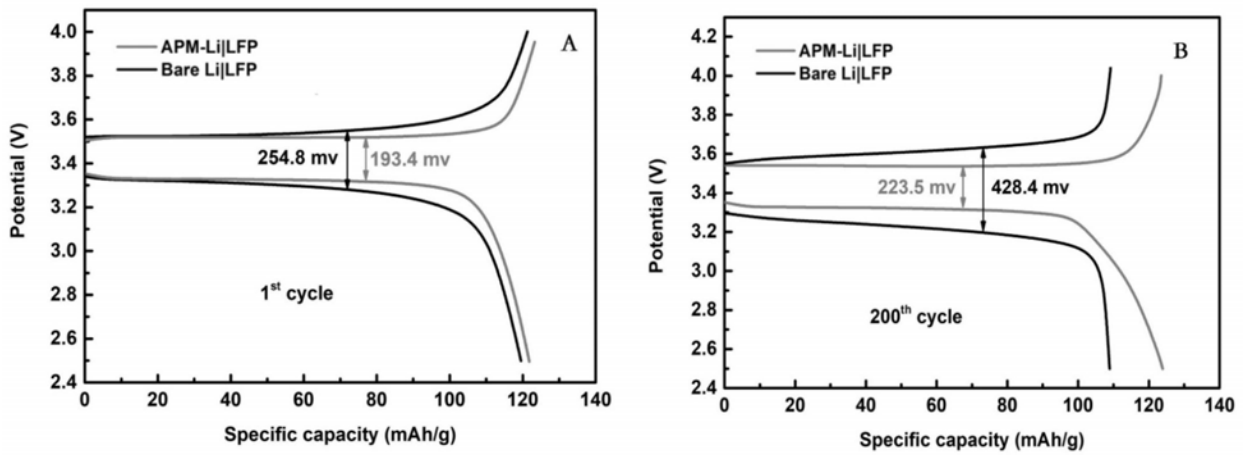


图11

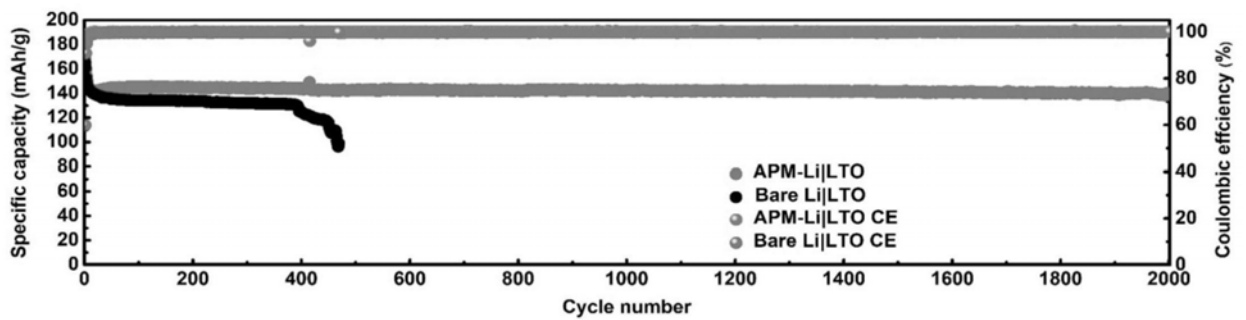


图12