



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113629236 B

(45) 授权公告日 2022. 08. 05

(21) 申请号 202110798500.4

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2021.07.15

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 110148748 A, 2019.08.20

申请公布号 CN 113629236 A

US 2021091413 A1, 2021.03.25

CN 112909234 A, 2021.06.04

(43) 申请公布日 2021.11.09

Jia Xie 等. Facile preparation of a stable 3D host for lithium metal anodes. 《Chemical Communications》. 2020, 第56卷 (第68期), 第9898-9900页.

(73) 专利权人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市珞喻路1037号

(72) 发明人 谢佳 张涵 金留 曾子琪

审查员 陈燕

(74) 专利代理机构 武汉华之喻知识产权代理有限公司 42267

专利代理师 王珣珺 张彩锦

(51) Int. Cl.

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 4/80 (2006.01)

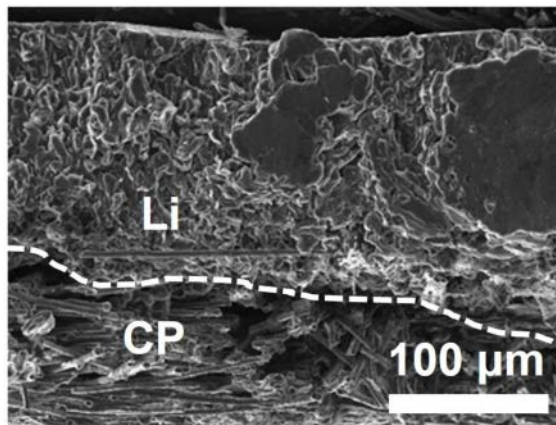
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种复合金属锂负极及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于锂电池技术领域,具体公开了一种复合金属锂负极及其制备方法和应用,该负极包括多孔结构的三维碳基集流体,附着在三维碳基集流体表面和内部孔隙中的金属锂,以及覆盖金属锂的保护膜;所述保护膜包括亲锂金属和锂盐,所述亲锂金属为能被锂金属还原置换的金属;该复合金属锂负极在首次充放电过程中与电解液发生反应形成稳定的固体电解质相界面,该固体电解质相界面在后续的充放电过程中不会分解。本发明复合金属锂负极中的三维碳基集流体、亲锂金属与锂盐分别起到缓解负极体积应变、诱导锂均匀沉积和负极表面形成稳定SEI膜的作用,其制备方法简单、实用、成本低,其用于金属锂二次电池,可极大提高电池的循环寿命,改善电池性能。



1. 一种复合金属锂负极,其特征在于:包括多孔结构的三维碳基集流体,附着在所述三维碳基集流体表面和内部孔隙中的金属锂,以及覆盖所述金属锂的保护膜;所述保护膜包括亲锂金属和锂盐,所述亲锂金属为能被锂金属还原置换的金属;

该复合金属锂负极在首次充放电过程中与电解液发生反应形成稳定的固体电解质相界面,所述固体电解质相界面在后续的充放电过程中不会分解;

所述复合金属锂负极的制备方法包括如下步骤:

先将多孔结构的三维碳基集流体进行亲锂金属盐预处理;

再将熔融金属锂与预处理过的所述三维碳基集流体进行复合,通过置换反应生成亲锂金属和锂盐,得到复合金属锂负极。

2. 根据权利要求1所述的复合金属锂负极,其特征在于:所述亲锂金属为银、铝、锌、镁、锡、金中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的复合金属锂负极,其特征在于:所述三维碳基集流体采用的材料为石墨烯、碳纳米管、碳纤维、碳球、多孔碳中的一种或多种,其厚度为 $50\mu\text{m}$ - $300\mu\text{m}$,孔隙率为60%-90%。

4. 根据权利要求1所述的复合金属锂负极,其特征在于,所述亲锂金属盐预处理具体过程为:将多孔结构的三维碳基集流体清洗并干燥后,在亲锂金属盐溶液中进行浸润处理,将浸润处理后的三维碳基集流体在真空或惰性气氛中烘干。

5. 根据权利要求4所述的复合金属锂负极,其特征在于:所述亲锂金属盐溶液中的溶质为氟化铝、氯化铝、硫化铝、氮化铝、硝酸铝、氯化镁、硫化镁、硫酸镁、硝酸镁、氟化锌、氯化锌、硫化锌、硫酸锌、硝酸锌、二氯化锡、四氯化锡、二氟化锡、四氟化锡、硫酸锡、硝酸锡、氟化银、氯化银、硫酸银、硝酸银、氟金酸中的一种或多种;所述亲锂金属盐溶液中的溶剂为乙醇、水、丙酮中的一种或多种。

6. 根据权利要求5所述的复合金属锂负极,其特征在于:所述亲锂金属盐溶液的浓度为 0.1mol/L - 5mol/L 。

7. 根据权利要求1所述的复合金属锂负极,其特征在于:所述熔融金属锂的温度为 180°C - 450°C 。

8. 权利要求1-3任一所述的复合金属锂负极在制备金属二次电极中的应用。

9. 一种金属二次电池,其特征在于:包括权利要求1-3任一所述的复合金属锂负极。

一种复合金属锂负极及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂电池技术领域,更具体地,涉及一种复合金属锂负极及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 化石燃料的大量使用带来了能源危机与环境问题,开发新能源技术迫在眉睫。新能源技术对于高比能的高效储能系统的需求越来越高,传统锂离子电池存在理论能量密度上限,难以满足这些需求。因此,开发具有更高比容量的锂电池具有深远的意义。其中,以锂金属作为电池负极的锂金属电池具有明显的优势:金属锂具有极高的理论比容量(3860mAh g^{-1})与最低的化学电位(-3.04V vs. 标准氢电极)。此外,金属锂与硫正极、空气正极等高比容量正极材料组装得的锂硫、锂空电池具有高的能量密度,是近年来高比能二次电池研究的热点。

[0003] 锂离子在循环过程中的不均匀沉积会引发负极侧的锂枝晶生长,随着电池循环的进行,锂枝晶会加快生长最终刺破隔膜与正极材料相接触,造成电池短路失效甚至引发安全问题。除此之外,金属锂与石墨等嵌入型负极不同,其是一种基于单电子反应的转换型电极,在进行电子置换时会发生极大的体积变化。尽管金属锂会与电解液中的成分发生反应生成具有一定保护作用的固体电解质相界面(solid electrolyte interphase,SEI)膜,但这类SEI膜容易在循环过程中持续地破碎重构。在枝晶生长与体积膨胀的双重影响下,SEI层不断地消耗电解液与金属锂,造成了电池容量的不可逆衰减,最终导致电池失效。这些问题严重的制约了金属锂电池的发展。

[0004] 目前针对金属锂负极问题的解决方法主要有:(1)电解质改性:调控电解液成分控制金属锂沉积形貌以及SEI组成;(2)构建人造SEI膜:物理层面抑制枝晶生长;(3)三维集流体设计:抑制体积膨胀并延缓枝晶生长。这些方法可以在一定程度上抑制锂枝晶生长,但均有一定局限性:电解质改性难以规避体积膨胀的影响;人造SEI膜成本高昂且一致性差;三维集流体缺乏稳定SEI界面保护。

发明内容

[0005] 针对现有技术的缺陷,本发明的目的在于提供一种复合金属锂负极及其制备方法和应用,该复合金属锂负极以多孔三维碳基集流体为骨架,其内腔及表面嵌有金属锂,同时其表面具有包含亲锂性金属和锂盐的保护膜,能在第一次充放电过程中形成稳定的SEI膜,旨在解决现有利用三维集流体的金属锂负极缺乏稳定SEI界面保护的问题。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供了一种复合金属锂负极,其包括多孔结构的三维碳基集流体,附着在所述三维碳基集流体表面和内部孔隙中的金属锂,以及覆盖所述金属锂的保护膜;所述保护膜包括亲锂金属和锂盐,所述亲锂金属为能被锂金属还原置换的金属;

[0007] 该复合金属锂负极在首次充放电过程中与电解液发生反应形成稳定的固体电解质相界面,所述固体电解质相界面在后续的充放电过程中不会分解。

[0008] 优选地,所述亲锂金属为银、铝、锌、镁、锡、金中的一种或多种。

[0009] 优选地,所述三维碳基集流体采用的材料为石墨烯、碳纳米管、碳纤维、碳球、多孔碳中的一种或多种,其厚度为50 μm -300 μm ,孔隙率为60%-90%。

[0010] 按照本发明的另一方面,还提供了一种复合金属锂负极的制备方法,其包括如下步骤:

[0011] 先将多孔结构的三维碳基集流体进行亲锂金属盐预处理;

[0012] 再将熔融金属锂与预处理过的所述三维碳基集流体进行复合,通过置换反应生成亲锂金属和锂盐,得到复合金属锂负极。

[0013] 优选地,所述亲锂金属盐预处理具体过程为:将多孔结构的三维碳基集流体清洗并干燥后,在亲锂金属盐溶液中进行浸润处理,将浸润处理后的三维碳基集流体在真空或惰性气氛中烘干。

[0014] 优选地,所述亲锂金属盐溶液中的溶质为氟化铝、氯化铝、硫化铝、硫酸锌、氮化铝、硝酸铝、氯化镁、硫化镁、硫酸镁、硝酸镁、氟化锌、氯化锌、硫化锌、硫酸锌、硝酸锌、二氯化锡、四氯化锡、二氟化锡、四氟化锡、硫酸锡、硝酸锡、氟化银、氯化银、硫酸银、硝酸银、氟金酸中的一种或多种;所述亲锂金属盐溶液中的溶剂为乙醇、水、丙酮中的一种或多种。

[0015] 优选地,所述亲锂金属盐溶液的浓度为0.1mol/L-5mol/L。

[0016] 进一步优选地,所述亲锂金属盐溶液的浓度为0.5mol/L-3mol/L。

[0017] 优选地,所述惰性气氛为氩气,其纯度大于95%。

[0018] 优选地,所述烘干的温度为70 $^{\circ}\text{C}$ -200 $^{\circ}\text{C}$,烘干时间为8h-24h。

[0019] 进一步优选地,所述烘干的温度为80 $^{\circ}\text{C}$ -120 $^{\circ}\text{C}$,烘干时间为10h-16h。

[0020] 优选地,所述熔融金属锂的温度为180 $^{\circ}\text{C}$ -450 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0021] 进一步优选地,所述熔融金属锂的温度为220 $^{\circ}\text{C}$ -300 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0022] 按照本发明的另一方面,还提供了本发明所述的复合金属锂负极在制备金属二次电极中的应用。

[0023] 按照本发明的另一方面,还提供了一种金属二次电池,其包括本发明所述的复合金属锂负极。

[0024] 按照本发明的另一方面,还提供了一种能量储存元件,其包括本发明所述的金属二次电池。

[0025] 总体而言,通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比,具有以下有益效果:

[0026] (1) 本发明复合金属锂负极主体为具有多孔结构的三维碳基集流体骨架,可缓解金属锂在循环过程中的体积膨胀;复合负极中的亲锂金属粒子提供亲锂位点,可有效降低锂离子的形核能垒并诱导锂离子均匀沉积;锂盐有助于金属锂表面形成稳定的SEI膜,该SEI膜不会在多次循环过程中持续破碎重构而消耗电解液与金属锂,避免造成电池容量的不可逆衰减。

[0027] (2) 本发明提供的复合金属锂负极的制备方法,在熔融金属锂与经过亲锂金属盐预处理的碳基集流体复合过程中,熔融金属锂与亲锂金属盐之间发生置换反应得到了具有亲锂性的金属粒子与锂盐。该复合负极所需材料易得,制备方法简单,成本低,适用于规模化生产。

[0028] (3) 本发明通过调控亲锂金属盐溶液的成分来调控亲锂金属的种类与表面SEI膜的成分,以达到抑制循环过程中锂枝晶生长并形成稳定SEI界面保护的效果;将亲锂金属盐溶液浓度控制在一定范围内,避免置换反应中释放的大量热造成碳基集流体的熔解,从而影响电池负极性能。

[0029] (4) 将本发明中的复合金属锂负极用作锂金属二次电池的负极材料,针对金属锂负极的枝晶生长、体积膨胀以及SEI持续重构等问题均提出了解决方案,有效地提高了金属锂负极在循环过程中的循环稳定性以及循环寿命,其用于金属锂二次电池时可大幅度提高其容量保持率。

附图说明

[0030] 图1是本发明实施例1提供的复合金属锂负极的扫描电镜图;

[0031] 图2是本发明实施例1和对比例提供的两种金属锂负极的X射线光电子能谱图,其中,内容(a)为对比例普通碳基金属锂负极的X射线光电子能谱图,内容(b)为实施例1复合金属锂负极的X射线光电子能谱图;

[0032] 图3是本发明实施例2和对比例提供的两种锂铜半电池在 1mA cm^{-2} 、 1mAh cm^{-2} 条件下的循环测试图;

[0033] 图4是本发明实施例4和对比例提供的两种磷酸铁锂全电池在活化倍率0.5C、循环倍率1C条件下的循环测试图;

[0034] 图5是本发明实施例5和对比例提供的两种三元锂电池在活化倍率0.1C、循环倍率0.5C条件下的循环测试图。

具体实施方式

[0035] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0036] 本发明提供了一种复合金属锂负极,其包括多孔结构的三维碳基集流体,附着在所述三维碳基集流体表面和内部孔隙中的金属锂,以及覆盖所述金属锂的保护膜;所述保护膜包括亲锂金属和锂盐,所述亲锂金属为能被锂金属还原置换的金属,优选银、铝、锌、镁、锡、金中的一种或多种;

[0037] 该复合金属锂负极在首次充放电过程中与电解液发生反应形成稳定的固体电解质相界面,所述固体电解质相界面在后续的充放电过程中不会分解。

[0038] 本发明提供的复合金属锂负极,以多孔三维碳基集流体为骨架,内部嵌有金属锂,同时其表面具有包含亲锂性金属和锂盐的保护膜。在该复合金属锂负极中,三维集流体可以有效缓解金属锂负极在循环过程中巨大的体积变化;亲锂性金属可以明显地降低锂的形核能垒并诱导锂离子的均匀沉积,从而抑制锂枝晶的生长;锂盐有助于在金属锂负极形成稳定的SEI膜,在首次充放电时形成之后就不会分解,减少了循环过程中活性物质的损失,使得该复合金属锂负极具有优异的循环稳定性。

[0039] 本发明还提供了一种复合金属锂负极的制备方法,其包括如下步骤:

[0040] 先将多孔结构的三维碳基集流体进行亲锂金属盐预处理;

[0041] 再将熔融金属锂与预处理过的所述三维碳基集流体进行复合,通过置换反应生成亲锂金属和锂盐,得到复合金属锂负极。

[0042] 具体地,将多孔结构的三维碳基集流体清洗并干燥后,在亲锂金属盐溶液中进行浸润处理,将浸润处理后的三维碳基集流体在真空或惰性气氛中烘干,然后将熔融金属锂与浸润亲锂金属盐溶液的三维碳基集流体进行复合,于是熔融金属锂与亲锂金属盐接触发生置换反应,生成了亲锂金属与锂盐,同时诱导金属锂附着在三维碳基集流体骨架上。亲锂金属起到了降低形核能垒、诱导锂离子均匀沉积的作用,锂盐起到了帮助金属锂表面生成稳定SEI膜的作用。其中,三维碳基集流体可以为石墨烯、碳纳米管、碳纤维、碳球、多孔碳等,其厚度为50 μm -300 μm ,孔隙率为60%-90%。亲锂金属盐溶液包括溶质与溶剂,溶质中的阳离子为具有亲锂性的金属阳离子,能被锂单质置换出亲锂金属单质;溶剂用于溶解所述溶质,且与所述溶质以及三维碳基集流体不发生反应。

[0043] 本发明的一些实施例中,所述溶质为氟化铝、氯化铝、硫化铝、硫酸锌、氮化铝、硝酸铝、氯化镁、硫化镁、硫酸镁、硝酸镁、氟化锌、氯化锌、硫化锌、硫酸锌、硝酸锌、二氯化锡、四氯化锡、二氟化锡、四氟化锡、硫酸锡、硝酸锡、氟化银、氯化银、硫酸银、硝酸银、氟金酸中的一种或多种。所述溶剂为乙醇、水、丙酮中的任意一种或多种。

[0044] 一些实施例中,亲锂金属盐溶液浓度为0.1mol/L-5mol/L,优选为0.5mol/L-3mol/L。一定浓度的亲锂金属盐溶液能与过量锂金属发生置换反应,生成锂盐和亲锂金属单质,使得在三维碳基集流体表面形成亲锂位点,从而诱导锂离子均匀沉积;而亲锂金属盐浓度不宜过高,否则会在负极制备过程中发生大量置换反应,产生大量的热,会烧蚀集流体骨架,从而影响负极性能。

[0045] 一些实施例中,将浸润处理后的三维碳基集流体进行烘干的温度为70 $^{\circ}\text{C}$ -200 $^{\circ}\text{C}$,优选为80 $^{\circ}\text{C}$ -120 $^{\circ}\text{C}$;烘干的时间为8h-24h,优选为10h-16h。采用的惰性气氛优选Ar气(纯度>95%)。

[0046] 一些实施例中,复合金属锂负极制备过程中熔融金属锂的温度为180 $^{\circ}\text{C}$ -450 $^{\circ}\text{C}$,优选为220 $^{\circ}\text{C}$ -300 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0047] 本发明提供的一种具有亲锂性且能形成稳定SEI膜的复合金属锂负极,是按照上述制备方法制得的。

[0048] 本发明还提供了上述复合金属锂负极的应用,并将其用作金属锂二次电池的负极材料,优选用作锂磷酸铁锂二次电池或锂三元二次电池的负极材料。该电池工作中,三维集流体可有效地缓解体积应变,亲锂金属起到诱导锂离子均匀沉积的作用,锂盐起到帮助金属锂表面形成稳定SEI的作用。

[0049] 本发明提供的一种金属二次电池,包括正极、负极、隔膜和电解液,电池负极为本发明上文所述的复合金属锂负极;电池正极可以为嵌入式化合物材料(LiCoO₂、LiFePO₄、LiTiO₂、三元锂离子材料或富锂材料)、氧化物材料(氧化锰或氧化钒)、含硫正极、空气正极材料等;隔膜为标准的PP、PE、PP/PE复合或PP/PE/PP复合膜;电解液选自酯类、醚类和离子液体类电解液,具体可以为含1mol/L六氟磷锂的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯(体积比为1:1)混合溶液、含1mol/L双三氟甲烷磺酰亚胺锂和1%质量百分比浓度硝酸锂的1,3-二氧环戊环和乙二醇二甲醚(体积比为1:1)混合溶液等。

[0050] 另一方面,本发明提供的一种能量储存元件,其包括上述金属二次电池。

[0051] 本发明通过置换反应制备了一种以三维碳基集流体为骨架、其表面及内部嵌有金属锂并具有亲锂金属和锂盐的保护膜的复合金属锂负极,该种金属锂负极可用于高比能的金属锂二次电池。本发明提供的金属锂负极是基于置换反应的复合锂负极,该制备方法具有简单、实用且经济等优点。利用该复合金属锂负极组装的二次金属锂电池,可以极大地提高金属锂电池的循环寿命,改善金属锂二次电池的性能,极具应用前景。

[0052] 以下结合具体实施例,对上述技术方案详细说明。

[0053] 实施例1

[0054] 将孔隙率为60%、厚度为150 μm 的薄膜状的三维碳纤维纸,通过去离子水、酒精、丙酮各反复清洗三次,于真空干燥箱中烘干,得到洁净的三维碳基集流体。用去离子水配置0.5mol/L的硝酸银水溶液,将三维碳基集流体浸润于该水溶液中3h,取出充分浸润溶液的三维碳基集流体,在室温下干燥10h后,置于真空干燥箱中70 $^{\circ}\text{C}$ 干燥8h。

[0055] 将干燥后的三维碳基集流体转入高纯氩气氛下的手套箱中,与200 $^{\circ}\text{C}$ 温度下的熔融金属锂接触,其中的亲锂金属盐会与金属锂发生置换反应后得到复合金属锂负极,反应结束后将该复合金属锂负极冷却放置。

[0056] 将上述复合金属锂负极、隔膜在氩气保护的手套箱中组装成锂铜对称扣式电池,并添加含1mol/L六氟磷锂的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯(体积比为1:1)电解液。将上述组装的扣式电池进行测试,分别对同一批次电池在1mA cm^{-2} 、2mA cm^{-2} 电流密度,嵌入脱出容量为1mAh cm^{-2} 条件下进行锂铜半电池测试。

[0057] 将上述复合金属锂负极、隔膜在氩气保护的手套箱中与磷酸铁锂正极材料组装全电池,并添加含1mol/L六氟磷锂的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯(体积比为1:1)电解液,组装完成后进行全电池充放电测试。

[0058] 通过扫描电镜对复合金属锂负极界面进行观察,由图1可以看出亲锂金属对金属锂沉积的形貌为一体化结构,三维碳纤维纸和锂金属的接触良好,锂金属在三维碳纤维纸内腔和表面均匀沉积,有效地抑制了锂枝晶的生长,同时,三维碳纤维纸的多孔结构还能有效缓解锂金属在反应过程中的体积膨胀效应。

[0059] 通过X射线光电子能谱技术对复合金属锂负极界面进行检测,由图2可以看出,经过硝酸银水溶液处理过的复合金属锂负极界面检测到大量的硝酸锂、亚硝酸锂和氮化锂化学成分,这些富氮的成分都有利于形成稳定的SEI,从而提高电池的循环寿命。

[0060] 实施例2

[0061] 与实施例1中复合金属锂负极、半电池和全电池的制备方法一致,硝酸银水溶液浓度调整为1mol/L,其他条件不变。

[0062] 对本实施例制备的锂铜半电池进行循环性能测试,如图3所示,使用该种方法处理过的复合金属锂负极在半电池循环中,大电流(1mA cm^{-2})条件下可以以99%的平均库伦效率稳定循环200圈。

[0063] 实施例3

[0064] 与实施例1中复合金属锂负极、半电池和全电池的制备方法一致,亲锂金属盐调整为0.5mol/L的硝酸锌水溶液,其他条件不变。

[0065] 使用该种方法处理过的复合金属锂负极在半电池循环中,大电流(1mA cm^{-2})条件下可以以99%的平均库伦效率稳定循环150圈。

[0066] 实施例4

[0067] 与实施例1中复合金属锂负极、半电池和全电池的制备方法一致,亲锂金属盐调整为0.5mol/L的氯化镁水溶液,其他条件不变。

[0068] 本实施例制备的复合金属锂负极在半电池循环中,大电流(1mA cm^{-2})条件下可以以99%的平均库伦效率稳定循环100圈。

[0069] 对本实施例制备的全电池进行循环性能测试,如图4所示,磷酸铁锂全电池在活化倍率0.5C、循环倍率1C条件下可以以99.9%的库伦效率稳定循环300圈,容量保持率为99%。

[0070] 实施例5

[0071] 与实施例1中复合金属锂负极、半电池和全电池的制备方法一致,熔融金属锂的温度调整为300℃,将复合金属锂负极、隔膜在氩气保护的手套箱中与三元正极材料组装全电池,其他条件不变。

[0072] 对本实施例制备的全电池进行循环性能测试,如图5所示,高载量(3.1mAh cm^{-2})三元全电池在活化倍率0.1C、循环倍率0.5C条件下可以在循环115圈后可逆容量保持率为80%。

[0073] 实施例6

[0074] 与实施例1中复合金属锂负极、半电池和全电池的制备方法一致,三维碳基集流体采用的材料调整为碳纳米管,其他条件不变。

[0075] 对本实施例制备的半电池和全电池进行性能测试,复合金属锂负极在半电池循环中,大电流(1mA cm^{-2})条件下可以以99%的平均库伦效率稳定循环150圈。

[0076] 实施例7

[0077] 与实施例1中复合金属锂负极、半电池和全电池的制备方法一致,溶解硝酸银的溶剂为乙醇与水(1:1)混合溶液,其他条件不变。

[0078] 对本实施例制备的半电池和全电池进行性能测试,复合金属锂负极在半电池循环中,大电流(1mA cm^{-2})条件下可以以99%的平均库伦效率稳定循环150圈。

[0079] 实施例8

[0080] 与实施例1中复合金属锂负极、半电池和全电池的制备方法一致,亲锂金属盐调整为0.5mol/L的氟化锌水溶液,其他条件不变。

[0081] 对本实施例制备的半电池和全电池进行性能测试,复合金属锂负极在半电池循环中,大电流(1mA cm^{-2})条件下可以以99%的平均库伦效率稳定循环160圈。

[0082] 实施例9

[0083] 与实施例1中复合金属锂负极、半电池和全电池的制备方法一致,亲锂金属盐调整为0.5mol/L的硫化锌水溶液,其他条件不变。

[0084] 对本实施例制备的半电池和全电池进行性能测试,复合金属锂负极在半电池循环中,大电流(1mA cm^{-2})条件下可以以99%的平均库伦效率稳定循环140圈。

[0085] 实施例10

[0086] 与实施例1中复合金属锂负极、半电池和全电池的制备方法一致,三维碳基集流体采用的材料调整为石墨烯,其他条件不变。

[0087] 对本实施例制备的半电池和全电池进行性能测试,复合金属锂负极在半电池循环

中,大电流(1mA cm^{-2})条件下可以以99%的平均库伦效率稳定循环140圈。

[0088] 对比例

[0089] 将孔隙率为60%、厚度为 $150\mu\text{m}$ 的薄膜状的三维碳纤维纸,通过去离子水、酒精、丙酮各反复清洗三次,于真空干燥箱中烘干,得到洁净的三维碳基集流体。

[0090] 将上述三维碳基集流体、隔膜在氩气保护的手套箱中组装成锂铜对称扣式电池,并添加含 1mol/L 六氟磷锂的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯(体积比为1:1)电解液。将上述组装的扣式电池进行测试,分别对同一批次电池在 1mA cm^{-2} 、 2mA cm^{-2} 电流密度,嵌入脱出容量为 1mAh cm^{-2} 条件下进行锂铜半电池测试。

[0091] 将上述三维碳基集流体沉积 20mAh 的金属锂作为负极、隔膜在氩气保护的手套箱中分别与磷酸铁锂正极材料和三元正极材料组装全电池,并分别添加含 1mol/L 六氟磷锂的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯(体积比为1:1)电解液。组装完成后进行全电池充放电测试。

[0092] 如图2所示,通过X射线光电子能谱图看出,本对比例制备的普通碳基金属锂负极界面未检测到含氮物质,不利于稳定SEI膜的生成。

[0093] 本对比例制备的普通碳基金属锂负极在半电池循环中,如图3所示,在 1mA cm^{-2} 条件下仅可以循环100圈左右,平均库伦效率在98%左右。

[0094] 对本对比例中普通碳基金属锂负极与磷酸铁锂正极组装的全电池进行循环性能测试,如图4所示,全电池在活化倍率 0.5C 、循环倍率 1C 条件下仅可以循环180圈左右,并发生明显的衰退现象。

[0095] 对本对比例中普通碳基金属锂负极与三元正极组装的全电池进行循环性能测试,如图5所示,全电池在活化倍率 0.1C 、循环倍率 0.5C 条件下仅可以循环50圈左右,并发生明显的衰退现象。

[0096] 本领域的技术人员容易理解,以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

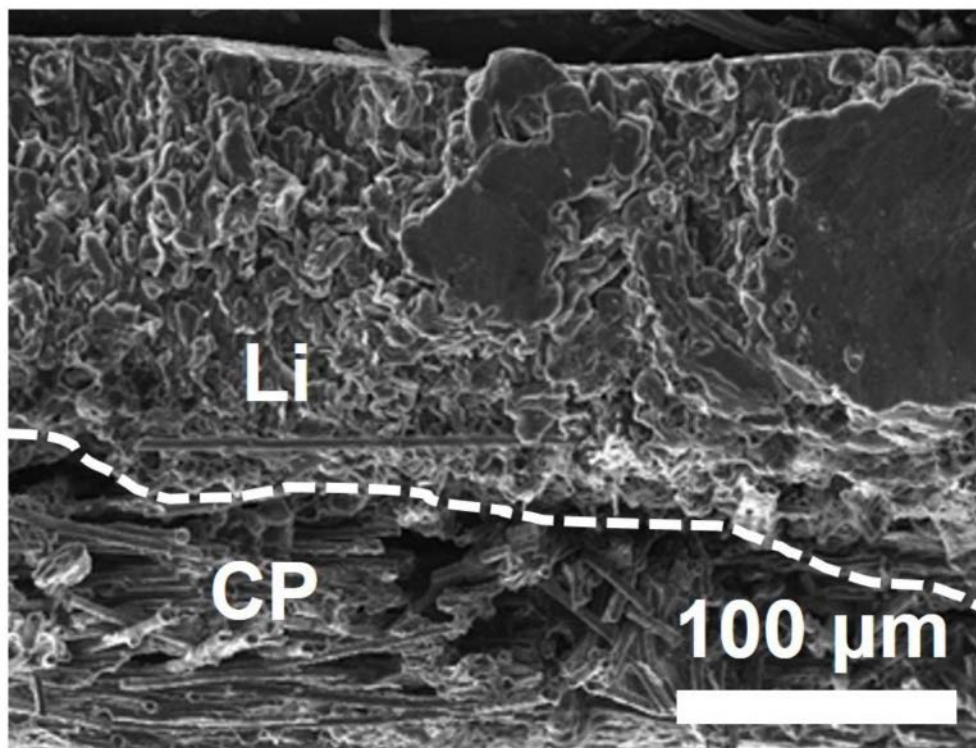


图1

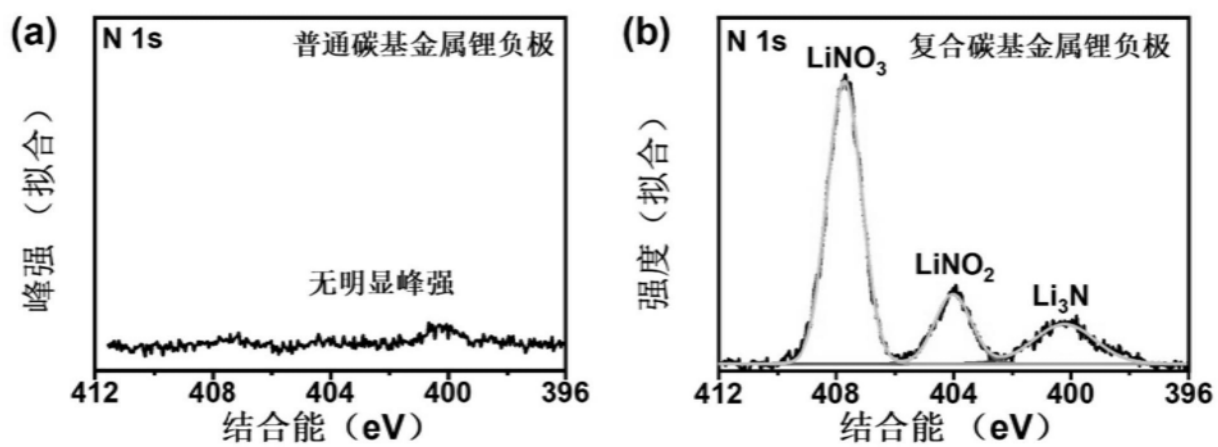


图2

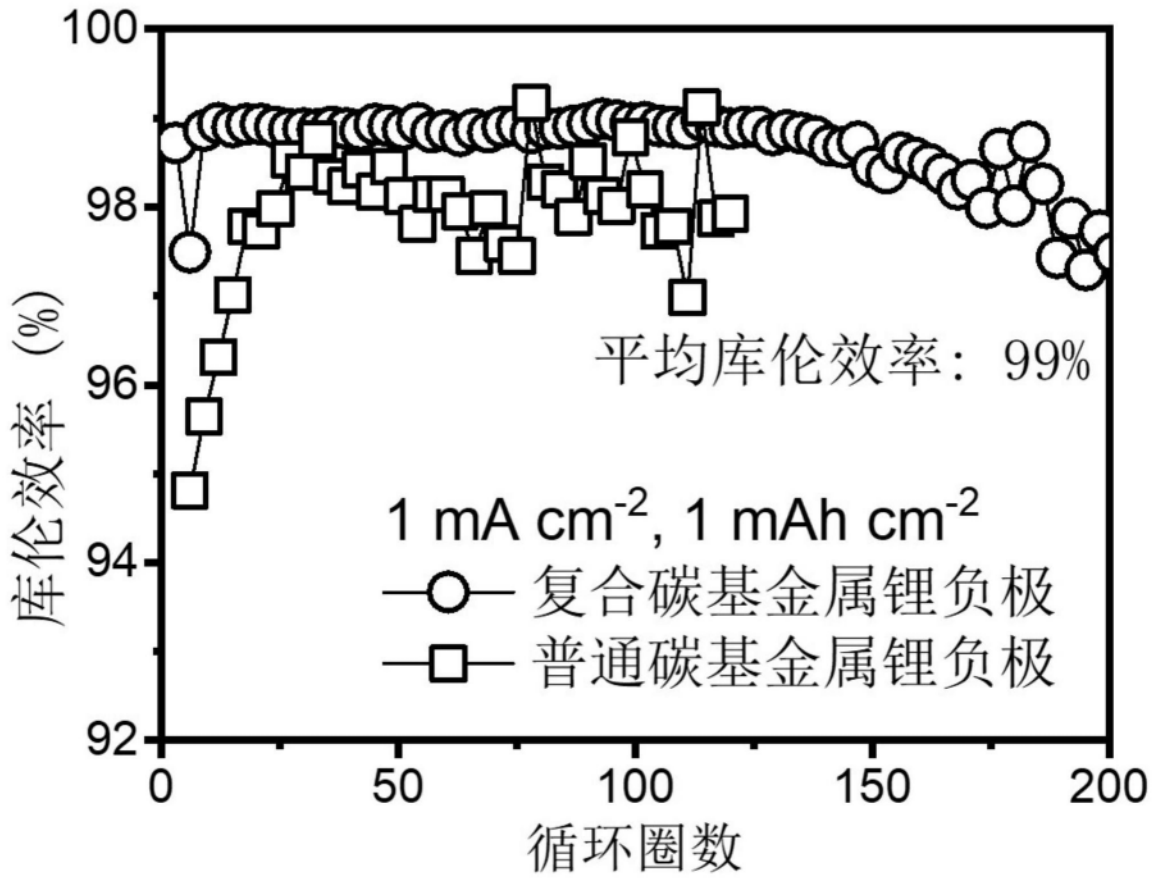


图3

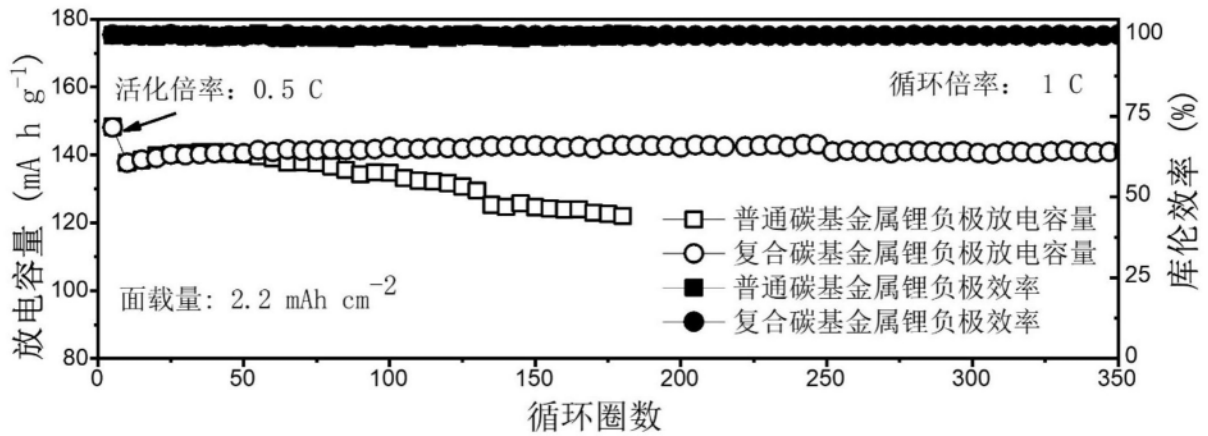


图4

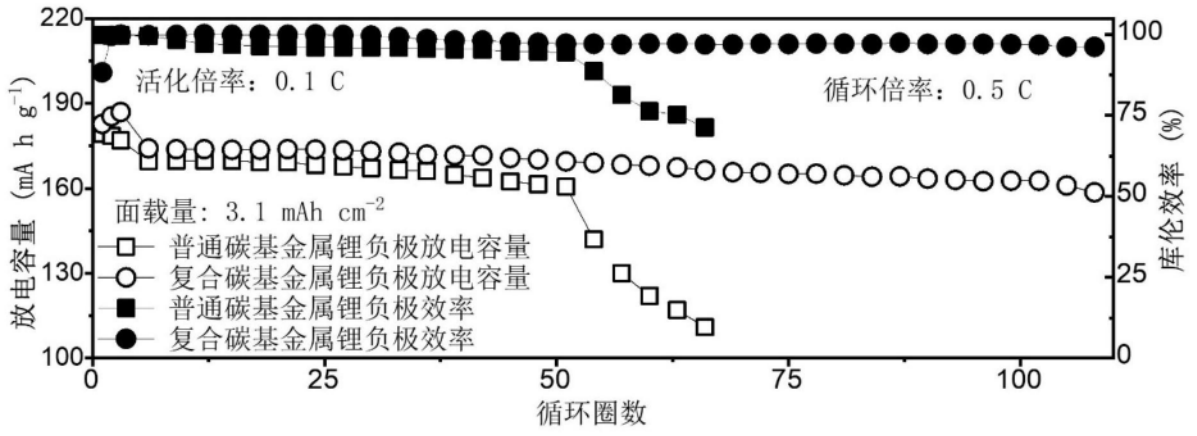


图5