



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109873122 B

(45) 授权公告日 2021.08.03

(21) 申请号 201711260364.3

H01M 4/134 (2010.01)

(22) 申请日 2017.12.04

H01M 10/052 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109873122 A

(56) 对比文件

US 2017133662 A1, 2017.05.11

CN 101790806 A, 2010.07.28

(43) 申请公布日 2019.06.11

审查员 张红万

(73) 专利权人 北京壹金新能源科技有限公司  
地址 100080 北京市海淀区西草场一号5层  
85459号

(72) 发明人 郭玉国 王书华 董为 殷雅侠  
王春儒

(74) 专利代理机构 北京知元同创知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11535  
代理人 刘元霞

(51) Int. Cl.

H01M 4/1395 (2010.01)

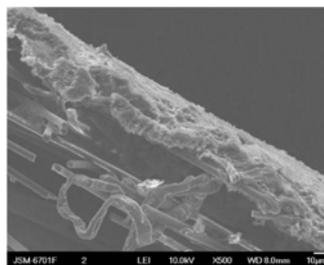
权利要求书1页 说明书11页 附图5页

(54) 发明名称

一种超薄金属锂复合体及其制备方法和用途

(57) 摘要

公开了一种超薄金属锂复合体及其制备方法和用途,所述方法包括在基底上预先制备有机过渡层,在水值 $\leq 0.1$ ppm,氧值 $\leq 0.1$ ppm的氩气保护气氛下,将具有过渡层的基底和熔融态锂接触,熔融态的金属锂将在基底表面迅速铺展,形成锂薄层。所述超薄金属锂可以预先将锂存储在集流体上,可作为抑制锂枝晶的安全锂负极使用,也可以用于负极补锂工艺,亦可以借助基底上过渡层的图案化设计,实现超薄锂层的高度可控制备。



1. 一种超薄金属锂复合体的制备方法,包括如下步骤:在基底上预先制备有机过渡层,在水值 $\leq 0.1$ ppm,氧值 $\leq 0.1$ ppm的氩气保护气氛下,将具有过渡层的基底和熔融态锂接触,熔融态的金属锂将在基底表面迅速铺展,形成锂薄层;所述过渡层由聚偏氟乙烯与聚乙烯亚胺溶液的混合物形成,溶液的浓度为1-10%;所述基底为平板铜;

所述过渡层通过在基底表面涂覆形成,或通过将基底浸泡在溶液中形成;

熔融态锂和过渡层间接触的时间为10~20s,接触时熔融态锂的温度为220 $^{\circ}$ C~280 $^{\circ}$ C,超薄金属锂的厚度范围为10~30 $\mu$ m。

2. 权利要求1所述制备方法制备得到的超薄金属锂复合体,其包括基层、锂薄层,以及位于基层和锂薄层之间的含碳物质,锂薄层的厚度范围为10~30 $\mu$ m。

3. 权利要求2超薄金属锂复合体,其中所述基底进行了图案化设计,所述超薄金属锂复合体通过基底上过渡层的图案化设计实现可控制备。

4. 权利要求2所述超薄金属锂复合体的应用,所述应用为:作为锂金属电池负极材料使用。

5. 权利要求2所述的超薄金属锂复合体用于负极补锂工艺的应用。

## 一种超薄金属锂复合体及其制备方法和用途

### 技术领域

[0001] 本发明属于电化学领域,具体涉及一种超薄金属锂的制备方法及其用途。

### 背景技术

[0002] 便携式电子设备及电动汽车的迅速发展,对其中储能环节的锂离子电池性能提出越来越高的要求。锂金属具有极高的理论容量( $3860\text{mA h g}^{-1}$ )和最低的氧化还原标准电极电势而备受电池研究工作者的关注,目前已成为下一代二次电池的研究热点。金属锂负极在商业化过程中存在的主要障碍为锂的不均匀沉积以及锂金属和电解液之间的副反应,尤其是锂的不均匀沉积引起的锂枝晶不仅导致电池库伦效率降低,还有可能刺穿隔膜使得电池内部短路从而诱发重大安全问题。因此锂金属的安全设计在其使用过程中具有重大意义。

[0003] 商业化的锂片,最薄仍具有 $50\mu\text{m}$ 的厚度,考虑到成本,科研单位实验室常用的锂片厚度约 $600\mu\text{m}$ ,在目前的正极材料面容量的匹配下,商业化的锂片所具有的面容量则远远过量。为了节约使用锂金属并抑制锂负极在循环过程中存在的枝晶及库伦效率较低等问题,近几年来很多研究者采用电沉积方法制备了安全性较高的锂负极。研究表明,多孔集流体的使用将能在一定程度上改善锂枝晶的问题。一些负极材料,比如硅碳材料,若采用补锂工艺,有望使其性能得到进一步改善。补锂工艺中的所需要的锂一般较薄( $\sim 3\text{mAh cm}^{-2}$ ,对应的厚度为 $15\mu\text{m}$ ),将超薄的金属锂层和硅碳材料复合,将使得硅碳负极材料具有更广阔的应用前景。此外,能实现超薄锂层的可控制备非常重要,将其变为具有可控性的锂层,将有助于其广泛用于电子器件。

[0004] 目前锂带的制备方法主要是通过熔融法,CN104332586A公开了一种锂带的生产方法,包括以下步骤:S10、预冷隔膜:通过预冷装置预先将电池隔膜的温度降低;S20、熔融锂锭:通过加热装置将金属锂锭的温度升高,使固态的金属锂锭变成熔融状的锂流体;S30、敷覆锂流体:将熔融状的所述锂流体敷覆在已经被预先冷却的所述电池隔膜表面;S40、终冷隔膜:通过终冷装置将已经敷覆所述锂流体的所述电池隔膜再次降低温度,使所述锂流体凝固形成锂带。同时还公开一种使用上述方法制作锂带的生产设备。通过提供一种锂带的生产方法及生产设备,取代传统的滚压制作超薄锂带的生产方式,避免了滚压过程中的锂带变色、厚度均匀性不可控等问题,实现简单、高效、可靠地生产锂带。除了加热熔融法制备锂,还可以通过电沉积的方法制备锂带,CN106702441A公开了一种连续电沉积制备锂带的方法,该方法包括依次进行的如下步骤:a、前处理:对金属基带进行活化处理;b、电沉积锂:采用恒电流沉积锂,先控制电流密度为 $5\text{-}50\text{mA/cm}^2$ ,沉积 $0.5\text{-}10\text{s}$ ;再调整电流密度为 $0.02\text{-}1\text{mA/cm}^2$ ,沉积时间为 $1\text{-}10\text{h}$ ;c、后处理:将电沉积后的金属带进行钝化,得到金属锂带。该金属锂带各处厚度均匀致密,通过调节电流密度与浸入镀液时间来调控锂镀层的厚度,易于制得各类厚度的锂带,但需要非常精确地控制电沉积条件,相比熔融法,需要的时间也较差,工艺参数相对复杂,生产效率偏低。

[0005] 用热熔融法制备较薄的锂负极,面临的主要问题是熔融锂和众多基底间的浸润性

差,限制了其大规模制备及应用。为了解决熔融锂和基底的浸润性差这一问题,Liang,Z.等人采用CVD的方法在基底上溅射硅,将其作为亲锂涂层使用,实现了泡沫铜等基底上的熔融锂铺展;此外,CN106898753A公开了一种硅包覆垂直石墨烯/金属锂复合材料及其制备方法和应用,该方法包括:利用磁控溅射技术在垂直石墨烯阵列表面沉积硅改性层,得到Si@VG复合阵列结构,提高垂直石墨烯阵列与液态金属锂之间的润湿性;在200℃以上的温度下将金属锂融化,与Si@VG阵列充分反应5-30min,得到Si@VG/Li复合金属锂负极材料。Lin,D.等人借助还原氧化石墨烯表面特有的O-H、C-H、C-O-C等基团,实现还原氧化石墨烯孔隙内部的熔融锂浸入。CN106784635A公开了一种固态电池用复合锂负极的制备方法,主要通过热灌输熔融法或者电沉积法将锂金属沉积在三维碳材料或者泡沫多孔材料空隙中从而制备得到复合锂负极,其中三维碳材料和氢氧化钾混合,然后放入管式炉中氮气气氛下,800℃保温1h,三维碳材料具有的表面官能团包括C=C、C=N、C=O、N=N。Liu,Y.等人用原子层沉积法在基底上溅射ZnO,利用氧化锌和锂之间反应实现熔融态锂在基底上的铺展。原子层沉积及CVD方法,成本较高,工艺繁琐复杂,据文献报道,原子层沉积氧化锌的方法,需要沉积次数多达50次,对人力物力的耗费及其严重,而报道的还原氧化石墨烯,虽然可以直接使熔融锂浸入其内部孔隙,但对其他基底不具有普适性,且可设计性较差。CN105449165A公开了一种锂离子电池的富锂极片及其制备方法,在富锂过程中由于熔融锂的表面张力较大,需要控制补锂厚度较薄,加入陶瓷颗粒对熔融锂进行改性,陶瓷颗粒在熔融锂中起到钉扎点的作用,从而阻止了熔融锂球团化的趋势,陶瓷材料选自氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、氧化镁、氧化皮、氧化锆、氮化硅、磷酸铝等,本发明对陶瓷颗粒的粒径、含水量都有较高的要求。目前已报到的各种过渡层均为无机涂层,且制备工艺大多需要通过纳米生长制备技术,比如CVD沉积或原子层沉积等技术,不仅成本较高且不利于大规模制备。深入发展超薄锂技术,不仅可以解决商业化锂片厚度过厚(~50μm)带来的锂资源浪费和安全性问题,还可以灵活的设计成和多孔集流体复合的安全锂金属负极材料、直接用于负极补锂工艺、通过图案化设计实现超薄锂的可控制备并用于电子器件中等,具有重要意义,因此发展更简便易行且具有普适性的方法得到超薄锂,对于锂金属电池等领域将具有深远的影响。

[0006] 本发明创造性地通过在基底表面涂覆一层有机过渡层,以此改善基底和熔融锂之间的浸润性,通过控制制备过程参数,得到超薄的金属锂负极,制备的超薄金属锂复合体,不仅可用于高安全性的锂负极和负极补锂工艺,还可通过基底的图案化设计实现超薄锂层的可控制备,大规模用于电子器件中。该过渡层位于基底和熔融锂之间,表现出对众多基底的普适性,制备过程简单,适用于大面积制备,具有广阔的应用前景及优势。

[0007] 1.Liang,Z.;Lin,D.;Zhao,J.;Lu,Z.;Liu,Y.;Liu,C.;Lu,Y.;Wang,H.;Yan,K.;Tao,X.;Cui,Y.,Composite lithium metal anode by melt infusion of lithium into a 3D conducting scaffold with lithiophilic coating.Proc Natl Acad Sci U S A 2016,113(11),2862-2867.

[0008] 2.Lin,D.;Liu,Y.;Liang,Z.;Lee,H.W.;Sun,J.;Wang,H.;Yan,K.;Xie,J.;Cui,Y.,Layered reduced graphene oxide with nanoscale interlayer gaps as a stable host for lithium metal anodes.Nat Nanotechnol 2016,11(7),626-632.

[0009] 3.Liu,Y.;Lin,D.;Liang,Z.;Zhao,J.;Yan,K.;Cui,Y.,Lithium-coated polymeric matrix as a minimum volume-change and dendrite-free lithium metal

anode.Nat Commun.DOI:10.1038/ncomms10992.

## 发明内容

[0010] 本发明的目的是提供一种超薄金属锂复合体的制备方法与应用。

[0011] 本发明提供的一种超薄金属锂复合体的制备方法,包括如下步骤:在基底上预先制备有机过渡层,在水、氧数值 $\leq 0.1$ ppm的氩气保护气氛下,将具有有机过渡层的集流体基底和熔融锂接触,熔融态的金属锂将在基底表面迅速铺展,形成锂薄层。

[0012] 上述制备方法中的所述的过渡层,是一类可以在 $180\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之间和熔融态锂进行化学反应的有机化合物,其具有羟基、酯键、羧基、醛基、酮基、磺酸基、巯基、磷酸酯基、氨基、硝基、甲基磺酰基、酰胺基、氨基、酰基、醛基、羰基、砜、亚砜、氰基、异氰基、膦等官能团中的一种或多种,或含有硅元素的有机硅化合物、含氟元素的有机氟化物,可选自聚乙烯醇、维生素C、聚氧化乙烯、聚乙二醇、葡萄糖、酚醛树脂、邻氨基苯甲酸甲酯、松香甘油酯、氨基乙酸、聚环氧乙烷、柠檬酸、乳酸、苯甲酸、水杨酸、草酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、苹果酸、肉桂酸、布洛芬、松香酸、胡椒酸、松香甘油酯、丁二酸、己二酸、二溴丁二酸、二溴丁烯二酸、抗坏血酸、烟酸、苯酚、聚乙烯亚胺、苯甲酰胺、对甲基苯酰胺、聚丙烯酰胺、聚乙烯吡咯烷酮、苯磺酸、2-萘磺酸、L-谷氨酸、正硅酸乙酯、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯等。其中,优选的过渡层由聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯亚胺的溶液或乳液中的一种或几种形成,例如聚偏氟乙烯与聚乙烯亚胺溶液的混合物,聚偏氟乙烯溶液、聚四氟乙烯乳液等。将上述化合物中的一种或多种混合,根据其溶解特性,分散于水或乙醇等溶剂中,形成均匀溶液或乳液,溶液或乳液的浓度为 $0.1\%\sim 50\%$ ,优选浓度 $1\%\sim 10\%$ 。

[0013] 上述制备方法中的所述的过渡层,其制备过程可以通过在基底表面涂覆而形成,或通过基底浸泡在溶液或乳液中形成,或者直接通过物理化学反应在基底表面修饰上具有反应特性的官能团,作为过渡层使用。充分将溶剂挥发并干燥后放入水氧值均 $\leq 0.1$ ppm的氩气保护气氛中。

[0014] 上述制备方法中的所述的基底可选自多孔基底、普通平板基底及由多孔基底或普通平板基底加工成的过渡层可图案化的基底,基底在 $180\sim 300^{\circ}\text{C}$ 下的保护气氛下无明显变形和分解,可选自泡沫铜、泡沫镍、泡沫铁、泡沫铁镍等泡沫金属,可选自碳材料组成的多孔基底,包括多孔石墨毡基底、多孔碳纤维毡、碳纸、碳布、各种碳材料粉末通过抽滤法制备的多孔基底,如石墨烯、氧化石墨烯、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管等,可选自具有纳米孔隙的二氧化钛管基底等,可选自不具有任何微纳孔隙的平板铜、不锈钢、镍等,可选自多孔或普通平板基底加工成的过渡层可图案化的基底,实现超薄锂的高度可控制备。基底的种类及孔径分布等并不受到限制,具有普适性。

[0015] 上述制备方法所制备的超薄金属锂,熔融态锂和过渡层间接触的时间范围 $10\sim 120$ s,其中优选 $10\sim 20$ s,接触时熔融态锂的温度 $180^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ ,其中优选 $220\sim 280^{\circ}\text{C}$ ,超薄金属锂的厚度范围 $5\sim 50\mu\text{m}$ ,其中优选厚度小于 $10\sim 30\mu\text{m}$ 。通过控制熔融锂和泡沫金属的接触时间,可以调节金属锂的厚度。

[0016] 本发明所述制备方法制备得到的超薄金属锂复合体,其包括基层、锂薄层,以及位于基层和锂薄层之间的含碳物质,含碳物质由过渡层烧结而成,含碳物质除了主要含有C元素,还可能包含氢、氧、氮、硫、磷、氟、硅等元素。

[0017] 本发明所提供的应用主要有三个：用于高安全性的锂负极、用于负极补锂工艺、通过基底上过渡层的图案化设计实现超薄锂层的可控制备进而大规模用于电子器件。

[0018] 制备的超薄金属锂层用于高安全性的锂负极材料时，高安全性的锂负极材料，包括作为集流体的多孔材料和超薄锂金属。集流体在具有较大孔隙（高达上百微米）时对锂枝晶的抑制作用明显降低，因而可以选用具有微米孔隙的碳纤维毡、石墨毡或具有微米孔隙的铜集流体，结合制备的超薄锂层，作为能有效抑制锂枝晶的高安全性的锂负极材料。将本发明中制备的锂负极用于锂金属二次电池，预置的锂不仅可以满足正极材料的需求，而且在循环过程中，锂将在集流体的微米孔隙内发生重排，限制了金属锂在表面的生长及枝晶的生成，具有优异的长期循环稳定性。

[0019] 制备的超薄金属锂层，可用于负极补锂工艺，比如用于硅碳负极的补锂，能够将金属锂定量且均匀的和硅碳负极复合，对负极片起到补锂作用。本发明中，不同基底上得到的5~10 $\mu\text{m}$ 的超薄锂层，可以选择从基底机械剥离进而和硅碳负极复合，也可以选择合适的集流体直接作为基底，得到超薄锂复合体后直接与硅碳负极复合，用于硅碳负极的补锂工艺。超薄锂层具有的面容量，根据厚度得以调控，进而可根据实际需要设计不同厚度的超薄锂层和硅碳负极复合，提高硅碳负极的性能，使其具有广阔的应用前景。

[0020] 制备的超薄锂金属层可通过基底上过渡层的图案化设计，实现超薄锂层的高度可控制备。在不同的基底上，可以预先通过喷墨打印等技术设计图案化的过渡层，进而将具有图案化的过渡层基底和熔融态锂进行接触10~30s，在无过渡层的区域，熔融锂将不能铺展，而对于有过渡层的图案化区域，熔融锂能较好的铺展，进而得到具有高度可控的锂金属薄层，可用于电子器件等领域。

[0021] 与现有技术相比，本发明提供的超薄金属锂的制备方法，其优势在于，该方法的过渡层原料来源广泛，价格低廉，通过涂覆或浸渍法等，实施过程简便，适合大规模应用；此外过渡层对基底具有普适性，实用化程度高，熔融态锂和基底接触时间也较短；得到的超薄金属锂，和多孔负极集流体复合可作为二次电池中的高安全性锂负极使用，也可以直接用于负极补锂工艺，通过基底上过渡层的图案化设计还可以得到高度可控的超薄锂金属层并用于电子器件中，具有广阔的应用前景。

## 附图说明

- [0022] 图1为实施例1的具有过渡层的泡沫铜基底和熔融锂之间的浸润图片。
- [0023] 图2A为实施例1的具有过渡层的泡沫铜基底表面的超薄锂层的SEM图片；
- [0024] 图2B为实施例1的具有过渡层的泡沫铜基底表面超薄锂层的放大SEM图；
- [0025] 图2C为实施例1的具有过渡层的泡沫铜基底表面超薄锂层的断面SEM图；
- [0026] 图2D为实施例1的泡沫铜上超薄锂层的面容量曲线。
- [0027] 图3为对比例1中不具有过渡层的泡沫铜基底和熔融态锂的不浸润图片；
- [0028] 图4A为实施例2的具有过渡层的碳纤维毡和熔融态锂的浸润图片；
- [0029] 图4B为实施例2的碳纤维毡上超薄金属锂层的XRD图。
- [0030] 图5A为实施例2的具有过渡层的碳纤维毡基底表面的超薄锂层的SEM图片；
- [0031] 图5B为实施例2的具有过渡层的碳纤维毡基底表面超薄锂层的放大SEM图；
- [0032] 图5C为实施例2的具有过渡层的碳纤维毡基底表面超薄锂层的断面SEM图；

- [0033] 图5D为实施例2的碳纤维毡上超薄锂层的面容量曲线。
- [0034] 图6为对比例2的不具有过渡层的碳纤维毡和熔融态锂的不浸润图片；
- [0035] 图7为实施例3的碳纤维毡上熔融锂浸入多孔内部的SEM图。

### 具体实施方式

[0036] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但本发明并不限于以下实施例。下述实施例中所用试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0037] 实施例1、在泡沫铜金属基底上制备超薄锂金属

[0038] 称量5g松香树脂,将其溶于95g乙醇中形成均匀的松香溶液,将泡沫铜浸泡在松香溶液中1分钟,除去乙醇溶剂并充分烘干,在泡沫铜表面形成了均匀的过渡层,将样品移入充满氩气的手套箱,其中水氧值均 $\leq 0.1$ ppm。将锂金属放入不锈钢容器中加热至250℃并保温形成熔融锂,将具有过渡层的泡沫铜和熔融锂进行接触20s,结果表明,具有过渡层的泡沫铜和熔融态金属锂接触后,熔融锂迅速在其表面铺展,形成比较均匀的超薄层锂,如图1。从图1中可知,可一次性得到的锂金属层面积较大,相比纽扣电池中电沉积锂,具有简便、快捷、实用性高的特点。对发明所得的超薄锂负极进行形貌表征及面容量测试,用扫描电镜观察了泡沫铜金属表面的超薄锂金属形貌,可以得知松香浓度为5wt%时形成的过渡层,主要使得金属锂形成独立的一层,在泡沫铜内部基本检测不到熔融态锂,如图2A及图2C所示。从图2C中可以得到超薄锂层的厚度约30 $\mu\text{m}$ ,通过电化学测试,表征其具有的容量,结果如图2D,面容量约6mAh  $\text{cm}^{-2}$ 。将其和商业化锂片组成对称电池,测量其极化性能,电流密度为1mA  $\text{cm}^{-2}$ ,循环容量为1mAh  $\text{cm}^{-2}$ 时,循环100圈,其极化电压最终稳定在40mV;若对称电池由两片商业化锂片作为电极材料时,同样的电流密度下,其极化电压稳定在80mV,表明本发明制备的超薄锂层作为锂金属电池材料,具有优异的性能。

[0039] 对比例1

[0040] 将锂金属放入不锈钢容器中加热至250℃并保温形成熔融锂,将实施例1中无过渡层的泡沫铜,金属和熔融锂进行接触20s,结果表明,无过渡层的泡沫金属和熔融态金属锂的浸润性极差,如图3所示,熔融态金属锂在泡沫铜表面呈现明显的球形,表明了熔融态金属锂在铜表面的高度不浸润性。

[0041] 实施例2、在碳毡上制备超薄锂金属

[0042] 称量10g柠檬酸,将其溶于90g乙醇中形成均匀的柠檬酸溶液,将碳毡浸泡在柠檬酸溶液中1分钟,除去乙醇溶剂并充分烘干,在碳毡表面形成了均匀的过渡层,将样品移入充满氩气的手套箱,其中水、氧数值均小于0.1ppm。将锂金属放入不锈钢容器中加热至250℃并保温形成熔融锂,将具有过渡层的碳毡和熔融锂进行接触20s,结果表明,具有过渡层的样品和熔融态金属锂接触后,熔融锂迅速在其表面铺展,形成比较均匀的一薄层锂,如图4A所示。

[0043] 用粉末X射线衍射仪(Rigaku DmaxrB,CuK射线)分析确证产物的晶体结构,如图4B所示,由X射线衍射谱图可以看出,除了锂的主衍射峰,还有碳毡基底的衍射峰,并不存在杂质峰,表明锂金属纯度高。

[0044] 对发明所得的超薄锂负极进行了形貌表征及面容量测试,用扫描电镜观察了碳毡表面的超薄锂金属形貌,可以得知柠檬酸浓度为5wt%时形成的过渡层,主要使得金属锂形

成独立的一层,在碳毡内部基本检测不到熔融态锂,如图5A及图5C所示。从图5C中可以得到超薄锂层的厚度约 $40\mu\text{m}$ ,通过电化学测试,表征其具有的容量,结果如图5D,面容量约 $8\text{mAh cm}^{-2}$ 。将其和商业化锂片组成对称电池,测量其极化性能,电流密度为 $1\text{mA cm}^{-2}$ ,循环容量为 $1\text{mAh cm}^{-2}$ 时,循环100圈,其极化电压最终稳定在 $30\text{mV}$ ;若对称电池由两片商业化锂片作为电极材料时,同样的电流密度下,其极化电压稳定在 $80\text{mV}$ ,表明本发明制备的超薄锂层作为锂金属电池电极材料,具有优异的性能。

[0045] 对比例2

[0046] 将锂金属放入不锈钢容器中加热至 $250^\circ\text{C}$ 并保温,将无过渡层的碳毡和熔融锂进行接触 $20\text{s}$ ,结果表明,无过渡层的碳毡和熔融态金属锂的浸润性极差,如图6所示,熔融态金属锂在碳毡的表明呈现较大的接触角(大于 $90^\circ$ ),表明了熔融态金属锂在此表面的高度不浸润性。

[0047] 实施例3、制备浸入碳毡内部的锂金属层

[0048] 称量 $30\text{g}$ 柠檬酸,将其溶于 $70\text{g}$ 水中形成均匀的柠檬酸溶液,将碳毡浸泡在柠檬酸溶液中 $1$ 分钟,除去溶剂并充分烘干,在碳毡表面及内部孔隙壁上形成了均匀的过渡层,将样品移入充满氩气的手套箱,其中水、氧数值均小于等于 $0.1\text{ppm}$ 。将锂金属放入不锈钢容器中加热至 $250^\circ\text{C}$ 并保温形成熔融锂,将具有过渡层的碳毡和熔融锂进行接触 $20\text{s}$ ,结果如图7所示,熔融态金属锂浸入了碳毡内部,面容量较高,可高达 $30\text{mAh/cm}^2$ ,将其和商业化锂片组成对称电池,测量其极化性能,电流密度为 $1\text{mA cm}^{-2}$ ,循环容量为 $1\text{mAh cm}^{-2}$ 时,循环100圈,其极化电压最终稳定在 $30\text{mV}$ ;若对称电池由两片商业化锂片作为电极材料时,同样的电流密度下,其极化电压稳定在 $80\text{mV}$ ,表明本发明制备的锂层作为锂金属电池电极材料,具有优异的性能。和实施例2对比,过渡层中具有官能团物质的浓度越高,同样的制备条件下,单位时间内得到的锂层越厚。

[0049] 实施例4、制备碳毡基底上的锂金属层

[0050] 称量 $20\text{g}$ 乳酸,将其溶于 $80\text{g}$ 水中形成均匀的乳酸溶液,将碳毡表面涂刷一层均匀的过渡层,除去溶剂并充分烘干,将样品移入充满氩气的手套箱,其中水、氧数值均小于等于 $0.1\text{ppm}$ 。将锂金属放入不锈钢容器中加热至 $250^\circ\text{C}$ 并保温形成熔融锂,将具有过渡层的碳毡和熔融锂进行接触 $20\text{s}$ ,金属锂形成独立的一层,在碳毡内部基本检测不到熔融态锂,厚度约 $30\mu\text{m}$ ,面容量约 $6\text{mAh cm}^{-2}$ 。和实施例2相比,改变过渡层的种类之后并控制过渡层的溶液浓度,同样可以具有较优的助浸润效果。将锂复合体和商业化锂片组成对称电池,测量其极化性能,电流密度为 $1\text{mA cm}^{-2}$ ,循环容量为 $1\text{mAh cm}^{-2}$ 时,循环100圈,其极化电压最终稳定在 $50\text{mV}$ ;若对称电池由两片商业化锂片作为电极材料时,同样的电流密度下,其极化电压稳定在 $80\text{mV}$ ,表明本发明制备的超薄锂层作为锂金属电池材料,具有优异的性能。

[0051] 实施例5、碳毡表面上制备 $30\mu\text{m}$ 厚的锂层

[0052] 称量 $10\text{g}$ 柠檬酸,将其溶于 $90\text{g}$ 乙醇中形成均匀的柠檬酸溶液,将碳毡浸泡在柠檬酸溶液中 $1$ 分钟,除去乙醇溶剂并充分烘干,在碳毡表面形成了均匀的过渡层,将样品移入充满氩气的手套箱,其中水、氧数值均小于 $0.1\text{ppm}$ 。将锂金属放入不锈钢容器中加热至 $250^\circ\text{C}$ 并保温,将具有过渡层的基底表面和熔融锂进行接触 $60\text{s}$ ,得到的锂层厚度约 $30\mu\text{m}$ ,面容量约 $6\text{mAh cm}^{-2}$ 。和实施例2相比,通过控制接触时间,也可以控制锂层的厚度。将制备的锂复合体和商业化锂片组成对称电池,测量其极化性能,电流密度为 $1\text{mA cm}^{-2}$ ,循环容量为 $1\text{mAh}$

$\text{cm}^{-2}$ 时,循环100圈,其极化电压最终稳定在30mV;和实施例3相比,极化电压变化不大,这是因为决定极化电压大小的因素,主要和过渡层种类有关。若对称电池由两片商业化锂片作为电极材料时,同样的电流密度下,其极化电压稳定在80mV,表明本发明制备的超薄锂层作为锂金属电池材料,具有优异的性能。

[0053] 实施例6、平板铜基底上制备超薄锂层

[0054] 称量5g柠檬酸,将其溶于94g乙醇中形成均匀的柠檬酸溶液,然后加入1g酚醛树脂,将其混合溶液搅拌均匀,作为过渡层的来源。将平板铜基底上表面涂刷一层溶液,自然晾干后放入80℃真空干燥箱充分干燥。将涂覆过渡层的平板铜基底移入充满氩气的手套箱,其中水氧值均 $\leq 0.1\text{ppm}$ 。锂金属放入不锈钢容器中加热至250℃并保温,将具有过渡层的平板铜箔表面和熔融态锂接触10s,得到的锂层厚度约 $10\mu\text{m}$ ,面容量约 $2\text{mAh cm}^{-2}$ ,将锂复合体和商业化锂片组成对称电池,测量其极化性能,电流密度为 $1\text{mA cm}^{-2}$ ,循环容量为 $1\text{mAh cm}^{-2}$ 时,循环100圈,其极化电压最终稳定在50mV;若对称电池由两片商业化锂片作为电极材料时,同样的电流密度下,其极化电压稳定在80mV,表明本发明制备的超薄锂层作为锂金属电池材料,具有优异的性能。

[0055] 实施例7、利用亚胺基有机物作为过渡层在平板铜基底上制备超薄锂层

[0056] 称量1g聚乙烯亚胺,将其溶于99g乙醇中形成均匀的聚乙烯亚胺溶液,将其混合溶液搅拌均匀,作为过渡层的来源。将平板铜基底上表面涂刷一层溶液,自然晾干后放入40℃真空干燥箱充分干燥。将涂覆过渡层的平板铜基底移入充满氩气的手套箱,其中水氧值均 $\leq 0.1\text{ppm}$ 。锂金属放入不锈钢容器中加热至250℃并保温,将具有过渡层的平板铜箔表面和熔融态锂接触15s,得到的锂层厚度约 $7.5\mu\text{m}$ ,面容量约 $1.5\text{mAh cm}^{-2}$ 。将锂复合体和商业化锂片组成对称电池,测量其极化性能,电流密度为 $1\text{mA cm}^{-2}$ ,循环容量为 $1\text{mAh cm}^{-2}$ 时,循环100圈,其极化电压最终稳定在35mV;若对称电池由两片商业化锂片作为电极材料时,同样的电流密度下,其极化电压稳定在80mV,表明本发明制备的超薄锂层作为锂金属电池材料,具有优异的性能。

[0057] 实施例8、利用苯甲酸作为过渡层在平板铜基底上制备超薄锂层

[0058] 称量3g苯甲酸,将其溶于97g乙醇中形成均匀的苯甲酸溶液,作为过渡层的来源。将平板铜基底上表面涂刷一层溶液,自然晾干后放入80℃真空干燥箱充分干燥。将涂覆过渡层的平板铜基底移入充满氩气的手套箱,其中水氧值均 $\leq 0.1\text{ppm}$ 。锂金属放入不锈钢容器中加热至250℃并保温,将具有过渡层的平板铜箔表面和熔融态锂接触10s,得到的锂层厚度约 $10\mu\text{m}$ ,面容量约 $2\text{mAh cm}^{-2}$ 。锂复合体用于锂金属电池电极材料,将其和商业化锂片组成对称电池,测量其极化性能,电流密度为 $1\text{mA cm}^{-2}$ ,循环容量为 $1\text{mAh cm}^{-2}$ 时,循环100圈,其极化电压最终稳定在55mV;若对称电池由两片商业化锂片作为电极材料时,同样的电流密度下,其极化电压稳定在80mV,表明本发明制备的超薄锂层作为锂金属电池材料,具有优异的性能。

[0059] 实施例9、利用松香甘油酯作为过渡层在平板铜基底上制备超薄锂层

[0060] 称量3g松香甘油酯,将其溶于97g乙醇中形成均匀的松香甘油酯溶液,作为过渡层的来源。将平板铜基底上表面涂刷一层溶液,自然晾干后放入80℃真空干燥箱充分干燥。将涂覆过渡层的平板铜基底移入充满氩气的手套箱,其中水氧值均 $\leq 0.1\text{ppm}$ 。锂金属放入不锈钢容器中加热至250℃并保温,将具有过渡层的平板铜箔表面和熔融态锂接触10s,得到

的锂层厚度约 $10\mu\text{m}$ ，面容量约 $2\text{mAh cm}^{-2}$ 。锂复合体用于锂金属电池电极材料，将其和商业化锂片组成对称电池，测量其极化性能，电流密度为 $1\text{mA cm}^{-2}$ ，循环容量为 $1\text{mAh cm}^{-2}$ 时，循环100圈，其极化电压最终稳定在 $40\text{mV}$ ；若对称电池由两片商业化锂片作为电极材料时，同样的电流密度下，其极化电压稳定在 $80\text{mV}$ ，表明本发明制备的超薄锂层作为锂金属电池材料，具有优异的性能。

[0061] 实施例10、利用邻氨基苯甲酸甲酯作为过渡层在泡沫镍基底上制备超薄锂层

[0062] 称量 $3\text{g}$ 邻氨基苯甲酸甲酯，将其溶于 $97\text{g}$ 乙醇中形成均匀的溶液，作为过渡层的来源。将泡沫镍基底的上表面涂刷一层溶液，自然晾干后放入 $80^\circ\text{C}$ 真空干燥箱充分干燥。将涂覆过渡层的泡沫镍基底移入充满氩气的手套箱，其中手套箱中水氧值均 $\leq 0.1\text{ppm}$ 。锂金属放入不锈钢容器中加热至 $250^\circ\text{C}$ 并保温，将具有过渡层的泡沫镍表面和熔融态锂接触 $10\text{s}$ ，得到的锂层厚度约 $10\mu\text{m}$ ，面容量约 $2\text{mAh cm}^{-2}$ ，用于锂金属电池电极材料。将其和商业化锂片组成对称电池，测量其极化性能，电流密度为 $1\text{mA cm}^{-2}$ ，循环容量为 $1\text{mAh cm}^{-2}$ 时，循环100圈，其极化电压最终稳定在 $30\text{mV}$ ；若对称电池由两片商业化锂片作为电极材料时，同样的电流密度下，其极化电压稳定在 $80\text{mV}$ ，表明本发明制备的超薄锂层作为锂金属电池材料，具有优异的性能。

[0063] 实施例11、利用萘磺酸作为过渡层在平板铜基底上制备超薄锂层

[0064] 称量 $3\text{g}$  2-萘磺酸，将其溶于 $97\text{g}$ 乙醇中形成均匀的溶液，作为过渡层的来源。将平板铜基底上表面涂刷一层溶液，自然晾干后放入 $80^\circ\text{C}$ 真空干燥箱充分干燥。将涂覆过渡层的平板铜基底移入充满氩气的手套箱，其中水氧值均 $\leq 0.1\text{ppm}$ 。锂金属放入不锈钢容器中加热至 $250^\circ\text{C}$ 并保温，将具有过渡层的平板铜箔表面和熔融态锂接触 $10\text{s}$ ，得到的锂层厚度约 $15\mu\text{m}$ ，面容量约 $3\text{mAh cm}^{-2}$ 。用于锂金属电池电极材料。将其和商业化锂片组成对称电池，测量其极化性能，电流密度为 $1\text{mA cm}^{-2}$ ，循环容量为 $1\text{mAh cm}^{-2}$ 时，循环100圈，其极化电压最终稳定在 $55\text{mV}$ ；若对称电池由两片商业化锂片作为电极材料时，同样的电流密度下，其极化电压稳定在 $80\text{mV}$ ，表明本发明制备的超薄锂层作为锂金属电池材料，具有优异的性能。

[0065] 实施例12、利用聚乙烯醇作为过渡层在平板铜基底上制备超薄锂层

[0066] 称量 $3\text{g}$ 聚乙烯醇，将其溶于 $97\text{g}$ 水中形成均匀的溶液，作为过渡层的来源。将平板铜基底上表面涂刷一层溶液，自然晾干后放入 $80^\circ\text{C}$ 真空干燥箱充分干燥。将涂覆过渡层的平板铜基底移入充满氩气的手套箱，其中水氧值均 $\leq 0.1\text{ppm}$ 。锂金属放入不锈钢容器中加热至 $250^\circ\text{C}$ 并保温，将具有过渡层的平板铜箔表面和熔融态锂接触 $10\text{s}$ ，得到的锂层厚度约 $20\mu\text{m}$ ，面容量约 $4\text{mAh cm}^{-2}$ ，用于锂金属电池电极材料。将其和商业化锂片组成对称电池，测量其极化性能，电流密度为 $1\text{mA cm}^{-2}$ ，循环容量为 $1\text{mAh cm}^{-2}$ 时，循环100圈，其极化电压最终稳定在 $50\text{mV}$ ；若对称电池由两片商业化锂片作为电极材料时，同样的电流密度下，其极化电压稳定在 $80\text{mV}$ ，表明本发明制备的超薄锂层作为锂金属电池材料，具有优异的性能。

[0067] 实施例13、利用含氟有机物作为过渡层在平板铜基底上制备超薄锂层

[0068] 称量 $3\text{g}$ 聚偏氟乙烯，将其溶于 $97\text{g}$  N-甲基吡咯烷酮中形成均匀的溶液，作为过渡层的来源。将平板铜基底上表面涂刷一层溶液，自然晾干后放入 $80^\circ\text{C}$ 真空干燥箱充分干燥。将涂覆过渡层的平板铜基底移入充满氩气的手套箱，其中水氧值均 $\leq 0.1\text{ppm}$ 。锂金属放入不锈钢容器中加热至 $250^\circ\text{C}$ 并保温，将具有过渡层的平板铜箔表面和熔融态锂接触 $10\text{s}$ ，得到的锂层厚度约 $15\mu\text{m}$ ，面容量约 $3\text{mAh cm}^{-2}$ ，用于锂金属电池电极材料。将其和商业化锂片组

成对称电池,测量其极化性能,电流密度为 $1\text{mA cm}^{-2}$ ,循环容量为 $1\text{mAh cm}^{-2}$ 时,循环100圈,其极化电压最终稳定在 $25\text{mV}$ ;若对称电池由两片商业化锂片作为电极材料时,同样的电流密度下,其极化电压稳定在 $80\text{mV}$ ,表明本发明制备的超薄锂层作为锂金属电池材料,具有优异的性能。

[0069] 实施例14、利用含氟有机聚合物和亚胺基聚合物作为过渡层在平板铜基底上制备超薄锂层

[0070] 称量 $2\text{g}$ 聚偏氟乙烯和 $1\text{g}$ 聚乙烯亚胺,将其溶于 $97\text{g}$  N-甲基吡咯烷酮中形成均匀的溶液,作为过渡层的来源。将平板铜基底上表面涂刷一层溶液,自然晾干后放入 $80^\circ\text{C}$ 真空干燥箱充分干燥。将涂覆过渡层的平板铜基底移入充满氩气的手套箱,其中水氧值均 $\leq 0.1\text{ppm}$ 。锂金属放入不锈钢容器中加热至 $250^\circ\text{C}$ 并保温,将具有过渡层的平板铜箔表面和熔融态锂接触 $10\text{s}$ ,得到的锂层厚度约 $15\mu\text{m}$ 用于锂金属电池电极材料,面容量约 $3\text{mAh cm}^{-2}$ 。将其和商业化锂片组成对称电池,测量其极化性能,电流密度为 $1\text{mA cm}^{-2}$ ,循环容量为 $1\text{mAh cm}^{-2}$ 时,循环100圈,其极化电压最终稳定在 $20\text{mV}$ ;若对称电池由两片商业化锂片作为电极材料时,同样的电流密度下,其极化电压稳定在 $80\text{mV}$ ,表明本发明制备的超薄锂层作为锂金属电池材料,具有优异的性能,且通过不同种类官能团的复合,能实现更优的电池性能。

[0071] 实施例15、利用聚偏氟乙烯和苯甲酸作为过渡层在平板铜基底上制备超薄锂层

[0072] 称量 $2\text{g}$ 聚偏氟乙烯和 $1\text{g}$ 苯甲酸,将其溶于 $97\text{g}$  N-甲基吡咯烷酮中形成均匀的溶液,作为过渡层的来源。将平板铜基底上表面涂刷一层溶液,自然晾干后放入 $80^\circ\text{C}$ 真空干燥箱充分干燥。将涂覆过渡层的平板铜基底移入充满氩气的手套箱,其中水氧值均 $\leq 0.1\text{ppm}$ 。锂金属放入不锈钢容器中加热至 $250^\circ\text{C}$ 并保温,将具有过渡层的平板铜箔表面和熔融态锂接触 $10\text{s}$ ,得到的锂层厚度约 $15\mu\text{m}$ ,面容量约 $3\text{mAh cm}^{-2}$ ,用于锂金属电池电极材料。将其和商业化锂片组成对称电池,测量其极化性能,电流密度为 $1\text{mA cm}^{-2}$ ,循环容量为 $1\text{mAh cm}^{-2}$ 时,循环100圈,其极化电压最终稳定在 $30\text{mV}$ ;若对称电池由两片商业化锂片作为电极材料时,同样的电流密度下,其极化电压稳定在 $80\text{mV}$ ,表明本发明制备的超薄锂层作为锂金属电池材料,具有优异的性能,且通过不同种类官能团的复合,能实现更优的电池性能。

[0073] 实施例16、利用聚四氟乙烯乳液作为过渡层在平板铜基底上制备超薄锂层

[0074] 将 $30\%$ 的聚四氟乙烯乳液作为过渡层的来源。将平板铜基底上表面涂刷一层乳液,自然晾干后放入 $80^\circ\text{C}$ 真空干燥箱充分干燥。将涂覆过渡层的平板铜基底移入充满氩气的手套箱,其中水氧值均 $\leq 0.1\text{ppm}$ 。锂金属放入不锈钢容器中分别加热至 $180^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$ 、 $220^\circ\text{C}$ 、 $240^\circ\text{C}$ 、 $260^\circ\text{C}$ 、 $280^\circ\text{C}$ 及 $300^\circ\text{C}$ 并保温,将具有过渡层的平板铜箔表面和熔融态锂接触 $20\text{s}$ ,得到的锂层厚度在 $5\text{-}20\mu\text{m}$ 。 $180^\circ\text{C}$ 和 $200^\circ\text{C}$ 下得到的锂层厚度约 $5\mu\text{m}$ , $220^\circ\text{C}$ , $240^\circ\text{C}$ 及 $260^\circ\text{C}$ 下得到的锂层厚度约 $10\mu\text{m}$ , $280^\circ\text{C}$ 下得到的锂层厚度约 $20\mu\text{m}$ , $300^\circ\text{C}$ 下得到的锂层厚度约 $15\mu\text{m}$ 。这是由于,一般温度越高,过渡层熔化速率变快,反应活性增加,导致熔融锂在其表面铺展的速率加快,而温度升高到一定程度,过渡层和熔融态锂之间的反应速度加快的同时,过渡层的分解速率也增加,有效的过渡层的含量有所降低,因而熔融态锂的温度对制备超薄锂层时厚度的控制亦有比较重要的影响。 $260^\circ\text{C}$ 下制备的锂复合体和商业化锂片组成对称电池,其面容量约 $2\text{mAh cm}^{-2}$ ,测量其极化性能,电流密度为 $1\text{mA cm}^{-2}$ ,循环容量为 $1\text{mAh cm}^{-2}$ 时,循环100圈,其极化电压最终稳定在 $20\text{mV}$ ;若对称电池由两片商业化锂片作为电极材料时,同样的电流密度下,其极化电压稳定在 $80\text{mV}$ ,表明本发明制备的超薄锂层作为锂金属电

池材料,具有优异的性能。

[0075] 表1各实施例中的性能

编号	基底	过渡层	接触时间	浸润性	对称电池的极化电压
实施例1	泡沫铜	松香树脂 5%	20 s	铺展	40 mV
对比例1	泡沫铜	无	20 s	不浸润	—
实施例2	碳毡	柠檬酸 10%	20 s	铺展	30 mV
对比例2	碳毡	无	20 s	不浸润	—
实施例3	碳毡	柠檬酸 30%	20 s	铺展	30 mV
实施例4	碳毡	乳酸 20%	20 s	铺展	50 mV
实施例5	碳毡	柠檬酸 10%	60 s	铺展	30 mV
实施例6	平板铜	柠檬酸 5%	10 s	铺展	50 mV
实施例7	平板铜	聚乙烯亚胺 1%	10 s	铺展	35 mV
实施例8	平板铜	苯甲酸 3%	10 s	铺展	55 mV
实施例9	平板铜	松香甘油酯 3%	10 s	铺展	40 mV
实施例10	平板铜	邻氨基苯甲酸甲酯 3%	10 s	铺展	30 mV
实施例11	平板铜	萘磺酸 3%	10 s	铺展	55 mV
实施例12	平板铜	聚乙烯醇 3%	10 s	铺展	50 mV
实施例13	平板铜	聚偏氟乙烯 3%	10 s	铺展	25 mV
实施例	平板铜	聚偏氟乙烯	10 s	铺展	20 mV

[0076]

	14		2%+1%聚乙烯亚胺			
[0077]	实施例	平板铜	聚偏氟乙烯	10 s	铺展	30 mV
	15		1%+1%苯甲酸			
	实施例	平板铜	聚四氟乙烯乳液	20 s	铺展	20 mV
	16		30%			

[0078] 通过上述实施例可以看出,影响超薄锂层厚度的因素比较多,主要包括过渡层溶液的浓度、过渡层溶液的种类、熔融态锂和过渡层之间的接触时间以及熔融态锂所处的温度。过渡层溶液的浓度越高,熔融锂和基底的浸润性一般越高,锂层的厚度也将有增大的趋势,根据控制过渡层溶液的浓度可以得到独立的超薄金属锂层。制备的锂复合体,可以将其用于锂二次电池负极,或用于负极补锂工艺,通过基底过渡层的图案化设计,可以得到具有高度可控的锂金属薄层,用于电子器件等领域,具有广阔的应用前景,对锂金属大规模应用具有深刻的影响。

[0079] 综上所述,本发明通过在多种基底上制备有机过渡层进而改变了其和熔融态金属锂的浸润性,得到了一种制备超薄金属锂的普适性的方法及其用途。本发明的制备方法易于调控、过渡层原料来源广泛且成本低廉,制备出的超薄金属锂层可脱离基底独立存在,也可将其结合集流体基底,用于锂金属二次电池中,实现节约锂金属用量,并抑制锂枝晶,也可用于负极补锂工艺,也可以通过图案化设计实现超薄锂层的可控制备,进而用于电子器件,由于此方法简便可行,在众多基底上都具有适用性,过渡层可选用范围及其宽泛,且过渡层来源普遍价格较低,适宜大规模生产,具有广阔的应用前景。

[0080] 上述内容仅为本发明的优选实施例,并非用于限制本发明的实施方案,本领域普通技术人员根据本发明的主要构思和精神,可以十分方便地进行相应的变通或修改,因此本发明的保护范围应以权利要求书所要求的保护范围为准。

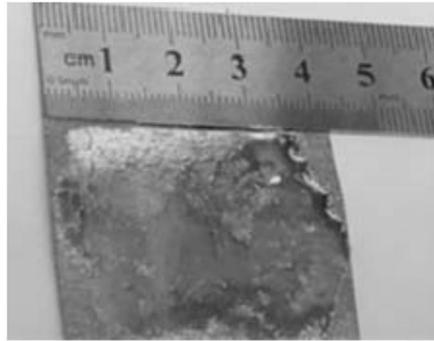


图1

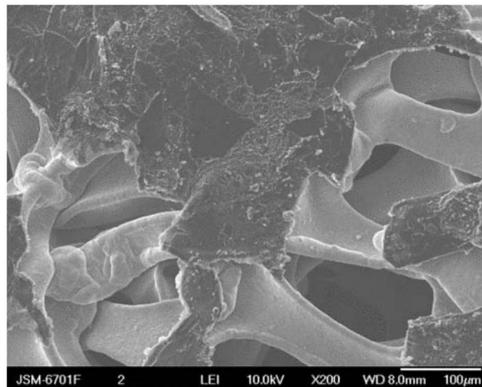


图2A

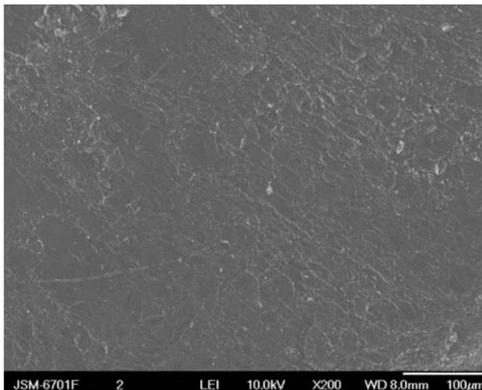


图2B



图2C

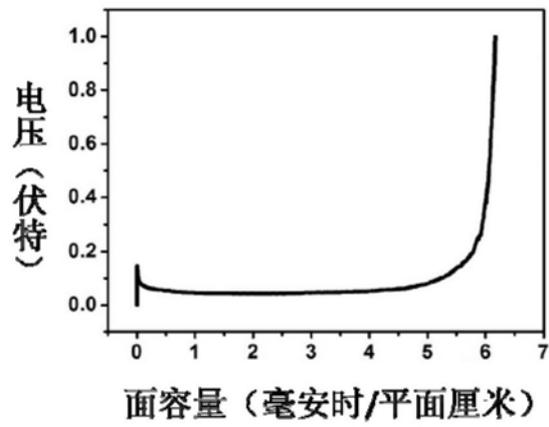


图2D

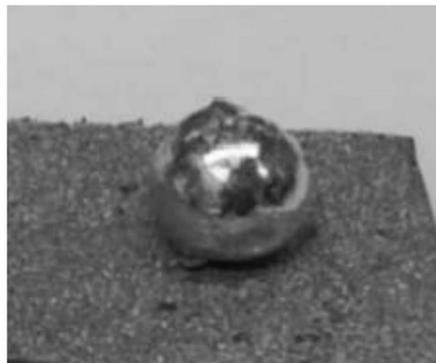


图3

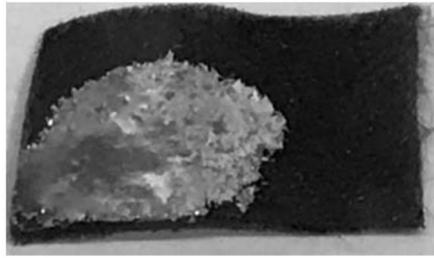


图4A

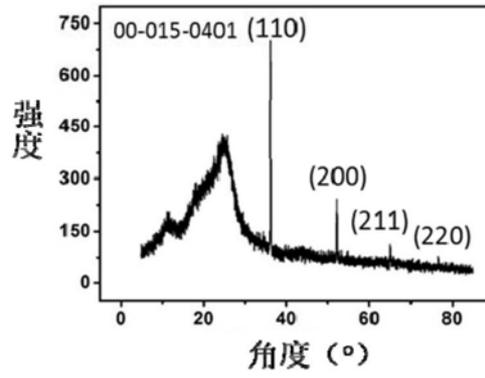


图4B

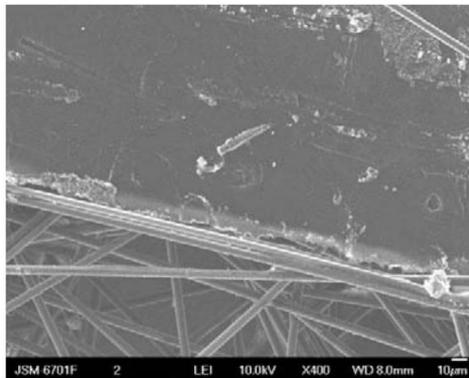


图5A

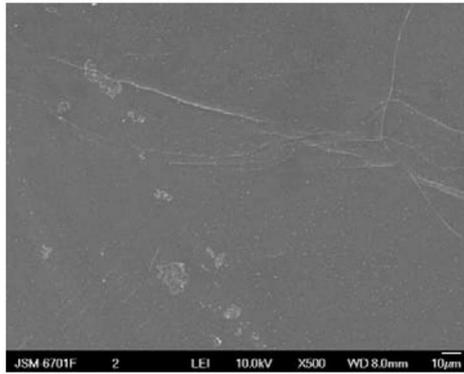


图5B

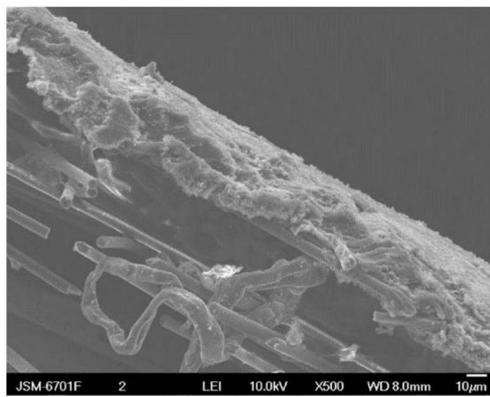


图5C

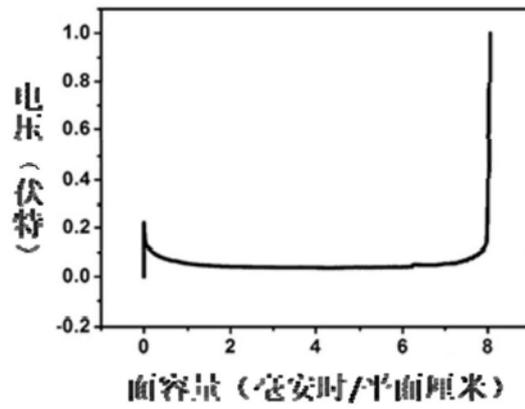


图5D

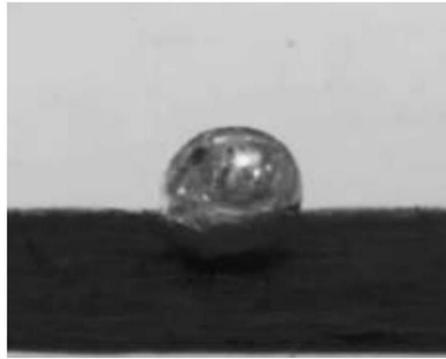


图6

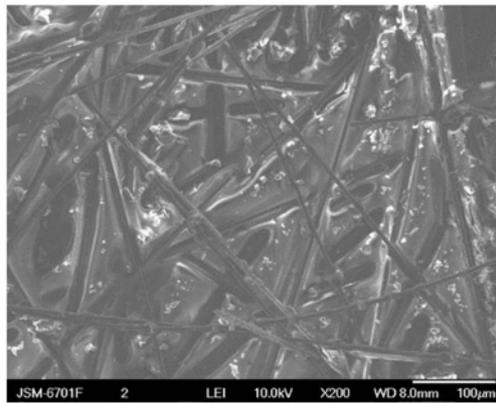


图7